

**Synthese, Struktur und Reaktionsverhalten von  
Bis(*diisopropoxyphosphonylphenyl*)-substituierten  
Phosphanen.  
Metallkomplexe, Phosphorane und Phosphole**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

von

M.Sc. MICHAEL JOHANNES GOCK

aus

Dülmen

Referent:

Prof. Dr. K. JURKSCHAT

Korreferent:

Prof. Dr. R. STREUBEL







Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01.11.2010 bis zum 31.12.2013  
von MICHAEL GOCK, geboren am 12.06.1985 in Dülmen,

unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. K. JURKSCHAT

durchgeführt,

dem ich hiermit herzlichst für die interessante Aufgabenstellung sowie  
seine wertvollen Anregungen und für die ständige Betreuung  
bei der Durchführung dieser Arbeit danke.

Herrn Prof. Dr. R. STREUBEL

danke ich freundlichst für die Übernahme des Korreferats.

Ich danke allen Mitarbeitern des Lehrstuhls von  
Prof. Dr. K. JURKSCHAT  
für die Bereitschaft zur Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Dr. THOMAS ZÖLLER, Herrn M. Sc. MICHAEL LUTTER und  
Frau Dipl. Chem. CHRISTINA DIETZ  
danke ich für die Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen.

Mein besonderer Dank gilt  
Herrn Dr. MICHAEL WAGNER und Herrn M. Sc. BENEDIKT PIORR für die stetige  
Diskussionsbereitschaft während dieser Arbeit und  
meinen Auszubildenden PHILIPP GEORG und TOBIAS ENGELS  
für die gute, produktive Arbeitsatmosphäre und lustige Zeit im Labor.

Herrn M.Sc. NILS RENTMEISTER aus dem Arbeitskreis Behr  
danke ich für die Durchführung der Hydroformylierungsreaktion.

Einen besonderen Dank verdient meine Freundin VINU,  
die mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand,  
und meine Familie, ohne die das Studium nicht möglich gewesen wäre.



# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	6
<b>1. Allgemeine Einleitung</b>	<b>10</b>
<b>2. Darstellung von Organophosphanchalkogeniden RP(E)Ph<sub>2</sub></b>	
2.1. Einleitung	20
2.2. Ergebnisse und Diskussion	24
2.2.1. Reaktion von lithiierten 4- <i>tert</i> -Butyl-2,6-bis( <i>diisopropylphosphonyl</i> )benzol mit Ph <sub>2</sub> PCl	24
2.2.2. Darstellung des Phosphansulfids RP(S)Ph <sub>2</sub> ( <b>1</b> )	26
2.2.3. Darstellung des Phosphanselenids RP(Se)Ph <sub>2</sub> ( <b>2</b> )	28
2.2.4. Darstellung des Phosphanoxids RP(O)Ph <sub>2</sub> ( <b>3</b> )	31
2.2.5. Vergleich der Strukturen von Verbindung <b>1</b> , <b>2</b> und <b>3</b>	33
2.2.6. Darstellung von [4- <i>t</i> -Bu-6-( <i>i</i> -PrO) <sub>2</sub> PO)-2-((HO) <sub>2</sub> PO)-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ]-((Ph <sub>2</sub> )P(O)) ( <b>4</b> )	37
2.3. Zusammenfassung	41
2.4. Experimenteller Teil	43
2.5. Kristallographie	49
2.6. Literatur	51
<b>3. Metallkomplexe der Chelatliganden RP(E)Ph<sub>2</sub> (E = S, Se)</b>	
3.1. Einleitung	59
3.2. Ergebnisse und Diskussion	61
3.2.1. Darstellung von Phosphansulfidkomplexen der Gruppe 12	61
3.2.2. Darstellung eines gemischt-valenten Phosphansulfid-Eisen-Komplexes <b>9</b>	67
3.2.3. Darstellung von Phosphansulfidkomplexen der Gruppe 10	70
3.2.4. Darstellung von Komplexen des Palladiums ( <b>13</b> ) und des Platins ( <b>14</b> )	78
3.3. Zusammenfassung	86
3.4. Experimenteller Teil	88

3.5. Kristallographie	97
3.6. Literatur	101

## 4. Darstellung eines trizyklischen Phosphorans

4.1. Einleitung	105
4.2. Ergebnisse und Diskussion	107
4.2.1. Reaktion von $\text{RP(S)Ph}_2$ ( <b>1</b> ) mit $(\text{COCl})_2$	107
4.2.2. Oxidation des Phosphans $\text{RPPH}_2$ mit Halogenen	110
4.3. Zusammenfassung	117
4.4. Experimenteller Teil	118
4.5. Kristallographie	121
4.6. Literatur	123

## 5. Experimente zur Darstellung des Phosphans $\text{RPPH}_2$

5.1. Einleitung	127
5.2. Ergebnisse und Diskussion	130
5.2.1. Reduktion von $\text{RP(S)Ph}_2$ ( <b>1</b> ) mit Natriumnaphthalid	130
5.2.2. Experimente zur Reduktion von $\text{RP(S)Ph}_2$ ( <b>1</b> ) mit Boranaten	131
5.2.3. Experimente zur Reduktion von $\text{RP(S)Ph}_2$ ( <b>1</b> ) mit SCHWARTZ' Reagenz $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$	132
5.2.4. Experimente zur Reduktion von $\text{RP(S)Ph}_2$ ( <b>1</b> ) mit Nickelocen	132
5.2.5. Experimente zur Reduktion von $\text{RP(S)Ph}_2$ ( <b>1</b> ) mit Zinnhydriden	133
5.2.6. Versuch zur radikalischen Reduktion von $\text{RP(S)Ph}_2$ ( <b>1</b> ) mit Polymethylhydrosilan	134
5.2.7. Reduktion von $\text{RP(S)Ph}_2$ ( <b>1</b> ) mit Natriumhydrid	134
5.2.8. Reduktion von $\text{RP(S)Ph}_2$ ( <b>1</b> ) mit $\text{Na}_2\text{Fe(CO)}_4$	135
5.2.9. Bestimmung der sterischen und elektronischen Eigenschaften von Verbindung <b>2</b>	137
5.3. Zusammenfassung	140
5.4. Experimenteller Teil	141
5.5. Kristallographie	147
5.6. Literatur	149

## 6. Darstellung von Metallkomplexen des Chelatliganden RPPh<sub>2</sub>

6.1. Einleitung	151
6.2. Ergebnisse und Diskussion	154
6.2.1. Reaktion von RP(S)Ph <sub>2</sub> ( <b>1</b> ) und RPPh <sub>2</sub> ( <b>2</b> ) mit Metallcarbonylen	154
6.2.2. Darstellung von [Ru(CO)(RPPh <sub>2</sub> )(Cl) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>6</b> )	159
6.2.3. Darstellung der Rhodium Komplexe <b>7</b> und <b>8</b>	162
6.2.4. Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von Verbindung <b>8</b>	166
6.2.5. Darstellung von Co(RPPh <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ( <b>9</b> )	167
6.2.6. Darstellung von Au(RPPh <sub>2</sub> )Cl ( <b>10</b> )	169
6.2.7. Darstellung von Pd(RPPh <sub>2</sub> )Br <sub>2</sub> ( <b>11</b> )	170
6.2.8. Untersuchung der katalytischen Aktivität von Verbindung <b>11</b>	173
6.2.9. Darstellung von	174
[Pt{[2-( <i>i</i> -PrO)PO <sub>2</sub> ]-1-Ph <sub>2</sub> P-4- <i>t</i> -Bu-6-( <i>i</i> -PrO) <sub>2</sub> PO]-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> }(Cl)] <sub>2</sub> ( <b>12</b> )	
6.2.10. Versuche zur Darstellung eines Hauptgruppenelementkomplexes	179
6.3. Zusammenfassung	182
6.4. Experimenteller Teil	184
6.5. Kristallographie	195
6.6. Literatur	198

## 7. Phosphoniumsalze und ihre zyklischen Phospholium-Derivate

7.1. Einleitung	203
7.2. Ergebnisse und Diskussion	206
7.2.1. Darstellung von RP(Me)Ph <sub>2</sub> I ( <b>1</b> ) <b>I</b>	206
7.2.2. Darstellung des Methylthiophosphoniumsalz RP(SMe)Ph <sub>2</sub> I	210
7.2.3. Reaktionen mit weiteren Organohalogeniden	211
7.2.4. Darstellung des intramolekularen Salzes	
{4- <i>t</i> -Bu-2-P(O)( <i>Oi</i> -Pr) <sub>2</sub> -6-PO <sub>2</sub> ( <i>Oi</i> -Pr)-(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )}-1-P(Me)Ph <sub>2</sub> ( <b>5</b> )	214
7.2.5. Darstellung eines Ylids	
- Reaktion von [RP(Me)Ph <sub>2</sub> ]I ( <b>2</b> ) <b>I</b> mit Basen	217
7.2.6. Darstellung von	
5- <i>t</i> -Bu-(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )-1-P(O)( <i>Oi</i> -Pr) <sub>2</sub> -3-P(O)( <i>Oi</i> -Pr)(CH <sub>2</sub> P(O)Ph <sub>2</sub> ) ( <b>6</b> )	219
7.2.7. Darstellung des Carbozyklus	221
{[1(P),3(P)-P(R)Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P(O)( <i>Oi</i> -Pr)-5- <i>t</i> -Bu-7-P(O)( <i>Oi</i> -Pr) <sub>2</sub> ]-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> }I ( <b>7</b> )	

7.2.8. Darstellung von	224
[1(P),3(P)-P(R)Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P(O)( <i>Oi-Pr</i> )-5- <i>t</i> -Bu-7-P(O) <sub>2</sub> ( <i>Oi-Pr</i> )]-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ( <b>8</b> )	
7.2.9. Darstellung von	228
{[1(P),3(P)-P(R)Ph <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> P(O)( <i>Oi-Pr</i> )-5- <i>t</i> -Bu-7-P(O)( <i>Oi-Pr</i> ) <sub>2</sub> ]-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> }I ( <b>9</b> )	
7.2.10. Versuche zur Metallierung von Verbindung <b>6</b>	232
7.3. Zusammenfassung	233
7.4. Experimenteller Teil	235
7.5. Kristallographie	248
7.6. Literatur	251

## 8. Versuche zur Darstellung von Oxadiphospholen und Phospheniumsalzen

8.1. Einleitung	255
8.2. Ergebnisse und Diskussion	259
8.2.1. Darstellung von Phenylbenzoxadiphosphol ( <b>1</b> )	260
8.2.2. Oxidation zum Phospholsulfid <b>4</b>	262
8.2.3. Versuche zur Darstellung von	
[1(P),3(P)-P(Cl)OP(O)( <i>Oi-Pr</i> )-5- <i>t</i> -Bu-7-P(O)( <i>Oi-Pr</i> ) <sub>2</sub> ]-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ( <b>2Cl</b> )	266
8.2.4. Darstellung amins substituierter Phosphane	266
8.2.5. Darstellung des Bromphosphols <b>2Br</b>	272
8.2.6. Versuche zur Darstellung zyklischer Thiophosphonsäurechloride	274
8.2.7. Darstellung von Dimethylphosphonit RP(OMe) <sub>2</sub> ( <b>14</b> )	279
8.3. Zusammenfassung	280
8.4. Experimenteller Teil	282
8.5. Kristallographie	296
8.6. Literatur	298

<b>9. Zusammenfassung</b>	303
Anhang	309
Verzeichnis der dargestellten Verbindungen	310
Lebenslauf	314
Erklärung	315



## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen analytischer Methoden					
<b>MHz</b>	Megahertz	<b>p</b>	pseudo	<b>m/z</b>	Masse zu Ladung
<b>ppm</b>	Parts per Million	<b>s</b>	Singulett	<b>HR</b>	High Resolution
<b><math>\delta</math></b>	Chemische Verschiebung in ppm	<b>d</b>	Dublett	<b>i</b>	ipso
<b>J</b>	Kopplungskonstante	<b>t</b>	Triplett	<b>o</b>	Ortho
<b>Hz</b>	Hertz	<b>b</b>	broad, breit	<b>m</b>	Meta
<b>COSY</b>	Correlated Spectroscopy	<b>m</b>	Multiplett	<b>p</b>	Para
<b>HSQC</b>	Heteronuclear Single Quantum Coherence	<b>ESI</b>	Elektrospray Mass Ionization	<b>IR</b>	Infrarot
<b>HMBC</b>	Heteronuclear Multiple Bond Correlation	<b>MS</b>	Massenspektroskopie	$\lambda$	Wellenlänge
<b>pd</b>	Pseudodublett vom Triplett	<b>NMR</b>	Nuclear Magnetic Resonance	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$

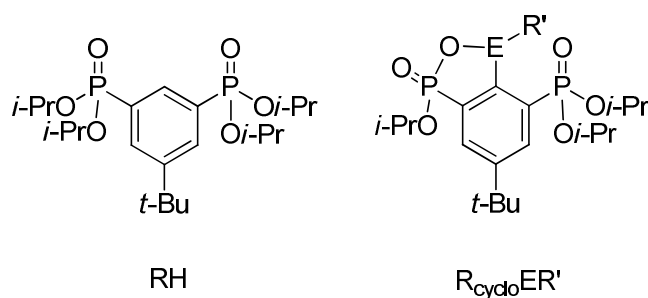
## Allgemeine Abkürzungen

<b>Å</b>	Angström	<b>Ph</b>	Phenyl	<b>M</b>	Molarität
<b>Ar</b>	Aryl	<b>DIPA</b>	Diisopropylamin	<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>R</b>	[4- <i>t</i> -Bu-(2,6-( <i>i</i> -PrO) <sub>2</sub> P(O))- C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ]- wenn nicht anders angegeben	<b>LDA</b>	Lithiumdiisopropyl amid	<b>TMS</b>	Trimethylsilyl
<b>RH</b>	[4- <i>t</i> -Bu-(2,6-( <i>i</i> -PrO) <sub>2</sub> P(O))- C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]	<b>Cp</b>	Cyclopentadienyl	°	Grad
<b>R<sub>cyclo</sub>ER'</b>	[1(E),3(P)- E(R')OP(O)( <i>i</i> -PrO)-5- <i>t</i> -Bu-7-P(O)( <i>i</i> -PrO) <sub>2</sub> ]C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	<b>t</b>	Zeit	°C	Grad Celsius
<b><i>t</i>-Bu</b>	<i>tert</i> -Butyl	<b>h</b>	Stunden	<b>mmol</b>	Millimol
<b><i>n</i>-Bu</b>	Butyl	<b>E</b>	Element	<b>µl</b>	Mikroliter
<b><i>i</i>-Pr</b>	<i>iso</i> -Propyl	<b>X</b>	Halogen	<b>µmol</b>	Mikromol
<b>Et</b>	Ethyl	<b>T</b>	Temperatur	<b>min</b>	Minuten
<b>Me</b>	Methyl	<b>g</b>	Gramm	<b>c</b>	Konzentration
<b>DMAP</b>	Dimethylaminopyridin	<b>ml</b>	Milliliter	<b>NBD</b>	Norbornadienyl
<b>BAr<sup>F</sup></b>	[B[3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	<b>mg</b>	Milligramm	<b>HSAB</b>	Hard and Soft- Acids and Bases
<b>DOM</b>	Dirigierte <i>Ortho</i> - Metallierung	<b>gef.</b>	gefunden	<b>theor.</b>	theoretisch
<b>s.</b>	siehe				

Kristallographische Abkürzungen					
<b>a, b, c</b>	Gitterkonstanten	<b>Goof</b>	Goodness of Fit	<b>Z</b>	Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle
<b>e</b>	Restelektronendichte	<b>R1</b>	Restwert	<b><math>\alpha, \beta, \gamma</math></b>	Winkel der Elementarzelle
<b>F</b>	Streufaktor	<b>wR2</b>	Gewichteter Restwert	<b><math>\mu</math></b>	Absorptionskoeffizient
<b>F(000)</b>	Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle	<b>V</b>	Volumen	<b><math>\rho_{\text{ber}}</math></b>	Dichte, berechnet
<b>Mg</b>	Megagramm, auch Kilogramm				

Im Unterschied zur Benennung nach IUPAC und aus Gründen der einfacheren Vergleichbarkeit erfolgt die Bezeichnung der Atome im [*t*-Bu-((*i*-PrO)<sub>2</sub>P(O))<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>] Substituenten R analog zu den bereits im Arbeitskreis Jurkschat bekannten Verbindungen. Mit C(1)-Kohlenstoff wird der Phenylen-Kohlenstoff bezeichnet, an dem die Substitutionen stattfinden. Die beiden Phosphonsäureester befinden sich am C(2)-Kohlenstoff bzw. C(6)-Kohlenstoff, während sich die *tert*-Butylgruppe am C(4)-Kohlenstoff befindet. Dies ergibt für das Startmaterial RH 4-*t*-Bu-2,6-((*i*-PrO)<sub>2</sub>P(O))<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.

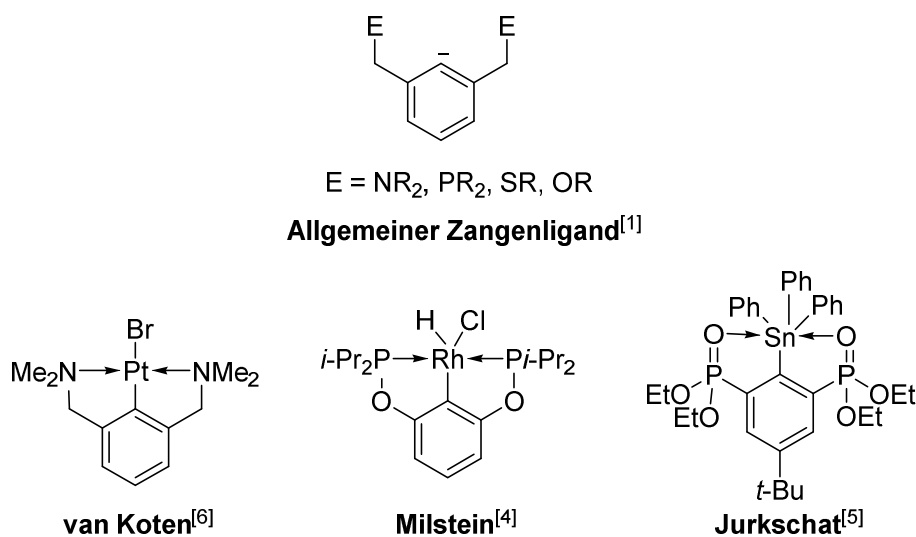
Zum besseren Verständnis sind auch RH und die allgemeine Strukturformel des Heterozyklus R<sub>cyclo</sub>ER' abgebildet.





# 1. Allgemeine Einleitung

Als Zangenliganden werden Verbindungen bezeichnet, welche zwei Donoratome E zur Stabilisierung einer Kohlenstoff-Metall-Bindung durch intramolekulare Koordination an das Metallzentrum nutzen.<sup>[1,2]</sup> Das Metallatom agiert als Lewisäure und wird von zwei Donoren meridional koordiniert.<sup>[1,2]</sup> Eine allgemeinere Formel für Zangenliganden lautet  $[2,6-(\text{ECH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$  (Schema 1).<sup>[1]</sup> Als Donoratome werden im Sinne des HSAB-Konzepts<sup>[3]</sup> weiche Elemente wie Phosphor, Schwefel und Selen bevorzugt genutzt. Aber auch Sauerstoff<sup>[4]</sup>, Stickstoff und *N*-heterozyklische Carbene bzw. Silylene werden als Donoren verwendet.<sup>[2]</sup>

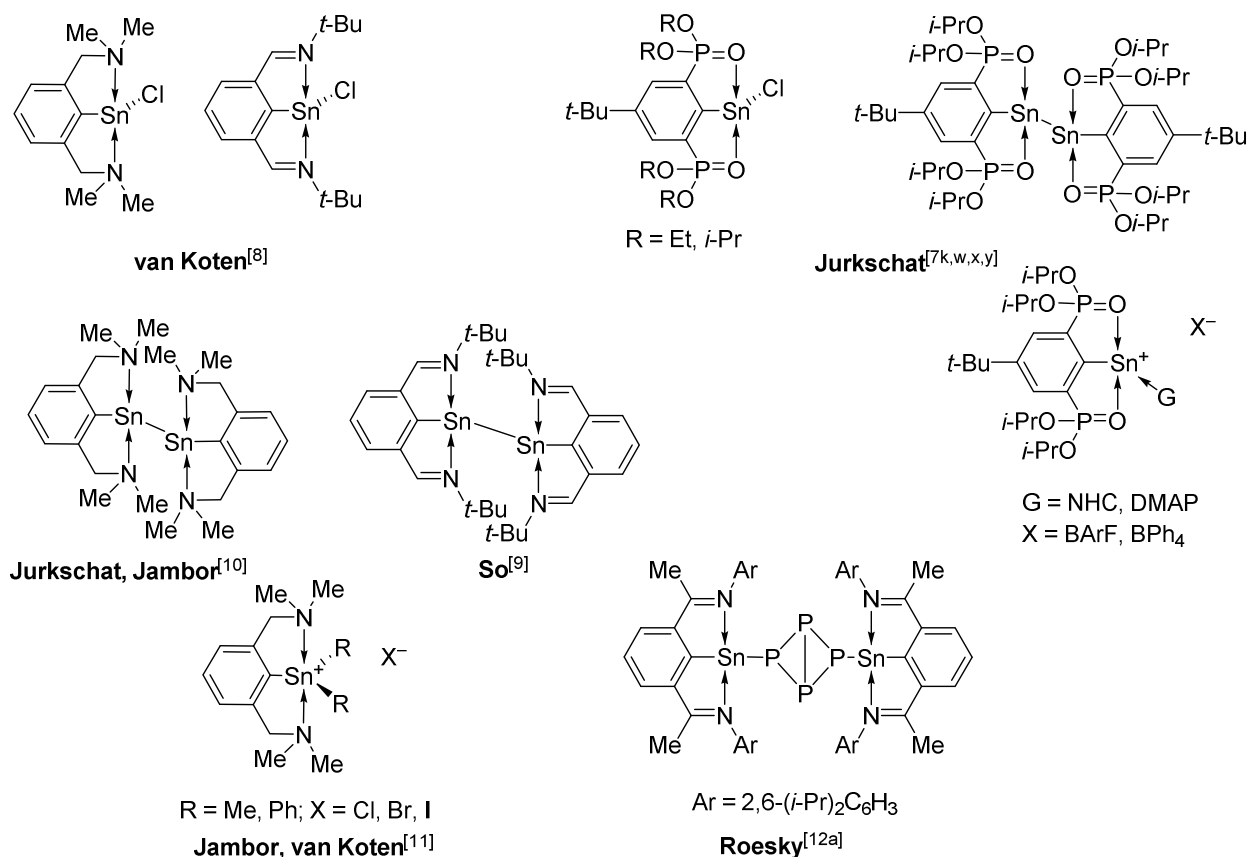


**Schema 1:** Allgemeiner Aufbau eines Zangenliganden und einige Beispiolverbindungen.<sup>[1,2,4,5,6]</sup>

Die ECH<sub>2</sub>-Gruppen werden auch durch O-Phosphinite<sup>[4]</sup> oder Phosphonsäureester<sup>[2,5]</sup> ersetzt, was zu P- bzw. O-koordinierenden Zangenliganden führt. Als Rückgrat werden aufgrund ihrer Stabilität und vielseitigen Funktionalisierbarkeit meist Arylverbindungen verwendet. Das zu stabilisierende Metallzentrum wird in der Regel durch Deprotonierung und Salzmetathese in 1-Position des Arylrückgrats eingeführt. Das Konzept der Stabilisierung von reaktiven Spezies durch Zangenliganden wurde von C(sp<sup>2</sup>)-Metall-Bindungen auf C(sp<sup>3</sup>)- sowie P- und N-haltige Verbindungen ausgedehnt, so dass anstelle des Arylrückgrats auch Pyridine, Phosphinine und andere Heterozyklen verwendet werden.<sup>[2]</sup> Die Zangenliganden sind in der Regel sterisch anspruchsvoll und kombinieren so die thermodynamische Stabilisierung mittels intramolekularer Koordination mit einer kinetischen Stabilisierung. Dies ermöglicht die Darstellung und Charakterisierung von reaktiven Verbindungen wie Element-Element-

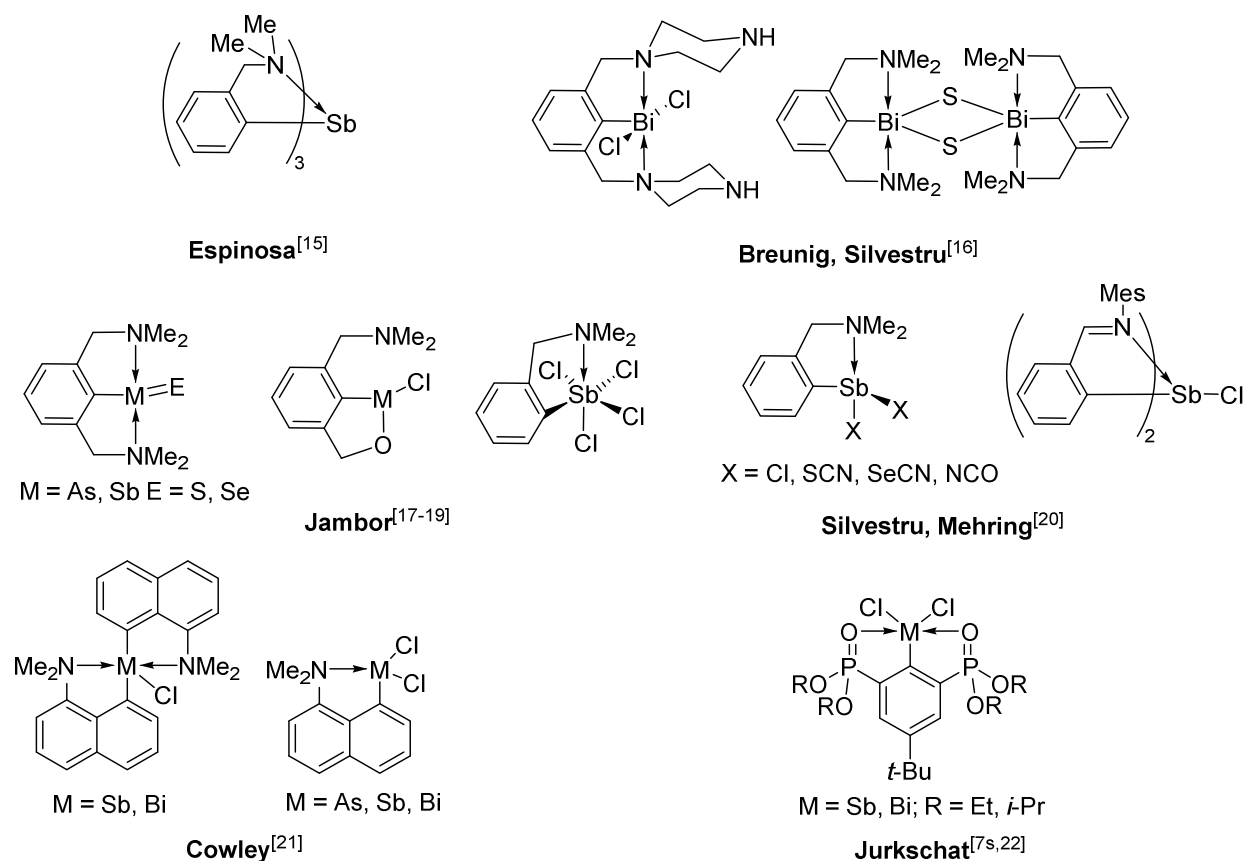
## 1. Allgemeine Einleitung

Bindungen und niedervalenter Kationen der schweren Hauptgruppenelemente (Schema 2). Von besonderem Interesse sind die Carben-homologen Verbindungen der vierten Hauptgruppe, welche im Arbeitskreis JURKSCHAT seit 1998 untersucht werden.<sup>[7]</sup> Diese besitzen ein freies Elektronenpaar und sind somit sowohl Lewisäure als auch -base, was eine breite Koordinationschemie ermöglicht.<sup>[1,2,7]</sup>



**Schema 2:** Ausgewählte Beispiele für reaktive niedervalente Zinnverbindungen.<sup>[7k,w,x,y,8-12]</sup>

Ähnlich verhalten sich die isoelektronischen, schweren Hauptgruppenelemente der fünften Hauptgruppe in der Oxidationsstufe III. Ihre Tendenz zur Hyperkoordination ist jedoch geringer ausgeprägt, da sie kein vakantes p-Orbital zur Aufnahme der Elektronen zur Verfügung haben.<sup>[13]</sup> Besonders viel Aktivität erfährt das Gebiet der hyperkoordinierten Antimon- und Bismutverbindungen.<sup>[13-22]</sup> Wegen seiner Toxizität wird Arsen oft übergangen, so dass nur eine geringere Anzahl an Verbindungen dargestellt wurde. Eine Überblick über aktuelle Entwicklungen geben SILVESTRU und BREUNIG<sup>[14]</sup> sowie JAMBOR.<sup>[13]</sup> Ausgewählte Verbindungen sind in Schema 3 dargestellt.

