

**PHOSPHORHALTIGE SÄUREN
UND IHRE ZINNDERIVATE:
SYNTHESEN UND STRUKTUREN**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von
M. Sc. Michael Lutter

Gutachter: Prof. Dr. Klaus Jurkschat
Zweitgutachter: Prof. Dr. Carsten Strohmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2010 bis März 2017

unter der Leitung von

Herrn PROF. DR. KLAUS JURKSCHAT

am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der
Fakultät für Chemie und Chemische Biologie der
Technischen Universität Dortmund angefertigt.

Mein herzlicher Dank gilt vor allem Herrn **PROF. DR. KLAUS JURKSCHAT** für das interessante Thema dieser Arbeit, die Betreuung und die Möglichkeit, mich unter seiner Führung weiter zu entwickeln. Besonders bedanke ich mich für die regelmäßigen Besuche von Workshops und Tagungen, auf denen ich die Gelegenheit des Austausches mit anderen Wissenschaftlern hatte.

Herrn PROF. DR. CARSTEN STROHMANN

danke ich herzlichst für die Übernahme des Korreferats.

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls von PROF. DR. KLAUS JURKSCHAT für die gute Arbeitsatmosphäre, Hilfsbereitschaft und dem Willen zur Diskussion und Weiterentwicklung.

Bei DR. LJUBA IOVKOVA-BERENDS bedanke ich mich für das Teilen ihres großen Erfahrungsschatzes im Bereich der chemischen Synthese.

Bei DR. CHRISTINA DIETZ und DR. LJUBA IOVKOVA-BERENDS bedanke ich mich für die Vermittlung der experimentellen und theoretischen Grundlagen der Einkristallröntgenstrukturanalyse. Bei DR. THOMAS ZÖLLER und M. SC. HAZEM ALNASR bedanke ich mich für die Bewältigung des Messbetriebes. Bei DR. DIETER SCHOLLMAYER bedanke ich mich für die Messung von zwei Molekülstrukturen.

Bei DR. VINUSUYA GOCK, DR. THOMAS ZÖLLER und DIPL.-CHEM. MATTHIAS GAWRON bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit im Labor.

Bei DR. LJUBA IOVKOVA-BERENDS, DIPL.-CHEM. JIHED AYARI und DR. THOMAS ZÖLLER bedanke ich mich für die gute Arbeitsatmosphäre im Büro.

Bei DR. MICHAEL WAGNER bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit bei der Betreuung der beträchtlichen Anzahl von Fortgeschrittenen-Praktika.

Mein herzlicher Dank gilt M. SC. BRITTA GLOWACKI für die Schoko-Pausen.

Bei HELGA SCHULTE, PEGGY SIEG und BIRGIT THORMANN bedanke ich mich für die Organisation der Arbeitsgruppe und für die Beantwortung vieler Fragen.

Bei MIRIAM HALFMANN, CHRISTOPHER HAMELMANN, METIN ÜNACAN, B. SC. TOBIAS HEITKEMPER und M. SC. LUKAS STRATMANN bedanke ich mich für Zuarbeiten im Labor.

Besonders bedanke ich bei meinen Eltern ANNETTE und HELMUT LUTTER und bei meiner ganzen Familie für den starken Rückhalt, den sie mir während meines Studiums und der Zeit meiner Promotion gegeben haben.

Mein größter Dank gilt meiner Frau THERESIA LUTTER. Durch ihre Liebe konnte ich immer wieder Kraft für diese Dissertation schöpfen.

„In der Ruhe liegt die Kraft.“

– Konfuzius –

Abstract

Diese Dissertationschrift besteht aus drei Kapiteln. Im ersten Kapitel wird die Verbindungsklasse der Organophosphonsäuren untersucht. Weil viele von ihnen vor der Entdeckung der Prinzipien der NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse synthetisiert worden sind, wurden ihre Strukturen im Festkörper und in Lösung nicht untersucht. Diese Lücken der Analytik wurden für sieben Phosphonsäuren geschlossen. Die Molekülstrukturen dieser Verbindungen wurden zusätzlich unter Anwendung der Graphensatzanalyse untersucht.

Das Thema des zweiten Kapitels sind α -Aminophosphinsäuren. Diese weisen sehr gute Eigenschaften als Herbizide, Bakterizide und Antibiotika auf. Auf dem Gebiet der Synthese und Folgechemie wurde bisher nur Pionierarbeit geleistet, wobei die Ergebnisse teilweise lückenhaft dokumentiert sind. Die Phosphinsäureesterfunktion der hier vorgestellten Verbindungen erweist sich als chemisch erstaunlich stabil gegenüber Mineralsäuren, Zinn(II)chlorid und Trimethylhalogensilanen. Gegenüber Mineralsäuren zeigt sich die Esterfunktion unter den gewählten Reaktionsbedingungen inert, die Reaktionen mit Elementsalzen erfordern lange Reaktionszeiten. Bei Verwendung von Trimethylhalogensilanen ist sehr gut die bereits bekannte Reaktivitätsabstufung $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ zu sehen. Diese wurde im Fall von Trimethylchloresilan und Trimethylbromsilan durch zeitaufgelöst NMR-Spektroskopie gezeigt. Die Kristalle des Produkts der Umsetzung mit Trimethyljodsilan ergeben die erste Molekülstruktur einer disilylierten Phosphinsäure. Die Reaktivität der letzteren gegenüber Methanol und Zinn(II)fluorid wurde untersucht.

Im dritten Kapitel wird die Synthese des ersten Liganden vorgestellt, der sowohl die Alkohol- als auch die Phosphinsäure-Funktion trägt. Dieser wurde zu seinen Zinn-Derivaten umgesetzt, welche in Lösung und im Festkörper untersucht worden sind. Durch Hydrolyse eines Zinn-Derivates entsteht an der Grenzfläche zwischen Dichlormethan und Wasser ein unerwartetes Produkt. Dieses ist das Produkt der formalen Insertion von „*n*-Butylhydroxidozinnoxid“ und liegt in der Molekülstruktur als Leiterstruktur vor.

<i>Allgemeine Hinweise zu dieser Dissertationsschrift</i>	1
1. Molekülstrukturen niedermolekularer Organophosphonsäuren	3
1.1. Einleitung	3
1.2. Motivation	13
1.3. Ergebnisse und Diskussion	15
1.4. Zusammenfassung	45
1.5. Experimenteller Teil	47
1.6. Literaturverzeichnis	59
1.7. Kristallographische Tabellen	67
1.8. Verzeichnis neuer Verbindungen	71
2. α-Aminophosphinsäuren – Synthese, Reaktivität, Struktur	73
2.1. Einleitung	73
2.2. Motivation	77
2.3. Ergebnisse und Diskussion	79
2.4. Zusammenfassung	127
2.5. Experimenteller Teil	129
2.6. Literaturverzeichnis	153
2.7. Kristallographische Tabellen	159
2.8. Verzeichnis neuer Verbindungen	163
3. Zinnderivate einer Alkanolaminomethylphosphinsäure – Synthese und Struktur	165
3.1. Einleitung	165
3.2. Motivation	169
3.3. Ergebnisse und Diskussion	171
3.4. Zusammenfassung und Ausblick	211
3.5. Experimenteller Teil	213

3.6.	Literaturverzeichnis	223
3.7.	Kristallographische Tabellen	229
3.8.	Verzeichnis neuer Verbindungen	231
3.9.	Abkürzungsverzeichnis	233
	<i>Lebenslauf</i>	237
	<i>Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)</i>	243

ALLGEMEINE HINWEISE ZU DIESER DISSERTATIONSSCHRIFT

Hinweise zur Schreibweise von Lewis-Formeln von Zwitterionen

Nach der BRØNSTEDT'schen Säure-Base-Theorie^[1] liegen Aminophosphinsäuren, Aminophosphonsäuren und Aminosäuren als Zwitterionen vor. Zur Vereinfachung der Lewis-Formeln von Aminosäuren werden diese oft ohne Ladung dargestellt. Dieser Konvention wird in dieser Dissertationsschrift zumeist gefolgt.

Hinweise zur Kompatibilität mit Publikationen in englischer Sprache

Zur Kompatibilität mit Publikationen in englischer Sprache wird mit einigen Konventionen der deutschen Sprache gebrochen. Als Dezimaltrennzeichen wird der Punkt statt des Kommas verwendet. Zwischen einem Zahlenwert und einem Prozentzeichen wird kein Leerzeichen verwendet. Die Halbwertsbreite wird mit $v_{1/2}$ angegeben.

Hinweise zur Natur der PO-Bindung

Die PO-Bindungssituation der behandelten Phosphorverbindungen wird bis heute diskutiert.^[2,3,4] Sie sollte, entgegen dem traditionellen Modell, nicht als Doppelbindung verstanden werden. Sie ist eher eine Kombination aus Resonanzstrukturen von Einfach- und Dreifachbindungen,^[3] sowie dativer Wechselwirkung mit hohem ionischen Charakter.^[4]

Um den geschriebenen Text und die Abbildungen in dieser Arbeit zu vereinfachen, wird der Konvention der Notierung der PO-Wechselwirkung als P=O-Doppelbindung gefolgt. Natürlich mit dem Wissen, dass die PO-Bindung eine viel komplexere Natur besitzt.^[5]

1. MOLEKÜLSTRUKTUREN NIEDERMOLEKULARER ORGANOPHOSPHONSÄUREN

1.1. EINLEITUNG

Phosphonsäure und Organophosphonsäuren

Phosphonsäure, $\text{HPO}(\text{OH})_2$, ist eine anorganische Verbindung. Das zentrale Phosphoratom wird von einem Proton, einem Sauerstoffatom und zwei Hydroxylgruppen tetraedrisch umgeben.

Im Lehrbuch *Anorganische Chemie* von HOUSECROFT und SHARPE werden die Synthesen und Eigenschaften der Phosphonsäure treffend beschrieben:

„Phosphonsäure (allgemein Phosphorige Säure genannt) kann aus einer Lösung, die durch Zugabe von eiskaltem Wasser zu P_4O_6 [(Gleichung 1)] oder PCl_3 [(Gleichung 2)] erhalten wird, kristallisiert werden.



Reine Phosphonsäure bildet farblose, zerfließende Kristalle (Smp. 343 K) und im Festkörper sind die Moleküle der Säure über Wasserstoffbrücken zu dreidimensionalen Netzwerken verbunden. In wässriger Lösung ist Phosphonsäure eine zweiprotonige Säure [(Gleichungen 3 und 4)].



Die Salze der Phosphonsäure werden Phosphonate genannt. [...] Phosphonsäure ist ein Reduktionsmittel, disproportioniert jedoch beim Erhitzen [(Gleichung 5)].“ ^[1]



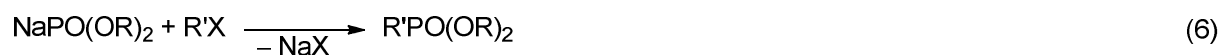
Organophosphonsäuren sind organische Verbindungen, die die funktionelle Gruppe C–PO(OH)₂ enthalten. Das Phosphoratom, das in der Oxidationsstufe +V vorliegt, ist dabei von einem organischen Substituenten, einem Sauerstoffatom und zwei Hydroxylgruppen tetraedrisch umgeben. Wie Phosphonsäure, HP(O)(OH)₂, sind auch Organophosphonsäuren zweiprotonige Säuren.

Organophosphonsäuren sind sehr effektive Verbindungen zur Komplexierung von Metallen^[6]. Industriell werden Organophosphonsäuren in Kühlflüssigkeiten, Entsalzungssystemen und der Erdölförderung zur Verhinderung der Bildung von Metalloxiden eingesetzt.^[7] In der Medizin werden sie zur Behandlung von Krankheiten verwendet, die den Knochen- bzw. Calcium-Metabolismus beeinflussen,^[8] und als Träger für Radionukleotide, die in der Knochenkrebsbehandlung eingesetzt werden.^[9] Weitere Anwendungen finden Organophosphonsäuren als Insektizide, Acarizide bzw. Herbizide^[10] wie zum Beispiel Glyphosat, das unter dem Markennamen RoundUp[®] bekannt ist.^[11]

Reaktionen zur Bildung von Kohlenstoff-Phosphor-Bindungen

Um Phosphonsäuren bzw. deren Ester zu erhalten, muss die charakteristische Phosphor-Kohlenstoff-Bindung geknüpft werden. Im Folgenden wird zunächst ein kurzer Überblick über die bekanntesten Phosphor-Kohlenstoff-Bindungsknüpfungsmethoden gegeben.

Die MICHAELIS-BECKER-Reaktion (Gleichung 6) wurde 1897 entdeckt und beschrieben.^[12]



R = Alkyl, Aryl; R' = Alkyl, Aryl; X = Cl, Br, I

Bei dieser wird zunächst die konjugierte Base eines Dialkylphosphits mit einer wasserfreien starken Base (Alkalimetalle, Alkoholate, Hydride) erzeugt und diese anschließend mit einem Alkyl- oder Arylhalogenid zum jeweiligen Phosphonsäurediethylester umgesetzt. Die Reagenzien können dabei nicht in einem Schritt hinzugegeben werden, da die Base mit dem Alkyl- bzw. Arylhalogenid zum

jeweiligen C–C-Kupplungsprodukt (Base = Alkalimetall), Ether (Base = Alkoholat) bzw. Alkan (Base = Hydrid) reagieren würde.^[13]

Die MICHAELIS-BECKER-Reaktion wurde von KEM und Mitarbeitern zu einer Phasen-Transfer-katalysierten Variante weiterentwickelt.^[13] GUÉNIN und Mitarbeiter beschrieben eine Mikrowellen-unterstützte Reaktionsführung, um eine Verkürzung der Reaktionszeit zu realisieren.^[14]

Im Jahre 1898 wurde die MICHAELIS-ARBUZOV-Reaktion (Gleichung 7) von MICHAELIS^[15] entdeckt und von ARBUZOV 1906 weiterentwickelt.^[16]

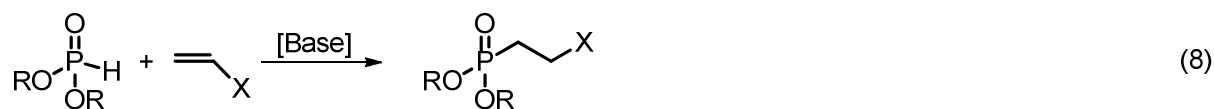


R = Alkyl, Aryl; R' = Alkyl; X = Cl, Br, I

Bei der MICHAELIS-ARBUZOV-Reaktion reagiert ein Trialkylphosphit mit einem Halogenalkan. In der doppelten S_N2-Reaktion wird unter Hitzeeinwirkung ein Alkylphosphonsäuredialkylester gebildet. Als Koppelprodukt entsteht ein Äquivalent des jeweiligen Halogenalkans. Zur Verschiebung des Gleichgewichts der Reaktion wird das Koppelprodukt entfernt, indem das Halogenalkan durch einen gelinden Argon-Strom in einer Kühlfalle gesammelt wird. Um Nebenprodukte zu vermeiden, sollte das eingesetzte Halogenalkan einen höheren Siedepunkt haben als das resultierende Halogenalkan. Allerdings können für diese Reaktion nur Halogenalkane verwendet werden. Halogenarylverbindungen reagieren unter diesen Bedingungen nicht.

Detaillierte Beispiele und Anwendungen der MICHAELIS-ARBUZOV-Reaktion sind in den Review-Artikeln von BHATTACHARYA^[17], HENNING und HILGETAG^[18] bzw. HÄGELE^[19] zu finden.

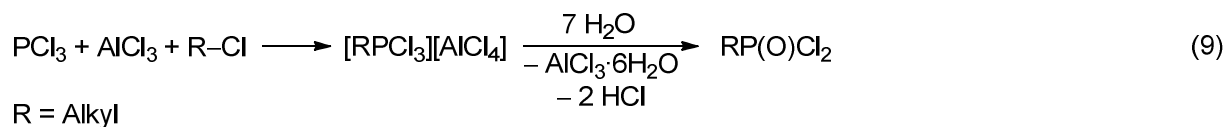
Die PUDOVIK-Reaktion (Gleichung 8) wurde im Jahre 1950 entdeckt.^[20] Sie ist die Reaktion eines Dialkylphosphits mit einer aktivierten ungesättigten Verbindung (Alkene, Alkine, Ketone, Aldehyde, Imine) unter basischen Bedingungen. Bei Umsatz von Aldehyden mit Dialkylphosphiten werden die jeweiligen α -Hydroxyphosphonsäuredialkylester erhalten.



R = Alkyl, Aryl; X = elektronenziehende Gruppe; Base = Hydroxide, Amine

Die Reaktionen verlaufen über einen ionischen oder radikalischen Reaktionsmechanismus.^[20] Katalytische, enantioselektive Varianten der PUDOVIK-Reaktion wurden von verschiedenen Forschungsgruppen entwickelt.^[21] Aktuell werden unter anderem Organokatalysatoren verwendet, die Cinchona-Alkaloide^[22] bzw. Phosphorsäure^[23] enthalten. Verwendet werden ebenfalls Lewis-Säuren, die Titan^[24], späte Übergangsmetalle^[25], Aluminium^[21,26], SALALEN^[27], SALEN^[28-30], SALAN^[28-30] bzw. BINOL^[31] enthalten. Außerdem werden chirale Vanadium-Katalysatoren verwendet.^[32]

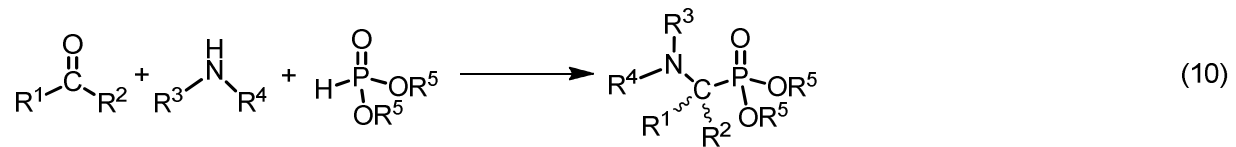
Die CLAY-KINNEAR-PERREN-Kondensation (Gleichung 9) wurde 1951 von CLAY^[33] entdeckt und 1952 von KINNEAR und PERREN erweitert.^[34]



Die Reihenfolge der Zugabe der Edukte, die Reaktionstemperatur, wasserfreie Bedingungen und Hydrolysebedingungen haben einen wichtigen Einfluss auf die Reaktionsprodukte.^[33]

Ein entscheidender Nachteil dieser Synthesemethode ist die Bildung von Umlagerungsprodukten bei Verwendung von Propylchloriden oder höheren Homologen. Beispiele und weitere Details zu dieser Reaktion wurden von SCHMUTZLER^[35] und WANG^[20] zusammengefasst.

Die KABACHNIK-FIELDS-Reaktion (Gleichung 10) wurde 1952 von KABACHNIK und MEVED sowie von FIELDS entdeckt. Sie ist eine Eintopfreaktion mit drei Komponenten (Aldehyd/Keton, Amin, Dialkylphosphit).

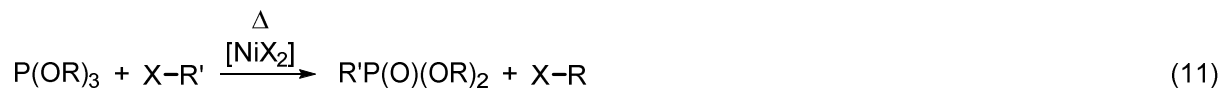


$\text{R}^1 = \text{Alkyl, Aryl}$

$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5 = \text{H, Alkyl, Aryl}$

Die KABACHNIK-FIELDS-Reaktion kann ohne Katalysator durchgeführt werden.^[36] Oft wird sie allerdings durch Zugabe von Säuren oder Basen katalysiert.^[20] Gebräuchliche Katalysatoren sind Trifluoressigsäure^[37], Indiumtrichlorid^[38], Lanthantriflat^[39], Lithiumperchlorat^[40], Scandiumtrisdodecylsulfonat^[41], Silicagel^[42] oder Tantalpentachlorid–Silicagel.^[43]

Die TAVS-Reaktion (Gleichung 11) wurde 1970 entdeckt.^[44]



$\text{R} = \text{R}' = \text{Alkyl, Aryl}$

$\text{X} = \text{Cl, Br, I}$

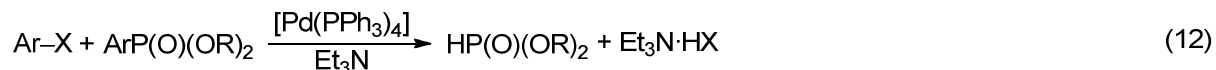
Analog zur MICHAELIS-ARBUZOV-Reaktion wird ein Trialkylphosphit mit einem Organohalogenid umgesetzt. Allerdings verläuft die Reaktion nach einem grundlegend anderen Mechanismus^[45], wodurch Halogenarylverbindungen umgesetzt werden können. Das Nickelhalogenid wird als Präkatalysator eingesetzt. Die katalytisch aktive Spezies ist wahrscheinlich ein NiX_2 /Phosphit-Komplex, der mit dem Arylhalogenid reagiert.^[44]

Funktionelle Gruppen wie Nitro-, Amino- und Alkoholgruppen stören diese Reaktion.^[44] Um auch Verbindungen mit diesen funktionellen Gruppen umzusetzen, müssen Schutzgruppen eingeführt werden.

Bisher wurden nicht nur Trialkylphosphite mit Arylhalogenidverbindungen umgesetzt. HECHENBLEIKNER und ENLOW verwendeten Triarylphosphite^[46], BALTHAZOR und Mitarbeiter Alkyldialkylphosphite^[47] und CRISTAU Diarylthioalkylphosphinite^[48].

Für Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Heteroatom-Kohlenstoff-Kupplungsreaktionen sind palladiumhaltige Katalysatoren sehr beliebt.^[49] Erste Arbeiten zur Palladium-katalysierten Phosphor-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung wurden 1982 von HIRAO^[50]

veröffentlicht (Gleichung 12). Hierbei werden Arylphosphonsäuredialkylester durch die Reaktion von Arylhalogeniden mit Dialkylphosphiten mit katalytischen Mengen von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium dargestellt.^[50]



Ar = Aryl; R = Alkyl; X = Br, I

Eine „grüne“ Variante der Phosphor-Kohlenstoff-Kupplungsreaktion wurde von KEGLEVICH und Mitarbeitern vorgestellt.^[51] Dabei wird die Kupplungsreaktion von Alkylphosphiten und Arylbromiden mit Palladiumacetat als Katalysator realisiert. Es wird Triethylamin als Base in der mikrowellenunterstützten Reaktion ohne Lösungsmittel verwendet.

Eine weitere Methode zur Darstellung von Phosphor(V)-Verbindungen ist die $\text{S}_{\text{N}}\text{P(V)}$ -Reaktion (Gleichung 13). Es findet ein nukleophiler Angriff einer anionischen Spezies auf ein relativ elektropositives fünfwertiges Phosphor-Zentrum unter Entfernung einer guten Abgangsgruppe statt.^[52]



R = Alkyl, Phenyl; R' = Alkyl, Alkynyl, Aryl, Heteroaryl
Z = RO, F, Cl; M = Li, MgX (X = Cl, Br, I)

Als Nukleophil können GRIGNARD- und Lithiumverbindungen dienen. Sterisch anspruchsvolle Carbanionen (z. B. Mesityl-Carbanion) neigen allerdings zu Bildung von C–C-Kupplungsprodukten.^[20]

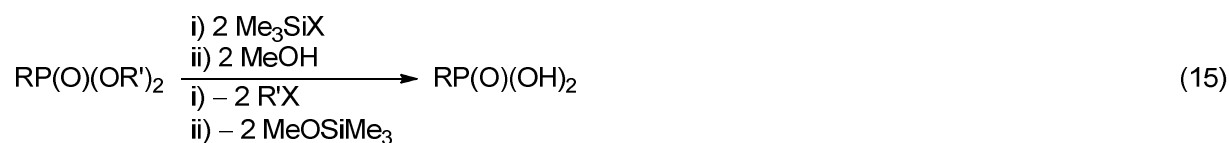
Reaktionen zur Dealkylierung von Phosphonsäureestern

Eine Schlüsselreaktion, um Phosphonsäuren zu erhalten, ist die Dealkylierung des jeweiligen Phosphonsäureesters. Dabei ist die Reaktion von Phosphonsäuren mit Mineralsäuren bei erhöhten Temperaturen eine gut beschriebene Methode (Gleichung 14).^[53]



R = R' = Alkyl, Aryl

Eine weitere etablierte und mildere Methode zur Dealkylierung ist die Silylierung mit Trimethylhalogensilanen und anschließender Hydrolyse mit Methanol. Dabei steigt die Reaktivität des Halogensilans in der Reihenfolge Cl < Br < I (Gleichung 15).^[54,55]



R = R' = Alkyl, Aryl; X = Cl, Br, I

Die Zugabe von Iodid-Salzen beschleunigt die Reaktion bei Verwendung von Trimethylchlorsilan.^[55,56] Durch eine Reaktionsführung unter Zuhilfenahme von Mikrowellenstrahlung kann die Reaktionszeit der Silylierung mit Trimethylbromsilan bzw. einer Mischung aus Trimethylchlorsilan und Natriumiodid auf zwei Minuten reduziert werden.^[14,57]

Einführung in die Graphensatzanalyse

Seit dem Beginn des 20. Jahrhunderts wurden Theorien über die Natur von Wasserstoffbrückenbindungen aufgestellt.^[58] Im Jahr 1931 verwendete PAULING erstmals den Begriff der Wasserstoffbrückenbindung^[59] und führte 1939 das Konzept dieser Wechselwirkung in seinem Buch „*The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals*“ ein.^[60] Die Übersetzung seiner Definition lautet:

„Wasserstoffbrückenbindungen werden ausgebildet, wenn die Elektronegativität von A relativ zu H in einer kovalenten Bindung von A–H so elektronenziehend ist, dass das Proton partiell nicht abgeschirmt ist. Um mit dieser A–H-Donorfunktion zu interagieren, muss der Akzeptor B ein freies Elektronenpaar oder polarisierbare π -Elektronen besitzen.“^[60]

Mehrere Autoren haben sich seitdem in Review-Artikeln mit Wasserstoffbrückenbindungen und deren Eigenschaften beschäftigt.^[61,62,63]

STEINER hat 2002 eine moderne Definition vorgeschlagen. Diese greift nicht auf das Prinzip der Elektronegativität zurück:^[63]

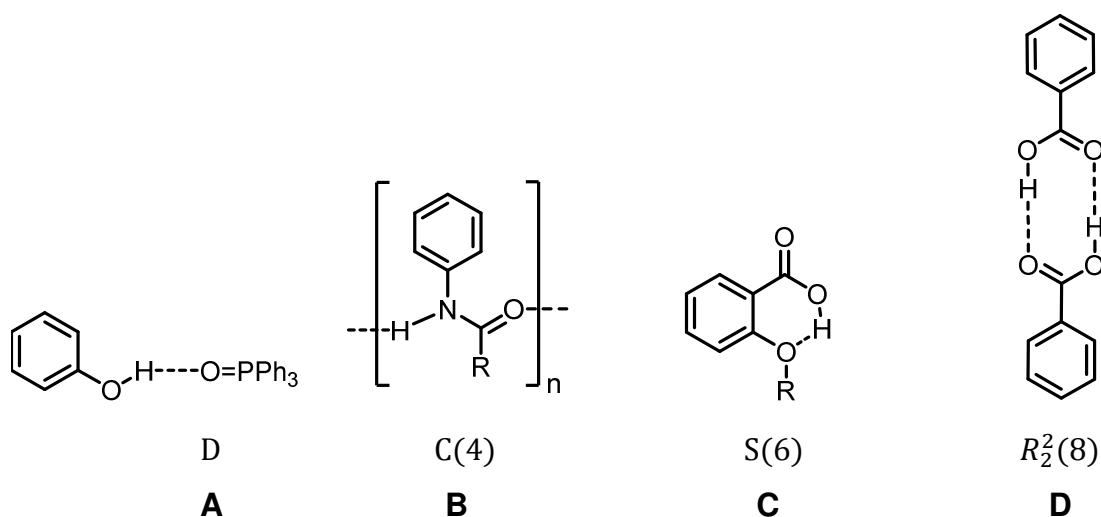
„Eine X–H...Y-Wechselwirkung wird Wasserstoffbrückenbindung genannt, wenn es eine lokalisierte Bindung gibt und wenn X–H als Protonendonator für Y fungiert.“^[1,63]

Muster von Wasserstoffbrückenbindungen sind im Festkörper normalerweise wohldefiniert und oft in unendlichen Ketten oder anderen Motiven involviert. Dabei zeigen Klassen von funktionellen Gruppen klare Präferenzen für bestimmte Muster von Wasserstoffbrückenbindungen.^[64] Diese Muster können beliebig kompliziert werden. Um diese aufzuschlüsseln und konsistent beschreiben zu können wurde die *Graphensatzanalyse* von ETTER^[64] im Jahr 1990 entwickelt und von ETTER und BERNSTEIN weiterentwickelt.^[65,66]

Hierbei werden sich wiederholende molekulare Einheiten einer Wasserstoffbrückenbindung *Motiv* genannt. Diese werden mit einem von vier *Designatoren* belegt, der unterscheidet, ob das Motiv endlich, unendlich, cyclisch bzw. acyclisch ist. Diese Designatoren sind C (kettenförmiges intermolekulares Motiv), R (ringförmiges

intermolekulares Motiv), D (endliches intermolekulares Motiv) und S (intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen). Um die Anzahl der *Akzeptoren* und *Donoren* der Wasserstoffbrückenbindungen zu beschreiben, werden die Anzahl der Akzeptoren *a* bzw. Donoren *d* als Superskript bzw. Subskript an die Funktionsbezeichnung angefügt. Ist die Anzahl der Akzeptoren bzw. Donoren gleich eins, werden sie nicht notiert. Darauf folgt der *Grad n* des Motives in Klammern. Dieser entspricht der Anzahl der Atome, die im Motiv involviert sind. Ist die Anzahl der Atome gleich zwei, wird sie nicht notiert.

Beispiele für die Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungen durch Graphensätze sind in Schema 1 zu sehen.



Schema 1: Beispiele für unterschiedliche Graphensätze.

Phenol bildet mit Triphenylphosphinoxid ein endliches intermolekulares Motiv mit dem Graphensatz $D_1^1(2)$, das in der vereinfachten Schreibweise mit D beschrieben wird. Das *N*-Phenylacetamid-Derivat **B** bildet ein kettenförmiges intermolekulares Motiv und wird mit C(4) beschrieben. Die 2-Alkoxybenzoesäure **C** zeigt eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung und wird mit S(6) beschrieben. Zwei Moleküle Benzoesäure bilden einen Ring. Dieses Motiv wird mit $R_2^2(8)$ beschrieben.

Graphensätze, in denen **eine** Wasserstoffbrückenbindung bzw. **ein** Motiv beschrieben wird, sind *unitäre* Graphensätze. Graphensätze, die durch **mehrere** unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungen beschrieben werden, sind *binäre* Graphensätze (zwei unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungen), *ternäre* Graphensätze (drei unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungen), und so weiter.

Gibt es beispielsweise bei Kettenmotiven mehrere Möglichkeiten der Kettenbildung bzw. -fortführung, so ist das kürzest mögliche Kettenmotiv der *elementare* Graphensatz. Ist es eine Ketten mit einem höheren Grad, also der in der Kette befindlichen Atome, ist es ein *komplexer* Graphensatz.^[66]

1.2. MOTIVATION

Organophosphonsäuren wurden bereits Ende des 19. Jahrhunderts von MICHAELIS dargestellt und mit den für diese Zeit üblichen Methoden der Analytik (Elementaranalyse, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Aussehen, Geruch, Nachweisreaktionen) untersucht.^[12]

Analytische Methoden, die für uns *state of the art* sind, sind unter anderem die Einkristallröntgenstrahlenstrukturanalyse und die NMR-Spektroskopie. Pionierarbeit auf dem Gebiet der Einkristallröntgenstrahlenstrukturanalyse wurden VON LAUE Anfang des 20. Jahrhunderts geleistet.^[67] Die Grundlagen für NMR-Spektroskopie wurden ab 1949 von BLOCH und PURCELL gelegt.^[68]

Dadurch, dass diese analytischen Methoden nach der Verbindungsklasse der Organophosphonsäuren entdeckt worden sind, wurden diese nur lückenhaft per NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrahlenstrukturanalyse untersucht.

In diesem Kapitel sollen die Lücken der Analytik für einige niedermolekulare Phosphonsäuren geschlossen werden.

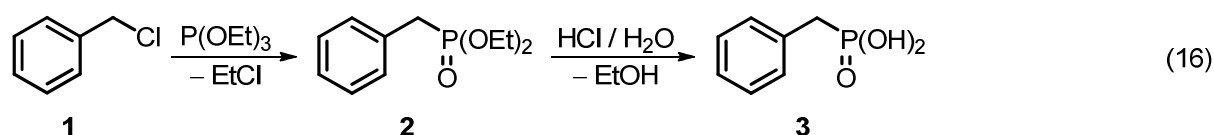
1.3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Benzylphosphonsäure und para-Brombenzylphosphonsäure

Die erste Darstellung von Benzylphosphonsäure wurde im Jahr 1889 beschrieben. LITTHAUER setzte Tetrabenzylphosponiumiodid mit Benzaldehyd im geschlossenen Glasgefäß bei 100 °C um. Nach Hydrolyse wurde Benzylphosphonsäure erhalten, die aus Eisessig kristallisiert werden konnte.^[69] JENSEN und NOLLER stellten 1949 Benzylphosphonsäure aus der Reaktion von Toluol, Phosphortrichlorid und Sauerstoff mit anschließender Hydrolyse her.^[70] Eine erste Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie wurde 1999 durch KOENIG und Mitarbeitern durchgeführt.^[71]

Para-Brombenzylphosphonsäure wurde von GRINEV und Mitarbeitern 1972 ausgehend von *para*-Brombenzylphosphonsäurediethylester hergestellt. Dazu wurde der Phosphonsäureester in 1,4-Dioxan mit Bromwasserstoff unter Bestrahlung hydrolysiert.^[72] Die Phosphonsäure wurde 2000 von LE BIDEAU und Mitarbeitern^[73] und 2013 von HARNETT und Mitarbeitern^[74] durch NMR-, IR- und HR-ESI-Massenspektrometrie charakterisiert.

Um Benzylphosphonsäure darzustellen, wird Benzylphosphonsäurediethylester (**2**) durch die MICHAELIS-ARBUZOV-Reaktion aus Benzylchlorid und Triethylphosphit dargestellt und anschließend durch Salzsäure hydrolysiert (Gleichung 16).

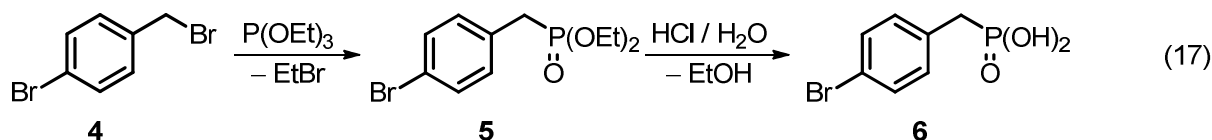


Nach fraktionierter Destillation (Sdp. 126 °C, 70 mbar) erhält man Verbindung **2** als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 90%. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des destillierten Produkts in deuteriertem Chloroform ist eine Resonanz bei δ 27.4 zu sehen, die mit publizierten Werten übereinstimmen (δ 26.4, CDCl₃^[75]; 26.4, CDCl₃^[76]).

Durch Hydrolyse des Phosphonsäureesters **2** in konzentrierter Salzsäure bei Siedetemperatur erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels Benzylphosphonsäure (**3**) mit einer Ausbeute von 50% als amorphen weißen Feststoff.

Die Verbindung ist in polaren protischen Lösungsmitteln wie Wasser, Salzsäure und Alkoholen gut löslich. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Kristalle, in deuteriertem Wasser gemessen, zeigt ein Signal bei δ 26.2. Im Gegensatz zu literaturbekannten Werten (δ 21.4, $\text{D}_2\text{O}^{[71]}$) ist das Signal um 4.8 ppm ins Tieffeld verschoben. Das ist vermutlich durch einen unterschiedlichen pH-Wert der NMR-Probenlösung zu erklären. Auch die Resonanzen der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind leicht verschoben. Die Elementaranalyse zeigt, dass die Phosphonsäure **3** hygroskopisch ist. Wenn angenommen wird, dass ein viertel Molekül Wasser pro Molekül Benzylphosphonsäure enthalten ist, stimmen berechnete (47.6% C, 5.4% H) und experimentell erfasste Werte (47.6% C, 5.4% H) überein. Im ESI-Massenspektrum (Methanol als mobile Phase) sind Peaks der Massencluster des protonierten Monomers ($m/z = 173.1$, $[\mathbf{3}+\text{H}]^+$), des Natrium-Monomer-Adduktes ($m/z = 195.0$, $[\mathbf{3}+\text{Na}]^+$), des protonierten Dimers ($m/z = 345.1$, $[2\cdot\mathbf{3}+\text{H}]^+$) und des Natrium-Dimer-Adduktes ($m/z = 367.0$, $[2\cdot\mathbf{3}+\text{Na}]^+$) zu sehen.

Zur Darstellung einer funktionalisierten Benzylphosphonsäure wird *para*-Brombenzylbromid unter gleichen Bedingungen wie Benzylchlorid umgesetzt, um *para*-Brombenzylphosphonsäure zu erhalten (Gleichung 17).



Durch fraktionierte Destillation (Sdp. 140 °C / 0.4 mbar) des Reaktionsgemisches aus *para*-Brombenzylbromid und Triethylphosphit wird *para*-Brombenzylphosphonsäurediethylester (**5**) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 43% erhalten. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Destillats, aufgenommen in deuteriertem Chloroform, ist eine Resonanz bei δ 26.4 zu sehen. Diese stimmt mit dem veröffentlichten Wert überein (δ 25.4, $\text{CDCl}_3^{[75]}$; 25.4, $\text{CDCl}_3^{[76]}$).

Die Dealkylierung des Phosphonsäureesters **5** in konzentrierter Salzsäure ergibt *para*-Brombenzylphosphonsäure (**6**) in einer Ausbeute von 80%. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in deuteriertem Methanol zeigt eine Resonanz bei δ 23.3. Bisher wurde ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung von LE BIDEAU und Mitarbeitern in

deutertem Dimethylsulfoxid publiziert (δ 22.2).^[73] Durch unvollständige Trocknung der Phosphonsäure (**6**) wurde in der Elementaranalyse ein Viertel Molekül Ethanol pro Phosphonsäure-Molekül festgestellt. Die Verbindung ist in polaren protischen Lösungsmitteln wie Wasser, Salzsäure und Alkoholen gut löslich.

Durch Kristallisation aus Ethanol werden Einkristalle der Verbindung **3** in Form von farblosen Plättchen erhalten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Diese kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 1). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

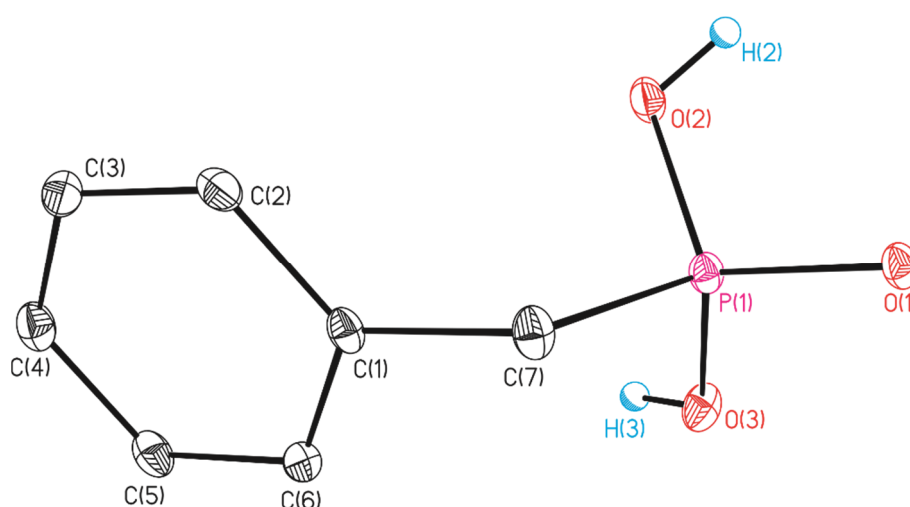


Abbildung 1: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Benzylphosphonsäure (**3**). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die C-H-Protonen sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–O1 1.5018(12), P1–O2 1.5516(14), P1–O3 1.5480(15), P1–C7 1.781(2), O1–P1–O2 112.87(8), O1–P1–O3 108.49(8), O2–P1–O3 108.68(8), O1–P1–C7 111.95(9), O2–P1–C7 106.33(9), O3–P1–C7 108.39(9).

Aus verdünnter Salzsäure kristallisiert Verbindung **6** in Form von farblosen Blöcken in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur im Festkörper wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 2). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

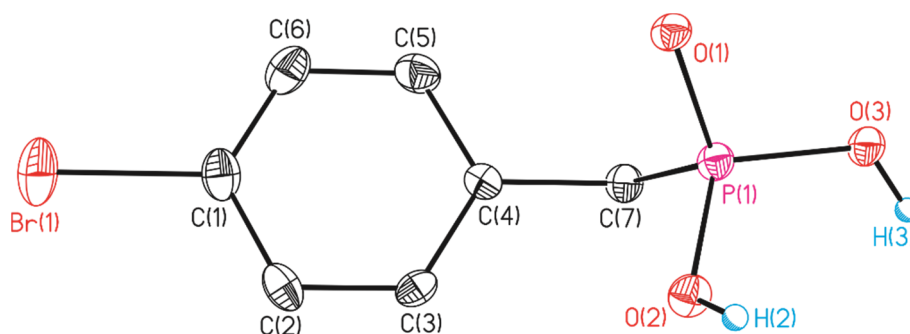


Abbildung 2: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von *para*-Brombenzylphosphonsäure (**6**). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die C-H-Protonen sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–O1 1.506(2), P1–O2 1.538(3), P1–O3 1.547(3), P1–C7 1.775(3), O1–P1–O2 112.64(13), O1–P1–O3 107.59(14), O2–P1–O3 110.90(14), O1–P1–C7 111.05(14), O2–P1–C7 104.23(16), O3–P1–C7 110.47(15).

In der supramolekularen Struktur bilden die Verbindungen **3** und **6** je zwei unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungen aus (O2–H2···O1; O3–H3···O1). Weitere Informationen zu den Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1: Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Wasserstoffbrückentyp der Wasserstoffbrückenbindungen von Benzylphosphonsäure (**3**). Symmetriecodes: (i) 1-x, -y, 1-z; (ii) x, 0.5-y, z+0.5.

D–H···A	d(O–H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)	Wasserstoffbrückentyp
O2–H2···O1 ⁱ	0.814(15)	1.786(16)	2.5903(19)	170(3)	a
O3 ⁱⁱ –H3 ⁱⁱ ···O1 ⁱ	0.804(15)	1.769(16)	2.5621(18)	168(2)	b

Tabelle 2: Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Wasserstoffbrückentyp der Wasserstoffbrückenbindungen von *para*-Brombenzylphosphonsäure (**6**). Symmetriecodes: (i) x+0.5, 0.5-y, 1-z; (ii) 1.5-x, 0.5+y, z.

D–H···A	d(O–H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)	Wasserstoffbrückentyp
O2–H2···O1 ⁱ	0.818(16)	1.760(18)	2.569(3)	170(3)	a
O3–H3···O1 ⁱⁱ	0.829(18)	1.697(19)	2.522(3)	173(4)	b

Die Längen der Wasserstoffbrückenbindungen von Verbindungen **3** und **6** variieren von 2.522(3) (**6**, O3–H3...O1ⁱⁱ) bis 2.5903(19) Å (**3**, O2–H2...O1ⁱ), die Winkel zwischen 168(2) (**3**, O3ⁱⁱ–H3ⁱⁱ...O1ⁱ) und 173(4)° (**6**, O3–H3...O1ⁱⁱ). In Tabelle 3 und Tabelle 4 sind unitäre Motive (auf der Diagonalen) und der binäre elementare Graphensatz für die Verbindungen **3** und **6** aufgeführt.

Tabelle 3: Unitäre Motive (auf Diagonale) und binärer elementarer Graphensatz für Verbindung **3**. *a*: O2–H2...O1ⁱ, *b*: O3ⁱⁱ–H3ⁱⁱ...O1ⁱ. Symmetriecodes: (i) 1-x, -y, 1-z; (ii) 1-x, -0.5+y, 1.5-z.

Wasserstoffbrückentyp	<i>a</i>	<i>b</i>
<i>a</i>	C(4)	
<i>b</i>	$C_2^1(6)$	C(4)

Tabelle 4: Unitäre Motive (auf Diagonale) und binärer elementarer Graphensatz für Verbindung **6**. *a*: O2–H2...O1ⁱ, *b*: O3–H3...O1ⁱⁱ. Symmetriecodes: (i) x+0.5, -y+0.5, -z+1; (ii) -x+1.5, y+1, z.

Wasserstoffbrückentyp	<i>a</i>	<i>b</i>
<i>a</i>	C(4)	
<i>b</i>	$R_4^2(12)$	C(4)

Die unitären Motive der Wasserstoffbrückenbindungen der Phosphonsäuren **3** und **6** sind jeweils Kettenmotive. Man erhält einen unitären elementaren Graphensatz $N_1 = C(4)C(4)$. Erst auf dem binären Niveau unterscheiden sich die Graphensätze der beiden Strukturen. Der binäre elementare Graphensatz für Verbindung **3** ist $N_2(a,b) = C_2^1(6)$ (Abbildung 3).

Die repetitive Einheit ist eine Kette, die zwei Wasserstoffbrückenbindungen enthält und aus sechs Atomen besteht. Dabei werden nominell fünf Atome von einem Molekül gestellt (H–O–P–O–H) und ein Sauerstoffatom durch ein weiteres.

Binäre komplexe Graphensätze $N_2(a,b)$ sind die Kettenmotive $C_2^2(8)$ und $C_4^3(14)$, sowie die Ringmotive $R_6^4(20)$, $R_6^5(22)$ und $R_6^6(24)$.

Für *para*-Brombenzylphosphonsäure (**6**) ist der binäre elementare Graphensatz $N_2(a,b) = R_4^2(12)$. Dieses Ringmotiv ist in Abbildung 4 dargestellt.

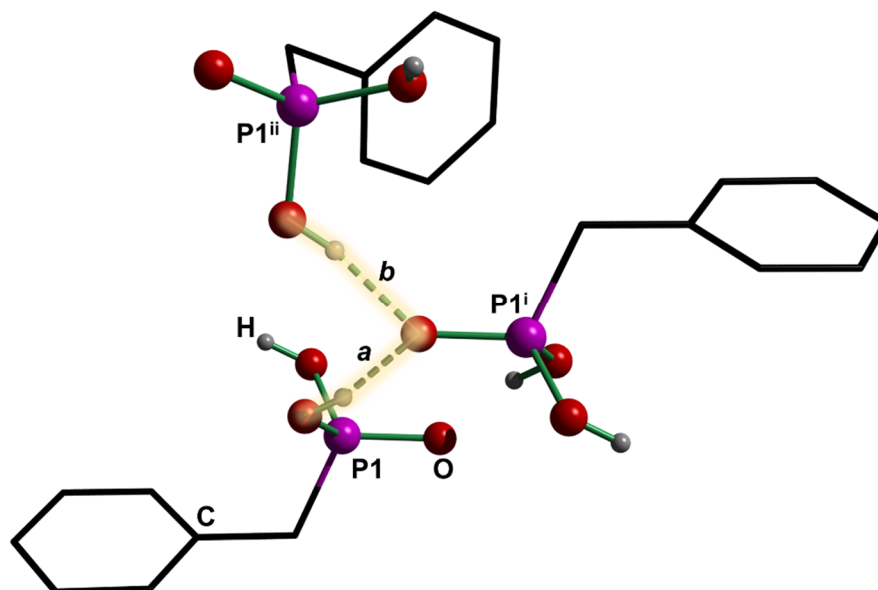


Abbildung 3: Binärer elementarer Graphensatz $N_2(a,b)$ von Verbindung **3**. Symmetriecodes: (i) $1-x, -y, 1-z$; (ii) $1-x, -0.5+y, 1.5-z$.

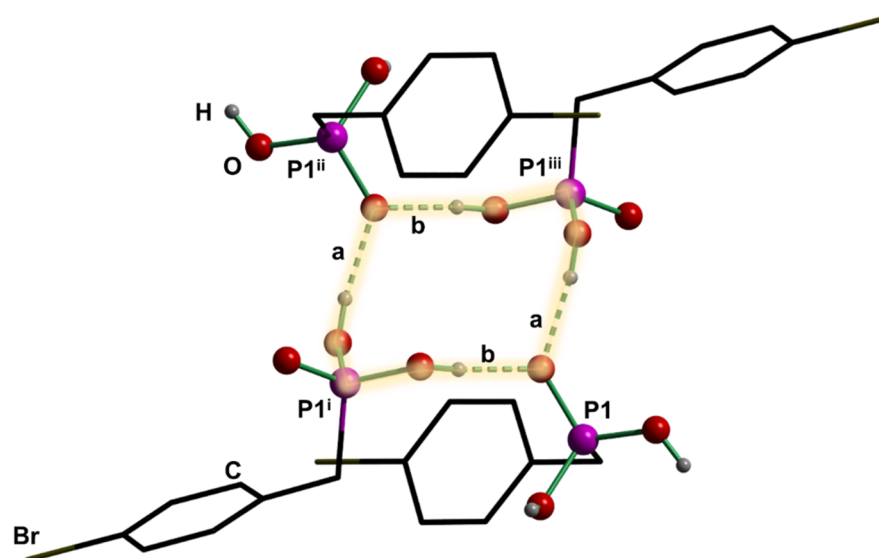


Abbildung 4: Binärer elementarer Graphensatz $N_2(a,b)$ von Verbindung **6**. Symmetriecodes: (i) $1.5-x, -0.5+y, z$; (ii) $1-x, -y, 1-z$; (iii) $-0.5+x, 0.5-y, 1-z$.

Der zwölfwiedrige Ring wird durch vier Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut, wobei zwei Moleküle je fünf Atome stellen ($H-O-P-O-H$) und zwei Moleküle je ein Sauerstoffatom stellen. Binäre komplexe Graphensätze $N_2(a,b)$ sind das Kettenmotiv $C_4^3(14)$, sowie die Ringmotive $R_4^4(16)$ und zwei Mal $R_6^5(22)$.

Beim Vergleich der komplexen binären Graphensätze der Verbindungen **3** und **6** ist zu erkennen, dass das Ringmotiv $R_6^5(22)$ in beiden supramolekularen Strukturen zu finden ist. In Abbildung 5 und Abbildung 6 sind diese zum besseren Vergleich untereinander gestellt.

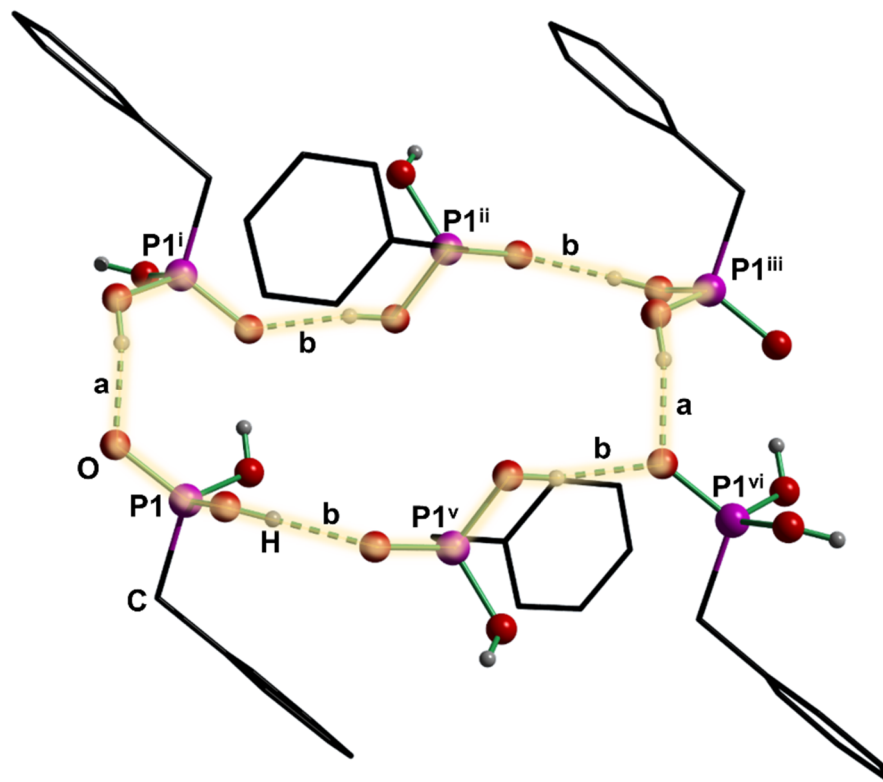


Abbildung 5: Binärer komplexer Graphensatz $N_2(a,b) = R_6^5(22)$ von Verbindung **3**. Symmetriecodes: (i) $1-x, -y, 1-z$; (ii) $1-x, -0.5+y, 1.5-z$; (iii) $1-x, -y, 2-z$; (iv) $x, y, 1+z$; (v) $x, 0.5-y, 0.5+z$.

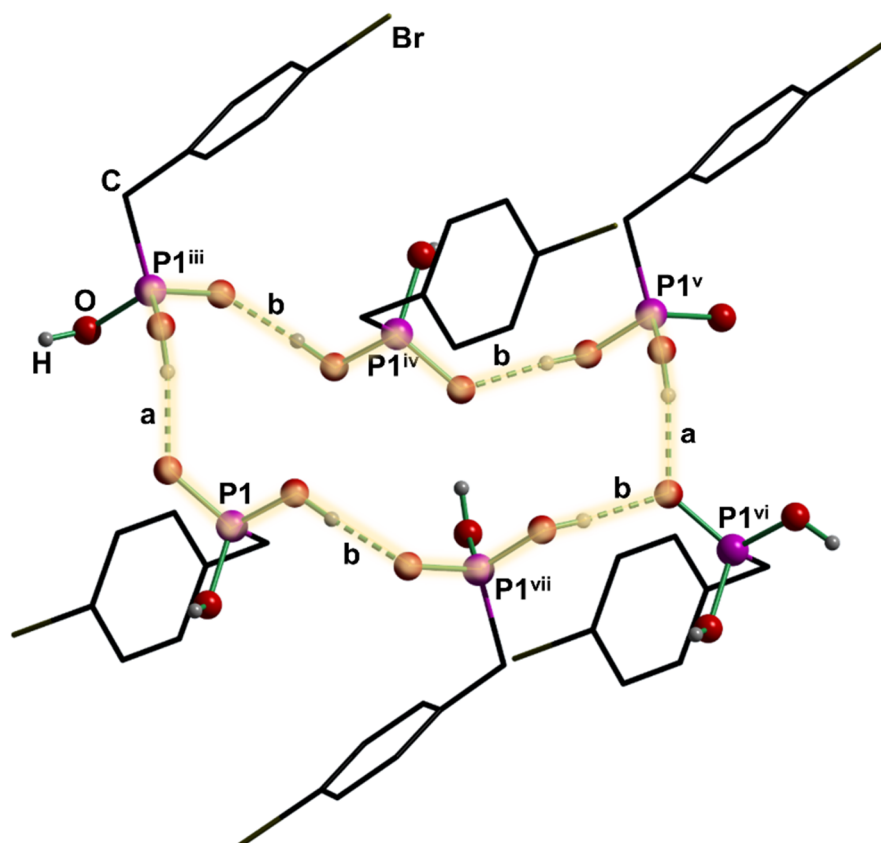


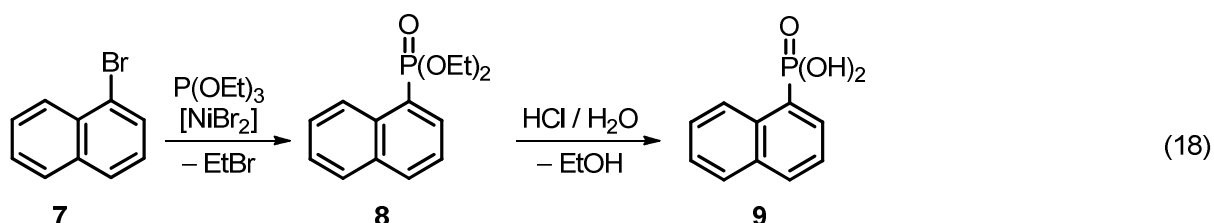
Abbildung 6: Binärer komplexer Graphensatz $N_2(a,b) = R_6^5(22)$ von Verbindung **6**. Symmetriecodes: (iii) $-0.5+x, 0.5-y, 1-z$; (iv) $1-x, 1-y, 1-z$; (v) $-0.5+x, 1.5-y, 1-z$; (vi) $x, 1+y, z$; (vii) $1.5-x, 0.5+y, z$.

In diesem binären Muster von Benzylphosphonsäure und *para*-Brombenzylphosphonsäure ist die gleiche Reihenfolge an Wasserstoffbrückenbindungen zu sehen und beide supramolekulare Strukturen bilden ein zweidimensionales Polymer. Die Ausrichtung des Benzylsubstituenten ist aber in beiden Strukturen entgegengesetzt. Das Bromatom in Verbindung **6** ändert das Volumen des Aryl-Substituenten nicht stark genug, um die grundlegende supramolekulare Struktur zu verändern.

1-Naphthylphosphonsäure

Die erste Darstellung von 1-Naphthylphosphonsäure (**9**) wurde 1876 von KELBE beschrieben. Durch die Hydrolyse von Dichloro-1-naphthylphosphan wird die Phosphonsäure in Form von langen farblosen Nadeln erhalten.^[77] LATHAM und Mitarbeiter haben 2007 den Schmelzpunkt publiziert.^[78] Eine Charakterisierung per NMR- und IR-Spektroskopie erfolgte 2011 von TROFIMOV und Mitarbeitern.^[79]

Zur Darstellung von 1-Naphthylphosphonsäure (**9**) wird 1-Bromnaphthalin mit Triethylphosphit und Nickelbromid (1 mol%) in der TAVS-Reaktion zum Phosphonsäurediethylester umgesetzt. Dieser wird durch die Reaktion mit konzentrierter Salzsäure dealkyliert (Gleichung 18).



1-Naphthylphosphonsäurediethylester (**8**) wird nach fraktionierter Destillation (Sdp. 167 °C / 0.6 mbar) als farbloses Öl erhalten. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des destillierten Öls, aufgenommen in deuteriertem Chloroform, erhält man eine Resonanz bei δ 20.2, die hinreichend mit der literaturbekannten chemischen Verschiebung übereinstimmt (δ 19.2, CDCl₃^[80]).

Durch Dealkylierung in konzentrierter Salzsäure bei Siedetemperatur wird 1-Naphthylphosphonsäure (**9**) als weißer amorpher Feststoff erhalten. Die Phosphonsäure hat einen Schmelzpunkt von 202 °C und ist gut in polaren protischen Lösungsmittel löslich. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in deuteriertem Methanol zeigt eine Resonanz bei δ 15.3, was einer Hochfeldverschiebung von 4.9 ppm im Gegensatz zu Verbindung **8** entspricht. Ein Vergleich der ³¹P{¹H}-NMR-Verschiebung mit den Daten von TROFIMOV und Mitarbeitern ist nicht sinnvoll, da dieses NMR-Spektrum von 1-Naphthylphosphonsäure in CDCl₃ (δ 35.5) aufgenommen wurde.

Im ESI-Massenspektrum (Methanol als mobile Phase) von **9** sind Peaks der Massencluster des protonierten Monomers ($m/z = 209.1$, [**9**+H]⁺), des Natrium-Monomer-Adduktes ($m/z = 231.0$, [**9**+Na]⁺), des protonierten Monomer-Methanol-

Adduktes ($m/z = 241.0$, $[\mathbf{9}+\text{MeOH}+\text{H}]^+$), des Natrium-Monomer-Methanol-Adduktes ($m/z = 263.1$, $[\mathbf{9}+\text{MeOH}+\text{Na}]^+$), des protonierten Dimers ($m/z = 417.1$, $[2\cdot\mathbf{9}+\text{H}]^+$), des Natrium-Dimer-Adduktes ($m/z = 439.1$, $[2\cdot\mathbf{9}+\text{Na}]^+$) und des protonierten Trimers ($m/z = 647.1$, $[3\cdot\mathbf{9}+\text{H}]^+$) zu sehen.

1-Naphthylphosphonsäure bildet aus verdünnter Salzsäure Kristalle in Form von farblosen Nadeln, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Verbindung $\mathbf{9}\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert als ihr Monohydrat in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 7). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

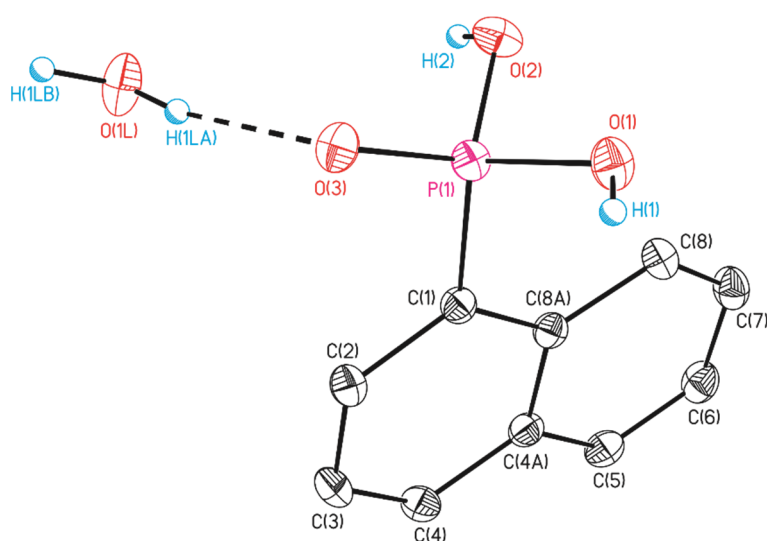


Abbildung 7: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von 1-Naphthylphosphonsäure als Monohydrat $\mathbf{9}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die C-H-Protonen sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–O1 1.5550(16), P1–O2 1.5428(15), P1–O3 1.4902(16), P1–C1 1.7903(18), O1–P1–O2 100.80(8), O1–P1–O3 112.72(10), O2–P1–O3 113.54(8), O1–P1–C1 110.89(8), O2–P1–C1 109.37(9), O3–P1–C1 109.28(8).

Für die Messung der Elementaranalyse wurde kristallines Material der Verbindung $\mathbf{9}\cdot\text{H}_2\text{O}$ im Vakuum getrocknet, wodurch das Kristallwasser entfernt worden ist. Die berechnete Zusammensetzung (53.1% C, 4.9% H) stimmt mit der gemessenen Zusammensetzung (52.7% C, 5.0% H) hinreichend überein.

In der supramolekularen Struktur von $\mathbf{9}\cdot\text{H}_2\text{O}$ befinden sich vier unterschiedliche intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Eine dieser Brücken verbindet zwei Phosphonsäuremoleküle miteinander ($\text{O2}-\text{H2}\cdots\text{O3}$). Drei weitere verbinden je ein Phosphonsäuremolekül und ein Kristallwasser ($\text{O1}-\text{H1}\cdots\text{O1L}$, $\text{O1L}-\text{H1LB}\cdots\text{O1}$, $\text{O1L}-$

H1LA...O3). Weitere Informationen zu den Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 5 dargelegt.

Tabelle 5: Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Wasserstoffbrückentyp der Wasserstoffbrückenbindungen von Verbindung **9**·H₂O. Symmetriecodes: (i) x, 0.5-y, 0.5-z; (ii) x, 0.5-y, 0.5+z; (iii) 1-x, 0.5+z, 0.5-z.

D–H...A	d(O–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)	Wasserstoffbrückentyp
O1–H1...O1L ⁱ	0.831(16)	1.714(17)	2.536(3)	170(2)	<i>a</i>
O2–H2...O3 ⁱⁱ	0.829(15)	1.695(16)	2.519(3)	173(2)	<i>b</i>
O1L–H1LB...O1 ⁱⁱⁱ	0.837(17)	2.16(2)	2.898(3)	147(2)	<i>c</i>
O1L–H1LA...O3	0.843(17)	1.918(18)	2.749(3)	168(2)	<i>d</i>

Die Wasserstoffbrückenbindungen, in denen die Protonen des Wassermoleküls involviert sind, sind um 0.21 bis 0.36 Å länger als die Wasserstoffbrückenbindungen, in denen die Protonen aus der Phosphonsäure stammen. Besonders zu beachten ist der Winkel O(1L)–H(1LB)...O(1) = 147(2)°. Sowohl die Länge als auch die Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen sprechen für eine moderate Wechselwirkung.^[61]

In Tabelle 6 sind unitäre Motive (auf der Diagonalen) und binäre elementare Graphensätze für Verbindung **9**·H₂O aufgeführt.

Tabelle 6: Unitäre Motive (auf der Diagonalen) und binäre elementare Graphensätze für Verbindung **9**·H₂O. *a*: O1–H1...O1Lⁱ, *b*: O2–H2...O3ⁱⁱ, *c*: O1L–H1LB...O1ⁱⁱⁱ, *d*: O1L–H1LA...O3. Symmetriecodes: (i) x, 0.5-y, 0.5-z; (ii) x, 0.5-y, 0.5+z; (iii) 1-x, 0.5+z, 0.5-z.

Wasserstoffbrückentyp	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
<i>a</i>	D			
<i>b</i>	D ₃ ³ (11)	C(4)		
<i>c</i>	R ₄ ⁴ (8)	D ₃ ³ (9)	D	
<i>d</i>	C ₂ ² (6)	D ₃ ² (7)	C ₂ ² (6)	D

Die unitären Motive der Wasserstoffbrückenbindungen der Phosphonsäure $\mathbf{9} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bestehen aus drei Endmustern ($a = \text{O1-H1} \cdots \text{O1L}$, $c = \text{O1L-H1LB} \cdots \text{O1}$, $d = \text{O1L-H1LA} \cdots \text{O3}$) und einem Kettenmuster ($b = (\text{O2-H2} \cdots \text{O3})$). Eine Auflistung der unitären Motive ist im unitären elementaren Graphensatz $N_1 = \text{DC}(4)\text{DD}$ zu sehen.

Im binären elementarem Graphensatz sind drei Endmuster ($N_2(a,b) = \text{D}_3^3(11)$, $N_2(b,c) = \text{D}_3^3(9)$, $N_2(b,d) = \text{D}_3^2(7)$), ein Ringmuster ($N_2(a,c) = \text{R}_4^4(8)$) und zwei Kettenmuster $N_2(a,d) = \text{C}_2^2(6)$, $N_2(c,d) = \text{C}_2^2(6)$ vorhanden. Die binären elementaren Graphensätze sind in Abbildung 8 dargestellt.

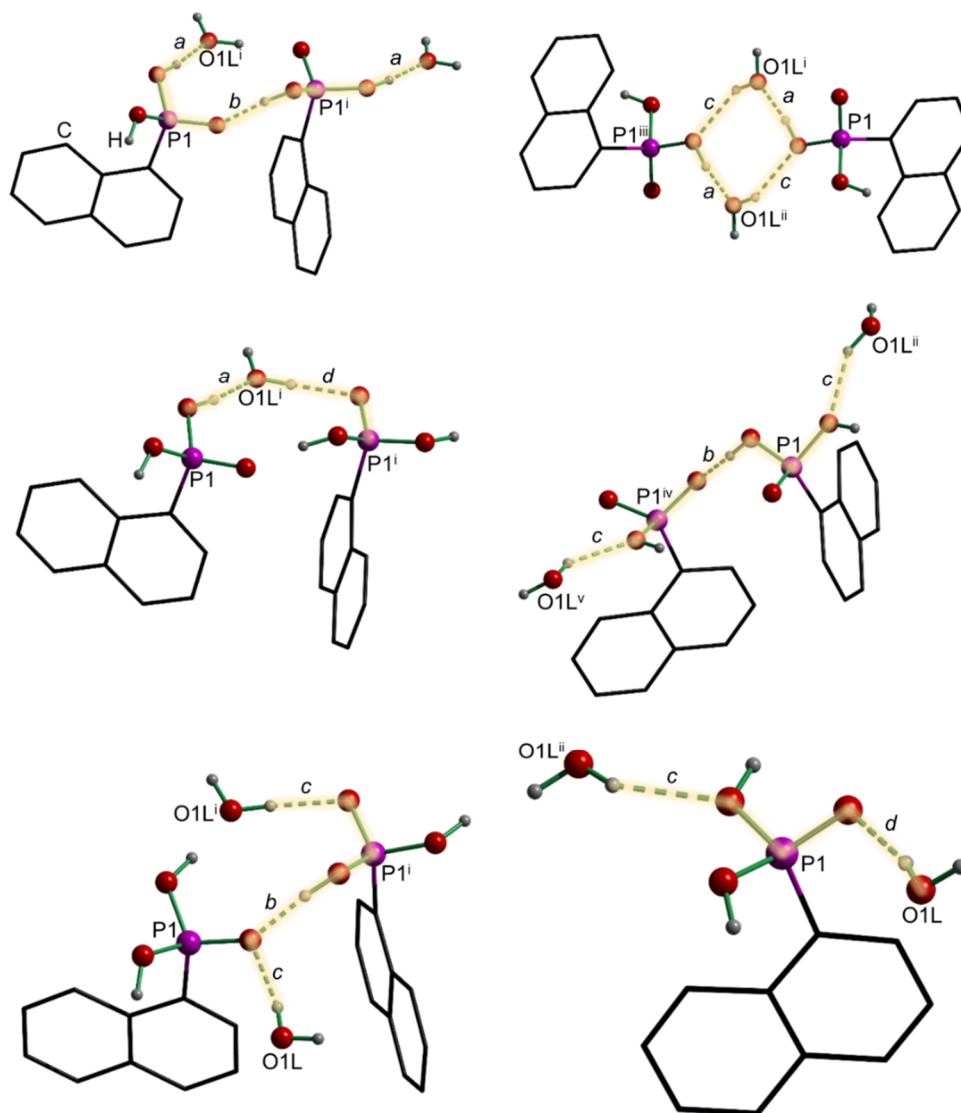


Abbildung 8: Binäre elementare Graphensätze $N_2(a,b) = \text{D}_3^3(11)$ (oben links), $N_2(a,c) = \text{R}_4^4(8)$ (oben rechts), $N_2(a,d) = \text{C}_2^2(6)$ (Mitte links), $N_2(b,c) = \text{D}_3^3(9)$ (Mitte rechts), $N_2(b,d) = \text{D}_3^2(7)$ (unten links), $N_2(c,d) = \text{C}_2^2(6)$ (unten rechts) von Verbindung $\mathbf{9} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Symmetriecodes: (i) $x, 0.5-y, z-0.5$, (ii) $1-x, y-0.5, 0.5-z$, (iii) $1-x, -y, -z$, (iv) $x, 0.5-y, 0.5+z$, (v) $1-x, 1-y, 1-z$.

Im quaternären elementaren Graphensatz $N_4(a,b,c,d) = R_5^5(14)$ sind alle Wasserstoffbrückenbindungen vertreten und bilden einen 14-gliedrigen Ring, der aus drei Phosphonsäuremolekülen und zwei Wassermolekülen besteht (Abbildung 9).

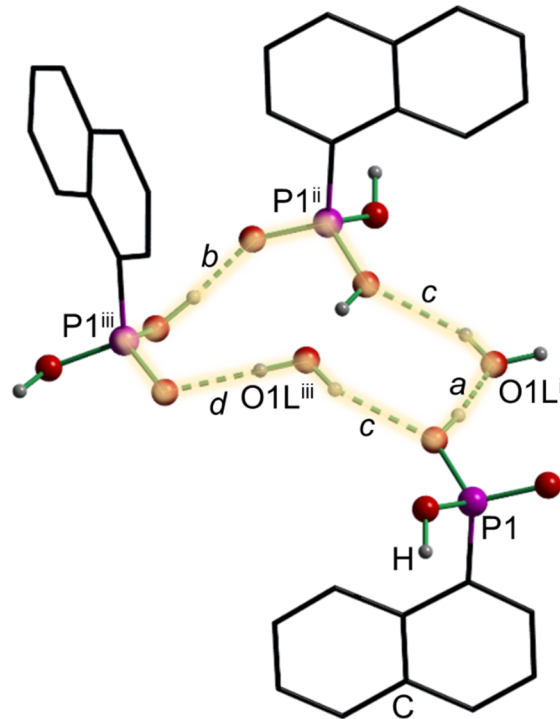
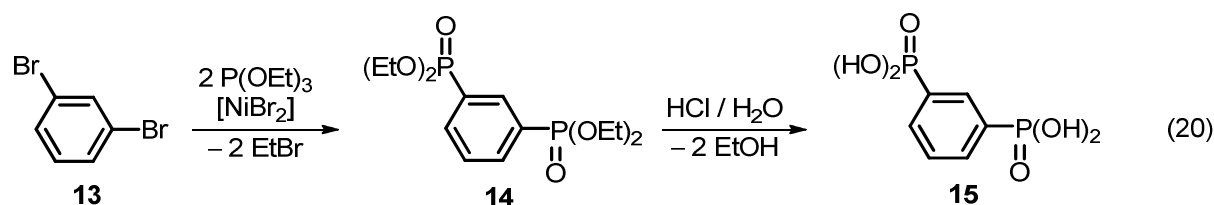
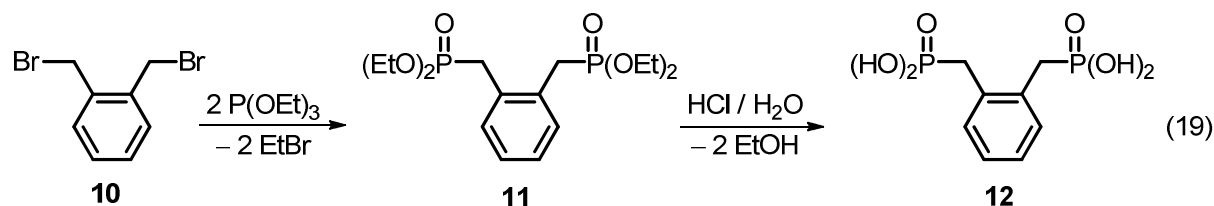


Abbildung 9: Quaternärer elementarer Graphensatz $N_4(a,b,c,d) = R_5^5(14)$ von Verbindung $9 \cdot H_2O$. Symmetriecodes: (i) $x, 0.5-y, -0.5+z$, (ii) $1-x, -y, -z$, (iii) $1-x, y-0.5, 0.5-z$.

Phenyl-1,2-bis(methylphosphonsäure) und Phenyl-1,3-diphosphonsäure

Die erste Darstellung von Phenyl-1,2-bis(methylphosphonsäure) (**12**) wurde 1973 von ROBINSON und Mitarbeitern beschrieben.^[81] Phenyl-1,3-diphosphonsäure (**15**) wurde 1970 von TAVS hergestellt.^[44] In beiden Fällen werden die Diethylester der Diphosphonsäuren mit Salzsäure hydrolysiert. Dieselbe Synthesemethode wird auch hier angewendet (Gleichungen 19 und 20).



Aus der MICHAELIS-ARBUZOV-Reaktion von 1,2-Bis(brommethyl)benzol mit Triethylphosphit wird Phenyl-1,2-bis(methylphosphonsäurediethylester) (**11**) nach Destillation (Sdp. 160 °C, 0.01 mbar) als farbloses Öl erhalten. Die chemische Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (δ 27.7), gemessen in deuteriertem Chloroform, entspricht der literaturbekannten chemischen Verschiebung (δ 27.7, CCl_4 ^[82]; 27.8, CDCl_3 ^[83]).

Durch die TAVS-Reaktion von 1,3-Dibrombenzol mit Triethylphosphit in Anwesenheit von Nickel(II)bromid wird Phenyl-1,3-bis(phosphonsäurediethylester) nach anschließender Destillation (Sdp. 120 °C, 2 mbar) als farbloses Öl erhalten. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Destillats in deuteriertem Chloroform erhält man eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von δ 17.8. Diese stimmt mit der chemischen Verschiebung überein, die von MEHRING publiziert wurde (δ 17.9, CDCl_3 ^[84]).

Durch Dealkylierung des Phosphonsäureesters **11** in konzentrierter Salzsäure wird Phenyl-1,2-bis(methylphosphonsäure) **12** erhalten. Verbindung **12** ist ein weißer amorpher Feststoff, der gut in Alkoholen, Wasser und Salzsäure löslich ist.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, das in deuteriertem Methanol aufgenommen wurde, ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 24.4 zu sehen. Im Gegensatz dazu publizieren VILLEMINE und Mitarbeiter eine chemische Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von δ 18.9 (D_2O , Na_2CO_3) an.^[85] Der Unterschied der chemischen Verschiebung von 5.5 ppm kann durch die Unterschiede in der Probenpräparation erklärt werden. VILLEMINE und Mitarbeiter nahmen das NMR-Spektrum in deuteriertem Wasser auf. Dieser Probe wurde Natriumcarbonat zugesetzt, um die Löslichkeit der Phosphonsäure zu verbessern. Durch die unbestimmte Menge an Natriumcarbonat erhält man einen ebenfalls unbestimmten Deprotonierungsgrad der Phosphonsäure, die, im Gegensatz zur neutralen Probenpräparation, zu einer anderen chemischen Verschiebung führt. BERG und Mitarbeiter fanden eine chemische Verschiebung von δ 22.91 (deuteriertes Dimethylsulfoxid) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.^[83]

Im ESI-Massenspektrum (Methanol als mobile Phase) sind die Peaks der Massencluster für das protonierte Monomer ($m/z = 266.9$, $[\mathbf{12}+\text{H}]^+$), das Natrium-Monomer-Addukt ($m/z = 288.9$, $[\mathbf{12}+\text{Na}]^+$), das Kalium-Monomer-Addukt ($m/z = 304.8$, $[\mathbf{12}+\text{K}]^+$), das protonierte Dimer ($m/z = 533.0$, $[2\cdot\mathbf{12}+\text{H}]^+$), das Natrium-Dimer-Addukt ($m/z = 555.0$, $[2\cdot\mathbf{12}+\text{Na}]^+$) und das Kalium-Dimer-Addukt ($m/z = 570.9$, $[2\cdot\mathbf{12}+\text{K}]^+$) zu sehen. Außerdem ist ein Peak des Massenclusters mit kleiner Intensität für die protonierte monoalkylierte Diphosphonsäure $(\text{EtO})(\text{HO})(\text{O})\text{PCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ vorhanden ($m/z = 295.0$).

Die Hydrolyse von Verbindung **14** in konzentrierter Salzsäure ergibt Phenyl-1,3-diphosphonsäure (**15**). Diese Phosphonsäure ist ebenfalls ein weißer, amorpher Feststoff, der wie andere Phosphonsäuren in Alkoholen, Wasser und Salzsäure löslich ist. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, aufgenommen in Deutero-Methanol, zeigt eine Resonanz bei δ 0.9. LATSCHA und Mitarbeiter beschrieben 1988 ein breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 14.8 in deuteriertem Dimethylsulfoxid für Verbindung **15**.^[86] Diese hohe Abweichung der chemischen Verschiebungen ist nicht mit der Verwendung eines anderen Lösungsmittels erklärbar. Im ESI-Massenspektrum (Methanol als mobile Phase) der Phosphonsäure **15** sind die Peaks für die Massencluster des protonierten Monomers ($m/z = 239.0$, $[\mathbf{15}+\text{H}]^+$), des Natrium-Adduktes des Monomers ($m/z = 260.9$, $[\mathbf{15}+\text{Na}]^+$) und des protonierten Dimers ($m/z = 477.0$, $[2\cdot\mathbf{15}+\text{H}]^+$) zu sehen.

Verbindung **12** kristallisiert aus Wasser in Form von farblosen Blöcken in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die

Kristalle haben einen Schmelzpunkt von 267 °C und sind in polaren protischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Die Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 10 zu sehen, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

Phenyl-1,3-diphosphonsäure **15** kristallisiert aus Wasser in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle als farblose Plättchen mit einem Schmelzpunkt von 175 °C. Auch Verbindung **15** ist sehr gut in polaren protischen Lösungsmitteln löslich. Die Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 11 zu sehen, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

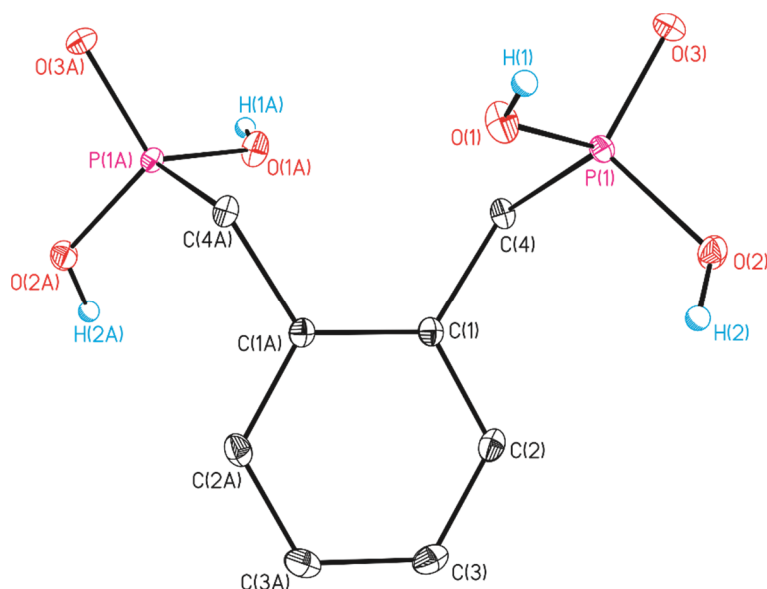


Abbildung 10: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Phenyl-1,2-bis(methylphosphonsäure) (**12**). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die C-H-Protonen sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–O1 1.5489(11), P1–O2 1.5456(10), P1–O3 1.5084(10), P1–C4 1.7872(14), O1–P1–O2 110.31(6), O1–P1–O3 113.87(6), O2–P1–O3 108.19(6), O1–P1–C4 104.27(6), O2–P1–C4 110.04(6), O3–P1–C4 110.12(6). Symmetriecode: (A) 1-x, y, 0.5-z.

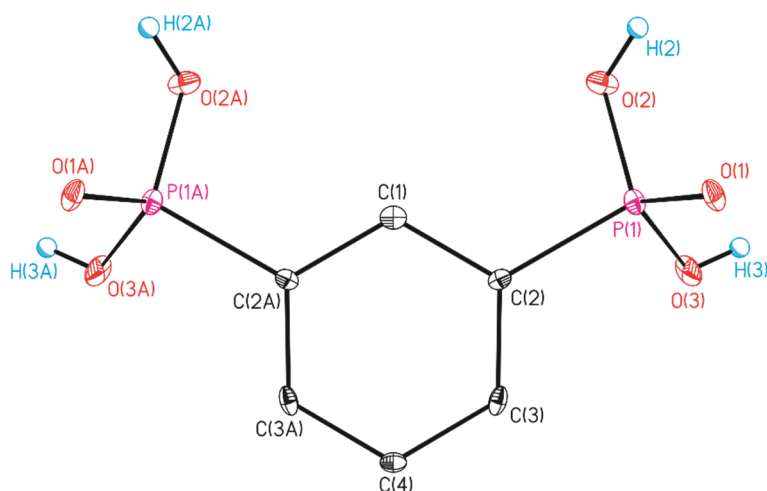


Abbildung 11: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Phenyl-1,3-diphosphonsäure (**15**). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die C-H-Protonen sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–O1 1.534(2), P1–O2 1.541(2), P1–O3 1.5054(17), P1–C2 1.782(2), O1–P1–O2 109.93(13), O1–P1–O3 113.54(10), O2–P1–O3 112.21(12), O1–P1–C2 102.09(12), O2–P1–C2 107.01(11), O3–P1–C2 111.43(11). Symmetriecode: (A) $x, 0.5-y, z$.

