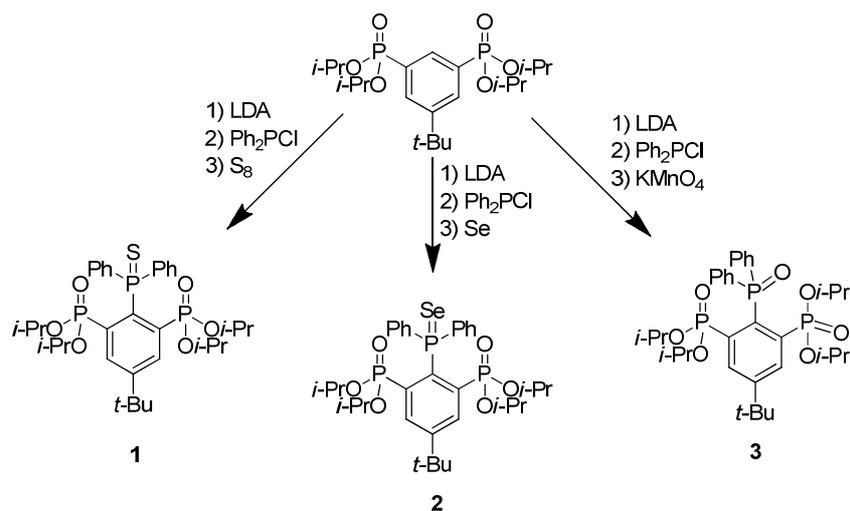


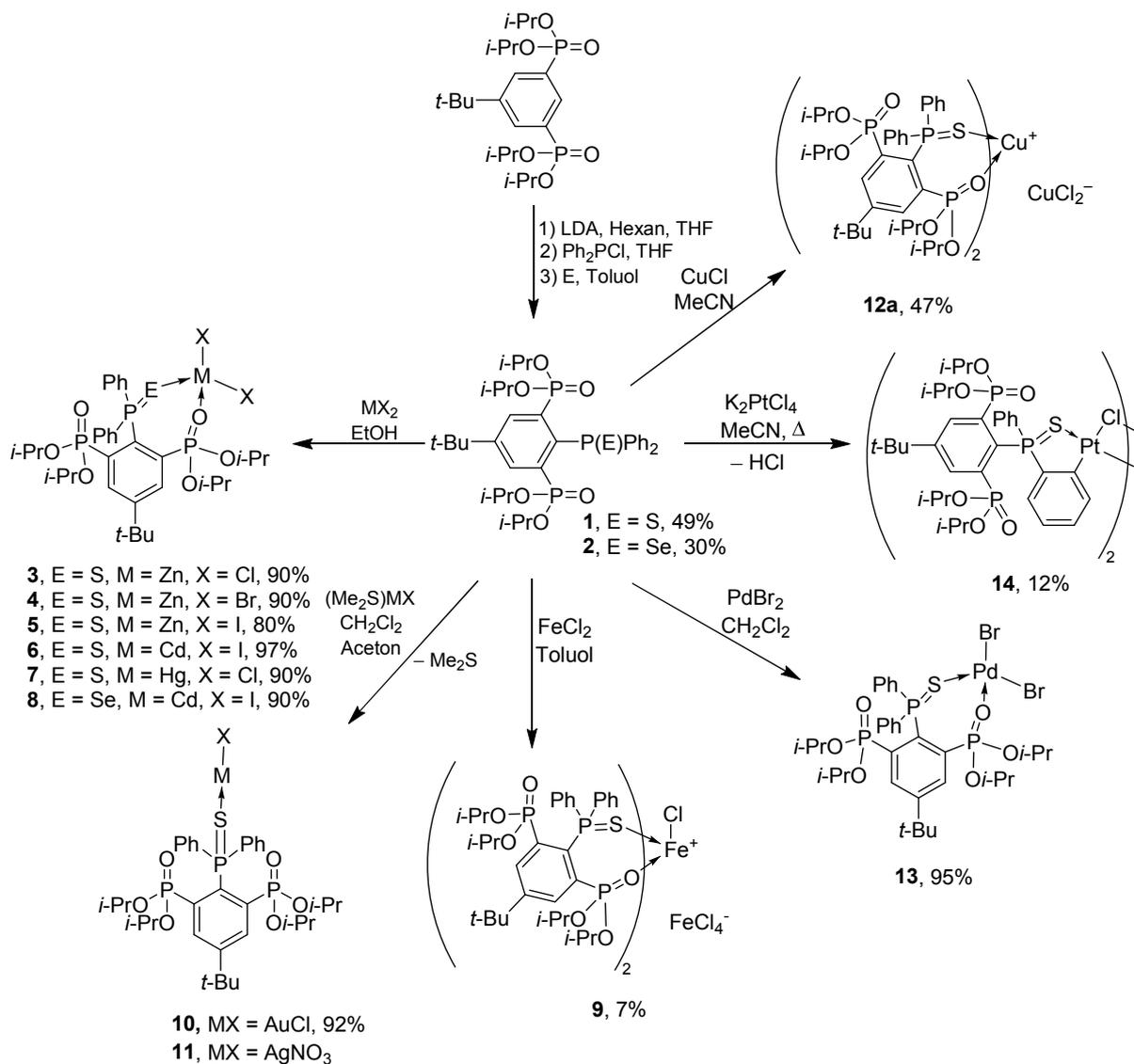
9. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Darstellung verschiedener Phosphorverbindungen, unter Funktionalisierung des im Arbeitskreis JURKSCHAT etablierten Zangenliganden {4-*t*-Bu-2,6-[(*i*-PrO)₂P(O)]₂-C₆H₃, R} an C(1)-Position, und Untersuchung ihrer Reaktivität. Aus der Reaktion des Liganden mit Ph₂PCl resultiert das Phosphan RPPH₂, welches durch Oxidation als sein Phosphansulfid (**1**), -selenid (**2**) und -oxid (**3**) isoliert wurde (Schema 1).