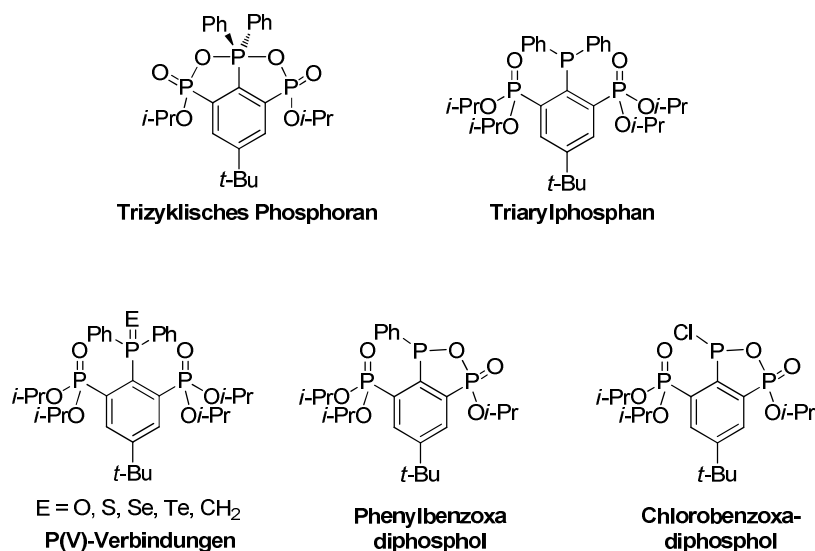


**Schema 3:** Ausgewählte hyperkoordinierte Pnictogenverbindungen.<sup>[7s,13-22]</sup>

Zur Erzeugung hyperkoordinierter Arsen-, Antimon- und Bismutverbindungen werden in der Regel stickstoffsubstituierte Liganden verwendet, obwohl Bismut z. B. Thiolatdonoren bevorzugt.<sup>[23]</sup> Bei nichtmetallischen Zentralatomen, wie dem Phosphoratom in  $2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PCl}_2$ , kommt es zu keiner Koordination der Donoratome an das Phosphoratom.<sup>[24]</sup> Es sind auch Pnictogenverbindungen mit einem oder zwei Sauerstoffdonoren (O,C,N- bzw. O,C,O-Zangenliganden) bekannt.<sup>[7s,19,22]</sup> Pnictogenverbindungen mit elektronenziehenden Resten reagieren mit Sauerstoffdonoren zu heterozyklischen Verbindungen unter Abspaltung von bspw. Alkylhalogeniden.<sup>[7t,19,22,24]</sup> So sättigt eine intramolekulare Koordination durch die Sauerstoffatome in der Verbindung  $2,6-(\text{CH}_2\text{O}t\text{-Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PCl}_2$  das Lewis-saure Phosphoratom nicht ausreichend ab und es wird  $t\text{-BuCl}$  eliminiert.<sup>[19]</sup> Diese Reaktivität nimmt mit steigendem Metallcharakter vom Phosphor zum Bismut innerhalb der Hauptgruppe ab.<sup>[19,22]</sup> Im Falle des Bismuts ist die Koordination der Sauerstoffdonoren an das Metall ausreichend, so dass hier der Zangenligand klassisch agiert.<sup>[19,22]</sup> Die Tendenz zur intramolekularen Koordination hängt aber auch hier von den Substituenten ab. Je elektronenziehender der Substituent, desto höher ist die Lewis-Acidität und umso größer die Tendenz zur intramolekularen Koordination.<sup>[25]</sup>

## 1.1 Motivation der Arbeit

Im Arbeitskreis JURKSCHAT wurde von HENN und PEVELING<sup>[22]</sup> bereits über Verbindungen des Antimons und des Bismuts unter Verwendung der Zangenliganden 4-*tert*-Butyl-2,6-bis(diisopropylphosphonyl)benzol bzw. 4-*tert*-Butyl-2,6-bis(diethylphosphonyl)benzol berichtet. In dieser Arbeit sollen phosphorhaltige Derivate des Zangenliganden 4-*tert*-Butyl-2,6-bisdiisopropylphosphonylbenzol dargestellt und charakterisiert werden. Neben dem trizyklischen Phosphoran, welches zu den bereits bekannten Antimon- und Bismutverbindungen homolog ist, sollen auch Metallkomplexe der Phosphor(III)verbindungen dargestellt werden (Schema 4). In diesen Verbindungen können die Sauerstoffatome der Phosphonsäureestergruppen zusätzlich koordinativ an das Metall binden, da sie in keine intramolekulare Koordination involviert sind.



**Schema 4:** Zielverbindungen.

Es ist naheliegend, komplementär zu den Phosphor(III)-Verbindungen, ebenfalls Phosphor(V)-Verbindungen unter dem Gesichtspunkt der Koordinationschemie zu untersuchen.

Neben den trizyklischen Phosphoranen (s.o.), in denen der Phosphor die Oxidationsstufe +V besitzt, sollen auch Phosphor(III)-haltige Benzoxadiphosphole dargestellt werden. Ein Chlorobenzoxadiphosphol kann ein Vorläufer zu einem Phospheniumkation sein.

### Anmerkung zur Darstellung des Ausgangsmaterials

Das Ausgangsmaterial 4-*tert*-Butyl-2,6-bisdiisopropylphosphonylbenzol, RH, wurde nach der von HENN und MEHRING erarbeiteten Vorschrift ausgehend von 4-*tert*-Butyl-2,6-dibrombenzol mit Triisopropylphosphit in einer Tavs-Reaktion dargestellt.<sup>[5,22a,26]</sup> Dabei wurde festgestellt, dass für die erfolgreiche Reaktionsführung schon 1 mol% NiBr<sub>2</sub> als Katalysatormenge ausreicht. Bisher wurden 20 mol% verwendet.

## 1.2 Literatur

- (1) Albrecht, M.; van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750–3781; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3866–3898.
- (2) Morales-Morales, D.; Jensen, C. M. *The chemistry of Pincer Compounds* **2007**, Elsevier, Amsterdam.
- (3) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- (4) Salem, H.; Shimon, L. W. J.; Leitus, G.; Weiner, L.; Milstein, G. *Organometallics* **2008**, *27*, 2293–2299.
- (5) Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 1227–1236.
- (6) Terheijden, J.; van Koten, G.; Muller, F.; Grove, D. M.; Vrieze, K. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 401–417.
- (7) a) Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Main Group Met. Chem.* **1998**, *21*, 635–641. b) Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 887–898. c) Mehring, M.; Vrasidas, I.; Löw, C.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **1999**, *150*, 311–318. d) RSnCl: Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Uhlig, F.; Jurkschat, K.; Mahieu, B. *Organometallics* **2000**, *19*, 4613–4623. e) Peveling, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Main Group Met. Chem.* **2001**, *24*, 251–252. f) Mehring, M.; Vrasidas, I.; Horn, D.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2001**, *20*, 4647–4653. g) Jurkschat, K.; Peveling, K.; Schürmann, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3563–3571. h) Peveling, K.; Henn, M.; Löw, C.; Mehring, M.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 1501–1508. i) Dannappel, K.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2005**, *24*, 1031–1034. j) Peveling, K.; Dannappel, K.; Schürmann, M.; Costisella,

- B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 368–374. k) RSnCl: Henn, M.; Schürmann, M.; Mahieu, B.; Zanello, P.; Cinquantini, A.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1560–1572. l) Fischer, J.; Schürmann, M.; Mehring, M.; Zachwieja, U.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 2886–2893. m) Kašna, B.; Jambor, R.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3555–3558. n) Kašna, B.; Jambor, R.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3446–3450. o) Deáky, V.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1380–1383. p) Dannappel, K.; Nienhaus, R.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2126–2134. q) Henn, M.; Deáky, V.; Krabbe, S.; Schürmann, M.; Prosenc, M. H.; Herres-Pawlis, S.; Mahieu, B.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 211–223. r) Wagner, M.; Dorogov, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8839–8848. s) Peveling, K.; Schürmann, M.; Herres-Pawlis, S.; Silvestru, C.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2011**, *30*, 5181–5187. t) Wagner, M.; Dietz, C.; Krabbe, S.; Koller, S. G.; Strohmam, C.; Jurkschat, K. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6851–6859. u) Wagner, M.; Deáky, V.; Dietz, C.; Martinová, J.; Mahieu, B.; Jambor, R.; Herres-Pawlis, S.; Jurkschat, K. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6695–6708. v) Wagner, M.; Henn, M.; Dietz, C.; Schürmann, M.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2013**, *32*, 2406–2415. w) Kation: Wagner, M.; Zöller, T.; Hiller, W.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9463–9467. x) NHC-stabilisiertes Kation: Wagner, M.; Zöller, T.; Hiller, W.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8925–8927. y) Sn-Sn-Bindung: Wagner, M.; Dietz, C.; Bouška, M.; Dostál, L.; Padělková, Z.; Jambor, R.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2013**, *32*, 4973–4984.
- (8) Jastrzebski, J. T. B. H.; van Koten, G.; Knaap, C. T.; Schreurs, A. M. M.; Kroon, J.; Spek, A. L. *Organometallics* **1986**, *5*, 1551–1558.
- (9) Chia, S.-C.; Ganguly, R.; Li, Y.; So, C.-W. *Organometallics* **2012**, *31*, 6415–6419.
- (10) Jambor, R.; Kašna, B.; Kirschner, K. N.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1650–1653; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1674–1677.
- (11) a) Růžička, A.; Jambor, R.; Bruš, J.; Cisarova, I.; Holeček, J. *Inorg. Chimica. Acta* **2001**, *323*, 163–170. b) Jastrzebski, J. T. B. H.; van der Schaaf, P. A.; Boersma, J.; van Koten, G.; Zoutberg, M. C.; Heijdenrijk, D. *Organometallics* **1989**, *8*, 1375–1377.

- (12) a) Khan, S.; Michael, R.; Dieterich, J. M.; Mata, R. A.; Roesky, H. W.; Demers, J.-P.; Lange, A.; Stalke, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *138*, 17889–17894. b) Sarish, S. P.; Nekoueishahraki, B.; Jana, A.; Roesky, H. W.; Schulz, T.; Stalke, D. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 890–894. c) Jiménez-Perez, V. M.; Muñoz-Flores, B. M.; Roesky, H. W.; Schulz, T.; Pal, A.; Beck, T.; Yang, Z.; Stalke, D.; Santillan, R.; Witt, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2238–2243. d) Sen, S. S.; Kritzler-Kosch, M. P.; Nagendran, S.; Roesky, H. W.; Beck, T.; Pal, A.; Herbst-Irmer, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5304–5311. e) Kahn, S.; Samuel, P. P.; Michel, R.; Dieterich, J. M.; Mata, R. A.; Demers, J.-P.; Lange, A.; Roesky, H. W.; Stalke, D. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4890–4892. f) Jana, A.; Sen, S. S.; Roesky, H. W.; Schulzke, C.; Dutta, S.; Pati, S. K. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4310–4312; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1106–1108. g) Jana, A.; Roesky, H. W.; Schulzke, C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9543–9548. h) Jana, A.; Roesky, H. W.; Schulzke, C.; Döring, A.; Beck, T.; Pal, A.; Herbst-Irmer, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 193–197. i) Jana, A.; Sarish, S. P.; Roesky, H. W.; Schulzke, C.; Samuel, P. P. *Chem. Commun.* **2009**, *46*, 707–709. j) Nembenna, S.; Singh, S.; Jana, A.; Roesky, H. W.; Yang, Y.; Ye, H.; Ott, H.; Stalke, D. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2273–2276. k) Dong, Y.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G.; Power, P.P. *Organometallics* **2001**, *20*, 1190–1194. l) Pineda, L. W.; Jancik, V.; Starke, K.; Oswald, R. B.; Roesky, H. W. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2664–2667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2602–2605.
- (13) Dostál, L.; Jambor, R. *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *40*, 175–202, Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- (14) Raț, C. I.; Silvestru, C.; Breunig, H. J. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 818–879.
- (15) Sharma, P.; Castillo, D.; Rosas, N.; Cabrera, A.; Gomez, E.; Toscano, A.; Lara, F.; Hernández, S.; Espinosa, G. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2593–2600.
- (16) a) Breunig, H. J.; Königsmann, L.; Lork, E.; Nema, M.; Philipp, N.; Silvestru, C.; Soran, A.; Varga, R. A.; Wagner, R. *Dalton Trans.* **2008**, 1831–1842. b) Soran, A.; Breunig, H. J.; Lippolis, V.; Arca, M.; Silvestru, C. *Dalton Trans.* **2009**, 77–84.
- (17) a) Dostál, L.; Jambor, R.; Růžička, A.; Lyčka, A.; Brus, J.; De Proft, F. *Organometallics* **2008**, *27*, 6059–6062. b) Simon, P.; Jambor, R.; Růžička, A.; Lyčka, A.; De Proft, F.; Dostál, L. *Dalton Trans.* **2012**, 5140–5143. c) Dostál, L.; Jambor, R.; Růžička, A.; Jirásko, R.; Cernošková, E.; Beneš, L.; De Proft, F.

- Organometallics* **2010**, *29*, 4486–4490. d) Vrana, J.; Jambor, R.; Růžička, A.; Lyčka, A.; De Proft, F.; Dostál, L. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *723*, 10–14.
- (18) Urbanova, I.; Jambor, R.; Růžička, A.; Jirásko, R.; Dostál, L. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 505–512.
- (19) Dostál, L.; Jambor, R.; Jirásko, R.; Holeček, J.; De Proft, F. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8922–8934.
- (20) a) Toma, A. Raț, C. I.; Silvestru, A.; Ruffer, T.; Lang, H.; Mehring, M. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *745-746*, 71–79. b) Preda, A. M.; Raț, C. I.; Silvestru, C.; Breunig, H. J.; Lang, H.; Ruffer, R.; Mehring, M. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1144–1158.
- (21) Carmalt, C. J.; Cowley, A. H.; Culp, R. D.; Jones, R. D.; Kamepalli, S.; Norman, N. C. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2770–2776.
- (22) a) Henn, M. Dissertation **2004**, Universität Dortmund. b) Peveling, K. Dissertation **2003**, Universität Dortmund.
- (23) Yang, N.; Sun, H. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2354–2366.
- (24) a) Yoshifuji, M.; Otoguro, A.; Sato, T.; Toyota, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 1503–1506. b) Yoshifuji, M.; Nakazawa, M.; Sato, T.; Toyota, K. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 43–55. c) Toyota, K.; Kawasaki, S.; Yoshifuji, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 7953–7959.
- (25) Carmalt, C. J.; Cowley, A. H.; Decken, A.; Norman, N. C. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *496*, 59–67.
- (26) Mehring, M. Dissertation **1998**, Universität Dortmund.

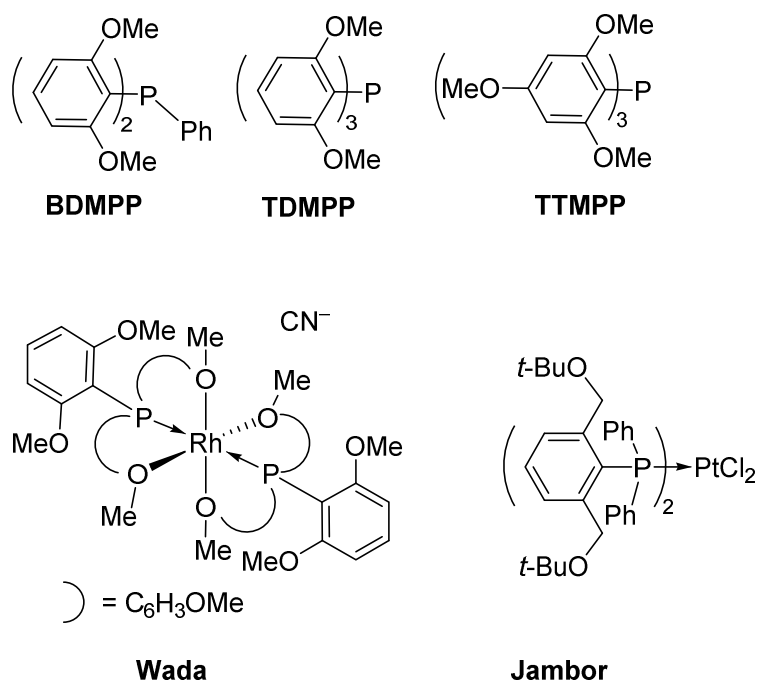


## 2. Darstellung von Organophosphanchalkogeniden $RP(E)Ph_2$

### 2.1 Einleitung

E,C,E-koordinierende Zangenliganden (E = Heteroatome, N, P, O, S...) sind dafür bekannt eine Vielzahl von Metallkomplexen zu bilden. Am weitesten verbreitet sind Komplexe der Übergangsmetalle wie Nickel, Ruthenium, Rhodium, Platin und Palladium,<sup>[1]</sup> aber auch Hauptgruppenelementverbindungen des Siliciums, Zinns, Bleis, Bismuts und Antimons können stabilisiert werden.<sup>[2]</sup> Solche Verbindungen haben eine Anwendung in der Aktivierung kleiner Moleküle<sup>[1]</sup> oder als Katalysator von Polymerisationsreaktionen.<sup>[3]</sup>

Methoxyphenylphosphane des Typs  $(P(MeO)_yC_6H_{5-y})_xPh_{3-x}$ , wie Tris-2,4-dimethoxyphenylphosphan (TDMPP,  $x = 3, y = 2$ ), Bis-2,4-dimethoxyphenyl-phenylphosphan (BDMPP,  $x = 2, y = 2$ ) oder Tris-2,4,6-trimethoxyphenylphosphan (TTMPP,  $x = 3, y = 3$ ) sind sterisch anspruchsvolle Phosphanliganden mit hoher Basizität, welche bereits von ZIEGLER 1978 in Studien zur Palladium-katalysierten vinylischen Substitution verwendet wurden (Schema 1).<sup>[4]</sup>

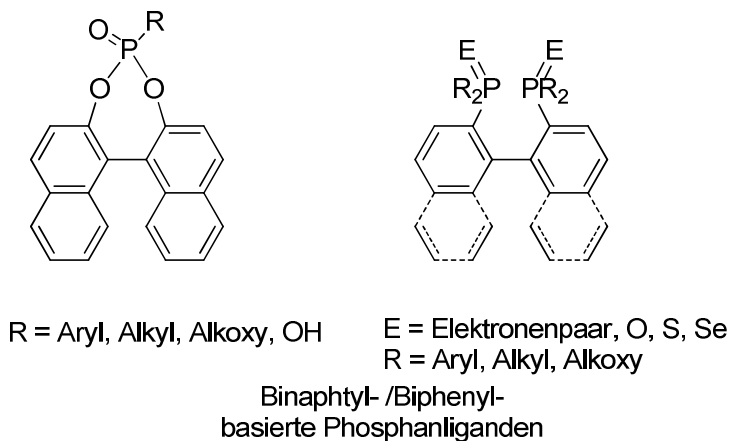


Schema 1: Methoxyphenylphosphane.<sup>[4-9]</sup>

Die erstmalige Darstellung gelang einer russischen Gruppe um KRAFT und PROTOPOPOV 1963.<sup>[5]</sup> Diese Verbindungen können potentiell mono-, bi- oder tridentat Metallatome koordinieren. Die Arbeitsgruppe von WADA widmete sich Anfang der neunziger Jahre dieser Verbindungsklasse besonders intensiv.<sup>[6,7]</sup> Die Methoxysubstituenten erhöhen die Lewis-

Basizität des Phosphoratoms stark ( $pK_a$  11.2), vergleichbar mit  $Et_2NH$  ( $pK_a$  11.0).<sup>[6]</sup> Dies wurde in einigen für Phosphane ungewöhnlichen Reaktionen wie die milde Öffnung von Epoxiden, Dealkylierung von Ammoniumverbindungen und katalysierte Michael-Additionen genutzt. Die Methoxysubstituenten können zusätzlich als Donor agieren.<sup>[7]</sup> In der Literatur sind eine Vielzahl von Komplexen z. B. mit Ir, Ru, Rh, Mo, Cu, Ag, Au, Pt, Pd und Ga, dieser Ligandenklasse mit unterschiedlicher Anzahl an Methoxygruppen bekannt.<sup>[6-8]</sup> Die MeO  $\rightarrow$  Metall-Wechselwirkungen in den Rh-, Pd- und Pt-Komplexen sind von relativ schwacher Natur. In einigen Fällen wird die Spaltung der Etherbindung beobachtet, wodurch stärkere, ionogene  $O^- \rightarrow$  Metall-Bindungen erhalten werden.<sup>[8]</sup> Darauf aufbauend berichtete JAMBOR von N,P,N- und O,P,O-koordinierenden Palladium- und Platinkomplexen mit Methyl- und *tert*-Butylgruppen als Substituenten des Sauerstoffs bzw. Stickstoffs. Die Liganden mit sterisch anspruchsvollen *tert*-Butoxygruppen koordinieren das Metall jedoch nicht (Schema 1).<sup>[9]</sup>

Eine weitere Klasse chiraler Liganden stellen die Binaphthylphosphane und ihre P(III)- und P(V)-Derivate dar (Schema 2). Diese bilden katalytisch aktive Komplexe mit einer Vielzahl von Metallsalzen, z. B. des Rhodiums<sup>[10]</sup>, Nickels<sup>[11]</sup> und Palladiums<sup>[12]</sup>. Die entsprechenden Komplexe sind durch unterschiedliche Diederwinkel in Abhängigkeit vom Metall gekennzeichnet und weisen daher unterschiedliche Selektivitäten und Aktivitäten auf.<sup>[13]</sup> Durch Funktionalisierung des Naphthylrückgrats können zahlreiche Derivate<sup>[13c]</sup> durch Bromierung, Iodierung, Nitrierung, Sulfonierung, Carbonylierung und Aminierung dargestellt werden. Veränderung der Substituenten am Phosphoratom ergibt die jeweiligen Selenide, Sulfide, Oxide<sup>[14]</sup> sowie Phosphonsäuren und Phosphinsäuren bzw. ihre Ester.<sup>[15]</sup> Der einfachste Vertreter BINAP wurde von NOYORI 1980 vorgestellt.<sup>[16]</sup> Mittlerweile sind die entsprechende Phosphanchalkogenide und ihre Metallkomplexe bekannt.<sup>[14]</sup> Ebenso sind verbrückte Binolphosphate und -phosphonate bekannt, die nur eine Donorfunktion tragen.<sup>[17]</sup> Neben den erläuterten tertiären existieren weitere primäre und sekundäre phosphanbasierte Liganden und Chelatverbindungen.