In den supramolekularen Strukturen von **12** und **15** befinden sich je zwei unterschiedliche intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Das Sauerstoffatom O1 ist in zwei Wasserstoffbrückenbindungen involviert. Weitere Informationen zu den Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 7 (Verbindung **12**) und Tabelle 8 (Verbindung **15**) dargelegt.

Tabelle 7: Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Wasserstoffbrückentyp der Wasserstoffbrückenbindungen für Verbindung **12**. a: O1–H1...O3ⁱ, b: O2–H2...O3ⁱⁱ. Symmetriecodes: (i) $x, -y, 0.5+z$; (ii) $0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$.

D–H...A	d(O–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)	Wasserstoffbrückentyp
O(1)–H(1)...O(3) ⁱ	0.843(17)	1.722(17)	2.5502(15)	167(2)	a
O(2)–H(2)...O(3) ⁱⁱ	0.830(17)	1.751(18)	2.5582(15)	164(3)	b

Tabelle 8: Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Wasserstoffbrückentyp der Wasserstoffbrückenbindungen für Verbindung **15**. a: O1–H1...O3ⁱⁱ, b: O2^{iv}–H2^{iv}...O3ⁱⁱ. Symmetriecodes: (ii) -0.5+x, y, 1.5-z; (iv) -x, 1-y, 1-z.

D–H...A	d(O–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)	Wasserstoffbrückentyp
O(1)–H(1)...O(3) ⁱⁱ	0.72(2)	1.87(2)	2.587(2)	173(3)	<i>a</i>
O(2)–H(2)...O(3) ⁱⁱⁱ	0.81(3)	1.75(3)	2.552(3)	169(3)	<i>b</i>

In Tabelle 9 bzw. Tabelle 10 sind unitäre Motive (auf der Diagonalen) und binären elementaren Graphensätze für Verbindung **12** bzw. Verbindung **15** aufgeführt.

Tabelle 9: Unitäre Motive (auf Diagonale) und binären elementaren Graphensätze für Verbindung **12**. a: O2–H2...O1ⁱ, b: O3–H3...O1ⁱⁱ. Symmetriecodes: (i) x, -y, 0.5+z; (ii) 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z.

Wasserstoffbrückentyp	<i>a</i>	<i>b</i>
<i>a</i>	C(4)	
<i>b</i>	C ₂ ¹ (11)	C(4)

Tabelle 10: Unitäre Motive (auf Diagonale) und binären elementaren Graphensätze für Verbindung **15**. a: O1–H1...O3ⁱⁱ, b: O2^{iv}–H2^{iv}...O3ⁱⁱ. Symmetriecodes: (ii) -0.5+x, y, 1.5-z; (iv) -x, 1-y, 1-z.

Wasserstoffbrückentyp	<i>a</i>	<i>b</i>
<i>a</i>	C(4)	
<i>b</i>	C ₂ ¹ (10)	C(4)

Die unitären Motive der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **12** sind jeweils Kettenmotive (*a*: O2–H2...O1, *b*: O3–H3...O1). Der unitäre elementare Graphensatz lautet $N_1 = C(4)C(4)$.

Der binäre elementare Graphensatz ist ebenfalls ein Kettenmotiv und wird durch $N_2(a,b) = C_2^1(11)$ beschrieben (Abbildung 12). Er besteht aus drei molekularen Einheiten, die durch die Motive *a* und *b* verbunden sind.

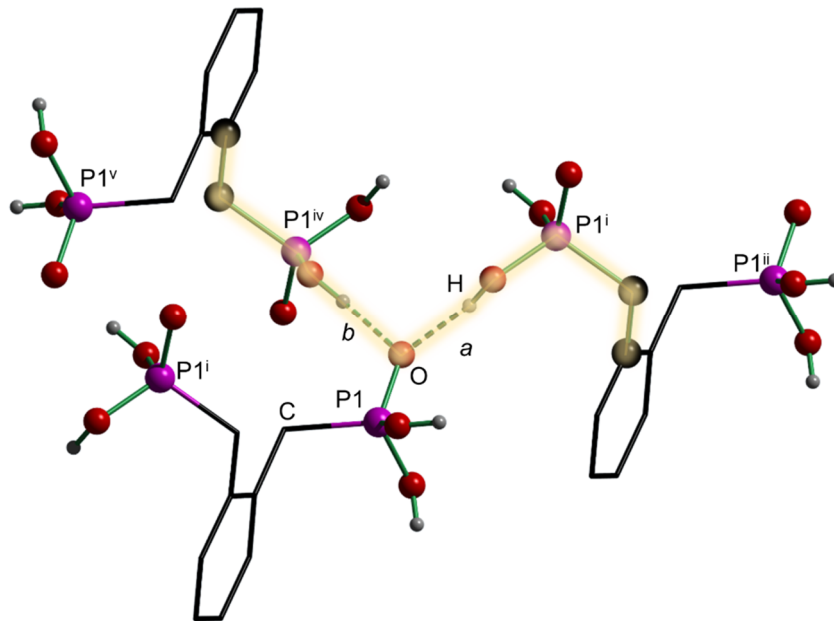


Abbildung 12: Binärer elementarer Graphensatz $N_2(a,b) = C_2^1(11)$ von Verbindung **12**. Symmetriecodes: (i) $1-x, y, 0.5-z$; (ii) $0.5-x, y-0.5, 0.5-z$; (iii) $x-0.5, z-0.5, z$; (iv) $x, -y, z-0.5$; (v) $1-x, -y, -z$.

Der unitäre elementare Graphensatz der Verbindung **15** ist $N_1 = C(4)C(4)$. Wie der unitäre elementare Graphensatz der Verbindung **12** besteht es aus Kettenmotiven. Auch der binäre elementare Graphensatz ist analog zu dem von Verbindung **12** zu sehen. Er ist ebenfalls ein Kettenmotiv ($N_2(a,b) = C_2^1(10)$) mit zwei Wasserstoffbrückendonoren und einem -akzeptor (Abbildung 13) und besteht aus drei molekularen Einheiten, die durch zwei unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind.

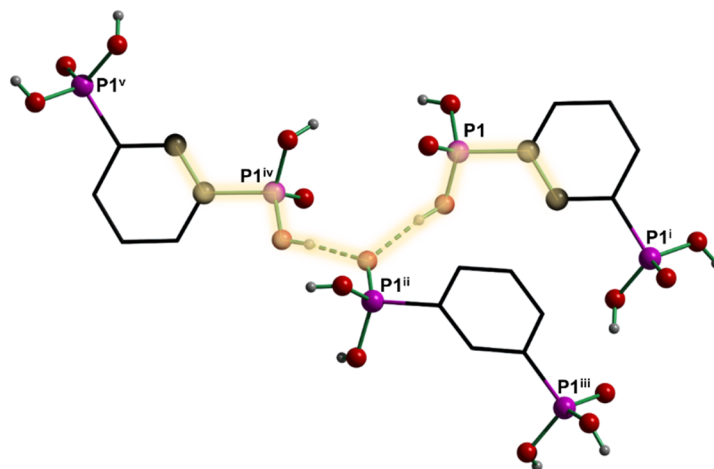
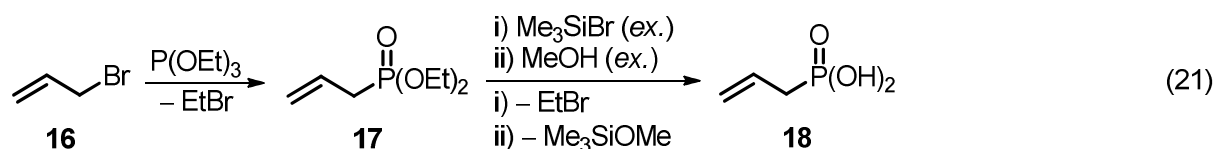


Abbildung 13: Binärer Graphensatz $N_2(a,b) = C_2^1(10)$ von Verbindung **15**. Symmetriecodes: (i) $x, 0.5-y, z$; (ii) $-0.5+x, y, 1.5-z$; (iii) $-0.5+x, 0.5-y, 1.5-z$; (iv) $-x, 1-y, 1-z$; (v) $-x, 0.5+y, 1-z$.

Allylphosphonsäure

Allylphosphonsäure wurde zuerst von DAVIES und KIRBY im Jahre 1964 durch die Dealkylierung von Allylphosphonsäurediallylester im sauren Medium hergestellt.^[87] Da die Aufarbeitung komplex und die Ausbeute niedrig ist, haben MENUT, MONTERO und Mitarbeiter 2004 eine alternative Synthese ausgearbeitet. Ein Allylphosphonsäuralkylester wird mit Trimethylbromsilan in Anwesenheit einer Stickstoffbase umgesetzt und basisch aufgearbeitet.^[88] Eine Synthese mit simplerer Durchführung wurde von REEK und Mitarbeitern vorgeschlagen. Allylphosphonsäurediethylester wird mit Trimethylbromsilan silyliert und durch Methanolyse zur Phosphonsäure umgesetzt.^[89] Diese Synthese, die eine hohe Ausbeute verspricht, wurde hier angewendet (Gleichung 21).



Allylphosphonsäurediethylester (**17**) wurde durch die MICHAELIS-ARBUZOV-Reaktion von Allylbromid mit Triethylphosphit dargestellt. Nach fraktionierter Destillation (Sdp. 109 °C, 70 mbar) wurde Verbindung **17** als farbloses Öl erhalten. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des Destillats, aufgenommen in deuteriertem Chloroform, wird ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 28.0 beobachtet. Diese stimmt hinreichend mit publizierten chemischen Verschiebungen dieser Verbindung überein (δ 26.46^[90]; δ 26.76^[91]; δ 27.08^[92]; δ 27.7^[93]; alle CDCl₃).

Allylphosphonsäure (**18**) wird durch die oben beschriebene Prozedur von REEK und Mitarbeitern dargestellt und als amorpher weißer Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 48 °C erhalten. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schlecht löslich. Die beste Löslichkeit zeigt sie in Aceton.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum, aufgenommen in deuteriertem Aceton, erhält man ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von δ 28.0. Erstaunlicherweise stimmt die chemische Verschiebung mit der des Phosphonsäureesters **17** überein, was wahrscheinlich den unterschiedlichen Lösungsmitteln geschuldet ist. MENUT, MONTERO und Mitarbeiter haben die gleiche chemische Verschiebung im gleichen Lösungsmittel beschrieben (δ 28.3, (CD₃)₂CO^[88]).

Die gemessenen Werte der Elementaranalyse (27.7% C, 6.3% H) stimmen nicht mit den berechneten Werte der reinen Verbindung **18** (29.5% C, 5.8% H) überein. Während der Präparation der Probe steigt deren Masse kontinuierlich, was für hygroskopischen Eigenschaften spricht. Wenn in die Berechnung der Werte ein halbes Molekül Wasser pro Molekül **18** einbezogen wird (27.5% C, 6.2% H), stimmen die Werte hinreichend überein. Im ESI-Massenspektrum (Acetonitril als mobile Phase) sind die Peaks von fünf Massenclustern zu sehen. Diese werden dem protonierten Monomer ($m/z = 123.0$, $[\mathbf{18}+\text{H}]^+$), dem protonierten Monomer-Acetonitril-Addukt ($m/z = 164.0$, $[\mathbf{18}+\text{CD}_3\text{CN}+\text{H}]^+$), dem protonierten Dimer ($m/z = 245.0$, $[2\cdot\mathbf{18}+\text{H}]^+$), dem protonierten Trimer ($m/z = 367.0$, $[3\cdot\mathbf{18}+\text{H}]^+$) und dem protonierten Tetramer ($m/z = 489.0$, $[4\cdot\mathbf{18}+\text{H}]^+$) zugeordnet.

Verbindung **18** kristallisiert aus Diethylether in Form von farblosen Blöcken in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 14 zu sehen, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

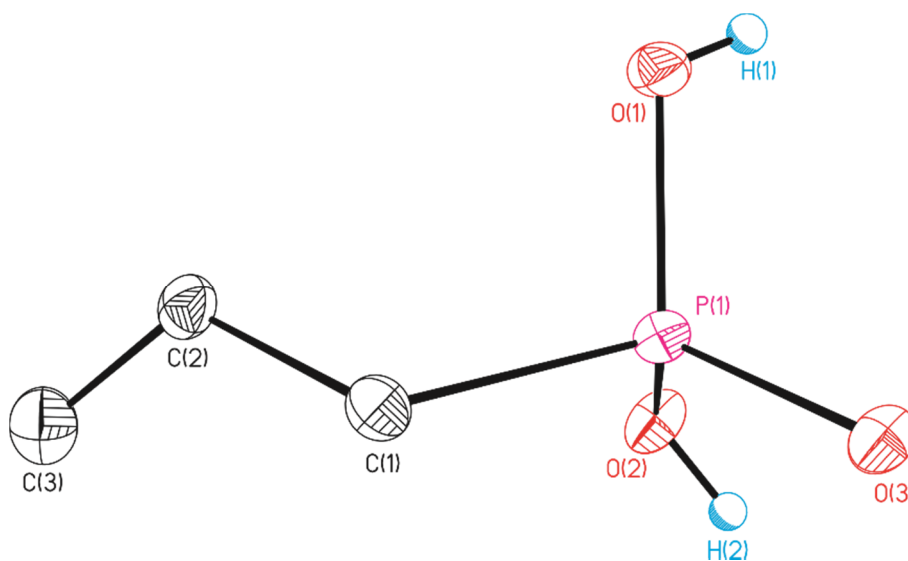


Abbildung 14: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Allylphosphonsäure (**18**). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die C-H-Protonen sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–O1 1.5437(13), P1–O2 1.5414(12), P1–O3 1.5000(12), P1–C1 1.7742(17), O1–P1–O2 107.11(7), O1–P1–O3 113.44(7), O2–P1–O3 111.74(7), O1–P1–C1 103.63(8), O2–P1–C1 108.91(8), O3–P1–C1 111.58(7).

Die supramolekulare Struktur von Allylphosphonsäure (**18**) ist durch zwei unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungen gekennzeichnet (*a*: O1–H1 \cdots O3, *b*: O2–H2 \cdots O3). Das P=O-Sauerstoffatom ist in zwei Wasserstoffbrückenbindungen involviert. Weitere Informationen zu den Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 11 dargelegt, in Tabelle 12 sind unitäre Motive (auf der Diagonalen) und der binäre elementare Graphensatz aufgeführt.

Tabelle 11: Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Wasserstoffbrückentyp der Wasserstoffbrückenbindungen von Allylphosphonsäure (**18**). Symmetriecodes: (i) 1-x, 0.5+y, 0.5-z; (ii) 1-x, -y, 1-z.

D–H \cdots A	d(O–H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	<(DHA)	Wasserstoffbrückentyp
O1 ⁱ –H1 ⁱ \cdots O3	0.74(3)	1.84(3)	2.5738(3)	170(3)	<i>a</i>
O2 ⁱⁱ –H2 ⁱⁱ \cdots O3	0.75(2)	1.83(2)	2.5736(3)	172(2)	<i>b</i>

Tabelle 12: Unitäre Motive (auf Diagonale) und binärer elementarer Graphensatz für Verbindung **18**. *a*: O1ⁱ–H1ⁱ \cdots O3, *b*: O2ⁱⁱ–H2ⁱⁱ \cdots O3. Symmetriecodes: (i) 1-x, 0.5+y, 0.5-z; (ii) 1-x, -y, 1-z.

Wasserstoffbrückentyp	<i>a</i>	<i>b</i>
	<i>a</i> C(4)	
	<i>b</i> C ₂ ¹ (6)	C(4)

Die beiden unitären Motive der Wasserstoffbrückenbindungen *a* und *b* sind jeweils Kettenmotive. Der unitäre elementare Graphensatz wird mit $N_1 = C(4)C(4)$ beschrieben.

Der binäre elementare Graphensatz ist ein Kettenmuster und wird durch $N_2(a,b) = C_2^1(6)$ beschrieben (Abbildung 15). Er besteht aus drei molekularen Einheiten, die durch die Wasserstoffbrückenbindungen *a* und *b* verbunden sind.

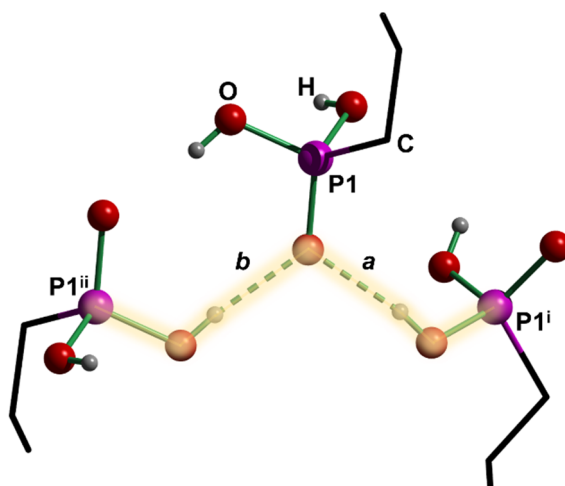
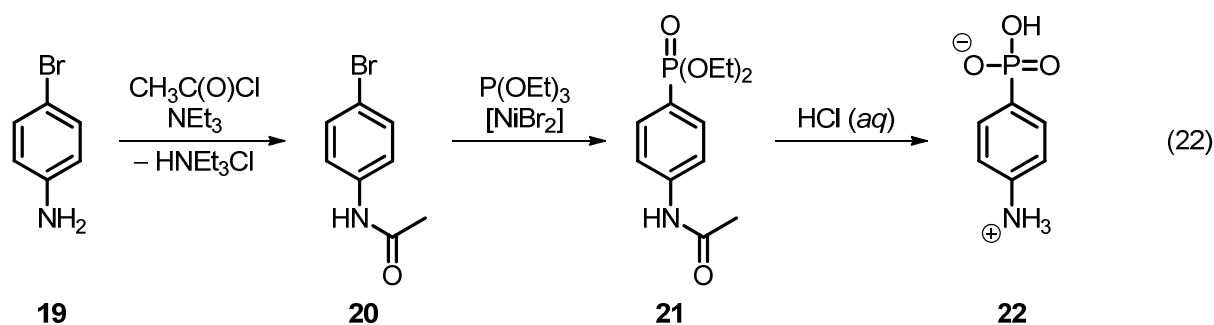


Abbildung 15: Binärer elementarer Graphensatz $N_2(a,b) = C_2^1(6)$ von Verbindung **18**. Symmetriecodes: (i) 1-x, 0.5+y, 0.5-z; (ii) 1-x, -y, 1-z.

para-Aminophenylphosphonsäure

Zur Darstellung von *para*-Aminophenylphosphonsäure kann die TAVS-Reaktion nicht direkt verwendet werden, da die Reaktion durch Nitro-, Amino- und Alkoholgruppen gestört wird.^[44]

BAUER hat 1941 die erste Synthese von *para*-Aminophenylphosphonsäure vorgestellt.^[94] *Para*-Chlorphenylphosphonsäure wurde bei 150 °C in einer geschlossenen Ampulle mit einer wässrigen Ammoniak-Lösung und Kupfer(I)oxid umgesetzt. DOAK und FREEDMAN stellten 1952 eine Reduktion von 4-Nitrophenylphosphonsäure mit Hexachloridoplatinsäure, RANEY-Nickel und Wasser bei einem Druck von ca. 3 bar vor.^[95] BULOT und Mitarbeiter verwendeten eine Bestrahlungsreaktion zur Darstellung von *para*-Aminophenylphosphonsäure.^[96] Dazu wird *para*-Iodanilin mit Natriumdiethylphosphonat in Acetonitril und THF bestrahlt. Das Zielmolekül wird in einer Ausbeute von 99% erhalten. TASKER und Mitarbeiter verwendeten eine Schutzgruppenstrategie. Dazu wurde die Amino-Funktion von *para*-Bromanilin mit Acetylchlorid geschützt, die TAVS-Reaktion durchgeführt und anschließend sowohl die Acetamid- als auch die Phosphonsäureester-Funktionen mit Salzsäure in einem Schritt gespalten.^[97] Diese Synthesemethode wurde auch hier verwendet (Gleichung 22).



Nach Acetylierung von *para*-Bromanillin wird Verbindung **20** nach mehrmaligem Umkristallisieren in Form von leicht gelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 165 °C in sehr guten Ausbeuten erhalten. Dieser stimmt mit literaturbekannten Werten (164–166 °C^[98]; 166–167 °C^[99]) sehr gut überein.

Durch Umsetzung in der TAVS-Reaktion mit Nickelbromid und Triethylphosphit wird der Phosphonsäureester **21** als elfenbeinfarbener kristalliner Feststoff erhalten. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum, aufgenommen in deuteriertem Chloroform, wird ein Singulett bei δ 18.7 erhalten. Die chemische Verschiebung stimmt hinreichend mit literaturbeschriebenen Werten überein (δ 20.2, CDCl₃^[97]; δ 19.5, CDCl₃^[100]). Die Molekülstruktur im Festkörper wurde bereits von LUKEŠ und PETERS beschrieben.^[100]

Durch die gleichzeitige Dealkylierung des Phosphonsäureesters und der Spaltung der Acetamido-Gruppe in konzentrierter Salzsäure wurde ein grüner amorpher Feststoff erhalten. Durch mehrfaches Lösen in Ethanol und Entfernung des Lösungsmittels wurde Verbindung **22** als weißer amorpher Feststoff erhalten.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von *para*-Aminophenylphosphonsäure, aufgenommen in deuteriertem Wasser, wird ein Singulett bei δ 13.5 erhalten. Bisher publizierte Werte können nicht direkt verglichen werden, da BULOT und Mitarbeiter das Spektrum in einer NaOD-Lösung aufgenommen haben (δ 12.21^[96]) und TASKER und Mitarbeiter deuteriertes Dimethylsulfoxid verwendet haben (δ 11.47^[101]). Durch die zwitterionische Struktur der *para*-Aminophenylphosphonsäure verändert sich die chemische Verschiebung des ³¹P-Kernes stark bei pH-Wert-Änderungen.

Zur Messung der Elementaranalyse wurde amorphes Material der Verbindung **22** verwendet. Die erhaltenen Messwerte (34.4% C, 3.4% H, 6.7% N) passen nicht zu den berechneten Werten für H₂NC₆H₄PO₃H₂ (41.6% C, 4.7% H, 8.1% N). Nimmt man allerdings an, dass das amorphe Material als das Hydrochlorid **22**·HCl (34.4% C, 3.5% H, 6.7% N) vorliegt, stimmen die berechnet hinreichend überein.

Für das ESI-Massenspektrum wurde das Zwitterion **22** in einer Mischung aus Methanol und Wasser (90/10) gelöst. Man erhält die Peaks von drei Massenclustern. Diese entsprechen dem protonierten Monomer ($m/z = 174.1$, $[\mathbf{22}+\text{H}]^+$), dem Natrium-Monomer-Addukt ($m/z = 196.0$, $[\mathbf{22}+\text{Na}]^+$) bzw. dem Natrium-Dimer-Addukt ($m/z = 369.0$, $[2\cdot\mathbf{22}+\text{Na}]^+$).

Verbindung **22** kristallisiert aus verdünnter Salzsäure in Form von farblosen Plättchen in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 16 zu sehen, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

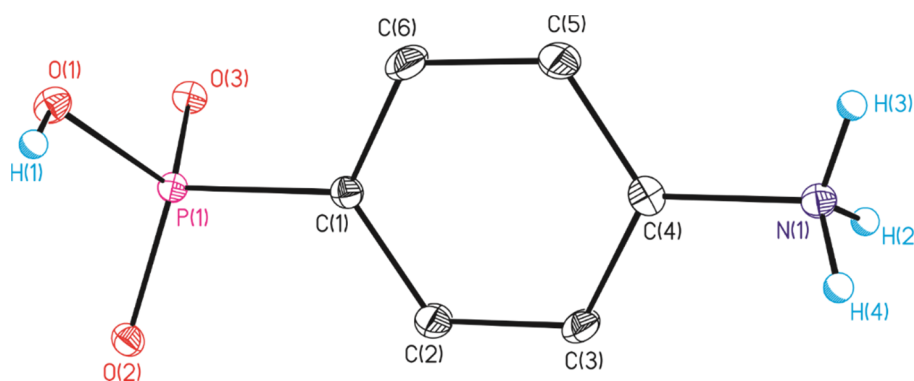


Abbildung 16: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von *para*-Aminophenylphosphonsäure (**22**). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die C-H-Protonen sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–O1 1.572(2), P1–O2 1.508(2), P1–O3 1.503(2), P1–C1 1.801(3), O1–P1–O2 110.92(14), O1–P1–O3 106.17(13), O2–P1–O3 116.09(13), O1–P1–C1 105.99(14), O2–P1–C1 107.86(14), O3–P1–C1 109.36(14).

Die supramolekulare Struktur von Aminophenylphosphonsäure (**22**) ist durch vier Wasserstoffbrückenbindungen gekennzeichnet (*a*: O1–H1⋯O2, *b*: N1–H2⋯O3, *c*: N1–H3⋯O3, *d*: N1–H4⋯O2). Die Sauerstoff-Atome O2 und O3 sind jeweils in zwei Wasserstoffbrückenbindungen involviert. Das Sauerstoff-Atom O2 dient als Akzeptor für die Protonen H1 und H4, das Sauerstoff-Atom O3 als Akzeptor für die Protonen H2 und H3. Weitere Informationen zu den Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 13 dargelegt, in Tabelle 14 sind unitäre Motive (auf der Diagonalen) und binäre elementare Graphensätze aufgeführt.

Tabelle 13: Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Wasserstoffbrückentyp der Wasserstoffbrückenbindungen von *para*-Aminophenylphosphonsäure (**22**). Symmetriecodes: (i) 0.5+x, 2-y, z; (ii) 0.5-x, y, 0.5+z; (iii) 1-x, 1-y, 0.5+z; (iv) 1-x, 2-y, 0.5+z.

D–H···A	d(O–H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)	Wasserstoffbrückentyp
O1–H1···O2 ⁱ	0.88(3)	1.69(3)	2.550(3)	167(5)	<i>a</i>
N1–H2···O3 ⁱⁱ	0.89(2)	1.79(2)	2.679(4)	176(3)	<i>b</i>
N1–H3···O3 ⁱⁱⁱ	0.86(2)	1.92(2)	2.762(4)	165(3)	<i>c</i>
N1–H4···O2 ^{iv}	0.89(2)	1.86(2)	2.734(4)	168(4)	<i>d</i>

Tabelle 14: Unitäre Motive (auf Diagonale) und binäre elementare Graphensätze für Verbindung **22**. *a*: O(1)–H(1)···O(2)ⁱ, *b*: N(1)–H(2)···O(3)ⁱⁱ, *c*: N(1)–H(3)···O(3)ⁱⁱⁱ, *d*: N(1)–H(4)···O(2)^{iv}. Symmetriecodes: (i) 0.5+x, 2-y, z; (ii) 0.5-x, y, 0.5+z; (iii) 1-x, 1-y, 0.5+z; (iv) 1-x, 2-y, 0.5+z.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	Wasserstoffbrückentyp
C(4)				<i>a</i>
C ₂ ² (12)	C(8)			<i>b</i>
C ₂ ² (12)	C ₂ ¹ (4)	C(8)		<i>c</i>
C ₂ ¹ (10)	C ₂ ² (6)	C ₂ ² (6)	C(8)	<i>d</i>

Die Wasserstoffbrückenbindung *a* (POH···O) bildet kettenförmige Muster aus, deren unitäres Motiv mit C(4) beschrieben werden kann. Die Wasserstoffbrückenbindungen *b*, *c* und *d* (NH···O) bilden ebenfalls kettenförmige Motive aus. Diese können mit dem unitären Motiv C(8) beschrieben werden. Der unitäre elementare Graphensatz ist damit $N_1 = C(4)C(8)C(8)C(8)$.

Jeder der sechs binären elementaren Graphensätze ist ein Kettenmuster ($N_2(a,b) = C_2^2(12)$, $N_2(a,c) = C_2^2(12)$, $N_2(a,d) = C_2^1(10)$, $N_2(b,c) = C_2^1(4)$, $N_2(b,d) = C_2^2(6)$, $N_2(c,d) = C_2^2(6)$) (Abbildung 17).

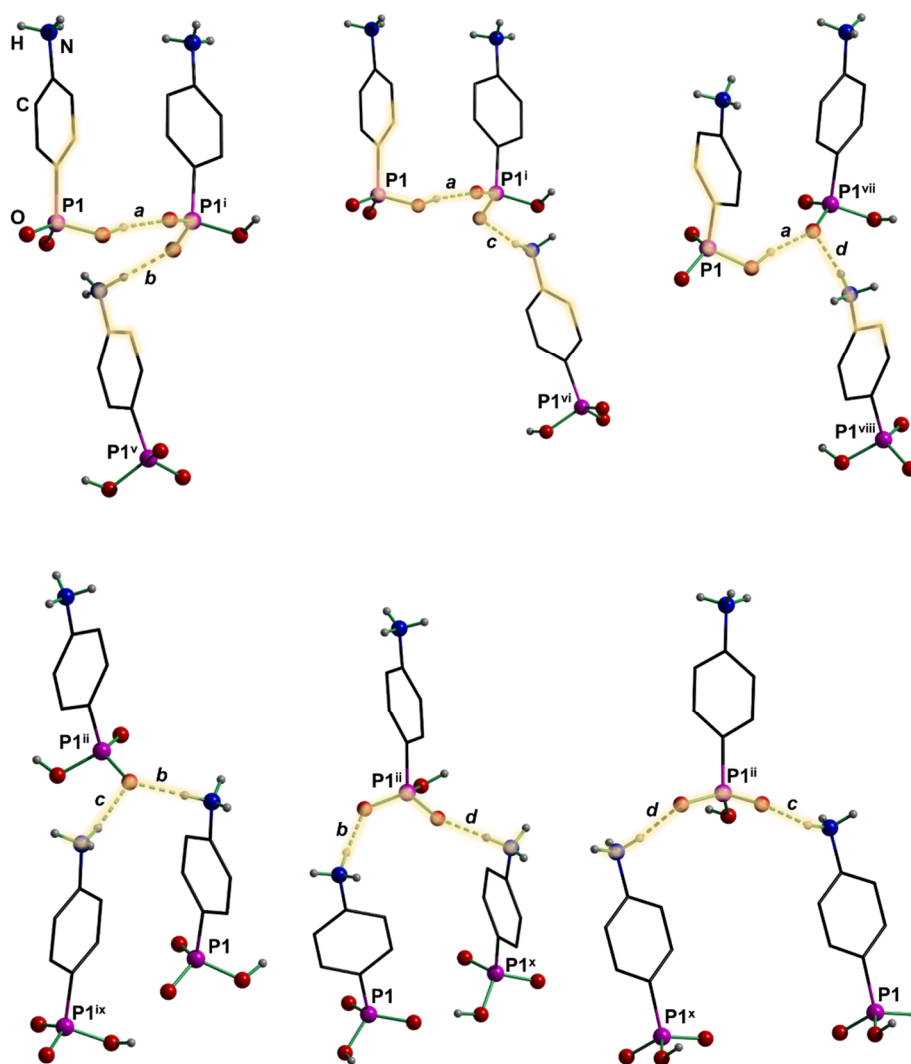


Abbildung 17: Binäre elementare Graphensätze $N_2(a,b) = C_2^2(12)$ (oben links), $N_2(a,c) = C_2^2(12)$ (oben Mitte), $N_2(a,d) = C_1^2(10)$ (oben rechts), $N_2(b,c) = C_2^1(4)$ (unten links), $N_2(b,d) = C_2^2(6)$ (unten Mitte), $N_2(c,d) = C_2^2(6)$ (unten rechts) von Verbindung **22**. Symmetriecodes: (i) $0.5+x, 2-y, z$; (ii) $0.5-x, y, 0.5+z$; (iii) $1-x, 1-y, 0.5+z$; (iv) $1-x, 2-y, 0.5+z$; (v) $1-x, 2-y, z-0.5$; (vi) $1.5-x, 1+y, z-0.5$; (vii) $0.5+x, 2-y, z$; (viii) $1.5-x, y, z-0.5$; (ix) $x-0.5, 1-y, z$; (x) $x-0.5, 2-y, z$.

Kurz nach der Aufnahme der Rohdaten für die Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **22** wurde die Struktur von MERZWEILER und Mitarbeitern publiziert.^[102] [Im Folgenden werden die Strukturen zur Vereinfachung Struktur **A** (von uns gemessen) und Struktur **B** (von MERZWEILER und Mitarbeitern publiziert) genannt.] Beide Strukturen sind isostrukturell und isograph (gleiche Graphensätze) bis hin zu den quartären elementaren Graphensätzen. Die Frage lautet nun, wo die Unterschiede beider Strukturen liegen.

Sie sind aus unterschiedlichen Lösungsmitteln (verdünnte Salzsäure vs. warmes Wasser) und in unterschiedlichen Raumgruppen ($Pca2_1$ vs. $P2_1$) kristallisiert. Die Zellparameter und damit auch die relative Dichte unterscheiden sich ebenfalls.

Bei genauer Betrachtung der Kristallstruktur erkennt man, dass beiden Strukturen einen Aufbau als zweidimensionale polymere Schichten von Phenylgruppen haben (Abbildung 18).

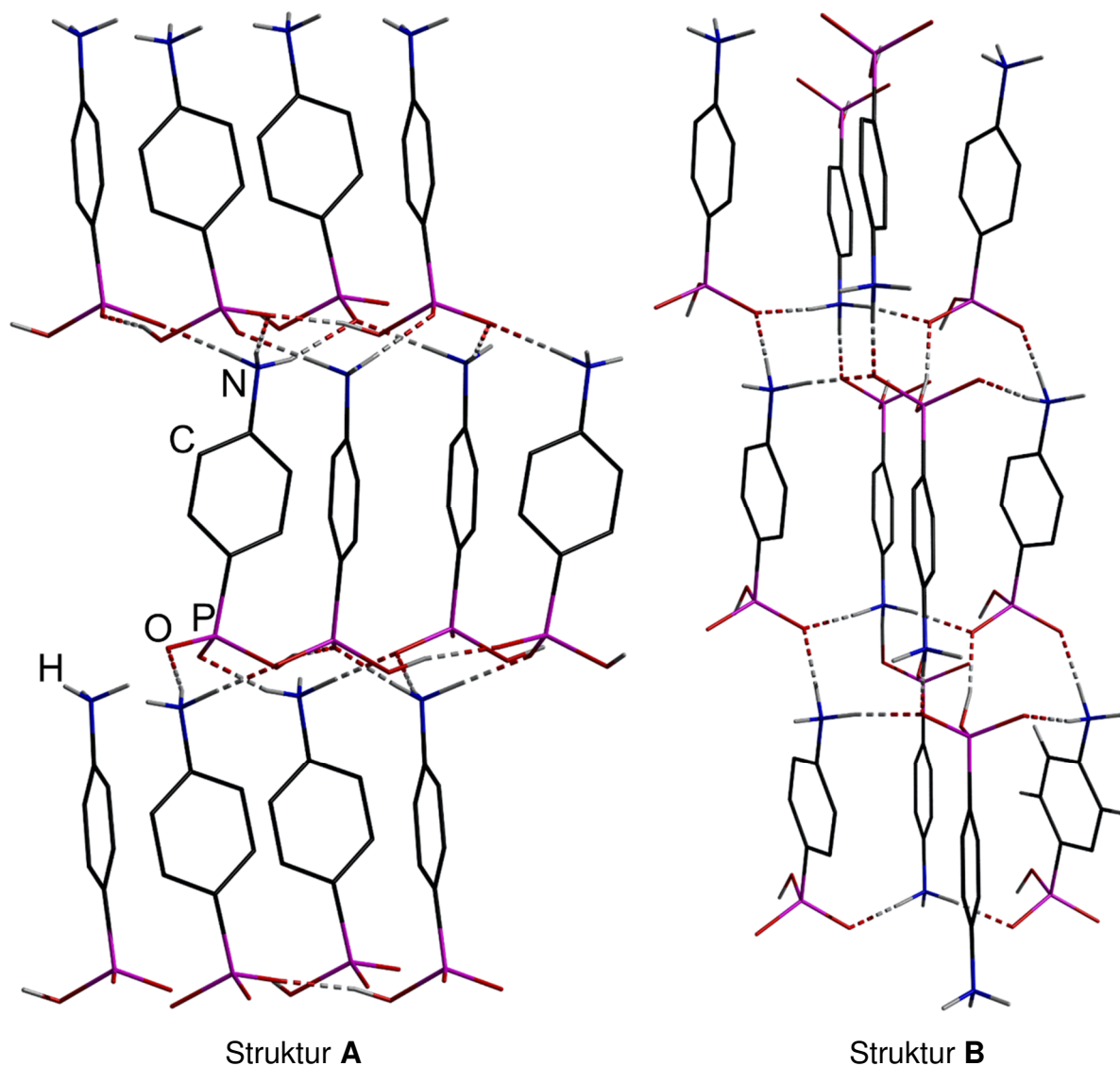


Abbildung 18: Vergleich der Kristallstrukturen von Verbindung **22**. Struktur **A** (links) und Struktur **B** (rechts).

In Struktur **A** sind die Moleküle untereinander gleich ausgerichtet. Das heißt, dass die Ammoniumgruppen zum Beispiel nach oben, die Phosphinatgruppen nach unten gerichtet sind. In der Struktur **B** alternieren die Ausrichtungen der Moleküle. Dadurch

scheint Struktur **B** enger gepackt zu sein, dass durch die höhere berechnete Dichte (Struktur **A**, 1.451 g/cm³; Struktur **B**, 1.554 g/cm³^[102]) ausgedrückt wird.

An diesem Beispiel konnte gezeigt werden, dass die Molekülstrukturen im Festkörper zweier Verbindungen auch im supramolekularen Bereich unterschiedlich sein können, wenn sie isograph sind.

1.4. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden sieben Organophosphonsäuren (Verbindungen **3**, **6**, **9**, **12**, **15** und **22**; Abbildung 19) dargestellt und sowohl in Lösung als auch im Festkörper untersucht.

Bisher waren die hier untersuchten Vertreter der fundamentalen Stoffklasse der Organophosphonsäuren nicht konsequent beschrieben worden. So konnten Lücken der Analytik im Bereich der (Heterokern)-NMR-Spektroskopie, der Elementaranalyse, der Infrarotspektroskopie, der ESI-Massenspektrometrie und der Einkristallröntgenstrahlenstrukturanalyse geschlossen werden.

Die Molekülstrukturen im Festkörper, die aus Einkristallröntgenstrahlenstrukturanalysen erhalten worden sind, wurden gemäß der Graphensatzanalyse untersucht. Dieses Analysehilfsmittel wurde an dieser Stoffklasse erstmals durchgeführt. Durch den Vergleich zweier isostruktureller und isographischer Molekülstrukturen konnte aufgezeigt werden, dass die Kristallstrukturen zweier Verbindungen auch im supramolekularen Bereich unterschiedlich sein können, wenn sie isograph sind.

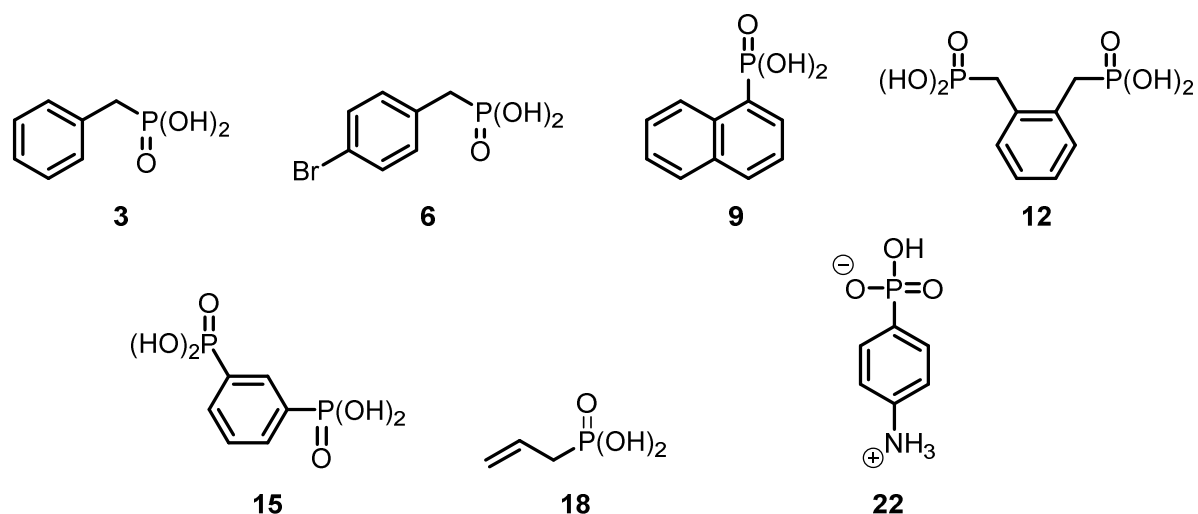


Abbildung 19: Lewis-Formeln der beschriebenen Phosphonsäuren **3**, **6**, **9**, **12**, **15**, **18** und **22**.

1.5. EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines

Die Synthesen der Phosphonsäureester wurden unter einer Atmosphäre von Argon 4.6 (getrocknet über Sicapent[®]) mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Glasgeräte wurden im Vakuum (1 mbar) mit einem Bunsenbrenner ausgeheizt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden^[103] gereinigt, getrocknet und von dem Trocknungsmittel abdestilliert.

Die Aufnahme der NMR-Spektren in Lösung erfolgte an Geräten der Firmen *Bruker* [*DPX 300*, *DRX 400*, *AV 400 Avance III HD NanoBay*, *AV 600 Avance III HD (CryoProbe)*, *AV 700 Avance III HD (CryoProbe)*] und *Varian* (*Mercury 200*, *Inova 500*) durchgeführt. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren wurden auf Tetramethylsilan mithilfe des Lösungsmittelsignals (¹H-NMR-Spektren: 7.26 (CDCl₃), 3.31 (CD₃OD), 2.05 ((CD₃)₂CO), 4.79 (D₂O); ¹³C{¹H}-NMR-Spektren: 77.16 (CDCl₃), 49.99 (CD₃OD), 29.84 bzw. 206.26 ((CD₃)₂CO) referenziert.^[104] Die Referenzierung der ³¹P{¹H}-NMR-Spektren erfolgte mit 85%iger Phosphorsäure. ¹H-NMR-Spektren, die im Lösungsmittel D₂O aufgenommen worden sind, wurden im Praesat-Modus gemessen. Aromatische Protonen im ¹H-NMR-Spektrum und aromatische Kohlenstoffatome im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum wurden zu einem großen Teil nicht zugeordnet.

Unkorrigierte Schmelzpunkte wurden an einem Gerät der Firma *Büchi* (*MP-560*) bestimmt. Elementaranalysen wurden an Geräten der Firmen *LECO* (*CHNS-932*) und *Elementar* (*vario MICRO cube*) gemessen. ESI-Massenspektren wurden an einem Gerät der Firma *Thermoquest-Finnigan* aufgenommen, wobei das Lösungsmittel, das als mobile Phase verwendet wurde, im experimentellen Teil eingetragen ist. Die experimentellen Isotopenmuster stimmen mit den theoretischen überein. Infrarot-Spektren wurden an einem Gerät der Firma *PerkinElmer* (*Spectrum Two*) mit ATR-Aufsatz aufgenommen. Die Wellenzahlen sind in cm⁻¹ angegeben.

Hinweise zur Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Intensitätsdaten der Verbindungen **3**, **6**, **15**, **18** und **22** wurden auf einem *XcaliburS* Diffraktometer (*Oxford Diffraction*) mit MoK α -Strahlung (0.71073 Å) bei 173(1) K aufgenommen, die Intensitätsdaten der Verbindungen **9**·H₂O und **12** wurden auf einem *IPDS 2T* Diffraktometer (*Stoe & Cie GmbH*) mit MoK α -Strahlung (0.71073 Å) bei 193(1) K aufgenommen. Die Kristalle wurden unter Öl aufgesetzt. Die Strukturen wurden mit *SHELXS-97*^[105] gelöst. Die Verfeinerung wurde gegen F^2 in *SHELXL-2014/7*^[106] durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die CH-Protonen wurden in idealisierten Geometrien positioniert und mit einem starren Modell verfeinert.

Die Positionen der O–H- und N–H-Protonen aller Verbindungen wurden in der Elektronendichtekarte gefunden und frei verfeinert. Die O–H- und N–H-Abstände wurden auf einen festen Wert festgelegt.

Die Messung für Verbindung **18** hat lediglich eine *completeness* von 0.871, da eine hexagonale Raumgruppe angenommen wurde und dadurch eine falsche Messstrategie gewählt worden ist.

Für die dezimale Rundung der numerischen Parameter und Standardabweichungen wurden die Regeln der IUCr verwendet.^[107] Darstellungen der Molekülstrukturen wurden mit *ORTEP-III*^[108] bzw. *Diamond 3.2k*^[109] erstellt. Die Graphensatzanalysen wurden mit Unterstützung der Berechnungsroutine von *Mercury 3.8*^[110] erstellt.

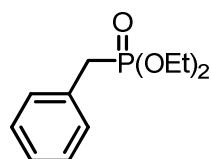
Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Phosphonsäureestern

Phosphonsäureester werden aus der Reaktion eines Trialkylphosphits mit einem Alkyl- bzw. Arylhalogenid erhalten (bei Verwendung eines Arylhalogenids muss 1-5 mol% Nickel(II)bromid hinzugefügt werden). Durch regelmäßiges Spülen der Apparatur mit Argon wird das Koppelprodukt in einer Kühlfalle (Kühlmischung bestehend aus Isopropanol/Stickstoff bei ca. –80 °C) aufgefangen. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird anschließend im Vakuum fraktioniert destilliert.

Allgemeine Hinweise zur Darstellung von Phosphonsäuren

Phosphonsäuren werden, wenn nicht anders beschrieben, aus der Reaktion des jeweiligen Phosphonsäureesters mit konzentrierter Salzsäure bei Siedetemperatur erhalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus verdünnter Salzsäure, Wasser, Ethanol oder Methanol umkristallisiert.

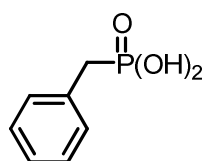
Benzylphosphonsäurediethylester, $C_6H_5CH_2P(O)(OEt)_2$, **2**



Aus der Reaktion von Triethylphosphit (15 g, 90.3 mmol) mit Benzylchlorid (10.89 g, 86.0 mmol) wird Verbindung **2** (17.62 g, 77.2 mmol, 90%) nach fraktionierter Destillation (Sdp. 126 °C, 70 mbar) als farbloses Öl erhalten.

1H -NMR (300.13 MHz, $CDCl_3$, 16 Scans): δ 1.23 (dt, $^3J(^1H-^1H) = 7.1$ Hz, $^4J(^1H-^{31}P) = 0.3$ Hz, 6H, OCH_2CH_3), 3.15 (d, $^2J(^1H-^{31}P) = 21.6$ Hz, 2H, $PCH_2C_6H_5$), 3.95–4.05 (nicht aufgelöst, 4H, OCH_2CH_3), 7.23–7.31 (nicht aufgelöst, 5H, $H_{arom.}$). **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (121.50 MHz, $CDCl_3$, 128 Scans): δ 27.4 (s).

Benzylphosphonsäure, $C_6H_5CH_2P(O)(OH)_2$, **3**



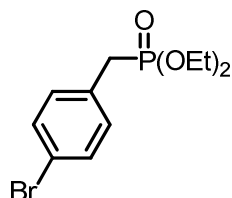
Benzylphosphonsäurediethylester (10.54 g, 46.2 mmol) wird mit konzentrierter Salzsäure (40.14 g) umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Ethanol erhält man Benzylphosphonsäure (**3**) (4 g, 23.2 mmol, 50%) als farblose Plättchen mit einem Schmelzpunkt von 168 °C.

1H -NMR (300.13 MHz, D_2O , 32 Scans): δ 3.03 (d, $^2J(^1H-^{31}P) = 21.2$ Hz, 2H, $PCH_2C_6H_5$), 7.13–7.25 (nicht aufgelöst, 5H, $H_{arom.}$). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (75.48 MHz, D_2O , 640 Scans): δ 34.2 (d, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 131$ Hz, $P-CH_2$), 126.7 (d, $^5J(^{13}C-^{31}P) = 4$ Hz, C_p), 128.6 (d, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 3$ Hz, C_o), 129.5 (d, $^4J(^{13}C-^{31}P) = 6$ Hz, C_m), 132.6 (d, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 10$ Hz, C_i). **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (121.50 MHz, D_2O , 128 Scans): δ 26.2 (s).

Elementaranalyse für $C_7H_9O_3P \cdot 0.25H_2O$ berechnet (gefunden): 47.6 (47.6)% C,

5.4 (5.4)% H. **ESI-MS** (Methanol, m/z, positiver Modus): 173.1 [**3**+H]⁺, 195.0 [**3**+Na]⁺, 345.1 [2·**3**+H]⁺, 367.0 [2·**3**+Na]⁺. **IR**: 997 (b, $\nu_{\text{P-OH}}$), 1174 (b, $\nu_{\text{P=O}}$), 2272 (b, $\nu_{\text{P-OH}}$).

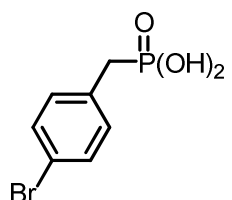
para-Brombenzylphosphonsäurediethylester, 4-Br-C₆H₅CH₂P(O)(OEt)₂, **5**



Aus der Reaktion von Triethylphosphit (8.31 g, 50.0 mmol) mit *para*-Brombenzylbromid (5.00 g, 20.0 mmol) wird Verbindung **5** (3.1 g, 8.5 mmol, 43%) nach fraktionierter Destillation (Sdp. 140 °C, 0.4 mbar) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 16 Scans): δ 1.25 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 6H, OCH₂CH₃), 3.09 (d, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 21.7$ Hz, 2H, PCH₂), 4.02 (dq, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.1$ Hz, $^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 1$ Hz, 4H, OCH₂CH₃). **³¹P{¹H}-NMR** (121.50 MHz, CDCl₃, 128 Scans): δ 26.4 (s).

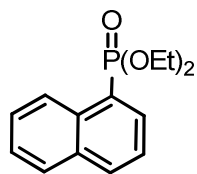
para-Brombenzylphosphonsäure, 4-Br-C₆H₅CH₂P(O)(OH)₂, **6**



para-Brombenzylphosphonsäurediethylester (4.50 g, 14.7 mmol) wird mit konzentrierter Salzsäure (100 mL) umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure erhält man *para*-Brombenzylphosphonsäure (**6**) (2.96, 11.8 mmol, 80%) als farblose Blöcke mit einem Schmelzpunkt von 174 °C.

¹H-NMR (400.25 MHz, CD₃OD, 16 Scans): δ 2.38 (d, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 21.7$ Hz, 2H, CH₂PO₃H₂), 6.53 (dd, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.5$ Hz, $^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 2.5$ Hz, 2H, C_oH), 6.74 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 2H, C_mH). **¹³C{¹H}-NMR** (100.65 MHz, CD₃OD, 256 Scans): δ 35.3 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 135$ Hz, CH₂PO₃H₂), 121.4 (d, $^5J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5$ Hz, C_p), 132.5 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3$ Hz, C_o), 132.9 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz, C_m), 133.8 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9$ Hz, C_i). **³¹P{¹H}-NMR** (162.03 MHz, CD₃OD, 64 Scans): δ 23.3 (s). **Elementaranalyse** für C₇H₈BrO₃P·0.25CH₃COH berechnet (gefunden): 34.3 (34.4)% C, 3.7 (3.5)% H. **IR**: 1001 (b, $\nu_{\text{P-OH}}$), 1094 (b, $\nu_{\text{P=O}}$), 2271 (b, $\nu_{\text{P-OH}}$).

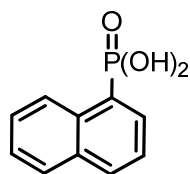
1-Naphthylphosphonsäurediethylester, $C_{10}H_7P(O)(OEt)_2$, **8**



Aus der Reaktion von Triethylphosphit (33.7 g, 203 mmol) mit 1-Bromnaphthalin (40.0 g, 193 mmol) und Nickel(II)bromid (0.42 g, 1.9 mmol, 1 mol%) wird Verbindung **8** (46.5 g, 176 mmol, 91%) nach fraktionierter Destillation (Sdp. 167 °C, 0.6 mbar) als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (499.79 MHz, CDCl_3 , 16 Scans): δ 1.25 (nicht aufgelöst, 6H, OCH_2CH_3), 4.09 (d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 60.7$ Hz, 4H, OCH_2CH_3), 7.46 (nicht aufgelöst, 2H, $H_{\text{arom.}}$), 7.54 (nicht aufgelöst, 1H, $H_{\text{arom.}}$), 7.81 (nicht aufgelöst, 1H, $H_{\text{arom.}}$), 7.95 (nicht aufgelöst, 1H, $H_{\text{arom.}}$), 8.18–8.22 (nicht aufgelöst, 1H, $H_{\text{arom.}}$), 8.50 (nicht aufgelöst, 1H, $H_{\text{arom.}}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.68 MHz, CDCl_3 , 1024 Scans): δ 16.1 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz, OCH_2CH_3), 61.9 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5$ Hz, OCH_2CH_3), 124.3 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17$ Hz, $C_{\text{arom.}}$), 124.5 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 183$ Hz, C_1), 126.1 (s, $C_{\text{arom.}}$), 126.4 (s, $C_{\text{arom.}}$), 126.5 (s, $C_{\text{arom.}}$), 127.2 (s, $C_{\text{arom.}}$), 128.5 (s, $C_{\text{arom.}}$), 132.5 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11$ Hz, $C_{\text{arom.}}$), 133.4 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3$ Hz, $C_{\text{arom.}}$), 134.3 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9$ Hz, $C_{\text{arom.}}$). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (81.02 MHz, CDCl_3 , 128 Scans): δ 20.2 (s, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 182$ Hz).

1-Naphthylphosphonsäure, $C_{10}H_7P(O)(OH)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, **9**· H_2O

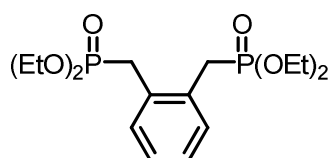


1-Naphthylphosphonsäurediethylester (46.5 g, 176 mmol) wird mit konzentrierter Salzsäure (300 mL) umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure erhält man das Monohydrat von 1-Naphthylphosphonsäure **9**· H_2O (31.5 g, 151 mmol, 86%) als farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 202 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, CD_3OD , 16 Scans): δ 7.62–7.52 (komplexes Aufspaltungsmuster, 3H, $H_{\text{arom.}}$), 7.96 (d, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.9$ Hz, 1H, $H_{\text{arom.}}$), 8.06 (d, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.2$ Hz, $H_{\text{arom.}}$), 8.14 (dd, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.0$ Hz, $J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 16.2$ Hz, 1H, $H_{\text{arom.}}$), 8.61 (d, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.3$ Hz, 1H, $H_{\text{arom.}}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (150.96 MHz, CD_3OD , 2048 Scans): δ 124.2 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16$ Hz, $C_{\text{arom.}}$), 125.9 (s, $C_{\text{arom.}}$), 126.5 (s, $C_{\text{arom.}}$), 126.9 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5$ Hz, $C_{\text{arom.}}$), 128.4 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 128$ Hz, C_1), 131.8 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) =$

9 Hz, $C_{arom.}$), 132.4 (d, $J(^{13}C-^{31}P) = 3$ Hz, $C_{arom.}$), 132.7 (d, $J(^{13}C-^{31}P) = 11$ Hz, $C_{arom., quart.}$), 133.8 (d, $J(^{13}C-^{31}P) = 12$ Hz, $C_{arom., quart.}$). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.03 MHz, CD_3OD , 64 Scans): δ 15.3 (s). **Elementaranalyse** für $C_{10}H_{11}O_4P$ berechnet (gefunden): 53.1 (52.7)% C, 4.9 (5.0)% H. **ESI-MS** (Methanol, m/z, positiver Modus): 209.1 $[9+H]^+$, 231.0 $[9+Na]^+$, 241.0 $[9+MeOH+H]^+$, 263.1 $[9+MeOH+Na]^+$, 417.1 $[2\cdot 9+H]^+$, 439.1 $[2\cdot 9+Na]^+$, 647.1 $[3\cdot 9+H]^+$ **IR**: 991 (s, ν_{POH}), 1094 (s, $\nu_{P=O}$), 2273 (b, ν_{POH}), 2921, 2853 (b, ν_{OH}).

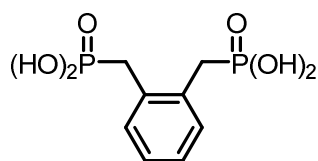
Phenyl-1,2-bis(methylphosphonsäurediethylester), $C_6H_4-1,2-[CH_2P(O)(OEt)_2]_2$, **11**



Aus der Reaktion von Triethylphosphit (15.7 g, 94.5 mmol) mit 1,2-Bis(brommethyl)benzol (5 g, 18.9 mmol) wird Verbindung **11** (6.22 g, 16.4 mmol, 87%) nach fraktionierter Destillation (Sdp. 160 °C, 0.01 mbar) als farbloses Öl erhalten.

1H -NMR (300.13 MHz, $CDCl_3$, 16 Scans): δ 1.22 (t, $^3J(^1H-^1H) = 7.1$ Hz, 12 H, OCH_2CH_3), 3.40 (d, $^1J(^1H-^{31}P) = 20.3$ Hz, 4H, PCH_2), 3.89–4.06 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H, OCH_2CH_3), 7.16–7.25 (nicht aufgelöst, 4H, $H_{arom.}$). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.48 MHz, $CDCl_3$, 640 Scans): δ 16.3 (s, OCH_2CH_3), 31.2 (d, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 137$ Hz, PCH_2), 62.0 (s, OCH_2CH_3), 127.1 (s, C_3/C_6), 130.9 (s, C_1/C_2), 131.5 (s, C_4/C_5). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.50 MHz, $CDCl_3$, 128 Scans): δ 27.7 (s). **Elementaranalyse** für $C_{16}H_{28}O_6P_2$ berechnet (gefunden): 50.8 (50.3)% C, 7.5 (7.5)% H. **ESI-MS** (Acetonitril, m/z, positiver Modus): 351.0 $[(EtO)(HO)(O)PCH_2C_6H_4CH_2P(O)(OEt)_2 + H]^+$, 379.0 $[11+H]^+$, 401.0 $[11+Na]^+$, 417.0 $[11+K]^+$.

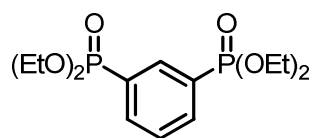
Phenyl-1,2-bis(methylphosphonsäure), $C_6H_4-1,2-[CH_2P(O)(OH)_2]_2$, **12**



Phenyl-1,2-bis-(methylphosphonsäurediethylester) (6 g, 15.9 mmol) wird mit konzentrierter Salzsäure (25 mL) umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Wasser erhält man Phenyl-1,2-bis-(methylphosphonsäure) (**12**) (3.34 g, 12.6 mmol, 79%) als farblose Blöcke mit einem Schmelzpunkt von 267 °C.

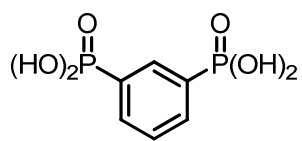
$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, CD_3OD , 16 Scans): δ 3.36 (s, PCH_2), 7.16–7.21 (nicht aufgelöst, 2H, H_{arom}), 7.31–7.33 (nicht aufgelöst, 2H, H_{arom}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100.65 MHz, CD_3OD , 256 Scans): δ 33.3 (d, $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 134$ Hz, PCH_2), 127.9 (s, C_4/C_5), 132.6 (s, C_3/C_6), 133.4 (s, C_1/C_2). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (162.03 MHz, CD_3OD , 64 Scans): δ 24.4 (s). **Elementaranalyse** für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{P}_2$ berechnet (gefunden): 36.1 (35.7)% C, 4.5 (4.7)% H. **ESI-MS** (Methanol, m/z, positiver Modus): 266.9 [$\mathbf{12}+\text{H}$] $^+$, 288.9 [$\mathbf{12}+\text{Na}$] $^+$, 295.0 [(EtO)(HO)(O)PCH₂-C₆H₄CH₂P(O)(OH)₂ + H] $^+$, 304.8 [$\mathbf{12}+\text{K}$] $^+$, 533.0 [$2\cdot\mathbf{12}+\text{H}$] $^+$, 555.0 [$2\cdot\mathbf{12}+\text{Na}$] $^+$, 570.9 [$2\cdot\mathbf{12}+\text{K}$] $^+$. **IR**: 941 (b, $\nu_{\text{P-OH}}$), 1065 (b, $\nu_{\text{P=O}}$), 2324 (b, $\nu_{\text{P-OH}}$).

*Phenyl-1,3-bis(phosphonsäurediethylester), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2$, **14***



Aus der Reaktion von Triethylphosphit (8.30 g, 50.0 mmol) mit 1,3-Dibrombenzol (5 g, 21.2 mmol) und Nickel(II)bromid (0.22 g, 1.0 mmol) wird Verbindung **14** (7.00 g, 20.0 mmol, 94%) nach fraktionierter Destillation (Sdp. 120 °C, 2 mbar) als farbloses Öl erhalten.

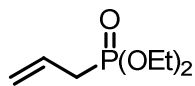
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3 , 16 Scans): δ 1.29 (t, $^3J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 12H, OCH_2CH_3), 4.00–4.19 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H, OCH_2CH_3), 7.50–7.58 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, C_5H), 7.92–7.99 (nicht aufgelöst, 2H, $\text{C}_4\text{H}/\text{C}_6\text{H}$), 8.19 (t, $^3J(^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}) = 13.2$ Hz, 1H, C_2H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75.48 MHz, CDCl_3 , 640 Scans): δ 16.3 (s, OCH_2CH_3), 62.3 (s, OCH_2CH_3), 128.2 (t, $^2J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 14$ Hz, C_2), 129.3 (dd, $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 189$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 14$ Hz, C_1/C_3), 134.8 (t, $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 11$ Hz, C_5), 135.4 (nicht aufgelöst, C_4/C_6). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (121.50 MHz, CDCl_3 , 128 Scans): δ 17.8 (s). **ESI-MS** (Methanol, m/z, positiver Modus): 351.0 [$\mathbf{14}+\text{H}$] $^+$, 701.2 [$2\cdot\mathbf{14}+\text{H}$] $^+$, 723.2 [$2\cdot\mathbf{14}+\text{Na}$] $^+$.

Phenyl-1,3-diphosphonsäure, C₆H₄-1,3-[P(O)(OH)₂]₂, 15

Phenyl-1,3-bis(phosphonsäurediethylester) (6.50 g, 18.6 mmol) wird mit konzentrierter Salzsäure (50 mL) umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und

Umkristallisieren aus Ethanol erhält man Phenyl-1,3-diphosphonsäure (**15**) (1.77 g, 7.4 mmol, 40%) als farblose Plättchen mit einem Schmelzpunkt von 175 °C.

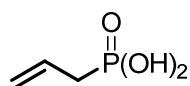
¹H-NMR (CD₃OD, 400.25 MHz, 16 Scans): δ 7.21 (t, ³J(¹H-³¹P) = 8.0 Hz, 1H, C₂H), 7.51 (dd, ³J(¹H-¹H) = 1.9 Hz, ³J(¹H-³¹P) = 9.9 Hz, 2H, C₄H/C₆H), 7.73 (t, ³J(¹H-¹H) = 1.9 Hz, 1H, C₅H). **³¹P{¹H}-NMR** (CD₃OD, 162.03 MHz, 64 Scans): δ 3.7 (12.4% der Integration aller Intensitäten), 0.9 (87.6%). **Elementaranalyse** für C₆H₈O₆P₂ berechnet (gefunden): 30.3 (30.6)% C, 3.4 (1.9)% H. **ESI-MS** (Methanol, m/z, positiver Modus): 239.0 [**15**+H]⁺, 260.9 [**15**+Na]⁺, 477. [**2**·**15**+H]⁺.

Allylphosphonsäurediethylester, CH₂CHCH₂P(O)(OEt)₂, 17

Aus der Reaktion von Triethylphosphit (15.00 g, 90.3 mmol) mit Allylbromid (10.40 g, 86 mmol) wird Verbindung **17** (13.42 g, 75.4 mmol, 88%) nach fraktionierter Destillation (Sdp. 109 °C, 70 mbar) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 16 Scans): δ 1.32 (t, ³J(¹H-¹H) = 7.0 Hz, 6H, OCH₂CH₃), 2.61 (ddt, ²J(¹H-³¹P) = 21.9 Hz, ³J(¹H-¹H) = 7.4 Hz, ⁴J(¹H-¹H) = 1.2 Hz, 2H, PCH₂CHCH₂), 4.04–4.17 (kompl. Aufsp., 4H, OCH₂CH₃), 5.17–5.26 (kompl. Aufsp., 2H, PCH₂CHCH₂), 5.72–5.88 (kompl. Aufsp., 1H, PCH₂CHCH₂). **³¹P{¹H}-NMR** (121.50 MHz, CDCl₃, 128 Scans): δ 28.0 (s).

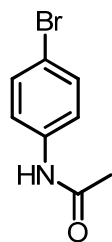
Allylphosphonsäure, CH₂CHCH₂P(O)(OH)₂, 18



Zu einer Lösung von Allylphosphonsäurediethylester (**17**) (0.89 g, 5.0 mmol) in Dichlormethan (40 mL) wird Trimethylbromsilan (6.6 mL, 50 mmol) hinzugefügt. Nachdem das Reaktionsgemisch 12 Stunden gerührt hat, werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Zu dem Rückstand wird Methanol (60 mL) unter Rühren hinzugegeben. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Durch Kristallisation aus Diethylether wird Verbindung **18** (0.59 g, 4.8 mmol, 96%) als farblose Blöcke mit einem Schmelzpunkt von 48 °C erhalten.

¹H-NMR (300.13 MHz, (CD₃)₂CO, 16 Scans): δ 2.61 (dd, ²J(¹H–³¹P) = 22.3 Hz, ³J(¹H–¹H) = 7.3 Hz, 2H, PCH₂CHCH₂), 5.12–5.24 (zwei Signale mit kompl. Aufsp., die zusammenfallen, 2H, PCH₂CHCH₂), 5.73–5.90 (kompl. Aufsp., 1H, PCH₂CHCH₂), 10.69 (bs, 2H, PO₃H₂). **¹³C{¹H}-NMR** (75.48 MHz, (CD₃)₂CO, 640 Scans): δ 34.5 (d, ¹J(¹³C–³¹P) = 138 Hz, PCH₂CHCH₂), 120.7 (d, ³J(¹³C–³¹P) = 138 Hz, PCH₂CHCH₂), 130.4 (d, ²J(¹³C–³¹P) = 11 Hz, PCH₂CHCH₂). **³¹P{¹H}-NMR** (121.50 MHz, (CD₃)₂CO, 128 Scans): δ 28.1 (s). **Elementaranalyse** für C₃H₇O₃P·0.5H₂O berechnet (gefunden): 27.5 (27.7)% C, 6.2 (6.3)% H. **ESI-MS** (Acetonitril, m/z, positiver Modus): 123.0 [**18**+H]⁺, 164.0 [**18**+CD₃CN+H]⁺, 245.0 [2·**18**+H]⁺, 367.0 [3·**18**+H]⁺, 489.0 [4·**18**+H]⁺. **IR**: 924 (b, ν_{P–OH}), 1132 (b, ν_{P=O}), 2327 (b, ν_{P–OH}).

N-(para-bromphenyl)acetamid, 4-Br-C₆H₄-NHC(O)CH₃, 20

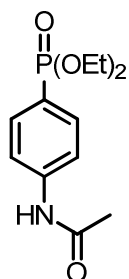


Zu einer Lösung aus Triethylamin (82 mL, 592 mmol) und para-Bromanilin (25.0 g, 145 mmol) in THF, die auf 0 °C eingekühlt wurde, wird Acetylchlorid (23.1 g, 294 mmol) zugetropft und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe einer gesättigten Lösung aus Natriumhydrogencarbonat in Wasser (150 mL) wird das Reaktionsgemisch mit Ethylacetat (5x200 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit einer gesättigten Lösung aus Natriumchlorid in Wasser (2x150 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, um das Rohprodukt als braunen Feststoff zu erhalten, das aus Chloroform/Methanol (95/5) kristallisiert. Durch mehrfache

Umkristallisation aus Chloroform/Methanol (95/5) wird Verbindung **20** (26.5 g, 124 mmol, 85%) in Form von leicht gelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 165 °C erhalten.

¹H-NMR (600.29 MHz, CDCl₃, 8 Scans): δ 2.17 (s, 3H, CH₃), 7.17 (bs, $\nu_{1/2}$ = 18 Hz, 1H, NH), 7.39 – 7.43 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H, H_{arom.}). **¹³C{¹H}-NMR** (150.96 MHz, CDCl₃, 128 Scans): δ 24.6 (s, CH₃), 116.9 (s, C_i), 121.3 (s, C_m), 132.0 (s, C_o), 136.9 (s, C_p), 168.2 (s, C=O). **Elementaranalyse** für C₈H₈BrNO berechnet (gefunden): 44.9 (44.7)% C, 3.8 (3.9)% H, 6.5 (6.5)% N. **ESI-MS** (Acetonitril, m/z, positiver Modus): 173.9 [**19**+H]⁺, 214.0 [**20**+H]⁺, 255.0 [**20**+CH₃CN+H]⁺. **IR**: 501 (s, ν_{C-Br}), 737 (b, $\delta_{C-H_{arom.}}$), 1039 (s, ν_{C-Br}), 1367 (b, ν_{N-H}), 1393 (s, δ_{C-H}), 1585 (s, δ_{N-H}), 1668 (s, $\nu_{C=O}$), 3292 (s, ν_{N-H}).

para-Acetamidophenylphosphonsäurediethylester, 4-CH₃C(O)NH-C₆H₄-P(O)(OEt)₂,
21

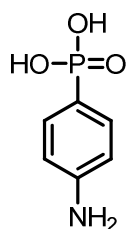


Ein Gemisch von Verbindung **20** (26.5 g, 124 mmol) und Nickelbromid (271 mg, 1.24 mmol, 1 mol%) wird auf 190 °C erwärmt. Zu der Schmelze wird langsam Triethylphosphit (25.0 g, 150 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch 1 Stunde bei 150 °C unter Rückfluss gerührt. Das entweichende Ethylbromid wird in einer Kühlfalle (Propanol/N₂ (l) = -40 °C) aufgefangen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Hexan (200 mL) überschichtet und 12 h gerührt, wobei ein schwarzer Feststoff erhalten wird. Dieser wird säulenchromatographisch (SiO₂, Ethylacetat/Ethanol = 95/5) gereinigt, um das Rohprodukt als gelblichen Feststoff zu erhalten. Durch Kristallisation aus Ethylacetat wird Verbindung **21** (19.1 g, 70.4 mmol, 57%) als elfenbeinfarbener kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 141 °C erhalten.

¹H-NMR (400.25 MHz, CDCl₃, 16 Scans): δ 1.31 (t, $^3J(^1H-^1H)$ = 7.1 Hz, 6H, OCH₂CH₃), 1.65 (s, 1H, H₂O, *Substanz ist hygroskopisch*), 2.20 (s, 3H, NC(O)CH₃), 4.01 – 4.17 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H, OCH₂CH₃), 7.64 (dd, $^3J(^1H-^1H)$ = 8.2 Hz, $^3J(^1H-^{31}P)$ = 3.3 Hz, 2H, C_oH), 7.74 (dd, $^3J(^1H-^1H)$ = 8.5 Hz, $^4J(^1H-^{31}P)$ =

12.8 Hz, 2H, C_mH), 7.83 (bs, $\nu_{1/2} = 12.0$ Hz, 1H, NH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.03 MHz, CDCl_3 , 64 Scans): δ 18.7. **Elementaranalyse** für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{P}$ berechnet (gefunden): 53.1 (52.9)% C, 6.7 (6.8)% H, 5.2 (5.4)% N. **ESI-MS** (Acetonitril, m/z, positiver Modus): 216.1 $[(4\text{-CH}_3\text{C(O)NH-C}_6\text{H}_4\text{-P(O)(OH)}_2\text{+H)}^+$, 244.1 $[(4\text{-CH}_3\text{C(O)NH-C}_6\text{H}_4\text{-P(O)(OH)(OEt) + H)}^+$, 272.1 $[\mathbf{21}+\text{H}]^+$, 294.1 $[\mathbf{21}+\text{Na}]^+$, 335.1 $[\mathbf{21}+\text{CH}_3\text{CN}+\text{Na}]^+$, 565.3 $[2\cdot\mathbf{21}+\text{Na}]^+$. **IR**: 764 (b, $\delta_{\text{C-Harom.}}$), 787 (s, $\delta_{\text{N-H}}$), 1133 (s, $\nu_{\text{P=O}}$), 1367 (b, $\nu_{\text{N-H}}$), 1593 (s, $\delta_{\text{N-H}}$), 1699 (s, $\nu_{\text{C=O}}$), 3261 (s, $\nu_{\text{N-H}}$).

para-Aminophenylphosphonsäure, 4- $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{P(O)(OH)}_2$, **22**



Verbindung **21** (19.0 g, 70.0 mmol) wird in Salzsäure (konz., 500 mL) gelöst und 12 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, um einen grünlichen Feststoff zu erhalten. Durch mehrfaches Lösen in Ethanol und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt in Form eines weißen amorphen Feststoffes erhalten. Durch Kristallisation aus Salzsäure (verd.) wird Verbindung **22** (11.9 g, 68.7 mmol, 98%) als farblose Plättchen mit einem Schmelzpunkt von 286 °C erhalten.

^1H -NMR (400.25 MHz, CD_3OD , 64 Scans): δ 7.53 (dd, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.4$ Hz, $^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 2.9$ Hz, 2H, C_mH), 7.95 (dd, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.4$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 13.0$ Hz, 2H, C_oH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, D_2O , 256 Scans): δ 124.3 (dd, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15$ Hz, C_m), 133.9 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11$ Hz, C_o), 134.9 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 188$ Hz, C_i), 135.2 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz, C_p). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, D_2O , 128 Scans): δ 13.5. **Elementaranalyse** für 4- $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{P(O)(OH)}_2\cdot\text{HCl}$ berechnet (gefunden): 34.4 (34.4)% C, 3.5 (3.4)% H, 6.7 (6.7)% N. **ESI-MS** (Methanol/Wasser: 90/10, m/z, positiver Modus): 174.1 $[\mathbf{22}+\text{H}]^+$, 196.0 $[\mathbf{22}+\text{Na}]^+$, 369.0 $[2\cdot\mathbf{22}+\text{Na}]^+$. **IR**: 814 (m, $\delta_{\text{C-Harom.}}$), 1115 (s, $\nu_{\text{P=O}}$), 1322 (s, $\nu_{\text{N-H}}$), 1603 (s, $\delta_{\text{N-H}}$), 2613 (b, $\nu_{\text{P-OH}}$), 3374 (s, $\nu_{\text{N-H}}$).

1.6. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Anorganische Chemie*, Pearson Studium, München u.a., **2006**.
- [2] a) R. P. Messmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 433; b) A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434; c) E. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1051; d) E. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7940; e) C. Liang, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6449; f) K. A. Lyssenko, G. V. Grintselev-Knyazev, M. Y. Antipin, *Mendeleev Commun.* **2002**, *12*, 128; g) J. A. Dobado, H. Martínez-García, Molina, M. R. Sundberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8461; h) W. Schneider, W. Thiel, A. Komornicki, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5611; i) P. D. Burrow, G. A. Gallup, A. Modelli, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4106; j) D. B. Chesnut, A. Savin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2335; k) A. Streitwieser, A. Rajca, R. S. McDowell, R. Glaser, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4184; l) U. S. Rai, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2649; m) D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339; n) D. B. Chesnut, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4307.
- [3] M. W. Schmidt, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1922.
- [4] B. Gamoke, D. Neff, J. Simons, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5677.
- [5] N. de Silva, F. Zahariev, B. P. Hay, M. S. Gordon, T. L. Windus, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 8765.
- [6] G. Schwarzenbach, H. Ackermann, P. Ruckstuhl, *Helv. Chim. Acta* **1949**, *32*, 1175.
- [7] E. Valsami-Jones (Ed.) *Integrated environmental technology series*, IWA Pub, London, **2004**.
- [8] a) M. D. Francis, R. L. Centner, *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, 760; b) K. W. Brunner, H. Fleisch, H.-J. Senn (Eds.) *Bisphosphonates and Tumor Osteolysis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1989**; c) H. Fleisch in *Bisphosphonates and Tumor Osteolysis* (Eds.: K. W. Brunner, H. Fleisch, H.-J. Senn), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1989**, pp. 1–28.
- [9] a) G. C. de Witt, P. M. May, J. Webb, G. Hefter, *Biometals* **1996**, *9*, 351; b) J. M. de Klerk, A. van Dijk, A. D. van het Schip, B. A. Zonnenberg, P. P. van Rijk, *J. Nucl. Med.* **1992**, *33*, 646.

- [10] a) W. F. Barthel, B. H. Alexander, P. A. Giang, S. A. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2424; b) K. Gätzi, P. Müller, US Patent 2891984, **1959**; c) J. Vinopal, T. R. Fukuto, *Pestic. Biochem. Physiol.* **1971**, *1*, 44.
- [11] a) L. Maier, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1991**, *61*, 65; b) J. E. Franz, US Patent 3799758, **1971**.
- [12] A. Michaelis, T. Becker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1897**, *30*, 1003.
- [13] K. M. Kem, N. V. Nguyen, D. J. Cross, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5188.
- [14] D. Meziane, J. Hardouin, A. Elias, E. Guénin, M. Lecouvey, *Heteroat. Chem.* **2009**, *20*, 369.
- [15] A. Michaelis, R. Kaehne, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1048.
- [16] A. E. Arbuzov, *J. Russ. Phys.-Chem. Soc.* **1906**, *38*, 687.
- [17] A. K. Bhattacharya, G. Thyagarajan, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 415.
- [18] H.-O. Henning, G. Hilgetag, *Z. Chem.* **1967**, *7*, 169.
- [19] G. Hägele, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2015**, *190*, 2094.
- [20] Z. Wang (Ed.) *Comprehensive organic name reactions and reagents*, Wiley, Chichester, **2010**.
- [21] J. P. Abell, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10521.
- [22] a) A. Smaardijk, S. Noorda, F. van Bolhuis, H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 493; b) H. Wynberg, A. A. Smaardijk, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5899.
- [23] a) S. Samanta, C.-G. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7442; b) T. Akiyama, H. Morita, J. Itoh, K. Fuchibe, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2583.
- [24] a) M. D. Groaning, B. J. Rowe, C. D. Spilling, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5485; b) T. Yokomatsu, T. Yamagishi, S. Shibuya, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 1779.
- [25] a) C. Qian, T. Huang, C. Zhu, J. Sun, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2097; b) N. P. Rath, C. D. Spilling, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 227; c) T. Yokomatsu, T. Yamagishi, S. Shibuya, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 1783.
- [26] X. Zhou, X. Liu, X. Yang, D. Shang, J. Xin, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 392.
- [27] B. Saito, T. Katsuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4600.
- [28] J. P. Duxbury, J. N. D. Warne, R. Mushtaq, C. Ward, M. Thornton-Pett, M. Jiang, R. Greatrex, T. P. Kee, *Organometallics* **2000**, *19*, 4445.
- [29] C. V. Ward, M. Jiang, T. P. Kee, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6181.

- [30] J. P. Duxbury, A. Cawley, M. Thornton-Pett, L. Wantz, J. N. Warne, R. Greatrex, D. Brown, T. P. Kee, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4403.
- [31] T. Arai, M. Bougauchi, H. Sasai, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2926.
- [32] V. D. Pawar, S. Bettigeri, S.-S. Weng, J.-Q. Kao, C.-T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6308.
- [33] J. P. Clay, *J. Org. Chem.* **1951**, *16*, 892.
- [34] A. M. Kinneer, E. A. Perren, *J. Chem. Soc.* **1952**, *17*, 3437.
- [35] V. Plack, J. R. Goerlich, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1998**, *53*.
- [36] a) H. Takahashi, M. Yoshioka, N. Imai, K. Onimura, S. Kobayashi, *Synthesis* **1994**, *1994*, 763; b) S. Chandrasekhar, C. Narsihmulu, S. S. Sultana, B. Saritha, S. J. Prakash, *Synlett* **2003**, 505.
- [37] T. Akiyama, M. Sanada, K. Fuchibe, *Synlett* **2003**, 1463.
- [38] B. C. Ranu, A. Hajra, U. Jana, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1141.
- [39] S.-g. Lee, J. H. Park, J. K. Lee, J. Kang, *Chem. Commun.* **2001**, 1698.
- [40] a) A. Heydari, A. Karimian, J. Ipaktschi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6729; b) N. Azizi, M. R. Saidi, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 4630.
- [41] K. Manabe, S. Kobayashi, *Chem. Commun.* **2000**, 669.
- [42] B. Kaboudin, A. Rahmani, *Synthesis* **2003**, 2705–2708 und darin zitierte Quellen.
- [43] S. Chandrasekhar, S. Prakash, V. Jagadeshwar, C. Narsihmulu, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5561.
- [44] P. Tavs, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2428.
- [45] T. M. Balthazor, R. C. Grabiak, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5425.
- [46] I. Hechenbleikner, W. P. Enlow, US Patent 4113807, **1978**.
- [47] a) T. M. Balthazor, J. A. Miles, B. R. Stults, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4538; b) T. M. Balthazor, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2519.
- [48] H.-J. Cristau, A. Chêne, H. Christol, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, 283.
- [49] A. L. Schwan, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 218.
- [50] T. Hirao, T. Masunaga, N. Yamada, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 909.
- [51] G. Keglevich, E. Jablonkai, L. B. Balázs, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 22808.
- [52] F. Eymery, B. Iorga, P. Savignac, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 13109.
- [53] L. Maier, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, *66*, 67.