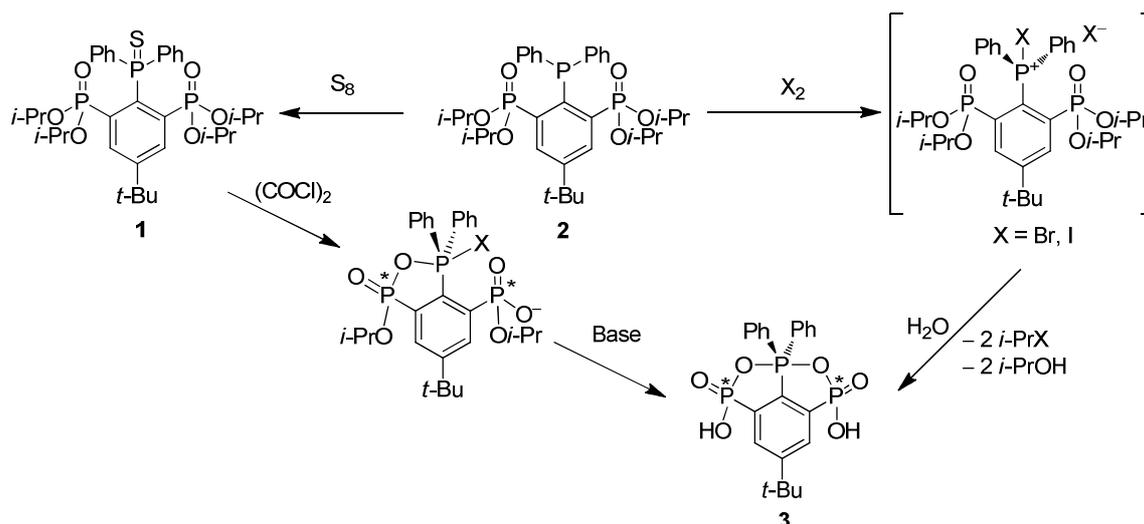
Schema 1: Übersicht über die in Kapitel 2 dargestellten Verbindungen.

Insbesondere das Phosphansulfid (**1**) sowie auch das -selenid (**2**) wurde mit Metallsalzen zu Komplexverbindungen umgesetzt (Schema 2).



Scheme 2: Übersicht der Verbindungen aus Kapitel 3.