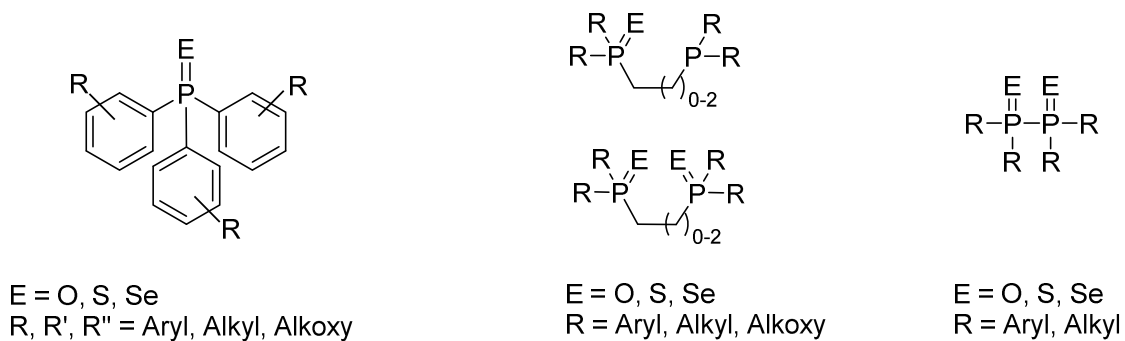


**Schema 2:** Schematische Darstellung von Binaphtyl- und Biphenyl-substituierten Phosphanliganden.<sup>[10-17]</sup>

Im Vergleich zu Organophosphanen mit dem Phosphoratom in seiner Oxidationsstufe +III besitzen die Phosphor(V)sulfide und -selenide schwächere  $\sigma$ -Donor Eigenschaften. Sie sind jedoch gute  $\pi$ -Akzeptoren. Die Phosphor(V)oxide, -sulfide und -selenide bilden ebenfalls stabile Komplexe mit einer Vielzahl von Metallen. Die ersten Phosphorsulfid-Komplexe wurden von ZINGARO 1961 publiziert.<sup>[18]</sup> Dabei handelt es sich um einfache Addukte mit Iod, wie  $Ph_3PS \cdot I_2$ . Eine ganze Reihe von Triphenylphosphorsulfid-Komplexen mit Salzen des Cu(I/II), Zn(II), Cd(II) und Hg(II) wurde von MEEK und NICPON 1965 dargestellt.<sup>[19]</sup> Die gebildeten Komplexe entsprechen der Zusammensetzung  $ML_2X_2$  mit einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie am Metallzentrum. In den ebenfalls bekannten Komplexen der Tetraphenyldiphosphorsulfide fungieren diese als Chelatliganden, so dass Komplexe der Zusammensetzung  $LCuX_n$  ( $n = 1, 2$ ) erhalten werden. Mit wenig koordinierenden Anionen wie z. B.  $ClO_4^-$  werden Komplexe der Zusammensetzung  $L_2Cu^+ ClO_4^-$  erhalten. Bis heute wurden Triphenylphosphorsulfid und -selenid-Komplexe von nahezu allen Übergangsmetallen des Periodensystems erhalten.<sup>[20]</sup> Derivatisierung des Triphenylphosphangerüsts durch Einführung von weiteren Substituenten an den vielseitig funktionalisierbaren Phenylgruppen führt zu weiteren Liganden, deren Strukturen für die Komplexbildung mit verschiedensten Metallen maßgeschneidert sind. So lassen zusätzliche Donoren wie Alkoxygruppen die Lewis-Basizität des Liganden deutlich steigen (s. o.).<sup>[6]</sup> Zusätzliche Alkyl- oder Arylgruppen erhöhen den sterischen Anspruch des Liganden. Neben den Diphosphanen und ihren Chalkogenderivaten  $(R_2PE)_2$  wurden mehrere Klassen von chelatisierenden, phosphorbasierten Liganden untersucht. Die am weitesten verbreiteten Vertreter sind Bisdiarylphosphanoalkane wie z. B. Bisdiphenylphosphanomethan (dppm) sowie -ethan (dppe) und ihre teilweise bzw. vollständig oxidierten Chalkogenderivate

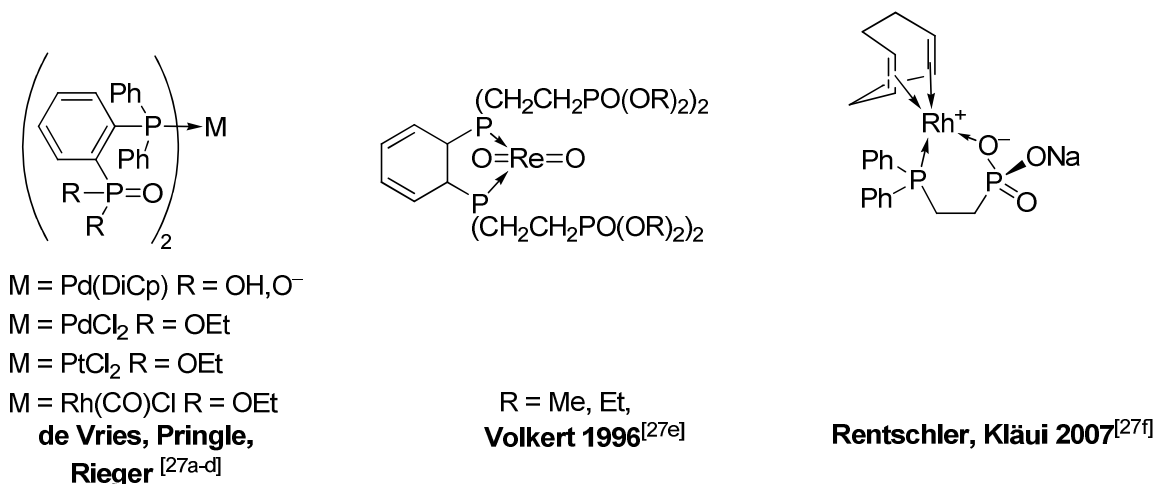
## 2. Darstellung von Organophosphanchalkogeniden $RP(E)Ph_2$

(Schema 3). Aus dieser Klasse sind Metallkomplexe von vielen Übergangsmetallen, Hauptgruppenelementen<sup>[21]</sup> und Lanthanoiden<sup>[22]</sup> bekannt. Auch diese Liganden lassen sich leicht, durch Variation der Substituenten am Phosphor, am Kohlenstoffgerüst und der Länge des Gerüsts, modifizieren. Durch Aneinanderreihung von mehreren solcher Phosphanoalkylgruppen lassen sich Liganden wie  $Ph_2PCH_2CH_2P(Ph)CH_2CH_2PPh_2$ , darstellen die, vergleichbar zum Lösungsmittel Glyme, hervorragende Koordinationseigenschaften besitzen.<sup>[23]</sup> Polydentate Phosphansulfide dieses Typs wurden von AIZAWA dargestellt und zur palladiumkatalysierten Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung verwendet.<sup>[23a-d]</sup>



**Schema 3:** Verbreitete Klassen von Organophosphanchalkogenidliganden.<sup>[17-24]</sup>

Eine Anwendung der Phosphansulfid- und -selenid-Übergangsmetallkomplexe ist die Abscheidung von Metallsulfiden und -seleniden wie ZnS oder CdSe.<sup>[25]</sup> LERAY nutzten Phosphansulfide als selektive und sensitive Sensoren für Quecksilberionen.<sup>[26]</sup>



**Schema 4:** Bekannte  $P/(RO)_xPO$ -koordinierte Metallkomplexe.<sup>[27]</sup>

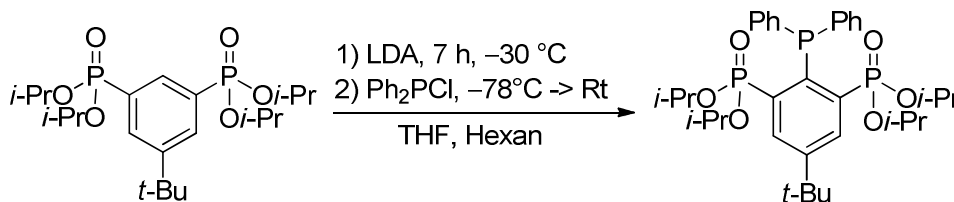
In Anlehnung an die *diortho*-substituierten Alkoxyphenylphosphane von WADA (Schema 1) wird in diesem Kapitel ein rein organisch-substituiertes Phosphan mit dem Substituenten 4-*tert*-Butyl-2,6-bis(*diiso*-propylphosfonyl)benzol dargestellt. Durch in situ-Oxidation des

Phosphans werden die entsprechenden P(V)-Chalkogenidverbindungen erhalten. Die Phosphonsäureester sollen als zusätzliche Donoren in Metallkomplexen dienen. Sie üben einen vergleichbaren elektronenziehenden Effekt aus, besitzen jedoch eine bessere Donorkapazität. Dadurch können die Verbindungen als Chelatligand agieren. Es wurden in der Literatur bisher keine Chelatliganden des Typs  $[1-R_3P(E)-2-P(O)(OR')_2]C_6H_4$  und nur sehr wenige Beispiele für entsprechende P(III)-Verbindungen publiziert (Schema 4).<sup>[27]</sup>

## 2.2 Ergebnisse und Diskussion

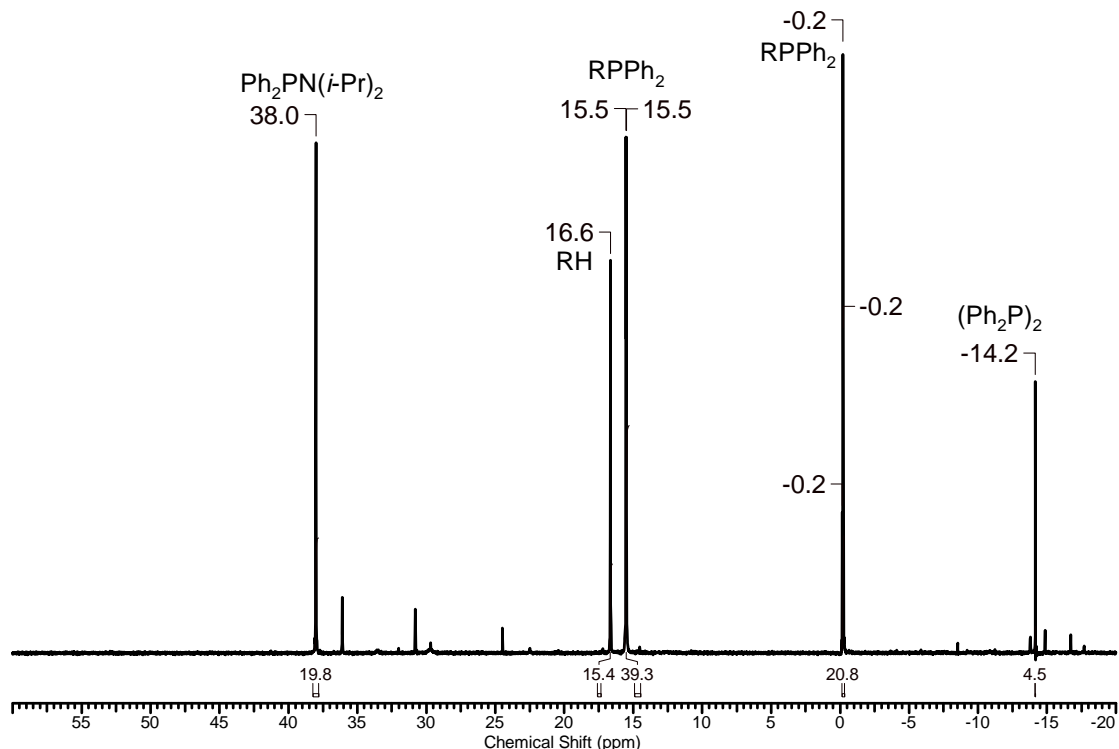
### 2.2.1 Reaktion von lithiertem 4-*tert*-Butyl-2,6-bis(di-*iso*-propylphosphonyl)benzol mit Ph<sub>2</sub>PCl

Zur Metallierung des 4-*tert*-Butyl-2,6-bis(di-*iso*-propylphosphonyl)benzols RH wird dieser mit 1.3 Äquivalenten LDA umgesetzt, wobei sich die Lösung zunehmend rot färbt. Nach sieben Stunden Reaktionszeit bei -30 °C wird auf -78 °C abgekühlt und eine Lösung aus destilliertem Ph<sub>2</sub>PCl zugegeben. Die Art der Zugabe von Ph<sub>2</sub>PCl, zum einen unverdünnt oder zum anderen als THF-Lösung, führt zu keiner Änderung des Umsatzes. Nach Auftauen über Nacht wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Filtration des Lithiumchlorids aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und erneutem Entfernen des Lösungsmittels wird ein rötliches Öl erhalten (Schema 5), welches durch Suspendieren in Hexan und erneutem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum in einen gelben, schaumartigen Feststoff überführt wird.



**Schema 5:** Reaktion von RLi mit Ph<sub>2</sub>PCl.

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Abbildung 1) des Feststoffs zeigt das Phosphan RPPh<sub>2</sub> bei δ 15.5 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) 3 Hz, Integral 39%) und 0.2 (t, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) 3 Hz, Integral 21%), das Edukt RH (δ 16.6, Integral 15%) sowie weitere Nebenprodukte, von denen (Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub><sup>[28a]</sup> (δ -14.2) und Ph<sub>2</sub>PN(*i*-Pr)<sub>2</sub><sup>[28b]</sup> (δ 38.0) identifiziert werden konnten. Der gelbe Feststoff ist unter Inert-Bedingungen unbegrenzt haltbar, zerläuft jedoch an Luft zu einem roten, honigartigen Öl, was auf die Reaktion der Nebenprodukte (Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub> und Ph<sub>2</sub>PN(*i*-Pr)<sub>2</sub> mit Luft und Wasser zurückgeführt wird. Sowohl das Startmaterial RH als auch das Phosphan RPPh<sub>2</sub> sind an Luft ohne Zersetzung lagerbar.



**Abbildung 1:** Ausschnitt aus dem  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ( $C_6D_6$ ) der Reaktionslösung von  $RLi$  mit  $Ph_2PCl$ .

Alle Versuche, aus diesem Gemisch das Phosphan  $RPPH_2$  zu isolieren, scheiterten und sind im Folgenden kurz geschildert:

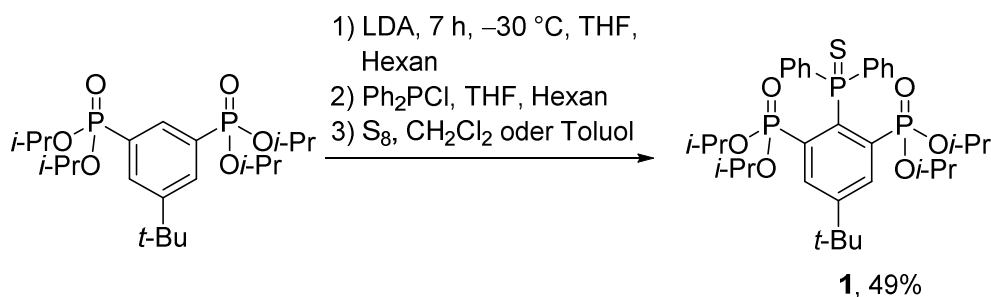
- Eine Extraktion des Phosphans aus dem Produktgemisch, vergleichbar zur Isolierung des Stannylens  $RSnCl$ , mit heißem wasser- und sauerstofffreien Hexan brachte keine Trennung. Das Edukt  $RH$  und das Produkt  $RPPH_2$  lösen sich gleich gut in Hexan.
- Die Reaktionsmischung kann auf  $SiO_2$  oder Reversed-Phase- $SiO_2$  nicht säulenchromatographisch getrennt werden. Eine Soxhlett-Extraktion des Säulenmaterials mit  $CH_2Cl_2$  ergab eine Lösung, deren  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum eine Vielzahl von nicht zugeordneten Signalen zeigte.
- Versuche zur säulenchromatographischen Reinigung auf Aluminiumoxid zeigen, dass das Produkt  $RPPH_2$  auf Aluminiumoxid oxidiert wird. Weder das Phosphanoxid  $RP(O)Ph_2$ , noch das Phosphan  $RPPH_2$ , konnten mit Ethanol eluiert werden. Eine Soxhlett-Extraktion des Säulenmaterials mit  $CH_2Cl_2$  zeigte im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Lösung eine Mischung aus 45%  $RP(O)Ph_2$  und 54%  $RPPH_2$ .
- Das Produkt  $RPPH_2$  ist im Vakuum ( $10^{-6}$  mbar) bis 200 °C nicht destillierbar.

Die Reaktion von RLi mit geschützten Chlorophosphanen sollte unpolare und oxidationsstabile Verbindungen ergeben, da das freie Elektronenpaar durch die Schutzgruppe blockiert wird.<sup>[29]</sup> Daher wurden die literaturbekannten Verbindungen Ph<sub>2</sub>P(BH<sub>3</sub>)Cl<sup>[30]</sup> und (Ph<sub>2</sub>PCl)<sub>2</sub>W(CO)<sub>4</sub><sup>[31]</sup> dargestellt und mit RLi bei -78 °C zur Reaktion gebracht. In beiden Fällen wird im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 18 h Reaktionszeit und langsamen Auftauen auf Raumtemperatur jedoch nur Edukt RH beobachtet. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Reaktion von RLi mit Phosphor(V)-Verbindungen wie Ph<sub>2</sub>P(E)Cl (E = O, S, Se) sowie den Beobachtungen von FISCHER bei der Reaktion von 4-*t*-Bu-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Li<sub>2</sub> mit Ph<sub>2</sub>P(E)Cl (E = O, S, Se) überein.<sup>[32]</sup> In keinem Fall wurde eine Reaktion beobachtet. Die Abfangreagenzien sind nicht elektrophil genug.

Daher wurde nach anderen Wegen gesucht, um das Phosphan zunächst durch Derivatisierung zu isolieren. Als erfolgreich stellten sich die Oxidationen mit Schwefel und Selen zum Phosphansulfid **1** bzw. -selenid **2** heraus.

### 2.2.2 Darstellung des Phosphansulfids RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**)

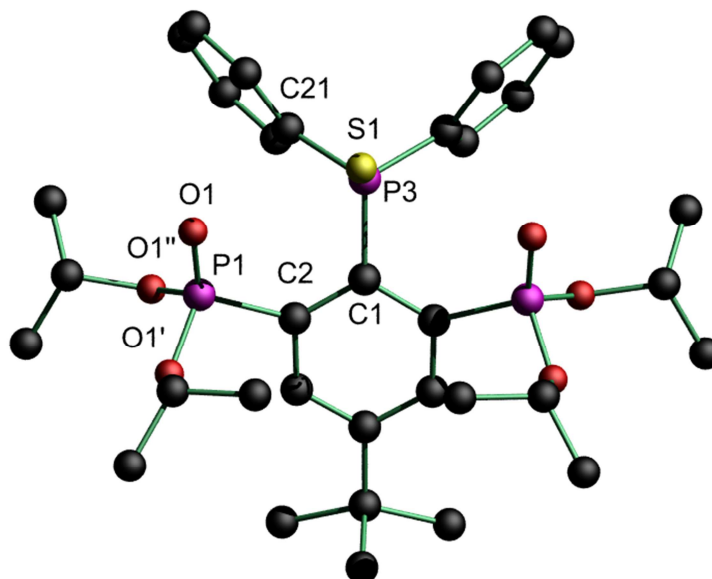
Die Reaktion von *in situ* erzeugtem RPPH<sub>2</sub> mit elementarem Schwefel bei Raumtemperatur in Toluol oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergibt nach Fällung aus Ether das Phosphansulfid **1** als analysenreinen, farblosen Feststoff (Schema 6). Als wichtig für den Erfolg der Oxidation erwies sich die Filtration einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung des Rohprodukts zur Abtrennung der gebildeten Lithiumsalze vor der Zugabe des Schwefels.



**Schema 6:** Darstellung des Phosphansulfids **1**.

Die Verbindung **1** ist löslich in Dichlormethan, Alkoholen, Aceton sowie Toluol und unlöslich in Ethern und Hexan. Kristalle, die zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus einem Gemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Hexan durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten. Die Molekülstruktur von Verbindung **1** ist in Abbildung 2 gezeigt.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengefasst und werden zusammen mit denen der Verbindungen **2** und **3** in Abschnitt 2.2.5 diskutiert.



**Abbildung 2:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Phosphansulfids **1**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Verbindung **1**.

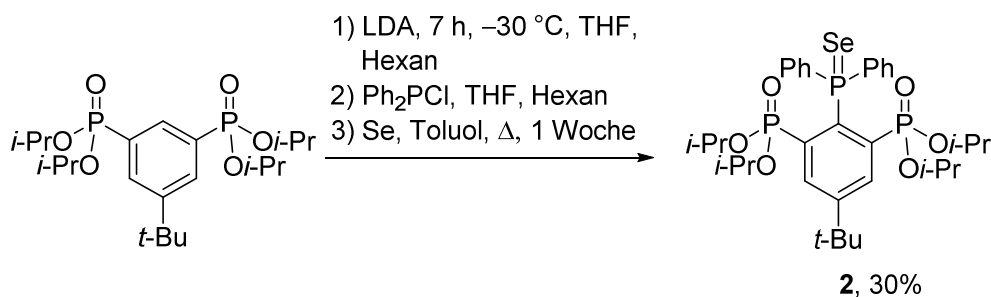
P(1)–O(1)	1.4575(14)	P(1)–C(2)	1.8134(21)	P(3)–C(1)	1.8461(33)
P(1)–O(1')	1.5874(19)	P(3)–S(1)	1.9407(10)	P(3)–C(21)	1.8257(23)
P(1)–O(1'')	1.5689(15)				
S(1)–P(3)–C(1)	114.267(10)	O(1)–P(1)–O(1'')	118.307(88)	O(1'')–P(1)–C(2)	101.733(92)
S(1)–P(3)–C(21)	115.112(73)	O(1')–P(1)–O(1'')	101.096(82)	C(4)–C(3)–C(2)–P(1)	168.406(19)
C(21)–P(3)–C(21')	97.662(93)	O(1)–P(1)–C(2)	117.719(97)	S(1)–P(3)–C(1)–C(2)	90.508(21)
O(1)–P(1)–O(1')	112.517(92)	O(1')–P(1)–C(2)	103.100(92)	P(1)–C(2)–C(1)–P(3)	21.430(31)
				C(3)–C(2)–C(1)–P(3)	170.351(18)

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von Verbindung **1** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> zeigt ein Dublett bei δ 13.7 und ein Triplet bei 50.1 (je (*J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) 11 Hz). Gegenüber dem Edukt RH ist das Signal der Phosphonylgruppen um Δδ 3 verschoben. Dies zeigt, dass die Substitution am C(1)-Kohlenstoff nur geringe Auswirkungen auf die Entschirmung der Phosphoratome der Phosphonylgruppen hat. Das Signal des Phosphansulfids liegt im typischen Bereich für Triarylphosphansulfide.<sup>[32]</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt zwei Dubletts bei δ 0.92 und 1.14 und ein Pseudoheptett bei δ 4.52 (je <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) 6 Hz) für die Methyl- bzw. Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen, welche in Lösung nicht magnetisch äquivalent sind. Die *tert*-Butylprotonen werden als Singulett bei δ 1.13 beobachtet. Die Verschiebung ist

vergleichbar zum Edukt RH ( $\delta$  1.06).<sup>[33]</sup> Im aromatischen Bereich werden drei Signale bei  $\delta$  7.00 (dd,  $J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  2 Hz,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  8 Hz, CH<sub>ortho</sub>), 7.08 (dd,  $J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  3/8 Hz CH<sub>para</sub>) und 8.20 (dd,  $J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  7 Hz,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  16 Hz, CH<sub>meta</sub>) detektiert, die den Phenylprotonen zugeordnet werden. Ein Dublett vom Dublett, das den verbleibenden CH-Protonen am substituierten Benzolring zugeordnet wird, ist bei  $\delta$  8.27 ( $J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  3 Hz,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  20 Hz) zu beobachten. Die Verschiebung ist nahezu unverändert gegenüber dem Edukt RH ( $\delta$  8.32).<sup>[33]</sup> Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum werden ebenfalls zwei Signale für die Methylkohlenstoffatome der *iso*-Propylsubstituenten bei  $\delta$  24.0 und 24.4 detektiert. Die CH-Kohlenstoffatome zeigen ein Signal bei  $\delta$  71.3. Die Signale der Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppe werden bei  $\delta$  31.0 bzw. 35.0 detektiert. Die Signale der Kohlenstoffatome der Phenylgruppen werden als Dubletts bei  $\delta$  127.5 ( $J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P})$  13 Hz, CH<sub>ortho</sub>), 130.1 ( $J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P})$  3 Hz, CH<sub>para</sub>), 134.0 ( $J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P})$  11 Hz, CH<sub>meta</sub>) und 135.8 ( $J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P})$  10 Hz, C<sub>ipso</sub>) beobachtet. Durch das im Vergleich zum Edukt RH zusätzlich eingeführte Phosphoratom P(3) werden alle Kohlenstoffatome des substituierten Benzolrings zusätzlich zum Dublett aufgespalten. Die Signale für C(1), C(2), CH und C<sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></sub> werden bei  $\delta$  139.3 (d,  $J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P})$  90 Hz), 139.1 (ddd,  $J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P})$  14/9/188 Hz), 143.4 (dd,  $J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P})$  13/14 Hz) und 151.5 (dt,  $J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P})$  3/12 Hz) detektiert. Ein IR-Spektrum von Verbindung **1** zeigt, dass die P=O-Bande bei 1265 cm<sup>-1</sup> kaum von der Bande des Edukts RH bei 1257 cm<sup>-1</sup> abweicht.<sup>[34]</sup>

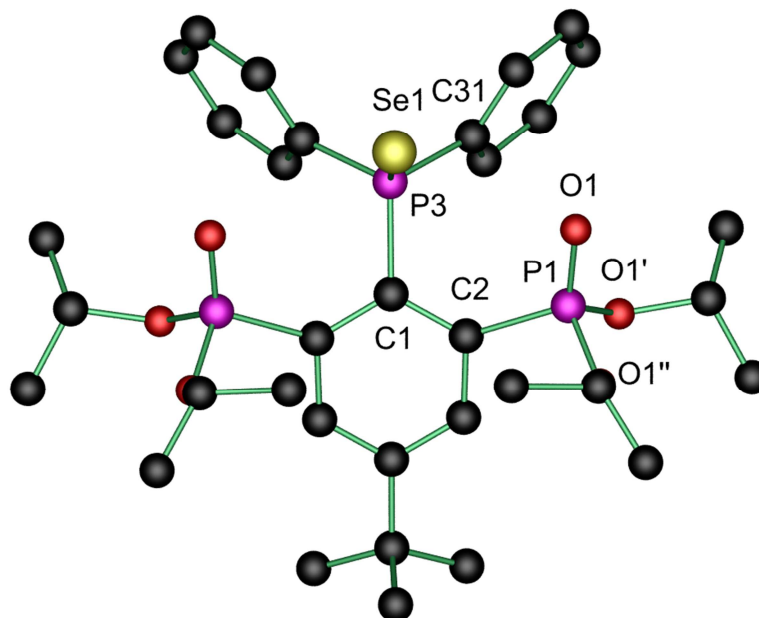
### 2.2.3 Darstellung des Phosphanselenids RP(Se)Ph<sub>2</sub> (**2**)

Analog zu Verbindung **1** ergibt die Reaktion von *in situ* erzeugten RPPH<sub>2</sub> mit elementarem Selen in siedendem Toluol das Phosphanselenid **2**. Nach Filtration von überschüssigem Selen und Versetzen mit einer geringen Menge Hexan wurde Verbindung **2** als übelriechender, kristalliner, gelber Feststoff in einer Ausbeute von 30% d. Th. isoliert (Schema 7).



**Schema 7:** Darstellung des Phosphanselenids **2**.

Die Verbindung **2** ist löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Alkoholen, Aceton, Ether sowie Toluol und unlöslich in Hexan. Ihre Molekülstruktur ist in Abbildung 3 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst und werden in Abschnitt 2.2.5 gemeinsam mit den Verbindungen **1** und **3** diskutiert.



**Abbildung 3:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Phosphanselenids **2**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Verbindung **2**.

P(1)–O(1)	1.463(3)	P(1)–C(2)	1.805(4)	P(3)–C(31)	1.827(2)
P(1)–O(1')	1.561(3)	P(3)–Se(1)	2.0955(17)	Se(1)–O(1)	3.4318(25)
P(1)–O(1'')	1.583(3)	P(3)–C(1)	1.855(6)		
O(1)–P(1)–O(1')	118.18(16)	Se(1)–P(3)–C(1)	113.86(17)	O(1'')–P(1)–C(2)	103.28(2)
O(1)–P(1)–O(1'')	112.73(16)	Se(1)–P(3)–C(31)	115.07(10)	P(1)–C(2)–C(3)–C(4)	169.7(4)
O(1')–P(1)–O(1'')	100.84(15)	C(1)–P(3)–C(31)	106.52(14)	Se(1)–P(3)–C(1)–C(2)	90.9(4)
O(1)–P(1)–C(2)	117.59(17)	O(1')–P(1)–C(2)	117.59(17)	P(3)–C(1)–C(2)–P(1)	–22.1(6)
		C(31)–P(3)–C(31A)	98.31(16)	P(3)–C(1)–C(2)–C(3)	170.1(3)

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von Verbindung **2** in CDCl<sub>3</sub> zeigt wie Verbindung **1** zwei Signale. Das Dublett bei δ 12.7 und das Triplet bei δ 38.1 zeigen je eine Kopplungskonstante von 11 Hz. Zusätzlich zeigt das Signal bei δ 38.1 noch <sup>77</sup>Selen-Satelliten mit einer Kopplungskonstante von <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>77</sup>Se) = 763 Hz.

In den Arbeiten von MALITO und ALYEA sowie MULLER und ROODT wird diese Kopplungskonstante zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften des zugrundeliegenden Phosphans herangezogen.<sup>[35,36]</sup> Diese Methode beruht auf der Annahme,

dass der s-Charakter des freien Elektronenpaars des Phosphans in der entsprechenden P–Se-Bindung des Phosphanselenid ähnlich ist. Die Stärke der Bindung und somit der s-Anteil kann dann aus der Kopplungskonstante ermittelt werden. Eine Erhöhung des s-Charakters des freien Elektronenpaars im Phosphan resultiert dann in einer schwächeren P–Se-Bindung im korrespondierenden Phosphanselenid, wodurch die Phosphor-Selen-Kopplungskonstante erhöht wird.<sup>[36]</sup>

Die aus Literaturdaten zusammengestellte Tabelle 3 zeigt, dass die hier beobachtete Kopplungskonstante im Vergleich mit anderen Phosphor-Selen-Kopplungen groß ist. Kopplungskonstanten, welche zu Verbindung **2** vergleichbar sind, werden bei Verbindungen, welche elektronenziehende Substituenten wie Cl, F oder CF<sub>3</sub> an den Phenylringen besitzen, beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass das zugrundeliegende Phosphan RPPH<sub>2</sub> eine geringere  $\sigma$ -Donorkapazität als Ph<sub>3</sub>P besitzt. Ein Zusammenhang zwischen Kopplungskonstante und Bindungslänge kann nicht festgestellt werden.