- [54] a) G. M. Blackburn, D. Ingleson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 1150; b) J. Zygmunt, P. Kafarski, P. Mastalerz, *Synthesis* **1978**, 1978, 609; c) G. M. Kosolapoff, L. Maier (Eds.) *Organic Phosphorus Compounds Vol. 7*, John Wiley & Sons, Inc., **1950**; d) R. Rabinowitz, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2975; e) A. J. Rudinskas, R. L. Salvador, T. L. Hullar, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 2771.
- [55] C. E. McKenna, M. T. Higa, N. H. Cheung, M.-C. McKenna, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 155.
- [56] a) T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 2523; b) Y. Machida, S. Nomoto, I. Saito, *Synth. Commun.* **1979**, 9, 97; c) M. Tsuyoshi, O. Yoshiki, S. Hiroshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 267; d) J. Chojnowski, M. Cypryk, J. Michalski, *Synthesis* **1978**, 1978, 777.
- [57] G. D. K. Kumar, D. Saenz, G. L. Lokesh, A. Natarajan, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 6281.
- [58] a) M. L. Huggins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, 10, 147; b) M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.* **1935**, 40, 723; c) W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42, 1419; d) T. S. Moore, T. F. Winmill, *J. Chem. Soc., Trans.* **1912**, 101, 1635; e) A. Werner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1902**, 322, 261; f) A. Hantzsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 3049; g) P. Pfeiffer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 1580.
- [59] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1367.
- [60] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals. An introduction to modern structural chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca NY, **1960**.
- [61] G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [62] a) C. A. Hunter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5310; b) C. L. Perrin, J. B. Nielson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, 48, 511; c) R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 320; d) E. M. Arnett, E. J. Mitchell, T. S. S. R. Murty, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3875; e) E. M. Arnett in *Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 1* (Eds.: A. Streitwieser, R. W. Taft, S. G. Cohen), Wiley, New York, **1963**, pp. 223–403; f) M. Ajitha, K.-W. Huang, *Synthesis* **2016**, 48, 3449; g) T. Adachi, M. D. Ward, *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 2669–2679; h) M. Nishio, Y. Umezawa, K. Honda, S. Tsuboyama, H. Suezawa, *CrystEngComm* **2009**, 11,

- 1757; i) M. Nishio, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 130; j) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 290.
- [63] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.
- [64] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120.
- [65] a) M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Cryst.* **1990**, *B46*, 256; b) M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4601; c) J. Bernstein, L. Shimoni, R. E. Davis, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689; d) J. Bernstein, *Acta Cryst.* **1991**, *B47*, 1004; e) J. Bernstein, M. C. Etter, J. C. MacDonald, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 695.
- [66] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1555.
- [67] a) N. Robotti, *Rend. Fis. Acc. Lincei* **2013**, *24*, 7; b) W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, *Ann. Phys.* **1913**, *346*, 971.
- [68] a) F. Reif, E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 631; b) H. Y. Carr, E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **1954**, *94*, 630; c) H. Y. Carr, E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **1952**, *88*, 415; d) J. H. Gardner, E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **1949**, *76*, 1262; e) E. M. Purcell, N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **1950**, *78*, 807.
- [69] a) S. Litthauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1889**, *22*, 2144; b) S. Litthauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1889**, *22*, 2144.
- [70] W. L. Jensen, C. R. Noller, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2384.
- [71] D. Albouy, G. Etemad-Moghadam, M. Koenig, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1999, 861.
- [72] G. I. Chervenyuk, G. V. Grinev, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1972**, *42*, 2180-2183.
- [73] G. Chaplais, J. Le Bideau, D. Leclercq, H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1593.
- [74] L. Al-Riyami, M. A. Pineda, J. Rzepecka, J. K. Huggan, A. I. Khalaf, C. J. Suckling, F. J. Scott, D. T. Rodgers, M. M. Harnett, W. Harnett, *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 9982.
- [75] Z.-S. Chen, Z.-Z. Zhou, H.-L. Hua, X.-H. Duan, J.-Y. Luo, J. Wang, P.-X. Zhou, Y.-M. Liang, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 1065.
- [76] W. Miao, Y. Gao, X. Li, Y. Gao, G. Tang, Y. Zhao, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2659.

- [77] a) W. Kelbe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1878**, *11*, 1499; b) W. Kelbe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, *9*, 1051.
- [78] K. Latham, A. M. Coyle, C. J. Rix, A. Fowless, J. M. White, *Polyhedron* **2007**, *26*, 222.
- [79] V. A. Kuimov, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, T. I. Vakul'skaya, S. S. Khutsishvili, B. A. Trofimov, *Heteroatom Chem.* **2011**, *22*, 198.
- [80] W. C. Fu, C. M. So, F. Y. Kwong, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5906.
- [81] C. N. Robinson, R. C. Lewis, *J. Heterocycl. Chem.* **1973**, *10*, 395.
- [82] L. Maier, M. M. Crutchfield, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1978**, *5*, 45.
- [83] N. Elumalai, A. Berg, K. Natarajan, A. Scharow, T. Berg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4758.
- [84] M. Mehring, *Dissertation*, Universität Dortmund, Dortmund, **1998**.
- [85] D. Villemin, B. Moreau, M. Kaid, M. A. Didi, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2010**, *185*, 1583.
- [86] M. Schopferer, G. Schmitt, H. Pritzkow, H. P. Latscha, *Z. anorg. allg. Chem.* **1988**, *564*, 121.
- [87] J. H. Davies, P. Kirby, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3425.
- [88] I. Zgani, C. Menut, M. Seman, V. Gallois, V. Laffont, J. Liautard, J.-P. Liautard, M. Criton, J.-L. Montero, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 4600.
- [89] P. Dydio, W. I. Dzik, M. Lutz, B. de Bruin, J. N. H. Reek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 396.
- [90] T. Yamagishi, K. Fujii, S. Shibuya, T. Yokomatsu, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 54.
- [91] S. Montel, C. Midrier, J.-N. Volle, R. Braun, K. Haaf, L. Willms, J.-L. Pirat, D. Virieux, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 3237.
- [92] P. Mitula, C. Wawrzendzyk, *ARKIVOC* **2012**, 216.
- [93] P. Fourgeaud, C. Midrier, J.-P. Vors, J.-N. Volle, J.-L. Pirat, D. Virieux, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 758.
- [94] H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2137.
- [95] G. O. Doak, L. D. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 753.
- [96] J. J. Bulot, E. E. Aboujaoude, N. Collignon, P. Savignac, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1984**, *21*, 197.
- [97] R. J. Cooper, P. J. Camp, R. J. Gordon, D. K. Henderson, D. C. R. Henry, H. McNab, S. S. de Silva, D. Tackley, P. A. Tasker, P. Wight, *Dalton Trans.* **2006**, 2785.

- [98] U. P. Saikia, F. L. Hussain, M. Suri, P. Pahari, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 1158.
- [99] C. Ramalingan, Y.-T. Park, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4536.
- [100] I. Rehor, V. Kubicek, J. Kotek, P. Hermann, I. Lukes, J. Szakova, L. Vander Elst, R. N. Muller, J. A. Peters, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1494.
- [101] S. S. de Silva, P. J. Camp, D. K. Henderson, D. C. R. Henry, H. McNab, P. A. Tasker, P. Wight, *Chem. Commun.* **2003**, 1702.
- [102] K. Thiele, C. Wagner, K. Merzweiler, *Acta Cryst.* **2012**, *E68*, o263.
- [103] a) W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2003**; b) H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
- [104] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- [105] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112.
- [106] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3.
- [107] W. Clegg, *Acta Cryst.* **2003**, *E59*, e2-e5.
- [108] a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849; b) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [109] K. Brandenburg, *DIAMOND*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1999**.
- [110] a) C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 453; b) C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 466.

1.7. KRISTALLOGRAPHISCHE TABELLEN

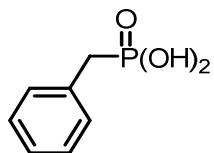
	3	6	9·H₂O
Summenformel	C ₇ H ₉ O ₃ P	C ₇ H ₈ BrO ₃ P	C ₁₀ H ₁₁ O ₄ P
Molekulargewicht [g/mol]	172.11	251.01	226.16
T [K]	173(2)	173(2)	193(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>
a [Å]	8.6289(6)	7.8602(10)	8.7478(8)
b [Å]	9.6208(6)	8.9116(11)	14.873(12)
c [Å]	9.1343(6)	8.9116(11)	8.438(7)
α [°]	90	90	90
β [°]	95.649(6)	90	112.279(6)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	754.62(9)	1899.4(4)	1015.9(12)
Z	4	8	4
ρ _{calcd.} [g/cm ³]	1.515	1.756	1.479
μ [1/mm]	0.315	4.462	0.261
F(000)	360	992	472
Kristallgröße [mm ³]	0.328 · 0.211 · 0.059	0.26 · 0.10 · 0.06	0.45 · 0.07 · 0.07
θ-Bereich [°]	2.372 – 27.492	2.996 – 27.492	2.516 – 27.499
Index-Bereich	–11 ≤ h ≤ 9 –12 ≤ k ≤ 11 –11 ≤ l ≤ 11	–9 ≤ h ≤ 10 –11 ≤ k ≤ 11 –35 ≤ l ≤ 31	–11 ≤ h ≤ 11 –19 ≤ k ≤ 19 –10 ≤ l ≤ 10
gesammelte Reflexe	4255	13340	7023
Unabhängige Reflexe / R _{int.}	1736 / 0.0373	2172 / 0.0986	2331 / 0.0579
Vollständigkeit zu θ _{max} [%]	100.0	99.9	99.8
Restraints / Parameter	2 / 106	2 / 117	4 / 148
GoF(F ²)	1.207	0.808	1.006
R ₁ (F) [I > 2σ(I)]	0.0403	0.0390	0.0392
wR ₂ (F ²) (Alle Daten)	0.1097	0.0569	0.1041
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.331 / –0.348	0.779 / –0.495	0.372 / –0.359
Messnummer	3452	2235	ML408
Gerät	<i>Oxford XcaliburS</i>	<i>Oxford XcaliburS</i>	<i>STOE IPDS 2T</i>

	12	15	18
Summenformel	C ₈ H ₁₂ O ₆ P ₂	C ₆ H ₈ O ₆ P ₂	C ₃ H ₇ O ₃ P
Molekulargewicht [g/mol]	266.12	238.06	122.06
<i>T</i> [K]	193(2)	173(2)	173(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	14.651(2)	6.9247(10)	10.4019(14)
<i>b</i> [Å]	8.5638(8)	18.332(2)	5.8509(4)
<i>c</i> [Å]	8.4165(12)	6.8869(8)	10.1417(14)
α [°]	90	90	90
β [°]	96.409(12)	90	119.117(18)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1049.4(2)	874.24(19)	539.23(14)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g/cm ³]	1.684	1.809	1.503
μ [1/mm]	0.425	0.498	0.405
<i>F</i> (000)	552	488	256
Kristallgröße [mm ³]	0.45 · 0.34 · 0.20	0.370 · 0.120 · 0.010	0.50 · 0.28 · 0.13
θ -Bereich [°]	2.759 – 27.493	2.222 – 25.491	2.241 – 27.481
Index-Bereich	$-18 \leq h \leq 18$ $-11 \leq k \leq 9$ $-8 \leq l \leq 10$	$-8 \leq h \leq 8$ $-22 \leq k \leq 22$ $-8 \leq l \leq 8$	$-9 \leq h \leq 13$ $-7 \leq k \leq 7$ $-10 \leq l \leq 13$
gesammelte Reflexe	3029	3632	1781
Unabhängige Reflexe / <i>R</i> _{int.}	1200 / 0.0348	841 / 0.0571	1086 / 0.0148
Vollständigkeit zu θ_{max} [%]	99.9	99.6	91.4
Restraints / Parameter	2 / 81	0 / 73	0 / 72
GoF(<i>F</i> ²)	1.096	0.829	0.984
<i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0290	0.0322	0.0286
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) (Alle Daten)	0.0803	0.0497	0.0726
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.317 / -0.568	0.367 / -0.446	0.304 / -0.314
Messnummer	MLMH07	2326	1875
Gerät	STOE IPDS 2T	Oxford XcaliburS	Oxford XcaliburS

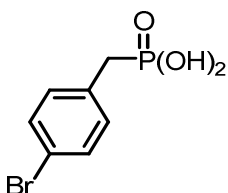
22	
Summenformel	C ₆ H ₈ NO ₃ P
Molekulargewicht [g/mol]	173.10
T [K]	173(2)
λ [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁
a [Å]	7.9285(8)
b [Å]	6.7841(6)
c [Å]	14.7328(12)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [Å ³]	792.44(12)
Z	4
ρ _{calcd.} [g/cm ³]	1.451
μ [1/mm]	0.303
F(000)	360
Kristallgröße [mm ³]	0.50 · 0.36 · 0.11
θ-Bereich [°]	2.765 – 27.484
Index-Bereich	–9 ≤ h ≤ 10 –8 ≤ k ≤ 8 –18 ≤ l ≤ 19
gesammelte Reflexe	2723
Unabhängige Reflexe / Rint.	1662 / 0.0265
Vollständigkeit zu θ _{max} [%]	100.0
Restraints / Parameter	5 / 116
GoF(F ₂)	0.932
R1(F) [I > 2σ(I)]	0.0349
wR2(F ₂) (Alle Daten)	0.0671
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.146 / –0.304
Messnummer	2028
Gerät	<i>Oxford XcaliburS</i>

1.8. VERZEICHNIS VORGESTELLTER VERBINDUNGEN

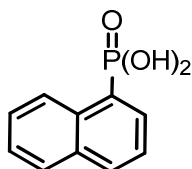
Von folgenden Verbindungen wurde die Molekülstruktur im Festkörper zum ersten Mal bzw. in einer neuen Modifikation (**22**) bestimmt.



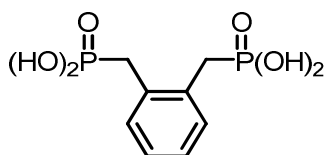
Benzylphosphonsäure,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, **3**



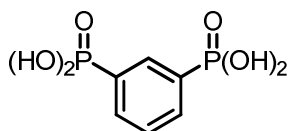
para-Brombenzylphosphonsäure,
 $4\text{-Br-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, **6**



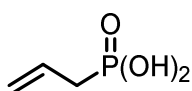
1-Naphthylphosphonsäure Monohydrat,
 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, **9**·H₂O



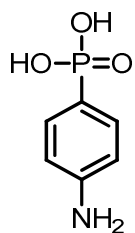
Phenyl-1,2-bis(methylphosphonsäure),
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-[CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2\text{]}_2$, **12**



Phenyl-1,3-diphosphonsäure,
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-[P}(\text{O})(\text{OH})_2\text{]}_2$, **15**



Allylphosphonsäure,
 $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, **18**



para-Aminophenylphosphonsäure,
 $4\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, **22**

2. α -AMINOPHOSPHINSÄUREN – SYNTHESE, REAKTIVITÄT, STRUKTUR

2.1. EINLEITUNG

Bekannte α -Aminophosphinsäuren und deren Derivate

α -Aminophosphinsäuren können als strukturelle Analoga von Aminosäuren und Alkanolaminen gesehen werden (Abbildung 1).^[1–3]

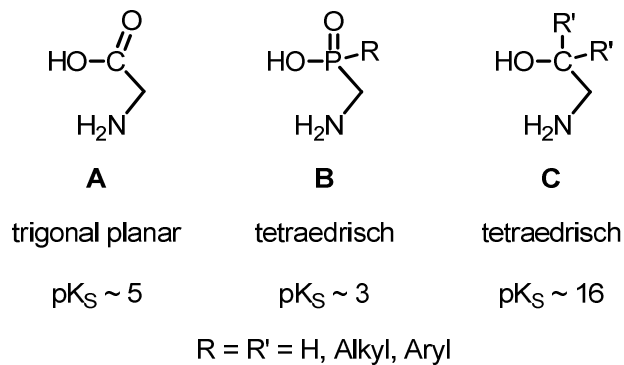


Abbildung 1: Allgemeine Lewisformeln, Koordinationsgeometrie und pK_S -Werte ($-\text{COOH}$, $-\text{P}(\text{O})(\text{R})\text{OH}$ bzw. $-\text{CR}'_2\text{OH}$) von Aminosäuren (**A**), α -Aminophosphinsäuren (**B**) und Alkanolaminen (**C**).

Gemeinsamkeiten und Unterschiede in den Strukturen und den Eigenschaften werden anhand der Koordinationsgeometrie um das Kohlenstoff- bzw. Phosphor-Atom und des pK_S -Wertes deutlich. Das Phosphoratom der Phosphinsäure und das Kohlenstoffatom des Alkanolamines sind sp^3 -hybridisiert und weisen jeweils eine tetraedrische Umgebung auf. Das Kohlenstoffatom der Carbonsäure ist sp^2 -hybridisiert und besitzt eine trigonal planare Umgebung. Die pK_S -Werte betragen für Carbonsäuren ungefähr 5, für Phosphinsäuren ungefähr 3 und für Alkohole ungefähr 16. Bei Betrachtung der Koordinationsgeometrie ähnelt die Phosphinsäure eher dem Alkohol, bei Betrachtung des pK_S -Wertes eher der Carbonsäure.

Als erste Vertreter zu Aminosäuren wurden α -Aminophosphonsäuren untersucht. Allerdings sind α -Aminophosphonsäuren zweiprotonige Säuren, wodurch ein

Vergleich zu Aminosäuren schwierig ist. Auch hier ähneln α -Aminophosphinsäuren als Säuren mit einem Proton eher den Aminosäuren.

Das erste Aminophosphonsäure-Analogon zu natürlichen Aminosäuren wurde 1948 durch CHAVANE synthetisiert.^[4] Dieser stellte das Glycin-Phosphonsäure-Analogon $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ her. In den 1960er Jahren wurden die ersten Aminomethylphosphinsäuren durch POPOFF und Mitarbeitern^[5] (**D** und **E**) bzw. KHLEBAROV^[6] (**F**) synthetisiert (Abbildung 2). Das Glycin-Phosphinsäure-Analogon $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{PH}(\text{O})(\text{OH})$ wurde 1964 von TOY und UHING durch die Aminolyse von Chlormethylphosphinsäure dargestellt.^[7]

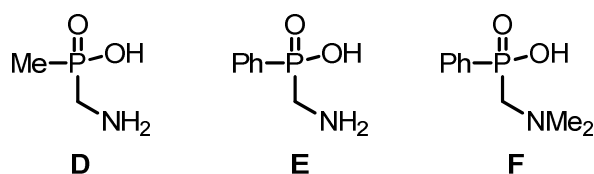


Abbildung 2: Lewis-Formeln von Aminomethylmethylphosphinsäure (**D**), Aminomethylphenylphosphinsäure (**E**) und Dimethylaminomethylphenylphosphinsäure (**F**).

Trotz wachsender Anwendung von α -Aminophosphinsäuren in Biologie und Pharmakologie und dessen Eigenschaften als Herbizide, Bakterizide und Antibiotika^[1,8], gibt es nur wenige publizierte Ergebnisse zur Synthese^[2,9,10] und vor allem zu der Folgechemie.^[10,11]

Selbst im Buch „*Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids*“ von KUKHAR und HUDSON^[12] wurden α -Aminophosphinsäuren nur am Rande beschrieben. Eine Suche in der Datenbank Reaxys^[13] ergibt, dass 58 Artikel publiziert worden sind, die Metallkomplexe von α -Aminophosphinsäuren behandeln. Dabei dienen Kationen von Aluminium^[14,15], Calcium^[16], Mangan^[16,17], Eisen^[18], Cobalt^[16,18–20], Nickel^[16,18,20–22], Kupfer^[1,16,18–20,22,23,24,25], Zink^[16,18,20,22], Gallium^[14,15,18,25–27], Yttrium^[28], Ruthenium^[29,30], Rhodium^[30], Cadmium^[16], Indium^[14,15,18], Rhenium^[31], Osmium^[30], Iridium^[30], Blei^[21] und diverse Lanthanoide^[14,24,27,28,32] als Zentralatom. α -Aminophosphinsäurederivate des Zinns scheinen hingegen noch nicht bekannt zu sein.

Berechnung der geometrischen Güte

Die geometrische Güte einer trigonalen Bipyramide (Abbildung 3) oder eines Tetraeders wird durch die Differenz $\Delta\Sigma(\vartheta)$ der Summe der equatorialen Winkel ϑ_{eq} und der Summe der axialen Winkel ϑ_{ax} gebildet (Gleichung 1). Der Wert der geometrischen Güte beträgt 90° für die ideale trigonale Bipyramide und 0° für den idealen Tetraeder.^[33]

$$\Delta\Sigma(\vartheta) = (\vartheta_{eq1} + \vartheta_{eq2} + \vartheta_{eq3}) - (\vartheta_{ax1} + \vartheta_{ax2} + \vartheta_{ax3}) \quad (1)$$

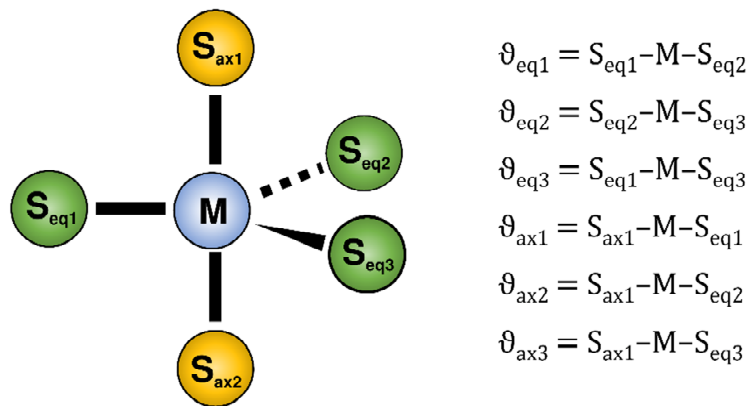


Abbildung 3: Trigonale Bipyramide mit dem Zentralatom M, den axialen Substituenten S_{ax1} , S_{ax2} , den equatorialen Substituenten S_{eq1} , S_{eq2} , S_{eq3} und den Winkeln ϑ .

Da die verwendeten Winkel der Molekülstrukturen fehlerbehaftet sind, muss auch der Wert der geometrischen Güte fehlerbehaftet sein. Durch die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung kann leicht ein Ausdruck bestimmt werden, der dem Fehler $\sigma[\Delta\Sigma(\vartheta)]$ entspricht. Dazu wird die Quadratwurzel der Summe der Produkte der ersten Ableitung der Ursprungsformel $\Delta\Sigma(\vartheta)$ nach den fehlerbehafteten Variablen mit der Standardabweichung gebildet (Gleichung 2).

$$\begin{aligned}\sigma[\Delta\Sigma(\vartheta)] &= \sqrt{\Sigma[\Delta\Sigma'(\vartheta) \cdot \sigma(\vartheta)]^2} \\ &= \sqrt{\sigma(\vartheta_{\text{eq}1})^2 + \sigma(\vartheta_{\text{eq}2})^2 + \sigma(\vartheta_{\text{eq}3})^2 + \sigma(\vartheta_{\text{ax}1})^2 + \sigma(\vartheta_{\text{ax}2})^2 + \sigma(\vartheta_{\text{ax}3})^2}\end{aligned}\quad (2)$$

Daraus erhält man folgende Formel zur Berechnung des Wertes der geometrischen Güte $\Delta\Sigma(\vartheta)$ und dessen Standardabweichung $\sigma[\Delta\Sigma(\vartheta)]$ (Gleichung 3).

$$\begin{aligned}\Delta\Sigma(\vartheta) &= (\vartheta_{\text{eq}1} + \vartheta_{\text{eq}2} + \vartheta_{\text{eq}3}) - (\vartheta_{\text{ax}1} + \vartheta_{\text{ax}2} + \vartheta_{\text{ax}3}) \\ &\pm \sqrt{\sigma(\vartheta_{\text{eq}1})^2 + \sigma(\vartheta_{\text{eq}2})^2 + \sigma(\vartheta_{\text{eq}3})^2 + \sigma(\vartheta_{\text{ax}1})^2 + \sigma(\vartheta_{\text{ax}2})^2 + \sigma(\vartheta_{\text{ax}3})^2}\end{aligned}\quad (3)$$

2.2. MOTIVATION

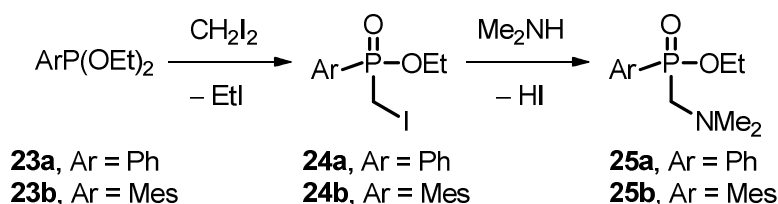
Da α -Aminophosphinsäuren sehr gute Eigenschaften als Herbizide, Bakterizide und Antibiotika aufweisen, wurde gezielt dessen Wirkung auf die Physiologie untersucht. Auf dem Gebiet der Synthese und Folgechemie wurde bisher nur Pionierarbeit geleistet, wobei die Ergebnisse teilweise lückenhaft dokumentiert sind.^[6]

Durch die Synthese und Untersuchungen an niedermolekularen α -Aminophosphinsäure-Bausteinen sollen diese Lücken möglichst aufgefüllt werden. Durch die Untersuchung der Reaktivität mit Silicium- und Zinnverbindungen sollten neuartige Verbindungsklassen entstehen.

2.3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Darstellung von α -Aminophosphonsäureestern

Entsprechend dem Schema 1 wurden die α -Aminophosphonsäureester **25a** und **25b** durch eine modifizierte Reaktionsfolge von KHLEBAROV et al.^[6] ausgehend von $\text{ArP}(\text{OEt})_2$ (**a**, Ar = Ph, **b**, Ar = Mes) dargestellt.



Schema 1: Synthese der α -Aminophosphonsäureester **25a** und **25b**.

Die Edukte Phenyldiethylphosphonit (**23a**) bzw. Mesityldiethylphosphonit (**23b**) werden durch die nukleophile Substitution an Triethylphosphit mit dem jeweiligen Aryl-GRIGNARD-Reagenz dargestellt. Die jeweils starken exothermen Reaktionen liefern die Produkte in guten Ausbeuten. Die Isolierung der Produkte aus den Reaktionsgemischen stellt eine große Herausforderung dar. Nach unvollständiger Entfernung des Lösungsmittels (THF) führen Spuren desselben zur Bildung einer hochviskosen Suspension, die nur unter enormem Aufwand weiter handhabbar ist. Statt diskontinuierliche Extraktion schafft eine inerte Soxhlet-Extraktion Abhilfe.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der destillierten Verbindung **23a** (Sdp. 100 °C, 8 mbar) in deuteriertem Chloroform zeigt eine Resonanz bei δ 157.0. Diese stimmt hinreichend mit der chemischen Verschiebung überein, die von PETNEHÁZY publiziert worden ist (158.0, CDCl_3).^[34]

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der destillierten Verbindung **23b** (Sdp. 110 °C, 8 mbar) in deuteriertem Chloroform zeigt ein Signal bei δ 177.5 und ist im Vergleich zur chemischen Verschiebung der Verbindung **23a** um 20.5 ppm tieffeldverschoben. Bisher wurde die Synthese und Analytik dieses Phosphonits von GOUVERNEUR und Mitarbeitern veröffentlicht. Hier wurde eine chemische Verschiebung für Mesityldiethylphosphonit von δ 25.23 (CDCl_3) angegeben.^[35] Diese Verschiebung liegt in einem sehr untypischen Bereich für Verbindungen der allgemeinen Form $\text{RP}(\text{OR}')_2$ und sollte eher der Phosphor(V)-Verbindung $\text{RP}(\text{O})(\text{OR}')_2$ zugeordnet werden. Da die

gemessenen ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindung **23b** schlüssig sind, kann angenommen werden, dass hier tatsächlich das Phosponit $\text{MesP}(\text{OEt})_2$ vorliegt.

Durch die MICHAELIS-ARBUZOV-Reaktionen^[36] der Phosponite **23a** und **23b** mit Diiodmethan (Schema 1) werden die Aryliodmethylphosphinsäureethylester **24a** (Aryl = Phenyl) und **24b** (Aryl = Mesityl) erhalten. Die MICHAELIS-ARBUZOV-Reaktion mit Dichlormethan bzw. Dibrommethan wäre ebenfalls denkbar. Das Iodid-Anion stellt allerdings in Hinsicht auf die folgende Aminierung die bessere Abgangsgruppe dar. Vom Reaktionsgemisch der Synthese von Verbindung **24a** wird das restliche Iodethan und Diiodmethan destillativ entfernt, um den Destillationsrückstand säulenchromatographisch (SiO_2 , Diethylether, R_f 0.24) zu reinigen. Der Phosphinsäureester **24a** wird als farbloses Öl erhalten und ist in polaren organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Acetonitril, THF, Dichlormethan und Chloroform gut löslich und in unpolaren organischen Lösungsmittel nur in der Hitze löslich. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **24a**, aufgenommen in deuteriertem Chloroform, ist eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von δ 35.4 zu sehen.

Da das Phosphoratom ein stereogenes Zentrum ist, sind die Protonen an der PCH_2 -Gruppe diastereotop. Daher erhält man für diese Protonen ein ABX-Aufspaltungsmuster (Abbildung 4), wobei A und B für die geminalen PCH_2 -Protonen stehen und X für das Phosphoratom. Für jedes der geminalen Protonen erhält man ein separates Signal bei δ 3.18 (Δ) bzw. 3.19 (\times), welches als Dublett von Dublett mit starkem Dacheffekt aufspaltet. Die Kopplungskonstante $^2J(^1\text{H}-^1\text{H})$ (12.8 Hz) entspricht der Kopplung der beiden Protonen (A und B). Im Folgenden wird diese J_{AB} genannt. Die beiden Kopplungskonstanten $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$ (δ 3.18, 7.1 Hz; δ 3.20, 8.0 Hz) entsprechen den Kopplungen der beiden Protonen (A und B) mit dem Phosphorkern (X). Diese werden im Folgenden J_{AX} und J_{BX} genannt.

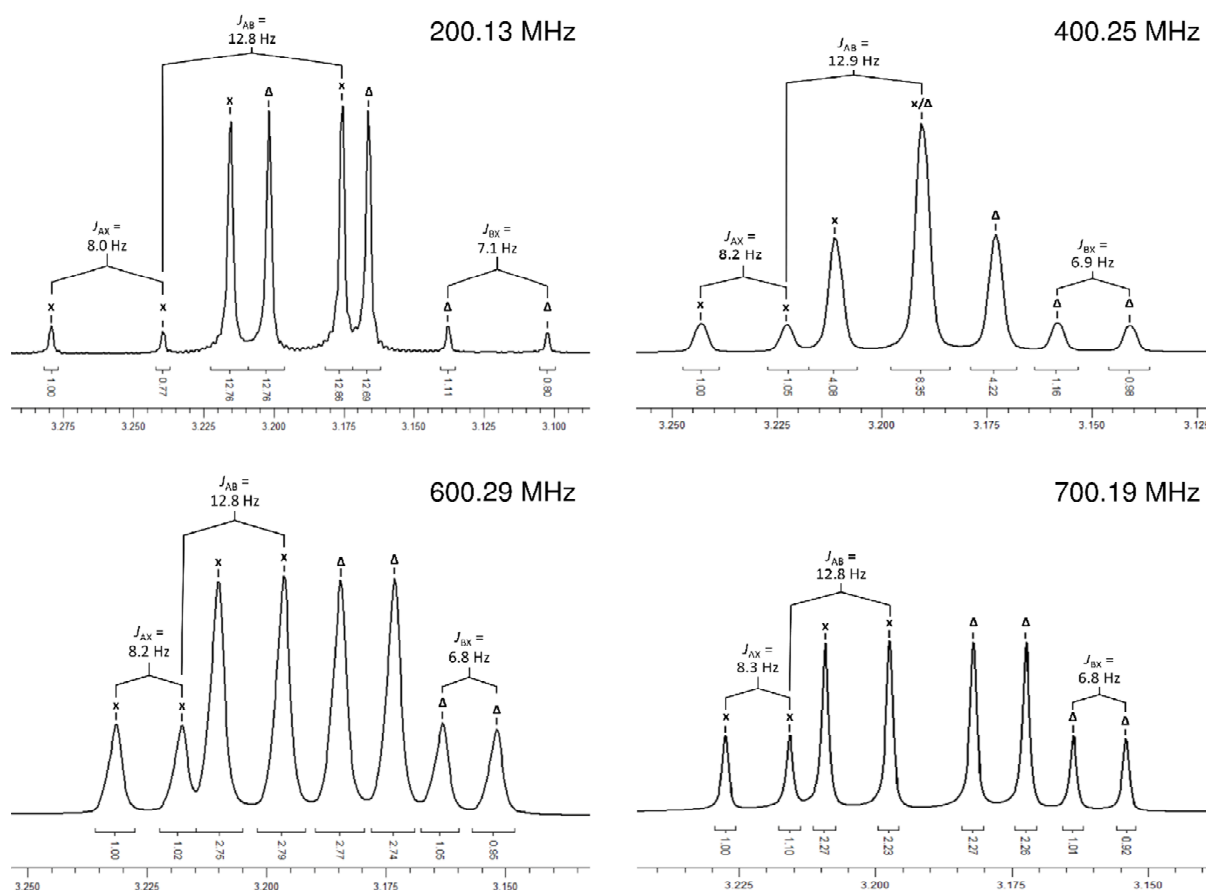


Abbildung 4: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3) von Verbindung **24a**, die bei unterschiedlichen Frequenzen aufgenommen worden sind; jeweils dieselbe Probe. Oben links 200.13 MHz, oben rechts 400.25 MHz, unten links 600.29 MHz, unten rechts 700.19 MHz.

Durch Messungen von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren derselben Probe der Verbindung **24a** (in deuteriertem Chloroform) bei verschiedenen Frequenzen wird das Aussehen des Spektrums des ABX-Systems beeinflusst. Im Gang zu höheren Frequenzen sind die einzelnen Signale der Aufspaltungen bei kleineren Verschiebungsunterschieden zu finden. Dieser Effekt ist in Abbildung 4 gezeigt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **24a** (CDCl_3) bei 200.13 MHz sind zwei Dubletts von Dublett mit starkem Dacheffekt zu sehen, bei dem jeweils das innere Signal der Signalsätze in den anderen Signalsatz hineinreicht. Bei der Aufnahme des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bei 400.25 MHz erhält man Signalsätze bei denen sich die jeweils inneren Signale des Dubletts von Dublett überlagern und so ein Signal mit großer Intensität ergeben. Bei der Aufnahme des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bei 600.29 MHz erhält man zwei klar voneinander getrennte Signalsätze. Dieser Trend wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 700.19 MHz fortgeführt. Leichte Schwankungen der Kopplungskonstanten für J_{AB} , J_{AX} und J_{BX} sind zu beobachten.

Die geminalen OCH₂-Protonen zeigen ebenfalls zwei Signalsätze mit stark ausgeprägtem Dacheffekt (ABC₃X-System). Durch Kopplungen zum zweiten geminalen Proton, zu den benachbarten Methylprotonen und zum Phosphoratom sollte man zwei Dubletts von Dubletts von Quartett erhalten. Aufgrund unzureichender Auflösung der Spektren wird dieser Teil nicht näher ausgewertet.

Die hygroskopischen Eigenschaften des Phosphinsäureesters **24a** spiegeln sich in der leichten Gewichtszunahme während der Präparation der Probe für die Elementaranalyse wider. Trotzdem stimmen die berechneten Werte (34.9% C, 3.9% H) mit den gefundenen Werten (34.4% C, 4.2% H) hinreichend überein. Im ESI-Massenspektrum (Acetonitril als mobile Phase) sind die Peaks von vier Massenclustern zu sehen. Diese entsprechen dem protonierten Monomer ($m/z = 310.9$, [**24a**+H]⁺), dem protonierten Monomer-Acetonitril-Addukt ($m/z = 351.9$, [**24a**+MeCN+H]⁺), dem Natrium-Monomer-Acetonitril-Addukt ($m/z = 373.9$, [**24a**+MeCN+Na]⁺) und dem protonierten Dimer ($m/z = 643.0$, [2·**24a**+H]⁺).

Das Reaktionsgemisch zur Verbindung **24b** wird ebenfalls zunächst destilliert, um Iodethan und überschüssiges Diiodmethan zu entfernen. Der Destillationssumpf wird durch Kristallisation aus heißem ¹Hexan gereinigt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem ¹Hexan erhält man Einkristalle der Verbindung **24b**, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Der Phosphinsäureester **24b** hat einen Schmelzpunkt von 65 °C und ist in polaren organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Acetonitril, THF, Dichlormethan und Chloroform gut und in unpolaren organischen Lösungsmitteln lediglich in der Hitze löslich.

Die Verbindung kristallisiert in Form von farblosen bis gelben Blöcken in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 5). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

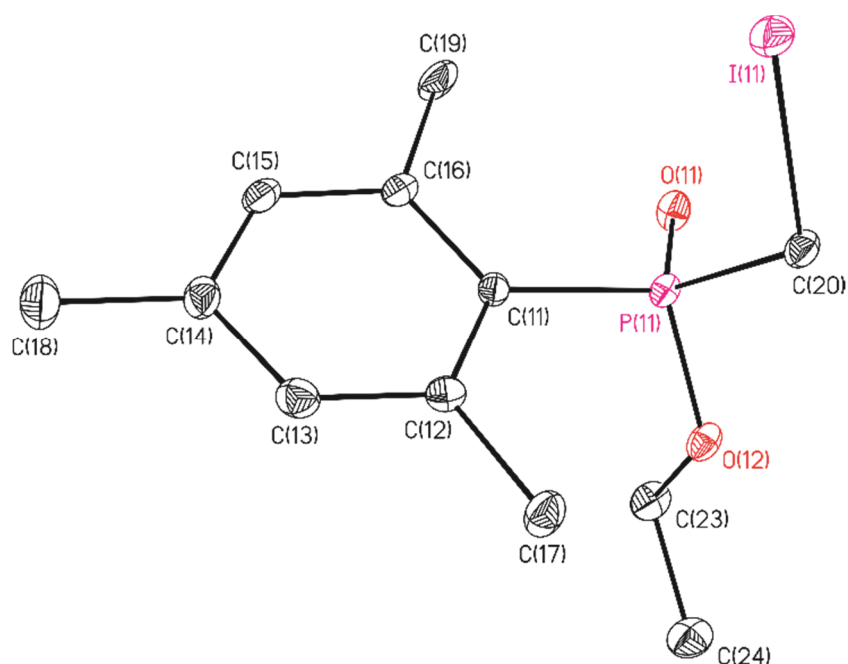


Abbildung 5: Ellipsoiden-Darstellung und Nummerierungsschema der Molekülstruktur von Iodmethylmesitylphosphinsäureethylester (**24b**). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Protonen sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P11–O11 1.476(2), P11–O12 1.592(2), P11–C11 1.811(3), P11–C20 1.804(3), C11–P11–O11 113.26(13), C11–P11–O12 107.14(13), C11–P11–C20 110.33(13), O11–P11–O12 113.79(12), O11–P11–C20 113.56(14), O12–P11–C20 97.57(12).

Das Phosphoratom P11 ist verzerrt tetraedrisch von einer Mesitylgruppe, einer Ethoxygruppe, einer Iodmethylgruppe und einem Sauerstoffatom. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, aufgenommen in deuteriertem Chloroform, zeigt ein Signal bei δ 38.0, welches im Vergleich zu dem Signal der Verbindung **24a** (δ 35.4) um 2.6 ppm ins tiefe Feld verschoben ist. Auch die geminalen Protonen der PCH_2 -Gruppe von Verbindung **24b** spalten als ABX-System auf (Abbildung 6). Die Signalsätze sind bei δ 3.21 (Δ) bzw. 3.27 (\times) zu sehen. Die Kopplungskonstante J_{AB} beträgt 12.6 Hz, die Kopplungskonstanten J_{AX} bzw. J_{BX} 9.0 Hz bzw. 4.6 Hz. Auch bei niedrigen Frequenzen überlagern die Signalsätze sich nicht und wandern im Gang zu hohen Frequenzen stark auseinander.

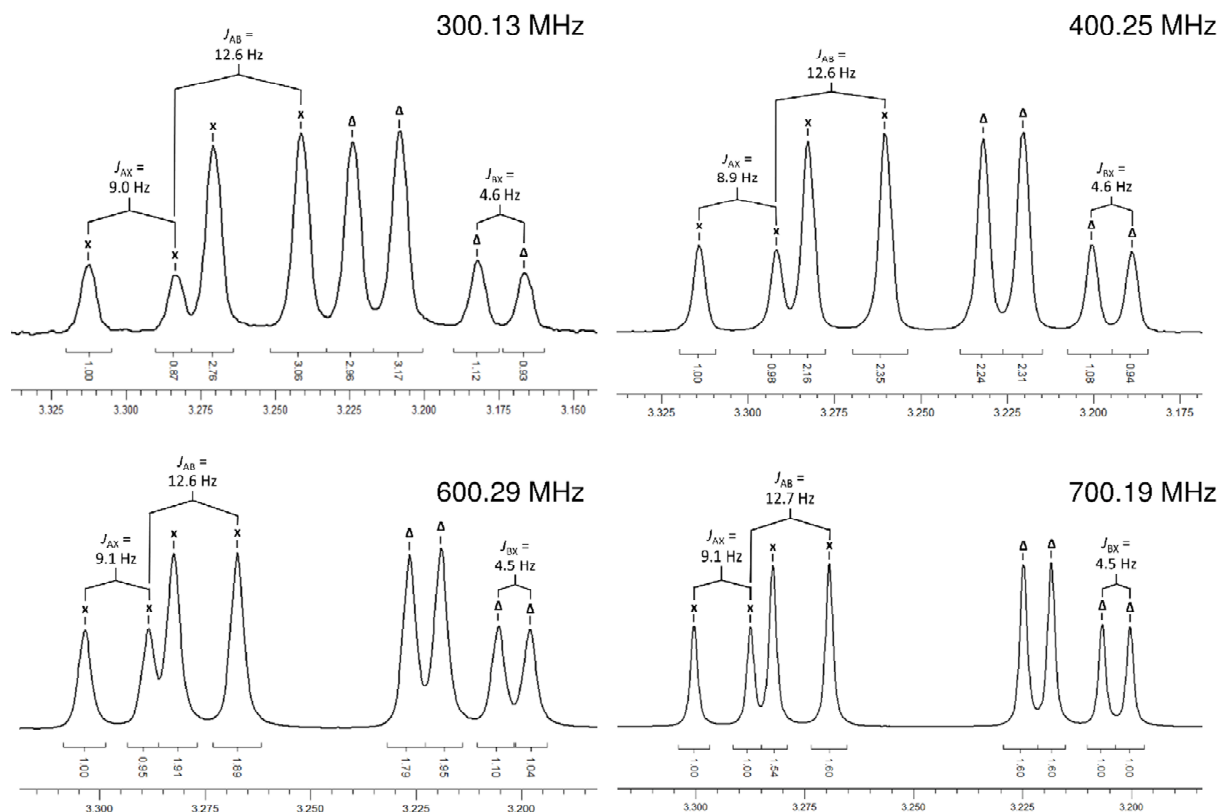


Abbildung 6: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3) von Verbindung **24b**, die bei unterschiedlichen Frequenzen aufgenommen worden sind; jeweils dieselbe Probe. Oben links 300.13 MHz, oben rechts 400.25 MHz, unten links 600.29 MHz, unten rechts 700.19 MHz.

Im ESI-Massenspektrum (Acetonitril als mobile Phase) sind die Peaks von drei Massenclustern zu sehen. Diese werden dem protonierten Monomer ($m/z = 353.0$, $[\mathbf{24b}+\text{H}]^+$), dem Natrium-Monomer-Addukt ($m/z = 374.9$, $[\mathbf{24b}+\text{Na}]^+$), dem Natrium-Monomer-Acetonitril-Addukt ($m/z = 416.0$, $[\mathbf{24b}+\text{CH}_3\text{CN}+\text{Na}]^+$) und dem Natrium-Dimer-Addukt ($m/z = 727.0$, $[2\cdot\mathbf{24b}+\text{Na}]^+$) zugeordnet. Ein weiterer Peak eines Massenclusters ist bei $m/z = 298.1$ zu sehen. Dieser entspricht dem protonierten Oxidationsprodukt des Eduktes, das ein Addukt mit Acetonitril bildet $\{[\text{MesP}(\text{O})(\text{OEt})_2+\text{CH}_3\text{CN}+\text{H}]^+\}$.

Die Alkylidide **24a** und **24b** werden durch basische Aminierung in Ethanol zu den α -Aminophosphinsäureestern **25a** und **25b** umgesetzt. Die Produkte werden durch eine Säure-Base-Extraktion mit anschließender Filtration über Silicagel aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Die Amine werden jeweils als bräunliche, hygroskopische Öle erhalten. Sie sind gut löslich in Dichlormethan, Diethylether, THF, Ethylacetat und Aceton.

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **25a** bzw. **25b**, aufgenommen in deuteriertem Chloroform, sind je ein Signal zu sehen (δ 39.5, **25a**; 42.9, **25b**). Diese sind im Vergleich zur jeweiligen Iodomethylverbindung um 4.1 (**25a**) bzw. 4.9 ppm (**25b**) tieffeldverschoben.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Amins **25a** bei 300.13 MHz erhält man für die geminalen PCH_2 -Protonen jeweils ein Singulett (Abbildung 7). Auch für diese Verbindung sollte ein ABX-System erwartet werden, da die Protonen der PCH_2 -Gruppe diastereotop sind. Bei Messungen bei höherer Frequenz wird deutlich, dass die vermeintlichen Singulett das Spinsystem nicht korrekt wiedergeben. Durch Messungen bei 400.25 MHz bzw. bei 600.29 MHz erhält man Signalsätze, die nicht ohne geeignete Programme zur Simulation auszuwerten sind.

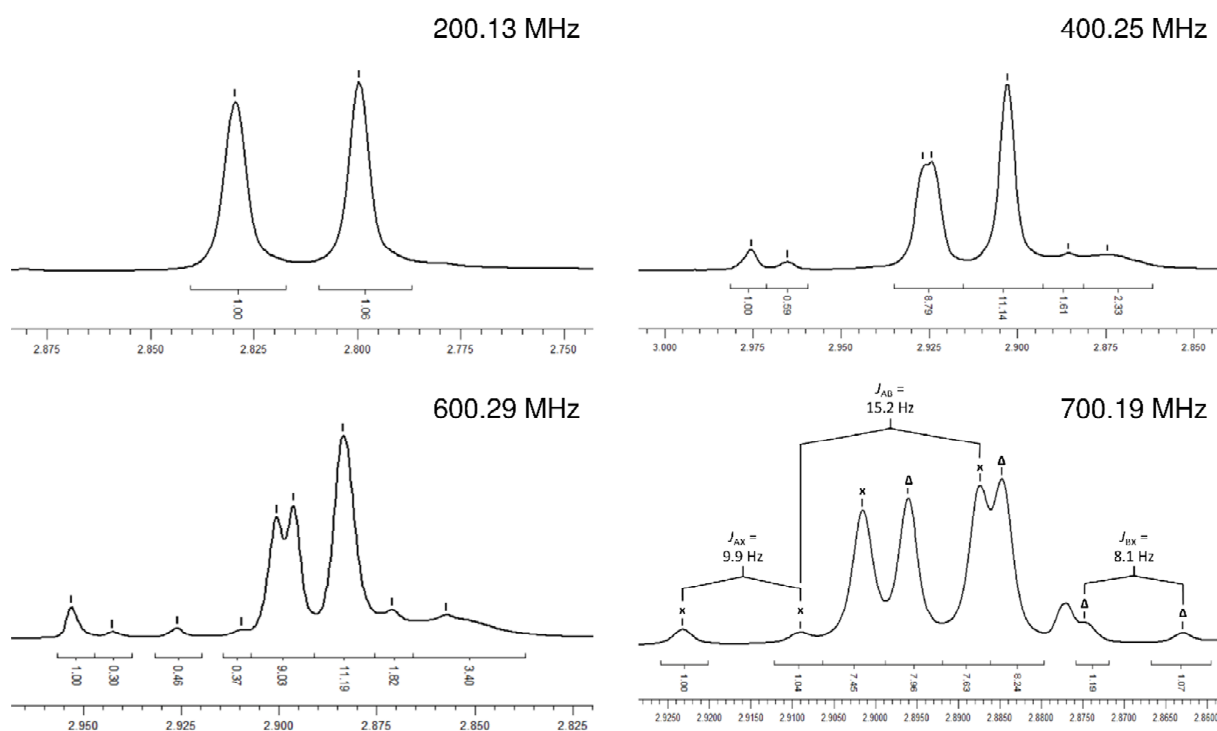


Abbildung 7: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3) von Verbindung **25a**, die bei unterschiedlichen Frequenzen aufgenommen worden sind; jeweils dieselbe Probe. Oben links 200.13 MHz, oben rechts 400.25 MHz, unten links 600.29 MHz, unten rechts 700.19 MHz.

Erst die Messung bei einer Frequenz von 700.19 MHz zeigt das erwartete Aufspaltungsmuster. Für jedes der geminalen Protonen erhält man einen separaten Satz von Signalen bei δ 2.87 (\blacktriangle) bzw. 2.88 (\times), welche als Dublett von Dublett mit starkem Dacheffekt aufspalten. Die Kopplung $^2J(^1\text{H}-^1\text{H})$ (15.2 Hz) entspricht der J_{AB} -

Kopplung, die beiden Kopplungen ${}^2J(^1\text{H}-{}^{31}\text{P})$ (δ 2.87, 8.1 Hz; δ 2.88, 9.9 Hz) den J_{AX} - und J_{BX} -Kopplungen. Im Ausschnitt dieses Spektrums (Abbildung 7, unten links) sieht man, dass ein weiteres Signal unter dem erwarteten Signalsatz liegt. Dieses wird einer nicht weiter identifizierten Verunreinigung zugeordnet. Während der Präparation der Elementaranalyse wurde deutlich, dass Verbindung **25a** hygroskopisch ist, da die Masse der Probe sukzessive zugenommen hat. Trotzdem entsprechen die berechneten Werte (58.1% C, 8.0% H, 6.2% N) den gemessenen Werten (58.4% C, 8.0% H, 6.2% N). Im ESI-Massenspektrum des Amins **25a** sind die Peaks von drei Massenclustern zu sehen. Diese entsprechen dem protonierten Monomer ($m/z = 228.1$, $[\mathbf{25a}+\text{H}]^+$), dem protonierten Dimer ($m/z = 455.2$, $[2\cdot\mathbf{25a}+\text{H}]^+$) und dem Natrium-Dimer-Addukt ($m/z = 477.2$, $[2\cdot\mathbf{25a}+\text{Na}]^+$). Ein weiterer Peak bei $m/z = 242.1$ wurde keinem Massencuster zugeordnet.

Im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Amins **25b** ist die PCH_2 -Gruppe wie in den vorangegangenen Verbindungen in Form eines ABX-Systems aufgespalten (Abbildung 8). Für jedes der geminalen Protonen erhält man ein separates Signal bei δ 2.86 (\blacktriangle) bzw. 2.89 (\mathbf{x}), welches als Dublett von Dublett mit starkem Dacheffekt aufspaltet. Die Kopplung ${}^2J(^1\text{H}-{}^1\text{H})$ (14.8 Hz) entspricht der J_{AB} -Kopplung, die beiden Kopplungen ${}^2J(^1\text{H}-{}^{31}\text{P})$ (δ 2.86, 9.1 Hz; δ 2.89, 6.3 Hz) den J_{AX} - und J_{BX} -Kopplungen. Auch hier ist im Gang zu höheren Frequenzen die Vereinfachung der ABX-Spektren zu sehen. Da bei der Präparation der Elementaranalyse die Masse der Probe stetig steigt, ist es naheliegend, dass auch das Amin **25b** hygroskopisch ist. Wenn zu dem berechneten Wert der Elementaranalyse (62.4% C, 9.0% H, 5.2% N) ein Viertel Molekül Wasser addiert wird (61.4% C, 9.0% H, 5.1% N), stimmt das Ergebnis der Elementaranalyse mit den gemessenen Werten (61.6% C, 9.0% H, 5.1% N) überein. Im ESI-Massenspektrum (Acetonitril als mobile Phase) von Verbindung **25b** entsprechen die vier Peaks mit der höchsten Intensität den Massencustern der protonierten Phosphinsäure $\{m/z = 242.1, [\text{MesP}(\text{O})(\text{OH})\text{CH}_2\text{NMe}_2+\text{H}]^+\}$, des Natrium-Phosphinsäure-Addukts $\{m/z = 264.0, [\text{MesP}(\text{O})(\text{OH})\text{CH}_2\text{NMe}_2+\text{Na}]^+\}$, des protonierten Monomers ($m/z = 270.1, [\mathbf{25b}+\text{H}]^+$) und des Natrium-Monomer-Addukts ($m/z = 292.1, [\mathbf{25b}+\text{Na}]^+$).

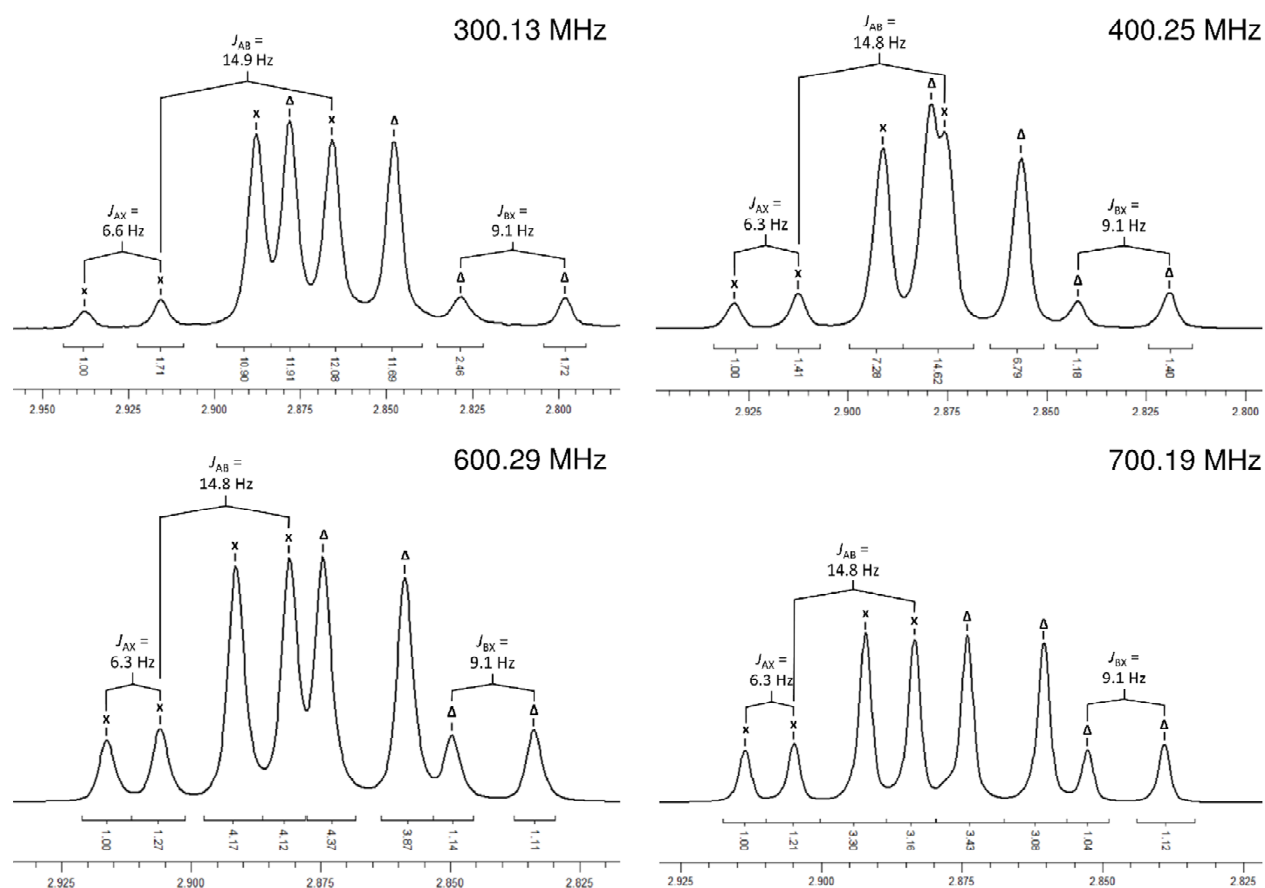


Abbildung 8: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3) von Verbindung **25b**, die bei unterschiedlichen Frequenzen aufgenommen worden sind; jeweils dieselbe Probe. Oben links 300.13 MHz, oben rechts 400.25 MHz, unten links 600.29 MHz, unten rechts 700.19 MHz.

Da die Amine **25a** bzw. **25b** nicht kristallisieren, werden sie in ihre Hydrochloride überführt. Die Verbindungen bilden aus Salzsäure in Diethylether Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Verbindung **25a**·HCl kristallisiert in Form von farblosen Plättchen, die einen Schmelzpunkt von $211 \text{ }^\circ\text{C}$ haben. Verbindung **25b**·HCl bildet Einkristalle in Form von farblose Säulen, die einen Schmelzpunkt von $253 \text{ }^\circ\text{C}$ haben. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 9 und 10). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

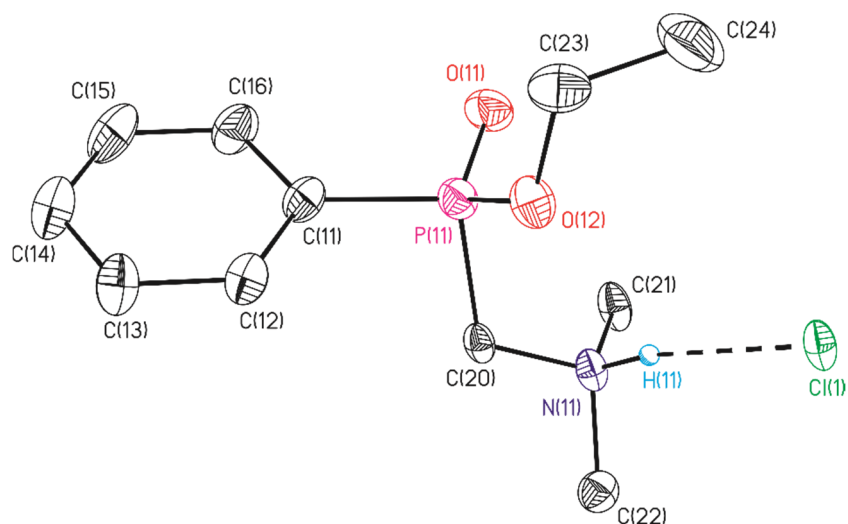


Abbildung 9: Ellipsoiden-Darstellung und Nummerierungsschema der Molekülstruktur von Dimethylaminomethylphenylphosphinsäureethylester Hydrochlorid (**25a**·HCl). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Protonen sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P11–O11 1.452(2), P11–O12 1.588(2), P11–C11 1.778(4), P11–C20 1.803(3), C11–P11–O11 113.12(16), C11–P11–O12 107.79(15), C11–P11–C20 101.59(15), O11–P11–O12 116.15(14), O11–P11–C20 116.39(15), O12–P11–C20 100.08(14). Länge der Wasserstoffbrückenbindung [Å]: N11···Cl1 3.011(3), N11–H11···Cl1 2.12(2).

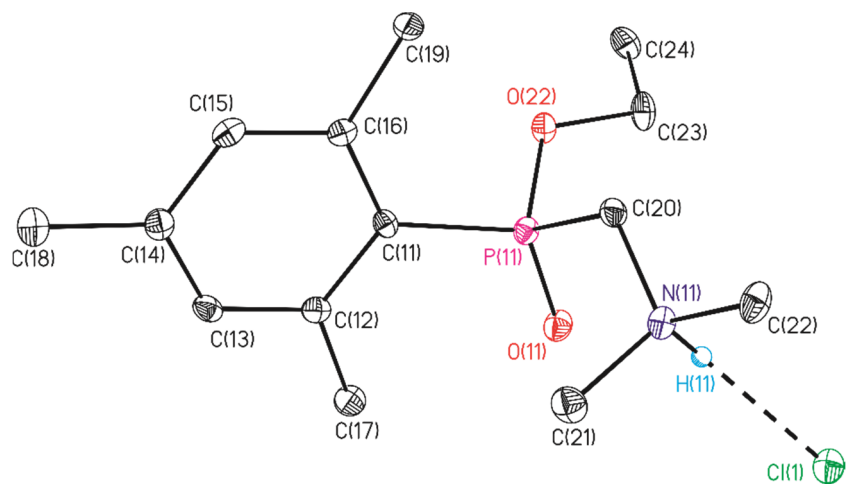


Abbildung 10: Ellipsoiden-Darstellung und Nummerierungsschema der Molekülstruktur von Mesityldimethylaminomethylphosphinsäureethylester Hydrochlorid (**25b**·HCl). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Protonen sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P11–O11 1.474(2), P11–O22 1.582(2), P11–C11 1.812(3), P11–C20 1.845(3), C11–P11–O11 116.02(12), C11–P11–O22 103.83(12), C11–P11–C20 107.77(13), O11–P11–O22 114.48(11), O11–P11–C20 109.67(12), O22–P11–C20 104.20(11). Länge der Wasserstoffbrückenbindung [Å]: N11···Cl1 3.036(3), N11–H11···Cl1 2.18(3).

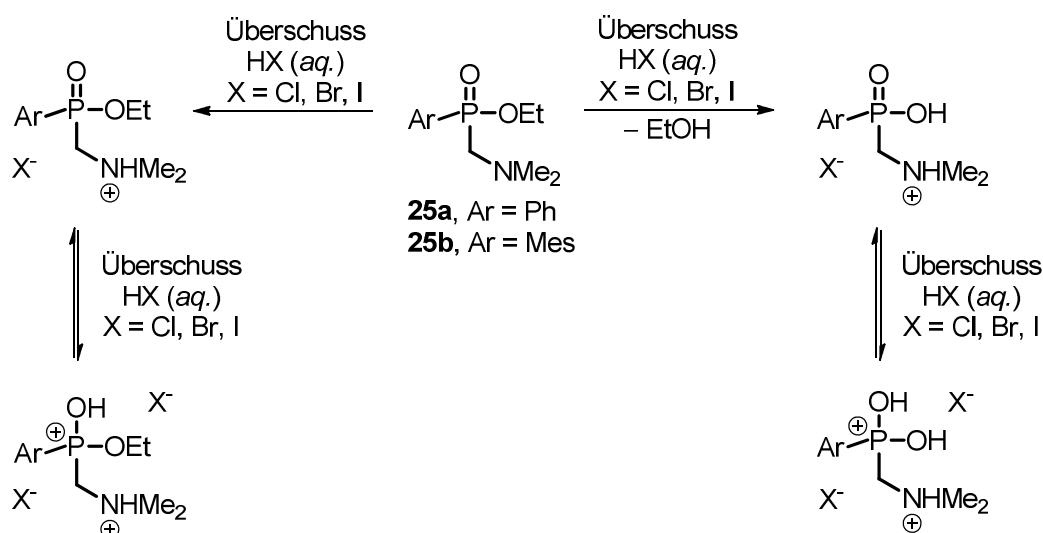
Die Phosphoratome P11 in den Verbindungen **25a**·HCl bzw. **25b**·HCl sind verzerrt tetraedrisch von einer Phenyl bzw. Mesityl-, einer Ethoxy-, einer Dimethylaminomethylgruppe und einem Sauerstoffatom umgeben.

Reaktionen zur Dealkylierung von Phosphinsäureestern

Mögliche Reaktionen zur Dealkylierung der Esterfunktionen von Phosphinsäureethylestern wurden bereits im Kapitel 1.1 vorgestellt. Hier wird die Umsetzung der Verbindungen **25a** und **25b** mit Halogenwasserstoffen untersucht.

Dazu wurden die Phosphinsäureethylester **25a** und **25b** mit der jeweiligen Halogenwasserstoffsäure bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen bei Raumtemperatur bzw. erhöhter Temperatur (80 °C) umgesetzt.

Ein Vergleich der NMR-Spektren der Reaktionslösungen mit denen des Reinstoffes ist nicht sinnvoll, da bei unterschiedlichen pH-Werten ein unterschiedlicher Grad der Protonierung der Phosphinsäuren bzw. des Phosphinsäureesters vorliegt (Schema 2). Damit haben diese Verbindungen auch unterschiedliche chemische Verschiebungen δ .



Schema 2: Reaktionsschema der Protonierung eines Phosphinsäureesters bzw. der Dealkylierung eines Phosphinsäureesters mit anschließender Protonierung.

Erst durch eine Aufarbeitung, die ein neutrales Produkt ergibt, können die NMR-Spektren der erhaltenen Substanzen mit denen der Verbindungen **25a** und **25b**

verglichen werden. Daher wurde das Reaktionsgemisch der jeweiligen Reaktion durch eine Natriumhydroxid-Lösung neutralisiert, alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der erhaltene Rückstand im Soxhlet mit Dichlormethan extrahiert. Es wurden sowohl der Rückstand dieser Extraktion (CD_3OD), als auch die zur Trockne eingengte Dichlormethan-Lösung (CDCl_3) NMR-spektroskopisch untersucht.

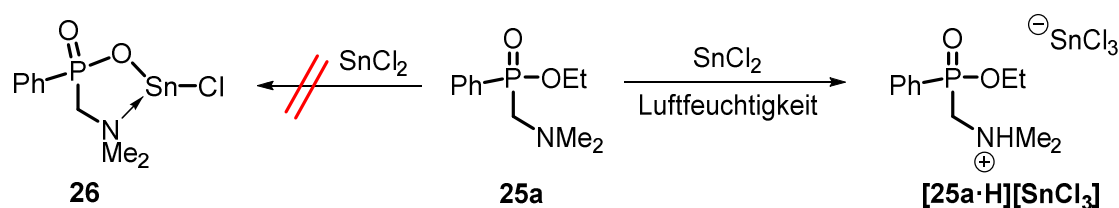
Die Umsetzungen der Amine **25a** und **25b** in verdünnten Halogenwasserstoffsäuren (Salzsäure, 1 M; Bromwasserstoff, 1 M; Iodwasserstoff, 1 M) bei Raumtemperatur bzw. erhöhter Temperatur (80 °C) für sieben Tage mit anschließender Soxhlet-Extraktion ergeben lediglich die jeweiligen Edukte in quantitativer Ausbeute. Auch aus den Umsetzungen in konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren (Salzsäure, 37%; Bromwasserstoff, 48%; Iodwasserstoff, 57%) bei Raumtemperatur bzw. erhöhter Temperatur (80 °C) für sieben Tage mit anschließender Soxhlet-Extraktion werden die Edukte **25a** und **25b** in quantitativer Ausbeute erhalten. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren entsprechen den Spektren der Amine **25a** und **25b**.

Offensichtlich findet keine Dealkylierung der Phosphinsäureester **25a** und **25b** mit Halogenwasserstoffsäuren statt.

Da die Verbindungen **25a** und **25b** chemisch inert gegenüber Halogenwasserstoffsäure sind, wurde die Umsetzung mit Trifluoressigsäure, als Vertreter für starke organische Säuren, untersucht. Nach drei Tagen Reaktionszeit wurde die Trifluoressigsäure im Vakuum entfernt. Um Reste der Säure aus dem Rückstand zu entfernen, wurde dieser in Methanol aufgenommen und das Methanol im Vakuum entfernt. Diese Prozedur wurde so oft wiederholt, bis eine neutrale methanolische Lösung resultierte. Nach Einengen dieser Lösung wurde der erhaltene Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erhält man ein Signal, das dem des Eduktes entspricht (δ 39.4, CDCl_3).

Damit findet unter diesen Bedingungen ebenfalls keine Dealkylierung der Phosphinsäureester **25a** und **25b** statt.

Da bisherige Versuche zur Dealkylierung des Phosphinsäurealkylesters fehlgeschlagen sind, wurde die Dealkylierung der Verbindung **25a** mit Zinn(II)chlorid untersucht. Bei inerter Reaktionsführung sollte der Ethylrest des Phosphinsäureethylesters unter Bildung von Chlorethan abgespalten werden, um das Chloridozinnphosphinat **26** zu bilden (Schema 3).



Schema 3: Reaktionsschema zum Versuch der Dealkylierung mit Zinn(II)chlorid.

Zunächst wird die Reaktion unter nicht inerten Bedingungen in Benzol durchgeführt. Zinn(II)chlorid wird zu einer Lösung des Amins **25a** in Benzol gegeben. Nachdem diese Mischung 15 Stunden bei 80 °C erhitzt wurde, ist ein weißer Niederschlag zu sehen, der in organischen Lösungsmitteln (Chloroform, Aceton, Ether, Benzol) nicht löslich ist. Dieser Feststoff wurde nicht weiter untersucht. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um Zinn(II)oxid, das durch die Hydrolyse von Zinn(II)chlorid mit anschließender Kondensation entstanden ist. Die Koppelprodukte sind Salzsäure und Wasser. Daher ist für diese Reaktion nur eine katalytische Menge von Wasser nötig.

Durch Sedimentieren des Niederschlages und langsames Entfernen des Lösungsmittels erhält man wenige Kristalle der Verbindung $[\text{25a}\cdot\text{H}][\text{SnCl}_3]\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind (Abbildung 11). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

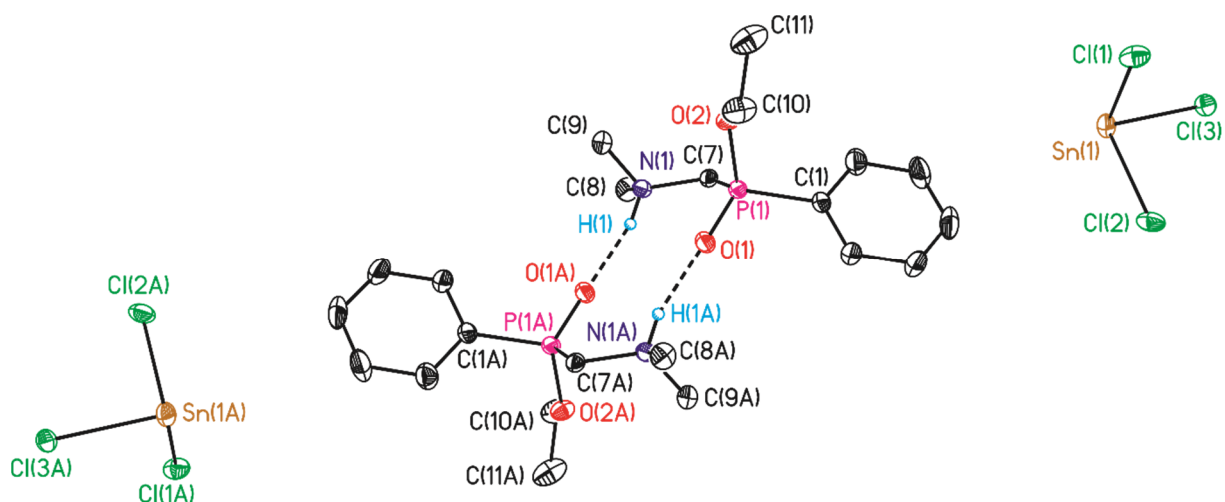


Abbildung 11: Ellipsoiden-Darstellung und Nummerierungsschema des Dimeres der Molekülstruktur von Verbindung $[\mathbf{25a}\cdot\text{H}][\text{SnCl}_3]\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Protonen und das Solvatmolekül sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–O1 1.470(2), P1–O2 1.5788(19), P1–C1 1.790(3), P1–C7 1.810(3), O1–P1–O2 115.15(11), O1–P1–C1 112.98(12), O2–P1–C1 107.61(12), O1–P1–C7 113.07(12), O2–P1–C7 101.60(11), C1–P1–C7 105.38(12). Länge der Wasserstoffbrückenbindung [Å]: N1 \cdots O1A 2.685(3), N1–H1 \cdots O1A 1.840(18). Symmetriecode: (A) 1-x, 1-y, -z.

Das Phosphoratom P1 ist verzerrt tetraedrisch von einer Mesitylgruppe, einer Ethoxygruppe, einer Dimethylammoniummethylgruppe und einem Sauerstoffatom umgeben. Die salzartige Struktur besteht aus einem schwach koordinierendem Trichloridostannat-Anion (kürzester Abstand: Sn1 \cdots C4, 4.126(4) Å) und dem Ammonium-Kation des Moleküls **25a**. Das Proton der Salzsäure, das bei der Hydrolyse des Zinn(II)chlorids als Koppelprodukt entsteht, protoniert das Amin **25a**, das Trichloridostannat stammt aus der Anlagerung des übrigen Chlorid-Anions an Zinn(II)chlorid. Das Proton H1 am Stickstoffatom N1 ist in einer Wasserstoffbrückenbindung vom Sauerstoffatom O1 zum Stickstoffatom N1 (O1 \cdots N1, 2.685(3) Å) involviert. Das Dimer der Molekülstruktur kann durch das unitäre Graph Set $N_1(a) = R_2^2(10)$ beschrieben werden. Es bildet einen zehngliedrigen Ring mit je zwei Wasserstoffbrücken-Donoren und -Akzeptoren (Abbildung 12).

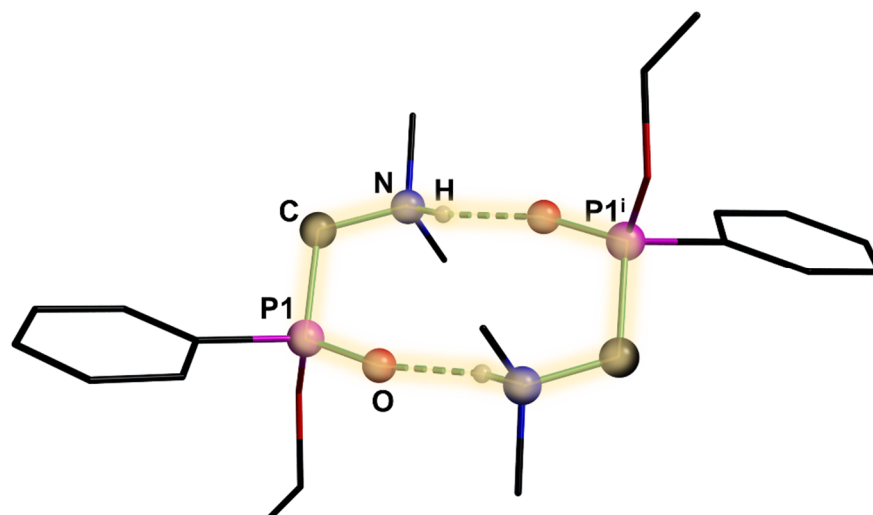


Abbildung 12: Unitäres Basis Graph Set $N_1(a) = R_2^2(10)$ von Verbindung $[25a \cdot H][SnCl_3] \cdot 0.5C_6H_6$. Symmetriecode: (i) 1-x, 1-y, -z.

Wie bereits erwähnt wurde, nur wenige Einkristalle der Verbindung $[25a \cdot H][SnCl_3] \cdot 0.5C_6H_6$ entstanden und eine Aufreinigung der überstehenden Lösung führte zu keiner sauberen Substanz. Daher war es nicht möglich, weitere Methoden der Analytik anzuwenden. Auch eine Wiederholung des Versuches führte zu keinen weiteren Einkristallen dieser Verbindung.

Durch die Reaktionsführung, die zu Verbindung $[25a \cdot H][SnCl_3] \cdot 0.5C_6H_6$ geführt hat, findet die Dealkylierung der Phosphinsäureesterfunktion nicht statt. Daher wird Verbindung **25a** zehn Tage bei 110 °C in Toluol umgesetzt. Nach Entfernen des Toluols wird das Reaktionsgemisch in Dichlormethan aufgenommen. Durch partielle Hydrolyse werden Einkristalle der Verbindung $27 \cdot 6CH_2Cl_2$ erhalten, die für die Einkristallröntgenstrahlenstrukturanalyse geeignet sind. Der weiße Feststoff ist gut in aprotischen polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Aceton und Acetonitril löslich. Verbindung **27** kristallisiert aus Dichlormethan bei 3 °C in Form von farblosen Nadeln als sein Dichlormethan-Solvat $27 \cdot 6CH_2Cl_2$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 13). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

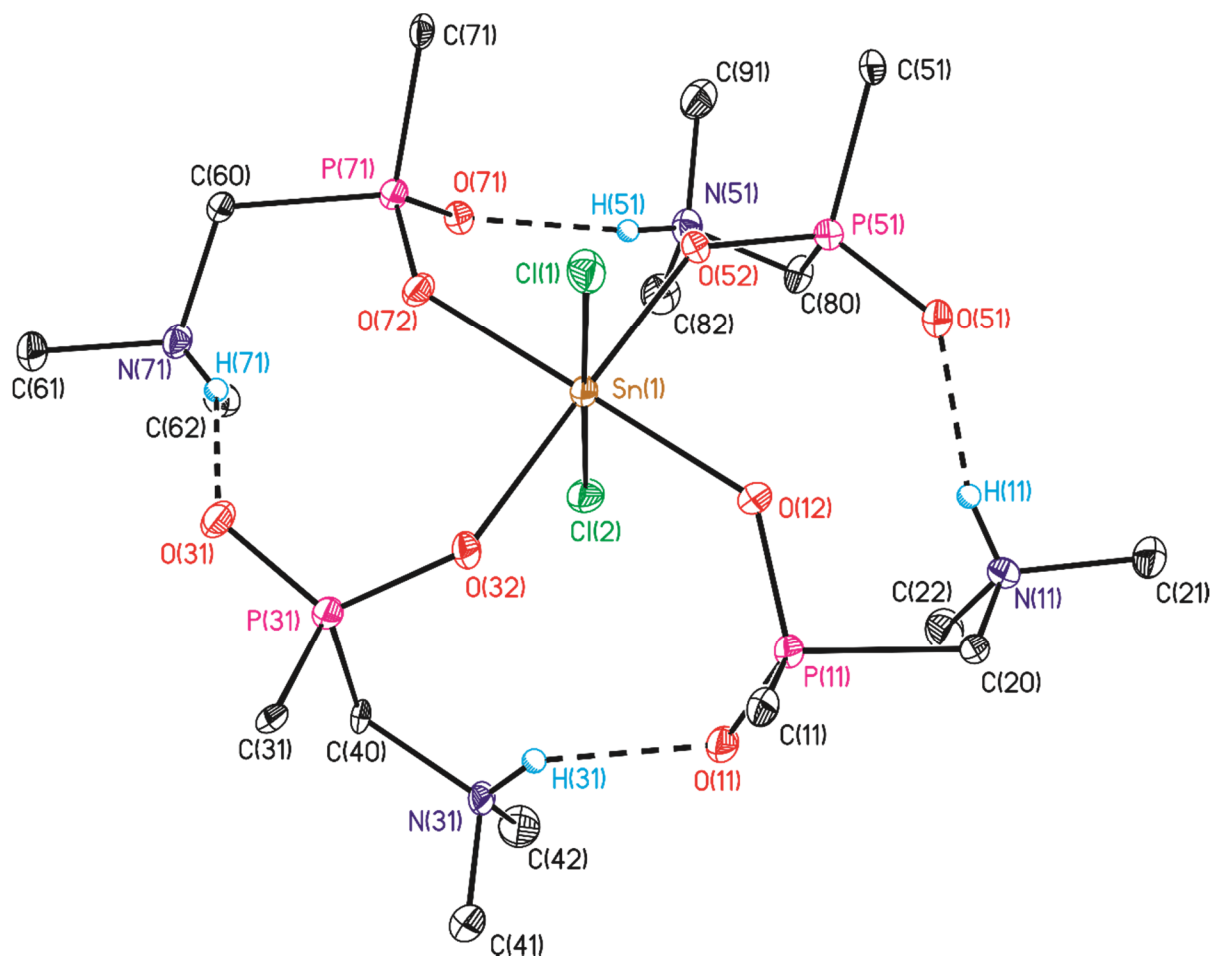


Abbildung 13: Ellipsoiden-Darstellung und Nummerierungsschema der Molekülstruktur von Verbindung **27**·6CH₂Cl₂. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Protonen und Anionen sind nicht abgebildet, Phenylgruppen sind auf die *ipso*-Kohlenstoffatome reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1–Cl1 2.3643(14), Sn1–Cl2 2.4047(14), Sn1–O12 2.050(3), Sn1–O32 2.067(4), Sn1–O52 2.056(4), Sn1–O72 2.046(3), Cl1–Sn1–Cl2 178.77(5), O12–Sn1–O72 179.22(15), O32–Sn1–O52 177.20(15), Cl1–Sn1–O12 89.66(11), Cl1–Sn1–O32 91.90(11), Cl1–Sn1–O52 90.90(11), Cl1–Sn1–O72 89.76(11), O12–Sn1–O32 88.35(14), O32–Sn1–O72 91.15(14), O72–Sn1–O52 89.04(14), O12–Sn1–O52 91.49(14).

Das Zinnatom Sn1, das in der Oxidationszahl +IV vorliegt, ist verzerrt oktaedrisch von sechs Substituenten umgeben. In axialer Position sind die Chloratome Cl1 (Sn1–Cl1 2.3643(14) Å) und Cl2 (Sn1–Cl2 2.4047(14) Å) lokalisiert, in äquatorialer Position die Sauerstoffatome O12, O32, O52 und O72, die zu je einem Ammoniumphosphinat-Liganden gehören. Die Sauerstoff–Zinn-Abstände liegen im Bereich von 2.046(3) (Sn1–O72) bis 2.067(4) Å (Sn1–O32). Die Winkel der zueinander *trans* stehenden Substituenten zeigen die Verzerrung der oktaedrischen Umgebung an (Cl1–Sn1–Cl2 178.77(5), O12–Sn1–O72 179.22(15), O32–Sn1–O52 177.20(15) Å).

Das zentrale Kation ist zweifach positiv geladen. Als Gegenionen fungieren zwei Trichloridostannat-Anionen, in denen das Zinnatom in der Oxidationszahl +II vorliegt. Diese Gegenionen sind schwach koordinierend. Die kleinsten Abstände zum zentralen Kation betragen 3.465(6) (Cl21·····C62) bzw. 3.511(5) Å (Cl31·····C80). In der Peripherie befinden sich sechs nicht-koordinierende Dichlormethan-Moleküle, die bei anisotroper Verfeinerung der Molekülstruktur fehlgeordnet sind. Daher wurden die Elektronendichten dieser fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle durch die SQUEEZE-Routine des Programmes Platon^[37] modelliert, um den Hauptteil der Struktur zu verbessern.

Die vier Ammoniumphosphinat-Moleküle liegen als Zwitterionen vor, bei denen die Phosphinsäurefunktionen deprotoniert und die Aminofunktionen protoniert sind. Die Protonen der Aminofunktionen sind in Wasserstoffbrückenbindungen involviert, wodurch das propellerartige Strukturmotiv gebildet wird. Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen können Tabelle 1 entnommen werden. Propellerartige Struktur motive haben eine bestimmte Drehrichtung und sind somit chiral. Da Verbindung **27**·6CH₂Cl₂ allerdings in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ vorliegt, ist das zweite Enantiomer ebenfalls in der Elementarzelle vorhanden. Dieses hat die genau entgegengesetzte Drehrichtung. Daher handelt es sich bei Verbindung **27**·6CH₂Cl₂ um ein racemisches Gemisch.

Die Phosphoratome der vier Liganden sind jeweils verzerrt tetraedrisch von je zwei Sauerstoff-Atomen, einer Dimethylaminomethylgruppe und einer Phenylgruppe umgeben. Die Berechnung der geometrischen Güte zeigt an, dass die Phosphoratome unterschiedlich von diesen Substituenten umgeben sind. Die tetraedrischen Umgebungen der Atome P11 ($\Delta\Sigma(\vartheta) = 21.4(6)^\circ$) und P71 ($\Delta\Sigma(\vartheta) = 27.0(5)^\circ$) sind stärker verzerrt als die Umgebungen der Atome P31 ($\Delta\Sigma(\vartheta) = 0.2(3)^\circ$) und P51 ($\Delta\Sigma(\vartheta) = 13.2(5)^\circ$).

Tabelle 1: Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Wasserstoffbrückentyp der Wasserstoffbrückenbindungen von Verbindung **27**·6CH₂Cl₂.

D–H···A	d(O–H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)	Wasserstoffbrückentyp
N11–H11···O51	0.85(2)	1.87(3)	2.697(6)	164(7)	<i>a</i>
N31–H31···O11	0.85(2)	1.93(5)	2.641(5)	141(6)	<i>b</i>
N51–H51···O71	0.87(2)	1.90(4)	2.694(6)	152(7)	<i>c</i>
N71–H71···O31	0.86(2)	1.89(4)	2.687(6)	152(6)	<i>d</i>

Im Kation der Verbindung **27**·6CH₂Cl₂ befinden sich vier Wasserstoffbrückenbindungen mit Bindungslängen von 2.641(5) (N31–H31···O11) bis 2.697(6) Å (N11–H11···O51), die im gewöhnlichen Bereich für moderate N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen liegen.^[38] In Tabelle 2 sind elementare unitäre Motive (auf der Diagonalen) und elementare binäre Graphensätze aufgeführt.

Tabelle 2: Elementare unitäre Motive (auf Diagonale) und elementare binäre Graphensätze für Verbindung **27**·6CH₂Cl₂. *a*: N11–H11···O51, *b*: N31–H31···O11, *c*: N51–H51···O71, *d*: N71–H71···O31. [x] Keine Verbindung auf binärem Level.

Wasserstoffbrückentyp	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
<i>a</i>	S(9)			
<i>b</i>	S ₂ ² (14)	S(9)		
<i>c</i>	S ₂ ² (14)	[x]	S(9)	
<i>d</i>	[x]	S ₂ ² (14)	S ₂ ² (14)	S(9)

Die elementaren unitären Motive der Wasserstoffbrückenbindungen sind jeweils Motive mit intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Der elementare unitäre Graphensatz lautet $N_1 = S(9)S(9)S(9)S(9)$.

