

Synthese, Reaktivität und Anwendung von maßgeschneiderten Phosphanliganden

Inaugural-Dissertation

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

von

Christian Liek

aus Solingen

Wuppertal 2002

Abkürzungsverzeichnis

ber.	berechnet
<i>tert.</i> -Bu	tertiär-Butyl
d	Tage
d	Dublett (NMR)
d,d	Dublett von Dubletts (NMR)
δ	chemische Verschiebung in [ppm] (NMR)
$\Delta\delta$	Differenz der chemischen Verschiebung
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (NMR)
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
d. Th.	der Theorie
EA	Elementaranalyse
ee	Enantiomerenüberschuss
<i>et al.</i>	und Mitarbeiter
Et	Ethyl
gef.	gefunden
h	Stunden
$^nJ(XY)$	Kopplungskonstante der Kerne X und Y über n Bindungen (NMR)
gs-HMBC	gradient selected heteronuclear multiple quantum coherence
HMQC	heteronuclear multiple bond correlation
L	Ligand
M^+	Molekülion (MS)
m	Multiplett (NMR)
Me	Methyl
m/e	Masseneinheit/Ladungseinheit (MS)
Mes	Mesityl
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
N	$ ^nJ(PC) + ^mJ(PC) $ (NMR)
NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -	<i>ortho</i> -, <i>meta</i> -, <i>para</i> -
OTos	Tosylat
Ph	Phenyl
rel. Int.	relative Intensität (MS)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
Sdp.	Siedepunkt
t	Triplett (NMR)
T_c	Koaleszenztemperatur
THF	Tetrahydrofuran
U	Umdrehungen
i. Vak.	im Vakuum

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1999 bis November 2002 im Fach Anorganische Chemie des Fachbereichs 9 der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal angefertigt.

Für die Überlassung des Themas, den mir gewährten Freiraum und die wertvollen und kritischen Diskussionen beim Anfertigen dieser Arbeit danke ich meinem im Januar 2002 verstorbenen Doktorvater

Herrn Prof. Dr. Othmar Stelzer†

Mein Dank gilt ferner Prof. Dr. John F. Nixon für die Aufnahme und die Betreuung während eines einjährigen Forschungsaufenthaltes an der University of Sussex at Brighton. Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) danke ich für die Gewährung des Stipendiums zur Finanzierung dieses Aufenthaltes,

Herrn Prof. Dr. H. Bürger für die fachliche Beratung bei der Fertigstellung der Arbeit,

Frau Dipl. Biol. K. Behrendt für die Durchführung der CAS-Online-Recherchen,

Frau I. Polanz für die Aufnahme der zahlreichen 400 MHz-NMR-Spektren,

Frau Dipl. Chem. E. Smets für die Aufnahme der Massenspektren,

Herrn Prof. Dr. D. J. Brauer und Herrn Prof. Dr. P. B. Hitchcock für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen,

und allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Anorganische Chemie, insbesondere meinen Laborkollegen Dipl. Chem. U. Kühner und Dr. T. Nickel, für die kollegiale Zusammenarbeit und das freundschaftliche Arbeitsklima.

Abstract:

In the first part of the thesis the synthesis, the coordination chemistry and the reactivity of a ligand containing a triphenylphosphine and a phosphalkene group are reported. Condensation of *ortho*-diphenylphosphinobenzaldehyd (**9**) with 2,4,6-tri-*tert.*-butylphenylphosphine yielded the σ^2 , σ^3 -diphosphorus chelating species **11** with an *E*-configured phosphalkene unit as indicated by analysis of the NMR-spectra. It was shown that *E*-**11** forms stable Mo(0), Pd(II) and Pt(II) chelate complexes (**13** - **15**). Beside the addition of alcohols and the UV light induced *E*-/*Z*-isomerisation, **11** was reacted with various dialkylacetylenedicarboxylates yielding the unusual phosphirane/phosphinine systems **19** - **21**, bearing an ylidic phosphorus atom within the six-membered ring. Temperature dependent ^1H -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spectra indicate a restricted rotation in **19** and **20**. The ylidic character as well as the delocalisation within these molecules were also established via X-ray structural analysis of **20**.

The second part of the work concerns the synthesis of new chiral, hydrophilic mono and bidentate phosphorus containing ligands. The sulfonated dibenzophosphole **24** was obtained by nucleophilic phosphination with NaPH_2 . Alkylation of **24** with different chiral electrophiles yielded the novel bidentate water-soluble ligands **25** - **28** as pure enantiomers. The catalytic activity of these ligands was tested in the Rh(I)-catalyzed hydrogenation of acetamidocinnamic acid methyl ester under biphasic ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) conditions. Furthermore, the homochiral phospholane (*2R,5R*)-**31** was obtained by reaction of NaPH_2 with the cyclic sulfate (*2S,5S*)-**29** in liquid ammonia followed by treatment of intermediate (*2R,5S*)-**30** with *n*-BuLi in ether. Making use of the PH-functionality, it was possible to show the capability of **31** as a precursor for chiral ligands by reacting it with fluorobenzene derivatives bearing group activated C-F bonds (e.g. CN, COOLi, SO_3K) in *ortho*- or *para*-position. Multidentate ligands are accessible by addition of **31** to unsaturated compounds like 2-vinylpyridine and 1-vinylimidazole, yielding ligands with different hard-soft N, P donor sets. N-quarternization affords the corresponding phosphine substituted cations **42** and **43**.

Using the cyclic sulfate (*2S,5S*)-**29**, it was also possible to synthesize the new hydrophilic chiral alkyl sulfates **44** - **46** by nucleophilic ring opening with various P-nucleophiles. Beside the solubility in water, chiral alkyl sulfates may act as precursors for new C_1 - and C_2 -symmetric chelating ligands.

Inhaltsverzeichnis:

1. Einleitung und Problemstellung	1
1.1 Die Zweiphasenkatalyse	1
1.2 Phosphaalkene - Synthone für neue Liganden in der Katalyse?	3
1.3 Problemstellung	4
2. Phosphaalken/Triarylphosphan-Hybridliganden	6
2.1 Darstellung der 2-Diphenylphosphinocarbonyl-Derivate (7 - 9)	8
2.2 Darstellung der Phosphaalken/Triarylphosphan-Hybridliganden	9
2.3 UV-Licht induzierte Isomerisierung von 11	10
2.4 Charakterisierung der Phosphane 11 und 12.....	11
2.5 Darstellung der Metallkomplexe von 11	12
2.6 Untersuchungen zur Reaktivität der P=C-Doppelbindung	18
3. Synthese chiraler zweizähliger sulfonierter Phosphanliganden mit Dibenzophospholy substituenten	34
3.1 Darstellung des 5,5'-Bis(natriumsulfonato)-2,2'-difluoro-1,1'-biphenyls (23)	36
3.2 Darstellung des 5,5'-Bis(natriumsulfonato)-dibenzophosphol-Anions (24).....	37
3.3 Darstellung der sulfonierten Bis(dibenzophosphol)-Derivate 25 - 28	38
3.4 Charakterisierung der Phosphane 25 - 28	41
3.5 Rh(I)-katalysierte Hydrierung des 2-Acetamidozimtsäuremethylesters	45
4. Synthese hydrophiler chiraler Phosphane auf Basis des (2R,5R)-2,5-Dimethylphospholans	49
4.1 Synthese des (2R,5R)-2,5-Dimethylphospholans (31)	50
4.2 Darstellung wasserlöslicher Monophosphane auf Basis des (2R,5R)-2,5-Dimethylphospholans	51
4.3 Charakterisierung der Phosphane 32 - 35	54
4.4 Darstellung von kationischen Monophosphanen auf Basis des (2R,5R)-2,5-Dimethylphospholans	58
4.5 Charakterisierung der Phosphane 36 - 43	61
4.6 Darstellung chiraler Alkylsulfate	64
4.7 Charakterisierung der Phosphane 44 - 46	66
5. Zusammenfassung	67

6.	Tabellen	70
6.1	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten	70
6.2	^1H -NMR-, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten	71
6.3	Massenspektrometrische Daten	100
6.4	Röntgenstrukturanalytische Daten	102
7.	Experimenteller Teil	103
7.1	Arbeitsmethoden	103
7.2	Analytische Methoden	103
7.3	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	105
7.4	Darstellung der Phosphaalken/Triarylphosphan-Hybridliganden	112
7.5	Darstellung der wasserlöslichen Phosphane.....	115
8.	Verzeichnis der Verbindungen	125
9.	Literaturverzeichnis	128

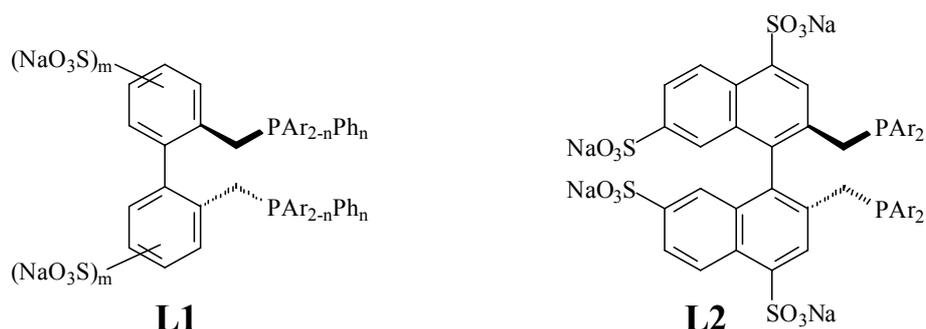
1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Die Zweiphasenkatalyse

Die Zweiphasenkatalyse im System Wasser/organisches Lösungsmittel wurde in den letzten Jahren in zunehmendem Umfang für die Synthese organischer Verbindungen im Labor- und industriellen Maßstab eingesetzt^[1].

Als Katalysatoren gelangen dabei wasserlösliche Metallkomplexe kationischer oder anionischer Liganden zur Anwendung. Die eigentliche katalytische Reaktion spielt sich in der wässrigen Phase oder an der Phasengrenzfläche ab. Starke Durchmischung der Phasen und der Einsatz grenzflächenwirksamer Additive (z.B. langkettige Ammonium-Salze^[2]) begünstigen die Reaktion. Nach erfolgter Phasentrennung kann die organische Produktphase problemlos vom Katalysator getrennt und die wässrige Katalysatorphase nahezu verlustfrei in den Prozess zurückgeführt werden.

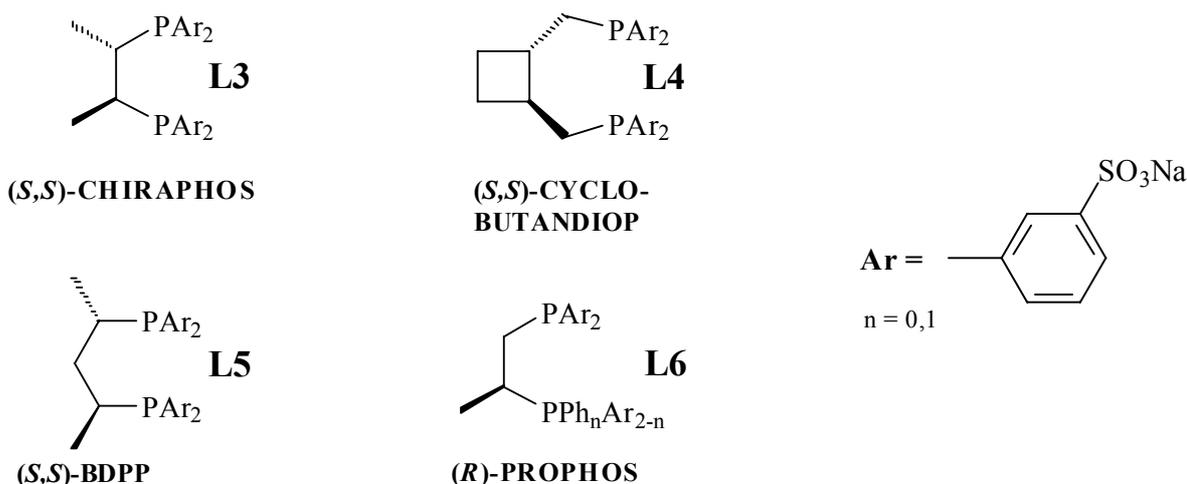
Mit dem Prinzip der Zweiphasenkatalyse wurde eines der Grundprobleme homogenkatalytischer Prozesse, nämlich die verlustfreie Abtrennung des in der Reaktionsmischung befindlichen Katalysators, elegant gelöst. Die bei den homogen katalytischen Einphasenprozessen zur Abtrennung von Produkt und Katalysator erforderlichen Verfahrensschritte, wie Destillation und Rektifikation, die eine thermische Belastung und damit eine Deaktivierung des Katalysators beinhalten, sind bei der Zweiphasenkatalyse nicht mehr notwendig.



Gefördert durch das industrielle Interesse wurden in neuerer Zeit eine Vielzahl wasserlöslicher Phosphane für die Katalyse synthetisiert. In diesem Zusammenhang stellen sulfonierte Phosphane derzeit die am häufigsten verwendete Ligandenklasse dar. Chirale wasserlösliche Liganden wie z.B. (-)-BISBIS^[3] (**L1**) und (-)-BINAS^[4] (**L2**) finden in der enantioselektiven Zweiphasen-Hydroformylierung ihre Anwendung.

Die gute Abtrennbarkeit des Katalysators von den Produkten ist insbesondere bei der Synthese von Pharmaprodukten von Vorteil, da in der organischen Phase ein Schwermetallgehalt erreicht wird, der oft unterhalb der Nachweisgrenze liegt^[1].

Sinou *et al.*^[5] gelangten durch Direktsulfonierung zu einer Reihe wasserlöslicher Derivate von chiralen 1,2-, 1,3- und 1,4-Bisphosphanen, die als sulfonierte Gegenstücke des (*S,S*)-CHIRAPHOS (**L3**), (*S,S*)-CYCLOBUTANDIOP (**L4**), des (*S,S*)-BDPP (**L5**) und des (*R*)-PROPHOS (**L6**) zu sehen sind.



Sulfonierte Derivate der Phosphane **L3** - **L6** wurden erfolgreich in der asymmetrischen Hydrierung prochiraler CC, CO und CN-Doppelbindungen unter den Bedingungen der Zweiphasenkatalyse eingesetzt^[6].

Trotz der großen Anzahl der im Verlauf der letzten 30 Jahre entwickelten Ligandensysteme in der Homogenkatalyse und der oft beeindruckenden Resultate im Hinblick auf die Aktivität und Selektivität in vielen katalytischen Prozessen, blieben dennoch einige grundsätzliche Fragen über die Zusammenhänge zwischen strukturellen Parametern des chiralen Katalysators und seiner Aktivität bzw. Selektivität unbeantwortet. Die Suche nach geeigneten Katalysatoren für einen bestimmten Prozess verläuft daher heute noch überwiegend nach dem „trial and error“-Verfahren. Neben einigen interessanten chiralen Monophosphanen, hat sich das Konzept der *C*₂-symmetrischen Bisphosphane mit *C*-chiralem Rückgrat als sehr vielversprechend erwiesen.

Die Synthese chiraler Mono- und Bisphosphane für ein systematisches „Ligandenscreening“ ist meist aufwendig und kostspielig. Daher kommt der Entwicklung neuer, verbesserter Methoden zur Darstellung chiraler Phosphane eine besondere Bedeutung zu.

Trotz intensiver Bemühungen besteht immer noch ein großer Bedarf an chiralen wasserlöslichen Ligand-Katalysator-Komplexen, die gute bis sehr gute chirale Induktionen ermöglichen. Die heutzutage für die Homogenkatalyse in vielen Reaktionsbeispielen typisch gewordenen Enantiomerenüberschüsse von $> 99\%$ ee sind in der Zweiphasenkatalyse noch nicht erreicht worden.

Die überragende Bedeutung der asymmetrischen Katalyse wurde im letzten Jahr durch die Verleihung des Nobelpreises an die Pioniere und Begründer dieses Gebietes der Chemie, W. S. Knowles, R. Noyori und K. B. Sharpless, gewürdigt^[7].

1.2 Phosphaalkene - Synthone für neue Liganden in der Katalyse?

Mit der Entdeckung des ersten stabilen Phosphaalkens^[8] leitete Becker 1976 eine stürmische Entwicklung ein, die bis heute anhält. Die strukturelle Vielfalt der aus dieser Entdeckung resultierenden Chemie zeigt sich an den zahlreichen Publikationen auf dem Gebiet des niederkoordinierten Phosphors^[9].

Die Verwandtschaft der Chemie der PC-Mehrfachbindung mit der Chemie der Alkene und der Alkine ist dabei nicht zu übersehen. Sie zeigt sich im Auftreten von *E/Z*-Stereoisomeren, ebenso wie in der „Phospha-(Keto-Enol)-Tautomerie“^[10]. Typische Reaktionen, die für olefinische Doppelbindungen seit langem bekannt sind, wie die Addition protonenaktiver Verbindungen^[11], Diels-Alder-Reaktionen^[12] oder pericyclische Reaktionen^[13] sind für die PC-Mehrfach-Bindung ebenfalls bekannt.

Bis zum heutigen Tage richtet sich das Interesse der Wissenschaftler hauptsächlich auf die Darstellung und die Koordinationschemie einzähniger Phosphaalkene. Über chelatbildende Liganden, die P=C-Doppelbindungssysteme in Kombination mit anderen Donorgruppierungen enthalten, ist bislang jedoch nur sehr wenig bekannt. Dem Potential der prochiralen PC-Mehrfachbindung als Synthone zur Darstellung neuer chiraler Liganden für die Katalyse ist bis heute nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt worden.

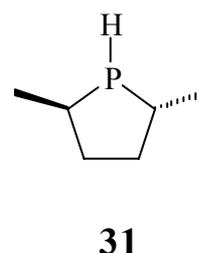
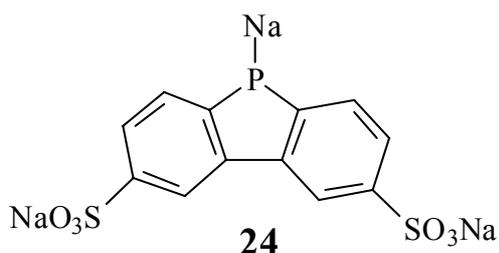
1.3 Problemstellung

Das Hauptinteresse des ersten Teils dieser Arbeit galt der Synthese und Koordinationschemie chelatbildender Liganden, die P=C-Doppelbindungssysteme in Kombination mit einem dreiwertigen Arylphosphan besitzen, sowie dem Studium ihrer Reaktivität. Dabei ergaben sich folgende Teilaspekte:

- Entwicklung geeigneter Synthesemethoden zur Darstellung von Phosphaalken/Triarylphosphan-Hybridliganden.
- Untersuchungen sowohl zu der Reaktivität, als auch zu der Koordinationschemie der dargestellten Phosphane.

Der zweite Teil der Arbeit war der Synthese hydrophiler bzw. wasserlöslicher optisch reiner Phosphane für enantioselektive katalytische Synthesen im Zweiphasensystem und in rein wässrigem Medium gewidmet. Der Aufbau dieser neuartigen Phosphane sollte durch zwei unterschiedliche Synthesestrategien erfolgen:

- Derivatisierung des sekundären wasserlöslichen (Di-5,5'-sulfonato)-dibenzophosphols (**24**) mit optisch reinen mono- oder bifunktionellen Reagenzien als Träger der chiralen Information. Dabei sollten bevorzugt kommerziell erhältliche oder aus dem „chiral pool“ leicht zugängliche Verbindungen für die Derivatisierung des sekundären Dibenzophosphols eingesetzt werden.
- Verknüpfung des chiralen (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholans (**31**) mit hydrophilen aromatischen und aliphatischen Resten unter Ausnutzung der Reaktivität der P-H-Bindung.

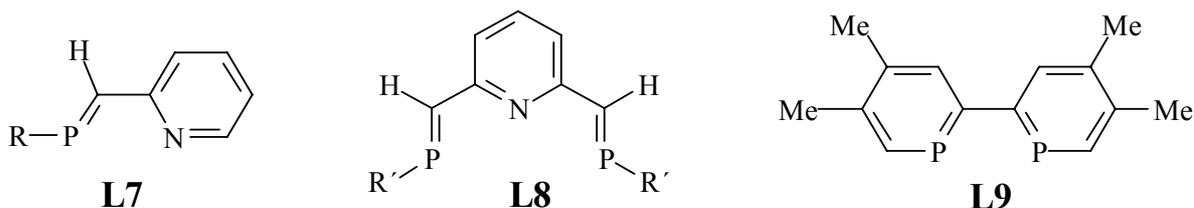


Bei den verwendeten Kupplungsreaktionen sollte es nicht zur Bildung neuer stereogener Zentren kommen, wodurch die Phosphanliganden ausschließlich in enantiomerenreiner Form anfallen. Auf diese Weise werden gezielt, optisch reine hydrophile Phosphane für den Einsatz in der Zweiphasenkatalyse (Wasser/organische Phase) zugänglich gemacht. Der polare Charakter dieser Liganden ermöglicht darüber hinaus ihren Einsatz auf breiter Basis auch in neuen Zweiphasensystemen (z.B. ionischen Flüssigkeiten/organische Lösungsmittel) und eröffnet den Zugang zu enantioselektiven Reaktionen an neuen Substraten auch im rein wässrigen Medium.

Abschließend sollte die katalytische Aktivität der Rhodium-Komplexe der dargestellten Phosphane anhand einiger ausgewählter Beispiele untersucht werden. Als Modellreaktion bot sich die asymmetrische Hydrierung des α -Acetamidozimtsäuremethylesters im Zweiphasensystem an.

2. Phosphaalken/Triarylphosphan-Hybridliganden

Die Synthese und Koordinationschemie einzähniger Phosphaalkene/alkine wurde in den letzten Jahren eingehend untersucht^[9]. Im Gegensatz zu der großen Zahl an mehrzähligen σ^3 -Phosphanliganden^[14] ist über chelatbildende Liganden, die P=C-Doppelbindungssysteme in Kombination mit anderen Donorgruppierungen enthalten, bislang jedoch nur sehr wenig bekannt geworden (**L7 - L9**)^[15,16].



Chelatisierende Phosphane vom Typ **L10** und **L11** vereinigen in sich die Donoreigenschaften eines Phosphaalkens, sowie die eines tertiären Phosphans und sollten dadurch eine interessante Koordinationschemie zeigen. Als Analoga der Imino-Phosphan-Hybridliganden, die in letzter Zeit als Katalysatorkomponenten große Bedeutung erlangt haben, sind Phosphaalken/Phosphan-Hybridliganden **L10** von besonderem Interesse. Sie sind darüber hinaus ebenso wie Hybridliganden des Typs **L11**, als Vorstufen für die Synthese chiraler Chelatphosphane von potentiell großer Bedeutung. Diesem Aspekt wurde bei der Synthese der Phosphaalkene bislang nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt.

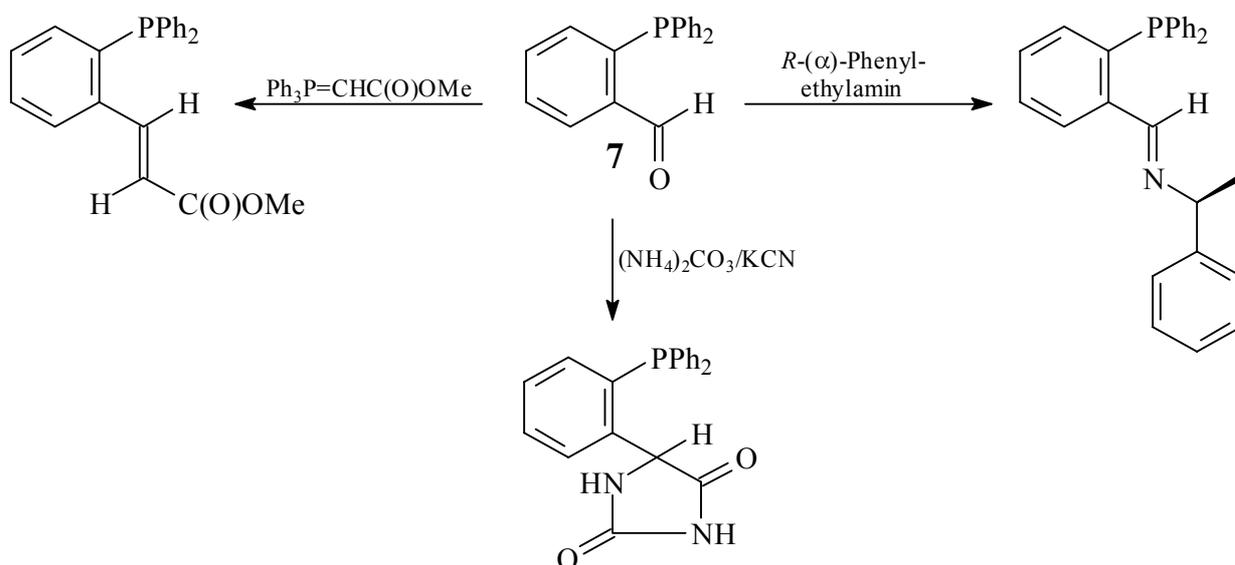


Die Reaktivität der prochiralen P=C-Doppelbindung sollte eine vielfältige Abwandlung der Phosphaalken/Phosphan-Hybridliganden im freien Zustand und im Komplexverband gestatten z.B. durch die Addition protonenaktiver Verbindungen HZ (Z = RO, R₂N) oder [2+4]-Cycloaddition von 1,3-Dienen. Auf diese Weise sollten neue mono- und bicyclische zwei und mehrzählige Phosphane mit chiralen P- und C-Atomen zugänglich werden.

In der Literatur gibt es nur einen Bericht (Patent), der die Anwendung eines Liganden vom Typ **L10** in der Palladium katalysierten Polymerisation von CO und Olefinen für

sich beansprucht^[17]. Es wurden dabei keine experimentellen Einzelheiten zur Darstellung oder zu der Charakterisierung des Liganden gegeben.

Phosphaalken/Phosphan-Hybridliganden des Typs **L10** sollten ausgehend von geeigneten funktionalisierten Phosphanen durch Einführung des P=C-Doppelbindungssystems nach bekannten Verfahren aufgebaut werden können. Ein von Yoshifuji *et al.*^[18] entwickeltes Verfahren enthält als zentralen Schritt zur Darstellung der P=C-Doppelbindung die Kondensation eines Aldehyds bzw. Ketons mit einem primären Phosphan. Hierzu boten sich die von Rauchfuss *et al.*^[19] erstmals dargestellten Phospane des Typs **7** - **9** als Startmaterial an. Diese carbonylsubstituierten Phospane haben zudem als zentrale Ausgangsverbindung in einer Reihe unterschiedlich *ortho*-substituierter Triphenylphosphan-Derivate Verwendung gefunden (Schema 1).

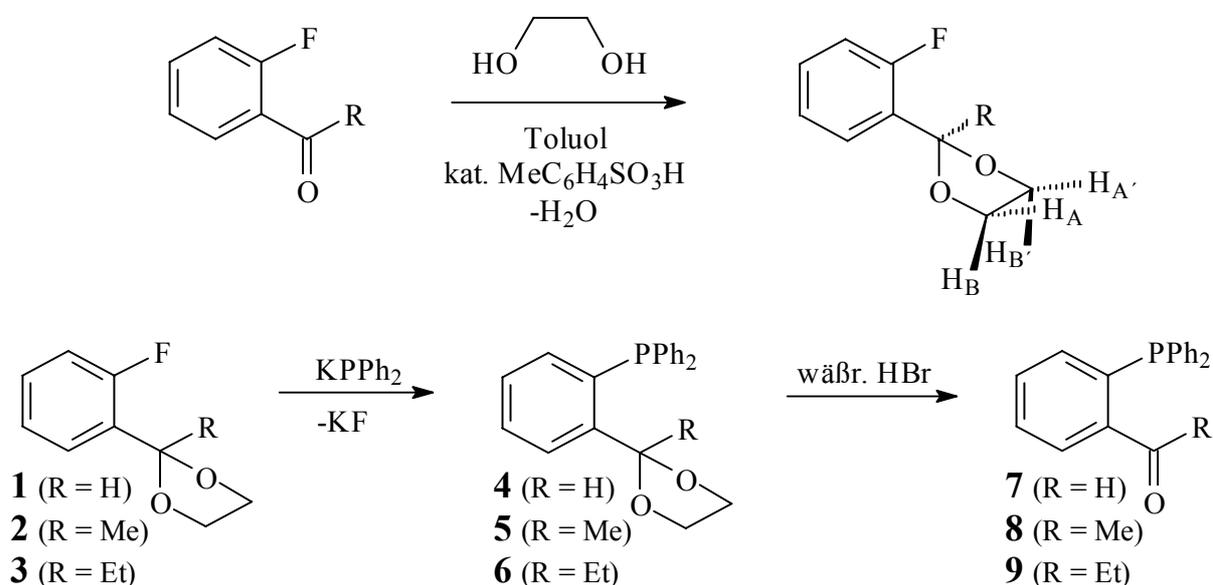


Schema 1: Darstellung *ortho*-substituierter Triphenylphospane ausgehend von **7**

Durch Kondensation mit primären Aminen ist eine breite Palette chiraler Schiff-Basen zugänglich^[20], die als Katalysatorliganden zunehmend Bedeutung erlangt haben. Weitere Möglichkeiten der Derivatisierung ergeben sich aus der Umsetzung dieser Phospane mit COOR-funktionalisierten Yliden im Sinne der Wittig Reaktion^[21], oder der Darstellung der entsprechenden Hydantoin^[22] durch Umsetzung mit Ammoniumcarbonat und Kaliumcyanid (Bucherer-Bergs-Reaktion).

2.1 Darstellung der 2-Diphenylphosphinocarbonyl-Derivate (7 - 9)

Über ein neues in unserer Arbeitsgruppe entwickeltes Verfahren^[23] können die *ortho*-funktionalisierten Triphenylphosphan-Derivate **7 - 9** in höheren Ausbeuten, als in der von Rauchfuss *et al.*^[19] publizierten Synthese, erhalten werden.



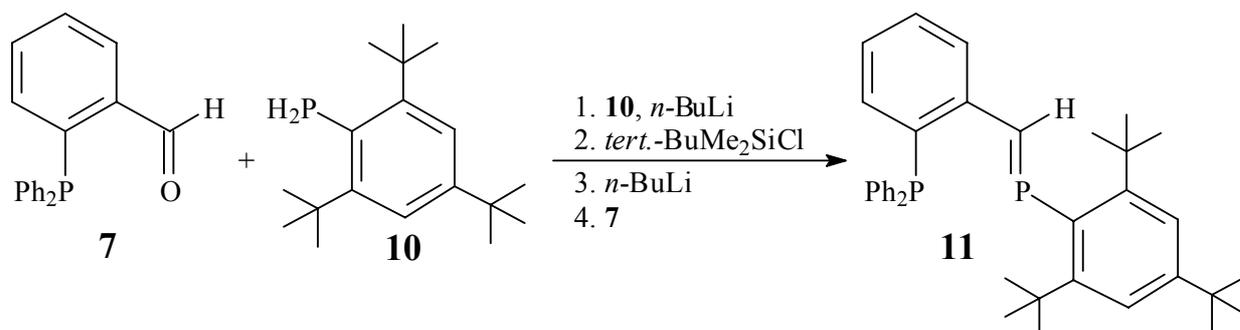
Schema 2: Darstellung der 2-Diphenylphosphinocarbonyl-Derivate

Die leicht herstellbaren Ethylenacetale/ketale (**1 - 3**) der 2-fluoraromatischen Startverbindungen konnten mit KPPH₂ umgesetzt und die Schutzgruppe abschließend mit wässriger HBr entfernt werden. Die als Zwischenprodukte isolierten Ketale/Acetale (**1 - 3** bzw. **4 - 6**) lassen sich im ¹H-NMR-Spektrum leicht durch die linienreiche Signalgruppe der Ethylenprotonen identifizieren. In den in 2-Position substituierten 1,3-Dioxolan-derivaten sind die Ethylenprotonen über und unter der Ringebene chemisch inäquivalent und repräsentieren ein AA'BB'-Spinsystem. Für dieses Spinsystem sind maximal 24 Linien zu erwarten. Eine ausführliche NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindungen **1** und **4** wurde bereits im Jahr 2000 im Rahmen einer Dissertation durchgeführt^[24]. Aus diesem Grund wird auf eine Auflistung und nochmalige ausführliche Diskussion der durchweg analogen NMR-Daten der literaturbekannten Verbindungen verzichtet^[19,23].

Nach dem Entfernen der Ethylenschutzgruppe wurden die *ortho*-substituierten Triphenylphosphane (**7 - 9**) in Form gelber Feststoffe erhalten. Die auf diesem Weg in hohen Ausbeuten zugänglichen Phosphane **7**, **8** und **9** sollten sich für die geplante Synthese des σ^2 , σ^3 -Phosphordonorsystems **L10** gut eignen.

2.2 Darstellung der Phosphaalken/Triarylphosphan-Hybridliganden

Die Darstellung des ersten bekannten Phosphaalken/Triarylphosphan-Hybridliganden (**11**) gelang durch Kondensation des über die neu entwickelte Syntheseroute gut zugänglichen Phosphans **7** mit 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenylphosphan (**10**) (Schema 3).



Schema 3: Darstellung des Phosphaalken/Triarylphosphan-Hybridliganden **11**

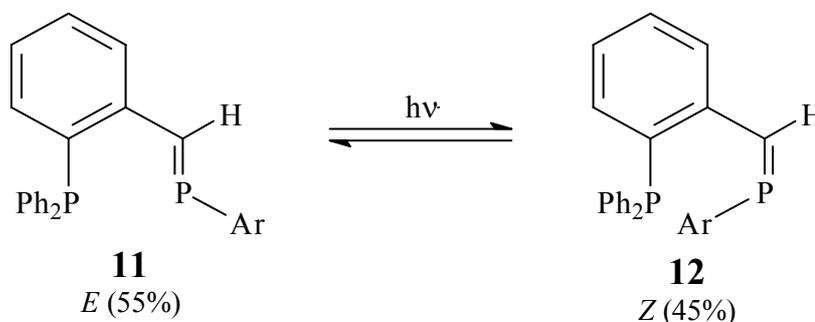
Als Vorstufe für das an die Carbonylgruppe angreifende Nukleophil wurde das sterisch anspruchsvolle 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenylphosphan (**10**) eingesetzt. Die Durchführung erfolgte in drei Schritten. Einfache Metallierung des primären Phosphans, gefolgt von der Einführung der Silylgruppe durch Reaktion mit *tert.*-Butyldimethylchlorsilan und erneute Metallierung des sekundären Silylphosphans. Der Ablauf dieser Reaktionssequenz lässt sich ^{31}P -NMR-spektroskopisch gut verfolgen. Zum einen gelingt dies aufgrund der zu beobachtenden Dublettaufspaltung ($^1J_{\text{PH}}$), zum anderen werden bei dem Übergang der Phosphane in ihre korrespondierenden Phosphide die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale jeweils deutlich zu hohem Feld verschoben.

Die Lösung des metallierten sekundären Silylphosphids in THF zeigte die für Arylphosphide typische tiefrote Farbe. Die anschließende schnelle Zugabe von **7**, ebenfalls in THF, führte zur sofortigen Entfärbung dieser Lösung. Wässriges Aufarbeiten und Umkristallisation aus einem Methanol/Ethanol-Gemisch lieferte Verbindung **11** analysenrein in Form eines gelben mikrokristallinen Feststoffes in guten bis sehr guten Ausbeuten.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufes zeigte, dass nur eines der beiden möglichen Stereoisomeren gebildet wurde. Aufgrund der ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten konnte Verbindung **11** die Struktur des *E*-Isomeren zugeordnet werden (siehe Kapitel 2.4).

2.3 UV-Licht induzierte Isomerisierung von 11

Die Bestrahlung einer benzolischen Lösung von **11** mittels einer Quecksilberhochdrucklampe führte zur Photoisomerisierung unter Bildung von **12**. Nach sechs Stunden bildete sich ein Gleichgewicht zwischen dem *E*- und *Z*-Isomer aus ($55\% \pm 5 / 45\% \pm 5$).



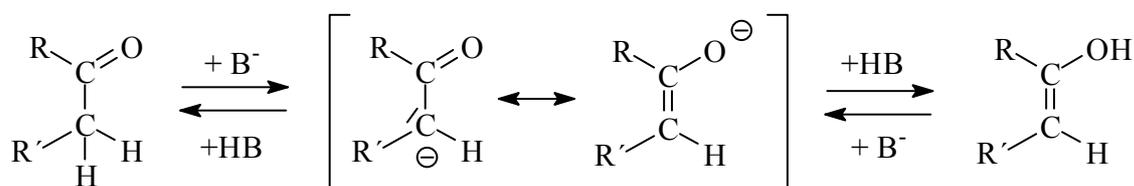
Schema 4: Photoisomerisierung von **11**

Eine im dunklen aufbewahrte Vergleichslösung wies auch nach 14 Tagen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Isomerisierung auf. Die UV-Licht induzierte *E*-/*Z*-Isomerisierung von Phosphaalkenen wurde zuvor schon von verschiedenen Autoren beschrieben^[18,25]. Durch Vergleich der ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten von **11** mit denen des *E*-/*Z*-Isomergemisches konnte Verbindung **12** als das *Z*-Isomer identifiziert werden.

Versuche, kleinere Reste (Phenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl und 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl) als das sterisch sehr anspruchsvolle 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl zur Synthese der σ^2 , σ^3 -Phosphordonorsysteme zu verwenden, schlugen fehl. Sofort nach Zugabe des Silylphosphids zu **7** konnten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch weder die Startmaterialien, noch die zu erwartenden Tieffeldsignale einer P=C-Struktureinheit beobachtet werden. In allen drei Fällen kam es in unübersichtlicher Weise zur Bildung zahlreicher Reaktionsprodukte sowohl im Bereich der Phosphanoxide ($\delta\text{P} = 20 - 60$ ppm), als auch im Bereich der dreiwertigen Triarylphosphan-Derivate ($\delta\text{P} = -25 - 5$ ppm).

Neben der Verbindung **7** sollten auch die Phosphane **8** und **9** den Zugang zu P=C-Doppelbindungssystemen ermöglichen. Die Reaktionsführung erfolgte unter den gleichen Bedingungen, unter denen auch **11** dargestellt wurde. In beiden Fällen kam es nach Zugabe des Silylphosphids (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphan) zu dessen Protonierung.

Grund hierfür ist die CH-Acidität des zur Carbonylgruppe α ständigen C-Atoms, die zur Bildung der entsprechenden Enol-Form von **8** bzw. **9** führte (Schema 5).



Schema 5: Keto/Enol-Tautomerie als Ursache der Hydrolyse (R= *o*-C₆H₄PPh₂, R' = H, Me)

Analoge Verbindungen zu **11**, mit Methyl- oder Ethylsubstituenten an der Phosphaalkeneinheit konnten somit nicht erhalten werden.

2.4 Charakterisierung der Phosphane **11** und **12**

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum werden für **11** Dubletts bei $\delta\text{P} = 268,2$ ppm und bei $-14,0$ ppm mit einer ⁴J_{PP}-Kopplungskonstanten von 20,4 Hz beobachtet. Der δP -Wert der zu tiefem Feld verschobenen Resonanz befindet sich in einem Bereich, der typisch für Phosphaalkene des Typs R-P=C(H)R' mit aromatischen oder aliphatischen Substituenten R und R' ist^[26]. Im ³¹P-NMR-Spektrum weist die Resonanz bei $\delta\text{P} = 268,2$ ppm aufgrund der zusätzlichen ²J_{PH}-Kopplung (24,7 Hz) eine Dublett von Dublett-Feinstruktur auf.

Die strukturbelegenden ¹³C{¹H}-NMR-Signale von **11** und **12** können durch Vergleich mit den entsprechenden Daten der strukturanalogen Verbindungen *E*-/*Z*-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)P=C(H)Ph^[18] zugeordnet werden.

Der Grad der Substitution wurde mittels der ¹³C-NMR-DEPT-Spektroskopie festgestellt, während die Gegenüberstellung der 100,6 und 62,9 MHz ¹³C{¹H}-NMR-Spektren Aufschluss über das Vorhandensein von J_{PC}-Kopplungen gibt. Für das Kohlenstoffatom der P=C-Doppelbindung in **11** wird eine Resonanz bei $\delta\text{C} = 174,5$ ppm beobachtet, die eine Dublett- von Dublett-Feinstruktur aufweist (¹J_{PC} = 23,4 bzw. ³J_{PC} = 13,2 Hz). Ebenso zeigt die ¹H-NMR-Resonanz des vinyliischen Protons der P=C(H)-Doppelbindung eine Dublett- von Dublett-Feinstruktur ($\delta\text{H} = 9,3$ ppm ²J_{PH} = 24,7 bzw. ⁴J_{PH} = 5,8 Hz). Die Zuordnung der ArP=C(H)-Gruppe in **11** zum *E*-Isomer wird durch die entsprechenden NMR-Daten der *E*-Isomeren bekannter Phosphaalkene belegt^[18,25].

Das Massenspektrum von **11** zeigt das Signal für das Molekülion (M⁺) bei $m/e = 550$ und Fragmentensignale bei $m/e = 494$ (M⁺ -C₄H₈) und 474 (M⁺ -C₆H₄). Der Basispeak erscheint

bei $m/e = 305$ und zeigt den Verlust des 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenylrestes an ($M^+ - \text{tert.}-\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$). Eine vollständige Auflistung aller massenspektroskopisch relevanten Daten befindet sich im Anhang (Tabelle 42).

Durch den Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten von **11** mit denen durch UV-Licht induzierten *E/Z*-Isomerisierung gewonnenen Daten für das Isomerengemisch kann ein nahezu kompletter NMR-spektroskopischer Datensatz für **12** ermittelt werden.

Die ^1H -NMR-Resonanz des vinylischen Protons von **12** ($\delta\text{H} = 9,2$ ppm $^2J_{\text{PH}} = 35,9$ bzw. $^4J_{\text{PH}} = 8,9$ Hz) und die der aromatischen Wasserstoffatome des 2,4,6-*tert.*- $\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ Substituenten ($\delta\text{H} = 7,6$ ppm) zeigen gegenüber dem *E*-Isomeren **11** eine Verschiebung zu hohem Feld. Das gleiche gilt für die *tert.*-Butylgruppen in *ortho*-Stellung des Aromaten, während das Signal der *tert.*-Butylgruppe in *para*-Position zu tiefem Feld verschoben ist.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz der P=C-Einheit in **12** ($\delta\text{C} = 159,9$ ppm) erscheint im Vergleich zu **11** bei höherem Feld. Dies ist in Übereinstimmung mit vergleichbaren $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten, die für eine Reihe von *E/Z*-Isomeren analoger Phosphaalken-Einheiten berichtet worden sind^[18,25]. Wie in **11** zeigt der Kohlenstoff der P=C-Einheit im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Dublett- von Dublett-Feinstruktur. Die beobachteten J_{PC} -Kopplungskonstanten unterscheiden sich im *Z*-Isomer **12** mit $^1J_{\text{PC}} = 51,4$ bzw. $^3J_{\text{PC}} = 31,0$ Hz deutlich von denen, die für das *E*-Isomer **11** beobachtet werden.

Die im Vergleich zu **11** zu höherem Feld verschobene Resonanz der Phosphaalken-Einheit im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta\text{P} = 248,7$ ppm) ist, wie auch die Resonanz der PPh_2 -Einheit von **12** ($\delta\text{P} = -13,1$ ppm) dublettiert und zeigt eine $^4J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 12,7 Hz.

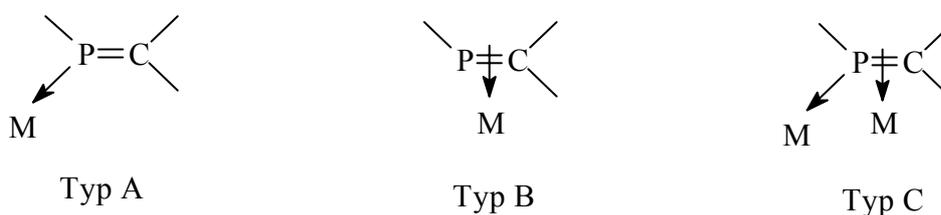
Die vollständigen ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten sowie die getroffenen Zuordnungen sind in Tabelle 11 und Tabelle 12 aufgeführt.

2.5 Darstellung der Metallkomplexe von **11**

Im Zusammenhang mit der Verwendung des neuen, in dieser Arbeit dargestellten Phosphans **11** als Komponente von Katalysatorkomplexen war die Koordinationschemie von Interesse. Um die Möglichkeiten von **11** als Chelatbildner zu fungieren aufzuzeigen, wurden Komplexe mit Übergangsmetallen in verschiedenen Oxidationsstufen und Koordinationsgeometrien dargestellt. Die Analyse der erhaltenen IR- und NMR-Spektren der

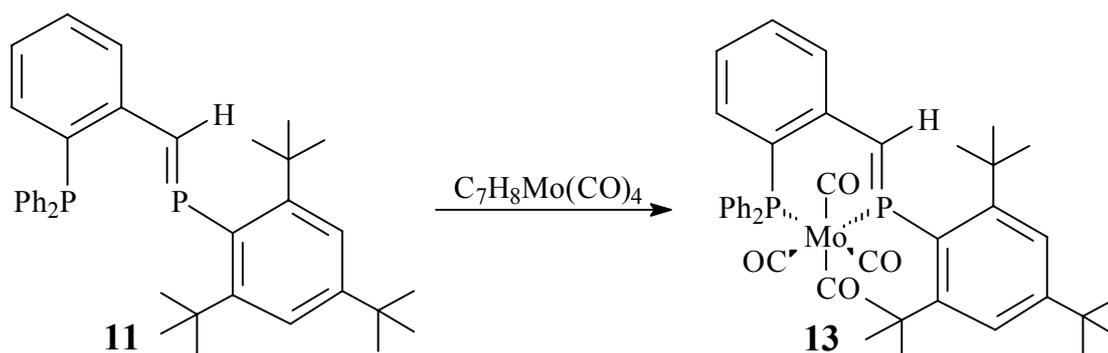
Komplexe sollte Aufschluss über die Bindungsart dieses neuen σ^2 , σ^3 -Phosphordonor-systems geben.

Während das tertiäre σ^3 -Phosphoratom nur eine Möglichkeit der Koordination besitzt (η^1), können Phosphaalkene über das freie Elektronenpaar am Phosphor (Typ A)^[27] oder über das π -System (Typ B)^[28] an das Metall koordiniert sein. Darüber hinaus gelang Mathey *et al.* als ersten die Darstellung eines zweikernigen Phosphaalkenkomplexes (Typ C)^[29], bei dem beide Koordinationsmöglichkeiten gleichzeitig verwirklicht worden sind. Dass die Typ C Koordination kein Einzelfall ist, zeigen die in der Literatur mittlerweile zahlreich gewordenen Beispiele^[30].



2.5.1 Darstellung des Molybdän(0)-tetracarbonyl-Komplexes von **11**

Bei stöchiometrischer Umsetzung des Phosphaalken/Phosphan-Hybridliganden **11** mit (Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-molybdäntetracarbonyl in Benzol kam es zur Bildung des *cis*-Mo(CO)₄-Ligand-Komplexes **12** in guten Ausbeuten (Schema 6).



Schema 6: Darstellung des Molybdän(0)-tetracarbonyl-Komplexes **13**

Versuche, aus zahlreichen Lösungsmitteln, für eine Röntgenstrukturanalyse brauchbare Kristalle von **13** zu erhalten, schlugen fehl. Es gelang schließlich, aus Heptan tiefrote Einkristalle zu erhalten, die für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung geeignet waren.

Der Molybdän-Komplex **13** konnte im Gegensatz zum freien Phosphan **11** unter Lichtausschluss an der Luft tagelang aufbewahrt werden. In Heptan gelöst zeigte **13** auch bei kurzzeitigem Erhitzen auf bis zu 90°C keinerlei Zersetzung, nur unter Lichteinfluss kam es zur langsamen Metallabscheidung unter teilweiser Regeneration des freien Liganden (**11**).

