

**Synthese, Koordinationschemie
und Anwendung von funktionalisierten
Phosphanliganden**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

angefertigt im Fachbereich 9, Naturwissenschaften II,
der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal

von

Peter Machnitzki

aus Bergheim/Erft

Wuppertal 1998

Eingereicht am 09. Dezember 1998

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Februar 1999

1. Gutachter: Prof. Dr. O. Stelzer

2. Gutachter: Prof. Dr. R. Eujen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1996 bis Dezember 1998 im Fach Anorganische Chemie des Fachbereichs 9, Naturwissenschaften II, der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal angefertigt.

Meinem verehrten Doktorvater

Herrn Prof. Dr. O. Stelzer

danke ich besonders für den mir gewährten Freiraum bei der Gestaltung des Themas sowie für seine wertvollen Anregungen und sein Engagement bei der Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. S. Sheldrick, Frau Dr. C. Landgrafe und Frau Dr. I. Müller, Fakultät für Chemie, Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum, danke ich für die Einweisung in die Kristallstrukturbestimmung und Anfertigung von Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Prof. Dr. R. Eujen und Herrn Dipl. Chem. M. Tepper, Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, danke ich für die Aufnahme der Tieftemperatur-NMR-Spektren.

Frau Dipl. Biol. K. Behrendt, Universitätsbibliothek, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, danke ich für die Durchführung der CAS-Online-Recherchen.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitskreise Anorganische und Organische Chemie, insbesondere meinen Laborkollegen Dipl. Chem. O. Herd und Dipl. Chem. T. Nickel, für die kollegiale Zusammenarbeit und ständige Hilfsbereitschaft.

Abstract

The first part of this work deals with the synthesis, the coordination chemistry and reductive dehalogenation of chloromethylchlorophosphines. These phosphines with bulky substituents have been prepared by treatment of $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (**1**) with Grignard reagents RMgX ($\text{R} = \textit{sec.}\text{-Bu}$, $\textit{tert.}\text{-Bu}$, Cy ; **1a** - **1c**). Si-N cleavage reactions between $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (**1**) and $\text{R}_2\text{N}-\text{SiMe}_3$ ($\text{R} = \text{Et}$, $\textit{iso}\text{-Pr}$) or nucleophilic substitution with Ph_2NH yield the amino derivatives $\text{Cl}(\text{R}_2\text{N})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Et}$, $\textit{iso}\text{-Pr}$, Ph ; **2a** - **2c**). **1c**, **2a**, **2b** and **2c** exist preferably in an antiperiplanar conformation with respect to the $\text{P}-\text{C}(\text{H}_2)$ bond as inferred from the analysis of the $^1\text{H}(\text{CH}_2)$ -NMR spectra. Temperature dependent ^1H - and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectra indicate restricted rotational processes in **2b**. The palladium(II) complexes PdCl_2L_2 (**3a** - **3c**) are obtained on treatment of **1**, **1b** and **2a** with 1,5-cyclooctadiene palladium(II) chloride or anhydrous palladium(II) chloride in a homogeneous or heterogeneous reaction, respectively. **3a** - **3c** are formed as a mixture of *cis*- and *trans*-isomers. Reactions of $\text{Cl}(\text{R})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Cl}$, $\textit{tert.}\text{-Bu}$, Cy , NEt_2 , NPh_2) (**L**) with $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$ yields the complexes *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$ (**4a** - **4c**, **5a**, **5b**). The $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR and ^1H -NMR spectra of **3a** - **5b** have been analysed, the *trans*-structure of **3b** could be assigned to the predominant isomer. The X-ray structural analysis of **3b** reveals a *trans*-square planar coordination at palladium with antiperiplanar arrangement of the bulky $\textit{tert.}\text{-Bu}$ substituents at phosphorus. Electronic ($\Sigma\chi_i^{\text{Mo}}$) and steric ligand parameters (θ) are given for $\text{Cl}(\text{R})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Cl}$, $\textit{tert.}\text{-Bu}$, Cy , NEt_2 , NPh_2). The molecular structure of the Mo-complex **5a** ($\text{R} = \text{NEt}_2$) has been determined by X-ray crystallography.

On reaction of $\text{Cl}(\text{R})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \textit{tert.}\text{-Bu}$, NEt_2) with $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ the C-Cl bond is selectively activated by oxidative addition to Pd(0), unusual dipalladium complexes (**6a**, **6b**) with P-Cl functional h^2 , m_2 - $\{\text{Cl}(\text{R})\text{P}-\text{CH}_2\}$ bridges being formed. The X-ray structure of **6a** \cdot 2.5CHCl_3 \cdot $2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \textit{tert.}\text{-Bu}$) reveals a twisted $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{C}_2$ six-membered ring system with the substituents (Cl , $\textit{tert.}\text{-Bu}$) at the two m_2 -P atoms in *cis*-position. A new class of water-soluble cationic phosphines (**8a**, **8b**) have been obtained by treatment of **7b** with $\text{Cl}(\text{R})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \textit{tert.}\text{-Bu}$, NEt_2). The crystal structure of the phosphine oxide **8c** \cdot CHCl_3 \cdot H_2O has been determined.

The second part of this work is concerned with the development of new synthesis routes for phosphonated aromatic phosphine ligands. The triphenylphosphine derivatives **13a**, **15a**, **17a**, **19a**, **21a** and **23a** bearing one, two and three phosphonic ester groups, are accessible by consecutive Pd-catalyzed P-C coupling reactions of *m*- and *p*-bromoiodobenzene with Ph_2PH , PhPH_2 and $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$, respectively, and then with diethyl phosphite. Ester hydrolysis yields the highly water-soluble sodium salts **13c**, **15c**, **17c**, **19d**, **21c** and **23c**, respectively. The X-ray structure of **13c** \cdot $5.5\text{H}_2\text{O}$ \cdot $\textit{iso}\text{-PrOH}$ has been determined. It forms a layer structure with hydrophilic (PO_3^{2-} , H_2O , $\textit{iso}\text{-PrOH}$) and hydrophobic (Ph_2P) compartments. The catalytic activities of the phosphonated phosphine ligands in Pd-catalyzed C-C cross-coupling reactions (Suzuki-coupling and telomerisation of isoprene with H_2O or MeOH) have been investigated. The molecular structure of the Suzuki-coupling product **25** has been determined by X-ray structural analysis

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Problemstellung	7
2.	Synthese von Chlormethylchlorphosphanen	9
2.1	Synthese des Chlormethyldichlorphosphans 1	9
2.2	Synthese sperrig substituierter Chlormethylchlorphosphate	10
2.3	NMR-spektroskopische Charakterisierung der Chlormethylchlorphosphate 1a - 1c und 2a - 2c	11
3.	Komplexbildung und Ligandeneigenschaften der Chlormethylchlorphosphate	20
3.1	Palladium(II)-Komplexe der Chlormethylchlorphosphate	20
3.1.1	Synthese der Palladium(II)-Komplexe	20
3.1.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 3a - 3c	21
3.1.3	Röntgenstrukturanalyse von 3b	26
3.2	Molybdän(0)-Komplexe der Chlormethylchlorphosphate	28
3.2.1	Synthese der Molybdän(0)-Komplexe	28
3.2.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 4a - 4c , 5a und 5b	29
3.2.3	IR-spektroskopische Charakterisierung von 4a - 4c , 5a und 5b	32
3.2.4	Röntgenstrukturanalyse von 5a	34
4.	Synthese von Komplexen mit P–Cl-funktionellen Phosphinomethyl-Brücken	38
4.1	Umsetzung von 1b und 2a mit Pd(PPh ₃) ₄	38
4.2	Röntgenstrukturanalyse von 6a	43

5.	Wasserlösliche Benzo-1,3-diphospholiumchloride	48
5.1	Synthese und Charakterisierung von 8a	48
5.2	Röntgenstrukturanalyse von 8c	52
6.	Palladium-katalysierte Synthese von Phosphonato- phosphanen	55
6.1	Synthese von Derivaten der Benzolphosphonsäure	56
6.1.1	Synthese der Fluorbenzolphosphonsäureester 9 und 10	56
6.1.2	Synthese von <i>p</i> -Aminobenzolphosphonsäure-diethylester 11	58
6.2	Synthese von mono- und bisphosphonierten Triphenylphosphanen	59
6.2.1	Darstellung der Bromphenylphosphane 12 , 14 , 16 und 18	59
6.2.2	Umsetzung von 12 , 14 , 16 und 18 mit Diethylphosphit	61
6.3	Synthese von trisphosphonierten Triphenylphosphanen	63
6.3.1	Darstellung der Tris(bromphenyl)-phosphane 20 und 22	63
6.3.2	Umsetzung von 20 und 22 mit Diethylphosphit	65
6.4	Charakterisierung der Phosphonatophosphane	66
6.4.1	Vergleichende NMR-spektroskopische Charakterisierung	66
6.4.2	Massenspektren von 13a , 13b , 15a , 15b , 17a , 19a , 21a und 23a	68
6.4.3	Titrationen von 21b und 23b	69
6.4.4	Wasserlöslichkeit der trisphosphonierten Phosphane	72
6.4.5	Röntgenstrukturanalyse von 13c	73
6.5	Festkörperstruktur von Phosphanen mit hydrophilen Resten	77
7.	C–C-Verknüpfungen im Zweiphasensystem	79
7.1	Suzuki-Kupplung im Zweiphasensystem	79
7.1.1	Bestimmung der Aktivität der Phosphonatophosphane in der Zweiphasen-Suzuki-Kupplung	80
7.1.2	Röntgenstrukturanalyse des Suzuki-Kupplungsprodukts 25	84
7.2	Telomerisation von Isopren in Zweiphasensystemen	85

8.	Tabellen	91
8.1	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten	91
8.2	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, ^{19}F -NMR-, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- sowie ausgewählte ^1H -NMR-spektroskopische Daten	94
8.3	IR-spektroskopische Daten	144
8.4	Massenspektrometrische Daten	144
8.5	Röntgenstrukturanalytische Daten	159
9.	Zusammenfassung	176
10.	Experimenteller Teil	183
10.1	Arbeitsmethoden	183
10.2	Analytische Methoden	183
10.3	Darstellung der Ausgangsverbindungen	186
10.3.1	Darstellung der Phosphorverbindungen	186
10.3.2	Darstellung der Übergangsmetallverbindungen	188
10.4	Darstellung der Chlormethylchlorphosphane	189
10.4.1	Darstellung der alkylsubstituierten Chlormethylchlorphosphane 1a , 1b und 1c	189
10.4.2	Darstellung der dialkylaminosubstituierten Chlormethylchlorphosphane 2a , 2b und 2c	190
10.5	Darstellung der Palladium(II)-Komplexe 3a , 3b und 3c	191
10.5.1	Methode A	191
10.5.2	Methode B	192
10.6	Darstellung der <i>cis</i> -Tetracarbonylmolybdän(0)-Komplexe	192
10.7	Darstellung des Palladium(II)-Komplexes 6a	194
10.8	Darstellung des Benzo-1,3-diphospholiumchlorids 8a	195
10.8.1	Darstellung von <i>o</i> -Diphenylphosphino-phenyllithium 7b	195
10.8.2	Darstellung von 3- <i>tert.</i> -Butyl-1,1-diphenyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo-1,3-diphospholiumchlorid 8a	195

10.9	Darstellung der Fluorbenzolphosphonsäureester 9 und 10	196
10.10	Darstellung von <i>p</i> -Aminobenzolphosphonsäure-diethylester 11	197
10.10.1	Katalysatorlösung	197
10.10.2	Durchführung der Reaktion	197
10.11	Darstellung der Bromphenylphosphane	197
10.11.1	Darstellung der Bromphenyl-diphenylphosphane 7a , 12 und 14	197
10.11.2	Darstellung der Bis(bromphenyl)-phenylphosphane 16 und 18	198
10.11.3	Darstellung der Tris(bromphenyl)-phosphane 20 und 22	200
10.12	Darstellung von phosphonierten Phosphanen	201
10.12.1	Darstellung der monophosphonierten Phosphane	201
10.12.2	Darstellung der bisphosphonierten Phosphane	203
10.12.3	Darstellung der trisphosphonierten Phosphane	205
10.13	Zweiphasenkatalyse mit wasserlöslichen Pd-Katalysatoren am Beispiel einer „Suzuki-Kupplung“	208
10.13.1	Darstellung von <i>m</i> -Bromphenyl-diphenylphosphanoxid 24	208
10.13.2	Darstellung der wasserlöslichen Palladium-Katalysatoren	208
10.13.3	Versuchsvorschrift zur Aufnahme der Konzentrations-Zeit- Diagramme	208
11.	Verzeichnis der Verbindungen	210
12.	Literaturverzeichnis	216

Abkürzungsverzeichnis

a	Jahre
Abb.	Abbildung
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization (MS)
ber.	berechnet
Bu	Butyl
COSY	COrelated SpectroscopY (NMR)
Cy	Cyclohexyl
d	Tage
d	Dublett (NMR)
dba	Dibenzylidenaceton
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (NMR)
dd	Dublett von Dubletts (NMR)
ds	Dublett von Septetts (NMR)
δ	chemische Verschiebung in [ppm] (NMR)
EI	Elektronenstoß-Ionisation (MS)
<i>et al.</i>	und Mitarbeiter
Et	Ethyl
gef.	gefunden
Gl.	Reaktionsgleichung
h	Stunden
IR	Infrarotspektroskopie
${}^nJ(XY)$	Kopplungskonstante der Kerne X und Y über n Bindungen (NMR)
Kap.	Kapitel
L	Ligand
min	Minuten
M	Molarität in [mol/l]
M^+	Molekülion (MS)
m	Multiplett (NMR)

Me	Methyl
m/e	Masseneinheit/Ladungseinheit (MS)
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
<i>o-, m-, p-</i>	<i>ortho-, meta-, para-</i>
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
Py	Pyridin
q	Quartett (NMR)
rel. Int.	relative Intensität (MS)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
Sdp.	Siedepunkt
<i>sec.</i>	<i>sekundär</i>
t	Triplett (NMR)
Tab.	Tabelle
d. Th.	der Theorie
<i>tert.</i>	<i>tertiär</i>
TPPTS	Tris(<i>m</i> -sulfonatophenyl)phosphan - Trinatriumsalz
i. Vak.	im Vakuum
XX	fortlaufende Nummerierung der dargestellten Verbindungen
LXX	fortlaufende Nummerierung literaturbekannter Verbindungen
(XX)	fortlaufende Nummerierung der Reaktionsgleichungen
[XX]	fortlaufende Nummerierung der Literaturzitate

1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Einleitung

Die Funktionalisierung von Organophosphanen am zentralen P-Atom (P–X-Bindung; X = Cl, Br, I) und in der Peripherie (C–X-Bindung; X = Cl, Br, I) führt zu Verbindungen mit dualer Reaktivität: Sie sollten einerseits die Chemie der P–X-Verbindungen zeigen und andererseits Umsetzungen (Substitutions- und Eliminierungsreaktionen) typisch organischer Verbindungen ermöglichen.

In der zu Beginn der vorliegenden Arbeit untersuchten Klasse der Chlormethylchlorphosphate sind beide Reaktionsmöglichkeiten in einem Molekül vereint.

Chlormethylchlorphosphate

Das synthetische Potential der präparativ gut zugänglichen Chlormethylchlorphosphate $\text{Cl}(\text{R})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ^[1-3] (R = Cl, Alkyl, Aryl, NR'_2) wurde bislang nur wenig untersucht. Chlormethylchlorphosphate stellen aufgrund ihrer Multifunktionalität (Donoreigenschaften, PCl- und CH_2Cl -Funktion, Abb. 1) Synthese großer Anwen-

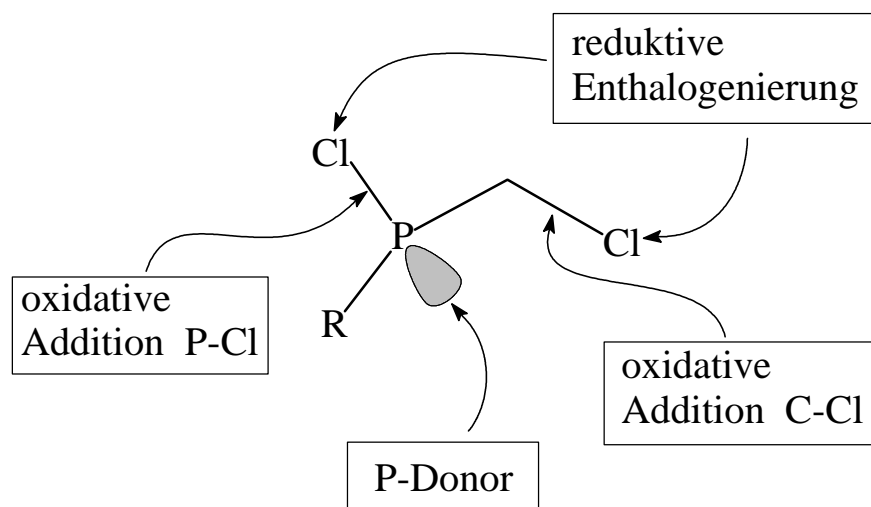
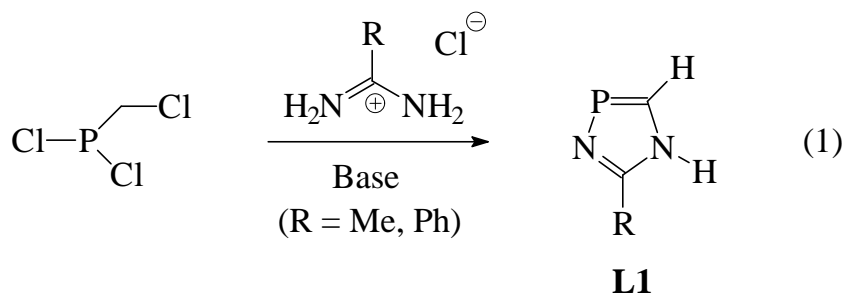


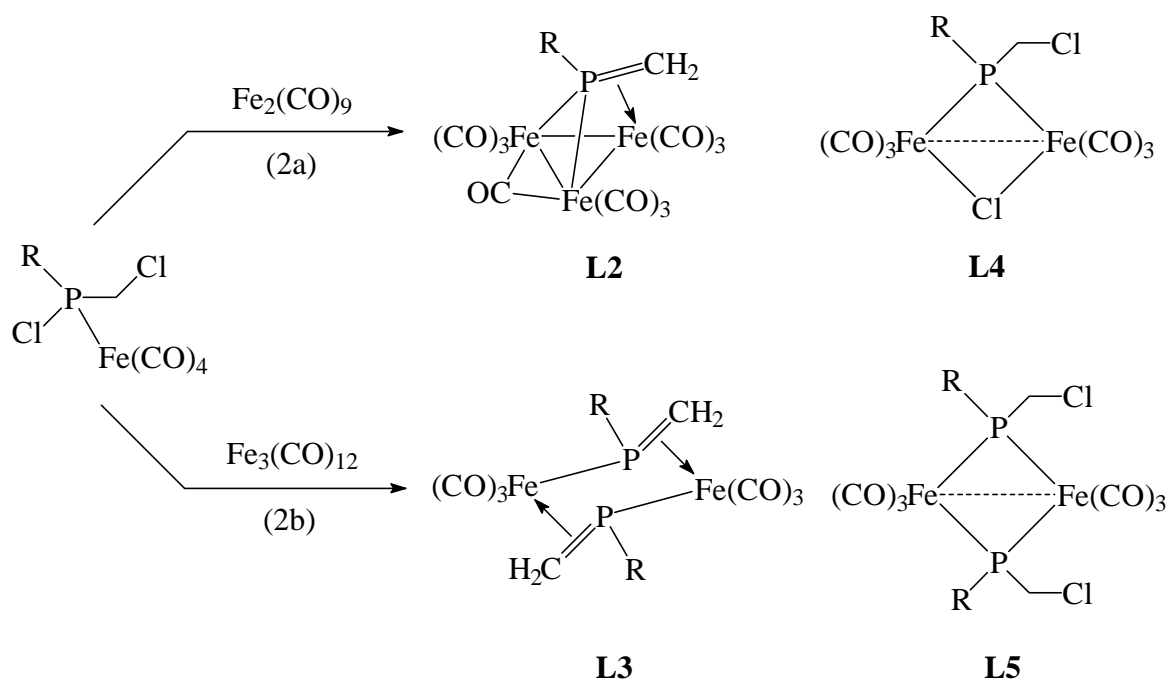
Abb. 1: Multifunktionalität der Chlormethylchlorphosphate

dungsbreite dar, die sich für die Synthese neuartiger Phosphorheterocyclen einsetzen lassen. Darüber hinaus lassen diese multifunktionellen Phosphane eine vielseitige Koordinationschemie erwarten, über die in der Literatur jedoch bislang nur wenig berichtet wurde.

So konnte Schmidpeter *et al.* zeigen, daß durch [3+2]-Cyclokondensation der Muttersubstanz (R = Cl) mit Acetamidiniumchlorid nach Gl. (1) das 1,3,4-Diazaphosphol **L1** mit zweifach koordiniertem Phosphor^[2] zugänglich ist.



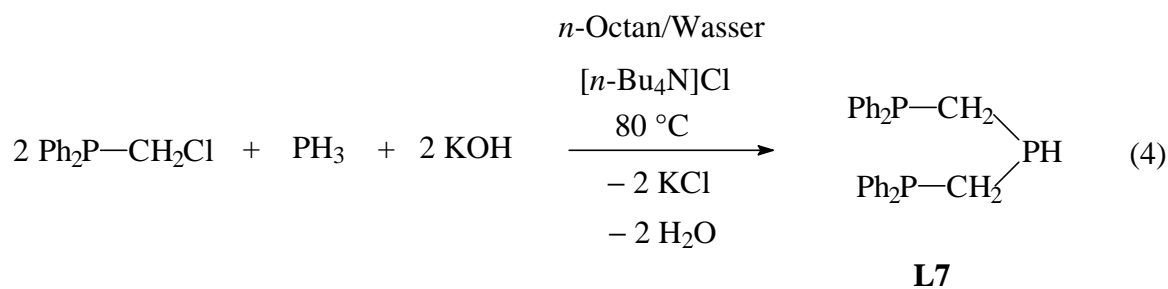
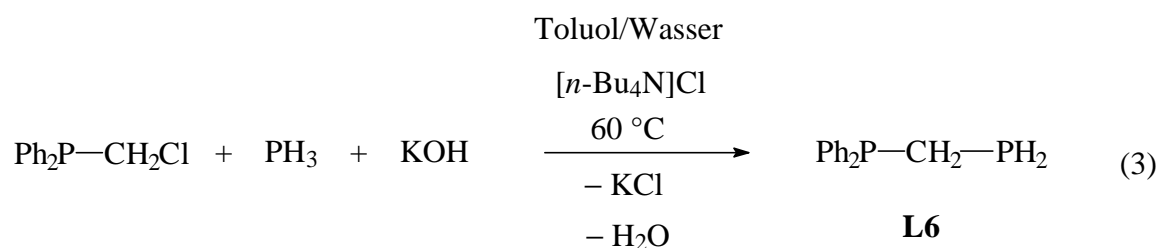
Die reduktive 1,2-Enthalogenierung der substituierten Derivate der Chlormethylchlorphosphane mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (Gl. 2a, 2b) führt auf einfache Weise in einer „Eintopfreaktion“ zu Phosphaalkenen, die durch Integration



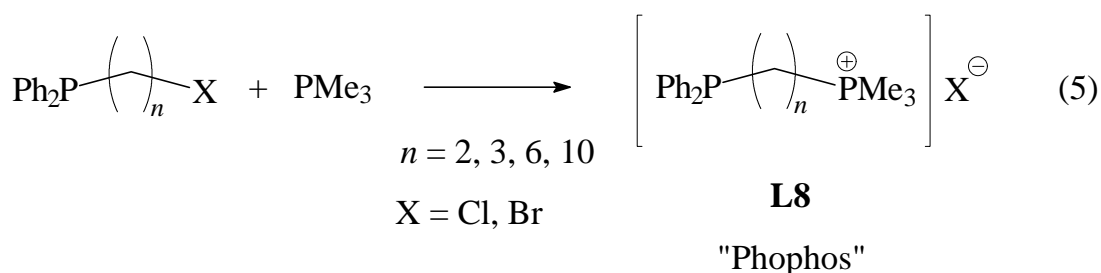
in Clusterverbände **L2** und Zweikernkomplexe **L3** stabilisiert sind^[3]. Dabei werden die Chlormethylchlorphosphane in Form ihrer $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexe eingesetzt, da die Enthaloxygenierung der freien Liganden unübersichtlich verläuft und zahlreiche Nebenprodukte liefert. Sie wird, ähnlich wie bei den entsprechenden Reaktionen der Chlorphosphane $\text{R}_{3-n}\text{PCl}_n$ ^[4-8], durch die Komplexierung des Chlormethylchlorphosphans eingeleitet, an die sich die oxidative Addition der PCl -Bindung an das Metall anschließt.

Als Zwischenprodukte treten dabei seitenkettenfunktionalisierte m_2 -Chloro- m_2 -phosphido-Komplexe **L4** oder Bis- m_2 -phosphido-Komplexe **L5** auf, die im Falle der Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Cl}$) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden konnten und als Synthone für den gezielten Aufbau von Mehrkernkomplexen und Clustern von Interesse sind.

Funktionelle Chlormethylphosphane^[9] sind nicht nur zum Aufbau von Mehrkernkomplexen und Clustern geeignet. Sie lassen sich auch für die Synthese mehrzähliger Ligandensysteme einsetzen (Gl. 3, 4)^[10].



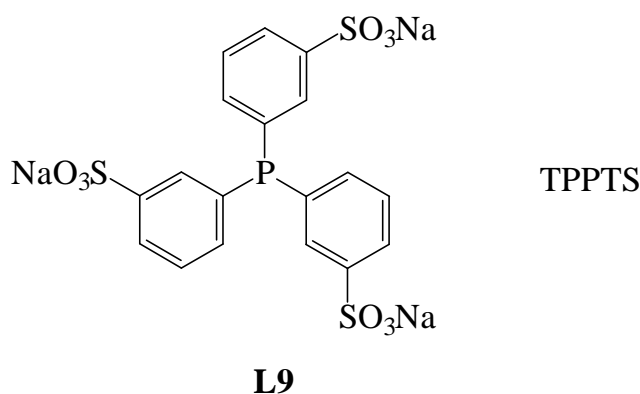
Durch Quaternisierung von Trimethylphosphan mit ω -Halogenalkylphosphanen (Gl. 5) wurde 1991 von Baird *et al.* eine neue Klasse wasserlöslicher Phosphanen des Typs **L8** („Phophos“) erschlossen^[11]. Die Quaternisierung von tertiären Phosphanen mit Chlormethylchlorphosphanen zum Aufbau von wasserlöslichen Phosphanen war bislang unbekannt.



Phosphanen mit polaren Gruppierungen war der zweite Teil der vorliegenden Arbeit gewidmet.

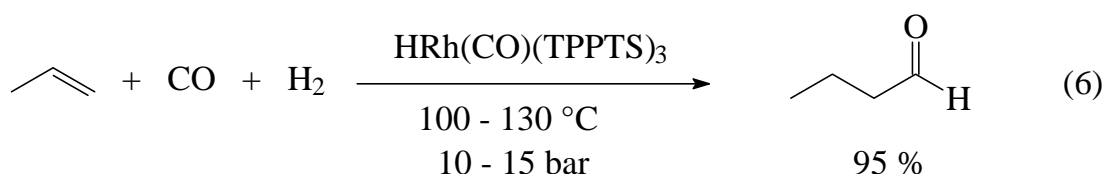
Wasserlösliche funktionalisierte Phosphanen

Die Einführung von Wasser als Lösungsmittel in der Zweiphasenkatalyse während der letzten zwei Decaden stellt einen Meilenstein in der Entwicklung der homogenen Katalyse dar. Die einfache Abtrennung des wasserlöslichen Katalysators von der organischen Produktphase sowie der Einsatz des umweltfreundlichen Wassers als Reaktionsmedium sind die Vorteile dieser Technik. Die Wasserlöslichkeit der Katalysatoren wird durch die Einführung von Phosphanen mit kationischen^[11-15], anionischen^[16-20] oder ungeladenen hydrophilen Gruppen^[21, 22] erreicht.

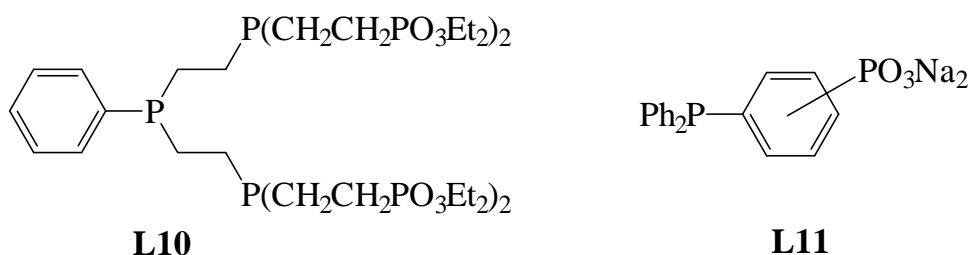


Von den wasserlöslichen Phosphanen werden jedoch vorwiegend die anionischen Derivate des Triphenylphosphans mit sulfonierten aromatischen Resten vom TPPTS-Typ **L9**^[16] industriell eingesetzt.

Das „Flaggschiff“ unter den großtechnisch genutzten Zweiphasenkatalysen auf Wasserbasis stellt das Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren^[23] dar. Mit diesem Verfahren werden 300.000 t/a Butyraldehyd durch Hydroformylierung von Propen gemäß Gl. (6) produziert. Als Katalysator gelangt hierbei der wasserlösliche Komplex $\text{HRh}^{\text{(I)}}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ zum Einsatz.



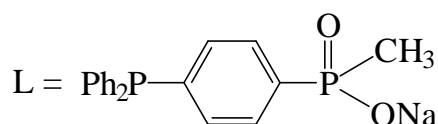
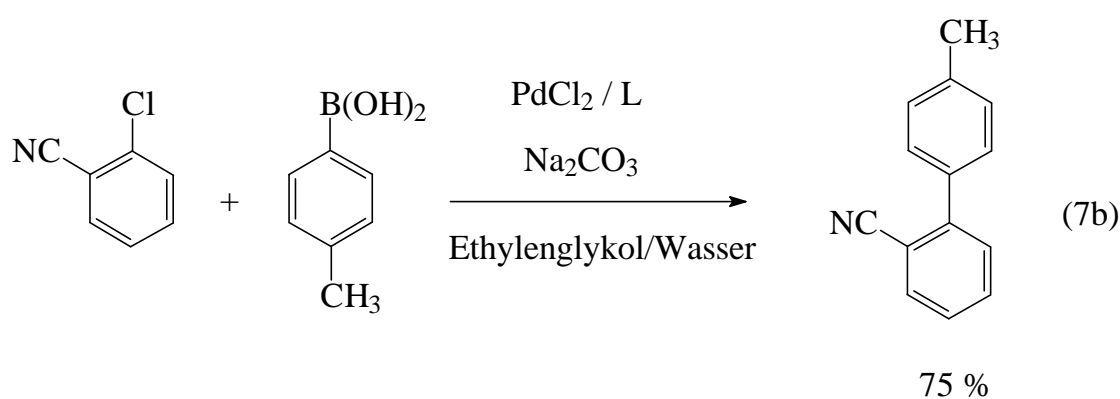
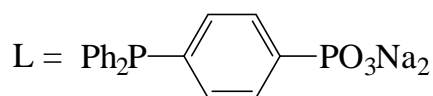
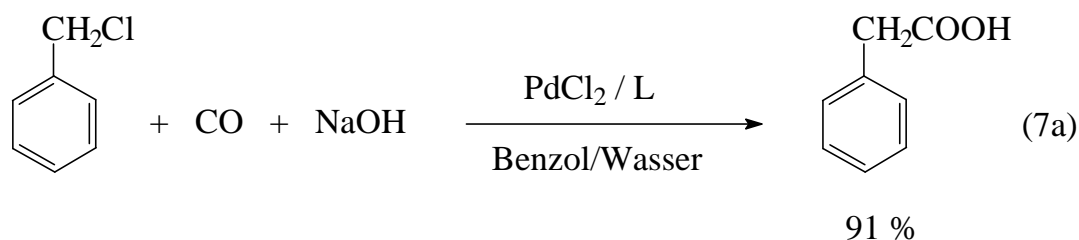
Phosphane mit Phosphonsäuregruppierungen als polare hydrophile Gruppe in den Alkyl- oder Arylseitenketten wurden erst vor kurzem für den Einsatz im wässrigen Milieu entwickelt. DuBois *et al.*^[24] berichteten über die Synthese von dreizähligen Phosphanliganden **L10** mit $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{Et}_2$ -Seitenketten. Köckritz *et al.*^[25] und Knight *et al.*^[26] entwickelten eine Mehrstufensynthese für die Natriumsalze der monophosphonierten Triphenylphosphane **L11**. Die phosphonierten Phosphane fielen allerdings in beiden Fällen nur in einer mäßigen Gesamtausbeute an.



Im Rahmen eigener Arbeiten^[27], die zeitgleich mit den oben erwähnten entstanden, konnte gezeigt werden, daß die *m*- und *p*-substituierten Phosphane **L11** sowie deren Derivate durch nucleophile Phosphinierung der entsprechenden Fluorbenzolphos-

phonsäureester durch Kaliumdiphenylphosphid auf einfache Weise und in hohen Ausbeuten zugänglich sind. Monophosphonierte Phosphanornbadiene wurden durch Addition von (Phenylethynyl)phosponaten an 1-Phenyl-3,4-dimethylphosphol dargestellt^[28].

Das große Potential von phosphonierten und phosphinierten Derivaten des Triphenylphosphans als Katalysatorliganden in der Zweiphasenkatalyse wurde am Beispiel der Palladium-katalysierten Carbonylierung von Benzylchlorid (Gl. 7a)^[26] und der Kreuzkupplung von *o*-Chlorbenzonitril mit *p*-Tolylboronsäure nach Suzuki (Gl. 7b)^[29] eindrucksvoll demonstriert.

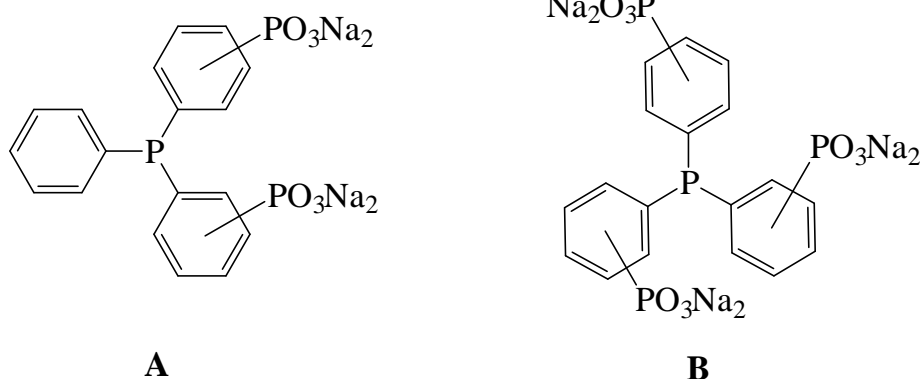


1.2 Problemstellung

Das Hauptinteresse des ersten Teils dieser Arbeit galt dem Studium der metall-assistierten Enthalogenierungsreaktionen von Chlormethylchlorphosphanen sowie dem Aufbau neuartiger Phosphorheterocyclen. Dabei ergaben sich folgende Teilaspekte:

- Entwicklung effizienter Synthesemethoden für die Chlormethylchlorphospane $\text{Cl(R)P-CH}_2\text{Cl}$, Untersuchung der Stabilität der Liganden in Bezug auf die 1,2-(C→P)-chlorotrope Umlagerung und ihr dynamisches Verhalten.
- Systematisches Studium der Koordinationschemie und der Ligandeneigenschaften der Chlormethylchlorphospane $\text{Cl(R)P-CH}_2\text{Cl}$.
- Reduktive Enthalogenierung von Chlormethylchlorphosphanen $\text{Cl(R)P-CH}_2\text{Cl}$ und ihren Komplexen mit Palladium(0)-Phosphankomplexen PdL_4 bzw. PdL_3 .
- Verwendung der Chlormethylchlorphospane $\text{Cl(R)P-CH}_2\text{Cl}$ als Synthesebaustein für den Aufbau von wasserlöslichen heterocyclischen Phosphanliganden.
- NMR-spektroskopische Charakterisierung der dargestellten Chlormethylchlorphospane sowie ihrer Metallkomplexe. An ausgewählten Beispielen sollte die Struktur der Komplexe röntgenstrukturanalytisch untersucht werden.

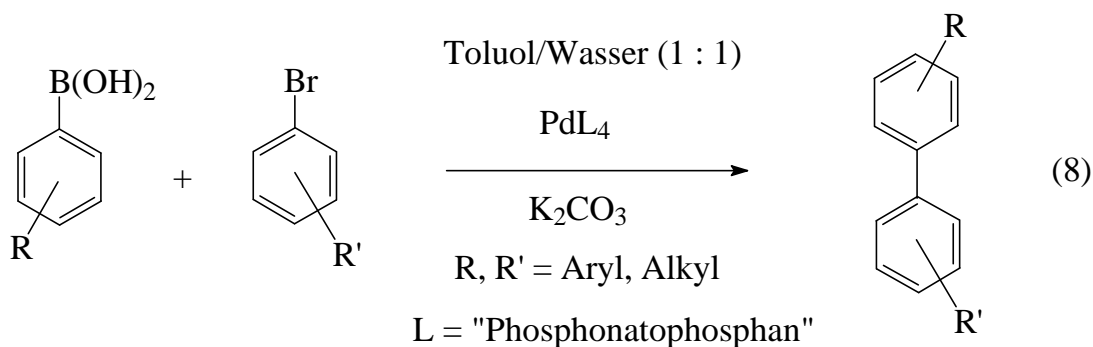
Der zweite Teil dieser Arbeit war der Synthese von wasserlöslichen Derivaten des Triphenylphosphans des Typs **A** und **B** mit bis zu drei Phosphonsäuregruppierungen in den Phenylresten gewidmet. Diese Liganden waren als Analoga des schon seit längerer Zeit bekannten TPPTS von aktuellem Interesse für den Aufbau von wasserlöslichen Katalysatoren für die Zweiphasenkatalyse.



Zur Darstellung dieser Liganden boten sich folgende Syntheserouten an:

- Palladium-katalysierte P–C-Verknüpfung von primären Phosphanen und Tris(trimethylsilyl)-phosphan mit Iodbenzolphosphonsäureestern.
- Konsekutive Palladium-katalysierte P–C-Verknüpfung von Bromiodbenzolen mit Tris(trimethylsilyl)-phosphan bzw. Phenylphosphan und Diethylphosphit.
- Kombination von Halogen-Metall-Austauschreaktion an Dibrombenzol und nachfolgende P–C-Kupplungsreaktion.

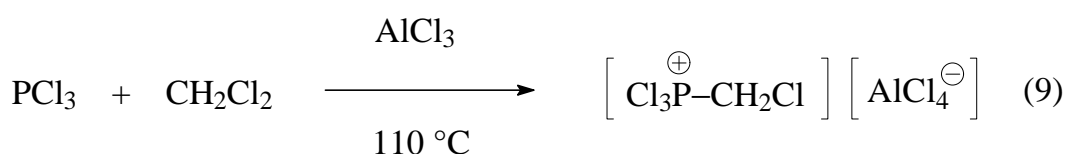
Abschließend sollte die katalytische Aktivität der Palladium-Komplexe der „Phosphonatophosphan“ bei C–C-Kupplungsreaktionen zwischen Arylboronsäuren und Bromaromaten (Suzuki-Kupplung) im Zweiphasensystem Wasser / organisches Lösungsmittel untersucht werden (Gl. 8).



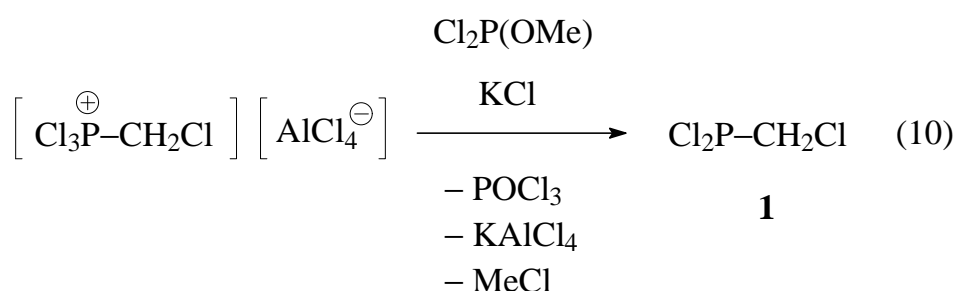
2. Synthese von Chlormethylchlorphosphanen

2.1 Synthese des Chlormethyldichlorphosphans 1

Für die Synthese der Chlormethylchlorphosphate $\text{Cl(R)P-CH}_2\text{Cl}$ wurde das Chlormethyldichlorphosphan $\text{Cl}_2\text{P-CH}_2\text{Cl}$ **1** als Ausgangsverbindung eingesetzt. Die Darstellung von **1** erfolgte nach der von K. Karaghiosoff *et al.*^[2] beschriebenen Methode. Dabei wird Phosphor(III)-chlorid zunächst mit Dichlormethan in Anwesenheit von Aluminium(III)-chlorid alkyliert (Gl. 9).



Das resultierende Chlormethyltrichlorphosphonium-tetrachloroaluminat wird anschließend mit Dichlormethylphosphit (Gl. 10) reduziert.

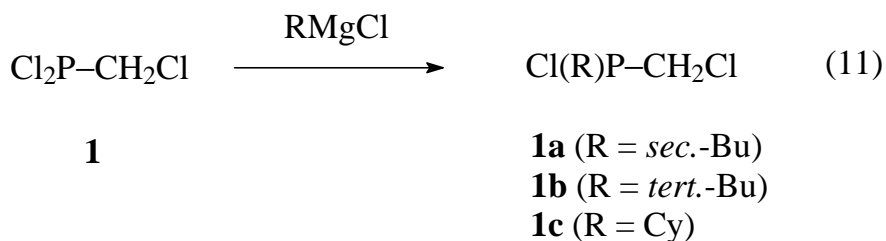


Das Chlormethyldichlorphosphan **1** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung bei 159.0 ppm, im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgrund der PC-Kopplung ein Dublett bei 48.7 ppm ($^1J(\text{PC}) = 52.9$ Hz) und im ^1H -NMR-Spektrum aufgrund der PH-Kopplung ein Dublett bei 3.49 ppm ($^2J(\text{PH}) = 16.0$ Hz).

2.2 Synthese sperrig substituierter Chlormethylchlorphosphate

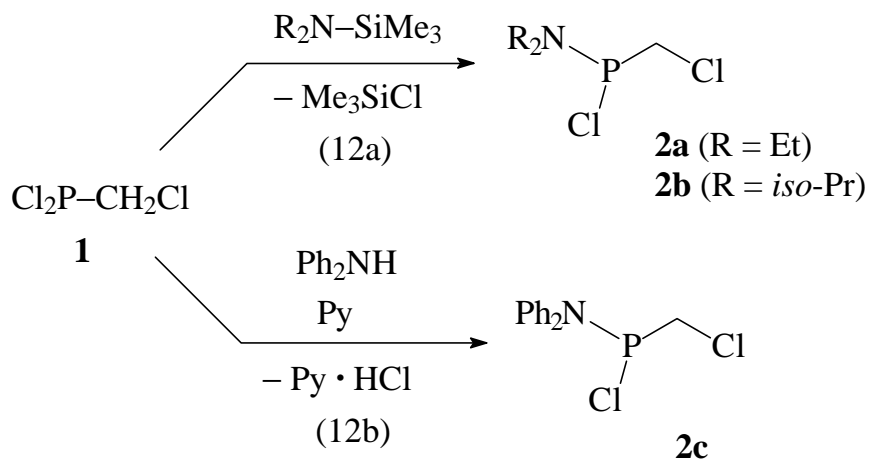
Synthese der alkylsubstituierten Chlormethylchlorphosphate **1a** - **1c**

Durch Umsetzung von **1** mit den entsprechenden Grignardverbindungen RMgCl bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ lassen sich durch partielle Substitution der Cl-Atome der PCl_2 -Gruppe die Derivate des Chlormethylchlorphosphans **1a** - **1c** mit aliphatischen und cycloaliphatischen Substituenten in befriedigenden Ausbeuten darstellen (Gl. 11).



Synthese der aminosubstituierten Chlormethylchlorphosphate **2a** - **2c**

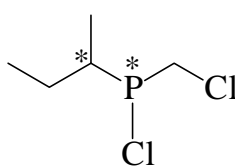
Die Substitution einer PCl-Funktion durch eine Dialkyl- bzw. Diarylamino-Gruppe in **1** liefert stabile teilgeschützte Chlormethylchlorphosphate. Dialkylamino-trimethylsilane $\text{R}_2\text{N}-\text{SiMe}_3$ (R = Et, *iso*-Pr) reagieren mit **1** unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ glatt zu den Dialkylamino-chlormethylchlorphosphanen **2a** und **2b** (Gl. 12a).



Dieses Verfahren ist der Synthese von **2a** und **2b** durch Umsetzung von **1** mit den sekundären Aminen R_2NH ($R = Et, iso-Pr, Ph$) bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in Gegenwart einer Hilfsbase, z. B. Pyridin (Gl. 12b), vorzuziehen, da es präparativ einfacher ist und die Produkte in höherer Reinheit anfallen.

2.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Chlormethylchlorphosphane **1a - 1c** und **2a - 2c**

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von **1a - 1c** und **2a - 2c** ($\delta\text{P} = 101.9$ bzw. $102.5, 111.2, 100.6, 120.4, 110.7$ und 102.9 ppm) liegen in dem für Chlorphosphane $RR'\text{PCl}$ ($R, R' = \text{Alkyl, Aryl, NR}'_2$) typischen Bereich der chemischen Verschiebung $\delta\text{P}^{[30, 31]}$. Im Falle des *sec.*-Butyl-Derivats **1a**, das zwei Chiralitätszentren aufweist, werden aufgrund der Bildung von zwei Diastereomeren (*erythro*- und *threo*-Form) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale bei 101.9 und 102.5 ppm im Intensitätsverhältnis von $1 : 1.2$ beobachtet.



1a

Infolge der asymmetrischen Substitution an den P-Atomen sind die H-Atome der CH_2Cl -Gruppen in **1a - 1c** und **2a - 2c** diastereotop (Abb. 2). Sie repräsentieren im ^1H -NMR-Spektrum den AB-Teil eines ABX-Spinsystems^[32] ($A, B = ^1\text{H}, X = ^{31}\text{P}$). Die Differenz der chemischen Verschiebungen der diastereotopen H-Atome der aminoalkylsubstituierten Chlormethylchlorphosphane **2a** und **2b** ist deutlich größer als im Falle der Alkylderivate **1a - 1c** sowie im Diphenylaminoderivat **2c**. Die Analyse der Spektren wurde für **2a - 2c** durchgeführt. Anstelle des erwarteten Acht-

linienmusters werden für die Aminoderivate **2a** - **2c** nur sechs Linien beobachtet (z. B. **2b**, Abb. 3).

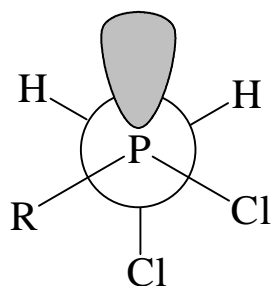


Abb. 2: Newman-Projektion längs der P-C-Achse von Cl(R)P-CH₂Cl

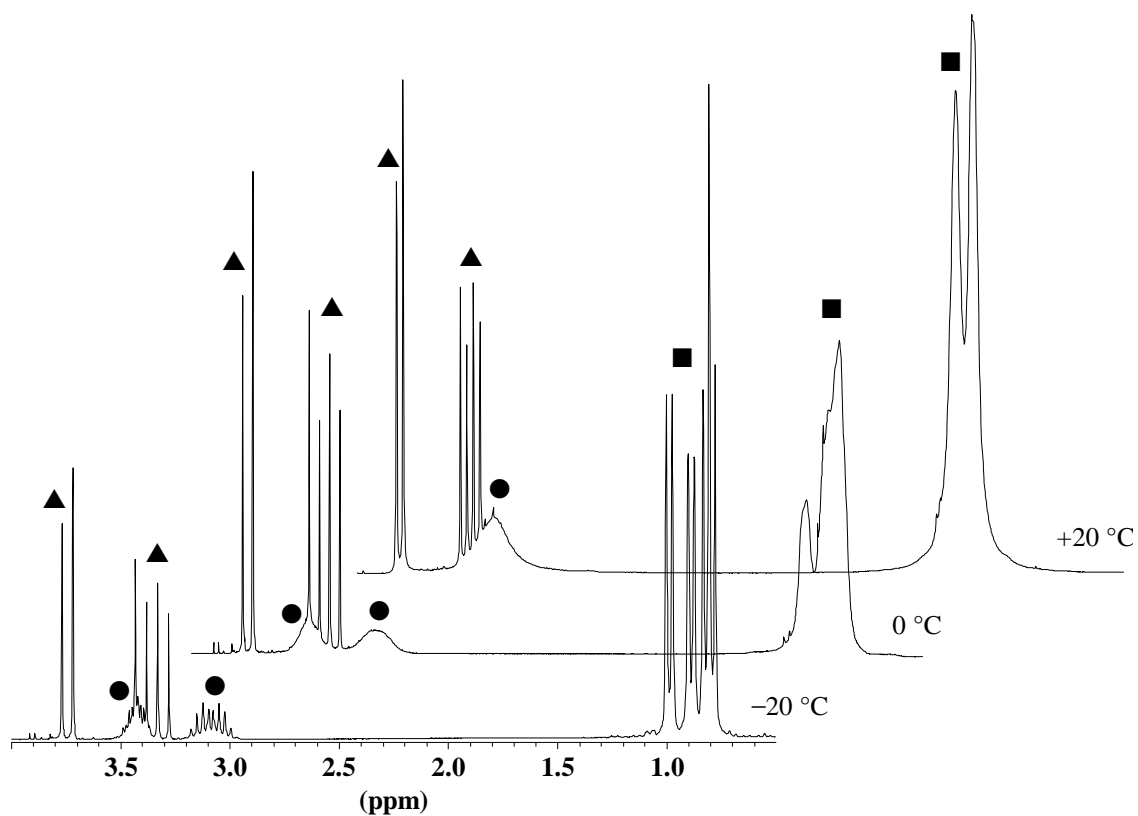


Abb. 3: 250 MHz-¹H-NMR-Spektren von **2b** (▲ = CH₂Cl-, ● = CH-, ■ = CH₃-Gruppierungen)

Die Absolutbeträge der geminalen H,H-Kopplungskonstanten von **1c**, **2a**, **2b** und **2c** entsprechen in etwa ${}^2J(\text{HH})$ in der Muttersubstanz $\text{H}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (10.4 Hz)^[33]. Für die geminalen Kopplungskonstanten $J(\text{AX})$ und $J(\text{BX})$ (${}^2J(\text{PH})$) werden in den Amino-derivaten **2a**, **2b** und **2c** sehr unterschiedliche Werte gefunden. Dies deutet darauf hin, daß im Rotamerengleichgewicht in Bezug auf die P–C(CH₂)-Achse bevorzugt die antiperiplanaren (z. B. **C**, Abb. 4) und synclinalen Konformationen (z. B. **D**) vorliegen, in denen sich die H-Atome der CH₂-Gruppe in *syn*- bzw. *anti*-Position zum freien Elektronenpaar am P-Atom befinden^[34]. Die synclinalen Konformationen vom Typ **D'**, in denen die beiden H-Atome äquivalente Positionen zum freien Elektronenpaar am P-Atom einnehmen, sind ebenso wie die ekliptischen Konformeren energetisch ungünstig und besitzen geringere Anteiligkeiten. Die für ${}^2J(\text{PH})$ für **1c**, **2a**, **2b** und **2c** gefundenen Werte liegen in dem für dreiwertige Phosphorverbindungen typischen Bereich von +25 bis –6 Hz^[35].

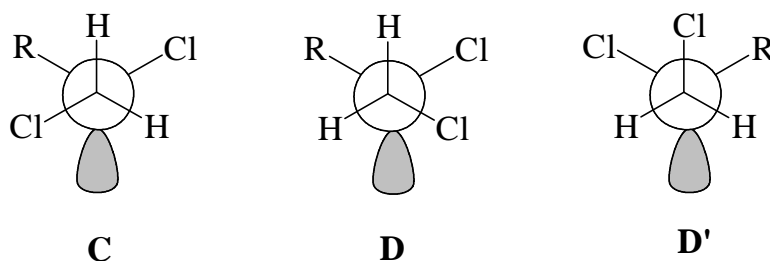


Abb. 4: Konformere der Chlormethylchlorphosphane, Newman-Projektion längs der P–C-Achse

Überraschenderweise ist das Signal der CH-Gruppierung ($\delta\text{H} = 3.28$ ppm, ●) des *iso*-Pr₂N-Derivats **2b** im ¹H-NMR-Spektrum bei +20 °C stark verbreitert (Halbwertsbreite ca. 35 Hz) (Abb. 3). Für die Methylgruppen werden zwei verbreiterte Singulettts bei $\delta\text{H} = 1.09$ und 1.01 ppm beobachtet. Beim Abkühlen der Probe auf 0 °C spaltet das Signal in zwei breite Signale ($\delta\text{H}_a = 3.44$, $\delta\text{H}_b = 3.14$ ppm) auf, die bei –20 °C die Feinstruktur eines Dubletts von Septetts mit teilweiser Linienüber-

lappung aufweisen (${}^3J(\text{PH}_a) = 18.3 \text{ Hz}$ und ${}^3J(\text{H}_{\text{Me}}\text{H}_a) = 6.8 \text{ Hz}$ bzw. ${}^3J(\text{PH}_b) = 3.5 \text{ Hz}$ und ${}^3J(\text{H}_{\text{Me}}\text{H}_b) = 6.7 \text{ Hz}$) (Abb. 3, 5). Für die Methylgruppen (■) wird bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ein stark verbreitertes Multiplett im Bereich zwischen 1.1 und 0.8 ppm beobachtet, das bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ in vier Dubletts bei $\delta\text{H} = 0.99, 0.89, 0.82$ und 0.79 ppm aufspaltet (${}^3J(\text{HH}) =$ jeweils 6.7 Hz). Die Innenlinien der beiden Dubletts bei $\delta\text{H} = 0.82$ und 0.79 ppm überlappen sich und ergeben ein Triplet. Dies wird durch ein selektives ${}^1\text{H}\{{}^1\text{H}(\text{CH})\}$ -NMR-Homospinentkopplungsexperiment bestätigt, bei dem die Resonanzfrequenz des bei tiefen Feld gelegenen Signals der CH-Gruppierung eingestrahlt wurde. Anstelle der beiden Dubletts werden nunmehr zwei nahe beieinander liegende Singulets beobachtet.

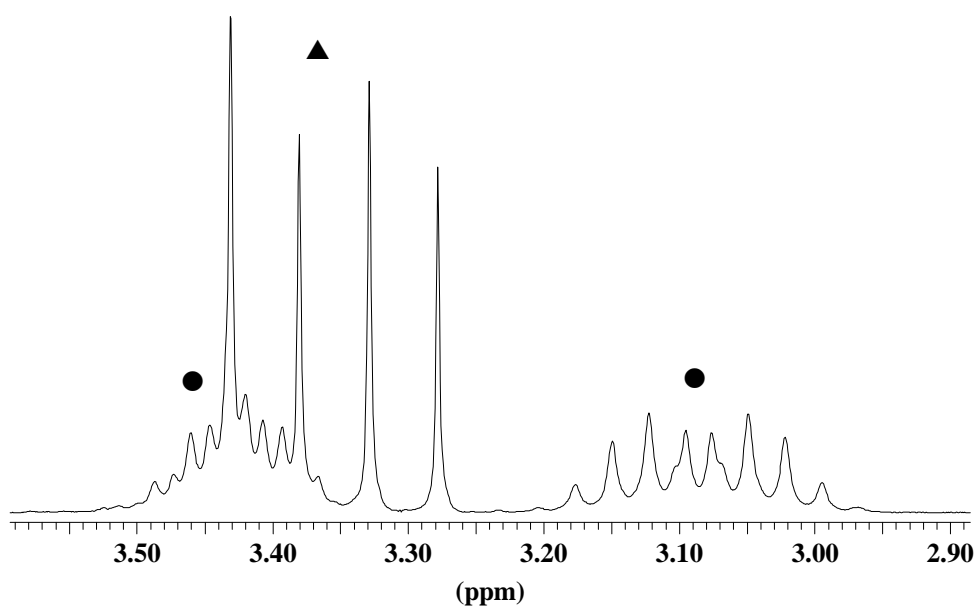


Abb. 5: 250 MHz- ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2b**, CH- und P- CH_2Cl -Gruppe (Hochfeldteil) expandiert

Für **2b** wird von einer nahezu planaren Koordination am N-Atom ausgegangen. Die Geometrie am N-Atom ist der im *iso*- Pr_3N mit eingebnetem NC_3 -Gerüst vergleichbar, für das kürzlich durch Elektronenbeugung eine angenäherte C_3 -Symmetrie ermittelt und durch geometrieoptimierte Näherungsberechnungen belegt wurde^[36].

Bei der Interpretation der Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von **2b** sind neben der Inversion am N-Atom die Rotation um die CN- und PN-Bindung zu berücksichtigen (Abb. 6). Die Barrieren der beiden ersten dynamischen Prozesse sollten in **2b** ähnlich niedrig sein wie für das Tri-*iso*-propylamin errechnet (ca. 1.5 kcal/mol). Über die Einschränkung der freien Drehbarkeit um die PN-Bindung in Chlor(dialkylamino)phenylphosphanen berichteten Cowley, Dewar und Jackson^[37]. Aus der Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von $\text{Me}_2\text{N}(\text{Cl})\text{PPh}$ ermittelten sie für die Rotationsbarriere einen Wert von ca. 12 kcal/mol. Die PN-Rota-

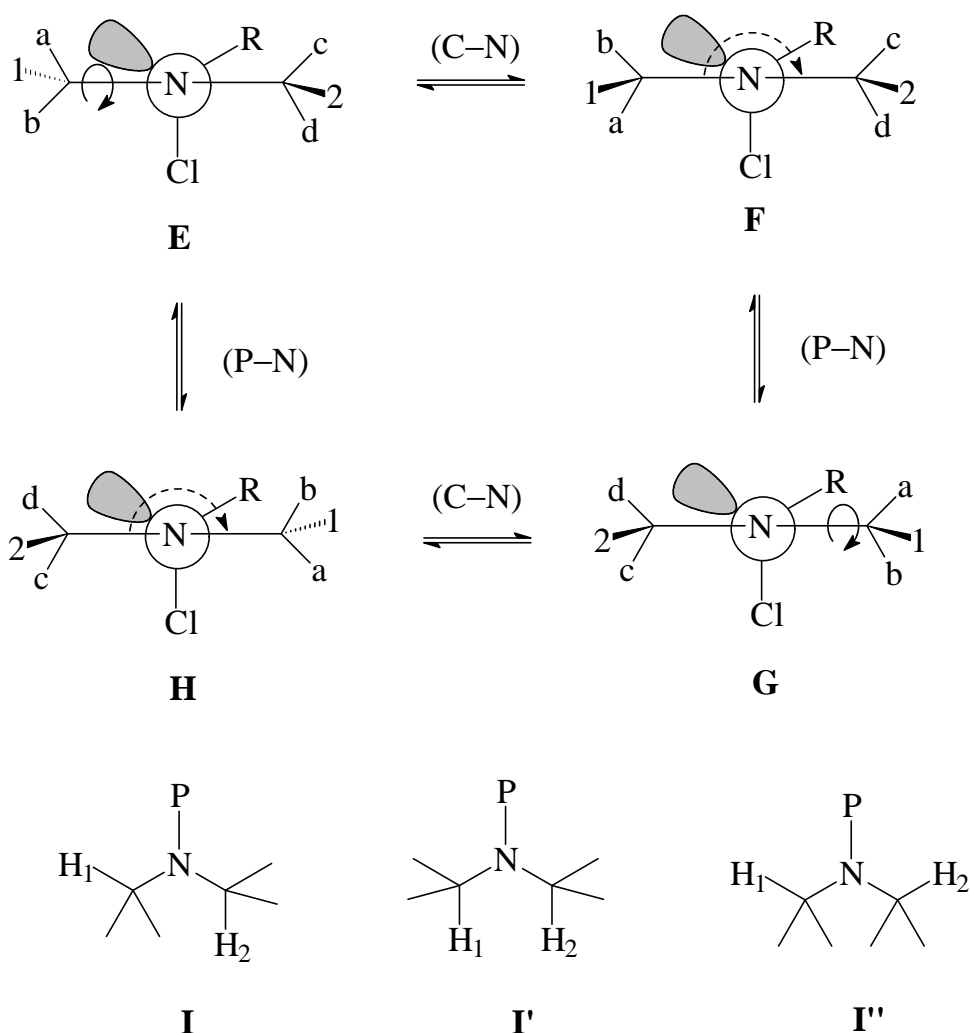


Abb. 6: P-N-Konformere **E**, **F**, **G** und **H** in $\text{R}'_2\text{N}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$; Newman-Projektion längs der P-N-Achse in **2b**; a, b, c, d = Me-Gruppen; 1, 2 = H-Atome der CH-Gruppe der *iso*-Pr-Reste

tionsbehinderung ist somit als Hochenergieprozeß für die im ^1H -NMR-Spektrum von **2b** angezeigte Inäquivalenz der Methin-H-Atome verantwortlich. In den PN-Rotameren **E** und **H** (bzw. **F** und **G**, Abb. 6) sind die CH-Gruppierungen jeweils inäquivalent. Anhand der Karplus-Beziehung zwischen Dihedralwinkel und vicinalen PH-Kopplungskonstanten in PNCH-Systemen^[38] läßt sich ableiten, daß im Konformerengleichgewicht von **2b** (mit sehr unterschiedlichen Werten für $^3J(\text{PH})$ der beiden CH-Gruppierungen, 18.3 bzw. 3.5 Hz) bevorzugt das CN-Rotamer **I** des HC–N(P)–CH-Gerüsts vorliegt. Für die „U“- oder „W“-Konformationen (**I'**, **I''**) wären sehr ähnliche Kopplungskonstanten $^3J(\text{PH})$ zu erwarten, da die Dihedralwinkel in den jeweiligen PNCH-Einheiten gleich sind (0 bzw. 180°). In den PN-Rotameren **E** und **H** (bzw. **F** und **G**) sind alle Methylgruppen infolge der asymmetrischen Substitution am P-Atom diastereotop. Durch den in Abb. 6 skizzierten Austauschprozeß (freie Rotation um die CN-Bindung) werden die Methingruppierungen $\text{CH}_{(1)}$ und $\text{CH}_{(2)}$ der beiden *iso*-Pr-Reste äquilibriert, die Me-Gruppen $\text{Me}_{\text{a-d}}$ werden dagegen nur paarweise äquivalent. Im ^1H -NMR-Spektrum werden deshalb zwei gemittelte Resonanzen beobachtet.