Die elementaren binären Graphensätze $N_2(a,b)$, $N_2(a,c)$, $N_2(b,d)$ und $N_2(c,d)$ sind Muster mit intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (jeweils S₂²(14)) (Abbildung 14). Zwischen den Wasserstoffbrückenbindungen *a* und *d* bzw. *b* und *c* bestehen keine Verbindungen auf binärem Niveau.

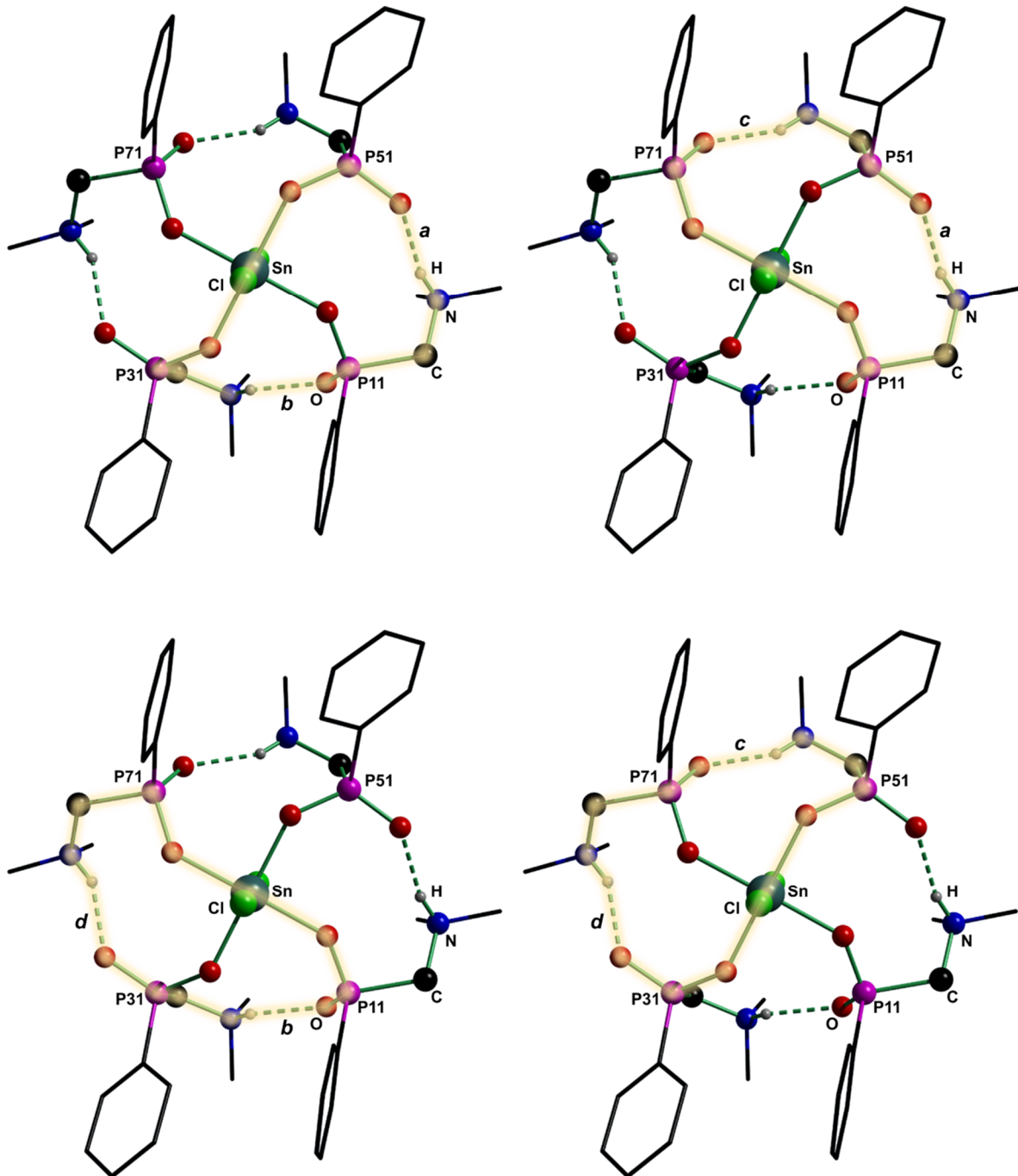


Abbildung 14: Elementare binäre Graphensätze $N_2(a,b)$ (oben links), $N_2(a,c)$ (oben rechts), $N_2(b,d)$ (unten links) und $N_2(c,d)$ (unten rechts) von Verbindung **27**·6CH₂Cl₂.

Auf dem tertiären Niveau gibt es vier elementare Graphensätze, die jeweils Muster mit intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen mit 19 Atomen enthalten ($N_3(a,b,c) = N_3(a,b,d) = N_3(a,c,d) = N_3(b,c,d) = S_3^3(19)$). Auf quartärem Niveau sind alle Wasserstoffbrückenbindungen involviert und bilden ein Muster mit intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen mit 20 Atomen (Abbildung 15).

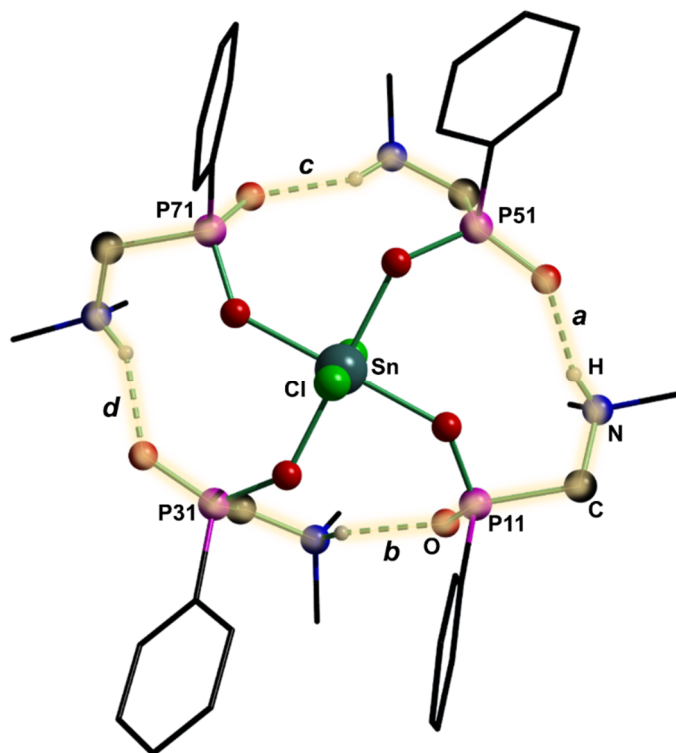
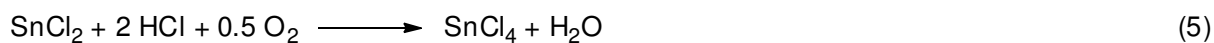
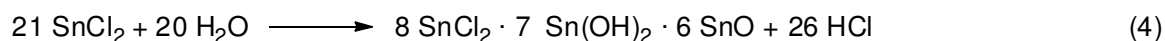


Abbildung 15: Quartärer Graphensatz $N_4(a,b,c,d)$ von Verbindung $27 \cdot 6CH_2Cl_2$.

Das Produkt **27** aus der Reaktion des Phosphinsäureesters **25a** mit Zinn(II)chlorid entsteht, unter Vorbehalt, durch eine komplexe Reaktionsfolge. Dabei sollten die Hydrolyse-Reaktion (Gleichung 4)^[39] und eine Redox-Reaktion (z. B. Gleichungen 5 bzw. 6) involviert sein.^[39,40]



Problematisch ist, dass weder Zinn(II)oxid noch Zinn(II)hydroxid nachgewiesen werden konnten. Für eine kontrollierte Reaktionsführung spricht die Wiederholbarkeit dieses Versuches. Die Reaktion wurde drei Mal mit demselben Ergebnis wiederholt. Das Wasser stammt aus dem eingesetzten Phosphonsäureester. Dieser zeigt, wie in der Elementaranalyse nachgewiesen, hygroskopische Eigenschaften.

Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der gewaschenen (Hexan) und getrockneten (10 h, $60\text{ }^\circ\text{C}$, $3 \cdot 10^{-4}$ mbar) Kristalle der Verbindung $27 \cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in deuteriertem Acetonitril erhält man zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta -713$ und -25 . Das Signal bei $\delta -713$ ist als Quintett aufgespalten ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 132$ Hz) und wird wegen der Multiplizität und der chemischen Verschiebung, die im Bereich von hexakoordinierten Zinnverbindungen liegt^[41], dem Zinn(IV)-Atom des Kations zugeordnet. Die Resonanz bei $\delta -25$ liegt als breites Singulett mit einer Halbwertsbreite von $\nu_{1/2} = 216$ Hz vor und wird den Trichloridostannat(II)-Anionen zugeordnet. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei $\delta 23.0$ mit aufgelösten $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten zu sehen ($^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 126/132$ Hz) (Abbildung 16). Die Kopplungskonstante der ^{119}Sn -Satelliten entspricht der Kopplungskonstante des Quintetts im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

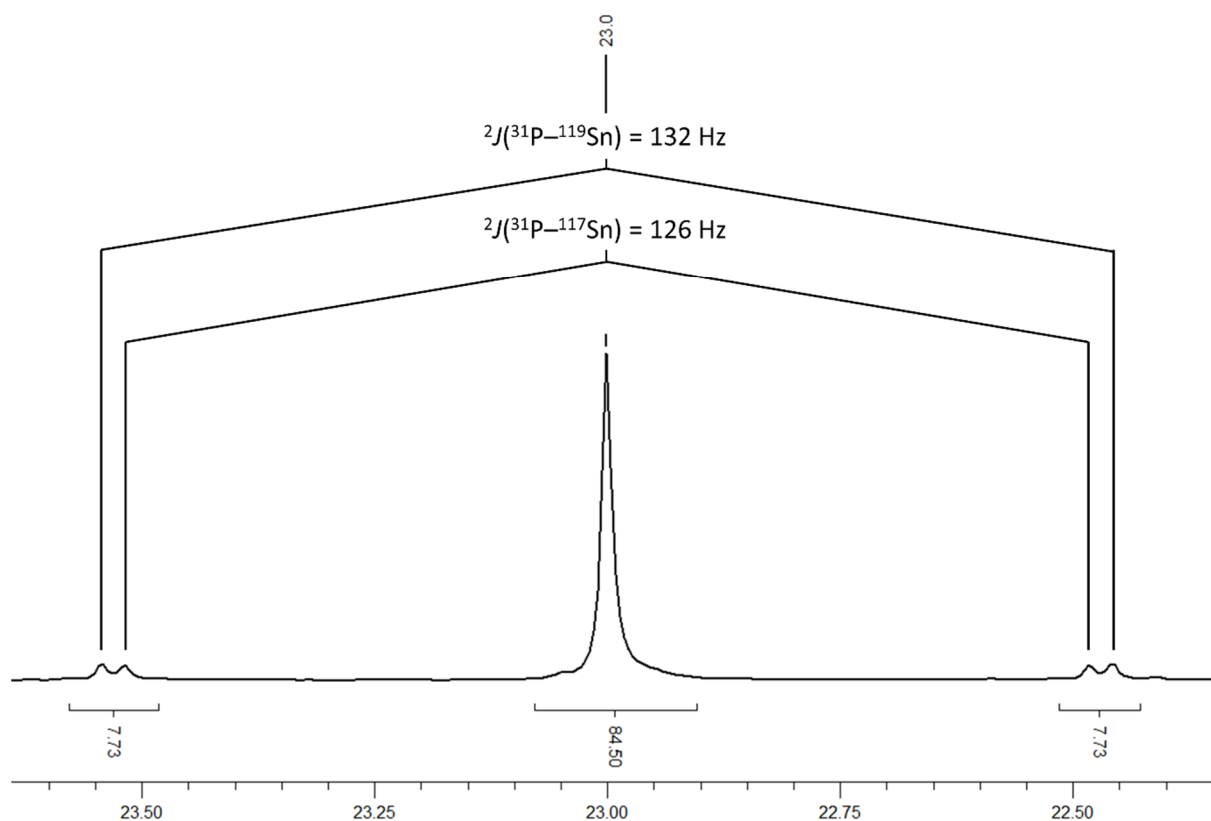


Abbildung 16: Ausschnitt des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (CD_3CN) von Verbindung $27 \cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung $27 \cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$, aufgenommen in deuteriertem Acetonitril, ist, neben den erwarteten Signalen für den Liganden, ein breites Singulett bei $\delta 10.70$ ($\nu_{1/2} = 27.0$ Hz) zu sehen (Abbildung 17). Dieses Signal wird den N-H-Protonen des Liganden zugeordnet. Die chemische Verschiebung liegt im Bereich von

N–H-Gruppen, die in Wasserstoffbrückenbindungen involviert sind.^[38] Während des Trocknens des kristallinen Materials von Verbindung **27**·6CH₂Cl₂, wurden die Solvatmoleküle entfernt. Das wird im ¹H-NMR-Spektrum durch das Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 5.45 mit einem Integral von 0.02 deutlich. Die chemische Verschiebung wird Dichlormethan, das in deuteriertem Acetonitril gemessen worden ist, zugeordnet.^[42] Das Integral von 0.02 im Vergleich zu den anderen Integralen zeigt, dass das Dichlormethan quantitativ entfernt worden ist.

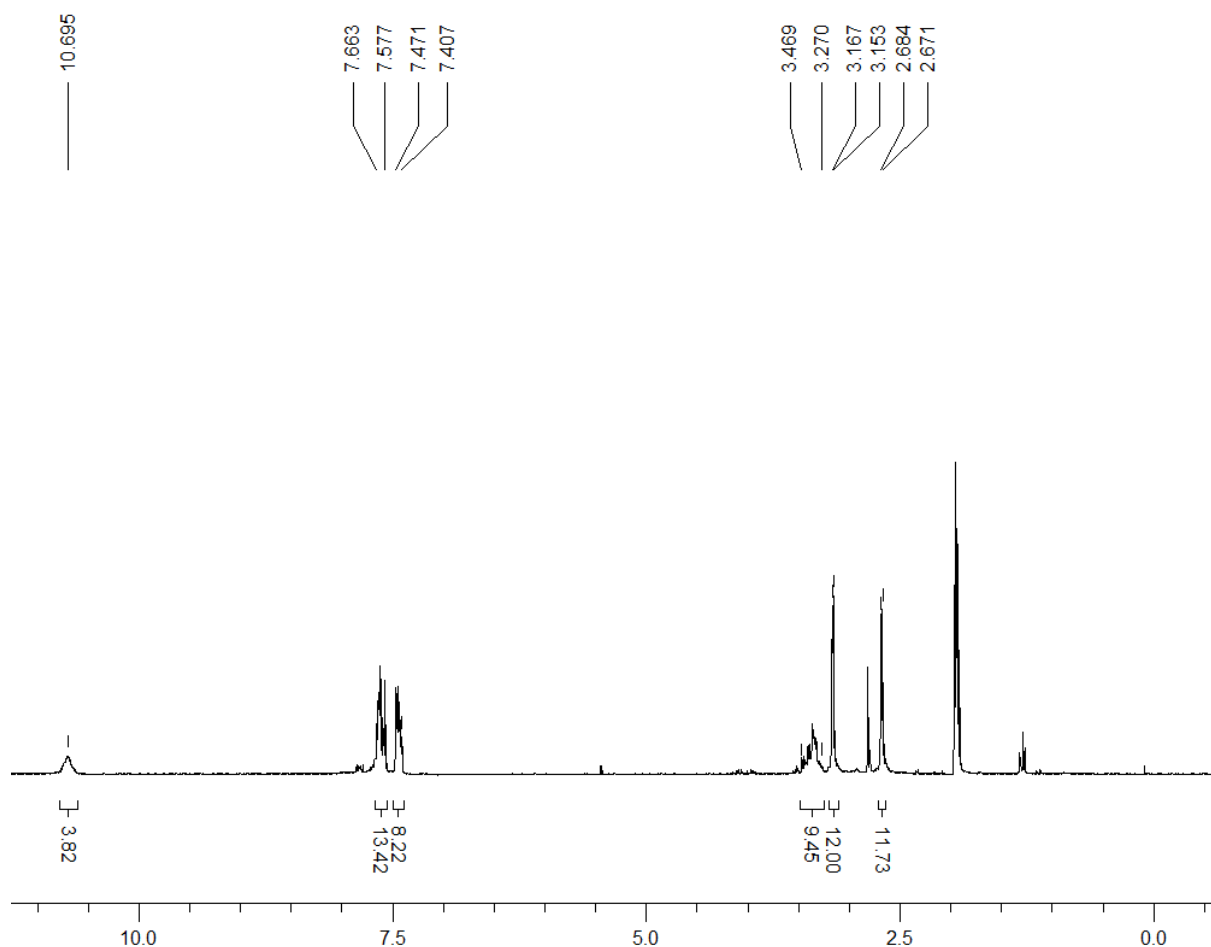


Abbildung 17: ¹H-NMR-Spektrum (CD₃CN) von Verbindung **27**·6CH₂Cl₂

Für die Elementaranalyse wurde dasselbe gewaschene und getrocknete Material verwendet. Auch hier wird deutlich, dass die Solvatmoleküle entfernt worden sind. Die gemessenen Werte (29.9% C, 4.4% H, 3.7% N) entsprechen den berechneten Werten für Verbindung **27** (30.1% C, 3.9% H, 3.9% N) und nicht für die solvatisierte Substanz **27**·6CH₂Cl₂ (25.9% C, 3.5% H, 2.9% N).

Durch die hohe Anzahl an Möglichkeiten der Ligandenabspaltung von Verbindung **27** unter den Messbedingungen sind im ESI-Massenspektrum (Acetonitril als mobile Phase) sehr viele Peaks zu sehen. Im Bereich bis ca. $m/z = 450$ sind zwei Peaks zu sehen. Diese entsprechen den Massenclustern des protonierten Monomers ($m/z = 200.0$, $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{PPh}(\text{O})(\text{OH})+\text{H}]^+$) und des protonierten Monomer-Acetonitril-Addukts ($m/z = 242.1$, $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{PPh}(\text{O})(\text{OH})+\text{CH}_3\text{CN}+\text{H}]^+$). Im Bereich ab $m/z = 450$ sind einige Peaks zu sehen, die die Isotopenmuster von Verbindungen zeigen, die ein oder mehrere Zinn- bzw. Chloratome enthalten ($m/z = 493.1$; 587.0 ; 786.2 ; 822.2 ; 983.1 bzw. 1114.2). Nur zwei von diesen Peaks können definierten Massenclustern zugeordnet werden. Der Peak $m/z = 587.0$ wird dem Massencuster eines Kations zugeordnet, das aus einem Zinn(IV)atom mit zwei Chlorid-Anionen, einem Molekül der Phosphinsäure und einem Molekül der deprotonierten Phosphinsäure $[\text{„SnCl}_2^{2+}+(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{PPh}(\text{O})(\text{OH})+(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{PPh}(\text{O})_2\text{]}^+$ besteht. Das gemessene Isotopenmuster entspricht dem simulierten Muster eines Kations dieser Zusammensetzung (Abbildung 18).

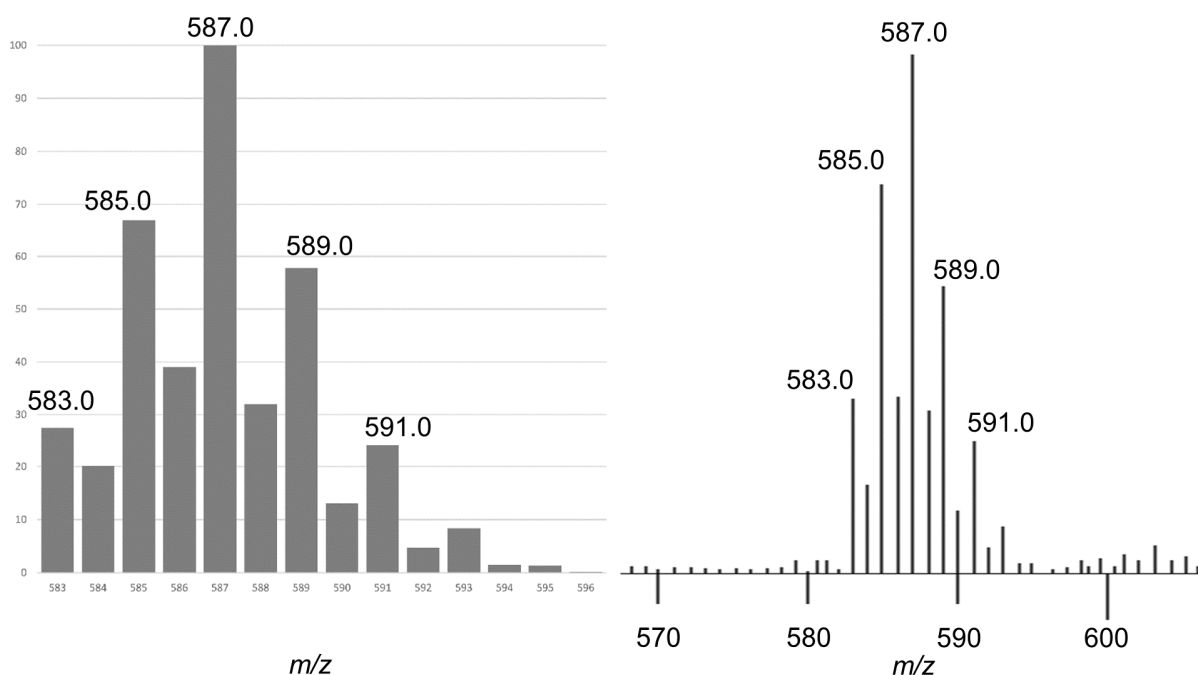


Abbildung 18: Simuliertes Isotopenmuster (links) und gemessenes Isotopenmuster der Massencusters $[\text{„SnCl}_2^{2+}+(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{PPh}(\text{O})(\text{OH})+(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{PPh}(\text{O})_2\text{]}^+$ bei $m/z = 587.0$.

Der Peak bei $m/z = 786.2$ wird dem Massencuster eines Kations zugeordnet, das aus einem Zinn(IV)atom mit zwei Chlorid-Anionen, zwei Molekülen der Phosphinsäure

und einem Molekül der deprotonierten Phosphinsäure $\{[SnCl_2^{2+} + 2 (CH_3)_2NCH_2PPh(O)(OH) + (CH_3)_2NCH_2PPh(O)_2]^{-}\}^+$ besteht. Das gemessene Isotopenmuster entspricht dem simulierten Muster eines Kations dieser Zusammensetzung (Abbildung 19).

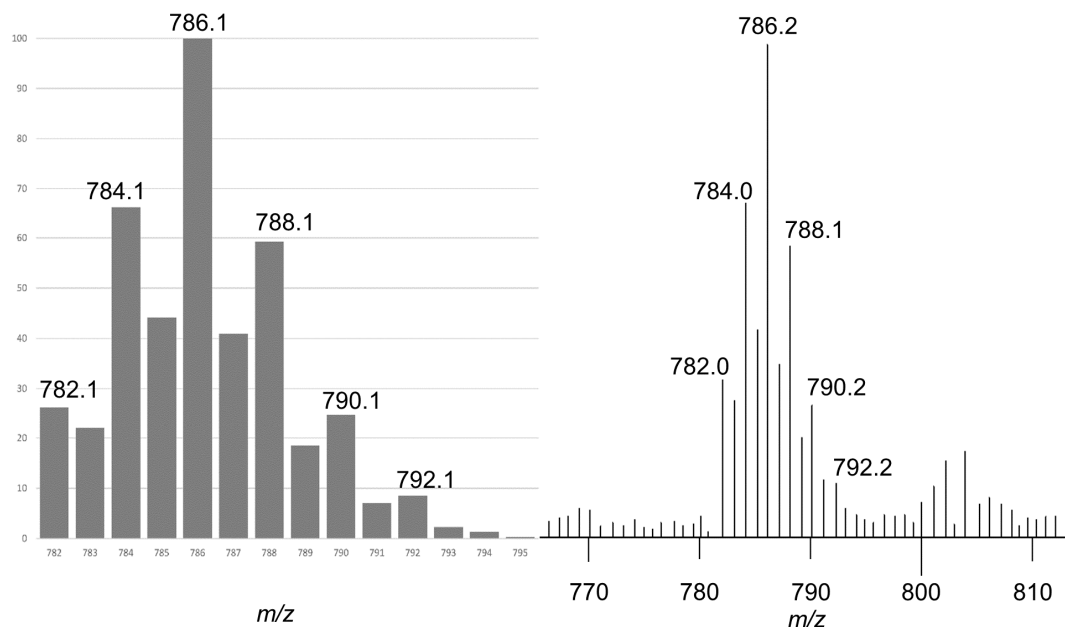
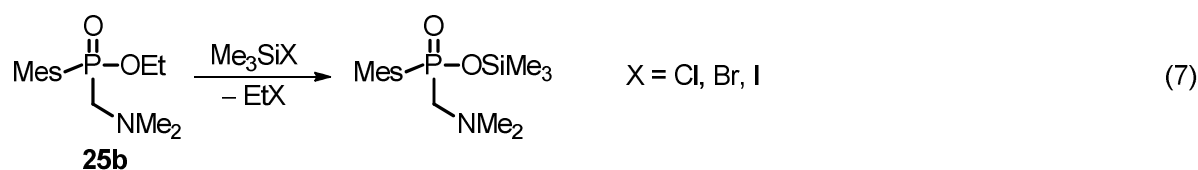


Abbildung 19: Simuliertes Isotopenmuster (links) und gemessenes Isotopenmuster der Massenclusters $[SnCl_2^{2+} + 2 (CH_3)_2NCH_2PPh(O)(OH) + (CH_3)_2NCH_2PPh(O)_2]^{-}$.

Durch die Reaktion mit Zinn(II)chlorid in Toluol bei 110 °C wird innerhalb von zehn Tagen der Phosphinsäureester **25a** dealkyliert. Um die Phosphinsäure aus dem Komplex zu erhalten, müsste Verbindung **27**·6CH₂Cl₂ hydrolysiert werden. Allerdings ist die Reaktionszeit von zehn Tagen für eine sinnvolle Synthesestrategie ein zu großer Zeitraum.

Zur Beschleunigung dieser Reaktion wurden Versuche zur Dealkylierung des Phosphinsäureresters **25b** mit Trimethylhalogensilanen durchgeführt. Dabei sollte die einfach silylierte Phosphinsäure MesP(O)(OSiMe₃)(CH₂NMe₂) entstehen (Gleichung 7). Für diese Umsetzungen wird Verbindung **25b** wegen ihres hygroskopischen Verhaltens über Molsieb (4 Å) getrocknet^[43] und gelagert.



Dazu wurde Trimethylchloresilan zu einer Lösung von Verbindung **25b** in Toluol gegeben. Diese Reaktionslösung wurde zeitaufgelöst $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 20).

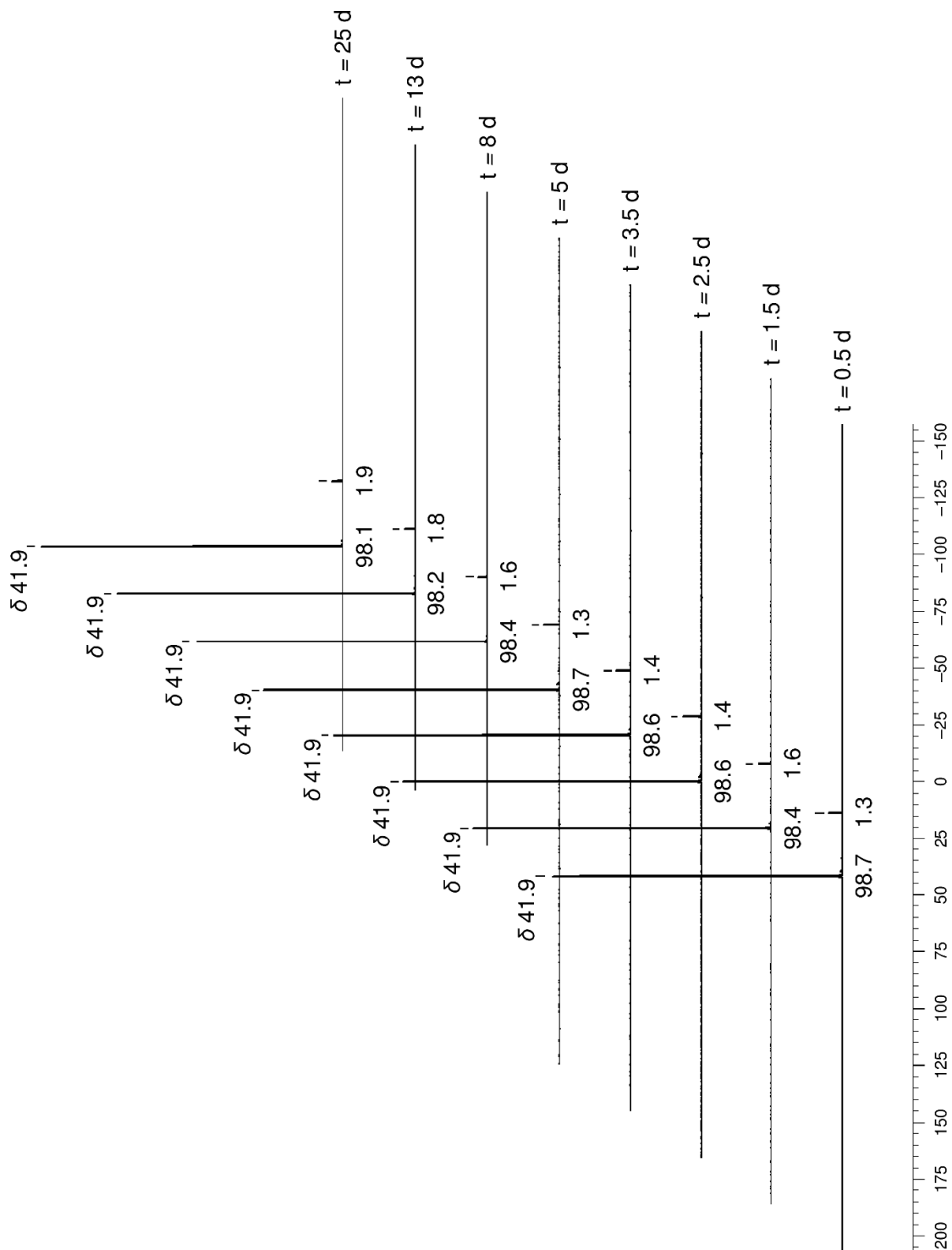


Abbildung 20: Zeitaufgelöstes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung aus der Reaktion des Phosphinsäureesters **25b** mit Trimethylchloresilan in deuteriertem Benzol.

Im zeitaufgelösten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird das Signal bei δ 41.9 dem Phosphinsäureester **25b** zugeordnet (Integral 98.7%). Von Beginn an ist eine nicht näher untersuchte Verunreinigung zu sehen (δ 13.4, Integral 1.3%). Die Spektren der Zeitpunkte bis $t = 25$ d zeigen, im Rahmen der Messungenauigkeit, die gleiche Zusammensetzung mit gleichen Verhältnissen der Integrale an. Daraus kann geschlossen werden, dass im beobachteten Zeitraum keine Reaktion zwischen Verbindung **25b** und Trimethylchlorsilan eintritt.

Der Phosphinsäureester **25b** ist damit unter den angegebenen Reaktionsbedingungen inert gegenüber diesem Silan.

Die gleiche NMR-spektroskopische Beobachtung wurde für die Reaktion des Phosphinsäureesters **25b** mit Trimethylbromsilan durchgeführt (Abbildung 21). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung mit deuteriertem Benzol sind bei einem Zeitpunkt von $t = 0.5$ d drei Signale (δ 41.7, 11.9%; 33.4, 86.6%; 13.4, 1.5%) zu sehen. Das Signal bei δ 41.7 wird dem Edukt **25b** zugeordnet. Das Signal bei δ 33.4 wird dem Reaktionsprodukt $\text{MesP(O)(OSiMe}_3\text{)(CH}_2\text{NMe}_2\text{)}$ zugeordnet. Bei δ 13.4 ist erneut die Verunreinigung zu sehen, die auch im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von Verbindung **25b** mit Trimethylchlorsilan zu beobachten ist. Erstaunlicherweise wurde das Edukt nach ca. zwölf Stunden zu 87% umgesetzt. Die weiteren $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen einen sukzessiven Abbau des Edukts und die Entwicklung des Produktes bis nach acht Tagen das Edukt komplett umgesetzt worden ist. Nach ca. fünf Tagen ist ein weiteres Signal (δ 2.4) zu beobachten, dessen integrales Verhältnis mit der Zeit größer wird. Die Herkunft dieses Signales wurde nicht weiter untersucht.

Dieses Experiment zeigt, dass der Phosphinsäureester **25b** nicht chemisch inert gegenüber Trimethylbromsilan ist und innerhalb acht Tagen bei Raumtemperatur quantitativ reagiert. Das Reaktionsprodukt selbst wurde nicht isoliert, da die Reaktion zu langsam abläuft und sich ein Nebenprodukt bildet, das nicht vom Produkt getrennt werden kann.

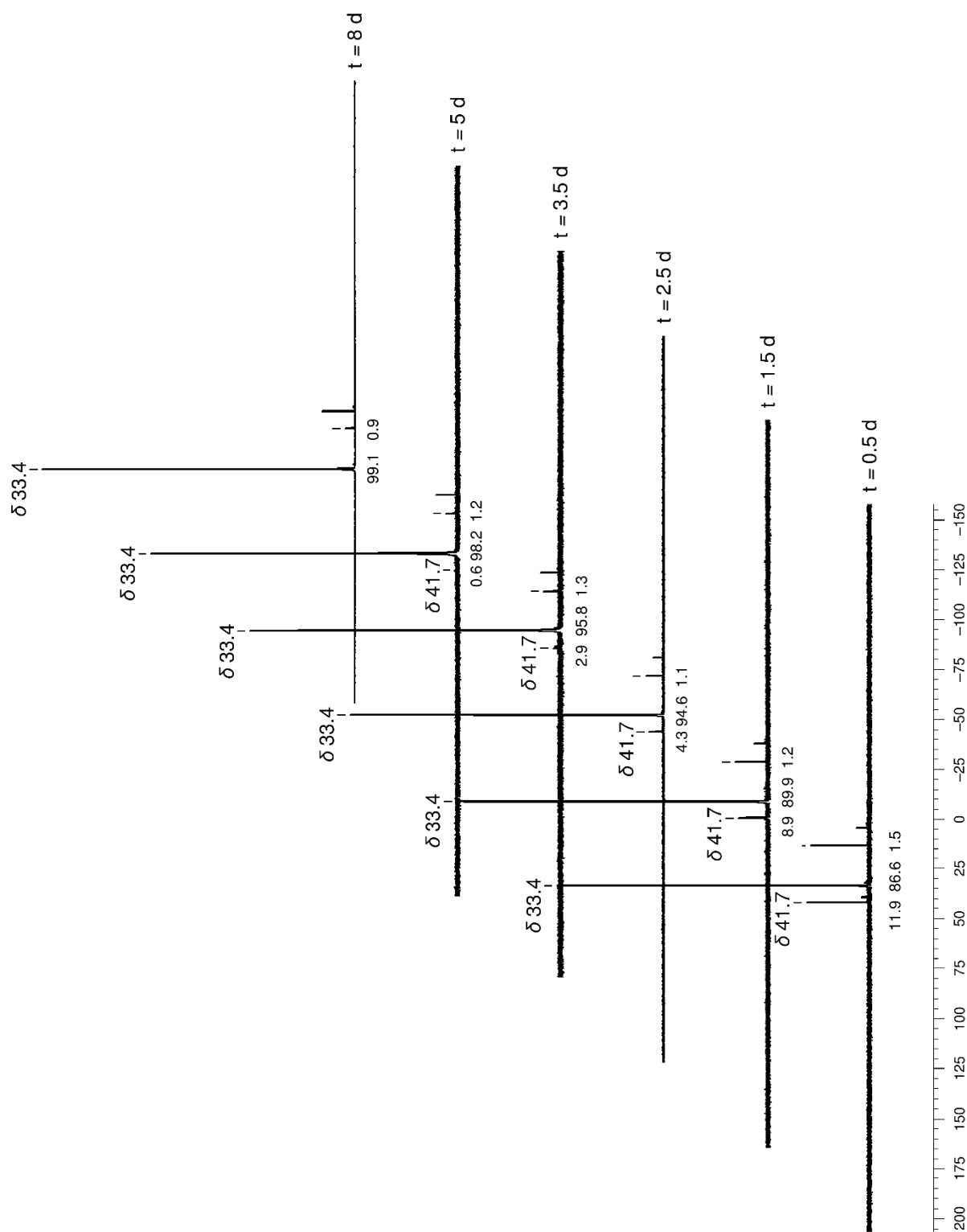
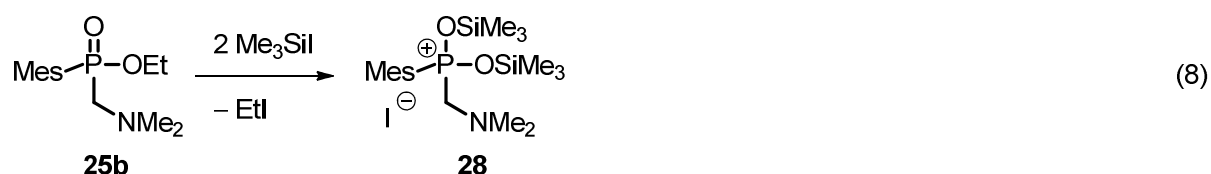


Abbildung 21: Zeit aufgelöstes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung aus der Reaktion des Phosphinsäureesters **25b** mit Trimethylbromsilan in deuteriertem Benzol.

Wie bereits zuvor beschrieben wurde (Kapitel 1.1) sollte die Umsetzung mit Trimethyliodsilan die höchste Reaktionsgeschwindigkeit unter den Trimethylhalogensilanen aufweisen. So wird innerhalb von 15 Minuten bei Raumtemperatur ein kompletter Umsatz des Phosphinsäureesters **25b** mit Trimethyliodsilan beobachtet (Reaktionsgleichung 8).



Es werden große farblose Kristalle erhalten, die nicht für die Einkristallröntgenstrahlenstrukturanalyse geeignet sind. Umkristallisieren aus heißem Toluol ergibt farblose Einkristalle in Form von Säulen, die röntgenographisch untersucht wurden.

Die Verbindung **28**·0.5C₇H₈ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 22). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt. Verbindung **28**·0.5C₇H₈ tritt als Solvat auf, das ein halbes Molekül Toluol pro Hauptmolekül enthält. Das Iodid-Anion ist in dieser Molekülstruktur nicht-koordinierend. Der kleinste Abstand zum Molekül beträgt 3.938(4) Å (I1····O2). Er ist größer als die Summe der Kovalenzradien (1.96 Å)^[44] und der VAN-DER-WAALS-Radien (3.54 Å)^[45].

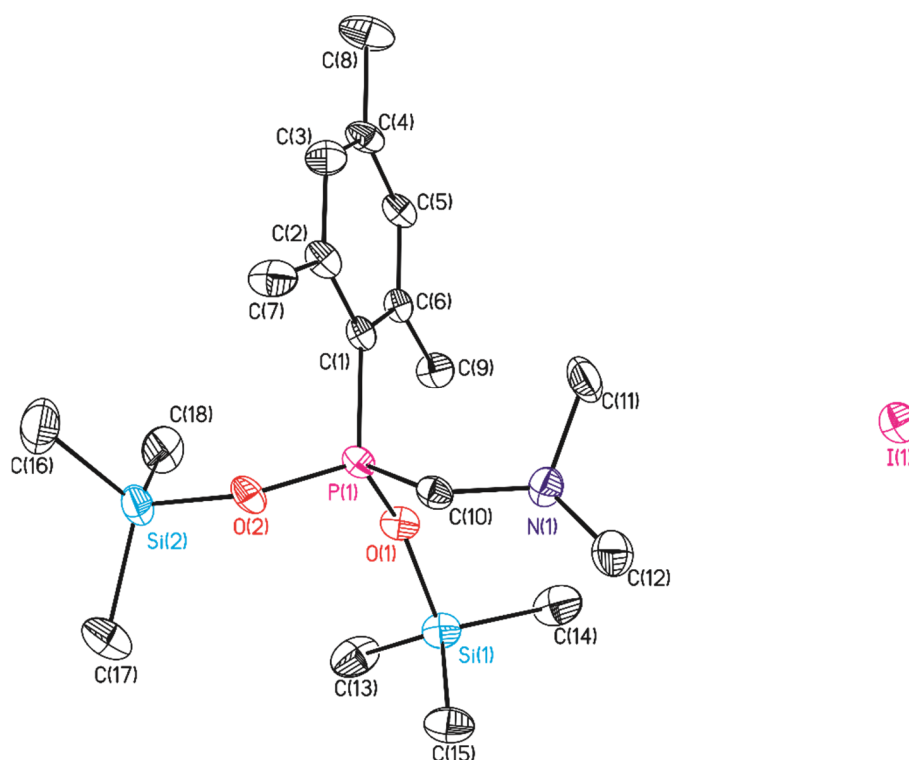


Abbildung 22: Ellipsoiden-Darstellung und Nummerierungsschema der Molekülstruktur von Verbindung **28**·0.5C₇H₈. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Protonen, das Solvat-Molekül und der zweite Teil der Fehlordnung um C16 sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–O1 1.525(4), P1–O2 1.534(4), P1–C1 1.803(5), P1–C10 1.806(6), Si1–O1 1.701(4), Si2–O2 1.708(4), I1····O2ⁱ 3.938(4), C1–P1–O1 109.6(2), C1–P1–O2 109.8(2), C1–P1–C10 114.0(2), O1–P1–O2 110.6(2), O1–P1–C10 107.4(3), O2–P1–C10 105.4(2), P1–O1–Si1 148.1(3), P1–O2–P2 139.6(2). Symmetrie-Code: (i) x, y+1, z.

Das Phosphortatom P1 wird verzerrt tetraedrisch von einer Mesityl-, zwei Trimethylsilyloxy- und einer Dimethylaminomethylgruppe umgeben. Die Bindungslängen betragen 1.803(5) (P1–C1), 1.525(4) (P1–O1), 1.534(4) (P1–O2) bzw. 1.806(6) Å (P1–C10). Die Si–O–P-Bindungswinkel sind unterschiedlich (P1–O1–Si1 148.1(3), P1–O2–P2 139.6(2)°), liegen aber im Bereich von bekannten Molekülstrukturen im Festkörper (131.7°^[46] bis 157.1°^[47]). Für weitere analytische Methoden wurde das kristalline Material von Verbindung **28**·0.5C₇H₈ gewaschen (ⁱHexan) und getrocknet (50 °C, 0.1 mbar).

Im ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **28** ist neben dem Dublett für die aromatischen Protonen der Mesitylgruppe (δ 7.10, $^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 4.7$ Hz) ein Dublett für die PCH₂-Protonen (δ 3.74, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 5.3$ Hz) zu sehen. Für die

Aminomethylprotonen wird ein breites Singulett erhalten (δ 2.47, $\nu_{1/2} = 3.1$ Hz) und für die Trimethylsilylprotonen ein Singulett (δ 0.37) (Abbildung 23).

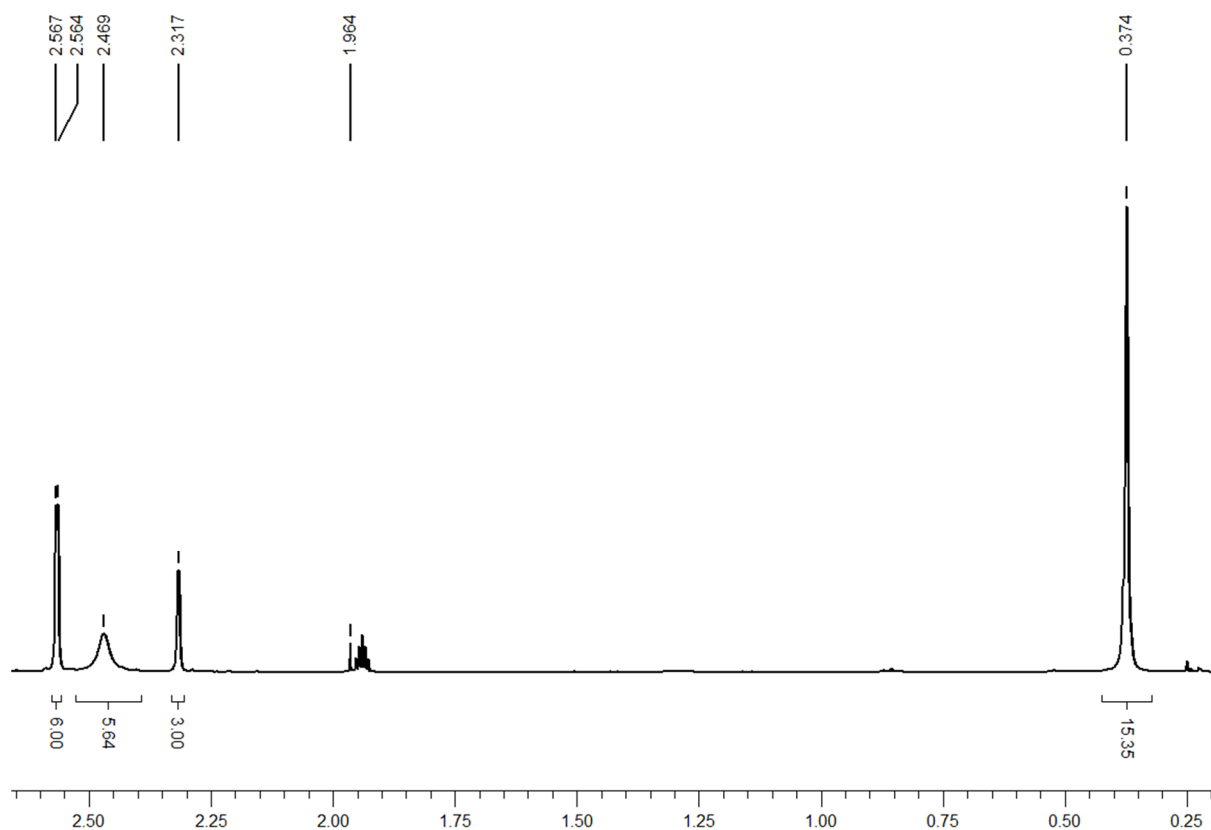
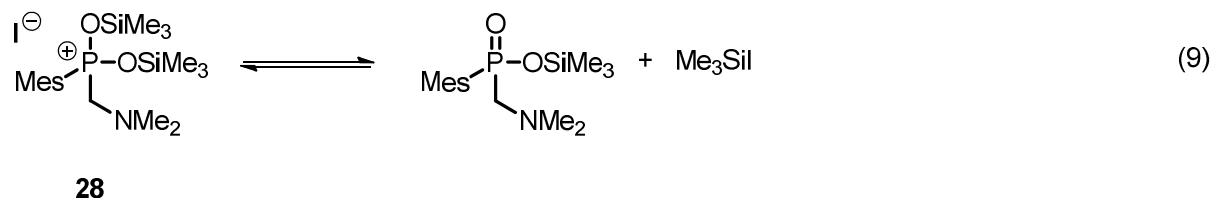


Abbildung 23: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums (CD_3CN , 400.25 MHz, 64 Scans) von Verbindung **28**- $0.5\text{C}_7\text{H}_8$.

Das Integral des letzten Signales entspricht 15 Protonen und sollte laut der Molekülstruktur im Festkörper 18 Protonen entsprechen. Diese Tatsache und die Breite des Singulett für die Aminomethylprotonen können auf ein dynamisches Gleichgewicht in Lösung hindeuten. Es sind keine Signale des Lösungsmittels im ^1H -NMR-Spektrum zu sehen. Daher ist davon auszugehen, dass das Solvat-Molekül beim Trocknungsprozess entfernt worden ist.

Auch das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist auf ein dynamisches Gleichgewicht hin. Es sind ein breites Singulett (δ 29.2, $\nu_{1/2} = 24.3$ Hz) und ein schmaleres Singulett (δ 23.9), jeweils ohne ^{29}Si -Satelliten, zu sehen. Das breite Singulett vereinigt 29.5% der Integrale aller Intensitäten und das schmale Singulett 70.5%. Da die anderen NMR-Spektren nur erwartete Resonanzen zeigen, ist davon auszugehen, dass die Substanz sauber vorliegt. Daher kann vermutet werden, dass Verbindung **28** in Lösung einem

dynamischen Prozess unterliegt, der unter Vorbehalt dem Gleichgewicht zwischen dem disilylierten Phosphiniumiodid und der monosilylierten Phosphinsäure (Gleichung 9) entspricht.

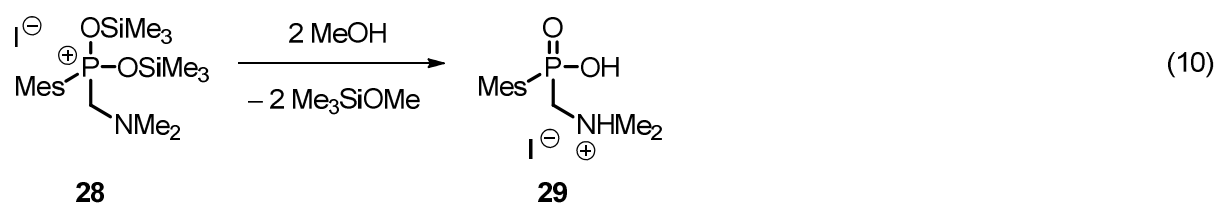


Um diesen Umstand weiter aufzuklären, sollte ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei niedriger Temperatur durchgeführt werden. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -INEPT-NMR-Spektrum sind zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von δ 25.95 und 26.02 zu sehen. Da im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine ^{29}Si -Satelliten zu sehen sind, das Signal bei der chemischen Verschiebung δ 29.2 aber breiter ($\nu_{1/2} = 24.3$ Hz) als die möglichen Satelliten ($^2J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 8.3$ Hz) ist, kann nicht genau gesagt werden, ob die zwei Signale im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nun ein Dublett ergeben oder zwei Singulets sind.

Die gemessenen Werte der Elementaranalyse betragen 41.3% C, 7.4% H, 2.6% N. Diese stimmen nicht gut mit den berechneten Werten für Verbindung **28** überein (42.1% C, 7.3% H, 2.7% N). Da Verbindung **28** empfindlich gegenüber Wasser reagiert, tritt unter den Bedingungen der Probenpräparation eine Hydrolyse-Reaktion auf. Wenn die Hydrolyse einer Trimethylsilylgruppe pro zwei Molekülen in die Berechnung einbezogen wird, erhält man ein Produkt mit dem richtigen CHN-Verhältnis (41.5% C, 7.0% H, 2.9% N). Das ESI-Massenspektrum wurde in Acetonitril aufgenommen und zeigt die Peaks von drei Massenclustern. Diese werden der protonierten monosilylierten Phosphinsäure ($m/z = 314.1$, $[\text{MesP}(\text{O})(\text{OSiMe}_3)\text{CH}_2\text{NMe}_2 + \text{H}]^+$), dem protonierten Dimer der Phosphinsäure ($m/z = 483.2$, $\{2 \cdot [\text{MesP}(\text{O})(\text{OH})\text{CH}_2\text{NMe}_2] + \text{H}\}^+$) und dem Addukt aus einer protonierten Phosphinsäure mit einer monosilylierten Phosphinsäure ($m/z = 555.3$, $[\text{MesP}(\text{O})(\text{OSiMe}_3)\text{CH}_2\text{NMe}_2 + \text{MesP}(\text{O})(\text{OH})\text{CH}_2\text{NMe}_2 + \text{H}]^+$) zugeordnet. Es scheint, dass unter den Bedingungen der ESI-Massenspektrometrie die Verbindung **28** nicht stabil ist und daher nur dessen Hydrolyseprodukte $\text{MesP}(\text{O})(\text{OSiMe}_3)\text{CH}_2\text{NMe}_2$ bzw. $\text{MesP}(\text{O})(\text{OH})\text{CH}_2\text{NMe}_2$ detektiert werden.

Interessanterweise entstehen bei Zugabe von nur einem Äquivalent Trimethyliodsilan zu dem Phosphinsäureester **25b** Kristalle der Verbindung **28**·0.5C₇H₈. Die salzartige Verbindung **28**·0.5C₇H₈ muss unter den gewählten Reaktionsbedingungen gegenüber der monosilylierten Verbindung MesP(O)(OSiMe₃)CH₂NMe₂ wesentlich stabiler sein. So wie auch die meisten silylierten Alkohole sollte die monosilylierte Phosphinsäure MesP(O)(OSiMe₃)CH₂NMe₂ ein Öl sein. Die Gitterenergie der salzartigen Verbindung **28**·0.5C₇H₈ bringt wahrscheinlich den energetischen Vorteil zur bevorzugten Bildung dieser Substanz.

Durch Lösen von Verbindung **28**·0.5C₇H₈ in Acetonitril und Zugabe von Methanol wird die disilylierte Phosphinsäure hydrolysiert (Gleichung 10).



Das Hydroiodid der Phosphinsäure wird als amorpher Feststoff in einer Ausbeute von 79% erhalten. Verbindung **29** kristallisiert aus Methanol als sein dimeres Methanolsolvat Hydroiodid 2·**29**·HI·CH₃OH in Form von farblosen Plättchen in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 24). Aus Wasser kristallisiert Verbindung **29** als sein Hydroiodid **29**·0.5HI in Form von farblosen Plättchen in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 25). Aus Dichlormethan kristallisiert Verbindung **29** als sein Dichlormethansolvat Hydroiodid **29**·HI·CH₂Cl₂ in Form von farblosen Blöcken in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 26). Wasserstoffbrückenbindungs-längen sind in den Bildunterschriften aufgeführt.

Da α -Aminophosphonsäuren Zwitterionen sind, führen unterschiedliche pH-Werte der Kristallisationslösungen zu unterschiedlichen Molekülstrukturen im Festkörper. Das bestätigt deren Ähnlichkeit zu den Aminosäuren und anderen Zwitterionen.

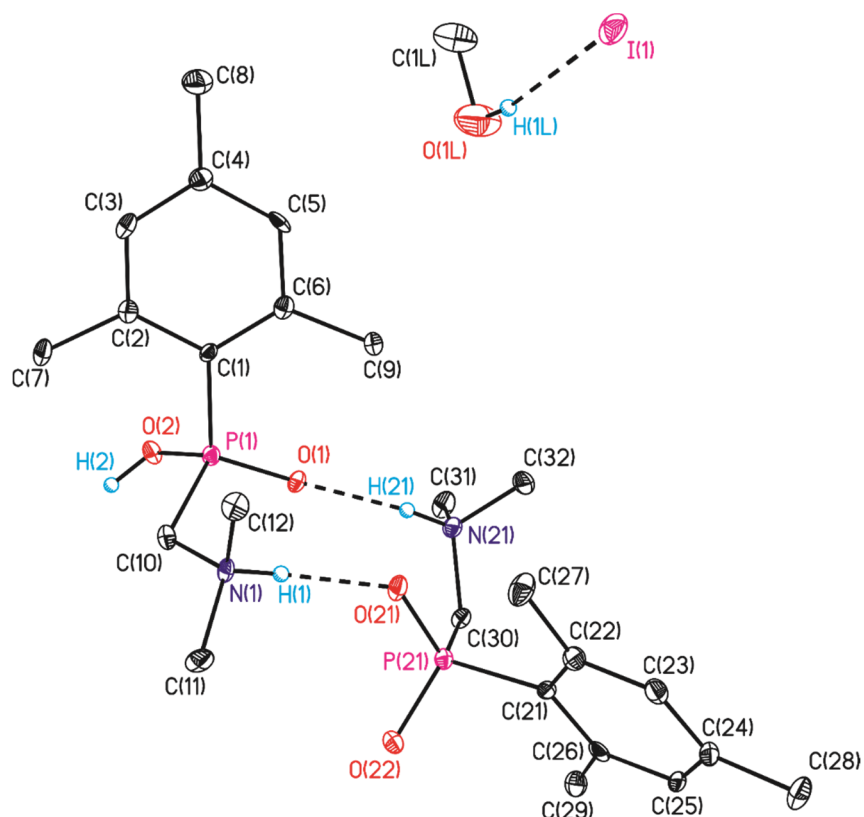


Abbildung 24: Ellipsoiden-Darstellung und Nummerierungsschema der Molekülstruktur der dimeren Mesityldimethylaminomethylphosphonsäure als ihr Methanolsolvat Hydroiodid ($2 \cdot 29 \cdot \text{HI} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Protonen sind nicht abgebildet. Längen der Wasserstoffbrückenbindungen [\AA]: $\text{N1} \cdots \text{O2}^i$ 2.686(5), $\text{N1-H1} \cdots \text{O2}^i$ 1.82(2), $\text{N21} \cdots \text{O1}$ 2.692(5), $\text{N21-H21} \cdots \text{O1}$ 1.85(3), $\text{O2} \cdots \text{O22}^i$ 2.435(4), $\text{O2-H2} \cdots \text{O22}^i$ 1.58(2), $\text{O1L} \cdots \text{I1}$ 3.520(4), $\text{O1L-H1L} \cdots \text{I1}$ 2.68(2). Symmetriecode: (i) $1.5-x, 0.5+y, 0.5-z$.

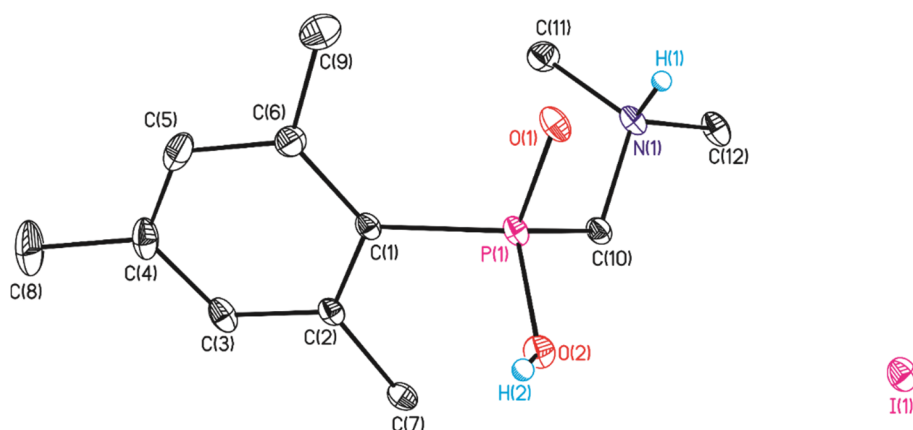


Abbildung 25: Ellipsoiden-Darstellung und Nummerierungsschema der Molekülstruktur der Mesityldimethylaminomethylphosphonsäure als ihr Hydroiodid ($29 \cdot 0.5\text{HI}$). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Protonen sind nicht abgebildet. Längen der Wasserstoffbrückenbindungen [\AA]: $\text{N1} \cdots \text{O1}^i$ 2.723(2), $\text{N1-H1} \cdots \text{O1}^i$ 1.892(17), $\text{O2} \cdots \text{O2}^{ii}$ 2.448(3), $\text{O2-H2} \cdots \text{O2}^{ii}$ 1.65(2). Symmetriecodes: (i) $2-x, y, 1.5-z$; (ii) $1-x, y, 1.5-z$.

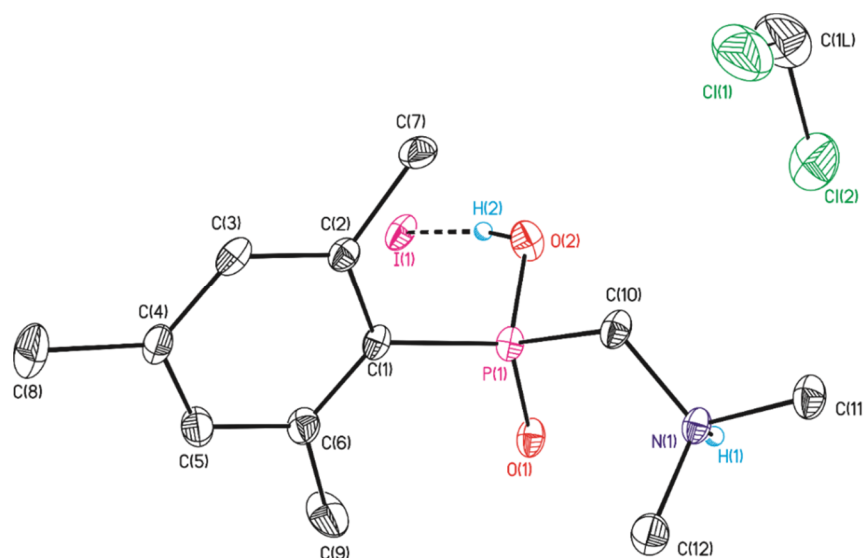


Abbildung 26: Ellipsoiden-Darstellung und Nummerierungsschema der Molekülstruktur der Mesityldimethylaminomethylphosphonsäure als ihr Hydroiodid ($29 \cdot \text{HI} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Protonen sind nicht abgebildet. Längen der Wasserstoffbrückenbindungen [\AA]: $\text{O}2 \cdots \text{I}1$ 3.319(3), $\text{O}2\text{---H}2 \cdots \text{I}1$ 2.51(2), $\text{N}1 \cdots \text{O}1^i$ 2.702(4), $\text{N}1\text{---H}1 \cdots \text{O}1^i$ 1.83(2). Symmetriecode: (i) 1-x, 1-y, 1-z.

Die Phosphoratome der Molekülstrukturen im Festkörper sind verzerrt tetraedrisch von je einem Mesityl-, einem Dimethylaminomethyl- und zwei Sauerstoffsubstituenten umgeben. Die Abstände der Substituenten variieren von 1.811(4) ($\text{P}1\text{---C}1$ $29 \cdot \text{HI} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$) bis 1.835(4) \AA ($\text{P}1\text{---C}1$ $2 \cdot 29 \cdot \text{HI} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$), 1.826(4) ($\text{P}1\text{---C}10$ $2 \cdot 29 \cdot \text{HI} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$) bis 1.840(4) \AA ($\text{P}21\text{---C}30$ $2 \cdot 29 \cdot \text{HI} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$), 1.484(3) ($\text{P}1\text{---O}1$ $29 \cdot \text{HI} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$) bis 1.496(3) \AA ($\text{P}21\text{---O}21$ $2 \cdot 29 \cdot \text{HI} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$) und 1.525(3) ($\text{P}1\text{---O}2$ $2 \cdot 29 \cdot \text{HI} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$) bis 1.563(3) \AA ($\text{P}1\text{---O}2$ $29 \cdot \text{HI} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$).

Im Folgenden werden die Wasserstoffbrückenbindungen der Festkörperstrukturen der Verbindungen $2 \cdot 29 \cdot \text{HI} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, $29 \cdot 0.5\text{HI}$ und $29 \cdot \text{HI} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ betrachtet und verglichen. Die Wechselwirkungen zwischen dem Iodid-Anion und dem Hauptmolekül werden hierbei nicht betrachtet.

In der Festkörperstruktur von Verbindung $2 \cdot 29 \cdot \text{HI} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ sind drei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen enthalten. ($\text{N}1\text{---H}1 \cdots \text{O}21$, $\text{O}2\text{---H}2 \cdots \text{O}22^i$, $\text{N}21\text{---H}21 \cdots \text{O}1$). Weitere Informationen zu den Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Wasserstoffbrückentyp der Wasserstoffbrückenbindungen von Verbindung 2·29·HI·CH₃OH. Symmetriecode: (i) 1.5-x, 0.5+y, 0.5-z.

D–H···A	d(O–H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)	Wasserstoffbrückentyp
N1–H1···O21	0.891(19)	1.82(2)	2.686(5)	165(4)	<i>a</i>
O2–H2···O22 ⁱ	0.860(19)	1.58(2)	2.435(4)	177(5)	<i>b</i>
N21–H21···O1	0.881(19)	1.85(3)	2.692(5)	158(4)	<i>c</i>

Die N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen liegen im gleichen Bereich (N1–H1···O21 2.686(5) Å, N21–H21···O1 2.692(5) Å), die O–H···O-Wasserstoffbrückenbindung ist, wie zu erwarten, kürzer (O2–H2···O22ⁱ 2.435(4) Å).

In Tabelle 4 sind unitäre Motive (auf der Diagonalen) und die binären elementaren Graphensätze für Verbindung 2·29·HI·CH₃OH aufgeführt.

Tabelle 4: Elementare unitäre Motive (auf Diagonale) und elementare binäre Graphensätze für Verbindung 2·29·HI·CH₃OH. *a*: N1–H1···O21, *b*: O2–H2···O22ⁱ, *c*: N21–H21···O1. Symmetriecode: (i) 1.5-x, 0.5+y, 0.5-z.

Wasserstoffbrückentyp	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
<i>a</i>	D		
<i>b</i>	C ₂ ² (9)	D	
<i>c</i>	R ₂ ² (10)	C ₂ ² (9)	D

Auf dem unitären Niveau bilden alle drei Wasserstoffbrücken endliche intermolekulare Motive D aus. Damit ist der elementare unitäre Graphensatz $N_1 = DDD$. Auf binärem Niveau werden die kettenförmige Muster $N_2(a,b) = N_2(b,c) = C_2^2(9)$ und das ringförmige Muster $N_2(a,c) = R_2^2(10)$ gebildet (Abbildung 27).

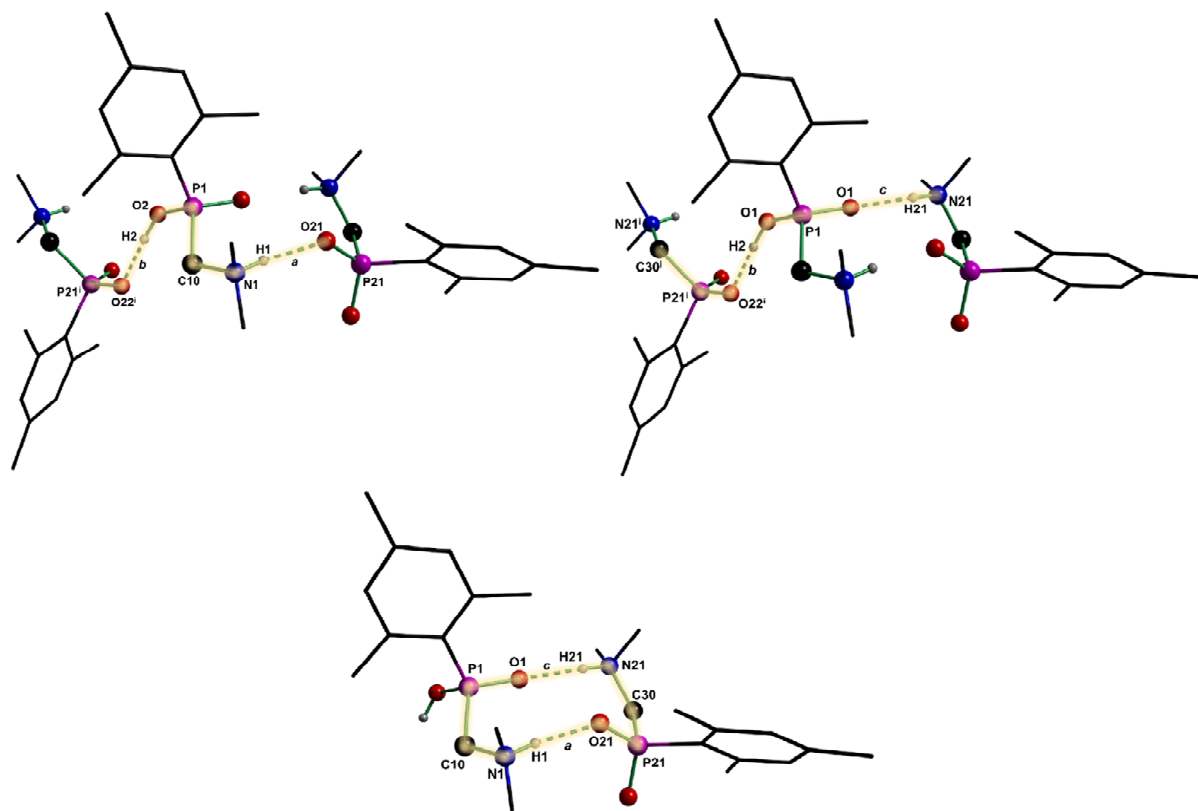


Abbildung 27: Binäre elementare Graphensätze $N_2(a,b)$ (oben links), $N_2(b,c)$ (oben rechts) und $N_2(a,c)$ (unten) von Verbindung $2 \cdot 29 \cdot HI \cdot CH_3OH$. Iodid-Anionen und Solvatmoleküle wurden jeweils entfernt. Symmetriecode: (i) $1.5-x, 0.5+y, 0.5-z$.

In der Festkörperstruktur von Verbindung $29 \cdot 0.5HI$ sind zwei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen enthalten ($N1-H1 \cdots O1^i$, b : $O2-H2 \cdots O2^{ii}$). Weitere Informationen zu den Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Wasserstoffbrückentyp der Wasserstoffbrückenbindungen von Verbindung $29 \cdot 0.5HI$. Symmetriecodes: (i) $1.5-x, 0.5+y, 0.5-z$; (ii) $1-x, y, 1.5-z$.

D-H \cdots A	d(O-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	$\angle(DHA)$	Wasserstoffbrückentyp
$N1-H1 \cdots O1^i$	0.891(15)	1.892(17)	2.723(2)	154(2)	a
$O2-H2 \cdots O2^{ii}$	0.827(18)	1.65(2)	2.448(3)	162(4)	b

Die N-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungs­länge beträgt 2.723(2) Å und ist signifikant länger als die N-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindung der Festkörperstruktur $2 \cdot 29 \cdot HI \cdot CH_3OH$. Die O-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindung hat eine Länge von

2.448(3) Å und ist im Bereich der Länge der O–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindung der Struktur 2·**29**·HI·CH₃OH.

In Tabelle 6 sind unitäre Motive (auf der Diagonalen) und der binäre elementare Graphensatz für Verbindung **29**·0.5HI aufgeführt.

Tabelle 6: Elementare unitäre Motive (auf Diagonale) und elementarer binärer Graphensatz für Verbindung **29**·0.5HI. *a*: N1–H1 \cdots O1ⁱ, *b*: O2–H2 \cdots O2ⁱⁱ. Symmetriecodes: (i) 1.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (ii) 1-x, y, 1.5-z.

Wasserstoffbrückentyp	<i>a</i>	<i>b</i>
<i>a</i>	$R_2^2(10)$	
<i>b</i>	$C_2^2(9)$	D

Das Motiv der Wasserstoffbrückenbindung *a* ist ein zehngliedriges Ring-Motiv ($R_2^2(10)$) (Abbildung 28, links). Hier ist eine Feinheit der Graphensatzanalyse zu sehen. Ein Motiv darf nur aus einer Art von Wasserstoffbrückenbindungen bestehen. Diese Wasserstoffbrückenbindung darf aber mehrmals im Motiv vorhanden sein. Die Wasserstoffbrückenbindung *b* ist ein endliches intermolekulares Motiv D. Damit ist der elementare unitäre Graphensatz $N_1 = R_2^2(10)D$.

Der elementare binäre Graphensatz ist das kettenförmige Muster $N_2(a,b) = C_2^2(9)$ (Abbildung 28, rechts). Das Muster wird aus drei Molekülen gebildet, die mit den Wasserstoffbrückenbindung *a* und *b* verbunden sind.

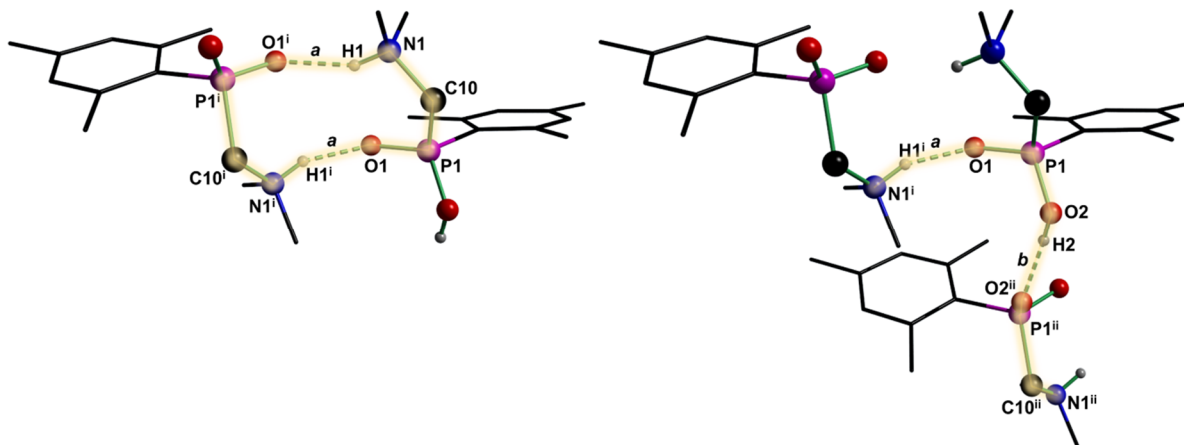


Abbildung 28: Motiv der Wasserstoffbrückenbindung a (links) und binärer elementarer Graphensatz $N_2(a,b)$ (rechts) von Verbindung **29**·0.5HI. Iodid-Anionen wurden jeweils entfernt. Symmetriecodes: (i) $1.5-x, 0.5+y, 0.5-z$; (ii) $1-x, y, 1.5-z$.

In der Festkörperstruktur von Verbindung **29**·HI·CH₂Cl₂ ist eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zu finden, welche eine Länge von 2.702(4) Å hat. Weitere Informationen dazu sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Wasserstoffbrückentyp der Wasserstoffbrückenbindung von Verbindung **29**·HI·CH₂Cl₂. Symmetriecode: (i) $1-x, 1-y, 1-z$.

D–H···A	d(O–H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)	Wasserstoffbrückentyp
N1–H1···O1 ⁱ	0.884(19)	1.83(2)	2.702(4)	171(4)	a

Da eine relevante Wasserstoffbrückenbindung vorliegt (die O–H···I-Wasserstoffbrückenbindung wird, wie bereits erwähnt, nicht beschrieben), gibt es auch nur das Motiv auf dem ersten Niveau. Dieses ist ein zehngliedriger Ring, der mit dem unitären elementaren Graphensatz $N_1(a) = R_2^2(10)$ beschrieben wird (Abbildung 29).

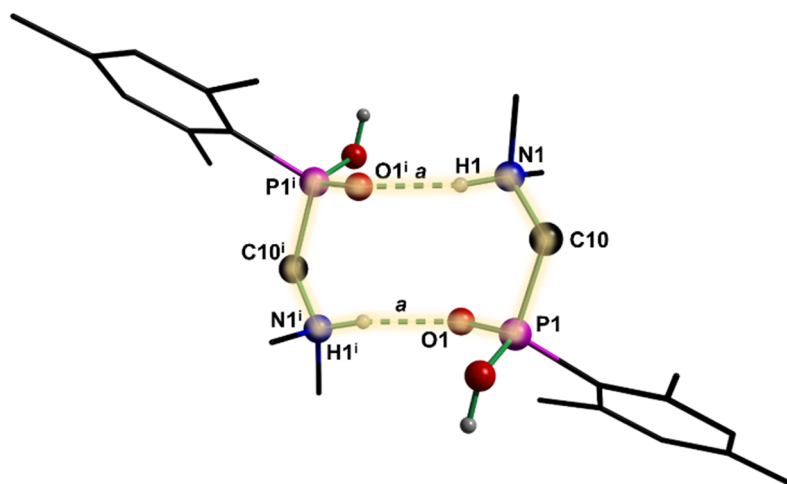


Abbildung 29: Motiv der Wasserstoffbrückenbindung *b* von Verbindung **29**·HI·CH₂Cl₂. Iodid-Anionen und Solvat-Moleküle wurden jeweils entfernt. Symmetriecode: (i) 1-x, 1-y, 1-z.

Bei Betrachtung der supramolekularen Strukturen der drei Verbindungen **2**·**29**·HI·CH₃OH, **29**·0.5HI und **29**·HI·CH₂Cl₂ wird klar, dass jede von ihr das ringförmige Motiv bzw. Muster hat, das mit $R_2^2(10)$ beschrieben werden kann. Diese Motive bzw. Muster unterscheiden sich durch die unterschiedlichen Ausrichtungen der Substituenten.

Für weitere analytische Untersuchungen wurden Kristalle der Verbindung **29**·HI·CH₂Cl₂ verwendet. Diese haben einen Schmelzpunkt von 217 °C.

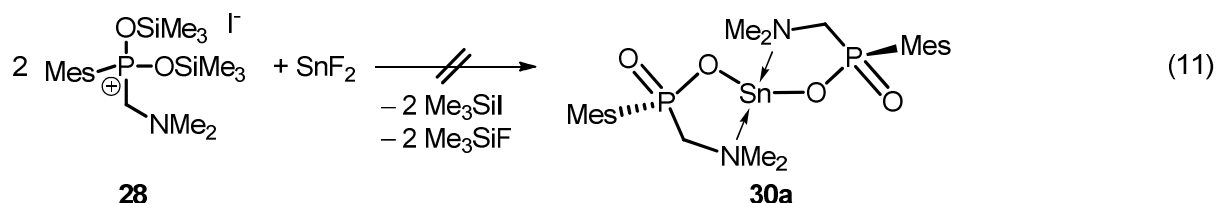
Im ¹H-NMR-Spektrum, aufgenommen in deuteriertem Methanol, sind fünf Signale zu sehen. Zwei Singulett (δ 2.29 bzw. 3.03) entsprechen den Protonen der *para*- bzw. den der *ortho*-ständigen Methylgruppen. Ein weiteres Singulett (δ 2.64) entspricht den Protonen der Methylgruppen am Stickstoffatom. Bei einer chemischen Verschiebung von δ 3.67 ist ein Dublett zu sehen ($^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 7.7$ Hz), die den PCH₂-Protonen zugeordnet werden. Das Dublett bei δ 7.00 ($^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 3.8$ Hz) entspricht den aromatischen Protonen der Mesitylgruppe. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum, aufgenommen in deuteriertem Methanol, zeigt ein Singulett bei δ 32.2 und ist im Gegensatz zum Phosphinsäureester **25b** um 10.7 ppm ins hohe Feld verschoben. Die Elementaranalyse der Verbindung **29**·HI·CH₂Cl₂ (35.4% C, 5.1% H, 3.5% N) entspricht nicht genau den berechneten Werten (34.4% C, 5.1% H, 3.1% N). Die Substanz wurde vor der Analyse im Vakuum getrocknet. Es ist wahrscheinlich, dass bei diesem Vorgang ein gewisser Anteil an Iodwasserstoff entfernt worden ist. Wenn eine

Zusammensetzung von $29 \cdot 0.9\text{HI} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ angenommen wird, stimmen die berechneten Werte mit den Messwerten überein (35.4% C, 5.2% H, 3.5% N).

Die Peaks im ESI-Massenspektrum von Verbindung $29 \cdot \text{HI} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Methanol als mobile Phase) mit der höchsten Intensität können den drei Massenclustern des protonierten Monomers ($m/z = 242.2$, $[29 + \text{H}]^+$), des Natrium-Monomer-Addukts ($m/z = 264.1$, $[29 + \text{Na}]^+$) und des Natrium-Dimer-Addukts ($m/z = 505.3$, $[2 \cdot 29 + \text{Na}]^+$) zugeordnet werden. Im Bereich von $m/z = 740$ bis 800 können drei weitere Peaks mit geringer Intensität zugeordnet werden. Der Peak bei $m/z = 746.5$ entspricht dem Massencuster des Addukts des Trimers und einem Natrium-Kation ($[3 \cdot 29 + \text{Na}]^+$). Der Peak bei $m/z = 768.5$ entspricht dem Massencuster des Addukts aus zwei Molekülen der Phosphinsäure, einem Molekül der deprotonierten Phosphinsäure und zwei Natrium-Kationen ($[3 \cdot 29 - \text{H} + 2\text{Na}]^+$). Der Peak bei $m/z = 790.5$ entspricht dem Massencuster des Addukts aus einem Molekül der Phosphinsäure, zwei Molekülen der deprotonierten Phosphinsäure und drei Natrium-Kationen ($[3 \cdot 29 - 2\text{H} + 3\text{Na}]^+$).

Es ist naheliegend Verbindung $28 \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ mit Zinn(II)fluorid umzusetzen, da durch die Reaktion der Fluorid-Anionen mit den Trimethylsilyl-Gruppen leicht flüchtiges Trimethylfluorsilan (Sdp. $17^\circ\text{C}^{[48]}$) erhalten wird. Durch die Reaktion sollte das Stannylen **30a** dargestellt werden (Gleichung 11).

Daher wurden frisch hergestellte und mit 'Hexan gewaschene und getrocknete Kristalle der Verbindung $28 \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ mit Zinn(II)fluorid in Acetonitril umgesetzt. Bei Zugabe des Zinn(II)fluorids wurde die farblose Reaktionslösung leicht gelb.



Nach Lagerung bei -7°C für einige Wochen entstehen neben einem weißen amorphen Feststoff einige Kristalle in Form von farblosen Blöcken mit einem Zersetzungspunkt von 178°C . Die Verbindung mit der Zusammensetzung $\{\text{MesP}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{NMe}_2\}_4\text{SnF}_2(\text{SnI})_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 30). Ausgewählte Bindungslängen

und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt. In Abbildung 31 ist eine Diamond-Darstellung eines Teils des Koordinationspolymers von Verbindung **30** zu sehen.