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz der PPh_2 -Gruppe in **13** ($\delta\text{P} = 34,5$ ppm) zeigt eine Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta\text{P} \approx 50$ ppm im Vergleich zum δP -Wert des freien Liganden **11**. Die chemische Verschiebung δP ($\delta\text{P} = 256,5$ ppm) und die geringe negative Koordinationsverschiebung^[31] $\Delta\delta\text{P} = \delta\text{P}(\text{Komplex}) - \delta\text{P}(\text{Ligand}) = -11,7$ der Resonanz des σ^2 -Phosphoratoms stehen in Übereinstimmung mit einer η^1 -Koordination der Phosphaalken-Einheit an das Metall^[32]. Durch die Koordination des Mo(0) steigt die $^{31}\text{P}^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante des Liganden im Komplex ($^4\text{J}_{\text{PP}} = 30,5$ Hz) im Vergleich zum freien Liganden **11** ($^4\text{J}_{\text{PP}} = 20,4$ Hz) stark an.

Die η^1 -Koordination (Typ A) der Phosphaalken-Einheit wird zusätzlich durch die kleine wiederum negative Koordinationsverschiebung $\Delta\delta\text{C}$ (-5,4 ppm) des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms der Phosphaalken-Einheit $\text{R}(\text{H})\text{C}=\text{P}-\text{R}'$ im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **13** gestützt.

In *cis*-koordinierten oktaedrischen $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}$ -Komplexen (L = zweizähniges Phosphan) repräsentieren die chemisch äquivalenten axialen CO-Liganden X-Teile eines A_2X -Spinsystems (A = ^{31}P , X = ^{13}C), während die chemisch inäquivalenten äquatorialen Carbonylgruppen X-Teile eines ABX-Spinsystems darstellen (A, B = ^{31}P , X = ^{13}C). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für die erwarteten Signalgruppen der Carbonylliganden nur ein intensitätsschwaches stark überlagertes Multiplett bei $\delta\text{C} = 209,4$ ppm beobachtet, welches eine Auswertung unmöglich machte.

Das IR-Spektrum von **13** zeigt vier Banden in der für Carbonylschwingungen typischen Region bei 2027, 1942, 1928 und 1920 cm^{-1} .

2.5.2 Röntgenstrukturanalyse von 13

Um einen näheren Einblick in die Koordinationsgeometrie der Phosphaalken-Einheit und die wechselseitige Beeinflussung des σ^2 , σ^3 -Phosphordonorsystems zu erlangen, wurden Kristalle von **13** einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen, welche von Herrn Prof. Dr.

Brauer durchgeführt wurde. Der Molybdän(0)-Komplex von **11** kristallisiert aus einer heißgesättigten Heptanlösung in Form roter oktaedrischer Einkristalle, die ein Molekül C_7H_{16} enthalten. Die kristallographischen Daten, sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1, Tabelle 2, und Tabelle 50 zusammengefasst.

Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **13**. Deutlich zu sehen ist, dass die Koordination des chelatisierenden Liganden **11** an das Metall über zwei σ -Mo-P-Bindungen erfolgt. Die aufgrund der NMR-Daten von **13** in benzolischer Lösung festgestellte η^1 -Koordination der Phosphaalken-Einheit an das Metall konnte hierdurch auch für den Festkörper bestätigt werden.

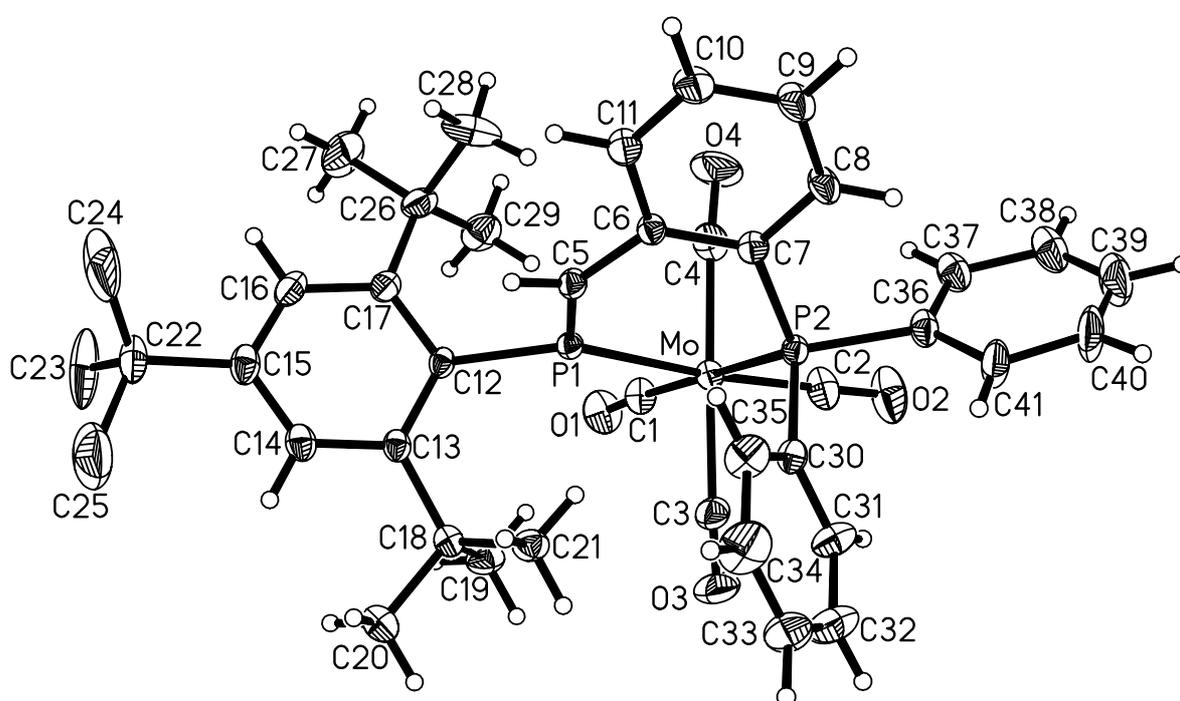


Abbildung 1: Molekülstruktur von **13** (C_7H_{16} nicht abgebildet)

Das dreifach koordinierte Atom P(1) zeigt eine deutlich kürzere Metall-Phosphorbindung (2,473(1) Å) als das vierfach koordinierte P(2)-Atom (2,524(1) Å). Der Doppelbindungscharakter der P(1)-C(5)-Bindung zeigt sich zudem durch die Bindungslänge von 1,668(5) Å und die Abweichung von nur 0,050(2) Å des P(1) Atoms aus der Ebene, die durch die Mo, C(5) und C(12) Substituenten aufgespannt wird. Ein ähnlicher P=C-Bindungsabstand wie in **13** wurde für das (η^1 -Mes-P=CPh₂)Cr(CO)₅ (1,679(4) Å) ermittelt^[33].

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von 13

Mo-P(1)	2,473(1)	P(1)-C(5)	1,668(5)
Mo-P(2)	2,524(1)	P(1)-C(12)	1,857(5)
Mo-C(1)	1,985(6)	P(2)-C(7)	1,837(5)
Mo-C(2)	1,965(7)	C(5)-C(6)	1,443(7)
Mo-C(3)	2,039(7)	C(6)-C(7)	1,423(7)
Mo-C(4)	2,031(8)		

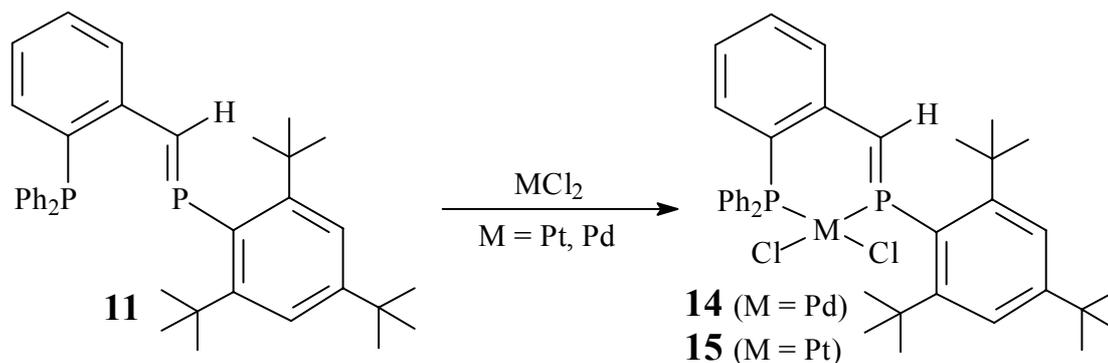
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von 13

P(1)-Mo-P(2)	81,89(5)	Mo-P(2)-C(7)	116,6(2)
Mo-P(1)-C(5)	121,8(2)	P(1)-C(5)-C(6)	131,4(4)
Mo-P(1)-C(12)	139,3(2)	C(5)-C(6)-C(7)	126,5(5)
C(5)-P(1)-C(12)	98,7(2)	C(5)-C(6)-C(11)	116,3(5)

Die Bindungslänge von P=C-Doppelbindungen wird in der Regel durch η^1 -Koordination an ein Metall nicht oder nur sehr wenig beeinflusst^[30]. So wurde für 2,4,6-Me₃C₆H₂-P=C(Ph)(2-*i*-Pr(C₆H₄))^[34], das eine ähnliche Substitution des Phosphors (P1) und des Kohlenstoffs (C5) zeigt, ein P=C-Bindungsabstand von 1,682(2) Å beobachtet. Trotz der P(1)-C(5) Mehrfachbindung, ist der C(5)-P(1)-C(12) Winkel um 40,6(3)° kleiner als der gegenüberliegende Winkel Mo-P(1)-C(12). Diese Asymmetrie ist zumindest teilweise durch sterische Wechselwirkungen zwischen der Mo(CO)₄-Gruppe und dem sterisch sehr anspruchsvollen 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenylsubstituenten zu erklären, dessen aromatischer Ring mit einem Winkel von 80,5(2)° aus der Ebene, die durch die Substituenten von P(1) aufgespannt wird, herausgedreht ist. Abbildung 1 zeigt anschaulich, dass der sechsgliedrige Chelatrings nicht planar, sondern in einer verdrehten Boot-Konformation (twisted boat) angeordnet ist. Im Einklang mit dem Mehrfachbindungscharakter der verbrückenden P(1)-C(5) und C(6)-C(7)-Fragmente, sind die C(5)-C(6)-C(7)-P(2) und Mo-P(1)-C(5)-C(6) Fragmente des Chelatrings planar mit einer Abweichung von $\pm 0,034$ Å. Dabei ist die π -Konjugation der beiden Fragmente nicht durch die Verdrehung zwischen der [P(1)-C(5)-C(6)]-[C(6)-C(7)] Sequenz um -25,2(8)° gestört. Durch den Mehrfachbindungsanteil reduziert sich die C(5)-C(6) Bindungslänge auf nur 1,443(7) Å.

2.5.3 Darstellung der Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe von **11**

Eine methanolische Lösung von **11** reagierte sowohl mit Palladiumdichlorid als auch mit Platindichlorid zu den gelb gefärbten Komplexen **14** und **15** der Zusammensetzung MCl_2L ($M = Pd, Pt$; $L = \mathbf{11}$). Komplex **14** kann alternativ auch durch die Reaktion von **11** mit Kaliumtetrachloropalladat erhalten werden.



Schema 7: Darstellung der Pt(II)- und Pd(II)-chloro Komplexe von **11**

Während die $^{31}P\{^1H\}$ -Resonanzen der PPh_2 -Gruppen in beiden Fällen zu tiefem Feld verschoben sind (**14**: $\delta P = 24,2$ ppm, **15**: $\delta P = 2,1$ ppm), wird für die Phosphaalkeneinheit in den Komplexen (**14**: $\delta P = 194,7$ ppm, **15**: $\delta P = 169,7$ ppm) im Vergleich zum freien Liganden eine Verschiebung zu hohem Feld beobachtet. Die $^{31}P\{^1H\}$ -Spektren zeigen in beiden Fällen eine $^{31}P^{31}P$ -Kopplungskonstante, die für *cis*- MCl_2L_2 Komplexe^[35a] ($M = Pd, Pt$; $L = \textit{tert.}$ -Phosphanligand) typisch ist (**14**: $^4J_{PP} = 24,2$ Hz, **15**: $^4J_{PP} = 36,0$ Hz).

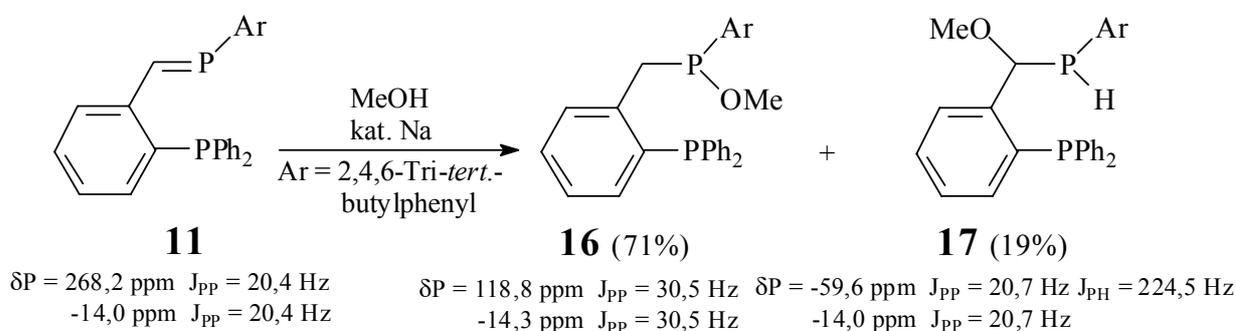
Die Dubletts im $^{31}P\{^1H\}$ -Spektrum von **15** sind von ^{195}Pt -Satelliten begleitet. Die PPh_2 -Gruppe zeigt eine $^{195}Pt^{31}P$ -Kopplungskonstante ($^1J_{PtP} = 3176$ Hz), die im typischen Bereich für *cis*- $PtCl_2L$ Komplexe liegt ($L = \text{ein- oder zweizähniges Phosphan}$). Als Beispiel sind der *cis*- $PtCl_2(PTol_3)_2$ -Komplex mit einer $^1J_{PtP}$ -Kopplungskonstanten von 3694 Hz^[35b] oder die zweizähnigen verbrückten Diphenylphosphanderivat-Komplexe *cis*- $PtCl_2[Ph_2P-(CH_2)_n-PPh_2]$ ($n = 1-3$) mit $^{195}Pt^{31}P$ -Kopplungskonstanten von 3078 bis 3420 Hz zu nennen^[35c].

Einen signifikant größeren Wert für die $^{195}Pt^{31}P$ -Kopplungskonstante zeigt die Phosphaalkeneinheit ($^1J_{PtP} = 4195,4$ Hz) in **15**. Auch dieser Wert kann gut mit denen von strukturverwandten Verbindungen verglichen werden. So zeigt *cis*- $PtCl_2(PEt_3)(Mes-P=CPh_2)$ ^[36] eine $^{195}Pt^{31}P$ -Kopplungskonstante von 4294 Hz.

2.6 Untersuchungen zur Reaktivität der P=C-Doppelbindung

Die Addition von HZ (Z = OR, NR₂) an P=C-Doppelbindungen ist von verschiedenen Autoren bereits beschrieben worden^[37]. Im Vergleich zu den analogen Imino- (C=N) und Carbonylgruppen (C=O) sollte die Polarität der P=C-Doppelbindung invertiert sein, da Phosphor eine geringere Elektronegativität als Kohlenstoff zeigt. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen und nach theoretischen Berechnungen addiert das Elektrophil meist an das Kohlenstoffatom, während das Nukleophil am Phosphoratom angreift^[38].

Die Umsetzung von **11** mit MeOH/MeONa bei RT führte nach 7 Tagen zu keiner erkennbaren Reaktion. Erst durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60°C erfolgte innerhalb von 6 Tagen eine vollständige Addition des Alkohols an der PC-Doppelbindung.



Schema 8: Addition von MeOH an 11

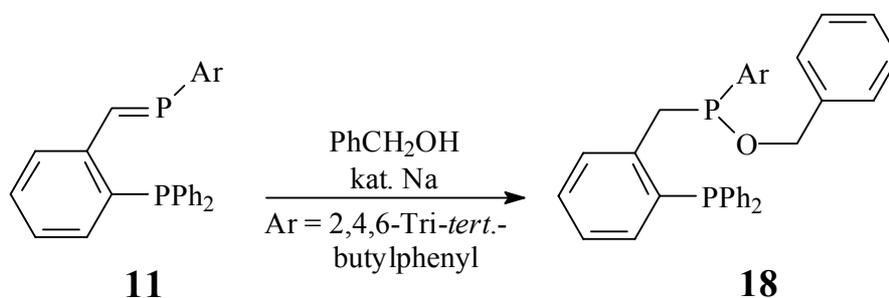
Die Identifizierung der Produkte erfolgte ³¹P-NMR-spektroskopisch und lässt sich mit der gleichzeitigen Bildung von **16** (71%) und **17** (19%), sowie der Bildung eines Zerfallsproduktes (10%) in Einklang bringen.

Die drastische Veränderung der chemischen Verschiebung δP des zu hohem Feld verschobenen Signals von **11** (**11**: $\delta P = 268,2 \text{ ppm}$, **16**: $\delta P = 118,8 \text{ ppm}$, **17**: $\delta P = -59,6 \text{ ppm}$) zeigt eindrucksvoll den Verlust der P=C-Struktureinheit an, während sich die chemische Verschiebung δP der PPh₂-Gruppe des tertiären Phosphanrestes gegenüber dem Edukt (**11**: $\delta P = -14,0 \text{ ppm}$, **16**: $\delta P = -14,3 \text{ ppm}$, **17**: $\delta P = -14,0 \text{ ppm}$) fast nicht verändert. Das bei tiefem Feld liegende Signal ($\delta P = 118,8 \text{ ppm}$) ist in guter Übereinstimmung mit der postulierten RR'P-OR-Guppierung (R = Alkyl, R' = Aryl), während die bei hohem Feld beobachtete Resonanz mit $\delta P = -59,6 \text{ ppm}$ und der charakteristischen Größe der ¹J_{PH}-Kopplungskonstante von 225 Hz die Zuordnung zum sekundären Phosphan (**17**) belegt.

Neben der Bildung der beiden Additionsprodukte **16** und **17** konnte zusätzlich auch die Bildung eines sekundären Phosphanoxids (10%) ^{31}P -NMR spektroskopisch beobachtet werden ($\delta\text{P} = 25,3 \text{ ppm}$ $^1\text{J}_{\text{PH}} = 504,6 \text{ Hz}$ $^4\text{J}_{\text{PP}} = 13,1 \text{ Hz}$; $14,2 \text{ ppm}$ $^4\text{J}_{\text{PP}} = 13,1 \text{ Hz}$).

Dass Spuren von Wasser im basischen die Bildung sekundärer Phosphanoxide aus Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung R_2POR ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) bewirken können, wurde in der Vergangenheit schon von Buckler berichtet^[39].

Durch Variation des eingesetzten Nukleophils konnte eine regioselektive Addition an die $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung erreicht werden. So reagierte **11** in einer benzolischen Lösung mit Benzylalkohol unter Zusatz einer katalytischen Menge Natrium innerhalb von 6 Tagen bei 60°C zu **18**.

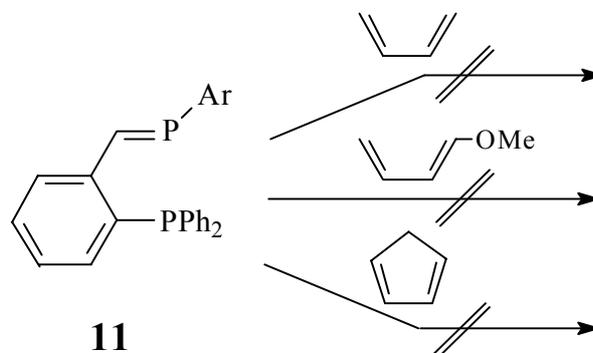


Schema 9: Regioselektive Addition an **11**

Die Identifizierung von **18** erfolgte wiederum ^{31}P -NMR-spektroskopisch. Verbindung **18** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Resonanzen, die aufgrund der $^{31}\text{P}^{31}\text{P}$ -Kopplung in Dubletts aufgespalten sind ($^4\text{J}_{\text{PP}} = 28,3 \text{ Hz}$). Die zu tiefem Feld verschobene Resonanz bei $\delta\text{P} = 121,3 \text{ ppm}$ steht in guter Übereinstimmung mit **16** und damit einer $\text{RR}'\text{POR}$ -Gruppierung ($\text{R} = \text{Alkyl}$, $\text{R}' = \text{Aryl}$), während die chemische Verschiebung der PPh_2 -Gruppe mit $\delta\text{P} = -14,4 \text{ ppm}$ fast unverändert gegenüber **11** vorliegt.

Neben der Addition an $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindungen erlangt die Nutzung von $\text{C}=\text{E}$ -Strukturelementen ($\text{E} = \text{N, O, S}$ und P), zur Darstellung von Sechsring-Heterocyclen in Diels-Alder-analogen Reaktionen, zunehmend an Bedeutung^[40]. So kann das $\text{P}=\text{C}$ -Strukturfragment als Vorstufe für eine Reihe von cyclischen Phosphanen mit verschiedensten elektronischen und sterischen Eigenschaften dienen. Dabei weisen $[4+2]$ -Cycloadditionen an $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindungen in der Regel viel niedrigere Aktivierungsenergien als ihre Kohlenstoffanaloga auf^[41].

Aufgrund der sterisch stark abgeschirmten P=C-Doppelbindung (2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl-Rest) erwies sich **11** unter den gewählten Reaktionsbedingungen (siehe 7.4.4.2) als unreaktiv gegenüber den verwendeten Dienen (Schema 10).

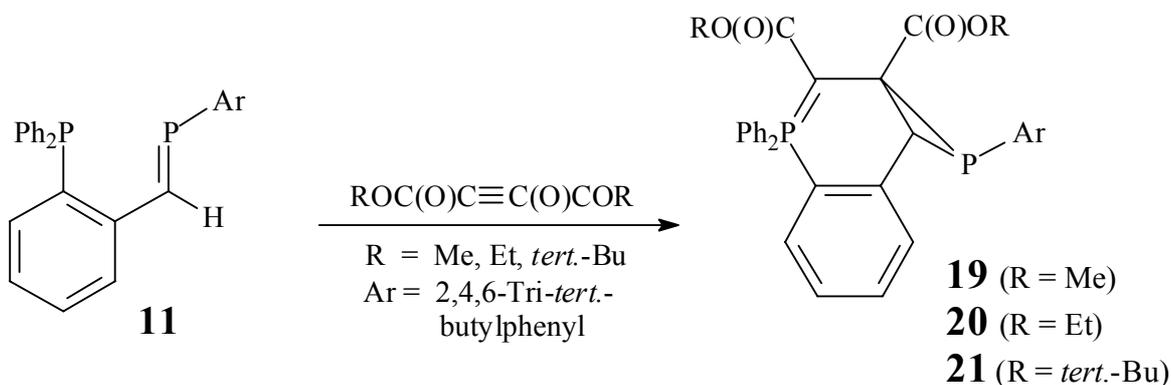


Schema 10: Versuche zur [2+4]-Cycloaddition an **11** (Ar = 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)

Auch photochemisch (Hg-Hochdrucklampe) wurde keinerlei Reaktion an der P=C-Doppelbindung beobachtet. Wie schon vorher beschrieben, kommt es lediglich zur *E*-/*Z*-Isomerisierung der P=C-Bindung. Dass sperrige Substituenten am Phosphoratom zu einer vollständigen Passivierung der Doppelbindung gegenüber dem Angriff von Dienen führen können, wurde unter anderem auch schon von Regitz *et al.* berichtet^[41].

Neben der [2+4]-Cycloaddition bietet auch die [2+2]-Cycloaddition die Möglichkeit cyclische Phosphane aus diesem System zu generieren. Als potentielle En-Komponente sind elektronenarme Acetylene von Interesse. Diese als sehr reaktiv gegenüber P=C-Doppelbindungen einzustufende Verbindungsklasse sollte im Sinne einer [2+2]-Addition zu Vierring- oder Sechsringsystemen reagieren.

Die Umsetzung von **11** mit Acetylendicarbonsäuremethyl-, -ethyl und -*tert.*-butylester führte unter Bildung eines Phosphirans quantitativ zu den Verbindungen **19** - **21**.



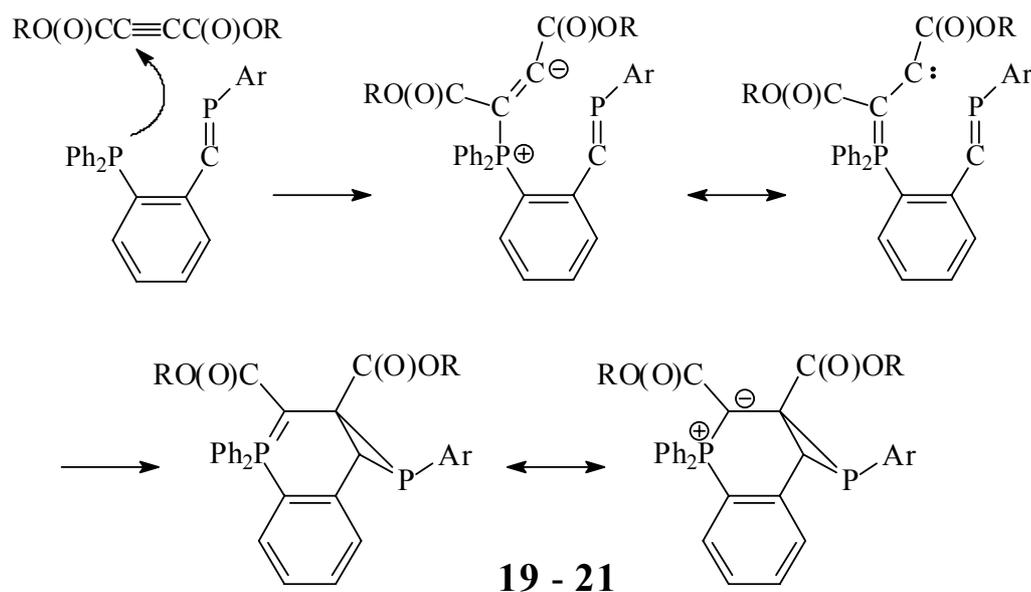
Schema 11: Reaktion von Acetylendicarbonsäurealkylestern mit **11**

Durch Kristallisation aus Methanol konnten die Verbindungen analysenrein in Form zitronengelber Feststoffe in guten Ausbeuten erhalten werden. Zusätzlich wurden für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle von **20** erhalten.

In unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol kommt es nach wenigen Stunden zur Zersetzung der Verbindungen **19** - **21**, während polare Lösungsmittel (Dichlormethan) stark stabilisierend wirken. Der Zerfall wurde $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektroskopisch verfolgt und führte in unübersichtlicher Weise zur Bildung zahlreicher Zersetzungsprodukte. Bemerkenswert erscheint die Tatsache, dass die Zersetzung weder durch die Zugabe von Wasser, noch durch die Zugabe von Aceton beschleunigt wurde.

Die Reaktion von Triphenylphosphanderivaten mit elektronenarmen Acetylenen wurde in der Literatur ausführlich diskutiert^[42]. Die daran beteiligten reaktiven Zwischenstufen wurden nie isoliert. Im Allgemeinen gehen die Autoren von einer carbenoiden hochreaktiven Zwischenstufe aus, die sich durch Umlagerung, Cyclisierung oder weitere Additionen selbst stabilisiert. Die aus diesen Additionsreaktionen resultierende strukturelle Vielfalt hat Hughes in einem umfangreichen Übersichtsartikel zusammengefasst^[43].

Analog dazu kann die Bildung von **19** - **21** im Sinne einer nukleophilen Addition, der PPh_2 -Gruppe an den durch die Carbonylgruppen aktivierten Methinkohlenstoff des Acetylens, verstanden werden.



Schema 12: Postulierter Mechanismus zur Bildung von **19** - **21** (Ar = 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl, R = Me, Et, *tert.*-Bu)

Das dabei intermediär gebildete Carben stabilisiert sich durch intramolekulare [1+2]-Cycloaddition an die P=C-Bindung. Hierdurch kommt es zum Ringschluss innerhalb des Moleküls unter gleichzeitiger Bildung eines exoständigen phosphorhaltigen Dreiringes.

Im Rahmen der Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden Versuche zur Darstellung analoger Systeme durch Umsetzung von **11** mit 2-Butinsäureethylester ($\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), Dicyanoacetylen ($\text{NCC}\equiv\text{CCN}$) und Propiolsäureethylester ($\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$) durchgeführt, die alle unter Verlust der P=C-Struktureinheit in unübersichtlicher Weise zur Bildung von Produktgemischen führten. Diese wiesen vorwiegend Signale im Bereich der Phosphanoxide zwischen $\delta\text{P} = 15$ und 38 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum auf.

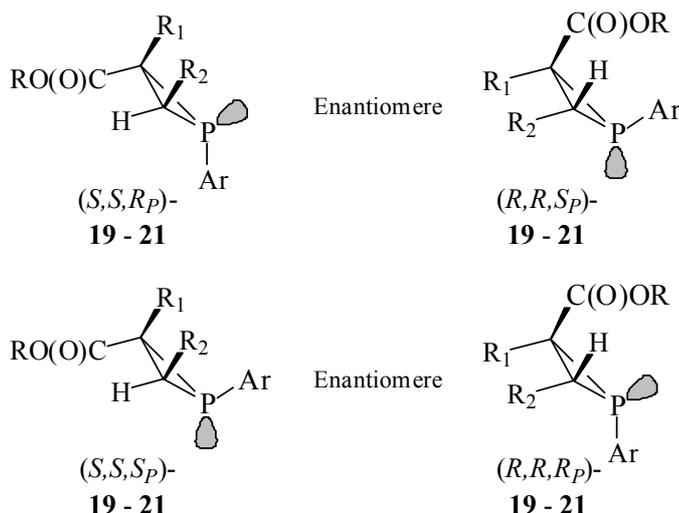
2.6.1 Charakterisierung von **19** - **21**

Die Moleküle **19** - **21** vereinen in sich zwei interessante strukturelle Einheiten. Dies ist zum einen die in der Literatur ausführlich diskutierte Struktur eines resonanzstabilisierten Ylides und zum anderen die eines ungewöhnlich stabilen phosphorhaltigen Dreiringes.

Ein wichtiger Gesichtspunkt zum Verständnis der Chemie der cyclischen dreifach koordinierten Phosphane ist die „pyramidale Stabilität“, die zu der Existenz verschiedener Stereoisomere führt^[44], so besitzt der Phosphiranring in den Verbindungen **19** - **21** drei stereogene Zentren. Obwohl die Inversionsbarriere von Phosphiransystemen aufgrund ihrer thermischen Instabilität noch nicht bestimmt werden konnte^[45], wird eine Inversionsbarriere über 35 kcal mol^{-1} für die pyramidale Inversion am Phosphor erwartet^[46]. Einige Autoren gehen für Phosphiranringssysteme aufgrund des ausgeprägten tetraedrischen Charakters im Festkörper von noch höheren Inversionsbarrieren aus^[45].

Aufgrund dieser hohen Inversionsbarrieren kann eine pyramidale Inversion bei Raumtemperatur ausgeschlossen werden, somit bleibt das im Verlauf der Reaktion gebildete Stereozentrum am Phosphiran P-Atom erhalten.

Der intramolekular erfolgende Angriff des intermediär gebildeten Carbens führt dazu, dass die beiden am Phosphiranring haftenden Substituenten R_1 und R_2 immer *cis* zueinander angeordnet sind, wodurch die Stereozentren an den Phosphirankohlenstoffatomen wechselseitig festgelegt werden (*S,S* bzw. *R,R*) (Schema 13).

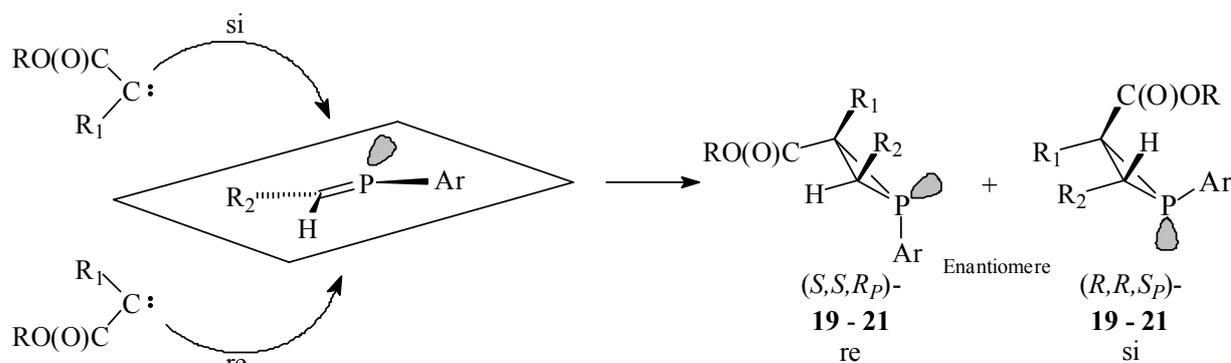


Schema 13: Mögliche Konformere bei der Bildung von **19 - 21** (Ar = 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl; R = Me, Et, *tert.*-Bu; R₁, R₂ = Phosphinin-System)

Somit kann es bei der Reaktion zu **19 - 21** maximal zur Bildung von zwei diastereomeren Enantiomerenpaaren kommen.

Aus der Röntgenstrukturanalyse von **20** (Abbildung 7) wird ersichtlich, dass sich die Geometrie der *E*-stehenden Substituenten der P=C-Doppelbindung des Edukts (**11**) innerhalb des Dreirings wiederfinden lässt. Der Angriff des intermediär gebildeten Carbens erfolgt somit konzertiert, das heißt im Verlauf der Addition kommt es zu keiner Drehung um die P=C-Bindungsachse. Damit kann die Bildung der oben graphisch dargestellten (*S,S,Sp*)- bzw. (*R,R,Rp*)-Isomeren ausgeschlossen werden.

Die freie Drehbarkeit der P=C-Struktureinheit um die R₂-C=P-Achse führt hingegen zu einem Angriff sowohl von der *re* als auch von der *si*-Seite und resultiert in der Bildung der beiden Enantiomeren (*S,S,Rp*)- bzw. (*R,R,Sp*)-**19 - 21** (Schema 14).

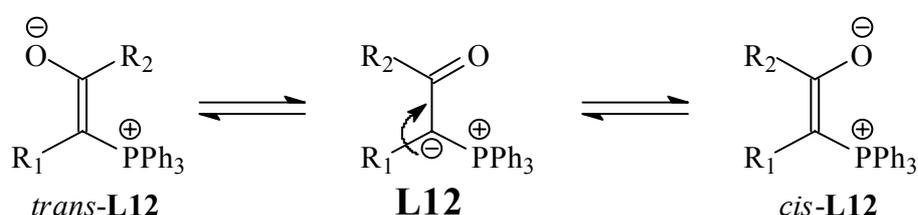


Schema 14: Angriff des intermediär gebildeten Carbens an die *E*-substituierte P=C-Doppelbindung. Die Nomenklatur (*re* bzw. *si*) orientiert sich an den CIP-Regeln (C=P analog C=O)

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen die Verbindungen wie erwartet nur zwei Resonanzen, die dem Phosphiran- und dem ylidischen Phosphoratom zuzuordnen sind.

Carbonyl-stabilisierte Phosphorylide sind in der Vergangenheit NMR-spektroskopisch intensiv untersucht worden^[47]. Vor allem aufgrund der besonderen Bedeutung von Phosphoryliden in der organischen Synthese richtete sich das Hauptaugenmerk auf die Beobachtung der geometrischen Isomere^[48].

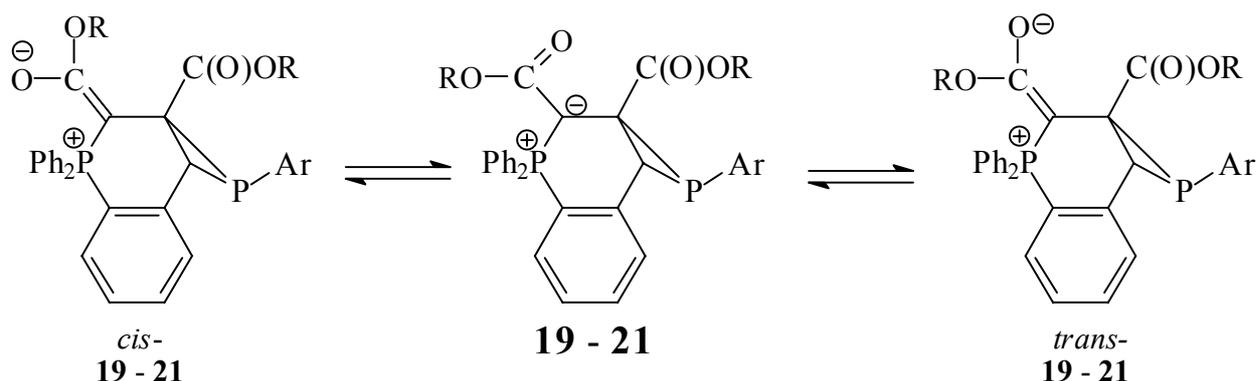
Für carbonyl-stabilisierte Phosphorylide der Struktur **L12** sind zwei isomere Strukturen anzunehmen^[49].



Schema 15: *cis/trans*-Isomerie in carbonyl-stabilisierten Phosphoryliden ($\text{R}_1=\text{H}$, Alkyl, Aryl; $\text{R}_2=\text{O}$ -Alkyl)

Damit verliert die C-C-Bindung ihren ausschließlichen Einfachbindungscharakter. Es kommt zu einer behinderten Rotation um die CC-Achse, in deren Folge zwei Stereoisomere (*trans-L12* und *cis-L12*) auftreten können.

Der Nachweis der *cis/trans*-Stereoisomerie analog **L12** gelang für die Verbindungen **19 - 21** mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie.

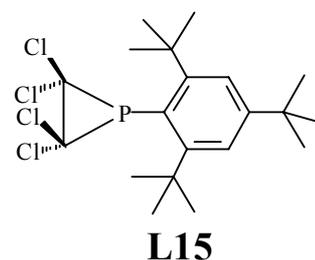
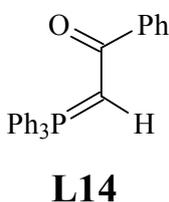
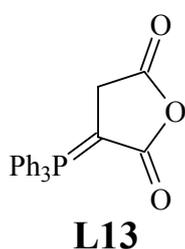


Schema 16: Isomere der Verbindungen **19 - 21** ($\text{R} = \text{Me}$, Et, *tert.*-Bu; Ar = 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)

Sämtliche nachfolgend beschriebenen NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden unter Verwendung von CD_2Cl_2 als Lösungsmittel vorgenommen.

Auf eine NMR-spektroskopische Untersuchung von **19** - **21** in unpolaren Lösungsmitteln wurde aufgrund der dort stark verringerten Stabilität verzichtet.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen die Verbindungen **19** - **21** zwei zum Teil verbreiterte Resonanzen zwischen $\delta\text{P} = -0,5 - -0,9$ und $-79,0 - -82,8$ ppm. Die Signallage der Resonanzen bei $-0,5 - -0,9$ ppm steht in Übereinstimmung mit der Existenz einer ylidischen Struktur des fünfwertigen Phosphors, während die Resonanzen bei $-80,7 - -82,8$ ppm dem Phosphiran Strukturelement zuzuordnen sind. Die Zuordnung wird durch die bekannten strukturanalogen Verbindungen **L13** ($\delta\text{P} = -36,5$ ppm)^[47a], **L14** ($\delta\text{P} = 16,8$ ppm)^[47b] und **L15** ($\delta\text{P} = -63,8$ ppm)^[50] gestützt.



Die Resonanzen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **19** bzw. **20** sind bei Raumtemperatur stark verbreitert und zeigen eine temperaturabhängige Linienform (Abbildung 2).

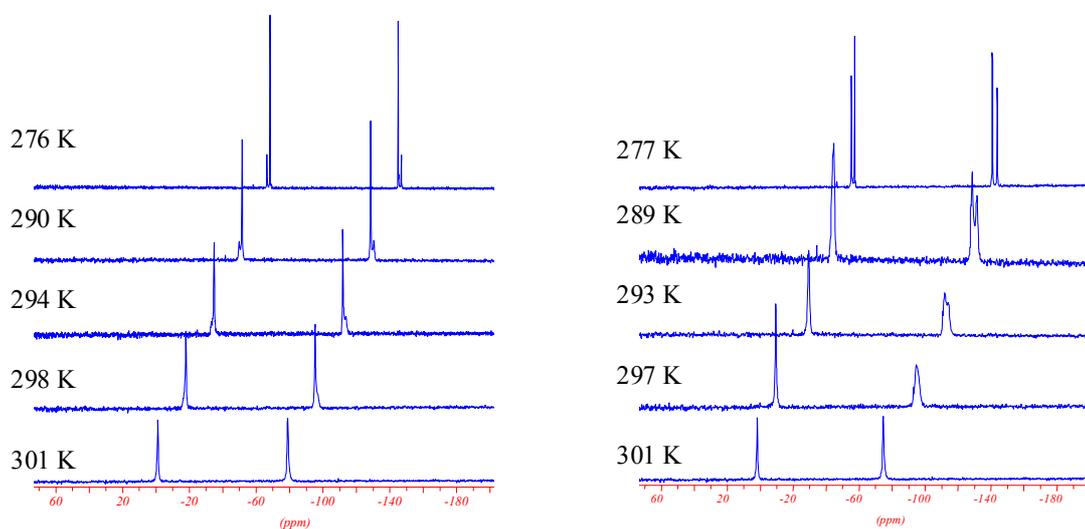
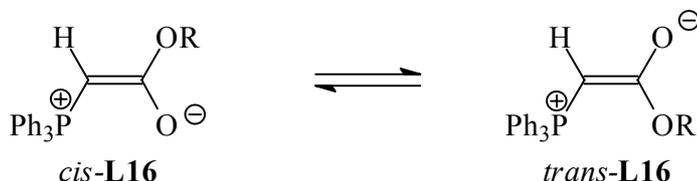


Abbildung 2: Temperaturabhängigkeit der Linienform von **19** (links) und **20** (rechts) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101,26 MHz)

Unterhalb der Koaleszenztemperatur (T_c) lassen sich für **19** und **20** zwei Isomere nachweisen (*cis/trans*).

Im Jahre 1971 konnte Snyder^[51] zeigen, dass sich in analogen Systemen (**L16**) das Isomerenverhältnis durch Variation der Estereinheit hin zu sterisch anspruchsvollen Gruppen von *cis* zu *trans* verlagert (Tabelle 3).

Tabelle 3: Abhängigkeit des Isomerenverhältnisses vom Substituenten der Carboxylgruppe^[51]



Rest (R)	Isomerenverteilung	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>
CH ₃	82	18
CH ₂ CH ₃	64	26
<i>tert.</i> -Butyl	33	66

Analog der von Snyder gemachten Beobachtungen konnten auch für die Verbindungen **19** - **21** zwei verschiedene Isomere in Lösung beobachtet werden (Tabelle 4).

Tabelle 4: ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch bestimmte Isomerenverhältnisse und Koaleszenstemperaturen von **19** - **21** in Dichlormethan (T_c = ± 2K; 101,26 MHz)

Verbindung	Koaleszenstemperatur T _c (K)	Isomerenverteilung
	P ^v	
19 (R = CH ₃)	296	77 / 23
20 (R = CH ₂ CH ₃)	293	55 / 45
21 (R = <i>tert.</i> -Butyl)	> 303	5 / 95

Neben dem ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ist vor allem der aliphatische Teil des ¹H-NMR-Spektrums von Verbindung **19** (Abbildung 3) und **20** (Abbildung 4) aussagekräftig. Für die Methylprotonen der beiden Estergruppen von **19** werden bei Raumtemperatur zwei Singulets beobachtet, die aus einer intensitätsstarken Resonanz bei 3,1 ppm und einer verbreiterten bei 3,5 ppm bestehen. Aufgrund der Linienbreite kann das zu tiefem Feld verschobene Signal der Methylgruppe der direkt an den ylidischen Phosphor gebundenen Estergruppierung zugeordnet werden. Innerhalb dieser verbreiterten Resonanz wird zusätzlich eine weitere Resonanz beobachtet, die aufgrund der chemischen Verschiebung

($\delta\text{H} = 3,5 \text{ ppm}$) dem Ringproton des Phosphiranringes zugeordnet werden kann^[52]. Erst bei tiefen Temperaturen (Abbildung 3d) kann die Aufspaltung der Methylgruppenresonanzen in die beiden Isomeren (*cis*-**19** und *trans*-**19**) durch Auftreten von vier separierten Methylresonanzen beobachtet werden. Die Analyse der Signalintensitäten zeigt, dass es im Fall des zu tiefem Feld verschobenen Methylsignals zu einer Überlappung der Resonanzen des Phosphiranringprotons und der aufgespalteten Methylresonanz kommt. Für die zu hohem Feld verschobenen Methylsignale kann das ³¹P-NMR-spektroskopisch ermittelte Isomerenverhältnis (77:23) bestätigt werden.

Die beiden chemisch inäquivalenten *ortho-tert.*-Butylsubstituenten des Aromaten zeigen im ¹H-NMR-Spektrum bei RT erwartungsgemäß zwei Resonanzen. Die analoge Aufspaltung dieser Signale bei niedrigen Temperaturen kann aufgrund von Linienkoinzidenzen im Auftreten einer verbreiterten, nicht aufgelösten Resonanz beobachtet werden.

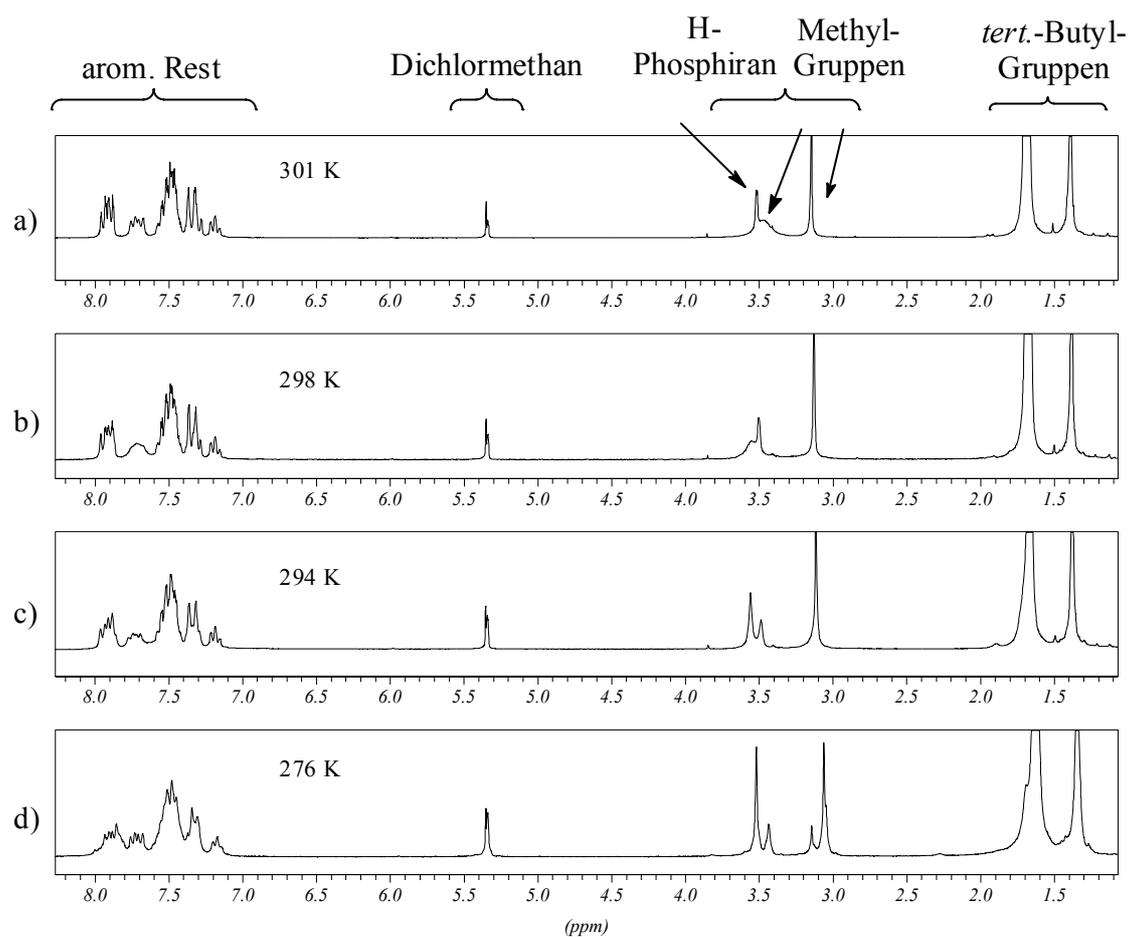


Abbildung 3: Temperaturabhängigkeit der Linienform von **19** (R = Me) im ¹H-NMR-Spektrum (250.13 MHz)

Ähnliche Beobachtungen wurden für **20** gemacht. Bei Raumtemperatur erscheinen die beiden Methylgruppen der Estergruppen im ^1H -NMR-Spektrum in Form von zwei stark überlagerten Resonanzen bei $\delta\text{H} = 0,9$ ppm, die eine Triplet-Feinstruktur ($^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz bzw. $6,8$ Hz) aufweisen (Abbildung 4a).