In Übereinstimmung mit den aus dem temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektrum abgeleiteten Befunden zeigt das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2b** bei 20°C ein verbreitertes Signal bei $\delta\text{C} = 47$ ppm für die CH-Gruppierung neben zwei Signalen großer Halbwertsbreite bei δC ca. 26 und 24 ppm für die Methylgruppen (Abb. 7). Bei -20°C werden für die Methylgruppen drei Signale bei $\delta\text{C} = 26.2$, 24.4 ($^3J(\text{PC}) = 21.1$ Hz) und 21.4 ppm ($^3J(\text{PC}) = 20.4$ Hz) im Intensitätsverhältnis von ca. 1 : 1 : 2 beobachtet. Für die CH-Gruppierungen erhält man zwei Dubletts bei $\delta\text{C} = 45.2$ ppm ($^2J(\text{PC}) = 27.6$ Hz) und 48.8 ppm ($^2J(\text{PC}) = 11.6$ Hz). Aus der Anordnung der „Cross-Peaks“ im (^{13}C , ^1H)-COSY-NMR-Spektrum bei -20°C ergeben sich unterschiedliche Vorzeichen für die Kopplungskonstanten $^3J(\text{CH})$ und $^2J(\text{PC})$ für die beiden CH-Gruppierungen.

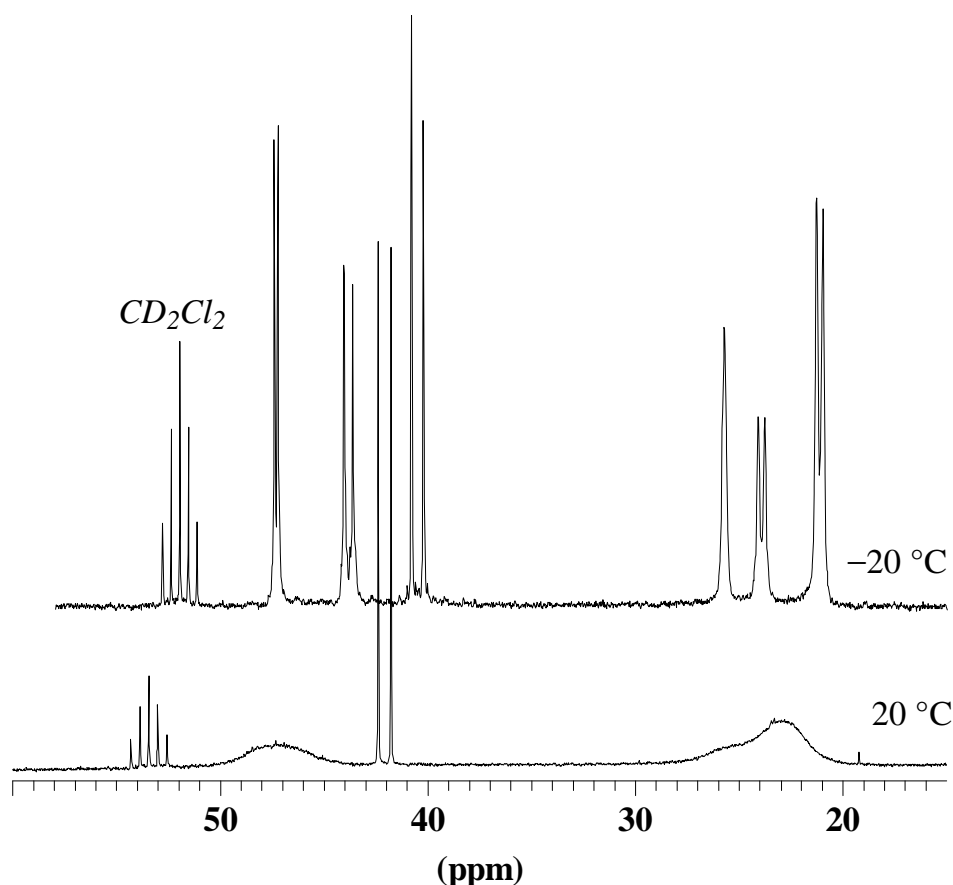


Abb. 7: 62.9 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2b** bei 20 und $-20\text{ }^\circ\text{C}$

Das *sec.*-Butylderivat **1a** enthält zwei chirale Zentren (C_α , P) und fällt daher als Gemisch von zwei Diastereomeren (*erythro*-, *threo*-) an, die sich in ihren δP -Werten geringfügig unterscheiden. In Übereinstimmung damit werden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für die C-Atome jeweils doppelte Liniensätze (Dubletts von Dubletts, Singulett) beobachtet (Abb. 8). Dies zeigt an, daß die Cl(R)P-Gruppe konfigurationsstabil ist. Berechnungen der Inversionsbarriere^[39] für Halogenphospane ergaben Werte von 20 bis 35 kcal/mol. Dementsprechend gelingt es, unsymmetrisch substituierte Chlorphospane, wie z. B. (+)(R)- und (-)(S)-*tert.*-Bu(Ph)PCl, enantiomerenrein darzustellen, die allerdings ihre optische Aktivität im Verlauf einiger Stunden verlieren^[40]. Auch die Ablösung von (R)- oder (S)-*iso*-Pr(Ph)PCl aus diastereomerenreinen Pd(II)-Komplexen ist mit einer raschen Racemisierung der Chlorphospane verbunden^[41]. Für die Racemisierung werden Verunreinigungen

(z. B. HCl aus der Hydrolyse der Chlorphosphane) verantwortlich gemacht (Gl. 13a, 13b).

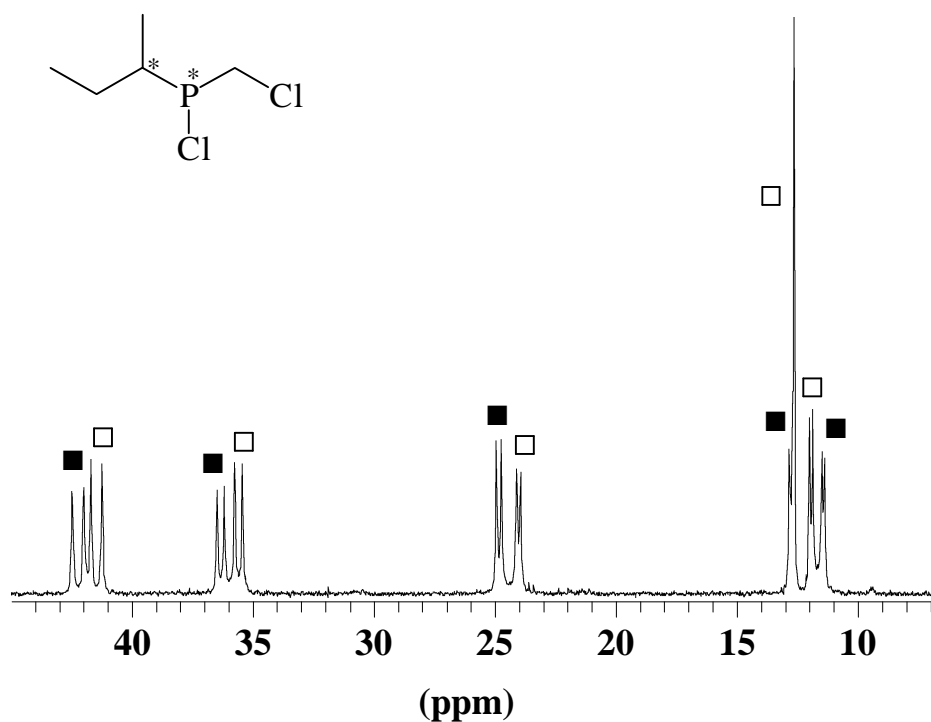
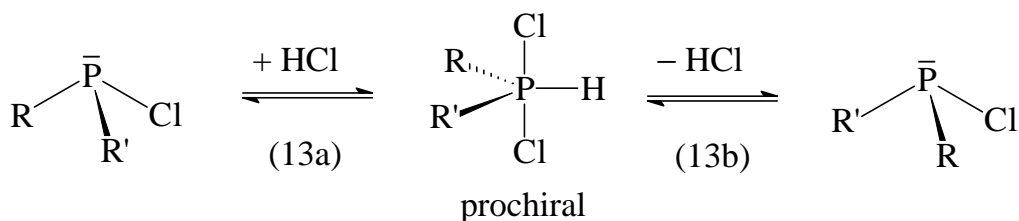
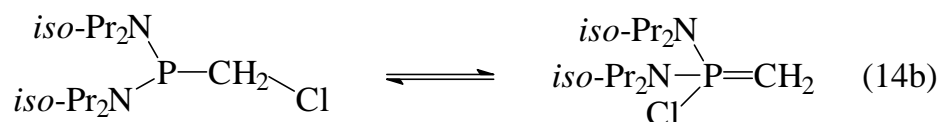
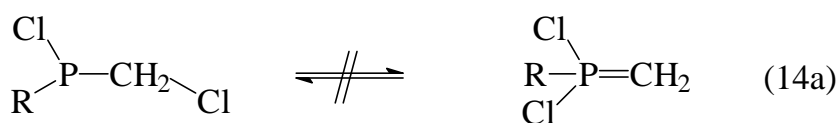


Abb. 8: 100.6 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1a** (■, □ = Diastereomere)

Die von Wieber und Eichhorn^[42] beschriebene intermolekulare Austauschreaktion zwischen $\text{Me}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ und NH_4Cl , die zum Kollabieren des ^1H -NMR-Multiplettsignals der CH_2Cl -Gruppierung zu einem Dublett führte, konnte unter den gleichen Bedingungen für die sperrig substituierten Chlormethylchlorphosphane $\text{Cl}(\text{R})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{iso-Pr}, \text{tert.-Bu}, \text{Cy}$) nicht beobachtet werden.



Die Verbindungen **1a** - **1c** und **2a** - **2c** liegen innerhalb der Grenzen der Nachweisempfindlichkeit der Kernresonanzspektroskopie ausschließlich in der Chlormethylchlorphosphanform vor. Die Bildung von P-Chloryliden $\text{Cl}_2(\text{R})\text{P}=\text{CH}_2$ durch 1,2-(C→P)-chlorotrope Umlagerung^[43] der Chlormethylchlorphospane $\text{Cl}(\text{R})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ nach Gl. (14a), wie sie etwa für das $(\textit{iso}\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ beschrieben wurde (Gl. 14b)^[44], tritt hier nicht auf. Dies wird auch durch die Größe der Kopplungskonstanten $^1J(\text{PC})$ für die P-CH₂-Gruppierungen in **1a** - **1c** und **2a** - **2c** (ca. 35 - 55 Hz) belegt, die für P-Chlorylide im Bereich von 100 - 150 Hz liegen sollten.

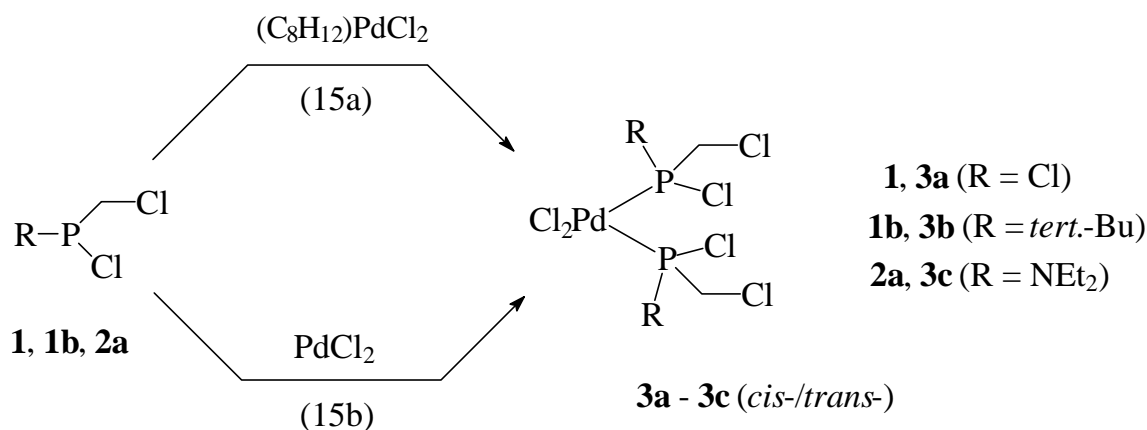
3. Komplexbildung und Ligandeneigenschaften der Chlormethylchlorphosphane

Bei der oxidativen Addition und reduktiven Enthalogenierung der Chlormethylchlorphosphane $\text{Cl}(\text{R})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ kommt dem Metall eine zentrale Bedeutung als Schutzgruppe und Templat zu. Es war daher von Interesse, Metallkomplexe der Chlormethylchlorphosphane mit Metallen in unterschiedlichen Oxidationsstufen darzustellen und das koordinationschemische Verhalten dieser reaktiven Liganden zu untersuchen.

3.1 Palladium(II)-Komplexe der Chlormethylchlorphosphane

3.1.1 Synthese der Palladium(II)-Komplexe

Die Umsetzung der Chlormethylchlorphosphane $\text{Cl}(\text{R})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Cl}$, *tert.*-Bu, NEt_2) mit Cycloocta-1,5-dien-palladium(II)-chlorid^[45] gemäß Gl. (15a) liefert in glatter Reaktion die Palladium(II)-Komplexe des Typs L_2PdCl_2 (**3a** - **3c**). Alternativ sind Komplexe dieser Zusammensetzung durch Reaktion der entsprechenden Liganden mit wasserfreiem Palladium(II)-chlorid in Dichlormethan nach Gl. (15b) zugänglich.

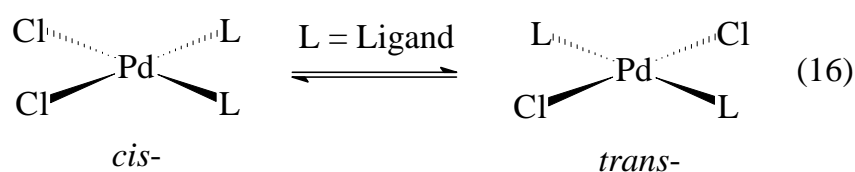


Die Komplexe fallen nach Abziehen der Lösungsmittel als gelbe mikrokristalline Feststoffe an.

3.1.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **3a** - **3c**

Der Palladium(II)-Komplex **3a** zeigt im 162.0 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei stark verbreiterte nahe beieinander liegende Signale bei $\delta\text{P} = 140.8$ und 138.2 ppm, die dem *cis*- bzw. *trans*-Isomer zuzuordnen sind. Auf Zusatz von überschüssigem $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ zur Lösung von **3a** wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum infolge einer im Vergleich zur Zeitskala des NMR-Experiments rasch verlaufenden intermolekularen Ligandenaustauschreaktion nur ein Signal beobachtet, dessen δP -Wert dem des freien Liganden entspricht.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und ^1H -NMR-Spektrum von **3a** (Lösungsmittel: CD_2Cl_2) werden für die $\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppierungen jeweils zwei stark verbreiterte Signale ($\delta\text{C} = 49.2$ und 46.4 ppm, $\delta\text{H} = 4.95$ und 4.66 ppm) mit vergleichbarer Intensität beobachtet. Sie werden den *cis*- bzw. *trans*-Isomeren von **3a** zugeordnet, deren rasch verlaufende gegenseitige Umlagerung (Gl. 16) zur Verbreiterung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Signale führt.



Solche Isomerisierungs- und Ligandenaustauschprozesse wurden für quadratisch planare Palladium(II)-Komplexe in der Literatur an zahlreichen Beispielen beschrieben^[46].

Die Komplexe **3b** und **3c** besitzen zwei asymmetrisch substituierte P-Atome und sollten daher in Form von zwei Diastereomeren (Mesoform und Racemat) anfallen, die sich in ihren NMR-Parametern geringfügig unterscheiden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

Spektrum von **3b** zeigt zwei nahe beieinander liegende Signale bei $\delta P = 126.6$ und 126.2 ppm, die den beiden Diastereomerenpaaren (RR, SS bzw. RS, SR) des *trans*-Isomeren von **3b** entsprechen. Ein zusätzliches intensitätsschwaches Signal bei $\delta P = 138.5$ ppm wird der *cis*-Form von **3b** zugeordnet. Die Zuordnung der $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signale zu *cis*- bzw. *trans*-Isomer stützt sich auf die Beobachtung, daß in den Komplexen L_2PdCl_2 (L = Phosphanligand) die Koordinationsverschiebung $\Delta\delta P = \delta P(\text{Komplex}) - \delta P(\text{Ligand})$ ($\delta P(\mathbf{1b}) = 111.2$ ppm) für das *cis*-Isomere meist 10 - 15 ppm größer ist als die der entsprechenden *trans*-Verbindung^[47, 48].

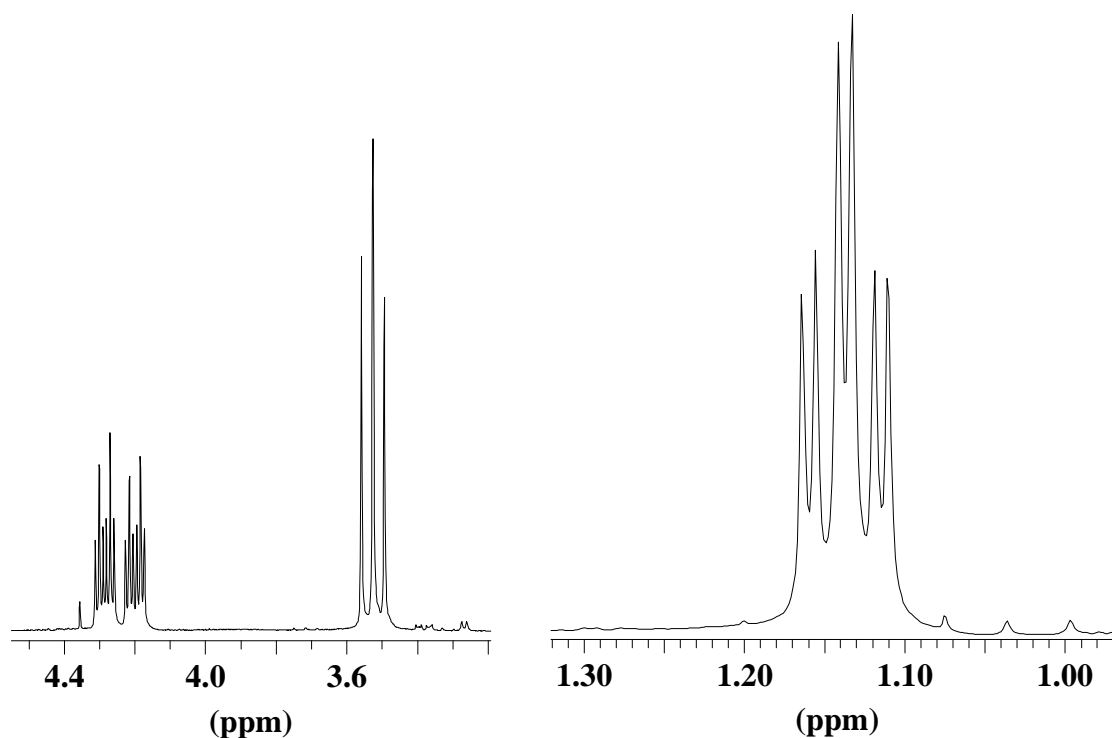


Abb. 9: 400 MHz- 1H -NMR-Spektrum von **3b** in C_6D_6

Das 1H -NMR-Spektrum von **3b** (gelöst in CD_2Cl_2) zeigt für die *tert.*-Bu-Gruppen ein Triplet bei $\delta H = 1.48$ ppm (*trans*-Isomer), das teilweise mit einem intensitätsschwachen Dublett höherer Ordnung ($\delta H = \text{ca. } 1.53$ ppm, *cis*-Isomer) überlappt. Die H-Atome der *tert.*-Bu-Gruppierungen in **3b** entsprechen $A_9XX'A'_9$ -Spinsystemen, für die Triplets beobachtet werden, wenn $|^2J(PP)| \gg |^3J(PH) - ^5J(PH)|$ ^[49-51]. Das Vorliegen zweier diastereomerer Formen des *trans*-Isomers von **3b** wird durch das

Auftreten zweier Triplets höherer Ordnung ($\delta\text{H} = 1.13$ und 1.14 ppm) für die *tert.*-Bu-Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum einer benzolischen Lösung (Abb. 9) angezeigt.

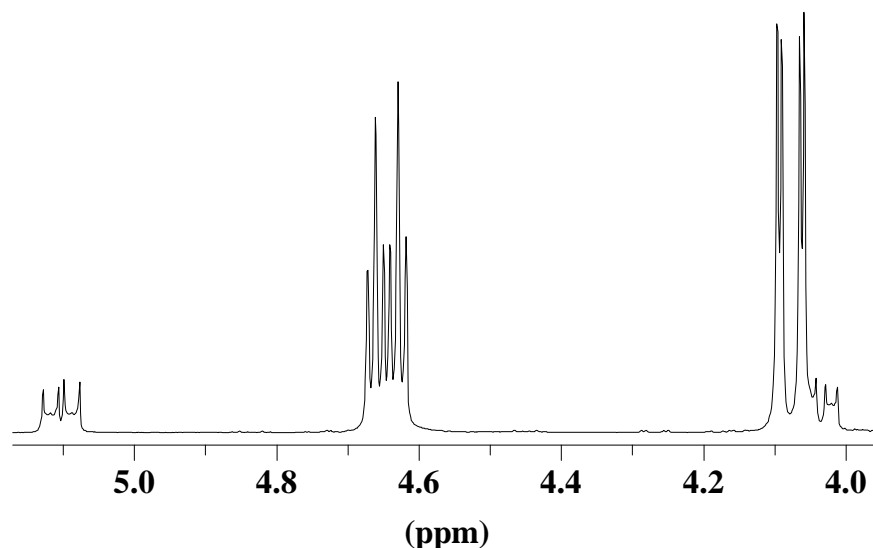


Abb. 10: 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **3b** in CD_2Cl_2

Die H-Atome der CH_2Cl -Gruppierungen in **3b** sind diastereotop und repräsentieren den AA'- bzw. BB'-Teil eines ABXX'A'B'-Spinsystems ($\text{X}, \text{X}' = {}^{31}\text{P}$)^[49]. Im 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (Lösungsmittel CD_2Cl_2) von **3b** werden zwei Dubletts ($\delta\text{H} = 4.07$ und 4.08 ppm) und ein Dublett von Triplets ($\delta\text{H} = 4.65$ ppm) beobachtet (Abb. 10), die dem häufigeren *trans*-Isomer zugeordnet werden. Intensitätsschwache Dubletts höherer Ordnung bei $\delta\text{H} = \text{ca. } 4.05$ und 5.10 ppm (Intensitätsverhältnis ca. 1 : 8) entsprechen dem *cis*-Isomer und dessen stereomeren Formen (Mesoform und Racemat). Die Aufnahme des ^1H -NMR-Spektrums (Lösungsmittel CD_2Cl_2) bei 250 MHz legt nahe, daß die beiden intensiven Dubletts bei $\delta\text{H} = 4.07$ und 4.08 ppm den H-Atomen H(A) (N-Dubletts) der beiden Diastereomeren des häufigeren *trans*-Isomeren zuzuordnen sind, während für H(B) für Mesoform und Racemat nur eine Signalgruppe (Dubletts von Triplets) beobachtet wird. Diese Interpretation wird durch das 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum einer benzolischen Lösung von **3b** bestätigt, das nun für die H-Atome H(B) der beiden Diastereomeren zwei Dubletts von Triplets zeigt (Abb. 9). Mit dem Wechsel des Lösungsmittels hat

gleichzeitig die Differenz der chemischen Verschiebung δH der beiden Hochfeld-N-Dubletts H(A) zugenommen.

Die Komplexverbindung **3b** liegt aufgrund der Sperrigkeit des Cl(*tert.*-Bu)P-CH₂Cl-Liganden bevorzugt in der energetisch günstigeren *trans*-Form vor. Dies trifft nach Befunden von Mann *et al.*^[52] auch für die Komplexe L₂PdCl₂ mit den raumbeanspruchenden Phosphanliganden P(*tert.*-Bu)₂R, P(*o*-Tolyl)₂R und P(*tert.*-Bu)R₂ (R = Ph, *iso*-Pr) zu.

Für die CH₃-Gruppen der *tert.*-Bu-Gruppierung der beiden Diastereomeren des *trans*-Isomers von **3b** werden im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zwei sich überlappende intensitätsstarke Triplets beobachtet ($\delta C = 26.97$ und 26.95 ppm, N(PC) = 8.1 Hz), während für das weniger häufige *cis*-Isomer nur ein Triplett ($\delta C = 27.85$ ppm, N(PC) = 5.1 Hz) erhalten wird. Das quartäre C-Atom der *tert.*-Bu-Gruppe des *trans*-Isomers von **3b** zeigt im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum dagegen nur ein Triplett ($\delta C = 40.4$ ppm, N(PC) = 8.1 Hz). Die beiden sich überlappenden Triplets bei $\delta C = 38.55$ und 38.44 ppm (N(PC) = 11.3 Hz) entsprechen der CH₂Cl-Gruppierung von Mesoform und Racemat des häufigeren *trans*-Isomers. Diese Zuordnung der ¹³C{¹H}-NMR-Signale wird durch DEPT-Experimente^[53] bestätigt. Die C-Atome der *tert.*-Bu- und CH₂Cl-Gruppierungen repräsentieren jeweils den X-Teil von ABX-Spin-systemen (A, B = ³¹P, X = ¹³C)^[32]. Untersuchungen an Komplexen des Typs L₂PdX₂ (L = Phosphanligand, X = Halogenid, Pseudohalogenid) ergaben, daß Triplets im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum dann beobachtet werden, wenn $|^n J(PC) - {}^{n+2} J(PC)|^2 < 8 |^2 J(PP)| \cdot \nu_{1/2}$ ($\nu_{1/2}$ = Halbwertsbreite, n = 1 - 3)^[54].

Für das Diethylaminoderivat **3c** werden im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein intensives Signal bei $\delta P = 117.5$ ppm sowie zwei nahe beieinander liegende Resonanzen geringer Intensität bei $\delta P = 114.3$ und 114.1 ppm beobachtet (Intensitätsverhältnis 20 : 1 : 1). Aufgrund der geringen Differenz der chemischen Verschiebungen δP ist hier eine sichere Zuordnung der Tieffeld- (117.5) bzw. Hochfeldsignale (114.3, 114.1) zu *cis*- oder *trans*-Isomer nicht möglich. Wie im Falle von **3b** erhält man für die

CH₂Cl-Gruppierungen von **3c** im 400 MHz-¹H-NMR-Spektrum ein komplexes Liniemuster. Die CD₂Cl₂-Lösung zeigt bei $\delta\text{H} = 4.83$ ppm ein Dublett von Triplets und bei $\delta\text{H} = 4.17$ ppm ein Fünfliniemuster. Daneben werden bei $\delta\text{H} = 4.50$ ppm und $\delta\text{H} = 4.10$ ppm jeweils zwei Quartetts geringer Intensität beobachtet. Von den beiden Hochfeld-Quartetts überlappt das zu niedrigem Feld liegende mit dem intensiven Fünfliniensignal bei $\delta\text{H} = 4.17$ ppm. Für die CH₃-Gruppen der NEt₂-Substituenten erhält man ein Triplett ($\delta\text{H} = 1.26$ ppm, $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz), für die CH₂-Gruppierungen zwei Multipletts höherer Ordnung ($\delta\text{H} = 3.61$ und 3.48 ppm).

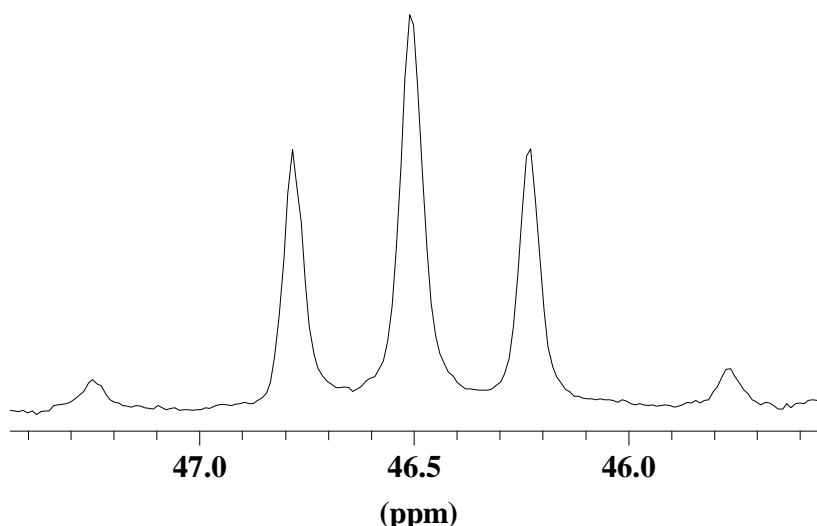


Abb. 11: 100.6 MHz-¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **3c** (CH₂Cl-Gruppen)

Im Gegensatz zu **3b** zeigt **3c** im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum für das C-Atom der CH₂Cl-Gruppierung ein Quintett höherer Ordnung bei $\delta\text{C} = 46.5$ ppm ($N(\text{PC}) = 56.0$ Hz, X-Teil eines ABX-Spinsystems) mit Außenlinien geringer Intensität (Abb. 11). Für die Kopplungskonstante $^2J(\text{PP})$ läßt sich daraus ein Wert von 75 Hz ermitteln, der darauf hindeutet, daß dem häufigeren Isomer von **3c** mit $\delta\text{P} = 117.5$ ppm die *cis*-Struktur zukommt^[55, 56]. Die Signale der CH₂- (Triplett, $\delta\text{C} = 44.7$ ppm, $N(\text{PC}) = 6.1$ Hz) und CH₃-Gruppen ($\delta\text{C} = 13.5$ ppm) des NEt₂-Substituenten sind von intensitätsschwachen Resonanzen bei $\delta\text{C} = 44.9$ und 14.0 ppm begleitet, die dem weniger häufigen *trans*-Isomer entsprechen.

3.1.3 Röntgenstrukturanalyse von **3b**

Beim Überschichten einer Lösung des Palladiumkomplexes **3b** in Chloroform mit *n*-Heptan bildeten sich an der Phasengrenzfläche gelbe Kristalle. Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse handelt es sich dabei um die Mesoform des in Lösung häufigeren *trans*-Isomers von **3b**. Die Substituenten an den beiden Phosphanliganden sind in Bezug auf die P–Pd–P-Achse antiperiplanar angeordnet (kristallographische Molekülsymmetrie $\bar{1}$) (Abb. 12).

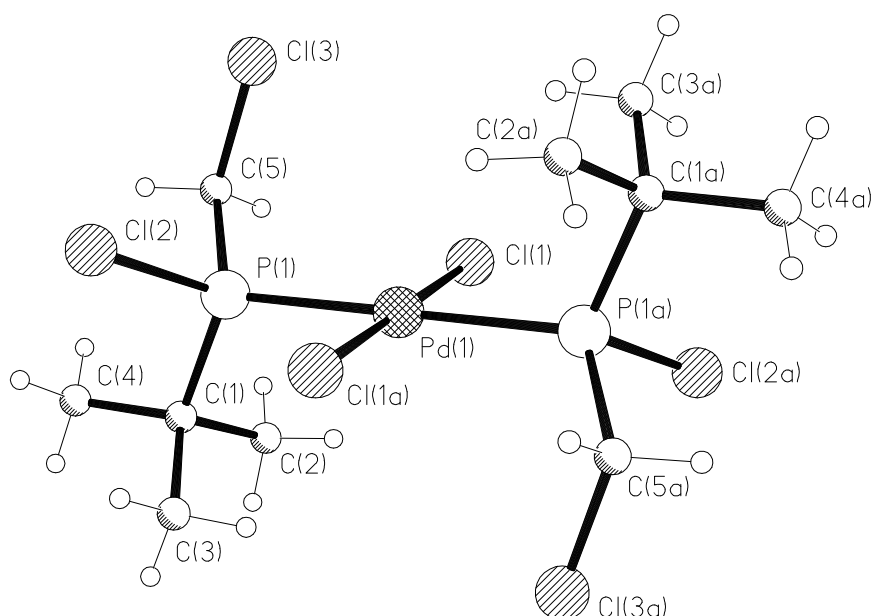
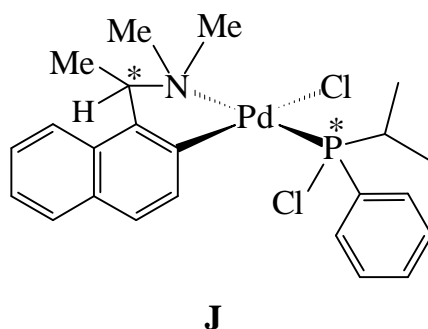


Abb. 12: Molekülstruktur von **3b**

Das Cl-Atom der CH₂Cl-Gruppierung befindet sich in der energetisch günstigen *gauche*-Position zum Pd-Atom (Cl-Atom Cl(3) synclinal zu Pd(1)). Für den Diederwinkel Cl(3)–C(5)–P(1)–Pd(1) wird ein Wert von $-54.41(17)^\circ$ gefunden. Die Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt. Der P–Cl-Abstand in **3b** (P(1)–Cl(2) = 2.0347(11) Å) ist etwas kürzer als der in **J** (2.041(2) Å)^[41] und verwandten Chlorphosphanen^[57]. Die Pd–P- und Pd–Cl-Bindungslängen (2.3172(10) bzw. 2.2898(10) Å) befinden sich in dem für Pd(II)-Phosphanenkomplexe des Typs *trans*-PdCl₂L₂ (L = Phosphan) typischen Bereich^[58].

Tab. 1: Bindungslängen [Å] in **3b**

Pd(1)–P(1)	2.3172(10)	C(1)–C(2)	1.541(4)
Pd(1)–Cl(1)	2.2898(10)	C(1)–C(3)	1.528(4)
P(1)–C(1)	1.849(3)	C(1)–C(4)	1.528(4)
P(1)–C(5)	1.837(3)	C(5)–Cl(3)	1.767(3)
P(1)–Cl(2)	2.0347(11)		

Tab. 2: Bindungswinkel [°] in **3b**

P(1)–Pd(1)–Cl(1)	88.97(3)	Cl(2)–P(1)–C(1)	104.95(10)
P(1a)–Pd(1)–Cl(1)	91.03(3)	C(2)–C(1)–P(1)	106.7(2)
C(1)–P(1)–Pd(1)	114.12(10)	C(3)–C(1)–C(2)	109.7(3)
Cl(2)–P(1)–Pd(1)	114.53(4)	C(3)–C(1)–C(4)	110.5(3)
C(5)–P(1)–Pd(1)	116.32(9)	C(3)–C(1)–P(1)	107.4(2)
C(5)–P(1)–C(1)	105.37(13)	C(4)–C(1)–C(2)	110.4(3)
C(5)–P(1)–Cl(2)	99.93(10)	C(4)–C(1)–P(1)	112.1(2)

Strukturdaten von Chlormethylchlorphosphanen und ihren Komplexen stehen zum Vergleich mit den in **3b** gefundenen Werten nur in sehr begrenztem Umfang zur Verfügung. Der aus Elektronenbeugungsdaten für $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ermittelte C–Cl-Abstand (1.765 Å)^[59] ist dem in **3b** (1.767(3) Å) gut vergleichbar. Die P–C-Bindungslänge in **3b** (P(1)–C(5) = 1.837(3) Å) ist dagegen geringfügig kürzer als in $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (1.860 Å). Dies ist wohl auf den mit der Koordination an das Über-

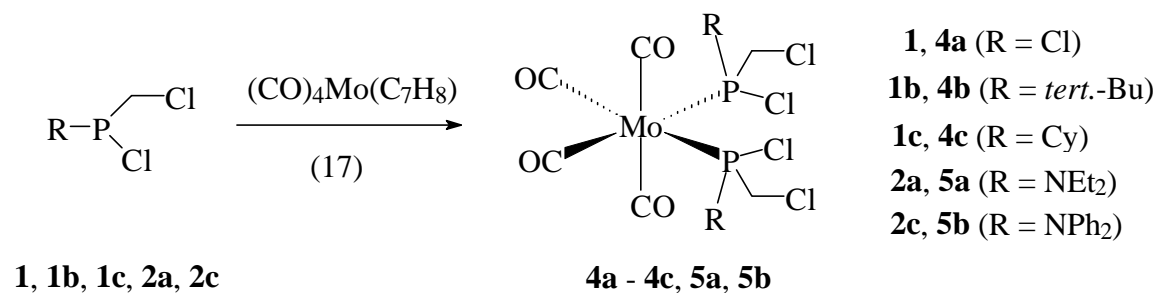
gangsmetall zunehmenden s-Charakter der P–C-Bindung zurückzuführen. Erwartungsgemäß ist daher auch die P–Cl-Bindung in **3b** (2.0347(11) Å) kürzer als in Cl₂P–CH₂Cl (2.051 Å), das in der energetisch günstigen *gauche*-Konformation angenommen wird (Diederwinkel Cl–C–P–Cl –62.9° und 182.9°). Dies wurde durch die Analyse des IR- und Raman-Spektrums belegt^[60].

3.2 Molybdän(0)-Komplexe der Chlormethylchlorphosphate

Zweifach substituierte Komplexe der Chlormethylchlorphosphate mit Metallen in unterschiedlichen Oxidationsstufen waren im Zusammenhang mit der Frage nach dem Raumbedarf dieser Liganden und ihrer wechselseitigen Beeinflussung bei Redoxreaktionen von Interesse.

3.2.1 Synthese der Molybdän(0)-Komplexe

Die Molybdän(0)-Komplexe **4a** - **4c**, **5a** und **5b** sind durch Umsetzung der Chlormethylchlorphosphate Cl(R)P–CH₂Cl (R = Cl, *tert.*-Bu, Cy, NEt₂, NPh₂) mit *cis*-(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)molybdän(0)-tetracarbonyl^[61] in glatter Reaktion zugänglich (Gl. 17).



3.2.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **4a** - **4c**, **5a** und **5b**

Die Komplexe **4b**, **4c**, **5a** und **5b** mit unsymmetrisch substituierten P-Atomen fallen in Form von zwei Diastereomeren (Mesoform und Racemat) an, die sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in ihren chemischen Verschiebungen δP geringfügig unterscheiden.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **4a** wird für die axialen CO-Liganden ein Triplett (X-Teil eines A_2X -Spinsystems; $\text{A} = ^{31}\text{P}$ und $\text{X} = ^{13}\text{C}$) und für die äquatorialen CO-Liganden ein Fünflinienmuster (X-Teil eines ABX -Spinsystems^[32]; A , $\text{B} = ^{31}\text{P}$ und $\text{X} = ^{13}\text{C}$) höherer Ordnung beobachtet (Abb. 13).

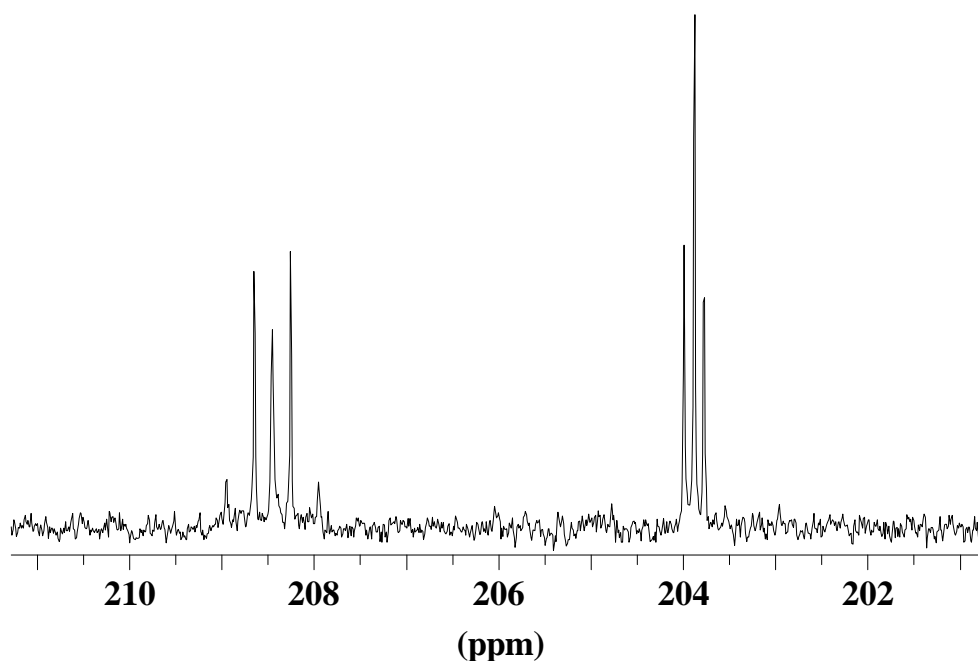


Abb. 13: 100.6 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4a** (CO-Teil)

Für die übrigen Komplexe **4b**, **4c**, **5a** und **5b**, die jeweils in Form von zwei Diastereomeren vorliegen, erhält man für die inäquivalenten axialen CO-Liganden der Mesoform zwei Triplets, für die äquivalenten axialen CO-Liganden des Racemats ein Triplett (Abb. 14). Durch Umkristallisation von **4b** aus Dichlormethan kann das Racemat angereichert werden. Der Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren unterschiedlicher Fraktionen gestattet die Zuordnung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -

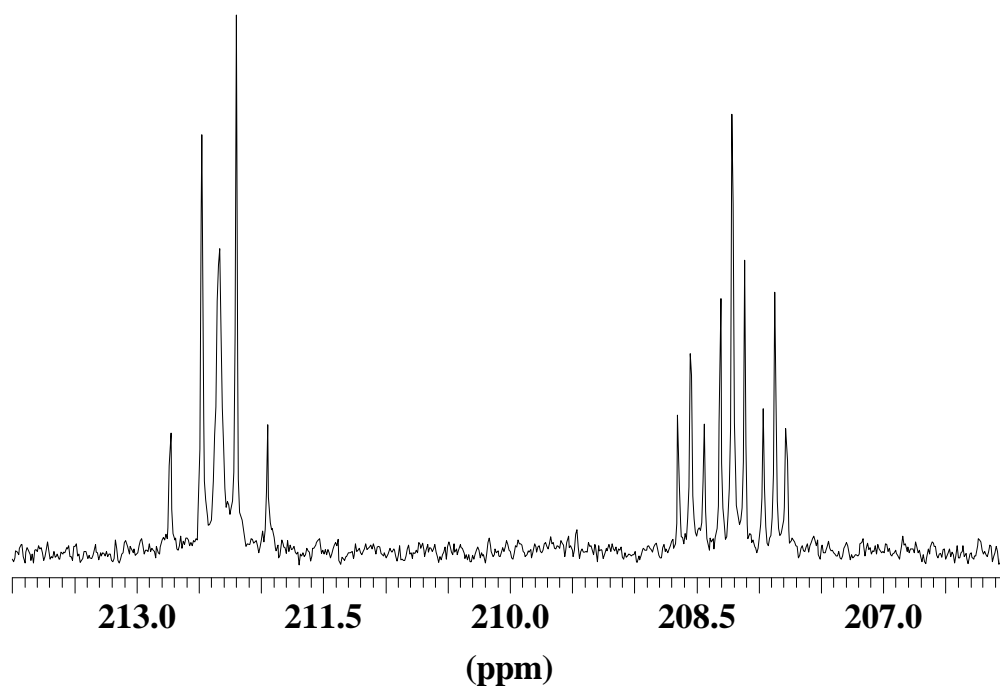


Abb. 14: 100.6 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4b** (CO-Teil)

NMR-Signale δP bei 158.1 und 157.5 ppm zur Mesoform bzw. zum Racemat. Im Falle von **5a** und **5b** werden für die äquatorialen CO-Liganden (X-Teile von ABX-Spinsystemen) der beiden Diastereomeren zwei sich überlappende Fünfliniensmuster beobachtet, für **4b** erhält man dagegen nur einen Liniensatz (Abb. 14).

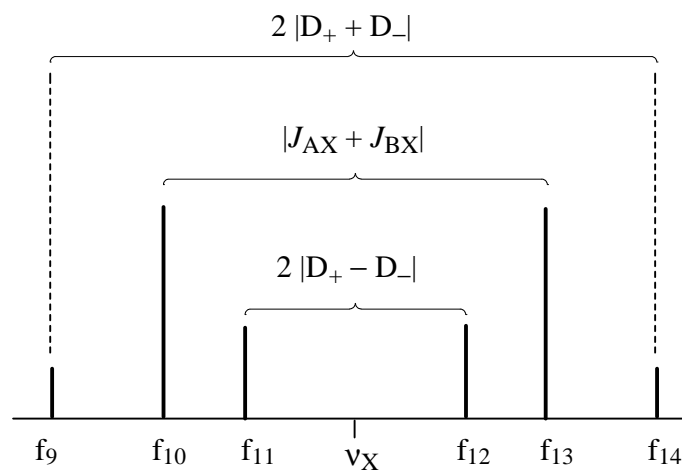


Abb. 15: Theoretisches Spektrum des X-Teils eines ABX-Spinsystems

Der X-Teil eines ABX-Spinsystems ist symmetrisch zu ν_X und zeigt typischerweise sechs Linien (Abb. 15). Die beiden äußeren Linien (f_9 und f_{14}) sind Interkombinationslinien mit niedriger Intensität und lassen sich oft nicht beobachten^[62]. Die Abstände der Linien werden durch D_+ , D_- und N bestimmt:

$$D_+ = \sqrt{\left[\frac{\nu_0 \delta_{AB}}{2} + \frac{(J_{AX} - J_{BX})}{4} \right]^2} + \frac{J_{AB}^2}{4}$$

$$D_- = \sqrt{\left[\frac{\nu_0 \delta_{AB}}{2} - \frac{(J_{AX} - J_{BX})}{4} \right]^2} + \frac{J_{AB}^2}{4}$$

$$N = |J_{AX} + J_{BX}|$$

Für $\nu_0 \delta_{AB} \rightarrow 0$ fallen die mittleren Linien f_{11} und f_{12} , deren Abstand durch $2|D_+ - D_-|$ bestimmt wird, zusammen. Dies wird in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der äquatorialen CO-Liganden von **4a** und **4b** (Abb. 13, 14) beobachtet, während im Falle von **4c**, **5a** und **5b** keine auflösbare Feinstruktur gefunden werden konnte. Die aus der Analyse der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (CO-Teil) erhaltenen Näherungswerte für die Kopplungskonstanten $^2J(\text{PP})$ (**4a**: 50.0 Hz, **4b**: 39.0 Hz), die mit Hilfe der oben angegebenen Näherungsgleichungen bestimmt wurden, liegen in dem für Komplexe des Typs *cis*-(CO)₄MoL₂ typischen Bereich von 20 - 60 Hz^[48, 55, 63]. Mit Hilfe der von Verkade *et al.*^[55] aufgestellten Beziehung zwischen $^2J(\text{PP})$ und der mittleren Elektronegativität der Substituenten an den P-Atomen in Phosphankomplexen *cis*-(CO)₄MoL₂ läßt sich für **4a** und **4b** ein Wert von ca. 35 Hz abschätzen.

Für die magnetisch äquivalenten H-Atome der CH₂-Gruppierungen in **4a** wird im ^1H -NMR-Spektrum ein Triplett höherer Ordnung (A_2 -, A'_2 -Teil eines $A_2XX'A'_2$ -Spinsystems) mit geringer Aufspaltung ($N = |^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{PH})| = 6.1$ Hz) beobachtet.

Die H-Atome der P–CH₂Cl-Gruppierungen von **4b**, **4c**, **5a** und **5b** sind aufgrund des benachbarten asymmetrisch substituierten P-Atoms diastereotop. Sie repräsentieren den AA'BB'-Teil von ABXX'A'B'-Spinsystemen (A, A', B, B' = ¹H, X, X' = ³¹P)^[48]. Der aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **4b** (Abb. 16) abgeleitete Näherungswert für ²J(H_aH_b) läßt sich gut mit den entsprechenden Daten der freien Liganden vergleichen^[64].

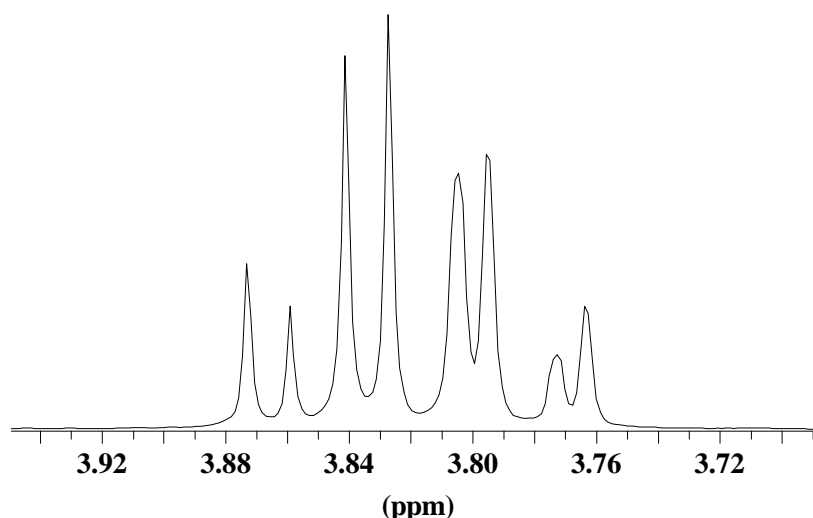


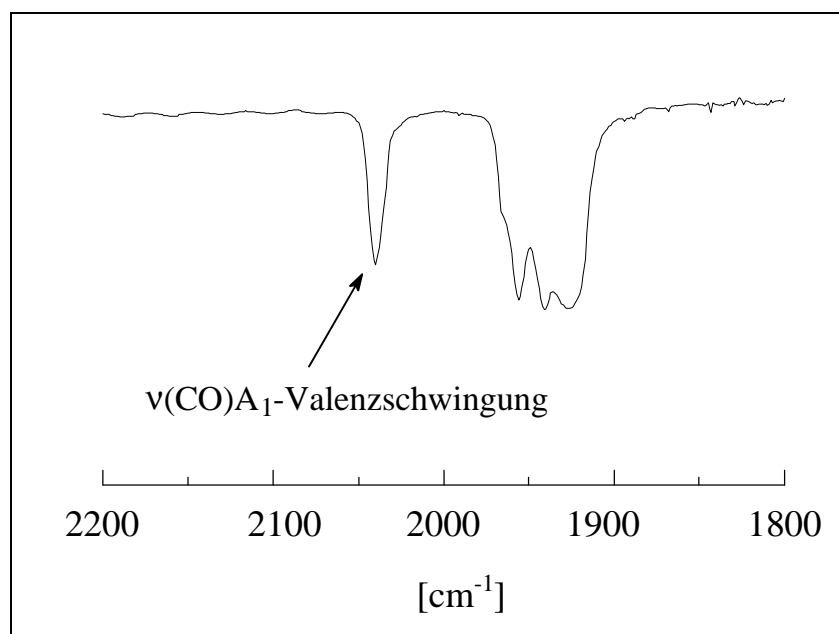
Abb. 16: 400 MHz-¹H-NMR-Spektrum von **4b** (CH₂Cl-Gruppen)

3.2.3 IR-spektroskopische Charakterisierung von **4a** - **4c**, **5a** und **5b**

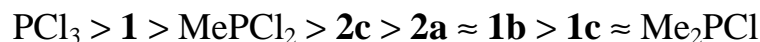
Die Komplexe **4a** - **4c**, **5a** und **5b** besitzen die Lokalsymmetrie C_{2v} und sollten daher im IR-Spektrum (CO-Valenzschwingungsbereich) jeweils vier Banden (Rassen 2A₁, B₁, B₂) zeigen^[65]. Im Falle von **4b** werden zusätzliche Banden beobachtet, die auf das Vorliegen von Diastereomeren zurückzuführen sind (Abb. 17).

Aus den ν(CO)A₁-Valenzschwingungsfrequenzen von **4a** - **4c**, **5a** und **5b** lassen sich die elektronischen Ligandenparameter $\chi(\text{PX}_1\text{X}_2\text{X}_3) = \sum \chi_i^{\text{Mo}}$ der Liganden PX₁X₂X₃ ermitteln^[66], wobei folgende Beziehung gilt:

$$c(\text{PX}_1\text{X}_2\text{X}_3) = \sum c_i^{\text{Mo}} = \nu(\text{CO})A_1 - 2005$$

Abb. 17: IR-Spektrum von **4b** (CO-Valenzschwingungsbereich)

Dabei ist 2005 der für $cis\text{-}(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{tert.}\text{-Bu}_3\text{P})_2$ extrapolierte Wert von $\nu(\text{CO})A_1$ in $[\text{cm}^{-1}]$ und χ_i die Substituentenbeiträge X_1 , X_2 und X_3 . Die Werte von $\Sigma\chi_i^{\text{Mo}}$ korrelieren eng mit den von Tolman^[67] aus den $\nu(\text{CO})A_1$ -Valenzschwingungsfrequenzen von Ni(0)-Komplexen des Typs $(\text{CO})_3\text{Ni-PX}_1\text{X}_2\text{X}_3$ abgeleiteten Werten $\Sigma\chi_i^{\text{Ni}}$ (Korrelationskoeffizient $R = 0.9943$)^[68]. Unter Hinzunahme der entsprechenden Daten von PCl_3 , MePCl_2 und Me_2PCl ergibt sich folgende Abstufung der Liganden nach ihren $\Sigma\chi_i^{\text{Mo}}$ -Werten:



Unter Verwendung der Substituentenbeiträge χ_i von Cl, *tert.*-Bu und NEt_2 lässt sich für die CH_2Cl -Gruppe ein χ_i -Wert von ca. 15 cm^{-1} abschätzen, der deutlich über dem der CH_3 -Gruppe (4.2 cm^{-1}) liegt und niedriger als der des Cl (22.3 cm^{-1}) ist. Die elektronischen Parameter $\Sigma\chi_i^{\text{Mo}}$ und $\Sigma\chi_i^{\text{Ni}}$ enthalten sowohl den σ - als auch den π -Charakter der Liganden. Die Trennung beider Beiträge voneinander durch die Analyse der aus exakten IR-Daten erhaltenen revidierten Tolman'schen $\Sigma\chi_i^{\text{Ni}}$ -Werte

$^{\text{FT}}\chi^{[69]}$ unter Einbeziehung von NMR-Daten der Komplexe ($\delta(^{13}\text{CO})$, $^1J(\text{MP})$) ist Gegenstand kontroverser Diskussionen in der Literatur.

Der Tolman'sche Kegelwinkel θ des $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ wurde an Molekülmodellen zu $137 \pm 2^\circ$ ermittelt^[70]. Dabei wurde $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ in der *gauche*-Konformation angenommen. Die *gauche*-Konformation des $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (Diederwinkel $\text{Cl}-\text{C}-\text{P}-\text{Cl}$ -62.9°) ist nach Elektronenbeugungsdaten von Tuzova und Naumov^[59] und der Analyse des IR- und Raman-Spektrums^[60] sowohl in der Gasphase als auch im festen Zustand energetisch bevorzugt. Unter Verwendung der Tolman'schen Halbkegelwinkel $\theta_i/2$ für Cl und *tert.*-Bu lassen sich mit der Beziehung $\theta = 2/3 \sum \theta_i/2$ ^[70] anhand von Molekülmodellen Näherungswerte für die sterischen Parameter θ von **1** (140°), **1c** (150°) und **1b** (160°) der Chlormethylchlorphosphane $\text{Cl}(\text{R})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ abschätzen.

3.2.4 Röntgenstrukturanalyse von **5a**

Der Molybdän(0)-Komplex **5a** kristallisierte aus einer mit *n*-Heptan überschichteten Chloroform-Lösung in Form von gelben Prismen, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 und 4 sowie Abb. 18 zusammengefaßt. Erwartungsgemäß zeigen die Liganden **2a** eine *cis*-Koordination der P-Atome am zentralen Mo-Atom. Der untersuchte Komplex lag in der Mesoform vor.

Das Mo-Atom ist verzerrt oktaedrisch von vier CO-Liganden und den beiden P-Atomen von **2a** umgeben. Die größte Abweichung von der idealen Oktaeder-Geometrie weist der P(1)–Mo(1)–P(2)-Winkel mit $96.04(6)^\circ$ auf. Die Verzerrung wird durch die sterisch anspruchsvollen Diethylamino-Gruppierungen und die Unterschiede der Mo–P- (ca. 2.5 Å) und Mo–C-Bindungslängen (ca. 2.0 Å) verursacht. Die sterische Wechselwirkung der Phosphanliganden mit den CO-Liganden C(1)–O(1) und C(4)–O(4) bewirkt eine Deformation der Mo–C–O-Bindungswinkel an C(1) und C(4) von 180° auf $173.5(7)^\circ$ bzw. $176.0(6)^\circ$. Die Mo–P-Bindungslängen sind mit 2.496(2) Å bzw. 2.507(2) Å geringfügig kürzer als in *cis*-(CO)₄Mo(PMe₂Ph)₂ (2.529(4) Å)^[71].

Tab. 3: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **5a**

P(1)–Mo(1)–P(2)	96.04(6)	Mo(1)–P(2)–C(21)	117.8(4)
P(1)–Mo(1)–C(1)	89.4(2)	Mo(1)–P(2)–Cl(2)	114.91(9)
P(1)–Mo(1)–C(2)	90.7(3)	Mo(1)–P(2)–Cl(2')	128.0(11)
P(1)–Mo(1)–C(3)	176.2(2)	P(1)–C(11)–Cl(11)	107.7(5)
P(1)–Mo(1)–C(4)	90.2(2)	P(2)–C(21)–Cl(21)	102.3(6)
P(2)–Mo(1)–C(1)	86.1(2)	N(1)–P(1)–Cl(1)	105.0(2)
P(2)–Mo(1)–C(2)	169.8(3)	N(1)–P(1)–C(11)	105.7(4)
P(2)–Mo(1)–C(3)	87.7(2)	N(2)–P(2)–Cl(2)	100.4(2)
P(2)–Mo(1)–C(4)	100.4(2)	N(2)–P(2)–Cl(2')	108.1(12)
C(1)–Mo(1)–C(2)	86.3(3)	N(2)–P(2)–C(21)	106.2(5)
C(1)–Mo(1)–C(3)	90.9(3)	C(11)–P(1)–Cl(1)	90.7(3)
C(1)–Mo(1)–C(4)	173.5(3)	C(21)–P(2)–Cl(2)	86.8(4)
C(2)–Mo(1)–C(3)	85.5(3)	C(21)–P(2)–Cl(2')	31.7(12)
C(2)–Mo(1)–C(4)	87.2(3)	P(1)–N(1)–C(111)	122.3(6)
C(3)–Mo(1)–C(4)	89.0(3)	P(1)–N(1)–C(121)	122.0(5)
Mo(1)–C(1)–O(1)	173.5(7)	P(2)–N(2)–C(211)	121.1(4)
Mo(1)–C(2)–O(2)	175.7(8)	P(2)–N(2)–C(221)	124.7(4)
Mo(1)–C(3)–O(3)	177.5(5)	N(1)–C(111)–C(112)	113.9(8)
Mo(1)–C(4)–O(4)	176.0(6)	N(1)–C(121)–C(122)	114.0(7)
Mo(1)–P(1)–N(1)	123.5(2)	N(2)–C(211)–C(212)	113.1(6)
Mo(1)–P(1)–C(11)	113.9(3)	N(2)–C(221)–C(222)	113.7(6)
Mo(1)–P(1)–Cl(1)	112.90(10)	C(111)–N(1)–C(121)	115.1(6)
Mo(1)–P(2)–N(2)	123.6(2)	C(211)–N(2)–C(221)	114.2(6)

Die Mo–C-Abstände der CO-Gruppen von **5a**, die *trans* zu den P-Atomen stehen, sind mit 1.989(7) bzw. 1.999(8) Å kleiner als die Mo–C-Abstände der zueinander *trans*-ständigen CO-Gruppen (2.034(7) bzw. 2.030(7) Å). Dieser Effekt wird auch für *cis*-(CO)₄Mo(PMe₂Ph)₂^[71] beobachtet und läßt sich auf den im Vergleich zu CO

geringeren π -Akzeptorcharakter der P-Atome des Chlormethylchlorphosphans **2a** zurückführen. Für die wechselseitig *trans*-ständigen CO-Liganden (C(1)–O(1) / C(4)–O(4)) steht für die M–C-($d \rightarrow \pi^*$)-Rückbindung weniger π -Elektronendichte zur Verfügung als für die CO-Liganden in *trans*-Position zu den P-Atomen^[71].

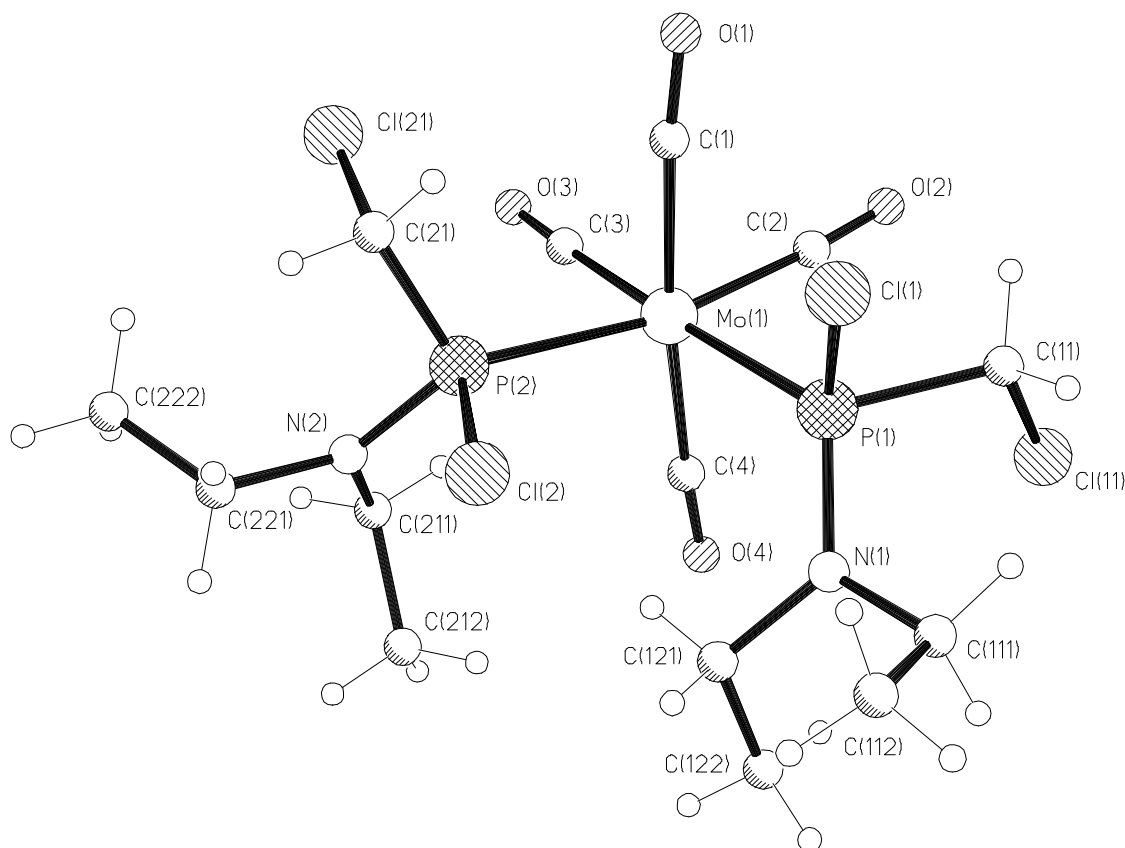


Abb. 18: Molekülstruktur von **5a**

Das Cl-Atom der CH_2Cl -Gruppierung befindet sich wie im Falle des Palladium(II)-Komplexes **3b** in der energetisch günstigeren *gauche*-Position zum Übergangsmetall (Cl-Atome Cl(11) und Cl(21) synclinal zu Mo(1), Diederwinkel Cl(11)–C(11)–P(1)–Mo(1) = $-73.00(56)^\circ$ bzw. Cl(21)–C(21)–P(2)–Mo(1) = $67.22(64)^\circ$). Die C–Cl-Abstände in **5a** sind mit $1.772(10) \text{ \AA}$ (C(11)–Cl(11)) und $1.765(13) \text{ \AA}$ (C(21)–Cl(21)) denen in **3b** und $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ^[59] ($1.767(3)$ bzw. 1.765 \AA) gut vergleichbar. Dagegen sind die P–Cl-Bindungslängen mit $2.129(2)$ bzw. $2.13(5) \text{ \AA}$ (P(2)–Cl(2'))

im Vergleich mit den in **3b** gefundenen Wert (2.0347(11) Å) wesentlich länger. Dies ist wohl auf die Nachbarschaft zur sperrigen Diethylamino-Gruppierung zurückzuführen. Die lange P(2)–Cl(2)-Bindung (2.313(3) Å) wird durch Fehlordnung verursacht.