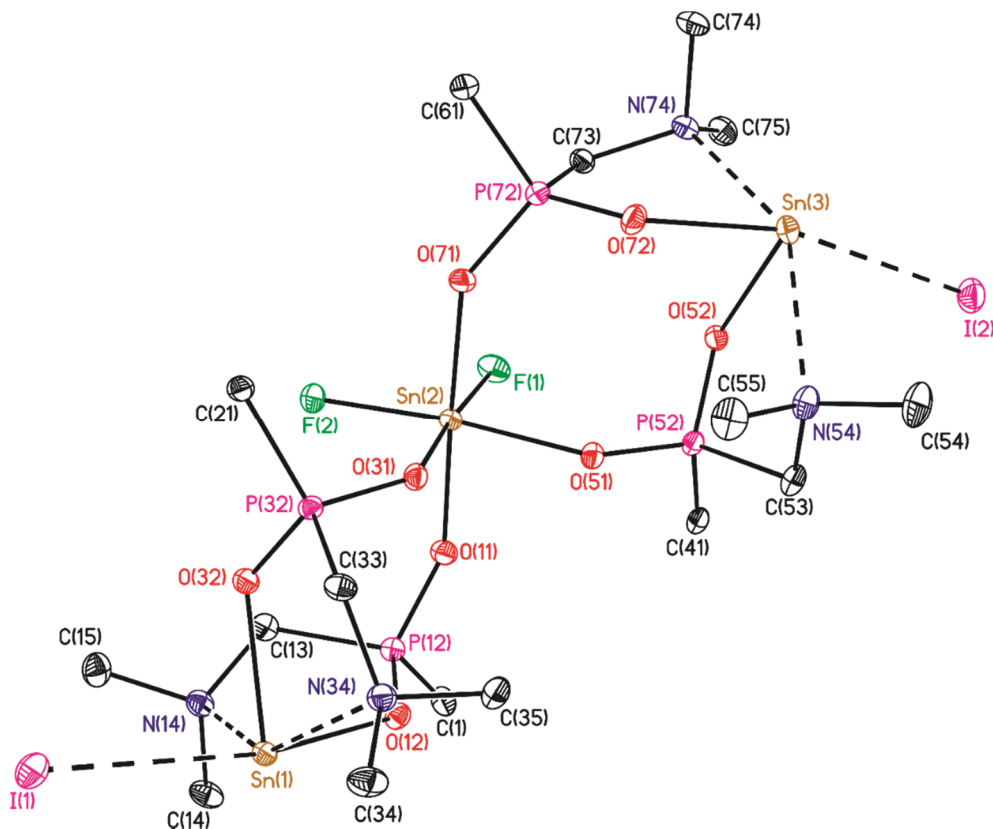


Abbildung 30: Ellipsoiden-Darstellung und Nummerierungsschema der Molekülstruktur von $\{\text{MesP}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{NMe}_2\}_4\text{SnF}_2(\text{SnI})_2$ (**30**). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Protonen sind nicht abgebildet, die Mesitylgruppen sind auf die *ipso*-Kohlenstoffatome reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1–O12 2.219(3), Sn1–O32 2.219(3), Sn1–N14 2.531(4), Sn1–N34 2.605(4), Sn1–I1 3.4058(4), Sn1–I1ⁱ 3.6502(5), Sn2–F1 1.935(3), Sn2–F2 1.926(3), Sn2–O11 2.031(3), Sn2–O31 2.040(3), Sn2–O51 2.037(3), Sn2–O71 2.031(3), Sn3–O52 2.153(3), Sn3–O72 2.223(3), Sn3–N54 2.567(4), Sn3–N74 2.457(4), Sn3–I2 3.3006(5), Sn3·····I2ⁱⁱ 5.6537(5), I1–Sn1–N34 89.56(8), O12–Sn1–N14 73.20(12), O12–Sn1–N34 88.02(12), N14–Sn1–I1 104.52(9), O32–Sn1–I1 84.85(8), O32–Sn1–O12 85.73(11), O32–Sn1–N14 76.92(12), O32–Sn1–N34 74.82(11), I1–Sn1–O12 170.59(8), N14–Sn1–N34 147.03(12), O32–Sn1–I1ⁱ 154.46(8), F1–Sn2–F2 95.62(12), F1–Sn2–O51 92.74(12), F2–Sn2–O31 89.92(12), O31–Sn2–O51 81.72(12), O71–Sn2–F1 89.70(12), O71–Sn2–F2 90.41(12), O71–Sn2–O31 88.32(13), O71–Sn2–O51 91.50(12), F1–Sn2–O31 174.08(12), F2–Sn2–O51 171.43(12), O11–Sn2–O71 178.16(13), I2–Sn3–N54 89.43(9), I2–Sn3–N74 104.37(9), N54–Sn3–O72 84.45(12), O72–Sn3–N74 74.18(12), O52–Sn3–I2 79.60(8), O52–Sn3–N54 75.47(12), O52–Sn3–O72 84.58(12), O52–Sn3–N74 78.02(12), I2–Sn3–O72 164.03(9), N54–Sn3–N74 147.26(12), O52–Sn3–I2ⁱⁱ 163.70(8). Symmetrie-Codes: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) -x, 0.5+y, 0.5-z.

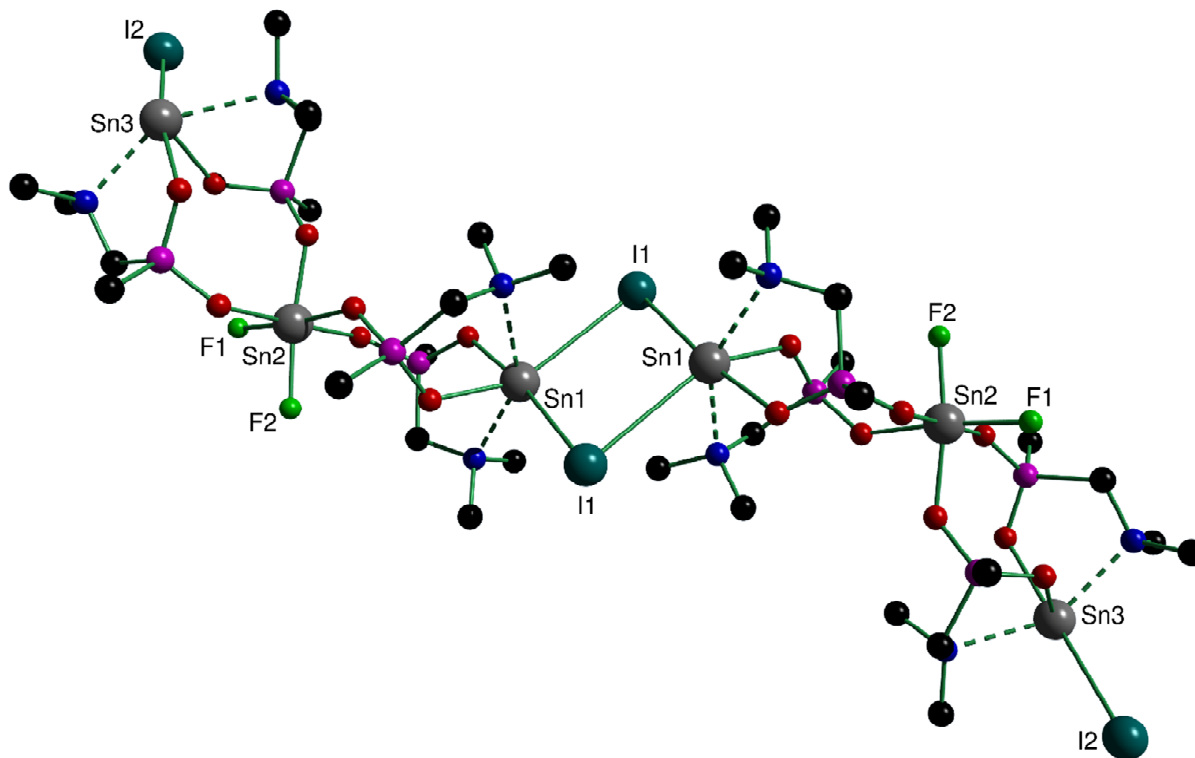


Abbildung 31: Diamond-Darstellung eines Teils des Koordinationspolymers von Verbindung **30**. Die CH-Protonen sind nicht abgebildet, die Mesitylgruppen sind auf die *ipso*-Kohlenstoffatome reduziert.

In der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **30** ist das zentrale Zinnatom Sn2 verzerrt oktaedrisch umgeben. Als Liganden fungieren die Fluoratome (F1, F2) und die Sauerstoffatome der vier Aminophosphonat-Liganden (O11, O31, O51, O71). Damit ist es eine Koordinationsverbindung der Form L_4SnF_2 , wobei L für einen Aminophosphinat-Liganden steht. Die Fluoratome stehen in *cis*-Stellung zueinander. Die Winkel der zueinander *trans* stehenden Substituenten zeigen die verzerrt oktaedrische Umgebung an (F1–Sn2–O31 174.08(12), F2–Sn2–O51 171.43(12), O11–Sn2–O71 178.16(13)°). Die Bindungslängen der Fluoratome zum Zinnatom Sn2 liegen im gleichen Bereich (Sn2–F1 1.935(3), Sn2–F2 1.926(3) Å). Die Bindungslängen der Phosphinatgruppen variieren von 2.030(3) bis 2.037(3) Å und liegen ebenfalls im gleichen Bereich.

Das Zinnatom Sn1 in Verbindung **30** ist verzerrt oktaedrisch umgeben. Die starke Verzerrung des Oktaeders fällt bei der Betrachtung der *trans* zueinander stehenden Substituenten auf (I1–Sn1–O12 170.59(8), N14–Sn1–N34 147.02(12), O32–Sn1–I1ⁱ 154.44(8)°). Zwei Sauerstoffatome (O12, O32) und zwei Stickstoffatome (N14, N34) von zwei Aminophosphinat-Anionen, sowie zwei Iodid-Anionen (I1, I1ⁱ) koordinieren daran. Die Sauerstoffatome und die Iodid-Anionen stehen jeweils *cis* zueinander, die

Stickstoffatome *trans*. Die Sn–O-Bindungslängen liegen im gleichen Bereich (Sn1–O12 2.220(3), Sn1–O32 2.219(3) Å). Das Stickstoffatom N14 koordiniert stärker an das Zinnatom (2.529(4) Å) als das Stickstoffatom N34 (2.605(4) Å). Das Iodid-Anion I1 koordiniert stärker (3.4058(4) Å) als das Iodid-Anion I1ⁱ (3.6501(5) Å). Die Längen der Zinn-Iod-Bindungen liegen jeweils oberhalb der Summe der Kovalenzradien (2.73 Å^[45]) und unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien (4.46 Å^[44]). Daher kann von einer bindenden Wechselwirkung gesprochen werden.

Im Vergleich zum Zinnatom Sn1 kann man bei dem Zinnatom Sn3 kaum noch von einer verzerrten oktaedrischen Umgebung sprechen. Das Iodatome I2ⁱⁱ wäre in der richtigen geometrischen Lage, ist aber zu weit vom Zinnatom Sn3 entfernt (Sn3·····I2ⁱⁱ 5.6536(5) Å), um von einer bindenden Wechselwirkung zu sprechen. Die Bindungslänge liegt 1.19 Å außerhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von Zinn und Iod.^[44] Daher kann hier eher von einer verzerrt tetragonal pyramidalen Umgebung gesprochen werden. Die apikale Position wird vom Sauerstoffatom O52 eingenommen, die äquatorialen Positionen vom Sauerstoffatom O72, zwei Stickstoffatomen (N54, N74) und dem Iodatome I2. Die Bindungslängen sind vergleichbar mit denen des Zinnatoms Sn1 zu seinen Substituenten (Sn3–O52 2.153(3), Sn3–O72 2.222(3), Sn3–N54 2.567(4), Sn3–N74 2.458(4), Sn3–I2 3.3008(5)). Die Verzerrung der tetragonalen Pyramide ist gut an den Substituent-Zinn-Substituent-Winkeln zu sehen. Diese sollten 90° betragen, variieren aber zwischen 74.25(12)° (O72–Sn3–N74) und 104.34(10) (I2–Sn3–N74).

Die Phosphoratome der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **30** sind verzerrt tetraedrisch von je zwei Sauerstoffatomen, einer Dimethylaminomethyl- und einer Mesitylgruppe umgeben. Im Gegensatz zu den Liganden in Verbindung **27**·6CH₂Cl₂ handelt es sich hier um Aminophosphinat-Liganden. Die Stickstoffatome sind also nicht protoniert und können daher koordinieren.

In der *Cambridge Structural Database*^[49] sind zwei Molekülstrukturen im Festkörper hinterlegt, die eine oktaedrische Umgebung mit SnO₂N₂l₂-Substitutionsmuster haben.^[50,51] Auch hier sind die Iodatome bzw. Sauerstoffatome in *cis*-Stellung angeordnet und die Stickstoffatome in *trans*-Stellung (Abbildung 32). In Tabelle 8 sind einige Bindungslängen dieser Verbindungen neben denen von Verbindung **30** aufgetragen.

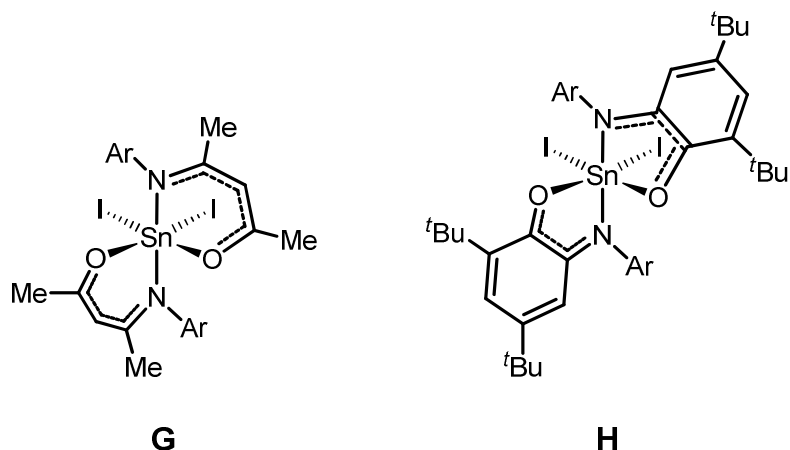


Abbildung 32: Referenzverbindungen von HUANG und Mitarbeitern^[50] (Verbindung **G**) und ILYAKINA und Mitarbeitern^[51] (Verbindung **H**); Ar = 2,6-Di-*i*-propylphenyl.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindungen **G**, **H** und **30**.

Verbindung		d [Å]		d [Å]		d [Å]
G	Sn1–I1	2.7683(2)	Sn1–O1	2.0784(18)	Sn1–N1	2.246(2)
	Sn1–I2	2.7841(2)	Sn1–O2	2.0650(18)	Sn1–N2	2.261(2)
H	Sn1–I1	2.7385(2)	Sn1–O1	2.1247(16)	Sn1–N1	2.1851(19)
	Sn1–I2	2.7467(2)	Sn1–O2	2.1166(16)	Sn1–N2	2.1835(19)
30	Sn1–I1	3.4058(4)	Sn1–O12	2.220(3)	Sn1–N14	2.529(4)
	Sn1–I1'	3.6501(5)	Sn1–O32	2.219(3)	Sn1–N34	2.605(4)
	Sn3–I2	3.3008(5)	Sn3–O52	2.153(3)	Sn3–N54	2.567(4)
	Sn3–I2 ⁱⁱ	5.6536(5)	Sn3–O72	2.222(3)	Sn3–N74	2.458(4)

Alle Bindungslängen der Substituenten an den Zinnatomen von Verbindung **30** sind größer als in den Referenzmolekülen **G** und **H**. Das kann mit den stark verzerrten geometrischen Umgebungen der Zinnatome Sn1 und Sn3 erklärt werden.

Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, aufgenommen in deuteriertem Acetonitril, des weißen amorphen Feststoffes der Verbindung **30** sind zwei Signale (δ –792, –399) zu sehen (Abbildung 33).

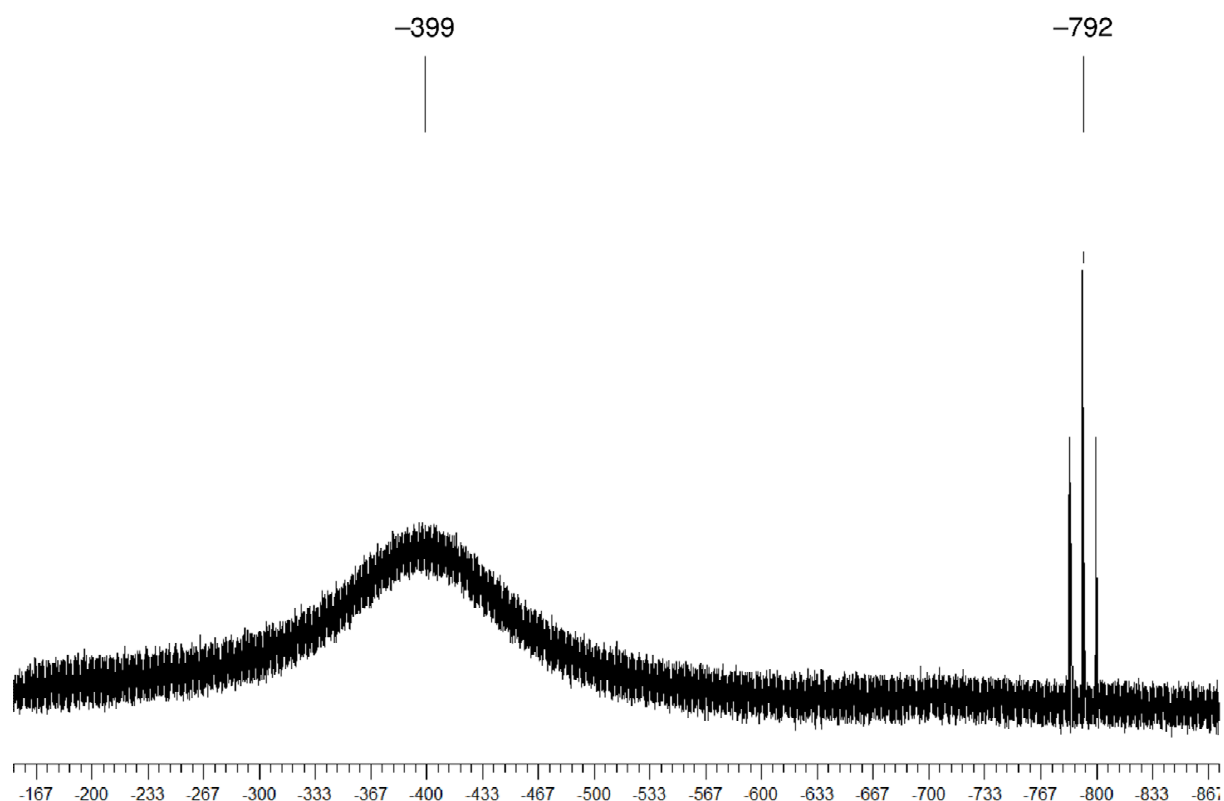


Abbildung 33: ^{119}Sn -NMR-Spektrum (CD_3CN , 223.68 MHz, 4096 Scans) von Verbindung **30**.

Das Signal bei $\delta -399$ wird den Sn^+ -Zinnatomen der Oxidationsstufe +II zugeordnet und ist mit einer Halbwertsbreite von $\nu_{1/2} = 27$ kHz sehr breit. Die Breite des Signals spricht für einen schnellen Austausch auf der NMR-Zeitskala. Ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer tieferen Temperatur kann weitere Erkenntnisse zu diesem Signal liefern. Das Signal bei $\delta -792$ spaltet als Triplett von Quintett auf ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 1744$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 97$ Hz) und wird dem zentralen Zinnatom der Oxidationsstufe +IV zugeordnet (Abbildung 34). Dieses Zinnatom koppelt mit den zwei ^{19}F -Kernen (F1, F2) und mit den ^{31}P -Kernen (P12, P32, P52, P72) der vier umgebenen Liganden, die in Lösung chemisch äquivalent sind.

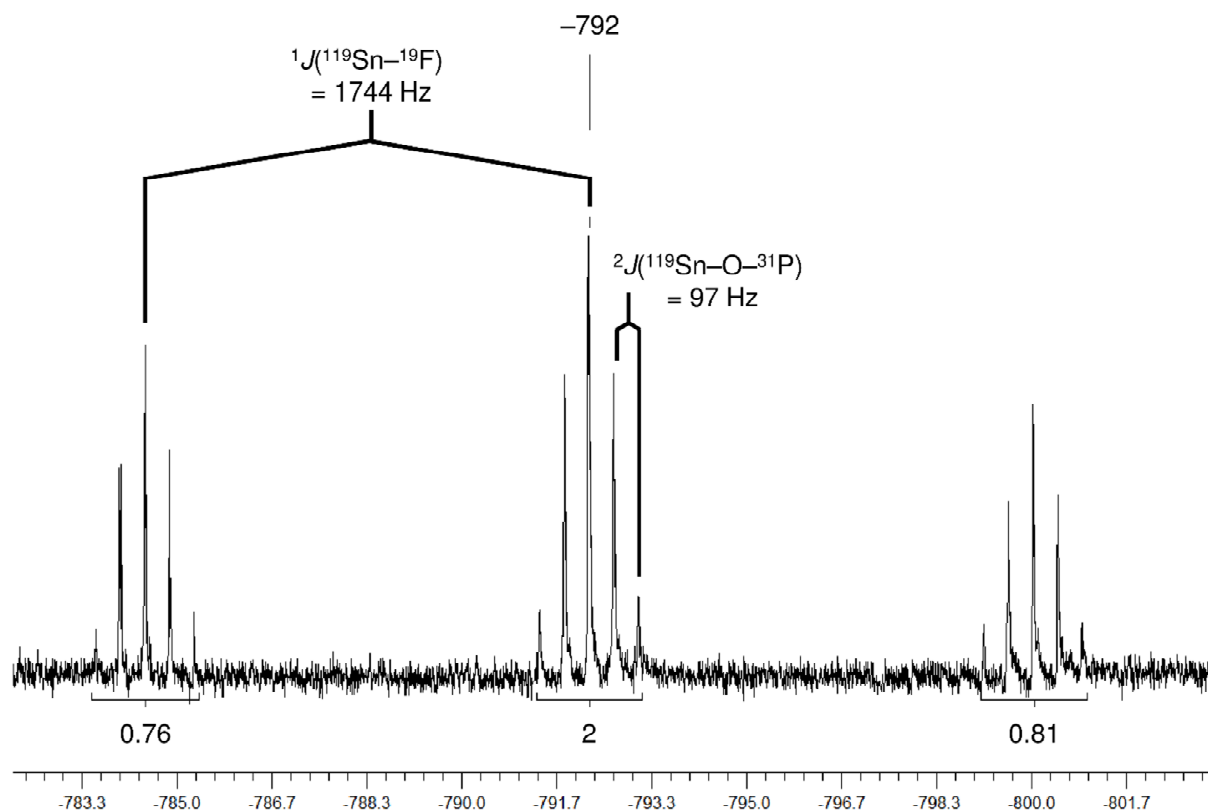


Abbildung 34: Ausschnitt des ^{119}Sn -NMR-Spektrums (CD_3CN , 223.68 MHz, 4096 Scans) von Verbindung **30**.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei δ 23.8 mit nicht aufgelösten $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten ($^2J(^{31}\text{P}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn}) = 95$ Hz). Diese Kopplungskonstante passt im Rahmen der Messgenauigkeit zu der Kopplungskonstante des Quintetts im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind drei Signale zu sehen (δ -131.4, -123.5, -119.3), deren Integrale im Verhältnis 51.4/0.7/47.8 stehen (Abbildung 35). Die breiten Signale bei δ -131.4 bzw. -119.3 ($\nu_{1/2} = 153$ bzw. 146 Hz) sind jeweils von einem Paar nicht aufgelöster $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten umgeben ($J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 1692$ bzw. 1718 Hz), deren Kopplungskonstanten 1J -Kopplungen entsprechen. Die Signalbreiten deuten auf einen dynamischen Prozess auf der NMR-Zeitskala hin. Das scharfe Signal bei δ -123.5 ($\nu_{1/2} = 7$ Hz) ist von aufgelösten ^{117}Sn - und ^{119}Sn -Satelliten umgeben ($J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 1718/1797$ Hz), dessen Kopplungskonstanten ebenfalls zu 1J -Kopplungen passen.

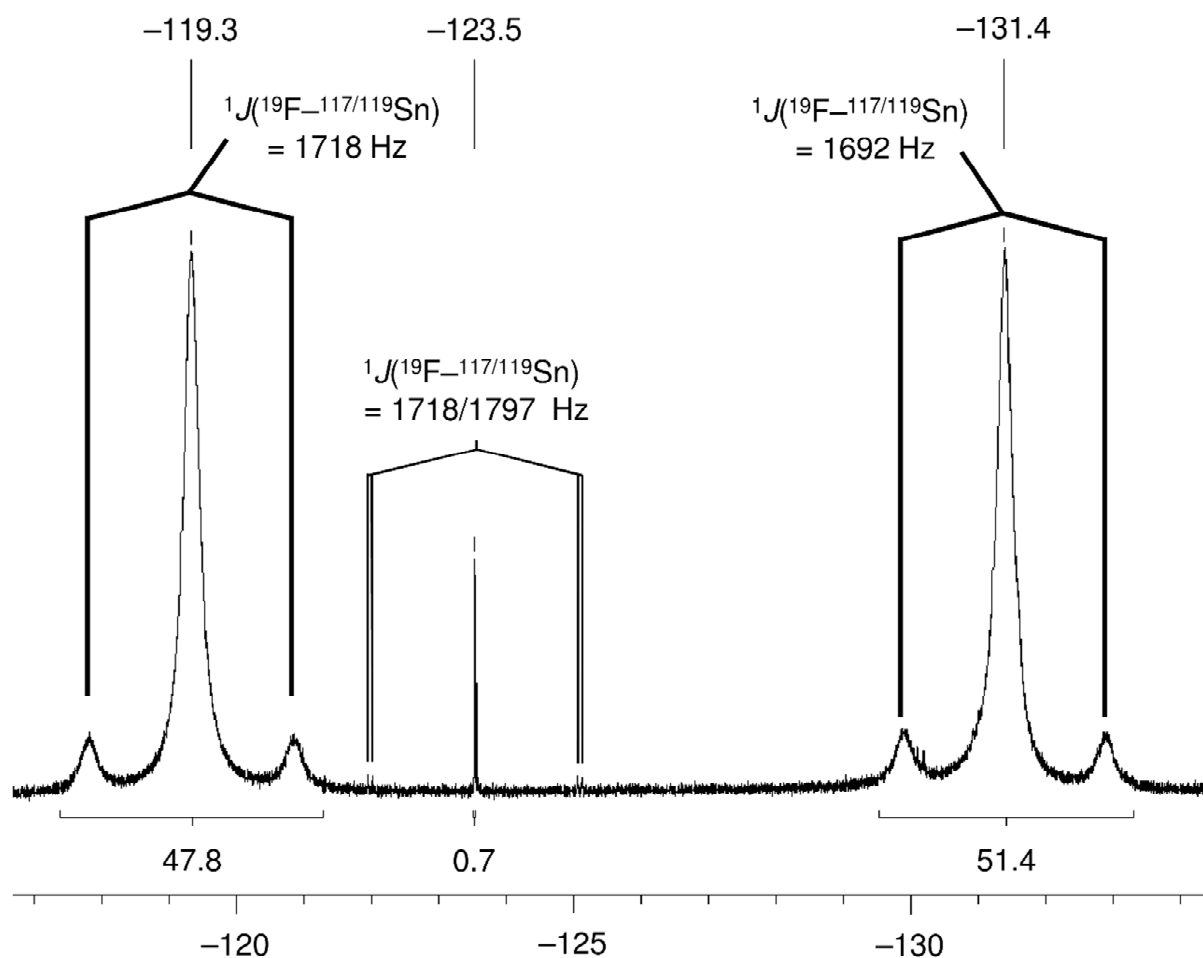
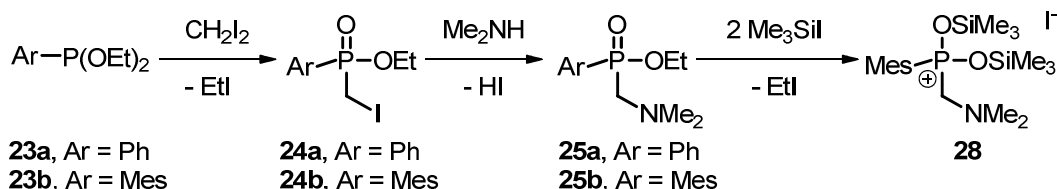


Abbildung 35: Ausschnitt des $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (564.78 MHz, CD_3CN , 256 Scans) von Verbindung **30**.

Das Aufspaltungsmuster des Signal bei $\delta -792$ des $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums zeigt, dass das Zinnatom mit zwei äquivalenten Fluoratomen koppelt. Die Tatsache, dass im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Hauptsignale detektiert worden sind, spricht dafür, dass sich zwei nicht äquivalente Fluoratome in der gemessenen Substanz befinden. Die großen Halbwertsbreiten der Hauptsignale im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und des Signales bei $\delta -399$ im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum deuten auf dynamische Prozesse in der Lösung hin. Daher sollten im Anschluss an diese Arbeit temperaturabhängige Heterokern-NMR-Spektren aufgenommen werden, um diese Prozesse aufzuklären. Zusätzlich sollte mehr des kristallinen Materials von Verbindung **30** hergestellt werden, um davon die Untersuchungen in Lösungen durchzuführen.

2.4. ZUSAMMENFASSUNG

Die α-Aminophosphinsäuren **25a** und **25b** wurden über eine mehrstufige Synthese dargestellt (Schema 4).



Schema 4: Darstellung der α-Aminophosphinsäuren **25a** und **25b** und des disilylierten Phosphiniumiodids **28**.

Die Phosphinsäureesterfunktion der Verbindungen **25a** und **25b** erweist sich als chemisch erstaunlich stabil gegenüber Mineralsäuren, Elementsalzen und Trimethylhalogensilanen. Gegenüber Mineralsäuren zeigt sich die Esterfunktion inert, selbst bei hohen Reaktionstemperaturen und Konzentrationen. Die Reaktion mit Elementsalzen, am Beispiel von Zinn(II)chlorid, bedarf langer Reaktionszeiten. Man erhält das Zinn(IV)-Zinn(II)-Salz **27**, das im Festkörper eine Propellerstruktur aufweist. Bei Verwendung von Trimethylhalogensilanen ist sehr gut die bereits bekannte Reaktivitätsabstufung Cl<Br<I zu sehen. Diese wurde im Fall von Trimethylchlor- und -bromsilan durch zeitaufgelöst NMR-Spektroskopie gezeigt. Die Umsetzung mit Trimethyljodsilan ergibt Verbindung **28** als Produkt. Sie stellt das erste Beispiel einer Molekülstruktur einer disilylierten Phosphinsäure dar. Durch Methanolyse von Verbindung **28** wird die entsprechende Aminophosphinsäure **29** erhalten. Je nach experimentellen Bedingungen kristallisieren diese als unterschiedliche Solvate erhalten ($2 \cdot \mathbf{29} \cdot \text{HI} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, $\mathbf{29} \cdot 0.5\text{HI}$ bzw. $\mathbf{29} \cdot \text{HI} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$), deren Strukturen durch Röntgenstrahlbeugung ermittelt wurden. Die Säure liegt als Zwitterion vor. Durch Umsetzung der disilylierten Verbindung **28** mit Zinn(II) wird ein weiteres Zinn(IV)-Zinn(II)-Salz (**30**) erhalten. Im Gegensatz zum Salz **27** sind hier die Anionen koordinierend.

2.5. EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines

Die Synthesen der Verbindungen wurden unter einer Atmosphäre von Argon 4.6 (getrocknet über Sicapent[®]) mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Glasgeräte wurden im Vakuum (1 mbar) mit einem Bunsenbrenner ausgeheizt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden^[52] gereinigt, getrocknet und von dem Trocknungsmittel abdestilliert.

Die Aufnahme der NMR-Spektren in Lösung erfolgte an Geräten der Firmen *Bruker* [*DPX 300*, *DRX 400*, *AV 400 Avance III HD NanoBay*, *AV 600 Avance III HD (CryoProbe)*, *AV 700 Avance III HD (CryoProbe)*] und *Varian* (*Mercury 200*, *Inova 500*) durchgeführt. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren wurden auf Tetramethylsilan mithilfe des Lösungsmittelsignals (¹H-NMR-Spektren: 7.26 (CDCl₃), 3.31 (CD₃OD), 1.94 (CD₃CN), 7.16 (C₆D₆), 4.79 (D₂O); ¹³C{¹H}-NMR-Spektren: 77.16 (CDCl₃), 49.99 (CD₃OD), 1.32 bzw. 118.26 (CD₃CN), 128.06 (C₆D₆)) referenziert.^[42] Die Referenzierung der ²⁹Si-NMR-Spektren erfolgten mit Tetramethylsilan, diese Spektren wurden im INEPT-Modus aufgenommen. Die Referenzierung der ³¹P{¹H}-NMR-Spektren erfolgten mit 85%iger Phosphorsäure. Die Referenzierung der ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektren erfolgten mit Tetramethylzinn. ¹H-NMR-Spektren, die im Lösungsmittel D₂O aufgenommen worden sind, wurden im Praesat-Modus gemessen. Aromatische Protonen im ¹H-NMR-Spektrum und aromatische Kohlenstoffatome im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum wurden zu einem großen Teil nicht zugeordnet.

Unkorrigierte Schmelzpunkte wurden an einem Gerät der Firma *Büchi* (*MP-560*) bestimmt. Elementaranalysen wurden an Geräten der Firmen *LECO* (*CHNS-932*) und *Elementar* (*vario MICRO cube*) gemessen. ESI-Massenspektren wurden an einem Gerät der Firma *Thermoquest-Finnigan* aufgenommen, wobei das Lösungsmittel, das als mobile Phase verwendet wurde, im experimentellen Teil eingetragen ist. Die experimentellen Isotopenmuster stimmen mit den theoretischen überein. Infrarot-Spektren wurden an einem Gerät der Firma *PerkinElmer* (*Spectrum Two*) mit ATR-Aufsatz aufgenommen. Die Wellenzahlen sind in cm⁻¹ angegeben.

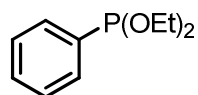
Hinweise zur Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Intensitätsdaten aller Verbindungen dieses Kapitels wurden auf einem *XcaliburS* (Oxford Diffraction) mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å) bei 173 K aufgenommen. Die Kristalle wurden unter Öl aufgesetzt. Die Strukturen wurden mit *SHELXS-97*^[53] (Verbindungen **24b**, **25a**, **25b**, $[\mathbf{25a}\cdot\text{H}][\text{SnCl}_3]\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ und $\mathbf{27}\cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$), *SHELXS2014/7*^[53,54] (Verbindungen $2\cdot\mathbf{29}\cdot\text{HI}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$, $\mathbf{29}\cdot 0.5\text{HI}$ and $\mathbf{29}\cdot\text{HI}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$) bzw. *SHELXT2014/4*^[53,54] (Verbindungen $\mathbf{28}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$, **30**) gelöst. Die Verfeinerung wurde gegen F^2 in *SHELXL-2014/7*^[53,54] durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die CH-Protonen wurden in idealisierten Geometrien positioniert und mit einem starren Modell verfeinert.

Die Kohlenstoffatome C23 und C24 der Verbindung **25a** sind fehlgeordnet und durch ein Split-Modell über zwei Positionen verfeinert worden. Die Besetzungsfaktoren wurden frei verfeinert bis ein konstanter Wert (0.76100/0.23900) erreicht worden ist. Die extrem fehlgeordneten Elektronendichten der nicht koordinierenden Lösungsmittelmoleküle (sechs Dichlormethan-Moleküle) von Verbindung $\mathbf{27}\cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden durch die *SQUEEZE*-Routine des Programmes *Platon*^[37] entfernt, um den Hauptteil der Strukturlösung zu verbessern.

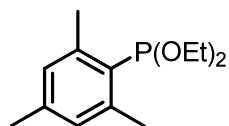
Das Kohlenstoffatom C16 der Verbindung $\mathbf{28}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ ist fehlgeordnet und durch ein Split-Modell über zwei Positionen verfeinert worden. Der Besetzungsfaktor wurde frei verfeinert bis ein konstanter Wert (0.88957/0.11043) erreicht worden ist. Das Iodid-Anion I1 und das Proton H2 der Verbindung $\mathbf{29}\cdot 0.5\text{HI}$ haben ein Besetzungsverhältnis von 0.5. Durch Packungseffekte entstehen in der Molekülstruktur von Verbindung **30** Hohlräume, die eine Größe von ca. 240 Å³ haben. Die Positionen N–H-Protonen der Verbindungen $\mathbf{27}\cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $2\cdot\mathbf{29}\cdot\text{HI}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$, $\mathbf{29}\cdot 0.5\text{HI}$ bzw. $\mathbf{29}\cdot\text{HI}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und die Positionen der O–H-Protonen der Verbindungen $2\cdot\mathbf{29}\cdot\text{HI}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ und $\mathbf{29}\cdot\text{HI}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden in der Elektronendichtekarte gefunden und frei verfeinert. Die O–H- und N–H-Abstände wurden auf einen festen Wert festgelegt.

Für die dezimale Rundung der numerischen Parameter und Standardabweichungen wurden die Regeln der IUCr verwendet.^[55] Darstellungen der Molekülstrukturen wurden mit *ORTEP-III*^[56] bzw. *Diamond 3.2k*^[57] erstellt. Die Graphensatzanalysen wurden mit Unterstützung der Berechnungsroutine von *Mercury 3.8*^[58] erstellt.

Diethylphenylphosphonit, PhP(OEt)₂, (23a)

Triethylphosphit (54.0 mL, 318 mmol) wird bei 0 °C in einer Portion zu einer Lösung aus Phenylmagnesiumbromid [hergestellt aus Bromphenol (20.00 g, 127 mmol) und Magnesiumspänen (3.72 g, 152 mmol)] in THF (300 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird zunächst auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend zwei Stunden bei 65 °C erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand in *n*-Hexan (300 mL) aufgenommen. Die erhaltene Suspension wird durch eine Glasfritte (G3) filtriert und der Rückstand mit *n*-Hexan (3x75 mL) gründlich gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand destilliert (Sdp. 100 °C, 8 mbar), um Verbindung **23a** (18.62 g, 94.0 mmol, 74%) als farblose Flüssigkeit zu erhalten.

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃, 64 Scans): δ 1.29 (dt, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.0$ Hz, $^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 0.5$ Hz, 6H, OCH₂CH₃), 3.90 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H, OCH₂CH₃), 7.40 (komplexes Aufspaltungsmuster, 3H, C_mH, C_pH), 7.60 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, C_oH). **¹³C{¹H}-NMR** (100.63 MHz, CDCl₃, 320 Scans): δ 17.1 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5.0$ Hz, OCH₂CH₃), 62.4 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.4$ Hz, OCH₂CH₃), 128.1 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5.0$ Hz, C_mCH₃), 129.6 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 20.3$ Hz, C_oCH₃), 129.6 (s, C_pCH₃), 141.7 ($^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 19.1$ Hz, C_iCH₃). **³¹P{¹H}-NMR** (81.02 MHz, CDCl₃, 64 Scans): δ 157.0.

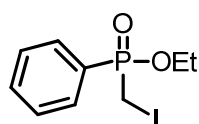
Diethylmesitylphosphonit, MesP(OEt)₂, (23b)

Triethylphosphit (43.0 mL, 250 mmol) wird bei 0 °C in einer Portion zu einer Lösung aus Mesitylmagnesiumbromid [hergestellt aus 1-Brommesitylen (19.90 mL, 100 mmol) und Magnesiumspänen (2.67 g, 110 mmol)] in THF (250 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird zunächst auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend zwei Stunden bei 65 °C erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand in *n*-Hexan (250 mL) aufgenommen. Die erhaltene Suspension wird durch eine Glasfritte (G3) filtriert und der Rückstand mit *n*-Hexan (3x75 mL) gründlich gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im

Vakuum wird der Rückstand destilliert (Sdp. 110 °C, 8 mbar), um Verbindung **23b** (15.79 g, 79.3 mmol, 79%) als farblose Flüssigkeit zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3 , 16 Scans): δ 1.36 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.0$ Hz, 6H, OCH_2CH_3), 2.32 (s, 3H, C_pCH_3), 2.68 (s, 6H, C_oCH_3), 4.01 (dq, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.0$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 9.1$ Hz, 4H, OCH_2CH_3), 6.88 (d, $^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 2.1$ Hz, 2H, C_mH). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75.48 MHz, CDCl_3 , 640 Scans): δ 17.3 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.3$ Hz, OCH_2CH_3), 21.0 (s, C_pCH_3), 21.6 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 19.6$ Hz, C_oCH_3), 64.1 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 21.5$ Hz, OCH_2CH_3), 129.6 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.7$ Hz, C_mCH_3), 134.7 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 19.0$ Hz, CCH_3), 139.8 (s, C_pCH_3), 141.7 ($^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 19.2$ Hz, C_oCH_3). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (121.50 MHz, CDCl_3 , 128 Scans): δ 177.5.

*Iodmethylphenylphosphinsäureethylester, $\text{PhP}(\text{O})(\text{OEt})\text{CH}_2\text{I}$, (**24a**)*

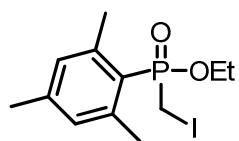


Ein Reaktionsgemisch aus Diethylphenylphosphonit (**23a**, 17.11 g, 86.3 mmol) und Diiodmethan (40.0 mL, 497 mmol) wird 14 Stunden bei 110 °C erhitzt, wobei das entstehende Iodethan kontinuierlich abdestilliert wird. Nach Destillation des Überschusses an Diiodmethan (Sdp. 98 °C, 8 mbar) wird der Destillationssumpf säulenchromatographisch gereinigt (Diethylether, R_f 0.24). Verbindung **24a** wird als farbloses Öl (24.74 g, 79.8 mmol, 92%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3 , 64 Scans): δ 1.36 (dt, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.1$ Hz, $^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 0.3$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 3.18 (ABX-System, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.8$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 7.1$ Hz, 1H, PCH_2I), 3.20 (ABX-System, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.8$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 8.0$ Hz, 1H, PCH_2I), 4.07 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 4.20 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 7.55 (komplexes Aufspaltungsmuster, 3H, C_mH , C_pH), 7.85 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, C_oH). **$^1\text{H-NMR}$** (400.25 MHz, CDCl_3 , 16 Scans): δ 1.36 (dt, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.0$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 3.18 (ABX-System, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.9$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 6.9$ Hz, 1H, PCH_2I), 3.21 (ABX-System, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.9$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 8.2$ Hz, 1H, PCH_2I), 4.06 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 4.21 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 7.50 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, C_mH), 7.59 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, C_pH), 7.84 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, C_oH). **$^1\text{H-NMR}$** (600.25 MHz, CDCl_3 , 8 Scans):

δ 1.36 (dt, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 3.17 (ABX-System, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.8$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 6.8$ Hz, 1H, PCH_2l), 3.21 (ABX-System, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.8$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 8.2$ Hz, 1H, PCH_2l), 4.06 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 4.21 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 7.50 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, C_mH), 7.59 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, C_pH), 7.84 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, C_oH). **$^1\text{H-NMR}$** (700.19 MHz, CDCl_3 , 16 Scans): δ 1.36 (dt, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 3.17 (ABX-System, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.8$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 6.8$ Hz, 1H, PCH_2l), 3.21 (ABX-System, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.8$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 8.2$ Hz, 1H, PCH_2l), 4.06 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 4.21 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 7.50 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, C_mH), 7.59 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, C_pH), 7.84 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, C_oH). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100.63 MHz, CDCl_3 , 320 Scans): δ -7.8 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 101.1$ Hz, OCH_2l), 16.2 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.3$ Hz, OCH_2CH_3), 61.8 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.2$ Hz, OCH_2CH_3), 127.9 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 135.6$ Hz, C_i), 128.3 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13.1$ Hz, C_m), 131.8 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9.8$ Hz, C_o), 132.6 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.7$ Hz, C_p). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (81.02 MHz, CDCl_3 , 64 Scans): δ 35.4. **Elementaranalyse** für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{IO}_2\text{P}$ berechnet (gefunden): 34.9 (34.4)% C, 3.9 (4.2)% H. **ESI-MS** (Acetonitril, m/z, positive Modus): 310.9 [**24a**+H]⁺, 351.9 [**24a**+MeCN+H]⁺, 373.9 [**24a**+MeCN+Na]⁺, 643.0 [2·**24a**+H]⁺. **IR**: $\nu_{\text{C-I}}$ 480 (s), $\nu_{\text{P-O-C}}$ 949 (b), $\nu_{\text{P=O}}$ 1224 (s).

Iodmethylmesitylphosphinsäureethylester, MesP(O)(OEt)CH₂l, (24b)

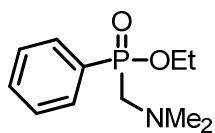


Ein Reaktionsgemisch aus Diethylmesitylphosphonit (**23b**, 13.42 g, 55.9 mmol) und Diiodmethan (27.0 mL, 335 mmol) wird 14 Stunden bei 110 °C erhitzt, wobei das entstehende Iodethan kontinuierlich abdestilliert wird. Nach Destillation des Überschusses an Diiodmethan (Sdp. 98 °C, 8 mbar) wird der Destillationssumpf aus *i*-Hexan kristallisiert und mehrmals daraus umkristallisiert. Verbindung **24b** (13.17 g, 37.4 mmol, 67%) wird als farblose bis gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 65 °C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3 , 16 Scans): δ 1.34 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 2.29 (s, 3H, C_pCH_3), 2.60 (s, 6H, C_oCH_3), 3.21 (ABX-System, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) =$

12.6 Hz, ${}^2J(^1\text{H}-{}^{31}\text{P}) = 4.6$ Hz, 1H, PCH_2l), 3.27 (ABX-System, ${}^2J(^1\text{H}-{}^1\text{H}) = 12.6$ Hz, ${}^2J(^1\text{H}-{}^{31}\text{P}) = 9.0$ Hz, 1H, PCH_2l), 4.03 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 4.22 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 6.91 (d, ${}^4J(^1\text{H}-{}^{31}\text{P}) = 4.0$ Hz, 2H, C_mH). **${}^1\text{H-NMR}$** (400.25 MHz, CDCl_3 , 16 Scans): δ 1.35 (t, ${}^3J(^1\text{H}-{}^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 2.30 (s, 3H, C_pCH_3), 2.62 (s, 6H, C_oCH_3), 3.22 (ABX-System, ${}^2J(^1\text{H}-{}^1\text{H}) = 12.6$ Hz, ${}^2J(^1\text{H}-{}^{31}\text{P}) = 4.6$ Hz, 1H, PCH_2l), 3.28 (ABX-System, ${}^2J(^1\text{H}-{}^1\text{H}) = 12.6$ Hz, ${}^2J(^1\text{H}-{}^{31}\text{P}) = 8.9$ Hz, 1H, PCH_2l), 4.03 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 4.25 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 6.92 (d, ${}^4J(^1\text{H}-{}^{31}\text{P}) = 4.0$ Hz, 2H, C_mH). **${}^1\text{H-NMR}$** (600.29 MHz, CDCl_3 , 8 Scans): δ 1.35 (t, ${}^3J(^1\text{H}-{}^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 2.30 (s, 3H, C_pCH_3), 2.62 (s, 6H, C_oCH_3), 3.21 (ABX-System, ${}^2J(^1\text{H}-{}^1\text{H}) = 12.6$ Hz, ${}^2J(^1\text{H}-{}^{31}\text{P}) = 4.5$ Hz, 1H, PCH_2l), 3.28 (ABX-System, ${}^2J(^1\text{H}-{}^1\text{H}) = 12.6$ Hz, ${}^2J(^1\text{H}-{}^{31}\text{P}) = 9.1$ Hz, 1H, PCH_2l), 4.02 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 4.24 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 6.92 (d, ${}^4J(^1\text{H}-{}^{31}\text{P}) = 4.0$ Hz, 2H, C_mH). **${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75.48 MHz, CDCl_3 , 2600 Scans): δ -4.6 (d, ${}^3J(^{13}\text{C}-{}^{31}\text{P}) = 96.0$ Hz, OCH_2l), 16.4 (d, ${}^3J(^{13}\text{C}-{}^{31}\text{P}) = 6.3$ Hz, OCH_2CH_3), 21.1 (s, C_pCH_3), 23.4 (d, ${}^4J(^1\text{H}-{}^{31}\text{P}) = 2.3$ Hz, C_oCH_3), 61.5 (d, ${}^2J(^{13}\text{C}-{}^{31}\text{P}) = 6.1$ Hz, OCH_2CH_3), 122.2 (d, ${}^1J(^{13}\text{C}-{}^{31}\text{P}) = 130.9$ Hz, C_i), 130.9 (d, ${}^3J(^{13}\text{C}-{}^{31}\text{P}) = 13.6$ Hz, C_m), 142.4 (d, ${}^4J(^{13}\text{C}-{}^{31}\text{P}) = 2.9$ Hz, C_p), 143.7 (d, ${}^2J(^{13}\text{C}-{}^{31}\text{P}) = 11.5$ Hz, C_o). **${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (121.50 MHz, CDCl_3 , 128 Scans): δ 38.0. **Elementaranalyse** für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{P}$ berechnet (gefunden): 40.9 (41.0)% C, 5.2 (5.3)% H. **ESI-MS** (acetonitrile, m/z, positive mode): 298.1 $[\text{MesP}(\text{O})(\text{OEt})_2+\text{CH}_3\text{CN}+\text{H}]^+$, 353.0 $[\mathbf{24b}+\text{H}]^+$, 374.9 $[\mathbf{24b}+\text{Na}]^+$, 416.0 $[\mathbf{24b}+\text{CH}_3\text{CN}+\text{Na}]^+$, 727.0 $[2\cdot\mathbf{24b}+\text{Na}]^+$. **IR**: $\nu_{\text{C-I}}$ 446 (s), $\nu_{\text{P-O-C}}$ 949 (b), $\nu_{\text{P=O}}$ 1219 (s).

*Dimethylaminomethylphenylphosphinsäureethylester, $\text{PhP}(\text{O})(\text{OEt})\text{CH}_2\text{NMe}_2$, (**25a**)*



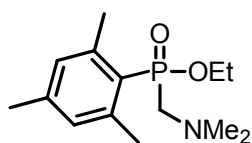
Eine Lösung aus Iodmethylphenylphosphinsäureethylester (**24a**, 10.00 g, 32.3 mmol), Dimethylamin (17.0 mL, 5.6 M in Ethanol, 95.2 mmol) und Natriumcarbonat (10.22 g, 96.4 mmol) in Ethanol (30 mL) wird 14 Stunden bei 78 °C erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wird es mit Wasser (20 mL) verdünnt und mit Dichlormethan (5x40 mL) extrahiert. Zu den vereinigten organischen Phasen wird solange eine verdünnte Salzsäurelösung (1 M) zugegeben bis ein pH-Wert von 1 erreicht wird, um das zweiphasige Gemisch mit Wasser (5x40 mL) zu extrahieren. Zu den vereinigten

wässrigen Phasen wird solange eine verdünnte Natriumhydroxidlösung (1 M) zugegeben bis ein pH-Wert von 14 erreicht wird, um diese Lösung mit Dichlormethan (5x40 mL) zu extrahieren. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum komplett eingengt. Nach Filtration über Silicagel (Diethylether als Eluent) wird das Amin **25a** (4.03 g, 17.7 mmol, 55%) als bräunliches Öl erhalten. Aus Salzsäure in Ether (1 M) werden einige farblose Kristalle von **25a**·HCl erhalten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind und einen Schmelzpunkt von 211 °C haben.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 16 Scans): δ 1.23 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 3H, OCH₂CH₃), 2.27 (s, 6H, PCH₂N(CH₃)₂), 2.82 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, PCH₂N(CH₃)₂), 3.85 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH₂CH₃), 4.03 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH₂CH₃), 7.45 (komplexes Aufspaltungsmuster, 3H, C_mH, C_pH), 7.76 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, C_oH). **¹H-NMR** (400.25 MHz, CDCl₃, 16 Scans): δ 1.30 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 3H, OCH₂CH₃), 2.35 (s, 6H, PCH₂N(CH₃)₂), 2.90 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, PCH₂N(CH₃)₂), 3.90 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH₂CH₃), 4.12 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH₂CH₃), 7.48 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, C_mH), 7.55 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, C_pH), 7.83 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, C_oH). **¹H-NMR** (600.29 MHz, CDCl₃, 8 Scans): δ 1.30 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.0$ Hz, 3H, OCH₂CH₃), 2.35 (s, 6H, PCH₂N(CH₃)₂), 2.89 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, PCH₂N(CH₃)₂), 3.90 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH₂CH₃), 4.12 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH₂CH₃), 7.48 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, C_mH), 7.55 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, C_pH), 7.83 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, C_oH). **¹H-NMR** (700.19 MHz, CDCl₃, 16 Scans): δ 1.29 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 3H, OCH₂CH₃), 2.35 (s, 6H, PCH₂N(CH₃)₂), 2.87 (ABX-System, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 15.2$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 8.1$ Hz, 1H, PCH₂N(CH₃)₂), 2.88 (ABX-System, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 15.2$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 9.9$ Hz, 1H, PCH₂N(CH₃)₂), 3.90 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH₂CH₃), 4.11 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH₂CH₃), 7.48 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, C_mH), 7.55 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, C_pH), 7.82 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, C_oH). **¹³C{¹H}-NMR** (75.48 MHz, CDCl₃, 640 Scans): δ 16.4 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.2$ Hz, OCH₂CH₃), 47.7 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9.6$ Hz, PCH₂N(CH₃)₂), 58.5 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 119.8$ Hz, PCH₂N(CH₃)₂), 60.7 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.7$ Hz, OCH₂CH₃), 128.5 (d, $^3J(^{13}\text{C}-$

^{31}P) = 12.3 Hz, C_m), 130.4 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 128.5$ Hz, C_i), 131.8 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9.6$ Hz, C_o), 132.3 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.7$ Hz, C_p). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, CDCl_3 , 128 Scans): δ 39.5 ($^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 121$ Hz). **Elementaranalyse** für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{P}$ berechnet (gefunden): 58.1 (58.4)% C, 8.0 (8.0)% H, 6.2 (6.2)% N. **ESI-MS** (Acetonitrile, m/z, positive Modus): 228.1 [**25a**+H] $^+$, 242.1 (nicht zugeordnet), 455.2 [**2**·**25a**+H] $^+$, 477.2 [**2**·**25a**+Na] $^+$. **IR**: $\nu_{\text{P-O-C}}$ 944 (b), $\nu_{\text{P=O}}$ 1218 (s).

Mesityldimethylaminomethylphosphinsäureethylester, MesP(O)(OEt)CH₂NMe₂, (25b)



Eine Lösung aus Iodmethylphenylphosphinsäureethylester (**24b**, 10.00 g, 28.4 mmol), Dimethylamin (15.2 mL, 5.6 M in Ethanol, 84.0 mmol) und Natriumcarbonat (9.03 g, 85.2 mmol) in Ethanol (30 mL) wird 14 Stunden bei 78 °C erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wird es mit Wasser (20 mL) verdünnt und mit Dichlormethan (5x40 mL) extrahiert. Zu den vereinigten organischen Phasen wird solange eine verdünnte Salzsäurelösung (1 M) zugegeben bis ein pH-Wert von 1 erreicht wird, um das zweiphasige Gemisch mit Wasser (5x40 mL) zu extrahieren. Zu den vereinigten wässrigen Phasen wird solange eine verdünnte Natriumhydroxidlösung (1 M) zugegeben bis ein pH-Wert von 14 erreicht wird, um diese Lösung mit Dichlormethan (5x40 mL) zu extrahieren. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum komplett eingengt. Nach Filtration über Silicagel (Diethylether als Eluent) wird das Amin **25b** (3.89 g, 14.4 mmol, 51%) als bräunliches Öl erhalten. Aus Salzsäure in Ether (1 M) werden farblose Kristalle von **25b**·HCl erhalten, die für die Einkristallröntgenstrahlenstrukturanalyse geeignet sind, und einen Schmelzpunkt von 253 °C haben.

^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3 , 16 Scans): δ 1.31 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 2.27 (s, 3H, $C_p\text{CH}_3$), 2.34 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.62 (d, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 1.0$ Hz, 6H, $C_o\text{CH}_3$), 2.86 (ABX-System, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 14.9$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 9.1$ Hz, 1H, $\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.88 (ABX-System, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 14.9$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 6.6$ Hz, 1H, $\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.88 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 4.15 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 6.89 (d, $^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 3.6$ Hz, 2H,

C_mH). **1H -NMR** (400.25 MHz, $CDCl_3$, 16 Scans): δ 1.31 (t, $^3J(^1H-^1H) = 7.1$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 2.27 (s, 3H, C_pCH_3), 2.35 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 2.62 (s, 6H, C_oCH_3), 2.86 (ABX-System, $^2J(^1H-^1H) = 14.8$ Hz, $^2J(^1H-^{31}P) = 9.1$ Hz, 1H, $PCH_2N(CH_3)_2$), 2.89 (ABX-System, $^2J(^1H-^1H) = 14.8$ Hz, $^2J(^1H-^{31}P) = 6.3$ Hz, 1H, $PCH_2N(CH_3)_2$), 3.87 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 4.17 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 6.89 (d, $^4J(^1H-^{31}P) = 3.6$ Hz, 2H, C_mH). **1H -NMR** (600.29 MHz, $CDCl_3$, 8 Scans): δ 1.31 (t, $^3J(^1H-^1H) = 7.1$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 2.27 (s, 3H, C_pCH_3), 2.35 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 2.62 (d, 6H, C_oCH_3), 2.87 (ABX-System, $^2J(^1H-^1H) = 15.0$ Hz, $^2J(^1H-^{31}P) = 9.5$ Hz, 1H, $PCH_2N(CH_3)_2$), 2.90 (ABX-System, $^2J(^1H-^1H) = 15.0$ Hz, $^2J(^1H-^{31}P) = 6.2$ Hz, 1H, $PCH_2N(CH_3)_2$), 3.87 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 4.17 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 6.89 (d, $^4J(^1H-^{31}P) = 3.5$ Hz, 2H, C_mH). **1H -NMR** (700.19 MHz, $CDCl_3$, 16 Scans): δ 1.31 (t, $^3J(^1H-^1H) = 7.1$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 2.27 (s, 3H, C_pCH_3), 2.35 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 2.62 (d, 6H, C_oCH_3), 2.86 (ABX-System, $^2J(^1H-^1H) = 15.0$ Hz, $^2J(^1H-^{31}P) = 9.5$ Hz, 1H, $PCH_2N(CH_3)_2$), 2.89 (ABX-System, $^2J(^1H-^1H) = 15.0$ Hz, $^2J(^1H-^{31}P) = 6.1$ Hz, 1H, $PCH_2N(CH_3)_2$), 3.87 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 4.17 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, OCH_2CH_3), 6.89 (d, $^4J(^1H-^{31}P) = 3.7$ Hz, 2H, C_mH). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (75.48 MHz, $CDCl_3$, 640 Scans): δ 16.2 (d, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 6.4$ Hz, OCH_2CH_3), 20.7 (s, C_pCH_3), 23.0 (d, $^4J(^1H-^{31}P) = 1.9$ Hz, C_oCH_3), 47.5 (d, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 9.4$ Hz, $PCH_2N(CH_3)_2$), 59.6 (d, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 6.5$ Hz, OCH_2CH_3), 59.9 (d, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 115.2$ Hz, $PCH_2N(CH_3)_2$), 124.1 (d, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 116.3$ Hz, C_i), 130.5 (d, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 12.6$ Hz, C_m), 141.3 (d, $^4J(^{13}C-^{31}P) = 2.1$ Hz, C_p), 143.3 (d, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 11.1$ Hz, C_o). **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (121.50 MHz, $CDCl_3$, 128 Scans): δ 42.9. **Elementaranalyse** für $C_{14}H_{24}NO_2P \cdot 0.25H_2O$ berechnet (gefunden): 61.4 (61.6)% C, 9.0 (9.0)% H, 5.1 (5.1)% N. **ESI-MS** (Acetonitril, m/z, positiver Modus): 242.1 $[MesP(O)(OH)CH_2NMe_2+H]^+$, 264.0 $[MesP(O)(OH)CH_2NMe_2+Na]^+$, 270.1 $[25b+H]^+$, 292.1 $[25b+Na]^+$. **IR**: $\nu_{P=O}$ 942 (b), $\nu_{P=O}$ 1214 (s).

Umsetzung des Amins **25a** mit Trifluoressigsäure

Das Amin **25a** (208 mg, 0.92 mmol) wird in einem Überschuss konzentrierter Trifluoressigsäure (5 mL, 99.5%) bei Raumtemperatur gerührt. Nach drei Tagen Reaktionszeit wird die Säure im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Methanol

aufgenommen. Anschließend wird das Methanol im Vakuum entfernt. Diese Prozedur wird mehrmals wiederholt, bis die methanolische Lösung neutral auf pH-Papier reagiert. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des erhaltenen Rückstandes entsprechen denen des Eduktes.

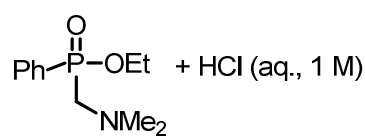
Allgemeine Vorschrift zu Versuchen zur Dealkylierung von Phosphinsäureestern mit Halogenwasserstoffsäuren

Verbindung **25a** bzw. **25b** wird mit einer Halogenwasserstoffsäure umgesetzt. Nach sieben Tagen Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch mit einer Natriumhydroxid-Lösung (1 M) neutralisiert und die flüchtigen Anteile entfernt. Der erhaltene Rückstand wird in eine Extraktionshülse aus Cellulose überführt und in einer Soxhlet-Extraktion kontinuierlich mit Dichlormethan extrahiert (5 Zyklen pro Stunde, mind. 70 Zyklen).

Der Rückstand der Soxhlet-Extraktion wird im Vakuum getrocknet, um davon ein ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in deuteriertem Methanol aufzunehmen.

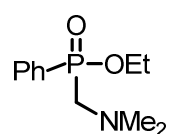
Die organische Extraktionslösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt, um davon ein ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in deuteriertem Chloroform aufzunehmen.

*Versuch der Umsetzung des Amins **25a** mit Salzsäure (1 M) bei Raumtemperatur*



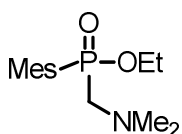
Das Amin **25a** (300 mg, 1.32 mmol) wird in einem Überschuss verdünnter Salzsäure (20 mL, 1 M) sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes nach Einengen des Extraktionsmittels entsprechen denen des Eduktes. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes der Soxhlet-Extraktion enthalten keine auswertbaren Signale. Das Edukt wird in quantitativen Mengen zurückgewonnen.

*Versuch der Umsetzung des Amins **25a** mit Salzsäure (1 M) bei 80 °C*



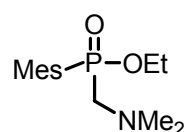
Das Amin **25a** (295 mg, 1.30 mmol) wird in einem Überschuss verdünnter Salzsäure (20 mL, 1 M) sieben Tage bei 80 °C gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes nach Einengen des Extraktionsmittels entsprechen denen des Eduktes. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes der Soxhlet-Extraktion enthalten keine auswertbaren Signale. Das Edukt wird in quantitativen Mengen zurückgewonnen.

*Versuch der Umsetzung des Amins **25b** mit Salzsäure (1 M) bei Raumtemperatur*



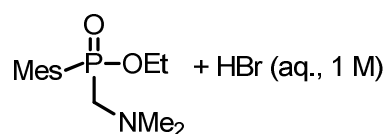
Das Amin **25b** (311 mg, 1.15 mmol) wird in einem Überschuss verdünnter Salzsäure (20 mL, 1 M) sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes nach Einengen des Extraktionsmittels entsprechen denen des Eduktes. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes der Soxhlet-Extraktion enthalten keine auswertbaren Signale. Das Edukt wird in quantitativen Mengen zurückgewonnen.

*Versuch der Umsetzung des Amins **25b** mit Salzsäure (1 M) bei 80 °C*



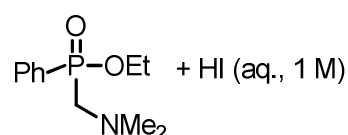
Das Amin **25b** (280 mg, 1.04 mmol) wird in einem Überschuss verdünnter Salzsäure (20 mL, 1 M) sieben Tage bei 80 °C gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes nach Einengen des Extraktionsmittels entsprechen denen des Eduktes. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes der Soxhlet-Extraktion enthalten keine auswertbaren Signale. Das Edukt wird in quantitativen Mengen zurückgewonnen.

*Versuch der Umsetzung des Amins **25b** mit Bromwasserstoffsäure (1 M) bei 80 °C*



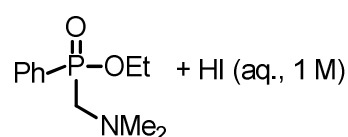
Das Amin **25b** (275 mg, 1.02 mmol) wird in einem Überschuss verdünnter Bromwasserstoffsäure (20 mL, 1 M) sieben Tage bei 80 °C gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes nach Einengen des Extraktionsmittels entsprechen denen des Eduktes. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes der Soxhlet-Extraktion enthalten keine auswertbaren Signale. Das Edukt wird in quantitativen Mengen zurückgewonnen.

*Versuch der Umsetzung des Amins **25a** mit Iodwasserstoffsäure (1 M) bei Raumtemperatur*



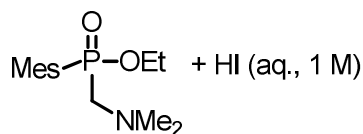
Das Amin **25a** (312 mg, 1.37 mmol) wird in einem Überschuss verdünnter Iodwasserstoffsäure (20 mL, 1 M) sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes nach Einengen des Extraktionsmittels entsprechen denen des Eduktes. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes der Soxhlet-Extraktion enthalten keine auswertbaren Signale. Das Edukt wird in quantitativen Mengen zurückgewonnen.

*Versuch der Umsetzung des Amins **25a** mit Iodwasserstoffsäure (1 M) bei 80 °C*



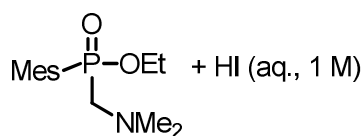
Das Amin **25a** (298 mg, 1.31 mmol) wird in einem Überschuss verdünnter Iodwasserstoffsäure (20 mL, 1 M) sieben Tage bei 80 °C gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes nach Einengen des Extraktionsmittels entsprechen denen des Eduktes. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes der Soxhlet-Extraktion enthalten keine auswertbaren Signale. Das Edukt wird in quantitativen Mengen zurückgewonnen.

*Versuch der Umsetzung des Amins **25b** mit Iodwasserstoffsäure (1 M) bei Raumtemperatur*



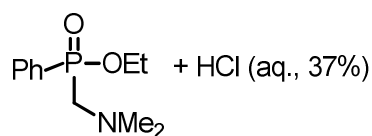
Das Amin **25b** (340 mg, 1.26 mmol) wird in einem Überschuss verdünnter Iodwasserstoffsäure (20 mL, 1 M) sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes nach Einengen des Extraktionsmittels entsprechen denen des Eduktes. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes der Soxhlet-Extraktion enthalten keine auswertbaren Signale. Das Edukt wird in quantitativen Mengen zurückgewonnen.

*Versuch der Umsetzung des Amins **25b** mit Iodwasserstoffsäure (1 M) bei 80 °C*

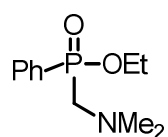


Das Amin **25b** (300 mg, 1.11 mmol) wird in einem Überschuss verdünnter Iodwasserstoffsäure (20 mL, 1 M) sieben Tage bei 80 °C gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes nach Einengen des Extraktionsmittels entsprechen denen des Eduktes. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes der Soxhlet-Extraktion enthalten keine auswertbaren Signale. Das Edukt wird in quantitativen Mengen zurückgewonnen.

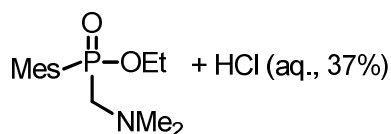
*Versuch der Umsetzung des Amins **25a** mit Salzsäure (37%) bei Raumtemperatur*



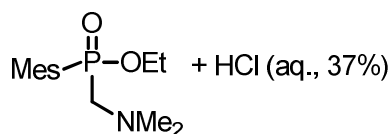
Das Amin **25a** (250 mg, 1.10 mmol) wird in einem Überschuss konzentrierter Salzsäure (20 mL, 37%) sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes nach Einengen des Extraktionsmittels entsprechen denen des Eduktes. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes der Soxhlet-Extraktion enthalten keine auswertbaren Signale. Das Edukt wird in quantitativen Mengen zurückgewonnen.

*Versuch der Umsetzung des Amins **25a** mit Salzsäure (37%) bei 80 °C*

Das Amin **25a** (274 mg, 1.21 mmol) wird in einem Überschuss konzentrierter Salzsäure (20 mL, 37%) sieben Tage bei 80 °C gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes nach Einengen des Extraktionsmittels entsprechen denen des Eduktes. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes der Soxhlet-Extraktion enthalten keine auswertbaren Signale. Das Edukt wird in quantitativen Mengen zurückgewonnen.

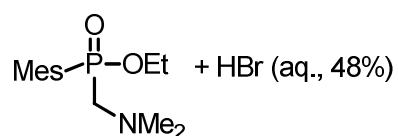
*Versuch der Umsetzung des Amins **25b** mit Salzsäure (37%) bei Raumtemperatur*

Das Amin **25b** (306 mg, 1.14 mmol) wird in einem Überschuss konzentrierter Salzsäure (20 mL, 37%) sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes nach Einengen des Extraktionsmittels entsprechen denen des Eduktes. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes der Soxhlet-Extraktion enthalten keine auswertbaren Signale. Das Edukt wird in quantitativen Mengen zurückgewonnen.

*Versuch der Umsetzung des Amins **25b** mit Salzsäure (37%) bei 80 °C*

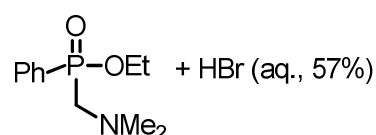
Das Amin **25b** (278 mg, 1.03 mmol) wird in einem Überschuss konzentrierter Salzsäure (20 mL, 37%) sieben Tage bei 80 °C gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes nach Einengen des Extraktionsmittels entsprechen denen des Eduktes. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes der Soxhlet-Extraktion enthalten keine auswertbaren Signale. Das Edukt wird in quantitativen Mengen zurückgewonnen.

*Versuch der Umsetzung des Amins **25b** mit Bromwasserstoffsäure (48%) bei 80 °C*



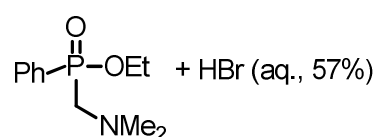
Das Amin **25b** (290 mg, 1.08 mmol) wird in einem Überschuss konzentrierter Bromwasserstoffsäure (20 mL, 48%) sieben Tage bei 80 °C gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Die ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren des Rückstandes nach Einengen des Extraktionsmittels entsprechen denen des Eduktes. Die ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren des Rückstandes der Soxhlet-Extraktion enthalten keine auswertbaren Signale. Das Edukt wird in quantitativen Mengen zurückgewonnen.

*Versuch der Umsetzung des Amins **25a** mit Iodwasserstoffsäure (57%) bei Raumtemperatur*



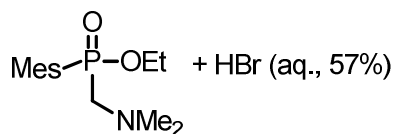
Das Amin **25a** (302 mg, 1.33 mmol) wird in einem Überschuss konzentrierter Iodwasserstoffsäure (20 mL, 57%) sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Die ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren des Rückstandes nach Einengen des Extraktionsmittels entsprechen denen des Eduktes. Die ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren des Rückstandes der Soxhlet-Extraktion enthalten keine auswertbaren Signale. Das Edukt wird in quantitativen Mengen zurückgewonnen.

*Versuch der Umsetzung des Amins **25a** mit Iodwasserstoffsäure (57%) bei 80 °C*



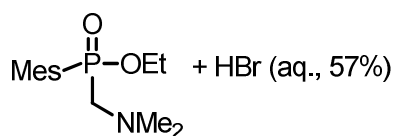
Das Amin **25a** (305 mg, 1.34 mmol) wird in einem Überschuss konzentrierter Iodwasserstoffsäure (20 mL, 57%) sieben Tage bei 80 °C gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Die ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren des Rückstandes nach Einengen des Extraktionsmittels entsprechen denen des Eduktes. Die ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren des Rückstandes der Soxhlet-Extraktion enthalten keine auswertbaren Signale. Das Edukt wird in quantitativen Mengen zurückgewonnen.

Versuch der Umsetzung des Amins **25b** mit Iodwasserstoffsäure (57%) bei Raumtemperatur



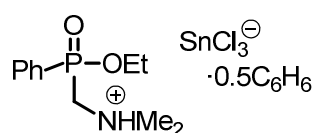
Das Amin **25b** (310 mg, 1.15 mmol) wird in einem Überschuss konzentrierter Iodwasserstoffsäure (20 mL, 57%) sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes nach Einengen des Extraktionsmittels entsprechen denen des Eduktes. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes der Soxhlet-Extraktion enthalten keine auswertbaren Signale. Das Edukt wird in quantitativen Mengen zurückgewonnen.

Versuch der Umsetzung des Amins **25b** mit Iodwasserstoffsäure (57%) bei 80 °C



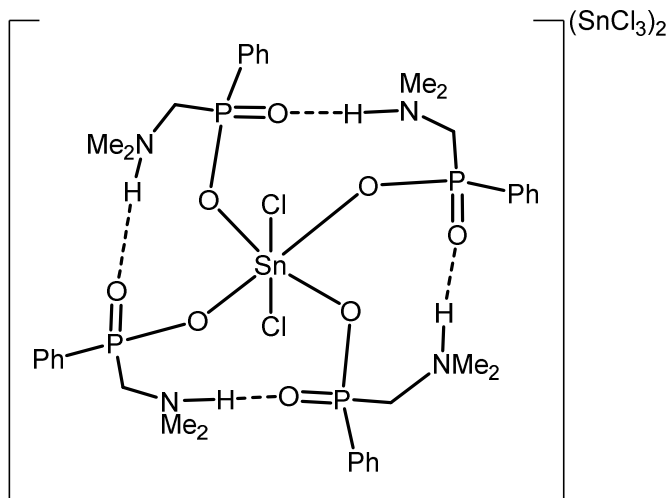
Das Amin **25b** (305 mg, 1.13 mmol) wird in einem Überschuss konzentrierter Iodwasserstoffsäure (20 mL, 57%) sieben Tage bei 80 °C gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes nach Einengen des Extraktionsmittels entsprechen denen des Eduktes. Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Rückstandes der Soxhlet-Extraktion enthalten keine auswertbaren Signale. Das Edukt wird in quantitativen Mengen zurückgewonnen.

Dimethylammoniummethylphenylphosphinsäureethylestertrichloridostannat,
 $\text{PhP}(\text{O})(\text{OEt})\text{CH}_2\text{NHMe}_2\text{SnCl}_3, ([\mathbf{25a}\cdot\text{H}][\text{SnCl}_3]\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6)$



Eine Lösung des Amins **25a** (100 mg, 0.44 mmol) und Zinn(II)chlorid (83 mg, 0.44 mmol) in Benzol (5 mL) wird 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels sind wenige Einkristalle des Hydrotrichloridostannates $[\mathbf{25a}\cdot\text{H}][\text{SnCl}_3]\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ in Form von farblosen Plättchen entstanden, die für die Einkristallröntgenstrahlenstrukturanalyse geeignet sind.

Dichloridotetrakis(dimethylammoniummethylphosphinato)zinn(IV)bis[trichlorido-
stannat(II)], $[Sn(IV)Cl_2(PhP(O)(O)CH_2NHMe_2)_4][Sn(II)Cl_3]_2$, ($27 \cdot 6CH_2Cl_2$)



Eine Lösung des Amines **25a** (0.250 g, 1.10 mmol) und Zinn(II)-chlorid (0.208 g, 1.10 mmol) in Toluol (5 mL) wird 10 Tage bei 110 °C zum Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Dichlormethan (5 mL) aufgenommen. Durch Lagerung bei -8 °C in der

Anwesenheit von Feuchtigkeit kristallisiert die Verbindung als ihr Dichlormethansolvat $27 \cdot 6CH_2Cl_2$ (0.324 mg, 0.233 mmol, 85%) als farblose Nadeln, die für die Einkristallröntgenstrahlenstrukturanalyse geeignet sind und einen Schmelzpunkt von von 79 °C haben.

1H -NMR (300.13 MHz, CD_3CN , 16 Scans): δ 2.67 und 2.68 (s, 12H, $PCH_2NH(CH_3)_{ax}(CH_3)_{eq}$), 3.16 (d, $^4J(^1H-^1H) = 4.3$ Hz, 12H, $PCH_2NH(CH_3)_2$), 3.37 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H, $PCH_2NH(CH_3)_2$), 7.44 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H, C_6H), 7.62 (komplexes Aufspaltungsmuster, 12H, C_mH , C_pH), 10.70 (s, $\nu_{1/2} = 27.0$ Hz, 4H, $PCH_2NH(CH_3)_2$). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (75.48 MHz, CD_3CN , 640 Scans): δ 46.6 (d, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 3.2$ Hz, $PCH_2NH(CH_3)_{ax}(CH_3)_{eq}$), 47.1 (d, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 7.0$ Hz, $PCH_2NH(CH_3)_{ax}(CH_3)_{eq}$), 57.5 (d, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 99.4$ Hz, $PCH_2NH(CH_3)_2$), 129.6 (d, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 13.5$ Hz, C_m), 132.7 (d, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 142.3$ Hz, C_i), 132.8 (d, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 10.8$ Hz, C_o), 133.9 (d, $^4J(^{13}C-^{31}P) = 2.7$ Hz, C_p). **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (121.50 MHz, CD_3CN , 128 Scans): δ 23.0 (s, $^2J(^{31}P-^{117/119}Sn) = 126/132$ Hz). **$^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR** (111.84 MHz, CD_3CN , 20000 Scans): δ -713.3 (qu, $^2J(^{119}Sn-^{31}P) = 132$ Hz, Sn(VI)), -25.3 (s, $\nu_{1/2} = 216$ Hz, Sn(II)). **Elementaranalyse** für $C_{36}H_{56}Cl_8N_4O_8P_4Sn_3$ berechnet (gefunden): 30.1 (29.9)% C, 3.9 (4.4)% H, 3.9 (3.7)% N. **ESI-MS** (Acetonitril, m/z, positiver Modus): 200.0 $[(CH_3)_2NCH_2PPh(O)(OH)+H]^+$, 242.1 $[(CH_3)_2NCH_2PPh(O)(OH)+CH_3CN+H]^+$, 587.0 $[SnCl_2^{2+}+(CH_3)_2NCH_2PPh(O)(OH)+(CH_3)_2NCH_2PPh(O)_2^-]^+$, 786.2 $[SnCl_2^{2+}+$

$2(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{PPh}(\text{O})(\text{OH})+(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{PPh}(\text{O})_2]^+$. IR: $\nu_{\text{P-OH}}$ 1013 (b), $\nu_{\text{P=O}}$ 1178 (s), 1591 $\delta_{\text{N-H}}$ (s), $\nu_{\text{P-OH}}$ 2688 (b).

Versuch der Dealkylierung des Phosphinsäureester **25b** mit Trimethylchlorsilan

Zu einer Lösung des Amins **25b** (0.20 g, 0.74 mmol) in Toluol (5 mL) wird Trimethylchlorsilan (0.24 g, 2.22 mmol) gegeben. Nach unterschiedlichen Reaktionszeiten (0.5 d, 1.5 d, 2.5 d, 3.5 d, 5 d, 8 d, 13 d, 25 d) wird die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht, indem zu der Reaktionslösung (0.5 mL) deuteriertes Benzol (0.1 mL) gegeben wird und ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Lösung aufgenommen wird.

Zeitlich aufgelöste $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Beobachtung der Reaktionslösung von Verbindung **25b** mit Trimethylchlorsilan (0.5 mL) in C_6D_6 (0.1 mL) bei 162.03 MHz, 64 Scans (0.5 d, 1.5 d, 2.5 d, 3.5 d, 5 d) und 242.99 MHz, 32 Scans (8 d, 13 d, 25 d). **0.5 d**: δ 41.9 (s, 98.7%), 13.4 (s, 1.3%); **1.5 d**: δ 41.9 (s, 98.4%), 13.4 (s, 1.6%); **2.5 d**: δ 41.9 (s, 98.6%), 13.4 (s, 1.4%); **3.5 d**: δ 41.9 (s, 98.6%), 13.4 (s, 1.4%); **5 d**: δ 41.9 (s, 98.7%), 13.4 (s, 1.3%); **8 d**: δ 41.9 (s, 98.4%), 13.4 (s, 1.6%); **13 d**: δ 41.9 (s, 98.2%), 13.4 (s, 1.8%); **15 d**: δ 41.9 (s, 98.1%), 13.4 (s, 1.9%).

Versuch der Dealkylierung des Phosphinsäureester **25b** mit Trimethylbromsilan

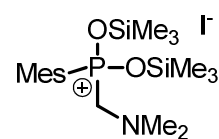
Zu einer Lösung des Amins **25b** (0.20 g, 0.74 mmol) in Toluol (5 mL) wird Trimethylbromsilan (0.34 g, 2.22 mmol) gegeben. Nach unterschiedlichen Reaktionszeiten (0.5 d, 1.5 d, 2.5 d, 3.5 d, 5 d, 8 d) wird die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht, indem zu der Reaktionslösung (0.5 mL) deuteriertes Benzol (0.1 mL) gegeben wird und ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Lösung aufgenommen wird.

Zeitlich aufgelöste $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Beobachtung der Reaktionslösung von Verbindung **25b** mit Trimethylbromsilan (0.5 mL) in C_6D_6 (0.1 mL) bei 162.03 MHz, 64 Scans (0.5 d, 1.5 d, 2.5 d, 3.5 d, 5 d) und 242.99 MHz,

32 Scans (8 d). **0.5 d**: δ 41.7 (s, 11.9%), 33.4 (s, 86.6%), 13.4 (s, 1.5%); **1.5 d**: δ 41.7 (s, 8.9%), 33.4 (s, 89.9%), 13.4 (s, 1.2%); **2.5 d**: δ 41.7 (s, 4.3%), 33.4 (s, 94.6%), 13.4 (s, 1.1%); **3.5 d**: δ 41.7 (s, 2.9%), 33.4 (s, 95.8%), 13.4 (s, 1.3%); **5 d**: δ 41.7 (s, 0.6%), 33.4 (s, 98.2%), 13.4 (s, 1.2%); **8 d**: δ 33.4 (s, 99.1%), 13.4 (s, 0.9%).

Mesityldimethylaminomethylbis(trimethylsiloxy)phosphiniumiodid,

MesP(OSiMe₃)₂CH₂NMe₂I, (28·C₇H₈)

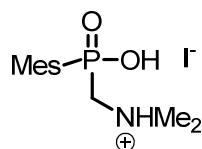


Zu einer Lösung des Amins **25b** (2.142 g, 7.95 mmol) in Toluol (10 mL) wird Trimethyliodsilan (3.181 g, 15.90 mmol) gegeben. Innerhalb von 15 Minuten kristallisiert die Verbindung als ihr Toluolsolvat **28**·0.5C₇H₈ (4.039 g, 7.87 mmol, 99%) als farblose Säulen, die nicht für die Einkristallröntgenstrahlenstrukturanalyse geeignet sind. Nach Umkristallisieren aus Toluol werden Kristalle erhalten, die für die Einkristallröntgenstrahlenstrukturanalyse geeignet sind und einen Zersetzungspunkt von 126 °C haben. Für weitere analytische Methoden wurde das kristalline Material von Verbindung **28**·0.5C₇H₈ getrocknet (40 °C, 0.1 mbar).

¹H-NMR (400.25 MHz, CD₃CN, 64 Scans): δ 0.37 (s, 15H, Si(CH₃)₃), 2.32 (s, 3H, C_pCH₃), 2.47 (bs, $\nu_{1/2}$ = 3.1 Hz, 6H, N(CH₃)₂), 2.56 (d, $^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$ = 1.3 Hz, 6H, C_oCH₃), 3.47 (d, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$ = 5.3 Hz, 2H, PCH₂N), 7.10 (d, $^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$ = 4.7 Hz, 2H, C_mH). **¹³C{¹H}-NMR** (100.65 MHz, CD₃CN, 1024 Scans): δ 1.2 (s, OSiCH₃), 21.2 (d, $^5J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 1.4 Hz, C_pCH₃), 23.7 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 3.3 Hz, C_oCH₃), 47.2 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 9.0 Hz, N(CH₃)₂), 59.3 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 113 Hz, PCH₂), 132.5 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 12.8 Hz, C_o), 143.9 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 12.8 Hz, C_m). Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von Verbindung **5** zeigt nicht die Signale für C_i und C_p. **²⁹Si{¹H}-NMR** (119.26 MHz, CD₃CN, 1024 Scans): δ 25.9, 26.0. **³¹P{¹H}-NMR** (242.99 MHz, CD₃CN, 256 Scans): δ 23.9 (s, 70.5% Integral aller Signale), 29.2 (bs, $\nu_{1/2}$ = 24.3 Hz, 29.5%). **Elementaranalyse** für C₁₈H₃₇INO₂PSi₂ berechnet (gefunden): 42.1 (41.3)% C, 7.3 (7.4)% H, 2.7 (2.6)% N. Durch einsetzende Hydrolyse unter den Bedingungen der Messung der Elementaranalyse wird nur die erste Messung angegeben. **ESI-MS** (Acetonitril, m/z, positiver Modus): 314.1 [MesP(O)(OSiMe₃)CH₂NMe₂+H]⁺, 483.2 {2 [MesP(O)(OH)CH₂NMe₂+H]⁺, 555.3 [MesP(O)(OSiMe₃)CH₂NMe₂+H]⁺

MesP(O)(OH)CH₂NMe₂ + H]⁺. IR: 842 (s), 1202 (s), 1253 (s), 1606 (s), 2747 (b), 2958 (s).