Für die Methylengruppen in **20** werden im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zwei verbreiterte Resonanzen unterschiedlicher Intensität gefunden. Beide Resonanzen weisen eine Multiplett-Feinstruktur auf. Innerhalb dieses Bereiches wird, wie auch schon für **19**, zusätzlich die Resonanz des Ringprotons des Phosphiranringes beobachtet ($\delta\text{H} = 3,5$ ppm). Unterhalb von 230 K ist die interne Rotation um die CC-Achse so weit eingeschränkt, dass auf der ^1H -NMR-Zeitskala für die Methylprotonen der Estergruppierung vier Resonanzen beobachtet werden, die alle die erwartete Triplet-Feinstruktur aufweisen (Abbildung 4d). Auch hier kann anhand der Integralintensitäten das ^{31}P -NMR-spektroskopisch ermittelte Isomerenverhältnis ($55:45$) bestätigt werden.

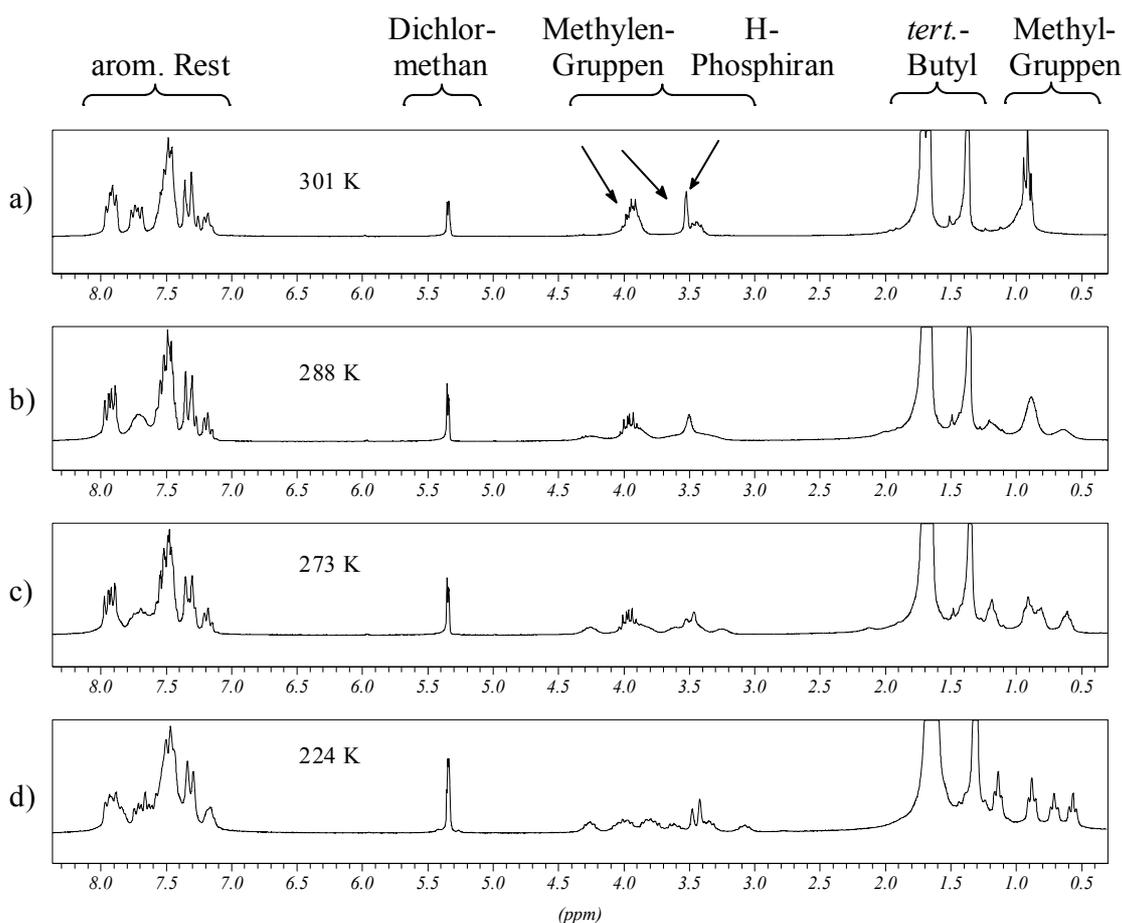


Abbildung 4: Temperaturabhängigkeit der Linienform von **20** ($\text{R} = \text{Et}$) im ^1H -NMR-Spektrum (250.13 MHz)

Analog zu den Methylgruppen kann für **20** unterhalb von 281 K auch die Aufspaltung der Resonanz des Phosphiranringprotons in zwei Singulets unterschiedlicher Intensität beobachtet werden. Beide Signale zeigen, wie auch in **19**, keine $^{31}\text{P}^1\text{H}$ -Kopplungsfeinstruktur.

Die Größe der geminalen $^2\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung ist stark vom Diederwinkel zwischen dem Wasserstoffatom und dem freien Elektronenpaar am Phosphor abhängig^[53]. Dabei durchläuft die Größe der $^2\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante für einen Diederwinkel von 180° ein Minimum. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit analogen Phosphiranringssystemen^[54] und mit der in der Röntgenstrukturanalyse beobachteten antiperiplanaren Stellung des Ringprotons zum freien Elektronenpaar des Phosphiran-Phosphoratoms.

Für die Methylenprotonen der Ethylestergruppen werden bei noch tieferen Temperaturen (224 K) sechs Signalgruppen unterschiedlicher Intensität, in Form von nicht aufgelösten Multipletts beobachtet (Abbildung 4d). Vier der Resonanzen resultieren aus der diastereotopen Aufspaltung der beiden Methylenprotonen der Estergruppierung in Nachbarschaft des Phosphirans (*cis-20* bzw. *trans-20*), die den AB-Teil eines ABM_3 Spinsystems ($\text{ABM} = ^1\text{H}$; $\text{AB} = \text{CH}_2$, $\text{M} = \text{CH}_3$) bilden. Die beiden intensitätsstärkeren Resonanzen dieser Sechsergruppe können den Methylenprotonen der an die Ylid-Einheit gebundenen Estergruppierung zugeordnet werden, die aufgrund ihres Abstands zum Chiralitätszentrum keine diastereotope Aufspaltung erfahren.

Die chemisch inäquivalenten Methylgruppen der *ortho-tert.*-Butylsubstituenten des Aromaten zeigen, wie auch in **19**, bei RT erwartungsgemäß zwei Resonanzen, die bei tiefen Temperaturen (273 K) nicht getrennt aufgelöst sind.

Der durch die ^1H - bzw. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Tiefemperaturspektroskopie geführte Nachweis einer intramolekularen *cis/trans*-Isomerie in **19** und **20** wird zusätzlich durch die Aufnahme des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Tiefemperaturspektrums von **20** bestätigt.

Während bei Raumtemperatur im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur eine, stark zu tiefem Feld verschobene, Resonanz für die beiden Carbonylkohlenstoffatome C30 und C33 beobachtet werden kann ($\delta\text{C} = 172,3$ ppm), spaltet dieses Signal bei 212 K in vier Signalgruppen auf, von denen drei eine Dublettfeinstruktur ($^2\text{J}_{\text{PC}}$) aufweisen (Abbildung 5)

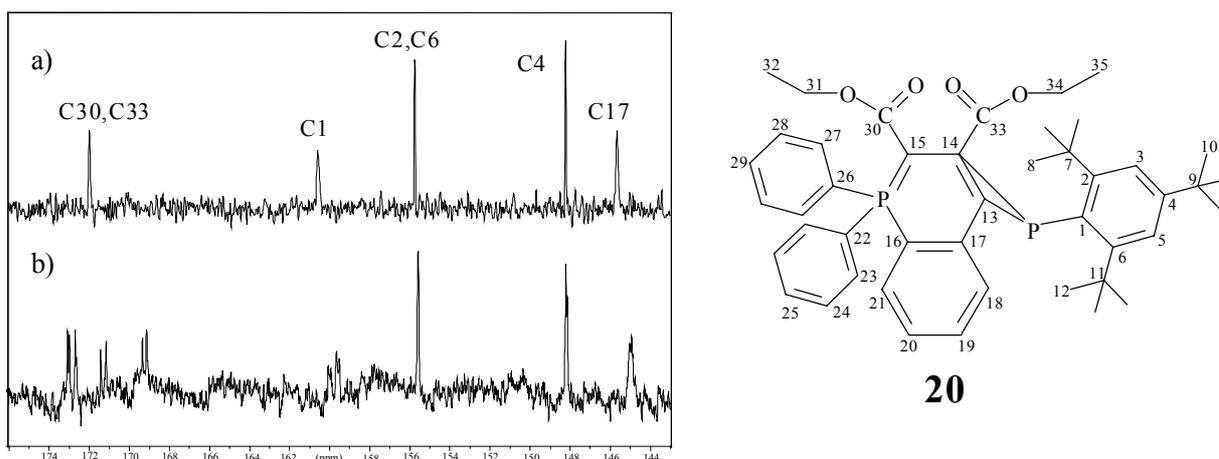


Abbildung 5: Temperaturabhängigkeit des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **20** im Bereich von $\delta\text{C} = 176 - 143$ ppm (oben 301 K, unten 212 K) (62,90 MHz)

Ebenso wird bei tiefen Temperaturen für die Methylenkohlenstoffatome C31 und C34 der Estergruppierung die erwartete Aufspaltung in vier Resonanzen beobachtet (Abbildung 6b).

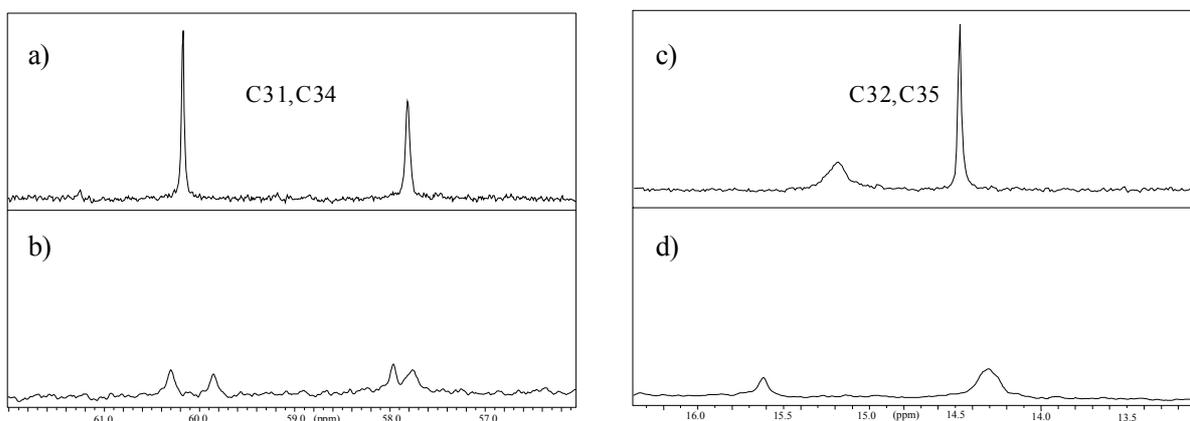


Abbildung 6: Temperaturabhängigkeit des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **20** (oben 301 K, unten 212 K) (62,90 MHz)

Für die Methylenkohlenstoffatome der beiden Estergruppen (C32, C35) werden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zwei Resonanzen beobachtet ($\delta\text{C} = 14,5$ bzw. $15,2$ ppm). Obwohl die zu tieferem Feld verschobene Resonanz bei Raumtemperatur verbreitert ist, konnte die erwartete Aufspaltung der Methylresonanzen der Ethylestergruppe bei niedriger Temperatur (Abbildung 6d) nicht beobachtet werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **20** in CD_2Cl_2 unterhalb von 212 K konnten keine aussagekräftigen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei noch tieferen Temperaturen erhalten werden.

Verbindung **21** zeigt im betrachteten Bereich (303 - 220 K) keine Temperaturabhängigkeit der Linienform. Dies gilt sowohl für die ^1H -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - als auch für das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

2.6.2 Röntgenstrukturanalyse von **20**

Um die aus den spektroskopischen Daten abgeleiteten Aussagen zu untermauern, wurde von **20** eine Röntgenstrukturanalyse durch Prof. Dr. P. B. Hitchcock angefertigt. Dabei gibt diese Studie nicht nur Aufschluss über die Molekülgeometrie, sondern zeigt in anschaulicher Weise den beträchtlichen Delokalisierungsgrad zwischen dem ylidischen Kohlenstoffatom und der daran gebundenen Carbonyl-Einheit, die sich in der NMR-Spektroskopie durch die zu beobachtende eingeschränkte Rotation um diese Bindung geäußert hatte.

Durch Umkristallisation von **20** aus Methanol wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $20 \times 2\text{CH}_3\text{OH}$ erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und enthält 4 Moleküle in der Elementarzelle. Die kristallographischen Daten, sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5, Tabelle 6 und Tabelle 50 zusammengefasst.

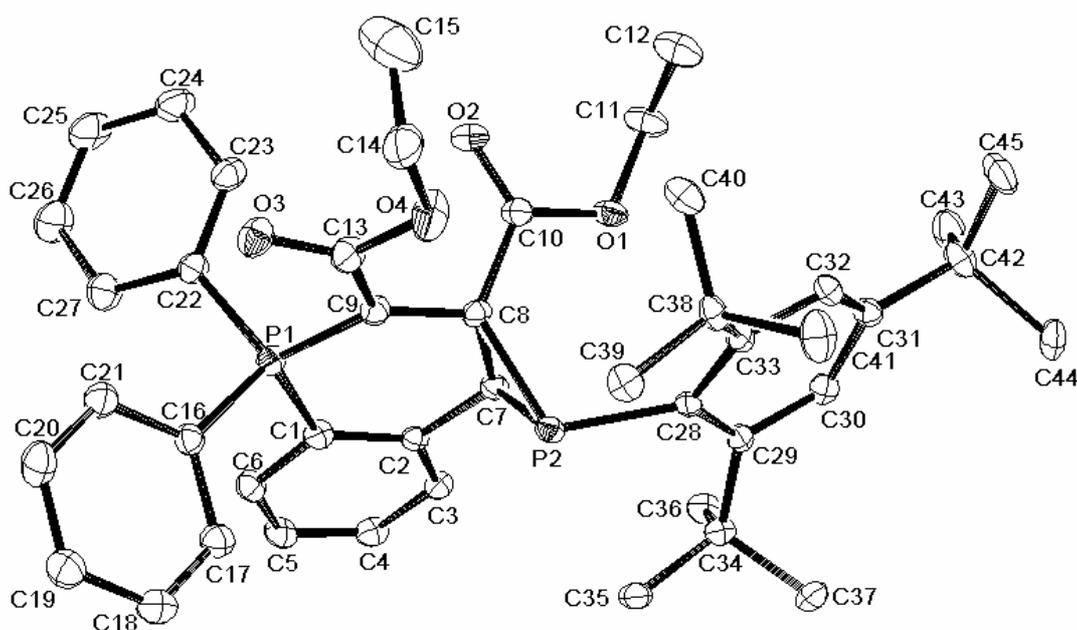


Abbildung 7: Molekülstruktur von **20** (H-Atome und MeOH nicht abgebildet)

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **20**

P(1)-C(1)	1,799(5)	C(7)-C(8)	1,517(6)
P(1)-C(9)	1,720(5)	C(8)-C(10)	1,510(7)
P(1)-C(16)	1,806(5)	C(10)-O(1)	1,340(6)
P(1)-C(22)	1,822(5)	C(10)-O(2)	1,202(6)
P(2)-C(7)	1,875(4)	C(8)-C(9)	1,488(6)
P(2)-C(8)	1,900(5)	C(9)-C(13)	1,400(7)
P(2)-C(28)	1,878(4)	C(13)-O(3)	1,246(6)
C(1)-C(2)	1,387(6)	C(13)-O(4)	1,362(6)
C(2)-C(7)	1,505(6)		

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **20**

C(1)-P(1)-C(9)	106,0(2)	C(2)-C(7)-C(8)	123,4(4)
C(9)-P(1)-C(16)	114,9(2)	C(1)-C(2)-C(7)	123,2(4)
C(9)-P(1)-C(22)	113,8(2)	P(1)-C(1)-C(2)	122,8(4)
P(1)-C(9)-C(13)	111,0(4)	C(7)-P(2)-C(8)	47,4(2)
C(8)-C(9)-C(13)	124,6(4)	P(2)-C(8)-C(7)	65,5(2)
C(9)-C(13)-O(3)	124,4(5)	P(2)-C(7)-C(8)	67,1(1)
C(9)-C(13)-O(4)	115,7(5)	C(7)-P(2)-C(28)	104,9(2)
P(1)-C(9)-C(8)	123,8(3)	C(8)-P(2)-C(28)	109,6(2)
C(7)-C(8)-C(9)	118,2(4)		

Die P(1)-C(9)-C(13)-O(3) Gruppe zeigt in **20** eine *cis*-Konfiguration und weicht mit einem Torsionswinkel von $-4,7^\circ$ nur geringfügig von der für eine vollständige Delokalisation erwarteten planaren Anordnung ab. Das Ylid-Kohlenstoffatom C(9) besitzt eine fast trigonal planare Geometrie mit einer C(9)-C(13)-Bindungslänge (1,400(7) Å), die im Vergleich zu einer C-C-Einfachbindung verkürzt ist. Die aus den spektroskopischen Daten abgeleitete Aussage der Delokalisierung mit der formal negativen Ladung am O(3)-Atom durch den -I-Effekt der Carbonylgruppe zeigt sich in der mit 1,246(6) Å, im Vergleich zur weiter entfernten zweiten Carbonylgruppe (C(10)-O(2) 1,202(6) Å), leicht aufgeweiteten C(13)-O(3)-Bindung.

Die von einigen Autoren^[55] angenommene Stabilisierung des *cis*-Konformers durch P \cdots O-Wechselwirkungen kann aufgrund des P(1)-O(3) Abstandes von 2,784 Å im Festkörper nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Die Bindungslänge der ylidischen P(1)-C(9)-Bindung in **20** ist mit 1,720(5) Å gut zu vergleichen mit den für analoge Verbindungen beobachteten P^V=C-Bindungslängen^[56]. So wurde für das Ph₃P=C(CO₂Me)(CH₂CO₂*tert.*-Bu) eine P^V=C-Bindungslänge von

1,715(5) Å berichtet. Der Abstand der beiden Atome P(1) und C(9) liegt damit zwischen dem einer P-C-Einfach- und einer P=C-Doppelbindung. Das Phosphoratom P(1) besitzt in **20** eine leicht verzerrte tetraedrische Struktur. Dabei ist der P(1)-C(1)-Bindungsabstand des am Phosphinin-Sechsring partizipierenden Phenylringes mit dem P-C-Bindungsabstand zu den „freien“ Phenylringen vergleichbar.

Der zentrale phosphorhaltige Sechsring kann aufgrund von nur geringen Abweichungen der Atome aus der Ebene als annähernd planar beschrieben werden. Der -I-Effekt der an das Phosphiran gebundenen Estergruppe und ihr Beitrag zur Resonanzstabilisierung des Ylides spiegelt sich in dem ebenfalls verkürzten Bindungsabstand der C(9)-C(8)-Bindung innerhalb des Sechsringes wider (1,448(6) Å).

Das an den Sechsring ankondensierte Phosphiran bildet einen Winkel von 68,0° mit der vom Sechsring aufgespannten Ebene. Dabei veranschaulicht der kleine C(7)-P(2)-C(8)-Winkel von nur 47,4(2)° innerhalb der Phosphiran-Einheit die hohe Ringspannung des Systems. Der im Festkörper beobachtete pyramidale Charakter von P(2) spricht für eine hohe Inversionsbarriere. Die internen PC-Bindungsabstände sind aufgeweitet, wie es für Dreiringsysteme zu erwarten ist, und liegen mit 1,900(5) und 1,875(4) Å im Bereich vergleichbarer Systeme. So wurden für $\overline{\text{PhPC}(\text{SiMe}_3)_2\text{CPh}_2}$ interne PC-Bindungslängen von 1,87 bzw. 1,89 Å ermittelt^[57]. Die dort gefundene Länge der ringinternen C-C-Bindung von 1,56 Å ist nur geringfügig länger als der in **20** beobachtete Abstand der entsprechenden Atome C(7) und C(8) (1,517 (6) Å) voneinander.

Wie aus der Abbildung 7 zu ersehen ist, erfolgt die eingangs postulierte Addition des intermediär gebildeten Carbens an die *E*-substituierte Doppelbindung stereoselektiv. Die Phenylgruppe der Triphenylphosphan-Einheit (C(1)-C(6)) steht antiperiplanar zu der sperrigen 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenylgruppe.

Die Methylgruppen der C(42) *tert.*-Butylgruppe zeigen eine Fehlordnung über zwei Positionen (0,56:0,44). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in Abbildung 7 nur eine der beiden beobachtbaren Anordnungen graphisch dargestellt.

3. Synthese chiraler zweizähliger sulfonierter Phosphanliganden mit Dibenzophospholy substituenten

Der zweite Teil der vorgelegten Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese chiraler hydrophiler Phosphane für die Zweiphasenkatalyse (Wasser/organisches Lösungsmittel); ein Projekt, das durch die DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) finanzielle Förderung erfuhr.

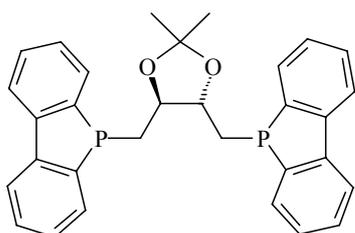
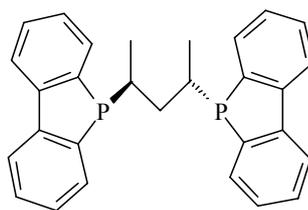
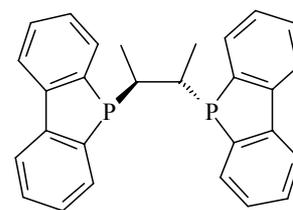
Die Synthese wasserlöslicher Phosphanliganden zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexen für die Zweiphasenkatalyse erfolgt nach wie vor meist durch direkte Sulfonierung der Arylphosphangrundgerüste. Die Bildung von Derivaten mit unterschiedlichem Sulfonierungsgrad und die Bildung von Phosphanoxiden sind der große Nachteil dieser scheinbar einfachen Methode. Hierbei kann die Oxidation des dreiwertigen Phosphors in einigen Fällen durch Zusatz von Borsäure, wie von Herrmann *et al.*^[58] beschrieben unterdrückt werden, verursacht aber nach wie vor ein schwerwiegendes Trennproblem. Zudem kann es bei der direkten Arylsulfonierung chiraler zweizähliger Phosphanliganden durch uneinheitliche Sulfonierung der Substituenten zu der Bildung neuer Stereozentren an den Phosphoratomen kommen^[59]. Die säulenchromatographische Trennung dieser Diastereomere gemische gelang bisher aber nur an wenigen ausgewählten Beispielen im kleinen Maßstab.

Die „indirekte“ Sulfonierung liefert dagegen einen systematischen Ansatz zur Darstellung sekundärer und primärer Phosphane^[60]. Durch nukleophile Phosphinierung von sulfonierten Fluoraromaten mit PH_3 , primären und sekundären Phosphanen konnten Arylphosphane mit Sulfonsäuregruppen in 2- oder 4-Position, oder auch 2-, 4-disulfonierte Derivate, zugänglich gemacht werden^[61]. Weitere Beispiele für das Konzept der indirekten Sulfonierung ist die Addition von Phosphanen an sulfonierte konjugierte Olefine^[62], sowie die Reaktion von Metallphosphiden mit Sulfonylen^[63].

Vor kurzem konnte ebenfalls gezeigt werden, dass sulfonierte Arylphosphane durch Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion zwischen sulfonierten Aryliodiden und primären sowie sekundären Phosphanen darzustellen sind^[64].

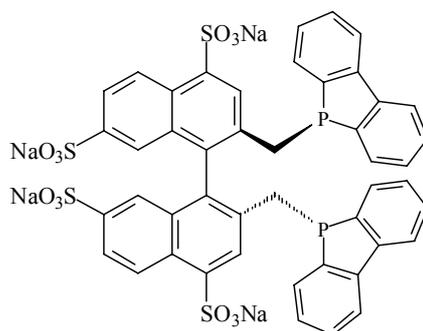
Alkalimetallderivate des unsulfonierten Dibenzophosphols wurden in der Vergangenheit zur Synthese zweizähliger Liganden mit verschiedenen chiralen Rückgraten eingesetzt. Die so erhaltenen Liganden (**L17** - **L19**) zeigen durch ihre Dibenzophosphol-Einheit eine hohe konformative Stabilität^[65], sowie die P-Basizität einer Phospholeinheit^[66].

Erfolgreich eingesetzt wurden diese Liganden in Form ihrer Übergangsmetallkomplexe in der katalytischen Hydrocarboalkoxylierung^[67], Hydroformylierung^[68] und der Hydrierung^[69] prochiraler Derivate.

**L17****L18****L19**

DIOP-analoge Liganden wie **L17** wurden unter anderem an Polymeren immobilisiert und unter den Bedingungen der Zweiphasenkatalyse mit Erfolg in der asymmetrischen Hydroformylierung von Vinylacetat eingesetzt^[70].

Trotzdem ist in der Literatur bisher nur ein einziges zweizähliges chirales sulfoniertes Derivat des Dibenzophosphols (**L20**)^[71] bekannt, das durch direkte Sulfonierung aus der Muttersubstanz erhalten und lediglich durch sein ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum charakterisiert wurde.

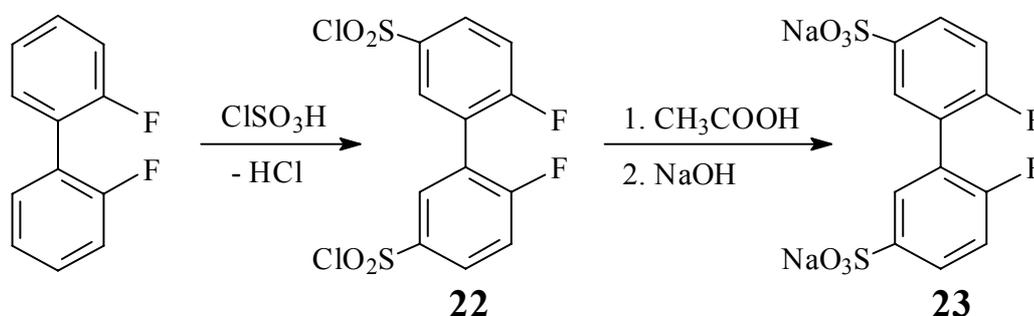
**L20**

Die Übertragung der Synthesen von **L17** - **L19** zum Aufbau wasserlöslicher dibenzophospholylysubstituierter Phosphanliganden, scheiterte bisher an der Verfügbarkeit der entsprechenden funktionalisierten Derivate des Dibenzophosphols.

Mit der erfolgreichen Synthese des Natriumsalzes des 5,5'-Disulfonatodibenzophosphols^[72] steht nun ein interessanter Synthesebaustein zur Darstellung chiraler Phosphanliganden mit definiertem Sulfonierungsgrad zur Verfügung.

3.1 Darstellung des 5,5'-Bis(natriumsulfonato)-2,2'-difluoro-1,1'-biphenyls (**23**)

Die Reaktion von 2,2'-Difluor-1,1'-biphenyl mit Chlorsulfonsäure und anschließende Hydrolyse des Bis(chlorsulfonyl)-Derivates **22** gefolgt von der Neutralisation mit Natriumhydroxid lieferte 5,5'-Disulfonato-2,2'-difluoro-1,1'-biphenyl (**23**)^[73].

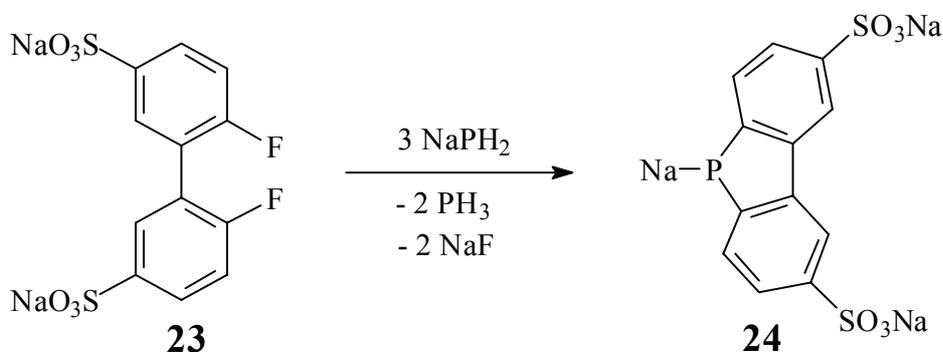


Schema 17: Darstellung des 5,5'-Bis(natriumsulfonato)-2,2'-difluoro-1,1'-biphenyls

Die selektive Bildung der Produkte mit den SO_3Na - bzw. SO_2Cl -Gruppen in 5,5'-Position wurde NMR-spektroskopisch und durch Röntgenstrukturanalysen von Folgeprodukten belegt^[73]. Vor der weiteren Umsetzung wurde das 5,5'-Bis(natriumsulfonato)-2,2'-difluoro-1,1'-biphenyl (**23**) drei Tage bei 150°C im Vakuum getrocknet, um anhaftendes Kristallwasser zu entfernen. Diese Trocknung erwies sich als überaus wichtig für den weiteren Verlauf der Synthese, da hierdurch sowohl ein vollständiger Umsatz erreicht als auch die Bildung von Phosphanoxiden und Phosphinsäuren in der nachfolgenden Umsetzung unterdrückt werden konnte. So berichteten schon Campbell und Stevens das sekundäre aromatische Phosphane durch H_2O im basischen Medium unter Wasserstoffentwicklung über die Phosphanoxide zu den entsprechenden Phosphinsäuren oxidiert werden können^[74].

3.2 Darstellung des 5,5'-Bis(natriumsulfonato)-dibenzophosphol-Anions (24)

Die Umsetzung des 5,5'-Bis(natriumsulfonato)-2,2'-difluoro-1,1'-biphenyls mit NaPH_2 führte in einer quantitativen Reaktion zum Natrium Salz des Dibenzophosphol-Derivates (24)^[75].

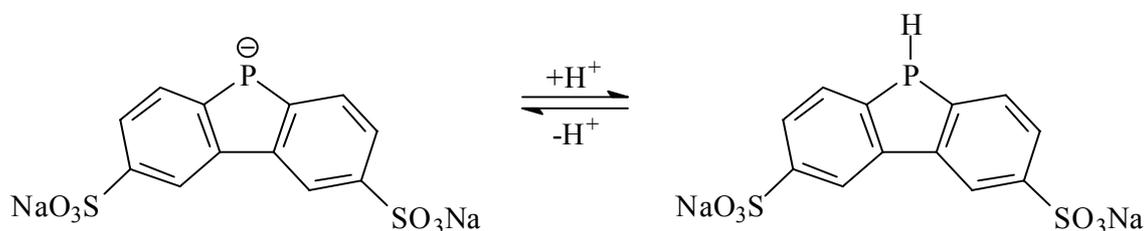


Schema 18: Darstellung des 5,5'-Bis(natriumsulfonato)-dibenzophosphol-Anions

NaPH_2 kann in einfacher Weise durch das Einleiten von PH_3 in eine Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak dargestellt werden^[76]. Der nach dem Abdampfen des Ammoniaks zurückbehaltene zitronengelbe Rückstand wurde in DMF aufgenommen und mit **23** unter Bildung von **24** zur Reaktion gebracht.

Die Reaktionskontrolle erfolgte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch und belegte den vollständigen Umsatz von **23**. Dabei wurde **24** zum ersten Mal quantitativ ohne Bildung von Nebenprodukten erhalten.

Das ^{31}P -NMR Spektrum ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$) dieser Umsetzung zeigt nur eine breite Resonanz des Produktes bei $\delta\text{P} = 13,1$ ppm. Die beobachtete Resonanz weist keine $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung auf und entspricht damit dem in wässriger Lösung vorkommenden Protonierungsgleichgewicht zwischen dem Phosphid und dem sekundären Phosphan.



Schema 19: 5,5'-Bis(natriumsulfonato)-dibenzophosphol-Anion in wässriger Lösung

Durch Ansäuern mit wässriger HCl konnte das Gleichgewicht vollständig auf die Seite des sekundären Phosphans verschoben werden. Dieses zeigt bei einer chemischen Verschiebung von $\delta\text{P} = -65,9$ ppm eine für sekundäre Phosphane charakteristische

Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PH}} = 213$ Hz, neben einem Triplet bei $-67,2$ ppm ($^1J_{\text{PD}} = 33$ Hz), das dem durch H-,D-Austausch gebildeten D-Isotopomeren entspricht. Das Verhältnis der Kopplungskonstanten $^1J_{\text{PH}}/^1J_{\text{PD}} = 6,5$ entspricht erwartungsgemäß dem Quotienten der gyromagnetischen Verhältnisse $\gamma(^1\text{H})/\gamma(^2\text{H})$ ^[77].

Ähnliche Verschiebungen und Kopplungskonstanten wurden schon für das 2,5-Diphenyl- ($\delta\text{P} = -54,2$ ppm, $^1J_{\text{PH}} = 232$ Hz)^[78] und das 2,3,4,5-Tetraphenylphosphol ($\delta\text{P} = -40,9$ ppm, $^1J_{\text{PH}} = 218$ Hz)^[78] berichtet. Die entsprechenden Anionen dieser beiden Phosphole zeigen einen ungewöhnlich starken Tieffeldshift ($\delta\text{P} = 78,7$ bzw. $97,0$ ppm). Diese starke Abschirmung wurde von Quin *et al.* mit der Delokalisierung der negativen Ladung korreliert.

Die beobachteten δP -Werte zeigen anschaulich, dass **24** im wässrigen System in einem Protonierungsgleichgewicht steht und damit eine wesentlich stärkere Säure als das Diphenylphosphan darstellt, welches in wässrigen Systemen praktisch nicht deprotoniert werden kann (extrapolierter pK_a -Wert_[Diphenylphosphan] $\approx 21,7$)^[79].

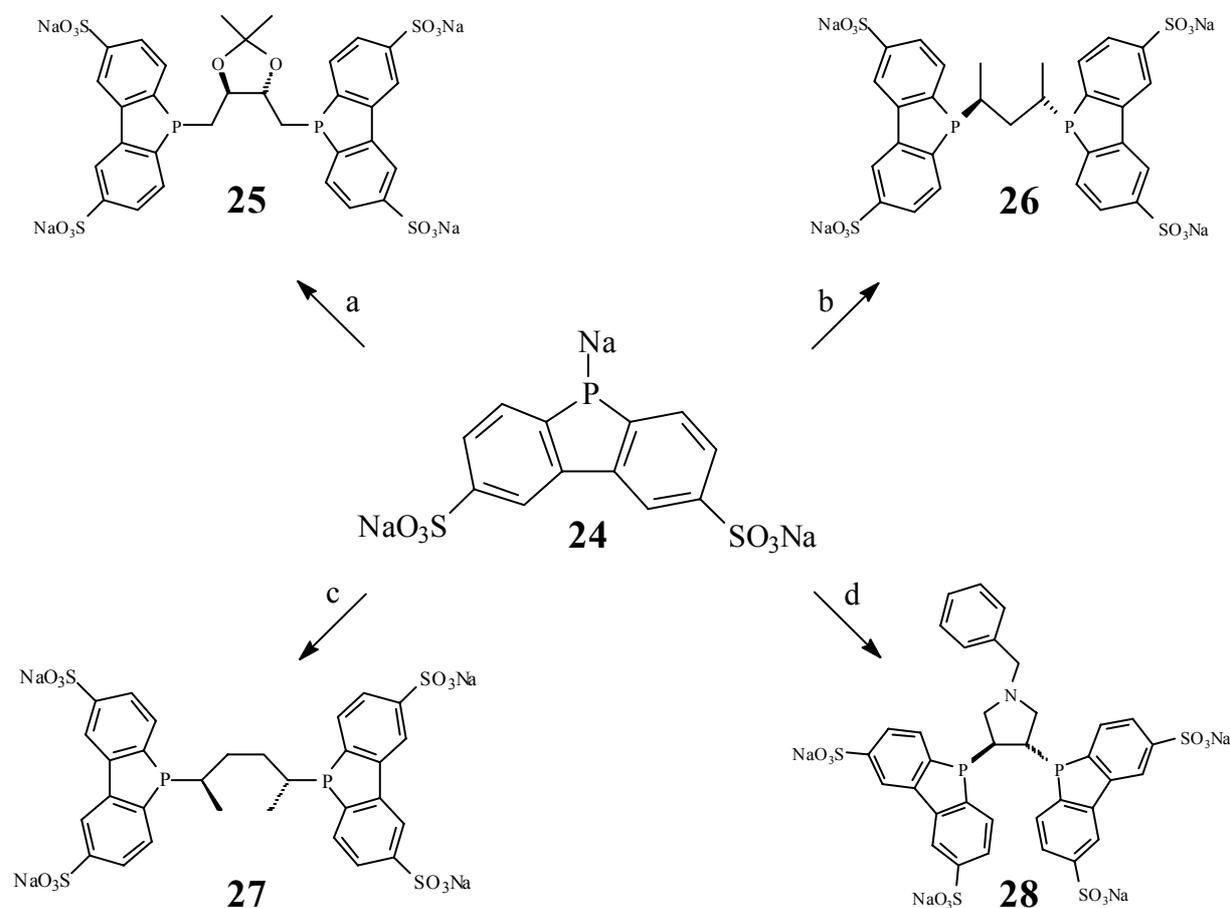
3.3 Darstellung der sulfonierten Bis(dibenzophosphol)-Derivate 25 - 28

Auf die herausragende Bedeutung zweizähliger chiraler Phosphane in der asymmetrischen Katalyse wurde bereits in der Einleitung hingewiesen. Aus diesem Grund sollte das sulfonierte Dibenzophosphol (**24**) zum Aufbau analoger C-chiraler Chelatliganden genutzt werden.

Durch die Variation des chiralen Skeletts dieser Chelatliganden lassen sich sowohl der Bisswinkel als auch die Donoreigenschaften in gezielter Weise abwandeln. Zudem entfällt durch die Einführung kommerziell erhältlicher oder einfach zugänglicher chiraler Bausteine die aufwendige Diastereomerentrennung.

Die Variation des Skeletts sollte durch Umsetzung von **24** mit ausgesuchten Aryl- bzw. Alkylditosylaten unterschiedlicher Kettenlänge im Sinne einer nukleophilen Substitution erreicht werden. Die Übergangsmetallkomplexe dieser Liganden können später verschieden große Chelatringsysteme mit mehr oder weniger flexiblem aliphatischen oder aromatischen Gerüst ausbilden.

Dazu wurde eine Suspension von **24** in DMF zusammen mit dem jeweiligen enantiomerenreinen Elektrophil (a - d) umgesetzt (Schema 20).



- a) (2*R*,3*R*)-1,4-Di-*O*-*p*-toluolsulfonyl-2,3-*O*-isopropyliden-*D*-threitol b) (2*R*,4*R*)-2,4-Pentandiol-di-*p*-toluolsulfonat
 c) (2*S*,5*S*)-2,5-Hexandiol-di-*p*-toluolsulfonat d) (3*S*,4*S*)-3,4-Dimesityl-1-benzylpyrrolidin

Schema 20: 5,5'-Bis(natriumsulfonato)-dibenzophosphol als Synthone zur Darstellung neuer chiraler Phosphane

Die Nukleophilie und Basizität von Phosphidanionen werden nach Issleib *et al.* durch elektronenziehende Substituenten an den P-Atomen oder Resten mit -M bzw. -I-Effekt an den Substituenten erniedrigt^[79]. Trotzdem ist die Nukleophilie von **24** groß genug, um mit den verschiedenen Substraten, die einen ausgeprägten elektrophilen Charakter besitzen, im gewünschten Sinn zu reagieren. Die ³¹P{¹H}-spektroskopische Verfolgung der Reaktionen belegte den quantitativen Umsatz von **24** innerhalb von 2 bis 3 Tagen bei 80°C. Die Reinigung erfolgte durch fraktionierte Fällung aus Wasser/*iso*-Propanol. Hierbei wurden die Verbindungen **25** - **28** analysenrein in Form farbloser Feststoffe erhalten.

Erwartungsgemäß verlaufen beide Substitutionsschritte unter Inversion der Konfiguration der stereogenen C-Atome. Folglich bilden sich im Falle von **26** - **28** enantiomerenreine Chelatliganden mit umgekehrter absoluter Konfiguration, bezogen auf das eingesetzte Elektrophil, während im Falle des (2*R*,3*R*)-(+)-1,4-Di-O-*p*-toluolsulfonyl-2,3-O-isopropyliden-*D*-threitol die Substitution an einem nicht stereogenen C-Atom stattfindet und somit die absolute Konfiguration erhalten bleibt.

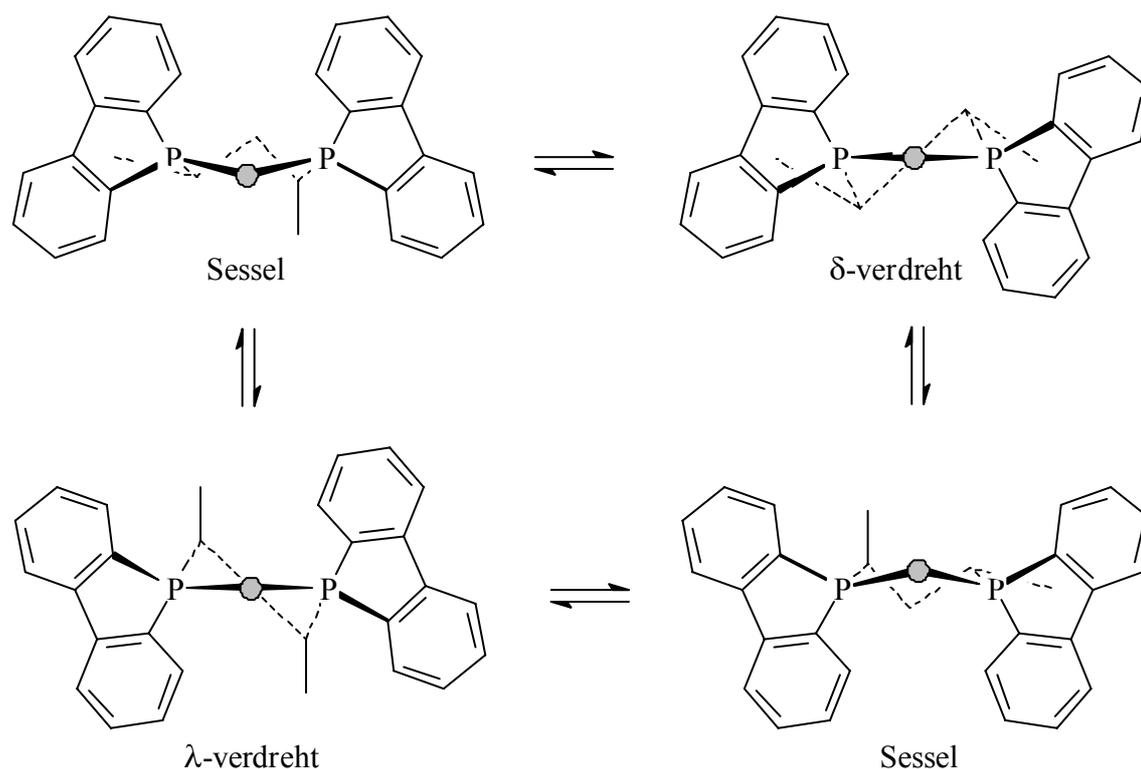
Die dargestellten Phosphane **25** - **27** weisen ein relativ flexibles chirales Gerüst auf, der bevorzugte Bisswinkel liegt somit in einem größeren Bereich als bei dem Phosphan **28**, das mehr zweizähligen Phosphanen mit starrem aromatischem Gerüst, wie beispielsweise dem DuPHOS (**L28**), gleicht. Rhodium-Komplexe von Chelatliganden mit großem Bisswinkel zeigen bei der Hydroformylierung terminaler Olefine eine größere Aktivität, verbunden mit einer höheren *n/i*-Selektivität, als Chelatliganden mit kleinem Bisswinkel^[80,81]. Letztere zeichnen sich dagegen in der Regel durch höhere Enantioselektivität bei der asymmetrischen Hydrierung aus.

Das Phosphan **25** besitzt analog dem bekannten DIOP-Liganden einen Dioxolan-Ring der jedoch, wie Kraftfeldrechnungen an Rhodium-DIOP-Komplexen ergaben^[82], die Flexibilität kaum beeinträchtigt. Der bevorzugte Bisswinkel liegt diesen Berechnungen zufolge in einem relativ großen Bereich zwischen 95 und 123°^[83]. Das dynamische Verhalten dieser siebengliedrigen cyclischen Übergangsmetallkomplexe wurde auf Basis theoretischer Berechnungen und NMR-Studien gerade in letzter Zeit erneut diskutiert^[84].

Die Vermittlung der Chiralität auf die Koordinationssphäre des katalytisch aktiven Metallkomplexes erfolgt bei Liganden diesen Typs (**25** - **27**) nicht nur über die Umgebung der Phosphoratome, sondern wird auch von der Ausbildung der stabilsten Chelatringkonformation beeinflusst^[85,86]. Diese wird im Wesentlichen von der Stereochemie des Rückgrates bestimmt.

Wie bei den analogen Bis(diphenylphosphan)-Derivaten kann der sechsgliedrige Chelatring von enantiomerenreinem **26** vier verschiedene Konformationen annehmen^[87].

In Schema 21 sind die zwei identischen Sessel und die δ - und λ -verdrehte Konformation dargestellt.