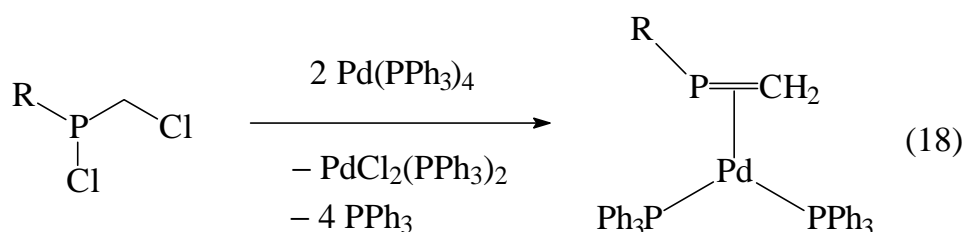
Tab. 4: Bindungslängen [Å] in **5a**

Mo(1)–P(1)	2.496(2)	N(1)–C(121)	1.467(9)
Mo(1)–P(2)	2.507(2)	N(2)–C(211)	1.491(8)
Mo(1)–C(1)	2.034(7)	N(2)–C(221)	1.488(8)
Mo(1)–C(2)	1.989(7)	C(1)–O(1)	1.132(8)
Mo(1)–C(3)	1.999(8)	C(2)–O(2)	1.152(9)
Mo(1)–C(4)	2.030(7)	C(3)–O(3)	1.138(9)
P(1)–Cl(1)	2.129(2)	C(4)–O(4)	1.144(8)
P(1)–N(1)	1.634(6)	C(11)–C(11)	1.772(10)
P(1)–C(11)	1.834(8)	C(21)–C(21)	1.765(13)
P(2)–Cl(2')	2.13(5)	C(111)–C(112)	1.52(2)
P(2)–Cl(2)	2.313(3)	C(121)–C(122)	1.494(11)
P(2)–N(2)	1.609(5)	C(211)–C(212)	1.498(11)
P(2)–C(21)	1.751(10)	C(221)–C(222)	1.484(12)
N(1)–C(111)	1.461(10)		

4. Synthese von Komplexen mit P–Cl-funktionellen Phosphinomethyl-Brücken

Der stereoselektive Aufbau mono- und bicyclischer Phosphane durch [4+2]-Cycloaddition von 1,3-Dienen an reaktive, niedrigsubstituierte Phosphaalkene wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht^[72]. Die Übertragung des Synthesepinzips auf Phosphaalken-Cluster **L2** bzw. Phosphaalken-Komplexe **L3** sollte den Aufbau bicyclischer Phosphane in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen ermöglichen. Für diese Untersuchungen war ein möglichst effizienter Zugang zu Clustern bzw. Komplexen mit metallgeschützten Phosphaalkenliganden erforderlich.

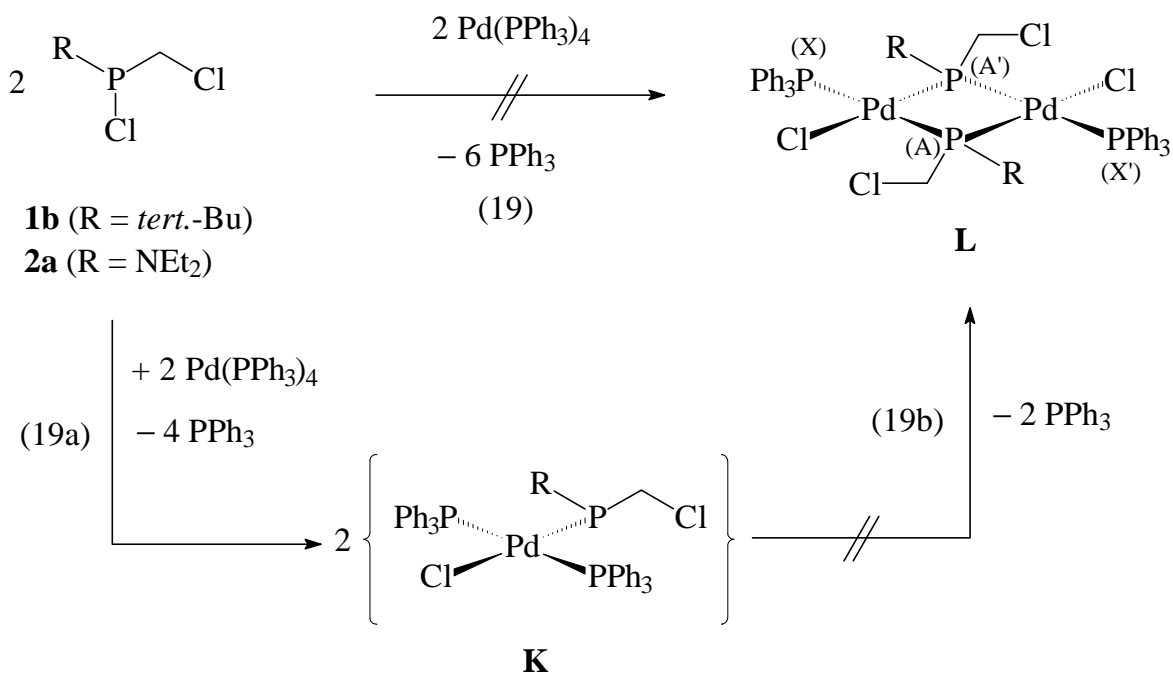
Aufbauend auf den Ergebnissen von Stelzer *et al.*^[3, 64] sollten im Rahmen dieser Arbeiten durch reduktive Enthalogenerung von Chlormethylchlorphosphanen $\text{Cl}(\text{R})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ mit Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ Phosphaalken-Palladium-Komplexe synthetisiert werden (Gl. 18).



4.1 Umsetzung von **1b** und **2a** mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$

Die Umsetzung des Chlormethylchlorphosphans $\text{Cl}(\text{R})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ **1b** ($\text{R} = \text{tert.}-\text{Bu}$) mit Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ im Molverhältnis von 1 : 1 in Toluol bei Raumtemperatur führte unter Abspaltung von Triphenylphosphan zu einem Produkt der Zusammensetzung $\{\text{Pd}(\text{PPh}_3)[\text{Cl}(\text{tert.}-\text{Bu})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}]\}$. Die osmo-

metrische Bestimmung der Molmasse in Dichlormethan ergab 1070 g/mol, die mit dem für das Dimere $\{\text{Pd}(\text{PPh}_3)[\text{Cl}(\text{tert.}-\text{Bu})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}]\}_2$ zu erwartenden Wert von 1083.4 g/mol gut übereinstimmte.



Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 19) zeigte das Produkt das Linienmuster eines AA'XX'-Spinsystems. Für $\{\text{Pd}(\text{PPh}_3)[\text{Cl}(\text{tert.}-\text{Bu})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}]\}_2$ wurde daher zunächst die Struktur **L** (Indizierung der P-Atome siehe Formel in Gl. (19)) eines Bis- m_2 -Phosphido-Komplexes angenommen, der sich durch oxidative Addition der P-Cl-Bindung von **1b** an Palladium(0) und Dimerisierung des Primärprodukts **K** mit terminaler Phosphidobrücke nach Gl. (19a, b) gebildet hatte.

Der Liniensatz bei $\delta\text{P} = 26.6$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde den an das Palladium gebundenen PPh_3 -Liganden ($\text{P}_{\text{XX}'}$) zugeordnet, der mit den δP -Werten von literaturbekannten *cis*- oder *trans*-Palladium(II)-Komplexen des Typs PdL_2Cl_2 (L z. B. Ph_2PMe $\delta\text{P} = 19.1$ bzw. 7.8 ppm, Ph_2PEt $\delta\text{P} = 30.2$ bzw. 19.3 ppm oder $\text{Ph}_2\text{P}(n\text{-Bu})$ $\delta\text{P} = 27.1$ bzw. 16.3 ppm)^[47] gut übereinstimmt. Die starke Entschirmung der zentralen P-Atome $\text{P}_{\text{AA}'}$ ($\delta\text{P} = 138.3$ ppm) war jedoch mit der Struktur **L** nicht vereinbar. Für die m_2 -Phosphido-Brücken der zu **L** analogen Phosphido-Kom-

plexe, z. B. **M** ($\delta P = -127.9$ ppm), werden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen bei δP von -130 bis -150 ppm gefunden^[73].

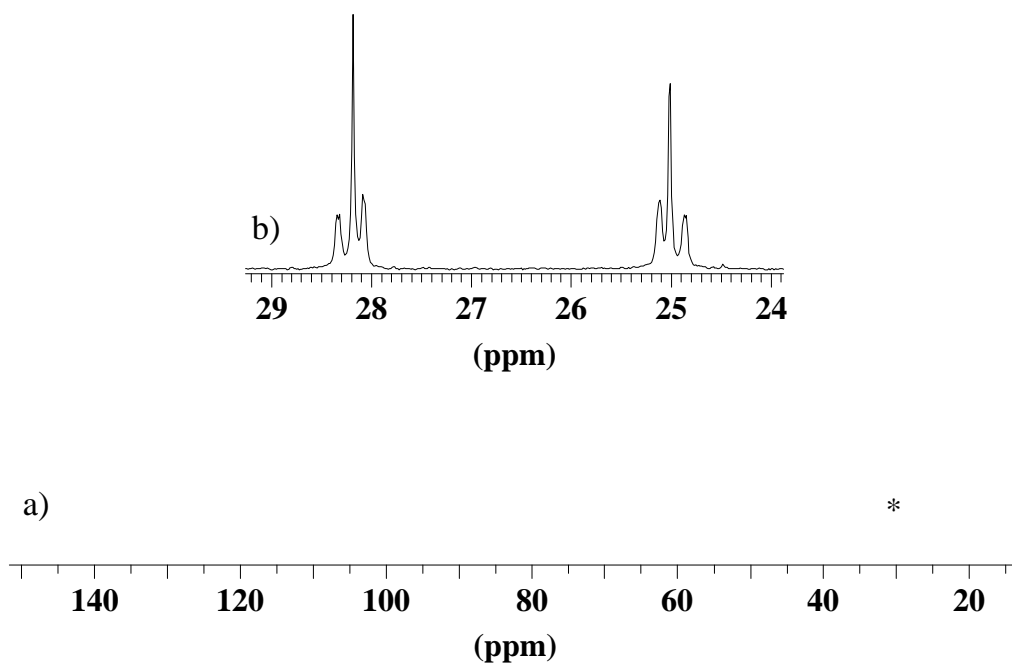
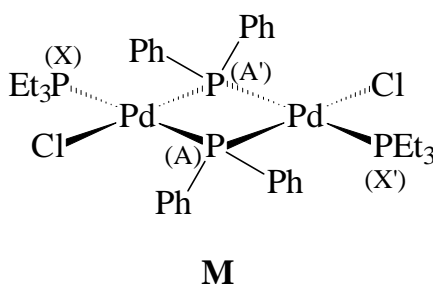


Abb. 19: (a) 162 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6a**, * = Verunreinigung
(b) Hochfeldteil, expandiert



Die Analyse des AA'XX'-Spinsystems ergab für die Kopplungskonstanten $J(\text{PP})$ des Reaktionsprodukts folgende Werte: $J(\text{AA}') = 42.1$ Hz, $J(\text{AX}) = 517.1$ Hz, $J(\text{AX}') = -2.7$ Hz und $J(\text{XX}') = 3.7$ Hz. In den zu **L** analogen Phosphido-Komplexen, z. B. **M**, werden für $J(\text{AA}')$ und $J(\text{AX}')$ jedoch wesentlich größere Beträge gefunden:

Tab. 5: Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Werte von **6a** und **M**

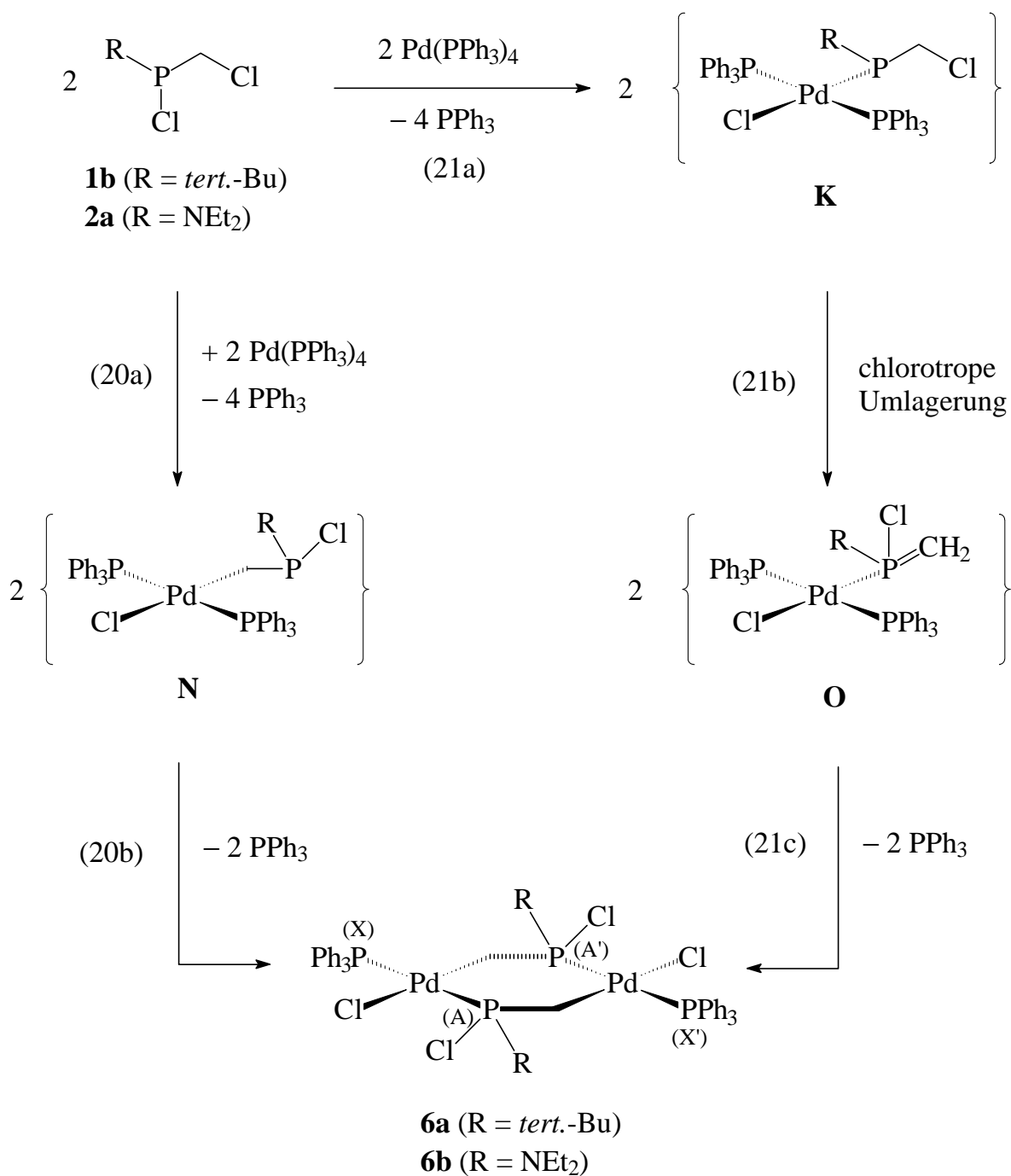
	6a	M
δP (AA'-Teil)	+138.3 ppm	-127.9 ppm
δP (XX'-Teil)	+26.6 ppm	+14.5 ppm
$J(\text{AA}')$	42.1 Hz	289.5 Hz
$J(\text{AX})$	517.1 Hz	405.9 Hz
$J(\text{AX}')$	-2.7 Hz	+31.9 Hz
$J(\text{XX}')$	3.7 Hz	2.9 Hz

Diese spektroskopischen Befunde waren eher mit der Phosphinomethyl-Struktur **6a** mit $m_2\text{-Cl}(\text{tert.-Bu})\text{P-CH}_2$ -Brücken vereinbar. Für **6a** waren aufgrund der zusätzlichen CH_2 -Gruppen zwischen den miteinander koppelnden P-Atomen im Vergleich zu **L** deutlich kleinere PP-Kopplungskonstanten $J(\text{AA}')$ und $J(\text{AX}')$ zu erwarten.

Die Bildung von **6a**, das zwei asymmetrisch substituierte P-Atome ($\text{P}_A, \text{P}_{A'}$) im $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{C}_2$ -Sechsring aufweist, verläuft überraschenderweise diastereoselektiv, wie die Beobachtung nur eines AA'XX'-Spinsystems im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt. In Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag **6a** ist das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal ($\delta\text{C} = 9.6$ ppm) der metallgebundenen CH_2 -Gruppierung im Vergleich zur CH_2Cl -Gruppe in **1b** ($\delta\text{C} = 41.9$ ppm) stark hochfeldverschoben und weist Triplettfineinstruktur höherer Ordnung auf (X-Teil eines ABNMX-Spinsystems: A, B = $m_2\text{-}^{31}\text{P}$ und N, M = $^{31}\text{PPh}_3$). Komplexe mit PCl-funktionalisierten Phosphinomethylbrücken wurden bislang in der Literatur nicht beschrieben. Über Ein- und Zweikern-Komplexe mit alkyl- und arylsubstituierten $\text{R}_2\text{P-CH}_2$ -Brücken (R = Ph, Me) berichteten Lindner *et al.*^[74] und Stelzer *et al.*^[75].

Die Bildung von **6a**, die sich mit dem intermediären Auftreten von **N** und dessen Dimerisierung plausibel machen läßt (Gl. 20a, b), ist überraschend. Sie erfordert die selektive Aktivierung der C-Cl-Bindung durch $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, während die oxidative

Addition der reaktiven P-Cl-Bindung in **1b** wohl durch die Abschirmung des zentralen P-Atoms durch die sperrige *tert.*-Bu-Gruppe blockiert wird. Über die oxidative Addition der C-Cl-Bindung von CH₂Cl₂ an elektronenreiche Palladium(0)-Komplexe, wie z. B. Pd[P(*tert.*-Bu)₃]₄ und Pd(PCy₃)₂dba (dba = Dibenzylidenacetone), unter milden Bedingungen berichteten Leoni^[76] und Osborn *et al.*^[77].



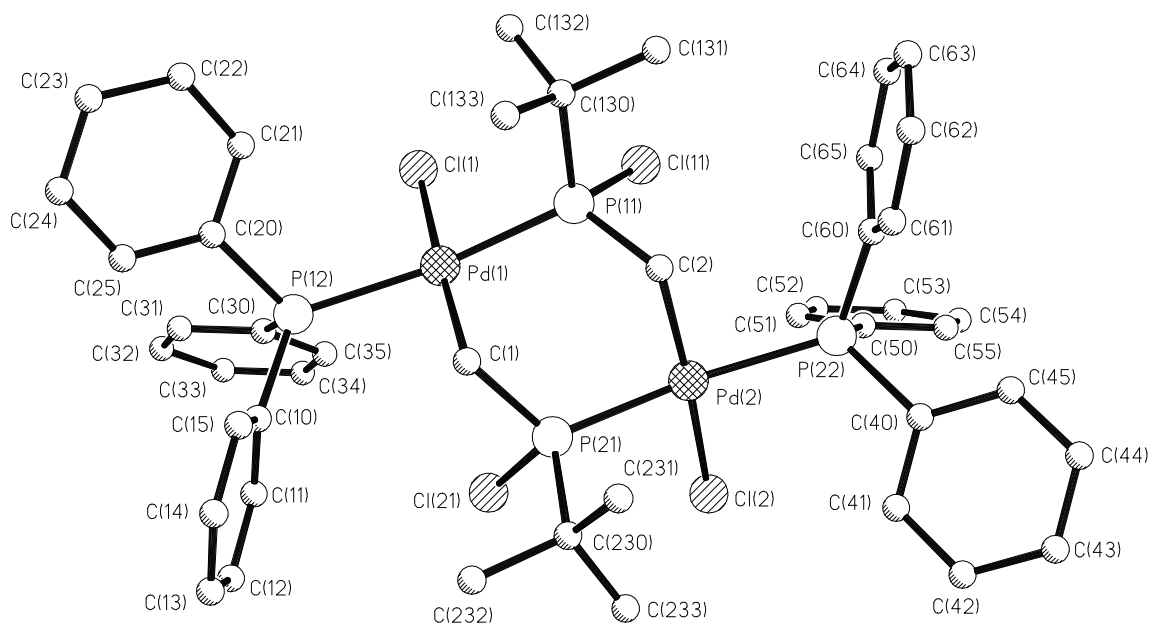
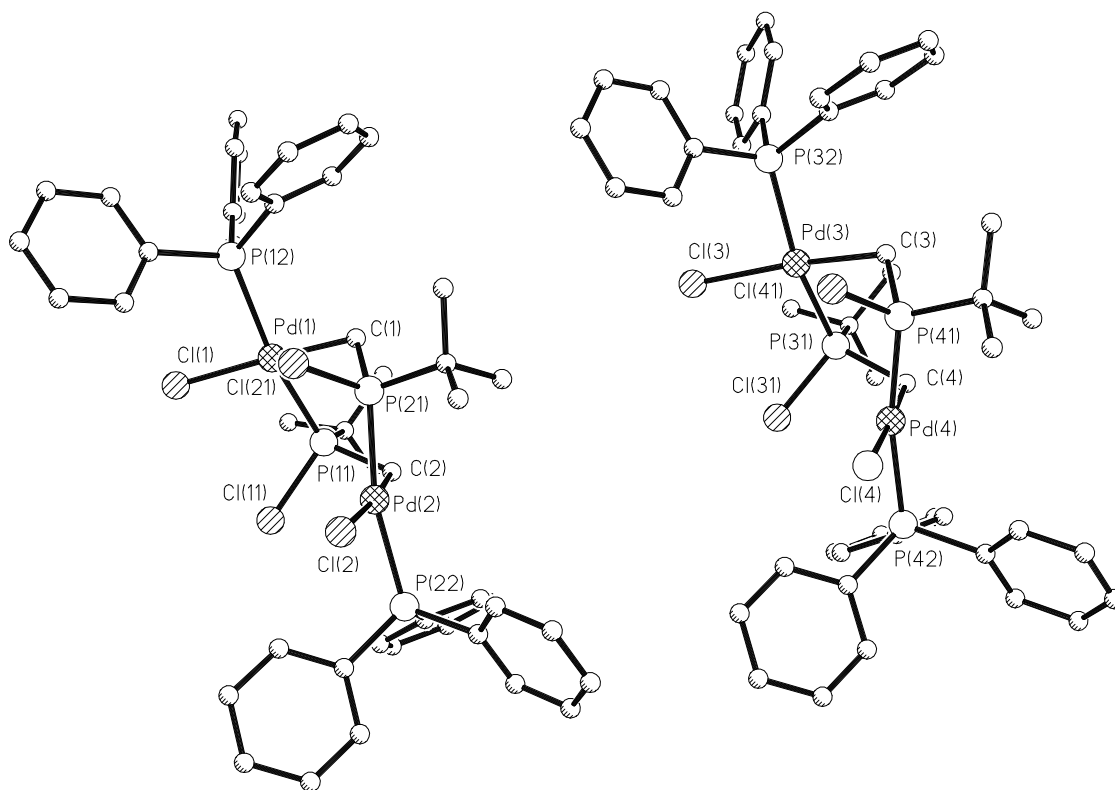
Als alternative Bildungsweise für **6a** ist die oxidative Addition der P–Cl-Bindung von **1b** an Palladium(0) mit anschließender Umlagerung des gebildeten terminalen Phosphido-Komplexes **K** zum Metallo-Chloro-P-Ylid **O** und dessen Dimerisierung (Gl. 21a, b, c) unter 1,2-(C→P)-chlorotroper Umlagerung des ylidischen Liganden zu diskutieren. 1,2-(C→P)-chlorotrope Umlagerungen substituierter Chlormethylchlorphosphane $R(R'_2N)P-CH_2Cl$ in P-Chloro-P-Ylide $R(R'_2N)(Cl)P=CH_2$ sind wohl bekannt und wurden von Kolodiazhnyi *et al.*^[78] eingehend untersucht.

Das Diethylamino-chlormethylchlorphosphan **2a** reagiert mit $Pd(PPh_3)_4$ in analoger Weise wie **1b**. Dem dabei gebildeten Produkt **6b** kommt eine zu **6a** analoge Struktur zu, wie die enge Übereinstimmung des AA'XX'-Linienmusters im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ($\delta P_{AA'} = 132.3$ ppm, $\delta P_{XX'} = 27.1$ ppm, $N = |J(AX) + J(AX')| = 568.2$ Hz, $J(AA') = 116$ Hz) mit dem von **6a** anzeigt. Bei dieser Umsetzung kommt es jedoch in geringem Umfang zur Bildung von Nebenprodukten, die eine vollständige Analyse des $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrums vereitelten.

4.2 Röntgenstrukturanalyse von **6a**

Zur Absicherung der ungewohnten und neuartigen Struktur von **6a** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

Durch Übersichten einer Lösung von **6a** in Chloroform mit *n*-Heptan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $6a \cdot 2.5CHCl_3 \cdot 2H_2O$ erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse, deren Ergebnisse in Abb. 20 und 21 sowie Tab. 6 und 7 zusammengefaßt sind, bestätigte den aus den NMR-spektroskopischen Daten abgeleiteten Strukturvorschlag. Danach kommt dem Reaktionsprodukt der Umsetzung von **1b** mit Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) die Struktur des Zweikernkomplexes **6a** zu, in dem die Phosphinomethyl-Brücken $m_2-Cl(tert.-Bu)P-CH_2$ zusammen mit den beiden Palladium-Atomen mit verzerrt qua-

Abb. 20: Molekülstruktur von **6a**Abb. 21: Ansicht der zwei unabhängigen Moleküle von **6a** in der Elementarzelle

dratisch planarer Koordination ein sechs-gliedriges Ringsystem mit verdrehter Wannenkongformation („Twist-Form“, Abb. 21) bilden.

In der Elementarzelle befinden sich jeweils zwei unabhängige Moleküle von **6a**, in denen die Substituenten an den P-Atomen der m_2 -Cl(tert.-Bu)P-CH₂-Brücken *cis*-ständig sind (Abb. 21). Die Pd-Cl- und Pd-P-Bindungslängen in **6a** sind im Vergleich zu den entsprechenden Werten in *trans*-Cl₂Pd[Cl(tert.-Bu)P-CH₂Cl]₂^[79] (Pd(1)-Cl(1) 2.2898(10) Å und Pd(1)-P(1) 2.3172(10) Å) signifikant aufgeweitet. Die Phenylringe der Triphenylphosphan-Liganden in **6a** wurden als starre Gruppierungen mit Bindungslängen von 1.395(1) Å und Bindungswinkeln von 120° verfeinert.

Tab. 6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **6a**

Pd(1)-C(1)	2.051(12)	Pd(3)-C(3)	2.052(12)
Pd(1)-P(11)	2.284(4)	Pd(3)-P(31)	2.282(4)
Pd(1)-P(12)	2.356(4)	Pd(3)-P(32)	2.373(4)
Pd(1)-Cl(1)	2.383(4)	Pd(3)-Cl(3)	2.396(4)
Pd(2)-C(2)	2.075(11)	Pd(4)-C(4)	2.087(13)
Pd(2)-P(21)	2.287(4)	Pd(4)-P(41)	2.289(4)
Pd(2)-P(22)	2.359(4)	Pd(4)-P(42)	2.354(4)
Pd(2)-Cl(2)	2.379(4)	Pd(4)-Cl(4)	2.377(4)
P(11)-Cl(11)	2.049(5)	P(31)-Cl(31)	2.041(5)
P(21)-Cl(21)	2.040(5)	P(41)-Cl(41)	2.060(6)
P(11)-C(2)	1.780(13)	P(31)-C(4)	1.792(13)
P(11)-C(130)	1.861(11)	P(31)-C(330)	1.88(2)
P(12)-C(10)	1.823(8)	P(32)-C(70)	1.834(9)
P(12)-C(20)	1.819(9)	P(32)-C(80)	1.826(8)
P(12)-C(30)	1.811(9)	P(32)-C(90)	1.798(8)
P(21)-C(1)	1.805(13)	P(41)-C(3)	1.813(14)

Tab. 6: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] in **6a** (Fortsetzung)

P(21)–C(230)	1.841(14)	P(41)–C(430)	1.86(2)
P(22)–C(40)	1.844(9)	P(42)–C(100)	1.841(9)
P(22)–C(50)	1.804(9)	P(42)–C(110)	1.828(8)
P(22)–C(60)	1.809(11)	P(42)–C(120)	1.822(8)

Tab. 7: Ausgewählte Bindungswinkel [$^{\circ}$] in **6a**

P(11)–Pd(1)–C(1)	85.2(4)	P(31)–Pd(3)–C(1)	85.2(4)
P(12)–Pd(1)–C(1)	91.5(4)	P(32)–Pd(3)–C(3)	91.4(4)
P(11)–Pd(1)–P(12)	167.2(2)	P(31)–Pd(3)–P(32)	163.50(14)
Cl(1)–Pd(1)–C(1)	176.4(4)	Cl(3)–Pd(3)–C(3)	172.2(4)
Cl(1)–Pd(1)–P(11)	94.07(14)	Cl(3)–Pd(3)–P(31)	93.81(13)
Cl(1)–Pd(1)–P(12)	89.98(13)	Cl(3)–Pd(3)–P(32)	91.11(13)
P(21)–Pd(2)–C(2)	86.1(4)	P(41)–Pd(4)–C(4)	86.6(4)
P(22)–Pd(2)–C(2)	91.9(4)	P(42)–Pd(4)–C(4)	91.0(4)
P(21)–Pd(2)–P(22)	167.52(14)	P(41)–Pd(4)–P(42)	169.08(14)
Cl(2)–Pd(2)–C(2)	173.9(4)	Cl(4)–Pd(4)–C(4)	177.7(4)
Cl(2)–Pd(2)–P(21)	92.72(14)	Cl(4)–Pd(4)–P(41)	93.2(2)
Cl(2)–Pd(2)–P(22)	90.5(2)	Cl(4)–Pd(4)–P(42)	89.6(2)
Pd(1)–P(12)–C(10)	118.0(4)	Pd(3)–P(32)–C(70)	108.9(4)
Pd(1)–P(12)–C(20)	110.9(4)	Pd(3)–P(32)–C(80)	116.1(4)
Pd(1)–P(12)–C(30)	115.6(4)	Pd(3)–P(32)–C(90)	117.2(4)
Pd(2)–P(22)–C(40)	113.0(4)	Pd(4)–P(42)–C(100)	119.4(3)
Pd(2)–P(22)–C(50)	115.2(4)	Pd(4)–P(42)–C(110)	114.5(4)
Pd(2)–P(22)–C(60)	115.9(4)	Pd(4)–P(42)–C(120)	109.1(4)
Pd(1)–P(11)–Cl(11)	113.8(2)	Pd(3)–P(31)–Cl(31)	114.0(2)
Pd(1)–P(11)–C(2)	120.3(5)	Pd(3)–P(31)–C(4)	120.3(5)
Pd(1)–P(11)–C(130)	111.9(5)	Pd(3)–P(31)–C(330)	111.2(5)
Pd(1)–C(1)–P(21)	110.6(6)	Pd(3)–C(3)–P(41)	109.2(6)

Tab. 7: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **6a** (Fortsetzung)

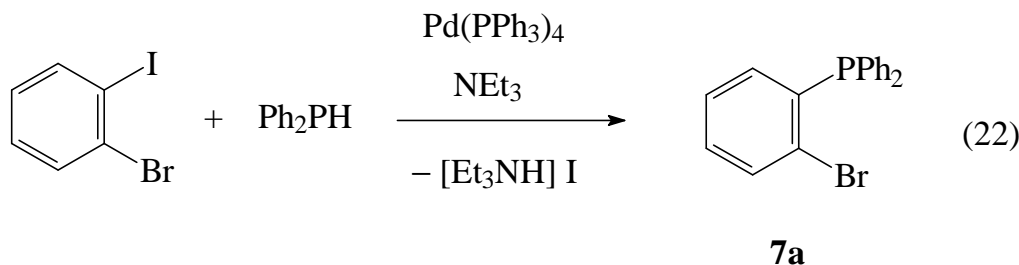
Pd(2)–P(21)–Cl(21)	113.7(2)	Pd(4)–P(41)–Cl(41)	114.8(2)
Pd(2)–P(21)–C(1)	119.1(4)	Pd(4)–P(41)–C(3)	118.4(5)
Pd(2)–P(21)–C(230)	110.0(5)	Pd(4)–P(41)–C(430)	111.7(6)
Pd(2)–C(2)–P(11)	111.2(2)	Pd(4)–C(4)–P(31)	107.6(6)
C(10)–P(12)–C(20)	101.9(5)	C(70)–P(32)–C(80)	103.3(5)
C(10)–P(12)–C(30)	102.8(5)	C(70)–P(32)–C(90)	104.8(5)
C(20)–P(12)–C(30)	106.1(5)	C(80)–P(32)–C(90)	105.1(5)
C(40)–P(22)–C(50)	103.4(5)	C(100)–P(42)–C(110)	102.6(5)
C(40)–P(22)–C(60)	103.2(6)	C(100)–P(42)–C(120)	104.4(5)
C(50)–P(22)–C(60)	104.6(6)	C(110)–P(42)–C(120)	105.5(5)
Cl(11)–P(11)–C(2)	100.1(5)	Cl(31)–P(31)–C(4)	100.4(5)
Cl(11)–P(11)–C(130)	102.9(5)	Cl(31)–P(31)–C(330)	103.7(5)
C(2)–P(11)–C(130)	105.8(6)	C(4)–P(31)–C(330)	105.4(6)
Cl(21)–P(21)–C(1)	102.1(5)	Cl(41)–P(41)–C(3)	100.9(5)
Cl(21)–P(21)–C(230)	103.3(5)	Cl(41)–P(41)–C(430)	102.9(7)
C(1)–P(21)–C(230)	107.4(6)	C(3)–P(41)–C(430)	106.4(7)

5. Wasserlösliche Benzo-1,3-diphospholium-chloride

Funktionalisierte Chlormethylchlorphosphane $\text{Cl(R)P-CH}_2\text{Cl}$ waren nicht nur als Komplexliganden und Synthone zum Aufbau von Mehrkernkomplexen und Clustern von Interesse. Sie sollten sich auch für die Synthese von mehrzähligen Liganden und neuartigen heterocyclischen Phosphanliganden einsetzen lassen.

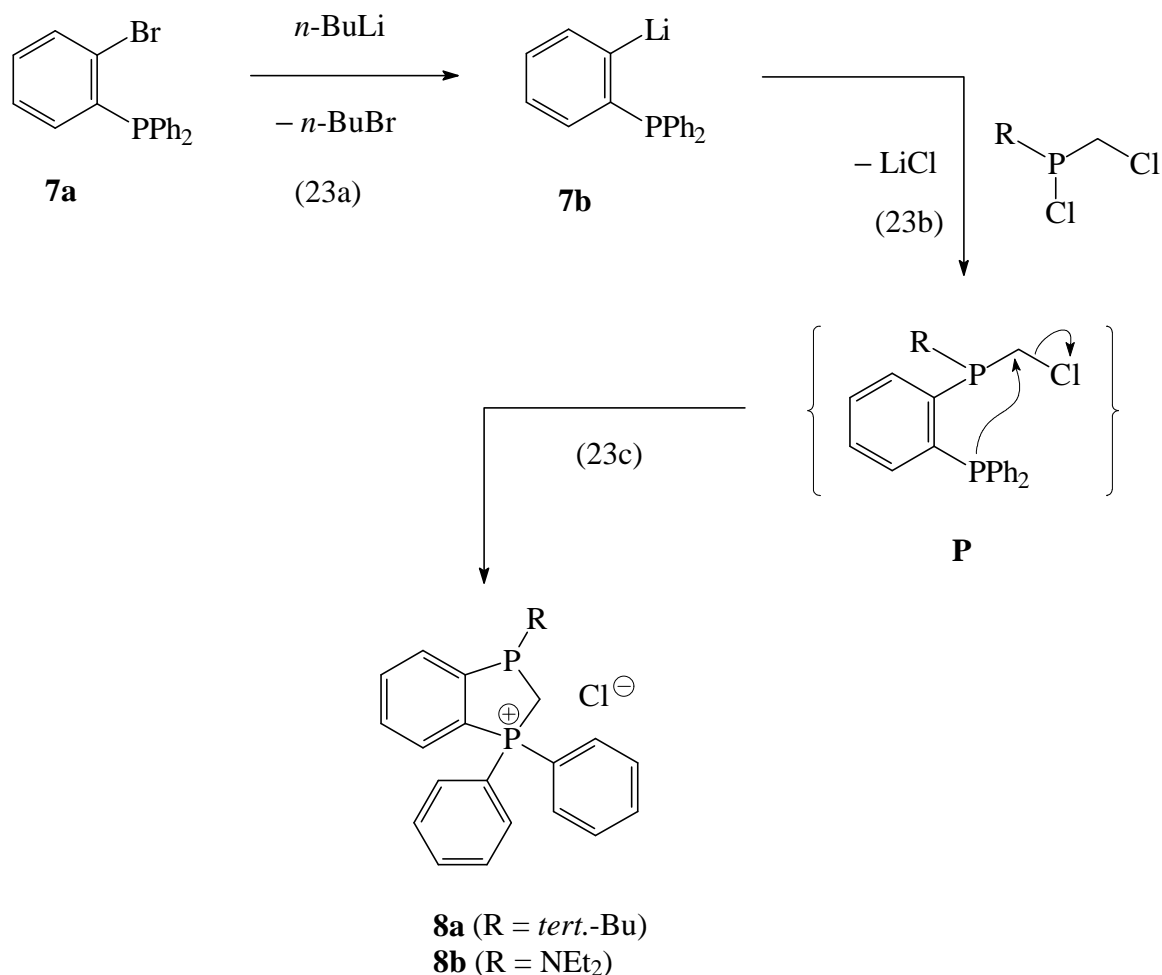
5.1 Synthese und Charakterisierung von 8a

Zur Darstellung von Derivaten der Chlormethylchlorphosphane $\text{Cl(R)P-CH}_2\text{Cl}$ mit donorfunktionalisierten Seitenketten, z. B. **P**, bot sich die Umsetzung der Lithiumverbindung **7b**^[80] mit Chlormethylchlorphosphanen $\text{Cl(R)P-CH}_2\text{Cl}$ an. Das für die Synthese von **7b** erforderliche *o*-Bromphenyl-diphenylphosphan **7a** ist durch Palladium-katalysierte P-C-Kupplung von Diphenylphosphan mit *o*-Bromiodbenzol in Toluol bei 80 °C unter Zusatz einer Base („Hetero-Heck-Reaktion“) auf einfache Weise und in hohen Ausbeuten zugänglich (Gl. 22)^[27].



Die Synthese von *o*-Diphenylphosphino-phenyllithium **7b** erfolgte durch Lithium-Brom-Austausch an **7a** mit *n*-Butyllithium in Diethylether bei 20 °C (Gl. 23a). Die anschließende Umsetzung von **7b** mit dem Chlormethylchlorphosphan Cl(R)P-

CH_2Cl **1b** ($\text{R} = \text{tert.}-\text{Bu}$) in Diethylether bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ führte nicht zum Phosphan **P**, sondern zu einer neuen Klasse kationischer, heterocyclischer, wasserlöslicher Phosphate **8** mit Benzo-1,3-diphosphol als Grundkörper (Gl. 23b, c).



Die Bildung von **8a** aus **P**, das offensichtlich durch Umsetzung von **7b** mit dem Chlormethylchlorphosphan **1b** als reaktive Zwischenstufe entsteht, läßt sich über die intramolekulare Quaternisierung der Diphenylphosphino-Gruppierung durch die Chlormethyl-Gruppierung erklären.

Erwartungsgemäß zeigt **8a** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum infolge der PP-Kopplung zwei Dubletts bei $\delta\text{P} = 28.4$ und 47.0 ppm ($^2J(\text{PP}) = 21.8$ Hz). Die chemische Verschiebung δP des Signals bei 28.4 ppm läßt sich mit dem δP -Wert von Triarylalkylphosphonium-Salzen^[81, 82] gut vergleichen und wird daher dem positiv gela-

denen P-Atom in **8a** zugeordnet, während das Tieffeldsignal bei 47.0 ppm dem dreiwertigen Phosphor entspricht.

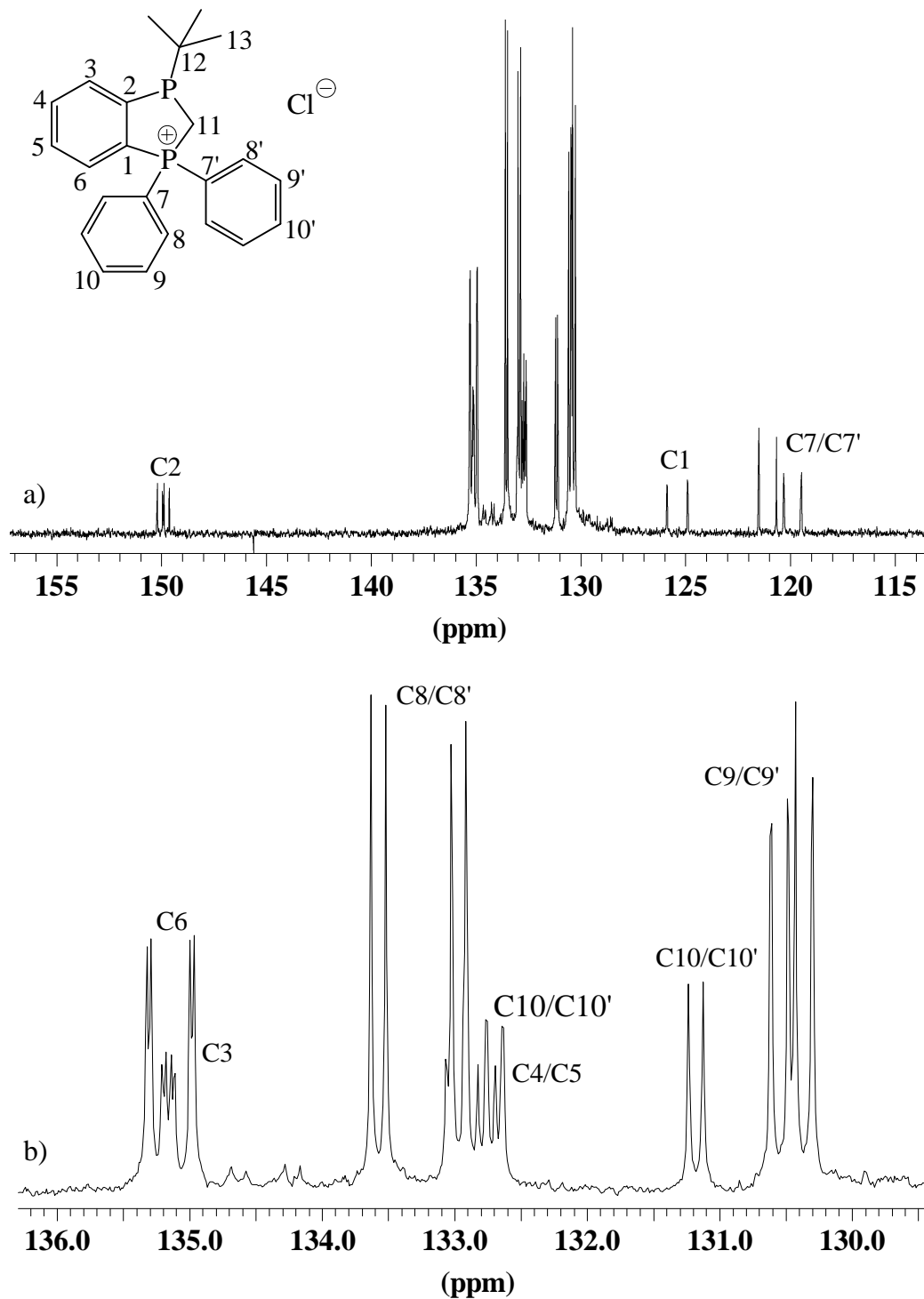


Abb. 22: 100.6 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **8a**, (a) aromatischer Teil, (b) aromatischer Teil ohne *ipso*-C-Atome expandiert

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **8a** zeigt im δC -Bereich der aromatischen C-Atome erwartungsgemäß 14 Signale (Abb. 22a, b). Die Resonanzen der C-Atome C1, C2, C3, C6, C7 und C7' weisen jeweils Dublett von Dublett-Feinstruktur auf ($^mJ(\text{P}^{\text{III}}\text{C})$, $^nJ(\text{P}^{\text{V}}\text{C})$; $m, n = 1 - 3$) und repräsentieren den X-Teil eines AMX-Spinsystems ($A, M = ^{31}\text{P}$; $X = ^{13}\text{C}$). Für die übrigen C-Atome werden Dubletts beobachtet. Aufgrund des asymmetrisch substituierten P^{III} -Atoms sind die C-Atome der beiden Phenyl-Ringe (C7/C7' - C10/C10') in **8a** diastereotop und zeigen deshalb im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils vier Signale. Die Kopplungskonstanten $^1J(\text{PC})$ der *ipso*-C-Atome C1, C7 und C7' (98.7, 85.5 bzw. 82.4 Hz) liegen in dem für $^1J(\text{PC})$ von Arylphosphoniumsalzen typischen Bereich^[82]. Das C-Atom der Methylene-Gruppe des 1,3-Diphospholium-Ringes repräsentiert ebenfalls den X-Teil eines AMX-Spinsystems und zeigt daher im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Dublett von Dublett bei $\delta\text{C} = 16.7$ ppm ($^1J(\text{PC}) = 37.6$ bzw. 41.7 Hz). Für das *ipso*-C-Atom der *tert.*-Butyl-Gruppierung beobachtet man im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Dublett bei $\delta\text{C} = 32.4$ ppm ($^1J(\text{PC}) = 21.4$ Hz), während die Methyl-Gruppen ein Dublett bei $\delta\text{C} = 27.2$ ppm ($^2J(\text{PC}) = 14.2$ Hz) zeigen.

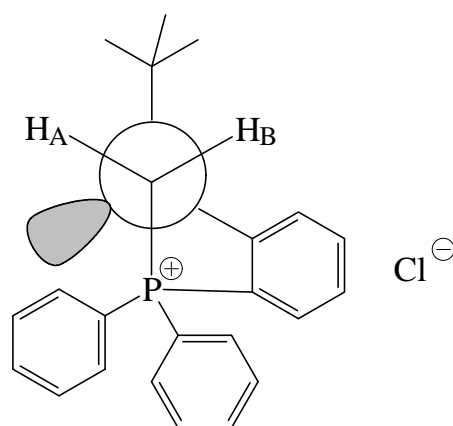


Abb. 23: Newman-Projektion längs der $\text{P}^{\text{III}}\text{C}$ -Achse in **8a**

Im ^1H -NMR-Spektrum von **8a** erhält man für die H-Atome der CH_2 -Gruppierung ein Achtlinienmuster bei $\delta\text{H} = 3.90$ ppm und ein Multiplett bei $\delta\text{H} = 3.54$ ppm. Sie sind inäquivalent (Abb. 23) und repräsentieren den AB-Teil eines ABMX-Spinsystems ($A, B = ^1\text{H}$; $M, X = ^{31}\text{P}$). Die geminale Kopplungskonstante $^2J(\text{AB}) = ^2J(\text{HH}) =$

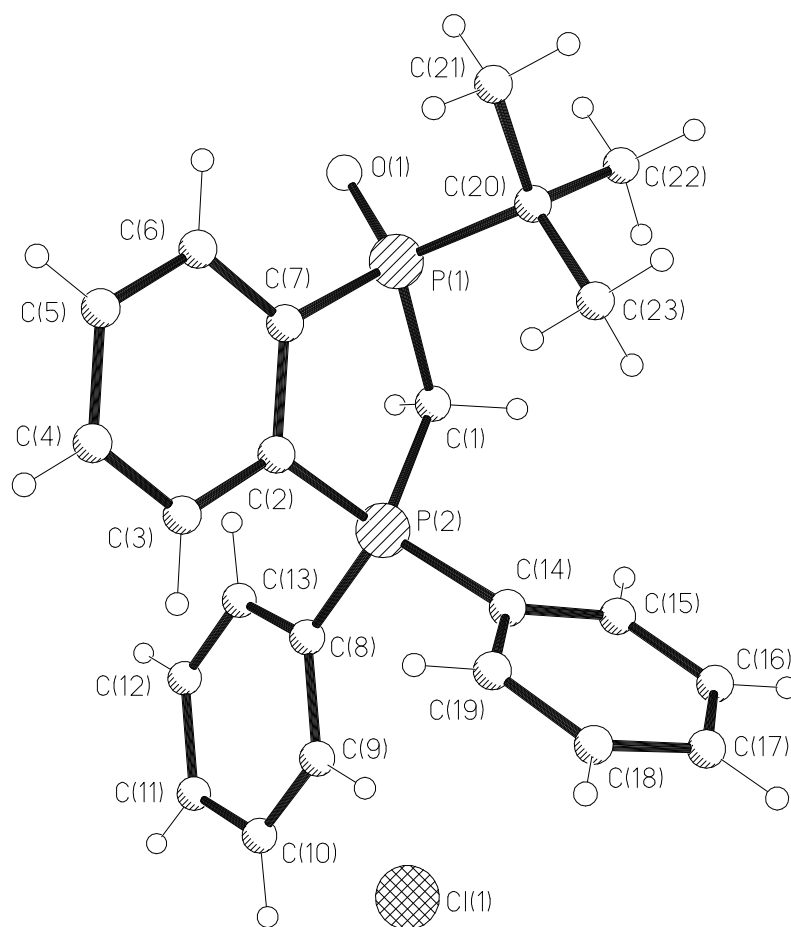
11.2 Hz stimmt gut mit den in Chlormethylchlorphosphanen $\text{Cl(R)P-CH}_2\text{Cl}$ gefundenen Werten überein. Für die Me-Gruppen der *tert.*-Bu-Gruppe in **8a** beobachtet man ein Dublett bei $\delta\text{H} = 1.06$ ppm (${}^3J(\text{PH}) = 13.2$ Hz).

Das Diethylamino-chlormethylchlorphosphan **2a** reagiert mit **7b** in analoger Weise wie **1b**. Dabei kommt es jedoch zur Bildung von Nebenprodukten, die vom Hauptprodukt **8b** nicht abgetrennt werden konnten. Das ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **8b** zeigt zwei Dubletts bei $\delta\text{P} = 34.7$ und 69.7 ppm (${}^2J(\text{PP}) = 10.9$ Hz), so daß dem Produkt **8b** eine zu **8a** analoge Struktur zugeordnet werden kann.

5.2 Röntgenstrukturanalyse von **8c**

Durch Überschichten einer Lösung von **8a** in Chloroform mit *n*-Heptan bildeten sich an der Phasengrenzfläche für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung **8c** · CHCl_3 · H_2O . Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in Tab. 8 und 9 sowie Abb. 24 zusammengefaßt. Es handelt sich hierbei um das Oxid **8c** des oxidationsempfindlichen Benzo-1,3-diphospholiumchlorids **8a**.

Das P-Atom P(1) in **8c** ist verzerrt tetraedrisch von C(1), C(7), C(20) und O(1) umgeben. Das Phosphoniumkation in **8c** nimmt ebenfalls die übliche Geometrie mit verzerrt tetraedrischer Umgebung des zentralen P-Atoms P(2) ein. Die P(2)-C-Bindungslängen (1.789 - 1.798 Å) sowie C-P(2)-C-Bindungswinkel (107.9 - 113.4°) sind, mit Ausnahme des C(1)-P(2)-C(2)-Bindungswinkels (99.5°), mit den entsprechenden Werten in literaturbekannten Triphenylalkylphosphonium-Salzen^[83] (z. B. $[\text{EtPh}_3\text{P}]\text{I}_3$: P-C = 1.794 - 1.810 Å, C-P-C = 108.7 - 110.1°) gut vergleichbar. Die Phenylgruppen sind erwartungsgemäß im gleichen chiralen Sinn gegeneinander verdreht. Die C(1)-P(1)-C(7)- und C(1)-P(2)-C(2)-Bindungswinkel des 1,3-Di-

Abb. 24: Molekülstruktur von **8c**Tab. 8: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] in **8c**

P(1)–O(1)	1.479(3)	C(2)–C(7)	1.401(5)
P(1)–C(1)	1.843(4)	C(6)–C(7)	1.389(6)
P(1)–C(7)	1.805(4)	C(8)–C(9)	1.384(6)
P(1)–C(20)	1.820(5)	C(8)–C(13)	1.367(7)
P(2)–C(1)	1.798(4)	C(14)–C(15)	1.390(6)
P(2)–C(2)	1.789(4)	C(14)–C(19)	1.387(6)
P(2)–C(8)	1.792(4)	C(20)–C(21)	1.554(7)
P(2)–C(14)	1.791(4)	C(20)–C(22)	1.526(7)
C(2)–C(3)	1.386(5)	C(20)–C(23)	1.526(6)

Tab. 9: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **8c**

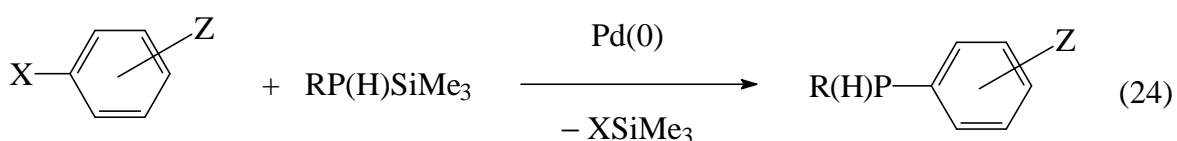
O(1)–P(1)–C(1)	113.7(2)	P(1)–C(7)–C(6)	123.9(3)
O(1)–P(1)–C(7)	113.1(2)	P(1)–C(20)–C(21)	106.9(3)
O(1)–P(1)–C(20)	112.9(2)	P(1)–C(20)–C(22)	108.0(3)
C(1)–P(1)–C(7)	96.9(2)	P(1)–C(20)–C(23)	113.3(3)
C(1)–P(1)–C(20)	109.0(2)	P(2)–C(2)–C(3)	124.9(3)
C(7)–P(1)–C(20)	110.0(2)	P(2)–C(2)–C(7)	114.5(3)
C(1)–P(2)–C(2)	99.5(2)	P(2)–C(8)–C(9)	120.1(4)
C(1)–P(2)–C(8)	113.4(2)	P(2)–C(8)–C(13)	120.7(4)
C(1)–P(2)–C(14)	112.0(2)	P(2)–C(14)–C(15)	119.1(3)
C(2)–P(2)–C(8)	110.6(2)	P(2)–C(14)–C(19)	120.6(3)
C(2)–P(2)–C(14)	113.4(2)	C(2)–C(7)–C(6)	118.9(4)
C(8)–P(2)–C(14)	107.9(2)	C(7)–C(2)–C(3)	120.5(4)
P(1)–C(1)–P(2)	109.0(2)	C(13)–C(8)–C(9)	119.2(4)
P(1)–C(7)–C(2)	117.0(3)	C(19)–C(14)–C(15)	120.1(4)

phosphol-Fünfringes, der eine „Envelope“-Struktur aufweist, sind mit 96.9(2) bzw. 99.5(2)° deutlich kleiner. Die Bindungswinkel am ankondensierten Sechsring sind ebenfalls leicht verzerrt. Dies ist wohl auf die erhöhte Ringspannung des Fünfring-systems zurückzuführen.

6. Palladium-katalysierte Synthese von Phosphonatophosphanen

In den letzten Jahren hat die als Heck-Reaktion bezeichnete Palladium-katalysierte C–C-Verknüpfung zwischen Olefinen und Aryl- bzw. Vinylhalogeniden in der organischen Synthesechemie zunehmend an Bedeutung gewonnen^[84]. Vor einiger Zeit konnten Buchwald *et al.*^[85] zeigen, daß tertiäre Arylamine durch Palladium(0)-katalysierte C–N-Verknüpfung zwischen sekundären Aminen und verschiedenen Bromaromaten unter Zusatz von Natrium-*tert.*-butylat als Base in hoher Ausbeute zugänglich sind.

Über Palladium-katalysierte P–C-Verknüpfungsreaktionen zur Synthese von Phosphanliganden wurde in der Literatur bislang wenig berichtet. So konnten Silyl-Derivate von primären Phosphanen mit Iod- oder Bromaromaten zu den entsprechenden sekundären Phosphanen umgesetzt werden (Gl. 24). Diese Reaktionen werden als „Stille-Kupplung“^[86] bezeichnet.



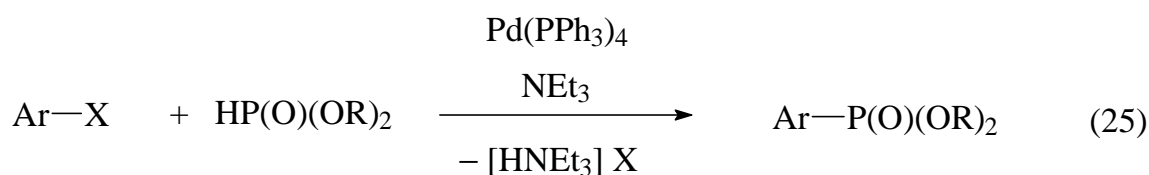
Z = H, Me, Cl, Br, OMe, CO₂Me, CN X = Br, I

R = *iso*-Pr, *tert.*-Bu, CEt₃

Stelzer *et al.*^[87] konnten zeigen, daß die Palladium-katalysierte P^{III}–C-Verknüpfung zwischen primären und sekundären Phosphanen mit funktionalisierten Iodaromaten zur Synthese von wasserlöslichen Phosphanen mit hydrophilen Gruppen hervorragend geeignet ist. Diese als „Hetero-Heck-Reaktion“ bezeichnete Umsetzung ge-

stattet auch die Synthese von Derivaten des Triphenylphosphans mit bromierten Phenylringen.

Ebenfalls bekannt war die Palladium(0)-katalysierte P^V-C-Verknüpfung zwischen Iod- bzw. Bromaromaten und Dialkylphosphiten unter Zusatz von Triethylamin als Base (Gl. 25)^[88].



X = Br, I

R = Et, *iso*-Pr, *n*-Bu

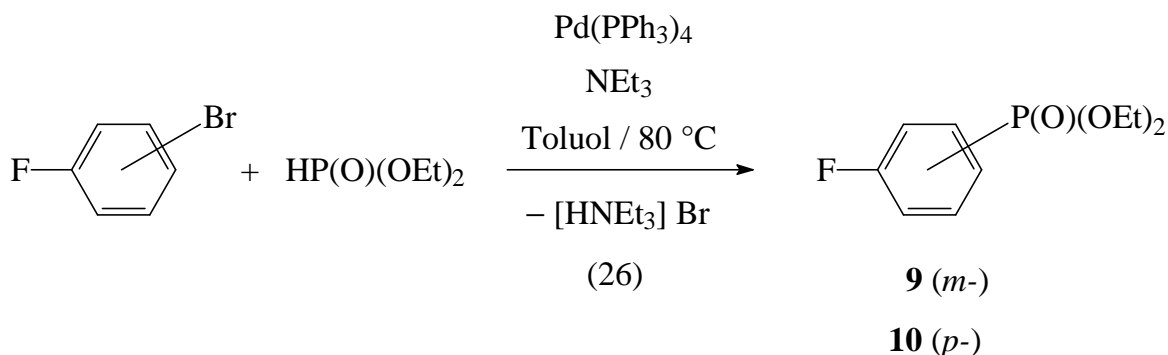
Zur Darstellung von mono-, bis- und trisphosphonierten Phosphanen, die als Katalysatorliganden für die Zweiphasenkatalyse von aktuellem Interesse sind, sollte erstmalig die Palladium-katalysierte P^{III}- und P^V-C-Kupplung zum Einsatz kommen („konsekutive P-C-Kupplung“).

6.1 Synthese von Derivaten der Benzolphosphonsäure

6.1.1 Synthese der Fluorbenzolphosphonsäureester 9 und 10

Fluorbenzolphosphonsäureester waren als Ausgangsverbindungen zur Synthese von monophosphonierten Phosphanen durch nucleophile Phosphinierung des Fluors mit Kaliumdiphenylphosphid von Interesse^[27, 29]. Die Palladium-katalysierte P-C-Verknüpfungsreaktion von *m*- bzw. *p*-Bromfluorbenzol mit Diethylphosphit in Toluol unter Zusatz von Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) als Katalysator und Triethylamin als Base bei 80 °C lieferten die Fluorbenzolphosphonsäureester **9** und **10** in hohen Ausbeuten und in einem Reaktionsschritt (Gl. 26). Diese Syntheseroute ist

den literaturbekannten Mehrstufensynthesen von **9**^[89] und **10**^[90] überlegen.



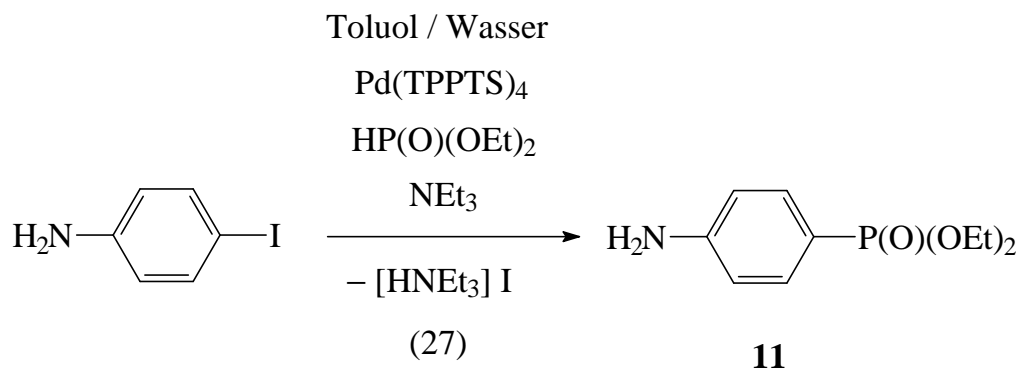
Die Fluorbenzolphosphonsäureester **9** und **10** zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils ein Dublett bei $\delta\text{P} = 17.4$ bzw. 18.9 ppm ($^4J(\text{PF}) = 8.6$ bzw. $^5J(\text{PF}) = 1.4$ Hz). Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird für **9** ein Achtlinien-Multipllett bei $\delta\text{F} = -112.3$ ppm beobachtet. Das F-Atom in **9** repräsentiert den X-Teil eines ABCDMX-Spinsystems (A, B, C, D = ^1H ; M = ^{31}P ; X = ^{19}F). Im Falle der *p*-Verbindung **10** beobachtet man im ^{19}F -NMR-Spektrum ein 18-Linienmuster bei $\delta\text{F} = -106.6$ ppm, wobei das F-Atom den X-Teil eines AA'BB'MX-Spinsystems repräsentiert (A, A', B, B' = ^1H ; M = ^{31}P ; X = ^{19}F).