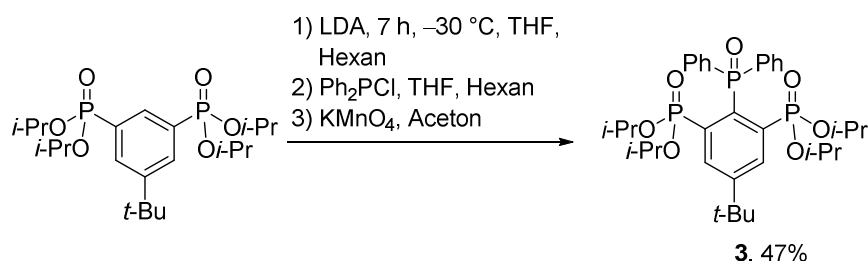
**Tabelle 3: Vergleich verschiedener Phosphanselenide.**

Phosphanselenid	d <sub>(P-Se)</sub> /Å	<sup>1</sup> J( <sup>31</sup> P – <sup>77</sup> Se) /Hz	$\delta_{\text{PSe}}$ /ppm
SePCy <sub>3</sub> <sup>[35]</sup>	2.108	672.9	59.18
SeP( <i>p</i> -NMe <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>[35,36]</sup>	-	683	41.6
SePPhCy <sub>2</sub> <sup>[35]</sup>	2.126	701.2	55.87
SeP( <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>[35,36]</sup>	2.1119	711.3	32.46
SePPh( <i>o</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>[35]</sup>	-	717.5	28.42
SeP( <i>o</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>[35,36]</sup>	2.116	720.2	20.45
SePPh <sub>2</sub> ( <i>o</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sup>[35]</sup>	-	720.7	33.1
SeP( <i>m</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>[35,36]</sup>	2.109	722	36.29
SePPh <sub>2</sub> Cy <sup>[35]</sup>	2.111	724.9	46.25
SePPh <sub>3</sub> <sup>[35,36]</sup>	2.106	729	40.7
SePFcPh <sub>2</sub> <sup>[35]</sup>	2.1101	731.1	32.66
SePBnPh <sub>2</sub> <sup>[35]</sup>	2.1117	735.1	35.24
SeP( <i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>[35,36]</sup>	2.1149	740.2	33.23
SeP( <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>[35,36]</sup>	-	746.9	34.09
<b>RP(Se)Ph<sub>2</sub></b>	<b>2.0955</b>	<b>763</b>	<b>38.1</b>
1,3-Me-4-Ph <sub>2</sub> P(S)-5-Ph <sub>2</sub> P(Se)-imidazol-2-thion <sup>[37]</sup>	-	776	22.3
SeP( <i>m</i> -CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>[35,36]</sup>	2.094	766	-
Ph <sub>2</sub> P(Se)Cl <sup>[37]</sup>	-	867.1	70.3

Verbindung **2** kann auch durch Reaktion von *in situ* erzeugtem RPPH<sub>2</sub> mit KSeCN in MeOH erhalten werden. Eine Untersuchung der Kinetik dieser Reaktion zur Ermittlung weiterer elektronischer Eigenschaften<sup>[36]</sup> von RPPH<sub>2</sub> wurde verzichtet. Die Oxidation ist im Gegensatz zu *meta*-, *para*- oder nichtsubstituierten Arylphosphanen nicht ausschließlich über die elektronischen Eigenschaften gesteuert.<sup>[36]</sup> Daher kann aus der Kinetik nicht eindeutig auf die elektronischen Eigenschaften geschlossen werden. Durch Wechselwirkungen mit den *ortho*-Substituenten bekommt die Oxidationsreaktion zusätzlich eine signifikante sterische Komponente.<sup>[36]</sup>

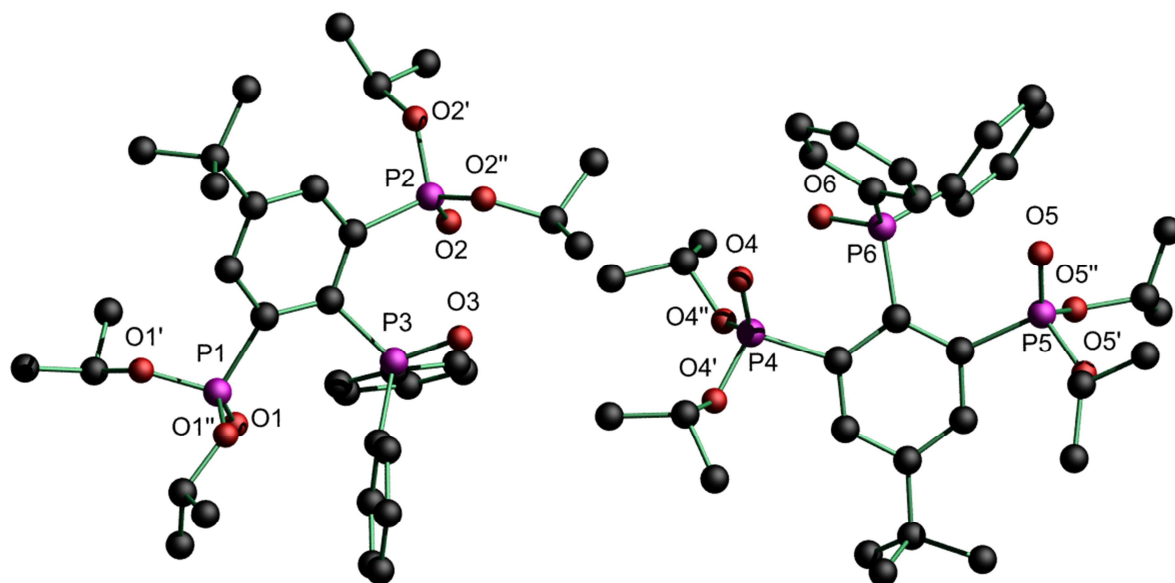
### 2.2.4 Darstellung des Phosphanoxids RP(O)Ph<sub>2</sub> (**3**)

Die Oxidation des *in situ* erzeugten RPPH<sub>2</sub> mit KMnO<sub>4</sub> in Aceton ergibt nach Filtration und Entfernen von überschüssigem Oxidationsmittel mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ein braunes Öl, woraus das Phosphanoxid **3** kristallisiert (Schema 8). Nach Waschen mit einem 1:2 Gemisch aus Et<sub>2</sub>O und Hexan kann so das Phosphanoxid **3** in einer Ausbeute von 47% d. Th. erhalten werden.



**Schema 8:** Darstellung des Phosphanoxids **3**.

Die Verbindung **3** ist gut löslich in chlorierten Lösungsmitteln sowie Alkoholen, THF und Aceton, aber unlöslich in Ether und Hexan. In Acetonitril zersetzt sich Verbindung **3** zum Phosphonsäureesterderivat **4** (s. 2.2.6). Die Molekülstruktur von Verbindung **3** ist in den Abbildungen 4 und 5 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengefasst. Es befinden sich zwei Moleküle in der Elementarzelle, die sich kaum unterscheiden.



**Abbildung 4:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Phosphanoxids **3**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

**Tabelle 4:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Verbindung **3**.

P(1)–O(1)	1.455(1)	P(2)–O(2)	1.4624(17)	P(3)–O(3)	1.4793(18)
P(1)–O(1'')	1.5663(19)	P(2)–O(2'')	1.5702(18)	P(3)–C(41)	1.806(3)
P(1)–O(1')	1.5756(18)	P(2)–O(2')	1.5850(17)	P(3)–C(31)	1.815(3)
P(1)–C(2)	1.812(3)	P(2)–C(6)	1.837(3)	P(3)–C(1)	1.846(3)
O(1)–P(1)–O(1'')	116.98(11)	O(2)–P(2)–O(2')	113.50(10)	C(41)–P(3)–C(31)	107.45(12)
O(1)–P(1)–O(1')	113.77(11)	O(2'')–P(2)–O(2')	98.29(9)	O(3)–P(3)–C(1)	106.94(11)
O(1'')–P(1)–O(1')	101.78(10)	O(2)–P(2)–C(6)	115.12(11)	C(41)–P(3)–C(1)	110.67(12)
O(1)–P(1)–C(2)	114.89(11)	O(2'')–P(2)–C(6)	105.19(11)	C(31)–P(3)–C(1)	111.98(12)
O(1'')–P(1)–C(2)	102.93(11)	O(2')–P(2)–C(6)	102.86(10)	P(3)–C(1)–C(2)–P(1)	–24.2(3)
O(1')–P(1)–C(2)	104.82(11)	O(3)–P(3)–C(41)	107.27(12)	P(3)–C(1)–C(6)–P(2)	19.7(3)
O(2)–P(2)–O(2'')	119.43(10)	O(3)–P(3)–C(31)	112.46(12)		
P(4)–O(4)	1.4614(17)	P(5)–O(5)	1.4551(17)	P(6)–O(6)	1.4828(17)
P(4)–O(4')	1.5807(17)	P(5)–O(5')	1.5850(17)	P(6)–C(91)	1.808(3)
P(4)–O(4'')	1.5689(18)	P(5)–O(5'')	1.5664(18)	P(6)–C(81)	1.810(3)
P(4)–C(52)	1.831(3)	P(5)–C(56)	1.805(3)	P(6)–C(51)	1.844(2)
O(4)–P(4)–O(4')	112.54(10)	O(5)–P(5)–O(5'')	118.93(10)	O(6)–P(6)–C(91)	111.40(11)
O(4)–P(4)–O(4'')	118.82(10)	O(5'')–P(5)–O(5')	100.79(9)	C(91)–P(6)–C(81)	110.19(12)
O(4'')–P(4)–O(4')	101.01(10)	O(5)–P(5)–C(56)	114.83(11)	C(81)–P(6)–C(51)	110.00(11)
O(4)–P(4)–C(52)	116.43(11)	O(5')–P(5)–C(56)	104.25(10)	C(91)–P(6)–C(51)	110.44(11)
O(4')–P(4)–C(52)	102.01(10)	O(5'')–P(5)–C(56)	103.17(10)	P(6)–C(51)–C(56)–P(5)	23.0(3)
O(4'')–P(4)–C(52)	103.67(10)	O(6)–P(6)–C(51)	106.86(11)	P(6)–C(51)–C(52)–P(4)	15.4(3)
O(5)–P(5)–O(5')	112.93(10)	O(6)–P(6)–C(81)	107.86(11)		

## 2. Darstellung von Organophosphanchalkogeniden RP(E)Ph<sub>2</sub>

**Tabelle 5: Wasserstoffbrückenbindungsängen (Å) und -winkel (°) von Verbindung 3.**

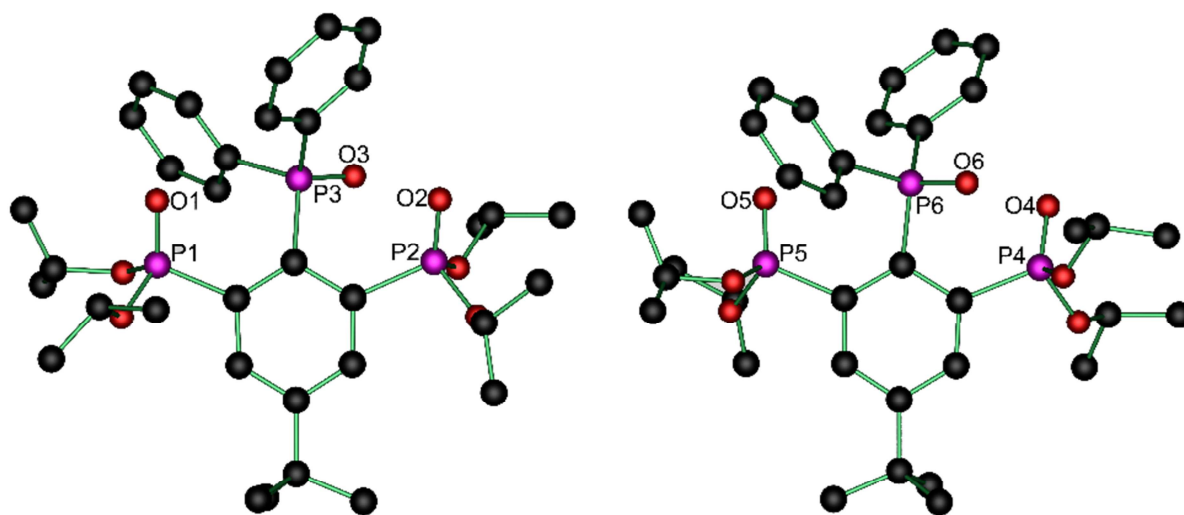
D-H...A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	<(DHA) (°)
O(3)..H(24A)–C(24)	0.9808(3)	2.4755(2)	3.024(3)	115.14(8)
O(6)..H(64A)–C(64)	0.9797(96)	2.4750(2)	2.9183(4)	107.08(3)

Die Umsetzung von in situ erzeugtem RPPH<sub>2</sub> mit alternativen Oxidationsmitteln wie TEMPO, NaN<sub>3</sub>, *m*-CPBA oder gasförmigem Sauerstoff führte nicht zur Bildung von **3**. Eine elegante, wenn auch teure, Methode zur Darstellung des Phosphanoxids **3** ist die Oxidation mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Au(Me<sub>2</sub>S)Cl in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Dies führt zügig und bei Raumtemperatur zur vollständigen Oxidation unter Bildung von RP(O)Ph<sub>2</sub> **3** und kolloidalem Gold. Dieses färbt die klare Reaktionslösung blaugrün. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird mit MeOH aufgenommen, das koagulierte Gold abfiltriert und das gebildete RP(O)Ph<sub>2</sub> (**3**) isoliert.

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von Verbindung **3** in CDCl<sub>3</sub> zeigt analog zu den Verbindungen **1** und **2** zwei Signale. Das Dublett bei δ14.9 und das Triplet bei δ37.4 zeigen je eine Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante von 11 Hz. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren zeigen nur geringe Unterschiede zum Phosphansulfid **1**. Deutlich verschoben ist allein das Signal der *tert*-Butylprotonen, welches bei δ1.42 detektiert wird.

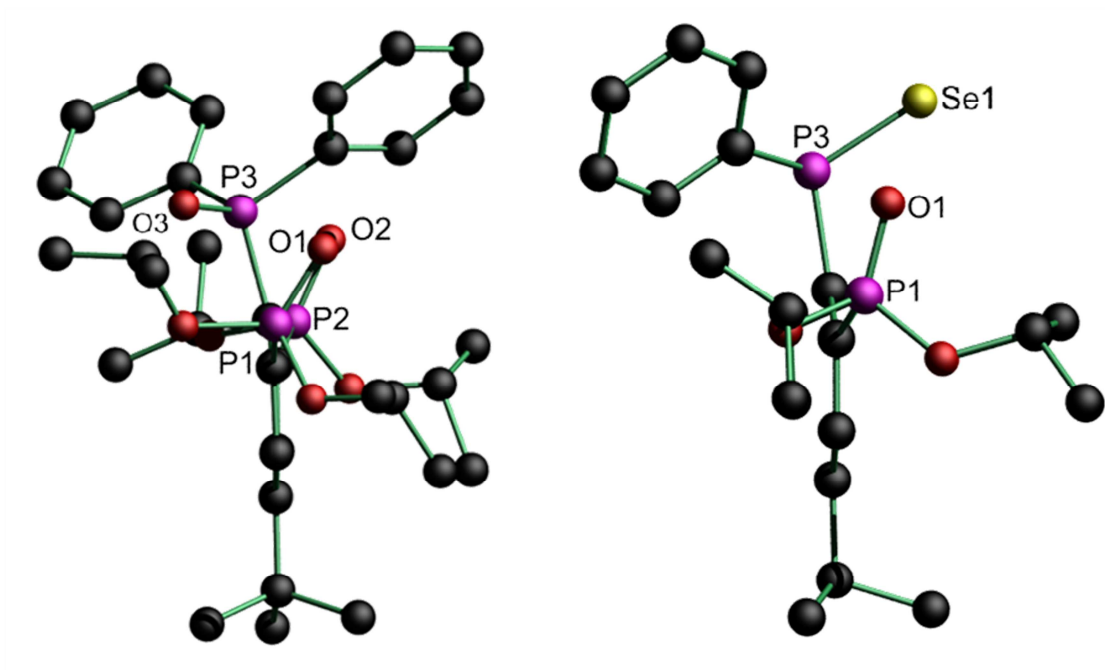
### 2.2.5 Vergleich der Strukturen von Verbindung 1, 2 und 3

Beim Vergleich der Strukturen der drei Verbindungen fällt auf, dass RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) und RP(Se)Ph<sub>2</sub> (**2**) nahezu isomorph sind, während das Phosphanoxid RP(O)Ph<sub>2</sub> (**3**) davon deutlich abweicht. Die Verbindungen **1** und **2** kristallisieren in der Raumgruppe *P*2(1)/*m*. In der asymmetrischen Einheit befindet sich jeweils ein halbes Molekül, da beide Verbindungen eine Spiegelebene besitzen. Im Gegensatz dazu kristallisiert Verbindung **3** in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$ . In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle, die sich nahezu wie Bild und Spiegelbild (Abbildung 5) verhalten. Sie unterscheiden sich lediglich geringfügig in der Rotation der *iso*-Propylgruppen und der *tert*-Butylgruppe.

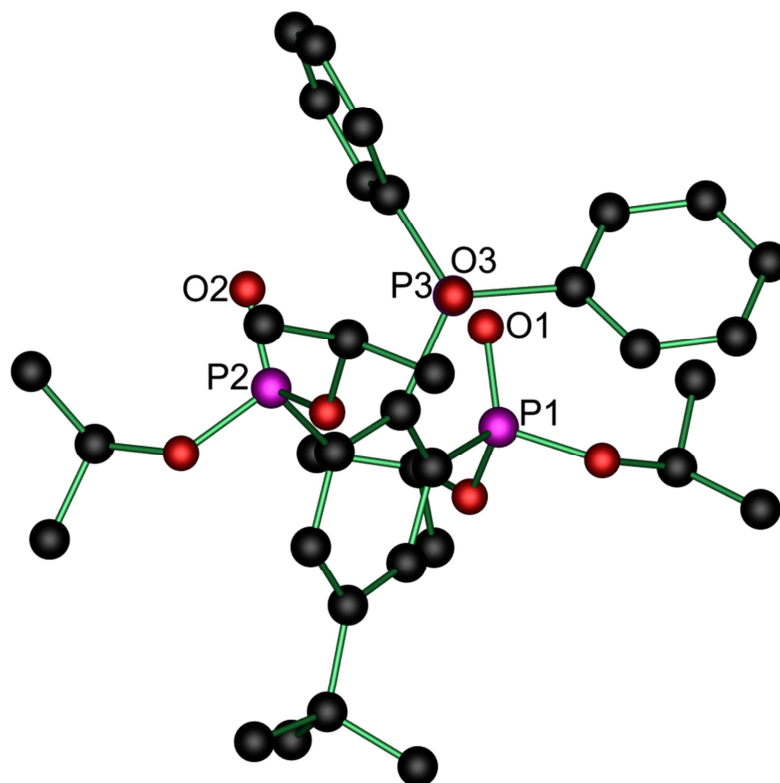


**Abbildung 5:** Gegenüberstellung der zwei kristallographisch unterschiedlichen Moleküle von  $RPOPh_2$  (**3**) in einer asymmetrischen Einheit. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Legt man jeweils eine Ebene durch die 2,6-disubstituierten Benzolringe der Verbindungen **1**, **2** und **3**, so stehen im Phosphansulfid **1** und im Selenid **2** die Phenylgruppen des Diphenylphosphanochalkogenidsubstituenten auf einer Seite und das Chalkogenatom auf der anderen (Abbildung 6). Die Phosphonylgruppen sind auf die Seite der Phenylgruppen aus der Ebene des Aromaten ausgelenkt, was durch die Diederwinkel  $P-C-C-P$  (**1**:  $P(3)-C(1)-C(2)-P(1)$   $-24.2(3)$ ,  $P(3)-C(1)-C(6)-P(2)$   $19.7$  bzw.  $P(6)-C(51)-C(54)-P(5)$   $23.0(3)$ ,  $P(6)-C(51)-C(52)-P(4)$   $-15.4(3)$ ; **2**:  $P(3)-C(1)-C(2)-P(1)$   $21.430(312)$ , **3**:  $P(3)-C(1)-C(2)-P(1)$   $-22.1(6)$ ) bestätigt wird (Abbildung 6, Tabelle 5). Die  $P=O$ -Sauerstoffatome der Phosphonylgruppen orientieren sich in Richtung des Chalkogenatoms. Die  $P(3)-O$ -Abstände sind in allen Verbindungen größer als  $3 \text{ \AA}$  (**1**:  $3.194(8) \text{ \AA}$ ; **2**:  $3.194(3) \text{ \AA}$ ; **3**:  $3.436(2)/3.224(2)$ ). Sie liegen am Rande der Summe der *van der Waals* Radien von Phosphor und Sauerstoff von  $3.32 \text{ \AA}$  bzw. sogar darüber. Es liegt keine Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffatomen und dem Phosphoratom  $P(3)$  vor. Im Falle von Verbindung **3** wird eine propellerartige Anordnung der Phenylgruppen und des 2,6-disubstituierten Aromaten beobachtet (Abbildung 7). Die Phosphonsäureestergruppen und die Diphenylphosphanyloxidgruppe sind, wie in den Verbindungen **1** und **2**, auf unterschiedliche Seiten ausgelenkt.



**Abbildung 6:** Blick entlang der Ebene durch den substituierten Benzolring der Verbindungen **1** und **3**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.



**Abbildung 7:** Blick entlang der P(3)–O(3)-Bindung in Verbindung **3** zur Verdeutlichung der propellerartigen Anordnung der Phenylgruppen. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Ein Vergleich der Bindungslängen der Verbindungen **1**, **2** und **3** mit RH<sup>[34]</sup> zeigt, dass die Phosphonylgruppen unbeeinflusst von dem Substituenten an C(1)-Position sind (Tabelle 6). Alle kristallographisch unterschiedlichen Phosphoratome P(X) (**1**, **2**: X = 1/3, **3**: X = 1-6) besitzen eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie, welche in den geringen Abweichungen vom idealen Winkel 109.5° deutlich wird. Die Winkel E-P-C(1) bzw. E-P-C<sub>ipso</sub> unterscheiden sich bei der Schwefelverbindung **1** (114.267(10) bzw. 115.112(73)°) und der Selenverbindung **2** (113.86(17) bzw. 115.07(10)°) kaum. Beim Phosphanoxid **3** hingegen beträgt der Winkel O(3)-P(3)-C(1) etwa 106.9° in beiden Molekülen der Elementarzelle, während der Winkel O(3)-P(3)-C<sub>ipso</sub> mit 112.46(12) bzw. 111.40(11)° kleiner als in **1** und **2** ist. Die Diphenylphosphanyloxidgruppe beugt sich deutlich in Richtung einer der *iso*-Propylgruppen unter Bildung einer schwachen asymmetrischen Wasserstoffbrückenbindung mit einem O(3)...C(24) Abstand von 3.024(3) Å. Der P-E-Abstand steigt vom Sauerstoff zum Selen an mit dem größten Sprung zwischen Sauerstoff und Schwefel (Tabelle 6). Die Bindungslängen liegen alle im typischen Bereich für die jeweiligen Phosphor-Chalkogen-Bindungen.<sup>[37a,38]</sup>

Die Signale der Phosphonsäureestergruppen verschieben sich in Abhängigkeit vom Chalkogenatom vom Sauerstoff ( $\delta$ 14.8) über den Schwefel ( $\delta$ 13.7) zum Selen ( $\delta$ 12.7) leicht zu höherem Feld, was den sich verändernden elektronenziehenden Effekt des Ph<sub>2</sub>PE-Substituenten zeigt. Die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante ändert sich nicht.

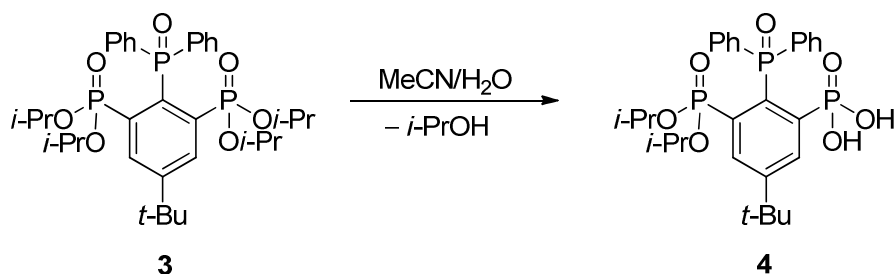
**Tabelle 6: Vergleich ausgewählter Parameter der Verbindungen 1, 2 und 3 des Typs RPEPh<sub>2</sub> und RH.**

RPEPh <sub>2</sub>	1	2	3	RH <sup>[34]</sup>	
	<b>E = O, X = 1/2, Y = 3</b>	<b>E = O, X = 4/5, Y = 6</b>	<b>E = S, X = 1, Y = 3</b>	<b>E = Se, X = 1, Y = 3</b>	<b>X = 1/2</b>
P(X)–O(X) /(Å)	1.455(1) , 1.4624(17)	1.4614(17), 1.4551(17)	1.4575(14)	1.463(3)	1.462(1), 1.465(1)
P(X)–O(X')	1.5663(19), 1.5702(18)	1.5807(17), 1.5850(17)	1.5874(19)	1.561(3)	1.571(1), 1.571(1)
P(X)–O(X'')	1.5756(18), 1.5850(17)	1.5689(18), 1.5664(18)	1.5689(15)	1.583(3)	1.583(1), 1.573(1)
P(Y)–E / (Å)	1.4793(18)	1.4828(17)	1.941(1)	2.096(2)	-
E–P(Y)–C <sub>R</sub> /(°)	106.94(11)	106.86(11)	114.267(10)	113.86(17)	-
E–P(Y)–C <sub>ipso</sub> /(°)	112.46(12)	111.40(11)	115.112(73)	115.07(10)	-
P(Y)–C–C– P(X) / (°)	-24.2(3) / 19.7	23.0(3) / -15.4(3)	21.430(312)	-22.1(6)	-
δPO / ppm	14.8		13.7	12.7	14.5
δPE / ppm	37.4		50.1	38.1	-
J( <sup>31</sup> P – <sup>31</sup> P) / Hz	11		11	11	-

Versuche, das Phosphantellurid RP(Te)Ph<sub>2</sub> zu erhalten, schlugen fehl. Nach einer Woche Erhitzen von RPPPh<sub>2</sub> mit Tellurpulver in Toluol am Rückfluss wurde im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung keine Veränderung beobachtet.

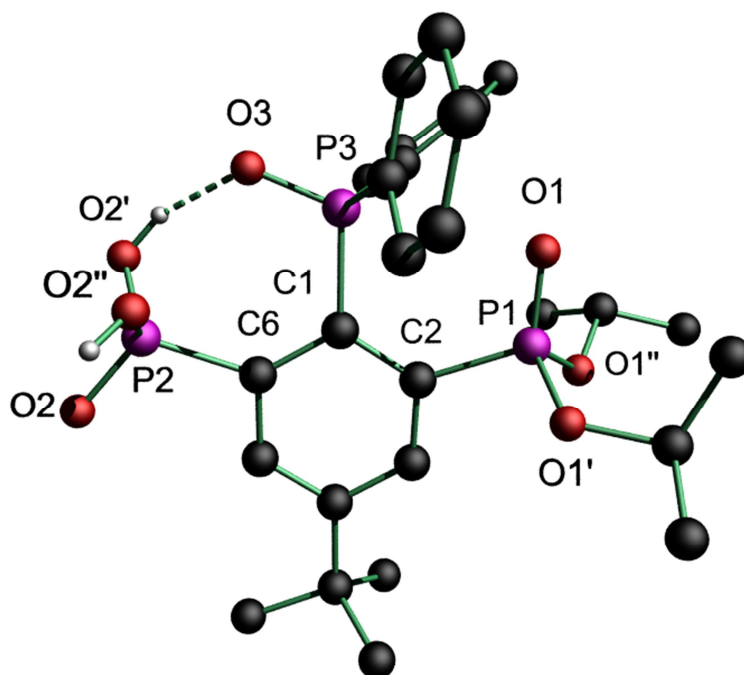
### 2.2.6 Darstellung von [4-*t*-Bu-6-(*i*-PrO)<sub>2</sub>PO]-2-((HO)<sub>2</sub>PO)-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]-((Ph<sub>2</sub>)PO) (4)

Aus einer Lösung des Phosphanoxids **3** in MeCN wurden nach langsamem Verdampfen des Lösungsmittels farblose Kristalle von Verbindung **4** erhalten.