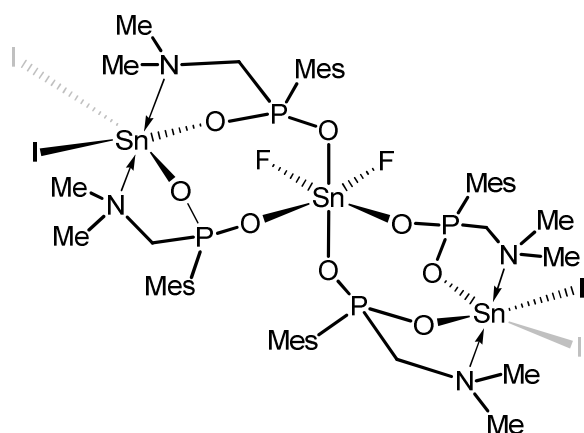
Mesityldimethylaminomethylphosphonsäure Hydroiodid, MesP(O)(OH)CH₂NHMe₂I, (29·HI·CH₂Cl₂)



Zur Hydrolyse einer Lösung der Verbindung **28**·0.5C₇H₈ (857 mg, 1.67 mmol) in Acetonitril (10 mL) wird Methanol (1 mL) unter Rühren beim Raumtemperatur hinzugegeben. Durch Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum erhält man Verbindung **29** als amorphen Feststoff (332 mg, 1.32 mmol, 79%), der aus Methanol, Wasser bzw. Dichlormethan kristallisiert, um 2·**29**·HI·CH₃OH, **29**·0.5HI bzw. **29**·HI·CH₂Cl₂ zu erhalten. Das Dichlormethansolvat **29**·HI·CH₂Cl₂ hat einen Zersetzungspunkt von 217 °C. Nur von dieser Verbindung wurden weitere analytische Messungen angefertigt.

¹H-NMR (300.13 MHz, D₂O, 16 Scans): δ 2.29 (s, 3H, C_pCH₃), 2.64 (s, 6H, N(CH₃)₂), 3.03 (s, 6H, C_oCH₃), 3.67 (d, ²J(¹H–³¹P) = 7.7 Hz, 2H, PCH₂N(CH₃)₂), 7.00 (d, ⁴J(¹H–³¹P) = 3.8 Hz, 2H, C_mH). **¹³C{¹H}-NMR** (75.48 MHz, D₂O, 3072 Scans): δ 21.2 (s, C_pCH₃), 23.7 (d, ⁴J(¹H–³¹P) = 3.0 Hz, C_oCH₃), 46.3 (d, ³J(¹³C–³¹P) = 4.7 Hz, PCH₂N(CH₃)₂), 58.1 (d, ¹J(¹³C–³¹P) = 94.1 Hz, PCH₂N(CH₃)₂), 125.9 (d, ¹J(¹³C–³¹P) = 125.9 Hz, C_i), 132.2 (d, ³J(¹³C–³¹P) = 13.5 Hz, C_m), 144.4 (d, ⁴J(¹³C–³¹P) = 2.8 Hz, C_p), 144.4 (d, ²J(¹³C–³¹P) = 12.0 Hz, C_o). **³¹P{¹H}-NMR** (121.50 MHz, D₂O, 128 Scans): δ 32.2. **Elementaranalyse** für C₁₂H₂₀NO₂P·CH₂Cl₂·0.9 HI berechnet (gefunden): 35.4 (35.4)% C, 5.2 (5.1)% H, 3.2 (3.5)% N. Durch Trocknen der Substanz im Vakuum wurden 0.1 Äquivalente HI entfernt. **ESI-MS** (Methanol, m/z, positiver Modus): 242.2 [**29**+H]⁺, 264.1 [**29**+Na]⁺, 505.3 [2·**29**+Na]⁺, 746.5 [3·**29**+Na]⁺, 768.5 [3·**29**–H+2Na]⁺, 790.5 [3·**29**–2H+3Na]⁺. ESI-MS (methanol, m/z, negative mode): 240.3 [**29**–H][–]. IR: δ_{N-H} 758 (b), ν_{P-O-C} 955 (b), $\nu_{P=O}$ 1050 (b), ν_{N-H} = 1152 (s), $\nu_{P=O}$ 1198 (s), δ_{N-H} 1606 (s).

Zinn(II)iodido-difluorido-tetrakis(mesityldimethylaminomethylphosphinat)-stannat(IV),
 $(\text{SnI})_2\{\text{SnF}_2[\text{MesP}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{NMe}_2]_4\}$, **30**



Zu dem Phosphinsäureester **25b** (350 mg, 1.30 mmol) wird unter Rühren in Acetonitril (5 mL) bei Raumtemperatur Trimethyliodsilan (177 μL , 1.30 mmol) gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 14 Stunden wird Zinn(II)fluorid (102 mg, 0.65 mmol) hinzugegeben. Bei der Zugabe ist eine Verfärbung der Reaktionslösung von farblos zu gelb und eine Gasentwicklung beobachtet. Nach Lagerung bei $-7\text{ }^\circ\text{C}$ für einige Wochen entstehen neben einem weißen amorphen Feststoff (228 mg, 0.14 mmol, 44%) einige Kristalle in Form von farblosen Blöcken mit einem Zersetzungspunkt von $178\text{ }^\circ\text{C}$. Bis auf die Einkristallröntgenstrahlenanalyse wurden die analytischen Methoden vom weißen amorphen Feststoff angefertigt.

$^1\text{H-NMR}$ (600.29 MHz, CD_3CN , 32 Scans): δ 1.96 (s, 2H, Reste des Acetonitrils), 2.23 (s, 15H, Wasser), 2.28 (s, 24 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.88 (d, $^6J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 3.6\text{ Hz}$, 12H, C_pCH_3), 3.20 (d, $^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 3.2\text{ Hz}$, 18H, C_oCH_3), 6.83 (d, $^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 3.9\text{ Hz}$, 8H, C_mH), 11.39 (b, $\nu_{1/2} = 22.5\text{ Hz}$, 3.2H, $\text{Sn}(\text{OH})_2$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (150.96 MHz, CD_3CN , 2048 Scans): δ 21.0 (s, C_pCH_3), 23.7 (s, C_oCH_3), 47.8 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9\text{ Hz}$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 57.6 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 96\text{ Hz}$, PCH_2), 125.7 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 138\text{ Hz}$, C_i), 131.4 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14\text{ Hz}$, C_m), 143.5 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3\text{ Hz}$, C_p), 144.6 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12\text{ Hz}$, C_o). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (564.78 MHz, CD_3CN , 256 Scans): δ -131.4 (s, $\nu_{1/2} = 153\text{ Hz}$, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 1692\text{ Hz}$, 51.4%), -123.5 (s, $\nu_{1/2} = 7\text{ Hz}$, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 1718/1797\text{ Hz}$, 0.6%), -119.3 (s, $\nu_{1/2} = 146\text{ Hz}$, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 1718\text{ Hz}$, 47.8%). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (242.99 MHz, CD_3CN , 128 Scans): 23.8 (s, $\nu_{1/2} = 6\text{ Hz}$, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 95\text{ Hz}$). **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (223.68 MHz, CD_3CN , 4096 Scans): δ -792 (tqu, $\nu_{1/2} = 5\text{ Hz}$, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 1744\text{ Hz}$, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 97\text{ Hz}$, $\text{Sn}(\text{IV})$), -405 (b, $\nu_{1/2} = 27\text{ kHz}$, $\text{Sn}(\text{II})$). **Elementaranalyse** für $\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{F}_2\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{P}_4\text{Sn}_3$ berechnet (gefunden): 35.8 (33.5; 36.9)% C, 4.9 (5.3; 5.6)% H, 3.5 (3.1; 3.0)% N. **IR**: 1024 (b), 1087 (s), 1451 (b), 1604 (s), 2922 (b), 3025 (b), 3411 (b).

2.6. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. Kiss, M. Jezowska-Bojczuk, H. Kozlowski, P. Kafarski, K. Antczak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2275.
- [2] A. Kuznik, R. Mazurkiewicz, N. Kuznik, *Curr. Org. Synth.* **2013**, *10*, 411.
- [3] D. G. Cameron, H. R. Hudson, I. A. O. Ojo, M. Pianka, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1988**, *40*, 183.
- [4] V. Chavane, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1948**, *15*, 774.
- [5] I. C. Popoff, L. K. Huber, B. P. Block, P. D. Morton, R. P. Riordan, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2898.
- [6] N. Khlebarov, *Izv. Inst. Khim. Sredstva Selskoto Stopanstvo, Akad. Selskostopanskite Nauki Bulgar.* **1962**, 13–18 (Unseres Wissens gibt es nur einen Quick View im SciFinder. Trotzdem sollte dieser Artikel zitiert werden.).
- [7] a) A. D. T. Toy, E. H. Uhing, US Patent 3160632, **1964**; b) I. A. Natchev, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1988**, *37*, 133.
- [8] a) T. Dwars, U. Schmidt, C. Fischer, I. Grassert, H.-W. Krause, M. Michalik, G. Oehme, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2000**, *158*, 209–240 und darin zitierte Quellen; b) B. Kaboudin, F. Saadati, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1450; c) B. Kaboudin, A. Rahmani, *Synthesis* **2003**, 2705–2708 und darin zitierte Quellen; d) T. I. Osipova, A. V. Belyankin, A. R. Khomutov, Y. N. Zhukov, E. N. Khurs, R. M. Khomutov, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, *45*, 2588.
- [9] a) V. V. Ragulin, *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, *74*, 142; b) P. Kafarski, B. Lejczak, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1991**, *63*, 193; c) L. Maier, P. J. Diel, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *90*, 259; d) G. Öhme, T. Dwars, C. Fischer, H.-W. Krause, K. Drauz, DE Patent 19801952 C1, **1999**; e) W. M. Linfield, E. Jungermann, A. T. Guttman, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4088; f) T. Yamagishi, T. Haruki, T. Yokomatsu, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9210; g) L. A. Cates, V. S. Li, *Pharmaceutical research* **1985**, *2*, 135; h) A. Lecoq, A. Yiotakis, V. Dive, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 2877; i) R. Hamilton, B. Walker, B. J. Walker, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4451; j) B. Kaboudin, N. As-habei, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4243; k) J.-L. Pirat, J. Monbrun, D. Virieux, J.-N. Volle, M. Tillard, H.-J. Cristau, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7035; l) E. Boyd, W. C. Chan, V. M. Loh, *Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 1647.

- [10] B. Kaboudin, K. Moradi, E. Safaei, H. Dehghan, P. Salehi, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2012**, *187*, 1521–1527 und darin zitierte Quellen.
- [11] H. Schmidt, *Chem. Ber.* **1948**, *81*, 477.
- [12] V. P. Kukhar, H. R. Hudson, *Aminophosphonic and aminophosphinic acids. Chemistry and biological activity*, John Wiley & Sons, LTD, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **2000**.
- [13] Meeuwis van Arkel, *Reaxys 2.20770.1*, 03.02.2017, Elsevier Information Systems GmbH.
- [14] M. P. Lowe, P. Caravan, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1637.
- [15] M. P. Lowe, S. J. Rettig, C. Orvig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10446.
- [16] V. Kubíček, P. Vojtíšek, J. Rudovský, P. Hermann, I. Lukeš, *Dalton Trans.* **2003**, 3927.
- [17] B. Drahos, M. Pniok, J. Havlickova, J. Kotek, I. Cisarova, P. Hermann, I. Lukes, E. Toth, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10131.
- [18] E. Cole, R. C. B. Copley, J. A. K. Howard, D. Parker, G. Ferguson, J. F. Gallagher, B. Kaitner, A. Harrison, L. Royle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1619.
- [19] T. David, S. Prochazkova, J. Havlickova, J. Kotek, V. Kubicek, P. Hermann, I. Lukes, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2414.
- [20] M. Lukáš, M. Kývala, P. Hermann, I. Lukeš, D. Sanna, G. Micera, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2850.
- [21] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, P. Gili, S. Midollini, P. A. Lorenzo Luis, A. D. Lozano-Gorrin, A. Orlandini, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *319*, 67.
- [22] V. Kubíček, I. Řehoř, J. Havlíčková, J. Kotek, I. Císařová, P. Hermann, I. Lukeš, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 3881.
- [23] a) T. David, V. Kubicek, O. Gutten, P. Lubal, J. Kotek, H.-J. Pietzsch, L. Rulisek, P. Hermann, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 11751; b) F. Cecconi, C. A. Ghilardi, P. A. Lorenzo Luis, S. Midollini, A. Orlandini, D. Dakternieks, A. Duthie, S. Dominguez, E. Berti, A. Vacca, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 211; c) W. Sawka-Dobrowolska, T. Głowiak, *Acta Cryst.* **1983**, *C39*, 345.
- [24] J. Simecek, P. Hermann, J. Havlickova, E. Herdtweck, T. G. Kapp, N. Engelbogen, H. Kessler, H.-J. Wester, J. Notni, *Chemistry* **2013**, *19*, 7748.
- [25] E. Cole, D. Parker, G. Ferguson, J. F. Gallagher, B. Kaitner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1473.

- [26] S. R. Seelam, J. Y. Lee, Y.-S. Lee, M. K. Hong, Y. J. Kim, V. K. Banka, D. S. Lee, J.-K. Chung, J. M. Jeong, *Bioorg. Med. Chem.* **2015**, *23*, 7743.
- [27] M. S. Kovacs, V. Monga, B. O. Patrick, C. Orvig, *Dalton Trans.* **2006**, 31.
- [28] S. Aime, A. S. Batsanov, M. Botta, R. S. Dickins, S. Faulkner, C. E. Foster, A. Harrison, J. A. K. Howard, J. M. Moloney, T. J. Norman et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3623.
- [29] a) A. A. Batista, S. L. Queiroz, P. C. Healy, R. W. Buckley, S. E. Boyd, S. J. Berners-Price, E. E. Castellano, J. Ellena, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1030; b) R. F. Keene, P. J. Stephenson, E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *187*, 217.
- [30] J. M. Cross, N. Gallagher, J. H. Gill, M. Jain, A. W. McNeillis, K. L. Rockley, F. H. Tscherny, N. J. Wirszycz, D. S. Yufit, J. W. Walton, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 12807.
- [31] L. Xu, M. P. Lowe, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4623.
- [32] a) S. Aime, M. Botta, D. Parker, J. A. G. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2259; b) D. Parker, K. Senanayake, J. A. Gareth Williams, *Chem. Commun.* **1997**, 1777; c) T. Gunnlaugsson, D. Parker, *Chem. Commun.* **1998**, 511; d) D. Parker, *Chem. Commun.* **1998**, 245; e) S. Aime, M. Botta, R. S. Dickins, C. L. Maupin, D. Parker, J. P. Riehl, J. A. G. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 881; f) J. Rohovec, P. Vojtišek, P. Hermann, J. Mosinger, Z. Žák, I. Lukeš, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3585; g) J. Rohovec, P. Vojtišek, P. Hermann, J. Ludvík, I. Lukeš, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 141; h) A. Villa, U. Cosentino, D. Pitea, G. Moro, A. Maiocchi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3421; i) T. Gunnlaugsson, D. A. Mac Dónaill, D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12866; j) R. L. Luck, C. L. Maupin, D. Parker, J. P. Riehl, J. Gareth Williams, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *317*, 331; k) S. Blair, R. Katakya, D. Parker, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 530; l) J. Rudovsky, J. Kotek, P. Hermann, I. Lukes, V. Mainero, S. Aime, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 112; m) J. Klimentová, P. Vojtišek, *J. Mol. Struct.* **2007**, *826*, 82; n) R. A. Poole, F. Kielar, S. L. Richardson, P. A. Stenson, D. Parker, *Chem. Commun.* **2006**, 4084; o) J. Kotek, J. Rudovsky, P. Hermann, I. Lukes, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3097; p) P. Vojtišek, J. Rohovec, J. Klimentová, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3948; q) Z. Kotková, G. A. Pereira, K. Djanashvili, J. Kotek, J. Rudovský, P. Hermann, L. Vander Elst, R. N. Muller, C. F. G. C. Geraldes, I. Lukeš et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 119; r) G. A. Pereira, L. Ball, A. D. Sherry, J. A. Peters, C. F. G. C.

- Geraldes, *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92*, 2532; s) K. H. Chalmers, M. Botta, D. Parker, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 904; t) J. W. Walton, L. Di Bari, D. Parker, G. Pescitelli, H. Puschmann, D. S. Yufit, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12289; u) J. W. Walton, R. Carr, N. H. Evans, A. M. Funk, A. M. Kenwright, D. Parker, D. S. Yufit, M. Botta, S. de Pinto, K.-L. Wong, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8042; v) J. W. Walton, A. Bourdolle, S. J. Butler, M. Soulie, M. Delbianco, B. K. McMahon, R. Pal, H. Puschmann, J. M. Zwier, L. Lamarque et al., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1600; w) B. K. McMahon, R. Pal, D. Parker, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5363; x) B. K. McMahon, D. Parker, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 37649; y) S. J. Butler, M. Delbianco, N. H. Evans, A. T. Frawley, R. Pal, D. Parker, R. S. Puckrin, D. S. Yufit, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5721; z) S. J. Butler, B. K. McMahon, R. Pal, D. Parker, J. W. Walton, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9511; aa) J. Notni, P. Hermann, I. Dregely, H.-J. Wester, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12602; ab) A. J. Palmer, S. H. Ford, S. J. Butler, T. J. Hawkins, P. J. Hussey, R. Pal, J. W. Walton, D. Parker, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 9356; ac) E. de Luca, P. Harvey, K. H. Chalmers, A. Mishra, P. K. Senanayake, J. I. Wilson, M. Botta, M. Fekete, A. M. Blamire, D. Parker, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2014**, *19*, 215; ad) M. Soulie, F. Latzko, E. Bourrier, V. Placide, S. J. Butler, R. Pal, J. W. Walton, P. L. Baldeck, B. Le Guennic, C. Andraud et al., *Chemistry* **2014**, *20*, 8636; ae) M. Delbianco, L. Lamarque, D. Parker, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 8061; af) M. Delbianco, V. Sadovnikova, E. Bourrier, G. Mathis, L. Lamarque, J. M. Zwier, D. Parker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10718; ag) E. R. Neil, M. A. Fox, R. Pal, L.-O. Palsson, B. A. O'Sullivan, D. Parker, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14937; ah) M. Starck, R. Pal, D. Parker, *Chemistry* **2016**, *22*, 570; ai) L. Dai, W.-S. Lo, I. D. Coates, R. Pal, G.-L. Law, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9065.
- [33] a) U. Kolb, M. Dräger, M. Dargatz, K. Jurkschat, *Organometallics* **1995**, *14*, 2827; b) M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, 209.
- [34] I. Petneházy, Z. M. Jászay, A. Szabó, K. Everaert, *Synth. Commun.* **2006**, *33*, 1665.
- [35] M. Schuman, X. Lopez, M. Karplus, V. Gouverneur, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 10299.
- [36] G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1500.
- [37] A. L. Spek, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 9.

- [38] G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [39] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2008**.
- [40] a) S. J. Lachman, F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 130; b) R. C. Haring, J. H. Walton, *J. Phys. Chem.* **1932**, *37*, 375.
- [41] B. Wrackmeyer in *Annual Reports on NMR Spectroscopy* (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, **1985**, pp. 73–186.
- [42] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- [43] D. B. G. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8351.
- [44] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617.
- [45] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chemistry* **2009**, *15*, 186.
- [46] D. L. Thorn, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3917.
- [47] T. Gebauer, G. Frenzen, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1993**, *48b*, 1661.
- [48] A. E. Newkirk, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2736.
- [49] C. R. Groom, F. H. Allen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 662.
- [50] H.-M. Kao, S.-M. Ho, I.-C. Chen, P.-C. Kuo, C.-Y. Lin, C.-Y. Tu, C.-H. Hu, J.-H. Huang, G.-H. Lee, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2792.
- [51] E. V. Ilyakina, A. I. Poddel'sky, A. V. Piskunov, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, *Z. anorg. allg. Chem.* **2012**, *638*, 1323.
- [52] a) H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**; b) W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2003**.
- [53] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112.
- [54] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3.
- [55] W. Clegg, *Acta Cryst.* **2003**, *E59*, e2-e5.
- [56] a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849; b) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [57] K. Brandenburg, *DIAMOND*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1999**.
- [58] a) C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 453; b) C. F.

Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 466.

2.7. KRISTALLOGRAPHISCHE TABELLEN

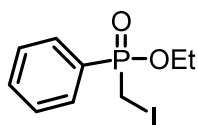
	24b	25a·HCl	25b·HCl
Summenformel	C ₁₂ H ₁₈ IO ₂ P	C ₁₁ H ₁₉ ClNO ₂ P	C ₁₄ H ₂₅ ClNO ₂ P
Molekulargewicht [g/mol]	352.13	263.69	305.77
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a [Å]	7.6441(4)	11.628(2)	11.2984(14)
b [Å]	8.1711(4)	10.6817(11)	23.804(3)
c [Å]	11.5699(6)	11.5528(15)	5.9706(7)
α [°]	84.269(4)	90	90
β [°]	79.021(4)	93.957(13)	98.400(12)
γ [°]	79.154(4)	90	90
V [Å ³]	695.24(6)	1431.5(3)	1588.6(3)
Z	2	4	4
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g/cm ³]	1.682	1.224	1.278
μ [1/mm]	2.403	0.366	0.340
F(000)	348	560	656
Kristallgröße [mm ³]	0.500 · 0.490 · 0.250	0.290 · 0.190 · 0.020	0.490 · 0.080 · 0.070
θ -Bereich [°]	2.544 – 25.497	2.592 – 25.500	2.500 – 25.496
Index-Bereich	-9<=h<=9 -9<=k<=9 -14<=l<=14	-14<=h<=14 -12<=k<=12 -13<=l<=13	-9<=h<=13 -24<=k<=28 -7<=l<=4
gesammelte Reflexe	8749	13786	5620
Unabhängige Reflexe / Rint.	2577 / 0.0245	2650 / 0.0764	2963 / 0.0448
Vollständigkeit zu θ_{max} [%]	99.8	100.0	99.9
Restraints / Parameter	0 / 149	13 / 170	0 / 182
GoF(F ²)	0.916	1.013	1.023
R1(F) [$I > 2\sigma(I)$]	0.0241	0.0542	0.0502
wR2(F2) (Alle Daten)	0.1032	0.1383	0.1132
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.427 / -1.131	0.350 / -0.349	0.386 / -0.305
Messnummer	2533	2573	2848
Gerät	Oxford XcaliburS	Oxford XcaliburS	Oxford XcaliburS

	[25a·H][SnCl₃]·0.5C₆H₆	27·6CH₂Cl₂	28·C₇H₈
Summenformel	C ₁₄ H ₂₂ Cl ₃ NO ₂ PSn	C ₄₂ H ₆₇ Cl ₂₀ N ₄ O ₈ P ₄ Sn ₃	C _{21.5} H ₄₁ INO ₂ PSi ₂
Molekulargewicht [g/mol]	492.33	1944.94	559.60
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
a [Å]	8.7602(4)	15.2623(9)	9.2954(10)
b [Å]	8.8030(4)	17.1986(10)	9.4773(11)
c [Å]	14.8210(8)	18.1857(9)	16.552(2)
α [°]	73.526(4)	117.609(5)	84.826(10)
β [°]	75.129(4)	91.431(5)	83.787(9)
γ [°]	73.900(4)	113.252(6)	80.651(9)
V [Å ³]	1033.19(9)	3757.5(4)	1426.4(3)
Z	2	2	2
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g/cm ³]	1.583	1.719	1.303
μ [1/mm]	1.706	1.831	1.278
F(000)	490	1922	578
Kristallgröße [mm ³]	0.210 · 0.210 · 0.080	0.480 · 0.110 · 0.090	0.200 · 0.090 · 0.080
θ -Bereich [°]	2.466 – 27.489	2.229 – 25.499	2.184 – 27.498
Index-Bereich	-11 ≤ h ≤ 11 -11 ≤ k ≤ 10 -19 ≤ l ≤ 18	-18 ≤ h ≤ 18 -20 ≤ k ≤ 20 -21 ≤ l ≤ 22	-12 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 12 -20 ≤ l ≤ 21
gesammelte Reflexe	17418	34858	15439
Unabhängige Reflexe / Rint.	4622 / 0.0299	13986 / 0.0698	6334 / 0.0707
Vollständigkeit zu θ_{max} [%]	100.0	99.9	99.8
Restraints / Parameter	1 / 205	4 / 588	1 / 259
GoF(F ²)	1.266	0.940	0.991
R1(F) [I > 2 σ (I)]	0.0320	0.0514	0.0629
wR2(F2) (Alle Daten)	0.0727	0.1386	0.1521
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.091 / -0.660	0.939 / -0.802	1.122 / -0.976
Messnummer	2799	2760	3179
Gerät	<i>Oxford XcaliburS</i>	<i>Oxford XcaliburS</i>	<i>Oxford XcaliburS</i>

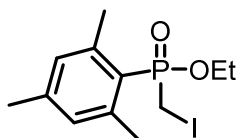
	2·29·HI·CH₃OH	29·0.5HI	29·HI·CH₂Cl₂
Summenformel	C ₂₅ H ₄₅ IN ₂ O ₅ P ₂	C ₁₂ H _{20.5} I _{0.5} NO ₂ P	C ₁₃ H ₂₃ Cl ₂ INO ₂ P
Molekulargewicht [g/mol]	642.47	305.21	454.09
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>
a [Å]	14.592(2)	7.9542(5)	8.5504(5)
b [Å]	8.2613(14)	28.9495(17)	15.7656(6)
c [Å]	25.718(6)	12.4051(5)	14.3652(6)
α [°]	90	90	90
β [°]	104.771(18)	93.751(4)	98.278(5)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	2997.8(10)	2850.4(3)	1916.28(16)
Z	4	8	4
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g/cm ³]	1.424	1.422	1.574
μ [1/mm]	1.210	1.266	2.034
F(000)	1328	1256	904
Kristallgröße [mm ³]	0.240 · 0.240 · 0.080	0.260 · 0.240 · 0.060	0.350 · 0.180 · 0.160
θ -Bereich [°]	2.512 – 25.498	2.661 – 27.489	2.407 – 27.496
Index-Bereich	-17<=h<=17 -9<=k<=10 -31<=l<=29	-9<=h<=10 -36<=k<=37 -16<=l<=15	-11<=h<=11 -20<=k<=20 -18<=l<=18
gesammelte Reflexe	17242	18219	26823
Unabhängige Reflexe / Rint.	5571 / 0.0602	3261 / 0.0444	4375 / 0.0516
Vollständigkeit zu θ_{max} [%]	99.9	99.9	100.0
Restraints / Parameter	5 / 341	2 / 162	8 / 192
GoF(F ²)	1.272	1.198	1.027
R1(F) [$ I > 2\sigma(I) $]	0.0520	0.0273	0.0433
wR2(F2) (Alle Daten)	0.0966	0.0620	0.1444
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.001 / -0.622	0.434 / -0.502	2.633 / -1.405
Messnummer	3140	3050	2943
Gerät	<i>Oxford XcaliburS</i>	<i>Oxford XcaliburS</i>	<i>Oxford XcaliburS</i>

30	
Summenformel	$C_{48}H_{78}F_{21}N_4O_8P_4Sn_3$
Molekulargewicht [g/mol]	1610.89
T [K]	173(2) K
λ [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	27.6162(5)
b [Å]	14.4117(2)
c [Å]	16.7687(3)
α [°]	90
β [°]	105.149(2)
γ [°]	90
V [Å ³]	6442.0(2)
Z	4
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g/cm ³]	1.661
μ [1/mm]	2.265
F(000)	3168
Kristallgröße [mm ³]	0.207 · 0.117 · 0.052
θ -Bereich [°]	2.160 – 27.500
Index-Bereich	$-35 \leq h \leq 35$ $-18 \leq k \leq 18$ $-21 \leq l \leq 21$
gesammelte Reflexe	99517
Unabhängige Reflexe / Rint.	14798 / 0.0495
Vollständigkeit zu θ_{max} [%]	99.9
Restraints / Parameter	0 / 660
GoF(F ²)	1.065
R1(F) [$I > 2\sigma(I)$]	0.0346
wR2(F2) (Alle Daten)	0.1410
Restelektronendichte [e/Å ³]	3.318 / -0.528
Messnummer	3419
Gerät	Oxford XcaliburS

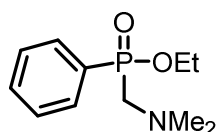
2.8. VERZEICHNIS VORGESTELLTER VERBINDUNGEN



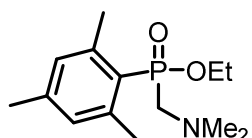
Iodmethylphenylphosphinsäureethylester,
PhP(O)(OEt)CH₂I, **24a**



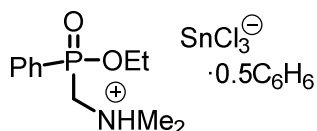
Iodmethylmesitylphosphinsäureethylester,
MesP(O)(OEt)CH₂I, **24b**



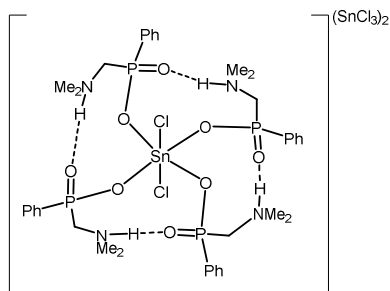
Dimethylaminomethylphenylphosphinsäureethylester,
PhP(O)(OEt)CH₂NMe₂, **25a**



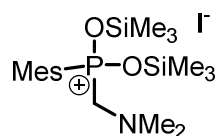
Mesityldimethylaminomethylphosphinsäureethylester,
MesP(O)(OEt)CH₂NMe₂, **25b**



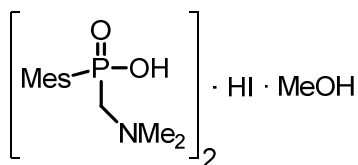
Dimethylammoniummethylphenylphosphinsäureethylester-
trichloridostannat Benzol-Solvat
PhP(O)(OEt)CH₂NHMe₂SnCl₃, [**25a**·H][SnCl₃]·**0.5C₆H₆**



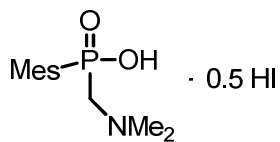
Dichloridotetrakis(dimethylammoniummethylphosphinato)zinn(IV)bi-
s[trichloridostannat(II)] Dichlormethan-Solvat,
[Sn(IV)Cl₂(PhP(O)(O)CH₂NHMe₂)₄][Sn(II)Cl₃]₂, **27·6CH₂Cl₂**



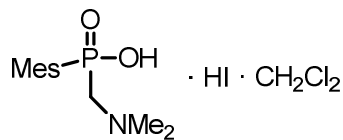
Mesityldimethylaminomethylbis(trimethylsiloxy)-phosphiniumiodid
Toluol-Solvat, MesP(OSiMe₃)₂CH₂NMe₂I, **28·C₇H₈**



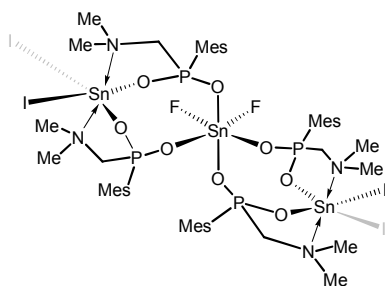
Mesityldimethylaminomethylphosphonsäure Hydroiodid Methanol-
Solvat, MesP(O)(OH)CH₂NHMe₂I, **2·29·HI·CH₃OH**



Mesityldimethylaminomethylphosphonsäure Hydroiodid,
MesP(O)(OH)CH₂NHMe₂, **29**·0.5HI



Mesityldimethylaminomethylphosphonsäure Hydroiodid
Dichlormethan-Solvat, MesP(O)(OH)CH₂NHMe₂, **29**·HI·CH₂Cl₂



Zinn(II)iodido-difluoridotetrakis(mesityldimethyl-
aminomethylphosphinat)stannat(IV),
(SnI)₂{SnF₂[MesP(O)₂CH₂NMe₂]₄}, **30**

3. ZINNDERIVATE EINER ALKANOLAMINOMETHYLPHOSPHINSÄURE – SYNTHESE UND STRUKTUR

3.1. EINLEITUNG

Fünfgliedrige heterocyclische Verbindungen, die ein Stickstoffatom, ein Zinnatom und eine dative Stickstoff-Zinn-Wechselwirkung enthalten, sind schon lange im Fokus der Arbeitsgruppe JURKSCHAT (Abbildung 1). Im folgenden Abschnitt werden publizierte Ergebnisse kurz vorgestellt.

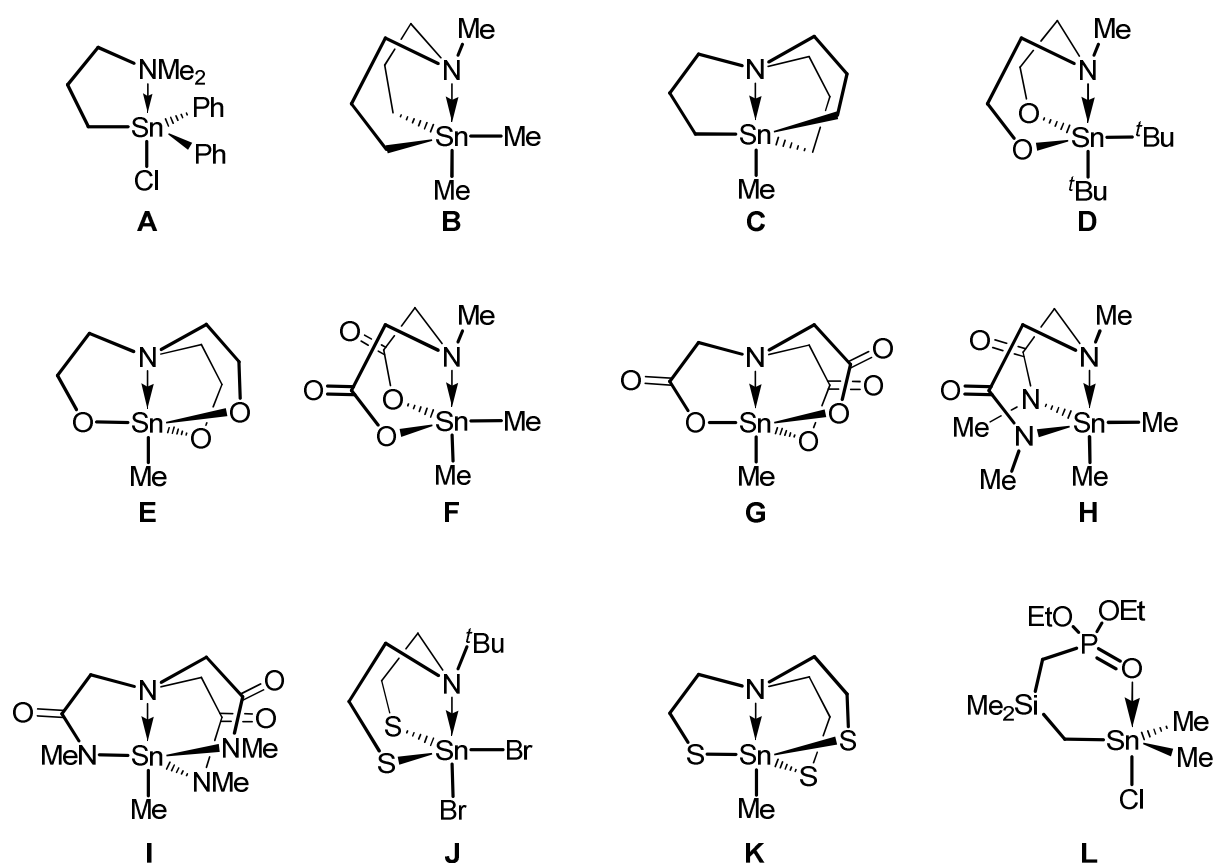


Abbildung 1: Von JURKSCHAT publizierte fünfgliedrige heterocyclische Verbindungen **A** bis **L**, die eine dative Stickstoff-Zinn-Wechselwirkung enthalten.

Es wurden Zinnderivate von Propylaminen dargestellt, bei denen ein (**A**)^[1], zwei (**B**)^[2,3,4,5] bzw. drei (**C**)^[2,3,5,6,7] *n*Propyl-Substituen(en) kovalent an ein Zinnatom binden. Das Kohlenstoffatom, das an das Zinnatom bindet, wurde gegen andere Elemente ausgetauscht. Dialkanol- (**D**)^[8,9,9–13] und Trialkanolamin-Derivate (**E**)^[12,14,15] des Zinns gehören zu der Verbindungsklasse, die am meisten untersucht worden ist. Eine Variation dieser Verbindungsklasse sind Zinn-Derivate der *N*-Methyliminodiessigsäure (**F**)^[16,17] und der Nitrilotriessigsäure (**G**)^[18]. Wenn bei letzteren das Sauerstoffatom, das an das Zinnatom koordiniert, gegen ein Stickstoffatom getauscht wird, werden Zinn-Derivate von *N,N'*-Diorganoiminodiessigsäurendiamid (**H**)^[19] und Nitrilotriessigsäure-*N,N,N'*-trimethyltriamid (**I**)^[18,20] erhalten. Des Weiteren wurden Dialkanthiol- (**J**)^[7,10,13,21] und Trialkanthiol-Derivate (**K**)^[15] des Zinns beschrieben. Verbindung **L** zeigt einen grundlegend anderen Aufbau. Hier koordiniert die funktionelle Gruppe des Phosphonsäureesters an das Zinn, um einen sechs-gliedrigen Ring zu bilden.^[22]

Bisher wurden einige Systeme untersucht. Allerdings wurden bisher keine unterschiedlichen funktionellen Gruppen für die Seitenketten der Liganden verwendet, die kovalent an das Zinnatom binden.

Im folgenden Abschnitt werden publizierte organische Moleküle gezeigt, die die funktionelle Gruppe der Aminomethylphosphon- bzw. Aminomethylphosphinsäure, sowie eine Alkohol-, Amin-, Carbamat- bzw. Carbonsäure-Funktion, tragen. Diese sind potentielle Liganden für Zinnderivate mit fünfgliedrigen Heterocyclen (Abbildung 2).

Verbindungen **M**^[23,24], **N**^[23,25,26–28] und **O**^[26–28] sind Alkanolaminomethylphosphonsäuren. Verbindungen **P**^[23,29,30], **Q**^[27,31] und **R**^[23,32,33] repräsentieren die Verbindungsklasse der Phosphonomethyliminoessigsäuren. Zu dieser Klasse gehört auch Glyphosat^[34]. Verbindung **S**^[35] stellt die Kombination der drei funktionellen Gruppen des Alkohols, der Phosphonsäure und der Carbonsäure dar. Im Vergleich zu Verbindung **P** trägt Verbindung **T**^[29,36] die funktionelle Gruppe der Phosphinsäure statt der Phosphonsäurefunktion. Verbindungen **U**^[32,37], **V**^[26,38], **W**^[39] und **X**^[40] sind Aminoalkylaminomethylphosphonsäuren. Verbindungen **Y**^[41] und **Z**^[42] tragen zusätzlich ein Sauerstoffatom an der Aminoalkyl-Seitenkette. Verbindung **AA**^[43] ist das Phosphinsäurederivat von Verbindung **Z**.

Bisher wurden viele funktionelle Gruppen variiert. Es gibt aber noch keine Beispiele für Moleküle, die sowohl eine Phosphinsäure- als auch eine Hydroxy-Funktion enthalten.

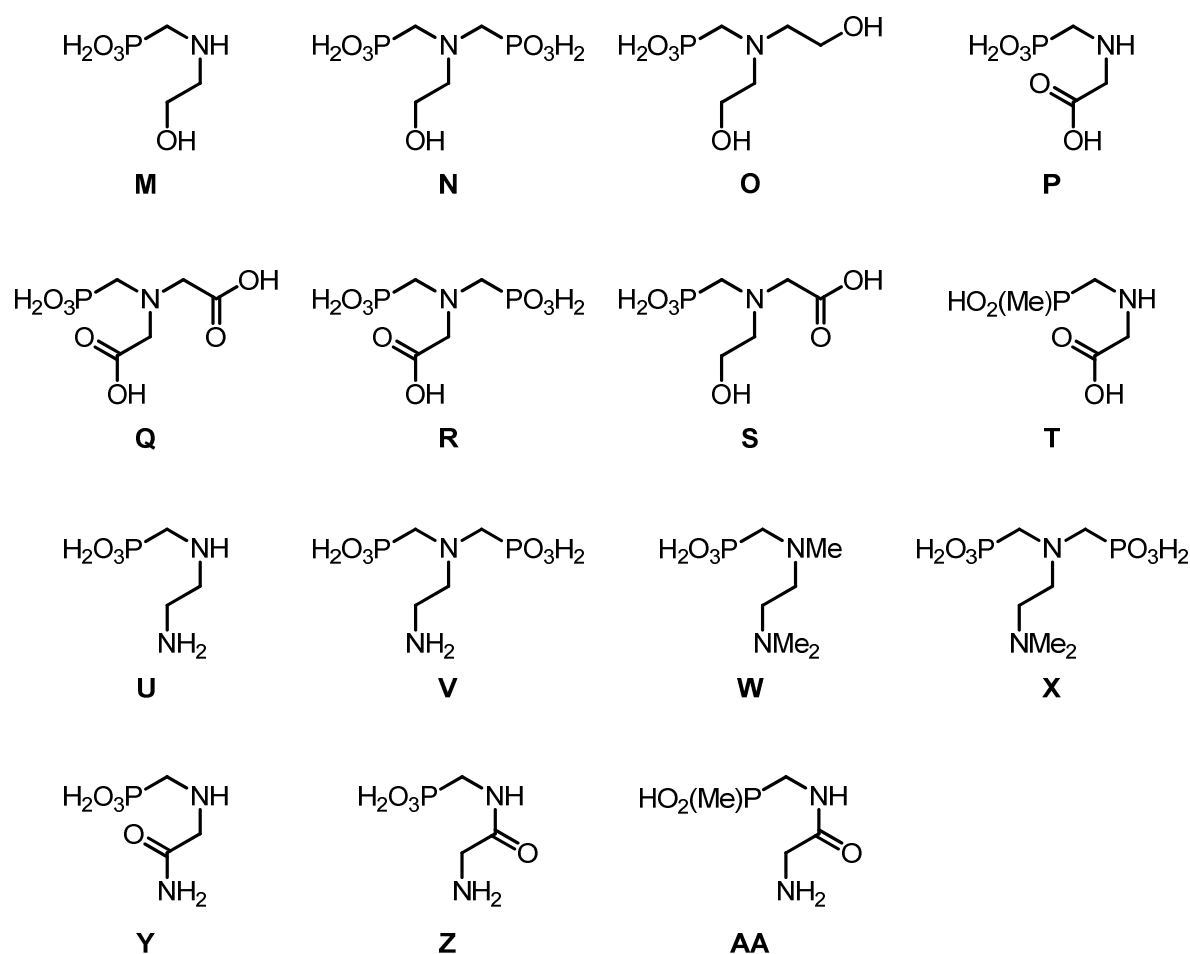


Abbildung 2: Publierte organische Moleküle **M** bis **AA**, die die funktionelle Gruppe der Phosphon- bzw. Phosphinsäure tragen und als potentielle Liganden für Zinnderivate mit fünfgliedrigen Heterocyclen fungieren.

Die gezielte Suche nach dem Heterocyclus-Baustein **AB** (Abbildung 3) zeigt, dass es drei Verbindungen gibt, die diesem Muster entsprechen.

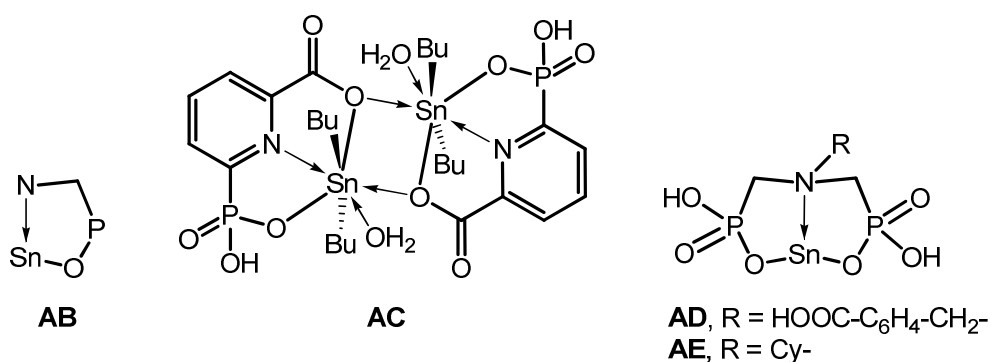


Abbildung 3: Heterocyclus-Baustein **AB** und Zinnderivate **AC** bis **AE**.

Verbindung **AC** wurden 1998 von GIELEN und Mitarbeitern publiziert.^[44] Sie ist eine Zinn(IV)verbindung, die einen *O,N,O*-Zangen-Typ-Liganden enthält. Verbindungen **AD** und **AE** sind Organoaminobismethylphosphonate, die jeweils ein Zinn(II)atom koordinieren. Diese wurden von SUN und Mitarbeitern veröffentlicht.^[45]

Diese Literaturrecherchen zeigen drei Ergebnisse:

1. In der Arbeitsgruppe JURKSCHAT wurden bisher keine Liganden verwendet, die **unterschiedliche funktionelle Gruppen** enthalten, die kovalent an das Zinnatom binden.
2. Es gibt unter anderem Alkanolaminomethyl**phosphonsäuren**. Die jeweiligen Alkanolaminomethyl**phosphinsäuren** sind unbekannt.
3. Der Heterocyclus-Baustein **AB** ist mit **Phosphonsäure**-Derivaten beschrieben worden. Auch hier sind **Phosphinsäure**-Derivate unbekannt.

3.2. MOTIVATION

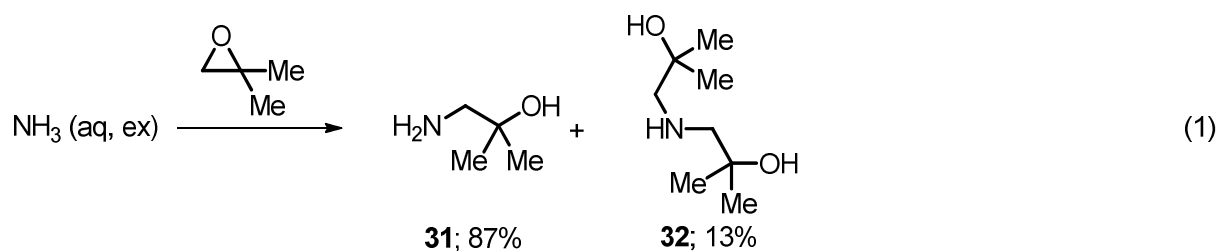
Wie in der Einleitung (Kapitel 3.1) beschrieben worden ist, sind Liganden mit Alkohol- und Phosphinsäure-Funktion und deren Zinn-Derivate unbekannt. Um diese Lücken zu schließen, wird ein Vertreter der Verbindungsklasse der Alkanolaminomethylphosphinsäuren synthetisiert und mit verschiedenen Zinn(IV)verbindungen derivatisiert. Durch die Elektronendonorfunktion an der Phosphinsäure-Gruppe gibt es die Möglichkeit der Bildung strukturell interessanter Dimere bzw. supramolekularer Strukturen.

3.3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Synthese einer Alkanolaminomethylphosphinsäure als neue Verbindungsklasse

Eine sinnvolle Synthesestrategie zur Darstellung einer Verbindung, die sowohl die funktionelle Gruppe der Organophosphinsäure als auch die funktionelle Gruppe des Ethanolamins trägt, ist die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungsknüpfung eines Ethanolamins mit einem Halogenmethylorganophosphinsäurealkylester. Dafür kann 1-Amino-2-methylpropan-2-ol, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CMe}_2\text{OH}$, mit Iodmethylmesitylphosphinsäureethylester, $\text{MesP(O)(OEt)CH}_2\text{I}$, umgesetzt werden. Anschließend muss die Esterfunktion des Phosphinsäureethylesters dealkyliert werden.

Die Synthese von 1-Amino-2-methylpropan-2-ol unter Verwendung von 1,1-Dimethyloxiran wurde das erste Mal von CAIRNS und FLETCHER beschrieben.^[46] Dafür wurden eine wässrige Ammoniak-Lösung und 1,1-Dimethyloxiran bei Siedehitze umgesetzt. Das Produkt wurde nach fraktionierter Destillation in einer Ausbeute von 17% erhalten. Da die beschriebene Ausbeute sehr gering erscheint, wurde eine Synthesemethode angewendet, die in der Arbeitsgruppe JURKSCHAT etabliert ist. Dazu werden 1,1-Dimethyloxiran und ein Überschuss an wässriger Ammoniaklösung zusammengegeben und in einem mit Teflonhahn verschlossenen Glaskolben bei erhöhtem Druck 14 Stunden zum Rückfluss erhitzt (Gleichung 1).

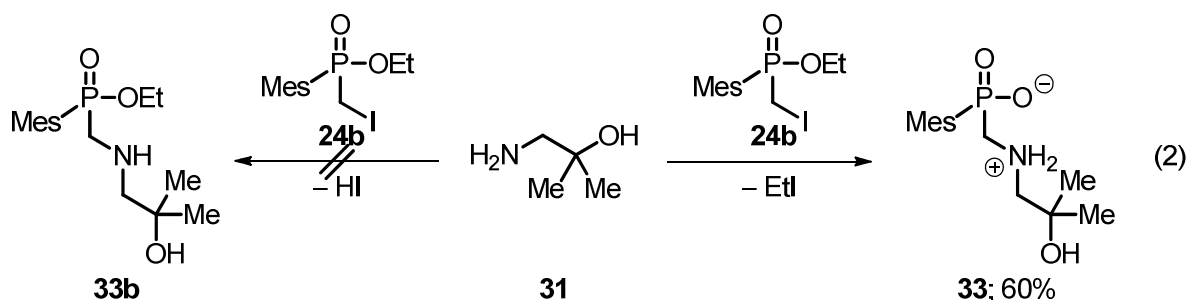


Durch fraktionierte Destillation (Sdp. 100 °C, 1 mbar) mit Hilfe einer VIGREUX-Kolonnen wird Verbindung **31** in einer Ausbeute von 87% als farblose Flüssigkeit erhalten. Als Nebenprodukt wird das Dialkanolamin 1,1,5,5-Tetramethyl-3-azapentane-1,5-diol in einer Ausbeute von 13% erhalten.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der destillierten Verbindung **31**, aufgenommen in deuteriertem Chloroform, sind drei Signale zu sehen (δ 1.16, 1.78, 2.59). Die Signale der Methylprotonen (δ 1.16) und der Methylenprotonen (δ 2.59) liegen im Bereich der

chemischen Verschiebungen, die in der Literatur für Verbindung **31** angegeben sind.^[47] Im Gegensatz zu den publizierten Spektren ist im hier gemessenen ¹H-NMR-Spektrum ein zusätzliches Signal zu sehen. Bei einer chemischen Verschiebung von δ 1.78 ist ein breites Singulett zu sehen, das eine Halbwertsbreite von $\nu_{1/2} = 22.4$ Hz aufweist. Dieses Signal wird den NH₂- und OH-Protonen zugeordnet. Die Tatsache, dass ein breites Signal statt zwei einzelner Signale detektiert wurde, weist auf einen schnellen Austausch der Protonen auf der NMR-Zeitskala hin. Die gemessenen Werte der Elementaranalyse (50.9% C, 12.0% H, 14.2% N) stimmen nicht mit den theoretischen Werten des Ethanolamins **31** überein (53.9% C, 12.4% H, 15.7% N). Wenn angenommen wird, dass Verbindung **31** leicht hygroskopisch ist, und ein Drittel Wassermolekül einbezogen wird, stimmen die Werte im Rahmen der Messungenauigkeit überein (50.5% C, 12.4% H, 14.7% N). Zum Nachweis des Drittel Moleküls Wasser kann die IR-Spektroskopie hinzugezogen werden. Allerdings liegt die OH-Schwingungsbande des Wassers im gleichen Bereich wie die unsymmetrische und symmetrische Valenzschwingungen der NH₂- ($\nu(\text{NH}) = 3296, 3364 \text{ cm}^{-1}$) und die Valenzschwingung der OH-Gruppe, die in einer Wasserstoffbrückenbindung liegt ($\nu(\text{OH}) = 3194 \text{ cm}^{-1}$). Das ESI-Massenspektrum (Acetonitril als mobile Phase) zeigt die Peaks der Massencluster des protonierten Monomers ($m/z = 90.1, [\mathbf{31}+\text{H}]^+$), des protonierten Monomer-Acetonitril-Addukts ($m/z = 131.1, [\mathbf{31}+\text{CH}_3\text{CN}+\text{H}]^+$) und des protonierten Nebenproduktes ($m/z = 162.1, [\text{HN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2+\text{H}]^+$).

Durch Umsetzung eines Überschusses des Alkanolamins **31** mit Iodmethylmesitylphosphinsäureethylester **24b** unter basischen Bedingungen wird das unerwartete Reaktionsprodukt (2-Hydroxy-2-methylpropyl)aminomethylmesitylphosphonsäure, Verbindung **33**, dargestellt (Gleichung 2).



Aus den Erfahrungen, die aus den Reaktivitätsstudien zu den α -Aminophosphinsäureestern im Kapitel 2 dieser Dissertationsschrift gemacht worden sind, wurde erwartet, dass durch die Aminierungsreaktion der Alkanolaminomethylphosphinsäureethylester entsteht. Dort wurde beschrieben, dass die Phosphinsäureester $\text{MesP(O)(OEt)CH}_2\text{NMe}_2$ und $\text{PhP(O)(OEt)CH}_2\text{NMe}_2$ eine hohe chemische Stabilität gegenüber Mineralsäuren aufweisen und nicht dealkyliert werden. Während der Reaktion, die in Gleichung 2 beschrieben ist, wird ein Iodid-Anion abgespalten. Erstaunlicherweise weist dieses eine so hohe Reaktivität gegenüber der Phosphinsäurealkylester-Funktion auf, dass diese dealkyliert wird, um Iodethan zu bilden.

Durch eine Kugelrohrdestillation des Reaktionsgemisches (Sdp. 50 °C, 0.01 mbar) wird der Überschuss des Alkanolamins **31** entfernt. Der Destillationssumpf, der als harzartiger gelber Film am Destillationskolben vorliegt, wird unter Zuhilfenahme von Ultraschall in Aceton suspendiert. Die erhaltene Suspension wird sedimentiert und dekantiert. Der erhaltene weiße Feststoff wird mehrmals mit Aceton gewaschen und anschließend getrocknet. Verbindung **33** wird als weißer amorpher Feststoff in einer Ausbeute von 60% erhalten. Sie ist in Methanol und heißem Wasser gut und in Aceton schlecht löslich und hat einen Zersetzungspunkt von 251 °C. Die Reaktion verläuft laut NMR-Spektroskopie quantitativ, allerdings geht ein Teil des Materials durch die aufwändige Aufarbeitung verloren.

Durch Kristallisation aus einem Gemisch von Methanol und Wasser (50/50) erhält man Einkristalle von Verbindung **33**, die für die Einkristallröntgenstrahlenstrukturanalyse geeignet sind. Verbindung $2\cdot\mathbf{33}\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in Form von farblosen Blöcken in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 4). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

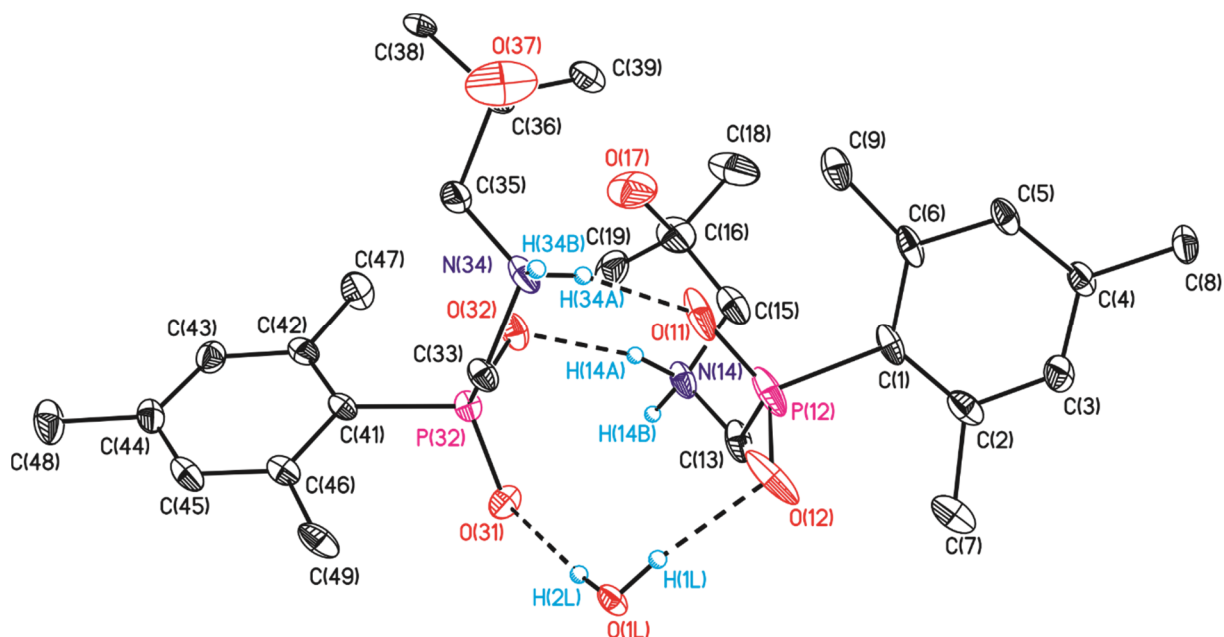


Abbildung 4: Ellipsoiden-Darstellung und Nummerierungsschema der Molekülstruktur von Verbindung $2 \cdot 33 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Protonen sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P12–C1 1.832(5), P12–O11 1.474(5), P12–O12 1.512(5), P12–C13 1.835(5), P32–C41 1.825(5), P32–O31 1.488(4), P32–O32 1.497(4), P32–C33 1.844(5), C1–P12–O11 110.7(3), C1–P12–O12 107.6(3), C1–P12–C13 107.9(2), O11–P12–O12 118.9(3), O11–P12–C13 105.9(3), O12–P12–C13 105.2(3), C41–P32–O31 109.0(2), C41–P32–O32 111.3(2), C41–P32–C33 105.7(2), O31–P32–O32 116.4(2), O31–P32–C33 107.4(2), O32–P32–C33 106.3(2). Länge der Wasserstoffbrückenbindungen [Å]: N14···O32 2.771(6), N14–H14A···O32 1.91(2), N14···O31ⁱ 2.709(5), N14–H14B···O31ⁱ 1.83(2), N34···O11 2.699(6), N34–H34A···O11 1.83(2), N34···O12ⁱⁱ 2.641(6), N34–H34B···O12ⁱⁱ 1.75(2), O1L···O12 2.750(7), O1L–H1L···O12 1.93(3), O1L···O37ⁱⁱ 3.055(12), O1L–H1L···O37ⁱⁱ 2.70(11), O1L···O31 2.900(7), O1L–H2L···O31 2.07(2), O17···O32 2.933(6), O37···O12ⁱⁱ 2.657(10). Symmetriecodes: (i) 2-x, 1-y, 1-z; (ii) 1-x, 1-y, 1-z.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle der Alkanolaminophosphinsäure **33** und ein Molekül Wasser als Co-Kristallisat. Gemäß der Säure-Base-Theorie nach BRØNSTED^[48] liegt Verbindung **33** als Zwitterion vor. Die Phosphoratome P12 und P32 sind jeweils von zwei Sauerstoffatomen, einer Mesityl- und einer (2-Hydroxy-2-methylpropyl)aminomethyl-Gruppe verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Protonen der Hydroxygruppen wurden nicht in der Elektronendichtekarte gefunden, sollten aber existent sein, da sie in Wasserstoffbrückenbindungen liegen. Insgesamt sind neun Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden, die in fünf Kategorien unterteilt werden können. Vier Wasserstoffbrückenbindungen liegen zwischen NH- und PO-

funktionellen Gruppen vor, deren Abstände zwischen 2.699(6) (N34–H34A···O11) und 2.771(6) Å (N14–H14A···O32) variieren. Zwei Wasserstoffbrückenbindungen liegen zwischen OH-Gruppen des Wassers und PO-funktionellen Gruppen vor (2.750(7), O1L–H1L···O12; 2.900(7) Å, O1L–H2L···O31). Zwei weitere Wasserstoffbrückenbindungen liegen zwischen den Alkoxy-Gruppen und PO-funktionellen Gruppen vor (O37···O12 2.657(10), O17···O32 2.933(6) Å). Eine Wasserstoffbrückenbindung liegt zwischen der OH-Gruppe O1L–H1L des Wassermoleküls und dem Alkohol-Sauerstoffatom O37 (3.055(12) Å) vor, wobei das Sauerstoffatom des Wassermoleküls der Protonenakzeptor ist. Von einer Graphensatzanalyse wird hier aufgrund der großen Anzahl an Kombinationen allein auf dem binären Niveau abgesehen (31 Kombinationen).

Um die Eigenschaften von Verbindung 2·**33**·H₂O in Lösung zu untersuchen, wurden Einkristalle in deuteriertem Methanol gelöst. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ist eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von δ 23.3 zu sehen, welche im üblichen Bereich für Phosphinsäuren liegt.

Im ¹H-NMR-Spektrum sind sechs Signale zu sehen (zugeordnete chemische Verschiebungen des ¹H-NMR-Spektrums in Abbildung 5). Jeweils ein Singulett liegt für die NCH₂C(CH₃)₂O-Protonen (δ 1.27), die C_pCH₃-Protonen (δ 2.25), die C_oCH₃-Protonen (δ 2.64) und die NCH₂C(CH₃)₂O-Protonen (δ 3.03) vor. Je ein Dublett liegt für die NCH₂P-Protonen (δ 3.18, ²J(¹H–³¹P) = 7.5 Hz) und C_mH-Protonen (δ 6.89, ⁴J(¹H–³¹P) = 2.6 Hz) vor. Signale für die NH- und OH-Protonen sind durch den Wasserstoff-Deuterium-Austausch in deuteriertem Methanol nicht zu sehen.

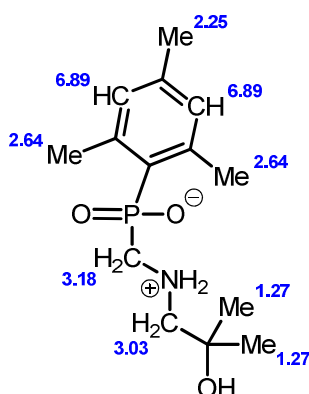


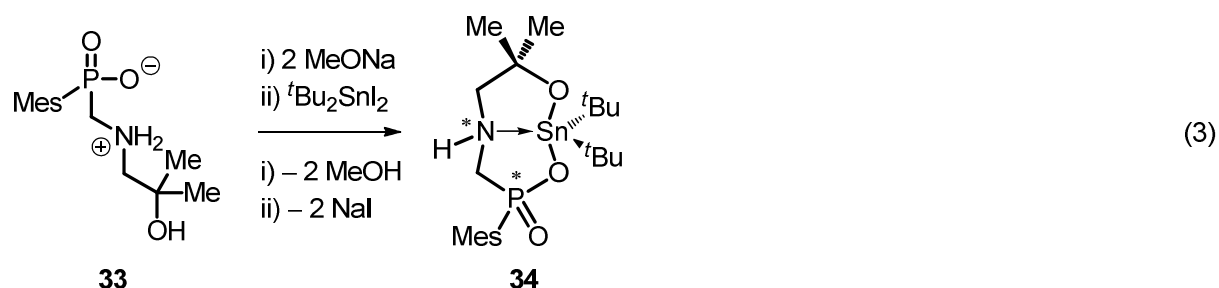
Abbildung 5: Lewis-Formel von Verbindung **33** mit zugeordneten chemischen Verschiebungen des ¹H-NMR-Spektrums.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse der Einkristalle (57.5% C, 8.5% H, 5.0% N) stimmen im Rahmen der Messungengenauigkeiten mit den berechneten Werten für das Hydrat $2 \cdot \mathbf{33} \cdot \text{H}_2\text{O}$ überein (57.1% C, 8.6% H, 4.8% N). Das ESI-Massenspektrum (Methanol als mobile Phase) zeigt die Peaks der Massencluster des protonierten Monomers ($m/z = 286.2$, $[\mathbf{33} + \text{H}]^+$) und des protonierten Dimers ($m/z = 571.3$, $[2 \cdot \mathbf{33} + \text{H}]^+$).

Darstellung von Zinn(IV)derivaten der Alkanolaminomethylphosphinsäure **33**

Zur Darstellung von Zinn(IV)derivaten der Alkanolaminomethylphosphinsäure **33** wird letztere mit Natriummethanolat deprotoniert und mit einer Zinn(IV)verbindung der Form $\text{RR}'\text{SnX}_2$ (R = Alkyl, Aryl; R' = Alkyl, Aryl, Halogen; X = Halogen) umgesetzt.

Aus der Reaktion von Verbindung **33** mit Natriummethanolat und Di-*tert*-butylzinndiiodid wird die bicyclische Verbindung **34** erhalten (Gleichung 3). Während der Zugabe der Zinn(IV)verbindung ist ein farbloser Niederschlag entstanden.



Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (0.5 mL) mit deuteriertem Benzol (0.1 mL) sind zwei Signale zu sehen. Bei einer chemischen Verschiebung von δ 22.2 ist ein Singulett mit aufgelösten ^{117}Sn - und ^{119}Sn -Satelliten zu sehen, das dem Produkt zugeordnet wird. Die Kopplungskonstanten betragen $^2J(^{31}\text{P}-^{117}\text{Sn}) = 116$ Hz und $^2J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 120$ Hz. Das Integral entspricht 73% der Integrationen aller Signale. Ein breites Signal ist bei einer chemischen Verschiebung von δ 29.5 zu sehen ($\nu_{1/2} = 22.7$ Hz), dessen Integral 27% aller Integrationen vereinigt. Diesem Signal wird dem nicht umgesetzten Edukt zugeordnet. Der Unterschied der chemischen Verschiebung des Eduktes in methanolischer Lösung (δ 23.3) und Reaktionslösung (δ 29.5) ist zum einen durch das andere Lösungsmittel als auch durch den stark

basischen pH-Wert der Reaktionslösung zu erklären. Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind ebenfalls zwei Signale zu sehen. Das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta -82$ (13% aller Integrationen) entspricht dem Di-*tert*-butylzinnoxid-Trimer, das durch Hydrolyse von Di-*tert*-butylzinndiiodid im NMR-Röhrchen entstanden ist. Das Dublett bei $\delta -208$ (87% aller Integrationen) entspricht dem Reaktionsprodukt, wobei der ^{119}Sn -Kern mit dem ^{31}P -Kern koppelt ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 120 \text{ Hz}$).

Nach Filtration der Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt und der resultierende Feststoff in heißem Methanol aufgenommen. Nach Abkühlen der Lösung werden Einkristalle der Verbindung **34** erhalten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Das Zinn(IV)derivat wird in einer Ausbeute von 71% erhalten und hat einen Zersetzungspunkt von 145 °C. Es kristallisiert in Form von farblosen Blöcken in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 6). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

Das Zinnatom Sn1 ist verzerrt trigonal bipyramidal von fünf Substituenten umgeben. Die äquatorialen Positionen werden durch die Kohlenstoffatome C21 (Sn1–C21 2.170(2) Å) und C25 (Sn1–C25 2.168(2) Å) der *tert*-Butylgruppen und das koordinierende Stickstoffatom N14 (Sn1–N14 2.2340(18) Å) besetzt. Die axialen Positionen werden durch die Sauerstoffatome der Phosphinat-Gruppe O11 (Sn1–O11 2.1891(14) Å) und der Alkoxy-Gruppe O17 (Sn1–O17 2.0368(15) Å) besetzt. Der Abstand des Sauerstoffatoms der Phosphinat-Gruppe zum Zinnatom ist ca. 0.15 Å länger als der Abstand des Sauerstoffatoms der Alkoxy-Gruppe zum Zinnatom. Die Verzerrung der trigonalen Bipyramide ist an der geometrischen Güte ($\Delta\Sigma(\vartheta) = 97.8(2)^\circ$) und dem *trans*-Winkel der Sauerstoffatome über das Zinnatom (O11–Sn1–O17, $153.36(6)^\circ$) zu erkennen. Das Phosphoratom P12 ist verzerrt tetraedrisch von zwei Sauerstoffatomen und den Kohlenstoffatomen einer Mesitylgruppe und einer Aminomethylgruppe umgeben. Die Bindungslängen betragen 1.826(2) (P12–C1), 1.842(2) (P12–C13), 1.5251(16) (P12–O11) und 1.4872(15) Å (P12–O12).

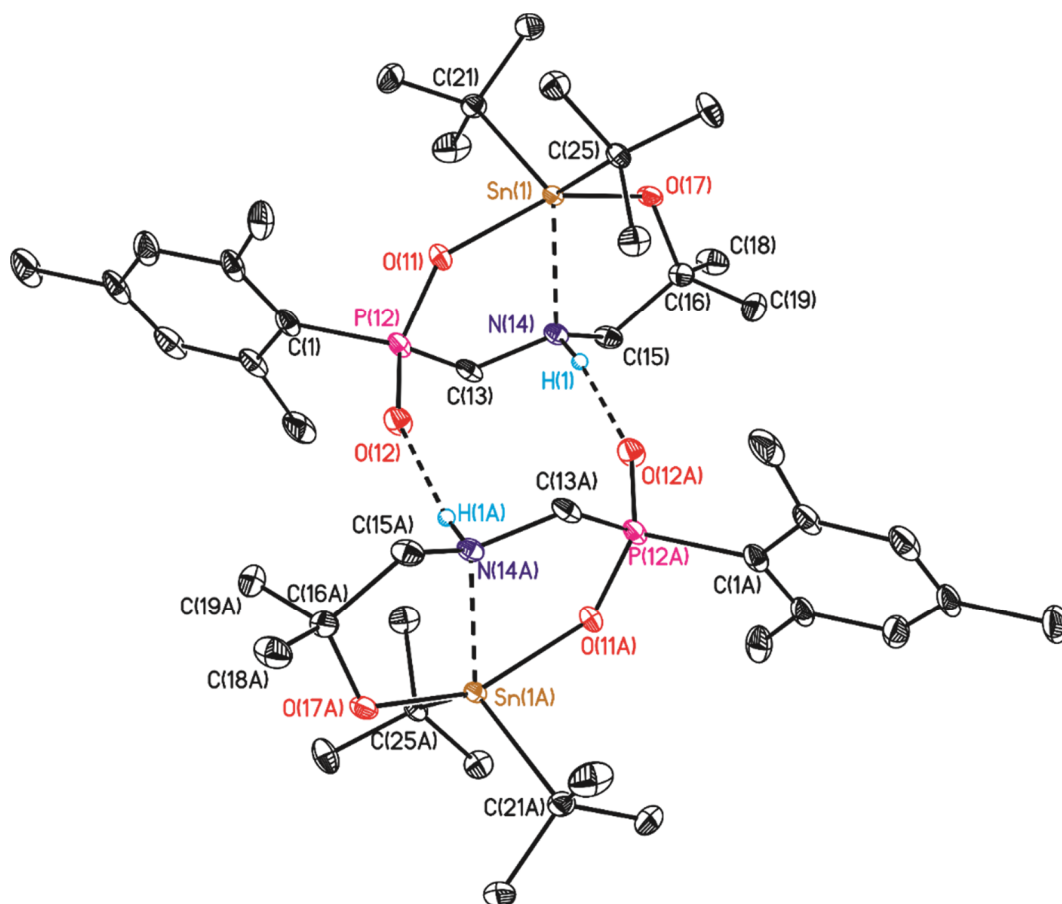


Abbildung 6: Ellipsoiden-Darstellung und Nummerierungsschema der Molekülstruktur des Dimers von Verbindung **34**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Protonen sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1–O11 2.1891(14), Sn1–O17 2.0368(15), Sn1–C21 2.170(2), Sn1–C25 2.168(2), Sn1–N14 2.2340(18), O11–Sn1–O17 153.36(6), O11–Sn1–C21 94.57(7), O11–Sn1–C25 91.56(7), O11–Sn1–N14 75.39(6), O17–Sn1–C21 94.96(8), O17–Sn1–C25 104.41(7), O17–Sn1–N14 78.24(6), C21–Sn1–C25 121.50(8), C21–Sn1–N14 119.19(8), C25–Sn1–N14 118.63(8). Länge der Wasserstoffbrückenbindung [Å]: N14···O12A 2.740(2), N14–H1···O12A 1.98(2). Symmetrie-Code: (A) -x, 1-y, -z.

Mit einem weiteren Molekül bildet Verbindung **34** im Festkörper über die Wasserstoffbrückenbindung N14–H1···O12A (1.98(2) Å) ein Kopf-Schwanz-Dimer. Durch die Wasserstoffbrückenbindungen wird ein zehngliedriger Ring aufgebaut, der mit dem unitären elementaren Graphensatz $R_2^2(10)$ beschrieben werden kann (Abbildung 7). Im Gegensatz dazu liegen die vergleichbaren Verbindungen $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2$ ^[49], $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O})_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2$ ^[16] und $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NMe})_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2$ ^[20] liegen im Festkörper als Monomer vor. Da die Liganden dieser Verbindungen tertiäre Amine beinhalten, können sie diese Form von Dimere nicht bilden.

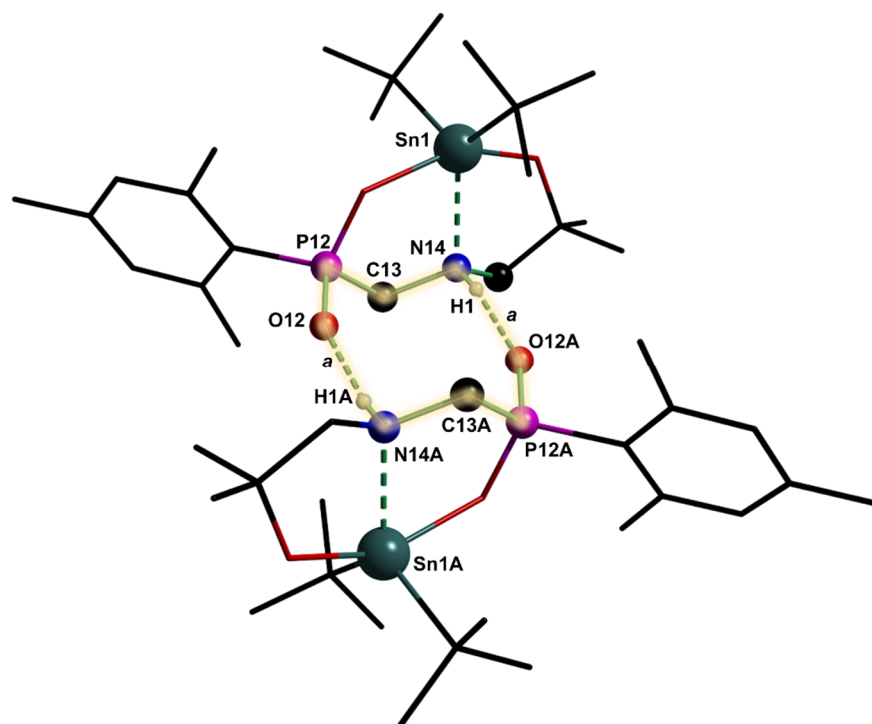


Abbildung 7: Unitärer elementarer Graphensatz $N_1(a) = R_2^2(10)$ von Verbindung **34**. Symmetriecode: (A) -x, 1-y, -z.

Die weiteren analytischen Methoden wurden von gewaschenen und getrockneten Kristallen der Verbindung **34** angefertigt, wobei stets die Hydrolyse zum Edukt zu beobachten war.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, aufgenommen in deuteriertem Acetonitril, sind zwei Signale zu beobachten (Abbildung 8, links). Bei einer chemischen Verschiebung von δ 29.3 ist das Signal der Verbindung **33** zu sehen (19% aller Integrale). Bei δ 21.7 ist ein scharfes Singulett ($\nu_{1/2} = 3$ Hz) mit aufgelösten Zinn-Satelliten zu sehen, das dem Produkt zugeordnet wird. Die Kopplungskonstanten betragen $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 117/121$ Hz. Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das dazugehörige scharfe Dublett zu sehen (δ -206, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 123$ Hz, $\nu_{1/2} = 37$ Hz), wobei die Kopplungskonstanten hinreichend übereinstimmen (Abbildung 8, rechts). Zusätzlich wurde Verbindung **34** in deuteriertem Methanol NMR-spektroskopisch untersucht. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein etwas breiteres Singulett mit nicht aufgelösten $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten zu sehen (δ 25.2, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 121$ Hz, $\nu_{1/2} = 8$ Hz). Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein breites Singulett bei ähnlicher chemischer Verschiebung zu sehen (δ -211, $\nu_{1/2} = 401$ Hz). Durch die hohe Halbwertsbreite ist die Aufspaltung zum Dublett nicht zu beobachten.

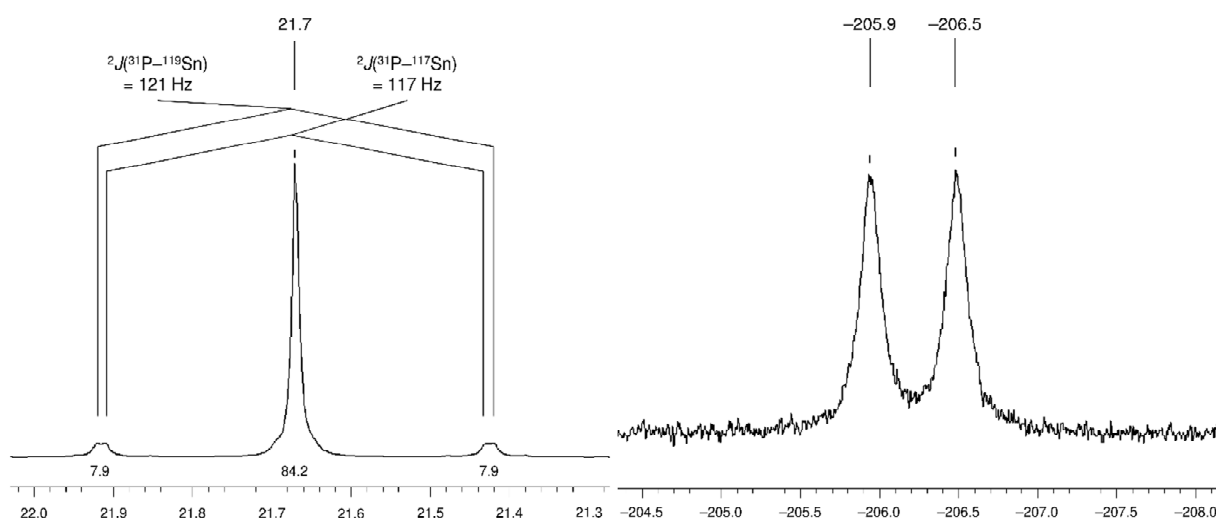


Abbildung 8: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (242.99 MHz, CD_3CN , 256 Scans) und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (223.74 MHz, CD_3CN , 4096 Scans) der gewaschenen Kristalle von Verbindung **34**.

Im ^1H -NMR-Spektrum (zugeordnete chemische Verschiebungen des ^1H -NMR-Spektrums in Abbildung 9) ist das Signal für die NCH_2P -Protonen nicht zu sehen. Vermutlich fallen sie mit dem Signal der Methylprotonen des Methanols zusammen, das in Resten vorhanden ist. Die Singulets der *tert*-Butylprotonen (δ 1.19, 1.39) liegen als einzelne Signale vor. Für die $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ -Protonen (δ 1.14, 1.20) sind einzelne Singulets im integralen Verhältnis 1/1 zu sehen. Für die $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen (δ 2.66) wird ein ABX-System erhalten, das nicht weiter ausgewertet wird. Dadurch wird deutlich, dass mindestens ein stereogenes Zentrum in das Molekül eingeführt worden ist.

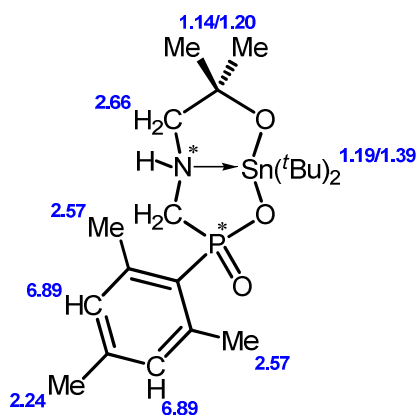


Abbildung 9: Lewis-Formel von Verbindung **34** mit zugeordneten chemischen Verschiebungen des ^1H -NMR-Spektrums.

Bei genauerer Betrachtung der Signale der *tert*-Butyl-Gruppen sind je ein aufgelöstes Satellitenpaar der Isotope ^{117}Sn und ^{119}Sn zu sehen (δ 1.19, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 98.7/103.4$ Hz; δ 1.39, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 99.8/104.1$ Hz). Ein Signal für das NH-Proton ist nicht eindeutig zu sehen. Dieses kann allerdings im IR-Spektrum nachgewiesen. Bei einer Wellenzahl von 3347 cm^{-1} ist eine deutliche Bande zu sehen, die dem NH-Proton zugeordnet wird. Der Stickstoff-Wert der gemessenen Werte (50.9% C, 7.4% H, 3.8% N) der Elementaranalyse der Kristalle von Verbindung **34** weicht stark von dem Stickstoff-Wert der berechneten Werte (51.2% C, 7.8% H, 2.7% N) ab. Im ESI-Massenspektrum (Methanol als mobile Phase) sind die Peaks eines Massenclusters zu sehen, der das Isotopenmuster von Zinn trägt ($m/z = 518.3$, $[\mathbf{34}+\text{H}]^+$). Dieser wird dem protonierten Monomer der Verbindung **34** zugeordnet. Ein Vergleich des berechneten und gemessenen Isotopenmusters dieser Verbindung (Abbildung 10) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Muster. Weitere Peaks von fünf Massenclustern sind zu sehen, die unterschiedlichen Aggregaten des Liganden mit einem Proton bzw. einem Natrium-Kation zugeordnet werden.