Erwartungsgemäß werden für die *m*-Verbindung **9** im aromatischen Bereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums sechs und im Falle der *p*-Verbindung **10** vier Signale mit Dublett von Dublett-Feinstruktur ($^mJ(\text{PC})$, $^nJ(\text{FC})$; m, n = 1 - 4) beobachtet. Die aromatischen C-Atome repräsentieren in **9** und **10** jeweils den X-Teil eines AMX-Spinsystems (A = ^{31}P , M = ^{19}F , X = ^{13}C). Das Signal des fluorsubstituierten C-Atoms erscheint tieffeldverschoben bei $\delta\text{C} = 162.3$ bzw. 165.4 ppm. Die CF-Kopplungskonstanten $^1J(\text{FC}) = 249.2$ bzw. 253.8 Hz liegen im typischen Bereich für $^1J(\text{FC})$ in substituierten und unsubstituierten Fluoraromaten^[91]. Die Kopplung $^1J(\text{PC})$ des zweiten *ipso*-C-Atoms zum P-Atom der P(O)(OEt)₂-Gruppe beträgt in **9** 188.2 und in **10** 192.8 Hz. Für die Ethyl-Gruppen werden erwartungsgemäß jeweils zwei Dubletts beobachtet.

Für die CH₂-Gruppen der Et-Gruppe wird im ¹H-NMR-Spektrum ein linienreiches Multiplettsignal höherer Ordnung beobachtet. Die Protonen der CH₂-Gruppen in **9** und **10** sind diastereotop und repräsentieren deshalb im ¹H-NMR-Spektrum den AB-Teil eines ABM₃X-Spinsystems (A, B = CH₂, M = CH₃, X = ³¹P).

6.1.2 Synthese von *p*-Aminobenzolphosphonsäure-diethylester **11**

Der *p*-Aminobenzolphosphonsäure-diethylester **11** ist durch Palladium-katalysierte P–C-Kupplung zwischen *p*-Iodanilin und Diethylphosphit im Zweiphasensystem Toluol / Wasser unter Zusatz von Triethylamin als Base zugänglich (Gl. 27). Als Katalysator wurde der wasserlösliche Komplex Pd(TPPTS)₄ verwendet, der durch Ligandenaustauschreaktion zwischen Pd(PPh₃)₄ und TPPTS in Dichlormethan / Wasser erhalten werden konnte.



Der Phosphonsäureester **11** war bisher nur über Mehrstufensynthesen zugänglich^[92]. Durch dieses Verfahren wurde **11** erstmalig in einer Stufe unter Anwendung der Zweiphasenkatalyse dargestellt.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet man für **11** ein Singulett bei δP = 22.5 ppm. Erwartungsgemäß zeigt das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **11** im aromatischen δC-Bereich aufgrund der PC-Kopplung vier Dubletts. Die ¹J(PC)-Kopplungskonstante beträgt 197.4 Hz. Das Signal des aminosubstituierten C-Atoms erscheint tieffeldver-

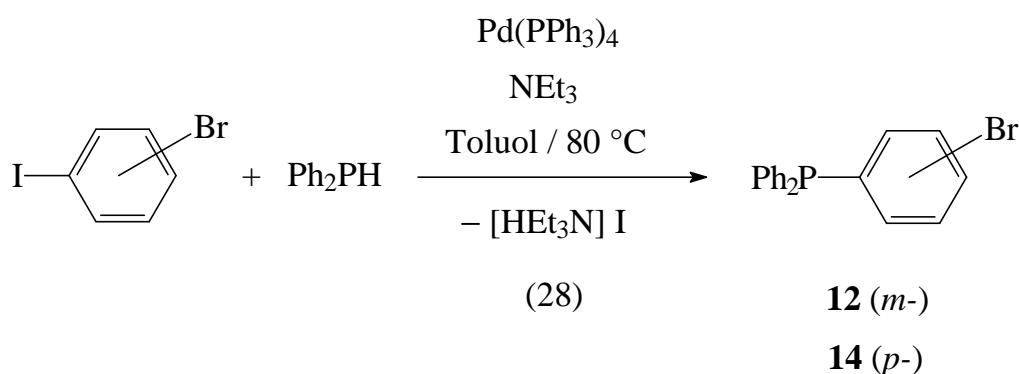
schoben bei $\delta_C = 150.8$ ppm ($^4J(\text{PC}) = 3.1$ Hz). Für die Et-Gruppen werden zwei Dubletts bei $\delta_C = 16.0$ bzw. 61.4 ppm ($^3J(\text{PC}) = 7.1$ und $^2J(\text{PC}) = 5.1$ Hz) beobachtet.

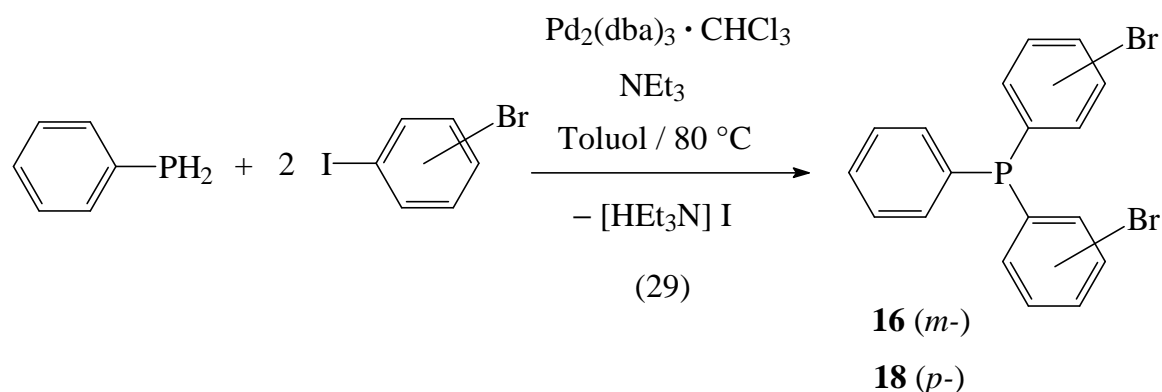
6.2 Synthese von mono- und bisphosphonierten Triphenylphosphanen

Die mono- und bisphosphonierten Derivate des Triphenylphosphans sollten durch konsekutive P–C-Kupplungsreaktionen unter Ausnutzung der unterschiedlichen Reaktivität der Kohlenstoff-Halogen-Bindungen in Bromiodbenzolen aufgebaut werden.

6.2.1 Darstellung der Bromphenylphosphane **12**, **14**, **16** und **18**

Für die Synthese der Bromphenyl-diphenylphosphane **12** und **14** bzw. Bis(bromphenyl)-phenylphosphane **16** und **18**, die als Ausgangsverbindungen für die Synthese der mono- und bisphosphonierten Triphenylphosphane verwendet wurden, bot sich die Palladium-katalysierte P–C-Verknüpfung an. Die Umsetzung von *m*- bzw. *p*-Bromiodbenzol mit Diphenylphosphan bzw. Phenylphosphan in Gegenwart von 0.5 mol% Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) oder Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0)-chloroform-Addukt als Katalysator und Triethylamin als Base liefert





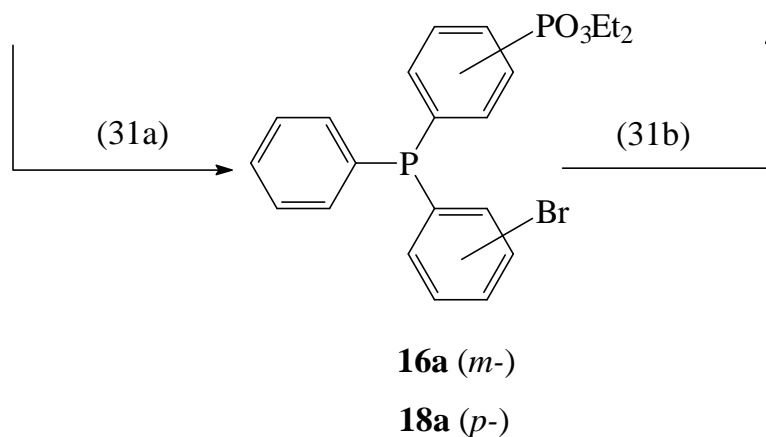
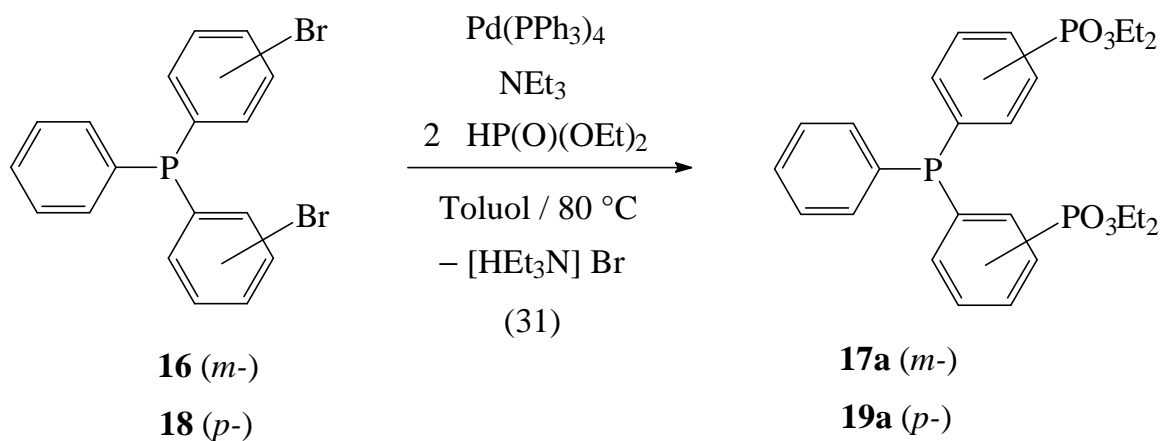
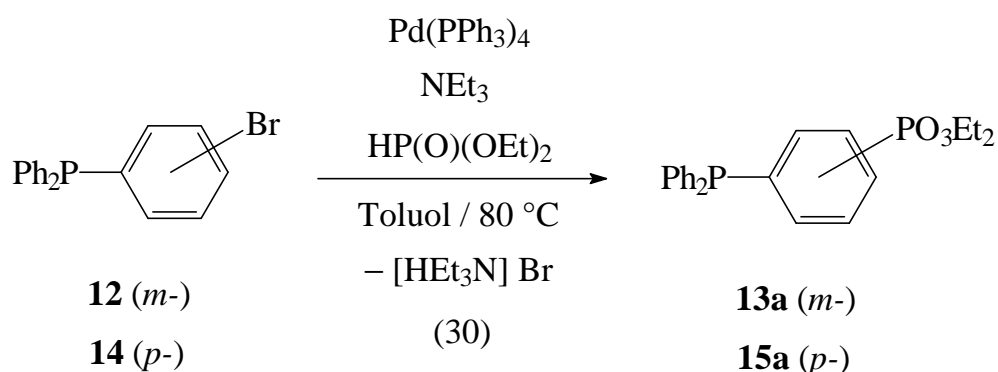
te *m*- bzw. *p*-Bromphenyl-diphenylphosphan **12**, **14**^[20, 93] und Bis(*m*- bzw. *p*-bromphenyl)-phenylphosphan **16**, **18**^[20, 94] in hohen Ausbeuten (Gl. 28, 29). Die Bromphenylphosphane sind auch durch Zweiphasenkatalyse im System Toluol / Wasser unter Verwendung des wasserlöslichen PdL₄-Komplexes mit TPPTS als Katalysatorligand zugänglich. Dies konnte am Beispiel der Synthese des zweifach bromierten Triphenylphosphans **18** gezeigt werden. Dieses Verfahren bietet insbesondere den Vorteil, das Palladium auf einfache Weise vom Produkt abzutrennen.

Die Phosphane **12**, **14**, **16** und **18** zeigen erwartungsgemäß im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum jeweils ein Singulett bei $\delta_P = -3.6, -5.2, -3.2$ und -6.0 ppm. In den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren beobachtet man im aromatischen δ_C -Bereich für die *m*-Verbindungen **12** und **16** jeweils zehn und für die *p*-Verbindungen **14** und **18** jeweils acht Resonanzen mit Singulett- und Dublett-Feinstruktur (PC-Kopplungen). Erwartungsgemäß erscheinen die Signale der Br-substituierten C-Atome ($\delta_C = 123.0, 123.3, 123.0$ und 123.6 ppm) aufgrund des Schweratomeffekts^[53, 95] hochfeldverschoben.

Die Massenspektren der Phosphane **12**, **14**, **16** und **18** weisen als Signale größter Masse die Molekülionenpeaks ($m/e = 342$ (⁸¹Br), 340 (⁷⁹Br) für **12**, **14** und $m/e = 418$ (⁷⁹Br), 420 (⁸¹Br, ⁷⁹Br), 422 (⁸¹Br) für **16**, **18**) auf.

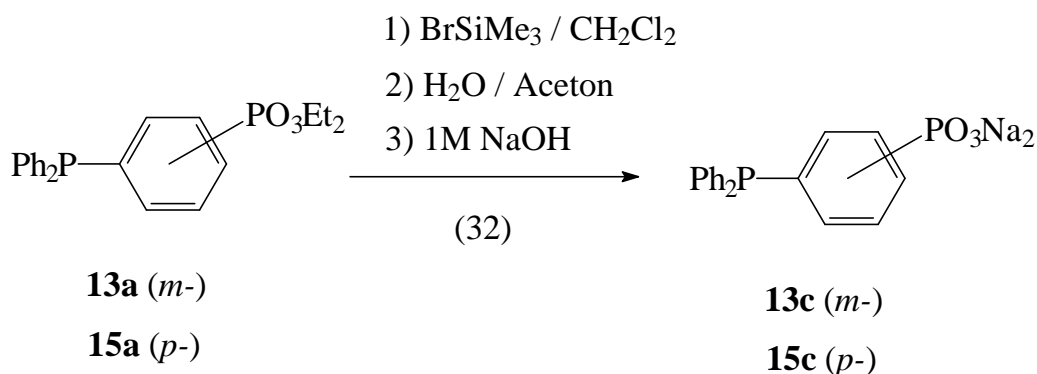
6.2.2 Umsetzung von 12, 14, 16 und 18 mit Diethylphosphit

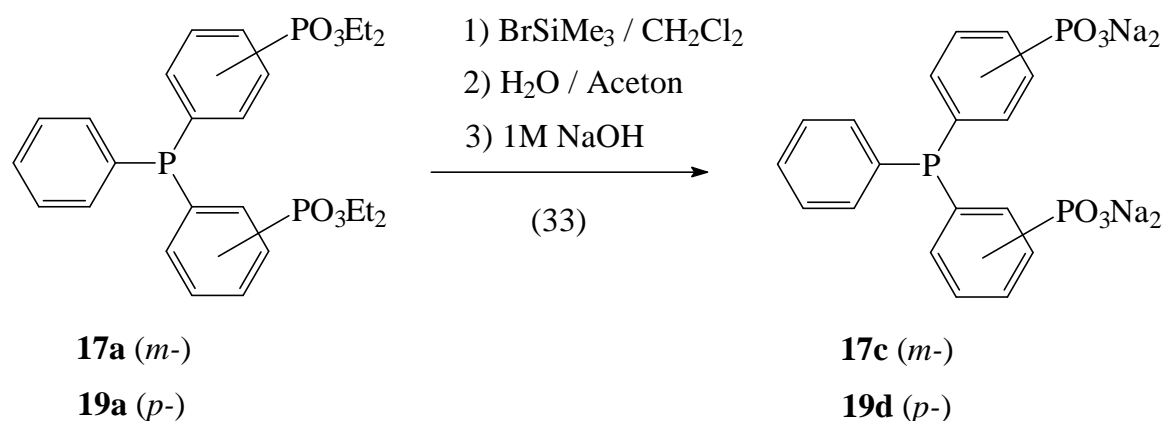
Der entscheidende Schritt zur Synthese von mono- und bisphosphonierten Phosphanen war die Einführung der Phosphonsäureester-Gruppierung in den Bromphenylphosphanen 12, 14, 16 und 18. Dies wurde durch die Palladium(0)-katalysierte P–C-Verknüpfung der Bromphenylphospane mit Diethylphosphit erreicht (Gl. 30, 31).



Die 36.2 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsablaufs der Umsetzungen der zweifach bromierten Phosphane **16** und **18** mit Diethylphosphit zeigt, daß die Bromphenyl-Reste stufenweise abreagieren. So beobachtet man bei der Reaktion von **18** mit Diethylphosphit nach 24 h Reaktionszeit im δP -Bereich für tertiäre Phosphane drei Signale bei -6.1 , -7.5 und -8.8 ppm, die dem Reaktionsprodukt **19a**, dem Zwischenprodukt **18a** sowie dem Edukt **18** zuzuordnen sind. Nach 100 h Reaktionszeit beobachtet man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur noch ein Signal bei -6.1 ppm in dem für tertiäre Phosphane typischen Bereich von δP . Nach Abziehen des Toluols wurde der Rückstand in Dichlormethan gelöst und zur Entfernung der bei der Reaktion entstandenen Ammoniumsalze zweimal mit Wasser extrahiert. Das bei der Reaktion als Katalysator eingesetzte Palladium wurde durch Extraktion der organischen Phase mit einer 1M wäßrigen Kaliumcyanid-Lösung entfernt. Dabei wurde das Palladium in Form von Cyanid-Komplexen in die wäßrige Phase überführt. Dies wird auch durch die Entfärbung der organischen Phase angezeigt. Durch Umsetzung des zweifach bromierten Triphenylphosphans **18** mit Di-*iso*-propylphosphit ist auch der Di-*iso*-propylester **19b** in hohen Ausbeuten zugänglich.

Zur Darstellung der Di- bzw. Tetranatriumsalze wurden die Phosphonsäurediethyl-ester **13a**, **15a**, **17a** und **19a** zunächst mit Bromtrimethylsilan^[96] in die entsprechenden Bis(trimethylsilyl)ester überführt. Die Hydrolyse der Silylester mit Wasser in Aceton führte zu den entsprechenden Phosphonsäuren **13b**, **15b**, **17b** und **19c**, die





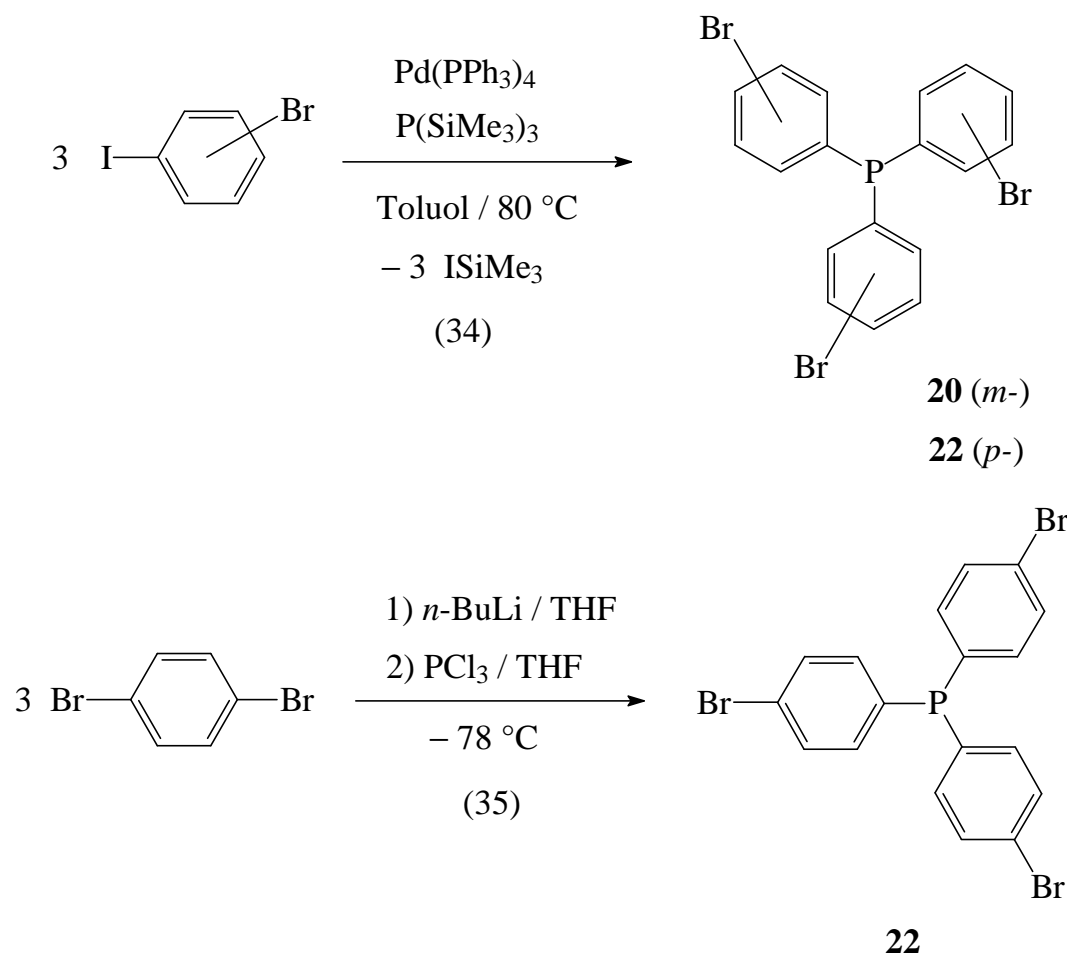
mit den entsprechenden Mengen einer 1M Natronlauge ($\text{pH} = 12$) in die Dinatriumsalze **13c** und **15c** bzw. Tetranatriumsalze **17c** und **19d** überführt wurden (Gl. 32, 33).

Erwartungsgemäß zeigen die zweifach phosphonierten Phosphane **17c** und **19d**, die zwei polare Gruppierungen enthalten, eine wesentlich höhere Wasserlöslichkeit (1000 - 1100 g/kg Wasser, 20 °C) als die Phosphane **13c** und **15c** mit einer Phosphonsäure-Gruppe (300 - 400 g/kg Wasser, 20 °C).

6.3 Synthese von trisphosphonierten Triphenylphosphanen

6.3.1 Darstellung der Tris(bromphenyl)-phosphane **20** und **22**

Die für die Synthese der zu TPPTS analogen dreifach phosphonierten Triphenylphosphane benötigten Phosphane **20** und **22** sind durch Palladium-katalysierte P–C-Verknüpfung zwischen Tris(trimethylsilyl)-phosphan und Bromiodbenzolen („Stille-Kupplung“) in Toluol bei 80 °C zugänglich (Gl. 34). Alternativ kann die *p*-Verbindung **22** aus *p*-Dibrombenzol durch Halogen-Metall-Austausch mit *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung des entstandenen Lithium-Salzes mit Phosphor(III)-chlorid in Tetrahydrofuran bei -78 °C gewonnen werden (Gl. 35)^[20].

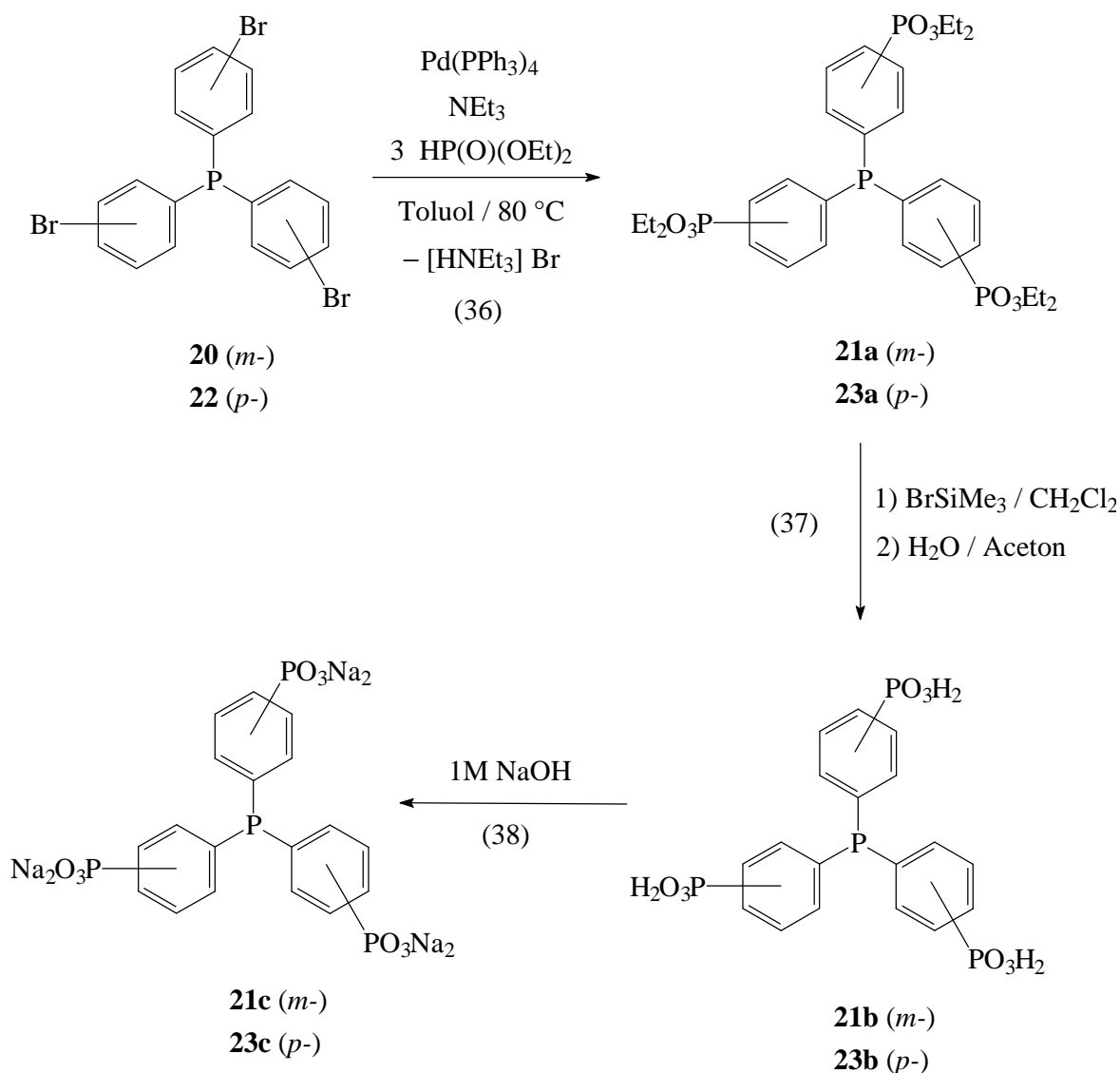


Die Phosphane **20** und **22** zeigen im δP -Bereich für tertiäre Phosphane erwartungsgemäß jeweils ein Singulett bei -2.6 und -7.0 ppm, während man im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im aromatischen δC -Bereich für **20** sechs und für **22** vier Resonanzen beobachtet. Für **20** beobachtet man aufgrund der PC-Kopplung fünf und für **22** drei Dubletts. Die Signale der bromsubstituierten C-Atome sind aufgrund des Schweratomeffekts leicht hochfeldverschoben (**20**: 123.3 ppm, **22**: 123.9 ppm).

Die Massenspektren von **20** und **22** zeigen als Signale größter Masse im Molekulationenpeakbereich aufgrund der ^{79}Br - und ^{81}Br -Isotope und der Abspaltung eines Protons jeweils acht Peaks ($m/e = 495, 496$ ($3 \cdot ^{79}\text{Br}$); $497, 498$ ($2 \cdot ^{79}\text{Br}, ^{81}\text{Br}$); $499, 500$ ($^{79}\text{Br}, 2 \cdot ^{81}\text{Br}$); $501, 502$ ($3 \cdot ^{81}\text{Br}$)).

6.3.2 Umsetzung von **20** und **22** mit Diethylphosphit

Die Synthese der Derivate des Triphenylphosphans mit drei Phosphonsäure-Gruppierungen in den Phenyl-Resten erfolgte analog der Synthese von mono- und bisphosphonierten Triphenylphosphanen durch Palladium-katalysierte PC-Verknüpfung von **20** bzw. **22** mit Diethylphosphit (Gl. 36). Wie im Falle der Synthese der bisphosphonierten Phosphate reagieren die Bromphenyl-Reste stufenweise ab. So beobachtet man z. B. bei der 36.2 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle der Umsetzung von **22** mit Diethylphosphit nach 70 h im δP -Bereich für tertiäre Phosphate drei Singulets bei $\delta\text{P} = -6.5, -7.6$ und -8.9 ppm, die den



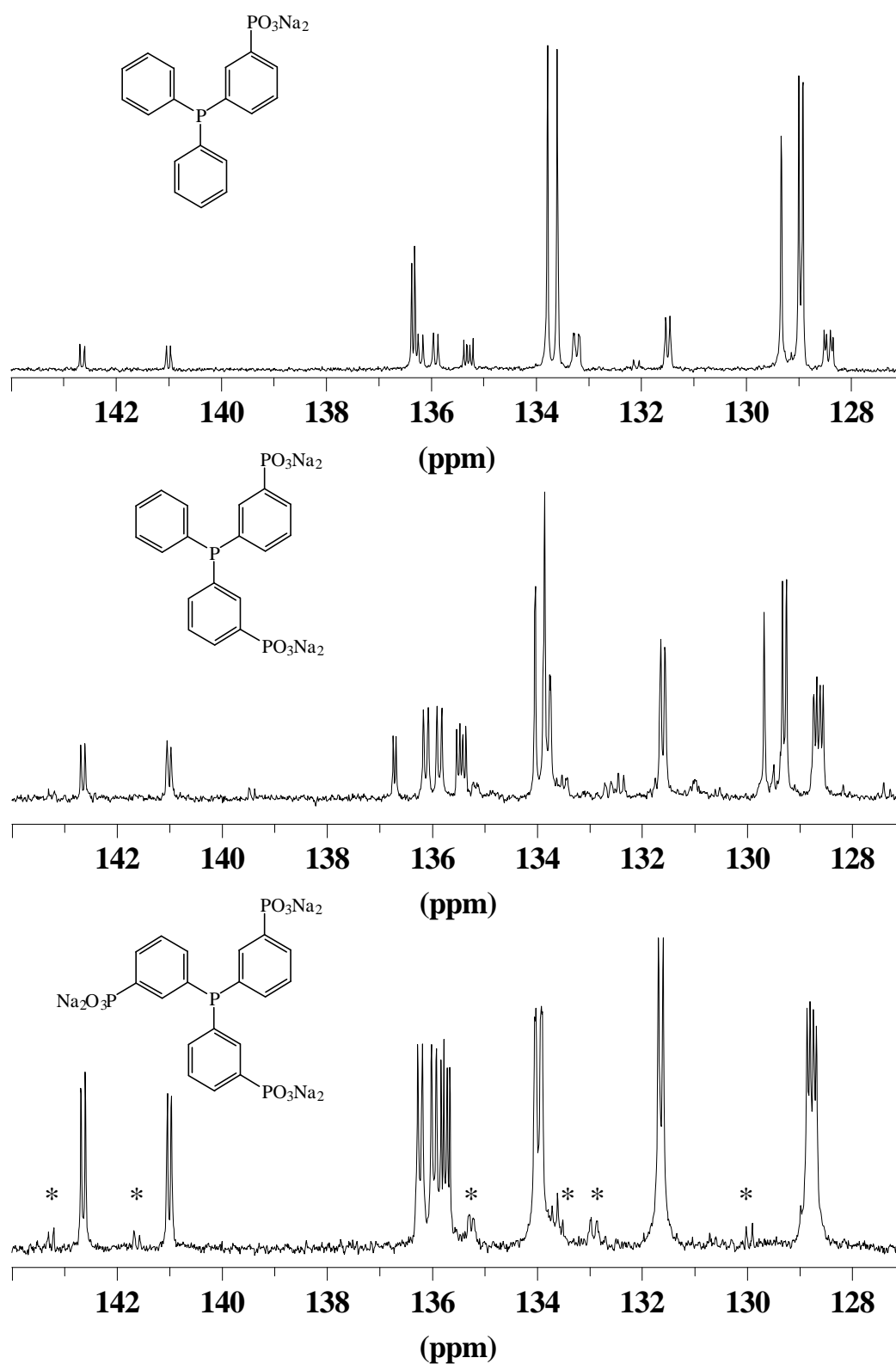
Zwischenprodukten mit ein und zwei Phosphonsäureester-Gruppierungen sowie dem Endprodukt **23a** entsprechen. Nach 10 d Reaktionszeit sind die Zwischenprodukte vollständig in das Endprodukt **23a** überführt. Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische sowie die Überführung der Phosphonsäurediethylester in die entsprechenden Natrium-Salze erfolgte wie unter 6.2.2 beschrieben.

6.4 Charakterisierung der Phosphonatophosphane

6.4.1 Vergleichende NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die Phosphanliganden **13a-c**, **15a-c**, **17a-c**, **19a-d**, **21a-c** und **23a-c** weisen zwei unterschiedliche P-Atome auf (P^{III} und P^V) und zeigen daher im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum jeweils zwei Signale. Die Resonanzen δP^V der Phosphonsäure-Gruppierungen ($\delta P = 19.6 - 11.8$ ppm) liegen im typischen Bereich für aromatische Phosphonsäuren und deren Ester^[97]. Die δP^{III} -Werte der Phosphonatophosphane unterscheiden sich nur minimal von dem des Triphenylphosphans^[93, 98] ($\delta P = -3.5$ bis -6.6 ppm). Die Phosphane mit Phosphonsäureester-Gruppierungen weisen aufgrund von PP-Kopplungen für den dreiwertigen Phosphor Signale mit Dublett- (**13a**, **15a**), Triplet- (**17a**, **19a**) und Quartett-Feinstruktur (**21a**, **23a**) auf, während für die Phosphonat-Gruppen Resonanzen mit Dublettaufspaltung (${}^nJ(P^{III}P^V) = 1.2 - 1.9$ Hz, $n = 4, 5$) beobachtet werden.

Die $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren der *m*-substituierten Phosphanliganden **13a-c** und **17a-c** zeigen im δC -Bereich der aromatischen C-Atome erwartungsgemäß zehn (z. B. **13c**, **17c**; Abb. 25), die der *p*-substituierten Phosphanliganden **15a-c** und **19a-d** acht Signale. Für die dreifach phosphonierten Phosphane beobachtet man dagegen für die *m*-Verbindungen **21a-c** sechs (z. B. **21c**, Abb. 25) und für die *p*-Verbindungen **23a-c** vier Resonanzen. Die Resonanzen der C-Atome der *m*- bzw. *p*-di-

Abb. 25: 100.6 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **13c**, **17c** und **21c**

* = Verunreinigungen (Phosphanoxid)

substituierten Phenyl-Ringe weisen jeweils Dublett von Dublett-Feinstruktur auf (${}^mJ(\text{P}^{\text{III}}\text{C})$, ${}^nJ(\text{P}^{\text{V}}\text{C})$; $m, n = 1 - 4$). Sie repräsentieren jeweils den X-Teil eines AMX-Spinsystems ($A = {}^{31}\text{P}^{\text{III}}$, $M = {}^{31}\text{P}^{\text{V}}$, $X = {}^{13}\text{C}$). Für die übrigen C-Atome werden Dubletts oder Singulett beobachtet. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von ${}^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektren^[99] und durch Vergleich der δC -Werte und PC-Kopplungskonstanten mit den Daten des Triphenylphosphans^[53]. Eine weitere Zuordnungshilfe ist der Vergleich der ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von mono-, bis- und trisphosphonierten Phosphanen (Abb. 25). Für die *ipso*-C-Atome, die direkt am P^{V} -Atom der Phosphonsäure-Gruppe gebunden sind^[100], werden Signale mit großen Kopplungskonstanten ${}^1J(\text{PC})$ im Bereich von 165 - 194 Hz gefunden. Für die Ethylgruppen der Phosphonsäurediethylester **13a**, **15a**, **17a**, **19a**, **21a** und **23a** werden im ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils zwei Signale mit Dublett-Feinstruktur beobachtet, die den CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppen zugeordnet werden können.

Ähnlich wie im Falle der Fluor-Verbindungen **9** und **10** zeigen die Phosphonatophosphate **13a**, **15a**, **17a**, **19a**, **21a** und **23a** mit Phosphonsäurediethylester-Gruppen im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum neben den Signalen der aromatischen Protonen ein Triplett bei $\delta\text{H} = \text{ca. } 1.3$ ppm für die CH_3 -Gruppen und für die CH_2 -Gruppen ein komplexes Linienmuster bei $\delta\text{H} = \text{ca. } 4$ ppm. Die Protonen der CH_2 -Gruppen sind diastereotop und repräsentieren den AB-Teil eines ABM_3X -Spinsystems ($A, B = \text{CH}_2$; $M = \text{CH}_3$; $X = {}^{31}\text{P}$).

6.4.2 Massenspektren von **13a**, **13b**, **15a**, **15b**, **17a**, **19a**, **21a** und **23a**

Die Massenspektrometrie diente zur zusätzlichen Charakterisierung der neu synthetisierten Phosphonatophosphate **13a**, **13b**, **15a**, **15b**, **17a**, **19a**, **21a** und **23a**. Es handelt sich bei diesen Verbindungen um Derivate des Triphenylphosphans, dessen massenspektrometrisches Fragmentierungsverhalten von B. Zeeh *et al.*^[101] und D. H. Williams *et al.*^[102] intensiv untersucht wurde. In den EI-Massenspektren zeigen

die Phosphonatophosphane **13a**, **15a**, **17a**, **19a**, **21a** und **23a** daher erwartungsgemäß neben den Molekülionenpeaks als intensivste Signale ($m/e = 398$ für **13a**, **15a**; 534 für **17a**, **19a** und 670 für **21a**, **23a**) die Fragmentationen Ph_3P^+ ($m/e = 262$), $\text{Ph}_2\text{P}^+ - 2\text{H}$ ($m/e = 183$) und PhP^+ ($m/e = 108$). Daneben werden die Peaks der entsprechend substituierten Bruchstücke beobachtet. Die APCI-Massenspektren der Phosphonsäuren **13b** und **15b** zeigen die Molekülionenpeaks MH^+ bei $m/e = 343$ sowie intensive Peaks bei $m/e = 279$ ($\text{MH}^+ - \text{PO}_2\text{H}$) und $m/e = 263$ ($\text{MH}^+ - \text{PO}_3\text{H}$).

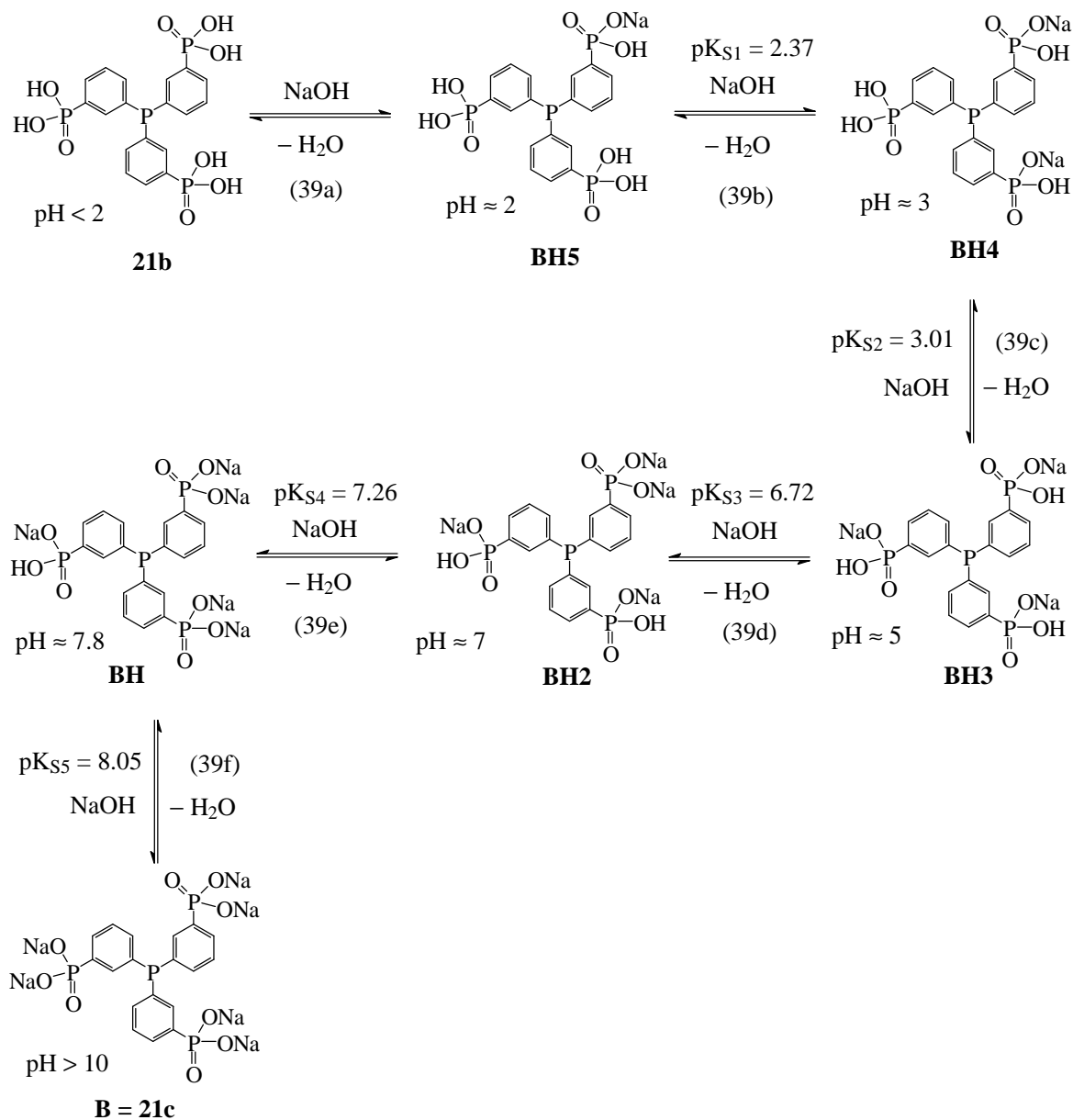
6.4.3 Titrationskurven von **21b** und **23b**

Um nähere Informationen über die pK_S -Werte der unterschiedlichen Protonierungsstufen der Phosphonsäuren **21b** und **23b** und ihre Existenzbereiche in Abhängigkeit vom pH-Wert zu erhalten, wurde das Titrationsdiagramm von **21b** und **23b** mit Natronlauge aufgenommen. Dazu wurden **21b** und **23b** in Wasser gelöst und anschließend im System Wasser / Kaliumnitrat bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ mit Natronlauge im pH-Wert-Bereich von pH 2 - 12 unter Verwendung einer Glaselektrode potentiometrisch titriert. Die Auswertung der Titrationskurven erfolgte mit dem Programm HYPERQUAD^[103].

Die pK_S -Werte sind in Tab. 10 zusammengefaßt. Die Gl. (39a-f) beschreiben die sukzessive Deprotonierung der Phosphonsäure-Gruppierungen am Beispiel von **21b**. Statt der theoretisch zu erwartenden sechs Äquivalenzpunkte beobachtet man in den Titrationskurven von **21b** und **23b** nur zwei Äquivalenzpunkte (Abb. 26). Die Phosphonsäuren **21b** und **23b** verhalten sich demnach wie eine zweibasige Säure. Die drei Phosphonsäure-Gruppierungen werden zunächst durch die Natronlauge zu den Anionen **BH5**, **BH4** und **BH3** mit $\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{O}^-)$ -Substituenten deprotoniert. Dabei unterscheiden sich die $\text{pK}_{\text{S}1}$ - und $\text{pK}_{\text{S}2}$ -Werte (Tab. 10) kaum voneinander. In der nächsten Stufe werden die Anionen **BH5**, **BH4** und **BH3** zu den Spezies **BH2**, **BH** und **B** mit $\text{P}(\text{O})(\text{O}^-)_2$ -Substituenten deprotoniert. Dies wird durch den Anstieg

Tab. 10: pK_S -Werte von **21b** und **23b**

	21b	23b
pK_{S1}	2.37 ± 0.04	2.61 ± 0.05
pK_{S2}	3.01 ± 0.03	2.97 ± 0.04
pK_{S3}	6.72 ± 0.03	6.24 ± 0.03
pK_{S4}	7.26 ± 0.04	6.72 ± 0.03
pK_{S5}	8.05 ± 0.06	7.63 ± 0.04



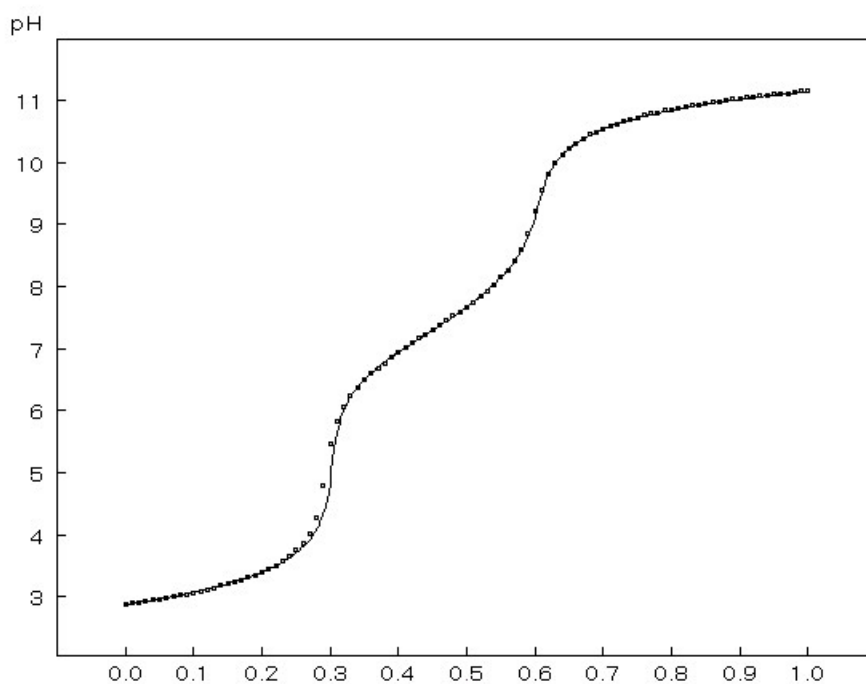


Abb. 26: Titrationskurve für die Titration von **21b** mit NaOH
im System H₂O / KNO₃ bei 25 °C

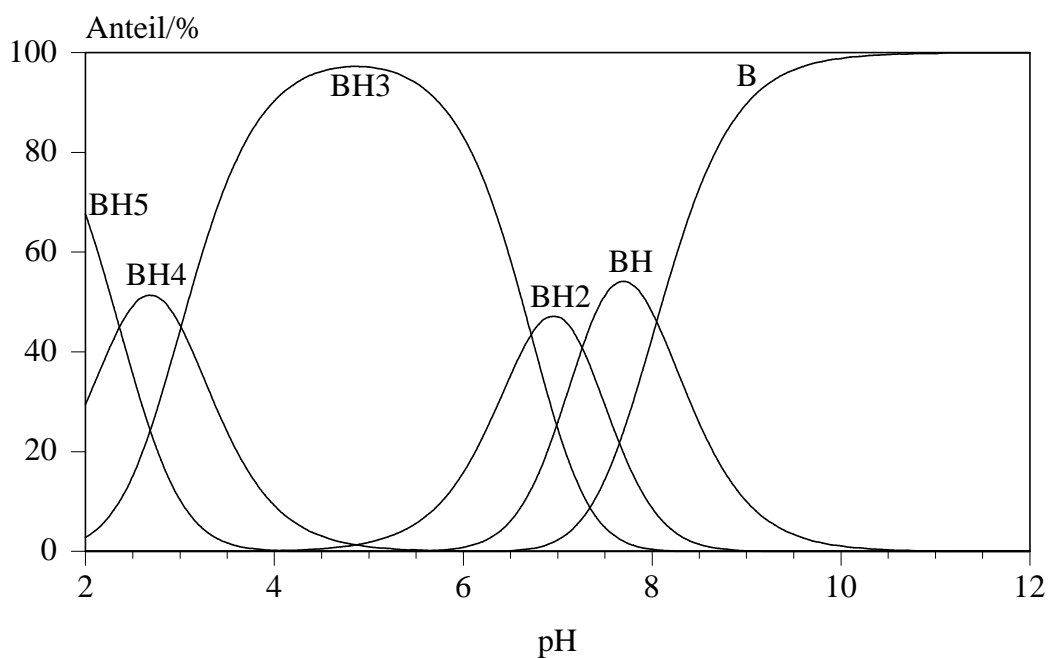


Abb. 27: Verteilungskurven der von **21b** abgeleiteten Spezies in
Abhängigkeit des pH-Wertes

der pK_S -Werte dokumentiert. Die pK_S -Werte von **21b** und **23b** lassen sich gut mit den pK_S -Werten der zweibasigen Benzolphosphonsäure ($pK_{S1} = 1.83, 1.86; pK_{S2} = 7.07, 7.51$)^[104] vergleichen.

Wie sich aus den Verteilungskurven von **BH5 - B** in Abhängigkeit vom pH-Wert (z. B. **21b**, Abb. 27) ableiten läßt, liegen die freien Säuren **21b** und **23b** nur im stark sauren Bereich ($pH < 2$) vor. Die Spezies **BH3** (Trinatriumsalze) lassen sich durch Einstellen des pH-Werts auf $pH 5.0$ (**21b**) bzw. 4.6 (**23b**) in maximaler Konzentration erhalten. Im pH-Wert-Bereich zwischen $pH 5$ und 10 liegen die Spezies **BH3**, **BH2**, **BH** und **B** nebeneinander vor. Im stark alkalischen Bereich ($pH 11$) liegen dann ausschließlich die sechsfach geladenen Anionen **B** bzw. **21c** und **23c** der Phosphonsäuren **21b** und **23b** vor.

6.4.4 Wasserlöslichkeit der trisphosphonierten Phosphane

Die Wasserlöslichkeit der phosphonierten Phosphane spielt eine entscheidene Rolle für den Einsatz ihrer Übergangsmetall-Komplexe in der Zweiphasenkatalyse. Die Löslichkeit der Komplexe in Wasser wird durch die an das Zentralatom gebundenen Phosphanliganden bestimmt. Zur raschen Abtrennung des katalytisch aktiven Komplexes von der organischen Produktphase muß seine Wasserlöslichkeit hoch sein um eine Austragung des Katalysatormetalls (Rh, Pd) mit dem Produkt zu vermeiden. Als Richtwert für den Einsatz von Phosphanen als Katalysatorliganden in Zweiphasensystemen gilt die Wasserlöslichkeit von TPPTS von ca. 1100 g/kg Wasser ($20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Im Gegensatz zu den Phosphanen mit ein oder zwei Phosphonsäure-Gruppen zeigen die Phosphane **21b** und **23b** mit drei Phosphonsäure-Gruppen ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Wasserlöslichkeit von ca. 700 g/kg Wasser, während die Phosphane **13b**, **15b**, **17b** und **19c** wasserunlöslich bzw. nur wenig wasserlöslich sind. Die Wasserlöslichkeit steigt mit höherem Deprotonierungsgrad der PO_3H_2 -Gruppen, d. h. mit steigendem pH-Wert, kontinuierlich an. Die Spezies **BH3** (Trinatriumsalze), die bei $pH 5.0$ bzw. 4.6 vorliegen, zeigen bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Wasserlöslichkeit von ca. 2000 g/kg

Wasser, während die Phosphane **21c** und **23c** (pH 12.0) nahezu unbegrenzt wasserlöslich sind. Diese Phosphane sind deshalb als Katalysatorliganden für die Zweiphasen-Hydroformylierung von Propen nach dem Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren von großem Interesse.

6.4.5 Röntgenstrukturanalyse von **13c**

Durch langsames Eindiffundieren von *iso*-Propanol in eine konzentrierte wäßrige Lösung von **13c** bildeten sich an der Phasengrenzfläche farblose Kristalle der Zusammensetzung **13c** · 5.5 H₂O · *iso*-PrOH. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in Abb. 28 und 29 sowie Tab. 11 und 12 zusammengefaßt.

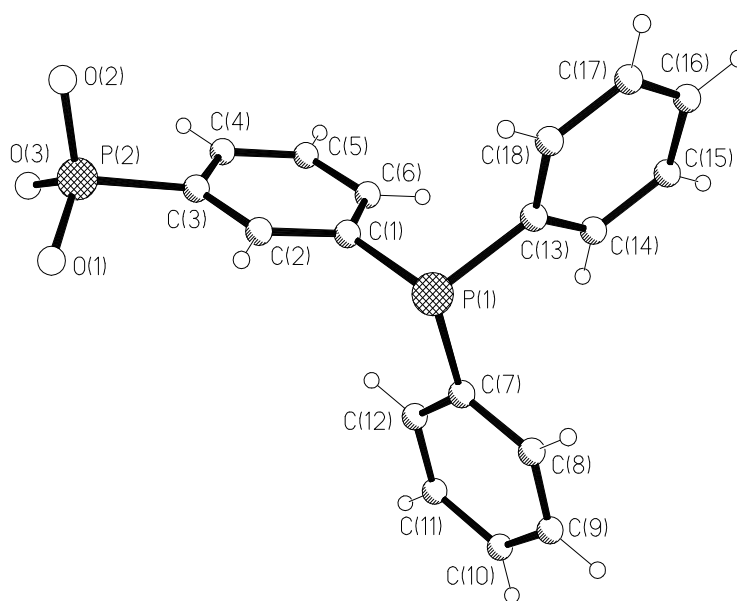


Abb. 28: Molekülstruktur des Anions von **13c**

Ein Vergleich der Strukturparameter von Triphenylphosphan^[105] mit denen des isolierten Dianions von **13c** und des *p*-Isomers **15c**^[26] zeigt, daß die Phosphonat-Gruppe in *m*- oder *p*-Position des aromatischen Ringsystems nur minimalen Einfluß auf die Geometrie der Triphenylphosphan-Einheit hat. Die propellerartige Anordnung der Phenyl-Ringe (Abb. 28), die im gleichen Sinn gegeneinander verdreht

sind, wird in allen drei Strukturen gefunden. Im Gegensatz zu $\text{Na}_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{OH})](\text{CH}_3\text{OH})^{[26]}$, das dimer ist und zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle beinhaltet, zeigt das Phosphor-Atom der Phosphonat-Gruppe von $\text{Na}_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-PO}_3) \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{iso-PrOH}]$ nur eine leicht verzerrt tetraedrische Geometrie. Die O–P–O-Bindungswinkel und P–O-Bindungslängen sind innerhalb der Standardabweichung identisch und liegen in dem für Phosphonat-Gruppen typischen Bereich^[106, 107].

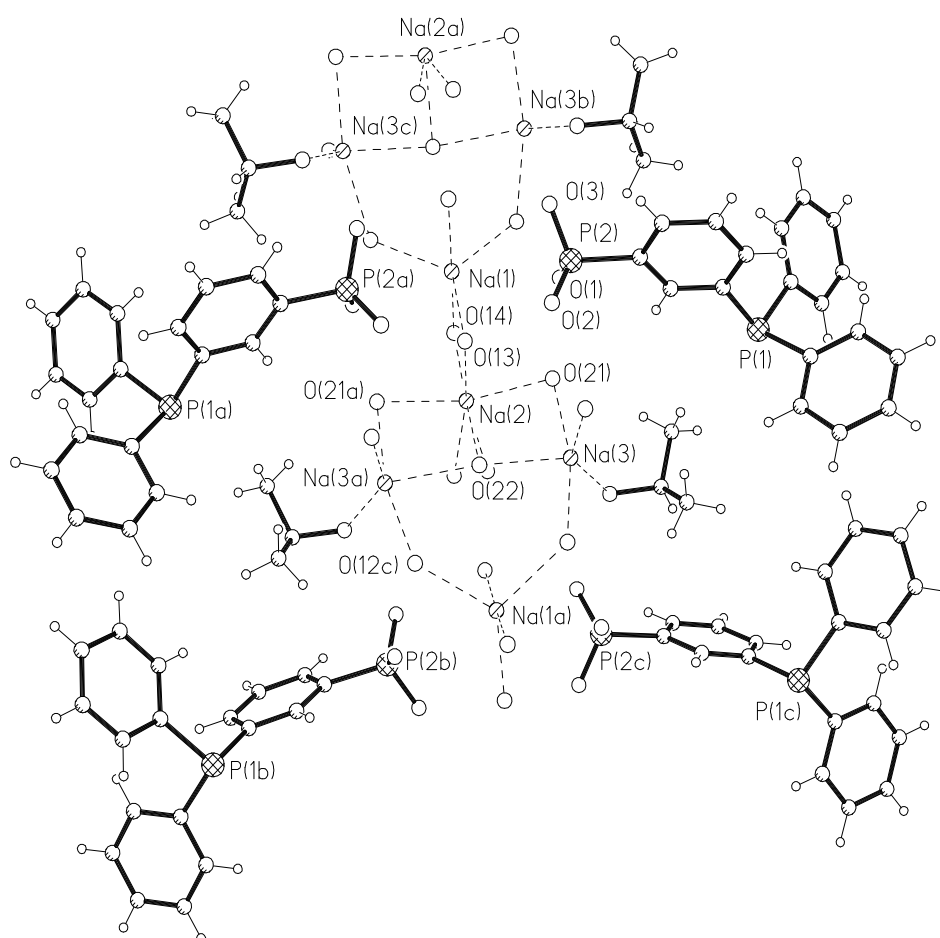


Abb. 29: Festkörperstruktur von **13c** · 5.5 H₂O · *iso*-PrOH

Innerhalb der Elementarzelle sind die Natrium-Kationen durch Wasser und *iso*-Propanol solvatisiert und bilden ein durch O··H–O-Wasserstoffbrückenbindung gestütztes dreidimensionales Netzwerk (Abb. 29). Der kürzeste Abstand zwischen

den Sauerstoff-Atomen des $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-PO}_3^{2-})$ -Dianions und den Na-Atomen beträgt 2.978(6) Å. Dieser Wert ist um 0.45 - 0.60 Å größer als die in anderen Na–O-Wechselwirkungen dieser Struktur gefundenen Abstände und zeigt an, daß die Phosphonat-Gruppe nicht an der Koordinationssphäre der Na-Atome beteiligt ist. Die in $\text{Na}_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{OH})](\text{CH}_3\text{OH})^{[26]}$ gefundenen Na–O(P)-Abstände (Na(1)–O(2) 2.448(3), Na(2)–O(1) 2.249(3) Å) sind kürzer als der kürzeste Na–O-Abstand in $\text{Na}_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-PO}_3) \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{iso-PrOH}]$ (Na(1)–O(1) 2.978(6) Å). Die Struktur enthält Natrium-Kationen in drei verschiedenen Umgebungen. Das Na(1)-Kation wird von fünf Wassermolekülen in einer trigonal-pyramidalen Anordnung koordiniert (Na–O-Abstände: 2.30 - 2.58 Å). Zwei der Wassermoleküle (O(13), O(14)) bilden eine Brücke zum hexakoordiniertem Na(2)-Kation (Na–O-Abstände: 2.36 - 2.46 Å), das der Reihe nach mit Na(3)- und dem symmetrie-äquivalenten Na(3a)-Kation über zwei Wassermoleküle (O(21), O(21a)) in axialer Position verknüpft ist. Das Na(3)-Kation ist pentakoordiniert und stark verzerrt trigonal-pyramidal von zwei verbrückenden Sauerstoff-Atomen (O(21a), O(12c)) in axialer sowie vom Sauerstoff-Atom O(32) des *iso*-Propanols und zwei

Tab. 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in $\mathbf{13c} \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{iso-PrOH}$

P(1)–C(1)	1.843(5)	Na(1)–O(14)	2.299(11)
P(1)–C(7)	1.836(8)	Na(2)–O(13)	2.358(11)
P(1)–C(13)	1.842(8)	Na(2)–O(14)	2.375(11)
P(2)–C(3)	1.823(5)	Na(2)–O(21)	2.441(7)
P(2)–O(1)	1.522(6)	Na(2)–O(22)	2.456(12)
P(2)–O(2)	1.520(7)	Na(2)–O(23)	2.37(2)
P(2)–O(3)	1.521(7)	Na(3)–O(21)	2.392(9)
Na(1)–O(1)	2.978(6)	Na(3)–O(22)	2.597(5)
Na(1)–O(11)	2.375(12)	Na(3)–O(31)	2.306(10)
Na(1)–O(12)	2.575(9)	Na(3)–O(32)	2.385(9)
Na(1)–O(13)	2.467(12)	Na(3)–O(12b)	2.397(9)

Tab. 12: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **13c** · 5.5 H₂O · *iso*-PrOH

C(1)–P(1)–C(7)	103.7(4)	O(11)–Na(1)–O(13)	94.2(4)
C(1)–P(1)–C(13)	102.6(4)	O(11)–Na(1)–O(14)	175.1(4)
C(7)–P(1)–C(13)	101.9(4)	O(12)–Na(1)–O(13)	127.7(2)
P(1)–C(1)–C(2)	116.6(4)	O(12)–Na(1)–O(14)	87.9(3)
P(1)–C(1)–C(6)	123.3(4)	O(13)–Na(2)–O(14)	91.6(4)
P(1)–C(7)–C(8)	115.6(6)	O(13)–Na(2)–O(21)	86.0(2)
P(1)–C(7)–C(12)	124.0(6)	O(13)–Na(2)–O(22)	80.2(4)
P(1)–C(13)–C(14)	124.6(6)	O(13)–Na(2)–O(23)	160.6(5)
P(1)–C(13)–C(18)	115.3(6)	O(14)–Na(2)–O(21)	84.9(2)
P(2)–C(3)–C(2)	120.6(3)	O(14)–Na(2)–O(22)	171.8(4)
P(2)–C(3)–C(4)	119.3(3)	O(21)–Na(2)–O(22)	94.4(2)
O(1)–P(2)–O(2)	111.9(4)	O(21)–Na(2)–O(23)	83.9(5)
O(1)–P(2)–O(3)	111.6(4)	O(22)–Na(2)–O(23)	84.2(5)
O(2)–P(2)–O(3)	110.9(4)	O(21)–Na(3)–O(22)	92.1(3)
O(1)–P(2)–C(3)	108.4(3)	O(21)–Na(3)–O(31)	89.9(3)
O(2)–P(2)–C(3)	106.1(3)	O(21)–Na(3)–O(32)	92.3(3)
O(3)–P(2)–C(3)	107.7(4)	O(22)–Na(3)–O(31)	83.9(4)
O(11)–Na(1)–O(12)	89.1(3)	O(22)–Na(3)–O(32)	132.9(4)

weiteren Sauerstoff-Atomen O(22) und O(31) in äquatorialer Position umgeben. Der kürzeste Kation-Kation-Abstand beträgt 3.314(6) Å (Na(2)–Na(3)).