**Schema 9:** Darstellung von Verbindung **4**.

Die Ester eines der Phosphonylsubstituenten sind gespalten worden und die entsprechende freie Phosphonsäure **4** ist entstanden. Möglicherweise wird dies durch die schwache

Wasserstoffbrückenbindung im Phosphanoxid **3** begünstigt (s. 2.2.4). In der MeCN-Lösung verbleiben weitere Produkte der Zersetzung von Verbindung **3** wie z. B. das trizyklische Phosphoran (s. 4.2.2). Die Verbindung **4** ist gut löslich in Alkoholen und  $H_2O$ , jedoch schlecht löslich in  $CDCl_3$  und unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Ether und Hexan. Die Molekülstruktur von Verbindung **4** ist in Abbildung 8 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 zusammengefasst.



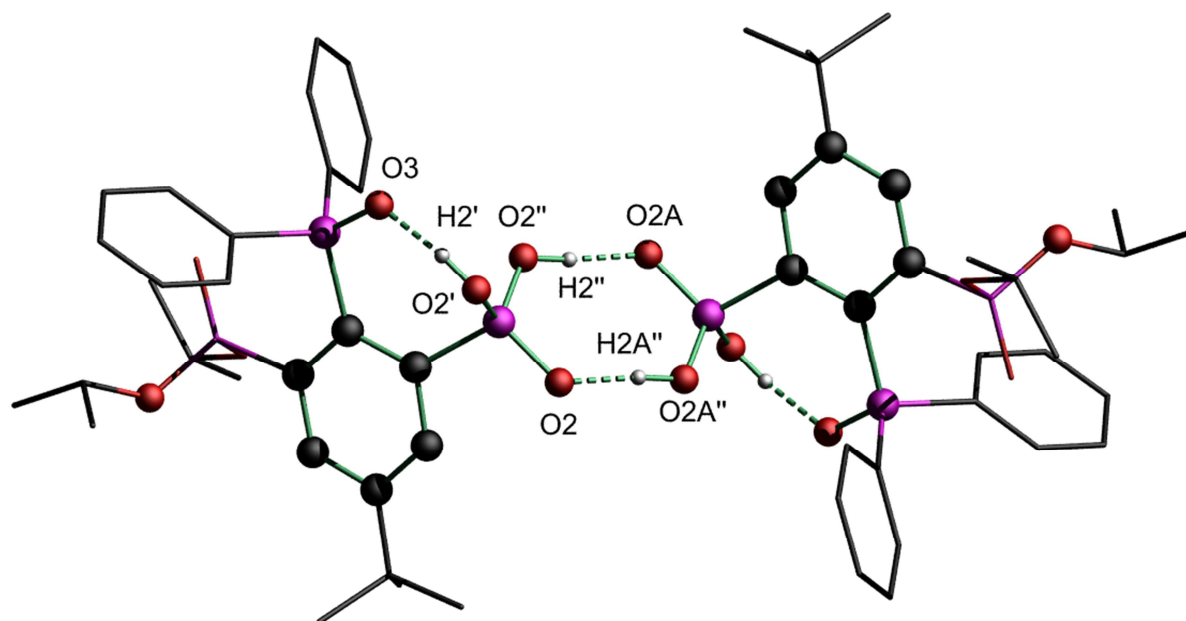
**Abbildung 8:** Molekülstruktur und Atomnummerierung der Phosphonsäure **4**. An Kohlenstoffe gebundene Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Verbindung **4** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur ist vergleichbar zum Phosphanoxid **3**. Alle kristallographisch unterschiedlichen Phosphoratome  $P(1-3)$  besitzen eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie, welche in den geringen Abweichungen vom idealen Winkel  $109.5^\circ$  deutlich wird (Tabelle 7). Es wird, wie in Verbindung **3**, eine propellerartige Anordnung der Phenylgruppen sowie des substituierten Benzolrings beobachtet. Die Diphenylphosphanyloxidgruppe und die Phosphonsäureestergruppen sind aus der Ebene des substituierten Aromaten zu gegenüberliegenden Seiten ausgelenkt. Der Diederwinkel zwischen den Phosphoratomen  $P(3)-C(1)-C(6)-P(2)$  bzw.  $P(3)-C(1)-C(2)-P(1)$  beträgt  $-17.2(3)$  bzw.  $14.1(3)^\circ$ .

**Tabelle 7: Ausgewählten Bindungslängen (Å) und -winkeln (°) von Verbindung 4.**

P(1)–O(1)	1.4606(15)	P(2)–O(2)	1.5095(15)	O(2'')–H(2'')	0.95(3)
P(1)–O(1')	1.5710(15)	P(2)–O(2')	1.5547(16)	P(3)–O(3)	1.4977(16)
P(1)–O(1'')	1.5697(17)	P(2)–O(2'')	1.5216(18)	P(3)–C(1)	1.845(2)
P(1)–C(2)	1.810(2)	P(2)–C(6)	1.831(2)	P(3)–C(31)	1.805(2)
		O(2')–H(2')	0.86(2)	P(3)–C(41)	1.795(2)
O(1)–P(1)–O(1')	117.00(9)	O(2)–P(2)–O(2')	107.44(9)	P(2)–O(2'')–H(2'')	122.9(15)
O(1)–P(1)–O(1'')	114.64(9)	O(2)–P(2)–O(2'')	114.35(9)	O(3)–P(3)–C(1)	111.22(9)
O(1')–P(1)–O(1'')	102.62(9)	O(2')–P(2)–O(2'')	111.22(10)	O(3)–P(3)–C(31)	105.23(9)
O(1)–P(1)–C(2)	114.29(10)	O(2)–P(2)–C(6)	108.03(10)	O(3)–P(3)–C(41)	108.77(10)
O(1')–P(1)–C(2)	99.58(8)	O(2')–P(2)–C(6)	109.50(9)	C(41)–P(3)–C(31)	114.53(10)
O(1'')–P(1)–C(2)	106.96(9)	O(2'')–P(2)–C(6)	106.21(10)	C(41)–P(3)–C(1)	109.55(10)
		P(2)–O(2')–H(2')	106.3(18)	C(31)–P(3)–C(1)	107.50(10)

Die Spaltung der Ester führt zur Ausbildung einer intramolekularen, asymmetrischen Wasserstoffbrückenbindung O(3)...H(2')–O(2') mit einem O(3)...O(2') Abstand von 2.478(2) Å. Die zwei in der Elementarzelle enthaltenen Moleküle **4** sind über zwei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen O(2'')–H(2'')...O(2A) mit 2.502(2) Å unter Bildung eines Achtrings miteinander verknüpft. Eine Graph-Set-Analyse<sup>[39]</sup> dieses Musters ergibt  $S2R_2^2(8)$  (Abbildung 9).



**Abbildung 9:** Darstellung des Wasserstoffbrückennetzwerks in Verbindung **4**. An Kohlenstoffe gebundene Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

**Tabelle 8: Wasserstoffbrückenbindungs-längen (Å) und -winkel (°) von Verbindung 4.**

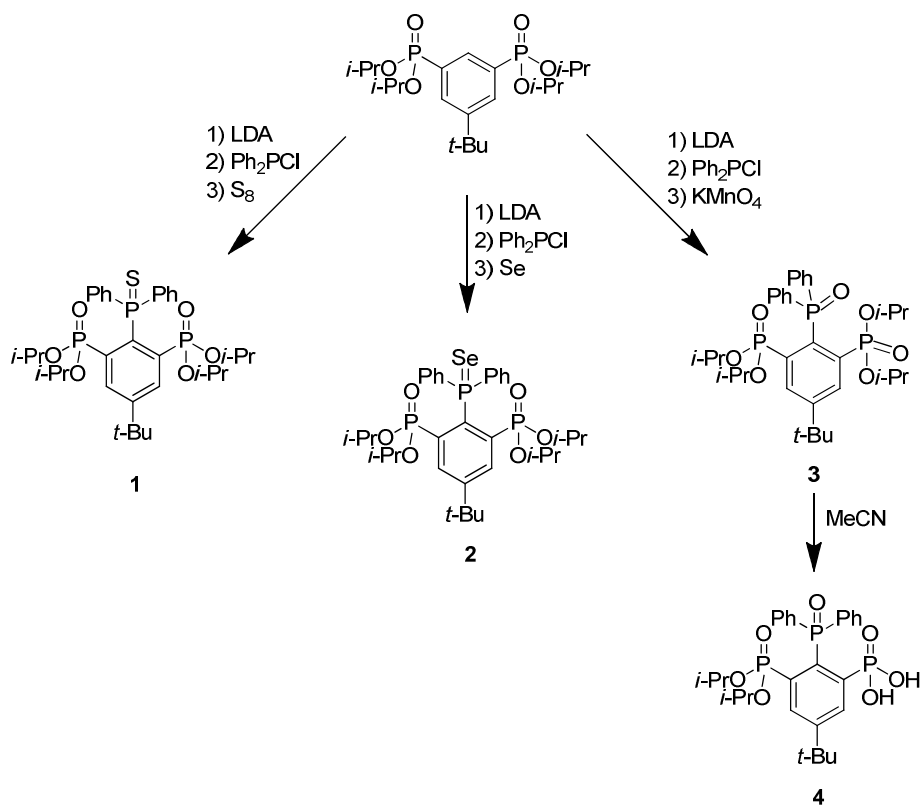
D-H...A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	<(DHA) (°)
O(2')-H(2')...O(3)	0.86(2)	1.67(3)	2.478(2)	156(3)
O(2'')-H(2'')...O(2A)	0.95(3)	1.56(3)	2.502(2)	172(3)

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von Verbindung **4** in CDCl<sub>3</sub> zeigt drei Dubletts von Dubletts bei  $\delta$  14.1 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  4/6 Hz), 15.2 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  5/6 Hz) und 54.2 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  4/5 Hz), welche in dieser Reihenfolge der Phosphonsäure, dem Phosphonsäureester sowie dem Phosphanoxid zu geordnet werden. Das Signal des Phosphoratoms der Phosphanoxidgruppe ist durch die Wasserstoffbrückenbindungen deutlich gegenüber Verbindung **3** ( $\delta$  38.1) hochfrequenz verschoben. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden vier Signale für die Methylprotonen detektiert. Zwei der Signale überlappen mit dem Signal der *tert*-Butylprotonen bei  $\delta$  1.40. Dennoch wird nur ein Signal für die CH-Protonen bei  $\delta$  4.43 detektiert. Im aromatischen Bereich sind die Signale der Phenylprotonen bei  $\delta$  7.43 und 8.16 (je m) und das Signal der CH-Protonen am substituierten Aromaten bei  $\delta$  7.95 zu beobachten. Die Signale der *tert*-Butyl- und *iso*-Propylkohlenstoffatome unterscheiden sich im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum kaum von denen von Verbindung **1** – **3**. Im aromatischen Bereich wurde aufgrund der Multiplizitäten und geringeren Intensitäten eine eindeutige Zuordnung der Signale nicht durchgeführt.

## 2.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden drei Phosphor(V)chalkogenide präsentiert, die aus der Oxidation des *in situ* erzeugten Phosphans  $RPh_2$  erhalten werden konnten (Schema 10). Dieses Phosphan konnte nicht direkt aus der Reaktion von  $RLi$  mit  $Ph_2PCl$  isoliert werden.

Das Phosphansulfid **1** lässt sich bereitwillig durch Oxidation mit Schwefel darstellen. Es ist strukturell isomorph zur Selenverbindung **2**. Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften und damit der Donorkapazität des Phosphans  $RPh_2$  wurde die Oxidation mit Selen durchgeführt. Aus der Phosphor-Selen-Kopplungskonstante wurde die Donorkapazität des Phosphans  $RPh_2$  abgeleitet.



**Schema 10:** Übersicht über die dargestellten Verbindungen.

Das Phosphanoxid **3** zeigt im Gegensatz zu Verbindung **1** und **2** eine propellerartige Anordnung der Phenylsubstituenten. Dabei wird eine schwache Wasserstoffbrückenbindung mit einem Wasserstoffatom an den benachbarten *iso*-Propylgruppen ausgebildet. Dies führt dazu, dass diese Phosphonsäureester nicht stabil sind und hydrolysieren. Die resultierende Verbindung **4**, welche sowohl eine Phosphonsäure-, eine Phosphanoxid- und eine

Phosphonsäureestergruppe trägt, wurde ebenfalls isoliert. Der Hydrolyseprozess setzt sich bis zur Bildung des stabilen trizyklischen Phosphorans (s. 4.2.2) fort, das im NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden. Das Phosphansulfid **1** und das -selenid **2** werden im Folgenden als Liganden zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexen eingesetzt (s. Kapitel 3).

## 2.4 Experimenteller Teil

### 2.4.1 Allgemeines

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Standardverfahren gereinigt und vor dem Gebrauch destilliert und über Molsieb gelagert.<sup>[40]</sup> Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Das Argon wurde zuvor über Molsieb 4 Å getrocknet. Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit den Spektrometern *Bruker DPX-300*, *DRX-400*, *DPX-500*, *Varian Mercury 200* und *Varian Inova 600* ermittelt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die Signale von Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$  und  $^{29}\text{Si}$ ) und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85% in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) kalibriert. Für die  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden die Lösungsmittelsignale als interner Standard verwendet ( $\text{C}_6\text{D}_6$ : 128.06 ppm,  $\text{CDCl}_3$ : 77.00 ppm). Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erfolgte durch Messung von  $g\text{HSQC}$ - und  $g\text{HMBC}$ -Spektren. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *CHNS-932* der Firma *Leco* sowie dem *VarioMicroCube* der Firma *elementar* durchgeführt. Die Elektrospray-Massenspektren wurden mit dem Gerät *Thermoquest Finnigan Instrument* aufgenommen. Dabei diente Acetonitril, Dichlormethan oder Methanol ( $c = 0.1 \text{ mg/ml}$ ) als mobile Phase. Die ESIMS und die Elementaranalysen wurden nicht unter vollständig inerten Bedingungen durchgeführt. Die IR-Spektren wurden auf einem *Bruker IFS 28* Spektrometer (KBr) oder einem *Perkin Elmer Two* (ATR) gemessen und sind in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben.

### 2.4.2 Darstellung von $(\text{Ph}_2\text{PCI})_2\text{W}(\text{CO})_4$ <sup>[31]</sup>

Eine Lösung von  $\text{W}(\text{CO})_6$  (254 mg, 723  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Ph}_2\text{PCI}$  (0.12 ml, 145 mg, 657  $\mu\text{mol}$ ) in THF (10 ml) wurde mit einer Hg-Gasentladungslampe für zwei Stunden unter Wasserkühlung bestrahlt. Anschließend wurde die rote Lösung von einem entstandenen Feststoff dekantiert und eingeengt. Nach Sublimation von überschüssigem  $\text{W}(\text{CO})_6$  (70 °C,  $10^{-2}$  mbar) wurde  $(\text{Ph}_2\text{PCI})_2\text{W}(\text{CO})_4$  (230 mg, 312  $\mu\text{mol}$ , 95% d. Th.) als schwarzer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.4 (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.6 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -**NMR** (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 95.6 (s). **Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{W}$  (737.15 g/mol): C, 45.6; H, 2.7. Gefunden: C, 46.5; H, 3.0.

### 2.4.3 Reaktion von $\text{RLi}$ mit $(\text{Ph}_2\text{PCl})_2\text{W}(\text{CO})_4$

Zu einer Lösung aus Lithiumdiisopropylamid, dargestellt aus *n*-BuLi (0.73 ml, 1.0 mmol, 1.4 M in Hexan) und Diisopropylamin (0.15 ml, 1.2 mmol) in THF (10 ml), wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  festes RH (0.50 g, 1.0 mmol) zu gegeben. Die rötliche Lösung wurde auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aufgetaut und 7 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde die Lösung zu einer vorgekühlten Lösung aus  $(\text{Ph}_2\text{PCl})_2\text{W}(\text{CO})_4$  (0.23 g, 0.3 mmol) in THF (5 ml) langsam zugetropft und die schwarze Lösung auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des rötlichen Rückstands im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) wurde dieser mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 16.4 (s, RH).

### 2.4.4 Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{Cl}$ <sup>[30]</sup>

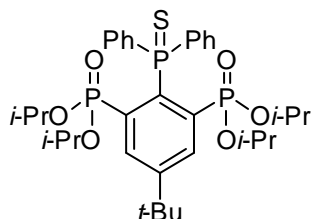
Zu einer Lösung von  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  (1.6 ml, 2.0 g, 9 mmol) in THF (10 ml) wurde  $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ -Komplex (10 ml, 1 M in THF, 10 mmol) gegeben. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der farblose Feststoff (1.8 g, 8 mmol, 77% d.Th.) wurde für weitere Reaktionen verwendet.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.7 (bs, Integral 8%), 15.3 (bs, Integral 8%), 95.9 (d,  $^1J(^{31}\text{P} - ^{11}\text{B}) = 46\text{ Hz}$ , Integral 84%).

### 2.4.5 Reaktion von $\text{RLi}$ mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{Cl}$

Zu einer Lösung aus Lithiumdiisopropylamid, dargestellt aus *n*-BuLi (3.25 ml, 4.6 mmol, 1.4 M in Hexan) und Diisopropylamin (0.70 ml, 5.0 mmol) in THF (20 ml) wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  RH (2.1 g, 4.6 mmol) fest zugegeben. Die rötliche Lösung wurde auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aufgetaut und 7 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{Cl}$  (1.6 g, 8 mmol) langsam zugegeben und die gelbe Lösung auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des gelblichen Rückstands im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) wurde dieser mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 16.4 (s, RH).

2.4.6 Darstellung von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**)

Eine Lösung von LDA (36 ml, 0.75 M, THF: Hexan 1:1) wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 4-*t*-Bu-2,6-[(P(O)(O-*i*-PrO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (10.5 g, 22.7 mmol) in THF (80 ml) versetzt. Die rote Lösung wurde auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgetaut und 7 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde die Lösung mit Ph<sub>2</sub>PCl (4.0 ml, 5.0 g, 22.7 mmol) versetzt und anschließend über einen Zeitraum von 18 h aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der braune Feststoff in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 ml) gelöst. Nach Stehen über Nacht wurde das ausgefallene LiCl abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in Toluol (25 ml) gelöst und mit Schwefel (0.73 g, 22.7 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für 18 h gerührt, worauf ein grauer Niederschlag ausfällt. Nach Filtration wurden 7.5 g (11.1 mmol, 49% d. Th.) RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) als farbloser Feststoff erhalten.

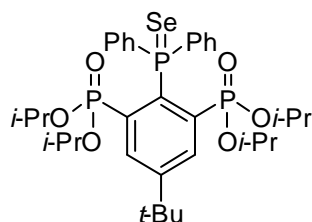
Das Ph<sub>2</sub>PCl ist zu destillieren, um es von Verunreinigungen wie Ph<sub>2</sub>P(O)Cl ( $\delta^{31}\text{P}$  34) zu befreien. Anschließend wird aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nach Stehen über Nacht filtriert, um das entstandene Lithiumchlorid gut abzutrennen. Ansonsten fällt dieses nur unvollständig und sehr fein aus. Der Feststoff wurde im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) bei  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  zur Entfernung von restlichem DIPA getrocknet. Falls kein Niederschlag auftrat, wurde die Toluol-Lösung vollständig eingeeengt und der Feststoff mit wenig Et<sub>2</sub>O aufgenommen. Bei dem zurückbleibenden Feststoff handelt es sich um Verbindung **1**. Aus der Et<sub>2</sub>O-Lösung kann bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine weitere Fraktion kristallin erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.92 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6\text{ Hz}$ , 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.13 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6\text{ Hz}$ ,  $^1J(^1\text{H} - ^{13}\text{C}) = 45\text{ Hz}$ , CH<sub>3*i*-PrO</sub>) und 1.14 (s, igs. 23 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 4.52 (q,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6\text{ Hz}$ , 4 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 7.00 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 2\text{ Hz}$ ,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 8\text{ Hz}$ , 2 H, CH<sub>*para*</sub>), 7.08 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 3\text{ Hz}$ ,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 8\text{ Hz}$ , 4 H, CH<sub>*ortho*</sub>), 8.20 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 7\text{ Hz}$ ,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 16\text{ Hz}$ , 4 H, CH<sub>*meta*</sub>), 8.27 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 3\text{ Hz}$ ,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 20\text{ Hz}$ , 2 H, CH<sub>R</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 24.0 (t,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3\text{ Hz}$ , CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 24.4 (s, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 31.0 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 35.0 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 71.3 (t,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3\text{ Hz}$ , CH<sub>*i*-PrO</sub>), 127.5 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 13\text{ Hz}$ , CH<sub>*ortho*</sub>), 130.1 (d,  $^4J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3\text{ Hz}$ , CH<sub>*para*</sub>), 134.0 (d,  $^4J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 11\text{ Hz}$ , CH<sub>*meta*</sub>), 135.8 (d,  $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 10\text{ Hz}$ , C21), 139.1 (ddd,  $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 14\text{ Hz}$ ,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 9\text{ Hz}$ ,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 188\text{ Hz}$ , C2), 139.3 (d,  $^4J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 90\text{ Hz}$ , C1), 143.4 (dt,  $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 14\text{ Hz}$ ,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 13\text{ Hz}$ , CH<sub>R</sub>), 151.5 (dt,

## 2. Darstellung von Organophosphanchalkogeniden RP(E)Ph<sub>2</sub>

$^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3 \text{ Hz}$ ,  $^4J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 12 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cr-Bu}}$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.7 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11 \text{ Hz}$ ,  $^1J(^{31}\text{P} - ^{13}\text{C}) = 188 \text{ Hz}$ ,  $\text{RP}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2$ ), 50.1 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11 \text{ Hz}$ ,  $^1J(^{31}\text{P} - ^{13}\text{C}) = 90 \text{ Hz}$ ,  $\text{RP}(\text{S})\text{Ph}_2$ ). **Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{O}_6\text{P}_3\text{S}$  (678.74 g/mol): C, 60.17; H, 7.3. Gefunden: C, 60.3; H, 7.4. **Schmelzpunkt** 203 °C. **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 679.3 ( $\text{M} + \text{H}$ )<sup>+</sup>, 701.3 ( $\text{M} + \text{Na}$ )<sup>+</sup>, 1379.6 ( $\text{M}_2 + \text{Na}$ )<sup>+</sup>. **IR** (KBr): 1265 (P=O), 564 (P=S).

### 2.4.7 Darstellung von RP(Se)Ph<sub>2</sub> (2)



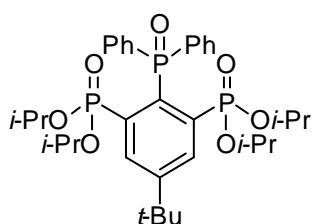
Eine Lösung von LDA (3.6 ml, 0.75 M, THF: Hexan 1:1) wurde bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  mit 4-*t*-Bu-2,6-[(P(O)(O-*i*-PrO))<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (1.1 g, 2.3 mmol) in THF (10 ml) versetzt. Die rote Lösung wurde auf  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgetaut und 7 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde die Lösung mit Ph<sub>2</sub>PCl (0.5 ml, 2.3 mmol) versetzt und anschließend über einen Zeitraum von 18 h aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der braune Feststoff in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 ml) gelöst. Nach Stehen über Nacht wurde das ausgefallene LiCl abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in Toluol (25 ml) gelöst und mit schwarzem Selenpulver (0.18 g, 2.3 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für eine Woche am Rückfluss erhitzt und der Reaktionsverlauf mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Der ausgefallene Niederschlag, bestehend aus überschüssigem Selen, wurde abfiltriert und die klare gelbe Lösung im Vakuum eingengt. Nach Versetzen der konzentrierten Lösung mit wenig Hexan wurde Verbindung **2** als gelber übelriechender, kristalliner Feststoff (0.49 g, 0.9 mmol, 30% d. Th.) erhalten.

Bei längerem Kontakt mit Luft und Licht wird Zersetzung zum Phosphanoxid **3** beobachtet.

$^1\text{H}$ -NMR (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.90 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$ , 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.20 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$ , 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.43 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 4.36 (q,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$ , 4 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 7.27 (m, 6 H, CH<sub>*ortho,para*</sub>), 7.7 – 7.8 (m, 4 H, CH<sub>*meta*</sub>), 8.01 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 3 \text{ Hz}$ ,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 16 \text{ Hz}$ , 2 H, CH<sub>R</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 23.4 (t,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3 \text{ Hz}$ , CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 23.9 (s, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 30.8 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 34.8 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 70.9 (t,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3 \text{ Hz}$ , CH<sub>*i*-PrO</sub>), 127.5 (d,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 13 \text{ Hz}$ , CH<sub>*ortho*</sub>), 130.1 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3 \text{ Hz}$ , CH<sub>*para*</sub>), 132.2 (d,  $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 11 \text{ Hz}$ , CH<sub>R</sub>), 135.5 (d,  $^5J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 11 \text{ Hz}$ ,

CH<sub>meta</sub>), 137.2 (d,  $^5J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 80$  Hz, C<sub>1</sub>), 138.6 (d,  $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 14$  Hz, C<sub>ipso</sub>), 139.3 (nicht aufgelöst, C<sub>2</sub>), 151.9 (nicht aufgelöst, C<sub>C<sub>t</sub>-Bu</sub>).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 12.7 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 38.1 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz,  $^1J(^{31}\text{P} - ^{77}\text{Se}) = 763$  Hz, RP(Se)Ph<sub>2</sub>). **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>49</sub>O<sub>6</sub>P<sub>3</sub>S (678.74 g/mol): C, 56.28; H, 6.81. Gefunden: C, 56.6; H, 6.7. **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 603.2 (M - Se - Ph + H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>, 647.3 (M - Se)<sup>+</sup>, 663.3 (RPOPh<sub>2</sub> + H)<sup>+</sup>, 727.3 (M + H)<sup>+</sup>, 743.3 (M - Me + MeOH)<sup>+</sup>. **Schmelzpunkt** 192 °C.