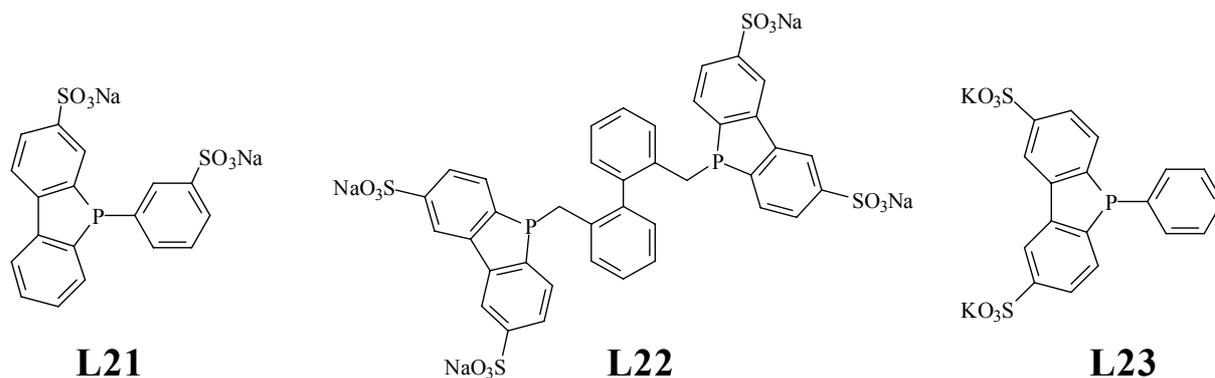
Schema 21: Mögliche Chelat-Konformationen im Metallkomplex von L18

Die Methylgruppen stehen dabei entweder äquatorial-axial (Sessel) oder beide axial bzw. beide äquatorial. Nur in der δ - und λ -verdrehten Konformation ist die Möglichkeit einer chiralen Anordnung der Dibenzophosphol-Gruppen gegeben, die für den Erfolg der chiralen Induktion von Nöten ist. In Analogie zu den Bis(diphenylphosphino)-Chelaten sollte die λ -verdrehte Konformation die energetisch höher liegende der beiden chiralen Konformer sein.

3.4 Charakterisierung der Phosphane 25 - 28

Die Verbindungen **25** - **28** zeigen, wie erwartet, jeweils ein Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, das dem diastereomerenreinen Phosphan zugeordnet wird. Die beobachteten Resonanzen liegen im Bereich zwischen $\delta_{\text{P}} = 3,1$ bis $-19,7$ ppm, womit sich ihre chemische Verschiebung nur wenig von jenen bisher bekannter unsulfonierter Bis(dibenzophospholyl)-Derivate unterscheidet (δ_{P} : **L17**: $-20,8$ ppm, **25**: $-19,7$ ppm; **L18**: $1,1$ ppm, **26**: $3,1$ ppm).

Wie schon in früheren Arbeiten gezeigt werden konnte, führt die Einführung einer Sulfonsäuregruppe in *meta*- oder *para*-Position der Substituenten aromatischer Phosphate nicht zu einer signifikanten Änderung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Verschiebung. Eine Ausnahme bildet das durch Direktsulfonierung aus dem Phenyldibenzophosphol^[88] erhaltene **L21**, für das eine überraschend große Verschiebung zu tiefem Feld ($\delta\text{P} = 17,4$ ppm) berichtet wurde^[58].



Strukturell unterscheiden sich die zweizähligen Phosphate **25** bis **28** lediglich in Bezug auf das verbrückende chirale Element. Entsprechend finden sich in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - bzw. ^1H -NMR-Spektren die charakteristischen Signale der ihnen gemeinsamen Molekülbestandteile wieder.

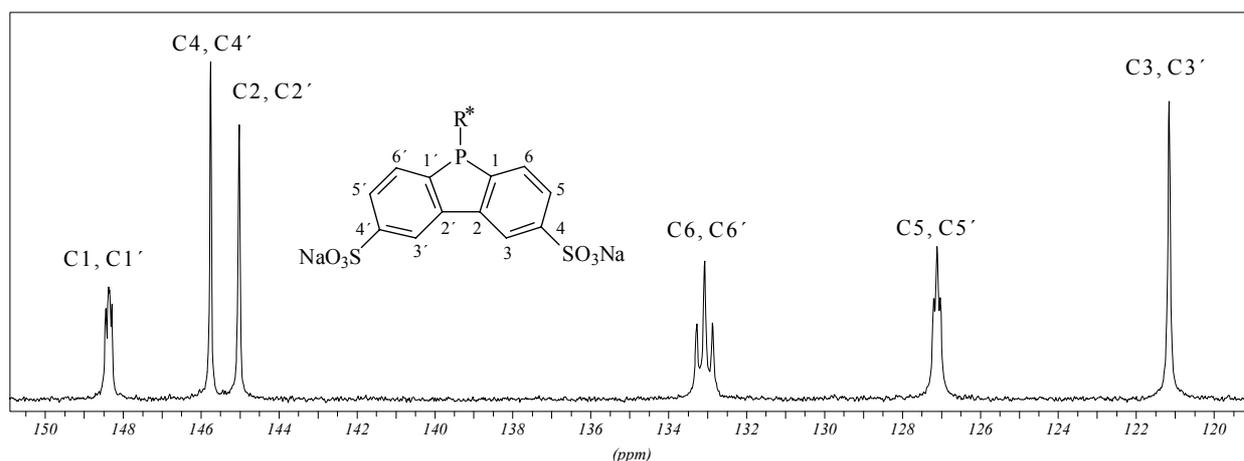
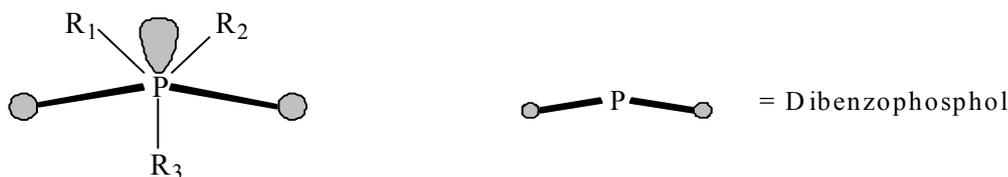


Abbildung 8: Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **25** (100,6 MHz), R^* = chiraler Rest

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des sulfonierten Dibenzophosphols zeigt erwartungsgemäß sechs Signalgruppen. Einige der Resonanzen sind aufgrund von $^{31}\text{P}^{13}\text{C}$ -Spin-Spin-Wechselwirkungen in Dubletts aufgespalten. Die Analyse des ^{13}C -NMR-DEPT-Spektrums ordnet die drei zu tiefem Feld verschobenen Signalgruppen den quarternären Kohlenstoffatomen zu. In diesem Bereich findet eine teilweise Überlappung der Signale

der dort beobachteten Kohlenstoffatomresonanzen statt. Im Vergleich dazu sind die Signalgruppen der zu höherem Feld verschobenen Kohlenstoffatome C3, C3'; C5, C5' und C6, C6' in allen Fällen wohl separiert.

Die Chiralität des verbrückenden Skeletts führt zur chemischen Inäquivalenz der Ringkohlenstoffatome. Der Einfluss der unterschiedlichen Umgebung äußert sich an den dem Chiralitätszentrum benachbarten Kohlenstoffatomen C1, C1'; C5, C5' und C6, C6' des Dibenzophospholringes für die, mit einer Ausnahme (**26**: C5 bzw. C5'), in allen Fällen eine diastereotopie Aufspaltung beobachtet wird.



Schema 22: Sterische Umgebung des Dibenzophosphols ($R_1 \neq R_2 \neq R_3$), Blick auf die PC-Bindungsachse

Im Gegensatz hierzu erwiesen sich die der chiralen Brücke abgewandten diastereotopen Kohlenstoffatome C2, C2'; C3, C3' und C4, C4' wiederum mit einer Ausnahme (**27**: C2 bzw. C2') als isochron.

Die Zuordnung der Kohlenstoffatome C3, C3'; C5, C5' und C6, C6' erfolgte analog zu den bekannten Verbindungen **L22**^[75] und **L23**^[73]. Die Zuordnung der quaternären Kohlenstoffatomresonanzen wurde zusätzlich durch die Aufnahme von H,C-gs-HMBC-NMR-Spektren abgesichert.

Im Rahmen der Messgenauigkeit ist die chemische Verschiebung (δC) der SO₃-substituierten Kohlenstoffatome C4/C4' in allen der vier dargestellten Verbindungen identisch ($\delta C = 145,8 \pm 0,1$ ppm). Infolge des -I-Effektes der SO₃-Gruppierung sind die Resonanzen dieser Kohlenstoffatome im Vergleich zu den entsprechenden Resonanzen des Phenyldibenzophosphols^[88] um 17 ppm zu niedrigerem Feld verschoben. Analog dazu werden für die *ortho* zur SO₃-Gruppe stehenden Kohlenstoffatome C3/C3' und C5/C5' nach höherem Feld verschobene ¹³C{¹H}-Resonanzen beobachtet. Sowohl die Tieffeldverschiebung durch Einführung einer SO₃-Gruppe, als auch die daraus resultierende Hochfeldverschiebung der Resonanzen der *ortho*-ständigen Kohlenstoffatome im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum wurden auch schon für andere sulfonierte aromatische Systeme beschrieben^[61] und dienen als Beleg für die getroffene Zuordnung.

Die $^{31}\text{P}^{13}\text{C}$ -Kopplungsfeinstruktur des Dibenzophosphol-Gerüsts ist für die dargestellten Verbindungen **25** - **28** uneinheitlich und kann nur begrenzt als Beleg für die richtige Zuordnung genutzt werden. So zeigen die Kohlenstoffatome C1/C1'; C5/C5' und C6/C6' durchgängig eine $^{31}\text{P}^{13}\text{C}$ -Kopplungsfeinstruktur. Dabei variiert die Größe der $^1\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplung der C1/C1' Atome zwischen 5,2 und 14,2 Hz, während für die C6/C6'-Kohlenstoffatome $^2\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplungen von 7,1 bis 22,4 Hz beobachtet werden. Innerhalb der jeweiligen Verbindung sind die Größen der Kopplungskonstanten zwischen den diastereotopen Atomen C1 bzw. C1', C5 bzw. C5' und C6 bzw. C6' vergleichbar, wie es für ein starres phosphorhaltiges Ringsystem, bei dem die jeweiligen diastereotopen Kohlenstoffatome die gleiche relative Lage zum freien Elektronenpaar des Phosphors besitzen, zu erwarten ist.

Im Gegensatz zu den $^{31}\text{P}^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten der Atome C1/C1' und C6/C6', liegt die Größe der $^3\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplung der C5/C5' Kohlenstoffatome in einem engen Bereich von 7,2 bis 12,2 Hz und zeigt damit auch zwischen den dargestellten Verbindungen **25** - **28** vergleichbare Werte.

Im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums repräsentieren die diastereotopen Protonen des Dibenzophosphols jeweils den ABC-Teil eines ABCX-Spinsystems (ABC = ^1H , X = ^{31}P). Die Resonanzen der aromatischen Protonen erscheinen in drei getrennten Signalgruppen, die den Protonen der entsprechenden Kohlenstoffatome zugeordnet werden können. Aufgrund von Linienkoinzidenzen können keine näheren Ausführungen hierzu gemacht werden.

Während die Dibenzophosphol-Einheiten in den Verbindungen **25**, **26** und **27** jeweils über ein chirales aliphatisches Element verbunden sind, werden die beiden Einheiten in Verbindung **28** über ein N-Benzylpyrrolidin-Element verbrückt. Im aromatischen Bereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **28** werden für den Phenylring die erwarteten vier Resonanzen beobachtet. Durch das Stickstoffatom erfährt die benzyliche Methylengruppe eine starke Verschiebung hin zu tiefem Feld und erscheint bei $\delta\text{C} = 60,3$ ppm. Dieser Einfluss zeigt sich auch in der chemischen Verschiebung der Methylen- bzw. der Methinkohlenstoffatome des Pyrrolidinringes. Die Resonanz des Methinkohlenstoffatoms weist eine Dublett von Dublett-Feinstruktur auf ($\delta\text{C} = 41,9$ ppm $^1\text{J}_{\text{PC}} = 24,4$ Hz bzw. $^2\text{J}_{\text{PC}} = 8,1$ Hz), daneben erscheint die Resonanz des Methylenkohlenstoffatoms als Triplett ($\delta\text{C} = 58,4$ ppm, N = 12,1 Hz). Beide Kohlenstoffatome bilden den X-Teil eines

ABX-Spinsystems ($X = {}^{13}\text{C}$, $AB = {}^{31}\text{P}$). Die Signallage der ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der N-Benzylpyrrolidin-Einheit ist dabei gut mit jenen analoger 3,4-substituierter Pyrrolidinsysteme vergleichbar^[89].

Im ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der DIOP analogen Verbindung **25** findet sich für die chirale Brücke, wie durch DEPT-Experimente belegt werden konnte, nur eine Resonanz eines quarternären Kohlenstoffatoms. Diese erscheint bei $\delta\text{C} = 112,0$ ppm und kann dem zentralen Kohlenstoffatom der verbrückenden Isopropyliden-Schutzgruppe zugeordnet werden. Die beiden Kohlenstoffatome, der an das quarternäre Kohlenstoff gebundenen Methylgruppen, sind in Verbindung **25** homotop und erzeugen ein Singulett bei $\delta\text{C} = 28,7$ ppm. Die verbrückend wirkenden Methin- bzw. Methylenkohlenstoffatome der Isopropyliden-Schutzgruppe sind jeweils aufgrund der ${}^{31}\text{P}{}^{13}\text{C}$ -Kopplung in Dubletts aufgespalten und zeigen eine ${}^1\text{J}_{\text{PC}}$ -bzw. ${}^2\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante von 21,4 bzw. 7,6 Hz.

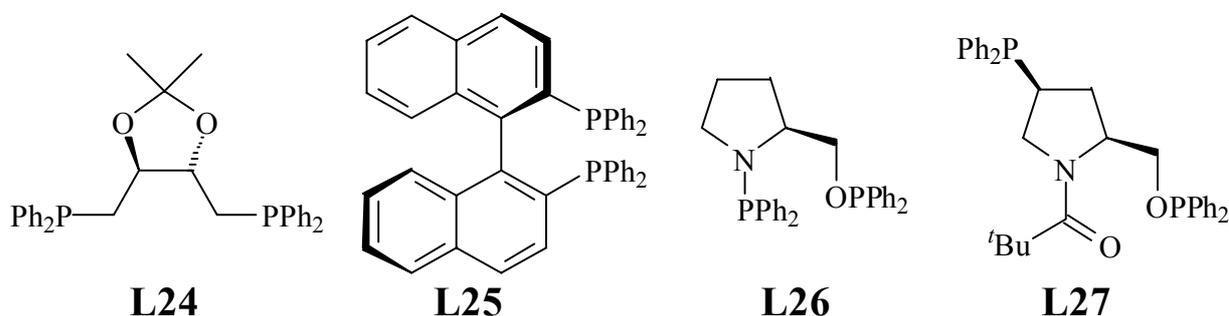
Die vom Pentan- bzw. Hexandiolditosylat abgeleiteten Phosphane **26** und **27** unterscheiden sich lediglich in der Kettenlänge der chiralen Alkylbrücke. Die homotopen Methylgruppen der beiden Verbindungen weisen im ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils eine Resonanz auf, die durch ${}^{31}\text{P}{}^{13}\text{C}$ -Kopplung in Dubletts aufgespalten wird. Im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Protonen dieser Methylgruppen als Dubletts von Dubletts mit einer größeren ${}^3\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung (ca. 15 Hz) und einer kleineren ${}^3\text{J}_{\text{HH}}$ -Kopplung (ca. 7 Hz). Die übrigen aliphatischen Protonen der Alkylkette erscheinen aufgrund von Signalüberlappungen in Form nicht aufgelöster Multipletts. Die Signallage der aliphatischen ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen ist gut mit denen analoger Verbindungen vergleichbar^[90] und konnte durch ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR-Experimente bestätigt werden.

Die ${}^1\text{H}$ -, ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten sowie eine vollständige Auflistung der getroffenen Zuordnungen findet sich in den Tabellen 22 - 25.

3.5 *Rh(I)-katalysierte Hydrierung des 2-Acetamidozimtsäuremethylesters*

Die Hydrierung olefinischer Doppelbindungen ist eine der wichtigsten asymmetrisch durchführbaren chemischen Transformationen. Aus diesem Grund werden chirale Arylphosphane typischerweise in der Rhodium-katalysierten enantioselektiven Hydrierung getestet. Insbesondere C_2 -symmetrische Phosphanliganden, wie DIOP (**L24**) und BINAP (**L25**) werden als Träger der stereochemischen Information genutzt. Aber auch C_1 -

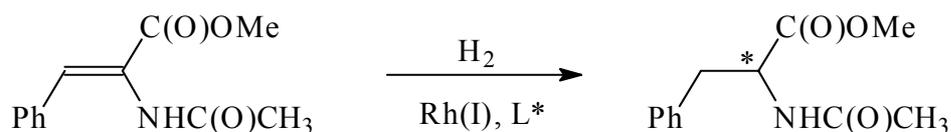
symmetrische Liganden wie **L26** und **L27** führten in der Vergangenheit zu guten Ergebnissen.



Trotz intensiver Bemühungen herrscht gerade in der asymmetrischen homogenen Zweiphasenkatalyse (Wasser/organisches Lösungsmittel) immer noch ein Mangel an chiralen wasserlöslichen Liganden, die ausreichend gute Induktionen liefern.

Obwohl 80% der katalytischen Prozesse heutzutage heterogen betrieben werden^[91], ist der kommerziell interessante Bereich der Feinchemikalien immer noch weitgehend auf homogen katalysierte Reaktionen angewiesen. Dabei ist für die industrielle Anwendung neben der erzielbaren Induktion aus Kostengründen vor allem die Wiedergewinnung bzw. Wiederverwendung des eingesetzten Katalysatormaterials von Bedeutung.

Als Testreaktion für die dargestellten sulfonierten Bis(dibenzophosphole) **25**, **26**, **27** und **28** wurde die Rhodium(I)-katalysierte Hydrierung des 2-Acetamidozimtsäuremethylesters (MAC) gewählt.



Schema 23: Rhodium(I)-katalysierte Hydrierung des 2-Acetamidozimtsäuremethylesters (MAC)

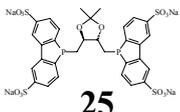
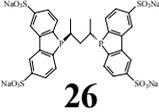
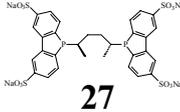
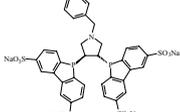
Aufgrund der oft beobachteten Empfindlichkeit der katalytisch aktiven Spezies werden üblicherweise Präkatalysatoren eingesetzt, aus denen unter den Reaktionsbedingungen *in situ* die aktive Spezies gebildet wird^[92].

Alle Hydrierexperimente erfolgten in einem Büchi-MiniClave drive bei Raumtemperatur unter einem Druck von 5 bar Wasserstoff im Zweiphasensystem (Wasser/Dichlormethan). Als Präkatalysator wurde das μ -Dichloro-di-(η^4 -2,5-norbornadien)dirhodium(I) in einem Rh-, Ligand-, Substratverhältnis 1:1:100 verwendet. Nach jeweils 24 h war die

Umsetzung vollständig und das hydrierte Produkt konnte durch Abtrennung der organischen Phase in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses erfolgte mittels chiraler HPLC, während die relative Konfiguration über das Vorzeichen des gemessenen Drehwertes einer Lösung des erhaltenen geschützten Phenylalanins ermittelt wurde.

Aufgrund der großen Bedeutung der Standfestigkeit des eingesetzten katalytischen Systems für den industriellen Einsatz wurde die wässrige Phase nach erfolgter Hydrierung wiederverwendet und der Reaktor erneut mit 2-Acetamidozimtsäuremethyl-ester in Dichlormethan beschickt. Bei jedem der fünf Durchgänge wurde innerhalb von 24 h ein vollständiger Umsatz erzielt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Versuchsergebnisse zur stereoselektiven Hydrierung von MAC (tabellarisch)

Ligand	Lösungsmittel	Durchgänge	Enantiomerenüberschuss (% ee)
 25	H ₂ O / CH ₂ Cl ₂	1. 2. 3. 4. 5.	73 (<i>R</i>) 64 57 40 30
 26	H ₂ O / CH ₂ Cl ₂	1. 2. 3. 4. 5.	14 (<i>R</i>) 15 24 29 30
 27	H ₂ O / CH ₂ Cl ₂	1. 2. 3. 4. 5.	36 (<i>R</i>) 30 33 36 35
 28	H ₂ O / CH ₂ Cl ₂	1. 2. 3. 4. 5.	0 0 0 0 0

Zur besseren Anschaulichkeit sind die erhaltenen Daten in Abbildung 9 graphisch dargestellt.

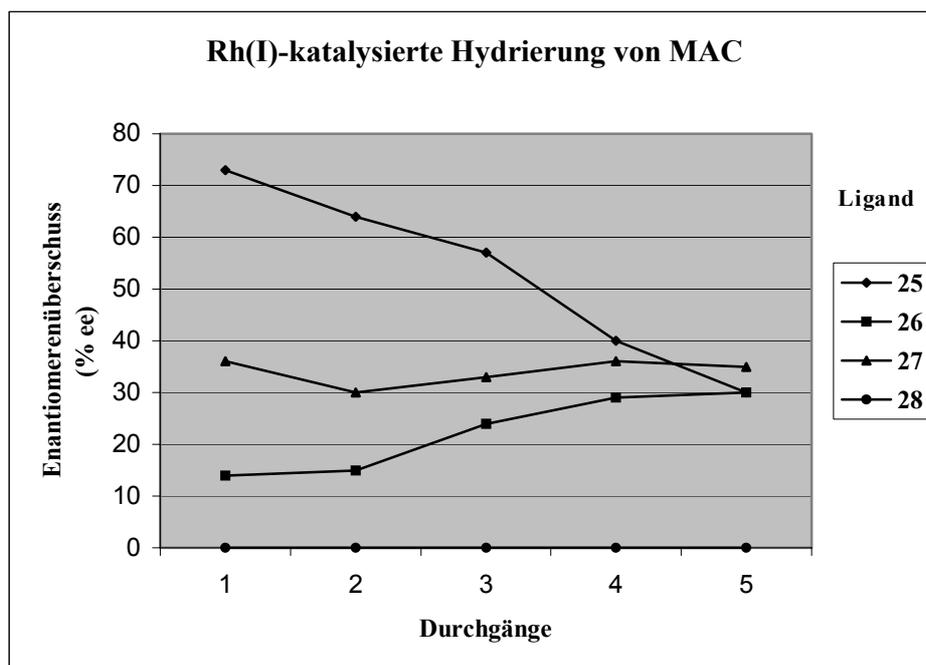


Abbildung 9: Versuchsergebnisse zur stereoselektiven Hydrierung von MAC (graphisch)

Die eingesetzten Liganden **25** - **28** erwiesen sich alle in der Rh(I)-katalysierten Hydrierung der MAC als aktiv. Neben dem vollständigen Umsatz nach 24 h kam, es mit Ausnahme von **28**, in allen Fällen zu einer Übertragung der stereochemischen Information des katalytisch aktiven Komplexes auf das Substrat.

Der DIOP analoge Ligand **25** zeigte im ersten Durchlauf die größte der beobachteten chiralen Induktionen (73% ee). Im Verlauf der nächsten vier Durchgänge reduzierte sich die erzielte Selektivität auf nur noch 30% ee.

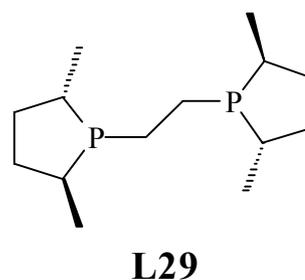
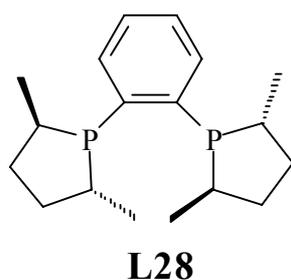
Die Metallkomplexe der Liganden **26** und **27** lieferten durchgängig nur mäßige chirale Induktionen in der Rh(I)-katalysierten Hydrierung des 2-Acetamidozimtsäuremethyl-esters. Durch Verwendung von Verbindung **28** als einzigem Vertreter eines starren Gerüsts, konnte keine Übertragung der stereochemischen Information auf das Substrat erreicht werden.

4. Synthese hydrophiler chiraler Phosphane auf Basis des (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholans

Die Entwicklung der modernen Übergangsmetall katalysierten enantioselektiven Synthese wurde in den letzten 20 Jahren zum überwiegenden Teil durch die gezielte Darstellung neuer chiraler Phosphanliganden geprägt^[93].

Selektivitäten bis zu 99% ee, typisch für enzymatische Reaktionen^[94] wurden durch C₂-symmetrische zweizählige Phosphanliganden wie DIOP (**L24**) oder BINAP (**L25**) als chirale Reagenzien erreicht.

DuPHOS (**L28**) und BPE-analoga Liganden (**L29**) mit (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholan-einheiten, die von Burk *et al.* und anderen entwickelt worden sind, zeigen in zahlreichen Reaktionen einen hohen Grad an sterischer Kontrolle.



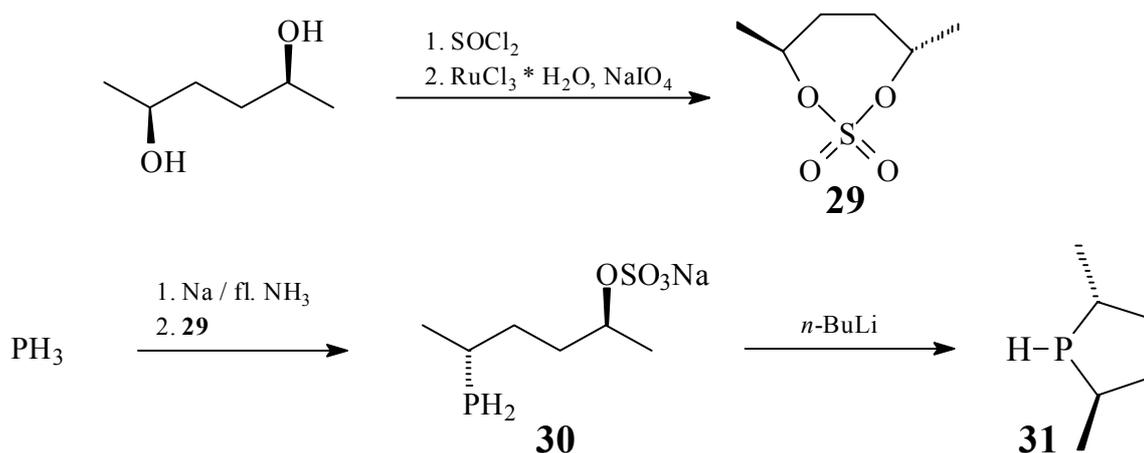
Zudem wiesen mehrfach alkylierte und damit elektronenreiche Phosphanliganden eine deutlich höhere Aktivität bei der Rhodium(I)-katalysierten Hydrierung von Carbonylgruppen^[95] auf als die meist verwendeten Arylphosphane. Beispielsweise gelangten Tani *et al.* durch den formalen Austausch aller Phenylsubstituenten im DIOP-Liganden durch Ethyl- bzw. Isopropylreste zu Katalysatorsystemen die in der Lage sind, eine Reihe von Ketonen und Aldehyden bereits bei Raumtemperatur unter einer Wasserstoffatmosphäre bei Normaldruck zu den entsprechenden Alkoholen zu reduzieren^[96].

Während zahlreiche zweizählige Phospholan-Derivate bereits synthetisiert wurden, sind nur wenige einzählige Phospholane bekannt, die funktionalisierte Substituenten oder Donor-Atome in ihrer Seitenkette tragen^[97]. Wasserlösliche Phospholan-Derivate sind in der Literatur gänzlich unbekannt. Wie andere chirale Monophosphane von diesem Typ könnten sie von großem Nutzen in der organometallischen Katalyse sein. Das Potential solcher einzähligen Liganden wurde kürzlich von Lagasse und Kagan^[98] eingehend diskutiert.

4.1 Synthese des (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholans (31)

Alle bisher in der Literatur bekannten Synthesen von chiralen 2,5-Dialkylphospholanen gingen entweder von recht aufwendig darzustellenden diprimären Phosphanen aus^[99], oder beinhalten mehrstufige Synthesen des Phospholan-Grundkörpers, basierend auf der reduktiven Spaltung des P-phenylsubstituierten Phospholans^[100]. Eine jüngst beschriebene Mehrstufensynthese dieses Liganden geht von dem unbequem darzustellenden Tris(trimethylsilyl)phosphan aus^[101].

Mit der in unserer Gruppe entwickelten Methode^[102] kann das enantiomerenreine 2,5-Dimethylphospholan durch Reaktion des cyclischen Sulfats^[103] des (2*S*,5*S*)-(+)-Hexan-2,5-diols mit NaPH₂ und anschließender Cyclisierung, des dabei gebildeten primären Phosphans, mit *n*-BuLi in Pentan dargestellt werden (Schema 24).



Schema 24: Synthese des (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholans

Das Natriumphosphid wurde, wie auch schon bei der Synthese des Dibenzophosphol-Bausteins, durch Deprotonierung von PH₃ mit Natrium in flüssigem Ammoniak erzeugt. Das enantiomerenreine cyclische Sulfat wurde durch Umsetzung des kommerziell erhältlichen Diols^[104] mit Thionylchlorid und anschließende Ruthenium-katalysierte Oxidation erhalten^[103].

Durch ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufs konnte gezeigt werden, dass die ringöffnende Phosphinierung von **29** deutlich schneller verläuft als die, mit der erneuten Cyclisierung verbundene Zweitsubstitution. Als quantitativ isolierbares Zwischenprodukt wurde zunächst das primäre Phosphan **30** (δP = -110,7 ppm) mit (2*R*,5*S*)-Konfiguration in Form eines farblosen Feststoffes erhalten, der sich als bemerkenswert unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff erwies.

Der Ringschluss zum sekundären Phosphan wurde in einer Suspension von **30** in Diethylether mit einem Äquivalent *n*-BuLi in Pentan erreicht. Nach Abtrennung des entstandenen Natriumsulfats und nicht zur Reaktion gebrachtem **30** wurde die etherische Lösung mit wenig Methanol versetzt. Durch destillative Reinigung (Sdp.: 132 - 138°C) konnte das 2,5-Dimethylphospholan **31** ($\delta P = -27,7$ ppm $^1J_{PH} = 181,1$ Hz) als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

Erwartungsgemäß verlaufen beide Substitutionsschritte unter Inversion der Konfiguration der stereogenen C-Atome. Folglich bildet sich das enantiomerenreine Phospholan (2*R*,5*R*)-**31** mit umgekehrter absoluter Konfiguration bezogen auf das eingesetzte cyclische (2*S*,5*S*)-Sulfat (**29**). Die Enantiomerenreinheit des Produktes wird ausschließlich von der Reinheit dieses Startmaterials bestimmt wie $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopisch, sowie durch Röntgenstrukturanalysen von Folgeprodukten gezeigt werden konnte.

Unter Ausnutzung der PH-Reaktivität stellt das auf diese Weise leicht zugängliche homochirale (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholan ein vielversprechendes Synthon zur Darstellung neuer elektronenreicher chiraler Phosphane dar.

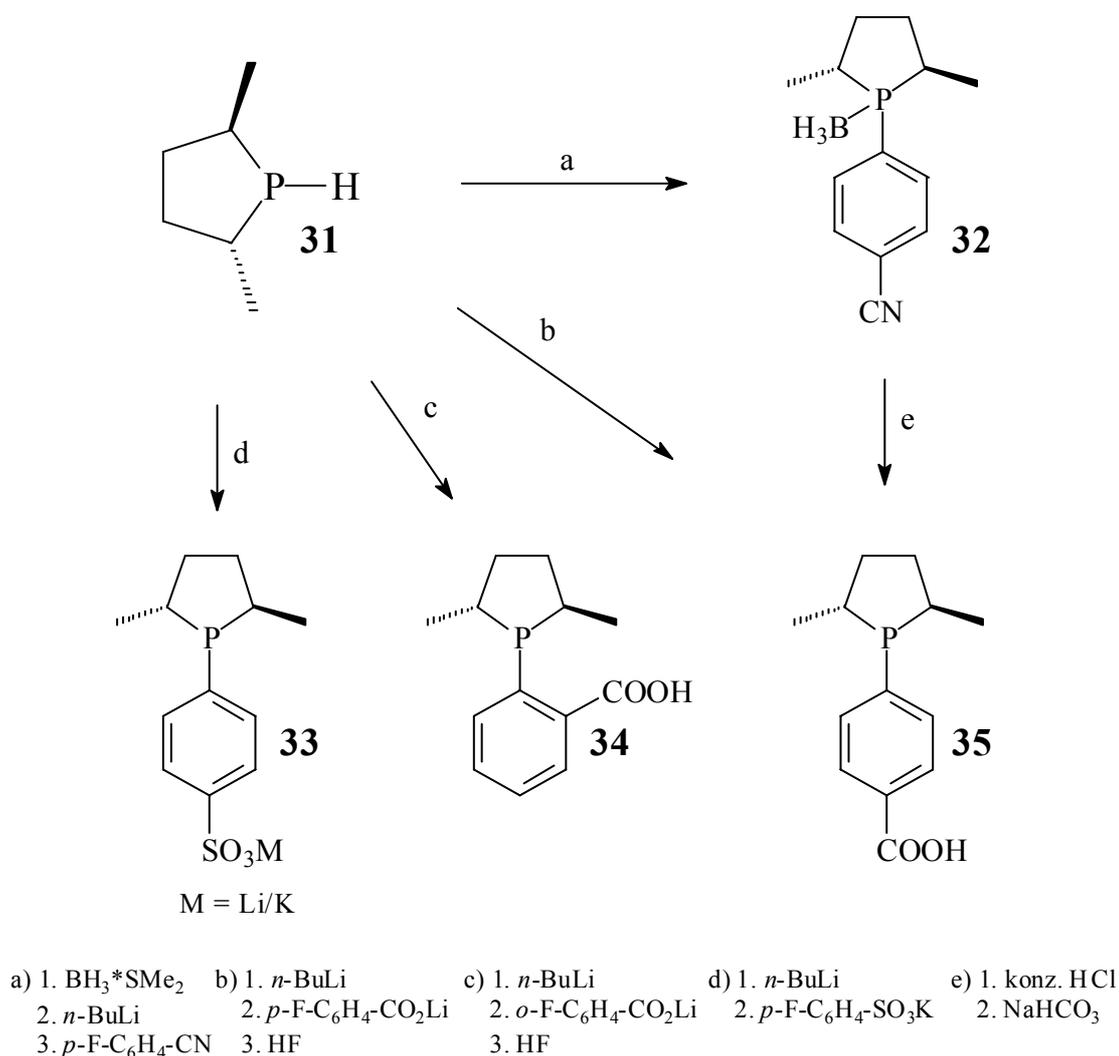
4.2 Darstellung wasserlöslicher Monophosphane auf Basis des (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholans

Das Verfahren der nukleophilen Phosphinierung fluoraromatischer Systeme entweder mit PH_3 , primären oder sekundären Phosphanen im superbasischen Medium, oder mit Alkalimetallphosphiden, besitzt eine große Anwendungsbreite und macht eine Vielzahl unterschiedlicher neutraler und anionischer Phosphane auf gezielte Weise zugänglich^[105]. Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist im Allgemeinen auf Fluoraromaten beschränkt, die durch elektronenziehende Substituenten wie SO_3M , PO_3M_2 , CN oder COOM (M = Metall) eine Aktivierung der C-F-Bindung erfahren. Dies ist aber nicht immer nötig. Wie gezeigt werden konnte^[106] können sekundäre und tertiäre Phosphane auch aus Fluorbenzylamin, Fluorphenylglycin, Fluorphenylalanin oder Fluorphenylelessigsäure durch nukleophile Phosphinierung in guten Ausbeuten erhalten werden.

Durch Metallierung des 2,5-Dimethylphospholans (**31**) mit *n*-BuLi ist das Li-Derivat leicht zugänglich. Aufgrund der hohen Oxidationsempfindlichkeit, sowie der Flüchtigkeit

kann wahlweise auch das metallierte BH_3 -Addukt von **31** als Nukleophil eingesetzt werden. Die freien Liganden können später quantitativ durch Abspaltung der Boran-Schutzgruppe erhalten werden. Hierzu sind in der Literatur verschiedene Methoden beschrieben, die auf der Umsetzung mit sekundären Aminen oder auf dem Zusatz von Säure basieren^[107,108].

Wie sich die nukleophile Phosphinierung substituierter Fluoraromaten zum Aufbau hydrophiler chiraler Monophospholane eignet, ist in Schema 25 an vier Beispielen exemplarisch gezeigt.

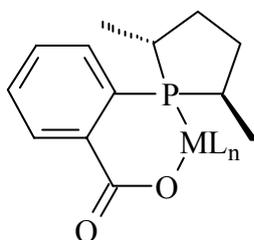


Schema 25: Darstellung von funktionalisierten (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethyl-1-phenylphospholanen

Die Umsetzung der verschiedenen substituierten Fluorbenzol-Derivate führt in guten Ausbeuten zu den entsprechenden funktionalisierten (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethyl-1-phenylphospholan-Derivaten. Die Verbindungen **32**, **34** und **35** wurden als farblose analysenreine Feststoffe erhalten, während **33** als Lithium-Kalium-Mischsalz isoliert wurde.

Versuche, das reine Kalium- oder Lithiumsalz von **33** darzustellen, scheiterten an der Abtrennung der bei der Reaktion entstandenen Salze vom Produkt. Als elektronenreiches Alkylphosphan kann das Phospholan nur noch durch den Zusatz starker Basen metalliert werden, weshalb ausschließlich das mittels *n*-BuLi erzeugte Lithium-Derivat zum Einsatz kam. Die deutlich höhere Nukleophilie des Phospholan-Anions im Vergleich zu KPPH_2 zeigt sich in den stark verkürzten Reaktionszeiten (1h/RT), während die Substitution durch sekundäre aromatische Phosphane neben einer längeren Reaktionsdauer auch erhöhte Temperaturen erfordert.

Das *para*-carboxylierte Phenylphospholan **35** konnte sowohl durch Hydrolyse des 4-Phenylcyano-Derivates **32**, als auch in einer Einstufensynthese aus dem Lithiumsalz der 4-Fluorbenzoesäure durch direkte Umsetzung mit dem Lithium-Derivat von **31** dargestellt werden. Hierbei können beide Wege als gleichwertig bezeichnet werden. Während die Zweistufensynthese zu **35** eine etwas höhere Gesamtausbeute (61%) liefert, so besitzt die Direktsynthese (48% Ausbeute) den Vorteil des schnelleren Zugangs. Durch abschließende Kurzwegdestillation konnte das Phosphan **35** analysenrein erhalten werden. Von besonderem Interesse ist das *ortho*-carboxylierte Phosphan **34**, welches in der Lage sein sollte Metallatome über hemilabile Chelatkomplexe zu stabilisieren^[109].



Hierbei bildet die P-M-Bindung eine stabile und die O-M-Bindung eine labile Koordination zum Metall aus. Wegen dieser Eigenschaft haben P-O-Chelatbildner technische Bedeutung als Liganden für die Homogenkatalyse erlangt^[110].

4.3 Charakterisierung der Phosphane 32 - 35

Die in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der freien Phosphane beobachtete chemische Verschiebung unterscheidet sich nur wenig von jenen bekannter phenylsubstituierter Phospholane und liegt in einem engen Bereich von $\delta\text{P} = 11,0$ bis $12,4$ ppm. Der elektronische Einfluss der *para*-Substituenten auf die chemische Verschiebung (δP) des P-Atoms ist nur gering. Sterische Effekte durch *ortho*-Substituenten wirken sich in der Regel viel stärker auf die Eigenschaften der Phosphane aus^[111]. Dieses oft beobachtete Phänomen konnte bei der *ortho*-carboxylierten Verbindung **34** zumindest an Hand des δP -Wertes ($\delta\text{P} = 11,0$ ppm) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht bestätigt werden.

Das borangeschützte Phosphan **32** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zu unkomplexierten Phospholan-Systemen, die für diese Verbindungen typische Tieffeldverschiebung ($\delta\text{P} = 47,7$ ppm). Durch die Kopplung mit den beiden NMR-aktiven Bor-Isotopen (^{10}B : $s = 3$, ^{11}B : $s = 3/2$) erscheint die Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als ein 1:1:1:1-Pseudoquartett (Häufigkeit: $^{10}\text{B}/^{11}\text{B} = 1/4$).

Die Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale erfolgte unter Zuhilfenahme von ^{13}C -NMR-DEPT-Spektren, der Größe der Kopplungskonstanten, sowie durch den Vergleich mit strukturanalogen literaturbekannten Verbindungen (z.B. (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethyl-1-phenylphospholan^[112]). Die ^{13}C -NMR-DEPT-Experimente lassen eine Bestimmung des Substitutionsgrades der C-Atome zu, während die Gegenüberstellung der 100,6 und 62,9 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren Aufschluss über vorhandene J_{PC} -Kopplungen gibt.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der dargestellten Phosphane **32** - **35** zeigen im aliphatischen Bereich für den Phospholanteil erwartungsgemäß sechs Signale, die zum Teil eine Dublettfeinstruktur aufweisen. Aufgrund der verschiedenen Orientierungen, der Methylgruppen in α -Position, relativ zu dem freien Elektronenpaar werden für diese Kohlenstoffatome im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils zwei Resonanzen beobachtet. Dies gilt auch für die ^{13}C -Resonanzen der Methin- und Methylenkohlenstoffatome des Phospholans.

Wie für andere fünfgliedrige phosphorhaltige Ringsysteme schon länger bekannt, ist die $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante der Methylgruppen in 2- und 5-Position stark von dem Diederwinkel zwischen dem freien Elektronenpaar des Phosphors und des koppelnden Kerns abhängig^[53].

Die Kopplungskonstante ist groß, wenn sich das freie Elektronenpaar in der Nähe des NMR-aktiven Kerns befindet. Sie ist klein, wenn das freie Elektronenpaar entfernt liegt.

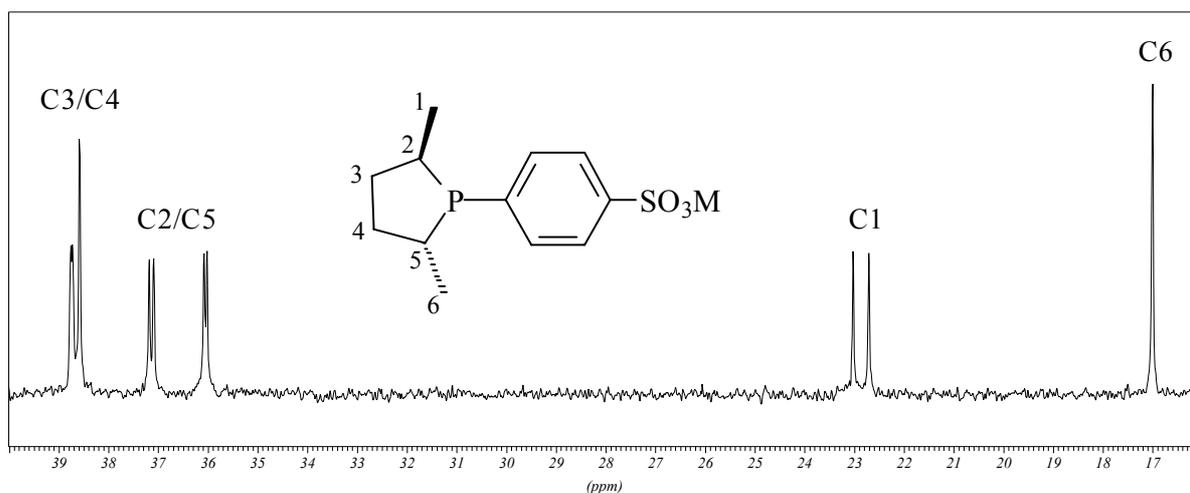


Abbildung 10: Aliphatischer Teil des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (100,6 MHz) von **33** ($\text{M} = \text{K/Li}$)

Im Fall der *para*-substituierten Phosphane **33** und **35** weisen die zum freien Elektronenpaar *cis*-ständigen Methylgruppen eine $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung von ca. 32 Hz auf (C1), während die *trans*-ständigen Methylgruppen keine Aufspaltung erfahren (C6). Die durch die *ortho*-Substitution stark veränderten sterischen und elektronischen Eigenschaften von **34** werden durch die deutlich kleinere $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung von nur 10,2 Hz zur *cis*-ständigen Methylgruppe wiedergegeben. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten des borangeschützten Phospholan-Derivates **32** unterscheiden sich in signifikanter Weise von denen der freien Derivate. So sind die Resonanzen der Methylkohlenstoffatome nicht mehr deutlich voneinander getrennt. Zudem reduziert sich die $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung der *cis* zur BH_3 -Gruppe stehenden Methylgruppe auf 6,1 Hz. Im Gegensatz dazu steigt der Wert der $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante für die beiden Methinkohlenstoffatome auf ca. 34 Hz an. Ähnliche Beobachtungen wurden auch schon für das BH_3 -Addukt des 2,5-Dimethylphospholans^[113] und weitere bekannte Phospholan- BH_3 -Addukte^[114] gemacht.

Auch im ^1H -NMR-Spektrum erzeugen die CH_3 -, CH_2 - und die CH -Gruppen jeweils zwei Signale. Die Methylgruppen erscheinen infolge der $^3J_{\text{PH}}$ - bzw. $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung als Dubletts von Dubletts. Für die übrigen aliphatischen Protonen werden stark überlagerte, teils nicht aufgelöste Multipletts erhalten, die aufgrund ihrer H,C-HMQC-NMR-Spektren zugeordnet werden können. Für die Protonen der BH_3 -Gruppe in **32** findet man, angesichts des Quadrupolmomentes des Boratoms, ein stark verbreitertes Dublett von Quartetts bei ca. 1,1 ppm. Die ^1H -NMR-Spektren der *para*-substituierten Phenyl-

phospholan-Derivate **32**, **33** und **35** zeigen deutlich separierte Resonanzen für die aromatischen Protonen. Die Signale der aromatischen Protonen konnten aufgrund der zu geringen Auflösung der Spektren nicht ausgewertet werden; sie stellen in allen Fällen gemeinsam mit dem ^{31}P -Kern ein AA'BB'X-Spinsysteme dar ($\text{A}, \text{A}', \text{B}, \text{B}' = ^1\text{H}$, $\text{X} = ^{31}\text{P}$). In dem für aromatische C-Atome typischen Bereich werden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für die *para*-substituierten Phenylphospholan-Derivate vier Signale beobachtet. Die Zuordnung erfolgte wie einleitend beschrieben.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **33** zeigt das Sulfonat substituierte C-Atom aufgrund des -I-Effekts des Substituenten eine starke Abschirmung, die sich in einer Verschiebung zu tiefem Feld äußert ($\delta\text{C} = 145,3$ ppm), ein Effekt, wie er auch schon für andere ^{13}C -Resonanzen sulfonierter aromatischer C-Atome beschrieben wurde^[61]. Die J_{PC} -Kopplungskonstanten im Phenylring liegen mit $^1J_{\text{PC}} = 25,4$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 17,3$ Hz und $^3J_{\text{PC}} = 7,1$ Hz im typischen Bereich. Deutlich von den übrigen C-Atomen separiert liegt die typischerweise hochfeldverschobene Resonanz, der zum Sulfonat-Rest *ortho*-ständigen C-Atome, die bei $\delta\text{C} = 127,1$ ppm ($^3J_{\text{PC}} = 7,1$ Hz) beobachtet werden kann.

Strukturbelegend für die Phosphane **34** und **35** ist die deutlich zu tiefem Feld verschobene Resonanz des Carbonylkohlenstoffatoms der Carbonsäuregruppe im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (**34**: $\delta\text{C} = 167,8$ ppm bzw. **35**: $\delta\text{C} = 173,0$ ppm), sowie die ebenfalls tieffeldverschobene Resonanz des aciden Protons der COOH-Gruppe im ^1H -NMR-Spektrum (**34**: $\delta\text{H} = 8,9$ ppm bzw. **35**: $\delta\text{H} = 13,2$ ppm). Ähnlich strukturbelegend im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist die Nitrilgruppe von **32**, die eine Resonanz bei $\delta\text{C} = 108,0$ ppm zeigt. Das Verschwinden dieses Signals kann benutzt werden, um die Vollständigkeit der Hydrolyse von **32** zu **35** zu verifizieren.

Eine vollständige Zuordnung aller Resonanzen befindet sich in den Tabellen 26 - 29.

4.3.1 Röntgenstrukturanalyse von **32**

Aus einer übersättigten methanolischen Lösung konnten Kristalle von **32** erhalten werden, die von Herrn Prof. Dr. Brauer einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen wurden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$. Die Elementarzelle enthält acht Moleküle, von denen vier jeweils identisch sind. Die beiden unabhängigen Moleküle sind sich strukturell sehr ähnlich, deshalb beschränkt sich die folgende Beschreibung auf das in Abbildung 11 gezeigte Molekül. Die kristallogra-

phischen Daten sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel, sind in Tabelle 8, Tabelle 9 und Tabelle 50 zusammengefasst.