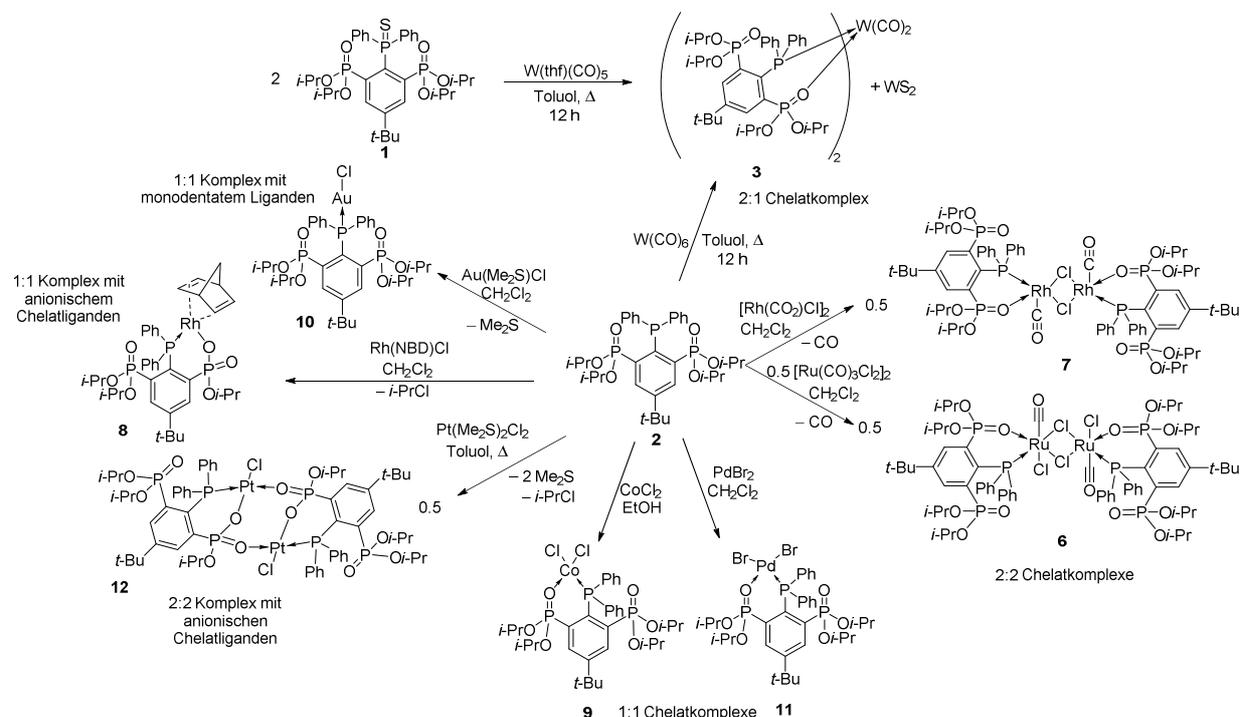
Das Phosphanoxid ist in Acetonitril instabil und bildet das trizyklisches Phosphoran **3** (Schema 3). Dieses kann ebenfalls durch Reaktion des Phosphans RPPH₂ mit Oxidationsmitteln wie Halogenen oder ausgehend vom Phosphansulfid durch Reaktion mit Oxalylchlorid und einer Base isoliert werden (Schema 3). Im Laufe dieser Reaktion werden die verbleibenden *iso*-Propylester gespalten und die Phosphoratom der Phosphorsäuren werden chiral.



Schema 3: Darstellung des trizyklischen Phosphorans aus Kapitel 4.