6.5 Festkörperstruktur von Phosphanen mit hydrophilen

Resten

Die Festkörperstruktur von Triphenylphosphanen mit hydrophilen aromatischen Resten folgt einem allgemeinen Bauprinzip. Die Festkörperstrukturen von $\text{Na}_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{OH})](\text{CH}_3\text{OH})$ ^[26] (Abb. 30) und $\text{Na}_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-PO}_3) \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{iso-PrOH}]$ (Abb. 29) zeigen, daß sich die hydrophilen negativ geladenen Phosphonat-Gruppierungen gegenüber stehen und im Falle von $\text{Na}_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{OH})](\text{CH}_3\text{OH})$ über Na-Kationen miteinander verknüpft sind. In beiden Strukturen werden die Na-Kationen über Wassermoleküle miteinander verknüpft und bilden ein dreidimensionales Netzwerk. Die Phosphonat-Gruppierungen bilden zusammen mit den Na-Kationen eine hydrophile Schicht, während die Diphenylphosphino-Reste eine hydrophobe Schicht aufbauen.

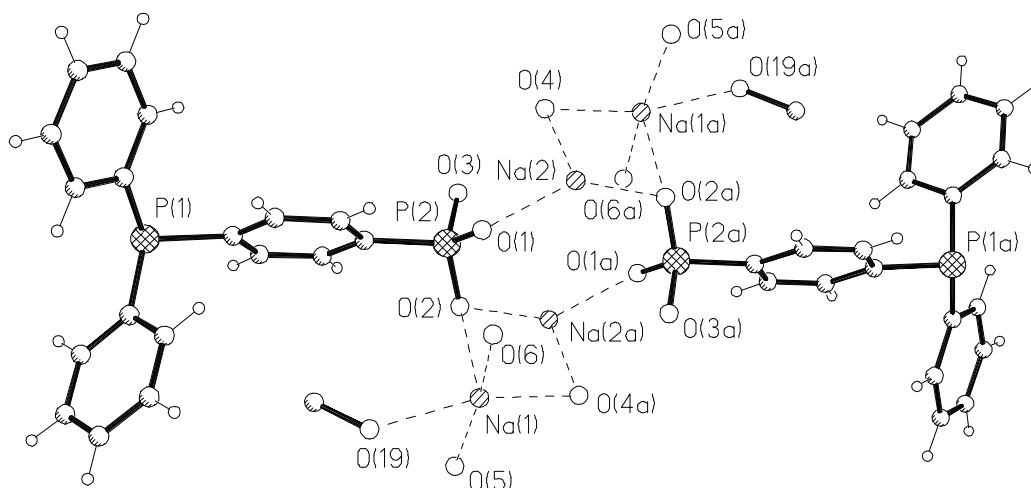
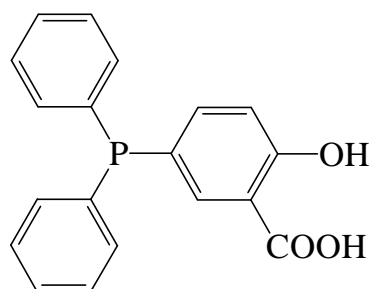
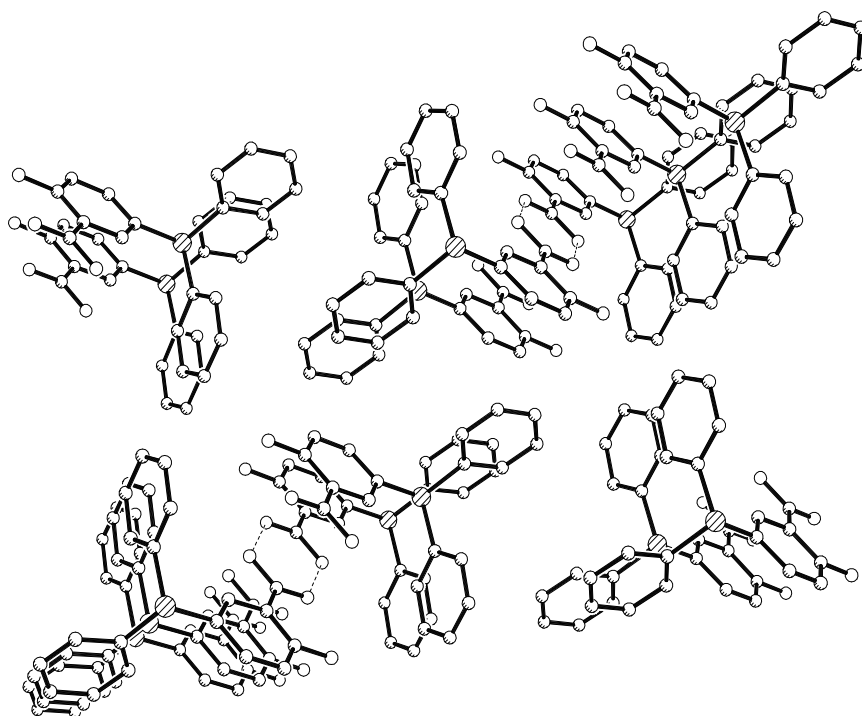


Abb. 30: Festkörperstruktur von $\text{Na}_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{OH})](\text{CH}_3\text{OH})$

**Q**

Dieses Strukturprinzip wird auch in den Festkörperstrukturen von Triphenylphosphanen mit sulfonierten und carboxylierten aromatischen Resten beobachtet. In der Festkörperstruktur des Triphenylphosphans mit Salicylsäure-Resten **Q** (Abb. 31)^[108] stehen sich die Carbonsäure-Gruppen gegenüber und sind über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft. Die Stapelung der Triphenylphosphan-Einheiten, die in der Festkörperstruktur von **Q** sichtbar wird, beobachtet man auch in den Festkörperstrukturen der Phosphonatophosphate **13c** und **15c**.

Abb. 31: Festkörperstruktur von **Q**

7. C–C-Verknüpfungen im Zweiphasensystem

7.1 Suzuki-Kupplung im Zweiphasensystem

Neben der Palladium(0)-katalysierten C–C-Verknüpfung zwischen Olefinen und Aryl- bzw. Vinylhalogeniden (Heck-Reaktion) spielt die Palladium(0)-katalysierte C–C-Verknüpfung zwischen 1-Alkenyl-, 1-Alkynyl- oder Arylhalogeniden und Organoboronsäuren (z. B. Gl. 8) in der organischen Synthesechemie eine bedeutende Rolle. Diese als Suzuki-Reaktion^[109] bezeichnete Umsetzung läßt sich auch für die Synthese von mehrkernigen aromatischen Verbindungen einsetzen.

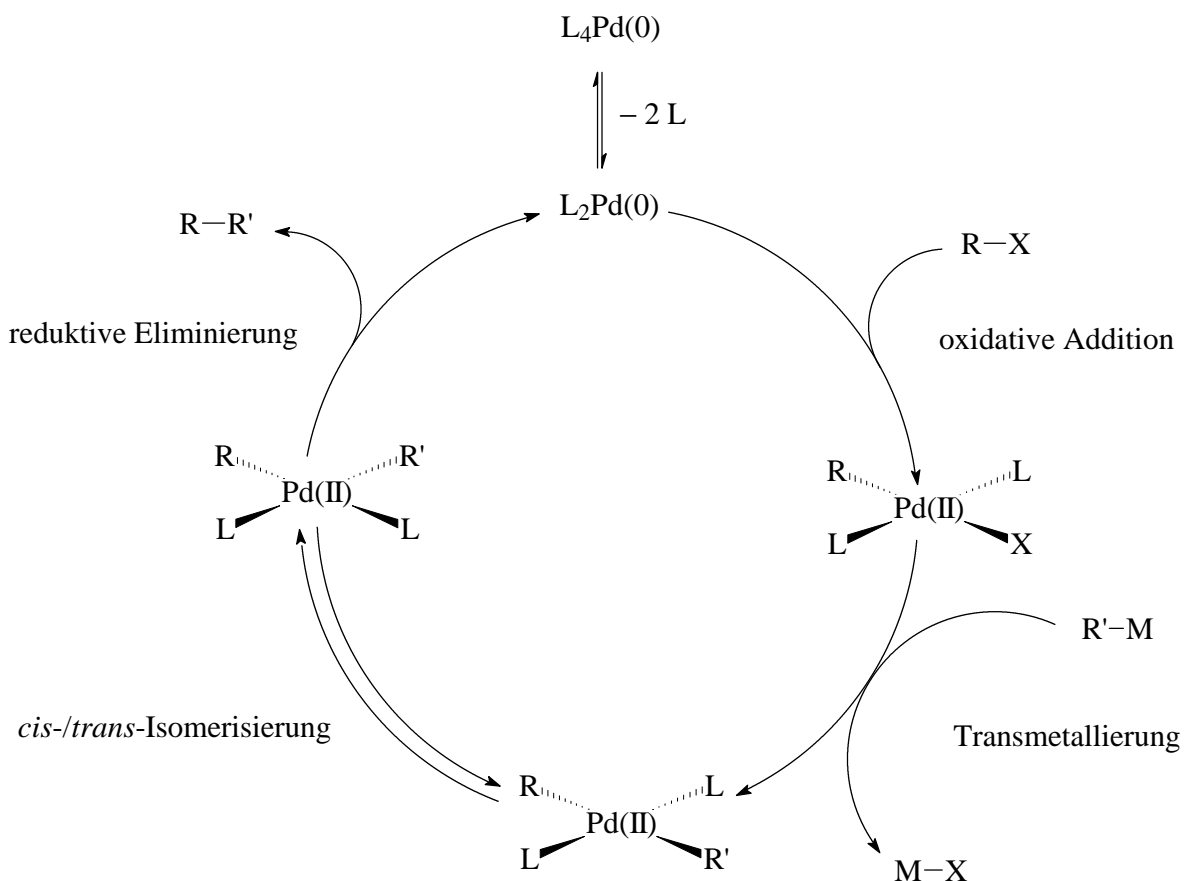


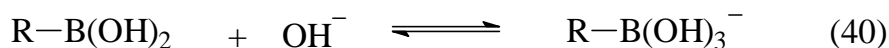
Abb. 32: Katalysezyklus für Pd(0)-katalysierte C–C-Kupplungsreaktionen

Suzuki-Reaktion: R, R' = 1-Alkenyl, 1-Alkynyl, Aryl

X = Br, I; M = B(OH)₃⁻; L = Phosphanligand

Die Suzuki-Kupplung folgt einem für Palladium(0)-katalysierte C–C-Kupplungsreaktionen allgemein akzeptierten Katalysekreislauf (Abb. 32). Danach erfolgt im ersten Schritt die oxidative Addition^[84, 110] des 1-Alkenyl-, 1-Alkynyl- oder Arylhalogenids an den koordinativ ungesättigten Palladium(0)-Komplex. Die anschließende basenunterstützte Transmetallierung führt unter Abspaltung von Borsäure zur Bildung eines σ -RR'Pd(II)L₂-Komplexes, der im *cis*-/*trans*-Gleichgewicht vorliegt. Die reduktive Eliminierung von R–R' (R = 1-Alkenyl, 1-Alkynyl, Allylbenzyl, Aryl; R' = Aryl, Alkenyl) unter C–C-Kupplung liefert schließlich die C–C-Kupplungsprodukte unter Regeneration des Katalysators.

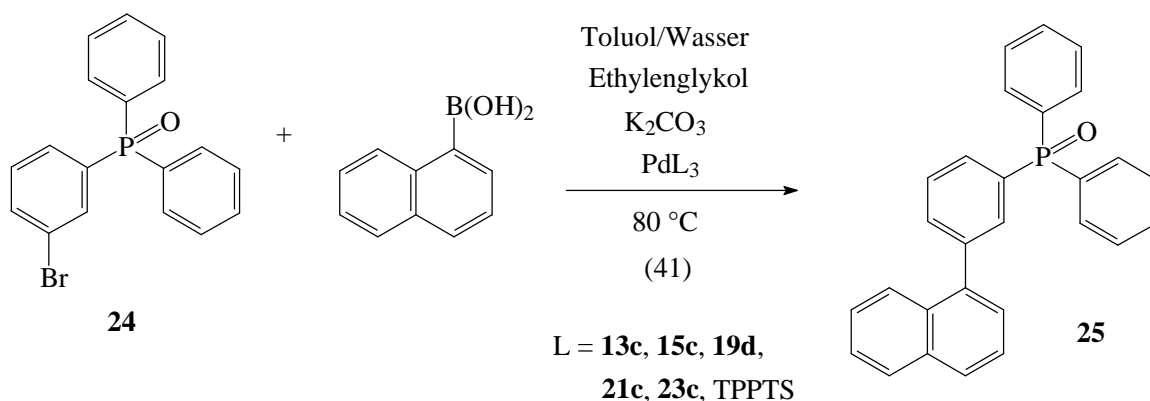
Als Basen kommen dabei Natrium- oder Kaliumcarbonat, -phosphat, -hydroxid oder -alkoxid zum Einsatz. Dabei reagiert die Organoboronsäure als Lewis-Säure mit dem Anion unter Bildung des in der Transmetallierung aktiven Boronat-Anions (Gl. 40)^[111].



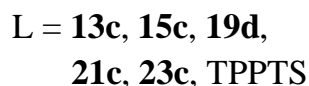
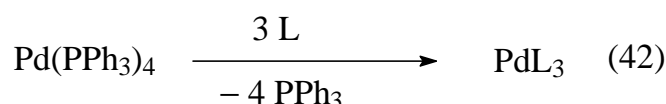
7.1.1 Bestimmung der Aktivität der Phosphonatophosphate in der Zweiphasen-Suzuki-Kupplung

Zum Abschluß der vorliegenden Arbeit wurde die Aktivität der hervorragend wasserlöslichen Phosphonatophosphate **13c**, **15c**, **19d**, **21c** und **23c** als Katalysatorliganden an einer geeigneten Modellreaktion im Zweiphasensystem Wasser / organisches Lösungsmittel ermittelt und verglichen.

Als Modellreaktion diente die Suzuki-Kupplung zwischen *m*-Bromphenyl-diphenylphosphanoxid **24**, das durch Oxidation von **12** mit Wasserstoffperoxid zugänglich ist, und 1-Naphthalinboronsäure (Gl. 41) im Zweiphasensystem Toluol / Wasser / Ethylenglykol (Verhältnis 3 : 2 : 1). Als Katalysator wurden 0.1 mol% eines *in situ* dargestellten wasserlöslichen Palladium(0)-Komplexes eingesetzt.



Die wasserlöslichen Palladium(0)-Komplexe wurden durch Ligandenaustauschreaktion zwischen Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) und dem entsprechenden überschüssigen wasserlöslichen Phosphanligand L dargestellt (Gl. 42).



Zur Darstellung wurde die zitronengelb gefärbte Lösung von Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) ($\delta P = 18.2$ ppm) in Dichlormethan mit einer farblosen wäßrigen Lösung des entsprechenden Phosphanliganden L ($Pd / L = 1 : 80$) versetzt und 30 min bei RT gerührt. Um eine vollständige Umsetzung des eingesetzten Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) zu gewährleisten wurden jeweils 80 Äquivalente des wasserlöslichen Phosphans eingesetzt. Nach Trennung der Phasen zeigte eine zitronengelbe Färbung der wäßrigen Phase an, daß sich das Pd(0) in Form seines wasserlöslichen Phosphan-Komplexes vollständig in der wäßrigen Phase befand. Die nun farblose Dichlormethanphase zeigte im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta P = -3.6$ ppm, das sich aufgrund seiner chemischen Verschiebung dem Triphenylphosphan ($\delta P = -5.6$ ppm)^[112] zuordnen läßt. Neben dem Farbwechsel belegt diese Beobachtung den Ligandenaustausch im Sinne von Gl. (42). Im Falle der

sulfonierten Phosphane (z. B. TPPTS) erhält man dabei Komplexe der Zusammensetzung $\text{PdL}_3^{[113]}$. Die so erhaltenen wäßrigen Lösungen wurden ohne weitere Aufarbeitung als Katalysatorlösung verwendet.

Zur Ermittlung der relativen Aktivität der Pd(0)-Komplexe der wasserlöslichen Phosphonatophosphane **13c**, **15c**, **19d**, **21c** und **23c** wurde **24** mit 1.1 Äquivalenten 1-Naphthalinboronsäure und 2.2 Äquivalenten Kaliumcarbonat als Base in Toluol und Ethylenglykol vorgelegt und auf 80 °C erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe der wäßrigen Katalysatorlösung gestartet und nach 20 h Reaktionszeit durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie die Konzentration des Edukts und Produkts bestimmt. Dabei diente die Diphenylphosphanoxid-Gruppierung im Edukt **24** und Produkt **25** als $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Sonde, wobei die relativen Konzentrationen durch Integration der Fläche unter den Signalen des Edukts **24** ($\delta\text{P} = 23.3$ ppm) und Produkts **25** ($\delta\text{P} = 24.4$ ppm) bestimmt wurden.

Tab. 13: Konzentrationen von **24** und **25**
nach 20 h Reaktionszeit

L	[24] in [%]	[25] in [%]
13c	35	65
15c	0	100
19d	30	70
21c	0	100
23c	30	70
TPPTS	90	10

Zu Vergleichszwecken wurde auch der Standardligand TPPTS eingesetzt. An einem Beispiel (L = **15c**) wurden zur Aufnahme eines Konzentration-Zeit-Diagramms bis zur vollständigen Umsetzung regelmäßig Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 33 sowie Tab. 13 zusammengefaßt.

Wie aus Tab. 13 hervorgeht, zeigen die aus den Phosphonatophosphanen **13c**, **15c**, **19d**, **21c** und **23c** erhaltenen Palladium(0)-Komplexe bei der Suzuki-Kupplung nach Gl. (41) eine deutlich höhere Aktivität als der des TPPTS. Die Aktivität der Palladium(0)-Komplexe der Phosphonatophosphane untereinander sind innerhalb der Fehlergrenzen der Meßmethode vergleichbar und zeigen nur geringe Unterschiede.

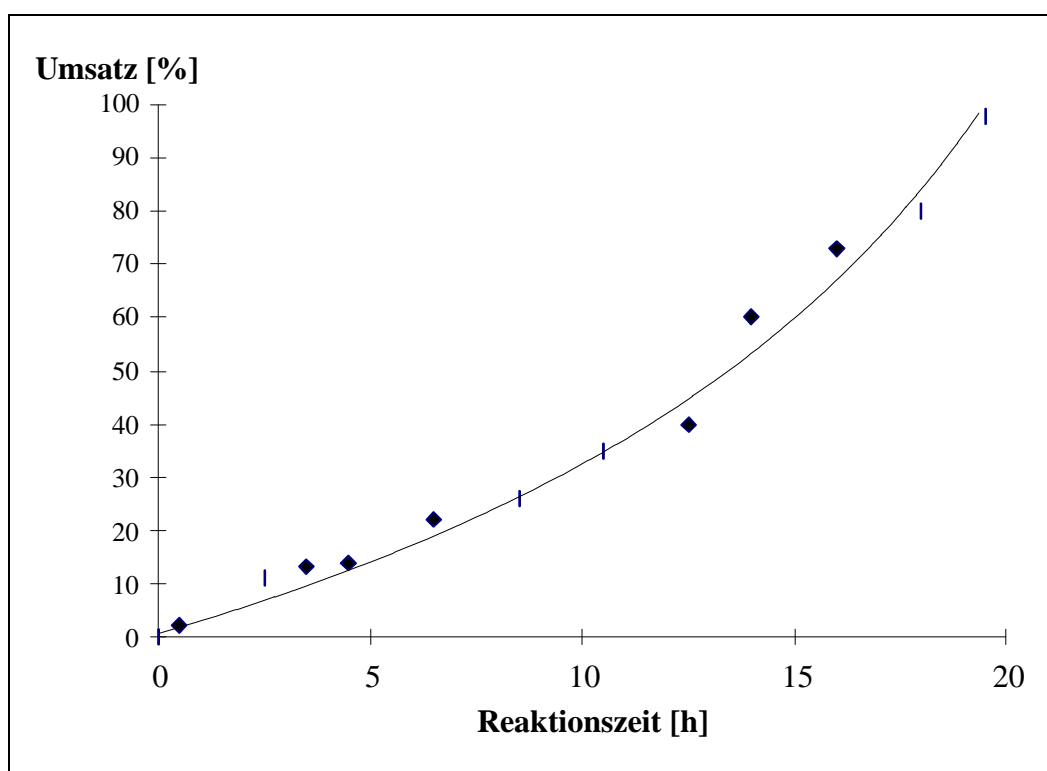


Abb. 33: Konzentrations-Zeit-Diagramm der Suzuki-Kupplung zwischen **24** und 1-Naphthalinboronsäure im Zweiphasensystem Toluol/Wasser/Ethylenglykol bei 80 °C; Katalysator: 0.1 mol% Pd[Ph₂P(C₆H₄-*p*-PO₃Na₂)]₄

Die Lage der Phosphonat-Gruppe im Phenyl-Ring (*m*- oder *p*-) hat keinen Einfluß auf die Aktivität des Katalysators. So beobachtet man beim Einsatz von **15c** (*p*-) und **21c** (*m*-) nach 20 h Reaktionszeit jeweils 100 %igen Umsatz. Während der Reaktion lag eine gelb gefärbte wäßrige und eine farblose organische Phase vor. In der organischen Phase waren nach Trennung der Phasen ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch kein freier Phosphanligand oder davon abgeleitete Komplexe nachzuweisen.

7.1.2 Röntgenstrukturanalyse des Suzuki-Kupplungsprodukts **25**

Durch Umkristallisation aus Toluol konnten vom Suzuki-Kupplungsprodukt **25** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 34 sowie Tab. 14 und 15 zusammengefasst.

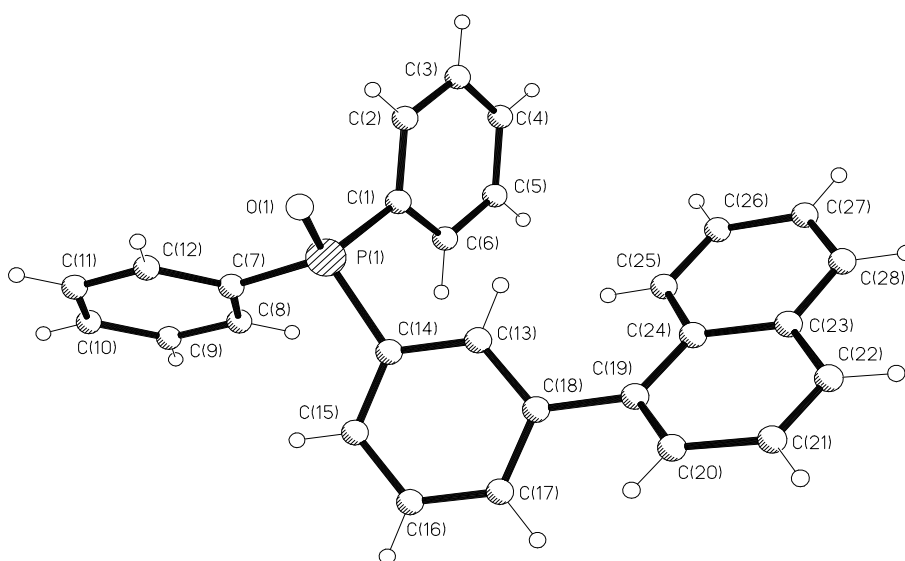


Abb. 34: Molekülstruktur von **25**

Erwartungsgemäß zeigt das P-Atom in **25** eine verzerrt tetraedrische Geometrie. Die Phenyl-Gruppen der Triphenylphosphan-Einheit sind im gleichen Sinn gegeneinander verdreht. Der Naphthyl-Rest und der entsprechend *m*-substituierte Phenyl-Ring sind um 45° gegeneinander verdreht (Diederwinkel C(13)–C(18)–C(19)–C(20) = $-45.43(28)^\circ$). Die P–O-Bindungslänge (1.485(2) Å) sowie die P–C-Bindungslängen (1.807(2), 1.808(2) und 1.809(2) Å) sind mit denen in Triphenylphosphanoxid gefundenen Werten^[114] gut vergleichbar (P–O = 1.491 Å, P–C = 1.797 - 1.808 Å).

Tab. 14: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **25**

P(1)–O(1)	1.485(2)	C(14)–C(13)	1.389(3)
P(1)–C(1)	1.808(2)	C(14)–C(15)	1.389(3)
P(1)–C(7)	1.807(2)	C(18)–C(13)	1.393(3)
P(1)–C(14)	1.809(2)	C(18)–C(17)	1.397(3)
C(1)–C(2)	1.389(3)	C(18)–C(19)	1.484(3)
C(7)–C(8)	1.390(3)	C(19)–C(20)	1.382(3)
C(7)–C(12)	1.389(3)	C(14)–C(24)	1.428(3)

Tab. 15: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **25**

O(1)–P(1)–C(1)	111.74(10)	P(1)–C(14)–C(13)	115.43(43)
O(1)–P(1)–C(7)	112.02(9)	P(1)–C(14)–C(15)	124.8(2)
O(1)–P(1)–C(14)	113.46(9)	C(18)–C(13)–C(14)	121.8(2)
C(1)–P(1)–C(7)	107.71(9)	C(18)–C(17)–C(16)	120.7(2)
C(1)–P(1)–C(14)	103.56(9)	C(18)–C(19)–C(20)	117.5(2)
C(7)–P(1)–C(14)	107.84(9)	C(18)–C(19)–C(24)	123.1(2)
P(1)–C(1)–C(2)	118.1(2)	C(19)–C(18)–C(13)	121.0(2)
P(1)–C(1)–C(6)	122.9(2)	C(19)–C(18)–C(17)	121.1(2)
P(1)–C(7)–C(8)	123.8(2)	C(19)–C(20)–C(21)	121.1(2)
P(1)–C(7)–C(12)	116.9(2)	C(19)–C(24)–C(25)	124.3(2)

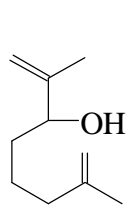
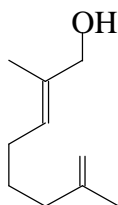
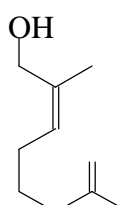
7.2 Telomerisation von Isopren in Zweiphasensystemen

Als Telomerisation bezeichnet man die homogenkatalysierte lineare Dimerisierung von 1,3-Dienen unter gleichzeitiger Anlagerung eines Nucleophils HY, welches ein aktives H-Atom besitzen muß. Dieser Reaktionstyp wurde 1967 bei der SHELL AG entdeckt^[115]. Als Nucleophile kommen beispielsweise Alkohole, Amine, Carbon-säuren oder Wasser zum Einsatz, wodurch Verbindungen mit unterschiedlichen

funktionellen Gruppen entstehen. Die Telomerisation ermöglicht die Synthese von Produkten, die sonst nur über mehrstufige Syntheseverfahren hergestellt werden können. Insbesondere die 1,3-Diene Butadien und Isopren, die aus den C₄- und C₅-Schnitten der Crackprozesse gewonnen werden, können durch eine Verknüpfung mit funktionellen Gruppen veredelt werden.

Die Telomerisation von Butadien und Wasser ist bereits großtechnisch umgesetzt worden^[116]. In Bezug auf Isopren ist dies noch nicht gelungen. Die Telomerisationsreaktion zwischen Isopren und Wasser wurde in den Jahren 1975 und 1976 von H. Rzehak und L. I. Zakharkin unabhängig voneinander entdeckt^[117]. Als Katalysator wurde hierbei ein Palladium-Komplex / Kohlendioxid-System eingesetzt. Die Produkte der Telomerisation von Isopren und Wasser sind Monoterpenalkohole mit der Summenformel C₁₀H₁₈O, die zur Zeit aus Naturstoffen gewonnen und als Geschmacks- und Duftstoffe eingesetzt werden^[118].

Versuche zur Optimierung der Selektivität und Aktivität des Katalysators wurden von Keim *et al.* sowie von Behr *et al.* durchgeführt^[119]. Von den theoretisch zwölf möglichen Terpenolen (Abb. 35) konnten sieben dargestellt, isoliert und identifiziert werden^[120]. Bei der Telomerisation werden zwei Isopren-Moleküle im Sinne einer Kopf-Kopf-, Kopf-Schwanz- oder Schwanz-Schwanz-Addition miteinander verknüpft.

**I****II****III**

Schwanz-Schwanz-Verknüpfung

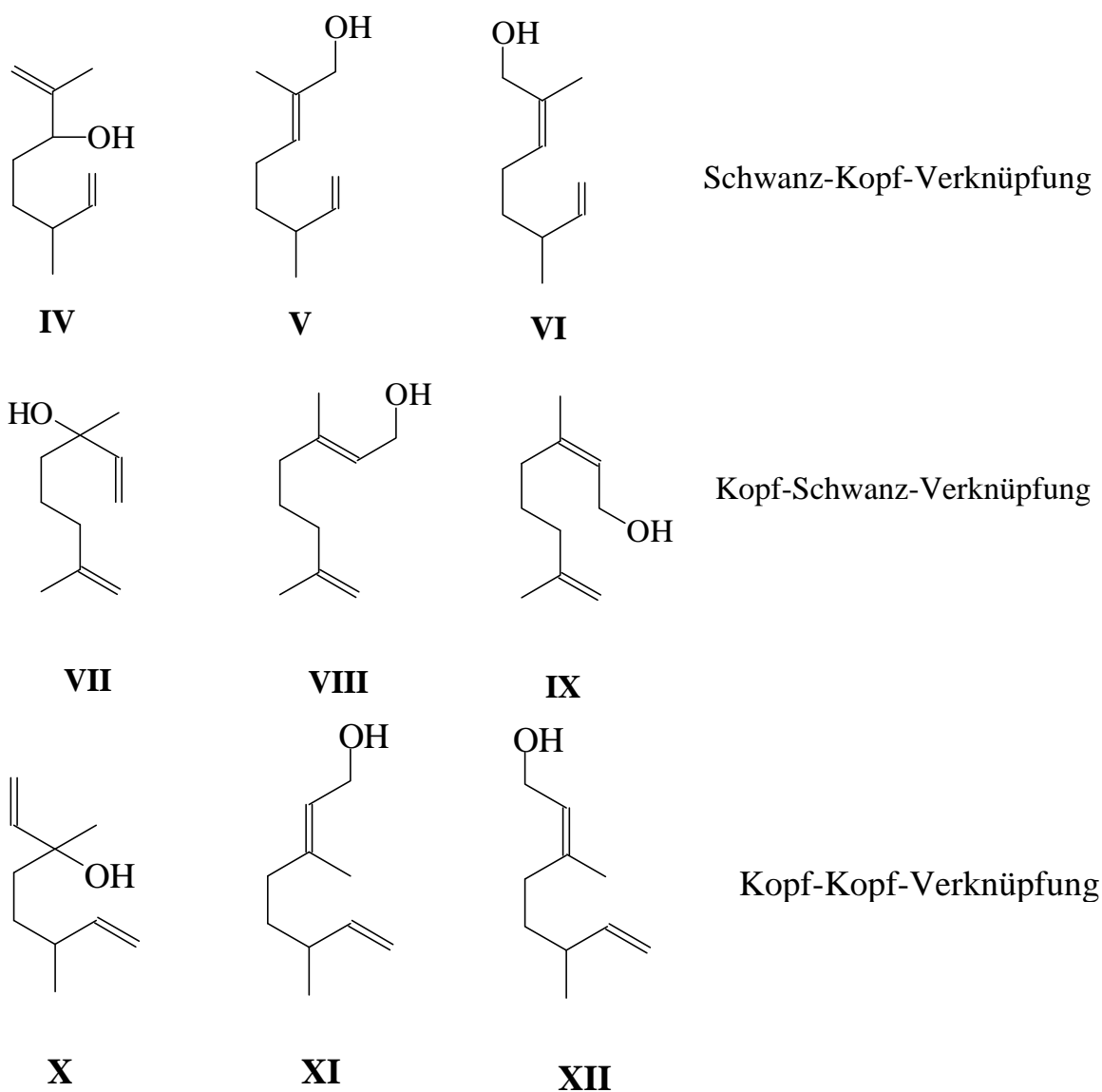


Abb. 35: Produkte der Isopren / Wasser-Telomerisation

Für die Isopren/Wasser-Telomerisierung wird der in Abb. 36 skizzierte Katalysezyklus angenommen. Die katalytisch aktive Spezies ist ein zweikerniger Palladium-Komplex $[\text{PdL}_2\text{Y}]_2$ (L = Phosphanligand), in dem die Metall-Atome über zwei Y-Brücken miteinander verbunden sind. Diese Y-Brücken können OH-Gruppen, weitere Liganden oder Gruppen sein, die durch den Cokatalysator CO_2 gebildet werden. Im ersten Schritt erfolgt nun die Anlagerung von zwei Isopren-Molekülen an das Palladium unter Ligandenverdrängung und anschließender Bildung einer Bis- h^3 -allyl-Kette. Im nächsten Schritt bilden sich durch Reaktion mit Wasser die entspre-

chenden Terpene unter Regenerierung des Katalysators. Die Abb. 36 zeigt die Schwanz-Schwanz-Verknüpfung der beiden Isopren-Moleküle. Ebenfalls denkbar ist eine Schwanz-Kopf- bzw. Kopf-Schwanz- und eine Kopf-Kopf-Verknüpfung.

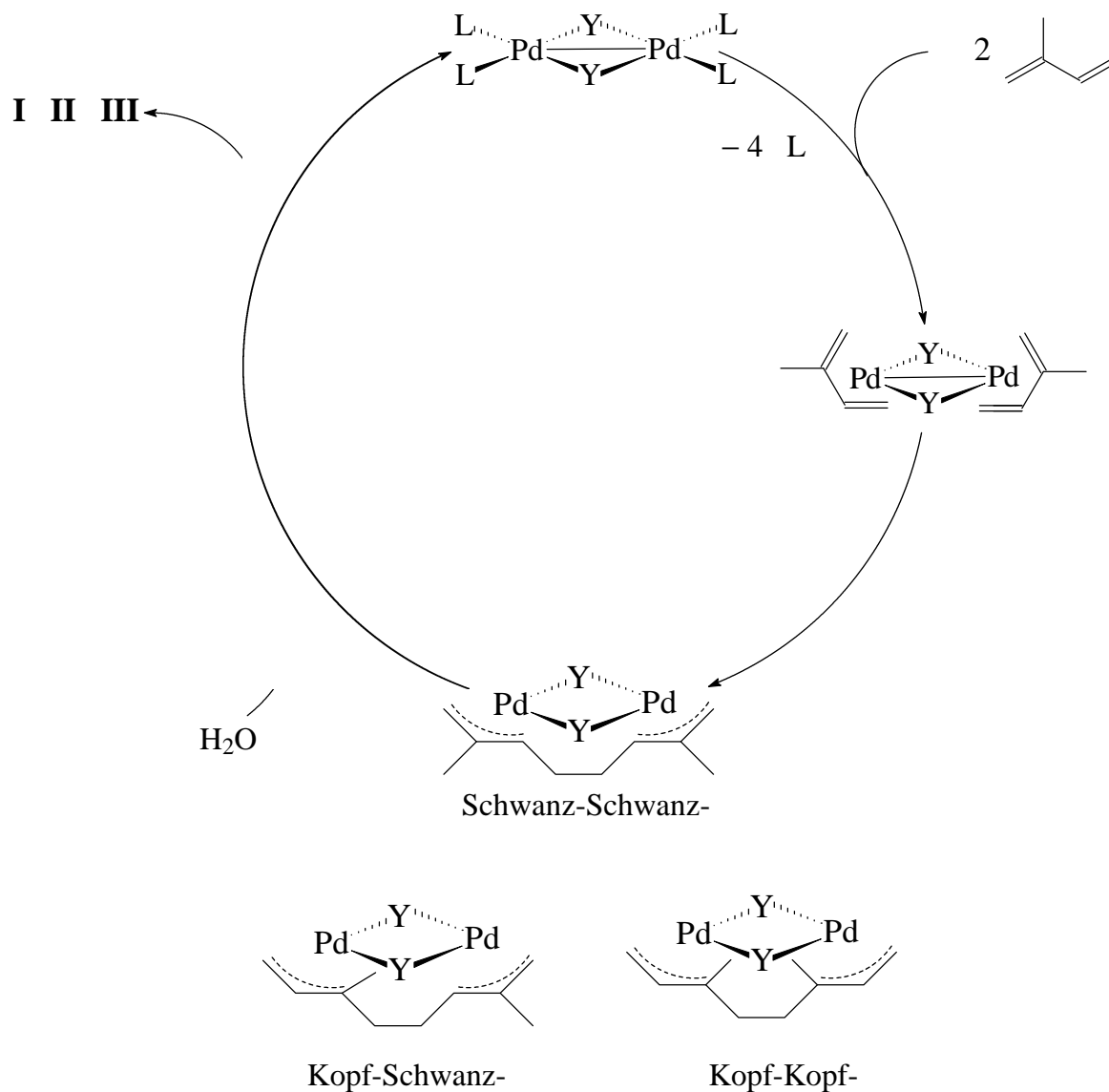


Abb. 36: Katalysezyklus der Isopren / Wasser-Telomerisation (Schwanz-Schwanz-Verknüpfung)

Die entsprechenden Produkte der Kopf-Kopf-Verknüpfung werden aufgrund der starken sterischen Behinderung nicht gebildet.

Die im Rahmen dieser Dissertation dargestellten Phosphonatphosphane **15c** und **23c** mit ein bzw. drei Phosphonat-Gruppierungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. Behr (Fachbereich Chemietechnik, Lehrstuhl für Technische Chemie A der Universität Dortmund) hinsichtlich ihrer Aktivität als Katalysatorliganden für die Telomerisation von Isopren mit Wasser im Zweiphasensystem untersucht. Die Ansätze und Reaktionsbedingungen zum Ligandenscreening sind in Tab. 16 zusammengefaßt.

Tab. 16: Ansatz zum Ligandenscreening

Pd(acac) ₂	0.12 g (0.44 mmol)
Ligand	1.76 mmol
H ₂ O	100 g (5556 mmol)
Isopren	34 g (500 mmol)
CO ₂	30 g (680 mmol)
Temperatur	70 / 90 / 110 °C
Reaktionsdauer	4 / 24 h

Beide Liganden sind für den Einsatz in der Telomerisation von Isopren und Wasser nicht geeignet. Bei allen Versuchen wurden keine Terpenole gebildet. Die Ausbeute an Isoprendimeren lag bei einigen Prozent.

Das Phosphonatphosphan **15c** mit einer Phosphonäure-Gruppe zeigt jedoch eine hohe Aktivität bei der Telomerisation von Isopren mit Methanol. Die Methoxydimethyloctadien-Ausbeute lag bei ca. 50 - 60 %. Die Produktanalyse zur Bestimmung der Anteiligkeiten der möglichen Isomeren steht noch aus. Die Verwendung von TPPTS als Katalysatorligand bei dieser Reaktion ergab Umsätze, die unter 10 % lagen. Der Einsatz des dreifach phosphonierten Phosphans **23c** liefert keinen Isopren-Umsatz.

Weitere Ligandenscreening-Experimente, insbesondere die Bestimmung der Aktivität und Selektivität des dreifach phosphonierten Phosphans **23c** in der Zweiphasen-Hydroformylierung nach dem Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren, sind in Vorbereitung.

8. Tabellen

8.1 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten

Tab. 17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **1** - **25**.

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

	$\delta\text{P}^{\text{III}}$	$\delta\text{P}^{\text{V}}$	J
1	159.0		
1a	101.9 ^b 102.5 ^b		
1b	111.2		
1c	100.6		
2a	120.4		
2b	110.7		
2c	102.9		
3a	140.8 ^{c, d} 138.2 ^{c, d}		
3b	138.5 ^d 126.2 ^{d, e} 126.6 ^{d, e}		
3c	117.5 ^d 114.1 ^{d, e} 114.3 ^{d, e}		
4a	170.2		
4b	158.1 ^b 157.5 ^b		
4c	144.9 ^b 144.7 ^b		
5a	152.2 ^b 151.8 ^b		
5b	144.1 ^b 143.7 ^b		

Tab. 17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

	$\delta\text{P}^{\text{III}}$	$\delta\text{P}^{\text{V}}$	J
6a	138.3 ^f 26.6 ^g		$^3J(\text{AA}') = 42.1$ $^2J(\text{AX}) = 517.1$ $^3J(\text{AX}') = -2.7$ $^5J(\text{XX}) = 3.7$
6b	132.3 ^f 27.1 ^g		
7a	-3.6		
8a	47.0 (d)	28.4 (d)	$^2J(\text{PP}) = 21.8$
8b	69.7 (d)	34.7 (d)	$^2J(\text{PP}) = 10.9$
8c	72.7 (d)	30.6 (d)	$^2J(\text{PP}) = 8.8$
9		17.4 (d)	$^4J(\text{PF}) = 8.6$
10		18.9 (d)	$^4J(\text{PF}) = 1.4$
11		22.5	
12	-3.6		
13a	-4.0 (d)	19.2 (d)	$^4J(\text{PP}) = 1.7$
13b	-4.1	18.2	
13c	-5.1	11.8	
14	-5.2		
15a	-3.5	19.6	
15b	-5.3	18.0	
15c	-5.5	12.0	
16	-3.2		
17a	-4.1 (t)	18.9 (d)	$^4J(\text{PP}) = 1.6$
17b	-5.2	16.7	
17c	-5.0	11.9 (d)	$^4J(\text{PP}) = 1.6$

Tab. 17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

	$\delta\text{P}^{\text{III}}$	$\delta\text{P}^{\text{V}}$	J
18	-6.0		
19a	-3.4 (t)	19.2 (d)	$^5J(\text{PP}) = 1.4$
19b	-3.6 (t)	17.1 (d)	$^5J(\text{PP}) = 1.7$
19d	-6.0	12.0	
20	-2.6		
21a	-4.2 (q)	18.7 (d)	$^4J(\text{PP}) = 1.9$
21b	-5.4	16.9	
21c	-4.8	12.0 (d)	$^4J(\text{PP}) = 1.5$
22	-7.0		
23a	-3.5 (q)	18.9 (d)	$^5J(\text{PP}) = 1.9$
23b	-5.2	17.1	
23c	-6.6	12.1	
24		29.2	
25		30.0	

^aLösungsmittel: C_6D_6 (**1**, **1a** - **1c**, **2a** - **2c**, **4a** - **4c**, **5a**), CD_2Cl_2 (**3a** - **3c**, **5b**, **8b**), CDCl_3 (**6a**, **6b**, **7a**, **8a**, **9** - **12**, **13a**, **14**, **15a**, **16**, **17a**, **18**, **19a**, **19c**, **20**, **21a**, **22**, **23a**, **24**, **25**), D_2O (**8c**, **13c**, **15c**, **17b**, **17c**, **19d**, **21b**, **21c**, **23b**, **23c**), d_6 -Aceton (**13b**, **15b**)

^bDiastereomere

^cverbreiterte Signale

^d*cis*-, *trans*-Isomere

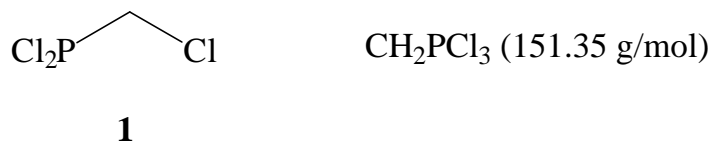
^eMesoform / Racemat

^f $\delta\text{P}(\text{AA}')$

^g $\delta\text{P}(\text{XX}')$

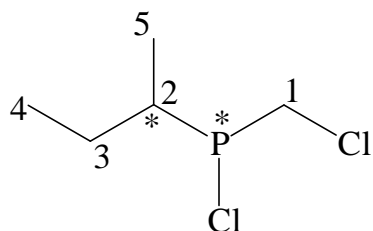
8.2 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, ^{19}F -NMR-, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- sowie ausgewählte ^1H -NMR-spektroskopische Daten

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **1** - **25**



	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):	159.0 (s)	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):	48.7 (d)	$^1J(\text{PC}) = 52.9$
^1H -NMR (C_6D_6):	3.49 (d)	$^2J(\text{PH}) = 16.0$

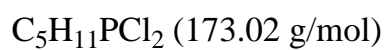
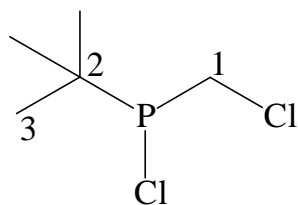
Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

C₅H₁₁PCl₂ (173.02 g/mol)**1a**

	δ in [ppm]	J in [Hz]
³¹ P{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆):	101.9 (s) ^a 102.5 (s)	
¹³ C{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆):	C1 42.2 (d) ^a 41.5 (d) C2 36.3 (d) ^a 35.6 (d) C3 24.8 (d) ^a 24.0 (d) C4 12.8 (d) ^a 12.6 (d) C5 12.0 (d) ^a 11.5 (d)	¹ J(PC) = 48.8 ¹ J(PC) = 45.8 ¹ J(PC) = 29.5 ¹ J(PC) = 32.6 ² J(PC) = 19.3 ² J(PC) = 15.3 ³ J(PC) = 15.3 ³ J(PC) = 15.3 ² J(PC) = 13.2 ² J(PC) = 10.2
¹ H-NMR (C ₆ D ₆):	CH ₂ Cl 3.3 - 3.7 (m) sec.-C ₄ H ₉ 0.7 - 2.0 (m)	

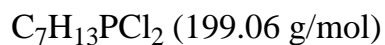
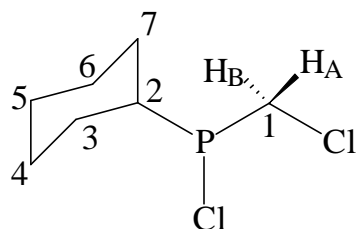
^aDiastereomere

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

**1b**

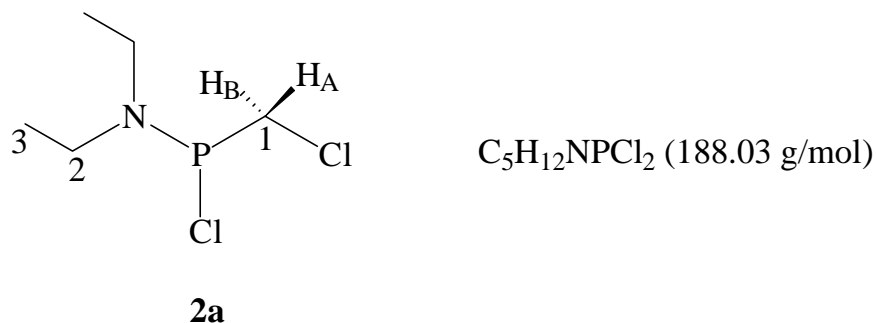
	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):	111.2 (s)	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):	C1 41.9 (d) C2 33.3 (d) C3 25.3 (d)	$^1J(\text{PC}) = 48.0$ $^1J(\text{PC}) = 31.5$ $^2J(\text{PC}) = 16.8$
^1H -NMR (C_6D_6):	CH_2Cl 3.47 - 3.49 (m) $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 0.95 (d)	$^3J(\text{PH}) = 13.2$

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

**1c**

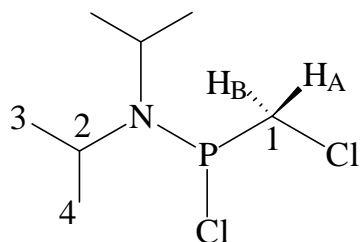
	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):	100.6 (s)	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):	C1 41.7 (d)	$^1J(\text{PC}) = 46.8$
	C2 39.2 (d)	$^1J(\text{PC}) = 30.5$
	C3/C7 27.1 (d)	$^2J(\text{PC}) = 17.3$
	C3/C7 26.4 (d)	$^2J(\text{PC}) = 17.3$
	C4/C6 26.3 (d)	$^3J(\text{PC}) = 13.2$
	C4/C6 26.6 (d)	$^3J(\text{PC}) = 10.2$
	C5 26.0 (d)	
^1H -NMR (C_6D_6):	H_A 3.44	$^2J(\text{H}_A\text{H}_B) = 12.71$
	H_B 3.53	$^2J(\text{H}_A\text{P}) = 15.6$
	C_6H_{11} 1.1 (m), 1.6 (m), 1.8 (m)	$^2J(\text{H}_B\text{P}) = 4.9$

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)



	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6):	120.4 (s)	
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6):	C1 42.5 (d) C2 43.1 (d) C3 14.2 (d)	$^1J(PC) = 37.8$ $^2J(PC) = 10.3$ $^3J(PC) = 5.5$
1H -NMR (C_6D_6):	H_A 3.73 H_B 3.45 CH_2 2.82 - 2.98 (m) CH_3 0.95 (t)	$^2J(H_AH_B) = 12.73$ $^2J(H_AP) = 21.94$ $^2J(H_BP) = -0.1$ $^3J(HH) = 7.17$

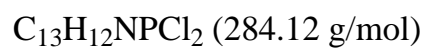
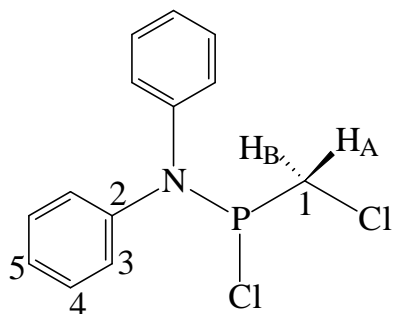
Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

C₇H₁₆NPCl₂ (216.09 g/mol)**2b**

	δ in [ppm]	J in [Hz]
³¹ P{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆):	110.7 (s)	
¹³ C{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆):	C1 41.8 (d) C2 47 ^a C3/C4 25.0 ^a C3/C4 22.9 ^a	¹ J(PC) = 37.6
¹ H-NMR (C ₆ D ₆):	H _A 3.73 H _B 3.40 CH 3.3 ^a CH ₃ 1.01 (s), 1.09 (s)	² J(H _A H _B) = 12.72 ² J(H _A P) = 24.98 ² J(H _B P) = -0.06

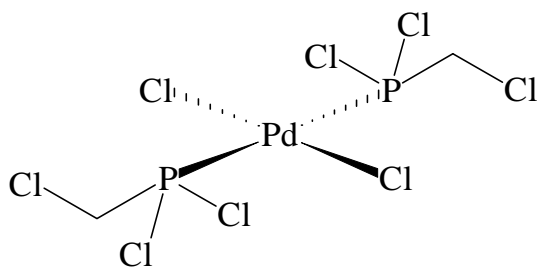
^averbreiterte Signale

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

**2c**

	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):	102.9 (s)	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):	C1 43.0 (d) C2 144.4 (d) C3 126.0 (d) C4 129.5 C5 126.5	$^1J(\text{PC}) = 34.5$ $^2J(\text{PC}) = 0.5$ $^3J(\text{PC}) = 6.9$
^1H -NMR (C_6D_6):	H_A 3.37 H_B 3.23 C_6H_5 6.8 - 7.3 (m)	$^2J(\text{H}_A\text{H}_B) = 12.21$ $^2J(\text{H}_A\text{P}) = 21.36$ $^2J(\text{H}_B\text{P}) = -0.26$

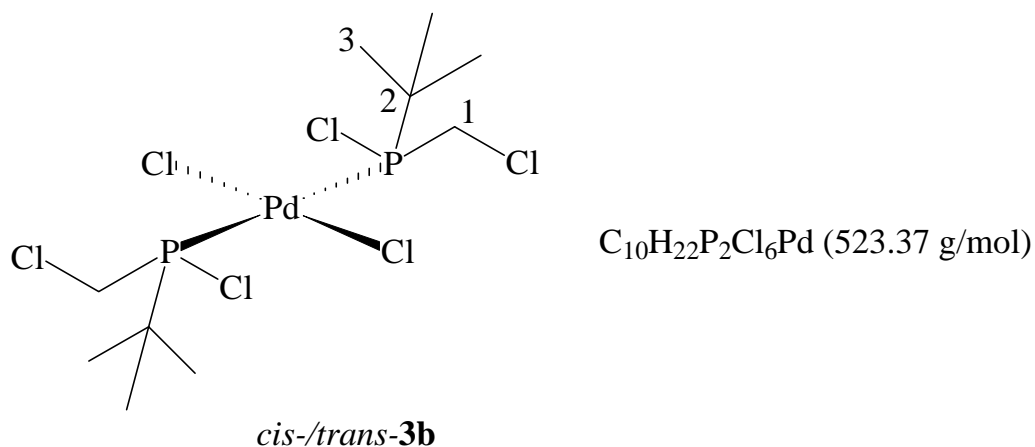
Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)


 $\text{C}_2\text{H}_4\text{P}_2\text{Cl}_8\text{Pd}$ (480.04 g/mol)
cis-/trans-3a

	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2):	140.8 ^{a, b} 138.2 ^{a, b}	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2):	45.9 ^a 46.3 ^a	
^1H -NMR (CD_2Cl_2):	CH_2 4.8	

^averbreiterte Signale; ^b*cis-/trans*-Isomere

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

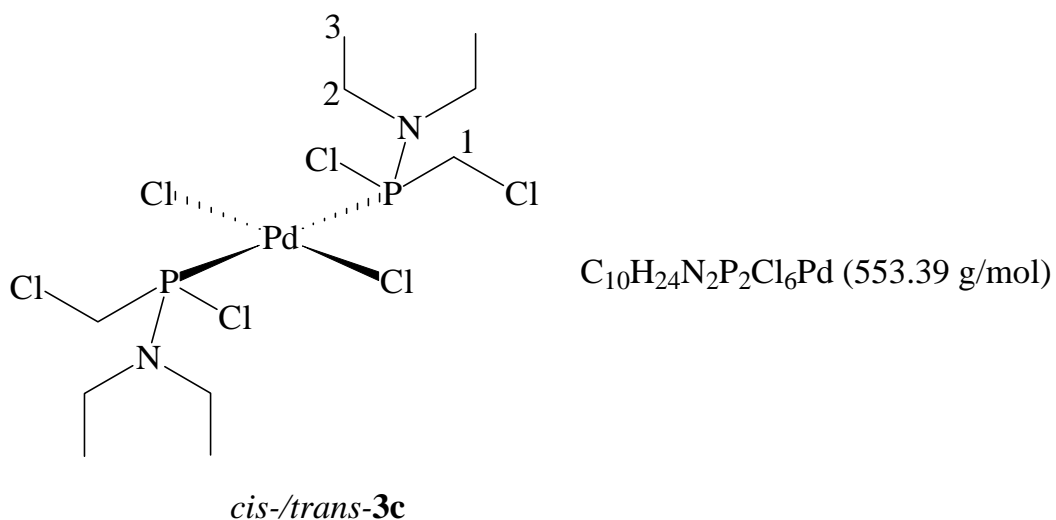


	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2):	138.5 (s) ^{a, b} 126.6 (s) ^{a, b, c} 126.2 (s) ^{a, b, c}	
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2):	C1 38.5 (m) C2 40.4 (t) ^e 43.2 ^f C3 27.03 (t) ^e 27.05 ^f	N(PC) = 11.3 ^d N(PC) = 8.1 ^d N(PC) = 6.1 ^d N(PC) = 3.6 ^d
1H -NMR (CD_2Cl_2):	H _A 4.08 ^{a, c} 4.07 ^{a, c} H _B 4.65 ^a C(CH ₃) ₃ 1.48 (t) ^a H _A 4.03 ^{b, c} 5.08 ^{b, c} H _B 4.06 ^{b, c} 5.11 ^{b, c} C(CH ₃) ₃ 1.53 (d) ^b	N(PH) = 9.2 ^g N(PH) = 18.8 ^g

^a*trans*-Isomer; ^b*cis*-Isomer; ^cMesoform/Racemat; ^d $N(PC) = |^nJ(PC) + ^mJ(PC)|$, $m < n$;

^eintensives Signal; ^fintensitätsschwächeres Signal; ^g $N(PH) = |^nJ(PH) + ^mJ(PH)|$

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

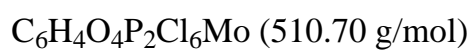
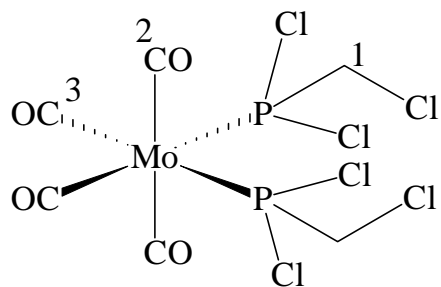


	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2):	117.5 (s) ^{a, b} 114.3 (s) ^{a, b, c} 114.1 (s) ^{a, b, c}	
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2):	C1 46.5 (m) C2 44.7 (t) ^e 44.9 ^f C3 13.5 ^e 14.0 ^f	$N(PC) = 56.0^d$ $N(PC) = 6.1^d$
1H -NMR (CD_2Cl_2):	H_A 4.02 ^a 4.17 ^b H_B 4.50 (m) ^a 4.83 (m) ^b CH_2 3.48 (m) ^b 3.61 (m) ^b CH_3 1.26 (t) ^b	$^3J(HH) = 7.0$

^a*trans*-Isomer; ^b*cis*-Isomer; ^cMesoform/Racemat; ^d $N(PC) = |^nJ(PC) + ^mJ(PC)|$, $m < n$;

^eintensives Signal; ^fintensitätsschwächeres Signal

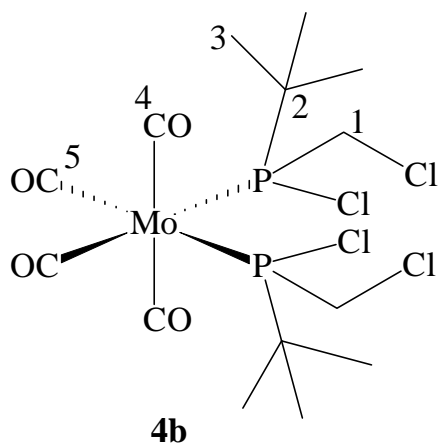
Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

**4a**

	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):	170.2 (s)	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):	C1 54.5 C2 203.9 (t) C3 208.5 (m)	$^2J(\text{PC}) = 11.2$ $\text{N}(\text{PC}) = 39.7^{\text{a}}$
^1H -NMR (C_6D_6):	CH_2 3.58 (t)	$\text{N}(\text{PH}) = 6.1^{\text{b}}$

$$^{\text{a}}\text{N}(\text{PC}) = |^{\text{n}}J(\text{PC}) + ^{\text{m}}J(\text{PC})|, \text{ m} < \text{n}; \quad ^{\text{b}}\text{N}(\text{PH}) = |^{\text{n}}J(\text{PH}) + ^{\text{m}}J(\text{PH})|$$

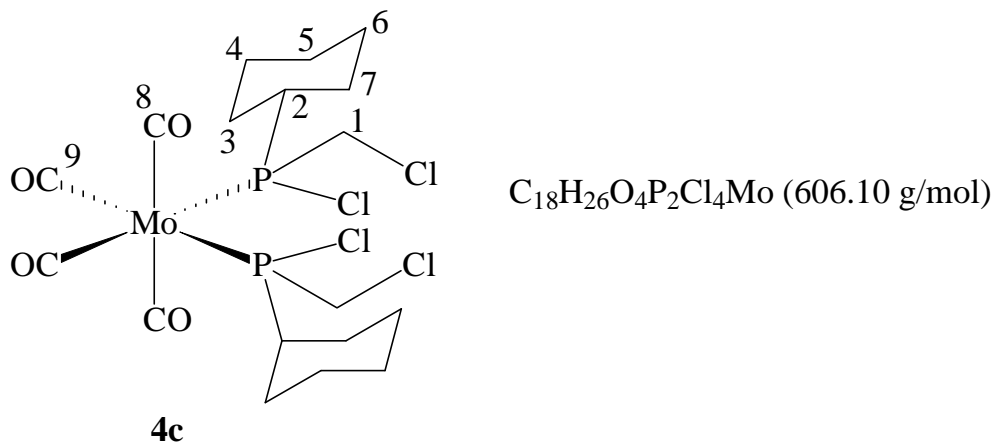
Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)



	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):	158.1 (s) ^a 157.5 (s) ^a	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):	C1 45.2 (s) ^a 44.9 (s) ^a C2 40.3 (s) ^a 40.2 (s) ^a C3 25.9 (t) ^a 25.5 (t) ^a C4 207.9 (t) 208.2 (t) 208.6 (t) C5 212.3 (m)	N(PC) = 4.0 ^b N(PC) = 3.0 ^b $^2J(\text{PC}) = 9.2$ $^2J(\text{PC}) = 9.2$ $^2J(\text{PC}) = 10.2$ N(PC) = 27.4 ^b
^1H -NMR (C_6D_6):	CH ₂ 3.88 - 3.75 (m) CH ₃ 1.15 (m)	N(PH) = 16.3 ^c

^aDiastereomere; ^b $N(\text{PC}) = |^nJ(\text{PC}) + ^mJ(\text{PC})|$, $m < n$; ^c $N(\text{PH}) = |^nJ(\text{PH}) + ^mJ(\text{PH})|$

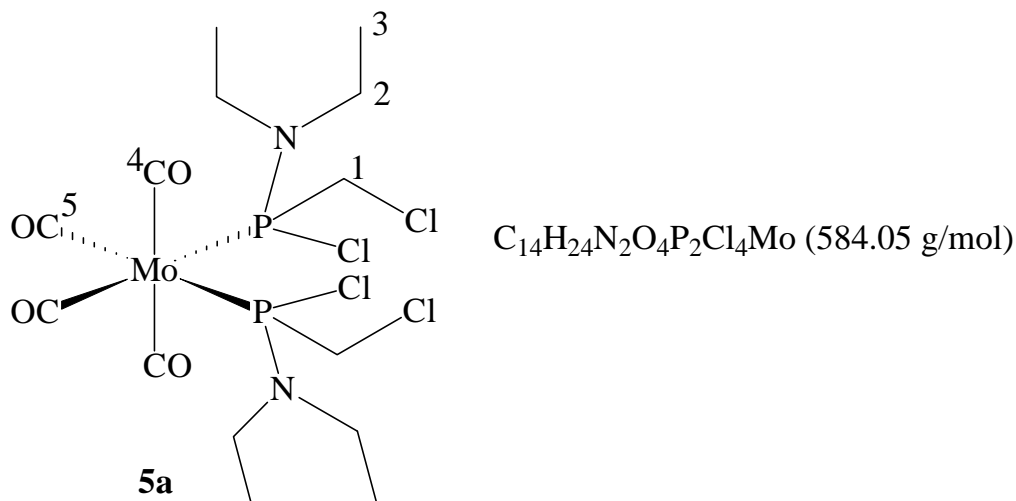
Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)



	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6):	144.9 (s) ^a 144.7 (s) ^a	
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6):	C1 44.9 (s) ^a 44.4 (s) ^a C2 44.5 - 44.3 (m) C3 - C7 26.6 - 25.4 (m) C8 207.5 (m) ^b C9 211.9 (m) ^b	
1H -NMR (C_6D_6):	CH_2Cl 4.0 - 3.8 (m) C_6H_{11} 2.5 - 0.8 (m)	