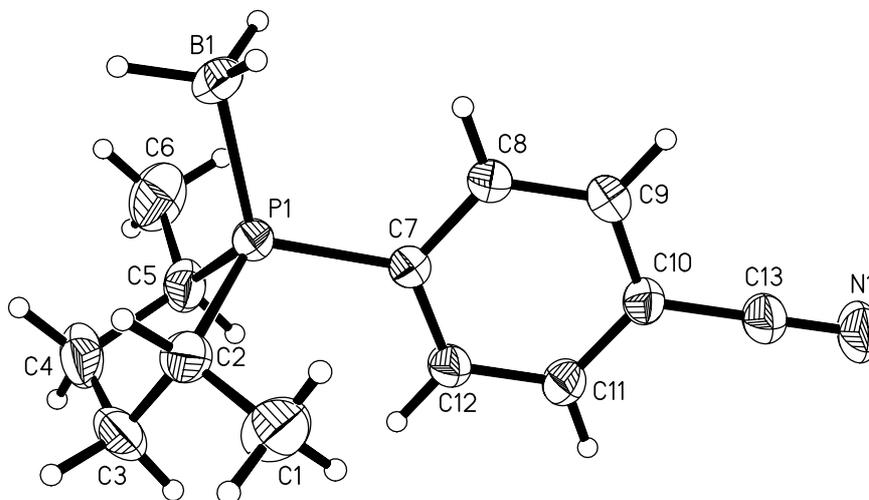
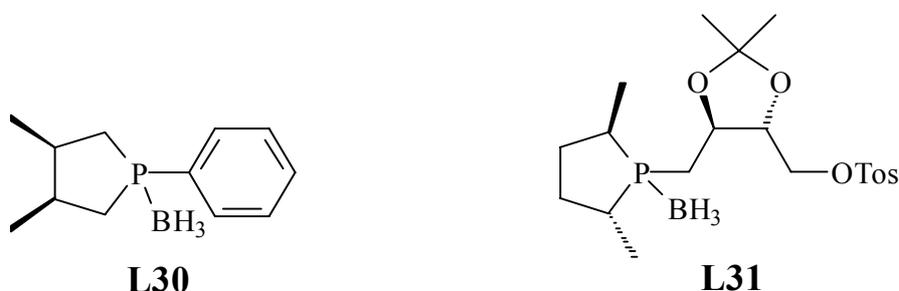


Abbildung 11: Molekülstruktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von **32**

Das Phosphoratom zeigt eine verzerrt tetraedrische Koordination, dabei ist der C(2)-P(1)-C(5)-Winkel zu den beiden Phospholan-C-Atomen auffallend klein ($96,6^\circ$). Ähnliches wurde auch bei den wenigen bekannten Phospholan-BH₃-Addukten **L30**^[115], **L31**^[116] und in Rhodiumkomplexen verwandter Phospholan-Gruppierungen beobachtet^[101,117].



Die Bindungslänge zwischen dem Phosphoratom und der BH₃-Schutzgruppe beträgt $1,912(5)$ Å und ist gut vergleichbar mit jener bekannter Phospholan-BH₃-Addukte. Durch sterische Wechselwirkung der BH₃-Gruppe, mit der zu ihr *cis*-stehenden Methylgruppe (C6), ist der C(5)-P(1)-B(1)-Winkel ($117,0(2)^\circ$) im Vergleich zum gegenüberliegenden C(2)-P(1)-B(1)-Winkel ($112,4(3)^\circ$) aufgeweitet.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungsabstände[Å] von 32

P(1)-C(2)	1,831(4)	C(4)-C(5)	1,524(8)
P(1)-C(5)	1,834(5)	C(3)-C(4)	1,500(8)
P(1)-C(7)	1,823(3)	C(1)-C(2)	1,523(7)
P(1)-B(1)	1,912(5)	C(5)-C(6)	1,502(7)
C(2)-C(3)	1,540(8)	C(13)-N(1)	1,138(5)

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von 32

B(1)-P(1)-C(2)	112,4(3)	P(1)-C(5)-C(6)	115,9(4)
B(1)-P(1)-C(5)	117,0(2)	P(1)-C(2)-C(3)	103,5(4)
B(1)-P(1)-C(7)	113,0(2)	P(1)-C(5)-C(4)	102,7(4)
C(2)-P(1)-C(5)	96,6(2)	C(1)-C(2)-C(3)	115,0(5)
C(2)-P(1)-C(7)	109,1(2)	C(4)-C(5)-C(6)	114,8(5)
C(5)-P(1)-C(7)	107,4(2)	C(2)-C(3)-C(4)	108,9(5)
P(1)-C(2)-C(1)	116,5(4)	C(3)-C(4)-C(5)	106,8(5)

4.4 Darstellung von kationischen Monophosphanen auf Basis des (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholans

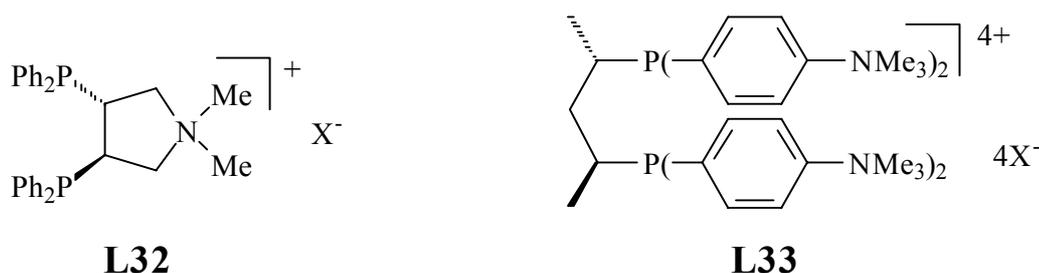
Die Einführung eines Stickstoffatoms in die Peripherie eines Phosphanliganden führt zu heteronuklearen Hybridliganden. Diese Liganden vereinen mit den P- und N-Donoratomen die Eigenschaften „weicher“ (PR₂) und „härterer“ Basen (NR₂) in einem Molekül^[118]. In katalytischen Prozessen sind diese potentiell hemilabilen P/N-Liganden in der Lage, Koordinationsstellen im aktiven Komplex reversibel zu besetzen^[119].

Ein eleganter Weg zur Darstellung dieser Hybridphosphate führt über die Addition PH-funktionaler Phosphate an olefinische Doppelbindungen vinyloger Amine^[120]. Die Addition kann durch Säuren oder Basen, Radikalstarter wie z.B. α,α' -Azobisisobutyronitril (AIBN), UV-Strahlung oder durch Erwärmen der Reaktionspartner bewirkt werden. Durch die breite Palette käuflicher oder gut zugänglicher vinyloger Amine eröffnet diese Reaktion den Weg zu neuen gut zugänglichen aminosubstituierten Phosphanen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Addition des (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholans an zwei verschiedene kommerziell erhältliche vinyloge Amine untersucht werden, um einen prinzipiellen Weg zu neuen chiralen Phospholan-Derivaten aufzuzeigen. Durch selektive

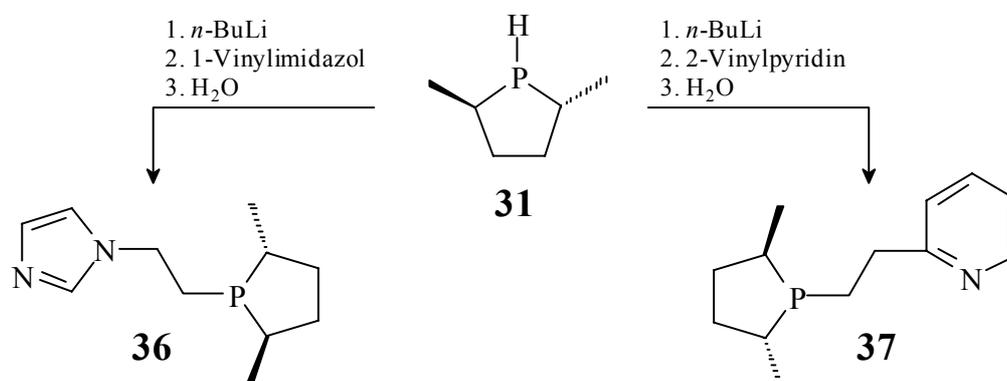
N-Quarternisierung sollten die dargestellten P/N-Liganden in kationische und damit wasserlösliche Verbindungen überführt werden.

Kationische chirale wasserlösliche Phosphane wurden bislang wenig untersucht^[121]. Zur Synthese von Komplexkatalysatoren wurden bisher nur die (3*R*,4*R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)-1,1-dimethylpyrrolidiniumsalze (**L32**)^[122] und chirale Phosphane mit *p*-Trimethylaniliumsubstituenten (**L33**)^[123] eingesetzt.



Die N-Quarternisierung erfordert den Einsatz starker Methylierungsmittel wie z.B. $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$, Me_2SO_4 oder MeI , hierbei wird auch der dreiwertige Phosphor teilweise oder ganz methyliert^[124]. Um dies zu verhindern, muss der Phosphor vorher geschützt werden. Dies kann durch Oxidation oder Schwefelung des freien Elektronenpaares des Phosphors erreicht werden. Nach vollzogener Quarternisierung wird abschließend die Schutzgruppe am Phosphor über Standardmethoden entfernt. Metallkomplexe der Phosphane können direkt quarternisiert und dann *in situ* bei katalytischen Prozessen eingesetzt werden, wie von Nagel *et al.* am Beispiel der Verbindung **L32** gezeigt werden konnte^[122].

Durch direkte Umsetzung des metallierten (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholans mit 2-Vinylpyridin bzw. 1-Vinylimidazol in Tetrahydrofuran, wurden die Verbindungen **36** und **37** erhalten (Schema 26).

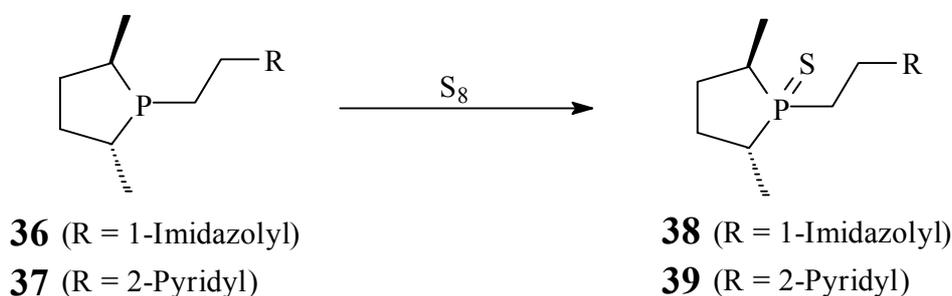


Schema 26: Addition des (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholans an vinyloge Amine

Die Addition des Phosphids erfolgte an der Vinyl-Gruppe ausschließlich endständig, wie NMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte. Die oft beobachtete Bildung polymerer Spezies wurde durch langsame Zugabe einer stark verdünnten Lösung der Vinylkomponente zum Phosphid unterdrückt. Beide Verbindungen wurden nach wässrigem Aufarbeiten und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum in Form farbloser Öle erhalten.

Die auf diesem Weg leicht zugänglichen Verbindungen **36** und **37** sollten aufgrund ihrer P/N-Donoreigenschaften interessante Liganden für die Homogenkatalyse darstellen. Trotzdem lag im Rahmen dieser Arbeit das Interesse an der Aminogruppierung nicht in ihrer Fähigkeit, reversibel an das Metallzentrum des aktiven Katalysatorkomplexes zu koordinieren, sondern an der Möglichkeit über diese Gruppe die Wasserlöslichkeit des Moleküls zu erreichen.

Dazu wurde eine benzolische Lösung von **36** bzw. **37** mit einer äquivalenten Menge S_8 umgesetzt, wodurch der Phosphor in der späteren Umsetzung vor Quarternisierung geschützt wurde.

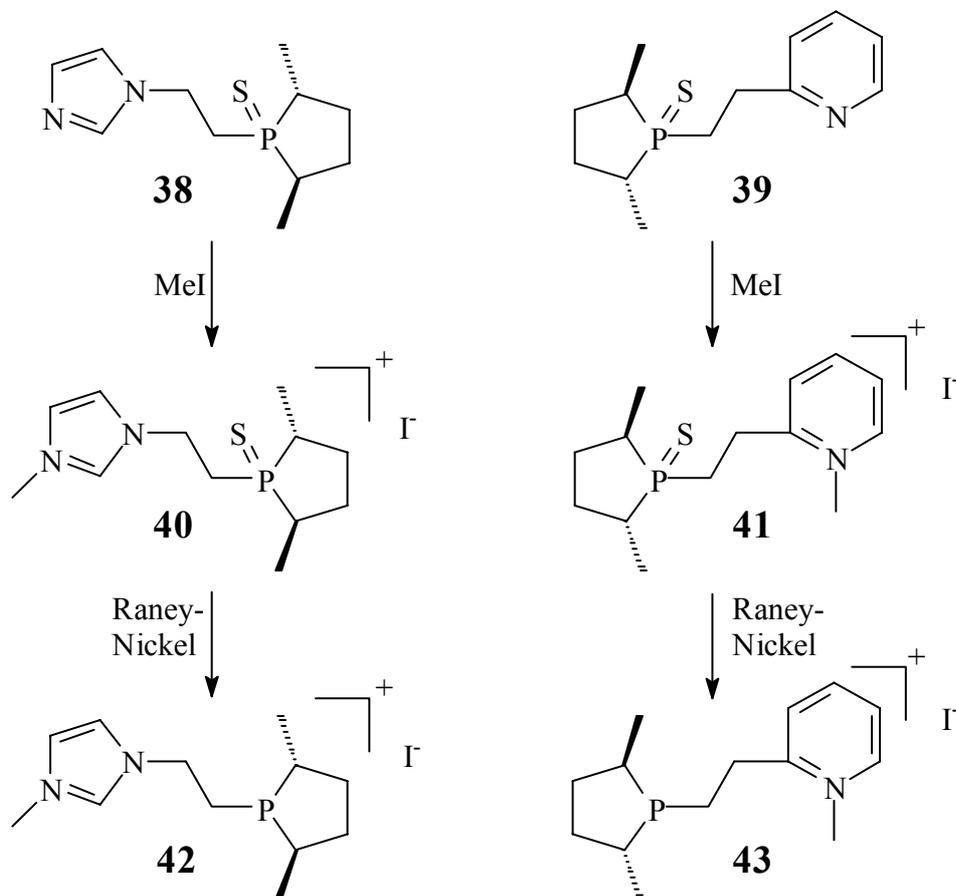


Schema 27: Schwefelung der Verbindungen **36** und **37**

Die Sulfide der Verbindungen **36** und **37** bildeten sich in glatter Reaktion im Verlauf weniger Minuten. Nach Filtration über Kieselgel und Abziehen des Lösungsmittels konnte **38** und **39** in Form farbloser hochviskoser Öle erhalten werden, die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils eine Resonanz bei $\delta\text{P} = 68,1$ bzw. $70,9$ ppm zeigten, welche dem enantiomerenreinen Phosphansulfid zuzuordnen sind.

Die Methylierung erfolgte mittels Methyljodid in Benzol. Aufgrund des kationischen Charakters der gebildeten Spezies kam es im Verlauf der Reaktion zur Fällung der N-methylierten Phosphansulfide **40** und **41**.

Die abschließende Überführung der Phosphansulfide in die gewünschten freien Phosphane gelang in 60 - 70%iger Ausbeute durch reduktive Abspaltung des Schwefels mit Raney-Nickel in Methanol bei 50 - 60°C.



Schema 28: Darstellung der kationischen Phosphane

Die Verbindungen **42** und **43** wurden im Form viskoser stark hygroskopischer gelber Öle erhalten und stellen die ersten Beispiele kationischer chiraler 2,5-Dimethylphospholan-Derivate dar.

4.5 Charakterisierung der Phosphane 36 - 43

Im Vergleich zu den phenylsubstituierten 2,5-Dimethylphospholan-Derivaten **33** - **35** sind im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Resonanzen der freien Phosphane **36**, **37**, **42** und **43** leicht zu tieferem Feld verschoben.

Im aliphatischen Teil des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums werden für die Verbindungen acht Resonanzen beobachtet, die größtenteils eine $^{31}\text{P}^{13}\text{C}$ -Kopplungsfeinstruktur aufweisen.

Sechs der acht aliphatischen Resonanzen sind dem (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholanteil zuzuordnen.

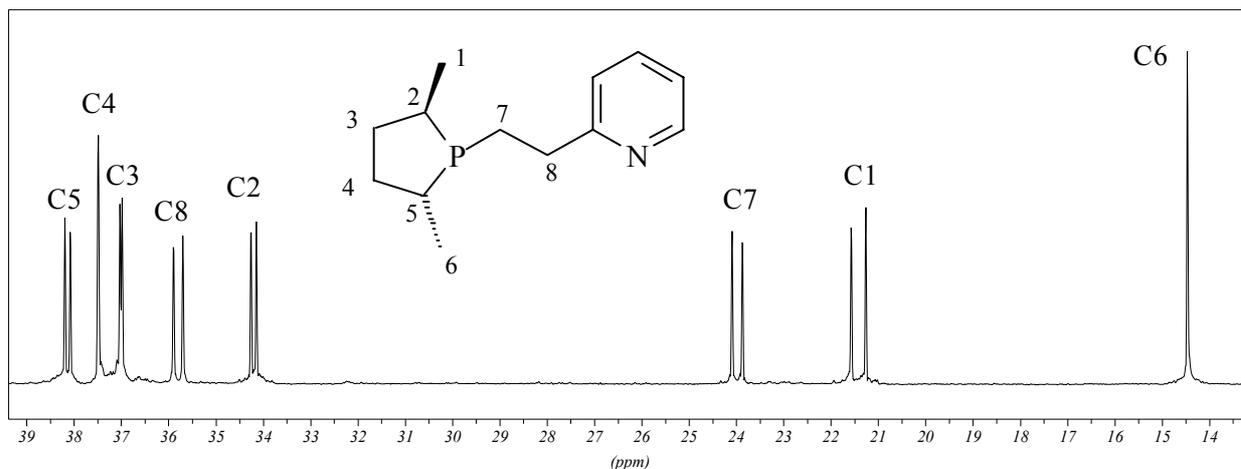


Abbildung 12: Aliphatischer Teil des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (100,6 MHz) von **37**

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das Erscheinungsbild des Phospholanstrukturelementes der ungeschützten Verbindungen **36** und **37** bzw. **42** und **43** gut mit dem der *para*-phenylsubstituierten Phospholan-Derivate **33** und **35** zu vergleichen (Abbildung 10). Dies gilt sowohl für die Größe der J_{PC} -Kopplungskonstanten als auch für die chemische Verschiebung der dem Grundgerüst zugehörigen Kohlenstoffatomresonanzen. Zusätzlich zu den sechs Resonanzen der Dimethylphospholan-Einheit werden in den dargestellten Phosphanen im aliphatischen Teil des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums jeweils zwei zu Dubletts aufgespaltene Resonanzen beobachtet (Ausnahme **41**: C8 (s)), die den exocyclischen Methylenkohlenstoffatomen zugeordnet werden können.

Ähnlich dem borangeschützten Phospholan-Derivat **32**, kann durch Schwefelung der Verbindungen **36** und **37** ein starkes Anwachsen der $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplung beobachtet werden, während die im freien Phosphan große $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung ($^2J_{\text{PC}} \sim 30$ Hz) der *cis* zum Elektronenpaar des Phosphors stehenden Methylgruppe gegen Null geht, eine Beobachtung, die auch schon für andere sulfid- und borangeschützte cyclische Phosphane gemacht wurde^[113,125].

Die Umsetzung von **38** und **39** mit Methyljodid führt direkt zu den N-Methylammoniumiodiden **40** und **41**. Für die N-Methyl-Gruppe der Verbindungen **40** und **42** werden Resonanzen bei $\delta\text{C} = 36,9$ ppm beobachtet. Im Vergleich dazu sind die N-Methylgruppen-Resonanzen der Verbindungen **41** und **43** zu tieferem Feld verschoben ($\delta\text{C} = 47,1$ ppm).

Die Zuordnung der Resonanzen der Imidazolyl- bzw. der Pyridylringe steht in guter Übereinstimmung mit der Literatur beschriebener Verbindungen, wie $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{R}$ ($\text{R} = 2\text{-Pyridyl}, 1\text{-Imidazolyl}$)^[126], sowie $\text{N-Methylpyridinium}$ ^[127] und $\text{N-Methylimidazolium}$ ^[113,128]. Im $^1\text{H-NMR}$ werden für die diastereotopen Methylprotonen des 2,5-Dimethylphospholans durchgängig Dubletts von Dubletts beobachtet, die eine $^3J_{\text{PH-}}$ - bzw. $^3J_{\text{HH-}}$ -Kopplung aufweisen. Die CH- und CH_2 -Protonen der Phospholangruppe erscheinen als teilweise stark überlagerte Multipletts. Die jeweils diastereotopen Methylenprotonen repräsentieren für das Fragment $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$ ($\text{R} = \text{arom. Amin}$) den AB- und CD-Teil eines ABCDX-Spinsystems ($\text{AB} = ^1\text{H}(\text{P-CH}_2)$, $\text{CD} = ^1\text{H}(\text{CH}_2\text{-R})$, $\text{X} = ^{31}\text{P}$).

Im Falle der Verbindung **36** konnte für den aliphatischen Teil des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit Hilfe des Programms gNMR eine iterative Analyse dieses Spinsystems durchgeführt werden.

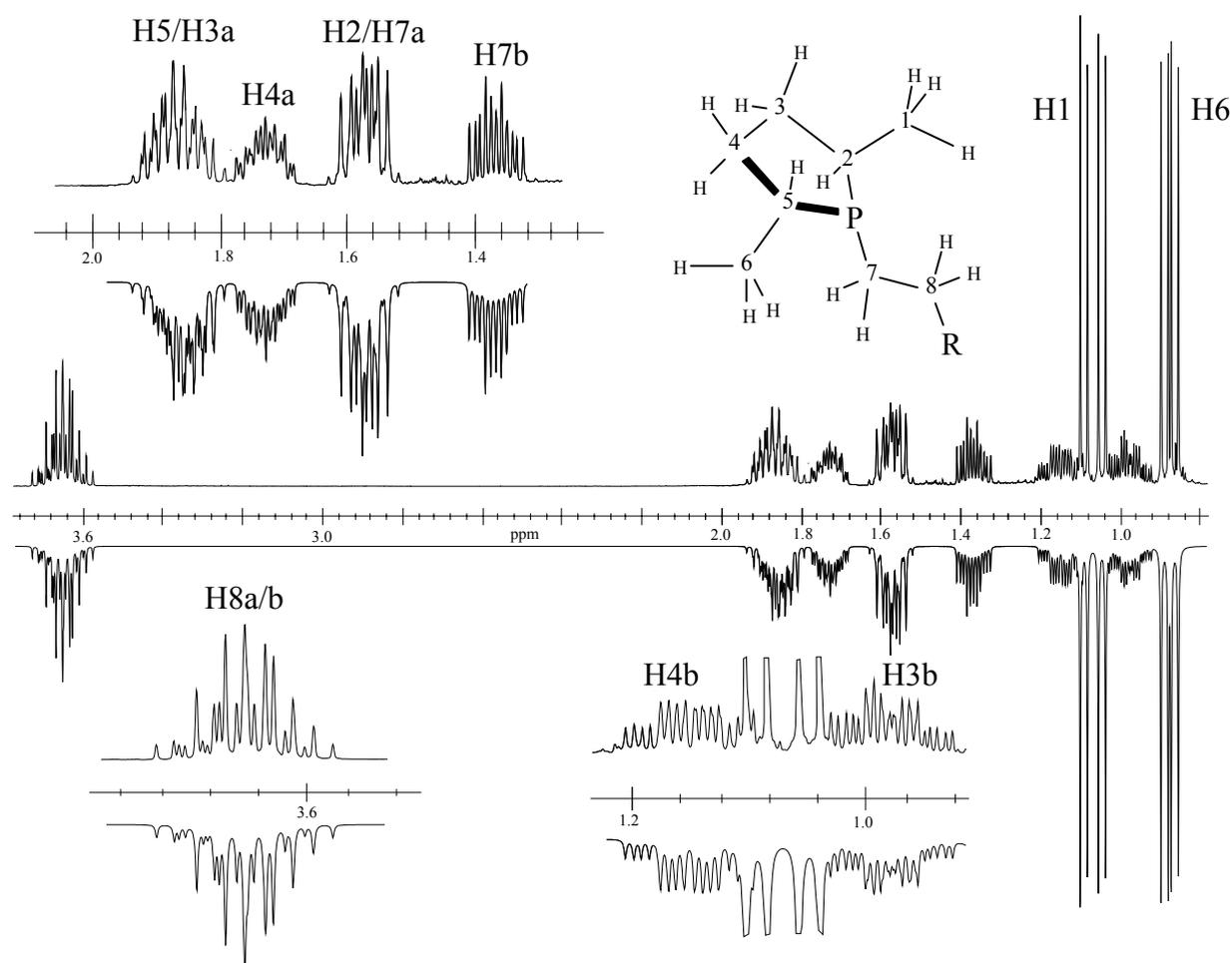


Abbildung 13: Simuliertes (unten) und experimentelles $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (oben) der aliphatischen Protonen von **36** ($\text{R} = \text{Imidazolyl}$). Die Nomenklatur der Protonen orientiert sich an den Kohlenstoffatomen, diastereotope Protonen werden zusätzlich alphabetisch unterschieden.

In Abbildung 13 sind die simulierten Signale den entsprechenden Signalen des experimentelle $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums gegenübergestellt. Eine Zusammenstellung dieser Daten befindet sich in Tabelle 31. Aufgrund von Linienkoinzidenzen konnte die PH-Kopplungskonstante der Protonen H5 und H3a nicht genau ermittelt werden ($^2J_{\text{PH}} = 18,5$ Hz bzw. $^3J_{\text{PH}} = 7,1$ Hz).

Alle in der Simulation bestimmten Kopplungskonstanten liegen im Bereich der Erwartungswerte und sind gut mit denen ähnlicher Systeme vergleichbar.

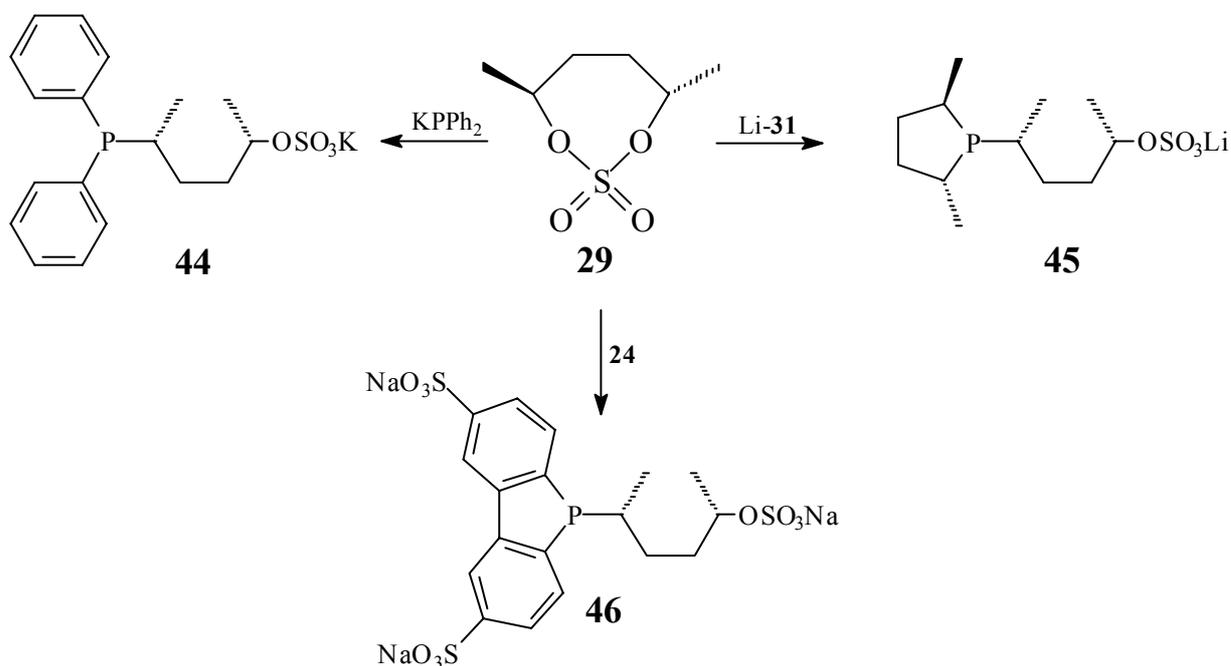
4.6 Darstellung chiraler Alkylsulfate

Das bei der Synthese des enantiomerenreinen (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholans dargestellte Intermediat (2*R*,5*S*)-**30** zeigt neben einer bemerkenswerten Unempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff, eine sehr gute Wasserlöslichkeit.

Über die Darstellung wasserlöslicher Phosphane durch Öffnung verschiedener achiraler cyclischer Sulfate wurde erstmals 1997 von Bakos *et al.* berichtet^[129]. Die eingesetzten cyclischen Sulfate reagieren dabei unter milden Bedingungen mit einem Äquivalent LiPPh_2 zu den entsprechenden offenkettigen Alkylsulfaten.

Obwohl die Sulfat-Gruppe als Abgangsgruppe fungieren kann, ist sie aufgrund ihres anionischen Charakters kinetisch deutlich stabiler als eine $-\text{OSO}_3\text{R}$ -Gruppierung (R = Alkyl, Aryl). Durch die negative Ladung des Sulfat-Anions wird die Polarität der C-O-Bindung verringert, während zusätzlich durch elektrostatische Abstoßung zwischen der negativ geladenen Sulfat-Gruppe und dem angreifenden Nukleophil die Aktivierungsenergie erhöht wird. Die Ringöffnung chiraler cyclischer Sulfate stellt damit einen interessanten Weg zur Darstellung wasserlöslicher chiraler Alkylsulfate dar. Dabei kann die durch die Sulfatgruppe erreichte Wasserlöslichkeit unter Variation der zur nukleophilen Ringöffnung verwendeten phosphorhaltigen Systeme in gezielter Weise verändert werden.

Um die Anwendungsmöglichkeiten dieser Reaktion auszuloten, wurde die nukleophile Ringöffnung unter Verwendung dreier Phosphide, die sich in ihren Eigenschaften stark unterscheiden, durchgeführt (Schema 29).



Schema 29: (2*S*,5*S*)-29 Synthon für neue chirale Alkylsulfate

Die Phosphide wurden nach Standardmethoden dargestellt und bei RT mit **29** umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation bzw. fraktionierter Fällung aus Wasser/*i*-Propanol wurden die Phosphane in analysenreiner Form als farblose Feststoffe erhalten.

Trotz der Stabilität der Alkylsulfat-Gruppe im neutralen wässrigen Medium ist es möglich, bei erhöhter Temperatur die Substitution der Sulfat-Gruppe durch P-Nukleophile zu erzwingen^[130]. Die nukleophile Substitution der Sulfatgruppe in den Phosphanen **44** - **46** durch verschiedene Phosphidanionen sollte den Zugang zu weiteren wertvollen zweizähligen C_1 - und C_2 -symmetrischen Phosphanen mit zwei definierten Stereozentren im Gerüst eröffnen und stellt damit einen neuen Weg zur Darstellung chiraler Chelatbildner dar.

In schwefelsaurer Lösung sollte es unter Erhalt des Stereozentrums zur schnellen Hydrolyse der Sulfat-Gruppe kommen^[103b]. Damit bietet die Ringöffnung chiraler cyclischer Sulfate zusätzlich die Möglichkeit, in einfacher Weise chirale Hydroxyalkyl-Reste in die Peripherie von Phosphanliganden einzuführen.

4.7 Charakterisierung der Phosphane 44 - 46

Die durch die Ringöffnung des cyclischen Sulfats (2*S*,5*S*)-**29** erhaltenen (2*R*,5*S*)-konfigurierten Phosphane **44** - **46** zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils eine Resonanz, die dem enantiomerenreinen Phosphan zuzuordnen ist. Die dabei beobachtete chemische Verschiebung (δP) liegt im typischen Bereich für alkylsubstituierte Phosphane bei Vorliegen der jeweiligen Struktureinheit eines Diphenylphosphans-, Dibenzophosphols- bzw. Dimethylphospholans.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Phosphane werden für den Alkylsulfatrest erwartungsgemäß sechs Signale, die teilweise eine Dublettfeinstruktur durch Kopplung mit dem ^{31}P -Kern aufweisen beobachtet. Charakteristisch für die dargestellten Verbindungen ist die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz des die Sulfatgruppe tragenden Kohlenstoffatoms. Sie erscheint in allen Fällen, durch den -I-Effekt, stark zu tiefem Feld verschoben ($\delta\text{C} = 80$ ppm).

Die Zuordnung der Resonanzen der Kohlenstoffatome erfolgte aufgrund der chemischen Verschiebung (δC), der Kopplungskonstanten und der Auswertung der ^{13}C -DEPT-NMR-Spektren.

Wie schon für die Bis(dibenzophosphol)-substituierten Phosphane **25** - **28** beschrieben, kann auch in **46** die diastereotope Aufspaltung der zum Chiralitätszentrum benachbarten Kohlenstoffatome des Dibenzophosphols beobachtet werden. Ebenso führt die chemische Inäquivalenz der beiden Phenylgruppen in **44** zu einem doppelten Signalsatz der diastereotopen Kohlenstoffatome im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Im ^1H -NMR-Spektrum wird für den Alkylsulfatrest ein komplexes Linienmuster beobachtet. Dieses resultiert aus den verschiedenen diastereotopen Protonen der Methylengruppen und den Methinprotonen. Sie repräsentieren für die Verbindungen **44** - **46** zusammen mit dem jeweiligen P-Atom ein ABCDEFX-Spinsystem (A, B, C, D, E, F = ^1H , X = ^{31}P). Aufgrund von Liniekoinzidenzen sowie teilweise zu geringer spektraler Auflösung können keine näheren Aussagen zu Details getroffen werden. Dennoch gelingt in vielen Fällen eine Zuordnung der Multiplettstrukturen zu den entsprechenden Protonengruppen auf der Basis der chemischen Verschiebung δH sowie der Integralverhältnisse. Die Absicherung erfolgte zusätzlich durch die Aufnahme von H,C-HMQC-NMR-Spektren.

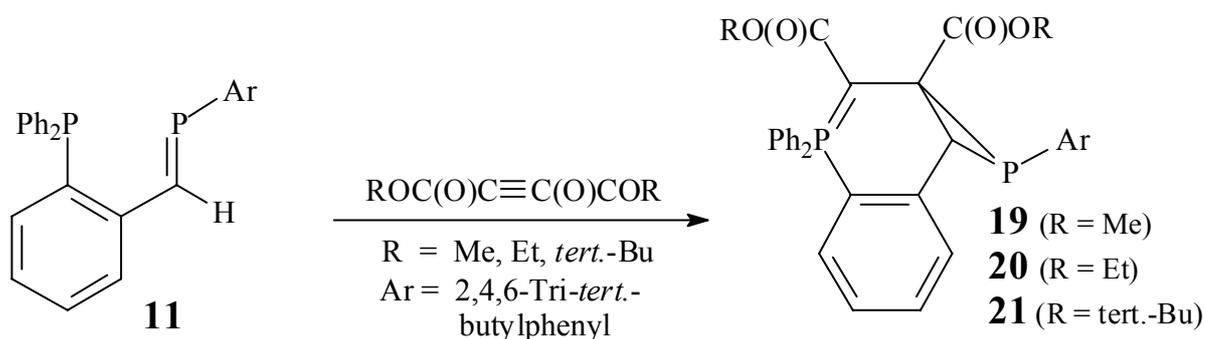
Eine Zusammenstellung der vollständigen NMR-Daten sowie die getroffenen Zuordnungen sind in den Tabellen 39 - 41 zusammengefasst.

5. Zusammenfassung

Der erste Teil der vorgelegten Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese, Koordinationschemie sowie der Reaktivität eines σ^2 , σ^3 -Bisphosphans. Ausgehend von einer optimierten Darstellung der 2-Diphenylphosphinocarbonyl-Derivate **7** - **9**, konnte der neuartige Phosphaalken/Triarylphosphan-Hybrid-Ligand **11** durch Kondensation von 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenylphosphan mit **7** erhalten werden.

Die Möglichkeit der Verwendung des neuen, in dieser Arbeit dargestellten Phosphans **11** als chelatisierende Komponente von Komplexkatalysatoren wurde an Hand der neu dargestellten Derivate mit $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}$ (**13**), PdCl_2L (**14**) und PtCl_2L (**15**) ($\text{L} = \mathbf{11}$) für verschiedene Metalle in unterschiedlichen Oxidationsstufen getestet.

Neben der Addition von Alkoholen und der UV induzierten *E/Z*-Isomerisierung, bewies **11** seine Reaktivität in der Umsetzung mit verschiedenen Acetylendicarbonsäurealkylestern, welche nahezu quantitativ die tricyclischen Verbindungen **19** - **21** lieferte.

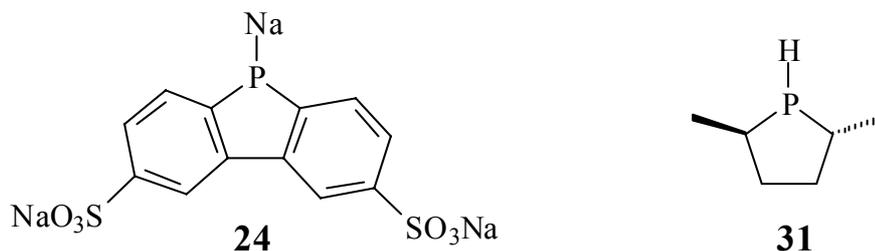


Schema 30: Reaktion von Acetylendicarbonsäurealkylestern mit **11**

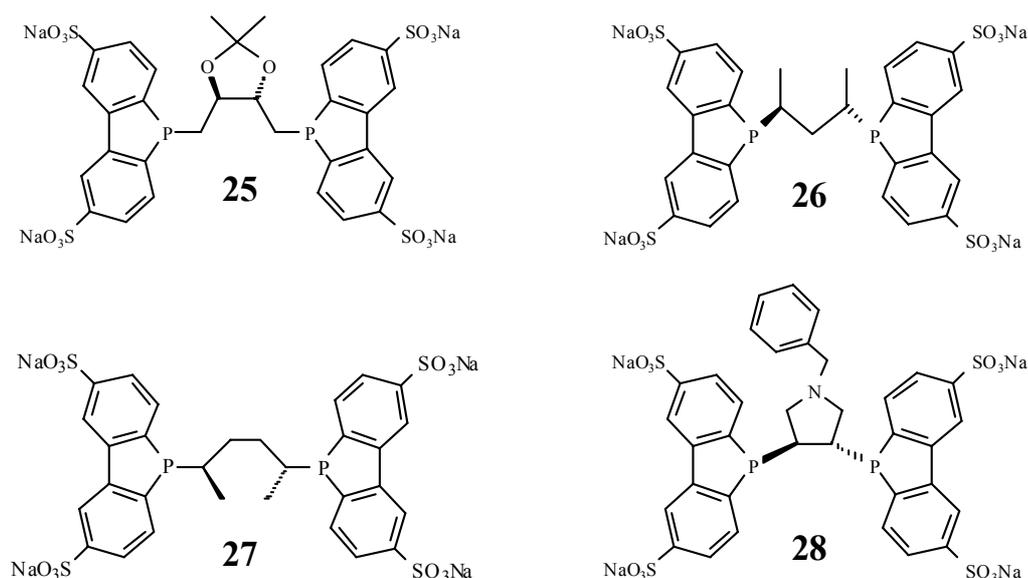
Der ylidische Charakter, sowie die Elektronendelokalisierung bei **19** und **20** konnte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie bei niedriger Temperatur über das Auftreten von Rotameren belegt werden. Die so gewonnenen NMR-spektroskopischen Aussagen wurden zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse von **20** untermauert.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Synthese von polar modifizierten chiralen Liganden für die Zweiphasenkatalyse (H_2O /organisches Lösungsmittel). Ziel war es, einen einfachen und ergiebigen Zugang zu hydrophilen chiralen Mono- und Bisphosphanen zu schaffen.

Die Synthese, der zu diesem Zweck als Edukte vorgesehenen Phosphane **24** und **31**, basierte im zentralen Schritt auf der nukleophilen Phosphinierung mittels NaPH_2 .



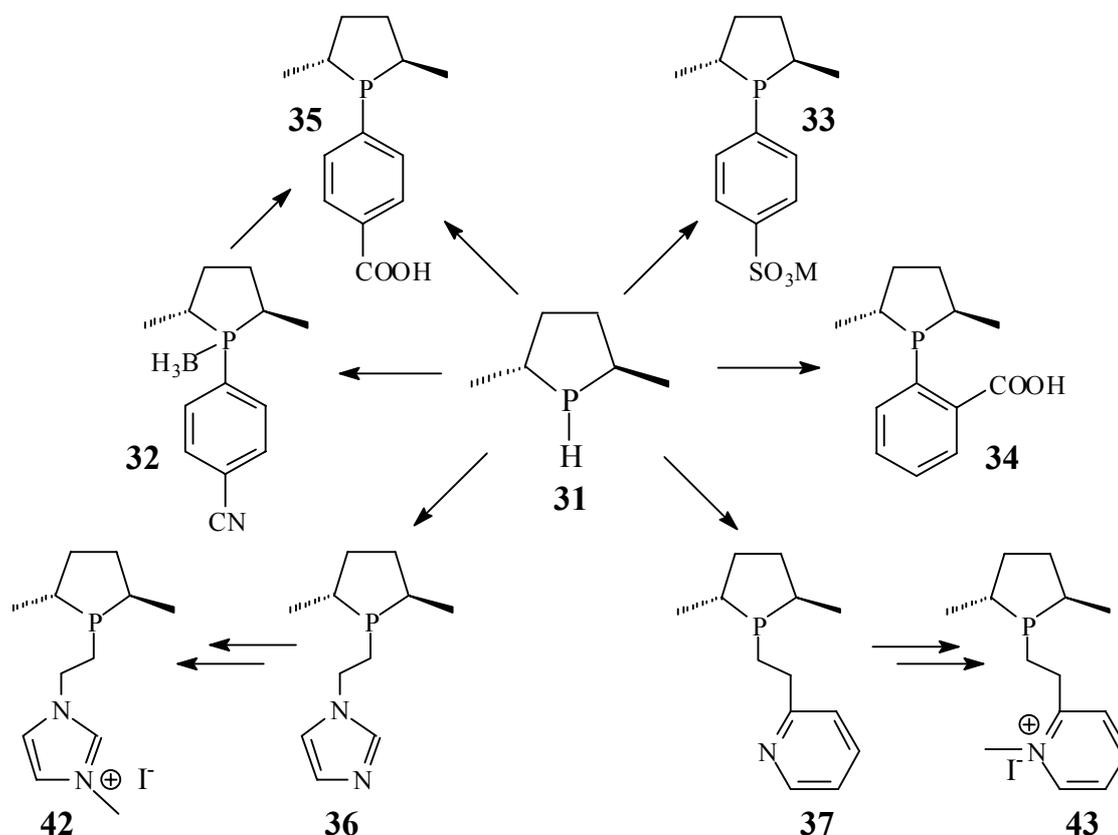
Der Aufbau C_2 -symmetrischer Bisphosphane gelang durch Derivatisierung des sekundären Phosphols **24** mit optisch reinen, bifunktionellen Reagenzien im Sinne einer nukleophilen Substitution unter Einsatz verschiedener chiraler Elektrophile, die aus dem „chiral pool“ leicht zugänglich sind. Die so erhaltenen Bisphosphane **25** - **28** mit definiertem Sulfonierungsgrad zeigen anschaulich den Vorteil der „indirekten“ Sulfonierung gegenüber der Direktsulfonierung von Arylphosphanen.



Die katalytische Aktivität der dargestellten Phosphane **25** - **28** konnte in der Rh(I)-katalysierten Hydrierung von Acetamidozimtsäuremethylester im Zweiphasensystem (Wasser/Dichlormethan) aufgezeigt werden.

Neben dem achiralen sulfonierten Phosphol **24**, eignete sich auch das chirale elektronenreiche (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholan **31** zum Aufbau hydrophiler Phosphane mit aromatischen und aliphatischen Resten. Dabei bewies **31** sein Potential zur einfachen Darstellung neuer wasserlöslicher Monophosphane sowohl durch nukleophile Substitution an polar modifizierten Fluoraromaten (**32** - **35**), als auch zur Gewinnung

kationischer Phosphane über die Addition an vinylständige Amine in Verbindung mit nachfolgender Derivatisierung (**36** - **43**).



Schema 31: (2*R*,5*R*)-**31** als Vorstufe chiraler Monophosphate

Dass sich das, zur Darstellung des (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholans (**31**) genutzte, cyclische Sulfat **29** auch als Synthone zur Synthese von neuen hydrophilen chiralen Alkylphosphanen durch nukleophile Ringöffnung mit verschiedenen P-Nukleophilen eignet, konnte im dritten Teil der vorgelegten Arbeit gezeigt werden.

Die in neutraler wässriger Lösung stabilen Liganden **44** - **46** sind zudem vielversprechende Vorstufen zur Synthese von Monophosphanen mit chiralen Hydroxyalkylketten in der Peripherie. Des Weiteren besteht die Möglichkeit durch nukleophile Zweitsubstitution mit P-haltigen Reagenzien *C*₁- und *C*₂-symmetrische Chelatliganden zu erhalten, die auf herkömmliche Weise nicht oder nur schwierig zugänglich sind.

Die dargestellten Verbindungen wurden durch Multi-Kern-NMR-Spektroskopie, Massenspektren, z.T. durch Elementaranalysen und in drei Fällen zusätzlich durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. Für alle optisch aktiven Verbindungen wurde der Drehwert bestimmt.