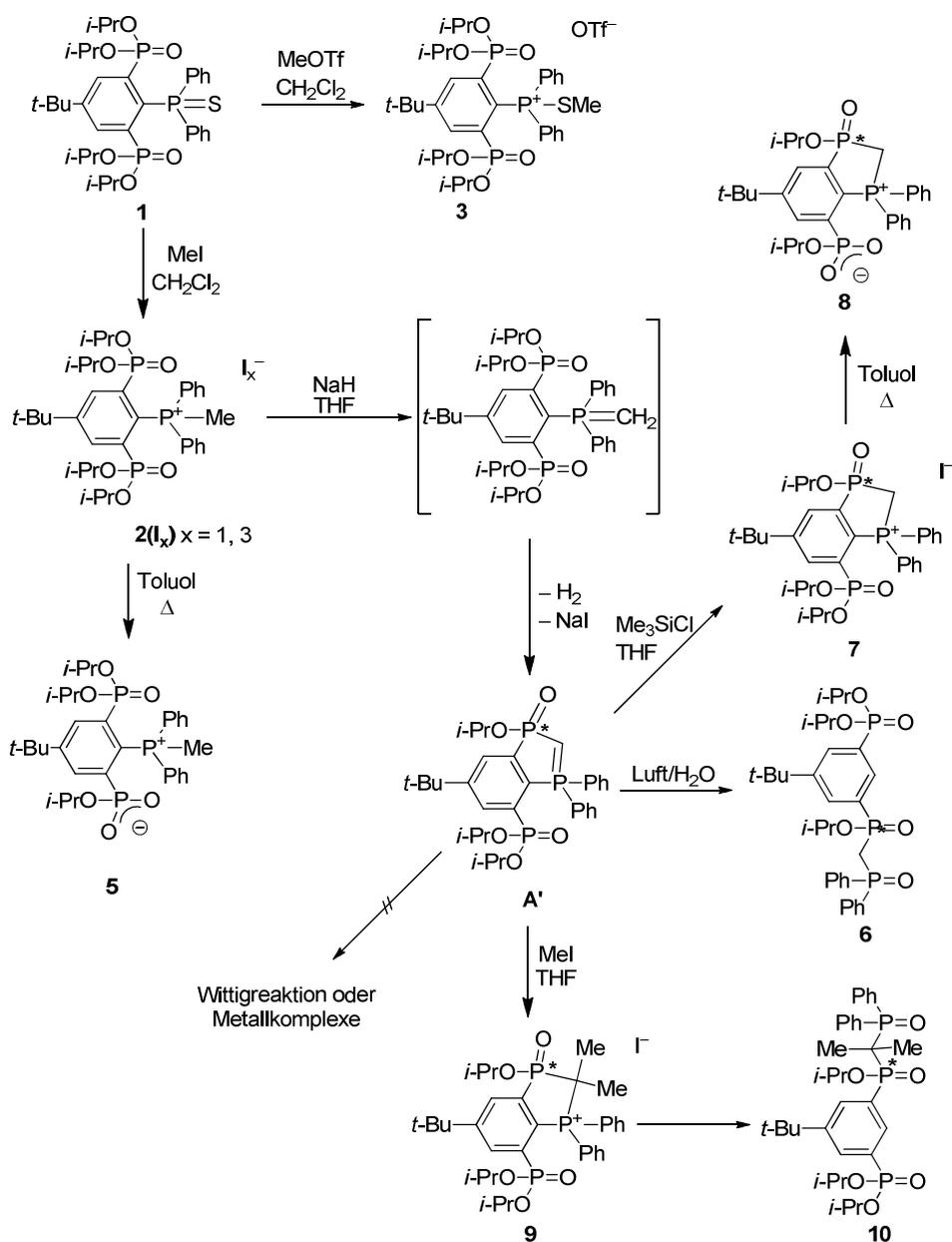
Die Darstellung und Charakterisierung des Phosphans $RPPH_2$ durch Reduktion des entsprechenden Phosphansulfids mit $Na_2Fe(CO)_4 \cdot 1.5$ Glyme wurde in Kapitel 5 behandelt.

Das Phosphan wurde mit Metallsalzen zu den verschiedenen Komplexverbindungen **3** - **12** umgesetzt (Schema 4). Von diesen wurde der Rhodiumkomplex **8** und der Palladiumkomplex **11** auf ihre katalytische Aktivität in der Hydroformylierung bzw. der Suzuki-Miyaura-Kupplung untersucht.