^aDiastereomere; ^bFeinstruktur nicht auflösbar

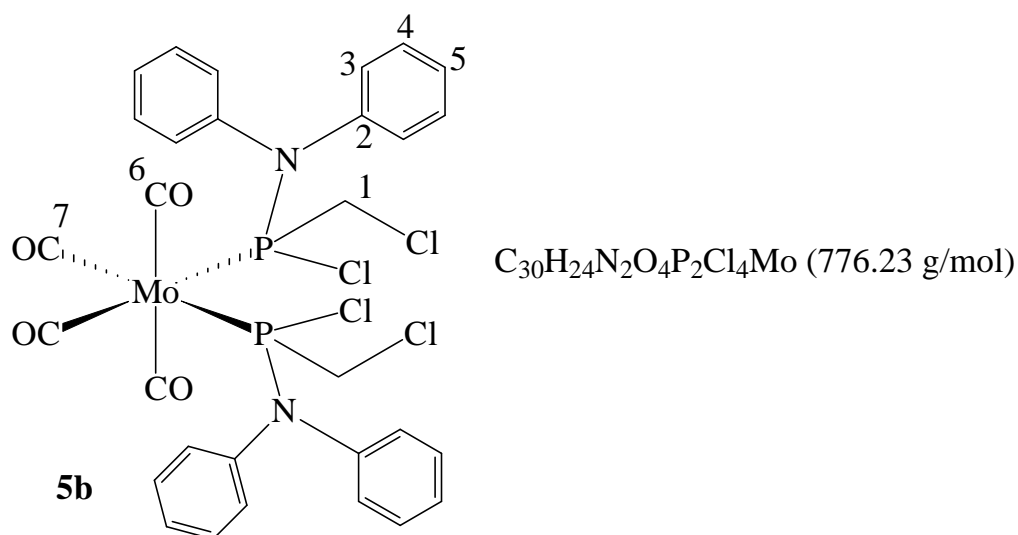
Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)



	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6):	152.2 (s) ^a 151.8 (s) ^a	
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6):	C1 48.2 (t) ^a 47.9 (t) ^a C2 42.3 C3 13.2 C4 207.1 (t) ^c 206.5 (t) ^d 207.9 (t) ^c C5 211.8 (m) ^a 211.6 (m) ^a	N(PC) = 13.2 ^b N(PC) = 13.2 ^b $^2J(PC)$ = 3.0 $^3J(PC)$ = 2.0 $^2J(PC)$ = 10.2 $^2J(PC)$ = 10.2 $^2J(PC)$ = 11.2
1H -NMR (C_6D_6):	CH_2Cl 3.8 (m) 3.93 (m) CH_2 3.05 (m) CH_3 0.93 (t)	$^3J(HH)$ = 7.1

^aDiastereomere; ^b $N(PC) = |^nJ(PC) + ^mJ(PC)|$, $m < n$; ^cMesoform; ^dRacemat

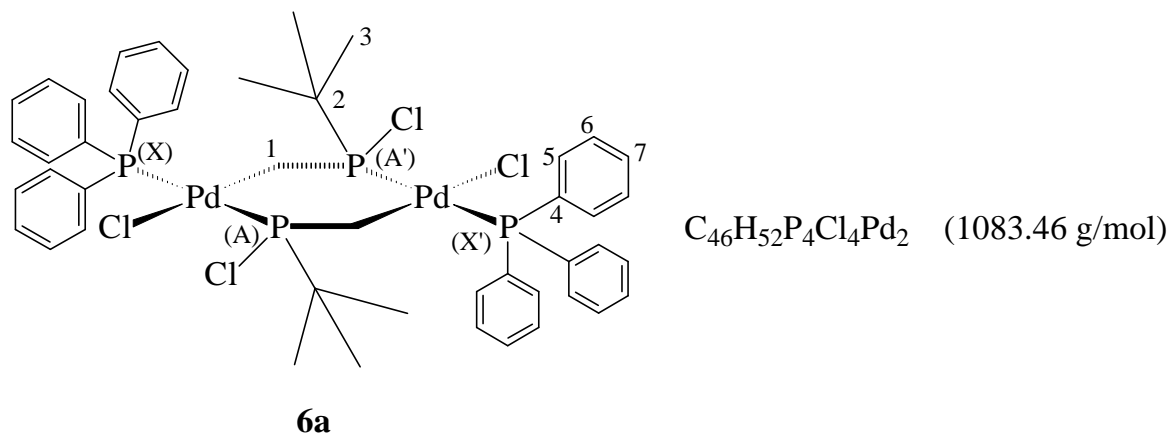
Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)



	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2):	144.1 (s) ^a 143.7 (s) ^a	
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2):	C1 49.3 C2 145.1 C3 129.7 C4 129.1 C5 128.1 C6 205.7 (m) ^b C7 211.0 (m) ^b	
1H -NMR (CD_2Cl_2):	CH_2Cl 4.04 (m) - 3.80 (m) C_6H_5 7.0 - 7.7 (m)	

^aDiastereomere; ^bFeinstruktur nicht auflösbar; ^cMesoform; ^dRacemat

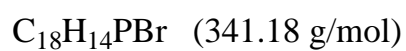
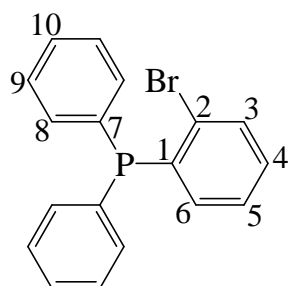
Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)



	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	138.3 ^a 26.6 ^b	$^3J(AA') = 42.1$ $^2J(AX) = 517.1$ $^3J(AX') = -2.7$ $^5J(XX') = 3.7$
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	C1 9.6 (t) C2 42.4 (s) C3 26.8 (m) C4 131.0 (d) C5 135.6 (d) C6 128.5 (d) C7 130.5 (s)	$^1J(PC) = 39.7$ $^2J(PC) = 11.2$ $^3J(PC) = 10.2$
1H -NMR ($CDCl_3$):	CH_2 0.9 (m) CH_3 1.12 (d) C_6H_5 7.45 - 7.78 (m)	$^3J(PH) = 16.3$

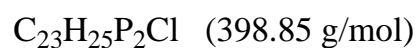
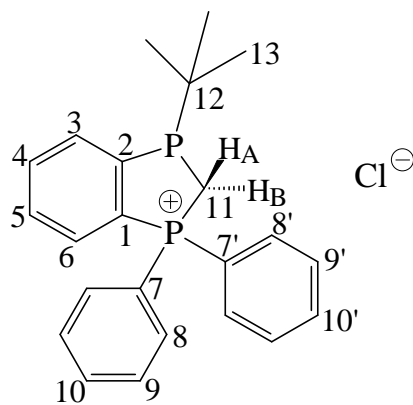
^a $\delta P(AA')$; ^b $\delta P(XX')$

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

**7a**

	δ in [ppm]	J in [Hz]	
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	-3.6 (s)		
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	C1	138.9 (d)	$^1J(\text{PC}) = 12.2$
	C2	129.9 (d)	$^2J(\text{PC}) = 29.5$
	C3	132.9 (d)	$^3J(\text{PC}) = 2.0$
	C4	130.0 (s)	
	C5	127.3 (s)	
	C6	134.4 (s)	
	C7	135.8 (d)	$^1J(\text{PC}) = 10.2$
	C8	133.9 (d)	$^2J(\text{PC}) = 20.3$
	C9	128.6 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$
	C10	128.9 (s)	
^1H -NMR (CDCl_3):	$\text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_4$ 6.83 - 7.67 (m)		

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

**8a**

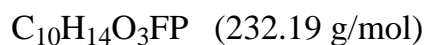
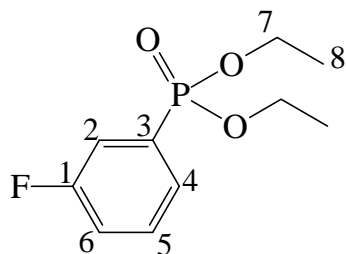
	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	28.4 (d, P^{V}) 47.0 (d, P^{III})	$^2J(\text{PP}) = 21.8$ $^2J(\text{PP}) = 21.8$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	C1 125.4 (dd) C2 149.9 (dd) C3 135.2 (dd) C4/C5 132.8 (d) C4/C5 133.0 (d) ^a C6 135.1 (dd) C7/C7' 119.9 (dd) C7/C7' 121.1 (d) C8/C8' 133.0 (d)	$^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 98.7$ $^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 2.0$ $^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 31.5$ $^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 26.5$ $^3J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 3.1$ $^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 7.1$ $J(\text{PC}) = 13.2$ $J(\text{PC}) = 13.2$ $^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 32.6$ $^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 3.1$ $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 82.4$ $^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 2.0$ $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 85.5$ $^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 11.2$

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	C8/C8' 133.6 (d)	$^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 11.2$
	C9/C9' 130.4 (d)	$^3J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 13.2$
	C9/C9' 130.5 (d)	$^3J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 12.2$
	C10/C10' 131.2 (d)	$^4J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 11.2$
	C10/C10' 132.7 (d)	$^4J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 12.2$
	C11 16.7 (dd)	$^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 41.7$ $^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 37.6$
	C12 32.4 (d)	$^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 21.4$
	C13 27.2 (d)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 14.2$
^1H -NMR (CDCl_3):	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 1.06 (d)	$^1J(\text{PH}) = 13.23$
	$\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ 3.48 - 3.60 (m) ^b	$^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}) = 11.19$
	3.82 - 3.98 (m) ^b	
	C_6H_5 7.50 - 8.20 (m)	

^ateilweise Linienkoinzidenz mit δC von C8/C8'; ^bAB-Teil eines ABMX-Spinsystems (A, B = ^1H ; M, X = ^{31}P)

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)



9

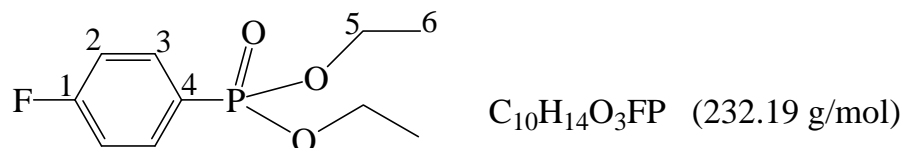
	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	17.4 (d)	$^4J(\text{PF}) = 8.6$
^{19}F -NMR (CDCl_3):	-112.3 (m)	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	C1 162.3 (dd)	$^1J(\text{FC}) = 249.2$ $^3J(\text{PC}) = 21.4$
	C2 118.3 (dd)	$^2J(\text{FC}) = 22.4$ $^2J(\text{PC}) = 10.2$
	C3 131.2 (dd)	$^3J(\text{FC}) = 6.1$ $^1J(\text{PC}) = 188.2$
	C4 127.3 (dd)	$^4J(\text{FC}) = 3.1$ $^2J(\text{PC}) = 9.2$
	C5 130.4 (dd)	$^3J(\text{FC}) = 8.1$ $^3J(\text{PC}) = 17.3$
	C6 119.3 (dd)	$^2J(\text{FC}) = 21.4$ $^4J(\text{PC}) = 3.1$
	C7 62.2 (d)	$^2J(\text{PC}) = 6.1$
	C8 16.1 (d)	$^3J(\text{PC}) = 6.1$

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{):}$	$\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ 3.80 - 3.94 (m) ^a CH_3 1.06 (t) C_6H_4 6.95 - 6.99 (m) C_6H_4 7.16 - 7.26 (m) C_6H_4 7.30 - 7.36 (m)	$^3J(\text{HH}) = 7.0$

^aAB-Teil eines ABM_3X -Spinsystems (A, B = CH_2 ; M = CH_3 ; X = ^{31}P)

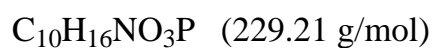
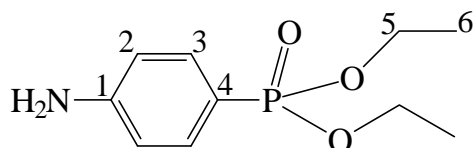
Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)



	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	18.9 (d)	$^5J(PF) = 1.4$
^{19}F -NMR ($CDCl_3$):	-106.6 (m)	
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	C1 165.4 (dd)	$^1J(FC) = 253.8$ $^4J(PC) = 4.1$
	C2 115.8 (dd)	$^2J(FC) = 21.4$ $^3J(PC) = 16.3$
	C3 134.4 (dd)	$^3J(FC) = 8.6$ $^2J(PC) = 11.2$
	C4 124.7 (dd)	$^4J(FC) = 3.6$ $^1J(PC) = 192.8$
	C5 62.2 (d)	$^2J(PC) = 5.6$
	C6 16.3 (d)	$^3J(PC) = 6.6$
1H -NMR ($CDCl_3$):	CH_AH_B 4.02 - 4.15 (m) ^a	$^2J(H_AH_B) = 10.2$
	CH_3 1.30 (t)	$^3J(H_AP) = 8.16$
	C_6H_4 6.95 - 6.99 (m)	$^3J(H_BP) = 7.83$
	C_6H_4 7.16 - 7.26 (m)	$^3J(HH) = 7.10$

^aAB-Teil eines ABM_3X -Spinsystems (A, B = CH_2 ; M = CH_3 ; X = ^{31}P)

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

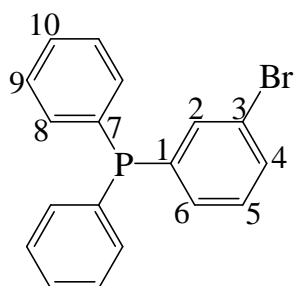


11

	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	22.5 (s)	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	C1 150.8 (d) C2 133.2 (d) C3 113.8 (d) C4 114.4 (d) C5 61.4 (d) C6 16.0 (d)	$^4J(\text{PC}) = 3.1$ $^3J(\text{PC}) = 12.2$ $^2J(\text{PC}) = 16.3$ $^1J(\text{PC}) = 197.4$ $^2J(\text{PC}) = 5.1$ $^3J(\text{PC}) = 7.1$
^1H -NMR (CDCl_3):	$\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ 3.91 - 4.06 (m) ^a CH_3 1.23 (t) NH_2 4.36 (s) ^b C_6H_4 6.61 - 6.64 (m) C_6H_4 7.45 - 7.50 (m)	$^3J(\text{HH}) = 7.12$

^aAB-Teil eines ABM_3X -Spinsystems (A, B = CH_2 ; M = CH_3 ; X = ^{31}P); ^bSignal verbreitert

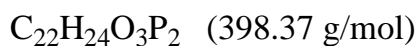
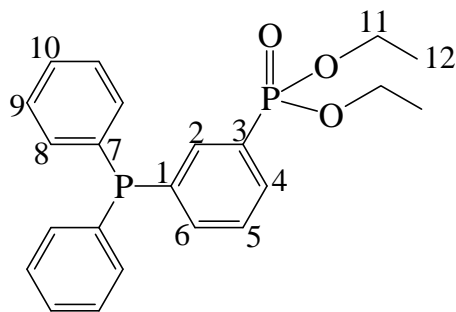
Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)


 $C_{18}H_{14}PBr$ (341.18 g/mol)

12

	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	-3.6 (s)	
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	C1	140.5 (d)
	C2	135.9 (d)
	C3	123.0 (d)
	C4	131.9 (s)
	C5	130.0 (d)
	C6	132.0 (d)
	C7	136.2 (d)
	C8	133.7 (d)
	C9	128.6 (d)
	C10	129.0 (s)
1H -NMR ($CDCl_3$):	C_6H_5/C_6H_4 7.22 - 7.75 (m)	

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

**13a**

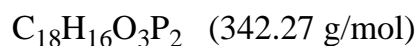
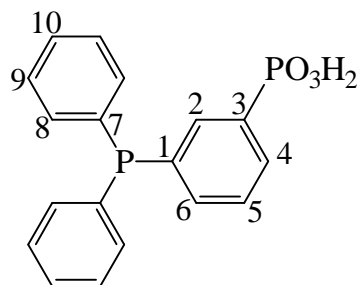
	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	-4.0 (d, P^{III}) 19.2 (d, P^{V})	$^4J(\text{PP}) = 1.7$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	C1 138.4 (dd)	$^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 13.2$ $^3J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 13.2$
	C2 136.4 (dd)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 21.9$ $^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 11.4$
	C3 128.8 (dd)	$^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 6.1$ $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 187.2$
	C4 131.8 (d)	$^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 10.2$
	C5 128.4 (dd)	$^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 3.8$ $^3J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 6.7$
	C6 137.1 (dd)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 17.2$ $^4J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 2.9$
	C7 136.3 (d)	$^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 10.2$
	C8 133.6 (d)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 19.3$
	C9 128.5 (d)	$^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 7.1$
	C10 128.9 (s)	
	C11 62.0 (d)	$^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 5.1$
	C12 16.1 (d)	$^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 6.1$

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{):$	$\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ 4.00 - 4.16 (m) ^a CH_3 1.28 (t) C_6H_5 7.32 - 7.37 (m) C_6H_4 7.41 - 7.85 (m)	$^3J(\text{HH}) = 7.00$

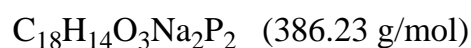
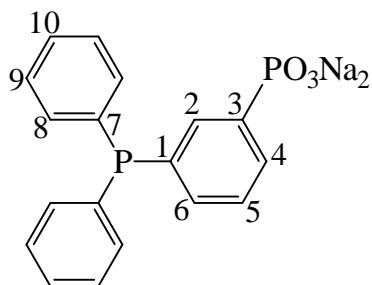
^aAB-Teil eines ABM_3X -Spinsystems (A, B = CH_2 ; M = CH_3 ; X = ^{31}P)

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

**13b**

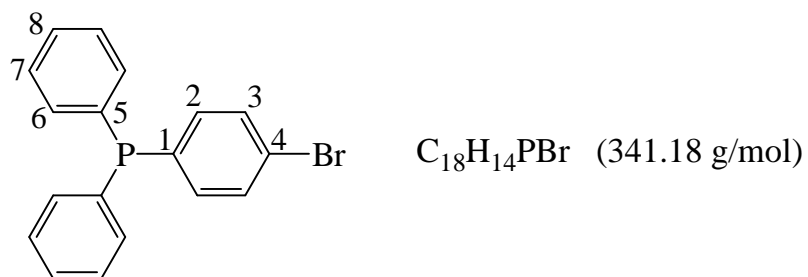
	δ in [ppm]		J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -Aceton):	-4.1 (s, P^{III}) 18.2 (s, P^{V})		
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -Aceton):	C1	138.1 (dd)	$^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 14.2$ $^3J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 14.2$
	C2	135.9 (dd)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 24.4$ $^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 10.2$
	C3	132.6 (dd)	$^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 7.1$ $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 193.3$
	C4	131.4 (d)	$^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 10.2$
	C5	128.7 (dd)	$^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 14.2$ $^3J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 5.1$
	C6	136.5 (dd)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 15.3$ $^4J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 3.1$
	C7	136.9 (d)	$^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 11.2$
	C8	133.7 (d)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 20.5$
	C9	128.9 (d)	$^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 7.1$
	C10	129.2 (s)	

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

**13c**

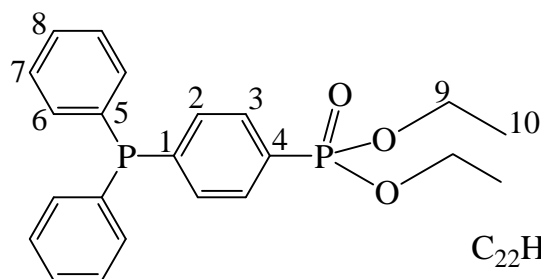
	δ in [ppm]		J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O):	-5.1 (s, P^{III}) 11.8 (s, P^{V})		
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O):	C1	135.3 (dd)	$^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 12.2$ $^3J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 7.1$
	C2	136.1 (dd)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 29.6$ $^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 9.5$
	C3	141.8 (dd)	$^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 9.2$ $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 165.8$
	C4	133.2 (d)	$^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 9.2$
	C5	128.4 (dd)	$^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 12.2$ $^3J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 4.1$
	C6	131.5 (d)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 9.2$
	C7	136.3 (d)	$^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 6.1$
	C8	133.7 (d)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 18.3$
	C9	129.0 (d)	$^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 8.1$
	C10	129.3 (s)	

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

**14**

	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	-5.2 (s)	
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	C1 137.0 (d)	$^1J(PC) = 14.2$
	C2 135.4 (d)	$^2J(PC) = 20.3$
	C3 131.8 (d)	$^3J(PC) = 7.1$
	C4 123.3 (s)	
	C5 137.2 (d)	$^1J(PC) = 12.2$
	C6 133.9 (d)	$^2J(PC) = 19.3$
	C7 128.7 (d)	$^3J(PC) = 7.1$
	C8 128.9 (s)	
1H -NMR ($CDCl_3$):	C_6H_5/C_6H_4 7.24 - 7.55 (m)	

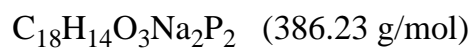
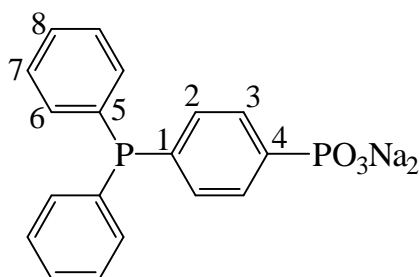
Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)


 $C_{22}H_{24}O_3P_2$ (398.37 g/mol)
15a

	δ in [ppm]		J in [Hz]
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	-3.5 (s, P^{III}) 19.6 (s, P^V)		
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	C1	143.6 (dd)	$^1J(P^{III}C) = 15.3$ $^4J(P^VC) = 3.1$
	C2	133.2 (dd)	$^2J(P^{III}C) = 18.3$ $^3J(P^VC) = 14.2$
	C3	131.6 (dd)	$^3J(P^{III}C) = 6.1$ $^2J(P^VC) = 12.2$
	C4	128.7 (d)	$^1J(P^VC) = 188.2$
	C5	136.2 (d)	$^1J(P^{III}C) = 10.2$
	C6	134.0 (d)	$^2J(P^{III}C) = 20.3$
	C7	128.8 (d)	$^3J(P^{III}C) = 7.1$
	C8	129.3 (s)	
	C9	62.2 (d)	$^2J(P^VC) = 5.1$
	C10	16.5 (d)	$^3J(P^VC) = 6.1$
1H -NMR ($CDCl_3$):	CH_AH_B	3.98 - 4.10 (m) ^a	$^3J(HH) = 7.08$
	CH_3	1.20 (t)	
	C_6H_5/C_6H_4	7.14 - 7.72 (m)	

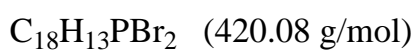
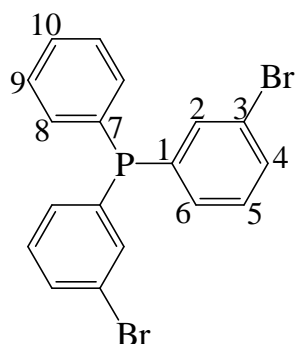
^aAB-Teil eines ABM_3X -Spinsystems (A, B = CH_2 ; M = CH_3 ; X = ^{31}P)

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

**15c**

	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O):	-5.5 (s, P^{III}) 12.0 (s, P^{V})	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O):	C1 136.8 (dd)	$^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 9.2$ $^4J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 2.0$
	C2 132.9 (dd)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 19.3$ $^3J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 13.2$
	C3 130.7 (dd)	$^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 7.1$ $^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 8.1$
	C4 142.2 (d)	$^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 166.8$
	C5 136.2 (d)	$^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 6.1$
	C6 133.8 (d)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 19.3$
	C7 129.0 (d)	$^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 7.1$
	C8 129.4 (s)	
^1H -NMR (D_2O):	$\text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_4$ 7.07 - 7.74 (m)	

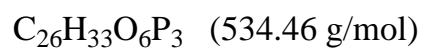
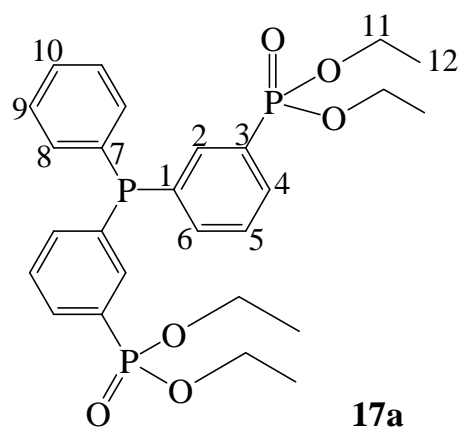
Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)



16

	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	-3.2 (s)	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	C1 139.4 (d) C2 135.9 (d) C3 123.1 (d) C4 131.9 (s) C5 130.0 (d) C6 133.6 (d) C7 135.2 (d) C8 131.8 (d) C9 128.7 (d) C10 129.3 (s)	$^1J(\text{PC}) = 15.3$ $^2J(\text{PC}) = 21.4$ $^3J(\text{PC}) = 7.1$ $^3J(\text{PC}) = 6.1$ $^2J(\text{PC}) = 20.3$ $^1J(\text{PC}) = 11.2$ $^2J(\text{PC}) = 18.3$ $^3J(\text{PC}) = 8.1$
^1H -NMR (CDCl_3):	$\text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_4$ 7.00 - 7.95 (m)	

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)



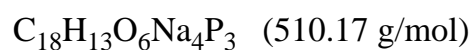
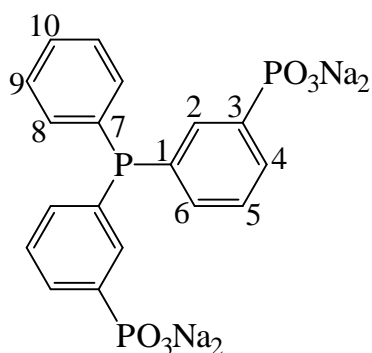
	δ in [ppm]		J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	-4.1 (d, P^{III})	18.9 (d, P^{V})	$^4J(\text{PP}) = 1.6$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	C1	137.6 (dd)	$^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 14.2$ $^3J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 13.2$
	C2	136.5 (dd)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 23.4$ $^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 10.2$
	C3	128.3 (dd)	$^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 7.1$ $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 187.2$
	C4	132.0 (d)	$^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 10.2$
	C5	128.5 (dd)	$^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 2.0$ $^3J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 3.1$
	C6	136.9 (dd)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 17.3$ $^4J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 3.1$
	C7	135.4 (d)	$^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 10.2$
	C8	133.6 (d)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 19.3$
	C9	128.6 (d)	$^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 7.1$
	C10	129.2 (s)	
	C11	62.0 (d)	$^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 5.1$
	C12	16.0 (d)	$^3J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 6.1$

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	$\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ 3.96 - 4.16 (m) ^a CH_3 1.23 (t) C_6H_5 7.25 - 7.34 (m) C_6H_4 7.38 - 7.85 (m)	$^3J(\text{HH}) = 6.79$

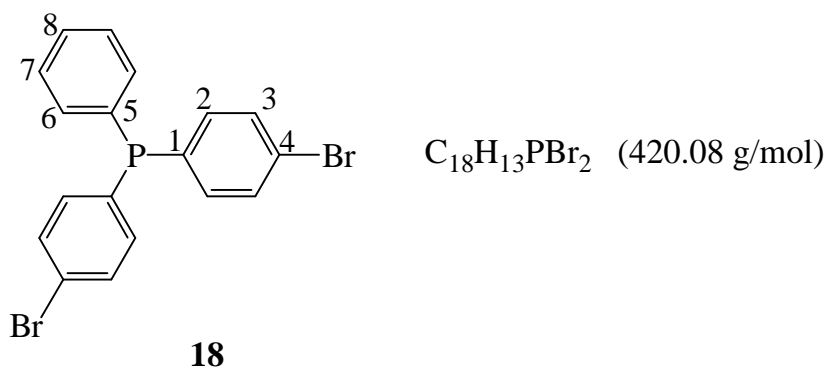
^aAB-Teil eines ABM_3X -Spinsystems (A, B = CH_2 ; M = CH_3 ; X = ^{31}P)

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

**17c**

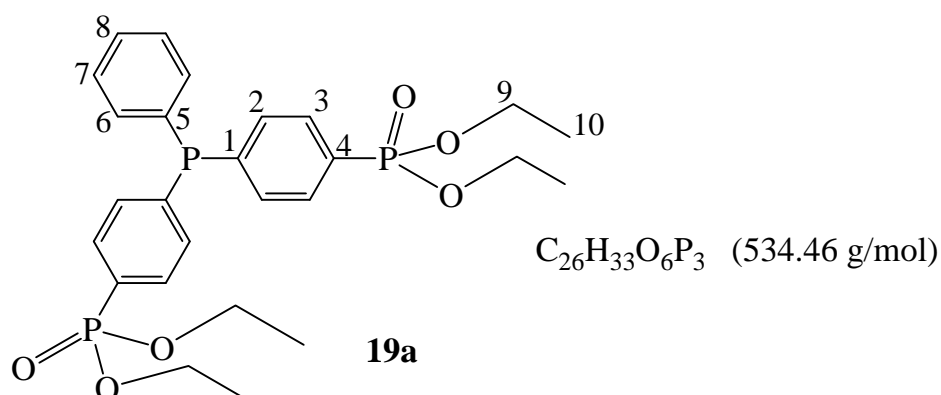
	δ in [ppm]		J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O):	-5.0 (s, P^{III}) 11.9 (d, P^{V})		$^4J(\text{PP}) = 1.6$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O):	C1	135.3 (dd)	$^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 12.2$ $^3J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 6.1$
	C2	135.8 (dd)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 25.4$ $^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 9.5$
	C3	141.7 (dd)	$^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 8.1$ $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 165.8$
	C4	133.6 (d)	$^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 9.2$
	C5	128.5 (dd)	$^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 12.2$ $^3J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 6.1$
	C6	131.5 (d)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 8.1$
	C7	136.6 (d)	$^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 5.1$
	C8	133.8 (d)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 18.3$
	C9	129.1 (d)	$^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 7.1$
	C10	129.5 (s)	

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)



	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	-6.0 (s)	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	C1 135.9 (d) C2 135.1 (d) C3 131.7 (d) C4 123.6 (s) C5 136.0 (d) C6 133.6 (d) C7 128.7 (d) C8 129.1 (s)	$^1J(\text{PC}) = 12.2$ $^2J(\text{PC}) = 20.4$ $^3J(\text{PC}) = 7.1$ $^1J(\text{PC}) = 11.2$ $^2J(\text{PC}) = 20.4$ $^3J(\text{PC}) = 7.1$
^1H -NMR (CDCl_3):	$\text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_4$ 7.20 - 7.60 (m)	

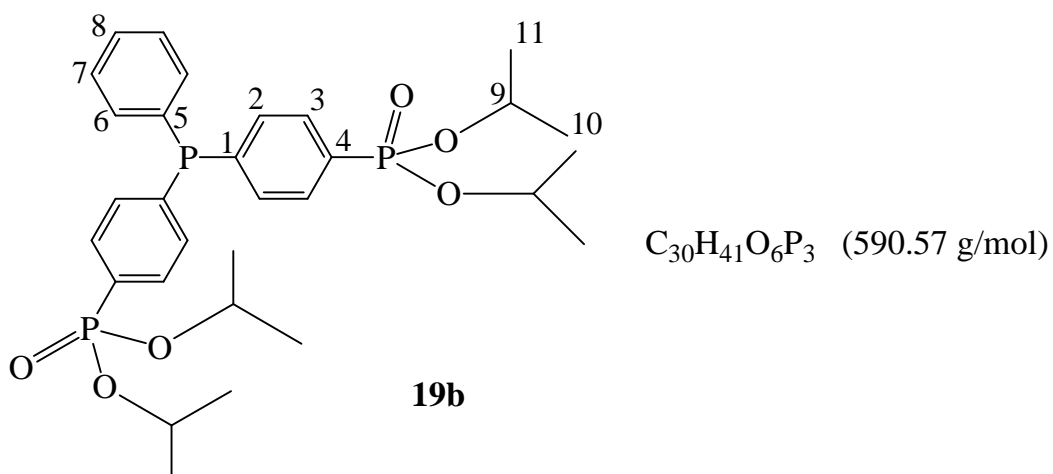
Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)



	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	-3.4 (t, P^{III}) 19.2 (d, P^V)	$^5J(PP) = 1.4$
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	C1 142.1 (dd) C2 133.3 (dd) C3 131.5 (dd) C4 129.1 (d) C5 134.9 (d) C6 134.1 (d) C7 128.8 (d) C8 129.5 (s) C9 62.2 (d) C10 16.3 (d)	$^1J(P^{III}C) = 14.2$ $^4J(P^VC) = 3.1$ $^2J(P^{III}C) = 18.3$ $^3J(P^VC) = 14.2$ $^3J(P^{III}C) = 7.1$ $^2J(P^VC) = 10.2$ $^1J(P^VC) = 189.2$ $^1J(P^{III}C) = 10.2$ $^2J(P^{III}C) = 20.3$ $^3J(P^{III}C) = 8.1$ $^2J(P^VC) = 6.1$ $^3J(P^VC) = 6.1$
1H -NMR ($CDCl_3$):	CH_AH_B 4.09 - 4.21 (m) ^a CH_3 1.35 (t) C_6H_5/C_6H_4 7.30 - 7.81 (m)	$^3J(HH) = 7.07$

^aAB-Teil eines ABM_3X -Spinsystems (A, B = CH_2 ; M = CH_3 ; X = ^{31}P)

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

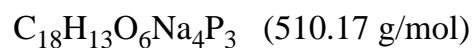
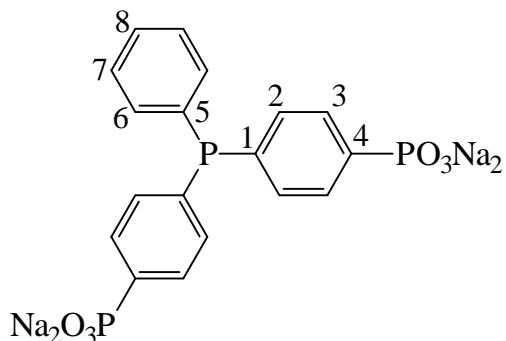


	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	-3.6 (t, P^{III}) 17.1 (d, P^V)	$^5J(PP) = 1.7$
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	C1 142.6 (dd)	$^1J(P^{III}C) = 14.3$ $^4J(P^VC) = 4.1$
	C2 133.1 (dd)	$^2J(P^{III}C) = 19.3$ $^3J(P^VC) = 15.3$
	C3 131.4 (dd)	$^3J(P^{III}C) = 7.1$ $^2J(P^VC) = 10.2$
	C4 130.6 (d)	$^1J(P^VC) = 188.2$
	C5 135.1 (d)	$^1J(P^{III}C) = 10.2$
	C6 134.1 (d)	$^2J(P^{III}C) = 20.3$
	C7 128.7 (d)	$^3J(P^{III}C) = 7.1$
	C8 129.4 (s)	
	C9 70.8 (d)	$^2J(P^VC) = 5.1$
	C10/C11 24.0 (d)	$^3J(P^VC) = 4.1$
	C10/C11 23.8 (d)	$^3J(P^VC) = 5.1$

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

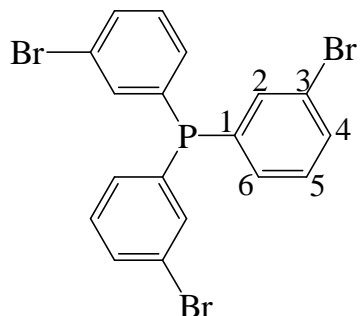
	δ in [ppm]	J in [Hz]
¹ H-NMR (CDCl ₃):	CH(CH ₃) ₂ 4.73 (ds)	³ J(PH) = 7.63
	CH(CH ₃) ₂ 1.26 (d)	³ J(HH) = 6.10
	CH(CH ₃) ₂ 1.38 (d)	³ J(HH) = 6.11
	C ₆ H ₅ /C ₆ H ₄ 7.30 - 7.41 (m)	³ J(HH) = 6.61
	C ₆ H ₅ /C ₆ H ₄ 7.73 - 7.80 (m)	

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

**19d**

	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O):	-6.0 (s, P^{III}) 12.0 (s, P^{V})	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O):	C1 135.8 (dd) C2 132.4 (dd) C3 130.1 (dd) C4 141.6 (d) C5 135.6 (d) C6 133.3 (d) C7 128.5 (d) C8 129.0 (s)	$^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 5.1$ $^4J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 3.1$ $^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 19.3$ $^3J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 13.2$ $^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 7.1$ $^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 8.1$ $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 165.8$ $^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 5.1$ $^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 19.3$ $^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 7.1$
^1H -NMR (D_2O):	$\text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_4$ 7.34 - 7.88 (m)	

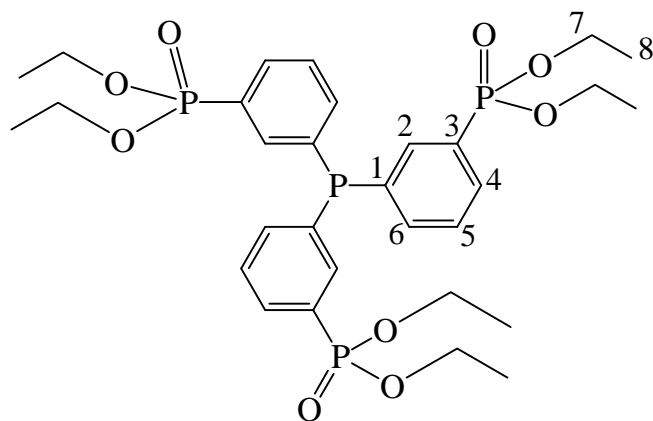
Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)


 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{PBr}_3$ (498.97 g/mol)

20

	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	-2.6 (s)	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	C1 138.6 (d)	$^1J(\text{PC}) = 16.3$
	C2 136.1 (d)	$^2J(\text{PC}) = 21.4$
	C3 123.3 (d)	$^3J(\text{PC}) = 8.1$
	C4 132.4 (s)	
	C5 130.3 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$
	C6 132.1 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.3$
^1H -NMR (CDCl_3):	C_6H_4 7.22 - 7.75 (m)	

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)


 $C_{30}H_{42}O_9P_4$ (670.55 g/mol)
21a

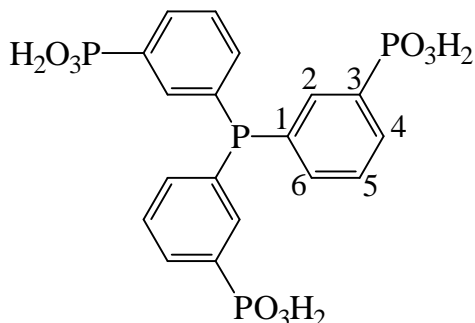
	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	-4.2 (q, P^{III}) 18.7 (d, P^V)	$^4J(PP) = 1.9$
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	C1 136.7 (dd)	$^1J(P^{III}C) = 14.2$
	C2 136.6 (dd)	$^3J(P^VC) = 14.2$
	C3 129.3 (dd)	$^2J(P^{III}C) = 24.4$
	C4 132.3 (d)	$^2J(P^VC) = 10.2$
	C5 128.7 (dd)	$^3J(P^{III}C) = 7.1$
	C6 136.9 (dd)	$^1J(P^VC) = 187.2$
	C7 62.0 (d)	$^2J(P^VC) = 9.2$
	C8 16.1 (d)	$^3J(P^{III}C) = 5.1$
		$^3J(P^VC) = 15.3$
		$^2J(P^{III}C) = 16.3$
		$^4J(P^VC) = 3.1$
		$^2J(P^VC) = 6.1$
		$^3J(P^VC) = 5.1$

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	$\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ 3.96 - 4.10 (m) ^a CH_3 1.24 (t) C_6H_4 7.25 - 7.81 (m)	$^3J(\text{HH}) = 7.07$

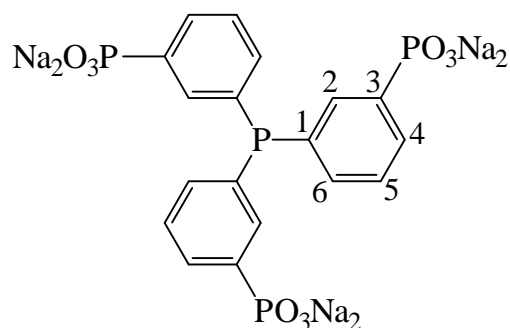
^aAB-Teil eines ABM_3X -Spinsystems (A, B = CH_2 ; M = CH_3 ; X = ^{31}P)

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)


 $C_{18}H_{18}O_9P_4$ (502.23 g/mol)
21b

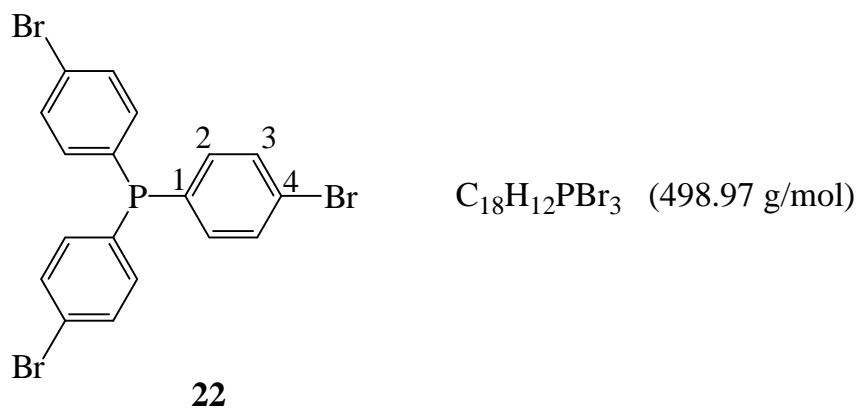
	δ in [ppm]		J in [Hz]
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (D_2O):	-5.4 (s, P^{III}) 16.9 (s, P^V)		
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (D_2O):	C1	136.1 (dd)	$^1J(P^{III}C) = 13.2$ $^3J(P^VC) = 12.2$
	C2	135.1 (dd)	$^2J(P^{III}C) = 19.3$ $^2J(P^VC) = 10.2$
	C3	132.0 (dd)	$^3J(P^{III}C) = 6.1$ $^1J(P^VC) = 184.1$
	C4	131.4 (d)	$^2J(P^VC) = 10.2$
	C5	128.9 (dd)	$^3J(P^{III}C) = 6.1$ $^3J(P^VC) = 14.2$
	C6	136.9 (d)	$^2J(P^{III}C) = 20.4$
1H -NMR (D_2O):	C_6H_4	6.65 - 7.74 (m)	

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)


 $C_{18}H_{12}O_9Na_6P_4$ (634.12 g/mol)
21c

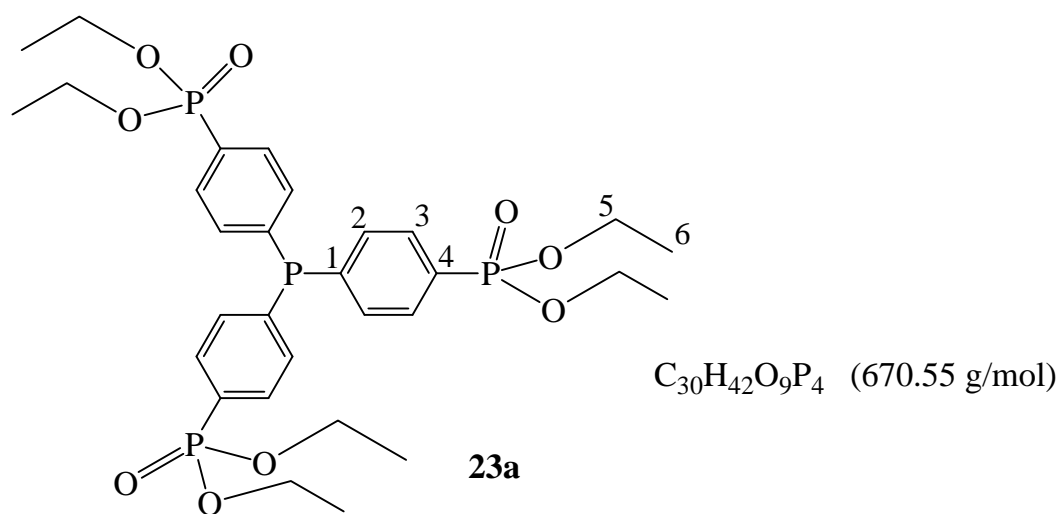
	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (D ₂ O):	-4.8 (s, P ^{III}) 12.0 (d, P ^V)	$^4J(PP) = 1.5$
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (D ₂ O):	C1 135.8 (dd)	$^1J(P^{III}C) = 12.2$ $^3J(P^VC) = 6.1$
	C2 136.1 (dd)	$^2J(P^{III}C) = 27.5$ $^2J(P^VC) = 9.2$
	C3 141.8 (dd)	$^3J(P^{III}C) = 8.1$ $^1J(P^VC) = 165.8$
	C4 131.6 (d)	$^2J(P^VC) = 9.2$
	C5 128.8 (dd)	$^3J(P^{III}C) = 12.2$ $^3J(P^VC) = 5.1$
	C6 134.0 (d)	$^2J(P^{III}C) = 10.2$
1H -NMR (D ₂ O):	C_6H_4 7.10 - 7.90 (m)	

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)



	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	-7.0 (s)	
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	C1 135.2 (d) C2 135.0 (d) C3 131.9 (d) C4 123.9 (s)	$^1J(PC) = 12.2$ $^2J(PC) = 20.4$ $^3J(PC) = 7.1$
1H -NMR ($CDCl_3$):	C_6H_4 7.15 - 7.67 (m)	

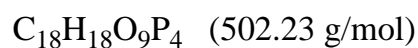
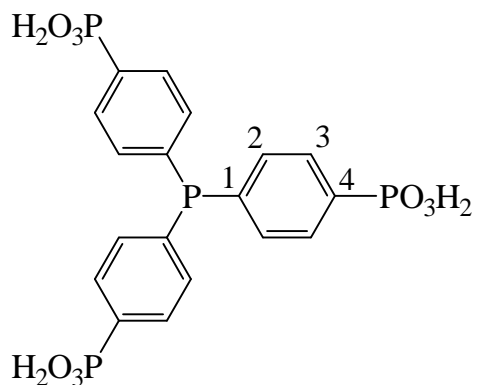
Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)



	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	-3.5 (q, P^{III}) 18.9 (d, P^V)	$^5J(PP) = 1.9$
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	C1 140.7 (dd) C2 133.4 (dd) C3 131.6 (dd) C4 129.6 (d) C5 62.1 (d) C6 16.2 (d)	$^1J(P^{III}C) = 14.3$ $^4J(P^VC) = 3.1$ $^2J(P^{III}C) = 19.3$ $^3J(P^VC) = 15.3$ $^3J(P^{III}C) = 7.1$ $^2J(P^VC) = 10.2$ $^1J(P^VC) = 189.2$ $^2J(P^VC) = 5.1$ $^3J(P^VC) = 6.1$
1H -NMR ($CDCl_3$):	CH_AH_B 4.04 - 4.20 (m) ^a CH_3 1.32 (t) C_6H_4 7.28 - 7.80 (m)	$^3J(HH) = 7.12$

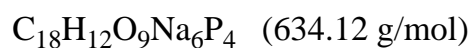
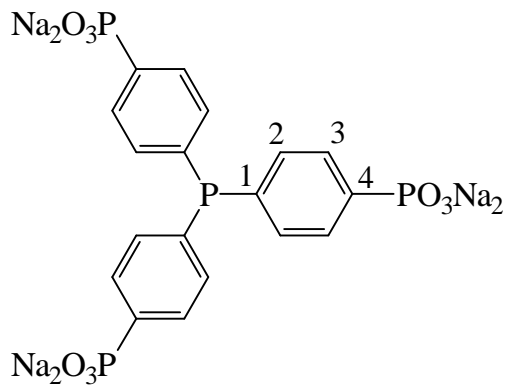
^aAB-Teil eines ABM_3X -Spinsystems (A, B = CH_2 ; M = CH_3 ; X = ^{31}P)

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

**23b**

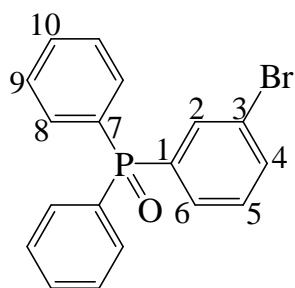
	δ in [ppm]		J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O):	-5.2 (s, P^{III}) 17.1 (s, P^{V})		
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O):	C1	140.0 (dd)	$^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 12.2$ $^4J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 3.1$
	C2	133.5 (dd)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 19.3$ $^3J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 15.3$
	C3	130.7 (dd)	$^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 7.1$ $^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 10.2$
	C4	131.2 (d)	$^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 186.2$
^1H -NMR (D_2O):	C_6H_4 6.68 - 7.70 (m)		

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

**23c**

	δ in [ppm]		J in [Hz]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O):	-6.6 (s, P^{III}) 12.1 (s, P^{V})		
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O):	C1	136.5 (dd)	$^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 6.1$ $^4J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 3.1$
	C2	133.1 (dd)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 19.3$ $^3J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 13.2$
	C3	130.7 (dd)	$^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 7.1$ $^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 9.1$
	C4	142.2 (d)	$^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 165.8$
^1H -NMR (D_2O):	C_6H_4 7.19 - 7.84 (m)		

Tab. 18: NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)


 $C_{18}H_{14}OPBr$ (357.18 g/mol)

24

	δ in [ppm]	J in [Hz]
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	29.2 (s)	
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$):	C1 135.5 (d) C2 134.6 (d) C3 123.1 (d) C4 134.9 (d) C5 130.1 (d) C6 130.5 (d) C7 131.8 (d) C8 132.0 (d) C9 128.6 (d) C10 132.2 (d)	$^1J(PC) = 100.7$ $^2J(PC) = 11.2$ $^3J(PC) = 15.3$ $^4J(PC) = 2.1$ $^3J(PC) = 13.2$ $^2J(PC) = 9.2$ $^1J(PC) = 104.8$ $^2J(PC) = 10.1$ $^3J(PC) = 12.2$ $^4J(PC) = 3.0$
1H -NMR ($CDCl_3$):	C_6H_5/C_6H_4 7.3 - 7.9 (m)	

8.3 IR-spektroskopische Daten

Tab. 19: CO-Valenzschwingungsfrequenzen in [cm^{-1}] der Verbindungen **4a** - **4c**, **5a** und **5b** (gemessen in *n*-Hexan, NaCl-Küvetten, Schichtdicke 1.0 mm, Wellenzahlengenauigkeit $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$)

4a	2064 (m)	1998 (m)	1988 (s)		
4b	2041 (m)	1966 (sh)	1957 (s)	1942 (s)	1927 (s)
4c	2038 (m)	1957 (m)	1952 (m)	1929 (s)	
5a	2042 (m)	1958 (m)	1948 (sh)	1936 (s)	
5b	2044 (m)	1988 (m)	1968 (s)	1959 (s)	

(m = mittel, s = stark, sh = Schulter)

8.4 Massenspektrometrische Daten

Tab. 20: Massenspektrometrische Daten der Verbindungen **4a**, **4b**, **5a**, **5b**, **7a**, **12**, **13a**, **13b**, **14**, **15a**, **15b**, **16**, **17a**, **18**, **19a**, **20**, **21a**, **22** und **23a**

4a $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{Cl}_6\text{Mo}$ (510.70 g/mol)		
m/e^a	rel. Int. in [%]	Molekülonen / Fragmentionen
510	10.1	M^+
475	7.9	$\text{M}^+ - \text{Cl}$
447	6.5	$\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{CO}$
398	9.1	$\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{CO} - \text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{M}^+ - 4\text{CO}$
360	4.1	$\text{M}^+ - \text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{Cl}$

Tab. 20: Massenspektrometrische Daten (Fortsetzung)

m/e ^a	rel. Int. in [%]	Molekülonen / Fragmentionen
332	6.0	M ⁺ -Cl ₂ PCH ₂ Cl -CO
210	27.5	M ⁺ -2Cl ₂ PCH ₂ Cl
115	45.0	Cl ₂ PCH ₂ Cl -Cl
80	15.0	Cl ₂ PCH ₂ Cl -2Cl
45	100.0	Cl ₂ PCH ₂ Cl -3Cl

^am/e bezogen auf ⁹⁸Mo und ³⁵Cl

4b C ₁₄ H ₂₂ O ₄ P ₂ Cl ₄ Mo (554.02 g/mol)		
m/e ^a	rel. Int. in [%]	Molekülonen / Fragmentionen
554	32.9	M ⁺
519	6.5	M ⁺ -Cl
491	7.4	M ⁺ -Cl -CO
442	10.4	M ⁺ -Cl -CO -CH ₂ Cl M ⁺ -4CO
382	50.6	M ⁺ -Cl(<i>tert.</i> -Bu)PCH ₂ Cl
354	28.8	M ⁺ -Cl(<i>tert.</i> -Bu)PCH ₂ Cl -CO
326	100.0	M ⁺ -Cl(<i>tert.</i> -Bu)PCH ₂ Cl -2CO
298	25.6	M ⁺ -Cl(<i>tert.</i> -Bu)PCH ₂ Cl -3CO
270	21.0	M ⁺ -Cl(<i>tert.</i> -Bu)PCH ₂ Cl -4CO
172	96.1	Cl(<i>tert.</i> -Bu)PCH ₂ Cl
137	89.1	Cl(<i>tert.</i> -Bu)PCH ₂ Cl -Cl
102	54.1	Cl(<i>tert.</i> -Bu)PCH ₂ Cl -2Cl

Tab. 20: Massenspektrometrische Daten (Fortsetzung)

5a $C_{14}H_{24}N_2O_4P_2Cl_4Mo$ (584.05 g/mol)		
m/e^a	rel. Int. in [%]	Molekülionen / Fragmentionen
584	12.7	M^+
549	8.6	$M^+ - Cl$
472	14.4	$M^+ - Cl - CO - CH_2Cl$ $M^+ - 4CO$
397	25.5	$M^+ - Cl(NEt_2)PCH_2Cl$
369	19.8	$M^+ - Cl(NEt_2)PCH_2Cl - CO$
341	38.2	$M^+ - Cl(NEt_2)PCH_2Cl - 2CO$
285	100.0	$M^+ - Cl(NEt_2)PCH_2Cl - 4CO$
213	39.7	$M^+ - Cl(NEt_2)PCH_2Cl - 4CO - NEt_2$
187	11.3	$Cl(NEt_2)PCH_2Cl$
152	100.0	$Cl(NEt_2)PCH_2Cl - Cl$
138	99.6	$Cl(NEt_2)PCH_2Cl - CH_2Cl$

5b $C_{30}H_{24}N_2O_4P_2Cl_4Mo$ (776.23 g/mol)		
m/e^a	rel. Int. in [%]	Molekülionen / Fragmentionen
493	39.4	$M^+ - Cl(NPh_2)PCH_2Cl$
437	80.5	$M^+ - Cl(NPh_2)PCH_2Cl - 2CO$
381	100.0	$M^+ - Cl(NPh_2)PCH_2Cl - 4CO$
346	46.1	$M^+ - Cl(NPh_2)PCH_2Cl - 4CO - Cl$
283	34.5	$Cl(NPh_2)PCH_2Cl$
248	12.9	$Cl(NPh_2)PCH_2Cl - Cl$
234	100.0	$Cl(NPh_2)PCH_2Cl - CH_2Cl$

Tab. 20: Massenspektrometrische Daten (Fortsetzung)

7a C ₁₈ H ₁₄ PBr (341.18 g/mol)		
m/e ^b	rel. Int. in [%]	Molekülonen / Fragmentionen
342	55.0	M ⁺
341	62.7	M ⁺ -H
261	13.3	Ph ₃ P ⁺ -H
260	12.0	Ph ₃ P ⁺ -2H
184	13.5	Ph ₂ P ⁺ -H
183	100.0	Ph ₂ P ⁺ -2H
157	10.4	C ₆ H ₄ Br
152	15.2	C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ ⁺
108	7.2	PhP ⁺
107	20.6	PhP ⁺ -H
77	5.5	C ₆ H ₅ ⁺

^bm/e bezogen auf ⁸¹Br

12 C ₁₈ H ₁₄ PBr (341.18 g/mol)		
m/e ^b	rel. Int. in [%]	Molekülonen / Fragmentionen
342	55.0	M ⁺
341	62.7	M ⁺ -H
261	13.3	Ph ₃ P ⁺ -H
260	13.3	Ph ₃ P ⁺ -2H
184	13.5	Ph ₂ P ⁺ -H
183	100.0	Ph ₂ P ⁺ -2H
157	10.4	C ₆ H ₄ Br

Tab. 20: Massenspektrometrische Daten (Fortsetzung)

m/e ^b	rel. Int. in [%]	Molekülonen / Fragmentionen
152	15.2	C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ ⁺
108	7.2	PhP ⁺
107	20.6	PhP ⁺ -H
77	5.5	C ₆ H ₅ ⁺

13a C ₂₂ H ₂₄ O ₃ P ₂ (398.37 g/mol)		
m/e	rel. Int. in [%]	Molekülonen / Fragmentionen
398	100.0	M ⁺
324	6.9	M ⁺ -C ₂ H ₄ -C ₂ H ₅ OH
262	16.1	Ph ₃ P ⁺
185	13.1	Ph ₂ P ⁺
184	9.5	Ph ₂ P ⁺ -H
183	55.4	Ph ₂ P ⁺ -2H
152	7.3	C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ ⁺
108	20.5	PhP ⁺
107	10.1	PhP ⁺ -H
78	15.9	C ₆ H ₆
77	18.1	C ₆ H ₅ ⁺

Tab. 20: Massenspektrometrische Daten (Fortsetzung)

13b $C_{18}H_{16}O_3P_2$ (342.27 g/mol)		
m/e	rel. Int. in [%]	Molekülonen / Fragmentionen
344	28	MH_2^+
343	100	MH^+
265	12	$M^+ - C_6H_5$
263	7	$M^+ - C_6H_5 - 2H$
159	10	$C_6H_5PO_3H_2 + H$
108	10	PhP^+

14 $C_{18}H_{14}PBr$ (341.18 g/mol)		
m/e ^b	rel. Int. in [%]	Molekülonen / Fragmentionen
342	62.5	M^+
341	16.6	$M^+ - H$
261	12.8	$Ph_3P^+ - H$
260	4.0	$Ph_3P^+ - 2H$
184	25.0	$Ph_2P^+ - H$
183	100.0	$Ph_2P^+ - 2H$
157	7.5	C_6H_4Br
152	15.0	$C_6H_4 - C_6H_4^+$
108	47.4	PhP^+
107	27.3	$PhP^+ - H$
77	3.3	$C_6H_5^+$

Tab. 20: Massenspektrometrische Daten (Fortsetzung)

15a $C_{22}H_{24}O_3P_2$ (398.37 g/mol)		
m/e	rel. Int. in [%]	Molekülionen / Fragmentionen
398	100.0	M^+
370	3.5	$M^+ - C_2H_4$
324	6.7	$M^+ - C_2H_4 - C_2H_5OH$
261	2.8	$Ph_3P^+ - H$
245	2.0	$PhP(C_6H_4PO_2) - 2H$
185	10.3	Ph_2P^+
184	5.8	$Ph_2P^+ - H$
183	28.2	$Ph_2P^+ - 2H$
152	3.4	$C_6H_4 - C_6H_4^+$
108	9.9	PhP^+
107	5.1	$PhP^+ - H$
78	3.9	C_6H_6
77	5.5	$C_6H_5^+$

15b $C_{18}H_{16}O_3P_2$ (342.27 g/mol)		
m/e	rel. Int. in [%]	Molekülionen / Fragmentionen
344	22	MH_2^+
343	100	MH^+
263	17	$M^+ - C_6H_5 - 2H$
159	10	$C_6H_5PO_3H_2 + H$
108	9	PhP^+

Tab. 20: Massenspektrometrische Daten (Fortsetzung)

16 $C_{18}H_{13}PBr_2$ (420.08 g/mol)		
m/e	rel. Int. in [%]	Molekülonen / Fragmentionen
422	29.2	M^+ ($2 \text{ }^{81}\text{Br}$)
421	13.8	M^+ ($2 \text{ }^{81}\text{Br}$) -H
420	61.0	M^+ ($^{81}\text{Br}, \text{}^{79}\text{Br}$)
419	10.1	M^+ ($^{81}\text{Br}, \text{}^{79}\text{Br}$) -H
418	30.9	M^+ ($2 \text{}^{79}\text{Br}$)
341	5.5	M^+ ($^{81}\text{Br}, \text{}^{79}\text{Br}$) - ^{79}Br
263	11.3	Ph_3PH^+
261	7.7	Ph_3P^+ -H
260	11.6	Ph_3P^+ -2H
186	15.6	Ph_2PH^+
184	31.3	Ph_2P^+ -H
183	100.0	Ph_2P^+ -2H
157	11.3	C_6H_4Br
152	21.1	$C_6H_4-C_6H_4^+$
108	58.2	PhP^+
107	50.5	PhP^+ -H
77	9.3	$C_6H_5^+$
76	10.6	$C_6H_4^+$
75	9.1	$C_6H_3^+$

Tab. 20: Massenspektrometrische Daten (Fortsetzung)

17a $C_{26}H_{33}O_6P_3$ (534.46 g/mol)		
m/e	rel. Int. in [%]	Molekülionen / Fragmentionen
534	6.6	M^+
398	9.6	$M^+ - PO_3Et_2 + H$
350	100.0	$M^+ - PO_3Et_2 - C_2H_5OH - H$
323	13.9	$M^+ - PO_3Et_2 - C_2H_4 - C_2H_5OH$
263	12.1	Ph_3PH^+
262	47.7	Ph_3P^+
261	14.5	$Ph_3P^+ - H$
242	39.9	$P(C_6H_4PO_3Et_2) - 2H$
214	38.5	$C_6H_5PO_3Et_2$
186	32.8	Ph_2PH^+ $C_6H_5PO_3Et_2 - C_2H_4$
185	20.4	Ph_2P^+ $C_6H_5PO_3Et_2 - Et$
184	19.5	$Ph_2P^+ - H$
183	53.6	$Ph_2P^+ - 2H$
152	9.3	$C_6H_4 - C_6H_4^+$
108	21.3	PhP^+
107	12.8	$PhP^+ - H$
78	11.2	C_6H_6
77	38.7	$C_6H_5^+$

Tab. 20: Massenspektrometrische Daten (Fortsetzung)

18 $C_{18}H_{13}PBr_2$ (420.08 g/mol)		
m/e	rel. Int. in [%]	Molekülonen / Fragmentionen
422	28.4	M^+ ($2 \text{ }^{81}\text{Br}$)
421	15.6	M^+ ($2 \text{ }^{81}\text{Br}$) -H
420	58.5	M^+ ($^{81}\text{Br}, \text{}^{79}\text{Br}$)
419	11.5	M^+ ($^{81}\text{Br}, \text{}^{79}\text{Br}$) -H
418	35.8	M^+ ($2 \text{}^{79}\text{Br}$)
341	6.0	M^+ ($^{81}\text{Br}, \text{}^{79}\text{Br}$) - ^{79}Br
263	10.8	Ph_3PH^+
261	8.5	Ph_3P^+ -H
260	12.6	Ph_3P^+ -2H
186	17.8	Ph_2PH^+
184	32.5	Ph_2P^+ -H
183	100.0	Ph_2P^+ -2H
157	12.4	C_6H_4Br
152	22.0	$C_6H_4-C_6H_4^+$
108	59.5	PhP^+
107	51.5	PhP^+ -H
77	10.5	$C_6H_5^+$
76	15.4	$C_6H_4^+$
75	10.5	$C_6H_3^+$