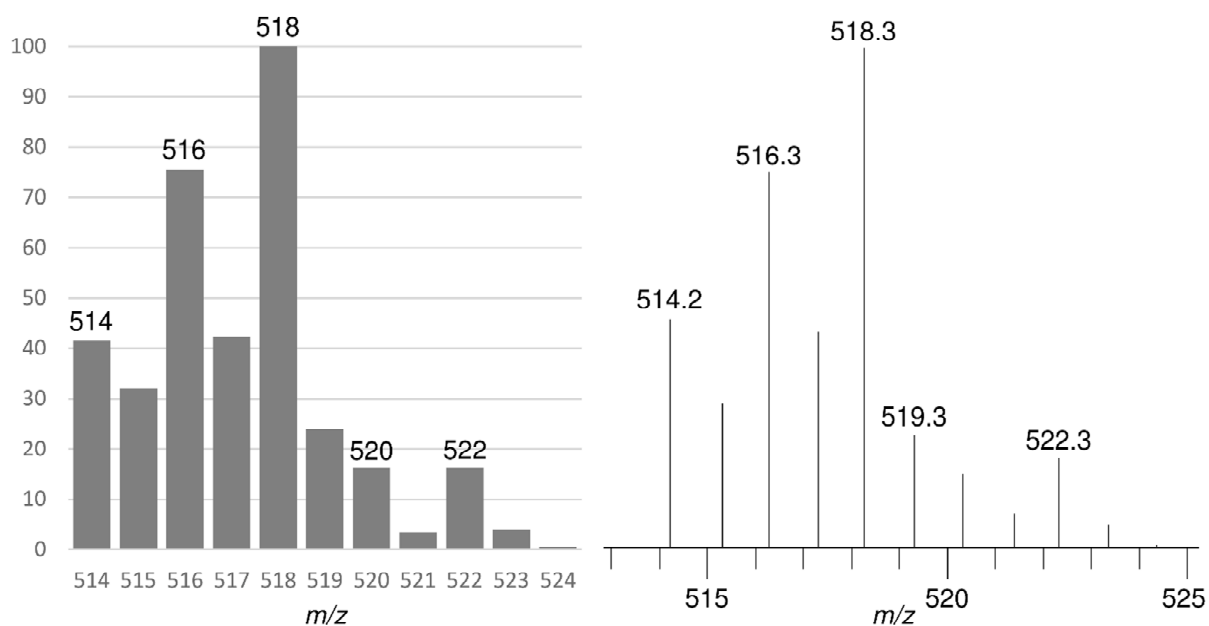
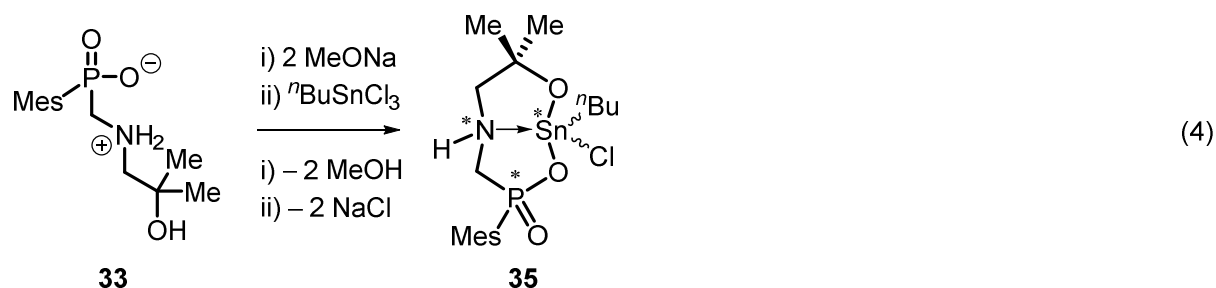


Abbildung 10: Vergleich des berechneten (links) und gemessenen (rechts) Isotopenmusters des Kations $[\mathbf{34}+\text{H}]^+$.

Aus der Reaktion von Verbindung **33** mit Natriummethanolat und *n*-Butylzintrichlorid wird die bicyclische Verbindung **35** erhalten (Gleichung 4).



Bei Zugabe des *n*-Butylzintrichlorids entsteht ein farbloser Feststoff. Nach Filtration der Reaktionslösung wird das Filtrat auf die Hälfte des Startvolumens eingengt, wobei ein weißer Feststoff entsteht. Durch Erhitzen des Methanols zur Siedehitze löst sich dieser Feststoff. Nach Abkühlen der Lösung entstehen innerhalb kurzer Zeit Einkristalle von Verbindung **35**·CH₃OH, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 299.5 °C und wird in einer Ausbeute von 89% gewonnen. Das Zinn(IV)derivat **35**·CH₃OH kristallisiert mit einem Molekül Methanol als Solvat in Form von farblosen Blöcken in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 11). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt. Da die Verbindung in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisiert, liegt ein Racemat vor. Es ist also keine Bevorzugung eines Stereoisomers festzustellen.

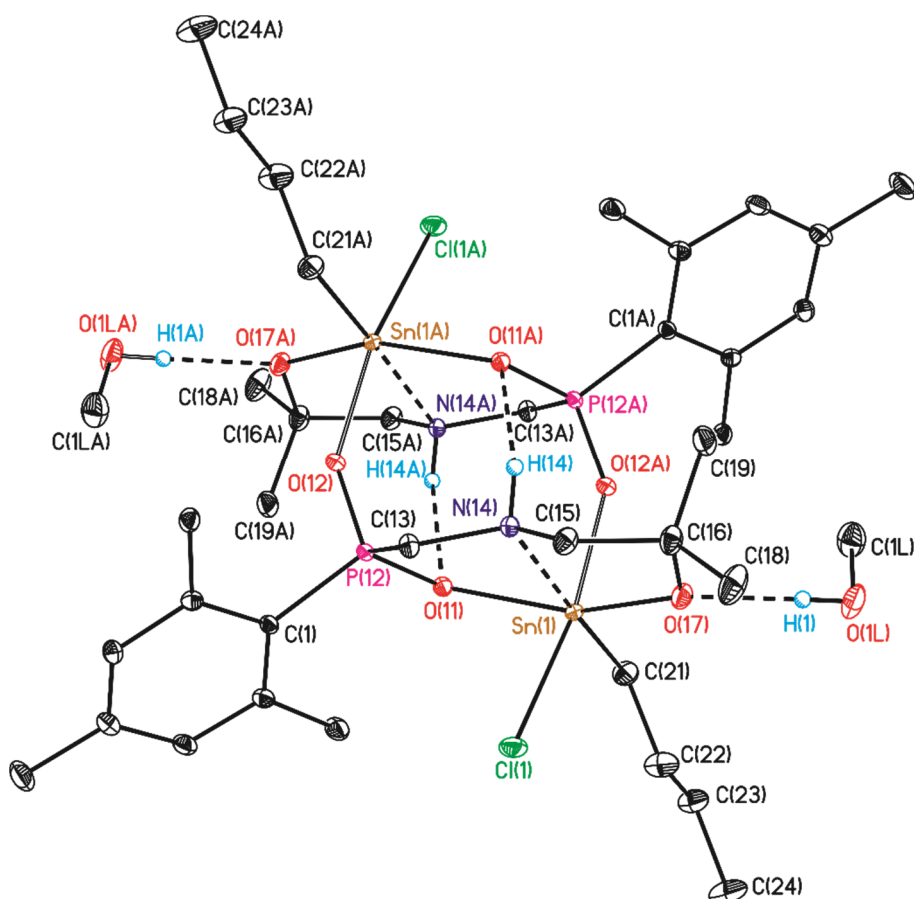


Abbildung 11: Ellipsoiden-Darstellung und Nummerierungsschema der Molekülstruktur des Dimers von Verbindung **35**·CH₃OH. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Protonen sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1–Cl1 2.4610(5), Sn1–O11 2.1949(13), Sn1–O12A 2.1615(15), Sn1–O17 2.0314(13), Sn1–C21 2.1212(19), Sn1–N14 2.2391(15), Cl1–Sn1–O11 88.84(3), Cl1–Sn1–O12A 169.50(3), Cl1–Sn1–O17 93.91(4), Cl1–Sn1–C21 99.52(5), Cl1–Sn1–N14 86.75(4), O11–Sn1–O12A 84.91(4), O11–Sn1–O17 155.54(5), O11–Sn1–C21 97.82(7), O11–Sn1–N14 77.23(5), O12A–Sn1–O17 88.37(5), O12A–Sn1–C21 89.70(6), O12A–Sn1–N14 83.66(5), O17–Sn1–C21 105.65(7), O17–Sn1–N14 78.66(5), C21–Sn1–N14 172.02(6). Länge der Wasserstoffbrückenbindungen [Å]: N14···O11A 3.2361(18), N14–H14···O11A 2.490(15), O1L···O17 2.7056(19), O1L–H1···O17 1.881(16). Symmetrie-Code: (A) 1-x, 1-y, 1-z.

Das Zinnatom Sn1 ist verzerrt oktaedrisch von sechs Substituenten umgeben. Drei davon sind die Sauerstoffatome O11, O12 und O17, die aus der Alkoholat-Gruppe (Sn1–O17 2.0314(13) Å) und der Phosphinat-Gruppe (Sn1–O11, 2.1949(13) Å) eines Ligandenmoleküls und der Phosphinat-Gruppe eines weiteren Ligandenmoleküls stammen (Sn1–O12 2.1615(15) Å). Die weiteren Substituenten sind das Chloridanion Cl1 (Sn1–Cl1 2.4610(5) Å), das Stickstoffatom N14 (Sn1–N14 2.2391(15) Å) und das Kohlenstoffatom C21 der *n*-Butylgruppe (Sn1–C21 2.1212(19) Å). Die Verzerrung des

Oktaeders wird durch die Winkel der *trans*-zueinander stehenden Substituenten deutlich (Cl1–Sn1–O12A 169.50(3), O11–Sn1–O17 155.54(5), C21–Sn1–N14 172.02(6)). Die Bindungslänge der Alkoholat-Gruppe zum Zinnatom ist, wie in Verbindung **34**, kürzer als die Bindungen der Phosphinatgruppen zum Zinnatom. Dabei sind die Bindungslängen der PO–Sn-Bindungen signifikant unterschiedlich. Interessanterweise ist die Bindung vom Sauerstoffatoms O12 des Nachbarmoleküls zum Zinnatom Sn1 kürzer als die Bindung des Sauerstoffatom O11 zum Zinnatom.

Das Phosphoratom P12 ist verzerrt tetraedrisch von je zwei Sauerstoffatomen (O11, O12), einem Kohlenstoffatom der Mesitylgruppe (C1) und einem Kohlenstoffatom der Aminomethylgruppe (C13) umgeben. Die Sauerstoff-Phosphor-Bindungslängen betragen 1.5283(13) (P12–O11) und 1.5102(14) Å (P12–O12), die Kohlenstoff-Phosphor-Bindungslängen 1.8055(17) (P12–C1) und 1.8297(17) Å (P12–C13).

Mit dem erwähnten Nachbarmolekül entsteht über je zwei NH···O-Wasserstoffbrückenbindungen und PO–Sn-Bindungen ein Kopf-Schwanz-Dimer (Vereinfachte Darstellung in Abbildung 12).

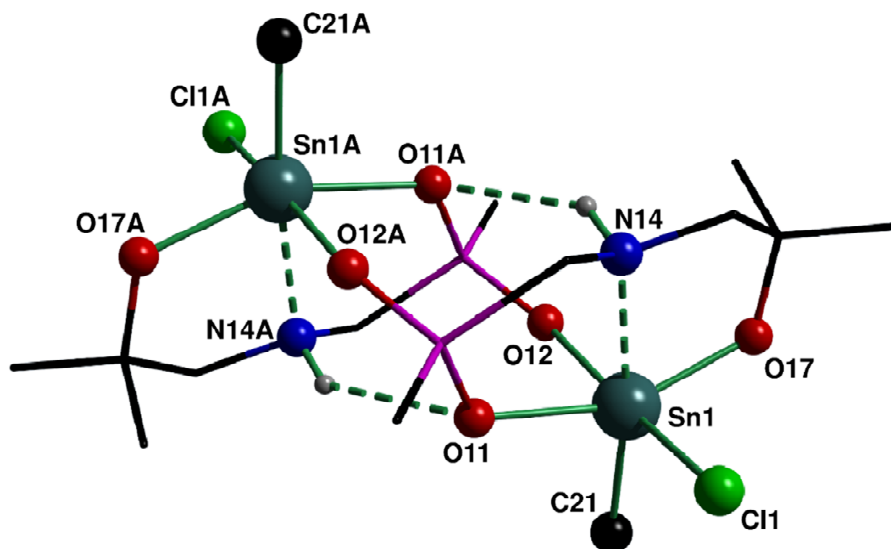


Abbildung 12: Vereinfachte *Diamond*-Darstellung des Dimers von Verbindung **35**-CH₃OH. Die CH-Protonen und die Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Mesitylgruppen sind auf die *ipso*-Kohlenstoffe reduziert. ⁿButylgruppen sind auf das Kohlenstoffatom in α -Stellung zum Zinnatom reduziert.

Dessen Zentrum ist ein Käfig, bei dem die obere und untere Seite aus je einem fünfgliedrigem Sn–O–P–C–N-Ring bestehen. Die Wasserstoffbrückenbindung (N14···O11A 3.2361(18) Å) ist um ca. 0.5 Å länger als die NH···O-

Wasserstoffbrückenbindung in Verbindung **34** (N14...O12A 2.740(2) Å). Dadurch, dass die Höhe des Käfigs über die Bindungslängen zwischen dem Phosphor-, Sauerstoff- und Zinnatom festgelegt wird, muss die Wasserstoffbrückenbindung länger werden. Eine weitere Wasserstoffbrückenbindung wird zwischen dem solvatisierten Wassermolekül und dem Alkoholat-Sauerstoff gebildet (O1L...O17, 2.7056(19)). Beide Wasserstoffbrückenbindungen sind endliche intermolekulare Motive mit dem unitären elementaren Graphensatz $N_1(a) = N_1(b) = D$.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit gewaschenem und getrocknetem kristallinen Material der Verbindung **35**·CH₃OH angefertigt. Dieses wurde in deuteriertem Chloroform gelöst.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 29.5, das zwei Paare von ¹¹⁹Sn- und ¹¹⁷Sn-Satelliten aufweist (Abbildung 13, links). Das innere Paar zeigt Kopplungskonstanten über zwei Bindungen von ${}^2J(^{31}\text{P}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn}) = 109/112$ Hz, das äußere Paar Kopplungskonstanten über zwei Bindungen von ${}^2J(^{31}\text{P}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn}) = 182/191$ Hz. Das bedeutet, dass das Phosphoratom mit zwei chemischen nicht äquivalenten Zinn-Kernen koppelt. Bei Betrachtung des ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrums von Verbindung ist ein Dublett von Dublett zu sehen (Abbildung 13, rechts). Dessen Auswertung ergibt zwei Kopplungskonstanten (${}^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 191$ Hz, ${}^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 113$ Hz) dessen Werte hinreichend zu denen des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums passen. Die Tatsache, dass im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein Singulett mit zwei Paaren von ^{117/119}Sn-Satelliten und im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum ein Dublett von Dublett zu sehen ist, zeigt, dass das Dimer bei Raumtemperatur in Lösung vorliegt.

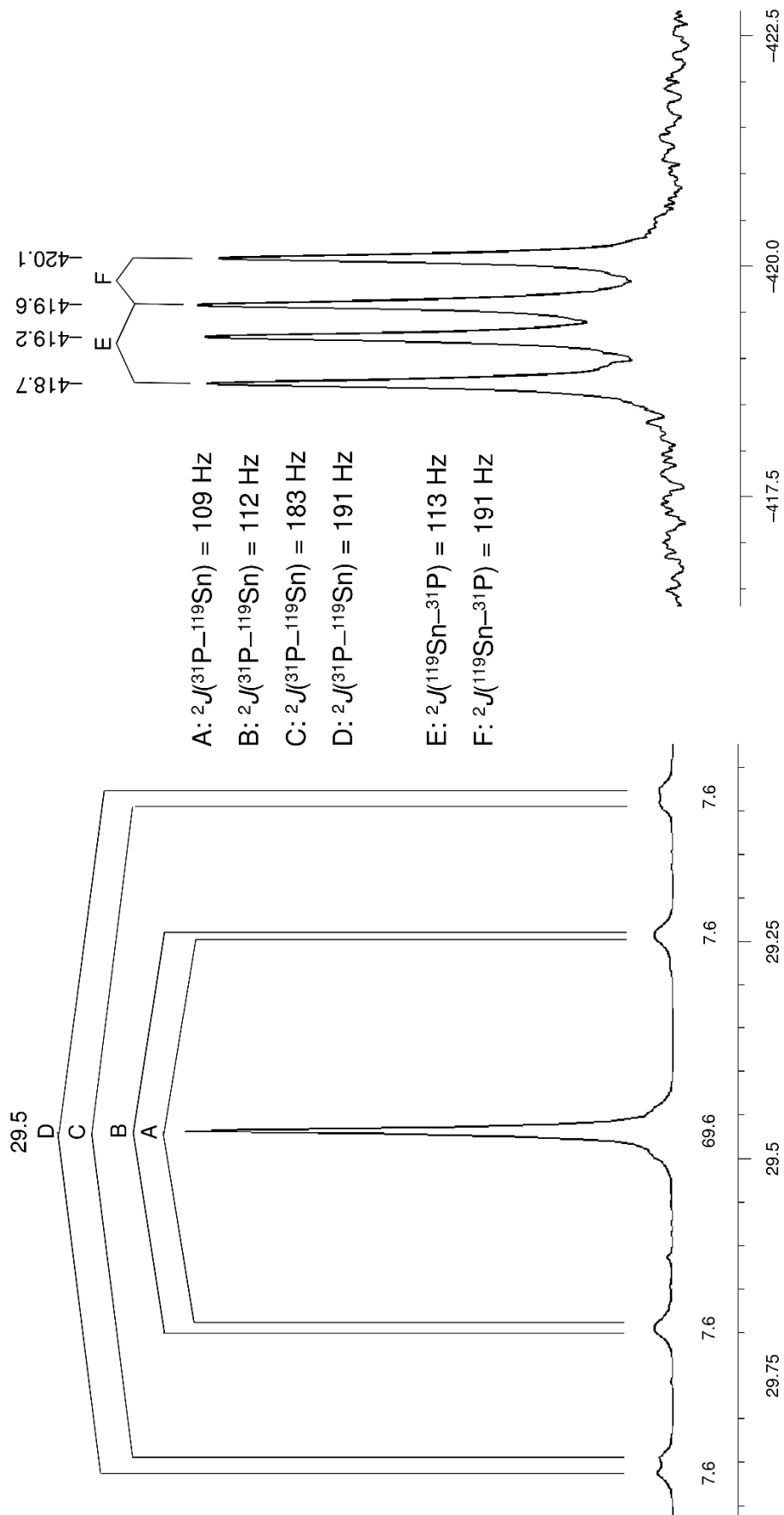


Abbildung 13: ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (242.99 MHz, CDCl_3 , 32 Scans) und ${}^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (223.74 MHz, CDCl_3 , 256 Scans) der gewaschenen Kristalle von Verbindung **35**- CH_3OH .

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (zugeordnete chemische Verschiebungen des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in Abbildung 14) sind für die $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ - (δ 2.97) und NCH_2P -Protonen (δ 3.61) ABX-Systeme zu sehen, die nicht ausgewertet werden. Das ist mit der Einführung der chiralen Zentren am Stickstoff-, Phosphor- und Zinnatom zu erklären. Auch die $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen sind, wie in Verbindung **34**, als Singulets im integralen Verhältnis 1/1 zu sehen (δ 0.93, 1.18).

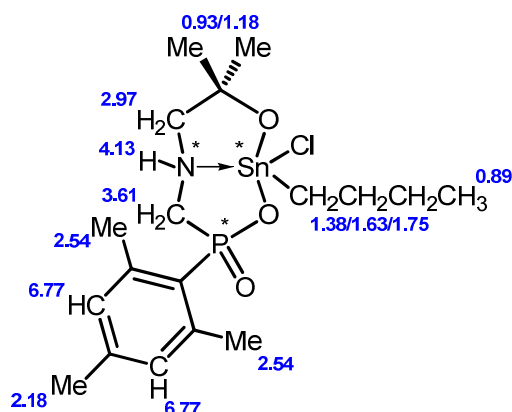


Abbildung 14: Lewis-Formel von Verbindung **35** mit zugeordneten chemischen Verschiebungen des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums.

Die Werte der Elementaranalyse der gewaschenen und getrockneten Kristalle (43.4% C, 6.6% H, 2.5% N) von Verbindung **35**· CH_3OH stimmen mit den berechneten Werten (43.3% C, 6.7% H, 2.7% N) im Rahmen der Messungenauigkeit überein. Das zeigt, dass das solvatisierte Methanol-Molekül trotz der Trocknung (70 °C, 0.01 mbar) in der Verbindung verbleibt. Im ESI-Massenspektrum sind die Peaks von sechs Massenclustern zu sehen. Diese entsprechen der dechlorierten Verbindung **35** ($m/z = 460.2$, $[\mathbf{35}-\text{Cl}]^+$), der protonierten Verbindung **35** ($m/z = 496.1$, $[\mathbf{35}+\text{H}]^+$), dem Insertionsprodukt von Verbindung **35** mit dem $^n\text{Butylzinnoxid-Kation}$, $\{\text{HN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})[\text{CH}_2\text{P}(\text{Mes})(\text{O})_2]-\text{Sn}(\text{Cl})^n\text{BuOSn}^n(\text{Bu})\}^+$ ($m/z = 684.2$), dem deprotonierten Dimer der dechlorierten Verbindung **35** ($m/z = 917.4$, $[2\cdot\mathbf{35}-2\cdot\text{Cl}-\text{H}]^+$), dem Addukt der dechlorierten Verbindung **35** mit Verbindung **35** ($m/z = 953.4$) und dem Addukt des Dimers von **35** mit Natrium ($m/z = 1109.5$). In Abbildung 15 ist ein Vergleich des gemessenen und berechneten Isotopenmusters des Massenclusters $[2\cdot\mathbf{35}-2\cdot\text{Cl}-\text{H}]^+$, $\text{C}_{36}\text{H}_{61}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Sn}_2^+$, zu sehen. Dieser wird dem Massenpeak $m/z = 917.4$ zugeordnet. Es ist leicht zu erkennen, dass es sich hier um ein Isotopenmuster einer Substanz handelt, die zwei Zinn-Atome enthält.

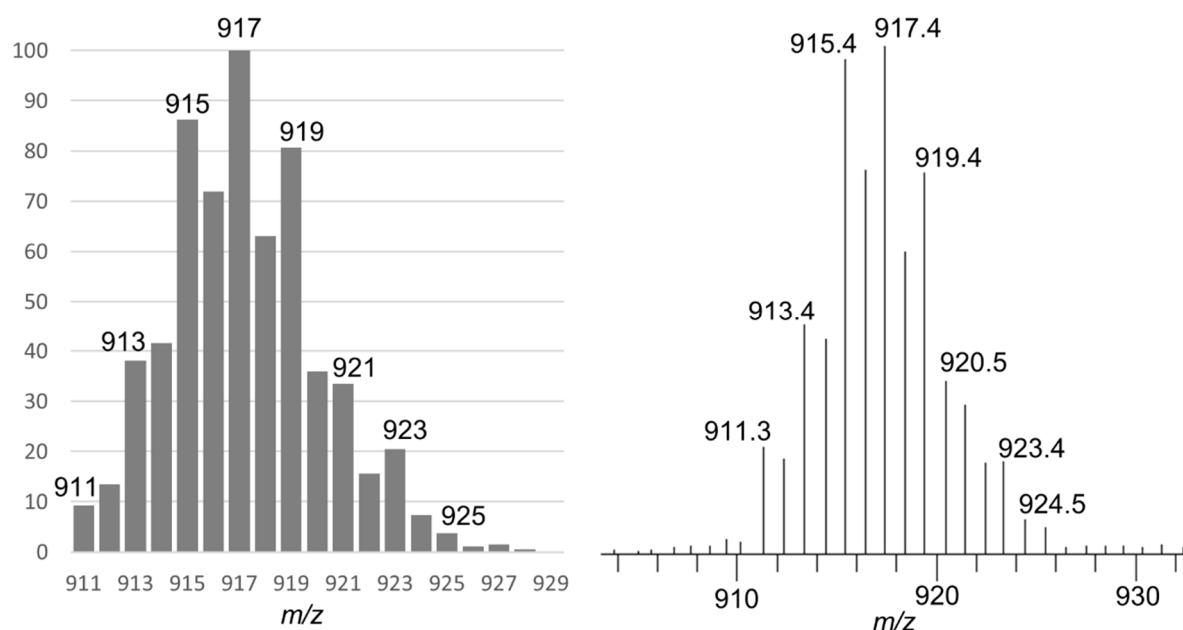
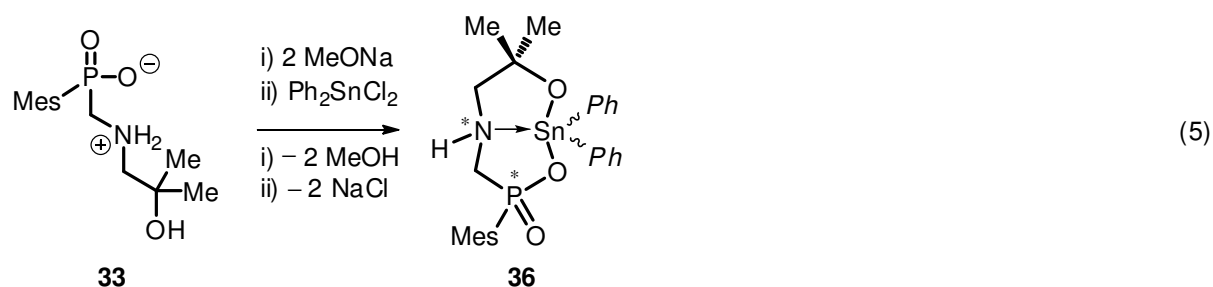


Abbildung 15: Vergleich des berechneten (links) und gemessenen (rechts) Isotopenmusters des Kations $[2\cdot 35-2\cdot \text{Cl}-\text{H}]^+$.

Aus der Reaktion von Verbindung **33** mit Natriummethanolat und Diphenylzinndichlorid wird die bicyclische Verbindung **36** erhalten (Gleichung 5).



Bei Zugabe des Diphenylzinndichlorids entsteht ein farbloser Feststoff. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Aufnehmen des Rückstandes in Toluol wird die erhaltene Suspension filtriert. Die Lösung wird solange eingeeengt bis ein weißer Feststoff entsteht. Dieser löst sich durch Erhitzen der Lösung wieder. Nach Abkühlen der Lösung entstehen innerhalb von einem Tag Einkristalle der Verbindung $2\cdot 36\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$, die für die Einkristallröntgenstrahlenstrukturanalyse geeignet sind. Die Verbindung hat einen Zersetzungspunkt von $238\text{ }^\circ\text{C}$ und wird in einer Ausbeute von 95% gewonnen. Verbindung $2\cdot 36\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ kristallisiert mit zwei Molekülen der Verbindung **36** und zwei Molekülen Toluol als Solvat in Form von farblosen Blöcken in

der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 16). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt. Da die Verbindung in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisiert, liegt ein Racemat vor. Es ist also keine Bevorzugung eines Stereoisomers festzustellen.

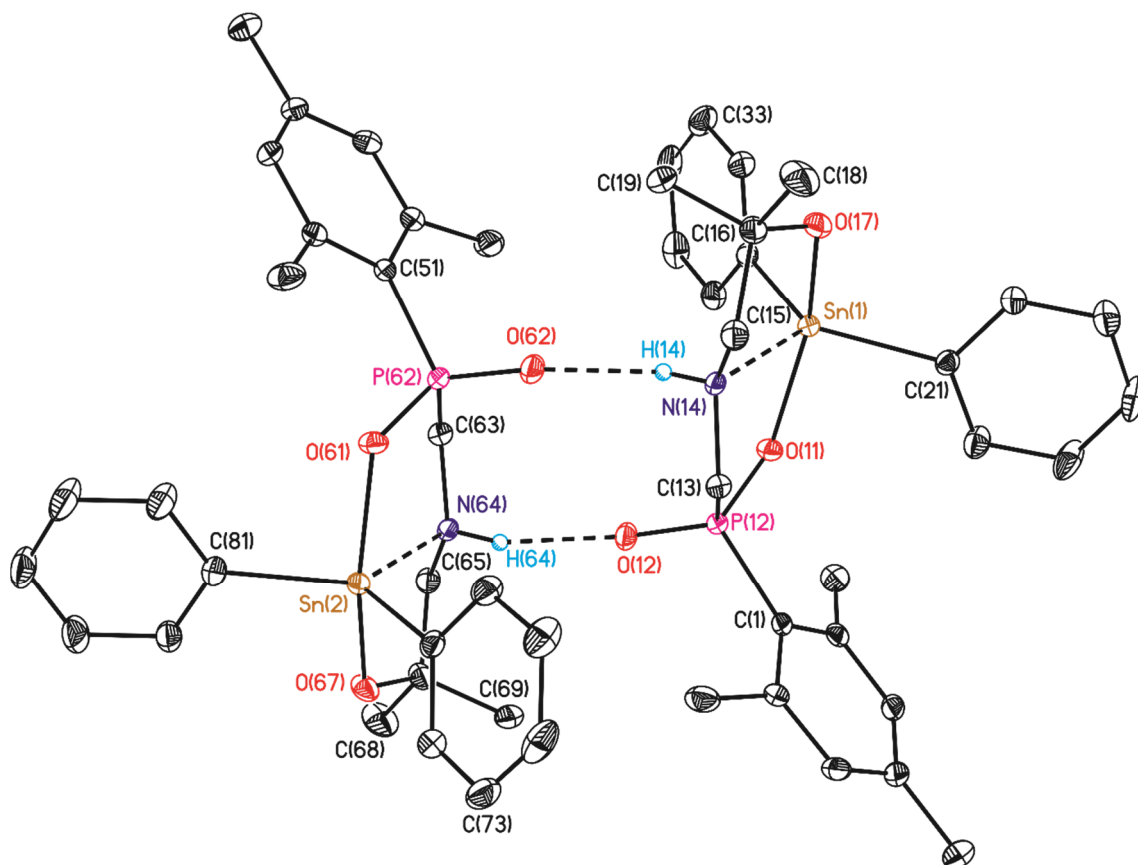


Abbildung 16: Ellipsoiden-Darstellung und Nummerierungsschema der Molekülstruktur von Verbindung $2 \cdot 36 \cdot 2C_7H_8$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Protonen und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1–O11 2.1663(12), Sn1–O17 2.0312(14), Sn1–C21 2.1273(19), Sn1–C31 2.124(2), Sn1–N14 2.1913(16), Sn2–O61 2.1608(13), Sn2–O67 2.0382(13), Sn2–C71 2.123(2), Sn2–C81 2.123(2), Sn2–N64 2.1946(16), O11–Sn1–O17 157.39(5), O11–Sn1–C21 92.72(6), O11–Sn1–C31 92.22(6), O11–Sn1–N14 77.51(5), O17–Sn1–C21 96.10(6), O17–Sn1–C31 99.32(7), O17–Sn1–N14 79.97(6), C21–Sn1–C31 125.83(7), C21–Sn1–N14 118.38(7), C31–Sn1–N14 115.35(7), O61–Sn2–O67 157.81(6), O61–Sn2–C71 94.82(6), O61–Sn2–C81 92.31(6), O61–Sn2–N64 78.78(5), O67–Sn2–C71 98.79(7), O67–Sn2–C81 93.81(7), O67–Sn2–N64 79.86(6), C71–Sn2–C81 125.82(7), C71–Sn2–N64 112.36(7), C81–Sn2–N64 121.71(7). Länge der Wasserstoffbrückenbindungen [Å]: N14 \cdots O62 2.679(2), N14–H14 \cdots O62 1.905(15), N64 \cdots O12 2.719(2), N64–H64 \cdots O12 1.937(16).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle der Verbindung **36**, wobei im Molekül um das Zinnatom Sn1 das Phosphoratom P12 (*S*) und das Stickstoffatom N14 (*R*) und im Molekül um das Zinnatom Sn2 das Phosphoratom P62 (*R*) und das Stickstoffatom N64 (*S*) nach der CAHN-INGOLD-PRELOG-Konvention konfiguriert sind. Da sich die Moleküle zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten handelt es sich um Enantiomere. Diese kristallisieren im gleichen Verhältnis. Daher ist das kristalline Material $2 \cdot \mathbf{36} \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ein Racemat.

Die Zinnatome Sn1 bzw. Sn2 sind jeweils verzerrt trigonal bipyramidal von fünf Substituenten umgeben. Die axialen Positionen werden jeweils durch Sauerstoffatom der Phosphinat-Funktion (O11 bzw. O61) und der Alkoholat-Funktion (O17 bzw. O67) besetzt. Die Phosphinat-Zinn-Bindungen (Sn1–O11 2.1663(12), Sn2–O61 2.1608(13) Å) bzw. Alkoholat-Zinn-Bindungen (Sn1–O17 2.0312(14), Sn2–O67 2.0382(13) Å) der beiden Moleküle sind im Rahmen der Fehlerabweichungen gleich. Auch in dieser Verbindung sind die Phosphinat-Zinn-Bindungen länger als die Alkoholat-Zinn-Bindungen. Die äquatorialen Positionen werden von je zwei Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen (C21, C31 bzw. C71, C81) und einem Stickstoffatom (N14 bzw. N64) besetzt. Die Kohlenstoff-Zinn-Bindungen variieren von 2.123(2) (Sn2–C71) bis 2.1273(19) Å (Sn1–C21). Die Stickstoff-Zinn-Bindungen sind im Rahmen der Fehlerabweichung gleich (Sn1–N14 2.1913(16), Sn2–N64 2.1946(16) Å). Die Verzerrung der trigonalen bipyramidalen Umgebung wird durch die geometrischen Güten der Zinnatome, die von 90° abweichen [$\Delta\Sigma(\vartheta) = 97.1(2)^\circ$, Sn1; $\Delta\Sigma(\vartheta) = 94.0(2)^\circ$, Sn2], und den *trans*-Winkeln der Sauerstoffatome deutlich (O11–Sn1–O17 157.39(5), O61–Sn2–O67 157.81(6)). Diese weichen stark von 180° ab.

Die Phosphoratome P12 bzw. P62 sind jeweils verzerrt tetraedrisch von zwei Sauerstoffatomen (O11, O12 bzw. O61, O62), einem Kohlenstoffatom der Mesitylgruppe (C1 bzw. C51) und einem Kohlenstoffatom der Aminomethylen-Gruppe (C13 bzw. C63) umgeben. Die Sauerstoff-Phosphor-Bindungen variieren zwischen 1.4810(14) (P62–O62) und 1.5338(14) Å (P62–O61), die Kohlenstoff-Phosphor-Bindungen zwischen 1.8134(19) (P62–C51) und 1.8494(19) Å (P62–C63).

Die beiden Moleküle kombinieren über NH \cdots OP-Wasserstoffbrückenbindung zu einem Kopf-Schwanz-Dimer. Die Längen der Wasserstoffbrückenbindungen betragen 1.905(15) (N14–H14 \cdots O62) und 1.937(16) Å (N64–H64 \cdots O12) und sind im Rahmen der Messgenauigkeit gleich lang. Die Wasserstoffbrückenbindung können mit dem unitären elementaren Graphensatz $N_1(a) = N_1(b) = D$ beschrieben werden. Auf dem

binären Niveau wird ein zehngliedriger Ring gebildet, der mit dem binären elementaren Graphensatz $N_2(a,b) = R_2^2(10)$ beschrieben wird (Abbildung 17). Die Bildung des Dimers von Verbindung **36** ist vergleichbar mit der Dimerbildung von Verbindung **34**. Der Vergleich wird im nächsten Unterkapitel durchgeführt.

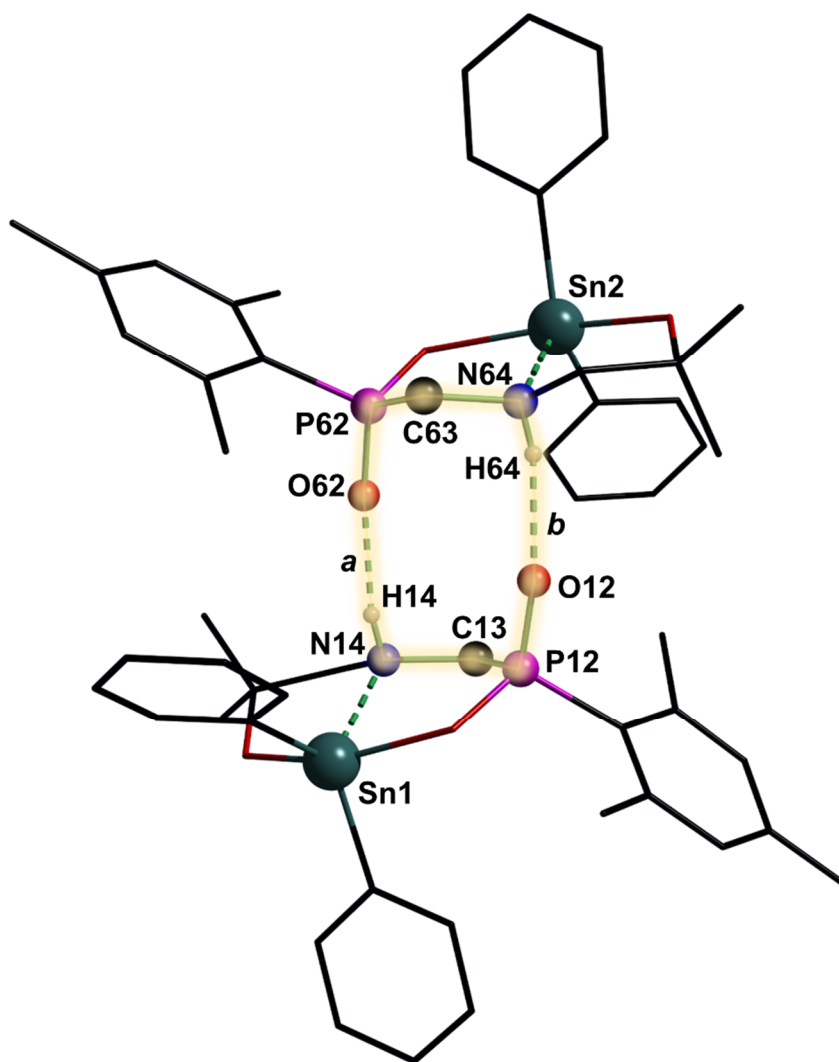


Abbildung 17: Binärer elementarer Graphensatz $N_2(a,b) = R_2^2(10)$ von Verbindung $2 \cdot \mathbf{36} \cdot 2C_7H_8$.

Die weiteren analytischen Methoden wurden mit gewaschenem und getrocknetem kristallinen Material der Verbindung $2 \cdot \mathbf{36} \cdot 2C_7H_8$ angefertigt. Für NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde deuteriertes Acetonitril verwendet.

Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 18, links) ist ein etwas verbreitertes Singulett (δ 21.1, $\nu_{1/2} = 8$ Hz) mit Zinn-Satelliten zu sehen. Die Kopplungskonstante über zwei Bindungen beträgt $^2J(^{31}P-O-^{117/119}Sn) = 85.1$ Hz. Im $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ist ein breites Signal ($\nu_{1/2} = 682$ Hz) mit einer chemischen Verschiebung von -258 ppm zu

sehen. Durch die Kopplung mit dem ^{31}P -Kern wird ein Dublett für das ^{119}Sn -Signal erwartet. Da das Signal im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 18, rechts) breiter ist, als die Kopplungskonstante im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, kann das Dublett nicht beobachtet werden. Verbindung **2·36·2C₇H₈** wurde ebenfalls in deuteriertem Methanol NMR-spektroskopisch untersucht. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein breiteres Singulett zu sehen, das ca. 4 ppm in das tiefe Feld verschoben ist (δ 25.3, $\nu_{1/2} = 8$ Hz). Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist bei ähnlicher chemischen Verschiebung ein schmaleres Singulett zu sehen (δ -259, $\nu_{1/2} = 207$ Hz). Auch hier kann die Aufspaltung zum Dublett wegen der Signalbreite nicht beobachtet werden.

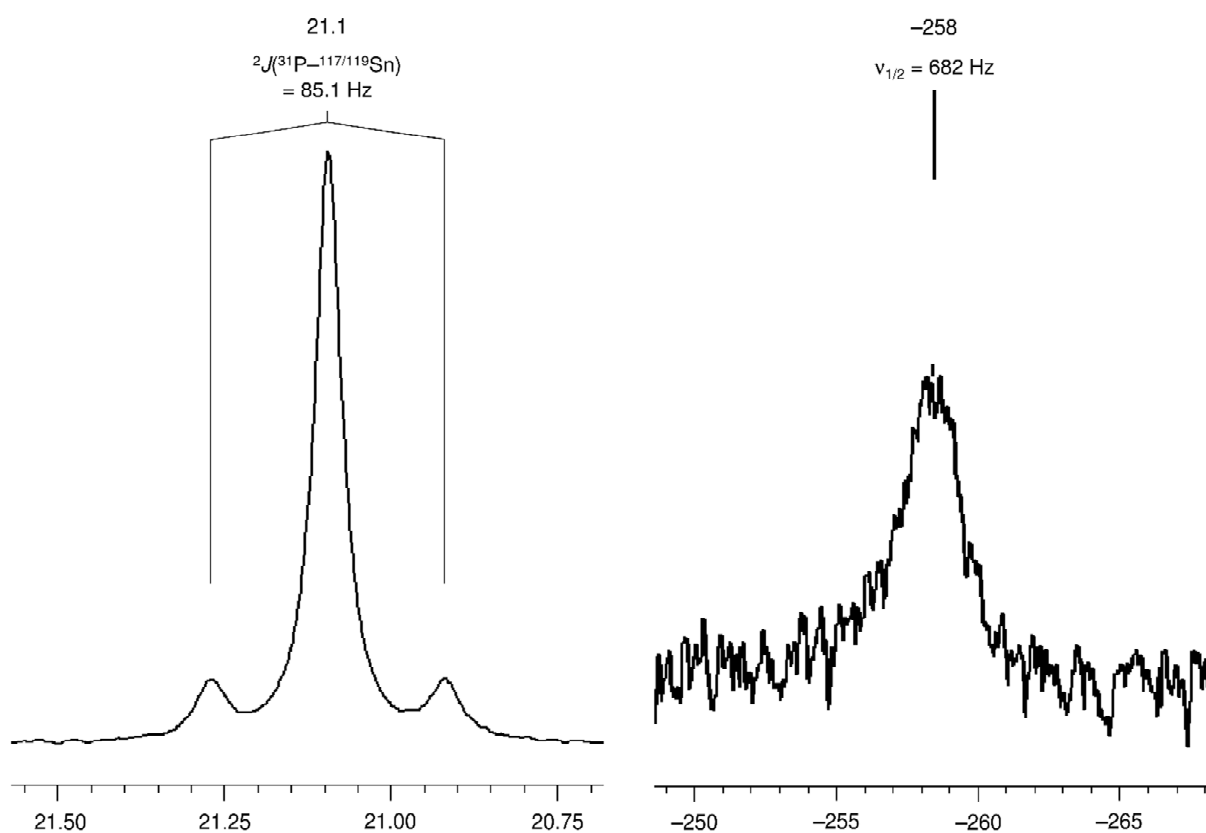


Abbildung 18: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (242.99 MHz, CD_3CN , 32 Scans) und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (223.74 MHz, CD_3CN , 256 Scans) der gewaschenen Kristalle von Verbindung **2·36·2C₇H₈**.

Auch in Verbindung **2·36·2C₇H₈** wurden am Phosphor- und Stickstoffatom chirale Zentren eingeführt. Dadurch sind die $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ - (δ 2.28) und NCH_2P -Protonen (δ 3.36) diastereotop und zeigen im ^1H -NMR-Spektrum zwei ABX-Systeme, die nicht ausgewertet werden. Für die $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen werden zwei Singuletts im integralen

Verhältnis von 1/1 bei δ 1.22 und 1.39 beobachtet (zugeordnete chemische Verschiebungen des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in Abbildung 19).

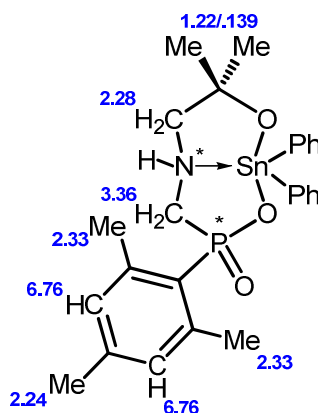


Abbildung 19: Lewis-Formel von Verbindung **35** mit zugeordneten chemischen Verschiebungen des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums.

Die Messwerte der Elementaranalyse (59.4% C, 6.1% H, 2.1% N) stimmen mit den Werten des Toluol-Solvates **36**·C₇H₈ nicht gut überein (61.1% C, 6.2% H, 2.2% N). Wenn davon ausgegangen wird, dass bei der Trocknung des kristallinen Materials ein Teil des solvatisierten Toluols entfernt worden ist, stimmen die berechneten Werte für **36**·0.67C₇H₈ (59.6% C, 6.1% H, 2.3% N) mit den gemessenen Werten gut überein.

Im ESI-Massenspektrum (Methanol als mobile Phase) sind die Peaks von acht Massenclustern zu sehen. Diese entsprechen dem Natrium-Addukt von Verbindung **33** ($m/z = 308.1$, [**33**+Na]⁺), Verbindung **36**, von der eine Phenylgruppe abgespalten worden ist ($m/z = 480.2$, [**36**-Ph]⁺), dessen Addukt mit Methanol ($m/z = 512.2$, [**36**-Ph+MeOH]⁺), der protonierten Verbindung **36** ($m/z = 558.2$, [**36**+H]⁺), dem Natrium-Addukt von Verbindung **36** ($m/z = 580.2$, [**36**+Na]⁺), dem Dimer von Verbindung **36**, von dem eine Phenylgruppe abgespalten worden ist ($m/z = 1035.5$, [2·**36**-Ph]⁺), dem protonierten Dimer von Verbindung **36** ($m/z = 1113.6$, [2·**36**+H]⁺) und dem Natrium-Addukt des Dimeres von **36** ($m/z = 1135.6$, [2·**36**+Na]⁺). Ein Vergleich des berechneten und gemessenen Isotopenmusters von [**36**+Na]⁺ (Abbildung 20) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Muster.

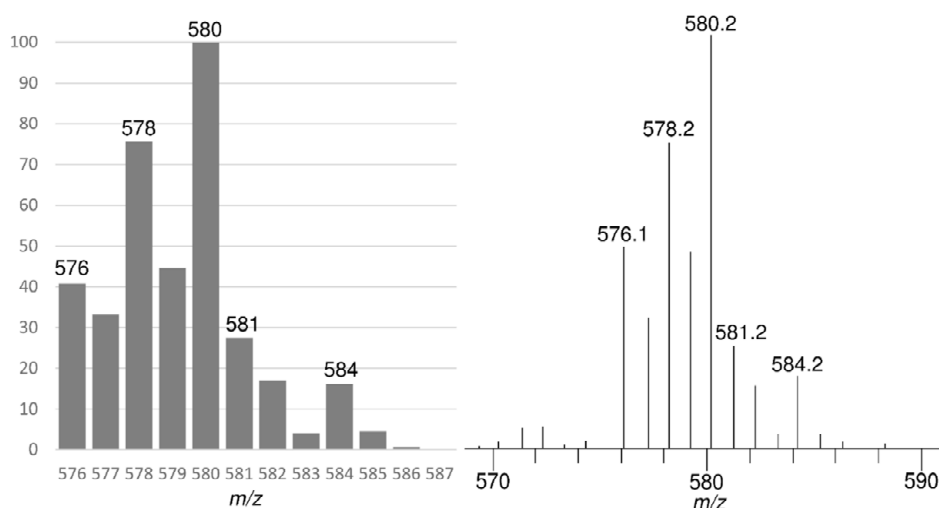
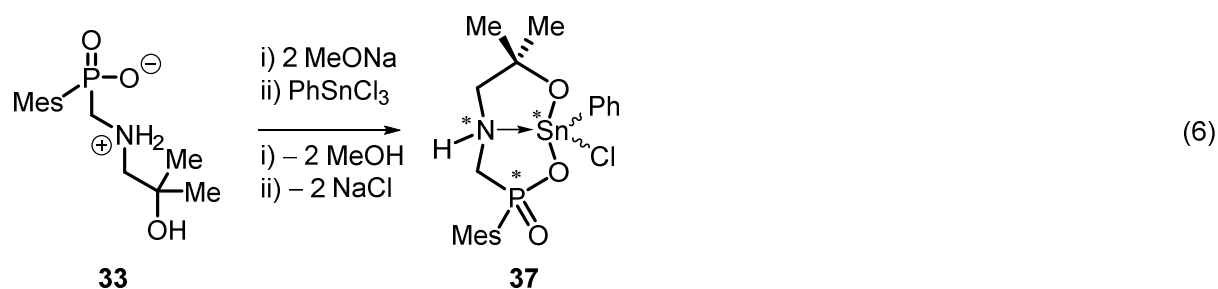


Abbildung 20: Vergleich des berechneten (links) und gemessenen (rechts) Isotopenmusters des Kations $[36+Na]^+$.

Aus der Reaktion von Verbindung **33** mit Natriummethanolat und Phenylzintrichlorid wird die bicyclische Verbindung **37** erhalten (Gleichung 6).



Bei Zugabe des Phenylzintrichlorids entsteht ein farbloser Feststoff. Nach Filtration der Reaktionslösung wird das Filtrat im Vakuum eingedunstet, wobei ein weißer Feststoff entsteht. Der Rückstand wird in siedendem Toluol aufgenommen, um die erhaltene Suspension erneut zu filtrieren. Nach Abkühlen der Lösung entstehen innerhalb kurzer Zeit Einkristalle der Verbindung **37**·C₇H₈, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Das erhaltene kristalline Material ist in kaltem Methanol und Acetonitril sehr schlecht, in heißem Methanol und Acetonitril schlecht und in anderen polaren und unpolaren Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Daher wurden in Lösung lediglich das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum und ESI-Massenspektrum als analytischen Methoden angewendet.

Die Verbindung **37**·C₇H₈ hat einen Zersetzungspunkt von 300 °C und wird in einer Ausbeute von 9% gewonnen. Die geringe Ausbeute ist mit der schlechten Löslichkeit

von Verbindung **37** zu erklären. Verbindung **37**·C₇H₈ kristallisiert als ihr Toluol-Solvat in Form von farblosen Blöcken in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 21). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt. Da die Verbindung in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisiert, liegt ein Racemat vor. Es ist also keine Bevorzugung eines Stereoisomers festzustellen.

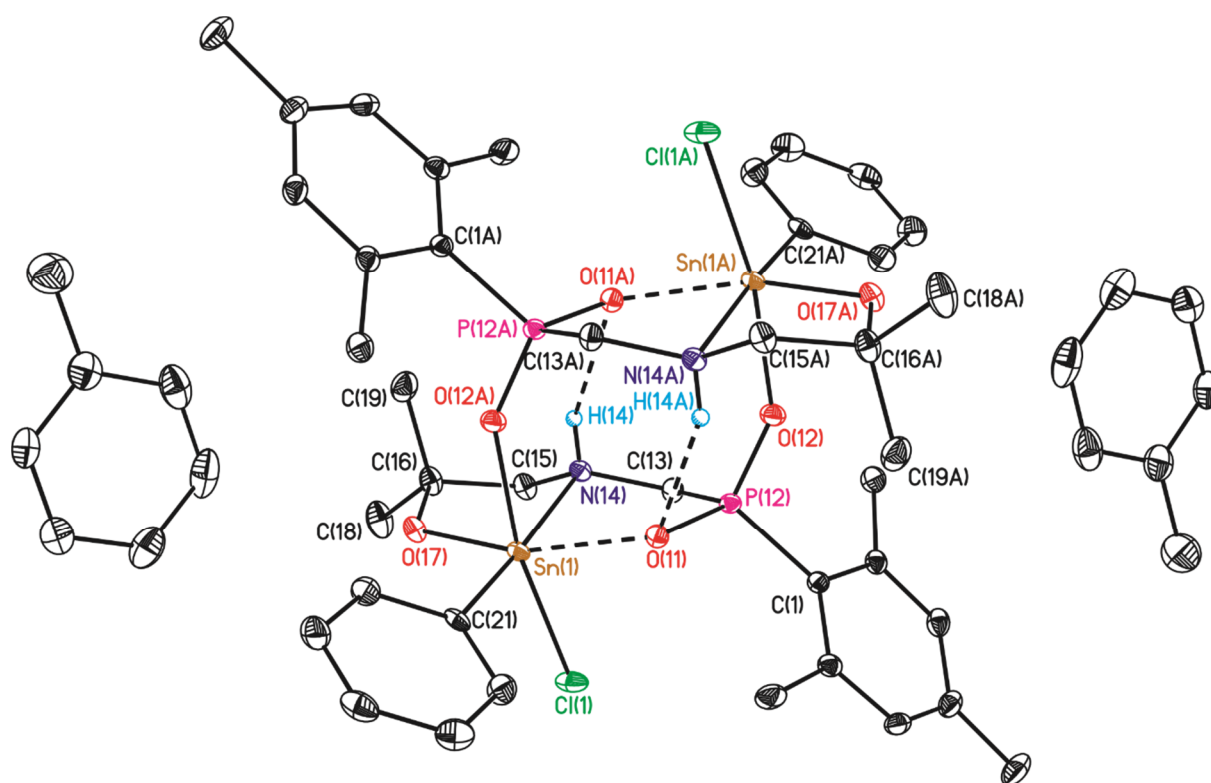


Abbildung 21: Ellipsoiden-Darstellung und Nummerierungsschema der Molekülstruktur des Dimers von Verbindung **37**·C₇H₈. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Protonen sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1–Cl1 2.4577(5), Sn1–O11 2.1684(14), Sn1–O12A 2.1466(14), Sn1–O17 2.0012(15), Sn1–C21 2.1326(18), Sn1–N14 2.2416(16), Cl1–Sn1–O11 86.67(4), Cl1–Sn1–O12A 169.24(4), Cl1–Sn1–O17 96.08(4), Cl1–Sn1–C21 99.28(6), Cl1–Sn1–N14 87.52(5), O11–Sn1–O12A 85.26(5), O11–Sn1–O17 156.97(5), O11–Sn1–C21 98.74(7), O11–Sn1–N14 77.82(6), O12A–Sn1–O17 88.63(6), O12A–Sn1–C21 88.99(6), O12A–Sn1–N14 83.83(6), O17–Sn1–C21 103.33(7), O17–Sn1–N14 79.46(6), C21–Sn1–N14 172.25(7). Länge der Wasserstoffbrückenbindung [Å]: N14···O11A 3.278(2), N14–H14···O11A 2.531(19). Symmetrie-Code: (A) 1-x, 1-y, 1-z.

Das Zinnatom Sn1 ist verzerrt oktaedrisch von sechs Substituenten umgeben. Drei davon sind Sauerstoffatome, die von der Alkoholat-Gruppe (O17), der Phosphinat-Gruppe aus dem Liganden der asymmetrischen Einheit (O11) und der Phosphinat-Gruppe aus einem Liganden der nächsten asymmetrischen Einheit (O12) stammen. Die drei anderen Substituenten sind ein Chlorid-Anion (Cl1), das Kohlenstoffatom der Phenylgruppe (C21) und das Stickstoffatom des Liganden (N14). Die Bindungslängen betragen 2.4577(5) (Sn1–Cl1), 2.1684(14) (Sn1–O11), 2.1466(14) (Sn1–O12A), 2.0012(15) (Sn1–O17), 2.1326(18) (Sn1–C21) und 2.2416(16) Å (Sn1–N14). Der Abstand des Zinnatoms zum Sauerstoffatom der Alkoholat-Gruppe ist kürzer als die Abstände des Zinnatoms zu den Sauerstoffatomen der Phosphinat-Gruppen. Letztere sind signifikant unterschiedlich, wobei der Abstand Sn1–O12A der kürzere ist. Die Verzerrung der oktaedrischen Umgebung lässt durch die *trans*-Winkel veranschaulichen, die von 180° abweichen (169.24(4) Cl1–Sn1–O12A, 156.97(5) O11–Sn1–O17, 172.25(7)° C21–Sn1–N14).

Das Phosphoratom P12 ist verzerrt tetraedrisch von vier Substituenten umgeben. Je zwei davon sind Sauerstoffatome (O11, O12) und Kohlenstoffatome. Letztere stammen von der Mesityl-Gruppe (C1) und der Aminomethylen-Gruppe (C13). Die Sn–O-Bindungslängen variieren von 1.5099(14) bis 1.5268(14) Å, Die Sn–C-Bindungslängen variieren von 1.799(2) bis 1.827(2) Å.

Durch ein zweites Molekül der Verbindung **37** erhält man ein Dimer, dass durch vier Wechselwirkungen gebildet wird. Den Bindungen Sn1–O12A bzw. Sn1A–O12 und den Wasserstoffbrückenbindung N14–H14···O11A und N14A–H14A···O11 (2.531(19) Å) (Vereinfachte Darstellung in Abbildung 22). Wie auch in Verbindung **35** ist die Wasserstoffbrückenbindungen sehr lang. Durch die Graphensatzanalyse wird die Wasserstoffbrückenbindung mit $N_1(a) = D$ beschrieben. Die Bildung des Dimers von Verbindung **37** ist vergleichbar mit der Dimerbildung von Verbindung **35**. Der Vergleich wird im nächsten Unterkapitel durchgeführt.

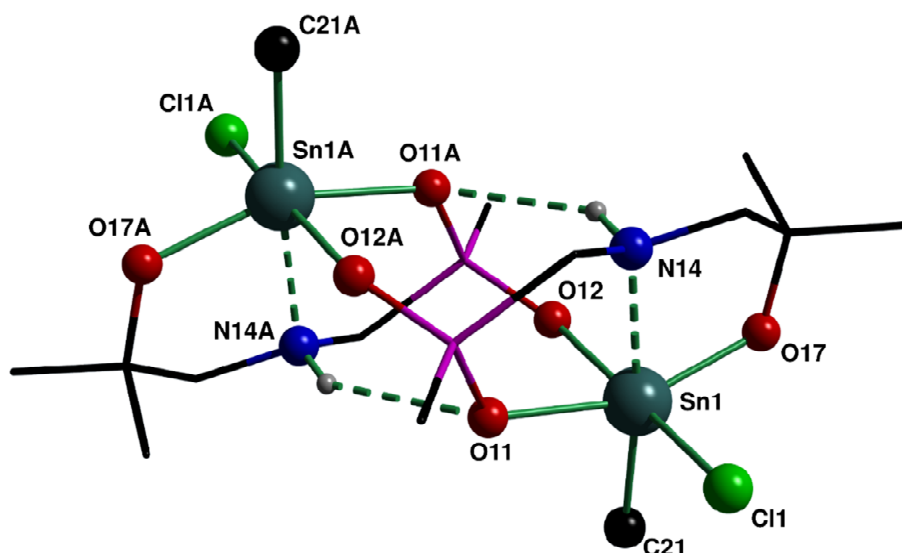


Abbildung 22: Vereinfachte *Diamond*-Darstellung des Dimeres von Verbindung **37**·C₇H₈. Die CH-Protonen und die Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Mesityl- und Phenylgruppen sind auf die *ipso*-Kohlenstoffe reduziert.

Dadurch, dass das Zinn(IV)derivat **37**·C₇H₈ bei Raumtemperatur praktisch unlöslich ist, kann eine NMR-spektroskopische Analytik nur per ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie erfolgen (Lösung mit sehr deutlichem Bodensatz in deuteriertem Acetonitril). Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei 32-facher Scan-Zahl (256 Scans) gegenüber der Standardmessstrategie (8 Scans) sind sieben Signale zu sehen (δ 27.9, 50.9% der Integrationen aller Intensitäten; 29.92, 8.8%; 29.95, 8.9%; 32.0, 11.9%; 32.7, 9.2%; 34.0, 9.2%; und 34.9, 1.5%), von denen eines (δ 27.9) ^{117/119}Sn-Satelliten aufweist ($^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 84.4/92.5$ Hz) (Abbildung 23). Dieses Signal wird Verbindung **37** zugeordnet. Da nur ein Paar von ^{117/119}Sn-Satelliten zu sehen sind, liegt Verbindung **37** als Monomer in Lösung vor. Das ¹H-NMR-Spektrum wird von den Verunreinigungen beherrscht. Daher können daraus keine Aussagen abgeleitet werden.

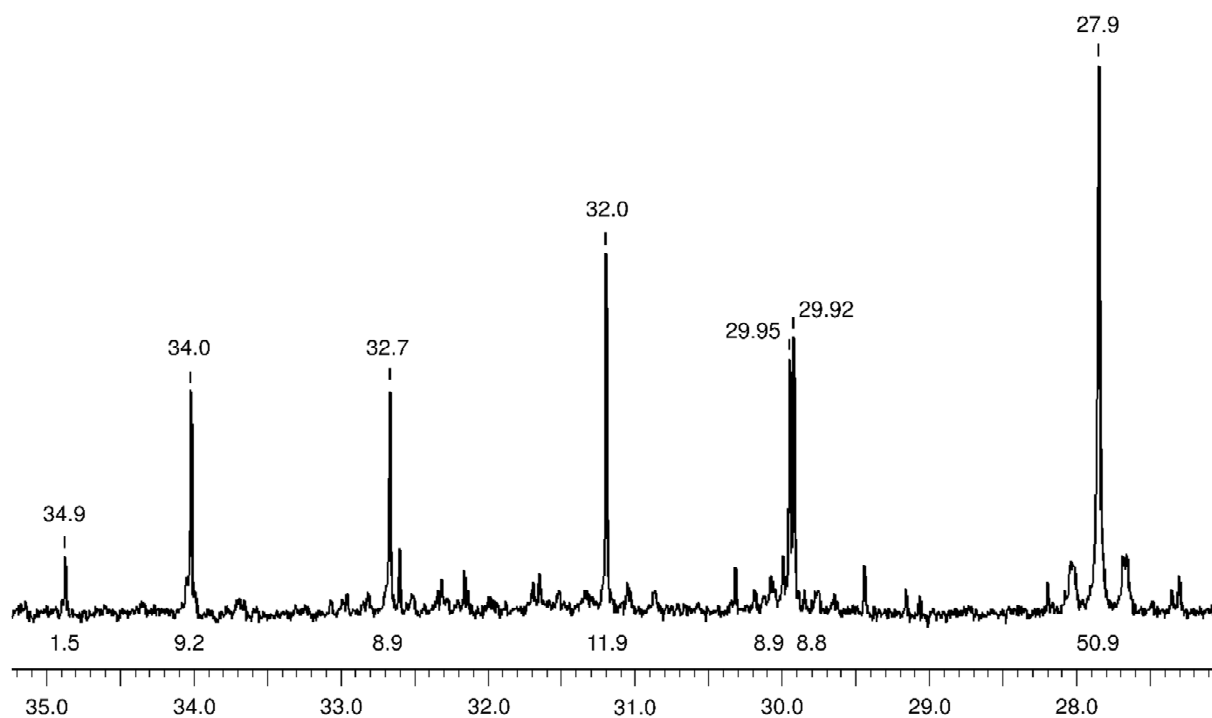


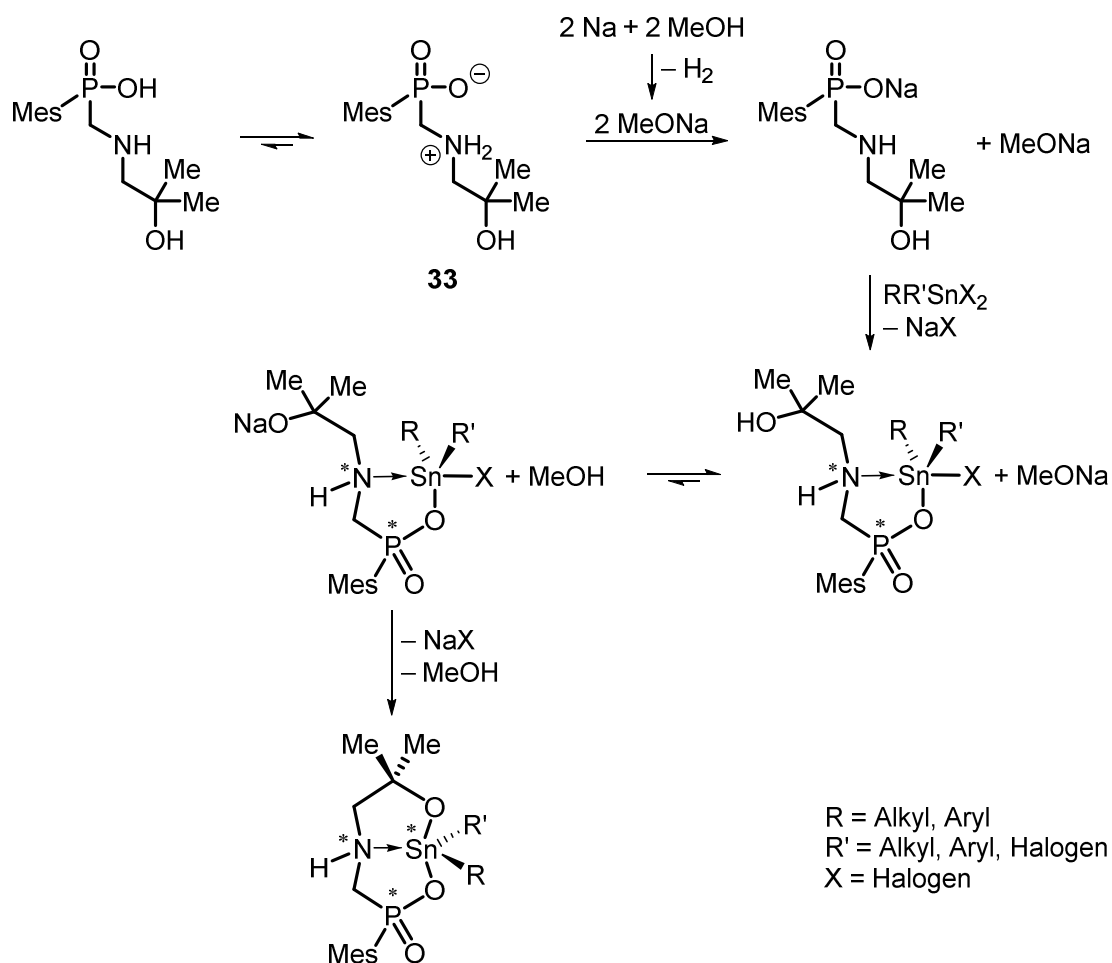
Abbildung 23: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (242.99 MHz, CD_3CN , 256 Scans) der gewaschenen Kristalle von Verbindung **37**· C_7H_8 . Lösung mit deutlichem Bodensatz.

Die Verunreinigungen treten aufgrund der schlechten Löslichkeit von Verbindung **37** in deuteriertem Acetonitril natürlich deutlicher in den Vordergrund und wären bei guter Löslichkeit von **37** vermutlich gar nicht oder in einem sehr viel geringerem Verhältnis zu sehen.

Die Messwerte der Elementaranalyse von Verbindung **37**· C_7H_8 (51.8% C, 5.7% H, 2.1% N) entsprechen weder den berechneten Werten von Verbindung **37** (46.7% C, 5.3% H, 2.7% N) noch dem Toluol-Solvat **37**· C_7H_8 (53.5% C, 5.8% H, 2.3% N). Beim Trocknen des gewaschenen kristallinen Materials wurde vermutlich ein Viertel des solvatisierten Toluols entfernt. Die gemessenen Werte entsprechen hinreichend genau der Verbindung der Zusammensetzung **37**· $0.75\text{C}_7\text{H}_8$ (52.0% C, 5.7% H, 2.4% N).

Im ESI-Massenspektrum (Methanol als mobile Phase) sind die Peaks von vier Massenclustern zu sehen. Diese entsprechen dem Natrium-Addukt der Verbindung **33** ($m/z = 308.1$, $[\mathbf{33}+\text{Na}]^+$), der protonierten Verbindung **33** mit Methanol ($m/z = 318.1$, $[\mathbf{33}+\text{MeOH}+\text{H}]^+$), dem Natrium-Addukt der Verbindung **37** ($m/z = 538.3$, $[\mathbf{37}+\text{Na}]^+$) und dem dechlorierten Dimer der Verbindung **37** ($m/z = 993.4$, $[2\cdot\mathbf{37}-\text{Cl}]^+$).

Ein Vorschlag einer Reaktionsabfolge zur Bildung dieser Zinn(IV)derivate ist in Schema 1 dargestellt.



Schema 1: Vorschlag einer Reaktionsfolge zur Bildung von Zinn(IV)derivaten der Alkanolaminomethylphosphinsäure **33**.

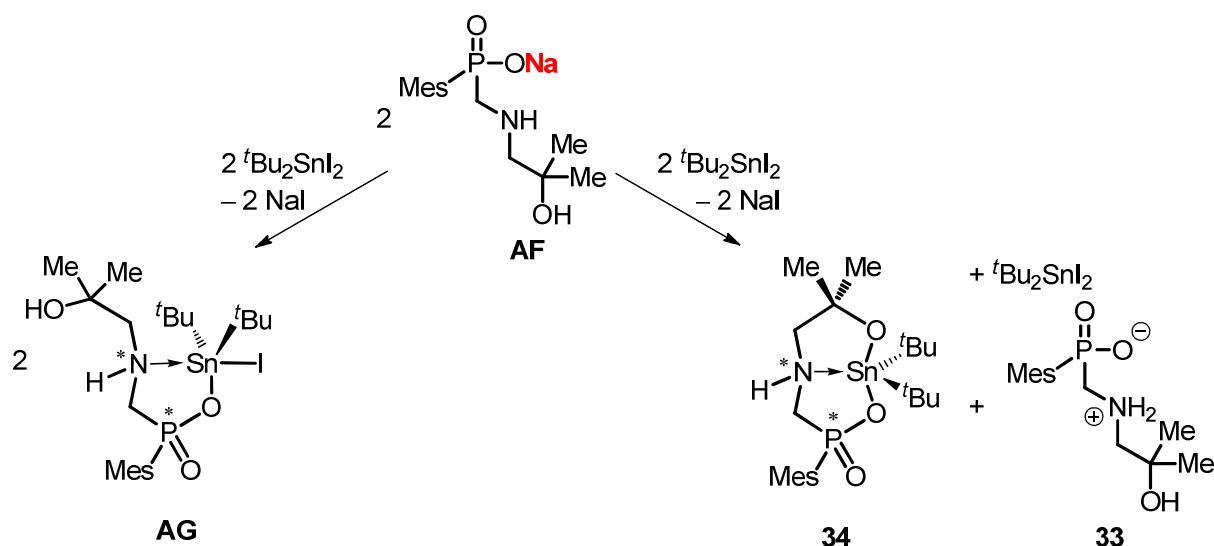
Der folgende Bildungsmechanismus ist mit Vorsicht zu betrachten und stellt lediglich einen Vorschlag dar:

Das Ammoniumphosphinat **33** liegt hauptsächlich als Zwitterion vor, steht aber mit der Aminophosphinsäure im Gleichgewicht. Durch Natriummethanolat, das aus elementarem Natrium und Methanol hergestellt worden ist, wird die Ammoniumfunktion deprotoniert, um das Natriumaminophosphinat zu erhalten. Laut der Säure-Base-Theorie nach BRØNSTED ist Natriummethanolat ($\text{pK}_B \approx 16$) eine zu schwache Base, um auch den tertiären Alkohol ($\text{pK}_S \approx 18$) zu deprotonieren. Das Zinnatom der zugegebenen Zinn(IV)verbindung wird durch ein Sauerstoffatom der Phosphinatfunktion nukleophil angegriffen, wobei ein Äquivalent Natriumhalogenid entsteht. Durch die zusätzliche Koordination des Stickstoffatoms entsteht ein fünfgliedriger Heterocyclus.

Diese Säure-Base-Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion. Obwohl das Natriummethanolat eine zu schwache Base ist, um die Alkohol-Funktion zu deprotonieren, liegt die die Alkoholatfunktion des Liganden in einer kleinen Konzentration vor. Dieser Sauerstoff greift ebenfalls nukleophil an das Zinnatom an, um den zweiten Heterocyclus zu bilden. Die Produktklasse der 1-Stanna-2,8-dioxa-3-phospha-5-aza-bicyclo[3.3.0^{1.5}]octane besitzt mindestens zwei Stereozentren. Das Stickstoff- und Phosphoratom ist je von vier unterschiedlichen Substituenten umgeben. Die Triebkraft der Reaktion zur bicyclischen Verbindung ist durch die Gitterenergie des Salzes NaX, der geringen Ringspannung der fünfgliedrigen Ringe und dem Chelateffekt zu erklären.

Hierbei ist folgende Frage offen: Reagiert Verbindung **AF** mit der Zinnverbindung Di-*tert*-butylzinndiodid zunächst komplett zur monocyclischen Verbindung **AG** und reagiert dann weiter zur bicyclischen Verbindung **34** oder reagiert sie direkt zur bicyclischen Verbindung **34**?

Da die Reaktion zu schnell abläuft, um sie per zeitaufgelöster NMR-Spektroskopie zu untersuchen, wird ein anderes Experiment durchgeführt. Verbindung **AF** wird mit Di-*tert*-butylzinndiodid im Verhältnis 1:1 umgesetzt (Schema 2).



Schema 2: Reaktion der deprotonierten Verbindung **33** mit Di-*tert*-butylzinndiodid im Verhältnis 1:1.

Wenn zunächst Verbindung **AG** gebildet wird, ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum **ein** Signal dieser Verbindung zu sehen. Wenn die Bildung der bicyclischen Verbindung **34** bevorzugt wird, sind **zwei** Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu sehen. Eines, das der Verbindung **34** zugeordnet wird, und ein weiteres, das dem Zwitterion **33** zugeordnet wird.

In Abbildung 24 ist auf der linken Seite das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zu sehen. Es zeigt zwei Signale (δ 20.5, 25.3) im Verhältnis von 51.3:48.7. Das Signal bei der chemischen Verschiebung von δ 25.3 hat nicht aufgelöste $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten mit einer Kopplungskonstante $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 121$ Hz. Dieses Signal wird der bicyclischen Verbindung **34** zugeordnet. Das Singulett bei δ 20.5 sollte Verbindung **33** zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung des Zwitterion ist allerdings abhängig vom pH-Wert. Um dem Signal zweifelsfrei Verbindung **33** zuzuordnen, werden der NMR-Lösung einige Milligramm dieser Verbindung zugegeben. Wenn das Signal bei δ 20.5 der Verbindung **33** entspricht, wird dessen Integral im Vergleich zum Integral des anderen Signales größer. Wenn das Signal nicht der Verbindung **33** entspricht, wird ein drittes Signal zu sehen sein.

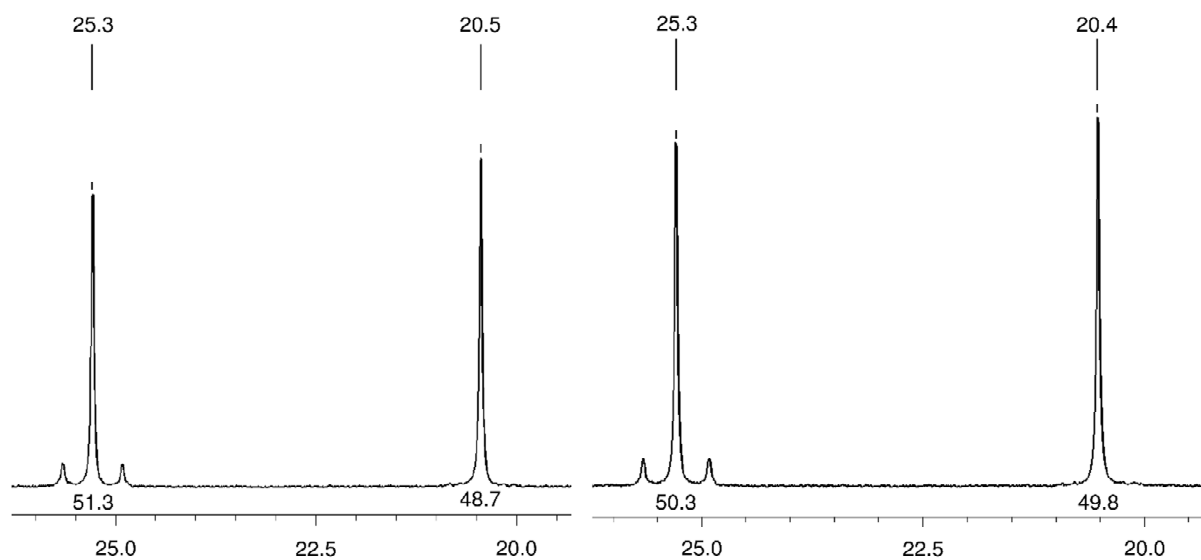


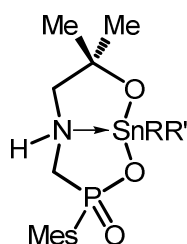
Abbildung 24: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (0.5 mL Reaktionslösung + 0.1 mL CD_3OD , 162.03 MHz, 64 Scans) der Reaktionslösung der deprotonierten Verbindung **33** mit Di-*tert*-butylzinndiodid (links) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum derselben Reaktionslösung, der einige Milligramm der Verbindung **33** zugefügt worden sind (162.03 MHz, 64 Scans, rechts).

Auf der rechten Seite von Abbildung 24 sind zwei Signale (δ 20.4, 25.3) im Verhältnis von 50.3:49.8 zu sehen. Das Signal bei δ 25.3 entspricht Verbindung **34**. Da kein weiteres Signal zu sehen ist und das Integral des Signales größer geworden ist, entspricht das Signal bei δ 20.4 tatsächlich der Verbindung **33**.

Dieses Experiment zeigt, dass ausschließlich die bicyclische Verbindung **34** gebildet wird, und die Bildung von Verbindung **AG** zu vernachlässigen ist.

Vergleich der Zinn(IV)derivate **34**, **35**, **36** und **37**

Durch die Reaktion von Verbindung **33** mit Natriummethanolat und den Zinn(IV)verbindungen $t\text{Bu}_2\text{SnI}_2$, $n\text{BuSnCl}_3$, Ph_2SnCl_2 bzw. PhSnCl_3 werden die Zinn(IV)derivate **34** bis **37** erhalten (Schema 3). Ein Vergleich ausgewählter Parameter ist in Tabelle 1 zusammengestellt.



34; R = R' = $t\text{Bu}$, X = I; 93%

35; R = Cl, R' = $n\text{Bu}$, X = Cl; 89%

36; R = R' = Ph, X = Cl; 95%

37; R = Cl, R' = Ph, X = Cl; 9%

Schema 3: Allgemeine Lewis-Formel der 1-Stanna-2,8-dioxa-3-phospha-5-aza-bicyclo[3.3.0¹⁻⁵]octane **34** bis **37**.

Die Substituenten am Zinn-Atom der Verbindungen **34** bis **37** haben hohen Einfluss auf die chemische Verschiebungen, der Dimer-Bildung im Festkörper und auf die Löslichkeit. Die Verbindungen **34** und **36** tragen neben dem Alkanolaminophosphinsäure-Liganden zwei organische Substituenten am Zinnatom, Verbindungen **35** und **37** einen organischen Rest und einen Chlorid-Substituenten. Die Verbindungen **34** und **36** sind in polaren aprotischen Lösungsmitteln sowie Methanol löslich, sind aber unlöslich in chlorierten Lösungsmitteln. Verbindung **35** ist in Chloroform und Dichlormethan löslich, aber nicht in polaren aprotischen Lösungsmitteln sowie Methanol. Verbindung **37** ist lediglich in heißem Methanol schlecht löslich, bei Raumtemperatur ist sie in allen anderen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Daher ist es nicht möglich, die NMR-spektroskopische Analytik in Lösung im jeweils gleichen Lösungsmittel durchzuführen.

Tabelle 1: Vergleich ausgewählter Parameter (Substituenten, Heterokern-NMR-chemische Verschiebungen, Kopplungskonstanten und Bindungslängen) der Zinn(IV)derivate **34**, **35**, **36** und **37**. (a): aufgenommen in CD₃CN. (b): aufgenommen in CDCl₃. (c) nicht detektierbar. Symmetriecode: (A) 1-x, 1-y, 1-z.

	34	35	36	37
R	^t Bu	Cl	Ph	Cl
R'	^t Bu	ⁿ Bu	Ph	Ph
$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$	21.7 ^a	29.4 ^b	21.1 ^a	27.9 ^b
$\delta(^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\})$	-206	-419	-258	c
$^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ [Hz]	117/121	109/112 182/191	85	84/92
Sn1-Cl1 [Å]	---	2.4610(5)	---	2.4577(5)
Sn1-O11 [Å]	2.1891(14)	2.1949(13)	2.1663(12)	2.1684(14)
Sn1-O12A [Å]	---	2.1615(5)	---	2.1466(14)
Sn1-O17 [Å]	2.0368(15)	2.0314(13)	2.0312(14)	2.0012(15)
Sn1-N14 [Å]	2.2340(18)	2.2391(15)	2.1913(16)	2.2416(16)
N14-H14...O11 [Å]	---	3.2361(18)	---	3.278(2)
N14-H14...O12 [Å]	2.740(2)	---	2.679(2) 2.719(2)	---

Die Verbindungen **34** und **36** zeigen im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ähnliche chemische Verschiebungen (δ 21.7 und 21.1, jeweils in deuteriertem Acetonitril aufgenommen). Die ³¹P-Kerne der Verbindungen **35** (δ 29.4) und **37** (δ 27.9) sind durch den elektronenziehenden Chlorid-Substituenten deutlich tieffeldverschoben.^[50]

Die Verbindungen **34**, **35** bzw. **36** sind chemische Verschiebungen von δ -206, -419 bzw. -258 in den ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektren zugeordnet. Dabei ist das Signal von Verbindung **35** als Dublett von Dublett aufgespalten, was für ein Dimer in Lösung spricht. Diese Aussage wird ebenfalls durch das doppelte ^{117/119}Sn-Satelliten-Paar im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum unterstützt. Durch die geringe Löslichkeit von Verbindung **37** ist die Aufnahme eines aussagekräftigen ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrums nicht möglich. Dadurch, dass im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum nur ein Paar ^{117/119}Sn-Satelliten zu sehen ist, sollte Verbindung **37** als Monomer in Lösung vorliegen.

Eine Aussage anhand der Aufspaltungen der Signale von Verbindungen **34** (Dublett) und **36** (breites Singulett) kann nicht getätigt werden, da diese Verbindungen Dimere über die Wasserstoffbrückenbindungen der Amino-Funktionen bilden. Dadurch ist das Phosphoratom des ersten Moleküls im Dimer zu weit entfernt vom Zinnatom des zweiten Moleküls im Dimer, um Kopplungen zu bilden.

Über Messungen der hydrodynamischen Radien durch DOSY-NMR-Experimente oder Molmassenbestimmungen durch Dampfdruckosmometrie werden in folgenden Experimenten direkte Aussagen über das Vorliegen als Monomer bzw. Dimer getroffen.

Im Festkörper liegen Verbindungen **34** bis **37** als Kopf-Schwanz-Dimer vor, wobei Verbindung **34** und **36** über NH...OP-Wasserstoffbrückenbindungen und Verbindungen **35** und **37** über NH...OP-Wasserstoffbrückenbindungen und Sn-OP-Bindungen verknüpft sind. Die NH...OP-Wasserstoffbrückenbindungenlängen in Verbindungen **34** und **36** variieren von 2.679(2) (**36**, N14...O62) bis 2.740(2) Å (**34**, N14...O12) und haben typische Werte für moderate Wasserstoffbrückenbindungen, die einen zumeist elektrostatischen Charakter haben.^[50] Die NH...OP-Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindungen **35** und **37** variieren von 3.2361(18) (**35**) bis 3.278(2) Å (**37**). Diese liegen im Bereich von schwachen Wasserstoffbrückenbindungen mit elektrostatischem Charakter.^[50]

In den Zinn(IV)derivaten **34** bis **37** gibt es zwei Arten von Zinn-Sauerstoff-Bindungen. Die Bindungslängen der Alkoholat-Funktionen zum Zinnatom variieren von 2.0012(15) (**37**) bis 2.0368(15) Å (**34**) und liegen damit im Bereich von Alkanolaminderivaten des Zinnatoms.^[9,12] Die Bindungslängen der Phosphinat-Funktionen zum Zinn variieren von 2.1466(14) (**37**) bis 2.1949(13) Å (**35**). Sie sind um ca. 0.15 Å länger als die Zinn-Alkoholat-Bindungslängen, da Zinn-Phosphinat-Bindungen einen höheren ionischen Charakter besitzen.

Die Zinn-Stickstoff-Abstände variieren von 2.1913(16) (**36**) und 2.2416(16) Å (**37**) liegen im unteren Bereich der Zinn-Stickstoff-Abstände in Zinnderivaten von Dialkanolaminen. Diese liegen in einem Bereich zwischen 2.226(6)^[11] und 2.561(3) Å.^[9] Erstaunlicherweise liegen die Zinn-Stickstoff-Abstände und die Zinn-Phosphinat-Abstände in einem ähnlichen Bereich.