6. Tabellen

6.1 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten

Tabelle 10: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen

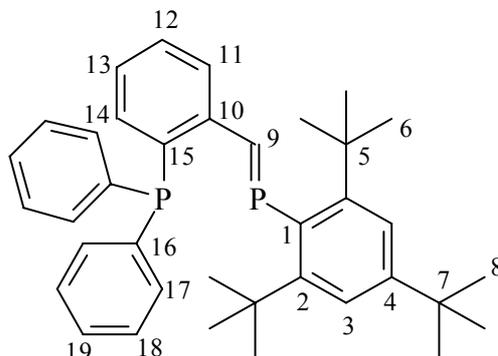
Chemische Verschiebungen δP in [ppm] bezogen auf 85%ige H_3PO_4 (extern),
Kopplungskonstanten J in [Hz]

Verbindung	δP in [ppm]	J in [Hz]
4 ^a	-15,2	
5 ^a	-9,7	
6 ^a	-9,6	
7 ^a	-10,2	
8 ^a	-1,3	
9 ^a	-2,6	
10	-129,2	
11 ^b	268,2 -14,0	$^4J_{\text{PP}} = 20,4$
12 ^b	248,7 -13,1	$^4J_{\text{PP}} = 12,7$
13 ^c	256,6 34,5	$^2J_{\text{PP}} = 30,5$
14 ^c	194,7 24,2	$^2J_{\text{PP}} = 24,2$
15 ^c	169,7 2,1	$^2J_{\text{PP}} = 36,0$ $^1J_{\text{PPt}} = 4195,4$ bzw. $^1J_{\text{PPt}} = 3175,9$
16 ^b	118,8 -14,3	$^4J_{\text{PP}} = 30,5$
17 ^b	-59,6 -14,0	$^4J_{\text{PP}} = 20,7$
18 ^b	121,3 -14,4	$^4J_{\text{PP}} = 28,3$
19 ^c	-1,3 -79,0	
20 ^c	-0,5 -80,7	
21 ^c	-0,9 -82,8	
24 ^d	13,1	
25 ^d	-19,7	
26 ^d	3,1	
27 ^d	2,5	
28 ^d	3,1	
30 ^d	-110,7	$^1J_{\text{PD}} = 30,1$
31 ^b	-27,7	
32 ^b	47,7	$^1J_{\text{PB}} = 61,0$
33 ^d	11,7	
34 ^a	11,0	
35 ^b	12,4	
36 ^b	-3,6	
37 ^b	1,0	
38 ^b	68,1	
39 ^b	70,9	
40 ^e	68,6	
41 ^e	70,3	
42 ^e	-4,0	
43 ^e	-3,3	
44 ^d	-1,1	
45 ^d	14,4	
46 ^d	1,5	

Lösungsmittel: ^a CDCl_3 , ^b C_6D_6 , ^c CD_2Cl_2 , ^d D_2O , ^e MeOD

6.2 ^1H -NMR-, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten

Tabelle 11: NMR-spektroskopische Daten von 11



Summenformel: $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{P}_2$

^1H -NMR-spektroskopische Daten: (C_6D_6)

<i>p</i> -tert.-Butyl	1,30 ppm (s)		
<i>o</i> -tert.-Butyl	1,57 ppm (s)		
$\text{H}_{\text{arom.}}$	6,87 - 7,18 ppm (m)		
$\text{H}_{\text{arom.}}$	7,63 ppm (s)		
$\text{H}_{\text{arom.}}$	8,30 ppm (m)		
P=C-H	9,29 ppm (d,d)	$^2J_{\text{PH}} = 24,7 \text{ Hz}$	$^4J_{\text{PH}} = 5,8 \text{ Hz}$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten: (C_6D_6)

$\delta_{\text{P}} =$	268,2 ppm (d)	$^4J_{\text{PP}} = 20,4 \text{ Hz}$	$^2J_{\text{PH}} = 24,7 \text{ Hz}$
	-14,0 ppm (d)	$^4J_{\text{PP}} = 20,4 \text{ Hz}$	

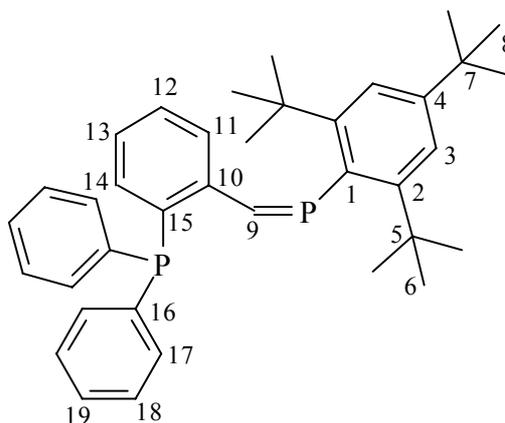
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten: (C_6D_6)

C1	139,6 ppm (d)	$^1J_{\text{PC}} = 57,0 \text{ Hz}$	
C2	154,6 ppm		
C3	122,0 ppm		
C4	149,9 ppm		
C5	38,4 ppm		
C6	34,2 ppm (d)	$^4J_{\text{PC}} = 6,1 \text{ Hz}$	
C7	35,1 ppm		
C8	31,5 ppm		
C9	174,5 ppm (d,d)	$^1J_{\text{PC}} = 23,4 \text{ Hz}$	$^3J_{\text{PC}} = 13,2 \text{ Hz}$
C10	145,1 ppm (d,d)	$^2J_{\text{PC}} = 13,2 \text{ Hz}$	$^2J_{\text{PC}} = 13,2 \text{ Hz}$
C15	135,2 ppm (d,d)	$^1J_{\text{PC}} = 14,2 \text{ Hz}$	$^3J_{\text{PC}} = 14,2 \text{ Hz}$
C16	137,5 ppm (d)	$^1J_{\text{PC}} = 11,2 \text{ Hz}$	

Nicht zugeordnet:

C11 C12 C13	134,6 ppm		
C14 C17 C18	134,3 ppm (d)	$J_{\text{PC}} = 19,3 \text{ Hz}$	
C19	129,5 ppm		
	128,7 ppm		
	128,6 ppm		
	128,5 ppm (d)	$J_{\text{PC}} = 6,1 \text{ Hz}$	
	126.1 ppm (d,d)	$J_{\text{PC}} = 0,1 \text{ Hz}$	$J_{\text{PC}} = 0.2 \text{ Hz}$

Tabelle 12: NMR-spektroskopische Daten von 12



Summenformel: C₃₇H₄₄P₂

¹H-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

<i>p</i> -tert.-Butyl	1,45 ppm (s)		
<i>o</i> -tert.-Butyl	1,55 ppm (s)		
H _{arom.}	6,75 - 7,41 ppm (m)		
H _{arom.}	7,61 ppm (s)		
P=C-H	9,24 ppm (d,d)	² J _{PH} = 35,9 Hz	⁴ J _{PH} = 8,9 Hz

³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

δ _P =	248,7 ppm (d)	⁴ J _{PP} = 12,7 Hz	² J _{PH} = 35,9 Hz
	-13,1 ppm (d)	⁴ J _{PP} = 12,7 Hz	

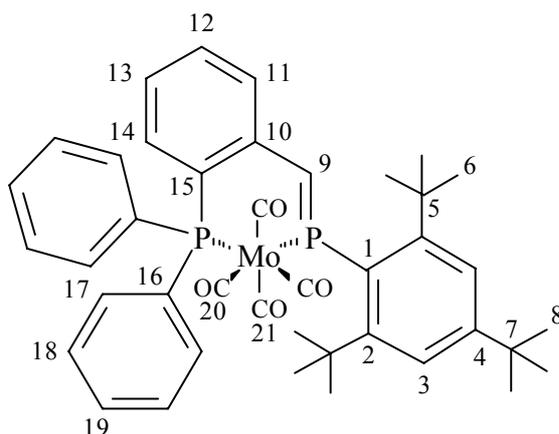
¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

C1	137,1 ppm (d)	¹ J _{PC} = 11,2 Hz	
C2	154,4 ppm		
C3	122,6 ppm		
C4	151,0 ppm		
C5	38,3 ppm		
C6	33,0 ppm (d)	⁴ J _{PC} = 7,1 Hz	
C7	35,2 ppm (d)		
C8	31,7 ppm (d)		
C9	159,9 ppm (d,d)	¹ J _{PC} = 51,4 Hz	³ J _{PC} = 31,0 Hz
C10	142,9 ppm (d,d)	² J _{PC} = 22,3 Hz	² J _{PC} = 22,3 Hz
C15	136,4 ppm (d,d)	¹ J _{PC} = 13,2 Hz	³ J _{PC} = 13,2 Hz
C16	137,0 ppm (d)		¹ J _{PC} = 10,2 Hz

Nicht zugeordnet:

C11 C12 C13	134,6 ppm		
C14 C17 C18	134,0 ppm (d)	J _{PC} = 4,1 Hz	
C19	129,9 ppm (d,d)	J _{PC} = 9,6 Hz	J _{PC} = 2,5 Hz
	128,7 ppm (d)	J _{PC} = 10,2 Hz	
	128,5 ppm (d)	J _{PC} = 2,0 Hz	
	127,8 ppm (d)	J _{PC} = 7,1 Hz	
	128,8 ppm (d,d)	J _{PC} = 5,1 Hz	

Tabelle 13: NMR-spektroskopische Daten von 13



Summenformel: $C_{41}H_{44}P_2MoO_4$

1H -NMR-spektroskopische Daten: (CD_2Cl_2)

<i>p</i> -tert.-Butyl	1,39 ppm (s)
<i>o</i> -tert.-Butyl	1,64 ppm (s)
$H_{arom.}$	6,43 - 7,48 ppm (m)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten: (CD_2Cl_2)

$\delta_P =$	256,5 ppm (d)	$^2J_{PP} =$	30,5 Hz
	34,5 ppm (d)	$^2J_{PP} =$	30,5 Hz

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten: (CD_2Cl_2)

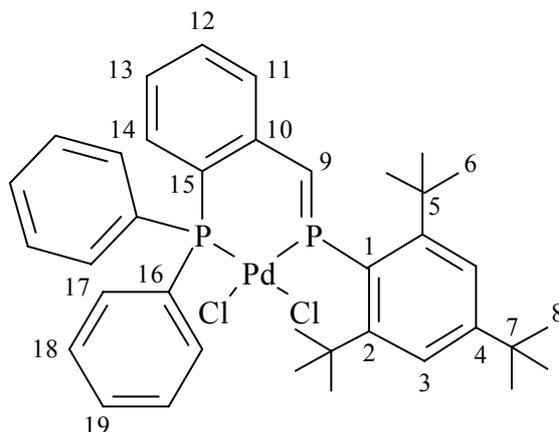
C1	144,1 ppm (d)	$^1J_{PC} =$	15,3 Hz		
C2	156,1 ppm				
C3	122,9 ppm (d)	$^3J_{PC} =$	6,1 Hz		
C4	151,4 ppm				
C5	39,3 ppm				
C6	35,1 ppm				
C7	32,0 ppm				
C8	31,3 ppm				
C9	169,1 ppm (d,d)	$^1J_{PC} =$	36,1 Hz	$^3J_{PC} =$	7,6 Hz
C10	136,0 ppm (d,d)	$^2J_{PC} =$	34,6 Hz	$^2J_{PC} =$	4,1 Hz
C15	125,1 ppm (d,d)	$^1J_{PC} =$	31,0 Hz	$^3J_{PC} =$	8,6 Hz
C16	137,9 ppm (d)			$^1J_{PC} =$	4,1 Hz
C20/C21	209,4 ppm (m)				

Nicht zugeordnet:

C11 C12 C13	133,6 ppm (d)	$J_{PC} =$	13,2 Hz		
C14 C17 C18	133,2 ppm (d)	$J_{PC} =$	3,1 Hz		
C19	132,1 ppm (d,d)	$J_{PC} =$	22,4 Hz	$J_{PC} =$	7,1 Hz
	130,8 ppm				
	130,0 ppm				
	128,7 ppm (d)	$J_{PC} =$	9,2 Hz		
	128,7 ppm (d,d)	$J_{PC} =$	8,6 Hz	$J_{PC} =$	8,6 Hz

IR-Daten (CO-Vallenzschwingungsfrequenzen in Hexan): 2027, 1942, 1928, 1920 cm^{-1}

Tabelle 14: NMR-spektroskopische Daten von 14



Summenformel: $C_{37}H_{44}P_2PdCl_2$

1H -NMR-spektroskopische Daten: (CD_2Cl_2)

<i>p</i> -tert.-Butyl	1,39 ppm (s)		
<i>o</i> -tert.-Butyl	1,54 ppm (s)		
P=C-H	6,90 ppm (d,d)	$^2J_{PC} = 11,2$ Hz	$^4J_{PC} = 8,1$ Hz
$H_{arom.}$	7,23 - 7,69 ppm (m)		

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten: (CD_2Cl_2)

$\delta_P =$	194,7 ppm (d)	$^2J_{PP} = 24,2$ Hz
	24,2 ppm (d)	$^2J_{PP} = 24,2$ Hz

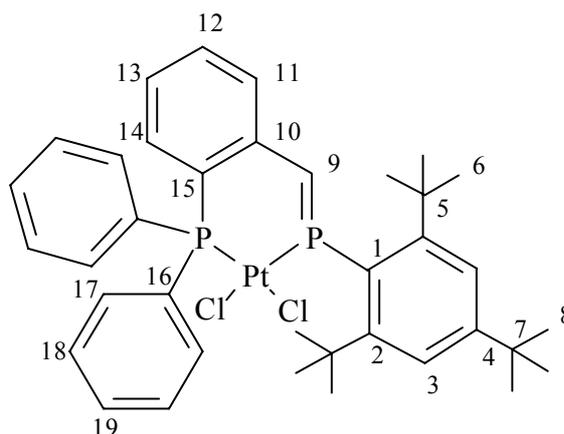
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten: (CD_2Cl_2)

C1	128,7 ppm (d)	$^1J_{PC} = 60,0$ Hz	
C2	155,4 ppm (d)	$^2J_{PC} = 2,0$ Hz	
C3	124,8 ppm (d)	$^3J_{PC} = 11,2$ Hz	
C4	153,9 ppm (d)	$^4J_{PC} = 2,0$ Hz	
C5	39,5 ppm		
C6	35,1 ppm		
C7	35,4 ppm		
C8	31,1 ppm		
C9	146,9 ppm (d,d)	$^1J_{PC} = 63,1$ Hz	$^3J_{PC} = 17,3$ Hz
C10	141,4 ppm (d,d)	$^2J_{PC} = 12,7$ Hz	$^2J_{PC} = 4,6$ Hz
C15	116,8 ppm (d,d)	$^1J_{PC} = 53,4$ Hz	$^3J_{PC} = 24,9$ Hz
C16	123,2 ppm (d)	$^1J_{PC} = 30,5$ Hz	

Nicht zugeordnet:

C11 C12 C13	136,4 ppm (d,d)	$J_{PC} = 3,9$ Hz	$J_{PC} = 3,9$ Hz
C14 C17 C18	134,5 ppm (d)	$J_{PC} = 11,2$ Hz	
C19	133,5 ppm		
	132,6 ppm (d,d)	$J_{PC} = 24,9$ Hz	$J_{PC} = 7,6$ Hz
	132,1 ppm (d)	$J_{PC} = 3,1$ Hz	
	130,7 ppm (d,d)	$J_{PC} = 9,2$ Hz	$J_{PC} = 9,2$ Hz
	129,1 ppm (d)	$J_{PC} = 12,2$ Hz	

Tabelle 15: NMR-spektroskopische Daten von 15



Summenformel: C₃₇H₄₄P₂PtCl₂

¹H-NMR-spektroskopische Daten: (CD₂Cl₂)

<i>o</i> -tert.-Butyl	1,37 ppm (s)		
<i>p</i> -tert.-Butyl	1,58 ppm (s)		
P=C-H	6,92 ppm (d,d)	² J _{PC} = 12,0 Hz	⁴ J _{PC} = 7,9 Hz
H _{arom.}	7,21 - 7,83 ppm (m)		
H _{arom.}	7,94 ppm (d)		

³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (CD₂Cl₂)

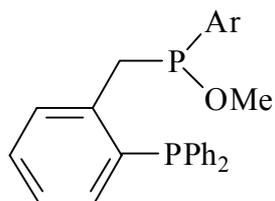
δ _P = 169,7 ppm (d)	² J _{PP} = 36,0 Hz	¹ J _{PtP} = 4195,4 Hz
2,1 ppm (d)	² J _{PP} = 36,0 Hz	¹ J _{PtP} = 3175,9 Hz

¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (CD₂Cl₂)

C1	128,6 ppm (d)	¹ J _{PC} = 69,2 Hz	
C2	155,7 ppm (d)	² J _{PC} = 4,0 Hz	
C3	124,8 ppm (d)	³ J _{PC} = 11,2 Hz	
C4	154,0 ppm (d)	⁴ J _{PC} = 3,1 Hz	
C5	39,7 ppm		
C6	35,1 ppm		
C7	35,5 ppm		
C8	31,1 ppm		
C9	138,1 ppm (d,d)	¹ J _{PC} = 84,4 Hz	³ J _{PC} = 11,2 Hz
C10	142,1 ppm (d,d)	² J _{PC} = 11,7 Hz	² J _{PC} = 5,6 Hz
C15	115,3 ppm (d,d)	¹ J _{PC} = 63,1 Hz	³ J _{PC} = 19,3 Hz
C16	121,2 ppm (d)		¹ J _{PC} = 47,8 Hz

Nicht zugeordnet:

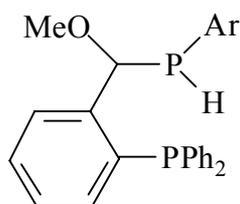
C11 C12 C13	136,3 ppm (d,d)	J _{PC} = 5,5 Hz	J _{PC} = 5,5 Hz
C14 C17 C18	134,5 ppm (d)	J _{PC} = 10,2 Hz	
C19	133,2 ppm (d,d)	J _{PC} = 5,5 Hz	J _{PC} = 5,5 Hz
	132,0 ppm (d)	J _{PC} = 2,0 Hz	
	131,9 ppm (d,d)	J _{PC} = 28,0 Hz	J _{PC} = 6,6 Hz
	129,6 ppm (d,d)	J _{PC} = 8,7 Hz	J _{PC} = 8,7 Hz
	128,9 ppm (d)	J _{PC} = 12,2 Hz	

Tabelle 16: NMR-spektroskopische Daten von 16 (Ar = 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)

Summenformel: C₃₈H₄₈P₂O

³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

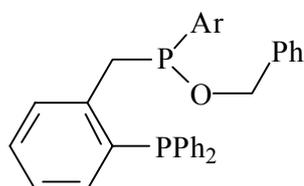
$$\delta_{\text{P}} = \begin{array}{ll} 118,8 \text{ ppm (d)} & {}^4J_{\text{PP}} = 30,5 \\ -14,3 \text{ ppm (d)} & {}^4J_{\text{PP}} = 30,5 \end{array}$$

Tabelle 17: NMR-spektroskopische Daten von 17 (Ar = 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)

Summenformel: C₃₈H₄₈P₂O

³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

$$\delta_{\text{P}} = \begin{array}{ll} -59,6 \text{ ppm (d)} & {}^4J_{\text{PP}} = 20,7 \\ -14,0 \text{ ppm (d)} & {}^4J_{\text{PP}} = 20,7 \end{array}$$

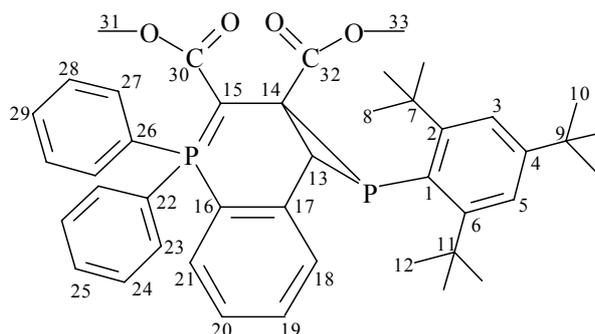
Tabelle 18: NMR-spektroskopische Daten von 18 (Ar = 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)

Summenformel: C₄₄H₅₃P₂O

³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

$$\delta_{\text{P}} = \begin{array}{ll} 121,3 \text{ ppm (d)} & {}^4J_{\text{PP}} = 28,3 \\ -14,4 \text{ ppm (d)} & {}^4J_{\text{PP}} = 28,3 \end{array}$$

Tabelle 19: NMR-spektroskopische Daten von 19



Summenformel: C₄₃H₅₀P₂O₄

¹H-NMR-spektroskopische Daten: (CD₂Cl₂)

<i>p</i> -tert.-Butyl	1,39 ppm (s)
<i>o</i> -tert.-Butyl	1,66 ppm (s)
	1,70 ppm (s)
CH ₃	3,14 ppm (s)
CH ₃	3,47 ppm (s)
PC(13)H	3,51 ppm (s)
H _{arom.}	7,10 - 8,07 ppm (m)

³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (CD₂Cl₂)

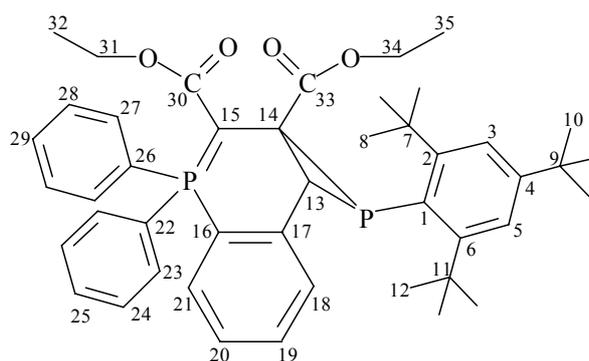
δ _P =	- 1,3 ppm
	- 79,0 ppm

¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (CD₂Cl₂)

C1	160,1 ppm (d)	¹ J _{PC} = 9,2 Hz	
C2,C6	156,2 ppm (d)	² J _{PC} = 2,0 Hz	
C4	148,5 ppm		
C7,C11	40,1 ppm (d)	³ J _{PC} = 2,0 Hz	
	39,9 ppm (d)	³ J _{PC} = 3,1 Hz	
C8,C12	34,9 ppm (d)	⁴ J _{PC} = 7,1 Hz	
	34,4 ppm (d)	⁴ J _{PC} = 11,2 Hz	
C9	34,7 ppm		
C10	31,5 ppm		
C13	42,8 ppm (d,d)	¹ J _{PC} = 55,9 Hz	³ J _{PC} = 9,2 Hz
C14	42,5 ppm (d)	¹ J _{PC} = 48,8 Hz	
C17	145,1 ppm (d,d)	² J _{PC} = 7,6 Hz	² J _{PC} = 4,6 Hz
C22,C26	120,8 ppm (d)	¹ J _{PC} = 87,5 Hz	
C30,C32	172,9 ppm (d)	² J _{PC} = 4,1 Hz	
C31,C33	51,8 ppm		
	49,3 ppm		

Nicht zugeordnet: 133,9 ppm (d) 10,2 Hz; 133,8 ppm (d) 8,1 Hz; 133,5 ppm (d) 11,2 Hz; 132,4 ppm; 131,8 ppm (d) 3,1 Hz; 131,7-131,3 ppm (m); 128,7 ppm (d) 12,2 Hz; 128,4 ppm (d) 13,2 Hz; 126,2 ppm (d) 10,2 Hz; 123,3 ppm; 122,9 ppm.

Tabelle 20: NMR-spektroskopische Daten von 20



Summenformel: C₄₅H₅₄P₂O₄

¹H-NMR-spektroskopische Daten: (CD₂Cl₂)

CH ₃	0,89 ppm (t)	³ J _{HH} = 6,8 Hz
	0,90 ppm (t)	³ J _{HH} = 7,1 Hz
<i>p</i> - <i>tert.</i> -Butyl	1,37 ppm (s)	
<i>o</i> - <i>tert.</i> -Butyl	1,67 ppm (s)	
	1,71 ppm (s)	
CH ₂	3,45 ppm (b)	
PC(13)H	3,52 ppm (s)	
CH ₂	3,93 ppm (m)	
H _{arom.}	7,02 - 8,16 ppm (m)	

³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (CD₂Cl₂)

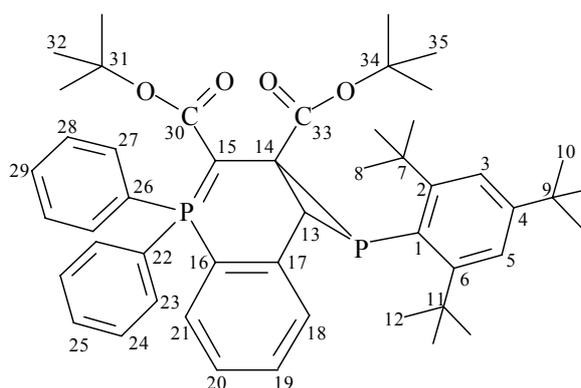
δ _P =	-0,5 ppm
	-80,7 ppm

¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (CD₂Cl₂)

C1	160,1 ppm (d)	¹ J _{PC} = 9,2 Hz	
C2,C6	155,9 ppm		
C4	148,3 ppm		
C7,C11	40,2 ppm		
	39,8 ppm		
C8,C12	34,9 ppm (d)	⁴ J _{PC} = 8,1 Hz	
C9	34,7 ppm		
C10	31,5 ppm		
C13	43,4 ppm (d,d)	¹ J _{PC} = 55,4 Hz	³ J _{PC} = 7,6 Hz
C14	42,2 ppm (d)	¹ J _{PC} = 49,8 Hz	
C17	145,2 ppm (d,d)	² J _{PC} = 6,1 Hz	² J _{PC} = 5,1 Hz
C22,C26	121,2 ppm (d)	¹ J _{PC} = 87,5 Hz	
C30,C33	172,3 ppm (d)	² J _{PC} = 5,1 Hz	
C31,C34	60,2 ppm		
	57,8 ppm		
C32,C35	15,2 ppm		
	14,5 ppm		

Nicht zugeordnet: 133,9 ppm (d) 10,2 Hz; 133,8 ppm (d) 7,1 Hz; 133,5 ppm (d) 11,2 Hz; 132,7 ppm; 131,9 ppm; 131,3 ppm; 130,1 ppm (d,d) 88,0 Hz, 6,6 Hz; 128,7 ppm (d) 12,2 Hz; 128,4 ppm (d) 13,2 Hz; 126,2 ppm (d) 11,2 Hz; 123,2 ppm; 123,0 ppm.

Tabelle 21: NMR-spektroskopische Daten von 21



Summenformel: C₄₉H₆₂P₂O₄

¹H-NMR-spektroskopische Daten: (CD₂Cl₂)

<i>tert.</i> -Butyl (C32,C33)	1,10 ppm (s)
	1,12 ppm (s)
<i>p-tert.</i> -Butyl (C10)	1,35 ppm (s)
<i>o-tert.</i> -Butyl (C8,C12)	1,69 ppm (s)
	1,79 ppm (s)
PC(13)H	3,95 ppm (s)
H _{arom.}	7,12 - 8,14 ppm (m)

³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (CD₂Cl₂)

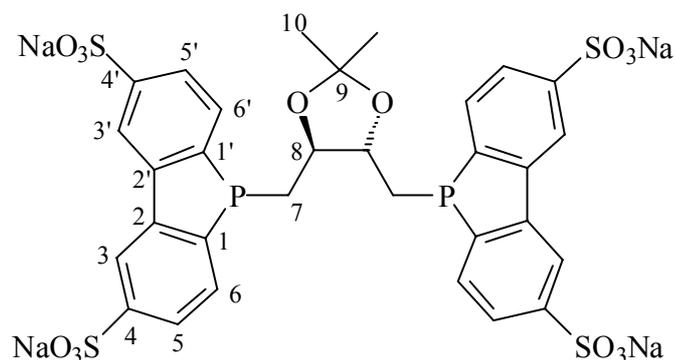
δ _P =	-0,9 ppm
	-82,8 ppm

¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (CD₂Cl₂)

C1	160,1 ppm (d)	¹ J _{PC} = 10,2 Hz	
C2,C6	155,5 ppm		
C4	148,0 ppm		
C7,C11	40,4 ppm		
	39,6 ppm		
C8,C12	35,3 ppm (d)	⁴ J _{PC} = 12,2 Hz	
	34,6 ppm		
C9	34,6 ppm		
C10	31,4 ppm		
C13	40,9 ppm (d,d)	¹ J _{PC} = 50,8 Hz	³ J _{PC} = 9,2 Hz
C14	43,6 ppm (d)	¹ J _{PC} = 53,9 Hz	
C17	145,5 ppm (d,d)	² J _{PC} = 8,1 Hz	² J _{PC} = 4,1 Hz
C22,C26	121,6 ppm (d)	¹ J _{PC} = 88,5 Hz	
C30,C33	171,1 ppm (d)	² J _{PC} = 3,1 Hz	
	168,8 ppm (d)	² J _{PC} = 13,2 Hz	
C31,C34	79,5 ppm		
	76,8 ppm		
C32,C35	28,8 ppm		
	28,3 ppm		

Nicht zugeordnet: 133,7 ppm (d) 8,1 Hz; 133,5 ppm (d) 10,2 Hz; 133,4 ppm (d) 10,2 Hz; 132,3 ppm; 132,1 ppm; 131,6-131,2 ppm (m); 131,1 ppm; 130,6 ppm (d) 7,1 Hz; 128,6 ppm (d) 7,1 Hz; 128,5 ppm (d) 6,1 Hz; 125,6 ppm (d) 10,2 Hz; 123,4 ppm; 122,8 ppm.

Tabelle 22: NMR-spektroskopische Daten von 25



Summenformel: $C_{31}H_{24}P_2Na_4O_{14}S_4$

1H -NMR-spektroskopische Daten: (D_2O)

CH ₃	1,25 ppm	
CH ₂	1,85 ppm (d)	$^2J_{PH} = 4,1$ Hz
CH	3,78 ppm (m)	
H _{arom.}	7,65 - 7,71 ppm (m)	
H _{arom.}	7,72 - 7,81 ppm (m)	
H _{arom.}	8,36 - 8,43 ppm (m)	

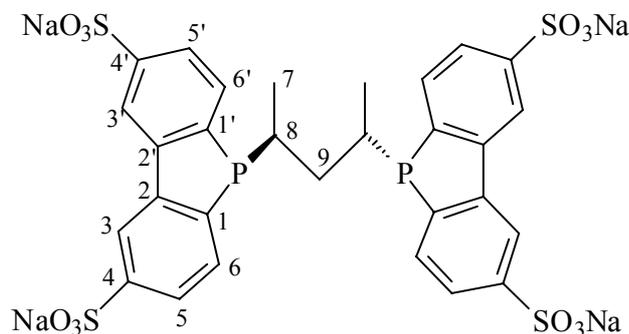
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten: (D_2O)

$\delta_P = -19,7$ ppm

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

C1/C1'	148,4 ppm (d)	$^1J_{PC} = 11,2$ Hz
	148,3 ppm (d)	$^1J_{PC} = 9,2$ Hz
C2/C2'	145,0 ppm	
C3/C3'	121,2 ppm	
C4/C4'	145,8 ppm	
C5/C5'	127,1 ppm (d)	$^3J_{PC} = 8,1$ Hz
	127,2 ppm (d)	$^3J_{PC} = 9,2$ Hz
C6/C6'	133,0 ppm (d)	$^2J_{PC} = 20,3$ Hz
	133,2 ppm (d)	$^2J_{PC} = 21,4$ Hz
C7	32,9 ppm (d)	$^1J_{PC} = 21,4$ Hz
C8	80,8 ppm (d)	$^2J_{PC} = 7,6$ Hz
C9	112,0 ppm	
C10	28,7 ppm	

Tabelle 23: NMR-spektroskopische Daten von 26



Summenformel: $C_{29}H_{22}P_2Na_4O_{12}S_4$

1H -NMR-spektroskopische Daten: (D_2O)

CH ₃	0,49 ppm (d,d)	$^3J_{PH} = 15,3$ Hz	$^3J_{HH} = 6,6$ Hz
CH ₂	0,71 ppm (m)		
CH	1,81 ppm (m)		
H _{arom.}	7,36 - 7,43 ppm (m)		
H _{arom.}	7,73 - 7,79 ppm (m)		
H _{arom.}	8,39 - 8,43 ppm (m)		

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten: (D_2O)

$\delta_P = 3,1$ ppm

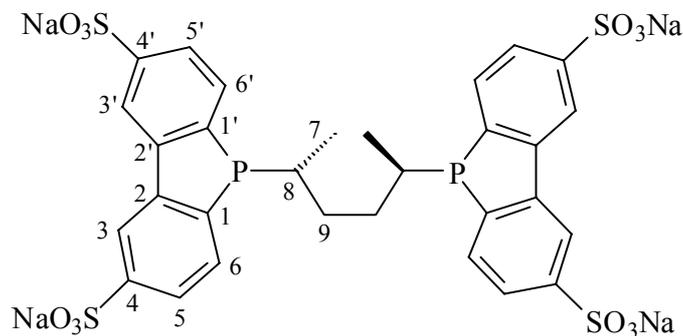
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten: (D_2O)

C1/C1'	146,6 ppm (d)	$^1J_{PC} = 14,2$ Hz	
	146,4 ppm (d)	$^1J_{PC} = 9,2$ Hz	
C2/C2'	145,7 ppm		
C3/C3'	121,0 ppm (d)	$^3J_{PC} = 3,2$ Hz	
C4/C4'	145,8 ppm		
C5/C5'	126,9 ppm (d)	$^3J_{PC} = 7,1$ Hz	
C6/C6'	132,9 ppm (d)	$^2J_{PC} = 7,1$ Hz	
	132,7 ppm (d)	$^2J_{PC} = 7,1$ Hz	
C7	17,3 ppm (d)	$^2J_{PC} = 10,2$ Hz	
C8 [#]	32,1 ppm (d,d)	$^1J_{PC} = 17,8$ Hz	$^4J_{PC} = 8,6$ Hz
C9 [*]	37,6 ppm (t)	N = 13,2 Hz	

[#] = X-Teil von ABX-Spinsystem (AB = ^{31}P , X = ^{13}C)

^{*} = X-Teil von AA'X-Spinsystem (AA' = ^{31}P , X = ^{13}C)

Tabelle 24: NMR-spektroskopische Daten von 27



Summenformel: $C_{30}H_{24}P_2Na_4O_{12}S_4$

1H -NMR-spektroskopische Daten: (D_2O)

CH ₃	0,51 ppm (d,d)	$^3J_{PH} = 14,0$ Hz	$^3J_{HH} = 6,9$ Hz
CH ₂	1,06 ppm (m)		
	1,22 ppm (m)		
CH	1,81 ppm (m)		
H _{arom.}	7,60 - 7,65 ppm (m)		
H _{arom.}	7,70 - 7,79 ppm (m)		
H _{arom.}	8,37 - 8,42 ppm (m)		

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten: (D_2O)

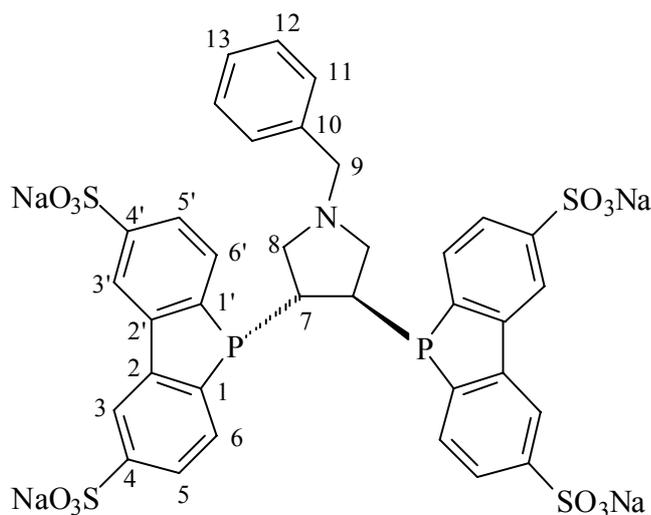
$\delta_P = 2,5$ ppm

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

C1/C1'	147,3 ppm (d)	$^1J_{PC} = 8,1$ Hz
	146,8 ppm (d)	$^1J_{PC} = 8,1$ Hz
C2/C2'	145,6 ppm	
	145,6 ppm (d)	$^2J_{PC} = 5,1$ Hz
C3/C3'	120,8 ppm	
C4/C4'	145,7 ppm	
C5/C5'	126,8 ppm (d)	$^3J_{PC} = 8,1$ Hz
	126,8 ppm (d)	$^3J_{PC} = 8,1$ Hz
C6/C6'	132,9 ppm (d)	$^2J_{PC} = 7,6$ Hz
	133,1 ppm (d)	$^2J_{PC} = 7,6$ Hz
C7	17,3 ppm (d)	$^2J_{PC} = 7,1$ Hz
C8	34,9 ppm (d)	$^1J_{PC} = 16,3$ Hz
C9 [#]	33,3 ppm (t)	N = 18,4 Hz

[#] = X-Teil von ABX-Spinsystem (AB = ^{31}P , X = ^{13}C)

Tabelle 25: NMR-spektroskopische Daten von 28



Summenformel: $C_{35}H_{25}P_2NNa_4O_{12}S_4$

1H -NMR-spektroskopische Daten: (D_2O)

CH ₂ (C8)	1,98 ppm (m)	
	2,19 ppm (m)	
CH (C7)	2,19 ppm (m)	
CH ₂ (C9)	2,89 ppm (d)	$^2J_{HH} = 13,2$ Hz
	3,29 ppm (d)	$^2J_{HH} = 13,2$ Hz
H _{arom.}	6,66 ppm (m)	
H _{arom.}	7,09 - 7,36 ppm (m)	
H _{arom.}	7,73 ppm (m)	
H _{arom.}	8,29 ppm (m)	

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten: (D_2O)

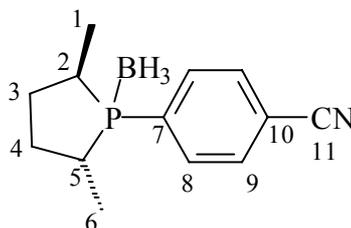
$\delta_P = 3,1$ ppm

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

C1/C1'	146,0 ppm (d)	$^1J_{PC} = 5,2$ Hz	
	145,6 ppm (d)	$^1J_{PC} = 7,2$ Hz	
C2	145,7 ppm		
C3	121,1 ppm (d)	$^3J_{PC} = 6,1$ Hz	
C4	145,8 ppm		
C5/C5'	127,3 ppm (d)	$^3J_{PC} = 7,1$ Hz	
	127,1 ppm (d)	$^3J_{PC} = 7,1$ Hz	
C6/C6'	133,5 ppm (d)	$^2J_{PC} = 22,4$ Hz	
	133,0 ppm (d)	$^2J_{PC} = 21,4$ Hz	
C7 [#]	41,9 ppm (d,d)	$^1J_{PC} = 24,4$ Hz	$^2J_{PC} = 8,1$ Hz
C8 [#]	58,4 ppm (t)	N = 12,2 Hz	
C9	60,3 ppm		
C10	138,6 ppm		
C11	130,6 ppm		
C12	131,0 ppm		
C13	129,6 ppm		

[#] = X-Teil von ABX-Spinsystem (AB = ^{31}P , X = ^{13}C)

Tabelle 26: NMR-spektroskopische Daten von 32



Summenformel: C₁₃H₁₉PBN

¹H-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

CH ₃	0,51 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 14,2 Hz	³ J _{HH} = 7,1 Hz
BH ₃	1,05 ppm (d,m)	¹ J _{BH} = 96,2 Hz	
CH ₃	1,15 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 16,3 Hz	³ J _{HH} = 7,1 Hz
CH ₂	1,25 - 1,88 ppm (m)		
CH	1,94 ppm (m)		
H _{arom.}	7,14 ppm (m)		
H _{arom.}	7,41 ppm (m)		

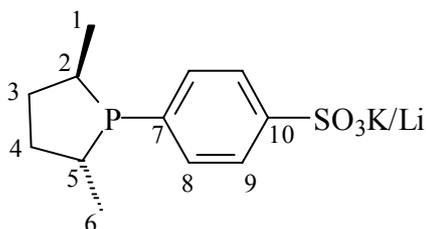
³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

δ_P = 47,7 ppm (q) ¹J_{PB} = 60,1 Hz

¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

C1/C6	14,3 ppm (d)	² J _{PC} = 3,1 Hz
	14,9 ppm (d)	² J _{PC} = 6,1 Hz
C2/C5	33,1 ppm (d)	¹ J _{PC} = 33,6 Hz
	35,4 ppm (d)	¹ J _{PC} = 35,6 Hz
C3/C4	34,8 ppm (d)	² J _{PC} = 5,1 Hz
	35,1 ppm	
C7	134,1 ppm (d)	¹ J _{PC} = 37,6 Hz
C8	131,8 ppm (d)	² J _{PC} = 8,1 Hz
C9	133,8 ppm (d)	³ J _{PC} = 8,1 Hz
C10	115,2 ppm (d)	⁴ J _{PC} = 3,1 Hz
C11	108,0 ppm	

Tabelle 27: NMR-spektroskopische Daten von 33



Summenformel: C₁₂H₁₆PO₃KS / C₁₂H₁₆PO₃LiS

¹H-NMR-spektroskopische Daten: (D₂O)

CH ₃	0,73 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 11,2 Hz	³ J _{HH} = 7,1 Hz
CH ₃	1,25 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 19,6 Hz	³ J _{HH} = 7,4 Hz
CH ₂	1,36 ppm (m)		
CH	1,97 ppm (m)		
CH ₂	2,29 ppm (m)		
CH	2,72 ppm (m)		
H _{arom.}	7,57 - 7,70 ppm (m)		
H _{arom.}	7,74 - 7,89 ppm (m)		

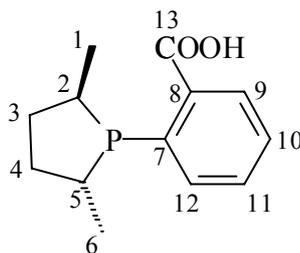
³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (D₂O)

δ_p = 11,7 ppm

¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (D₂O)

C1/C6	17,0 ppm	
	22,9 ppm (d)	² J _{PC} = 31,5 Hz
C2/C5	36,1 ppm (d)	¹ J _{PC} = 6,1 Hz
	37,1 ppm (d)	¹ J _{PC} = 9,2 Hz
C3/C4	38,6 ppm	
	38,7 ppm (d)	¹ J _{PC} = 4,1 Hz
C7	142,2 ppm (d)	¹ J _{PC} = 25,4 Hz
C8	136,3 ppm (d)	² J _{PC} = 17,3 Hz
C9	127,1 ppm (d)	³ J _{PC} = 7,1 Hz
C10	145,3 ppm	

Tabelle 28: NMR-spektroskopische Daten von 34



Summenformel: $C_{13}H_{17}PO_2$

1H -NMR-spektroskopische Daten: ($CDCl_3$)

CH_3	0,73 ppm (d,d)	$^3J_{PH} = 16,5$ Hz	$^3J_{HH} = 6,9$ Hz
CH_3	1,07 ppm (d,d)	$^3J_{PH} = 19,1$ Hz	$^3J_{HH} = 7,4$ Hz
$H_{aliph.}$	1,13 - 2,25 ppm (m)		
CH	2,94 ppm (m)		
$H_{arom.}$	7,38 - 7,71 ppm (m)		
$H_{arom.}$	8,07 ppm (m)		
COOH	8,86 ppm		

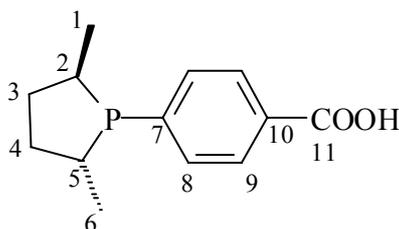
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten: ($CDCl_3$)

$\delta_P = 11,0$ ppm

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

C1/C6	15,3 ppm	
	15,7 ppm (d)	$^2J_{PC} = 10,2$ Hz
C2/C5		
C3/C4	32,2 ppm (d)	$^2J_{PC} = 4,8$ Hz
	32,4 ppm (d)	$^2J_{PC} = 15,3$ Hz
C7	132,2 ppm	
C8	140,2 ppm (d)	$^2J_{PC} = 11,2$ Hz
C9	129,0 ppm (d)	$^3J_{PC} = 9,2$ Hz
C10	n.b. ppm	
C11	130,9 ppm (d)	$^3J_{PC} = 10,2$ Hz
C12	132,1 ppm	
C13	167,8 ppm	

Tabelle 29: NMR-spektroskopische Daten von 35



Summenformel: C₁₃H₁₇PO₂

¹H-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

CH ₃	0,72 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 8,9 Hz	³ J _{HH} = 7,4 Hz
CH ₂	1,17 ppm (m)		
CH ₃	1,23 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 18,3 Hz	³ J _{HH} = 7,1 Hz
CH	1,71 ppm (m)		
CH ₂	2,03 ppm (m)		
CH	2,44 ppm (m)		
H _{arom.}	7,37 ppm (m)		
H _{arom.}	8,10 ppm (m)		
COOH	13,20 ppm		

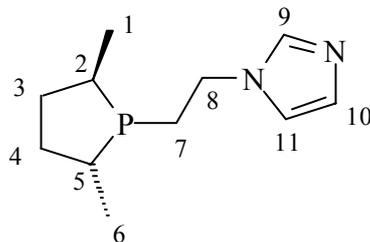
³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

δ_p = 12,4 ppm

¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

C1/C6	15,4 ppm	
	21,1 ppm (d)	² J _{PC} = 32,6 Hz
C2/C5	34,4 ppm (d)	¹ J _{PC} = 9,2 Hz
	35,6 ppm (d)	¹ J _{PC} = 13,2 Hz
C3/C4	36,8 ppm	
	37,1 ppm	
C7	145,2 ppm (d)	¹ J _{PC} = 32,6 Hz
C8	134,1 ppm (d)	² J _{PC} = 17,3 Hz
C9	129,7 ppm	
C10	129,9 ppm	
C11	173,0 ppm	

Tabelle 30: NMR-spektroskopische Daten von 36



Summenformel: C₁₁H₁₉PN₂

¹H-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

CH ₃	0,88 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 10,1 Hz	³ J _{HH} = 7,3 Hz
CH ₃	1,07 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 18,2 Hz	³ J _{HH} = 7,3 Hz
H _{aliph.}	1,38 ppm (m)		
H _{aliph.}	1,57 ppm (m)		
H _{aliph.}	1,73 ppm (m)		
H _{aliph.}	1,88 ppm (m)		
CH ₂ (C8)	3,65 ppm (m)		
H _{arom.} (C11)	6,74 ppm (m)		
H _{arom.} (C10)	7,07 ppm (m)		
H _{arom.} (C9)	7,35 ppm (s)		

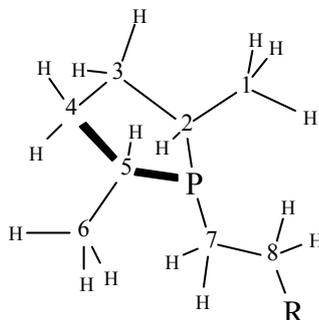
³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

δ_P = -3,6 ppm

¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

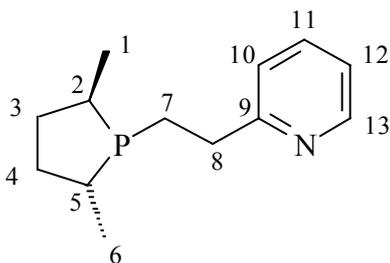
C1/C6	14,4 ppm	
	21,2 ppm (d)	² J _{PC} = 30,5 Hz
C2/C5	33,8 ppm (d)	¹ J _{PC} = 11,2 Hz
	37,8 ppm (d)	¹ J _{PC} = 11,2 Hz
C3/C4	37,3 ppm	
	36,9 ppm (d)	² J _{PC} = 4,1 Hz
C7	26,0 ppm (d)	¹ J _{PC} = 24,4 Hz
C8	45,1 ppm (d)	² J _{PC} = 27,5 Hz
C9	137,0 ppm	
C10	129,3 ppm	
C11	118,9 ppm	

Tabelle 31: Ergebnisse der iterativen Analyse des aliphatischen Bereichs des ^1H -NMR-Spektrums von 36 (R = Imidazolyl). Die Nomenklatur der Protonen orientiert sich an den Kohlenstoffatomen, diastereotope Protonen werden zusätzlich entsprechend ihrer chemischen Verschiebung alphabetisch unterschieden.