Tab. 20: Massenspektrometrische Daten (Fortsetzung)

19a $C_{26}H_{33}O_6P_3$ (534.46 g/mol)		
m/e	rel. Int. in [%]	Molekülionen / Fragmentionen
534	7.8	M^+
398	8.5	$MH^+ - PO_3Et_2$
350	100.0	$M^+ - PO_3Et_2 - C_2H_5OH - H$
323	12.4	$M^+ - PO_3Et_2 - C_2H_4 - C_2H_5OH$
263	13.5	Ph_3PH^+
262	48.9	Ph_3P^+
261	13.4	$Ph_3P^+ - H$
242	38.4	$P(C_6H_4PO_3Et_2) - 2H$
214	37.5	$C_6H_5PO_3Et_2$
186	31.5	Ph_2PH^+ $C_6H_5PO_3Et_2 - C_2H_4$
185	21.8	Ph_2P^+ $C_6H_5PO_3Et_2 - Et$
184	20.4	$Ph_2P^+ - H$
183	54.0	$Ph_2P^+ - 2H$
152	9.9	$C_6H_4 - C_6H_4^+$
108	22.5	PhP^+
107	13.5	$PhP^+ - H$
78	14.5	C_6H_6
77	39.5	$C_6H_5^+$

Tab. 20: Massenspektrometrische Daten (Fortsetzung)

20 $C_{18}H_{12}PBr_3$ (498.98 g/mol)		
m/e	rel. Int. in [%]	Molekülonen / Fragmentionen
502	2.2	M^+ (3 ^{81}Br)
501	3.5	M^+ (3 ^{81}Br) –H
500	10.3	M^+ (2 ^{81}Br , ^{79}Br)
499	9.6	M^+ (2 ^{81}Br , ^{79}Br) –H
498	6.7	M^+ (^{81}Br , 2 ^{79}Br)
497	4.1	M^+ (^{81}Br , 2 ^{79}Br) –H
496	4.8	M^+ (3 ^{79}Br)
495	1.3	M^+ (3 ^{79}Br) –H
346	30.4	MH^+ (3 ^{81}Br) – $C_6H_4^{81}Br$ MH^+ (2 ^{81}Br , ^{79}Br) – $C_6H_4^{79}Br$
344	77.8	MH^+ (2 ^{81}Br , ^{79}Br) – $C_6H_4^{81}Br$ MH^+ (^{81}Br , 2 ^{79}Br) – $C_6H_4^{79}Br$
342	40.6	MH^+ (3 ^{79}Br) – $C_6H_4^{79}Br$ MH^+ (^{81}Br , 2 ^{79}Br) – $C_6H_4^{81}Br$
263	23.3	Ph_3PH^+
186	75.9	Ph_2PH^+
184	13.8	Ph_2P^+ –H
183	58.3	Ph_2P^+ –2H
108	17.0	PhP^+
107	100.0	PhP^+ –H
81	15.3	^{81}Br
79	4.2	^{79}Br
77	8.0	$C_6H_5^+$
76	9.5	$C_6H_4^+$

Tab. 20: Massenspektrometrische Daten (Fortsetzung)

21a $C_{30}H_{42}O_9P_4$ (670.55 g/mol)		
m/e	rel. Int. in [%]	Molekülionen / Fragmentionen
671	25.1	MH^+
670	100.0	M^+
669	54.4	$M^+ - H$
534	8.5	$MH^+ - PO_3Et_2$
263	10.9	Ph_3PH^+
262	31.7	Ph_3P^+
261	5.5	$Ph_3P^+ - H$
242	4.2	$P(C_6H_4PO_3Et_2) - 2H$
214	12.0	$C_6H_5PO_3Et_2$
186	2.5	Ph_2PH^+ $C_6H_5PO_3Et_2 - C_2H_4$
185	5.6	Ph_2P^+ $C_6H_5PO_3Et_2 - Et$
184	6.8	$Ph_2P^+ - H$
183	29.6	$Ph_2P^+ - 2H$
108	13.9	PhP^+
107	12.4	$PhP^+ - H$
78	9.0	C_6H_6
77	11.4	$C_6H_5^+$

Tab. 20: Massenspektrometrische Daten (Fortsetzung)

22 $C_{18}H_{12}PBr_3$ (498.98 g/mol)		
m/e	rel. Int. in [%]	Molekülonen / Fragmentionen
502	14.2	M^+ (3 ^{81}Br)
501	10.7	M^+ (3 ^{81}Br) –H
500	44.5	M^+ (2 ^{81}Br , ^{79}Br)
499	37.4	M^+ (2 ^{81}Br , ^{79}Br) –H
498	45.5	M^+ (^{81}Br , 2 ^{79}Br)
497	32.2	M^+ (^{81}Br , 2 ^{79}Br) –H
496	11.3	M^+ (3 ^{79}Br)
495	11.7	M^+ (3 ^{79}Br) –H
422	12.5	MH^+ (3 ^{81}Br) – ^{81}Br MH^+ (2 ^{81}Br , ^{79}Br) – ^{79}Br
420	28.9	MH^+ (2 ^{81}Br , ^{79}Br) – ^{81}Br MH^+ (^{81}Br , 2 ^{79}Br) – ^{79}Br
418	12.9	MH^+ (3 ^{79}Br) – ^{79}Br MH^+ (^{81}Br , 2 ^{79}Br) – ^{81}Br
263	7.6	Ph_3PH^+
186	13.7	Ph_2PH^+
184	7.7	Ph_2P^+ –H
183	62.1	Ph_2P^+ –2H
108	13.9	PhP^+
107	33.9	PhP^+ –H
77	10.0	$C_6H_5^+$
76	15.3	$C_6H_4^+$

Tab. 20: Massenspektrometrische Daten (Fortsetzung)

23a $C_{30}H_{42}O_9P_4$ (670.55 g/mol)		
m/e	rel. Int. in [%]	Molekülionen / Fragmentionen
671	31.1	MH^+
670	100.0	M^+
669	12.4	$M^+ - H$
534	19.5	$MH^+ - PO_3Et_2$
533	10.4	$M^+ - PO_3Et_2$
262	2.5	Ph_3P^+
243	3.9	$P(C_6H_4PO_3Et_2) - H$
183	7.1	$Ph_2P^+ - 2H$

8.5 Röntgenstrukturanalytische Daten

Tab. 21: Kristall- und Verfeinerungsdaten von **3b**, **5a**, **6a**, **8c**, **13c** und **25**

	3b	5a
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a [Å]	7.649(2)	14.594(3)
b [Å]	8.057(2)	10.807(2)
c [Å]	9.228(2)	15.998(3)
α [°]	74.81(3)	90
β [°]	75.38(3)	103.24(3)
γ [°]	66.30(3)	90
Volumen [Å ³]	495.5(2)	2456.3(9)
Z	1	4
F(000)	260	1176
ρ_{ber} [g/cm ³]	1.754	1.579
Kristallgröße [mm]	0.58 · 0.32 · 0.30	0.42 · 0.36 · 0.32
Strahlung	MoK $_{\alpha}$	MoK $_{\alpha}$
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.892	1.120
Absorptionskorrektur	keine	semi-empirisch
Max. / Min. Transmission		0.064 / 0.040
Scan-Methode	ω	ω
2 θ -Meßbereich	4.64 bis 55.0	4.58 bis 55.10
hkl-Meßbereich	-9,9/-9,9/ 0,10	-1,18/-1,14/-20,20
gemessene Reflexe	1886	6771
unabhängige Reflexe	1768	5515
R _{int}	0.0319	0.0525
beobachtete Reflexe	1654	3817
Parameterzahl	91	258
R1 / wR2	0.0227 / 0.0585	0.0721 / 0.2167
R1 (alle Daten) / wR2 (alle Daten)	0.0253 / 0.0602	0.0928 / 0.2341
max. / min. D [e Å ⁻³]	0.705 / -0.388	1.629 / -0.817

Tab. 21: Kristall- und Verfeinerungsdaten (Fortsetzung)

	6a · 2.5CHCl ₃ · 2H ₂ O	8c · CHCl ₃ · H ₂ O
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a [Å]	19.283(7)	16.116(3)
b [Å]	31.641(9)	10.501(2)
c [Å]	21.811(5)	16.466(3)
α [°]	90	90
β [°]	94.81(2)	107.89(3)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	13261(7)	2651.8(9)
Z	4	4
F(000)	5704	1176
ρ _{ber} [g/cm ³]	1.420	1.378
Kristallgröße [mm]	0.52 · 0.44 · 0.30	0.58 · 0.34 · 0.28
Strahlung	MoK _α	MoK _α
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.135	0.587
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	keine
Max. / Min. Transmission	0.458 / 0.392	
Scan-Methode	ω	ω
2θ-Meßbereich	4.24 bis 45.02	4.24 bis 55.02
hkl-Meßbereich	0,20/0,34/-23,23	0,20/0,13/-21,20
gemessene Reflexe	17805	6295
unabhängige Reflexe	17206	6084
R _{int}	0.0872	0.0339
beobachtete Reflexe	7892	3278
Parameterzahl	1120	292
R1 / wR2	0.0804 / 0.1987	0.0681 / 0.1447
R1 (alle Daten) / wR2 (alle Daten)	0.1579 / 0.2762	0.1419 / 0.1942
max. / min. <i>D</i> [e Å ⁻³]	1.259 / -0.752	0.434 / -0.628

Tab. 21: Kristall- und Verfeinerungsdaten (Fortsetzung)

	13c · 5.5H₂O · iPrOH	25
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	Cmc2 ₁	P $\bar{1}$
a [Å]	48.462(10)	8.999(2)
b [Å]	6.3360(10)	11.289(2)
c [Å]	17.509(4)	11.656(2)
α [°]	90	62.34(3)
β [°]	90	83.62(3)
γ [°]	90	83.88(3)
Volumen [Å ³]	5376(2)	1040(4)
Z	8	2
F(000)	2200	424
ρ_{ber} [g/cm ³]	1.318	1.291
Kristallgröße [mm]	0.46 · 0.40 · 0.06	0.70 · 0.52 · 0.31
Strahlung	MoK $_{\alpha}$	MoK $_{\alpha}$
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.240	0.150
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Max. / Min. Transmission	0.589 / 0.536	0.101 / 0.071
Scan-Methode	ω	ω
2 θ -Meßbereich	4.66 bis 50.02	4.08 bis 60.02
hkl-Meßbereich	0,57/0,7/-23,0	0,12/-15,15/-16,16
gemessene Reflexe	2482	5639
unabhängige Reflexe	2482	5370
R _{int}	0.0000	0.0496
beobachtete Reflexe	1447	4007
Parameterzahl	291	271
R1 / wR2	0.0694 / 0.1339	0.0589 / 0.1529
R1 (alle Daten) / wR2 (alle Daten)	0.1408 / 0.1691	0.0833 / 0.1746
max. / min. D [e Å ⁻³]	0.382 / -0.315	0.280 / -0.315

Tab. 22: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **3b**, **5a**, **6a**, **8c**, **13c** und **25**

3b				
Atom	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	5000	5000	0	35(1)
P(1)	5701(1)	7052(1)	-2133(1)	35(1)
Cl(1)	4316(2)	7155(1)	1460(1)	62(1)
Cl(2)	5189(1)	6773(1)	-4099(1)	60(1)
Cl(3)	1740(1)	9902(1)	-1809(1)	66(1)
C(1)	8250(4)	6905(4)	-2550(3)	45(1)
C(2)	8629(5)	7337(5)	-1152(4)	61(1)
C(3)	9524(5)	4924(5)	-2736(4)	65(1)
C(4)	8647(5)	8257(5)	-3983(4)	72(1)
C(5)	4242(4)	9503(3)	-2133(3)	38(1)

5a				
Atom	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	2428(1)	5979(1)	300(1)	56(1)
C(1)	3510(5)	6905(7)	-24(5)	72(2)
O(1)	4124(5)	7325(7)	-248(4)	106(1)
C(2)	2616(6)	4699(8)	-538(5)	82(2)
O(2)	2718(6)	4015(7)	-1062(5)	126(3)
C(3)	1510(6)	6736(7)	-689(5)	77(2)
O(3)	999(5)	7138(7)	-1271(4)	116(2)

Tab. 22: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(4)	1377(5)	4898(6)	534(4)	66(2)
O(4)	803(4)	4235(6)	639(4)	100(2)
P(1)	3581(1)	4913(2)	1473(1)	64(1)
Cl(1)	4895(1)	5853(2)	1824(2)	99(1)
C(11)	4154(6)	3571(8)	1111(7)	94(2)
Cl(11)	3312(3)	2363(2)	881(3)	140(1)
N(1)	3342(4)	4499(5)	2382(4)	68(1)
C(111)	4024(7)	3852(9)	3050(7)	101(3)
C(112)	4390(8)	4622(15)	3856(7)	142(5)
C(121)	2485(5)	4910(7)	2633(5)	75(2)
C(122)	1861(8)	3877(11)	2783(8)	119(4)
P(2)	2232(1)	7863(2)	1157(1)	68(1)
Cl(2)	3136(2)	7880(2)	2548(2)	94(1)
Cl(2')	3260(25)	9234(58)	1671(17)	273(79)
C(21)	2836(9)	9207(10)	990(8)	118(4)
Cl(21)	2270(2)	9617(3)	-70(2)	109(1)
N(2)	1236(3)	8311(5)	1318(3)	59(1)
C(211)	360(4)	7584(7)	984(5)	74(2)
C(212)	65(6)	6832(9)	1664(5)	91(2)
C(221)	1099(6)	9426(7)	1822(5)	75(2)
C(222)	673(7)	10488(9)	1282(7)	105(3)

Tab. 22: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) (Fortsetzung)

6a · 2.5CHCl ₃ · 2H ₂ O				
Atom	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	7236(1)	163(1)	3179(1)	47(1)
Pd(2)	8482(1)	1184(1)	3721(1)	48(1)
Cl(1)	6818(2)	107(1)	2122(2)	72(1)
Cl(2)	9674(2)	1134(1)	3523(2)	70(1)
Cl(11)	7124(2)	1200(1)	2463(2)	65(1)
Cl(21)	9080(2)	99(1)	3670(2)	66(1)
P(12)	7301(2)	-579(1)	3248(2)	51(1)
P(11)	6967(2)	864(1)	3242(2)	48(1)
P(22)	8504(2)	1920(1)	3558(2)	57(1)
P(21)	8466(2)	510(1)	4099(2)	47(1)
C(1)	7649(7)	229(4)	4071(5)	47(4)
C(2)	7419(6)	1190(4)	3808(6)	47(4)
C(130)	6025(7)	948(5)	3329(7)	58(4)
C(131)	5836(8)	1419(5)	3406(8)	82(5)
C(132)	5608(8)	776(5)	2748(8)	88(6)
C(133)	5859(7)	704(5)	3906(7)	75(5)
C(230)	8842(7)	502(4)	4903(6)	53(4)
C(231)	8381(9)	792(5)	5271(7)	89(6)
C(232)	8832(9)	47(5)	5166(6)	78(5)
C(233)	9572(7)	664(5)	4961(7)	78(5)
C(10)	7781(5)	-809(3)	3923(4)	55(4)
C(11)	8451(5)	-963(3)	3883(4)	67(4)

Tab. 22: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(12)	8833(4)	-1113(3)	4407(6)	92(6)
C(13)	8545(6)	-1109(3)	4970(5)	85(6)
C(14)	7876(7)	-955(3)	5010(4)	86(6)
C(15)	7494(5)	-805(3)	4486(5)	63(4)
C(20)	6441(4)	-808(3)	3287(5)	53(4)
C(21)	5874(6)	-570(3)	3054(4)	75(5)
C(22)	5202(5)	-724(4)	3084(5)	75(5)
C(23)	5098(5)	-1117(4)	3347(5)	86(6)
C(24)	5666(7)	-1355(3)	3579(5)	94(6)
C(25)	6337(6)	-1201(3)	3549(5)	77(5)
C(30)	7678(6)	-842(3)	2617(4)	60(4)
C(31)	7522(6)	-1262(3)	2473(6)	101(6)
C(32)	7858(9)	-1466(3)	2018(7)	145(10)
C(33)	8349(8)	-1251(5)	1706(6)	134(10)
C(34)	8505(6)	-832(5)	1849(6)	122(8)
C(35)	8169(6)	-628(3)	2305(5)	80(5)
C(40)	9036(5)	2205(3)	4167(4)	62(4)
C(41)	9578(6)	1993(3)	4495(5)	73(5)
C(42)	10008(5)	2207(4)	4935(5)	89(6)
C(43)	9896(6)	2633(4)	5047(5)	89(6)
C(44)	9353(7)	2845(3)	4718(6)	85(6)
C(45)	8923(6)	2631(3)	4278(5)	81(5)
C(50)	8869(6)	2086(4)	2862(4)	66(4)

Tab. 22: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(51)	8876(7)	1796(3)	2383(5)	89(6)
C(52)	9135(8)	1913(4)	1832(5)	129(9)
C(53)	9387(8)	2320(5)	1760(5)	131(9)
C(54)	9380(8)	2610(4)	2238(7)	163(12)
C(55)	9121(8)	2493(3)	2789(6)	122(8)
C(60)	7672(5)	2186(3)	3538(7)	74(5)
C(61)	7365(8)	2259(4)	4082(5)	107(7)
C(62)	6695(8)	2424(4)	4065(8)	171(14)
C(63)	6333(5)	2516(4)	3503(10)	157(14)
C(64)	6639(9)	2443(4)	2958(8)	131(10)
C(65)	7309(9)	2278(4)	2976(6)	97(7)
Pd(3)	7407(1)	980(1)	8261(1)	46(1)
Pd(4)	8527(1)	2070(1)	8502(1)	48(1)
Cl(3)	6879(2)	881(1)	7237(2)	61(1)
Cl(4)	9647(2)	2095(1)	8123(2)	77(1)
Cl(31)	6989(2)	1978(1)	7500(2)	67(1)
Cl(41)	9283(2)	1009(1)	8446(2)	78(1)
P(32)	7535(2)	239(1)	8397(2)	52(1)
P(31)	7042(2)	1663(1)	8319(2)	48(1)
P(42)	8360(2)	2787(1)	8241(2)	52(1)
P(41)	8721(2)	1420(1)	8944(2)	54(1)
C(3)	7975(7)	1095(4)	9082(5)	54(4)
C(4)	7530(7)	2034(4)	8803(6)	52(4)

Tab. 22: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(330)	6125(8)	1692(5)	8555(7)	64(4)
C(331)	6107(9)	1460(6)	9157(8)	109(7)
C(332)	5896(8)	2150(5)	8613(9)	92(6)
C(333)	5641(8)	1465(5)	8055(9)	106(7)
C(430)	9258(10)	1458(6)	9691(8)	85(6)
C(431)	9969(11)	1654(7)	9571(9)	139(9)
C(432)	9309(11)	1026(6)	10018(8)	128(9)
C(433)	8843(12)	1768(6)	10083(8)	124(9)
C(70)	6682(5)	9(3)	8511(4)	62(4)
C(71)	6622(6)	-354(3)	8862(5)	88(6)
C(72)	5969(8)	-526(3)	8930(5)	92(6)
C(73)	5377(6)	-335(4)	8645(6)	109(8)
C(74)	5438(5)	27(4)	8294(5)	94(6)
C(75)	6090(7)	199(3)	8226(4)	71(5)
C(80)	8077(5)	68(3)	9078(4)	50(4)
C(81)	7843(5)	109(3)	9661(4)	63(4)
C(82)	8273(6)	-7(3)	10178(3)	88(6)
C(83)	8936(6)	-163(3)	10111(5)	83(5)
C(84)	9170(4)	-204(3)	9528(6)	98(6)
C(85)	8740(6)	-89(3)	9012(4)	78(5)
C(90)	7846(5)	-57(3)	7771(4)	56(4)
C(91)	8301(6)	143(3)	7403(5)	77(5)
C(92)	8614(6)	-86(4)	6957(5)	105(7)

Tab. 22: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(93)	8472(7)	-514(4)	6879(5)	120(8)
C(94)	8017(7)	-714(3)	7247(6)	104(7)
C(95)	7704(5)	-485(3)	7693(5)	78(5)
C(100)	7471(4)	3002(3)	8145(5)	63(4)
C(101)	7126(6)	3036(3)	7561(4)	74(5)
C(102)	6430(7)	3155(4)	7495(6)	96(6)
C(103)	6078(4)	3239(3)	8012(8)	108(7)
C(104)	6423(6)	3205(3)	8596(6)	92(6)
C(105)	7119(6)	3086(3)	8662(4)	68(5)
C(110)	8719(5)	2944(3)	7525(4)	56(4)
C(111)	8691(6)	2661(3)	7036(5)	75(5)
C(112)	8931(7)	2782(4)	6479(4)	87(6)
C(113)	9199(7)	3185(4)	6411(4)	128(9)
C(114)	9227(7)	3468(3)	6900(5)	126(9)
C(115)	8987(6)	3347(3)	7457(4)	83(6)
C(120)	8804(6)	3114(3)	8838(4)	57(4)
C(121)	8596(5)	3525(3)	8951(5)	74(5)
C(122)	8956(7)	3763(3)	9409(5)	88(6)
C(123)	9524(6)	3589(4)	9756(4)	108(7)
C(124)	9732(5)	3178(4)	9643(5)	94(6)
C(125)	9372(6)	2940(3)	9185(5)	83(6)
C(550)	3795(6)	663(5)	-1103(7)	88(11)
Cl(51)	4550(6)	599(4)	-594(6)	142(5)

Tab. 22: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U(eq)
Cl(52)	3089(5)	678(4)	-639(5)	126(4)
Cl(53)	3867(7)	1185(5)	-1382(6)	178(7)
C(555)	3704(4)	-149(4)	3863(4)	37(6)
Cl(56)	3922(4)	258(2)	3358(3)	69(2)
Cl(57)	4406(6)	-190(4)	4434(4)	109(3)
Cl(58)	2983(5)	56(3)	4214(6)	124(5)
C(660)	9438(4)	1406(2)	6939(4)	112(8)
Cl(61)	9854(3)	912(2)	6883(3)	116(2)
Cl(62)	8534(3)	1311(2)	6938(3)	124(2)
Cl(63)	9524(5)	1693(2)	6256(3)	172(3)
C(770)	9561(4)	540(2)	2213(5)	89(6)
Cl(71)	9775(3)	9(2)	2064(3)	125(2)
Cl(72)	10069(4)	872(2)	1775(3)	141(2)
Cl(73)	8673(3)	607(2)	1956(4)	171(3)
C(880)	6512(4)	862(3)	945(5)	120(8)
Cl(81)	5917(3)	1282(2)	1002(3)	140(2)
Cl(82)	7316(3)	1077(2)	764(3)	150(3)
Cl(83)	6189(4)	520(2)	345(3)	154(3)
C(990)	6734(4)	1642(3)	6033(5)	102(6)
Cl(91)	6044(3)	2008(2)	6051(2)	127(2)
Cl(92)	6492(4)	1279(3)	5439(3)	183(3)
Cl(93)	7451(4)	1936(3)	5814(4)	198(4)
O(1)	6873(6)	-2136(4)	4613(5)	91(4)

Tab. 22: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U(eq)
O(2)	6610(10)	2999(6)	5792(8)	64(5)
O(3)	7833(11)	-2079(7)	3651(9)	74(6)
O(3')	7312(14)	-2290(8)	3568(11)	102(8)
O(4)	6863(10)	2443(6)	10309(8)	87(6)
O(4')	7199(16)	2144(10)	10732(14)	102(10)
O(6)	8338(14)	-1169(8)	9189(11)	43(7)
O(6')	7277(22)	-1497(13)	9026(18)	49(12)

8c · CHCl₃ · H₂O				
Atom	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	3490(1)	497(2)	5154(1)	66(1)
Cl(2)	6942(1)	5209(2)	1391(1)	97(1)
Cl(3)	5919(1)	3252(2)	334(1)	92(1)
Cl(4)	7471(2)	2610(2)	1939(1)	113(1)
P(2)	3792(1)	3351(1)	1843(1)	38(1)
P(1)	3599(1)	2001(1)	214(1)	42(1)
O(1)	3985(2)	2157(3)	-487(2)	56(1)
O(2)	-89(3)	6839(4)	273(3)	94(1)
C(1)	3422(3)	3517(4)	701(2)	42(1)
C(2)	4450(2)	1954(4)	1934(2)	38(1)
C(3)	5057(3)	1537(4)	2681(3)	45(1)
C(4)	5561(3)	490(5)	2666(3)	51(1)

Tab. 22: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(5)	5462(3)	-143(5)	1908(3)	54(1)
C(6)	4859(3)	250(4)	1159(3)	48(1)
C(7)	4344(3)	1310(4)	1163(2)	38(1)
C(8)	4437(3)	4668(4)	2380(3)	45(1)
C(9)	4390(3)	5060(5)	3167(3)	60(1)
C(10)	4895(4)	6054(6)	3591(4)	75(2)
C(11)	5458(4)	6640(6)	3247(4)	77(2)
C(12)	5512(4)	6268(5)	2462(4)	77(2)
C(13)	5003(3)	5268(5)	2035(4)	64(1)
C(14)	2904(3)	3154(4)	2270(3)	40(1)
C(15)	2140(3)	3839(5)	1915(3)	49(1)
C(16)	1477(3)	3762(5)	2272(3)	62(1)
C(17)	1575(3)	3028(5)	2984(3)	61(1)
C(18)	2332(3)	2355(5)	3349(3)	60(1)
C(19)	2998(3)	2407(5)	2987(3)	51(1)
C(20)	2582(3)	1108(5)	-105(3)	50(1)
C(21)	2795(4)	-233(6)	-387(4)	83(2)
C(22)	1951(3)	1790(6)	-864(3)	74(2)
C(23)	2176(3)	954(5)	613(3)	65(1)
C(24)	6941(3)	3636(5)	1070(3)	68(2)

Tab. 22: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) (Fortsetzung)

13c · 5.5H₂O · iPrOH				
Atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	1637(1)	1399(5)	5018(2)	47(1)
C(1)	1425(1)	3350(10)	4500(4)	43(3)
C(2)	1151(1)	2822(8)	4374(4)	32(2)
C(3)	978(1)	4221(9)	3993(4)	28(2)
C(4)	1080(1)	6147(9)	3738(4)	38(3)
C(5)	1354(1)	6675(9)	3864(5)	61(3)
C(6)	1527(1)	5277(11)	4245(5)	52(3)
C(7)	1886(1)	501(12)	4299(5)	45(3)
C(8)	2085(2)	-906(13)	4559(5)	56(4)
C(9)	2265(1)	-1850(11)	4044(7)	90(6)
C(10)	2247(2)	-1387(15)	3270(6)	93(6)
C(11)	2047(2)	20(17)	3010(5)	92(5)
C(12)	1867(2)	964(12)	3525(6)	67(4)
C(13)	1853(2)	3073(13)	5636(5)	56(4)
C(14)	2112(2)	3837(16)	5438(5)	69(4)
C(15)	2264(2)	5000(17)	5962(8)	92(5)
C(16)	2158(3)	5399(18)	6685(7)	118(8)
C(17)	1898(3)	4635(19)	6883(4)	133(8)
C(18)	1746(2)	3472(17)	6358(6)	90(5)
P(2)	614(1)	3607(4)	3858(2)	25(1)
O(1)	580(1)	1218(9)	3862(4)	33(1)
O(2)	462(1)	4641(11)	4519(4)	31(2)

Tab. 22: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U(eq)
O(3)	525(1)	4559(11)	3099(4)	38(2)
Na(1)	0	130(11)	3457(4)	58(2)
Na(2)	0	-1255(10)	5288(3)	39(2)
Na(3)	520(1)	63(10)	6422(3)	57(1)
O(11)	0	3237(16)	2699(5)	37(3)
O(12)	420(2)	-1207(12)	2697(4)	44(2)
O(13)	0	2065(15)	4680(5)	35(3)
O(14)	0	-3041(13)	4095(5)	37(3)
O(21)	500(1)	-1170(12)	5131(4)	43(2)
O(22)	0	1059(19)	6414(6)	56(3)
O(23)	97(4)	-3953(27)	6184(9)	85(8)
O(31)	580(2)	3468(13)	5987(5)	66(3)
O(32)	764(2)	-3000(11)	6834(4)	44(2)
C(321)	1059(3)	-2873(20)	6841(7)	60(4)
C(322)	1149(3)	-914(27)	7237(9)	105(7)
C(323)	1166(3)	-2927(26)	6031(8)	95(5)

Tab. 22: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) (Fortsetzung)

25				
Atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	7075(1)	7177(1)	8075(1)	39(1)
O(1)	6151(2)	6887(2)	9302(2)	50(1)
C(1)	6754(2)	8894(2)	6859(2)	43(1)
C(2)	5480(2)	9617(2)	7036(2)	54(1)
C(3)	5195(3)	10945(3)	6134(3)	67(1)
C(4)	6161(3)	11544(2)	5066(3)	66(1)
C(5)	7438(3)	10845(2)	4879(3)	62(1)
C(6)	7732(2)	9519(2)	5777(2)	52(1)
C(7)	6696(2)	6104(2)	7391(2)	41(1)
C(8)	7290(2)	6253(2)	6181(2)	53(1)
C(9)	6922(3)	5400(3)	5719(3)	64(1)
C(10)	5969(3)	4404(3)	6448(3)	62(1)
C(11)	5370(3)	4249(2)	7639(3)	58(1)
C(12)	5724(2)	5097(2)	8122(2)	48(1)
C(13)	9604(2)	7977(2)	8504(2)	41(1)
C(14)	9069(2)	7019(2)	8252(2)	40(1)
C(15)	10039(2)	5985(2)	8231(2)	50(1)
C(16)	11542(2)	5941(2)	8448(3)	55(1)
C(17)	12070(2)	6914(2)	8672(2)	48(1)
C(18)	11105(2)	7953(2)	8710(2)	42(1)
C(19)	11652(2)	8975(2)	8998(2)	45(1)
C(20)	12561(2)	8527(3)	10019(3)	57(1)

Tab. 22: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(21)	13128(3)	9433(3)	10357(3)	66(1)
C(22)	12769(2)	10759(3)	9704(3)	64(1)
C(23)	11797(2)	11268(2)	8680(3)	57(1)
C(24)	11254(2)	10374(2)	8292(2)	46(1)
C(25)	10352(2)	10949(2)	7211(2)	54(1)
C(26)	9928(3)	12284(3)	6629(3)	69(1)
C(27)	10401(4)	13133(3)	7061(4)	79(1)
C(28)	11340(3)	12647(3)	8038(4)	74(1)

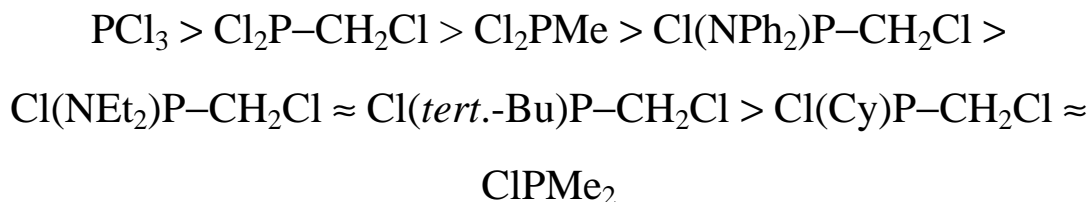
9. Zusammenfassung

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befaßte sich mit der Synthese und Charakterisierung (Kap. 2) sowie der Komplexbildung und Ligandeneigenschaften (Kap. 3) von Chlormethylchlorphosphanen. Organoderivate $\text{Cl}(\text{R})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ mit sperrigen Resten wie *sec.*-Butyl, *tert.*-Butyl und Cyclohexyl (**1a**, **1b**, **1c**) lassen sich durch Umsetzung der Muttersubstanz $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (**1**) mit den entsprechenden Grignardverbindungen erhalten. Die Aminoderivate $\text{Cl}(\text{R}_2\text{N})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Et}$, *iso*-Pr, Ph) (**2a**, **2b**, **2c**) sind präparativ auf einfache Weise und in hohen Ausbeuten durch Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ mit den Silylaminen $\text{R}_2\text{N}-\text{SiMe}_3$ zugänglich. Alternativ lassen sich die Aminoderivate durch Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ mit den entsprechenden sekundären Aminen in Gegenwart einer Hilfsbase gewinnen.

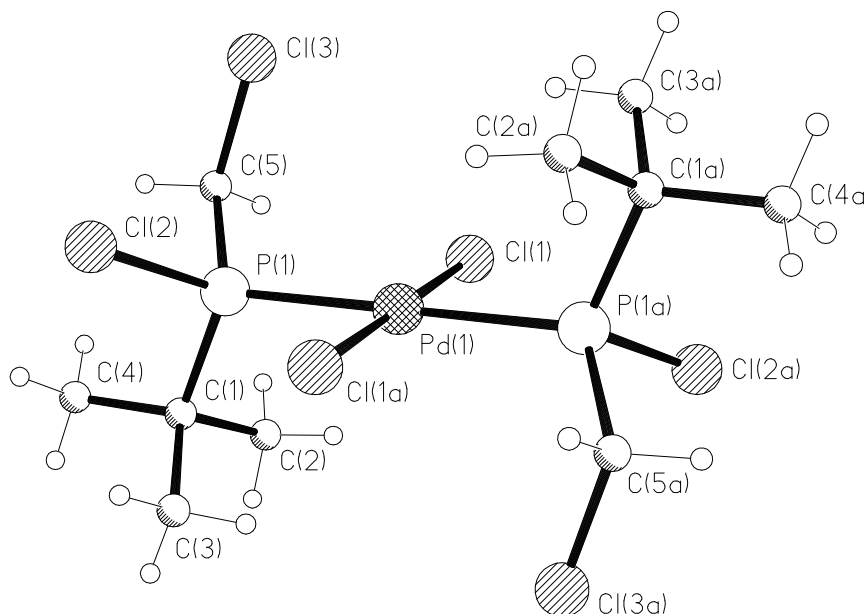
Die detaillierte Analyse der ^1H -NMR-Spektren der P-chiralen Chlormethylchlorphospane lieferte Informationen über die bevorzugte Konformation der $\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppierungen mit diastereotopen Wasserstoffatomen. Die ^1H -NMR-Spektren der Aminoderivate $\text{Cl}(\text{R}_2\text{N})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Et}$, *iso*-Pr) sind temperaturabhängig. Dies deutet auf eine Behinderung der freien Rotation um die PN-Bindung hin. Eingehende NMR-Untersuchungen ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR) unter Variation des Lösungsmittels und der Temperatur an repräsentativen Beispielen der Chlormethylchlorphospane $\text{Cl}(\text{R})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{tert.}-\text{Bu}$, NEt_2) ergaben keine Hinweise auf 1,2-(C \rightarrow P)-chlorotrope Umlagerungen unter Bildung der P-Chlor-P-ylide $\text{Cl}_2(\text{R})\text{P}=\text{CH}_2$.

Von den Chlormethylchlorphosphanen $\text{Cl}(\text{R})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Cl}$, *tert.*-Bu, Cy, NEt_2 , NPh_2) (L) wurden Komplexe des Typs PdCl_2L_2 (**3a**, **3b**, **3c**) und *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$ (**4a**, **4b**, **4c**, **5a**, **5b**) als potentielle Template für die Enthalogenierung der Liganden L dargestellt. Um Informationen über die Ligandeneigenschaften der Chlormethylchlorphospane zu erhalten wurden diese Komplexe detailliert spektroskopisch und strukturell untersucht. Anhand der $\nu(\text{CO})_{\text{A}_1}$ -Valenzschwingungsfrequenzen der Komplexe *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$ konnten die elektronischen Parameter der Chlormethyl-

chlorphosphane ermittelt und mit denen verwandter Halogenphosphane verglichen werden. Es ergibt sich folgende Abstufung:



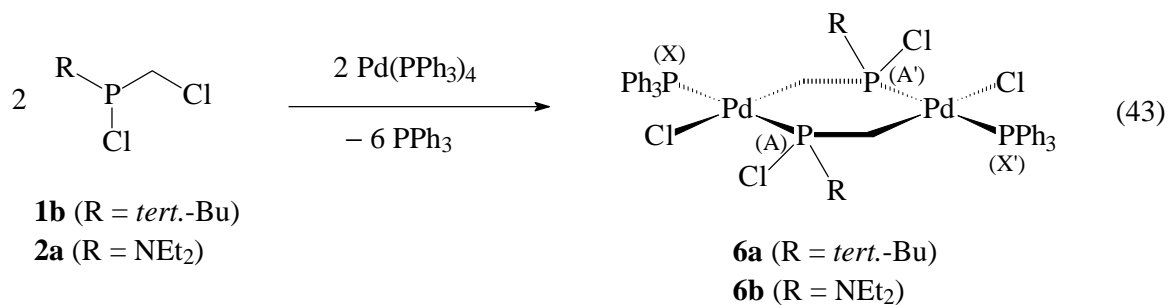
Der Raumbedarf (gemessen am sterischen Parameter θ nach Tolman) nimmt vom $\text{Cl}_2\text{P-CH}_2\text{Cl}$ zum $\text{Cl(tert.-Bu)P-CH}_2\text{Cl}$ hin zu. Der Ersatz der P-Cl- gegen die P- CH_2Cl -Einheit hat eine Zunahme des Raumbedarfs der Liganden zur Folge, wie Untersuchungen an Molekülmodellen und der Vergleich der sterischen Parameter für PCl_3 ($\theta = 122^\circ$) und $\text{Cl}_2\text{P-CH}_2\text{Cl}$ ($\theta = 137^\circ$) zeigen.



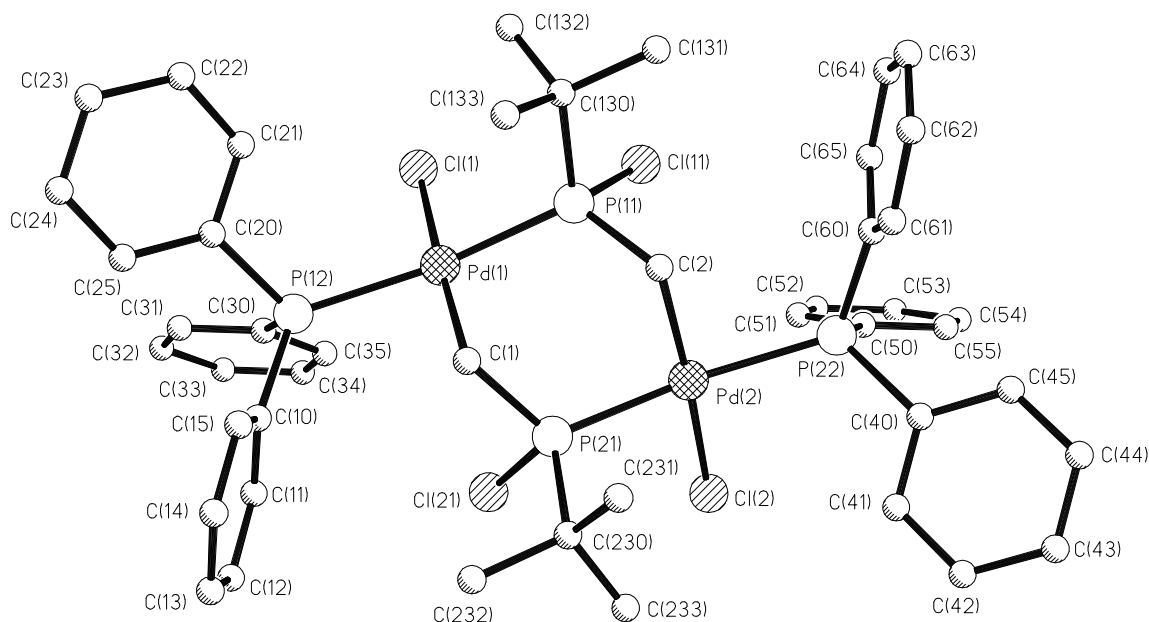
Molekülstruktur von **3b**

Der Palladium-Komplex $\text{PdCl}_2[\text{Cl(tert.-Bu)P-CH}_2\text{Cl}]_2$ **3b** konnte röntgenstrukturanalytisch charakterisiert und damit die *trans*-Position der Phosphanliganden abgesichert werden. Im Gegensatz zu *trans*- $\text{PdCl}_2[\text{Cl(tert.-Bu)P-CH}_2\text{Cl}]_2$ **3b** liegt die

entsprechende Diethylamino-Verbindung $\text{PdCl}_2[\text{Cl}(\text{NEt}_2)\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2$ **3c** in Lösung bevorzugt in der *cis*-Form vor, wie die Analyse des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums zeigt.

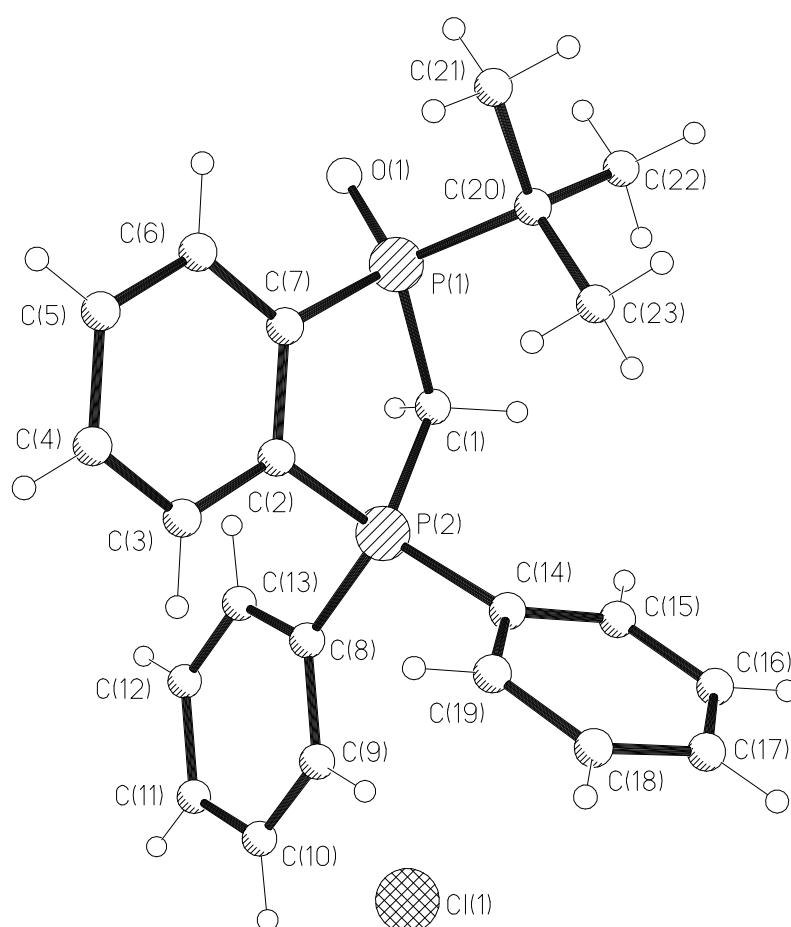


Die Umsetzung von $\text{Cl}(\textit{tert.}\text{-Bu})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$ **1b** mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ im molaren Verhältnis von 1 : 1 lieferte ein Produkt der Zusammensetzung $\{\text{Pd}(\text{PPh}_3)[\text{Cl}(\textit{tert.}\text{-Bu})\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}]\}_2$ **6a** (Gl. 43). Die Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (Spinsystem $\text{AA}'\text{XX}'$; A, A' = \textit{m}_2 - $\text{Cl}(\textit{tert.}\text{-Bu})\text{P}-\text{CH}_2$ -Brücke; X, X' = PPh_3) legt für **6a** die Struktur mit chlorfunktionellen Phosphinomethyl-Brücken nahe (Kap. 4).



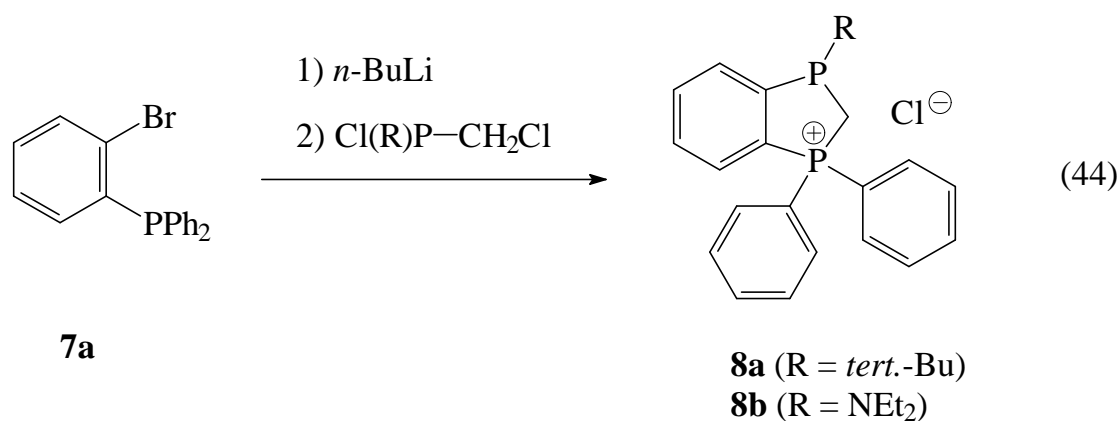
Molekülstruktur von **6a**

Dies wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt, die zeigt, daß der Aufbau dieser ungewöhnlichen und neuartigen Komplex-Verbindung mit zwei chiralen P-Atomen offensichtlich diastereoselektiv verläuft und mit einer selektiven Aktivierung der C–Cl-Bindung in **1b** verbunden ist. Beide *tert.*-Butyl-Gruppen befinden sich in *cis*-Position im Pd₂P₂C₂-Ring. Die Umsetzung des Diethylaminoderivats **2a** mit Pd(PPh₃)₄ liefert die zu **6a** analoge Komplexverbindung **6b**.

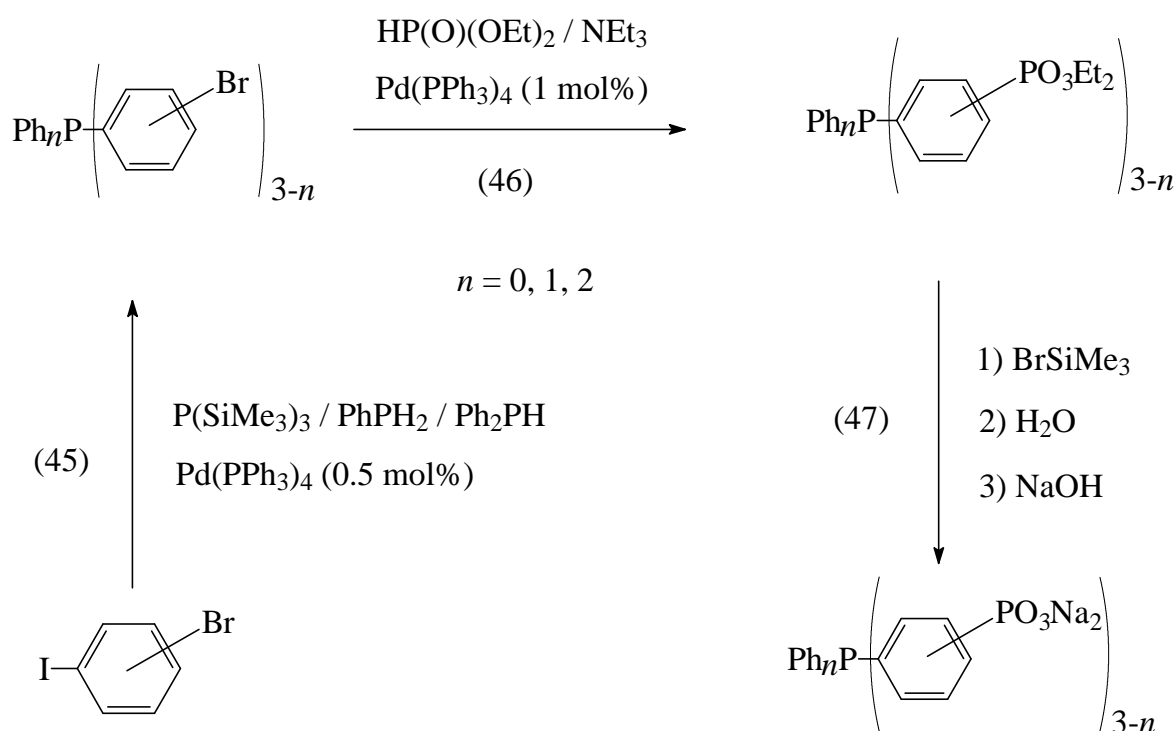


Molekülstruktur von **8c**

Versuche, Derivate des Cl₂P–CH₂Cl mit donorstabilisierten Seitenketten darzustellen, führten zu einer neuen Klasse kationischer wasserlöslicher Phosphane (**8a**, **8b**, Gl. 44). Es handelt sich dabei um ein Derivat des Benzo-1,3-diphospholiumchlorids, wie die Röntgenstrukturanalyse des Oxids von **8a** zeigt (Kap. 5).

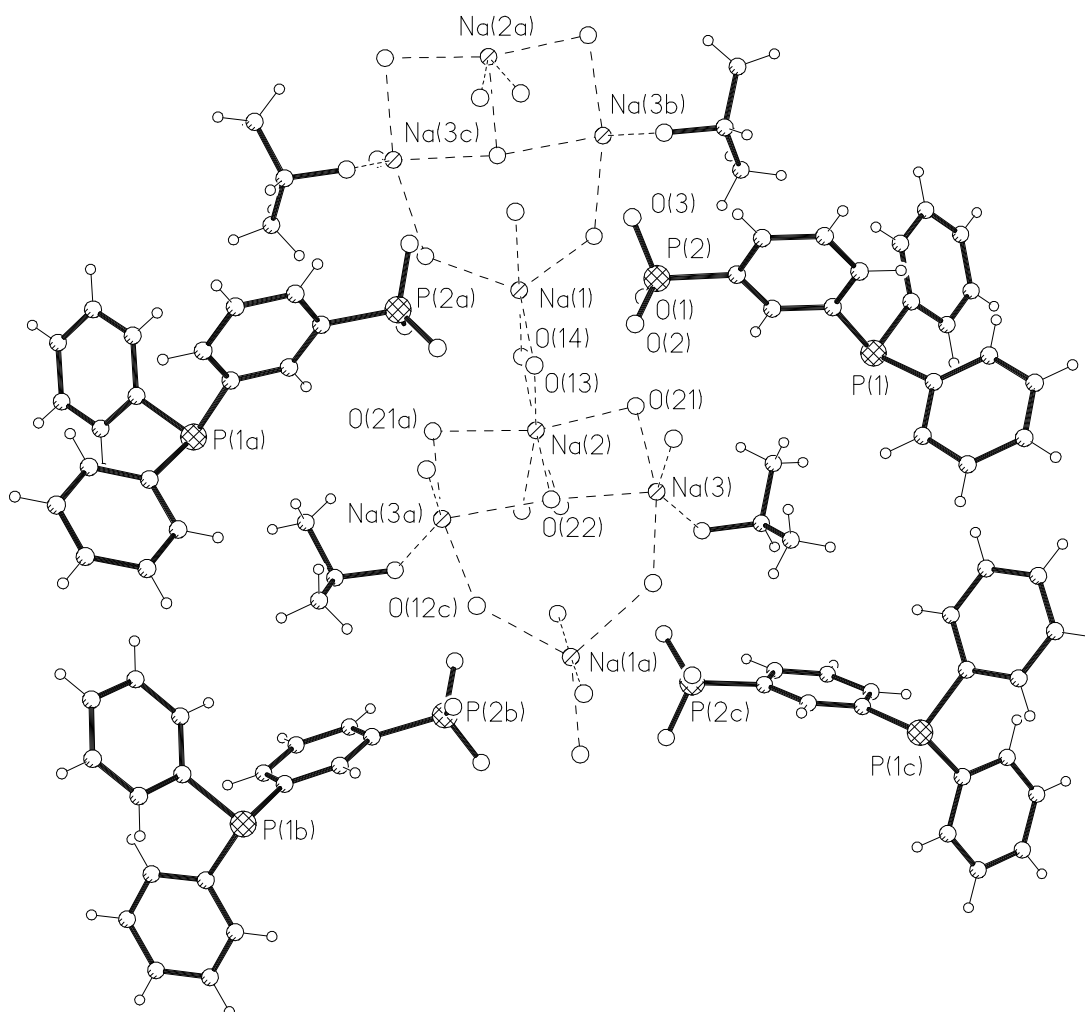


Das für diese Umsetzung erforderliche *o*-Bromphenyl-diphenylphosphan **7a** ist durch Pd-katalysierte P–C-Kupplung von Diphenylphosphan mit *o*-Bromiodbenzol unter Zusatz von Triethylamin als Base auf einfache Weise und in hohen Ausbeuten zugänglich.



Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden neue wasserlösliche Derivate des Triphenylphosphans mit ein, zwei und drei Phosphonsäure-Gruppierungen in den Phenylresten (Phosphonatophosphane) durch konsequente Pd-katalysierte P–C-

Kupplung synthetisiert (Kap. 6). Die Darstellung der Phosphane **12**, **14**, **16**, **18**, **20** und **22** mit Bromphenyl-Resten, die als Ausgangsverbindungen für die Synthese der Phosphonatophosphane erforderlich sind, erfolgte durch Pd-katalysierte P–C-Verknüpfung der entsprechenden Bromiodbenzole mit Diphenylphosphan, Phenylphosphan bzw. Tris(trimethylsilyl)-phosphan unter Zusatz von Triethylamin als Base in hohen Ausbeuten (Gl. 45).



Festkörperstruktur von **13c** · 5.5 H₂O · *iso*-PrOH

Durch anschließende Umsetzung der Bromphenylphosphane mit Diethylphosphit unter Zusatz von Pd(PPh₃)₄ als Katalysator und Triethylamin als Base sind die entsprechenden Phosphane mit ein, zwei und drei Phosphonsäurediethylester-Gruppen (**13a**, **15a**, **17a**, **19a**, **21a** und **23a**) zugänglich (Gl. 46). Die anschließende Esterspaltung

tung führt zu den Natrium-Salzen der mono-, bis- und trisphosphonierten Triphenylphosphane mit hoher Wasserlöslichkeit (Gl. 47). Die Phosphane **21c** und **23c** mit drei Phosphonsäure-Gruppierungen sind in Wasser nahezu unbegrenzt löslich. Das Phosphan **21c** stellt das zu TPPTS P-analoge wasserlösliche Phosphan dar. Der Aufbau des Dinatriumsalzes **13c**, das eine Schichtstruktur aufweist, konnte durch eine Röntgenstruktur abgesichert werden.

Die Aktivität der wasserlöslichen Phosphonatophosphane als Katalysatorliganden wurde am Beispiel der Pd-katalysierten C–C-Verknüpfung des *m*-Bromphenyldiphenylphosphanoxid **24** mit 1-Naphthalinboronsäure (Suzuki-Kupplung) im Zweiphasensystem Wasser/Toluol untersucht. Die Diphenylphosphanoxid-Gruppe diente dabei als $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Sonde. Die Phosphonatophosphane zeigen eine signifikant höhere Aktivität als das TPPTS (Kap. 7).

Alle dargestellten Verbindungen wurden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und ^1H -NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch eindeutig charakterisiert. Der genaue Aufbau der Komplexe **3b**, **5a** und **6a** · 2.5CHCl₃ · 2H₂O, des Phosphans **13c** · 5.5H₂O · *iso*-PrOH sowie der Phosphanoxide **8c** · CHCl₃ · H₂O und **25** wurde durch Röntgenstrukturanalysen ermittelt.

10. Experimenteller Teil

10.1 Arbeitsmethoden

Alle 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^[121, 122] gereinigt, getrocknet und mit Argon bzw. Stickstoff gesättigt. Die Ausgangsverbindungen wurden als Handelschemikalien der Firmen Aldrich, Fluka, Lancaster und Riedel-de Haën bezogen.

10.2 Analytische Methoden

- **NMR-Spektroskopie**

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an folgenden Geräten:

Jeol FX 90 Q: ³¹P-NMR (36.2 MHz), Bruker AC 250: ¹H-NMR (250.1 MHz), ¹³C-NMR (62.9 MHz), ³¹P-NMR (101.2 MHz), Bruker ARX 400: ¹H-NMR (400.1 MHz), ¹³C-NMR (100.6 MHz), ³¹P-NMR (162.0 MHz), ¹⁹F-NMR (376.5 MHz).

Als Referenzsubstanzen dienten 85%ige Phosphorsäure (extern, ³¹P-NMR-Spektren), CCl₃ (¹⁹F-NMR-Spektren) und Tetramethylsilan (intern, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren). Bei den ¹³C-NMR-Spektren wurde, soweit dies möglich war, auf das Lösungsmittel referenziert.

- **Infrarotspektroskopie**

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

- **Massenspektrometrie**

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

- **Atomabsorptionsspektrometrie AAS**

Die Palladium-Bestimmungen wurden von Herrn H. Jungmann, InfraServ GmbH & Co Hoechst KG, Abt. Analytik, AAS, Werk Knapsack, an einem Perkin Elmer 1100B AAS (Flammentchnik) durchgeführt.

- **Potentiometrische Titrationsen**

Die potentiometrischen Titrationskurven wurden von Frau Dipl. Chem. A. Schlüter, Fakultät für Chemie, Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum, an einem Metrohm Titroprozessor 691 mit Dosimat 665 unter Verwendung einer Metrohm Double-Junction Glaselektrode 6.0219.100 aufgenommen.

- **Elementaranalysen**

Die Elementaranalysen der neu synthetisierten Verbindungen führte Herr Dipl. Ing. R. Radon, Fachbereich 9, Analytische Chemie, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, an einem Perkin Elmer 240B Elementar Analyzer sowie das Mikroanalytische Labor I. Beller, Göttingen, durch.

- **Röntgenstrukturanalysen**

Die Datensammlung erfolgte an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens mit graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Zur Ermittlung der Gitterkonstanten wurden ca. 25 Reflexe genau zentriert und nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Beugungswinkeln optimiert. Die Intensitäten wurden im ω -Scan gemessen. Die Scanbreite wurde der Reflexbreite angepaßt. Zur Intensitäts- und Orientierungskontrolle

wurden 3 Standardreflexe während der Messung periodisch (nach 100 Reflexen) vermessen.

Bei den Datensätzen wurde eine semi-empirische Absorptionskorrektur (XEMP) durchgeführt, für die von 7 bis 10 ausgewählten Reflexen zusätzlich die Messung eines ψ -Scans in 10° -Schritten erfolgte.

Die Strukturen wurden nach direkten Methoden oder nach der Patterson-Methode mit anschließender Differenz-Fouriersynthese gelöst. Bei der Verfeinerung wurde die Funktion $\sum w |F_o - F_c|^2$ nach der Vollmatrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Die Positionen der H-Atome wurden in der Regel geometrisch berechnet und bei der Verfeinerung berücksichtigt.

Die R-Werte sind definiert als:

$$R = \frac{\sum_{hkl} |F_o - F_c|}{\sum_{hkl} |F_o|}, \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)^2}}, \quad w = \frac{1}{\sigma^2 F_o + p F_o^2}$$

(p = Instabilitätsfaktor)

R-Werte, Gewichte, Standardabweichungen und weitere Strukturdaten gelten jeweils für den letzten Verfeinerungszyklus.

Die Kristallstrukturen wurden mit dem Programm SHELXS-86^[123] gelöst und mit SHELXL-93^[124] verfeinert.

10.3 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben:

Aluminium(III)-chlorid, Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien, *m*- und *p*-Bromfluorbenzol, *o*-, *m*- und *p*-Bromiodbenzol, Bromtrimethylsilan, *n*-Butyllithium, *sec*.-Butylmagnesiumchlorid, *tert*.-Butylmagnesiumchlorid, Chlortrimethylsilan, Cyclohexylmagnesiumchlorid, Cycloocta-1,5-dien-palladium(II)-chlorid, *p*-Dibrombenzol, Dichlormethan, Diethylamino-trimethylsilan, Diethylphosphit, Diphenylamin, Diphenylchlorphosphan, Di-*iso*-propylamino-trimethylsilan, Di-*iso*-propylphosphit, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Hydrazinhydrat, *p*-Iodanilin, Kalium, Kaliumcarbonat, Kaliumchlorid, Kaliumcyanid, Lithiumaluminiumhydrid, Magnesiumsulfat, Molybdänhexacarbonyl, 1-Naphthalinboronsäure, Natrium, Natriumhydroxid, Palladium(II)-chlorid, Phenyldichlorphosphan, weißer Phosphor, Phosphor(III)-chlorid, Pyridin, Triethylamin, Trimethylphosphit, Triphenylphosphan, Tris(dibenzyliden-aceton)-dipalladium(0)-chloroform-Addukt.

10.3.1 Darstellung der Phosphorverbindungen

Dichlormethylphosphit^[125] $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OCH}_3)$

Zu 174.5 ml Phosphor(III)-chlorid und 15 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid wurden innerhalb von 2 h 118 ml Trimethylphosphit bei 0 °C getropft. Die Reaktionslösung wurde 10 h bei RT gerührt und bis zu ihrer Verwendung bei -78 °C gelagert.

Ausbeute: 398.7 g (100 % d. Th.)

Chlormethyldichlorphosphan^[2, 126] $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$

In einem 4l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 412.0 g (3 mol) Phosphor(III)-chlorid und 400.0 g (3 mol) Aluminium(III)-chlorid vorgelegt und unter kräftigem Rühren auf 110 °C erhitzt. Anschließend wurden innerhalb von 3 h 280.0 g (3.3 mol) Dichlormethan zur Reaktionsmischung getropft und danach 2 d unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das überschüssige Dichlormethan sowie nicht umgesetztes Phosphor(III)-chlorid abdestilliert und der Rückstand unter Eiskühlung mit 398.7 g (3 mol) Dichlormethylphosphit versetzt und auf 70 °C erhitzt. Nach Zugabe von 230 g getrocknetem Kaliumchlorid wurde die Reaktionsmischung 4 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das mit Phosphorylchlorid und Phosphor(III)-chlorid verunreinigte Rohprodukt bei Normaldruck abdestilliert, welches anschließend durch fraktionierte Destillation i. Vak. (1 mbar) unter Verwendung einer Spaltrohrkolonne gereinigt wurde.

Ausbeute: 148.1 g (33 % d. Th.)

Phenylphosphan^[127] PhPH_2

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

Ausbeute: 65 % d. Th.

Diphenylphosphan^[127] Ph_2PH

Die Darstellung von Diphenylphosphan erfolgte durch Reduktion von Diphenylchlorphosphan mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether.

Ausbeute: 62 % d. Th.

Tris(trimethylsilyl)-phosphan^[128] $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$

66.2 g (1.69 mol) Kalium und 38.9 g (1.69 mol) Natrium wurden in einem Tropftrichter zusammenschmolzen und die flüssige Natrium-Kalium-Legierung zu einer Suspension von 35.0 g (282 mmol) weißem Phosphor in 500 ml 1,2-Dimethoxyethan getropft. Die dunkelbraune Suspension wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend wurden zur Reaktionsmischung 368.0 g (3.38 mol) Chlortrimethylsilan getropft und nochmals 12 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde der Feststoff abfiltriert und der Rückstand mit 400 ml 1,2-Dimethoxyethan gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt i. Vak. (0.1 mbar) über eine 45 cm Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 181 g (64 % d. Th.)