### 2.4.8 Darstellung von RP(O)Ph<sub>2</sub> (3)



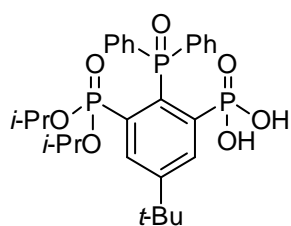
Eine Lösung von LDA (25.7 ml, 0.75 M, THF: Hexan 1:1) wurde bei -78 °C mit 4-*t*-Bu-2,6-[(P(O)(O-*i*-PrO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (5.2 g, 11.3 mmol) in THF (40 ml) versetzt. Die rote Lösung wurde auf -30 °C aufgetaut und 7 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -78 °C wurde die Lösung mit Ph<sub>2</sub>PCl (2.0 ml, 2.5 g, 11.3 mmol) versetzt und anschließend über einen Zeitraum von 18 h aufgetaut. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der braune Feststoff in Aceton (40 ml) aufgenommen. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung aus KMnO<sub>4</sub> (1.78 g, 11.3 mmol) in Aceton (40 ml) getropft und nach 18 h Rühren das Lösungsmittel entfernt. Das schwarze Rohprodukt wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 ml) extrahiert, vorhandene unlösliche braune Rückstände durch Filtration entfernt und die organische Phase erst mit gesättigter Thiosulfatlösung (50 ml) und dann zweimal mit Wasser (je 50 ml) gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein gelbliches Öl erhalten, was nach Versetzen mit wenig Toluol nach einiger Zeit bei Raumtemperatur kristallisierte. Nach Waschen der Kristalle mit einer kalten Lösung aus Hexan und Ether im Verhältnis 2:1 wurden 3.5 g (5.28 mmol, 47% d.Th.) RP(O)Ph<sub>2</sub> (3) erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.00 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.17 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.42 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 4.45 (q,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 4 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 7.37 (pt,  $J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 8$  Hz, 2 H, CH<sub>*para*</sub>), 7.45 (pt,  $J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 8$  Hz, 4 H, CH<sub>*ortho*</sub>), 7.71 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 8$  Hz, 4 H, CH<sub>*meta*</sub>), 8.23 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 20$  Hz, 2 H, CH<sub>*R*</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.28 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 23.6 (t,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 23.9 (t,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 2$  Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 30.8 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 35.0 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 71.8 (t,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 128.0 (d,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 18$  Hz,

CH<sub>ortho</sub>), 130.0 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz, CH<sub>para</sub>), 133.5 (nicht aufgelöst, C1), 134.0 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 13$  Hz, CH<sub>meta</sub>), 135.4 (nicht aufgelöst, CH<sub>R</sub>), 134.8 133.5 (nicht aufgelöst, C2), 140.5 (nicht aufgelöst, C<sub>ipso</sub>), 152.8 (nicht aufgelöst, C<sub>C<sub>t</sub>-Bu</sub>).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (81.02 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.8 (s,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11$  Hz, RP(O)(Oi-Pr)<sub>2</sub>), 37.4 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11$  Hz, RP(O)Ph<sub>2</sub>). **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 662.2 (M + H)<sup>+</sup>. **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>49</sub>O<sub>7</sub>P<sub>3</sub> (662.67 g/mol): C, 61.62; H, 7.45. Gefunden: C, 62.0; H, 7.3. **Schmelzpunkt** 79 °C.

#### 2.4.9 Darstellung von [4-*t*-Bu-6-P(O)(*i*-PrO)<sub>2</sub>]-2-P(O)(HO)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]-P(O)Ph<sub>2</sub> (**4**)

Verbindung **3** wurde in MeCN gelöst. Beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels bildeten sich wenige farblose Kristalle von Verbindung **4**.



**$^1\text{H}$ -NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.98 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.07 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.40 (s, 15 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub> und CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 4.43 (q,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 2 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 7.43 (m, 6 H, CH<sub>ortho,para</sub>), 7.95 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 20$  Hz, 2 H, CH<sub>R</sub>), 8.16 (m, 4 H, CH<sub>meta</sub>).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.68 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 23.5 (s, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 23.7 (s, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 24.0 (s, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 31.0 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 35.9 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 70.9 (s, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 71.5 (s, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 125.2 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 125.8 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 128.1 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 128.4 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 128.9 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 131.4 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 132.0 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 132.2 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 132.8 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 133.8 (s, CH<sub>Aryl</sub>).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.1 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 6$  Hz, RP(O)(OH)<sub>2</sub>), 15.2 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 5$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 6$  Hz, RP(O)(Oi-Pr)<sub>2</sub>), 54.2 (pt,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz, RP(O)Ph<sub>2</sub>). **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>O<sub>7</sub>P<sub>3</sub> (578.52 g/mol): C, 55.98; H, 5.82. Gefunden: C, 55.9; H, 5.9. **Schmelzpunkt** 164 °C (Zers.). **ESIMS** (MeOH, m/z): Positiver Modus, 519.1 (RP(O)Ph<sub>2</sub> - 3*i*-Pr + 4H)<sup>+</sup>, 561.1 (RP(O)Ph<sub>2</sub> - 3*i*-Pr - OH)<sup>+</sup>.

## 2.5 Kristallographie

Die Messung der Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen **1 - 4** wurde auf einem Gerät vom Typ *XcaliburS CCD Diffraktometer* mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (0.71073 Å) bei 110(1) K durchgeführt. Zur Lösung der Strukturen wurde die direkte Methode SHELXS97<sup>[1]</sup> und anschließende sukzessive Differenzfouriersynthese verwendet. Zur Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate SHELXL97<sup>[2]</sup> verwendet. Atomstreu Faktoren für neutrale Atome und Real- und Imaginärteile der Dispersion wurden den International Tables for X-Ray Crystallography<sup>[3]</sup> entnommen. Abbildungen wurden mit den Programmen SHELXP<sup>[4]</sup> und Diamond 3.0<sup>[5]</sup> erstellt. In Verbindung **3** ist C(76) über zwei Positionen in einem Verhältnis von 58 zu 42 fehlgeordnet. Ein Molekül Toluol wurde mit der SQUEEZE Funktion des Programms Platon<sup>[6]</sup> entfernt.

- (1) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **1990**, A46, 467.
- (2) Sheldrick, G. M. SHELXL97; University of Göttingen, Deutschland, **1997**.
- (3) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **1992**; Teil C.
- (4) Sheldrick, G. M. *SHELXL. Release 5.1 Software Reference Manual*, Bruker AXS; Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- (5) Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization  
Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Deutschland.
- (6) Spek, A.L. PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, **2005**, Utrecht University, Utrecht, Niederlande.

## 2. Darstellung von Organophosphanchalkogeniden RP(E)Ph<sub>2</sub>

**Tabelle 9: Kristalldaten der Verbindungen 1 - 4.**

	1	2	3	4
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>49</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub> S	C <sub>34</sub> H <sub>49</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub> Se	C <sub>75</sub> H <sub>106</sub> O <sub>14</sub> P <sub>6</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>37</sub> O <sub>7</sub> P <sub>3</sub>
Molgewicht /g/mol	678.70	725.60	1417.42	578.49
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin
Kristallgröße /mm	0.50 x 0.12 x 0.07	0.50 x 0.15 x 0.09	0.43 x 0.20 x 0.09	0.28 x 0.22 x 0.22
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/ <i>m</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>m</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
a /Å	7.5170(4)	7.6471(9)	14.3532(6)	9.3973(4)
b /Å	22.4524(13)	22.279(3)	14.8841(5)	11.4668(5)
c /Å	11.2296(9)	11.2056(16)	19.6067(6)	14.2211(6)
$\alpha$ /°	90	90	87.056(3)	82.456(4)
$\beta$ /°	105.988(7)	105.339(14)	76.931(3)	73.277(4)
$\gamma$ /°	90	90	69.774(3)	83.181(4)
V / Å <sup>3</sup>	1822.0(2)	1841.1(4)	3826.9(2)	1449.61(11)
Z	2	2	2	2
$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg/m}^3$	1.237	1.309	1.230	1.325
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0.261	1.190	0.201	0.249
F(000)	724	760	1516	612
$\theta$ -Winkel	2.62 bis 25.5	2.63 bis 25.50	2.07 bis 25.50	2.22 bis 25.50
h, k, l Werte	-9<=h<=9, -27<=k<=25, -13<=l<=13	-8<=h<=9, -26<=k<=26, -13<=l<=13	-17<=h<=17, -17<=k<=18, -23<=l<=23	-11<=h<=11, -13<=k<=13, -17<=l<=17
gemessene Reflexe	9104	9315	29403	13715
Vollständigkeit zu $\theta_{\text{max}}$	99.1%	99.9%	97.5%	99.2%
Unabhängige Reflexe	3454	3528	13884	5360
R[Int]	0.0427	0.0639	0.0431	0.0427
Fixierungen	0	0	0	0
Verfeinerungsparameter	218	196	860	353
GooF (F <sup>2</sup> )	0.805	0.805	0.820	0.843
R1 (F) (I>2 $\sigma$ (I))	0.0365	0.0488	0.0446	0.0381
wR2 (F <sup>2</sup> )	0.0669	0.0996	0.0953	0.0795
Max/min Peak e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup>	0.282 und -0.301	1.137 und -0.409	0.508 und -0.358	0.345 und -0.337

## 2.6 Literatur

- (1) Morales-Morales, D.; Jensen, C. M. *The Chemistry of Pincer Compounds* **2007**, Elsevier, Amsterdam.
- (2) a) Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 1227–1236. b) Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Main Groupmet. Chem.* **1998**, *21*, 635–641. c) Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 887–898. d) Mehring, M.; Vrasidas, I.; Löw, C.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **1999**, *150*, 311–318. e) Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Uhlig, F.; Jurkschat, K.; Mahieu, B. *Organometallics* **2000**, *19*, 4613–4623. f) Peveling, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Main Groupmet. Chem.* **2001**, *24*, 251–252. g) Mehring, M.; Vrasidas, I.; Horn, D.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2001**, *20*, 4647–4653. h) Jurkschat, K.; Peveling, K.; Schürmann, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3563–3571. i) Peveling, K.; Henn, M.; Löw, C.; Mehring, M.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 1501–1508. j) Dannappel, K.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2005**, *24*, 1031–1034. k) Peveling, K.; Dannappel, K.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 368–374. l) Henn, M.; Schürmann, M.; Mahieu, B.; Zanello, P.; Cinquantini, A.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1560–1572. m) Fischer, J.; Schürmann, M.; Mehring, M.; Zachwieja, U.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 2886–2893. n) Kašna, B.; Jambor, R.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3555–3558. o) Kašna, B.; Jambor, R.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3446–3450. p) Deáky, V.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1380–1383. q) Dannappel, K.; Nienhaus, R.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2126–2134. r) Henn, M.; Deáky, V.; Krabbe, S.; Schürmann, M.; Prosenc, M. H.; Herres-Pawlis, S.; Mahieu, B.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 211–223. s) Wagner, M.; Dorogov, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8839–8848. t) Peveling, K.; Schürmann, M.; Herres-Pawlis, S.; Silvestru, C.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2011**, *30*, 5181–5187. u) Wagner, M.; Dietz, C.; Krabbe, S.; Koller, S. G.; Strohmam, C.; Jurkschat, K. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6851–6859. v) Wagner, M.; Deáky, V.; Dietz, C.; Martincová, J.; Mahieu, B.; Jambor, R.; Herres-Pawlis, S.;

- Jurkschat, K. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6695–6708. w) Wagner, M.; Henn, M.; Dietz, C.; Schürmann, M.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2013**, *32*, 2406–2415. x) Wagner, M.; Zöllner, T.; Hiller, W.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9463–9467. y) Wagner, M.; Zöllner, T.; Hiller, W.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8925–8927. z) Wagner, M.; Dietz, C.; Bouška, M.; Dostál, L.; Padělková, Z.; Jambor, R., Jurkschat, K. *Organometallics* **2013**, *32*, 4973–4984.
- (3) a) Kjellgren, J. Sundén, H.; Szabó, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1787–1796. b) Wallner, O. A.; Szabó, K. J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9215–9221. c) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837–1857. d) Timpa, S. D. Fafard, C. M. Herbert, D. E.; Ozerov, O. V. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5426–5429.
- (4) Ziegler, C. B.; Heck, R. F. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2941–2946.
- (5) Protopopov, I. S.; Kraft, M. Y. *Zhurnal Obshchei Khimii* **1963**, *33*, 3050–3052.
- (6) a) Wada, M. Hayase, S. Fujiwara, M. Kawaguchi, T. Iwasaki, T. Uo, A.; Erabi, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 655–664. b) Wada, M. Fujii, T. Iijima, S. Hayase, S.; Erabi, T. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 65–70. c) Yamashoji, Y. Matsushita, T. Kawaguchi, T. Tanaka, M.; Shono, T. *Anal. Chim. Acta* **1990**, *231*, 107–113. d) Yamashoji, Y. Matsushita, T. Tanaka, M. Shono, T.; Wada, M. *Polyhedron* **1989**, *8*, 1053–1059. e) Wada, M.; Tsuboi, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 151–154. f) Wada, M.; Tsuboi, A.; Nishimura, K.; Erabi, T. *Nippon Kagaku Kaishi* **1987**, *7*, 1284–1286.
- (7) a) Sudoh, C. Matsuo, F. Ohshima, M. Sato, R.; Yamamoto, Y. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, C68–C70. b) Yamamoto, Y. Tanase, T. Sudoh, C.; Turuta, T. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *569*, 29–37.
- (8) a) Mason, R.; Thomas, K. M.; Empasall, H. D.; Fletcher, R.; Heys, P. N.; Hyde, E. M.; Jones, C. E.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 612–614. b) Jones, C. E.; Shaw, B. L.; Turtle, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 992–999. c) Rauchfuss, T. B.; Patino, F. T.; Roundhill, D. M. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 652–656. d) Jeffrey, J. C.; Rauchfuss, T. B. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658–2666. e) Haefner, S. C.; Dunbar, K. R.; Bender, C. *Organometallics* **1992**, *11*, 1433–1435. f) Dunbar, K.; Haefner, S. C.; Matonic, J.; Sun, J-S. *Organometallics* **1994**, *13*, 2713–2720. g) Wada, M.; Higashizaki, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 482–483. h) Wada, M.; Higashizaki, S.; Tsuboi, A. *J. Chem. Res.* **1985**, *38*, 467–469. i) Baker, L-J.; Bott, R.

- C.; Bowmaker, G. A.; Healy, P. C.; Skelton, B. W. Schwerdfeger, P. White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1341–1347. j) Dunbar, K.; Ward, D.; Uzelmeier, C. E.; Sun, J-S. *Polyhedron*, **1998**, *17*, 2049–2063. k) Chen, F.; Ma, G.; Bernard, G.M.; Wasylshen, R. E.; Cavell, R. G.; McDonald, R.; Ferguson, M. J. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2826–2838.
- (9) a) Řezníček, T.; Dostál, L.; Růžička, A.; Jirásko, R.; Jambor, R. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3302–3307. b) Řezníček, T.; Dostál, L.; Růžička, A.; Kulhánek, J.; Bureš, P.; Jambor, R. *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *25*, 173–179. c) Dostál, L., Jambor, R.; Růžička, A.; Jirásko, R.; Holeček, J.; De Proft, F. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8922–8934.
- (10) a) Kagan, H.B.; Dang, T.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429–6433. b) Miyashita, A.; Yasuda, A.; Takaya, H.; Toriumi, K.; Ito, T.; Souchi, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932–7934. c) Miyashita, A.; Takaya, H.; Souchi, T.; Noyori, R. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1245–1253. d) Kawano, H.; Ikariya, T.; Ishii, Y.; Saburi, M.; Yoshikawa, S.; Uchida, Y.; Kumobayashi, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 1571–1575. e) Noyori, R.; Ikeda, T.; Ohkuma, T.; Widhalm, M.; Kitamura, M.; Takaya, H.; Akutagawa, S.; Sayo, N.; Saito, T.; Taketomi, T.; Kumobayashi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9134–9135. f) Burk, M. J.; Lee, J. R.; Martinez, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10847–10848. g) Zhu, G.; Cao, P.; Jiang, Q.; Zhang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1799–1800. h) Dai, Q.; Li, W.; Zhang, X. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6943–6948.
- (11) a) Noyori, R. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345–350. b) Doherty, S.; Knight, J. G.; Smyth, C. H.; Harrington, R. W.; Clegg, W. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4925–4928. c) Köckritz, K.; Bischoff, S.; Kant, M.; Siefken, R. *J. Mol. Catal. A* **2001**, *174*, 119–126.
- (12) a) Spielvogel, D. J.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3500–3501. b) Spielvogel, D. J.; Davis, W. M.; Buchwald, S. L. *Organometallics* **2002**, *21*, 3833–3836. c) Evans, D. A.; Thomson, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10506–10507.
- (13) a) Ohta, T.; Takaya, H.; Noyori, R. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 566–569. b) Shimizu, H.; Nagasaki, I.; Saito, T. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5405–5432. c) Berthod, M.; Mignani, G.; Woodward, G.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1801–1836. d) Mashima, K.; Kusano, K.-H.; Ohta, T.; Noyori, R.; Takaya, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1208–1210.

- (14) Wahyu Lestari, W.; Zaake-Hertling, H.; Lönnecke, P.; Hey-Hawkins, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2589–2596.
- (15) a) Hu, A.; Ogasawara, M.; Sakamoto, T.; Okada, A.; Nakajima, K.; Takahashi, T.; Lin, W. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2051–2056. b) Hatano, M.; Terada, M.; Mikami, K. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 255–259; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 249–253. c) Alame, M.; Jahjah, M.; Pellet-Rostaing, S.; Lemaire, M.; Meillea, V.; de Bellefon, C. *J. Mol. Catal. A* **2007**, *271*, 18–24. d) Rankic, D. A.; Lucciola, D.; Keay, B. A. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5724–5727. e) Wang, S.-Y. Loh, T.-P. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8694–8703. f) Goto, M.; Konishi, T.; Kawaguchi, S.; Yamada, M.; Nagata, T.; Yamano, M. *Org. Process Res. Dev.* **2011**, *15*, 1178–1184.
- (16) Miyashita, A.; Yasuda, A.; Takaya, H.; Toriumi, K.; Ito, T.; Souchi, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932–7934.
- (17) a) Faller, J.W.; Wilt, J. C.; Parr, J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1301–1304. b) Rafter, E.; Muldoon, J.; Müller Bunz, H.; Gilheany, D. G. *Tetrahedron Asymmetry* **2011**, *22*, 1680–1686. c) Jeulin, S.; Duprat de Paule, S.; Ratovelomanana-Vidal, V.; Genet, J.P.; Champion, N.; Dellis, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 320–325; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 324–328.
- (18) a) Zingaro, R. A.; Hedges, R. M. *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 1132–1138. b) Zingaro, R. A.; McGlothlin, R. E.; Meyers, E. A. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2579–2584.
- (19) Meek, D. W.; Nicpon, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4951–4952.
- (20) a) Lobana, T. Gupta, T.R. Sandhu, S.S. *Polyhedron* **1982**, *1*, 781–783. b) Sakhawat, H.; Schlemper, E.O. *Acta Cryst. C* **1987**, *C43*, 450–453. c) Dalziel, J. A. W.; Holding, A. F.; Watts, B. E. *J. Chem. Soc., A* **1967**, 358–361. d) Ainscough, E. W.; Bergen, H. A.; Brodie, A. M.; Brown, K. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1649–1656. e) Black, J. R.; Levason, W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3225–3230. f) Gelmini, L.; Stephan, D. W. *Organometallics* **1987**, *6*, 1515–1522. g) Djordjevic, V.; Schuster, O.; Schmidbaur, H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 673–676. h) Jones, P. G.; Williams, A. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1430–1434. i) Leblanc, D. J.; Britten, J. F.; Lock, C. J. L. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, *53*, 1204–1206. j) Dutta, D. K.; Deb, B. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1686–1712. k) Pop, A.; Silvestru, A.; Concepcion Gimeno, M.; Laguna, A.; Kulcsar, M.; Arca, M.; Lippolis, V.; Pintus, A. *Dalton Trans.* **2011**, 12479–12490.

- (21) a) Grim, S. O.; Satek, L. C.; Tolman, C. A.; Jesson, J. P. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 656–660. b) Grim, S. O.; Mitchell, J. D. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1974**, *4*, 221–225. c) Grim, S. O.; Mitchell, J. D. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1762–1770. d) Grim, S. O.; Smith, P. H.; Colquhoun, I. J.; McFarlane, W. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3195–3198. e) Colquhoun, I. J.; Grim, S.O.; McFarlane, W. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2516–2521. f) Grim, S.O.; Walton, E. D. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1982–1987. g) McNeal, C. J.; Hughes, J. M.; Pignolet, L. H.; Nelson, L. T. J.; Gardner, T. G.; Fackler Jr., J. P.; Winpenny, R. E. P.; Irgens, L. H.; Vigh, G.; Macfarlane, R. D. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5582–5590. h) Matrosov E. I.; Starikova, Z. A.; Yanovsky, A. I.; Lobanov, D. I.; Aladzheva, I. M.; Bykhovskaya, O. V., Struchkov, Y. T.; Mastryukova, T. A.; Kabachnik, M. A. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 121–127 und Referenzen 1–15 darin. i) Ainscough, E. W.; Bergen, H. A.; Brodie, A. M.; Brown, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1649–1656. j) Ainscough, E. W.; Brodie, A. *Coord. Chem. Rev.* **1978**, *27*, 59–86. k) Keim, W.; Maas, H.; Mecking, S. *Z. Naturforsch. B*, **1995**, *50*, 430–432. l) Suranna G. P.; Mastrorilli, P.; Nobile C. F.; Keim, W. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *305*, 151–156. m) Mastrorilli, P.; Nobile, C. F.; Suranna, G. P.; Fanizzi, F. P.; Ciccarella, G.; Englert, U.; Li, Q. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1234–1242. n) Bond, A. M.; Colton, R.; Ebner, J.; Ellis, R. S. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4509–4516. o) Lobana, T. S.; Verma, V.; Singh, A.; Shikha, M.; Castineiras, A. *Polyhedron* **2002**, *21*, 205–209. p) Chutia, P.; Sharma, M.; Das, P.; Kumari, N.; Woollins, J. D.; Slawin b, Dipak, A. M. Z.; Dutta, K. *Polyhedron* **2003**, *22*, 2725–2730. q) Preisenberger, M.; Bauer, A.; Schmidbaur, H. *Chem Ber.* **1997**, *130*, 955–958. r) Fernandez, E. J.; Jones, P. G.; Laguna, A.; Mendia, A. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *215*, 229–233.
- (22) Iqbal, M.; Struijk, R. G.; Huskens, J.; Sypula, M.; Wilden, A.; Modolob, G.; Verboom, W. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 2048–2059.
- (23) a) Aizawa, S.-I.; Kawamoto, T.; Nishigakia, S.; Sasaki, A. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2471–2476. b) Aizawa, S.-I.; Hase, T.; Wada, T. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 813–818. c) Aizawa, S.-I.; Kondo, M.; Miyatake, R.; Tamai, M. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2809–2813. d) Aizawa, S.-I.; Majumder, A.; Yokoyama, Y.; Tamai, M.; Maeda, M.; Kitamura, A. *Organometallics* **2009**, *28*, 6067–6072. e) Tanase, T.; Otaki, R.; Nishida, T.; Takenaka, H.; Takemura, Y.; Kure, B.; Nakajima, T.; Kitagawa, Y.; Tsubomura, T. *Chem. Eur. J.* **2014**, 10.1002/chem.201303729. f)

- Tanase, T.; Otaki, R.; Nishida, T.; Takenaka, H.; Takemura, Y.; Kure, B.; Nakajima, T.; Kitagawa, Y.; Tsubomura, T. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1577–1596.
- (24) Downing, J. H.; Smith, M. B. in Lever, A. B. P.; McCleverty, J. A.; Meyer, T. J. *Comprehensive Coordination Chemistry II* Elsevier, Amsterdam, **2004**, 253–297.
- (25) Lazell, M.; O'Brien, P. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1381–1382.
- (26) Ha-Thi, M-H.; Penhoat, M.; Michelet, V.; Leray, I. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1665–1673.
- (27) a) Reisinger, C. M.; Nowack, R. J.; Volkmer, D.; Rieger, B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2007**, 272–278. Hopewell, J.; Jankowski, P.; McMullin, C. L.; Orpen, A. G.; Pringle, P. *Chem. Commun.* **2010**, *40*, 100–102. b) Basra, S.; de Vries, J. G.; Hyett, D. J.; Harrison, G.; Heslop, K. M.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G.; von der Luehe, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 1901–1905. c) Ellis, D. D.; Harrison, G.; Orpen, A. G.; Phetmung, H.; Pringle, P. G.; deVries, J. G.; Oevering, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 671–675. d) Ganguly, S.; Mague, J. T.; Roundhill, D. M. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3500–3501. e) Reddy, V. S.; Berning, D. E.; Katti, K. V.; Barnes, C. L.; Volkert, W. A.; Ketring, A. R. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1753–1757. f) Glöckler, J.; Klütze, S.; Meyer-Zaika, W.; Reller, A.; Garcia-Garcia, F. J.; Strehblow, H.-H.; Keller, P.; Rentschler, E.; Kläui, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1164–1167; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1183–1186.
- (28) a) Adam, M. S. S.; Mohamand, A. D.; Jones, P. G.; Kindermann, M. K.; Heinicke, J. *W. Polyhedron* **2013**, *50*, 101–110. b) Cheng, J.; Sun, Y.; Wang, F.; Guo, M.; Xu, J.-H.; Pan, Y.; Zhang, Z. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5428–5432.
- (29) Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3rd Edition. **1999**, Electronische Version, John Wiley & Sons, New York.
- (30) Ortial, S.; Thompson, D. A.; Montchamp, J.-L. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8166–8179.
- (31) Dyer, P. W.; Fawcett, J.; Hanton, M. J.; Kemmitt, R. D. W.; Padda, R.; Singh, N. *Dalton Trans.* **2003**, 104–113.
- (32) Fischer, J. Dissertation **2008**, Universität Dortmund.
- (33) Henn, M. Dissertation **2004**, Universität Dortmund.
- (34) Henn, M.; Jurkschat, K.; Mansfeld, D.; Mehring, M.; Schürmann, M. *J. Mol. Struct.* **2004**, *697*, 213–220.
- (35) Malito, J.; Alyea, E. C. *Phosphorus, Sulfur, Silicon relat. Elem.* **1990**, *54*, 95–99.

- (36) a) Muller, A.; Otto, S.; Roodt, A. *Dalton Trans.* **2008**, 650–657. b) Hopewell, J. P.; McMullin, C. L.; Pringle, P. G.; Shuttleworth, T. A.; Woodall, C. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 10.1002/ejic.201301483.
- (37) a) Majhi, P. K.; Sauerbrey, S.; Leiendecker, A.; Schnakenburg, G.; Arduengo III., A. J.; Streubel, R. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 13126–13136. b) Necas, M.; Foreman, M. R. St. J.; Marek, J.; Woolins, J. D.; Novosad, J. *New J. Chem.* **2001**, 25, 1256–1263.
- (38) Steinberger, H. U.; Ziemer, B.; Meisel, M. *Acta Crystallog. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2001**, 57, 835–837.
- (39) Bernstein, J.; Davis, R. E.; Shimoni, L.; Chang, N-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1555–1573; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1689–1708.
- (40) Amarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals* **2003**, Elsevier, Amsterdam.

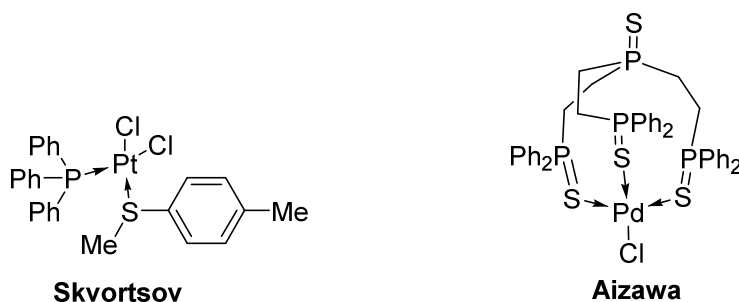


### 3. Metallkomplexe der Chelatliganden

#### $RP(E)Ph_2$ (E = S, Se)

#### 3.1 Einleitung

Wie andere Verbindungen mit Schwefeldonoren werden Phosphansulfide als Liganden zur Komplexierung von Übergangsmetallen in der homogenen Katalyse selten genutzt. Vielfach verringern sie die katalytische Aktivität bis zur vollständigen Inaktivität der Katalysatoren.<sup>[1]</sup> Jedoch sind in der Literatur ebenfalls Beispiele zu finden, bei denen dies nicht der Fall ist. So publizierte AIZAWA sehr aktive Phosphansulfid-basierte Palladiumkatalysatoren für die Suzuki-Miyaura-Kupplung<sup>[2]</sup>, während die Verbindungen von SKVORTSOV Aktivität in der Hydrosilylierung von Olefinen, Vinylsiloxanen, Ketonen und aromatischen Azomethinen zeigen (Schema 1).<sup>[3]</sup> Die luft- und wasserunempfindlichen Phosphansulfid-Metallkomplexe erreichen die gleichen Resultate wie Phosphankomplexe.