*Mischungsexperiment mit den Zinn(IV)derivaten **34** und **36** im NMR-Maßstab*

Um die Eigenschaften von Dimeren (hier **34** und **36**) in Lösung zu untersuchen, sind Mischungsexperimente üblich. Dabei werden die Verbindungen in einem Zwei-Komponenten-Gemisch jeweils im Verhältnis 1:1 in einem Lösungsmittel zusammengeben, in dem beide Verbindungen löslich sind. Diese Lösung wird anschließend NMR-spektroskopisch untersucht (hier $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie). Aus den Spektren können Aussagen darüber getroffen werden, ob neben den Homo-Dimeren von **34** und **36** auch entsprechende Heterodimere gebildet werden (Gleichung 7).



Für dieses Mischungsexperiment werden Verbindung **34** und **36** äquimolar in je 0.4 mL trockenem deuterierten Methanol gelöst. Nach Zusammengabe der beiden Lösungen werden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 25) sind zwei breite Singulets zu sehen, die jeweils von nicht aufgelösten Zinn-Satelliten umgeben sind (δ 23.8, $\nu_{1/2} = 12$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 121$ Hz; 23.9, $\nu_{1/2} = 10$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 85$ Hz). Dabei überlagern sich jeweils der linke Teil der Satelliten beider Signale. Das Signal bei der chemischen Verschiebung von δ 23.8 wird Verbindung **34** zugeordnet, das Signal bei δ 23.8 gehört dementsprechend zu Verbindung **36**.

Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 26) sind zwei breite Signale zu sehen, deren integrales Verhältnis 1:1 entspricht (δ -260, $\nu_{1/2} = 224$ Hz; -212.5, $\nu_{1/2} = 442$ Hz). Aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen können die Signale eindeutig zu Verbindung **36** (δ -260) und Verbindung **34** (δ -212.5) zugeordnet werden.

Dieses Experiment zeigt, dass die Verbindungen **34** und **36** unter den gegebenen experimentellen Bedingungen kinetisch inert sind und kein Heterodimer bilden.

Insertionsreaktion unter hydrolytischen Bedingungen

Kristallines Material des Zinn(IV)derivats **35**·CH₃OH wird in Dichlormethan gelöst und die erhaltene Lösung mit Wasser überschichtet. Nach einiger Zeit werden wenige Einkristalle von **38**·0.5CH₂Cl₂·H₂O an der Grenzschicht erhalten, die für die Einkristallröntgenstrahlen-strukturanalyse geeignet sind. Weil nur wenige Kristalle entstanden sind, wurde lediglich die Molekülstruktur im Festkörper bestimmt. Verbindung **38** kristallisiert aus dem zweiphasigen System aus Wasser und Dichlormethan in Form von farblosen Plättchen als ihr Dichlormethan- und Wasser-Solvat in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 27). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

Das Zinnatom Sn1 ist verzerrt oktaedrisch von dem Kohlenstoffatom C21 und den Sauerstoffatomen O1, O2, O2A, O11 und O12A umgeben. Die Bindungslängen zum Zinnatom betragen 2.115(6) (Sn1–O1), 2.068(6) (Sn1–O2), 2.055(6) (Sn1–O2A), 2.180(6) (Sn1–O11), 2.196(7) (Sn1–O12A) bzw. Sn1–C21 (2.144(9)). Die Verzerrung der oktaedrischen Umgebung um Sn1 wird durch die *trans*-Winkel deutlich (154.6(2), O1–Sn1–O2; 164.5(2) O11–Sn1–O12A; 173.3(3) O2A–Sn1–C21), die stark von 180° abweichen. Das Zinnatom Sn2 ist ebenfalls verzerrt oktaedrisch von dem Chloratom Cl1, dem Kohlenstoffatom C25, dem Stickstoffatom N14 und den Sauerstoffatomen O1A, O2 und O17. Die Bindungslängen zum Zinnatom betragen 2.469(3) (Sn2–Cl1), 2.186(6) (Sn2–O1A), 2.087(6) (Sn2–O2), 2.051(7) (Sn2–O17), 2.135(11) (Sn2–C25) und 2.293(8) Å (Sn2–N14). Die Verzerrung der oktaedrischen Umgebung um Sn2 wird durch die *trans*-Winkel deutlich (159.58(17) (Cl1–Sn2–O1A), 157.6(3) (O2–Sn2–O17), 169.9(4) (C25–Sn2–N14)), die stark von 180° abweichen.

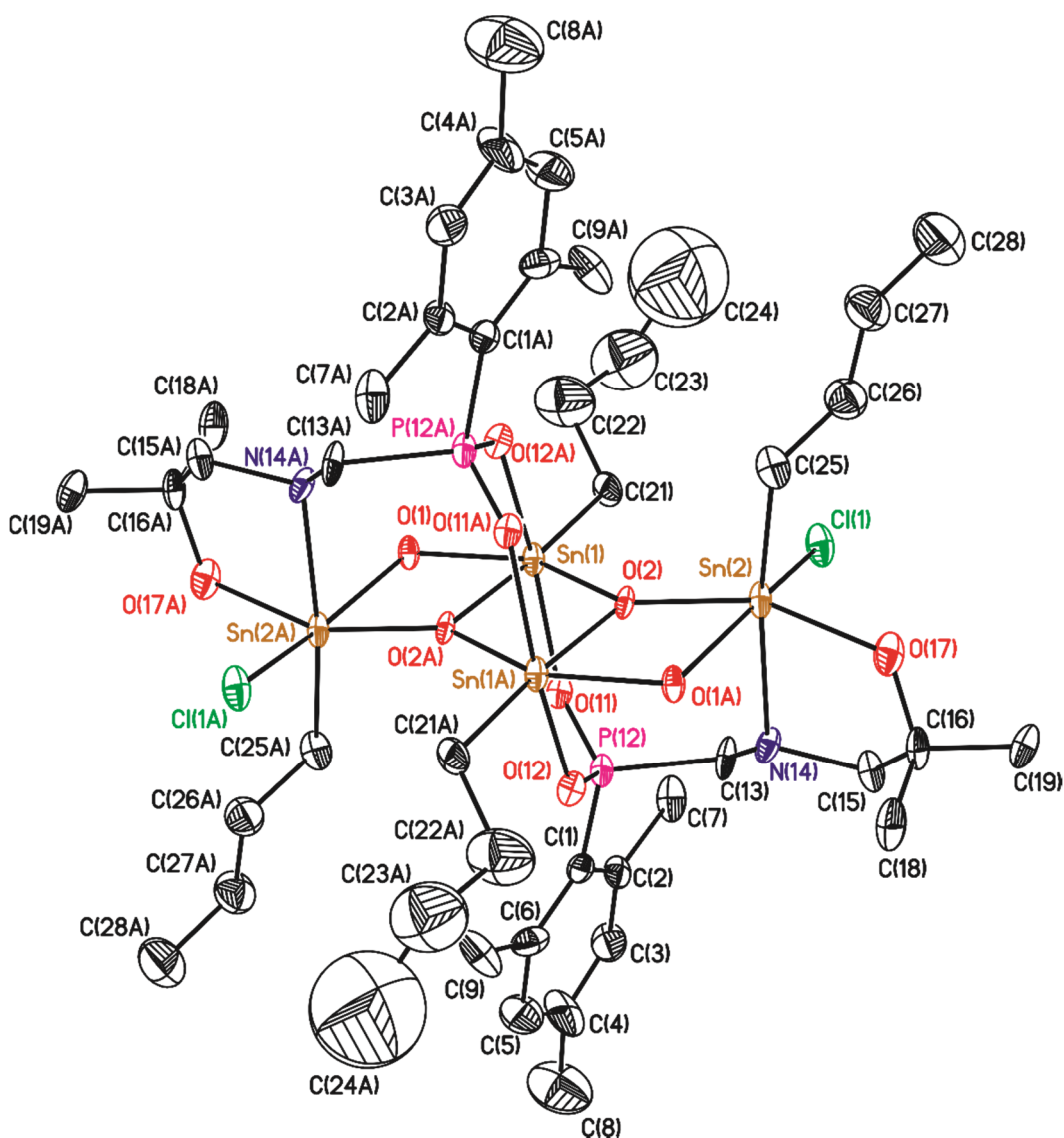


Abbildung 27: Ellipsoiden-Darstellung und Nummerierungsschema der Molekülstruktur des Dimers von Verbindung **38**·0.5CH₂Cl₂·H₂O. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Protonen und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1–O1 2.115(6), Sn1–O2 2.068(6), Sn1–O2A 2.055(6), Sn1–O11 2.180(6), Sn1–O12A 2.196(7), Sn1–C21 2.144(9), Sn2–Cl1 2.469(3), Sn2–O1A 2.186(6), Sn2–O2 2.087(6), Sn2–O17 2.051(7), Sn2–C25 2.135(11), Sn2–N14 2.293(8), O1–Sn1–O2 154.6(2), O1–Sn1–O2A 76.2(2), O1–Sn1–O11 91.9(2), O1–Sn1–O12A 91.8(2), O1–Sn1–C21 97.1(3), O2–Sn1–O2A 78.6(2), O2–Sn1–O11 83.0(2), O2–Sn1–O12A 87.3(2), O2–Sn1–C21 108.1(3), O2A–Sn1–O11 84.5(2), O2A–Sn1–O12A 81.7(2), O2A–Sn1–C21 173.3(3), O11–Sn1–O12A 164.5(2), O11–Sn1–C21 95.9(4), O12A–Sn1–C21 98.6(4), Cl1–Sn2–O1A 159.58(17), Cl1–Sn2–O2 90.84(18), Cl1–Sn2–O17 96.4(2), Cl1–Sn2–C25 98.7(3), Cl1–Sn2–N14 85.1(2), O1A–Sn2–O2 74.0(2), O1A–Sn2–O17 93.2(3), O1A–Sn2–C25 98.6(3), O1A–Sn2–N14 79.6(3), O2–Sn2–O17 157.6(3), O2–Sn2–C25 106.3(3), O2–Sn2–N14 82.9(3), O17–Sn2–C25 93.5(4), O17–Sn2–N14 76.7(3), C25–Sn2–N14 169.9(4). Symmetrie-Code: (A) 2-x, 1-y, 1-z.

Der Sn2–O17-Abstand ist ca. 0.02 Å größer als die vergleichbaren Bindungslängen der Verbindungen **34** bis **37**. Die Bindungslängen der Phosphinat-Sauerstoffatome O11 und O12 zum Zinnatom Sn1 sowie die Länge der Zinn-Stickstoff-Wechselwirkung liegen im gleichen Bereich der vergleichbaren Bindungslängen.

Das Phosphoratom P12 ist verzerrt tetraedrisch von vier Substituenten umgeben. Je zwei davon sind Sauerstoffatome (O11, O12) und Kohlenstoffatome der Mesityl-Gruppe (C1) und der Aminomethylen-Gruppe (C13). Die P–O-Bindungslängen (1.520(6) P12–O11, 1.535(7) P12–O12) bzw. P–C-Bindungslängen (1.813(11) P12–C1, 1.844(9) P12–C13) sind gleich. Durch Erzeugen des Symmetrieäquivalents wird das Dimer von Verbindung **38** gebildet (Abbildung 28).

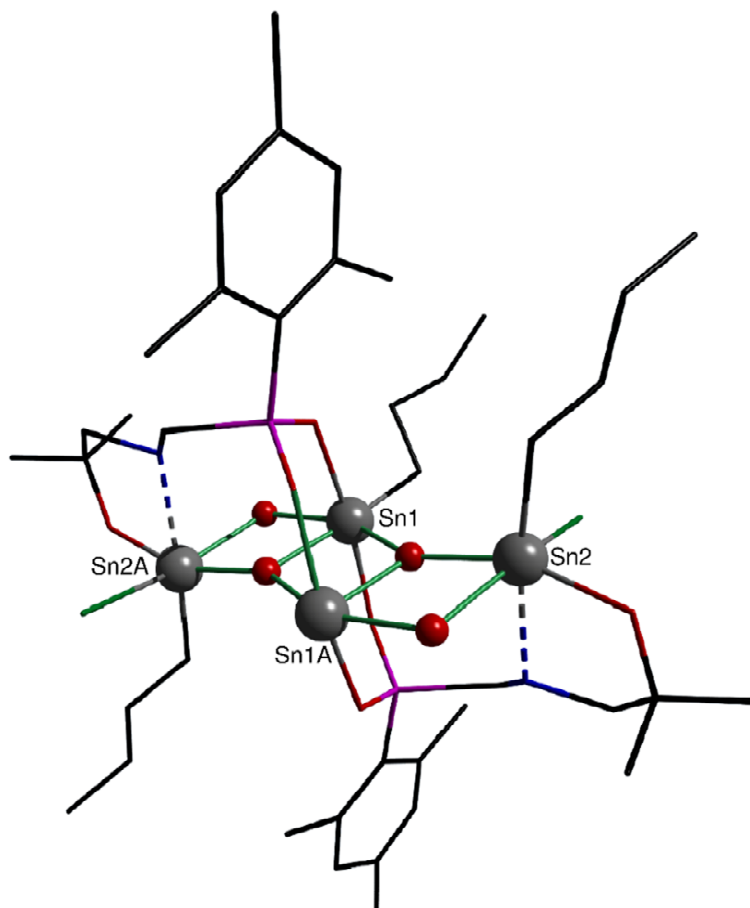
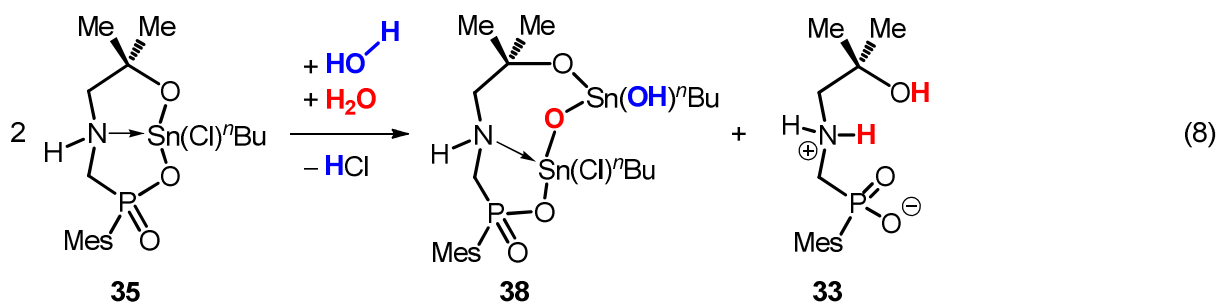


Abbildung 28: Diamond^[51]-Darstellung der Molekülstruktur des Dimers von Verbindung **38**. Das Leiternmotiv ist mit dem Ball-and-Stick-Modell, die Peripherie mit dem Wire-Frame-Modell dargestellt.

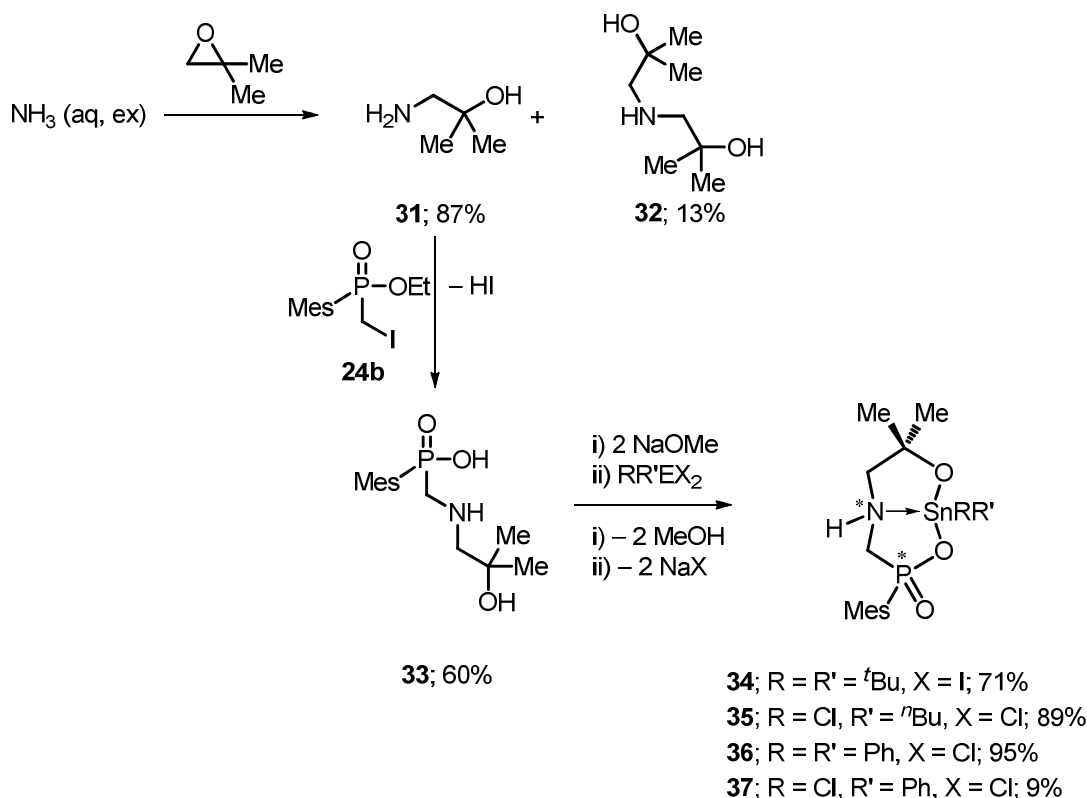
Das Zentrum der Dimer-Struktur von Verbindung **38** stellt eine Leiter-Struktur dar. Dieses Strukturmotiv tritt oft auf und wurde ausführlich beschrieben.^[52]

Verbindung **38** entsteht aus dem Zinn(IV)derivat **35** unter hydrolytischen Bedingungen (Gleichung 8). Durch die partielle Hydrolyse mit Wasser reagiert ein Äquivalent von Verbindung **35** unter Bildung eines Äquivalents Salzsäure zu Verbindung **33** und „*n*Butylhydroxidozinnoxid“. Dieses insertiert in die Alkoholat-Zinn-Bindung.



3.4. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Mit dem Zwitterion **33** wurde der erste potentielle Ligand dargestellt, der sowohl eine Alkanolamino- als auch eine Aminomethylphosphinsäure-Funktion trägt. Durch Umsetzung des deprotonierten Liganden mit Zinn(IV)verbindungen wurden die Zinn(IV)derivate **34** bis **37** dargestellt (Schema 4).



Schema 4: Synthese der Alkanolaminophosphinsäure **33** und deren Zinn(IV)derivate **34** bis **37**.

Diese wurden im Festkörper und, soweit möglich, in Lösung untersucht. Die Molekülstrukturen im Festkörper zeigen, dass die Zinn(IV)derivate als Kopf-Schwanz-Dimere vorliegen, die entweder durch P=O...Sn- oder P=O...HN-Wechselwirkungen gebildet werden. Sie stellen die ersten Komplexe von Aminomethylphosphinat-Liganden mit Zinnverbindungen dar.

Durch Hydrolyse entsteht an der Grenzfläche zwischen Dichlormethan und Wasser überraschenderweise Verbindung **38**. Sie ist das Produkt der formalen Insertion von „*n*-Butylhydroxidozinnoxids“ und liegt in der Molekülstruktur im Festkörper als Leiterstruktur vor.

In weiterführenden Projekten ist es interessant das sekundäre Amin **33** mit einem weiteren organischen Rest zu versehen. Dadurch sollte die Löslichkeit der daraus resultierenden Zinnderivate gesteigert werden. Durch die Variation des Substitutionsmusters der Alkanol- bzw. Phosphinsäure-Seitenkette können die Eigenschaften in Lösung und im Festkörper gesteuert werden.

Des Weiteren können Alkanolaminophosphinsäuren nicht nur mit Zinnverbindungen, sondern auch mit Silicium-, Germanium- oder Antimonverbindungen umgesetzt werden. Vor allem Umsetzungen mit Elementen ohne NMR-aktiven Kern können interessant sein, da der ^{31}P -NMR-Kern, der sich im Liganden befindet, eine Aussage über den Reaktionsfortschritt machen kann.

Die hier vorgestellten Zinnderivate **34** bis **37** sind racemische Gemische. Durch die Zugabe eines enantiomerenreinen Alkohols während der Synthese, kann untersucht werden, ob die Bildung eines Enantiomeres gesteuert werden kann.

Neben weiteren Synthesen ist es sinnvoll die biologische Aktivität von Alkanolaminomethylphosphinsäuren zu untersuchen. Durch die Erfahrung der Arbeitsgruppe JURKSCHAT auf dem Gebiet der Katalyse der Polyurethan-Synthese, sollten die Wirkung der Zinnderivate von Alkanolaminomethylphosphinsäuren auf diese Reaktion untersucht werden.

3.5. EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines

Die Synthesen der Verbindungen wurden unter einer Atmosphäre von Argon 4.6 (getrocknet über Sicapent[®]) mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Glasgeräte wurden im Vakuum (1 mbar) mit einem Bunsenbrenner ausgeheizt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden^[53] gereinigt, getrocknet und von dem Trocknungsmittel abdestilliert.

Die Aufnahme der NMR-Spektren in Lösung erfolgte an Geräten der Firmen *Bruker* [*DPX 300*, *DRX 400*, *AV 400 Avance III HD NanoBay*, *AV 600 Avance III HD (CryoProbe)*] und *Varian* (*Mercury 200*, *Inova 500*) durchgeführt. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren wurden auf Tetramethylsilan mithilfe des Lösungsmittelsignals (¹H-NMR-Spektren: 7.26 (CDCl₃), 3.31 (CD₃OD), 1.94 (CD₃CN); ¹³C{¹H}-NMR-Spektren: 77.16 (CDCl₃), 49.99 (CD₃OD), 1.32 bzw. 118.26 (CD₃CN)) referenziert.^[54] Die Referenzierung der ³¹P{¹H}-NMR-Spektren erfolgten mit 85%iger Phosphorsäure. Die Referenzierung der ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektren erfolgten mit Tetramethylzinn. Aromatische Protonen im ¹H-NMR-Spektrum und aromatische Kohlenstoffatome im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum wurden zu einem großen Teil nicht zugeordnet.

Unkorrigierte Schmelzpunkte wurden an einem Gerät der Firma *Büchi* (*MP-560*) bestimmt. Elementaranalysen wurden an Geräten der Firmen *LECO* (*CHNS-932*) und *Elementar* (*vario MICRO cube*) gemessen. ESI-Massenspektren wurden an einem Gerät der Firma *Thermoquest-Finnigan* aufgenommen, wobei das Lösungsmittel, das als mobile Phase verwendet wurde, im experimentellen Teil eingetragen ist. Die experimentellen Isotopenmuster stimmen mit den theoretischen überein. Infrarot-Spektren wurden an einem Gerät der Firma *PerkinElmer* (*Spectrum Two*) mit ATR-Aufsatz aufgenommen. Die Wellenzahlen sind in cm⁻¹ angegeben.

Hinweise zur Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Intensitätsdaten von Verbindungen $2\cdot\mathbf{33}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\mathbf{34}$, $2\cdot\mathbf{36}\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$, $\mathbf{37}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ und $\mathbf{38}\cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ wurden auf einem *XcaliburS* (*Oxford Diffraction*) mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å) bei 100(2) ($2\cdot\mathbf{33}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), 173(2) ($\mathbf{34}$, $2\cdot\mathbf{36}\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$, $\mathbf{37}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$) und 253(2) K ($\mathbf{38}\cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) aufgenommen. Die Intensitätsdaten von Verbindung $\mathbf{35}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ wurden auf einem *APEX-II CCD* Diffraktometer (*Bruker Corporation*) mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å) bei 100(2) K aufgenommen. Die Kristalle wurden unter Öl aufgesetzt. Die Strukturen wurden mit *SHELXS2014/7*^[55,56] ($\mathbf{34}$, $\mathbf{35}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$, $2\cdot\mathbf{36}\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$,) bzw. *SHELXT2014/4*^[56] ($2\cdot\mathbf{33}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\mathbf{37}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$, $\mathbf{38}\cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) gelöst. Die Verfeinerung wurde gegen F^2 in *SHELXL-2014/7*^[55,56] durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die CH-Protonen wurden in idealisierten Geometrien positioniert und mit einem starren Modell verfeinert.

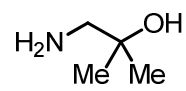
Die Kohlenstoffatome C36 und C38, sowie das Sauerstoffatom O37 von Verbindung $2\cdot\mathbf{33}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ sind fehlgeordnet und durch ein Split-Modell über zwei Positionen verfeinert worden. Die Besetzungsfaktoren wurden auf ein Verhältnis von 0.60/0.40 festgelegt. Die Positionen der Protonen an den Sauerstoffatomen O17 und O37 wurden nicht in der Elektronendichtekarte gefunden.

Die fehlgeordneten Elektronendichten der nicht Lösungsmittel-Moleküle (ein halbes Molekül Dichlormethan und ein Molekül Wasser) von Verbindung $\mathbf{38}\cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ wurden durch die *SQUEEZE*-Routine des Programmes *Platon*^[57] entfernt, um den Hauptteil der Strukturlösung zu verbessern. Die Positionen der Protonen an den Sauerstoff- und Stickstoffatomen wurden nicht in der Elektronendichtekarte gefunden.

Die Positionen der N–H-Protonen der Verbindungen $2\cdot\mathbf{33}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\mathbf{34}$, $\mathbf{35}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ und $\mathbf{37}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ und die Positionen der O–H-Protonen des Wassermoleküls von Verbindung $2\cdot\mathbf{33}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ wurden in der Elektronendichtekarte gefunden und frei verfeinert. Die O–H- und N–H-Abstände wurden auf einen festen Wert festgelegt.

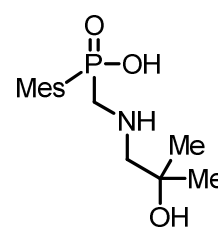
Für die dezimale Rundung der numerischen Parameter und Standardabweichungen wurden die Regeln der IUCr verwendet.^[58] Darstellungen der Molekülstrukturen wurden mit *ORTEP-III*^[59] bzw. *Diamond 3.2k*^[51] erstellt. Die Graphensatzanalysen wurden mit Unterstützung der Berechnungsroutine von *Mercury 3.8*^[60] erstellt.

Darstellung von 1-Amino-2-methylpropan-2-ol, H₂NCH₂CMe₂OH, 31


 1,1-Dimethyloxiran (36.0 g, 0.50 mol) und wässrige Ammoniumiak-Lösung (25%, 200 mL, 2.94 mmol) werden 14 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Durch fraktionierte Destillation (100 °C, 1 mbar) wird Verbindung **31** (38.7 g, 0.434 mol, 87%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

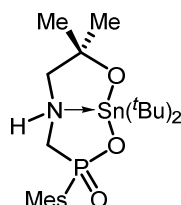
¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃, 88 Scans): δ 1.16 (s, 6H, H₂NCH₂C(CH₃)₂OH), 1.78 (b, $\nu_{1/2}$ = 22.4 Hz, 3H, H₂NCH₂C(CH₃)₂OH), 2.59 (s, 2H, H₂NCH₂C(CH₃)₂OH). **¹³C{¹H}-NMR** (75.48 MHz, CDCl₃, 640 Scans): δ 26.3 (s, H₂NCH₂C(CH₃)₂OH), 52.2 (s, H₂NCH₂C(CH₃)₂OH), 69.3 (s, H₂NCH₂C(CH₃)₂OH). **Elementaranalyse** für C₄H₁₁NO + $\frac{1}{3}$ H₂O berechnet (gefunden): C 50.5 (50.9)%, H 12.4 (12.0)%, N 14.7 (14.2)%. **ESI-MS** (Acetonitril, m/z, positiver Modus): 90.1 [**31**+H]⁺, 131.1 [**31**+CH₃CN+H]⁺, 162.1 [**32**+H]⁺. **IR**: 745 (s, $\delta_{\text{N-H}}$, NH₂), 959 (b, $\nu_{\text{C-O}}$, C–OH), 3194 (b, $\nu_{\text{O-H}}$, OH), 3296 (b, $\nu_{\text{N-H}}$, NH₂), 3364 (b, $\nu_{\text{N-H}}$, NH₂).

Darstellung von (2-Hydroxy-2-methylpropyl)aminomethylmesitylphosphonsäure, HN(CH₂CMe₂OH)[CH₂P(O)(Mes)(OH)], 33


 Iodmethylmesitylphosphonsäureethylester (12.0 g, 34.1 mmol) und Verbindung **31** (15.8 g, 177 mmol) wird in einem Glaskolben, der mit einem Teflonhahn verschlossen wird, bei erhöhtem Druck für 36 Stunden bei 100 °C erhitzt. Durch Destillation (50 °C, 0.01 mbar) wird überschüssiges 1-Amino-2-methylpropan-2-ol entfernt. Aufnehmen des Destillationssumpfes in Aceton unter Einwirkung von Ultraschall führt zu einer weißen Suspension. Durch mehrfaches Waschen, Sedimentieren und Abdekantieren wird Verbindung **33** (5.84 g, 20.5 mmol, 60%) als weißer amorpher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 251 °C (unter Zersetzung) erhalten. Durch Kristallisation aus Methanol/Wasser (1/1) werden einige Kristalle der Verbindung **33**·0.5H₂O als farblose Blöcke erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CD_3OD , 16 Scans): δ 1.27 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.25 (s, 3H, C_pCH_3), 2.64 (s, 6H, C_oCH_3), 3.03 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.18 (d, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 7.5$ Hz, 2H, PCH_2), 6.89 (d, $^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 2.6$ Hz, 2H, C_mH). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75.48 MHz, CD_3OD , 640 Scans): δ 21.1 (s, C_pCH_3), 23.9 (s, C_oCH_3), 27.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 50.3 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 87$ Hz, PCH_2), 60.4 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3$ Hz, NCH_2), 68.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 131.0 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 133$ Hz, C_i), 131.5 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13$ Hz, C_mH), 141.9 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3$ Hz, C_pCH_3), 143.5 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11$ Hz, C_oCH_3). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (121.50 MHz, CD_3OD , 128 Scans): δ 23.3 (s). **Elementaranalyse** für $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$ berechnet (gefunden): 57.1 (57.5)% C, 8.6 (8.5)% H, 4.8 (5.0)% N. **ESI-MS** (Methanol, m/z, positiver Modus): 286.2 $[\mathbf{33}+\text{H}]^+$, 571.3 $[2\cdot\mathbf{33}+\text{H}]^+$. **IR**: 1173 (s, $\nu_{\text{P}=\text{O}}$, $\text{P}=\text{O}$), 1201 (s, $\nu_{\text{C}-\text{O}}$, $\text{C}-\text{OH}$), 2977 und 2936 (b, $\nu_{\text{PO}-\text{H}}$ und $\nu_{\text{CO}-\text{H}}$, können nicht zugeordnet werden, $\text{PO}-\text{H}$, $\text{CO}-\text{H}$), 3414 (b, ν_{NH} , $\text{N}-\text{H}$).

*Darstellung von 1,1-Di-*t*-butyl-3-mesityl-3-oxy-7,7-dimethyl-1-stanna-2,8-dioxa-3-phospha-5-aza-bicyclo[3.3.0]^{1.5}octan, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})[\text{CH}_2\text{P}(\text{Mes})(\text{O})_2]\text{Sn}(^t\text{Bu})_2$, **34***



Verbindung **33** (0.28 g, 0.98 mmol) wird mit Natriummethanolat (hergestellt aus Natrium (45 mg, 1.96 mmol) und Methanol (5 mL)) deprotoniert. Nach Entfernen des Methanols im Vakuum und Aufnehmen in THF wird Di-*tert*-butylzinndiodid (0.48 g, 0.98 mmol) hinzugegeben. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Kristallisation aus Methanol erhält man Verbindung **34** (0.47 g, 0.91 mmol, 71%) als farblose Blöcke mit einem Zersetzungspunkt von 145 °C.

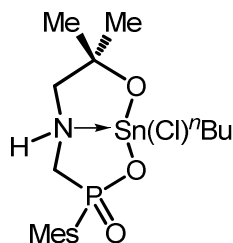
Analytik der Reaktionslösung

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ der Reaktionslösung (162.03 MHz, 0.5 mL THF + 0.1 mL C_6D_6 , 64 Scans): δ 22.2 ($^2J(^{31}\text{P}-^{117}\text{Sn}) = 116$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 120$ Hz, mit 73% der Integration aller Intensitäten), 29.5 (b, $\nu_{1/2} = 22.7$ Hz, 27%). **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** der Reaktionslösung (149.23 MHz, 0.5 mL THF + 0.1 mL C_6D_6 , 1024 Scans): -208 (d, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 120$ Hz, mit 87% der Integration aller Intensitäten), -82 ($(^t\text{Bu}_2\text{SnO})_3$, 13%).

Analytik der gewaschenen und getrockneten Kristalle. Durch Hydrolyse von Verbindung **34** ist Verbindung **33** zu ca. 19% zu sehen.

$^1\text{H-NMR}$ (600.29 MHz, CD_3CN , 64 Scans): δ 1.14 (s, 3H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (s, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 98.7/103.4$ Hz, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.20 (s, 3H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.39 (s, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 99.8/104.1$ Hz, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.24 (s, 3H, C_pCH_3), 2.57 (s, 6H, C_oCH_3), 2.66 (ABX-System, nicht ausgewertet, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 6.89 (d, $^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 3.6$ Hz, 2H, C_mH). Deutliches Signal von Methanol zu sehen (δ 2.42, 3.26). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (150.96 MHz, CD_3CN , 2048 Scans): δ 20.5 (d, $^5J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 1$ Hz, C_pCH_3), 23.1 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz, C_oCH_3), 29.8, 30.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.7, 39.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.8 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 91$ Hz, PCH_2), 62.9 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10$ Hz, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 68.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 130.3 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13$ Hz, C_mH), 131.1 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 138$ Hz, C_i), 140.6 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3$ Hz, C_pCH_3), 141.1 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11$ Hz, C_oCH_3). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (242.99 MHz, CD_3CN , 256 Scans): δ 29.3 (Verbindung **33**), 21.7 (s, $\nu_{1/2} = 3$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 117/121$ Hz, Verbindung **34**). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (242.99 MHz, CD_3OD , 32 Scans): δ 25.2 (s, $\nu_{1/2} = 8$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 121$ Hz). **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (223.74 MHz, CD_3CN , 4096 Scans): δ -206 (d, $\nu_{1/2} = 37$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 123$ Hz). **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (223.74 MHz, CD_3OD , 1024 Scans): δ -211 (s, $\nu_{1/2} = 401$ Hz). **Elementaranalyse** für $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{NO}_3\text{PSn}$ berechnet (gefunden): 51.2 (50.9)% C, 7.8 (7.4)% H, 2.7 (3.8)% N. Weicht stark ab! **ESI-MS** (Methanol, m/z, positiver Modus): 286.2 [**33**+H]⁺, 308.2 [**33**+Na]⁺, 518.3 [**34**+H]⁺, 571.4 [2·**33**+H]⁺, 593.4 [2·**33**+Na]⁺, 878.6 [3·**33**+Na]⁺. **IR**: 1165 (s, $\nu_{\text{P=O}}$, P=O), 3347 (b, ν_{NH} , N-H).

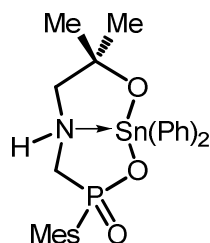
Darstellung von 1-Chlor-1-ⁿbutyl-3-mesityl-3-oxy-7,7-dimethyl-1-stanna-2,8-dioxa-3-phospha-5-aza-bicyclo[3.3.0^{1.5}]octan, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})[\text{CH}_2\text{P}(\text{Mes})(\text{O})_2]\text{Sn}(\text{Cl})^n\text{Bu}$, **35**



Verbindung **33** (0.434 g, 1.522 mmol) wird mit Natriummethanolat (hergestellt aus Natrium (70 mg, 3.04 mmol) und Methanol (5 mL)) deprotoniert. Nach Zugabe von ⁿButylzintrichlorid (0.429 g, 1.522 mmol) wird durch Kristallisation aus Methanol Verbindung **35**·CH₃OH (0.74 g, 1.413 mmol, 89%) als farblose Blöcke mit einem Schmelzpunkt von 299.5 °C erhalten.

¹H-NMR (600.29 MHz, CDCl₃, 8 Scans): δ 0.89 (t, ³J(¹H–¹H) = 7.4 Hz, 3H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.93 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.18 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.38 (m, 2H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.63 (m, 2H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.75 (m, 2H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 2.18 (s, 3H, C_pCH₃), 2.54 (s, 6H, C_oCH₃), 2.97 (ABX-System, nicht ausgewertet, 2H, NCH₂C(CH₃)₂), 3.61 (ABX-System, nicht ausgewertet, 2H, NCH₂P), 4.13 (b, ν_{1/2} = 15 Hz, NH), 6.77 (d, ⁴J(¹H–³¹P) = 4.5 Hz, C_mH). **¹³C{¹H}-NMR** (150.96 MHz, CDCl₃, 128 Scans): δ 13.7 (s, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 21.1 (s, C_pCH₃), 23.4 (b, ν_{1/2} = 21 Hz, C_oCH₃), 26.2 (s, ¹J(¹³C–¹¹⁷Sn) = 182 Hz, ¹J(¹³C–¹¹⁹Sn) = 190 Hz, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 27.6 (s, ²J(¹³C–^{117/119}Sn) = 57 Hz, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 28.8 (s, C(CH₃)₂), 31.2 (s, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 48.6 (d, ¹J(¹³C–³¹P) = 89 Hz, PCH₂), 60.1 (d, ³J(¹³C–³¹P) = 10 Hz, C(CH₃)₂CH₂), 68.9 (s, C(CH₃)₂), 125.1 (d, ¹J(¹³C–³¹P) = 144 Hz, C_i), 130.8 (d, ³J(¹³C–³¹P) = 14 Hz, C_m), 141.4 (b, ν_{1/2} = 21 Hz, C_p), 142.3 (d, ²J(¹³C–³¹P) = 3 Hz, C_o). **³¹P{¹H}-NMR** (242.99 MHz, CDCl₃, 32 Scans): δ 29.4 (s, ²J(³¹P–¹¹⁷Sn) = 109 Hz, ²J(³¹P–¹¹⁹Sn) = 112 Hz, ²J(³¹P–¹¹⁷Sn) = 182 Hz, ²J(³¹P–¹¹⁹Sn) = 191 Hz). **¹¹⁹Sn{¹H}-NMR** (223.74 MHz, CDCl₃, 256 Scans): δ –419 (dd, ²J(¹¹⁹Sn–³¹P) = 191 Hz, ²J(¹¹⁹Sn–³¹P) = 113 Hz). **Elementaranalyse** für C₁₉H₃₅ClNO₄PSn berechnet (gefunden): 43.3 (43.4)% C, 6.7 (6.6)% H, 2.7 (2.5)% N. **ESI-MS** (Methanol, m/z, positiver Modus): 460.2 [**35**–C]⁺, 496.1 [**35**+H]⁺, 684.2 {HN(CH₂CMe₂O)[CH₂P(Mes)(O)₂–Sn(Cl)ⁿBuOSn(ⁿBu)}⁺, 917.4 [2·**35**–2·Cl–H]⁺, 953.4 [2·**35**–Cl]⁺, 1109.5 [2·**35**+Na]⁺. **IR**: 1126 (s, ν_{P=O}, P=O), 1156 (s, ν_{C–O}, C–OH), 2924 und 2965 (b, ν_{PO–H} und ν_{CO–H}, können nicht zugeordnet werden, PO–H, CO–H, entstanden durch Hydrolyse), 3246 (b, ν_{NH}, N–H).

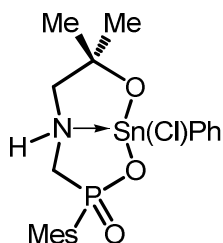
Darstellung von 1,1-Diphenyl-3-mesityl-3-oxy-7,7-dimethyl-1-stanna-2,8-dioxa-3-phospha-5-aza-bicyclo[3.3.0^{1.5}]octan, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})[\text{CH}_2\text{P}(\text{Mes})(\text{O})_2]\text{Sn}(\text{Ph})_2$, **36**



Verbindung **33** (0.291 g, 1.022 mmol) wird mit Natriummethanolat (hergestellt aus Natrium (47 mg, 2.044 mmol) und Methanol (5 mL)) deprotoniert. Nach Zugabe von Diphenylzinndichlorid (0.351 g, 1.022 mmol) wird durch Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Toluol Verbindung $2 \cdot \mathbf{36} \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ (0.63 g, 0.97 mmol, 95%) als farblose Blöcke mit einem Zersetzungspunkt von 238 °C erhalten.

¹H-NMR (CD_3CN , 600.29 MHz, 8 Scans): δ 1.22 (s, 3H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.39 (s, 3H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.24 (s, 3H, C_pCH_3), 2.28 (ABX-System, nicht ausgewertet, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.33 (s, 6H, C_oCH_3), 2.36 (ABX-System, nicht ausgewertet, 2H, NCH_2P), 6.76 (d, $^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 7.0$ Hz, 2H, C_mH), 7.19-7.29 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.37 – 7.44 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.66 (d, 2H, $\text{C}_{\text{arom.}}$), 8.09 (m, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 72.4/81.4$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$). **¹³C{¹H}-NMR** (CD_3CN , 150.96 MHz, 128 Scans): δ 20.9 (s, C_pCH_3), 23.2 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3$ Hz, C_oCH_3), 29.1 (s, 1C, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.0 (s, 1C, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 51.1 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 87.6$ Hz, PCH_2), 62.5 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9.5$ Hz, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 69.1 (s, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 125.3, 127.9, 128.17, 128.20, 128.4, 128.7, 128.9, 129.9, 129.7, 129.8, 129.9, 130.0, 130.3, 136.1, 136.5, 136.7, 136.9, 137.1, 137.8, 140.1, 140.87, 140.94 (22 Signale im Bereich für aromatische Kohlenstoffatome, die einzeln nicht zugeordnet worden sind). **³¹P{¹H}-NMR** (CD_3CN , 242.99 MHz, 32 Scans): δ 21.1 (s, $\nu_{1/2} = 8$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 85$ Hz). **³¹P{¹H}-NMR** (242.99 MHz, CD_3OD , 32 Scans): δ 25.3 (s, $\nu_{1/2} = 13$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 86$ Hz). **¹¹⁹Sn{¹H}-NMR** (CD_3CN , 223.74 MHz, 256 Scans): δ -258 (b, $\nu_{1/2} = 682$ Hz). **¹¹⁹Sn{¹H}-NMR** (CD_3OD , 223.74 MHz, 1024 Scans): δ -259 (b, $\nu_{1/2} = 207$ Hz). **Elementaranalyse** für $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{PSn} \cdot 0.67\text{C}_7\text{H}_8$ berechnet (gefunden): 59.6 (59.4)% C, 6.1 (6.1)% H, 2.3 (2.1)% N. **ESI-MS** (Methanol, m/z, positiver Modus): 308.1 [**33**+Na]⁺, 480.2 [**36**-Ph]⁺, 512.2 [**36**-Ph+MeOH]⁺, 558.2 [**36**+H]⁺, 580.2 [**36**+Na]⁺, 1035.5 [2·**36**-Ph]⁺, 1113.6 [2·**36**+H]⁺, 1135.6 [2·**36**+Na]⁺. **IR**: 1123 (s, $\nu_{\text{P=O}}$, P=O), 1154 (s, $\nu_{\text{C-O}}$, C-OH), 2930 und 2970 (b, $\nu_{\text{PO-H}}$ und $\nu_{\text{CO-H}}$, können nicht zugeordnet werden, PO-H, CO-H, entstanden durch Hydrolyse), 3022 (b, ν_{NH} , N-H).

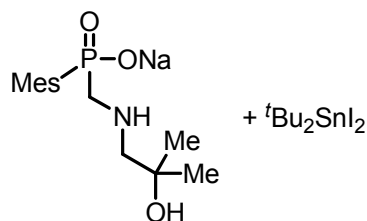
Darstellung von 1-Chlor-1-phenyl-3-mesityl-3-oxy-7,7-dimethyl-1-stanna-2,8-dioxa-3-phospha-5-aza-bicyclo[3.3.0^{1.5}]octan, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})[\text{CH}_2\text{P}(\text{Mes})(\text{O})_2]\text{Sn}(\text{Cl})\text{Ph}$, **37**



Verbindung **33** (0.30 g, 1.02 mmol) wird mit Natriummethanolat (hergestellt aus Natrium (47 mg, 2.04 mmol) und Methanol (5 mL)) deprotoniert. Nach Zugabe von Phenylzintrichlorid (0.31 g, 1.02 mmol) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, um einen weißen Feststoff zu erhalten. Der Rückstand wird in siedendem Toluol aufgenommen, um die erhaltene Suspension zu filtrieren. Nach Abkühlen der Lösung erhält man Verbindung **37**·C₇H₉ (0.05 g, 0.9 mmol, 9%) als farblose Blöcke mit einem Schmelzpunkt von 300 °C (unter Zersetzung).

Verbindung **37**·C₇H₉ ist in kaltem Methanol und Chloroform sehr schlecht, in heißem Methanol und Chloroform schlecht und in polaren und unpolaren Lösungsmitteln nicht löslich. Daher ist es, bis auf ein ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum, nicht möglich **NMR-Analytik** zu betreiben. **³¹P{¹H}-NMR** (CDCl₃, 242.99 MHz, 256 Scans, Lösung mit deutlichem Bodensatz): δ 27.9 ($^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 84/92$ Hz, 50.9% der Integrationen aller Intensitäten), 29.92 (8.8%), 29.95 (8.9%), 32.0 (11.9%), 32.7 (9.2%), 34.0 (9.2), 34.9 (1.5%). **Elementaranalyse** für C₂₀H₂₇ClNO₃PSn·0.75C₇H₉ (0.25 Äquivalente Toluol sind durch Trocknung im Vakuum entfernt worden) berechnet (gefunden): 52.0 (51.8) % C, 5.7 (5.7) % H, 2.4 (2.1) % N. **ESI-MS** (Methanol, m/z, positiver Modus): 308.1 [**33**+Na]⁺, 318.3 [**33**+MeOH+H]⁺, 538.3 [**37**+Na]⁺, 993.4 [2·**37**-Cl]⁺. **IR**: 1156 (s, $\nu_{\text{P=O}}$, P=O), 3262 (b, ν_{NH} , N-H).

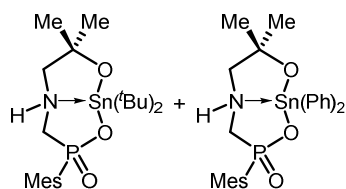
Umsetzung von Verbindung **33** mit Natriummethanolat und Di-*tert*-butylzinndiiodid



Verbindung **33** (0.56 g, 1.96 mmol) wird mit Natriummethanolat (hergestellt aus Natrium (45 mg, 1.96 mmol) und Methanol (5 mL)) deprotoniert. Nach Zugabe von Di-*tert*-butylzinndiiodid (0.96 g, 1.96 mmol) wird von der Reaktionslösung ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Nach der NMR-spektroskopischen Messung werden zu derselben Lösung einige Milligramm der Verbindung **33** gegeben, um erneut ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufzunehmen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (0.5 mL Reaktionslösung + 0.1 mL CD_3OD , 162.03 MHz, 64 Scans) der Reaktionslösung: δ 20.5 (s, 48.7% der Integration aller Intensitäten), 25.3 (s, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 121$ Hz, 51.3 %). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (0.5 mL Reaktionslösung + 0.1 mL CD_3OD + Verbindung **33**, 162.03 MHz, 64 Scans) der Reaktionslösung + Verbindung **33**: 20.4 (s, 49.8%), 25.3 (s, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 120$ Hz, 50.3 %).

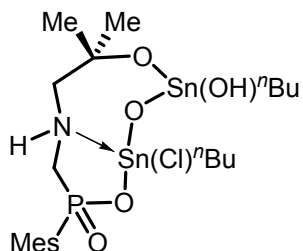
Mischungsexperiment von Verbindung **34** und **36**



Verbindung **34** (15 mg, 29 μmol) und Verbindung **36** (16.2 mg, 29 μmol) werden in je 0.4 mL deuteriertem Methanol gelöst. Nach Zusammengeben der Lösungen wird die erhaltene klare Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242.99 MHz, CD_3OD , 512 Scans): δ 23.8 (bs, $\nu_{1/2} = 12$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 121$ Hz, Verbindung **34**), 23.9 (bs, $\nu_{1/2} = 10$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 85$ Hz, Verbindung **36**). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD , 223.74 MHz, 10240 Scans): δ -260 (bs, $\nu_{1/2} = 224$ Hz, Verbindung **36**), -212.5 (bs, $\nu_{1/2} = 442$ Hz, Verbindung **34**).

Darstellung von 1,3-Di-*n*-butyl-1-chlorido-3-hydroxido-9-mesityl-9-oxy-5,5-dimethyl-1,3-distanna-2,4,10-trioxa-9-phospha-7-aza-bicyclo[5.3.0¹⁻⁷]decan, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})[\text{CH}_2\text{P}(\text{Mes})(\text{O})_2]\text{Sn}(\text{OH})^n\text{BuOSn}(\text{Cl})^n\text{Bu}$, **38**



Durch Lösen von **35**·CH₃OH (20 mg, 0.038 mmol) in Dichlormethan (2 mL) und Unterschichten mit Wasser (2 mL) werden an der Grenzschicht zwischen wässriger und organischer Phase wenige Einkristalle von Verbindung **38**·0.5CH₂Cl₂·H₂O in Form von farblosen Plättchen erhalten.

3.6. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Zickgraf, M. Beuter, U. Kolb, M. Dräger, R. Tozer, D. Dakternieks, K. Jurkschat, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 275–276, 203.
- [2] K. Jurkschat, C. Mügge, J. Schmidt, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 287, c1 - c4.
- [3] A. Tzschach, K. Jurkschat, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58.
- [4] a) K. Jurkschat, A. Tzschach, C. Muegge, J. Piret-Meunier, M. van Meerssche, G. van Binst, C. Wynants, M. Gielen, R. Willem, *Organometallics* **1988**, 7, 593; b) K. Jurkschat, J. Schilling, C. Muegge, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, M. Gielen, R. Willem, *Organometallics* **1988**, 7, 38; c) B. M. Schmidt, M. Dräger, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 410, 43; d) K. Jurkschat, A. Tzschach, H. Weichmann, P. Rajczy, M. A. Mostafa, L. Korecz, K. Burger, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 179, 83.
- [5] K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, C13 - C16.
- [6] a) C. Mügge, H. Pepermans, M. Gielen, R. Willem, A. Tzschach, K. Jurkschat, *Z. anorg. allg. Chem.* **1988**, 567, 122; b) K. Jurkschat, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 317, 145; c) K. Jurkschat, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 45; d) K. Jurkschat, A. Tzschach, M. Dargatz, H. Pepermans, M. Gielen, R. Willem, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, 107, 170.
- [7] K. Jurkschat, M. Scheer, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 281, 173.
- [8] a) M. Gock, B. Wiedemann, C. Dietz, C. Bai, M. Lutter, V. Abeyawarathan, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, 32, 4262; b) K. Jurkschat, C. Mügge, A. Tzschach, A. Zschunke, M. F. Larin, V. A. Pestunovich, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 139, 279; c) A. Zschunke, C. Mügge, M. Scheer, K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1983**, 13, 201; d) M. Lutter, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Main Group Met. Chem.* **2012**, 35; e) A. Zschunke, A. Tzschach, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 112, 273; f) T. Berends, L. Iovkova, G. Bradtmöller, I. Oppel, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, 635, 369; g) T. Berends, L. Iovkova, E. R. T. Tiekink, K. Jurkschat, *Acta Cryst.* **2010**, E66, m715-m716; h) L. Iovkova-Berends, T. Berends, T. Zöllner, D. Schollmeyer, G. Bradtmöller,

- K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 3463; i) L. Iovkova-Berends, T. Berends, T. Zöllner, G. Bradtmöller, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 3191.
- [9] T. Zöllner, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, T. Berends, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 2361.
- [10] A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat, *Z. anorg. allg. Chem.* **1984**, 512, 177.
- [11] L. Iovkova-Berends, T. Berends, C. Dietz, G. Bradtmöller, D. Schollmeyer, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 3632.
- [12] T. Zöllner, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1872.
- [13] A. Zschunke, M. Scheer, M. Völtzke, K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 325.
- [14] a) K. Jurkschat, C. Mügge, A. Tzschach, A. Zschunke, G. Engelhardt, E. Lippmaa, M. Mägi, M. F. Larin, V. A. Pestunovich, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 171, 301; b) B. Glowacki, M. Lutter, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 10218; c) L. Korecz, A. A. Saghier, K. Burger, A. Tzschach, K. Jurkschat, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 58, 243.
- [15] K. Jurkschat, C. Mügge, A. Tzschach, A. Zschunke, G. W. Fischer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1980**, 463, 123.
- [16] A. Tzschach, K. Jurkschat, A. Zschunke, C. Mügge, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 193, 299.
- [17] M. Gielen, E. Joosen, T. Mancilla, K. Jurkschat, R. Willem, *Main Group Met. Chem.* **1987**, 10, 147.
- [18] A. Tzschach, K. Jurkschat, C. Mügge, *Z. anorg. allg. Chem.* **1982**, 492, 135.
- [19] L. Iovkova-Berends, M. Seiger, T. Westfeld, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 5808.
- [20] A. Tzschach, K. Jurkschat, A. Zschunke, C. Mügge, *Z. anorg. allg. Chem.* **1982**, 488, 45.
- [21] a) A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat, *Z. anorg. allg. Chem.* **1984**, 508, 73; b) C. Wynants, G. van Binst, C. Muegge, K. Jurkschat, A. Tzschach, H. Pepermans, M. Gielen, R. Willem, *Organometallics* **1985**, 4, 1906; c) A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat, A. Zschunke, C. Mügge, *Z. anorg. allg. Chem.* **1983**, 502, 158; d) A. Zschunke, C. Mügge, H. Meyer, A. Tzschach, K. Jurkschat, *Org. Magn. Reson.* **1983**, 21, 315; e) R. Willem, M. Gielen, J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet.*

- Chem.* **1984**, 277, 335; f) C. Mügge, K. Jurkschat, A. Tzschach, A. Zschunke, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 164, 135; g) A. Tzschach, K. Jurkschat, M. Scheer, J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 259, 165; h) A. Tzschach, K. Jurkschat, M. Scheer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1983**, 507, 196.
- [22] U. Kolb, M. Dräger, E. Fischer, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 423, 339.
- [23] J. P. Coleman, J. R. Ebner, E. A. Hauptfear, P. J. Lennon, J. A. Schaper, S. J. Tremont, S. G. Wolfson, P. H. Brodsky, US Patent 2005/0054871 A1, **2005**.
- [24] a) M. K. Stern, B. K. Cheng, J. R. Ebner, D. P. Riley, US Patent 5602276, **1997**;
b) I. Hodgekins, US Patent 5500485, **1996**.
- [25] a) N. V. Tsiur'nikova, Y. V. Bolt, S. K. Belus, *Russ. Chem. Bull.* **2015**, 64, 1200;
b) B. I. Makaranets, T. N. Polynova, M. A. Porai-Koshits, S. A. Il'ichev, *Russ Chem Bull* **1984**, 33, 2430.
- [26] P. P. Notte, A. Devaux, J. H. J. Van Bree, EU Patent 1932848 A1, **2008**.
- [27] K. Moedritzer, R. R. Irani, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 1603.
- [28] K.-H. Worms, K. Wollmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1971**, 381, 260.
- [29] I. A. Natchev, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1988**, 37, 133.
- [30] a) L. Maier, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1991**, 61, 65; b) J. E. Franz, US Patent 3799758, **1971**.
- [31] a) A. Devaux, S. Burck, P. Notté, WO Patent 2014/01986 A1, **2014**; b) R. V. H. Jones, M. C. H. Standen, G. A. Rae, D. J. Ritchie, US Patent 5527953, **1996**.
- [32] P. Notté, C. N. Pirard, D. Lemin, WO Patent 2010/136566 A1, **2010**.
- [33] a) J.-G. Mao, Z. Wang, A. Clearfield, *New J. Chem.* **2002**, 26, 1010; b) A. Donnadio, M. Nocchetti, F. Costantino, M. Taddei, M. Casciola, F. da Silva Lisboa, R. Vivani, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 13220.
- [34] J. E. Franz, US Patent 3799758, **1974**.
- [35] a) V. R. Gaertner, P. C. Hamm, US Patent 4047927, **1977**; b) V. R. Gaertner, US Patent 4105432, **1978**.
- [36] L. Maier, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1981**, 11, 139.
- [37] a) D. G. Cameron, H. R. Hudson, I. A. O. Ojo, M. Pianka, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1988**, 40, 183; b) E. Uhlig, W. Achilles, *J. Prakt. Chem.* **1969**, 311, 529.
- [38] D. Redmore, B. Dhawan, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **2007**, 16, 233.
- [39] W. Duan, H. Oota, K. Sawada, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3075.

- [40] T. Ichikawa, K. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 829.
- [41] a) J. E. Franz, US Patent 3977860, **1976**; b) J. E. Franz, DE Patent 2166573, **1971**; c) J. E. Franz, US Patent 3988142, **1976**.
- [42] a) V. Solodenko, T. Kasheva, V. Kukhar, *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 1631; b) M. Hariharan, R. J. Motekaitis, A. E. Martell, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 470; c) P. Hermann, I. Lukeš, B. Máca, M. Buděšínský, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, *79*, 43; d) P. Kafarski, B. Lejczak, *Synthesis* **1988**, *1988*, 307.
- [43] a) M. Lukáš, P. Vojtíšek, P. Hermann, J. Rohovec, I. Lukeš, *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 79; b) S. Vassiliou, A. Grabowiecka, P. Kosikowska, A. Yiotakis, P. Kafarski, L. Berlicki, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 5736.
- [44] M. Gielen, H. Dalil, L. Ghys, B. Boduszek, E. R. T. Tiekink, J. C. Martins, M. Biesemans, R. Willem, *Organometallics* **1998**, *17*, 4259.
- [45] a) W. Zhou, J. Zhang, Z.-G. Sun, Y.-Y. Zhu, C.-Q. Jiao, S.-P. Shi, L.-L. Dai, T. Sun, W.-Z. Li, M.-X. Ma et al., *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *47*, 37; b) C. Jiao, Z. Sun, Y. Zhu, K. Chen, J. Zhu, C. Li, C. Wang, S. Sun, H. Tian, W. Chu et al., *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *387*, 186.
- [46] T. L. Cairns, J. H. Fletcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1034.
- [47] a) K. Ando, Y. Iwata, WO Patent 2010/084767 A1, **2009**; b) B. Wu, K. Li, P. Toy, *Synlett* **2012**, *23*, 2564; c) Y. Shigeta, Y. Hirokawa, H. Nagai, K. Nagae, T. Watanabe, M. Ito, Y. Matsuura, J. Kamon, M. Horikawa, K. Takeuchi, WO Patent 2009/057827 A1, **2009**.
- [48] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Anorganische Chemie*, Pearson Studium, München u.a., **2006**.
- [49] R. G. Swisher, R. R. Holmes, *Organometallics* **1984**, *3*, 365.
- [50] G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [51] K. Brandenburg, *DIAMOND*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1999**.
- [52] a) J. Beckmann, K. Jurkschat, U. Kaltenbrunner, S. Rabe, M. Schürmann, D. Dakternieks, A. Duthie, D. Müller, *Organometallics* **2000**, *19*, 4887; b) J. Beckmann, K. Jurkschat, S. Rabe, M. Schürmann, D. Dakternieks, *Z. anorg. allg. Chem.* **2001**, *627*, 458; c) R. Okawara, M. Wada, *J. Organomet. Chem.* **1963**, *1*, 81; d) H. Puff, E. Friedrichs, F. Visel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *477*, 50; e) P. G. Harrison, M. J. Begley, K. C. Molloy, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 213; f) H. Puff, I. Bung, E. Friedrichs, A. Jansen, *J. Organomet. Chem.*

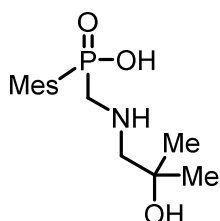
- 1983**, 254, 23; g) M. Mehring, M. Schürmann, H. Reuter, D. Dakternieks, K. Jurkschat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1112; h) M. Mehring, M. Schürmann, I. Paulus, D. Horn, K. Jurkschat, A. Orita, J. Otera, D. Dakternieks, A. Duthie, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 574, 176; i) M. Schulte, M. Schürmann, K. Jurkschat, D. Dakternieks, *Chem. Commun.* **1999**, 1291; j) D. Dakternieks, A. Duthie, B. Zobel, K. Jurkschat, M. Schürmann, E. R. T. Tiekink, *Organometallics* **2002**, 21, 647; k) D. Dakternieks, K. Jurkschat, D. Schollmeyer, H. Wu, *Organometallics* **1994**, 13, 4121; l) U. Baumeister, D. Dakternieks, K. Jurkschat, M. Schürmann, *Main Group Met. Chem.* **2002**, 25.
- [53] a) H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**; b) W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2003**.
- [54] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176.
- [55] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.
- [56] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3.
- [57] A. L. Spek, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 9.
- [58] W. Clegg, *Acta Cryst.* **2003**, E59, e2-e5.
- [59] a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 849; b) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.
- [60] a) C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 453; b) C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2008**, 41, 466.

3.7. KRISTALLOGRAPHISCHE TABELLEN

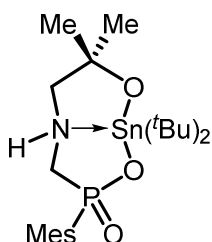
	33 ·0.5H ₂ O	34	35 ·CH ₃ OH
Summenformel	C ₂₈ H ₅₁ N ₂ O _{6.5} P ₂	C ₂₂ H ₄₀ NO ₃ PSn	C ₁₉ H ₃₅ CINO ₄ PSn
Molekulargewicht [g/mol]	581.64	516.21	526.59
T [K]	123(2)	173(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>
a [Å]	11.1349(11)	9.3788(3)	14.1822(11)
b [Å]	12.3895(12)	12.0473(4)	15.8289(12)
c [Å]	13.4717(13)	12.3687(4)	21.1853(17)
α [°]	102.722(8)	66.912(3)	90
β [°]	113.457(9)	78.699(3)	90
γ [°]	102.038(8)	89.587(3)	90
V [Å ³]	1569.3(3)	1256.91(8)	4755.9(6)
Z	2	2	8
ρ _{calcd.} [g/cm ³]	1.231	1.364	1.471
μ [1/mm]	0.182	1.100	1.276
F(000)	630	536	2160
Kristallgröße [mm ³]	0.183 · 0.099 · 0.029	0.190 · 0.160 · 0.150	0.120 · 0.100 · 0.090
θ-Bereich [°]	2.271 – 25.498	2.565 – 25.496	2.573 – 25.496
Index-Bereich	–13<=h<=13 –14<=k<=14 –16<=l<=16	–11<=h<=11 –14<=k<=14 –14<=l<=14	–17<=h<=17 –19<=k<=19 –25<=l<=25
gesammelte Reflexe	20124	14411	104792
Unabhängige Reflexe / Rint.	5849 / 0.0932	4686 / 0.0311	4407 / 0.0243
Vollständigkeit zu θ _{max} [%]	99.9	99.9	99.7
Restraints / Parameter	26 / 379	0 / 268	2 / 259
GoF(F ²)	1.102	1.093	1.630
R1(F) [I > 2σ(I)]	0.0940	0.0224	0.0197
wR2(F2) (Alle Daten)	0.2828	0.0548	0.0716
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.966 / –0.820	0.527 / –0.270	0.906 / –0.645
Messnummer	3413	3361	B0116
Gerät	<i>Oxford XcaliburS</i>	<i>Oxford XcaliburS</i>	<i>APEX-II CCD</i>

	2·36·2C₇H₈	37·C₇H₉	38·0.5CH₂Cl₂·H₂O
Summenformel	C ₆₆ H ₈₀ N ₂ O ₆ P ₂ Sn ₂	C ₂₇ H ₃₅ ClNO ₃ PSn	C _{22.5} H ₄₄ Cl ₂ NO ₆ PSn ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1296.64	1213.34	763.83
T [K]	173(2)	173(2)	253(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
a [Å]	17.3018(3)	15.1682(5)	11.0678(8)
b [Å]	29.6570(4)	14.0011(4)	11.2441(7)
c [Å]	12.6259(2)	13.1079(4)	14.7773(12)
α [°]	90	90	82.695(6)
β [°]	104.502(2)	100.817(3)	69.329(7)
γ [°]	90	90	73.300(6)
V [Å ³]	6272.18(18)	2734.28(15)	1647.4(2)
Z	4	4	2
ρ _{calcd.} [g/cm ³]	1.373	1.474	1.540
μ [1/mm]	0.898	1.119	1.759
F(000)	2672	1240	766
Kristallgröße [mm ³]	0.397 · 0.358 · 0.221	0.351 · 0.182 · 0.103	0.190 · 0.113 · 0.042
θ-Bereich [°]	2.392 – 27.500	2.382 – 27.497	2.365 – 28.997
Index-Bereich	–19 ≤ h ≤ 22 –38 ≤ k ≤ 38 –16 ≤ l ≤ 16	–19 ≤ h ≤ 19 –18 ≤ k ≤ 18 –17 ≤ l ≤ 16	–15 ≤ h ≤ 15 –15 ≤ k ≤ 15 –20 ≤ l ≤ 20
gesammelte Reflexe	50057	23740	42188
Unabhängige Reflexe / Rint.	14419 / 0.0354	6275 / 0.0331	8750 / 0.1984
Vollständigkeit zu θ _{max} [%]	99.9	99.9	99.9
Restraints / Parameter	2 / 723	1 / 317	61 / 297
GoF(F ²)	1.169	1.136	0.962
R1(F) [I > 2σ(I)]	0.0284	0.0248	0.0863
wR2(F2) (Alle Daten)	0.0749	0.0666	0.2262
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.701 / –0.529	0.422 / –0.436	2.506 / –1.248
Messnummer	3411	3414	3389
Gerät	<i>Oxford XcaliburS</i>	<i>Oxford XcaliburS</i>	<i>Oxford XcaliburS</i>

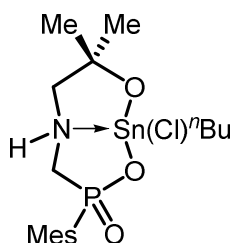
3.8. VERZEICHNIS NEUER VERBINDUNGEN



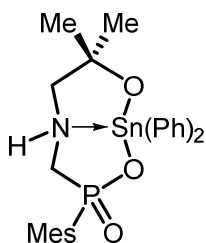
(2-Hydroxy-2-methylpropyl)aminomethylmesitylphosphonsäure,
 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{Mes})(\text{OH})]$, **33**



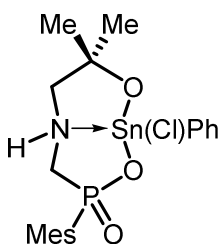
1,1-Di-*n*-butyl-3-mesityl-3-oxy-7,7-dimethyl-1-stanna-2,8-dioxa-3-phospha-5-aza-bicyclo[3.3.0^{1.5}]octan,
 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})[\text{CH}_2\text{P}(\text{Mes})(\text{O})_2]\text{Sn}(\text{}^n\text{Bu})_2$, **34**



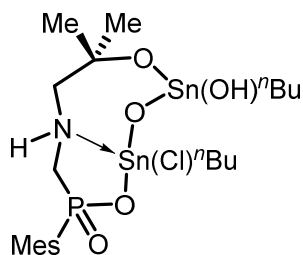
1-Chloro-1-*n*-butyl-3-mesityl-3-oxy-7,7-dimethyl-1-stanna-2,8-dioxa-3-phospha-5-aza-bicyclo[3.3.0^{1.5}]octan,
 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})[\text{CH}_2\text{P}(\text{Mes})(\text{O})_2]\text{Sn}(\text{Cl})\text{}^n\text{Bu}$, **35**



1,1-Diphenyl-3-mesityl-3-oxy-7,7-dimethyl-1-stanna-2,8-dioxa-3-phospha-5-aza-bicyclo[3.3.0^{1.5}]octan,
 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})[\text{CH}_2\text{P}(\text{Mes})(\text{O})_2]\text{Sn}(\text{Ph})_2$, **36**



1-Chloro-1-phenyl-3-mesityl-3-oxy-7,7-dimethyl-1-stanna-2,8-dioxa-3-phospha-5-aza-bicyclo[3.3.0^{1.5}]octan,
 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})[\text{CH}_2\text{P}(\text{Mes})(\text{O})_2]\text{Sn}(\text{Cl})\text{Ph}$, **37**



1,3-Di-*n*-butyl-1-chlorido-3-hydroxido-9-mesityl-9-oxy-5,5-dimethyl-1,3-distanna-2,4,10-trioxa-9-phospha-7-aza-bicyclo[5.3.0^{1.7}]decan,
 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})[\text{CH}_2\text{P}(\text{Mes})(\text{O})_2]\text{Sn}(\text{OH})\text{}^n\text{BuOSn}(\text{Cl})\text{}^n\text{Bu}$, **38**

3.9. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Allgemeine Abkürzungen			
°	Grad	°C	Grad Celsius
μmol	Mikromol	Å	Angström
Ar	Aryl	BINOL	1,1'-Bi-2-naphthol
Bu	Butyl	Δ	Temperaturerhöhung
d	Tage	Et	Ethyl
g	Gramm	h	Stunden
Me	Methyl	mL	Milliliter
mmol	Millimol	Ph	Phenyl
Pr	Propyl	R	Organischer Rest
RT	Raumtemperatur	Sdp.	Siedetemperatur
Smp.	Schmelztemperatur	THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl		

NMR- und IR-Spektroskopie			
$\delta_{\text{arom.}}$	Aromatisches Kohlenstoffatom	δ	Chemische Verschiebung
d	Dublett	dd	Dublett von Dublett
$\nu_{1/2}$	Halbwertsbreite	dq	Dublett von Quartett
dt	Dublett von Triplet	ESI	Elektrospray-Ionisation
Hz	Hertz	<i>i</i>	<i>ipso</i>
IR	Infrarot	<i>m</i>	<i>meta</i>
<i>m/z</i>	Masse pro Ladung	MHz	Megahertz
MS	Massenspektrum	nJ	Kopplung über n Bindungen
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>p</i>	<i>para</i>	s	NMR: Singulett, IR: scharf
t	<i>triplett</i>	b	breit

Graphensatzanalyse			
G	Designator	C	Kette
R	Ring	S	Intramolekulares Muster
D	Andere finite Muster	d	Anzahl der Donoren
a	Anzahl der Akzeptoren	N_x	Graphensatz mit x Wasserstoffbrückenbindungen
n	Grad des Musters		

Einkristallröntgenstrahlenstrukturanalyse

a, b, c	Seitenlänge der Elementarzelle	e	Restelektronendichte
α, β, γ	Winkel zwischen den Kanten der Zelle	Goof	Goodness-of-Fit
F(000)	Anzahl der Elektronen in der Zelle	R	Restwert
V	Volumen	wR	Gewichteter Restwert
Z	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	μ	Absorptionskoeffizient
$\rho_{\text{calcd.}}$	Berechnete Dichte		

Im Zeitraum vom 05.07.2011 bis zum 05.03.2017 wurden von dem Autor dieser Dissertationsschrift insgesamt 313 Molekülstrukturen für Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der Arbeitsgruppe von PROF. DR. KLAUS JURKSCHAT und Kooperationspartnern durch Röntgenstrahlenbeugung an Einkristallen bestimmt.

M. Sc. Michael Lutter

Unnaer Straße 5
59457 Werl
Lutter@gmx.de
0176 7060 8060

LEBENS LAUF

Geburtsdatum und -ort: 06.10.1984 in Soest
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet

STUDIUM

09/2010–dato Technische Universität Dortmund
Promotion im Fach Anorganische Chemie
Thema: Phosphorhaltige Säuren und ihre Zinnderivate: Synthesen und
Strukturen
Zusätzliche Tätigkeit als Haupt-Kristallograph der Arbeitsgruppe
Jurkschat und für internationale Kooperationspartner.

11/2007–07/2010 Technische Universität Dortmund
Studium der Chemie, Gesamtnote 1.9
Abschluss: *Master of Science* in Anorganischer Chemie
Thema: *Ethanolaminderivate des Siliciums:
Synthese, Struktur und Reaktivität.*

10/2004–11/2007 Technische Universität Dortmund
Studium der Chemie, Gesamtnote 2.5
Abschluss: *Bachelor of Science* in Anorganischer Chemie
Thema: *Synthese und Struktur neuer Zinn(II)-Alkoxide.*

BERUFSERFahrung

07/2004–05/2010 Mini-Job als Mitarbeiter in der Analytischen Chemie
GC Galvano Consult GmbH,
Westerhaar 29, 58739 Wickede (Ruhr)

SCHULBILDUNG

08/1995–06/2004 Privates Ursulinengymnasium, 59457 Werl
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife, Gesamtnote 2.1

AUSZEICHNUNG

09.09.2010 Audience Poster Award bei der Tagung „1. Junges Chemie Symposium Ruhr“ in der Ruhr Universität Bochum für das Poster mit dem Titel „*Synthesis, Structures and Reactivity of Novel Silocanes*“

PERSÖNLICHE INTERESSEN

Musik, Musik, Musik.

FORTBILDUNGEN

- 12/2016 Innerbetriebliche Weiterbildung „*Schwierige Typen in Kommunikationsprozessen – Problemtypen in Dialogen angemessen begegnen*“ an der Technischen Universität Dortmund
- 12/2016 Innerbetriebliche Weiterbildung „*Personalauswahl zur Stellenbesetzung*“ an der Technischen Universität Dortmund
- 11/2016 Innerbetriebliche Weiterbildung „*Feedback geben und nehmen*“ an der Technischen Universität Dortmund
- 06/2016 Innerbetriebliche Weiterbildung „*Projektmanagement*“ an der Technischen Universität Dortmund
- 02/2015 Patentseminar „*Wettbewerbsvorsprung durch Patentinformation*“ an der Technischen Universität Dortmund
- WS 14/15 Vorlesung „*Industrielle Organische Chemie – Innovations Management*“, gehalten von Prof. Dr. H. W. Engels, Evonik Industries AG
- 09/2013 Kristallographie-Fortbildung „*ChemKrist-Workshop – Absolute Structure and Twinning*“ am MPI für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr
- 07/2013 Anwenderseminar „*Materialanalytik – Von der Probe zum Ergebnis*“ von PerkinElmer in Köln
- 10/2012 Innerbetriebliche Weiterbildung „*Gefährdungsbeurteilung*“ an der Technischen Universität Dortmund
- 07/2012 Workshop „*Fehler, Fallen und Probleme in der Einkristallstrukturanalyse*“ durch Prof. Dr. Christian Näther im Institut für Anorganische und Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
- WS 08/09 Vorlesungszyklus „*Katalyse*“ des Ruhr-Lehrverbunds Katalyse, bestehend aus Mitgliedern der Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, der Ruhr-Universität Bochum und der Technischen Universität Dortmund

PUBLIKATIONEN

16. The Role of the Trichlorostannyl Ligand in Tin-Ruthenium Arene Complexes: Experimental and Computational Studies
R. Jambor, M. Novák, M. Bouška, L. Dostál, M. Lutter, K. Jurkschat, J. Turek, F. De Proft, Z. Růžičková
Eur. J. Inorg. Chem. **2017**, in print, DOI: 10.1002/ejic.201700098.
15. Reactivity of Elemental Tin and Zinc toward Organophosphonic Acid Dialkyl Esters: A New One-Pot Recipe for the Synthesis of Coordination Assemblies Derived from O-Alkylorganophosphonate Ligands
R. Shankar, S. Mendiratta, N. Singla, G. Kociok-Köhn, M. Lutter, K. Jurkschat,
Inorg. Chem. **2017**, 56 (2), 721-724.
14. Syntheses, Structures and Complexation Studies of Tris(organostannyl)methane Derivatives
A. Siakam Wendji, M. Lutter, L. M. Stratmann, K. Jurkschat,
ChemistryOpen **2016**, 5, 554-565.
13. Novel Stannatrane $N(CH_2CMe_2O)_2(CMe_2CH_2O)SnOt-Bu$ and Related Trinuclear Tin(IV) Oxoclusters. Two Isomers in One Crystal
B. Glowacki, M. Lutter, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat,
Inorg. Chem. **2016**, 55, 10218-10228.
12. A Ferrocenyl-Backboned Unsymmetric O,C-Coordinating Ligand and Its Tin Derivatives
B. Janssen, H. Alnasr, M. Lutter, K. Jurkschat,
ChemistryOpen **2016**, 5, 319-324.
11. Silicon- and Tin-Containing Open-Chain and Eight-Membered-Ring Compounds as Bicentric Lewis Acids toward Anions
A. Siakam Wendji, C. Dietz, S. Kühn, M. Lutter, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat,
Chem. Eur. J. **2016**, 22, 404-416.
10. cyclo-Stannasiloxanes Containing both Oxygen Atoms and Methylene Moieties within the Ring and Formation of Related Organotin Oxo Clusters
S. Baba Haj, C. Dietz, M. Lutter, K. Jurkschat,
Organometallics **2015**, 34, 5555-5565.

09. *Different Complexation Behavior of P-Functionalized Ferrocene Derivatives Towards SnCl₂, SnCl₄ and SnPh₂Cl₂: Auto-ionization and Redox-Type Reactions*
M. Gawron, C. Dietz, M. Lutter, A. Duthie, V. Jouikov, K. Jurkschat,
Chem. Eur. J. **2015**, *21*, 16609-16622.
08. *N-Coordinated Tin(II) Trifluoromethanesulfonates and Their Reactions with Transition Metal Carbonyls*
M. Bouska, L. Dostál, M. Lutter, B. Glowacki, Z. Ruzickova, D. Beck, R. Jambor, K. Jurkschat,
Inorg. Chem. **2015**, *54*, 6792-6800.
07. *On the Reactivity of RSnCl and RSiMe₃ {R = 4-tBu-2,6-[P(O)(OiPr)₂]₂C₆H₂} towards BF₃·OEt₂: Competing Lewis Acidities*
M. Wagner, M. Lutter, C. Dietz, M. H. Prosenc, K. Jurkschat,
Eur. J. Inorg. Chem. **2015**, 2152-2158.
06. *[Me₂C{SnCH(SiMe₃)₂]₂. A μ-Me₂C-bridged tetrastanna tetrahedrane.*
M. Wagner, M. Lutter, B. Zobel, W. Hiller, M. H. Prosenc, K. Jurkschat,
Chem. Commun. **2015**, *51*, 153-156.
05. *Syntheses and Molecular Structures of [RSn{W(CO)₃Cp}₂][W(CO)₃Cp], [RSn{W(CO)₃Cp}Cl₂], and Sn{W(CO)₃Cp}Cr(CO)₅ (R = [4-t-Bu-2,6-{P(O)(OR')₂]₂C₆H₂], R' = Et, i-Pr). Autoionization Induced by Intramolecular P=O→Sn Coordination.*
S. Krabbe, M. Wagner, C. Löw, C. Dietz, M. Schürmann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, M. Lutter, K. Jurkschat,
Organometallics **2014**, *33*, 4433-4441.
04. *Novel Tin-Containing Crown Ether Substituted Ferrocenophanes as Redox-Active Hosts for the Ditopic Complexation of Lithium Chloride.*
A. Siakam Wendji, M. Lutter, C. Dietz, V. Jouikov, K. Jurkschat,
Organometallics **2013**, *32* (20), 5720-5730.
03. *Simplicity Meets Beauty. Trapping Molecular Dimethyltin Oxide in the Novel Organotinoxo Cluster [MeN(CH₂CH₂O)₂SnMe₂Me₂SnO]₃.*
M. Gock, B. Wiedemann, C. Dietz, C. Bai, M. Lutter, V. Abeyawarathan, K. Jurkschat,
Organometallics **2013**, *32* (15), 4262-4269.

02. *The 2,8-dioxa-5-aza-1-sila-bicyclo[3.3.0^{1.5}]octane PhN(CH₂CH₂O)₂SiH₂ as reducing reagent: synthesis and molecular structure of PhN(CH₂CH₂O)₂Sn.*

T. Zöller, M. Lutter, T. Berends, K. Jurkschat,
Main Group Met. Chem. **2013**, 36 (3-4), 77-82.

01. *N-Aryl-substituted 5-aza-2,8-dioxasilabicyclo[3.3.0^{1.5}]octanes: syntheses, molecular structures, DFT calculations and cyclovoltammetric studies.*

M. Lutter, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, V. Jouikov, K. Jurkschat,
Main Group Met. Chem. **2012**, 35 (1-2), 41-45.

Acknowledgment in einem Artikel von L. N. Obasi und P. Ramasami (*J. Mol. Struct.* **2016**, 1120, 180-186) für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Titelkomponente und deren Lösung.

Acknowledgments in fünf Artikeln von M. Melnik und P. Mikuš (*Main Group Met. Chem.* **2012**, 35 (5-6), 117-127; **2013**, 36 (1-2), 1-10; **2013**, 36 (3-4), 61-67; **2013**, 36 (1-2), 69-75; **2013**, 36 (1-2), 151-160) für Problemlösungen bei der Erstellung von Grafiken.

TAGUNGSTEILNAHMEN

- | | |
|---------|---|
| 02/2017 | <i>10. Tag der Chemie</i>
an der Technischen Universität Dortmund als Sessionleitung |
| 10/2016 | <i>LANXESS-Symposium des JCF Dortmund</i>
im Chempark Leverkusen der LANXESS Deutschland GmbH mit Vortragsteilnahme
„ α -Aminophosphinic Acids and their Metal Derivatives“ |
| 09/2016 | <i>18. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung</i>
an der Freien Universität Berlin mit Posterteilnahme
„Derivatives of α -Aminomethylphosphinic Acids. Syntheses, Structures and Reactivity“ |
| 08/2016 | <i>International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead</i>
an der University of Pardubice mit Posterteilnahme
„Derivatives of α -Aminomethylphosphinic Acids. Syntheses, Structures and Reactivity“ |
| 02/2016 | <i>9. Tag der Chemie</i>
an der Technischen Universität Dortmund mit Vortragsteilnahme
„ α -Aminophosphinic Acids and their Metal Derivatives“ |

- 03/2015 *12th European Workshop on Phosphorus Chemistry*
an der Universität Kassel mit Vortragsteilnahme
„ α -Aminophosphinic Acids and their Tin Derivatives. New Ligands for the
Catalysis of Polyurethane Formation“
- 02/2015 *8. Tag der Chemie*
an der Technischen Universität Dortmund mit Posterteilnahme
„ α -Aminophosphinic Acids and their Tin Derivatives“
- 09/2014 *17. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung*
an der Universität des Saarlandes in Saarbrücken mit Posterteilnahme
„Novel α -Aminophosphinic acids. Synthesis, Structures and Reactivity“
- 09/2012 *16. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung*
an der Georg-August-Universität Göttingen mit Posterteilnahme
„Syntheses, Molecular Structures, DFT Calculations, and
Cyclovoltammetric Studies of *N*-Aryl-Substituted 5-Aza-2,8-
dioxasilabicyclo[3.3.0^{1.5}]octanes.“
- 09/2012 *6th European Silicon Days Conference*
an der Ecole Supérieure de Physique Chimie Electronique de Lyon mit
Posterteilnahme
„*N*-Aryl-Substituted 5-Aza-2,8-dioxasilabicyclo[3.3.0^{1.5}]octanes.
Syntheses, Molecular Structures, DFT Calculations, and
Cyclovoltammetric Studies“
- 09/2010 *15. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung*
an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg mit Posterteilnahme
„Synthesis, Structures and Reactivity of Novel Silocanes“
- 09/2010 *1. Junges Chemie Symposium Ruhr*
an der Ruhr-Universität Bochum mit Posterteilnahme
„Synthesis, Structures and Reactivity of Novel Silocanes“

EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG (AFFIDAVIT)

Michael Lutter

Matr.-Nr.: 109277

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Phosphorhaltige Säuren und ihre Zinnderivate: Synthesen und Strukturen“ selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der *TU Dortmund* noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

Ort, Datum

Unterschrift

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW. Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar. Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB. Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Ort, Datum

Unterschrift