10.3.2 Darstellung der Übergangsmetallverbindungen

Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0)^[129] $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$

Eine Suspension von 4.43 g (25 mmol) Palladium(II)-chlorid und 32.75 g (125 mmol) Triphenylphosphan in 300 ml Dimethylsulfoxid wurde im Ölbad auf 160 °C erhitzt. Dabei bildete sich eine klare, dunkelrote Lösung. Nach Entfernen des Ölbad wurde die Lösung 15 min kräftig gerührt und anschließend mit 4.8 ml (100 mmol) Hydrazinhydrat versetzt. Beim Abkühlen auf RT fällt aus der Reaktionsmischung ein gelber Niederschlag, der über eine Umkehrfritte abfiltriert und zweimal mit je 30 ml Ethanol und Diethylether gewaschen wurde. Nach Trocknen i. Vak. (60 °C, 0.1 mbar) verblieben intensiv gelb gefärbte Kristalle.

Ausbeute: 27.6 (96 % d. Th.)

***cis*-(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)molybdän(0)-tetracarbonyl^[61]**

Die Umsetzung von Molybdänhexacarbonyl mit Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien in Methylcyclohexan lieferte $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{C}_7\text{H}_8)$, das durch Sublimation i. Vak. (100 °C, 0.1 mbar) gereinigt wurde.

Ausbeute: 50 % d. Th.

10.4 Darstellung der Chlormethylchlorphosphate

10.4.1 Darstellung der alkylsubstituierten Chlormethylchlorphosphate

1a, 1b und 1c^[3, 64]

Zur Lösung von jeweils 30.27 g (200 mmol) Chlormethyldichlorphosphan in 100 ml Diethylether wurden innerhalb von 1 h bei -70 °C jeweils 100 ml einer 2M etherischen Lösung von Cyclohexylmagnesiumchlorid bzw. *sec.*-Butylmagnesiumchlorid bzw. 200 ml einer 1M etherischen Lösung von *tert.*-Butylmagnesiumchlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei -70 °C gerührt und anschließend auf RT erwärmt. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde in 150 ml Petrolether 40/60 aufgenommen und vom Magnesiumchlorid abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde aus dem Filtrat bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand i. Vak. (0.2 mbar) fraktionierend destilliert.

1a: Ausbeute: 17.8 g (51 % d. Th.), Sdp. 60 °C

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{PCl}_2$ (173.02)	ber.:	C 34.71 %	H 6.40 %
	gef.:	C 34.83 %	H 6.41 %

1b: Ausbeute: 17.2 g (50 % d. Th.), Sdp. 60 °C

1c: Ausbeute: 20.0 g (50 % d. Th.), Sdp. 53 °C

$C_7H_{13}PCl_2$ (199.06)	ber.:	C 42.24 %	H 6.58 %
	gef.:	C 42.42 %	H 6.48 %

10.4.2 Darstellung der dialkylaminosubstituierten Chlormethylchlorphosphate **2a**, **2b** und **2c**^[64]

Jeweils 4.55 g (30 mmol) Chlormethyldichlorphosphan, gelöst in 20 ml Petrolether 40/60, wurden mit 4.21 g (29 mmol) Diethylamino-trimethylsilan bzw. 5.03 g (29 mmol) Di-*iso*-propylamino-trimethylsilan versetzt und die Reaktionsmischungen 12 bzw. 72 h bei RT gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des Trimethylchlorsilans bei Normaldruck und anschließende fraktionierende Destillation des verbleibenden Rückstands i. Vak. (20 °C, 2 mbar) fielen **2a** und **2b** in analysenreiner Form an.

2a: Ausbeute: 5.02 g (92 % d. Th.)

$C_5H_{12}NPCl_2$ (188.04)	ber.:	C 31.94 %	H 6.43 %
	gef.:	C 32.08 %	H 6.33 %

2b: Ausbeute: 6.11 g (97 % d. Th.)

$C_7H_{16}NPCl_2$ (216.09)	ber.:	C 38.91 %	H 7.46 %	N 6.48 %
	gef.:	C 38.11 %	H 7.37 %	N 6.69 %

Zur Lösung von 7.58 g (50 mmol) Chlormethyldichlorphosphan in 50 ml Petrolether 40/60 wurden 4.40 g (55 mmol) Pyridin gegeben. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf 0 °C wurden 8.10 g (48 mmol) Diphenylamin hinzugefügt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Pyridinhydrochlorids wurde das Lösungsmittel i.

Vak. (20 °C, 1 mbar) aus dem Filtrat abgezogen und der verbleibende Rückstand durch Umkristallisation aus Toluol gereinigt.

2c: Ausbeute: 10.25 g (70 % d. Th.)

10.5 Darstellung der Palladium(II)-Komplexe **3a**, **3b** und **3c**

10.5.1 Methode A^[79]

Die Lösungen von Cycloocta-1,5-dien-palladium(II)-chlorid in 20 ml Toluol wurden mit den entsprechenden Chlormethylchlorphosphanen versetzt und die Reaktionsmischungen 12 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. (25 °C, 1 mbar) abgezogen und die verbleibenden gelben mikrokristallinen Pulver i. Vak. getrocknet.

3a: Ansatz: 0.52 g (3.4 mmol) Cl₂P-CH₂Cl

0.49 g (1.7 mmol) (C₈H₁₂)PdCl₂

Ausbeute: 0.80 g (98 % d. Th.)

C ₂ H ₄ P ₂ Cl ₈ Pd (480.05)	ber.:	C 5.00 %	H 0.84 %
	gef.:	C 5.77 %	H 0.93 %

3b: Ansatz: 0.67 g (3.9 mmol) Cl(*tert.*-Bu)P-CH₂Cl

0.55 g (1.9 mmol) (C₈H₁₂)PdCl₂

Ausbeute: 0.97 g (96 % d. Th.)

C ₁₀ H ₂₂ P ₂ Cl ₆ Pd (523.38)	ber.:	C 22.95 %	H 4.24 %
	gef.:	C 22.95 %	H 4.18 %

3c: Ansatz: 0.58 g (3.1 mmol) Cl(Et₂N)P-CH₂Cl

0.44 g (1.5 mmol) (C₈H₁₂)PdCl₂

Ausbeute: 6.11 g (97 % d. Th.)

$C_{10}H_{24}N_2P_2Cl_6Pd$ (553.40)	ber.:	C 21.70 %	H 4.37 %	N 5.06 %
	gef.:	C 21.78 %	H 4.46 %	N 4.98 %

10.5.2 Methode B^[79]

Zur Suspension von Palladium(II)-chlorid in 20 ml Dichlormethan wurden unter Rühren die Lösungen der entsprechenden Chlormethylchlorphosphane getropft. Nach 24 h war das gesamte Palladium(II)-chlorid gelöst. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. (25 °C, 1 mbar) abgezogen und die verbleibenden gelben mikrokristallinen Pulver i. Vak. getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde aus Dichlormethan umkristallisiert.

3a: Ansatz: 3.02 g (20.0 mmol) Cl_2P-CH_2Cl

1.77 g (10.0 mmol) $PdCl_2$

Ausbeute: 4.20 g (87 % d. Th.)

$C_2H_4P_2Cl_8Pd$ (480.05)	ber.:	C 5.00 %	H 0.84 %
	gef.:	C 5.20 %	H 1.50 %

3b: Ansatz: 3.46 g (20 mmol) $Cl(tert.-Bu)P-CH_2Cl$

1.77 g (10 mmol) $PdCl_2$

Ausbeute: 4.41 g (85 % d. Th.)

$C_{10}H_{22}P_2Cl_6Pd$ (523.38)	ber.:	C 22.95 %	H 4.24 %
	gef.:	C 23.50 %	H 4.50 %

10.6 Darstellung der *cis*-Tetracarbonylmolybdän(0)-Komplexe

Zur Lösung oder Suspension von frisch sublimiertem *cis*-(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)molybdän(0)-tetracarbonyl in 50 ml Petrolether 40/60 wurden unter strengstem

Ausschluß von Feuchtigkeit im Verlauf von 1 h jeweils 2.2 Äquivalente der entsprechenden, unmittelbar vor Einsatz durch Destillation gereinigten Chlormethylchlorphosphane gegeben und die Reaktionsmischung unter Lichtausschluß 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien i. Vak. (20 °C, 1 mbar) abgezogen. Dabei verblieben die Komplexe **4a**, **4b**, **4c**, **5a** und **5b** als analysenreine farblose Feststoffe.

4a: Ansatz: 3.88 g (25.7 mmol) Cl₂P-CH₂Cl

3.50 g (11.7 mmol) *cis*-(CO)₄Mo(C₇H₈)

Ausbeute: 3.95 g (95 % d. Th.)

C ₆ H ₄ O ₄ P ₂ Cl ₆ Mo (510.70)	ber.:	C 14.11 %	H 0.79 %
	gef.:	C 14.30 %	H 0.84 %

4b: Ansatz: 3.21 g (18.6 mmol) Cl(*tert.*-Bu)P-CH₂Cl

2.53 g (8.4 mmol) *cis*-(CO)₄Mo(C₇H₈)

Ausbeute: 4.56 g (98 % d. Th.)

C ₁₄ H ₂₂ O ₄ P ₂ Cl ₄ Mo (554.02)	ber.:	C 30.35 %	H 4.00 %
	gef.:	C 30.61 %	H 4.05 %

4c: Ansatz: 3.18 g (16.0 mmol) Cl(Cy)P-CH₂Cl

2.40 g (8.0 mmol) *cis*-(CO)₄Mo(C₇H₈)

Ausbeute: 4.42 g (91 % d. Th.)

C ₁₈ H ₂₆ O ₄ P ₂ Cl ₄ Mo (606.10)	ber.:	C 35.67 %	H 4.32 %
	gef.:	C 37.33 %	H 4.55 %

5a: Ansatz: 5.00 g (26.6 mmol) Cl(Et₂N)P-CH₂Cl

3.63 g (12.1 mmol) *cis*-(CO)₄Mo(C₇H₈)

Ausbeute: 6.65 g (94 % d. Th.)

C ₁₄ H ₂₄ N ₂ O ₄ P ₂ Cl ₄ Mo (584.05)	ber.:	C 28.79 %	H 4.14 %	N 4.80 %
	gef.:	C 28.92 %	H 4.15 %	N 4.72 %

5b: Ansatz: 5.06 g (17.8 mmol) Cl(Ph₂N)P-CH₂Cl

2.67 g (8.9 mmol) *cis*-(CO)₄Mo(C₇H₈)

Ausbeute: 6.38 g (92 % d. Th.)

C₃₀H₂₄N₂O₄P₂Cl₄Mo (776.23) ber.: C 46.42 % H 3.12 % N 3.61 %

gef.: C 48.42 % H 3.31 % N 3.78 %

10.7 Darstellung des Palladium(II)-Komplexes 6a

Zur Suspension von 9.71 g (8.4 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) in 50 ml Toluol wurden 1.45 g (8.4 mmol) *tert.*-Butylchlormethylchlorphosphan **1b** gegeben und die Reaktionsmischung 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. (20 °C, 0.1 mbar) abgezogen und der verbleibende Rückstand in 10 ml Dichlormethan gelöst. Diese Lösung wurde im Verlauf von 1 h unter kräftigem Rühren in 250 ml Petrolether 40/60 getropft. Dabei fiel das Produkt als schwach gelb gefärbter Niederschlag an, der abfiltriert und mit ca. 10 ml Petrolether 40/60 nachgewaschen wurde. Zur weiteren Reinigung wurde aus Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute: 3.35 g (74 % d. Th.)

C₄₆H₅₂P₄Cl₄Pd₂ (1083.46) ber.: C 50.99 % H 4.84 % Cl 13.09 %

gef.: C 50.85 % H 4.94 % Cl 13.34 %

10.8 Darstellung des Benzo-1,3-diphospholiumchlorids **8a**

10.8.1 Darstellung von *o*-Diphenylphosphino-phenyllithium **7b**^[80]

Zur Suspension von 3.07 g (9.0 mmol) *o*-Diphenylphosphino-brombenzol **7a** in 30 ml Diethylether wurden innerhalb von 10 min 5.62 ml einer 1.6M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan getropft und anschließend 1 h bei RT gerührt. Der angefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und i. Vak. (20 °C, 0.1 mbar) getrocknet.

Ausbeute: 2.49 g (81 % d. Th.)

10.8.2 Darstellung von 3-*tert.*-Butyl-1,1-diphenyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo-1,3-diphospholiumchlorid **8a**

Zur Suspension von 2.49 g (7.3 mmol) des Lithium-Salzes **7b** in 25 ml Diethylether wurden bei –30 °C 1.26 g (7.3 mmol) *tert.*-Butylchlormethylchlorphosphan **1b** getropft. Dabei bildete sich eine klare Lösung, die 1 h bei RT gerührt wurde. Anschließend wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, in 10 ml Dichlormethan gelöst und diese Lösung langsam in 100 ml Diethylether getropft. Der dabei entstandene farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und i. Vak. (50 °C, 0.1 mbar) getrocknet.

Ausbeute: 2.54 g (71 % d. Th.)

C₂₃H₂₅P₂Cl (398.85)

ber.: C 69.26 % H 6.32 %

gef.: C 68.80 % H 6.18 %

10.9 Darstellung der Fluorbenzolphosphonsäureester 9 und 10

Zur Lösung von *m*-Bromfluorbenzol oder *p*-Bromfluorbenzol in 200 ml Toluol wurden jeweils die entsprechenden Mengen an Diethylphosphit und Triethylamin gegeben. Danach wurde die Lösung i. Vak. sorgfältig vom gelösten Sauerstoff befreit und mit Stickstoff gesättigt, Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) hinzugefügt und 24 h bei 70 - 80 °C erhitzt. Anschließend wurde die Toluolphase dreimal mit je 200 ml Wasser extrahiert. Nach Trennung der Phasen wurde die Toluolphase über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. (60 °C, 1 mbar) abgezogen und der verbleibende Rückstand fraktionierend destilliert.

9: Ansatz: 25.0 g (142.8 mmol) *m*-Bromfluorbenzol

21.7 g (157.1 mmol) Diethylphosphit

15.9 g (157.1 mmol) Triethylamin

6.6 g (5.7 mmol, 4 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0)

Ausbeute: 28.0 g (84 % d. Th.), Sdp.: 96 °C, 0.4 mbar

$C_{10}H_{14}O_3FP$ (232.19)	ber.:	C 51.73 %	H 6.08 %
	gef.:	C 51.64 %	H 6.13 %

10: Ansatz: 20.0 g (114.3 mmol) *p*-Bromfluorbenzol

17.3 g (125.7 mmol) Diethylphosphit

12.7 g (125.7 mmol) Triethylamin

4.6 g (4.6 mmol, 4 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0)

Ausbeute: 21.5 g (81 % d. Th.), Sdp.: 96 °C, 0.4 mbar

$C_{10}H_{14}O_3FP$ (232.19)	ber.:	C 51.73 %	H 6.08 %	P 13.34 %
	gef.:	C 51.94 %	H 6.18 %	P 13.13 %

10.10 Darstellung von *p*-Aminobenzolphosphonsäure-diethylester 11

10.10.1 Katalysatorlösung

Zur Lösung von 1.19 g (1 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) in 30 ml Dichlormethan wurden 60 ml einer wäßrigen TPPTS-Lösung (Konzentration 400 g/l) gegeben und 15 min kräftig gerührt. Nach Phasentrennung wurde die wäßrige Phase als Katalysatorlösung verwendet.

10.10.2 Durchführung der Reaktion

Zur Lösung von 22.52 g (102.8 mmol) *p*-Iodanilin in 60 ml Acetonitril wurden 28.4 g (205.6 mmol) Diethylphosphit und 34.32 g (339.2 mmol) Triethylamin gegeben. Danach wurde die Reaktionsmischung sorgfältig vom gelösten Sauerstoff befreit, mit 60 ml der unter 10.10.1 hergestellten Katalysatorlösung versetzt und 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurde mit 150 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde zweimal mit je 100 ml Wasser extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde i. Vak. (50 °C, 0.1 mbar) getrocknet.

Ausbeute: 11.2 g (48 % d. Th.)

10.11 Darstellung der Bromphenylphosphane

10.11.1 Darstellung der Bromphenyl-diphenylphosphane 7a, 12 und 14^[27]

Zur Lösung von Diphenylphosphan in 200 ml Toluol wurde das entsprechende Bromiodbenzol, Triethylamin und Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei 80 °C erhitzt. Danach wurde das Toluol i. Vak. (50 °C, 1 mbar) abgezogen und der verbleibende Rückstand in 150 ml

Dichlormethan gelöst. Die Dichlormethanphase wurde zweimal mit je 150 ml Wasser extrahiert, nach Phasentrennung über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. (50 °C, 1 mbar) das Lösungsmittel abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde i. Vak. (0.1 mbar) bei 300 - 400 °C destilliert.

7a: Ansatz: 16.27 g (87.4 mmol) Diphenylphosphan
24.73 g (87.4 mmol) *o*-Bromiodbenzol
9.80 g (97.3 mmol) Triethylamin
0.50 g (0.4 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0)
Ausbeute: 21.20 g (71 % d. Th.)

12: Ansatz: 13.02 g (69.9 mmol) Diphenylphosphan
24.73 g (69.9 mmol) *m*-Bromiodbenzol
9.80 g (76.9 mmol) Triethylamin
0.40 g (0.35 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0)
Ausbeute: 17.90 g (75 % d. Th.)

14: Ansatz: 11.34 g (60.9 mmol) Diphenylphosphan
17.23 g (60.9 mmol) *p*-Bromiodbenzol
6.78 g (67.0 mmol) Triethylamin
0.35 g (0.30 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0)
Ausbeute: 15.72 g (76 % d. Th.)

10.11.2 Darstellung der Bis(bromphenyl)-phenylphosphane 16 und 18

Methode A

Zur Lösung von 0.25 g (0.22 mmol, 1 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) in 40 ml Dichlormethan wurden 40 ml einer wäßrigen TPPTS-Lösung (400 g/l) gegeben und die Mischung bei RT 15 min kräftig gerührt. Nach Trennung

der Phasen wurde die wäßrige Phase zur Lösung von 1.17 g (10.6 mmol) Phenylphosphan, 2.37 g (23.4 mmol) Triethylamin und 6.01 g (21.3 mmol) *p*-Bromiodbenzol in 40 ml Toluol getropft. Das resultierende Zweiphasen-Reaktionsgemisch wurde unter kräftigem Rühren 40 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt, mit 50 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. (50 °C, 0.1 mbar) verblieb ein schwach braun gefärbter Feststoff.

Ausbeute: 3.83 g (86 % d. Th.), Pd-Gehalt (AAS): 167.5 ppm

Method B

Zur Lösung von Phenylphosphan in 200 ml Toluol wurde das entsprechende Bromiodbenzol, Triethylamin und Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0)-chloroform-Addukt gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei 80 °C erhitzt. Danach wurde das Toluol i. Vak. (50 °C, 1 mbar) abgezogen und der verbleibende Rückstand in 200 ml Dichlormethan gelöst. Die Dichlormethanphase wurde zweimal mit je 200 ml Wasser extrahiert, nach Phasentrennung über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. (50 °C, 1 mbar) das Lösungsmittel abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde i. Vak. (0.1 mbar) bei 300 - 400 °C destilliert.

16: Ansatz: 5.90 g (53.6 mmol) Phenylphosphan
30.32 g (107.2 mmol) *m*-Bromiodbenzol
11.93 g (117.9 mmol) Triethylamin
0.55 g (0.5 mol%) Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0)-
chloroform-Addukt

Ausbeute: 15.05 g (67 % d. Th.)

$C_{18}H_{13}PBr_2$ (420.08) ber.: C 51.47 % H 3.12 %
gef.: C 50.86 % H 3.33 %

18: Ansatz: 5.60 g (50.9 mmol) Phenylphosphan

28.78 g (101.7 mmol) *p*-Bromiodbenzol
11.32 g (111.9 mmol) Triethylamin
0.53 g (0.5 mol%) Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0)-
chloroform-Addukt

Ausbeute: 14.46 g (68 % d. Th.)

$C_{18}H_{13}PBr_2$ (420.08)	ber.:	C 51.47 %	H 3.12 %
	gef.:	C 51.12 %	H 3.25 %

10.11.3 Darstellung der Tris(bromphenyl)-phosphane 20 und 22

Methode A^[20]

Zu 250 ml 1.6M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung aus 94.37 g (400.0 mmol) *p*-Dibrombenzol in 400 ml Tetrahydrofuran getropft. Danach wurde eine Lösung aus 18.31 g (133.3 mmol) Phosphor(III)-chlorid in 200 ml Tetrahydrofuran bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur o.a. Lösung getropft. Nach der Phosphor(III)-chlorid-Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf RT aufgetaut und anschließend das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Danach wurde der verbleibende Rückstand in 200 ml Dichlormethan aufgenommen, zweimal mit je 200 ml Wasser extrahiert und die Dichlormethanphase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Rückstand i. Vak. (0.1 mbar) bei $300 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ destilliert.

Ausbeute: 37.9 g (57 % d. Th.)

Methode B

Zur Lösung von Tris(trimethylsilyl)-phosphan in 130 ml Toluol wurde das entsprechende Bromiodbenzol und Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 100 h bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Anschließend wurden Iod-

trimethylsilan und Toluol i. Vak. (50 °C, 0.1 mbar) abgezogen und der verbleibende Rückstand i. Vak. (0.1 mbar) bei 300 - 400 °C destilliert.

20: Ansatz: 5.82 g (23.2 mmol) Tris(trimethylsilyl)-phosphan
19.72 g (69.7 mmol) *m*-Bromiodbenzol
0.81 g (1 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0)
Ausbeute: 7.71 g (67 % d. Th.)
C₁₈H₁₂PBr₃ (498.98) ber.: C 43.33 % H 2.42 %
gef.: C 43.42 % H 2.35 %

22: Ansatz: 4.95 g (19.8 mmol) Tris(trimethylsilyl)-phosphan
16.77 g (59.3 mmol) *p*-Bromiodbenzol
0.69 g (1 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0)
Ausbeute: 6.01 g (61 % d. Th.)
C₁₈H₁₂PBr₃ (498.98) ber.: C 43.33 % H 2.42 %
gef.: C 43.38 % H 2.45 %

10.12 Darstellung von phosphonierten Phosphanen

10.12.1 Darstellung der monophosphonierten Phosphane

Darstellung der Phosphonsäure-diethylester 13a und 15a

Zur Lösung von *m*- bzw. *p*-Bromphenyl-diphenylphosphan in 100 ml Toluol wurden die entsprechenden Mengen an Diethylphosphit und Triethylamin gegeben. Danach wurde die Reaktionsmischung sorgfältig vom gelösten Sauerstoff befreit, mit Stickstoff gesättigt und mit Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 50 h bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. (50 °C, 0.1 mbar) abgezogen und der verbleibende Rückstand in 50 ml Dichlormethan gelöst. Die Dichlormethan-Phase wurde mit 100 ml Wasser

und danach mit 100 ml einer 1M wäßrigen Kaliumcyanid-Lösung extrahiert. Nach Trennung der Phasen wurde die Dichlormethan-Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. (50 °C, 0.1 mbar) das Lösungsmittel abgezogen.

13a: Ansatz: 5.22 g (15.3 mmol) **12**
 2.32 g (16.8 mmol) Diethylphosphit
 1.70 g (16.8 mmol) Triethylamin
 0.35 g (2 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0)
 Ausbeute: 4.39 g (72 % d. Th.)
 $C_{22}H_{24}O_3P_2$ (398.38) ber.: C 66.33 % H 6.07 %
 gef.: C 66.57 % H 6.15 %

15a: Ansatz: 4.44 g (13.0 mmol) **14**
 1.98 g (14.3 mmol) Diethylphosphit
 1.45 g (14.3 mmol) Triethylamin
 0.15 g (0.5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0)
 Ausbeute: 3.63 g (70 % d. Th.)
 $C_{22}H_{24}O_3P_2$ (398.38) ber.: C 66.33 % H 6.07 %
 gef.: C 64.49 % H 6.29 %

Darstellung der Dinatriumphosphonate **13c** und **15c**

Die Lösung von **13a** bzw. **15a** in 50 ml Dichlormethan wurde mit der entsprechenden Menge an Bromtrimethylsilan versetzt und 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurden Lösungsmittel und Ethylbromid i. Vak. (50 °C, 0.1 mbar) abgezogen, der verbleibende Rückstand in 50 ml Aceton gelöst und mit der entsprechenden Menge Wasser versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel sowie Hexamethyldisiloxan i. Vak. (50 °C, 0.1 mbar) abgezogen und der verbleibende Rückstand in 20 ml konz. Natronlauge gelöst. Diese Lösung wurde langsam in 300 ml Ethanol getropft wobei die Phosphane **13c** bzw. **15c** in Form von farblosen

Kristallen ausfielen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Ethanol gewaschen und i. Vak. (100 °C, 0.1 mbar) getrocknet.

Ausbeute: 75 % d. Th.

10.12.2 Darstellung der bisphosphonierten Phosphane

Darstellung der Phosphonsäure-diethylester 17a und 19a

Zur Lösung von Bis(*m*- bzw. *p*-bromphenyl)-phenylphosphan in 120 ml Toluol wurden die entsprechenden Mengen an Diethylphosphit und Triethylamin gegeben. Danach wurde die Reaktionsmischung sorgfältig vom gelösten Sauerstoff befreit, mit Stickstoff gesättigt und mit Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 100 h bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. (50 °C, 0.1 mbar) abgezogen und der verbleibende Rückstand in 100 ml Dichlormethan gelöst. Die Dichlormethan-Phase wurde mit 200 ml Wasser und danach mit 200 ml einer 1M wäßrigen Kaliumcyanid-Lösung extrahiert. Nach Trennung der Phasen wurde die Dichlormethan-Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. (50 °C, 0.1 mbar) das Lösungsmittel abgezogen.

17a: Ansatz: 7.56 g (18.0 mmol) **16**
5.47 g (39.6 mmol) Diethylphosphit
4.00 g (39.5 mmol) Triethylamin
0.83 g (2 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0)
Ausbeute: 7.22 g (75 % d. Th.)

19a: Ansatz: 6.10 g (14.5 mmol) **18**
4.41 g (31.9 mmol) Diethylphosphit
3.23 g (31.9 mmol) Triethylamin
0.34 g (1 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0)

Ausbeute: 6.15 g (79 % d. Th.)

Darstellung des Phosphonsäure-di-*iso*-propylesters **19b**

Zur Lösung von 7.25 g (17.3 mmol) Bis(*p*-bromphenyl)-phenylphosphan in 150 ml Toluol wurden 5.74 g (34.5 mmol) Di-*iso*-propylphosphit und 3.84 g (38.0 mmol) Triethylamin gegeben. Danach wurde die Reaktionsmischung sorgfältig vom gelösten Sauerstoff befreit, mit Stickstoff gesättigt und mit 0.36 g (0.35 mmol, 1 mol%) Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0)-chloroform-Addukt versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 40 h bei 95 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. (50 °C, 0.1 mbar) abgezogen und der verbleibende Rückstand in 100 ml Dichlormethan gelöst. Die Dichlormethan-Phase wurde mit 200 ml Wasser und danach mit 200 ml einer 1M wäßrigen Kaliumcyanid-Lösung extrahiert. Nach Trennung der Phasen wurde die Dichlormethan-Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. (50 °C, 0.1 mbar) das Lösungsmittel abgezogen.

Ausbeute: 8.58 g (84 % d. Th.)

Darstellung der Dinatriumphosphonate **17c** und **19d**

Die Lösung von **17a** bzw. **19a** in 100 ml Dichlormethan wurde mit der entsprechenden Menge an Bromtrimethylsilan versetzt und 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurden Lösungsmittel und Ethylbromid i. Vak. (50 °C, 0.1 mbar) abgezogen, der verbleibende Rückstand in 100 ml Aceton gelöst und mit der entsprechenden Menge Wasser versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei RT, Abziehen des Lösungsmittels sowie des Hexamethyldisiloxans i. Vak. (50 °C, 0.1 mbar) verblieb die freie Phosphonsäure **17b** bzw. **19c** als farbloser Feststoff. Der Feststoff wurde in 50 ml Wasser aufsuspendiert und mit der entsprechenden Menge an 1M Natronlauge versetzt. Nach Abfiltrieren der wasserunlöslichen Bestandteile wurde vom Filtrat das Wasser abgezogen und der verbleibende Rückstand i. Vak. (100 °C, 0.1 mbar) getrocknet.

17c: Ansatz: 7.26 g (13.6 mmol) **17a**

9.15 g (59.8 mmol) Bromtrimethylsilan

1.08 g (60.0 mmol) Wasser

54.4 ml (54.4 mmol) 1M Natronlauge

Ausbeute: 5.11 g (70 % d. Th.)

$C_{18}H_{13}O_6Na_4P_3 \cdot H_2O$ (528.19) ber.: C 40.93 % H 2.86 %

gef.: C 41.06 % H 2.91 %

19d: Ansatz: 3.79 g (7.1 mmol) **19a**

6.50 g (42.4 mmol) Bromtrimethylsilan

1.02 g (56.7 mmol) Wasser

28.4 ml (28.4 mmol) 1M Natronlauge

Ausbeute: 2.58 g (68 % d. Th.)

$C_{18}H_{13}O_6Na_4P_3 \cdot 1.5 H_2O$ (537.19) ber.: C 40.25 % H 3.00 %

gef.: C 40.19 % H 3.24 %

10.12.3 Darstellung der trisphosphonierten Phosphane

Darstellung der Phosphonsäure-diethylester **21a** und **23a**

Zur Lösung von Tris(*m*- bzw. *p*-bromphenyl)-phosphan in 120 bzw. 250 ml Toluol wurden die entsprechenden Mengen an Diethylphosphit und Triethylamin gegeben. Danach wurde die Reaktionsmischung sorgfältig vom gelösten Sauerstoff befreit, mit Stickstoff gesättigt und mit Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 10 d bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. (50 °C, 0.1 mbar) abgezogen und der verbleibende Rückstand in 200 ml Dichlormethan gelöst. Die Dichlormethan-Phase wurde mit 200 ml Wasser und danach mit 200 ml einer 1M wäßrigen Kaliumcyanid-Lösung extrahiert. Nach Trennung der Phasen wurde die Dichlormethan-Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. (50 °C, 0.1 mbar) das Lösungsmittel abgezogen.

21a: Ansatz: 6.12 g (12.3 mmol) **20**
5.59 g (40.5 mmol) Diethylphosphit
4.10 g (40.5 mmol) Triethylamin
0.43 g (1 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0)
Ausbeute: 7.28 g (88 % d. Th.)

23a: Ansatz: 14.23 g (28.5 mmol) **22**
13.00 g (94.1 mmol) Diethylphosphit
9.52 g (94.1 mmol) Triethylamin
0.99 g (1 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0)
Ausbeute: 14.86 g (77 % d. Th.)

Darstellung der Phosphonsäuren **21b** und **23b**

Die Lösung von **21a** bzw. **23a** in 150 ml Dichlormethan wurde mit der entsprechenden Menge an Bromtrimethylsilan versetzt und 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurden Lösungsmittel und Ethylbromid i. Vak. (50 °C, 0.1 mbar) abgezogen, der verbleibende Rückstand in 150 ml Aceton gelöst und mit der entsprechenden Menge Wasser versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei RT, Abziehen des Lösungsmittels sowie des Hexamethyldisiloxans i. Vak. (50 °C, 0.1 mbar) wurde der verbleibende Rückstand in 50 ml Wasser gelöst und die wasserunlöslichen Anteile abfiltriert. Nach Abziehen des Wassers aus dem Filtrat verblieb die freie Phosphonsäure **21b** bzw. **23b** als farbloser kristalliner Feststoff, der i. Vak. (100 °C, 0.1 mbar) getrocknet wurde.

21b: Ansatz: 6.55 g (9.8 mmol) **21a**
9.87 g (64.5 mmol) Bromtrimethylsilan
1.16 g (64.5 mmol) Wasser
Ausbeute: 3.49 g (69 % d. Th.)

$C_{18}H_{18}O_9P_4 \cdot H_2O$ (520.25) ber.: C 41.56 % H 3.87 %
gef.: C 42.05 % H 4.25 %

23b: Ansatz: 12.82 g (19.1 mmol) **23a**
 19.32 g (126.2 mmol) Bromtrimethylsilan
 2.27 g (126.1 mmol) Wasser

Ausbeute: 8.54 g (84 % d. Th.)

Pd-Gehalt (AAS): 79.2 ppm

$C_{18}H_{18}O_9P_4 \cdot 1.5 H_2O$ (529.25) ber.: C 40.85 % H 4.00 %
gef.: C 40.99 % H 3.85 %

Darstellung der Dinatriumphosphonate **21c** und **23c**

Jeweils 1.00 g (1.9 mmol) Phosphonsäure **21b** bzw. **23b** wurden in 40 ml Wasser gelöst und mit 11.1 ml einer 1M Natronlauge versetzt. Nach Abziehen des Wassers i. Vak. (50 °C, 0.1 mbar) verblieb ein farbloser Feststoff der i. Vak. (100 °C, 0.1 mbar) getrocknet wurde.

21c: Ausbeute: 1.10 g (88 % d. Th.)

$C_{18}H_{12}O_9Na_6P_4 \cdot H_2O$ (652.14) ber.: C 33.15 % H 2.16 %
gef.: C 33.40 % H 2.65 %

23c: Ausbeute: 1.12 g (88 % d. Th.)

$C_{18}H_{12}O_9Na_6P_4 \cdot 2 H_2O$ (670.15) ber.: C 32.26 % H 2.41 %
gef.: C 31.91 % H 2.40 %

10.13 Zweiphasenkatalyse mit wasserlöslichen Pd-Katalysatoren am Beispiel einer „Suzuki-Kupplung“

10.13.1 Darstellung von *m*-Bromphenyl-diphenylphosphanoxid **24**

Zu 4.44 g (13.0 mmol) *m*-Bromphenyl-diphenylphosphan **12** wurden 10 ml einer 30 %igen wäßrigen Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben und 15 min bei RT gerührt. Anschließend wurde die wäßrige Phase mit 20 ml Dichlormethan extrahiert, die Dichlormethanphase abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. (20 °C , 0.1 mbar) verblieb **24** als farbloser Feststoff.

Ausbeute: 4.21 g (91 % d. Th.)

10.13.2 Darstellung der wasserlöslichen Palladium-Katalysatoren

Zur Lösung von 0.7 mmol des entsprechenden wasserlöslichen Phosphanliganden in 10 ml Wasser wurden 2 ml einer $1.4 \cdot 10^{-3}$ M (0.1 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0)-Lösung in Dichlormethan gegeben und 15 min bei RT gerührt. Nach Phasentrennung wurde die wäßrige Phase als Katalysatorlösung verwendet.

10.13.3 Versuchsvorschrift zur Aufnahme der Konzentrations-Zeit-Diagramme

Die Lösung von 1.0 g (2.8 mmol) *m*-Bromphenyl-diphenylphosphanoxid, 0.53 g (3.08 mmol) 1-Naphthalinboronsäure, 0.85 g (6.16 mmol) Kaliumcarbonat und 5 ml Ethylenglykol in 15 ml Toluol wurde i. Vak. sorgfältig von gelöstem Sauerstoff be-

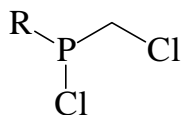
freit und auf 70 °C erhitzt. Die Reaktion wurde durch Versetzen der Reaktionsmischung mit 10 ml der entsprechenden wäßrigen Katalysatorlösung gestartet. Danach wurden aus dem Reaktionsgemisch Proben entnommen und durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie die Konzentrationen des Edukts und des Produkts bestimmt.

25: Ausbeute: 1.10 g (97 % d. Th.)

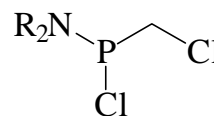
$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{OP}$ (404.45)	ber.:	C 83.15 %	H 5.23 %
	gef.:	C 82.82 %	H 5.28 %

11. Verzeichnis der Verbindungen

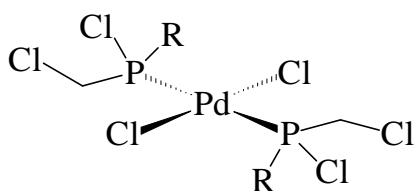
(* = neue Verbindung)



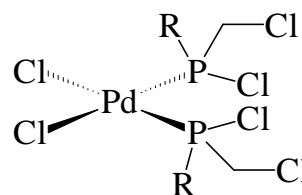
1a* (R = *sec.*-Bu)
1b (R = *tert.*-Bu)
1c (R = Cy)



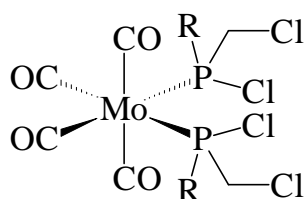
2a (R = Et)
2b (R = *iso*-Pr)
2c (R = Ph)



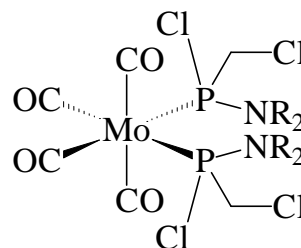
trans-**3a** (R = Cl)
trans-**3b** (R = *tert.*-Bu)
trans-**3c*** (R = NEt₂)



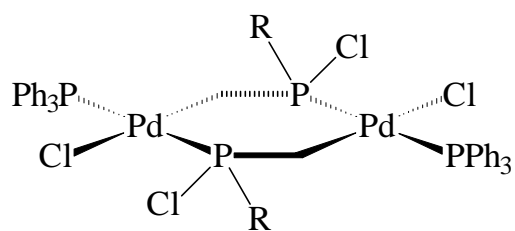
cis-**3a** (R = Cl)
cis-**3b** (R = *tert.*-Bu)
cis-**3c*** (R = NEt₂)



4a* (R = Cl)
4b* (R = *tert.*-Bu)
4c* (R = Cy)

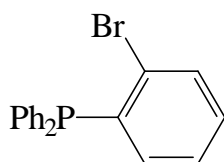


5a* (R = Et)
5b* (R = Ph)

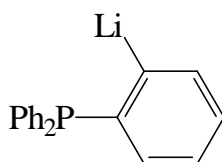


6a* (R = *tert.*-Bu)

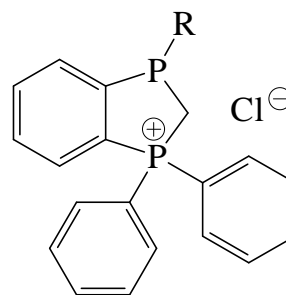
6b (R = NEt₂)



7a

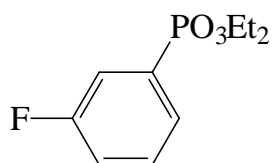


7b

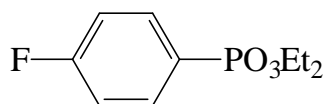


8a* (R = *tert.*-Bu)

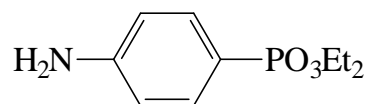
8b (R = NEt₂)



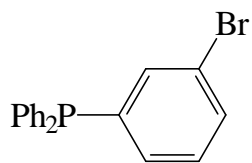
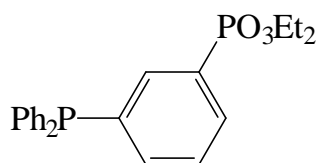
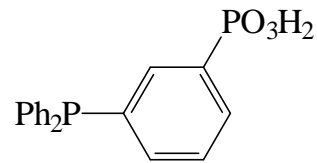
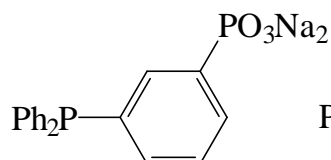
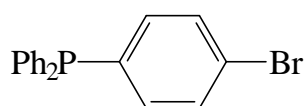
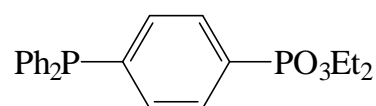
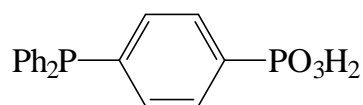
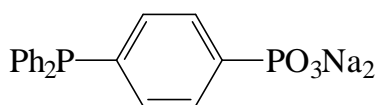
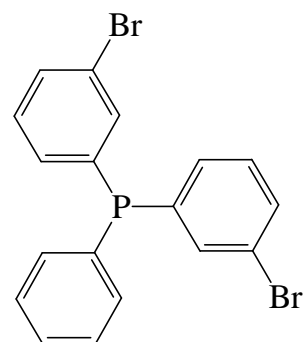
9

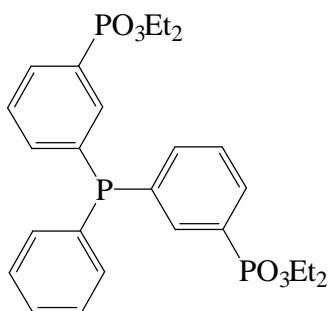
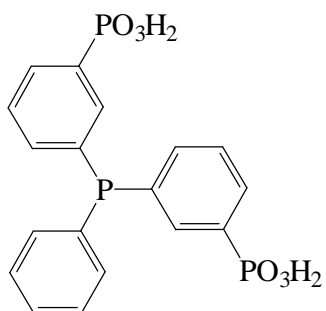
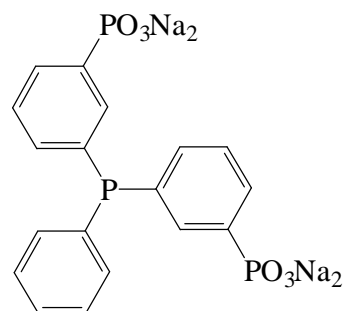
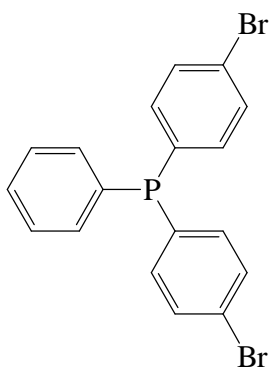
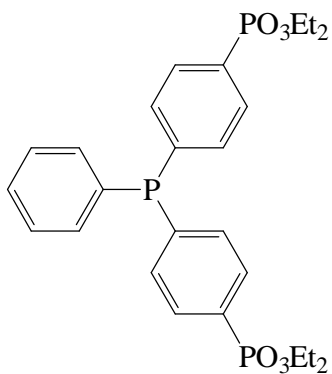
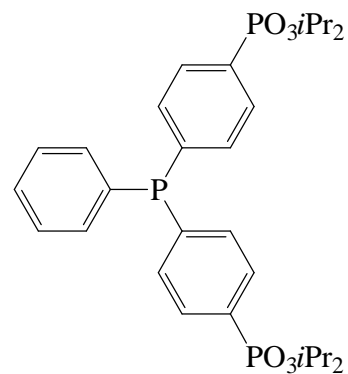
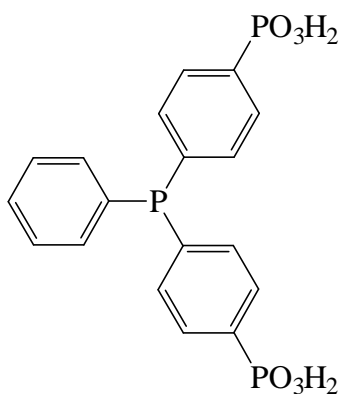
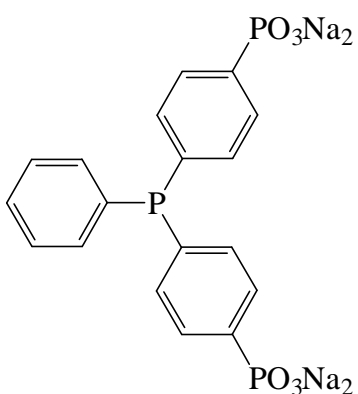
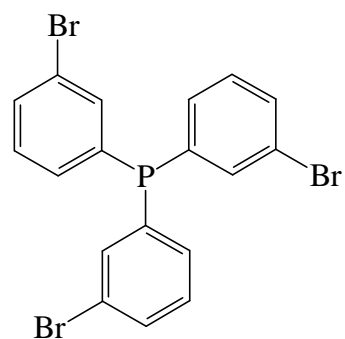


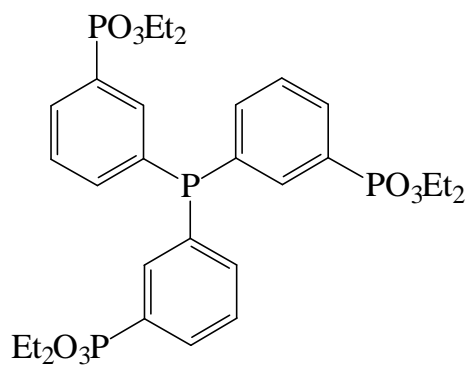
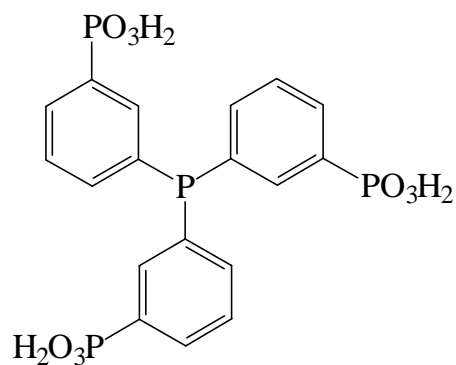
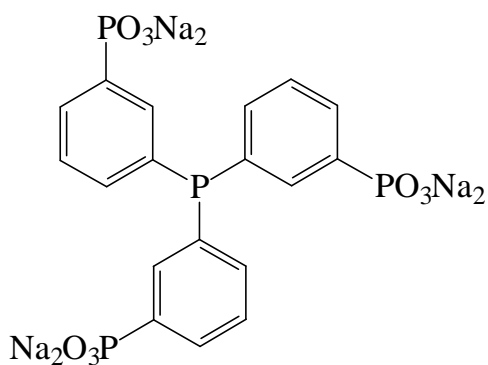
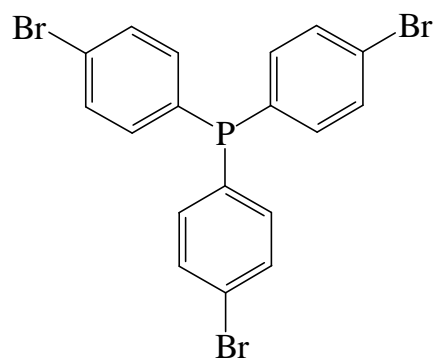
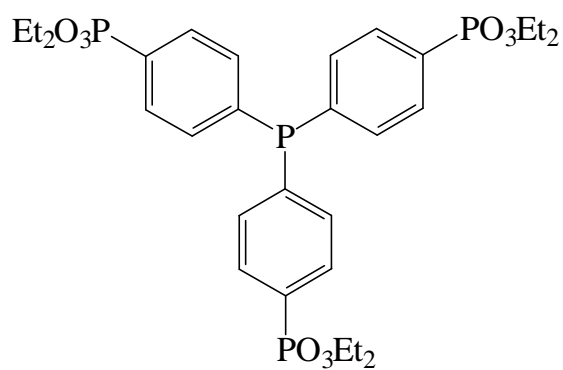
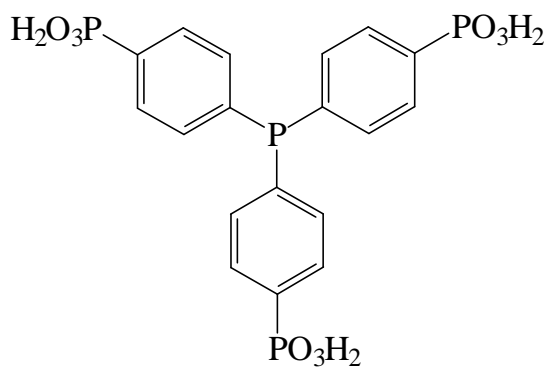
10

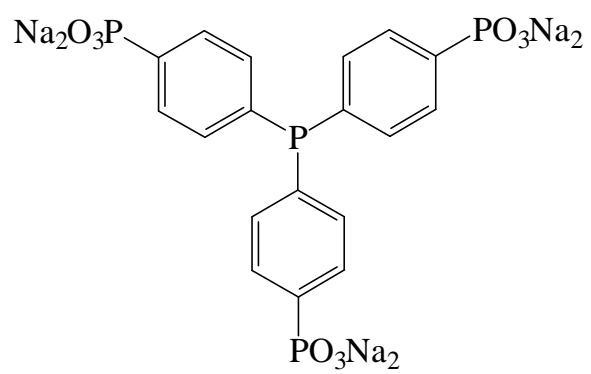
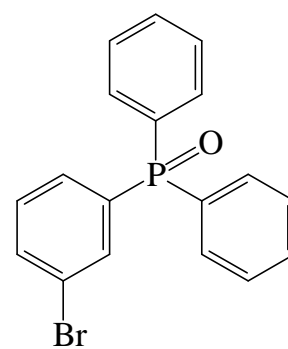
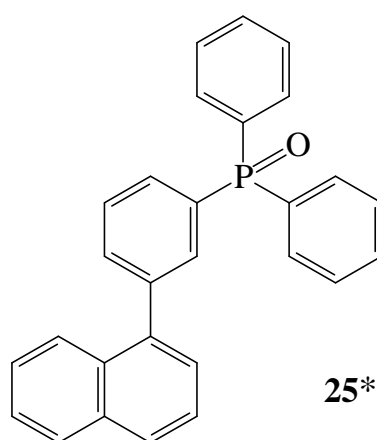


11

**12****13a****13b****13c****14****15a****15b****15c****16***

**17a*****17b*****17c*****18****19a*****19b*****19c*****19d*****20***

**21a*****21b*****21c*****22****23a*****23b***

**23c*****24****25***

12. Literaturverzeichnis

- [1] A. A. Prishchenko, E. S. Novikova, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, 51, 484
- [2] K. Karaghiosoff, C. Cleve, A. Schmidpeter, *Phosphorus and Sulfur* **1986**, 28, 289
- [3] D. J. Brauer, A. Ciccu, J. Fischer, G. Heßler, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 111
- [4] N. J. Taylor, G. N. Mott, A. J. Carty, *Inorg. Chem.* **1980**, 18, 560
- [5] R. L. De, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 331
- [6] K. Evertz, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 937
- [7] G. Huttner, G. Mohr, B. Pritzlaff, J. v. Seyerl, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2044
- [8] F. Bitterer, D. J. Brauer, F. Dörrenbach, F. Gol, P. C. Knüppel, O. Stelzer, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46b, 1131
- [9] H. von Hellmann, J. Bader, H. Birkner, O. Schumacher, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 659, 49
- [10] K.-P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 995
- [11] E. Renaud, R. B. Rusell, S. Fortier, S. J. Brown, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 419, 403
- [12] R. T. Smith, R. K. Ungar, L. J. Sanderson, M. C. Baird, *Organometallics* **1983**, 2, 1138
- [13] F. Bitterer, S. Kucken, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 275
- [14] A. Heßler, O. Stelzer, H. Dibowski, K. Worm, F. P. Schmidtchen, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2362
- [15] H. Dibowski, F. P. Schmidtchen, *Tetrahedron* **1995**, 51, 2325
- [16] E. Kuntz, *CHEMTECH* **1987**, 17, 570; E. Kuntz, *Fr. Pat.* 2.314.910 **1975** (Rhône-Poulenc Recherche)

- [17] F. Bitterer, O. Herd, A. Heßler, M. Kühnel, K. Rettig, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, S. Nagel, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4103
- [18] O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 99
- [19] W. Keim, R. P. Schulz, *J. Mol. Catal.* **1994**, *92*, 21
- [20] V. Ravindar, H. Hemling, H. Schumann, J. Blum, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 841
- [21] D. E. Bergbreiter, L. Zhang, V. Mariagnanam, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9295
- [22] M. Beller, J. G. E. Krauter, A. Zapf, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 793
- [23] W. A. Herrmann, J. Kulpe, W. Konkol, H. W. Bach, W. Gick, E. Wiebus, T. Müller, H. Bahrmann (Ruhchemie AG), DE-B 3.822.036 **1988**; *Chem. Abstr.* **1990**, *113*, 100262g
- [24] A. Miedaner, C. J. Curtis, R. M. Barkley, D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5482
- [25] A. Köckritz, A. Weigt, M. Kant, *Phosphorus Sulfur and Silicon* **1996**, *117*, 287
- [26] T. L. Schull, J. C. Fettinger, D. A. Knight, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6717
- [27] P. Machnitzki, *Diplomarbeit*, Bergische Universität-GH Wuppertal **1996**;
P. Machnitzki, T. Nickel, O. Stelzer, C. Landgrafe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1029
- [28] S. Lelievre, F. Mercier, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3531
- [29] S. Haber, H. J. Kleiner, WO 97/05104 (Hoechst AG), 13.02. **1997**
- [30] D. J. Brauer, F. Bitterer, F. Dörrenbach, G. Heßler, O. Stelzer, C. Krüger, F. Lutz, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 1183
- [31] A. W. Frank in G. M. Kosolapoff, L. Maier (Herausgeber), *Organic Phosphorus Compounds* **1972**, *4*, 255, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto

- [32] R. J. Abraham, H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.* **1961**, 39, 216
- [33] H. Goldwhite, D. G. Rowsell, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 2666
- [34] W. G. Bentrude, W. N. Setzer in „*Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis, Organic Compounds and Metal Complexes*“ **1987**, 365, Herausgeber: J. G. Verkade, L. D. Quin, VCH Publishers Inc., Deerfield Beach; D. Gagnaire, J. B. Robert, J. Verrier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 819
- [35] J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. B. Robert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1469
- [36] H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 193
- [37] A. H. Cowley, M. S. Dewar, W. R. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4185; D. Imberg, H. Friebolin, *Z. Naturforsch.* **1968**, 23b, 759
- [38] D. C. H. Bigg, R. Spratt, B. J. Walker, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 107; R. Kraemer, J. Navech, *J. Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 3580
- [39] R. D. Baechler, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 773; K. M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1375
- [40] J. Omelanczuk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1718
- [41] M. Pabel, A. C. Willis, S. B. Wild, *Tetrahedron Asymmetry* **1995**, 6, 2369
- [42] M. Wieber, B. Eichhorn, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 2733
- [43] O. I. Kolodiazhnyi, D. B. Golokhov, *Zh. Obshch. Khim.* **1989**, 59, 2454; O. I. Kolodiazhnyi, *Z. Chem.* **1989**, 29, 396
- [44] O. I. Kolodiazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.* **1990**, 60, 1727
- [45] J. Chatt, L. M. Vallarino, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3413
- [46] D. A. Redfield, J. H. Nelson, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 15; O. Stelzer, *Topics in Phosphorus Chemistry* **1977**, 9, 1, Herausgeber: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, São Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto

- [47] S. O. Grim, R. L. Keiter, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 56; B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, R. M. Slade, R. E. Stainbank, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, *7*, 881
- [48] W. W. Verstuyft, J. H. Nelson, L. W. Cary, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1976**, *12*, 53
- [49] J. H. Nelson, D. A. Redfield, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, *9*, 807
- [50] B. E. Mann, B. L. Shaw, R. M. Slade, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2976
- [51] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, *³¹P- and ¹³C-NMR of Transition Metal Phosphine Complexes* **1979**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- [52] A. J. Cheeney, B. E. Mann, B. L. Shaw, R. M. Slade, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3833
- [53] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie* **1984**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York
- [54] G. Baliman, H. Motschi, P. S. Pregosin, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *23*, 191; D. A. Redfield, J. H. Nelson, L. W. Cary, *Nucl. Chem. Lett.* **1974**, *10*, 727; D. A. Redfield, L. W. Cary, J. H. Nelson, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 50; *ibid.* **1976**, *15*, 732, 1128
- [55] F. B. Ogilvie, J. M. Jenkins, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* 1916; G. T. Andrews, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *Polyhedron* **1983**, *2*, 783
- [56] S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 3: ³¹P-NMR-Spektroskopie* **1993**, S. 152, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York; R. J. Goodfellow, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1676; G. M. Whitesides, J. F. Gaasch, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 241
- [57] G. Salem, G. B. Shaw, A. C. Willis, S. B. Wild, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 147
- [58] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Warson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1
- [59] L. L. Tuzova und V. A. Naumov, *J. Struct. Chem.* **1970**, *20*, 923

- [60] B. J. van der Veken, R. S. Sanders, J. R. Durig, *J. Struct. Chem.* **1990**, 216, 113
- [61] R. B. King in *Organometallic Syntheses, Vol. 1: Transition Metal Compounds* **1965**, S. 124 ff., Herausgeber: J. J. Eisch, R. B. King, Academic Press, New York, London
- [62] J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1966**, Vol. 1, S. 280 ff., Peramon Press, Oxford, London, New York, Beijing, Frankfurt, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig
- [63] B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, R. M. Slade, R. E. Stainbank, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 881
- [64] J. Fischer, P. Machnitzki, O. Stelzer, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 883
- [65] H. Haas, R. K. Sheline, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 2996
- [66] O. Stelzer, E. Unger, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 1246; M. F. Lappert, J. B. Pedley, B. T. Wilkins, O. Stelzer, E. Unger, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1975**, 1207
- [67] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2953
- [68] T. Bartik, T. Himmler, H. G. Schulte, K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, 29
- [69] E. C. Alyea, S. Song, *Comments Inorg. Chem.* **1996**, 18, 145; E. C. Alyea, S. Song, *Comments Inorg. Chem.* **1996**, 18, 189
- [70] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2956; C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 3, 313
- [71] F. A. Cotton, D. J. Darensbourg, S. Klein, B. W. S. Kolthammer, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 294
- [72] R. de Vaumas, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 261
- [73] R. Glaser, D. J. Kountz, R. D. Waid, J. C. Gallucci, D. W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6324

- [74] E. Lindner, E. Ossig, M. Darmuth, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 107; E. Lindner, P. Nesse, W. Hiller, R. Fawzi, *Organometallics* **1986**, 5, 2030; E. Lindner, K. A. Starz, H. J. Eberle, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 1209
- [75] G. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 452, 55
- [76] P. Leoni, *Organometallics* **1993**, 12, 2432
- [77] M. Huser, M. T. Youinou, J. A. Osborn, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1427
- [78] O. I. Kolodiazhnyi, D. B. Golokhov, *Zh. Obshch. Khim.* **1991**, 61, 691; O. I. Kolodiazhnyi, *Phosphorus Sulfur and Silicon* **1990**, 49, 239
- [79] P. Machnitzki, O. Stelzer, C. Landgrafe, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 1103
- [80] S. Harder, L. Brandsma, J. A. Kanters, A. Duisenberg, J. H. van Lenthe, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 420, 143
- [81] G. A. Bowmaker, R. Herr, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3567
- [82] T. A. Albright, M. D. Gordon, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6249
- [83] K.-F. Tebbe, T. Farida, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 1685
- [84] R. F. Heck, in *Palladium Reagents in Organic Syntheses* **1985**, Academic Press, London; A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2473
- [85] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1456; M. Beller, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1436
- [86] S. E. Tunney, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 748
- [87] O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 522, 69; O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, P. Machnitzki, M. Tepper, O. Stelzer, *Catalysis Today* **1998**, 42, 413
- [88] T. Hirao, T. Masunaga, N. Yamada, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 909
- [89] R. C. Grabiak, J. A. Miles, G. M. Schwenzer, *Phosphorus and Sulfur* **1980**, 9, 197; H. Schindlbauer, W. Prikozovich, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2914

- [90] H. Schindlbauer, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3432
- [91] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **1991**, 4. Auflage, S. 148, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- [92] L. D. Freedman, H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 920
- [93] L. Maier in G. M. Kosolapoff, L. Maier (Herausgeber), *Organic Phosphorus Compounds* **1972**, *1*, 1, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto
- [94] M. Kumada, K. Noda, *Mem. Fac. Eng. Osakke City Univ.* **1962**, *4*, 173; *Chem. Abstr.* **1963**, *59*, 8782
- [95] E. Breitmaier, W. Voelter, *¹³C-NMR-Spektroskopie* **1978**, 2. Ausgabe, S. 76, VCH-Verlagsgesellschaft mbH Weinheim
- [96] C. E. McKenna, J. Schmidhauser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 739; C. J. Salomon, E. Breuer, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6759
- [97] K. Worms, M. Schnidt-Dunker in G. M. Kosolapoff, L. Maier (Herausgeber), *Organic Phosphorus Compounds* **1972**, *7*, 6, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto
- [98] S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 3: ³¹P-NMR-Spektroskopie* **1993**, S. 4, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York
- [99] D. P. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1980**, *39*, 163; M. R. Bendall, D. M. Doddrell, D. T. Pegg, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4603
- [100] G. A. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2132
- [101] B. Zeeh, J. B. Thomson, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *2*, 111
- [102] D. H. Williams, R. S. Ward, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 966
- [103] A. Sabatini, A. Vacca, P. Gans, *Talanta* **1996**, *43*, 1739
- [104] H. H. Jaffé, L. D. Freedman, G. O. Doak, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2209; K. Nagarajan, K. P. Shelly, R. R. Perkins, R. Stewart, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 1729

- [105] B. J. Dunne, A. G. Orpen, *Acta Crystallogr.* **1991**, C47, 345
- [106] G. Cao, V. M. Lynch, J. S. Swinnea, T. E. Mallouk, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2112
- [107] C. Bhardwaj, H. Hu, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4294
- [108] M. Hingst, P. Machnitzki, O. Stelzer, unveröffentlichte Ergebnisse
- [109] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457
- [110] J. K. Koch, *Organometallic Mechanism and Catalysis* **1978**, Academic Press, New York; J. K. Stille, K. S. Y. Lau, *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 434
- [111] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437; N. Miyaura, K. Yamada, H. Suginome, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 972
- [112] M. M Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, J. R. van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry* **1963**, 5, 1
- [113] W. A. Herrmann, J. Kellner, H. Riepl, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 389, 103; A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4324
- [114] C. P. Brock, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6964
- [115] E. J. Smutny, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6793
- [116] N. Yoshimura, M. Tamura, USP 4356333, 26.10.1982; N. Yoshimura, M. Tamura, USP 4417079, 22.11.1983; Maeda, Y. Tokitoh, T. Higashi, K. Hino, M. Murasawa, N. Yoshimura, EP 0436226 A1, 10.07.1991
- [117] H. Rzehak, *Dissertation*, RWTH Aachen **1976**; L. I. Zakharkin, S. A. Babich, I. V. Pisareva, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1976**, 25, 1531
- [118] K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* **1985**, A11, 141-165, VCH-Verlagsgesellschaft mbH Weinheim; M. Eggersdorfer, *ibid.* **1985**, A26, 205-220; Kirk-Othmer in *Encyclopedia of chemical technology* **1983**, 22, 709-731, J. Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto
- [119] A. Behr, *Dissertation*, RWTH Aachen **1979**

- [120] W. Keim, A. Behr, H. Rzehak, *Tenside Detergents* **1979**, 16, 113
- [121] Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**, S. 638 ff.
- [122] D. D. Perrin, W. F. L. Amarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, London, New York, **1966**, S. 1
- [123] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, **1986**, Universität Göttingen
- [124] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, **1993**, Universität Göttingen
- [125] R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 60
- [126] A. M. Kinnear, E. A. Perren, *J. Chem. Soc.* **1952**, 3437
- [127] M. Baudler, A. Zarkadas, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 3519
- [128] G. Becker, W. Hölderich, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 2484
- [129] D. R. Coulson, *Inorganic Syntheses* **1972**, 13, 121