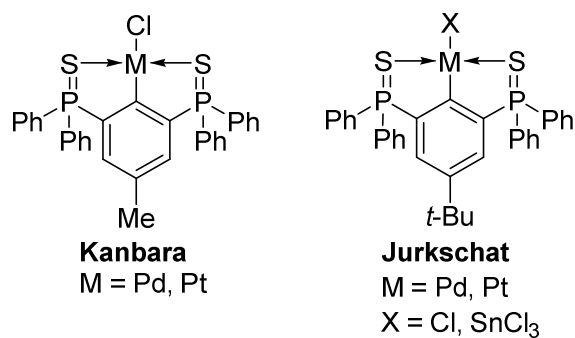


**Schema 1:** Katalytisch aktive Phosphansulfidkomplexe.<sup>[2,3]</sup>

Einen ersten Bericht über ein Addukt zwischen  $Et_3P(S)$  und  $PtCl_2$  gibt es im Jahr 1857.<sup>[4]</sup> Seit der Darstellung von Triorganophosphansulfidkomplexen von Salzen des Quecksilbers, Cadmiums und Zinks durch MEEK und NICPON<sup>[5]</sup> wurde eine große Anzahl an weiteren Verbindungen publiziert. Als dominierende Klasse von Liganden stellten sich die Triarylphosphanchalkogenide mit den bekanntesten Vertretern  $Ph_3P(S)$  und  $Ph_3P(O)$  heraus. Es sind mittlerweile zahlreiche Komplexe von Metallsalzen<sup>[6]</sup> des Zn, Cd, Hg, Cu, Ti, Zr, Hf, Ag, Au, Rh, Pd, und Pt bekannt. Die Anzahl an publizierten Kristallstrukturen ist jedoch gering. Neben den rein koordinativ gebunden Metallverbindungen neigen Arylphosphansulfid-Edelmetallkomplexe zur Cyclometallierung. Mit dieser Methode stellten die Arbeitsgruppe von KANBARA und JURKSCHAT einige Zangenliganden dar (Schema 2).<sup>[7,8]</sup>

3. Metallkomplexe der Chelatliganden  $RP(E)Ph_2$  (E = S, Se)

---



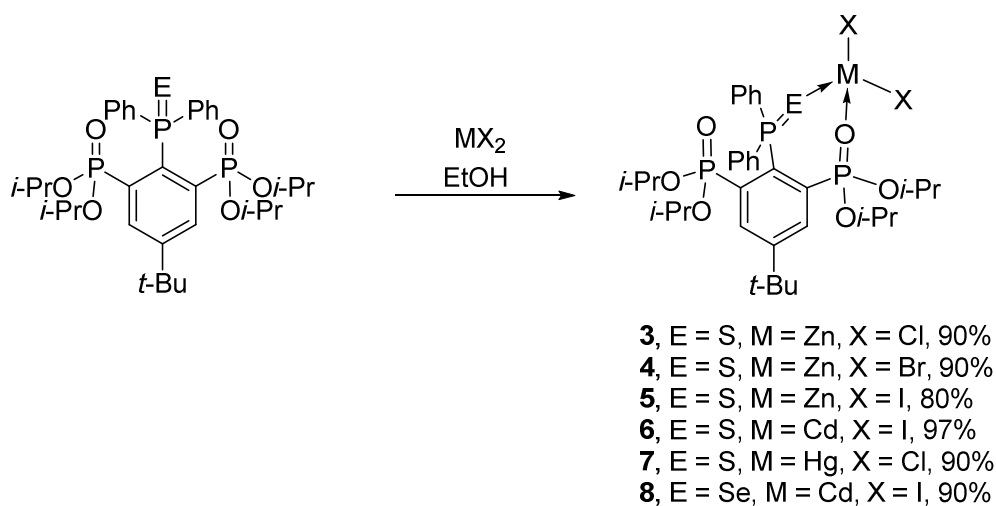
**Schema 2:** Durch Cyclometallierung dargestellte Zangenliganden.<sup>[7,8]</sup>

In diesem Kapitel wird über die Umsetzung der Organophosphanchalkogenide  $RP(S)Ph_2$  und  $RP(Se)Ph_2$  mit Metallsalzen zu verschiedenen Komplexen berichtet.

## 3.2 Ergebnisse und Diskussion

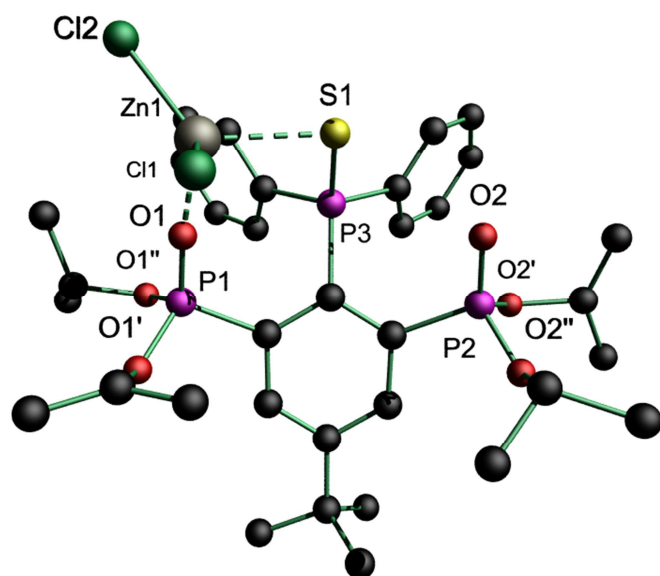
### 3.2.1 Darstellung von Organophosphanchalcogenidkomplexen von Metallsalzen der Gruppe 12 (3 – 8).

Die Darstellung der Komplexe **3** – **7** erfolgt durch Lösen von Verbindung **1** und eines Moläquivalents des entsprechenden Metallsalzes in Ethanol und langsamem Verdampfen des Lösungsmittels. Die Verbindungen werden als kristalline farblose Feststoffe erhalten. Der Selenidkomplex **8** wird durch Lösen von Verbindung **2** und eines Moläquivalents CdI<sub>2</sub> in trockenem Ethanol unter Argon und langsamem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als kristalliner gelber Feststoff erhalten (Schema 3).



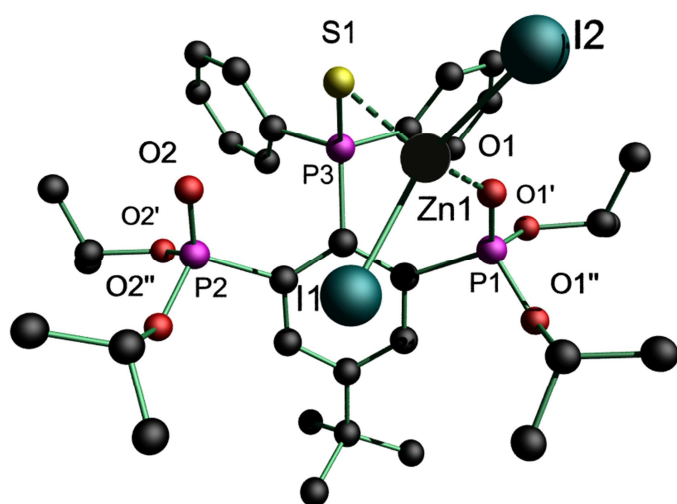
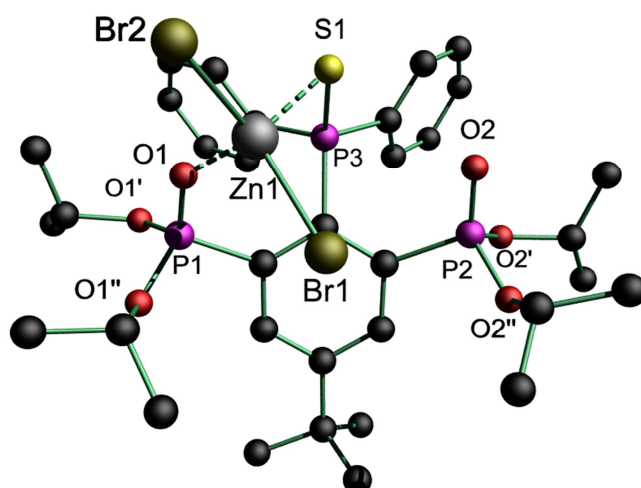
**Schema 3:** Darstellung der Phosphansulfidkomplexe der Gruppe 10 (**3** – **8**).

Die Kristallstrukturen der Komplexe **3** - **8** sind in den Abbildungen 1 – 6 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt.

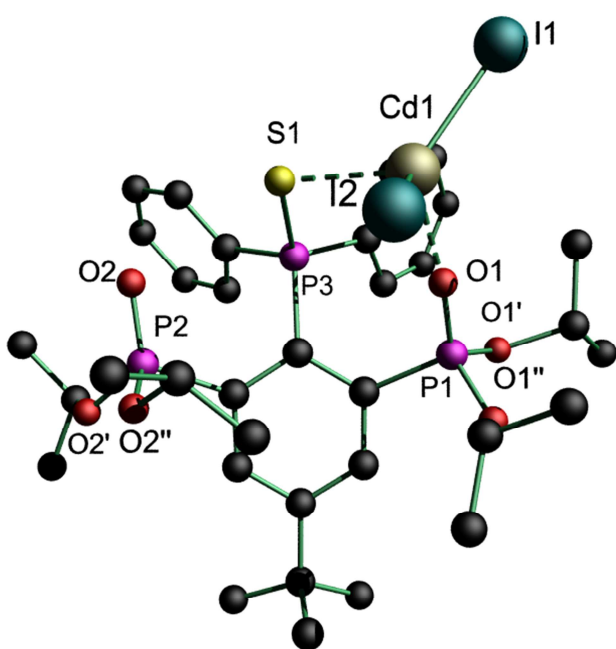


**Abbildung 1:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Phosphansulfid-Zinkchlorid-Komplexes 3. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

**Abbildung 2:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Phosphansulfid-Zinkbromid-Komplexes 4. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

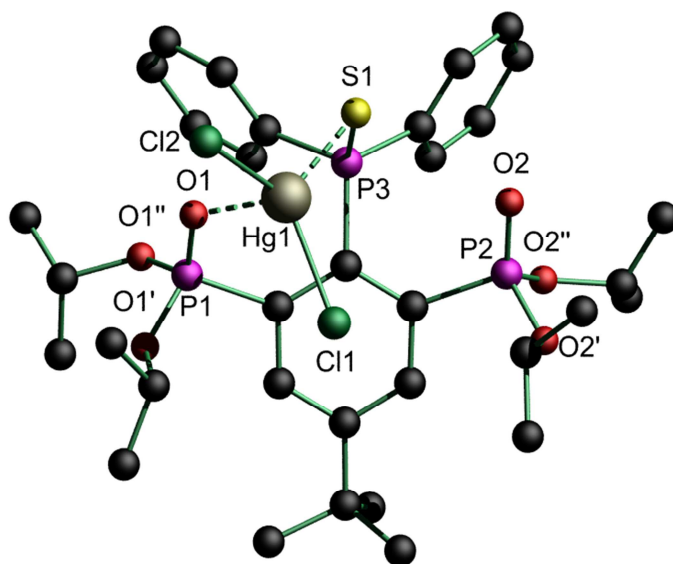


**Abbildung 3:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Phosphansulfid-Zinkiodid-Komplexes 5. Alle Wasserstoff-atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

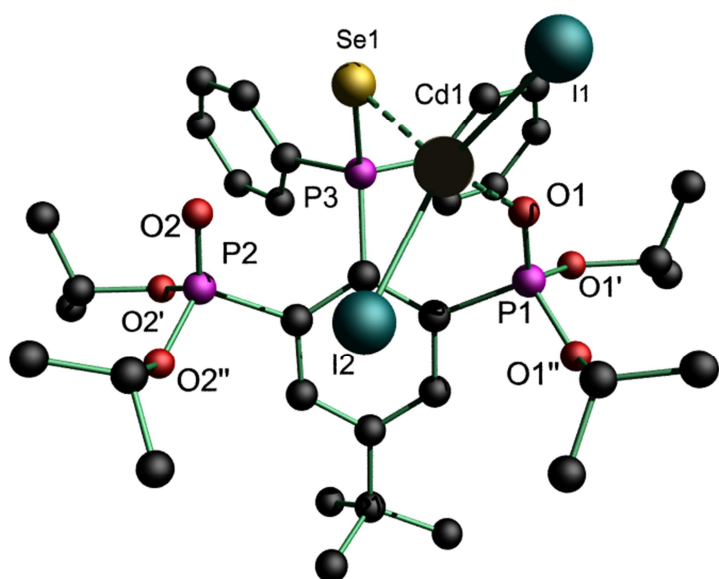


**Abbildung 4:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Phosphansulfid-Cadmiumiodid-Komplexes **6**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

**Abbildung 5:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Phosphansulfid-Quecksilberchlorid-Komplexes **7**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.



**Abbildung 6:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Phosphanselenid-Cadmiumiodid-Komplexes **8**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.



### 3. Metallkomplexe der Chelatliganden RP(E)Ph<sub>2</sub> (E = S, Se)

**Tabelle 1: Ausgewählte Parameter der Metallkomplexe 3 - 8.**

Verbindung	P(1)–O(1)	P(3)–E(1)	P(2)–O(2)	O(1)–M(1)	E(1)–M(1)	O(1)– M(1)–E(1)	$\delta^{31}\text{P}$
RP(S)Ph <sub>2</sub> ( <b>1</b> )	1.4575(14)	1.9407(10)	1.4575(14)	-	-	-	13.7/50.1
RP(Se)Ph <sub>2</sub> ( <b>2</b> )	1.463(3)	2.0955(17)	1.463(3)	-	-	-	12.7/38.1
RP(S)Ph <sub>2</sub> ·ZnCl <sub>2</sub> ( <b>3</b> )	1.449(6)	1.984(3)	1.457(5)	2.255(7)	2.366(2)	89.79(14)	12.3/46.7
RP(S)Ph <sub>2</sub> ·ZnBr <sub>2</sub> ( <b>4</b> )	1.476(4)	1.9928(19)	1.456(4)	2.040(4)	2.3927(17)	95.06(12)	12.0/45.7
RP(S)Ph <sub>2</sub> ·ZnI <sub>2</sub> ( <b>5</b> )	1.468(6)	1.983(3)	1.459(5)	2.016(5)	2.380(2)	96.22(14)	11.3/44.8
RP(S)Ph <sub>2</sub> ·CdI <sub>2</sub> ( <b>6</b> )	1.468(6)	2.0034(12)	1.457(3)	2.217(3)	2.5714(14)	88.41(9)	11.9/45.5
RP(S)Ph <sub>2</sub> ·HgCl <sub>2</sub> ( <b>7</b> )	1.463(3)	2.0955(17)	1.450(2)	2.502(2)	2.4739(9)	87.06(2)	12.5/48.7
RP(Se)Ph <sub>2</sub> ·CdI <sub>2</sub> ( <b>8</b> )	1.4679(18)	2.1494(7)	1.4559(19)	2.2510(17)	2.6365(4)	89.24(5)	11.6/37.4

Die Metallkomplexe **3** – **8** sind strukturell isomorph. In allen sechs Komplexen ist das jeweilige Metallkation tetraedrisch von zwei Halogenidanionen, dem Sauerstoffatom O(1) des Phosphonsäureesters und dem Schwefelatom S(1) des Phosphansulfids umgeben. Der zweite Phosphonsäureester zeigt keine P=O→M-Koordination. Alle drei Phosphoratome P(1 - 3) sind verzerrt tetraedrisch koordiniert.

Ein Vergleich der Komplexe **3** - **7** zeigt, dass die Natur des Halogenidanions nur einen geringen Einfluss auf die P(3)–S(1)-Bindungslängen hat. Die Phosphor-Schwefel-Bindungslänge ist in den Zinkkomplexen **3** – **5** im Vergleich mit Verbindung **1** um etwa 0.04 Å (1.9407(10) Å in **1**, 1.984(3) Å (für **3** und **5**) bzw. 1.9928(19) Å (für **4**)) größer. Im Gegensatz dazu steigt die Phosphor-Schwefel-Bindungslänge mit der Größe des Metallatoms von 1.9407(10) Å im Edukt **1** über 1.984(3) Å (**3**, M=Zn) auf 2.0955(17) Å (**7**, M=Hg), um 0.15 Å an (Schema 4).

Die Metall-Schwefel-Bindungslängen der Komplexe **3** – **7** zeigen ein ähnliches Verhalten. Sie steigt vom Zink zum Quecksilber und sind jeweils größer als die Summe der Einfachbindungsradien (S–Zn: 2.21 Å, S–Cd: 2.39 Å, S–Hg: 2.36 Å).<sup>[9]</sup> Der Vergleich zwischen theoretischen und gemessenen Bindungslängen zeigt, dass die Schwefel-Quecksilber-Bindung nur um 0.1 Å länger ist, während die Bindungen zum Zink und Cadmium um 0.2 Å verlängert sind. Dies entspricht dem HSAB-Konzept. Eine Abhängigkeit der Schwefel–Metall-Bindungen von der Art des Halogenatoms wurde nicht festgestellt. Sie verändern sich unregelmäßig (S–Zn-Cl: 2.366 Å, S–Zn-Br: 2.393 Å, S–Zn-I: 2.38 Å). Die größte Differenz zwischen den Bindungslängen (S–Zn-Cl 2.366 Å und S–Zn-Br 2.393 Å) ist mit etwa 0.03 Å gering (Schema 4).

### 3. Metallkomplexe der Chelatliganden RP(E)Ph<sub>2</sub> (E = S, Se)

d <sub>(P-S)</sub>	Zn	Cd	Hg	d <sub>(P-O)</sub>	Zn	Cd	Hg	Bisswinkel	Zn	Cd	Hg
Cl	steigend			Kein Einfluss	Kein Einfluss	steigend					
Br	steigend					steigend					
I	steigend					steigend					

d <sub>(S-M)</sub>	Zn	Cd	Hg	d <sub>(O-M)</sub>	Zn	Cd	Hg
Cl	steigend			steigend	steigend		
Br	Kein Einfluss				steigend		
I	Kein Einfluss				steigend		

**Schema 4:** Einfluss der Metallsalze auf die Bindungslängen und –winkel in den Verbindungen **3** - **8**.

Die Phosphor-Sauerstoff-Bindungslängen der Phosphonsäureester werden von einer Koordination an ein Metall und durch Variation der Halogenatome nicht beeinflusst. Die Bindungslänge ändert sich im Vergleich zum Phosphansulfid **1** um 0.01 Å.

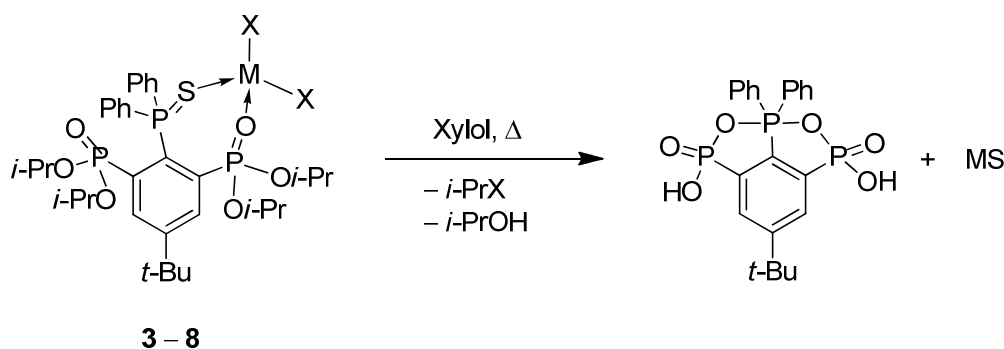
Im Gegensatz dazu sinken die O–MX<sub>2</sub>-Bindungslängen von 2.255(7) Å (**3**, X=Cl) auf 2.016(5) Å (**5**, X=I) deutlich. Die O–M-Abstände steigen vom Zink (2.255(7) Å, **3**) zum Quecksilber (2.502(2) Å, **7**) an. Dies zeigt, dass die Wechselwirkung zwischen dem nach dem HSAB-Konzept harten Sauerstoffatom und den zunehmend weicheren Metallkationen abnimmt. Die größte Abweichung von den theoretischen Einfachbindungslängen (O–Zn: 1.81 Å, O–Cd: 1.99 Å, O–Hg: 1.96 Å) wird bei Quecksilberchlorid mit ΔÅ 0.542 beobachtet.<sup>[9]</sup> Es ist anzunehmen, dass beim nicht dargestellten Quecksilberiodidkomplex die O–Hg–Bindungslänge kürzer ausfällt.

Der Bisswinkel S(1)–MX<sub>2</sub>–O zwischen den S- und O-Donoren steigt vom Chlor zum Iod an, fällt jedoch mit zunehmendem weichem Charakter des Metallkations ab. Dies lässt sich über die Größe erklären. Kleinere Kationen wie Zink passen besser in die Bindungstasche zwischen P=S- und P=O-Gruppe hinein. Dies wird auch durch die Größe der Substituenten wie Iodidanionen oder Chloridanionen beeinflusst. Der Verlauf der Bindungslängen zeigt, dass die Metallkationen beim Gang von Chlor zum Iod weniger Lewis-sauer werden, was ebenfalls die Metallatome von den Donoren entfernt. Der Austausch des

Donoratoms Schwefel gegen ein Selenatom ruft kleine Änderungen hervor. Beim Selenidkomplex **8** verlängert sich die Phosphor-Selen-Bindung geringfügig von 2.0955(17) Å in **2** auf 2.1494(7) Å in **8** um 0.05 Å. Vergleichbare Änderungen in der P–S-Bindungslänge werden für die Phosphansulfidkomplexe **3** – **7** beobachtet. Die P=O-Bindung bleibt in **8** ebenso unverändert wie in den Verbindungen **3** – **7**. Durch Einführung eines größeren Donoratoms steigt der Bisswinkel in den entsprechenden CdI<sub>2</sub>-Komplexen von 88.41° in **6** auf 89.24° in **8** an.

In der Festkörperstruktur der Komplexe **3** – **8** werden drei unterschiedlichen Phosphoratome gefunden. In Lösung werden nur zwei Signale im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum im Bereich um δ12 sowie 45 beobachtet. Das Signal bei δ 45 erscheint verbreitert, was auf hemilabiles Verhalten zurückgeführt wird. Eine Veränderung der Halogensubstituenten vom Chlor zum Iod führt zu einer Verschiebung der Signale des Phosphansulfids von δ 46.7 zu 44.8. Ein vergleichbarer Verlauf wird für die chemische Verschiebung der Signale der Phosphonsäureester beobachtet. Die Variation des Metallatoms vom Zink zum Quecksilber führt zu einer gegenläufigen Verschiebung zu höheren Frequenzen.

In siedendem Xylol reagieren die Komplexe **3** – **8** unter Abscheidung des entsprechenden Metallchalkogenids zum heterozyklischen Phosphoran 9-*t*-Bu-2,6-(OH)-4,4-Ph<sub>2</sub>-3,5-O<sub>2</sub>-2,6-P<sub>2</sub>-4λ<sup>5</sup>-P-[5.3.1.0]-undeca-1(10),7(11),8-trien (s. 4.2.2) (Schema 5).



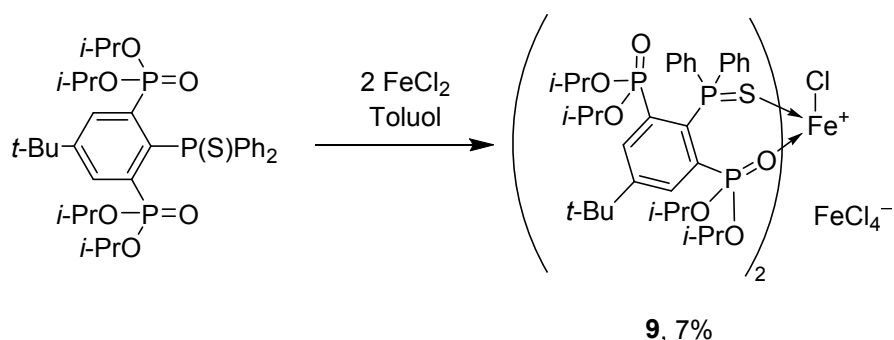
**Schema 5:** Zersetzung der Komplexe **3** – **8**.

Diese Verbindungen können somit als Vorläufer zur Darstellung von Metallchalkogenidnanopartikeln genutzt werden. Die entstandene Partikelgröße wurde nicht untersucht. Die oben gezeigten Verbindungen haben im Gegensatz zu den bereits bekannten einfacheren Metall(bis(triphenylphosphansulfido)dihalogeniden<sup>[10]</sup> den Vorteil, nur einen Liganden pro Metallzentrum zu besitzen. Die Reaktion benötigt 24 Stunden zur

Vollständigkeit. Das Zersetzen des Cadmiumiodid-Komplexes **6** verläuft selektiver als das der Zinkkomplexe **3 – 5**. Dort werden zusätzlich zu Signalen von Produkt und Edukt Signale von unidentifizierten Nebenprodukten beobachtet (s. 4.2.1). Cadmiumselenid lässt sich einfacher durch die Reaktion von RP(Se)Ph<sub>2</sub> (**2**) mit Cd(OAc)<sub>2</sub> durch Rühren bei Raumtemperatur darstellen.<sup>[10]</sup>

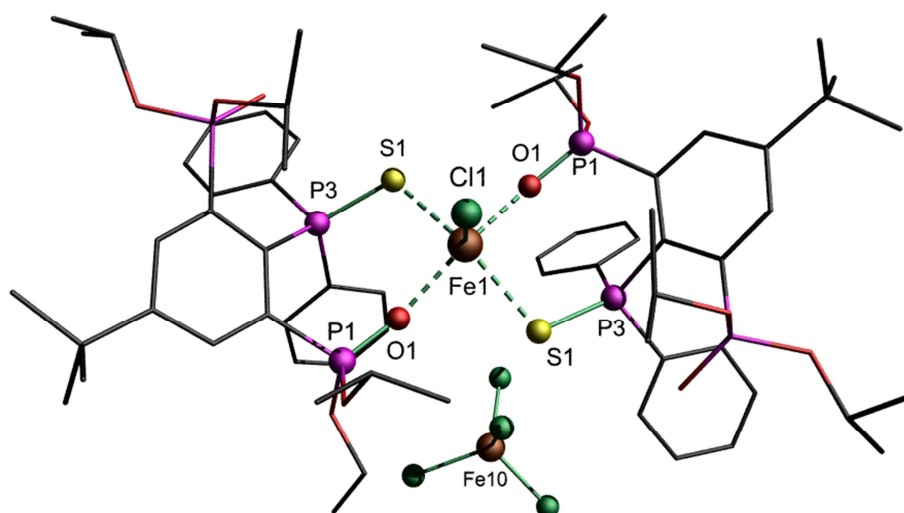
### 3.2.2 Darstellung eines gemischt-valenten Phosphansulfid-Eisen-Komplexes **9**

Die Reaktion von wasserfreiem Eisen(II)chlorid mit einem Moläquivalent RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) in wasserfreiem entgastem Toluol führt, reproduzierbar, zu roten Kristallen der Verbindung {[RP(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Fe<sup>II</sup>Cl}Fe<sup>III</sup>Cl<sub>4</sub> (**9**) mit einer Ausbeute von 7% (Schema 6). Ein Eisenatom ist zur Oxidationsstufe +III oxidiert worden. Die Quelle des Oxidationsmittels ist unbekannt. Vermutlich handelt es sich um das Phosphansulfid **1** selbst, welches im Verlauf der Reaktion zum Phosphan reduziert wird.