δ [ppm]	Hz	H1	H2	H3a	H3b	H4a	H4b	H5	H6	H7a	H7b	H8a	H8b
1,072	H1												
1,577	H2	7,26											
1,855	H3a		6,35										
0,980	H3b		9,65	12,96									
1,731	H4a			9,65	5,45								
1,151	H4b			5,31	12,03	12,41							
1,866	H5					6,02	11,65						
0,879	H6							7,25					
1,575	H7a												
1,372	H7b									13,37			
3,677	H8a									5,65	10,39		
3,630	H8b									10,21	6,24	13,82	
-	P	18,19	5,38	7,12	2,35	2,29	2,86	18,51	10,11	-	3,59	7,79	6,7

Tabelle 32: NMR-spektroskopische Daten von 37



Summenformel: C₁₃H₂₀PN

¹H-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

CH ₃	1,00 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 9,9 Hz	³ J _{HH} = 7,4 Hz
CH ₃	1,25 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 17,5 Hz	³ J _{HH} = 7,4 Hz
H _{aliph.}	1,60 - 2,07 ppm (m)		
CH ₂ (C8)	2,89 ppm (m)		
H _{arom.} (C12)	6,71 ppm (m)		
H _{arom.} (C10)	6,84 ppm (m)		
H _{arom.} (C11)	7,15 ppm (m)		
H _{arom.} (C13)	8,47 ppm (m)		

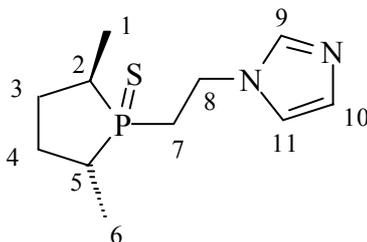
³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

δ_P = 1,0 ppm

¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

C1/C6	14,5 ppm	
	21,4 ppm (d)	² J _{PC} = 30,5 Hz
C2/C5	34,2 ppm (d)	¹ J _{PC} = 11,2 Hz
	38,1 ppm (d)	¹ J _{PC} = 11,2 Hz
C3/C4	37,0 ppm (d)	¹ J _{PC} = 5,1 Hz
	37,5 ppm	
C7	24,0 ppm (d)	¹ J _{PC} = 22,4 Hz
C8	35,8 ppm (d)	² J _{PC} = 19,3 Hz
C9	162,9 ppm (d)	³ J _{PC} = 13,2 Hz
C10	122,5 ppm	
C11	135,9 ppm	
C12	121,0 ppm	
C13	149,6 ppm	

Tabelle 33: NMR-spektroskopische Daten von 38



Summenformel: C₁₁H₁₉PN₂S

¹H-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

CH ₃	0,92 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 16,3 Hz	³ J _{HH} = 7,1 Hz
CH ₃	1,01 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 18,3 Hz	³ J _{HH} = 7,1 Hz
H _{aliph.}	1,12 ppm (m)		
H _{aliph.}	1,50 - 1,84 ppm (m)		
H _{aliph.}	1,94 ppm (m)		
CH ₂ (C8)	4,15 ppm (m)		
H _{arom.} (C11)	6,92 ppm (m)		
H _{arom.} (C10)	7,07 ppm (m)		
H _{arom.} (C9)	7,57 ppm (m)		

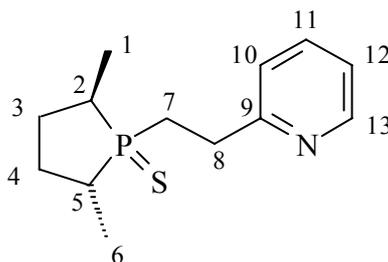
³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

δ_P = 68,1 ppm

¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

C1/C6	12,9 ppm (d)	² J _{PC} = 2,0 Hz
	15,3 ppm	
C2/C5	34,4 ppm (d)	¹ J _{PC} = 49,8 Hz
	43,1 ppm (d)	¹ J _{PC} = 51,9 Hz
C3/C4	33,3 ppm (d)	² J _{PC} = 7,1 Hz
	41,0 ppm	
C7	30,7 ppm (d)	¹ J _{PC} = 41,7 Hz
C8	32,0 ppm (d)	² J _{PC} = 8,1 Hz
C9	137,6 ppm	
C10	129,7 ppm	
C11	119,2 ppm	

Tabelle 34: NMR-spektroskopische Daten von 39



Summenformel: C₁₃H₂₀PNS

¹H-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

CH ₃	0,92 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 16,0 Hz	³ J _{HH} = 7,4 Hz
CH ₃	1,07 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 17,5 Hz	³ J _{HH} = 6,9 Hz
H _{aliph.}	1,45 - 2,00 ppm (m)		
CH ₂ (C7)	2,07 ppm (m)		
CH ₂ (C8)	2,96 - 3,30 ppm (m)		
H _{arom.} (C12)	6,75 ppm (m)		
H _{arom.} (C10)	6,86 ppm (m)		
H _{arom.} (C11)	7,17 ppm (m)		
H _{arom.} (C13)	8,42 ppm (m)		

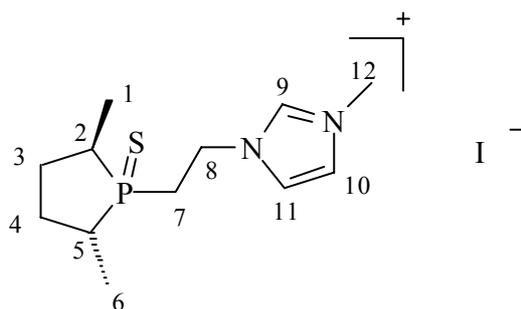
³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

δ_P = 70,9 ppm

¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (C₆D₆)

C1/C6	13,0 ppm	
	15,6 ppm	
C2/C5	34,3 ppm (d)	¹ J _{PC} = 49,8 Hz
	43,3 ppm (d)	¹ J _{PC} = 50,9 Hz
C3/C4	32,3 ppm (d)	² J _{PC} = 7,1 Hz
	33,5 ppm (d)	² J _{PC} = 7,1 Hz
C7	29,1 ppm (d)	¹ J _{PC} = 43,7 Hz
C8	30,8 ppm (d)	² J _{PC} = 2,0 Hz
C9	160,9 ppm (d)	³ J _{PC} = 13,2 Hz
C10	123,2 ppm	
C11	136,3 ppm	
C12	121,5 ppm	
C13	149,5 ppm	

Tabelle 35: NMR-spektroskopische Daten von 40



Summenformel: C₁₂H₂₂PIN₂S

¹H-NMR-spektroskopische Daten: (MeOD)

CH ₃	1,13 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 18,3 Hz	³ J _{HH} = 7,1 Hz
CH ₃	1,28 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 16,8 Hz	³ J _{HH} = 7,1 Hz
H _{aliph.}	1,34 - 1,63 ppm (m)		
H _{aliph.}	2,01 - 2,76 ppm (m)		
NCH ₃	3,96 ppm (s)		
CH ₂ (C8)	4,69 ppm (m)		
H _{arom.} (C11)	7,61 ppm (m)		
H _{arom.} (C10)	7,82 ppm (m)		
H _{arom.} (C9)	9,16 ppm (m)		

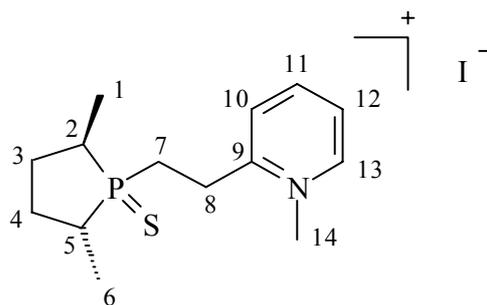
³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (MeOD)

δ_P = 68,6 ppm

¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (MeOD)

C1/C6	13,1 ppm (d)	² J _{PC} = 2,0 Hz
	15,5 ppm	
C2/C5	35,3 ppm (d)	¹ J _{PC} = 50,9 Hz
	44,6 ppm (d)	¹ J _{PC} = 52,9 Hz
C3/C4	32,9 ppm (d)	² J _{PC} = 9,2 Hz
	34,4 ppm (d)	² J _{PC} = 7,1 Hz
C7	30,3 ppm (d)	¹ J _{PC} = 41,7 Hz
C8	45,6 ppm (d)	² J _{PC} = 29,5 Hz
C9	138,4 ppm	
C10	124,9 ppm	
C11	123,8 ppm	
C12	36,9 ppm	

Tabelle 36: NMR-spektroskopische Daten von 41



Summenformel: C₁₄H₂₃PINS

¹H-NMR-spektroskopische Daten: (MeOD)

CH ₃	1,24 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 18,1 Hz	³ J _{HH} = 6,9 Hz
CH ₃	1,36 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 16,5 Hz	³ J _{HH} = 6,4 Hz
H _{aliph.}	1,44 - 1,69 ppm (m)		
H _{aliph.}	2,07 - 2,64 ppm (m)		
CH ₂ (C8)	2,29 ppm (m)		
NCH ₃	4,45 ppm (s)		
H _{arom.} (C12)	7,99 ppm (m)		
H _{arom.} (C10)	8,29 ppm (m)		
H _{arom.} (C11)	8,55 ppm (m)		
H _{arom.} (C13)	8,96 ppm (m)		

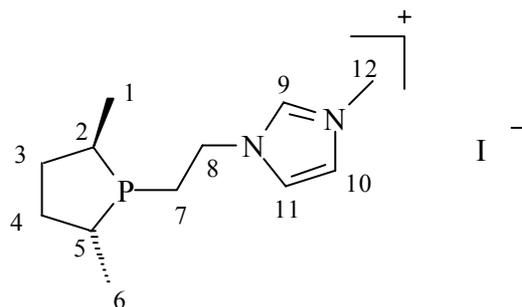
³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (MeOD)

δ_P = 70,3 ppm

¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (MeOD)

C1/C6	13,3 ppm	
	15,8 ppm	
C2/C5	34,3 ppm (d)	¹ J _{PC} = 49,8 Hz
	44,2 ppm (d)	¹ J _{PC} = 51,9 Hz
C3/C4	33,0 ppm (d)	¹ J _{PC} = 7,1 Hz
	34,4 ppm (d)	¹ J _{PC} = 7,1 Hz
C7	27,7 ppm (d)	¹ J _{PC} = 42,7 Hz
C8	27,2 ppm	
C9	159,3 ppm (d)	³ J _{PC} = 13,2 Hz
C10	130,0 ppm	
C11	146,6 ppm	
C12	126,9 ppm	
C13	147,7 ppm	
C14	47,1 ppm	

Tabelle 37: NMR-spektroskopische Daten von 42



Summenformel: C₁₂H₂₂PIN₂

¹H-NMR-spektroskopische Daten: (MeOD)

CH ₃	1,17 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 6,9 Hz	³ J _{HH} = 4,3 Hz
CH ₃	1,25 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 24,4 Hz	³ J _{HH} = 7,1 Hz
H _{aliph.}	1,45 - 1,63 ppm (m)		
H _{aliph.}	1,90 - 2,25 ppm (m)		
NCH ₃	3,95 ppm (s)		
CH ₂ (C8)	4,34 ppm (m)		
H _{arom.}	7,59 ppm (m)		
H _{arom.}	7,74 ppm (m)		

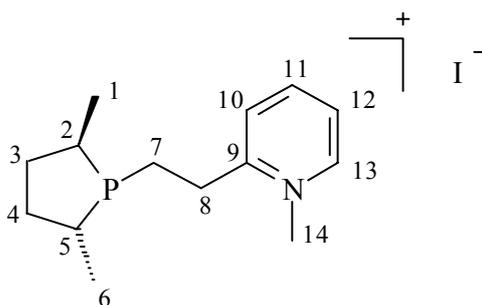
³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (MeOD)

δ_P = - 4,0 ppm

¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (MeOD)

C1/C6	14,6 ppm	
	21,3 ppm (d)	² J _{PC} = 30,5 Hz
C2/C5	34,9 ppm (d)	¹ J _{PC} = 10,2 Hz
	38,6 ppm (d)	¹ J _{PC} = 9,1 Hz
C3/C4	37,7 ppm (d)	² J _{PC} = 5,1 Hz
	38,1 ppm	
C7	25,4 ppm (d)	¹ J _{PC} = 24,4 Hz
C8	49,2 ppm (d)	² J _{PC} = 29,5 Hz
C9	n.b. ppm	
C10	124,8 ppm	
C11	123,6 ppm	
C12	36,9 ppm	

Tabelle 38: NMR-spektroskopische Daten von 43



Summenformel: C₁₄H₂₃PIN

¹H-NMR-spektroskopische Daten: (MeOD)

CH ₃	1,21 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 6,9 Hz	³ J _{HH} = 2,8 Hz
CH ₃	1,22 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 31,0 Hz	³ J _{HH} = 7,1 Hz
H _{alip.}	1,49 - 2,50 ppm (m)		
NCH ₃	4,38 ppm (s)		
H _{arom.} (C12)	7,91 ppm (m)		
H _{arom.} (C10)	8,13 ppm (m)		
H _{arom.} (C11)	8,49 ppm (m)		
H _{arom.} (C13)	8,90 ppm (m)		

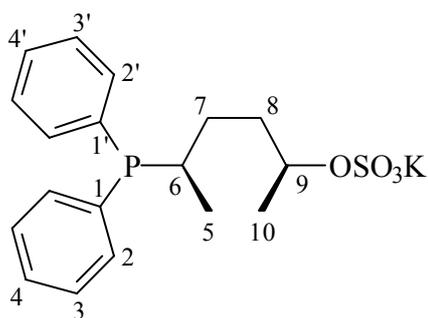
³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (MeOD)

δ_p = -3,3 ppm

¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (MeOD)

C1/C6	14,7 ppm	
	21,4 ppm (d)	¹ J _{PC} = 29,5 Hz
C2/C5	35,2 ppm (d)	¹ J _{PC} = 9,2 Hz
	38,7 ppm (d)	¹ J _{PC} = 9,2 Hz
C3/C4	37,7 ppm (d)	² J _{PC} = 5,1 Hz
	38,1 ppm	
C7	21,8 ppm (d)	¹ J _{PC} = 22,4 Hz
C8	30,9 ppm (d)	² J _{PC} = 26,4 Hz
C9	160,6 ppm (d)	³ J _{PC} = 11,2 Hz
C10	129,7 ppm	
C11	146,5 ppm	
C12	126,6 ppm	
C13	147,6 ppm	
C14	47,1 ppm	

Tabelle 39: NMR-spektroskopische Daten von 44



Summenformel: C₁₈H₂₂PKO₄S

¹H-NMR-spektroskopische Daten: (D₂O)

CH ₃ (C5)	0,76 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 12,7 Hz	³ J _{HH} = 5,1 Hz
CH ₃ (C10)	1,09 ppm (d)	³ J _{HH} = 4,6 Hz	
CH ₂ (C7)	1,20 ppm (m)		
	1,37 ppm (m)		
CH ₂ (C8)	1,37 ppm (m)		
	1,76 ppm (m)		
CH (C6)	2,12 ppm (m)		
CH (C9)	4,31 ppm (m)		
H _{arom.}	6,85 ppm		
H _{arom.}	6,97 ppm		
H _{arom.}	7,26 ppm		

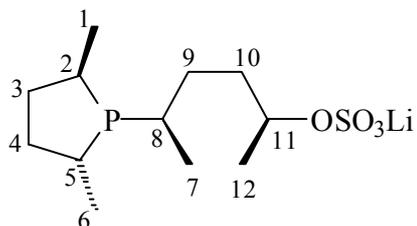
³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (D₂O)

δ_P = -1,1 ppm

¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (D₂O)

C1/C1'	139,1 ppm (d)	¹ J _{PC} = 11,2 Hz
	138,7 ppm (d)	¹ J _{PC} = 12,2 Hz
C2/C2'	136,1 ppm (d)	² J _{PC} = 19,3 Hz
	135,4 ppm (d)	² J _{PC} = 17,3 Hz
C3/C3'	130,7 ppm (d)	³ J _{PC} = 6,1 Hz
	130,5 ppm (d)	³ J _{PC} = 7,1 Hz
C4/C4'	131,0 ppm	
	131,0 ppm	
C5	18,2 ppm (d)	² J _{PC} = 14,2 Hz
C6	31,9 ppm (d)	¹ J _{PC} = 8,1 Hz
C7	31,0 ppm (d)	² J _{PC} = 18,3 Hz
C8	36,6 ppm (d)	³ J _{PC} = 12,2 Hz
C9	79,9 ppm	
C10	22,4 ppm	

Tabelle 40: NMR-spektroskopische Daten von 45



Summenformel: C₁₂H₂₄PLiO₄S

¹H-NMR-spektroskopische Daten: (D₂O)

CH ₃	(7)	1,07 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 15,8 Hz	³ J _{HH} = 6,6 Hz
CH ₃	(12)	1,30 ppm (d)	³ J _{HH} = 6,1 Hz	
H _{aliph.}		1,12 - 2,37 ppm (m)		
CH	(11)	4,43 ppm (m)		

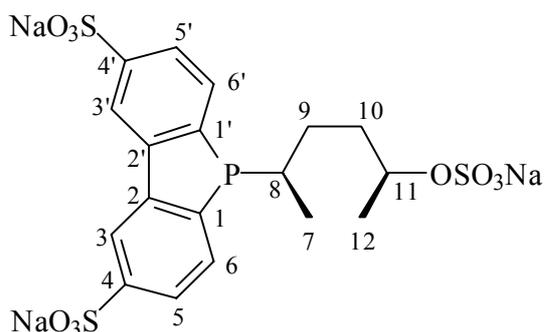
³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (D₂O)

δ_P = 14,4 ppm

¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (D₂O)

C1/C6	17,5 ppm	
	23,0 ppm (d)	² J _{PC} = 27,5 Hz
C2/C5	36,1 ppm (d)	¹ J _{PC} = 10,2 Hz
	36,5 ppm (d)	¹ J _{PC} = 8,1 Hz
C3/C4	38,3 ppm	
	39,3 ppm (d)	² J _{PC} = 2,0 Hz
C7	20,2 ppm (d)	² J _{PC} = 19,3 Hz
C8	28,4 ppm (d)	¹ J _{PC} = 14,2 Hz
C9	30,7 ppm (d)	² J _{PC} = 11,2 Hz
C10	36,1 ppm (d)	³ J _{PC} = 9,2 Hz
C11	80,0 ppm	
C12	22,6 ppm	

Tabelle 41: NMR-spektroskopische Daten von 46



Summenformel: C₁₈H₁₈PNa₃O₁₀S₃

¹H-NMR-spektroskopische Daten: (D₂O)

CH ₃ (C7)	0,58 ppm (d,d)	³ J _{PH} = 13,0 Hz	³ J _{HH} = 6,8 Hz
CH ₃ (C12)	1,21 ppm (d)	³ J _{HH} = 6,1 Hz	
CH ₂ (C9)	1,35 ppm (m)		
	1,46 ppm (m)		
CH ₂ (C10)	1,46 ppm (m)		
	1,65 ppm (m)		
CH (C8)	1,83 ppm (m)		
CH (C11)	4,37 ppm (m)		
H _{arom.}	7,70 - 7,83 ppm (m)		
H _{arom.}	8,41 ppm (s)		

³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (D₂O)

δ_P = 1,5 ppm

¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten: (D₂O)

C1/C1'	147,4 ppm (d)	¹ J _{PC} = 7,1 Hz
	146,8 ppm (d)	¹ J _{PC} = 9,2 Hz
C2/C2'	145,6 ppm (d)	² J _{PC} = 5,1 Hz
	145,5 ppm	
C3/C3'	120,8 ppm	
C4/C4'	145,7 ppm	
C5/C5'	126,8 ppm (d)	³ J _{PC} = 12,2 Hz
	126,8 ppm (d)	³ J _{PC} = 12,2 Hz
C6/C6'	133,3 ppm (d)	² J _{PC} = 34,6 Hz
	133,1 ppm (d)	² J _{PC} = 34,6 Hz
C7	17,5 ppm (d)	² J _{PC} = 6,1 Hz
C8	35,3 ppm (d)	¹ J _{PC} = 16,3 Hz
C9	31,2 ppm (d)	² J _{PC} = 12,2 Hz
C10	36,6 ppm (d)	³ J _{PC} = 11,2 Hz
C11	80,4 ppm	
C12	22,3 ppm	

6.3 Massenspektrometrische Daten

Tabelle 42:

11		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülionen / Fragmentionen
550	18,1	M^+
494	12,9	$M^+ - C_4H_8$
474	9,0	$M^+ - C_6H_4$
305	100,0	$M^+ - \text{tert.}-Bu_3C_6H_2$
276	39,1	$\text{tert.}-Bu_3C_6H_2P$
227	33,4	$(C_{12}H_7)(C_6H_4)^+$
196	74,0	$C_{13}H_{12}P^+ - 3H$
183	72,7	$C_{12}H_9P^+$
165	80,3	$C_{13}H_{19}^+$

Tabelle 43:

32		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülionen / Fragmentionen
228	12,4	$M^+ - 3H$
217	100	$M^+ - BH_3$
202	8,7	$M^+ - CH_3 - BH_3$
175	17,6	$M^+ - CH_3 - BH_3 - CN$
114	5,8	$C_6H_{10}P^+$
55	20,2	$C_4H_7^+$
41	26,1	$C_3H_5^+$

Tabelle 44:

34		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülionen / Fragmentionen
236	87,2	M^+
208	25,2	$M^+ - 2CH_3 + 2H$
193	20,5	$M^+ - COOH + 2H$
152	100,0	$PC_6H_4COOH^+$
124	61,5	$C_6H_5COOH^+ + 2H$
105	31,1	$C_6H_5CO^+$
77	81,0	$C_6H_5^+$

Tabelle 45:

35		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülionen / Fragmentionen
236	100,0	M^+
221	20,2	$M^+ - CH_3$
194	25,1	$M^+ - COOH + 3H$
152	15,9	PC_6H_4COOH
105	24,5	$C_6H_5CO^+$
77	11,5	$C_6H_5^+$
55	30,5	$C_4H_7^+$
41	27,3	$C_3H_5^+$

Tabelle 46:

36		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülionen / Fragmentionen
210	96,3	M^+
209	100,0	$M^+ - H$
182	39,8	$M^+ - HCN$
129	24,8	$C_9H_7N^+$
115	30,0	$C_6H_{12}P^+$
95	38,0	(Imidazolyl)CH ₂ CH ₂ ⁺
69	41,5	$C_4H_7N^+$
55	24,6	$C_4H_7^+$

Tabelle 47:

37		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülionen / Fragmentionen
221	16,4	M^+
178	17,5	$C_{10}H_{13}NP^+$
137	100,0	(Pyridyl)CH ₂ CH ₂ P ⁺
106	32,5	(Pyridyl)CH ₂ CH ₂ ⁺

Tabelle 48:

38		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülionen / Fragmentionen
242	93,1	M^+
148	66,0	$C_6H_{12}PS^+ + H$
96	100,0	(Imidazolyl)CH ₂ CH ₂ ⁺ + H
95	42,3	(Imidazolyl)CH ₂ CH ₂ ⁺
63	63,3	(CH ₃) ₂ S ⁺ -H
55	41,2	$C_4H_7^+$

Tabelle 49:

39		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülionen / Fragmentionen
253	30,5	M^+
170	16,3	$C_8H_{13}N_2P^+ + 2H$
136	26,0	$C_5H_{11}PS^+ + 2H$
106	100	(Pyridyl)CH ₂ CH ₂ ⁺
93	16,1	(Pyridyl)CH ₂ ⁺ +H
78	11,4	Pyridin ⁺ -H

6.4 Röntgenstrukturanalytische Daten

Tabelle 50:

Verbindung	13	20	32
Summenformel	$C_{41}H_{44}P_2MoO_4 \times C_7H_{16}$	$C_{45}H_{54}P_2O_4 \times 2 CH_3OH$	$C_{13}H_{19}PBN$
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P 2_12_12_1$	$P2_1/c$	$P 2_12_12_1$
a [Å]	16,009 (3)	29,238 (1)	7,278 (2)
b [Å]	16,358 (4)	9,651 (1)	15,048 (5)
c [Å]	18,163 (4)	15,801 (1)	26,405 (11)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	97,8	90
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	5756,3 (17)	4417,9 (3)	2891,8 (17)
Z	4	4	8
ρ_{ber} [g/cm ³]	1,199	1,183	1,062
Kristallgröße [mm]	0,31 * 0,29 * 0,24	0,20 * 0,20 * 0,05	0,34 * 0,18 * 0,17
Strahlung	MoK $_{\alpha}$	MoK $_{\alpha}$	MoK $_{\alpha}$
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,382	0,14	1,459
Max. / Min. Transmission	0,9248 – 0,9077	0,9928 – 0,9717	0,82552 – 0,69438
Scan-Methode	$\theta/2\theta$	$\theta/2\theta$	$\theta/2\theta$
2 θ -Meßbereich	2,10 – 25,06	3,77 – 23,01	3,35 – 69,12
hkl-Meßbereich	0 – 19 / 0 – 19 / -16 – 21	-32 – 32 / -10 – 10 / -17 – 17	0 – 8 / 0 – 18 / -31 – 32
gemessene Reflexe	9344	23265	6030
unabhängige Reflexe	8429	6118	5395
R_{int}	0,0215	0,099	0,0336
beobachtete Reflexe	6263	4109	3945
Parameterzahl	441	524	317
R1 (alle Daten) / wR2 (alle Daten)	0,0644 / 0,1259	0,121 / 0,199	0,0806 / 0,1569
max. / min. Δ [e Å ⁻³]	0,489 / - 0,300	0,542 / -0,344	0,197 / -0,201

7. Experimenteller Teil

7.1 Arbeitsmethoden

Die nachfolgend beschriebenen Reaktionen wurden, falls notwendig, unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff in einer Stickstoff- oder Argon-Schutzgasatmosphäre unter Anwendung der Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden^[131,132,133] gereinigt, getrocknet und mit Argon bzw. Stickstoff gesättigt. Die Ausgangsverbindungen wurden als Handelschemikalien der Firmen Aldrich, Fluka, Lancaster, Jülich Fine Chemicals, Messer Griesheim, Fluorochem und Riedel-de-Haën bezogen.

7.2 Analytische Methoden

◆ NMR-Spektroskopie

Für die ³¹P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle wurde ein Jeol FX 90 Q NMR-Spektrometer (36,2 MHz) verwendet. Die Aufnahme der ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren erfolgte an einem Bruker AC 250 (250,13 MHz, 62,90 MHz und 101,26 MHz) bzw. einem Bruker AMX 400 (400,13 MHz, 100,63 MHz, 161,98 MHz). Als externer Standard für die ³¹P-NMR-Spektroskopie diente 85 %ige Phosphorsäure, für die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie wurde Tetramethylsilan als interner Standard verwendet. Bei den ¹³C-NMR-Spektren wurde, soweit möglich, auf das Lösungsmittel referenziert.

HMQC: Zeitoptimierte Pulsfolge zur Aufnahme eines ¹H,¹³C-Korrelationspektrums (heteronuclear multiple bond correlation).

gs-HMBC: Pulsfolge, die das Protonen und ¹³C-NMR-Spektrum über die Größe der J_{CH} -Kopplungskonstante korreliert (gradient selected heteronuclear multiple quantum coherence).

◆ Massenspektrometrie

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

◆ **Infrarotspektroskopie**

Die Infrarotspektren wurden an einem Bruker IFS 25 FT-IR-Spektrometer aufgenommen.

◆ **Polarimetrie**

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

◆ **Elementaranalysen**

Die Elementaranalysen der neu synthetisierten Verbindungen wurden durch das Mikroanalytische Labor I. Beller, Göttingen bzw. das Mikroanalytische Labor Pascher, Remagen-Bandorf durchgeführt.

◆ **Röntgenstrukturanalysen**

Die Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **13** und **32** wurden von Herrn Prof. Dr. D. J. Brauer durchgeführt. Die Datensammlung erfolgte an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens, unter Verwendung von MoK_{α} -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Die Kristallstrukturen wurden mit dem Programm SHELXS-86^[134] gelöst und mit SHELXL-93^[135] verfeinert.

Die Röntgenstruktur der Verbindung **20** wurde von Herrn Prof. Dr. P. B. Hitchcock an der University of Sussex durchgeführt. Die Datensammlung erfolgte an einem KappaCCD. Die Kristallstruktur wurde mit dem Programmpaket WinGX gelöst und mit SHELXL-97 verfeinert.

◆ **HPLC**

Die Enantiomerenreinheit der unter 3.5 erhaltenen Produkte wurde mittels HPLC, unter Verwendung von Heptan/*iso*-Propanol (80/20) als Laufmittel, bestimmt (Chiracel ODH).

7.3 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben:

2-Acetamidozimtsäure, Acetylendicarbonsäure-*tert.*-butylester, Acetylendicarbonsäureethylester, Acetylendicarbonsäuremethylester, Ammoniak, Ammoniumchlorid, Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien, Boran-Dimethylsulfid-Komplex, *tert.*-Butyldimethylchlorosilan, wäß. Bromwasserstoffsäure (18%ig), Chlorsulfonsäure, 2,2'-Difluor-1,1'-biphenyl, Ethylenglycol, 2-Fluoracetophenon, 2-Fluorbenzaldehyd, 2-Fluorbenzoesäure, 4-Fluorbenzoesäure, Fluorbenzol, 4-Fluorbenzotrinitril, 2-Fluorpropiophenon, (2*S*,5*S*)-2,5-Hexandiol, Kalium, Kaliumtetrachloropalladat, Lithiumaluminiumhydrid, Methyljodid, Molybdänhexacarbonyl, Natrium, Natriumperjodat, Palladium(II)-chlorid, (2*R*,4*R*)-2,4-Pentandiol, Phenyldichlorphosphan, Phosphortrichlorid, Phosphorwasserstoff, Platin(II)-chlorid, Pyridin, Raney-Nickel, Ruthenium(III)-chlorid, Schwefel, Thionylchlorid, *p*-Toluolsulfonsäure, *p*-Toluolsulfonylchlorid, 1,3,5-Tri-*i*-propylbenzol, 1,3,5-Trimethylbenzol, 1,3,5-Tri-*tert.*-butylbenzol, 1-Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin.

Das (3*S*,4*S*)-3,4-Dimesityl-1-benzylpyrrolidin wurde freundlicherweise von Herrn Dipl. Chem. S. Schenk zur Verfügung gestellt.

7.3.1 Darstellung der phosphorhaltigen Ausgangsverbindungen

7.3.1.1 Phenylphosphan^[136]

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

Ausbeute: 32,4 g (70 % d. Th.)

7.3.1.2 Diphenylphosphan^[137]

In einen Dreihalskolben wurden bei -78 °C ca. 800 ml Ammoniak einkondensiert und innerhalb von 45 min 23,0 g (1 mol) Natrium hinzugefügt. Anschließend wurden 131,1 g (0,5 mol) Triphenylphosphan zugegeben, woraufhin sich die Lösung allmählich rot färbte. Es wurde ca. 1 h gerührt und dann im Verlauf von 45 min 53,5 g (1 mol) Ammoniumchlorid zugegeben. Die gelb gefärbte Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, so dass nach Verdampfen des Ammoniaks ein farbloser Rückstand zurück blieb, der in 500 ml Diethylether suspendiert wurde. Über eine Umkehrfritte wurde

abfiltriert und der Rückstand zweimal mit je 200 ml Ether gewaschen. Nach Abziehen des Ethers unter Normaldruck wurde der Rückstand über eine Vigreux-Kolonne (15 cm) im Vakuum (110 °C/0,01 mbar) destilliert.

Ausbeute: 77,2 g (83 % d. Th.)

7.3.1.3 (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholan (31)

In einem Dreihalskolben wurden bei -78°C ca. 300 ml Ammoniak einkondensiert und portionsweise 4,60 g (200,1 mmol) Natrium gelöst. Mit einem Überdruck von ca. 0,1 bar wurde nun, ebenfalls portionsweise, Phosphorwasserstoff zudosiert, bis die Lösung eine leichte Gelbfärbung annahm. Über eine Feststoffbirne wurde die Lösung daraufhin mit 36,02 g (200,1 mmol) des cyclischen Sulfats des (2*S*,5*S*)-2,5-Hexandiols (**29**) versetzt.

Nachdem der Ammoniak vollständig verdampft war, wurde der Rückstand in 300 ml Diethylether aufgenommen und über einen Zeitraum von 2 h tropfenweise 100 ml einer 2,0 M *n*-BuLi-Lösung in Pentan (200,0 mmol) zugefügt. Anschließend wurde die Lösung über Nacht rühren gelassen.

Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch über eine Umkehrfritte abfiltriert, der zurückbleibende Feststoff gründlich mit dreimal 100 ml Diethylether gewaschen und das Filtrat mit 5 ml Methanol versetzt. Fraktionierte Destillation bei Normaldruck liefert das gewünschte enantiomerenreine Produkt (Sdp.: 132 - 138°C).

Ausbeute: 11,4 g (49 % d. Th.) einer klaren Flüssigkeit

7.3.1.4 1-Brom-2,4,6-tri-*tert*.-butylbenzol^[138]

Die Verbindung wurde durch direkte Bromierung aus 1,3,5-Tri-*tert*.-butylbenzol erhalten.

Ausbeute: 41,4 g (64 % d. Th.) farbloser Feststoff

7.3.1.5 2,4,6-Tri-*tert*.-butylphenylphosphan (**10**)^[139]

Die Metallierung von 1-Brom-2,4,6-tri-*tert*.-butylbenzol mit *n*-BuLi und anschließende Reaktion mit PCl₃ führte zum entsprechenden primären Chlorphosphan, das durch LiAlH₄ zum 2,4,6-Tri-*tert*.-butylphenylphosphan umgesetzt wurde.

Ausbeute: 20,8 g (83 % d. Th.) farbloser Feststoff

7.3.1.6 2,4,6-Tri-*i*-propylphenylphosphan

Ausgehend von 2,4,6-Tri-*i*-propylbenzol wurde das Phosphan analog zu 7.3.1.4 und 7.3.1.5 dargestellt.

Ausbeute: 13,8 g (40 % d. Th.) farblose Flüssigkeit

7.3.1.7 2,4,6-Trimethylphenylphosphan

Ausgehend von 2,4,6-Trimethylbenzol wurde das Phosphan analog zu 7.3.1.4 und 7.3.1.5 dargestellt.

Ausbeute: 11,2 g (19 % d. Th.) farblose Flüssigkeit

7.3.1.8 Diphenylphosphino-2-phenylethylenacetale^[64a]/ketale (4 - 6)

Zu einer aus Diphenylphosphan und der entsprechenden Menge Kalium hergestellten Lösung von Ph₂PK in 150 ml Dimethoxyethan, wurde ein Äquivalent des jeweiligen Acetals/Ketals (**1 - 3**) gegeben und das Reaktionsgemisch 12 h auf 80 °C erwärmt.

Unter reduziertem Druck (50 °C/0,1 mbar) wurden alle leicht flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand in 250 ml Dichlormethan suspendiert, zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen, die organische Phase isoliert und abschließend über MgSO₄ getrocknet.

Abziehen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck (30 °C/1 mbar) lieferte das gewünschte Produkt, welches aus Ethanol umkristallisiert werden konnte.

4: Ansatz: 19,00 g (102,1 mmol) Diphenylphosphan
3,99 g (102,1 mmol) Kalium
17,16 g (102,1 mmol) 2-Fluor(1,3-dioxolan-2-yl)-phenyl (**1**)

Ausbeute: 26,7 g (78 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes

5: Ansatz: 26,06 g (140,0 mmol) Diphenylphosphan
5,47 g (140,0 mmol) Kalium
25,50 g (140,0 mmol) 2-Fluor(2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)-phenyl (**2**)

Ausbeute: 33,5 g (69 % d. Th.) eines gelben Feststoffes

6: Ansatz: 11,20 g (60,2 mmol) Diphenylphosphan
 2,35 g (60,2 mmol) Kalium
 11,80 g (60,2 mmol) 2-Fluor(2-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-phenyl (**3**)
 Ausbeute: 18,9 g (87 % d. Th.) eines gelben Feststoffes

7.3.1.9 Entschützung der Diphenylphosphino-2-phenylethylenacetale/ketale

Zu einer Lösung der entsprechenden Diphenylphosphino-2-phenylethylenacetale (**4** - **6**) in 60 ml Toluol, wurden jeweils 16 ml wässrige HBr-Lösung (18%ig) gegeben. Nach 24 h bei 80 °C war die Spaltung des Acetals abgeschlossen. Die wässrige Phase wurde mit gesättigter K₂CO₃-Lösung neutralisiert, mit 100 ml Wasser versetzt und zweimal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum (30 °C/1 mbar) abgezogen. Durch Umkristallisation aus wenig Methanol wurden die Verbindungen analysenrein erhalten.

7: Ansatz: 18,00 g (2,3 mmol) 2-Diphenylphosphino-benzaldehyd-ethylenacetal (**4**)
 16,0 ml wäß. Bromwasserstoffsäure (18%ig)
 Ausbeute: 14,2 g (91 % d. Th.) eines gelben Feststoffes

8: Ansatz: 27,00 g (77,5 mmol) 2-Diphenylphosphino-acetophenon-ethylenketal (**5**)
 16,0 ml wäß. Bromwasserstoffsäure (18%ig)
 Ausbeute: 22,4 g (95 % d. Th.) eines gelben Feststoffes

9: Ansatz: 11,00 g (33,4 mmol) 2-Diphenylphosphino-propiofenon-ethylenketal (**6**)
 16,0 ml wäß. Bromwasserstoffsäure (18%ig)
 Ausbeute: 8,8 g (91 % d. Th.) eines gelben Feststoffes

7.3.2 Darstellung der Übergangsmetallverbindungen

7.3.2.1 *cis*-(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)molybdän(0)-tetracarbonyl^[140]

Die Umsetzung von Molybdänhexacarbonyl mit Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien in Methylcyclohexan lieferte (CO)₄Mo(C₇H₈), das durch Sublimation im Vakuum (75 °C/0,01 mbar) erhalten wurde.

Ausbeute: 3,6 g (45 % d. Th.) eines gelben kristallinen Feststoffes

7.3.3 Darstellung der Ausgangsverbindungen

7.3.3.1 Darstellung der 2-Fluorphenylacetale/ketale (1 - 3)

Zu einer Lösung des entsprechenden Aldehyds bzw. Ketons in 200 ml Toluol wurde die jeweils entsprechende Menge an Ethylenglykol und eine kat. Menge an *p*-Toluolsulfonsäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung eines Wasserabscheiders 3 d unter kräftigem Rückfluss erhitzt. Zur Isolierung des Acetals wurde das Reaktionsgemisch mit 300 ml Diethylether versetzt und zweimal mit 50 ml einer gesättigten NaHCO₃-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde isoliert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur abgezogen. Die erhaltenen Verbindungen wurden im Vakuum [30-50 °C/0,001 mbar] destilliert.

1: Ansatz: 58,66 g (472,6 mmol) 2-Fluorbenzaldehyd
35,20 g (567,2 mmol) Ethylenglykol
0,10 g (kat.) *p*-Toluolsulfonsäure
Ausbeute: 68,46 g (86 % d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit

2: Ansatz: 23,75 g (171,9 mmol) 2-Fluoracetophenon
12,80 g (206,3 mmol) Ethylenglykol
0,10 g (kat.) *p*-Toluolsulfonsäure
Ausbeute: 25,91 g (83 % d. Th.) einer braunen Flüssigkeit

3: Ansatz: 24,75 g (162,7 mmol) 2-Fluorpropiophenon
12,11 g (195,2 mmol) Ethylenglykol
0,10 g (kat.) *p*-Toluolsulfonsäure
Ausbeute: 26,95 g (84 % d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit

7.3.4 Darstellung des cyclischen Sulfates 29^[103]

Zu einer Lösung von 50,0 g (423 mmol) (2*S*,5*S*)-2,5-Hexandiol in 240 ml CCl₄ wurden 38,8 ml (530 mmol) Thionylchlorid getropft. Die braune Lösung wurde 1,5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel und die Reste des Thionylchlorids im Vakuum (25 °C/0,001 mbar) abgezogen, bis ein braunes Öl zurückblieb. Der

Rückstand wurde in 240 ml CCl₄, 240 ml Acetonitril und 360 ml Wasser aufgenommen und im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Danach wurden 0,24 g (1,2 mmol) RuCl₃(H₂O)₃ und 181,0 g (848 mmol) festes NaIO₄ zugegeben. Das sich dabei bildende zweiphasige System wurde 1 h bei RT gerührt. Die Lösung entfärbte sich unter Bildung eines grobflockigen Niederschlags von Natriumjodat. Nach Zugabe von 300 ml Wasser wurde die Mischung dreimal mit 300 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und durch eine 3 cm dicke Schicht Kieselgel filtriert. Die organische Phase wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff aus 200 ml Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 69,3 g (91 % d. Th.) eines farblosen kristallinen Feststoffes

7.3.5 5,5'-Bis(chlorsulfonyl)-2,2'-difluoro-1,1'-biphenyl (22)^[73]

100,0 g (0,53 mol) 2,2'-Difluor-1,1'-biphenyl wurden in 400 ml CHCl₃ gelöst und langsam zu 307,0 g (2,63 mol) Chlorsulfonsäure getropft. Nach beendeter HCl-Entwicklung und 2 h Rühren bei Raumtemperatur, wurde das Reaktionsgemisch auf 100 g Eis gegossen. Die wässrige Lösung wurde dreimal mit 200 ml CHCl₃ extrahiert und die organische Phase mit 50 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum (20 °C/0,01 mbar) wurde der Rückstand aus Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 70,6 g (35 % d.Th.) eines farblosen Feststoffes

7.3.6 2,2'-Difluor-1,1'-biphenyl-5,5'-disulfonsäure

50,0 g (129 mmol) 5,5'-Bis(chlorsulfonyl)-2,2'-difluoro-1,1'-biphenyl wurden in 50 ml Eisessig zum Sieden erhitzt und in der Siedehitze mit 80 ml Wasser versetzt. Nach 2 h Erhitzen am Rückfluss wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 45,1 g (99 % d. Th.) eines bräunlichen zähen Öls

7.3.7 5,5'-Bis(natriumsulfonato)-2,2'-difluoro-1,1'-biphenyl (23)

45,0 g (129 mmol) 2,2'-Difluor-1,1'-biphenyl-5,5'-disulfonsäure wurden in 50 ml Wasser gelöst, mit einer 1%igen NaOH-Lösung neutralisiert und das Lösungsmittel im

Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde 3 d bei 150 °C im Vakuum getrocknet, bevor er zur weiteren Synthese eingesetzt wurde.

Ausbeute: 49,5 g (98 % d. Th.) eines farblosen kristallinen Feststoffes

7.3.8 Darstellung der Ditosylate^[108]

Die Ditosylate wurden aus den entsprechenden enantiomeren reinen Diolen durch Reaktion mit *p*-Toluolsulfonylchlorid unter Zusatz von Pyridin in Dichlormethan erhalten.

Ansatz: 4,00 g (33,9 mmol) (2*S*,5*S*)-2,5-Hexandiol
5,35 g (67,8 mmol) Pyridin
12,86 g (67,8 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid

Ausbeute: 2,2 g (15 % d. Th.) eines farblosen kristallinen Feststoffes

Ansatz: 4,00 g (38,4 mmol) (2*R*,4*R*)-2,4-Pentandiol
6,08 g (76,8 mmol) Pyridin
14,60 g (76,9 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid

Ausbeute: 2,5 g (16 % d. Th.) eines farblosen kristallinen Feststoffes

7.3.9 Kalium-*p*-fluorbenzolsulfonat^[73]

Das Kaliumsalz der *p*-Fluorbenzolsulfonsäure wurde gewonnen durch Chlorsulfonierung von Fluorbenzol und nachfolgender Hydrolyse des entstandenen *p*-Fluorbenzolsulfonsäurechlorids zur freien Sulfonsäure. Durch abschließende Neutralisation mit Kaliumhydroxid wurde das Produkt erhalten.

Ausbeute: 10,2 g (71 % d.Th.) eines farblosen Feststoffes

7.3.10 Darstellung des (3*S*,4*S*)-3,4-Dimesityl-1-benzylpyrrolidin^[141]

(*L*)-(+)-Weinsäure wurde mit Benzylamin cyclisiert, die Carbonylgruppen durch Lithiumaluminiumhydrid reduziert und das erhaltene Dihydroxybenzylpyrrolidin mit Mesitylchlorid zum Bismesitylat überführt.

Ausbeute: 9,6 g (49 % d.Th.) eines farblosen Feststoffes

7.3.11 Darstellung des 2-Acetamidozimtsäuremethylesters

Zu einer methanolischen Lösung der 2-Acetamidozimtsäure wurde die zweifache Menge an Thionylchlorid gegeben und die Lösung über Nacht gerührt. Wässriges Aufarbeiten und Abziehen des Lösungsmittels liefert das Produkt.

Ausbeute: 32,5 g (40 % d.Th.) eines farblosen Feststoffes

7.4 Darstellung der Phosphaalken/Triarylphosphan-Hybridliganden

7.4.1 Darstellung von 11

5,00 g (17,9 mmol) 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenylphosphan wurde in 100 ml THF vorgelegt und bei -78°C eine 15%ige Lösung von *n*-BuLi in Hexan (17,9 mmol) zugetropft. Das Kältebad wurde entfernt und die Lösung 30 min bei RT nachgerührt. Nach der Zugabe von 2,70 g (17,9 mmol) *tert.*-Butyldimethylchlorsilan in 50 ml THF wurde noch solange gerührt, bis sich die Lösung entfärbte. Anschließend wurde bei -30 °C ein zweites Äquivalent 15%ige *n*-BuLi-Lösung in Hexan (17,9 mmol) zugetropft und 30 min bei RT nachgerührt. Die Zugabe von 3,62 g (12,5 mmol) 2-Diphenylphosphinobenzaldehyd gelöst in 50 ml THF bei RT führte zur Entfärbung der roten Lösung.

Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen und mit 200 ml verdünnter NaHCO₃ Lösung gewaschen. Die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

Der erhaltene Feststoff wurde mit 20 ml heißem Methanol gewaschen und aus 60 ml Ethanol/5 ml Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 5,46 g (80 % d. Th.) eines gelben kristallinen Feststoffes

C ₃₇ H ₄₄ P ₂	(550,7 g/mol)	ber.: C 80,69 %	H 7,99 %
		gef.: C 79,93 %	H 8,00 %

7.4.2 Darstellung von 12

Eine benzolische Lösung von 0,39 g (0,7 mmol) **11** wurde bis zur Einstellung des *cis*-/*trans*-Gleichgewichtes (6 h) bei RT mittels einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Abschließend wurde die Lösung ³¹P-, ¹H-, und ¹³C-NMR spektroskopisch untersucht.

7.4.3 Darstellung der Übergangsmetallkomplexe von **11**

7.4.3.1 Darstellung des Mo(CO)₄-Komplexes **13**

110,4 mg (0,20 mmol) von **11** wurden in 20 ml Benzol gelöst und 60,2 mg (0,20 mmol) 2,5-*cis*-(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)molybdän(0)-tetracarbonyl als Feststoff zugegeben. Nach 36 h bei RT wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand aus Heptan kristallisiert und der erhaltene Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 91,1 mg (60 % d. Th.) eines roten kristallinen Feststoffes

C ₄₁ H ₄₄ MoO ₄ P ₂	(758,7 g/mol)	ber.: C 64,91 %	H 5,84 %
		gef.: C 65,74 %	H 6,08 %

7.4.3.2 Darstellung des Palladium(II)-chloro-Komplexes **14**

Variante 1:

1,87 g (3,4 mmol) von **11** und 0,60 g (3,4 mmol) Palladiumdichlorid wurden 3 Tage bei 50 °C in 20 ml Methanol gerührt. Der gelbe Niederschlag wurde abgetrennt und der Rückstand dreimal mit 35 ml heißem Ethanol gewaschen.

Ausbeute: 2,10 g (85 % d. Th.) eines gelben Feststoffes

C ₃₇ H ₄₄ Cl ₂ P ₂ Pd	(728,0 g/mol)	ber.: C 61,04 %	H 6,09 %
		gef.: C 61,02 %	H 6,01 %

Variante 2:

0,35 g (0,6 mmol) von **11** und 0,23 g (0,6 mmol) Kaliumtetrachloropalladat wurden in 15 ml Methanol suspendiert und 2 Tage bei RT gerührt. Der gelbe Niederschlag wurde abgetrennt und der Rückstand mit heißem Methanol gewaschen. Trocknung im Vakuum brachte den Komplex in Form eines gelben Feststoffes.

Ausbeute: 0,37 g (80 % d. Th.) eines gelben Feststoffes

7.4.3.3 Darstellung des Platin(II)-chloro-Komplexes 15

607,4 mg (1,10 mmol) von **11** und 293,6 mg (1,10 mmol) Platindichlorid wurden 2 Tage bei 50 °C in 15 ml Methanol gerührt. Der gelbe Niederschlag wurde in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml heißem Methanol und 20 ml heißem Ethanol gewaschen.

Ausbeute: 0,73 g (81 % d. Th.) eines hellgelben Feststoffes

$C_{37}H_{44}Cl_2P_2Pt$	(816,7 g/mol)	ber.: C 54,43 %	H 5,43 %
		gef.: C 54,10 %	H 5,73 %

7.4.4 Reaktionen an der PC-Doppelbindung

7.4.4.1 Addition von Alkoholen an **11**

Eine benzolische Lösung des entsprechenden Alkohols (MeOH, PhCH₂OH) wurde mit einer katalytischen Menge Natrium umgesetzt. Zu dieser Lösung wurde eine geringe Menge an **11** gegeben (ca. 100 mg). Nach 6 bis 7 Tagen bei 60 °C war die Reaktion vollständig abgelaufen. Die Identifizierung der Produkte erfolgte ³¹P-NMR-spektroskopisch.