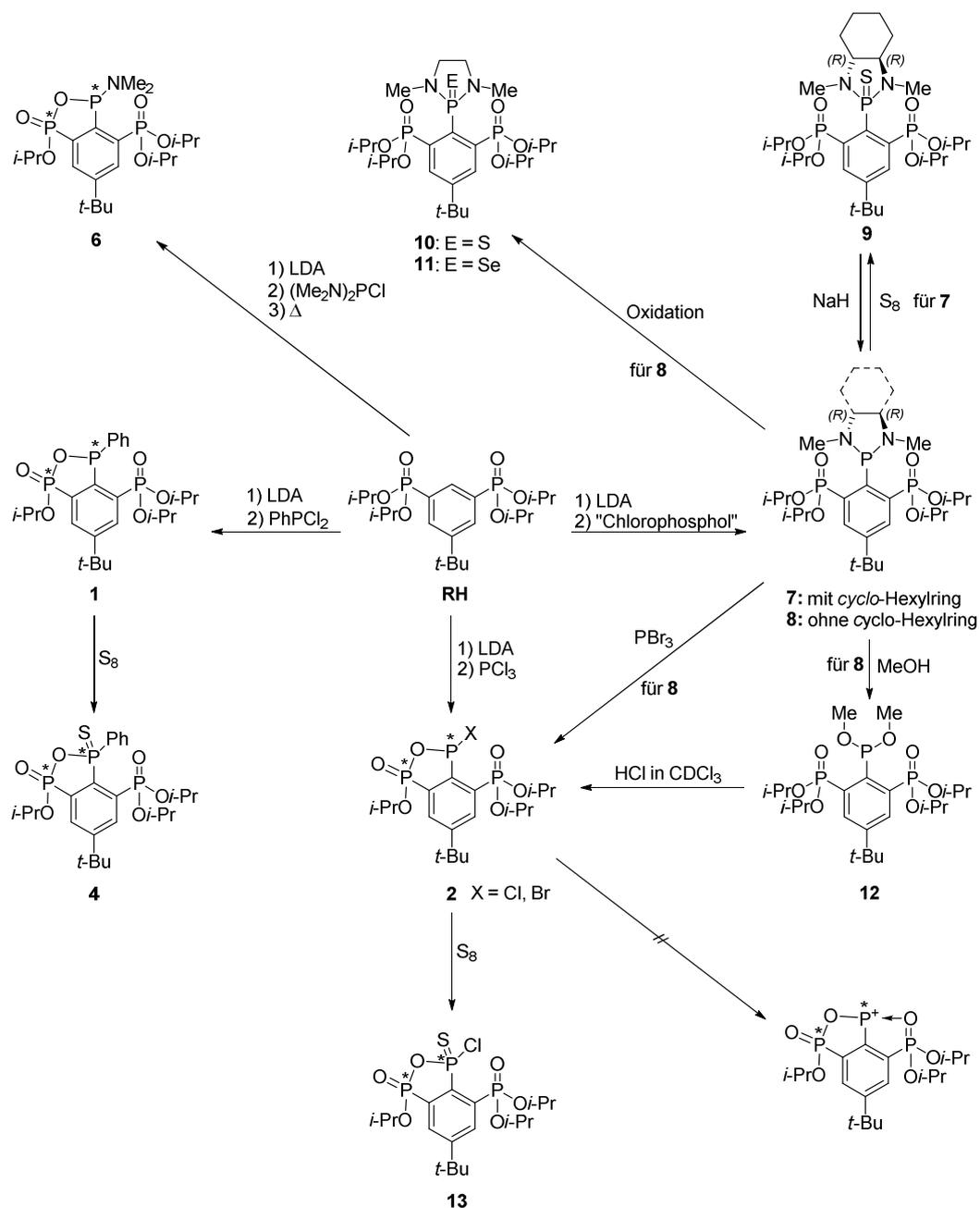
Schema 4: Übersicht über die in Kapitel 6 dargestellten Verbindungen.

Die Reaktion des Phosphansulfids **1** mit Methyljodid ergibt nicht, wie erwartet, ein Thiophosphoniumsalz **3** (Schema 5), sondern es kommt zur Bildung des Methylphosphoniumsalzes **2** unter Abspaltung von Me_2S . Der Versuch der Darstellung des Ylids führt zur Bildung eines Phospholylids **A'**, welches bei Luftkontakt unter C–P-Bindungspaltung zu $\text{RP(O)(Oi-Pr)CH}_2\text{P(O)Ph}_2$ (**6**) reagiert. Das Ylid **A'** reagiert nicht mit Metallsalzen und geht keine Wittig-Reaktionen ein. Das Phospholiumiodid **7** wurde durch Esterspaltung zum Zwitterion **8** umgesetzt. Das Phospholylid **A'** reagiert mit Methyljodid zum zweifach methylsubstituierten Produkt $\text{RP(O)(Oi-Pr)C(Me)}_2\text{P(O)Ph}_2$ (**10**) weiter. Versuche, aus Verbindung **6** durch Reaktion mit LDA und SnCl_2 bzw. Me_3SiCl einen tridentaten Zangenliganden zu erhalten, waren nicht erfolgreich.



Schema 5: Zusammenfassung von Kapitel 7.

Die Versuche zur Darstellung von zyklischen gemischten Anhydriden führte zur Bildung von der 2-Oxa-1,3-diphosphole **1** und **2** (Schema 6). Das phenylsubstituierte Phosphol **1** wurde aus der Reaktion von RH mit LDA und PhPCl₂ erhalten und kristallographisch als sein Schwefelderivat **4** charakterisiert. Auf diesem Wege ist das chloridosubstituierte Phosphol **2Cl** nicht isolierbar. Durch Einführung einer 1,2-Dimethyldiaminoethylen-Funktion konnte das resultierende Phospholidin RP(DMDAE) **8** isoliert und charakterisiert werden. Die Redistribution dieser Verbindung mit PBr₃ ergibt das 1-Bromo-2-oxa-1,3-diphosphol, R_{cyclo}PBr (**2Br**).



Schema 6: Übersicht über die in Kapitel 8 dargestellten Verbindungen.