7.4.4.2 Versuche zur [2+4]-Cycloaddition an **11**

Eine benzolische Lösung von **11** wurde mit der vierfachen Menge Dien versetzt und in einem abgeschmolzenen 4 mm-Röhrchen 10 d bei 80°C erhitzt. Die ³¹P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte, dass keine Reaktion an der P=C-Bindung stattgefunden hat. Diese Lösung wurde zusätzlich mittels einer Quecksilberhochdrucklampe 6 h bestrahlt. Auch hierbei kam es ³¹P-NMR-spektroskopisch zu keiner Reaktion an der P=C-Bindung.

7.4.4.3 Darstellung der kondensierten Phosphinin/Phosphiran-Systeme **19 - 21**

Eine Lösung von **11** in 50 ml Tetrahydrofuran wurde langsam bei Raumtemperatur mit der entsprechende Menge Acetylendicarbonsäurealkylester versetzt. Nach 10 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum (40 °C/0,01 mbar) entfernt und der erhaltene Feststoff aus Methanol umkristallisiert.

19: Ansatz: 0,50 g (0,9 mmol) **11**

0,12 g (0,9 mmol) Acetylendicarbonsäuremethylester

Ausbeute: 0,41 g (65 % d. Th.) eines gelben mikrokristallinen Feststoffes

$C_{43}H_{50}O_4P_2$ * (724,3 g/mol) ber.: C 72,91 % H 7,51 %

CH_3OH gef.: C 73,26 % H 7,32 %

20: Ansatz: 2,00 g (3,6 mmol) **11**

0,61 g (3,6 mmol) Acetylendicarbonsäureethylester

Ausbeute: 2,08 g (80 % d. Th.) eines gelben kristallinen Feststoffes

$C_{45}H_{54}O_4P_2$ (720,3 g/mol) ber.: C 74,98 % H 7,55 %

gef.: C 74,94 % H 7,54 %

21: Ansatz: 0,90 g (1,6 mmol) **11**

0,37 g (1,6 mmol) Acetylendicarbonsäure-*tert.*-butylester

Ausbeute: 0,92 g (73% d. Th.) eines gelben Feststoffes

$C_{49}H_{62}O_4P_2$ (776,4 g/mol) ber.: C 75,75 % H 8,04 %

gef.: C 75,82 % H 8,13 %

7.5 Darstellung der wasserlöslichen Phosphane

7.5.1 Darstellung der Phosphane mit sulfoniertem Dibenzophosphol-Rest (25 - 28)

Eine Lösung von Natrium in 200 ml Ammoniak wurde mit PH_3 bei einem Druck von 0,1 bar gesättigt bis die ursprüngliche blaue Farbe ins gelbe wechselte. Von Zeit zu Zeit wurde dabei der entstandene Wasserstoff abgelassen. Nach dem Verdampfen des Ammoniaks wurde der gelbliche Rückstand von $NaPH_2$ in 25 ml *N,N'*-Dimethylformamid aufgenommen.

Zu dieser Lösung wurde die jeweils entsprechende Menge an 5,5'-Bis(natriumsulfonato)-2,2'-difluoro-1,1'-biphenyl (**23**), gelöst in 20 ml *N,N'*-Dimethylformamid, auf

einmal zugegeben. Die Suspension wurde 12 h bei RT gerührt und anschließend mit Stickstoff gespült, um das entstandene PH_3 zu entfernen. Zu dieser Suspension wurde die jeweils entsprechende Menge an Elektrophil, wiederum gelöst in 20 ml $\text{N,N}'$ -Dimethylformamid, gegeben und die Suspension 2 bis 3 d bei 80 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum (50 °C/0,001 mbar) entfernt und der erhaltene Feststoff in 15 ml Wasser gelöst. Die Phosphane wurden durch fraktionierte Fällung mit *i*-Propanol analysenrein erhalten und abschließend 48 h bei 150 °C im Vakuum getrocknet.

25: Ansatz: 0,88 g (38,3 mmol) Natrium
 5,00 g (12,7 mmol) 5,5'-Bis(natriumsulfonato)-2,2'-difluoro-1,1'-biphenyl
 2,81 g (6,0 mmol) 1,4-Di-O-*p*-toluolsulfonyl-2,3-O-isopropyliden-D-threitol

Ausbeute: 1,05 g (19 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{Na}_4\text{O}_{14}\text{P}_2\text{S}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ber.: C 40,44 % H 2,85 %
 (920,7 g/mol) gef.: C 39,96 % H 2,74 %

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +6,44^\circ$ (H_2O , $c = 0,45$)

26: Ansatz: 0,78 g (34,4 mmol) Natrium
 4,00 g (10,1 mmol) 5,5'-Bis(natriumsulfonato)-2,2'-difluoro-1,1'-biphenyl
 2,09 g (5,1 mmol) (2*R*,4*R*)-2,4-Pentandiol-di-*p*-toluolsulfonat

Ausbeute: 1,08 g (24 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{Na}_4\text{O}_{16}\text{P}_2\text{S}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,5 \textit{i}$ -Prop. ber.: C 41,46 % H 3,08 %
 (881,6 g/mol) gef.: C 41,08 % H 3,00 %

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -9,04^\circ$ (H_2O , $c = 0,73$)

27: Ansatz: 0,78 g (34,4 mmol) Natrium
 4,00 g (10,1 mmol) 5,5'-Bis(natriumsulfonato)-2,2'-difluoro-1,1'-biphenyl
 2,17 g (5,1 mmol) (2*S*,5*S*)-2,5-Hexandiol-di-*p*-toluolsulfonat

Ausbeute: 1,14 g (24 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes

$C_{30}H_{24}Na_4O_{12}P_2S_4 \cdot 2,5 H_2O \cdot 0,5 i\text{-Prop.}$ ber.: C 40,52 % H 3,56 %
 (931,7 g/mol) gef.: C 40,21 % H 3,59 %

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -42,89^\circ$ (H_2O , $c = 1,32$)

28: Ansatz: 0,78 g (34,4 mmol) Natrium
 4,00 g (10,1 mmol) 5,5'-Bis(natriumsulfonato)-2,2'-difluoro-1,1'-biphenyl
 1,77 g (5,1 mmol) (3*S*,4*S*)-3,4-Dimesityl-1-benzylpyrrolidin

Ausbeute: 1,34 g (27 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes

$C_{35}H_{25}NNa_4O_{12}P_2S_4 \cdot 2 H_2O$ ber.: C 43,35 % H 3,01 %
 (969,8 g/mol) gef.: C 43,20 % H 2,86 %

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -60,78^\circ$ (H_2O , $c = 1,03$)

7.5.2 Hydrierexperimente

Alle Hydrierexperimente erfolgten an einem Büchi-Hydrierreaktor bei Raumtemperatur unter einem Druck von 5 bar Wasserstoff im Zweiphasensystem (Wasser/Dichlormethan). Als Präkatalysator wurde das μ -Dichloro-di-(η^4 -2,5-norbornadien)-dirhodium(I) in einem Rh-, Ligand-, Substratverhältnis von 1:1:100 verwendet (Rührgeschwindigkeit: 3000 U/Min). Nach jeweils 24 h war die Umsetzung vollständig und das hydrierte Produkt konnte durch Abtrennung der organischen Phase in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden. Die zurückbehaltene wässrige Phase wurde wiederverwendet und mit der entsprechenden Menge Acetamidozimtsäuremethylester in Dichlormethan versetzt. Insgesamt wurden fünf Durchläufe durchgeführt, die alle nach 24 h einen vollständigen Umsatz zeigten. Die typische Ansatzgröße ist am Beispiel von Ligand **25** gezeigt:

Ansatz:	20 ml	Wasser
	20 ml	Dichlormethan
	18,1 mg (0,02 mmol)	25
	4,6 mg (0,01 mmol)	μ -Dichloro-di-(η^4 -2,5-norbornadien)-dirhodium(I)
	430,0 mg (2,00 mmol)	Acetamidozimtsäuremethylester

7.5.3 Darstellung chiraler wasserlöslicher Phospholan-Systeme

7.5.3.1 4-Cyanophenyl-(2*R*,5*R*)-2,5-dimethylphospholan-boranaddukt **32**

Eine Lösung von (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholan 1,31 g (11,3 mmol) in 20 ml THF wurde mit der stöchiometrischen Menge Boran-Dimethylsulfid-Komplex (ca. 10,0 - 10,2 M Lösung in Dimethylsulfid) bei 0 °C versetzt. Nach einstündigem Rühren wurde das überschüssige Dimethylsulfid, sowie das Lösungsmittel im Vakuum entfernt (0 °C/0,01 mbar).

Das zurückbleibende Öl wurde in 20 ml THF aufgenommen und diese Lösung mit 4,83 g (11,3 mmol) *n*-BuLi (15%ig in Hexan) bei -78 °C versetzt. Nach Erreichen der Raumtemperatur wurde zu dieser Lösung 1,37 g (11,3 mmol) 4-Fluorbenzonitril in 10 ml THF gegeben.

Nach 1 Stunde wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 60 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 40 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus wenig Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,95 g (75 % d. Th.) eines farblosen kristallinen Feststoffes

C ₁₃ H ₁₉ BNP	(231,1 g/mol)	ber.: C 67,57 % H 8,29 %
		gef.: C 67,07 % H 7,87 %

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -61,37^\circ$ (CHCl₃, c = 0,73)

7.5.3.2 4-Benzoesäure-(2*R*,5*R*)-2,5-dimethylphospholan **35**

Variante 1:

1,00 g (4,3 mmol) Cyanophenyl-(2*R*,5*R*)-2,5-dimethylphospholan-Boranaddukt (**32**) gelöst in 8 ml Benzol wurde zu 10 ml konz. HCl gegeben und die Suspension 3 Tage bei 60

°C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand in Diethylether gelöst und mit wässriger NaHCO₃ neutralisiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vakuum bei ca. 160 °C kurzwegdestilliert.

Ausbeute: 0,85 g (81 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes

C₁₃H₁₇O₂P*1/3 H₂O ber.: C 64,45 % H 7,35 %

(242,3 g/mol) gef.: C 64,66 % H 7,02 %

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -89,52^\circ$ (CHCl₃, c = 0,74)

Variante 2:

Eine Lösung von 1,61 g (11,5 mmol) frisch sublimierter 4-Fluorbenzoesäure in Diethylether wurde bei -78 °C mit 4,91 g (11,5 mmol) *n*-BuLi (15%ig in Hexan) versetzt und bis auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in THF aufgenommen. Zu dieser Lösung wurde langsam eine zweite Lösung, dargestellt aus 1,34 g (11,5 mmol) (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholan in 20 ml THF, das bei -78 °C mit 4,91 g (11,5 mmol) *n*-BuLi (15%ig in Hexan) versetzt und bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt wurde, zugetropft.

Nach 1 h wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 50 ml Diethylether/20 ml Wasser aufgelöst und mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure neutralisiert. Die organische Phase wurde isoliert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum bei ca. 160 °C kurzwegdestilliert.

Ausbeute: 1,34 g (48 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes

7.5.3.3 2-Benzoesäure-(2*R*,5*R*)-2,5-dimethylphospholan 34

Eine Lösung von 2,27 g (16,2 mmol) frisch sublimierter 2-Fluorbenzoesäure in Diethylether wurde bei -78 °C mit 6,93 g (16,2 mmol) *n*-BuLi (15%ig in Hexan) versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in THF aufgenommen. Zu dieser Lösung wurde langsam eine zweite Lösung, dargestellt aus 1,88 g (16,2 mmol) (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholan in 20 ml THF, das bei -78 °C mit 6,93 g (16,2 mmol) *n*-BuLi (15%ig in Hexan) versetzt und bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt wurde, zugetropft.

Nach 1 h wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 ml Dichlormethan/20 ml Wasser aufgelöst und mit 40%iger Fluorwasserstoffsäure neutralisiert. Die organische Phase wurde isoliert, das Lösungsmittel im Vakuum (20 °C/0,01 mbar) abgezogen und der Rückstand aus Methanol/Hexan vorsichtig umkristallisiert.

Ausbeute: 1,57 g (41 % d. Th.) eines gelben kristallinen Feststoffes

$C_{13}H_{17}O_2P \cdot 1/8 H_2O$ ber.: C 65,10 % H 7,31 %

(238,6 g/mol) gef.: C 65,43 % H 7,14 %

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -167,6^\circ$ ($CHCl_3$, $c = 0,5$)

7.5.3.4 Kalium/Lithium-4-Phenylsulfonato-(2*R*,5*R*)-2,5-dimethylphospholan-Mischsalz (32)

Zu einer Lösung von 1,80 g (8,4 mmol) 4-Fluorphenylkaliumsulfonat in 20 ml Dimethylsulfoxid wurde langsam eine Lösung, dargestellt aus 0,98 g (8,4 mmol) (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholan in 10 ml THF, das bei -78 °C mit 3,59 g (8,4 mmol) *n*-BuLi (15%ig in Hexan) versetzt und bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt wurde, zugetropft. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum (25 °C/0,001 mbar) abgezogen und der Rückstand in 8 ml Wasser gelöst. Fraktionierte Fällung mit *i*-Propanol lieferte das gewünschte Produkt als Lithium-Kalium-Mischsalz.

Ausbeute: 1,22 g eines farblosen Feststoffes

7.5.4 Darstellung von Phosphanen durch Addition an vinyloge Amine

7.5.4.1 Darstellung der Phosphane 36 und 37

Eine Lösung von (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholan (31) in 20 ml THF wurde bei -78 °C mit einem Äquivalent *n*-BuLi (15%ig in Hexan) versetzt und bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung wurde bei Raumtemperatur langsam mit einem Äquivalent des entsprechenden frisch destillierten Vinylamins in 50 ml THF versetzt.

Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Entfernung des organischen Lösungsmittels im Vakuum lieferte die entsprechenden Verbindungen als gelbe Öle.

36: Ansatz: 4,87 g (11,5 mmol) *n*-BuLi (15%ig in Hexan)
 1,33 g (11,5 mmol) (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholan
 1,08 g (11,5 mmol) 1-Vinylimidazol

Ausbeute: 1,98 g (82 % d. Th.) eines gelben Öls

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +81,75^\circ$ (CHCl₃, c = 1,26)

37: Ansatz: 4,47 g (10,5 mmol) *n*-BuLi (15%ig in Hexan)
 1,22 g (10,5 mmol) (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholan
 1,11 g (10,5 mmol) 2-Vinylpyridin

Ausbeute: 1,67 g (72 % d. Th.) eines gelben Öls

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +42,76^\circ$ (CHCl₃, c = 1,13)

7.5.4.2 Darstellung der Phosphansulfide **38** und **39**

Eine benzolische Lösung der beiden dargestellten Phosphane **36** und **37** wurde jeweils mit einem Äquivalent Schwefel umgesetzt. Filtration über Kieselgel, mit anschließender Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum lieferte die Phosphorsulfide in Form farbloser Öle .

38: Ansatz: 0,15 g (4,6 mmol) Schwefel
 0,97 g (4,6 mmol) **36**

Ausbeute: 1,03 g (93 % d. Th.) eines farblosen Öls

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = - 34,46^\circ$ (CHCl₃, c = 1,34)

39: Ansatz: 0,14 g (4,3 mmol) Schwefel
 0,96 g (4,3 mmol) **37**

Ausbeute: 1,04 g (95 % d. Th.) eines farblosen Öls

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = - 12,47^\circ$ (CHCl₃, c = 1,08)

7.5.4.3 Darstellung von 40 und 41

Die Phosphansulfide **38** und **39** wurden in 10 ml Benzol gelöst und mit einem Überschuss an Methyljodid versetzt. Nach wenigen Stunden kam es zur Abscheidung der gebildeten kationischen Verbindung. Der Überstand wurde entfernt und der Rückstand mit 10 ml Benzol gewaschen.

40: Ansatz: 5,0 ml Methyljodid

0,59 g (2,4 mmol) **38**

Ausbeute: 0,76 g (83 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = - 6,47^\circ$ (MeOH, c = 1,03)

41: Ansatz: 5,0 ml Methyljodid

0,69 g (2,7 mmol) **39**

Ausbeute: 0,56 g (53 % d. Th.) eines gelben Öls

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = - 26,66^\circ$ (MeOH, c = 0,26)

7.5.4.4 Darstellung von 42 und 43

Die Abspaltung des Schwefels erfolgte durch Reduktion mit Raney-Nickel in methanolischer Lösung bei 60 °C innerhalb einer Stunde. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum (35 °C/0,001 mbar) entfernt und die Verbindungen in Form gelber Öle erhalten.

42: Ansatz: 5-6 g Raney-Nickel

0,45 g (1,2 mmol) **40**

Ausbeute: 0,28 g (68 % d. Th.) eines gelben Öls

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = + 16,47^\circ$ (MeOH, c = 0,17)

43: Ansatz: 5-6 g Raney-Nickel

0,40 g (1,0 mmol) **41**

Ausbeute: 0,23 g (63 % d. Th.) eines gelben Öls

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = + 5,16^\circ$ (MeOH, c = 0,31)

7.5.5 Liganden auf der Basis des cyclischen Sulfats

7.5.5.1 Darstellung von 44 - 46

Zu einer Lösung des entsprechenden Phosphids, hergestellt nach den in dieser Arbeit beschriebenen Methoden, wurde eine Lösung des cyclischen Sulfats in 10 ml THF gegeben und 12 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff aus Wasser/*i*-Propanol gefällt.

44: Ansatz: 0,43 g (11,1 mmol) Kalium

2,07 g (11,1 mmol) Diphenylphosphan

2,00 g (11,1 mmol) (2*S*,5*S*)-(29)

Ausbeute: 3,98 g (85% d. Th.) eines farblosen Feststoffes

$C_{18}H_{22}KO_4PS \cdot H_2O$ (422,5 g/mol)

ber.: C 51,17 % H 5,73 %

gef.: C 51,37 % H 5,76 %

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = + 8,88^\circ$ (H_2O , c = 1,21)

45: Ansatz: 3,32 g (7,8 mmol) *n*-BuLi (15%ig in Hexan)

0,90 g (7,8 mmol) (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholan

1,40 g (7,8 mmol) (2*S*,5*S*)-(29)

Ausbeute: 1,47 g (59 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes

$C_{12}H_{24}LiO_4PS \cdot H_2O$ (320,3 g/mol)

ber.: C 45,00 % H 8,18 %

gef.: C 44,82 % H 7,87 %

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = + 62,40^\circ$ (H_2O , c = 1,04)

46: Ansatz: 0,67 g (29,1 mmol) Natrium
0,93 g (29,1 mmol) Phosphorwasserstoff
3,83 g (9,7 mmol) 5,5'-Bis(natriumsulfonato)-2,2'-difluoro-1,1'-biphenyl
1,76 g (9,7 mmol) (2*S*,5*S*)-(29)

Ausbeute: 1,46 g (25 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes

$C_{18}H_{18}Na_3O_{10}PS_3 \cdot 1/3$ *i*-Propanol (609,1 g/mol) ber.: C 37,38 % H 3,41 %

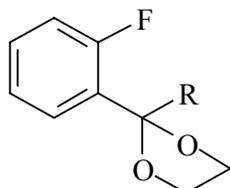
gef.: C 37,28 % H 3,38 %

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -24,92^\circ$ (H₂O, c = 1,2)

8. Verzeichnis der Verbindungen

(# neu, in Substanz isoliert; * neu, NMR-spektroskopisch charakterisiert)

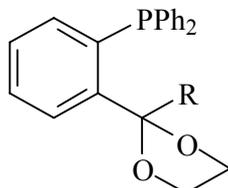
(Ar = 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenylphosphan)



1 (R = H)

2 (R = Me)

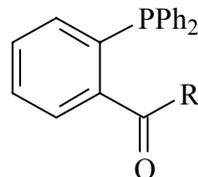
3 (R = Et)



4 (R = H)

5 (R = Me)

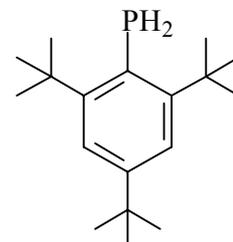
6 (R = Et)



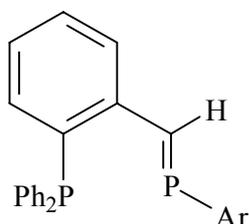
7 (R = H)

8 (R = Me)

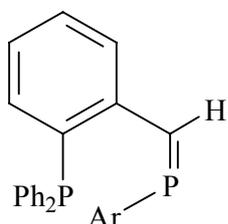
9 (R = Et)



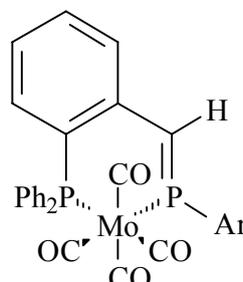
10



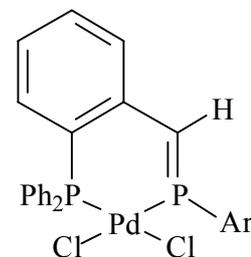
11[#]



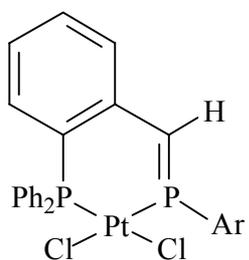
12^{*}



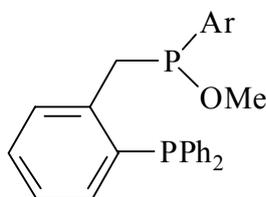
13[#]



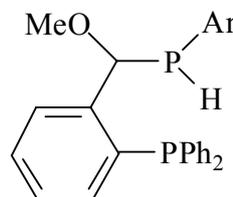
14[#]



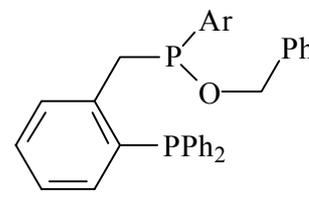
15[#]



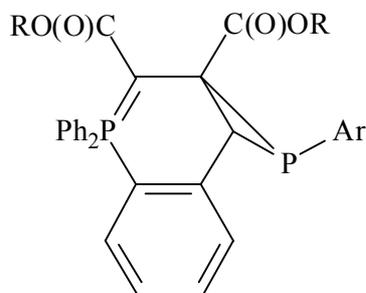
16^{*}



17^{*}



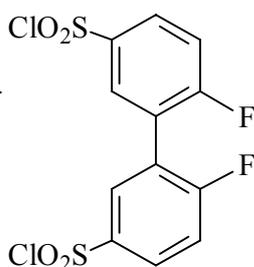
18^{*}



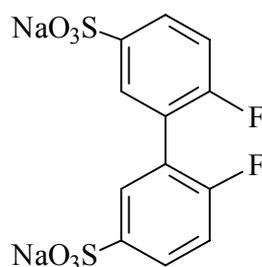
19[#] (R = Me)

20[#] (R = Et)

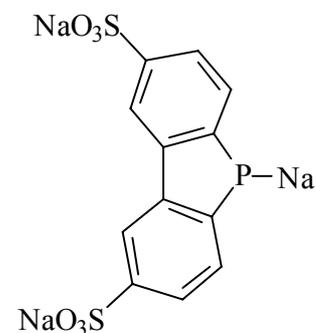
21[#] (R = *tert.*-Bu)



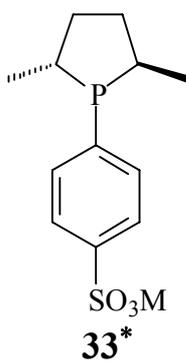
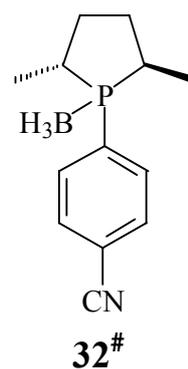
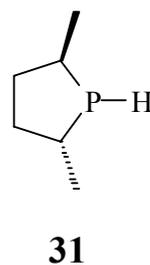
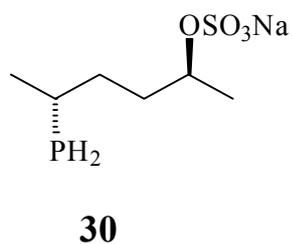
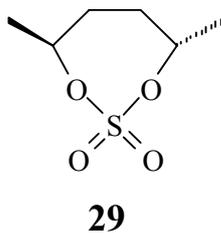
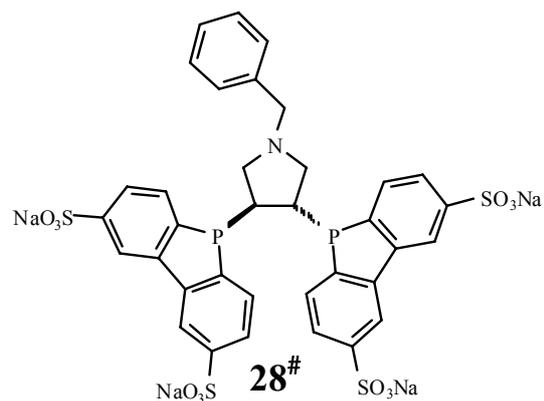
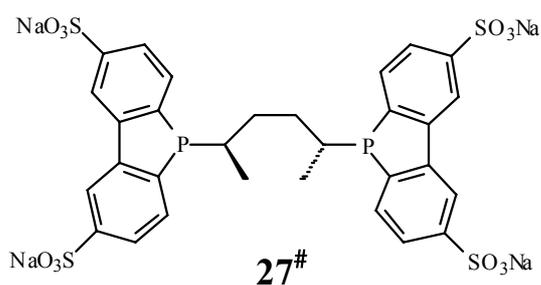
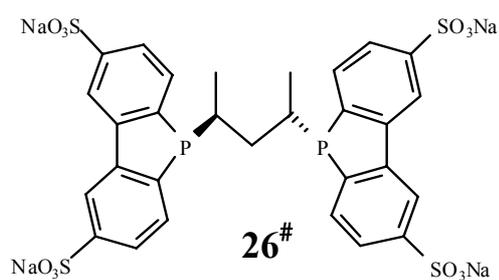
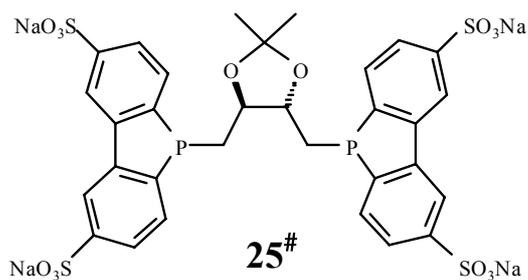
22



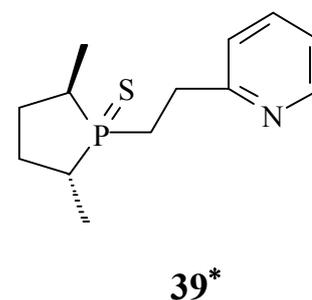
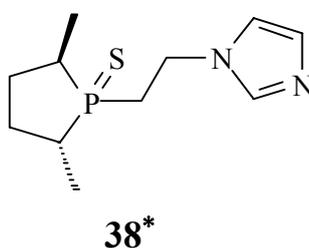
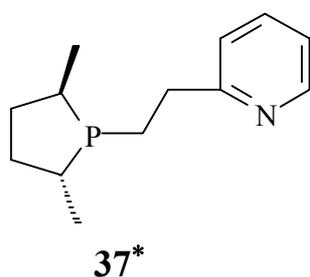
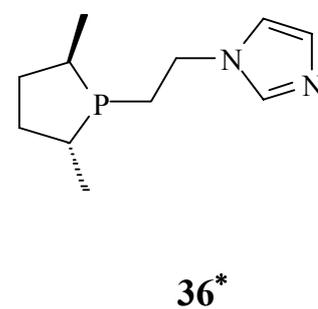
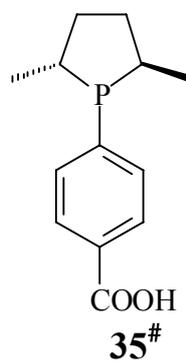
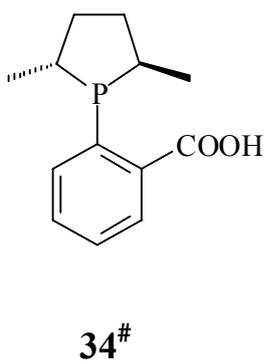
23

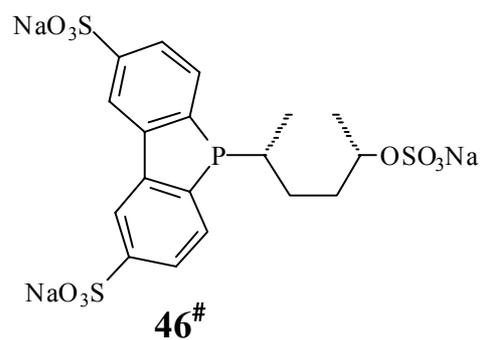
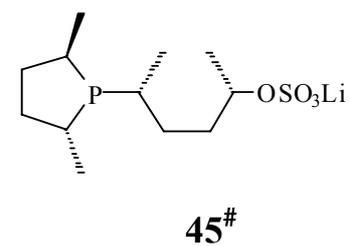
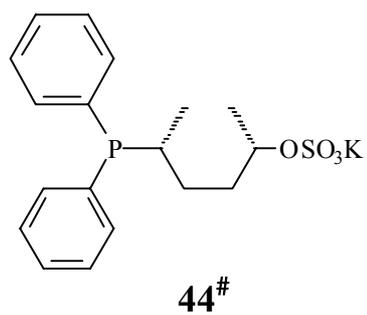
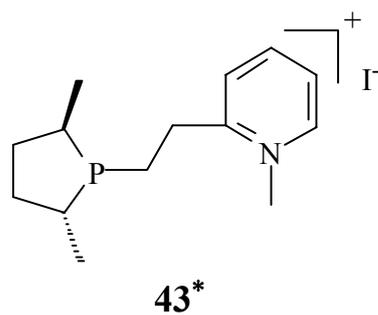
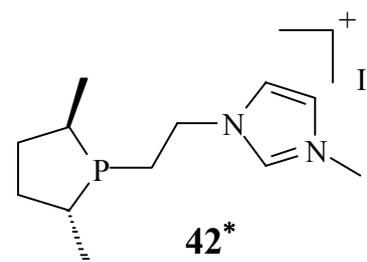
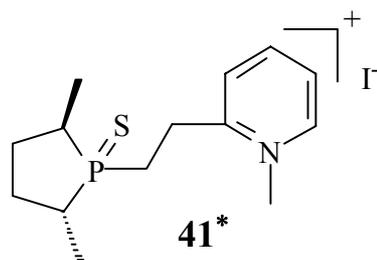
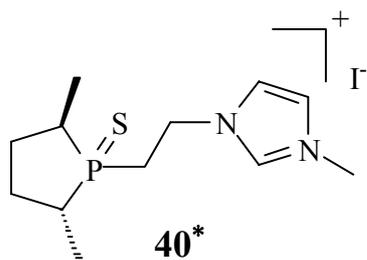


24



(M = Li/K)





9. Literaturverzeichnis

- ¹ W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588
- ² B. Fell, G. Papadogianakis, *J. Mol. Catal.* **1991**, 66, 143
- ³ W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, H. Bahrmann, W. Konkol, *J. Mol. Catal.* **1992**, 73, 191
- ⁴ W. A. Herrmann, G. P. Albanese, R. B. Manetsberger, P. Lappe, H. Bahrmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 893
- ⁵ Y. Amrani, L. Lecomte, D. Sinou, J. Bakos, I. Toth, B. Heil, *Organometallics* **1989**, 8, 542
- ⁶ B. Cornils, W. A. Herrmann, *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 135
- ⁷ (a) W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2096 (b) R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2108 (c) K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, 144, 2126
- ⁸ G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 242
- ⁹ (a) M. Regitz, O. J. Scherer, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**, 157ff. (b) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, New York, **1998**, 88 ff.
- ¹⁰ R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 771
- ¹¹ C. Charrier, J. Guilhem, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 3
- ¹² Y. Kobayashi, S. Fujino, I. Kumadaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2465
- ¹³ R. Appel, V. Barth, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 936
- ¹⁴ a) O. Stelzer in: *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, F. R. Hartley (Ed.), Wiley, New York, **1990**, 1, 191. (b) C. A. McAuliffe, M. Levason, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier, New York, **1979** (c) F. A. Cotton, B. Hong, *Progr. Inorg. Chem.* **1992**, 40, 179
- ¹⁵ P. Le Floch, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 667
- ¹⁶ (a) A. Jouaiti, M. Geoffroy, G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5071 (b) H. Kawarami, K. Toyota, M. Yoshifuji, *Chem. Lett.* **1996**, 533 (c) A. Jouaiti, M. Geoffroy, G. Terron, G. Bernardinelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2251
- ¹⁷ A. W. de Jong, J. J. Keijsper (Shell Oil Company), US 5.147.840, 15.9.1992 (CA 118 (1992) 125253)

-
- ¹⁸ M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1727
- ¹⁹ J. E. Hoots, T. Rauchfuss, D. A. Wroblewski, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 175
- ²⁰ (a) J. R. Dilworth, S. D. Howe, A. J. Hutson, J. R. Miller, J. Silver, R. M. Thompson, M. Harman, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 355 (b) J. X. Gao, H. Wan, W. K. Wong, M. C. Tse, W. T. Wong, *Polyhedron* **1996**, 15, 1241 (c) H. Brunner, I. Deml, W. Dirnberger, B. Nuber, W. Reisser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 43
- ²¹ B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 863
- ²² (a) S. N. Rastogi, J. S. Bindra, N. Anand, *Ind. J. Chem.* **1971**, 1175 (b) E. Ware, *Chem. Rev.* **1950**, 46, 403
- ²³ C. Liek, P. Machnitzki, T. Nickel, S. Schenk, M. Tepper, O. Stelzer, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 1532
- ²⁴ M. Tepper, *Dissertation*, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, **2000**
- ²⁵ (a) V. D. Romanenko, A. V. Ruban, A. N. Chernega, M. I. Povolotskii, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, L. N. Markowskii, *Zhur. Obshchei. Khim.* **1989**, 59, 1718 (b) A. A. Prishchenko, A. V. Gromov, Y. N. Luzikov, A. A. Borisenko, E. I. Lashko, K. Klaus, I. F. Lutsenko, *Zhur. Obshchei. Khim.* **1984**, 54, 1520
- ²⁶ S. Lochschmidt, A. Schmidpeter, *Phosphorus and Sulfur* **1986**, 29, 73
- ²⁷ (a) R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, F. Knoch, *Angew. Chem* **1984**, 96, 905 (b) H. Eshitagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Maah, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 199
- ²⁸ (a) A. H. Cowley, R. A. Jones, L. A. Stewart, A. L. Stuart *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3737 (b) T. A. van der Knaap, L. W. Jenneskens, H. J. Meeuwissen, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 254, C33
- ²⁹ S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 826
- ³⁰ loc. cit. [9a] 192 f.
- ³¹ B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, R. M. Slade, R. E. Stainbank, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, 7, 881
- ³² J. G. Kraaijkamp, G. van Koten, T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, *Organometallics* **1986**, 5, 2014

-
- ³³ T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, A. van Herk, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 210, 211
- ³⁴ W. J. Smeets, A. L. Spek, T. van des Does, F. Bickelhaupt, *Acta Cryst.* **1987**, 1838, C43
- ³⁵ (a) A. L. Crumbliss, R. J. Topping in: *Phosphorus-31 NMR Spektroskopie in Stereochemical Analysis*, J. G. Verkade, L. D. Quin (Ed.), VCH, Deerfield Beach, FL, **1987**, 531 (b) R. Favez, R. Roulet, A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1356 (c) T. G. Appleton, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 439
- ³⁶ H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Taylor, A. A. Frew, K. W. Muir, *Polyhedron* **1982**, 1, 89
- ³⁷ (a) T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4886 (b) A. Meriem, J. P. Majoral, M. Revel, J. Navech, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 1975
- ³⁸ T. van der Does, F. Bickelhaupt, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1990**, 49, 281
- ³⁹ S. A. Buckler, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3093
- ⁴⁰ (a) S. M. Weinreb, R. R. Staib, *Tetrahedron* **1982**, 38, 3087 (b) F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4595 (c) R. Appel, S. Korte, M. Halstenberg, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3610 (d) H. Trauner, E. de la Cuesta, A. Marinetti, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 384
- ⁴¹ loc. cit. [9a] 163
- ⁴² M. A. Shaw, R. S. Ward in: *Addition Reactions of Tertiary Phosphorus Compounds with Electrophilic Olefins and Acetylenes in Topics in Phosphorus Chemistry*, E. J. Griffith, M. Grayson (Ed.), 7, 1 ff.
- ⁴³ A. N. Hughes, *Heterocycles* **1981**, 15, 637
- ⁴⁴ L. D. Quin, A. N. Hughes in: *Cyclic Phosphines in The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, S. Patai, F. R. Hartley (Ed.), Wiley & Sons, New York, **1971**, 10, 296
- ⁴⁵ F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 997
- ⁴⁶ L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann, P. Beck, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 4, 161

-
- ⁴⁷ (a) R. Bacaloglu, A. Blasko, C. A. Bunton, G. Cerichelli, F. Castaneda, E. Rivera, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 965 (b) T. A. Albright, M. D. Gordon, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6249 (c) G. A. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7736
- ⁴⁸ (a) A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press New York, New York, **1966** (b) H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 3 (c) E. Zbiral, *Synthesis* **1974**, 775
- ⁴⁹ H. I. Zeliger, J. P. Snyder, H. J. Bestmann, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 26, 2199
- ⁵⁰ M. Yoshifuji, S. Sasaki, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 839
- ⁵¹ J. P. Snyder, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3, 215
- ⁵² G. Märkl, W. Hölzl, I. Trötsch-Schaller, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 2693
- ⁵³ loc. cit. [35a] 391ff.
- ⁵⁴ H. Goldwhite, D. Rowsell, L. E. Vertal, M. T. Bowers, M. A. Cooper, S. L. Manatt, *Org. Mag. Res.* **1983**, 21, 494
- ⁵⁵ A. S. Bailey, J. M. Peach, T. S. Cameron, C. K. Prout, *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 2277
- ⁵⁶ A. F. Cameron, F. D. Duncanson, A. A. Freer, V. W. Armstrong, R. Ramage, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 1030
- ⁵⁷ R. Appel, T. Gaitzsch, F. Knoch, G. Lenz, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1977
- ⁵⁸ (a) G. P. Albanese, R. Manetsberger, W. A. Herrmann, R. Schmid (Hoechst AG), *EP 0 704 452* (30.04.1996) (b) R. W. Eckl, T. Priermeier, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 532, 243
- ⁵⁹ (a) F. Alario, Y. Amrani, Y. Colleuille, T. P. Dang, J. Jenck, D. Morel, D. Sinou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 202
- ⁶⁰ O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 99
- ⁶¹ (a) F. Bitterer, O. Herd, A. Heßler, M. Kühnel, K. Rettig, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, S. Nagel, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4103 (b) O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1097
- ⁶² B. Heiser, E. A. Broger, Y. Cramer, *Tetrahedron Asym.* **1991**, 2, 51
- ⁶³ H. Doucet, T. Ohkuma, K. Murata, T. Yokozawa, M. Kozawa, E. Katayama, A. F. England, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1792

-
- ⁶⁴ (a) D. J. Brauer, M. Hingst, K. W. Kottsieper, C. Liek, T. Nickel, M. Tepper, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 645, 14 (b) O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 522, 69 (c) O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, P. Machnitzki, M. Tepper, O. Stelzer, *Catalysis Today* **1998**, 42, 413
- ⁶⁵ B. M. Sutton, G. R. Girard, D. S. Eggleston, P. W. Baures, L. F. Faucette, R. K. Johnson, D. T. Hill, *J. Heterocyclic Chem.* **1990**, 27, 1123
- ⁶⁶ D. Neibecker, R. Reau, *J. Mol. Catal.* **1989**, 57, 153
- ⁶⁷ T. Hayashi, M. Tanaka, I. Ogata, *J. Mol. Catal.* **1984**, 26, 17
- ⁶⁸ J. K. Stille, H. Su, P. Brechot, G. Parrinello, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1991**, 10, 1183
- ⁶⁹ M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6262
- ⁷⁰ G. Parrinello, R. Deschenaux, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4189
- ⁷¹ G. P. Albanese, *Dissertation*, Technische Universität München, **1995**
- ⁷² O. Herd, D. Hoff, K. W. Kottsieper, C. Liek, K. Wenz, O. Stelzer, W. S. Sheldrick; *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5034
- ⁷³ O. Herd, *Dissertation*, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, **1999**
- ⁷⁴ I. G. M. Campbell, I. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 505
- ⁷⁵ D. Hoff, *Diplomarbeit*, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, **2000**
- ⁷⁶ *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Phosphor Tl. C*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 8. Aufl., **1965**, 16
- ⁷⁷ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1995**, 72
- ⁷⁸ F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 429
- ⁷⁹ K. Issleib, R. Kümmel, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 3, 84
- ⁸⁰ J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799
- ⁸¹ C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Gavney Jr., D. P. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5535
- ⁸² M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1995**, 14, 3081
- ⁸³ O. A. Gansow, B. Y. Kimura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1621

- ⁸⁴ R. Kadyrov, A. Börner, R. Selke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 705
- ⁸⁵ J. M. Brown, P. A. Chaloner, B. A. Murrer, D. Parker, *ACS Symp. Ser.* **1980**, 119, 169
- ⁸⁶ I. Toth, B. E. Hanson, *Organometallics* **1993**, 12, 1506
- ⁸⁷ P. A. MacNeil, N. K. Roberts, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2273
- ⁸⁸ T. K. Miyamoto, Y. Matsuura, K. Okude, H. Ichida, Y. Sasaki, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 373, C8
- ⁸⁹ (a) U. Nagel, T. Krink, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1091 (b) A. Padwa, Y. Y. Chen, U. Chiacchio, W. Dent, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3529
- ⁹⁰ W. A. Schenk, M. Stubbe, M. Hagel, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 560, 257
- ⁹¹ loc. cit. [6] 5
- ⁹² T. Hayashi, M. Tanaka, Y. Ikeda, I. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1979**, 52, 2605
- ⁹³ (a) A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Grosby, *Chirality in Industry*, John Wiley & Sons, New York, **1992** (b) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley & Sons, New York, **1994** (c) H. B. Kagan, *Asymmetric Synthesis*, J. D. Morrison (Ed.), Vol. 5, Chapter 1, Academic Press, New York, **1985** (d) M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**
- ⁹⁴ (a) J. B. Jones, *Tetrahedron* **1986**, 42, 3351 (b) G. M. Whitesides, C. H. Wong, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 617 (c) A. L. Gutman, E. Meyer, F. Polyak, J. Sterling, *Biotechnology and Bioengineering* **1992**, 40, 760
- ⁹⁵ K. Tani, K. Suwa, E. Tanigawa, T. Ise, T. Yamagata, Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 370, 203
- ⁹⁶ K. Tani, K. Suwa, T. Yamagata, S. Otsuka, *Chem. Lett.* **1994**, 35, 4963
- ⁹⁷ Y. Y. Yan, T. V. RajanBabu, *Organic Letters* **2000**, 2, 199
- ⁹⁸ F. Lagasse, H. B. Kagan, *Chem. Pharm. Bull.* **2000**, 48, 315
- ⁹⁹ (a) J. M. Brown, P. A. Chaloner, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4307 (b) E. M. Campi, P. S. Elmes, W. R. Jackson, R. J. Thomson, J. A. Weigold, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, 393
- ¹⁰⁰ J. J. Brunet, M. Gomez, H. Hajouji, D. Neilbecker, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463, 205
- ¹⁰¹ M. J. Burk, A. Pizzano, J. A. Martin, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2000**, 19, 250

- ¹⁰² D. J. Brauer, C. Liek, K. W. Kottsieper, T. Nickel, S. Roßenbach, S. Schenk, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* In Vorbereitung
- ¹⁰³ (a) J. K. Stille, K. S. Y. Lau, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 10, 434B (b) B. M. Kim, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 655 (c) M. J. Burk, T. Gregory, T. G. Harper, C. S. Kahlberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4423
- ¹⁰⁴ F. E. Meyer, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2473
- ¹⁰⁵ loc. cit. [6] 71ff.
- ¹⁰⁶ M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 73
- ¹⁰⁷ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S 1
- ¹⁰⁸ L. McKinstry, T. Livinghouse, *Tetrahedron* **1995**, 51, 7655
- ¹⁰⁹ W. Keim, R. P. Schulz, *J. Mol. Catal.* **1994**, 92, 21
- ¹¹⁰ (a) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2567 (b) D. M. Singleton, P. W. Glockner, W. Keim, DE 2.159370 **1972** Shell Oil Co. *Chem. Abstr.* **1972**, 77, 89124d (c) M. Peukert, W. Keim, *Organometallics* **1983**, 2, 594
- ¹¹¹ S. O. Grim, A. W. Yankowsky, *Phosphorus and Sulfur* **1977**, 3, 19
- ¹¹² M. J. Burk, E. J. Feaster, L. R. Harlow, *Tetrahedron Asym.* **1991**, 2, 569
- ¹¹³ S. Roßenbach, *Diplomarbeit*, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, **1997**
- ¹¹⁴ M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8518
- ¹¹⁵ G. Keglevich, M. Fekete, T. Chuluunbaatar, A. Dobo, V. Harmat, L. Toke, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 4451
- ¹¹⁶ T. Nickel, *Dissertation*, Bergische Universität-Gesamthochschule, Wuppertal, **2000**
- ¹¹⁷ M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Organometallics* **1990**, 9, 2653
- ¹¹⁸ R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533
- ¹¹⁹ (a) A. Bader, E. Lindner, *Coordinat. Chem. Rev.* **1991**, 108, 27 (b) E. Lindner, A. Bader, H. Bräunling, R. Jira, *J. Mol. Catal.* **1990**, 57, 291 (c) C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, *Progress in Inorganic Chemistry* **1999**, 48, 233
- ¹²⁰ G. U. Spiegel, *Dissertation*, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, **1991**

-
- ¹²¹ A. Heßler, S. Kucken, O. Stelzer, J. Boltevogel-Baltronat, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 293
- ¹²² U. Nagel, E. Kinzel, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1731
- ¹²³ I. Toth, B. E. Hanson, *Tetrahedron Asym.* **1990**, 1, 895
- ¹²⁴ D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, C. Liek, O. Stelzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 630, 177
- ¹²⁵ (a) G. Baccolini, C. Boga, U. Negri, *Syn. Lett.* **2000**, 11, 1685 (b) G. Baccolini, C. Boga, A. R. Buscaroli, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 18, 3421
- ¹²⁶ J. P. Farr, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6654
- ¹²⁷ L. W. Deady, J. A. Zoltewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5475
- ¹²⁸ G. C. Levy, R. L. Lichter, G. L. Nelson, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Wiley, New York, **1980**, 119
- ¹²⁹ H. Gulyas, P. Arva, J. Bakos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 2385
- ¹³⁰ C. Degedüs, J. Madarasz, H. Gulyas, A. Szöllosy, J. Bakos, *Tetrahedron Asym.* **2001**, 12, 2867
- ¹³¹ Autorenkollektiv, *Organikum*, 18. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1990**, 638 ff.
- ¹³² W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd.III, 3.Aufl., G. Brauer, Ferdinand Enke (Ed.) Verlag, Stuttgart, **1981**, 1799 ff.
- ¹³³ D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purifikation of Laboratory Chemicals*, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, **1980**
- ¹³⁴ G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Universität Göttingen, **1986**
- ¹³⁵ G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**
- ¹³⁶ M. Baudler, A. Zarkadas, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 3519
- ¹³⁷ W. Gee, R. A. Shaw, B. C. Smith, *Inorganic Syntheses* **1967**, 9, 19
- ¹³⁸ L. G. Smith, J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 489
- ¹³⁹ (a) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, T. Matsushita, K. Nishimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2495 (b) K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 488, 75

- ¹⁴⁰ R. B. King in: *Organometallic Syntheses, Transition Metal Compounds*, J. J. Eisch, R. B. King (Ed.), Academic Press, New York, London, **1965**, 1, 124 ff.
- ¹⁴¹ U. Nagel, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 425