**Schema 6:** Darstellung eines gemischt-valenten Eisen-Phosphansulfid-Komplexes **9**.

Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften der Verbindung wurden keine NMR-Spektren aufgenommen. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 7 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt.



**Abbildung 7:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Eisenkomplexes **9**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetrie  $-x+1$ ,  $y$ ,  $-z+1/2$

Die Verbindung **9** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Durch das Molekül verläuft eine Spiegelebene, so dass die Hälfte der Verbindung symmetrieeerzeugt ist. Das zentrale Eisenatom Fe(1) ist verzerrt quadratisch-pyramidal von zwei Schwefelatomen und zwei Sauerstoffatomen in den äquatorialen Positionen, und von einem Chloratom in der axialen Position, umgeben. Die Sauerstoff- und Schwefelatome befinden sich jeweils in *trans*-Position zueinander. Die Koordinationsgeometrie ist mit vierfach stickstoffkoordinierten Eisenkationen wie in (Cycliden)FeCl<sup>+</sup>[11] oder (Porphyrin)FeCl<sup>+</sup>[12] vergleichbar. Verbindung **9** kann als ein donorstabilisiertes Eisen(II)kation interpretiert werden. Gemischte P=O/P=S-kordinierte Eisen(II)kationen sind bisher nicht bekannt. Die Winkel zwischen dem Chloridanion Cl(1) und den Ligator-Atomen O(1) und S(1) bzw. O(1A) und S(1A) nehmen Werte von 104.61(7) bzw. 108.94(7)° an. Dies zeigt, dass das Chloridanion Cl(1) die vier Ligator-Atome S(1), S(1A), O(1) und O(1A) deutlich von idealen Winkel 90° auslenkt. Die Winkel zwischen den Ligatoratomen O(1)–Fe(1)–S(1) bzw. O(1)–Fe(1)–S(1A) betragen 82.15(18)° bzw. 88.44(18)°. Die Fe(1)–S(1)- und Fe(1)–O(1)-Bindungslängen sind mit 2.448(2) bzw. 2.111(6) Å länger als die Summe der Einfachbindungsradien<sup>[9]</sup>, aber im Rahmen der bereits bekannten Schwefel–Eisen- und Sauerstoff–Eisen-Bindungslängen.<sup>[13]</sup> Die P(3)–S(1)- und die P(1)–O(1)-Bindungslänge sind mit 1.972(3) bzw. 1.482(6) Å länger als im Phosphansulfid **1** (1.9407(10) bzw. 1.4575(14) Å). Durch die Koordination an das Fe<sup>II</sup>-Ion vergrößert sich die Auslenkung der Phosphoratome aus der Ebene des substituierten Aromaten, was sich in den

### 3. Metallkomplexe der Chelatliganden RP(E)Ph<sub>2</sub> (E = S, Se)

Torsionswinkeln P(3)–C(1)–C(2)–P(1) (32.05(5)°) bzw. P(3)–C(1)–C(6)–P(2) (–35.0(11)°) zeigt. Die Fe(1)–Cl(1)-Bindung ist mit 2.251(4) Å kürzer als im zweifach N/P=O-koodinierten Eisen(II)chlorid-Komplex von KIRCHNER (2.3278(3) Å).<sup>[13]</sup> Das Fe<sup>III</sup>Cl<sub>4</sub><sup>–</sup>-Ion interagiert nicht mit dem Kation. Der kürzeste Abstand beträgt 5.65 Å. Es wurde, trotz mehrerer Versuche, keine passende Elementaranalyse des Komplexes erhalten (theor.: C, 49.61; H, 6.00 Gef.: C, 51.8; H, 5.9; C, 46.1; H, 5.8.).

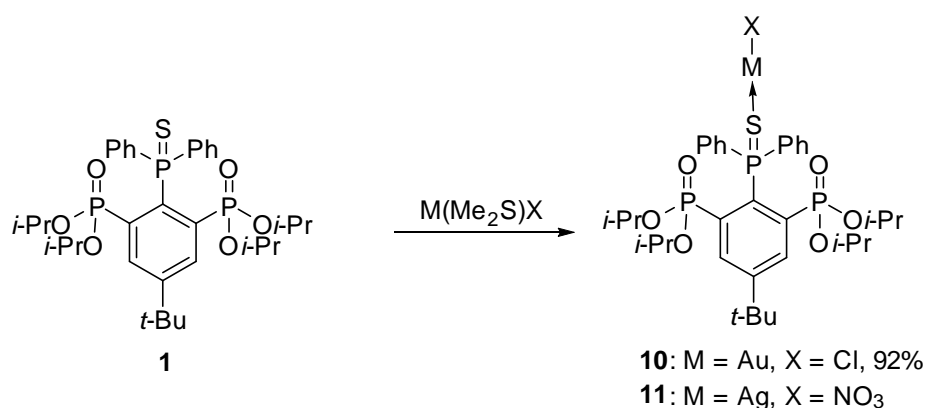
**Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Verbindung 9.**

Fe(1)–O(1)	2.111(6)	P(1)–O(1")	1.573(7)	P(2)–C(6)	1.798(10)
Fe(1)–Cl(1)	2.251(4)	P(1)–C(2)	1.814(9)	P(3)–C(41)	1.805(10)
Fe(1)–S(1)	2.448(2)	P(2)–O(2)	1.454(7)	P(3)–C(1)	1.829(9)
P(1)–O(1)	1.482(6)	P(2)–O(2')	1.556(7)	P(3)–C(31)	1.832(9)
P(1)–O(1')	1.555(7)	P(2)–O(2'')	1.573(8)	P(3)–S(1)	1.972(3)
O(1)–Fe(1)–O(1A)	150.8(3)	O(1A)–Fe(1)–S(1A)	88.44(18)	Cl(1)–Fe(1)–S(1)	108.94(7)
O(1)–Fe(1)–Cl(1)	104.61(17)	Cl(1)–Fe(1)–S(1A)	108.94(7)	S(1A)–Fe(1)–S(1)	142.11(15)
O(1A)–Fe(1)–Cl(1)	104.61(17)	O(1)–Fe(1)–S(1)	88.44(18)	P(3)–C(1)–C(2)–P(1)	32.05(5)
O(1)–Fe(1)–S(1A)	82.15(18)	O(1A)–Fe(1)–S(1)	82.15(18)	P(3)–C(1)–C(6)–P(2)	–35.0(11)

## 3.2.3 Darstellung von Phosphansulfidkomplexen der Gruppe 10

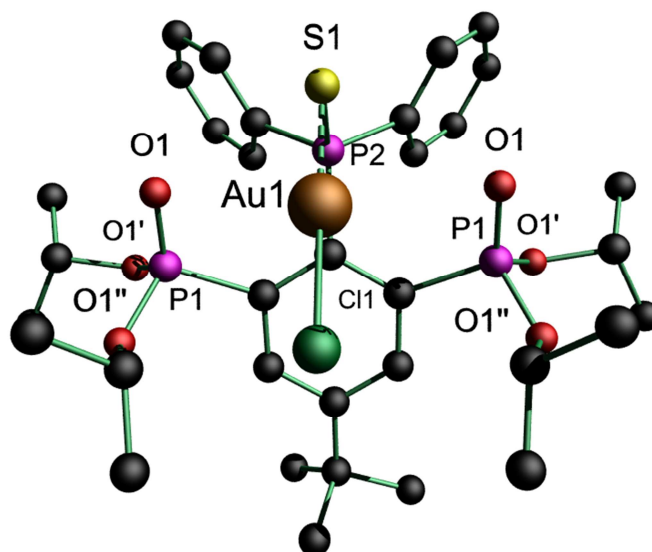
## - Goldchlorid- (10), Silbernitrat- (11) und Kupfer(I)chlorid-Komplexe (12a/b)

Die Reaktion des Gold(dimethylsulfid)chlorid bzw. Silber(dimethylsulfid)nitrat-Komplexes mit einem Äquivalent RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) unter Lichtausschluss in einem Gemisch aus Dichlormethan und Hexan bzw. Dichlormethan und Aceton ergibt bei 4 °C farblose Kristalle des Gold- (**10**) bzw. Silberkomplexes (**11**), die sich unter Lichteinfluss unter Bildung von elementarem Gold bzw. Silber zersetzen (Schema 7).



**Schema 7:** Darstellung des Goldchlorid- (**10**) und des Silbernitratkomplexes (**11**).

Die Molekülstruktur des Goldkomplexes **10** ist in Abbildung 8 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 aufgeführt. Im Falle des Silberkomplexes konnte die Kristallstruktur nicht gelöst werden.



**Abbildung 8:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Goldkomplexes **10**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetrie:  $x, -y+1, z$ .

Die Kristallstruktur von Verbindung **10** besitzt eine Spiegelebene senkrecht zur Ebene des substituierten Aromaten durch die Ph<sub>2</sub>P(S)-Gruppe. Die Hälfte des Moleküls ist somit symmetrieeerzeugt. Die zwei kristallographisch unterschiedlichen Phosphoratome P(1) und P(2) sind verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Phosphonsäureester zeigen keine P=O→Au Koordination (O(1)–Au(1) 3.4699(3) Å). Das Goldatom Au(1) wird ausschließlich durch das Schwefelatom S(1) koordiniert. Die S–Au-Bindung ist mit 2.263(2) Å um 0.01 Å kürzer als die publizierten S–Au-Abstände (2.273 – 2.279 Å) in Au[Ph<sub>3</sub>P(S)]Cl, Au[Ph<sub>3</sub>P(S)]PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> und weiteren Derivaten.<sup>[6b,h]</sup> Der S(1)–Au(1)–Cl(1)-Winkel beträgt 177.34(8)°. Die Koordination ist somit nahezu linear und mit Au[Ph<sub>3</sub>P(S)]Cl vergleichbar.<sup>[6h]</sup> Im Vergleich zu diesem Komplex ist die Au(1)–Cl(1)-Bindung in Verbindung **10** mit 2.271(2) Å um 0.3 Å kürzer. Es findet keine Wechselwirkung mit den π-Elektronen des substituierten Benzolrings statt. Die Distanz zwischen Ringmitte und Goldatom beträgt 4.15 Å.

**Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Verbindung 10.**

P(1)–C(2)	1.8132(45)	P(1)–O(1)	1.4482(31)	C(14)–O(1'')	1.4538(66)
P(2)–C(1)	1.8191(71)	P(1)–O(1')	1.5602(36)	Au(1)–Cl(1)	2.2709(19)
P(2)–C(20)	1.8132(45)	P(1)–O(1'')	1.582(4)	S(1)–Au(1)	2.263(2)
P(2)–S(1)	2.0145(22)	C(11)–O(1')	1.4758(51)	Au(1)–O(1)	3.4699(3)
S(1)–P(2)–C(20)	111.1(2)	O(1)–P(1)–O(1')	119.2(2)	S(1)–Au(1)–Cl(1)	177.3(1)
S(1)–P(2)–C(1)	117.5(7)	O(1)–P(1)–C(2)	114.1(2)	C(4)–C(3)–C(2)–P(1)	169.4(4)
C(20)–P(2)–C(20)	98.3(3)	O(1')–P(1)–O(1'')	100.5(1)	S(1)–P(2)–C(1)–C(2)	93.1(4)
C(1)–P(2)–C(20)	108.5(2)	O(1')–P(1)–C(2)	114.1(2)	P(1)–C(2)–C(1)–P(2)	24.4(7)
O(1)–P(1)–O(1'')	119.3(2)	O(1'')–P(1)–C(2)	104.5(2)	C(3)–C(2)–C(1)–P(2)	166.7(4)
				Cl(1)–Au(1)–S(1)–P(1)	180.0(0)

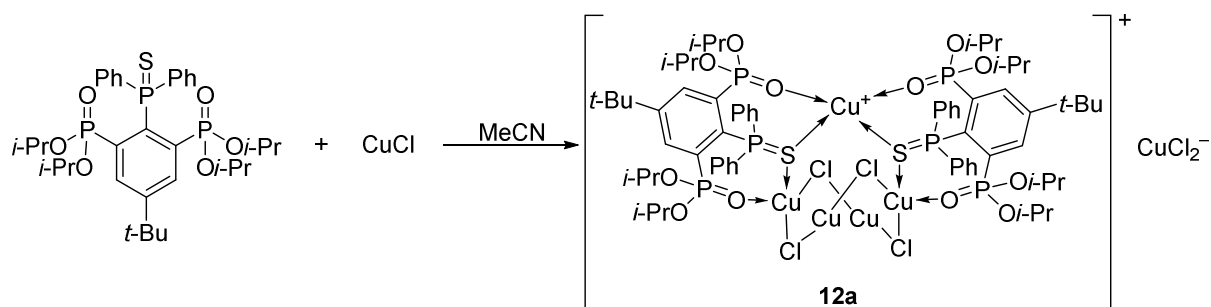
Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt zwei scharfe Signale bei δ 12.5 und 52.3 (*J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) 11 Hz). Dies ist nur eine geringe Verschiebung von Δδ 1.2 bzw. 2.2 gegenüber Verbindung **1**. Die geringe Linienbreite und die Beobachtung von Phosphor-Phosphor-Kopplungen deuten auf kinetische Inertheit hin. Wie im Festkörper wird das Goldkation in Lösung nur durch das Schwefelatom koordiniert. Im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum werden nur geringe Unterschiede gegenüber dem Startmaterial **1** beobachtet. Das Signal der *tert*-Butylprotonen ist von δ 1.14 in **1** auf 1.47 verschoben. Das ESI-Massenspektrum zeigt einen Massencluster bei *m/z* 875.3, der (**1** + Au)<sup>+</sup> zugeordnet werden kann. Aufgrund der Lichtempfindlichkeit wurde

### 3. Metallkomplexe der Chelatliganden RP(E)Ph<sub>2</sub> (E = S, Se)

keine befriedigende Elementaranalyse erhalten (theor.: C, 44.48; H, 5.42 gef.: C, 42.3; H, 5.2.).

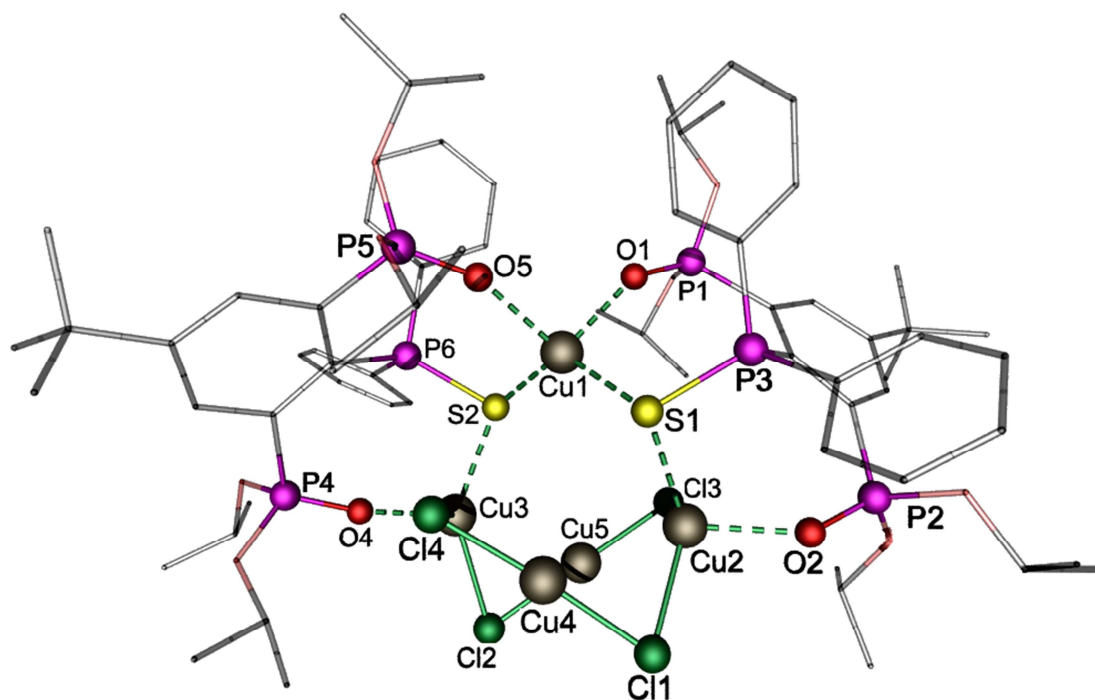
Der Silberkomplex **11** zeigt im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zwei Signale bei  $\delta$  12.4 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  11 Hz) bzw. 47.5 (bs.). Im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren werden, wie auch beim Goldkomplex **10**, nur geringe Unterschiede gegenüber dem Startmaterial **1** beobachtet. Das Signal der *tert*-Butylprotonen ist von  $\delta$  1.14 in **1** auf 1.47 verschoben. Die geringe Differenz von  $\Delta\delta$  1.1 des Signals des Phosphoratoms der Phosphonylgruppe zur Ausgangsverbindung **1** zeigt, dass die Koordination des Sauerstoffatoms an das Silberatom auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur nicht beobachtbar ist. Im Gegensatz zum Goldkomplex ist im ESI-Massenspektrum ein Massencluster bei  $m/z$  1465.8 dominierend, welcher dem 2:1-Komplex  $[\text{RP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2\text{Ag}^+$  zugeordnet werden kann. Es wird daher angenommen, dass sich der 2:1-Komplex  $[\text{RP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2\text{AgNO}_3$  gebildet hat. Dies lässt eine zum Goldkomplex analoge lineare Koordination des Liganden an das Silberatom über den Schwefel vermuten. Aus der Reaktionsmischung konnten keine löslichen Kristalle des Komplexes **11**, wohl aber vom Edukt  $\text{Ag}(\text{Me}_2\text{S})\text{NO}_3$  erhalten werden. Da ein Äquivalent  $\text{RP}(\text{S})\text{Ph}_2$  (**1**) eingesetzt wurde und sich ein 2:1-Komplex gebildet hat, verbleiben 0.5 Äquivalente  $\text{Ag}(\text{Me}_2\text{S})\text{NO}_3$  in der Reaktionsmischung.

Die Reaktion von einem Äquivalent  $\text{RP}(\text{S})\text{Ph}_2$  (**1**) mit einem Äquivalent Kupfer(I)chlorid in Acetonitril ergibt eine klare grüne Lösung (Schema 8). Nach Einengen im Vakuum bildeten sich wenige braune luftempfindliche Kristalle der Verbindung **12a** mit einem Schmelzpunkt von 120 °C (Zers.).



**Schema 8:** Darstellung des Kupferkomplexes **12a**.

Die Molekülstruktur von Verbindung **12a** ist in Abbildung 9 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 aufgeführt.



**Abbildung 9:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Kupferkomplexes **12a**. Alle Wasserstoffatome und das CuCl<sub>2</sub>-Anion wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Nicht relevante Teile der Struktur wurden transparent dargestellt.

In der Kristallstruktur koordinieren die Schwefelatome S(1) bzw. S(2) der zwei Phosphansulfidliganden ein Kupferkation Cu(1). Dieses verzerrt tetraedrische Kupferkation Cu(1) wird zusätzlich von den Sauerstoffatomen O(1) und O(5) zweier Phosphonsäureester koordiniert. Als Anion wird ein lineares CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ion gefunden, welches nicht mit dem Kation interagiert. Der kürzeste Anionen-Kationen-Abstand beträgt 2.917 Å. Zusätzlich koordinieren die Schwefelatome S(1) bzw. S(2) der Phosphansulfide je an ein weiteres Kupferkation Cu(2) bzw. Cu(3). Diese tetraedrisch konfigurierten Kupferkationen Cu(2) bzw. Cu(3) werden je von zwei Chloridanionen Cl(2) und Cl(4) bzw. Cl(1) und Cl(3), von je einem Phosphonsäureester über die Sauerstoffatome O(2) bzw. O(4) sowie von den Schwefelatomen S(1) bzw. S(2) koordiniert. Die Chloridanionen Cl(1) und Cl(4) bzw. Cl(2) und Cl(3) sind über zwei weitere linear konfigurierte Kupferkationen Cu(4) und Cu(5) verbunden, so dass sich ein achtgliedriger Ring aus alternierenden Kupferkationen und Chloridanionen bildet. Dies kann als Kontaktionenpaar aus zwei linearen CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ionen und zwei tetraedrischen Cu<sup>+</sup>-Kationen aufgefasst werden, was durch die Bindungslängen bestätigt wird. Die Bindungen zwischen den nicht O,S-koordinierten Kupferkationen Cu(4) und Cu(5) und den Chloridanionen Cl(1), Cl(2), Cl(3) und Cl(4) sind mit 2.1283(13) – 2.1430(13) Å deutlich kürzer als die Bindungen der O,S-koordinierten Kupferkationen Cu(2) und Cu(3) zu den

### 3. Metallkomplexe der Chelatliganden RP(E)Ph<sub>2</sub> (E = S, Se)

---

Chloridanionen (2.3058(13) - 2.4554(12) Å). Die ersteren Bindungslängen entsprechen dabei der theoretischen Einfachbindung zwischen den Elementen (Cu–Cl: 2.11 Å),<sup>[9]</sup> Die Bindung ist länger als im dppmS<sub>2</sub>-Komplex Cu(Ph<sub>2</sub>PSCH<sub>2</sub>PSPPh)Cl (2.207(2) Å)<sup>[6d]</sup>. Vergleichbare Bindungslängen werden ebenfalls im Anion Cu(6)Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> gefunden. Die Autoionisation von Kupferhalogeniden unter Bildung von L<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup>- und CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ionen ist nicht ungewöhnlich und literaturbekannt.<sup>[14]</sup>

Die Koordination der Schwefelatome S(1) bzw. S(2) an die Kupferkationen Cu(1) und Cu(2) bzw. Cu(3) ist in allen Fällen ungefähr gleich stark mit Cu–S Abständen zwischen 2.2546(12) und 2.2911(11) Å. Diese sind größer als die Summe der theoretischen Einfachbindung (Cu–S: 2.15 Å)<sup>[9]</sup>, und kürzer als im Komplex Cu(Ph<sub>2</sub>PSCH<sub>2</sub>PSPPh)Cl (2.321(2) / 2.259 (2) Å). Das gleiche gilt für die Koordination der Sauerstoffatome O(1), O(2), O(4) und O(5) an die Kupferkationen Cu(1), Cu(2) und Cu(3) (2.112(2) - 2.143(3) Å (Cu–O: 1.75 Å).<sup>[9]</sup>

Ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zwei breite Signale bei δ 12.3 und 44.3 im Verhältnis 2:1. Weitere Kristalle wurden jedoch nach Einengen der Lösung im Vakuum nicht erhalten.

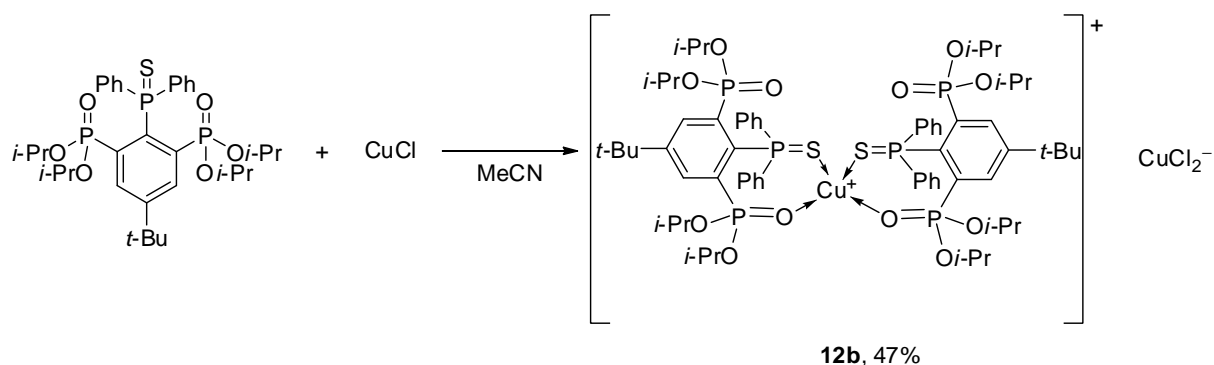
### 3. Metallkomplexe der Chelatliganden RP(E)Ph<sub>2</sub> (E = S, Se)

**Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen(Å) und -winkel(°) von Verbindung 12a.**

Cu(1)–O(1)	2.133(3)	Cu(5)–Cl(2)	2.1430(13)	P(3)–C(31)	1.807(2)
Cu(1)–O(5)	2.112(2)	Cu(5)–Cl(3)	2.1283(13)	P(3)–C(41)	1.816(2)
Cu(1)–S(1)	2.2546(12)	Cu(6)–Cl(61)	2.0647(15)	P(4)–O(4)	1.467(3)
Cu(1)–S(2)	2.2695(11)	Cu(6)–Cl(61)	2.0649(15)	P(4)–O(4')	1.573(3)
Cu(2)–O(2)	2.113(3)	P(1)–O(1)	1.458(3)	P(4)–O(4'')	1.552(3)
Cu(2)–S(1)	2.2911(11)	P(1)–O(1')	1.565(3)	P(4)–C(52)	1.806(4)
Cu(2)–Cl(1)	2.3058(13)	P(1)–O(1'')	1.571(3)	P(5)–O(5)	1.465(3)
Cu(2)–Cl(3)	2.4037(12)	P(1)–C(2)	1.814(4)	P(5)–O(5')	1.574(3)
Cu(3)–O(4)	2.143(3)	P(2)–O(2)	1.476(3)	P(5)–O(5'')	1.554(3)
Cu(3)–S(2)	2.2788(12)	P(2)–O(2')	1.557(3)	P(5)–C(56)	1.810(4)
Cu(3)–Cl(2)	2.3249(11)	P(2)–O(2'')	1.568(3)	P(6)–S(1)	2.0183(14)
Cu(3)–Cl(4)	2.4554(12)	P(2)–C(6)	1.799(4)	P(6)–C(51)	1.833(4)
Cu(4)–Cl(3)	2.1423(12)	P(3)–S(1)	2.0190(14)	P(6)–C(81)	1.817(2)
Cu(4)–Cl(4)	2.1381(12)	P(3)–C(1)	1.851(4)	P(6)–C(91)	1.819(2)
O(1)–Cu(1)–S(1)	97.78(8)	O(2)–Cu(2)–S(1)	103.65(7)	S(2)–Cu(3)–Cl(4)	105.42(4)
O(1)–Cu(1)–S(2)	115.46(8)	S(1)–Cu(2)–Cl(1)	119.33(4)	Cl(2)–Cu(3)–Cl(4)	107.28(4)
O(5)–Cu(1)–O(1)	100.49(10)	S(1)–Cu(2)–Cl(3)	108.14(4)	Cl(4)–Cu(4)–Cl(1)	170.44(5)
O(5)–Cu(1)–S(1)	115.62(8)	Cl(1)–Cu(2)–Cl(3)	119.08(5)	Cl(3)–Cu(5)–Cl(2)	171.28(5)
O(5)–Cu(1)–S(2)	99.77(8)	O(4)–Cu(3)–Cl(2)	99.14(8)	Cu(1)–S(1)–Cu(2)	112.02(5)
S(1)–Cu(1)–S(2)	125.68(4)	O(4)–Cu(3)–Cl(4)	110.62(7)	P(3)–C(1)–C(2)–P(1)	–28.0(5)
O(2)–Cu(2)–Cl(1)	98.88(8)	O(4)–Cu(3)–S(2)	98.30(8)	P(3)–C(1)–C(6)–P(2)	31.1(5)
O(2)–Cu(2)–Cl(3)	104.92(8)	S(2)–Cu(3)–Cl(2)	134.25(4)		

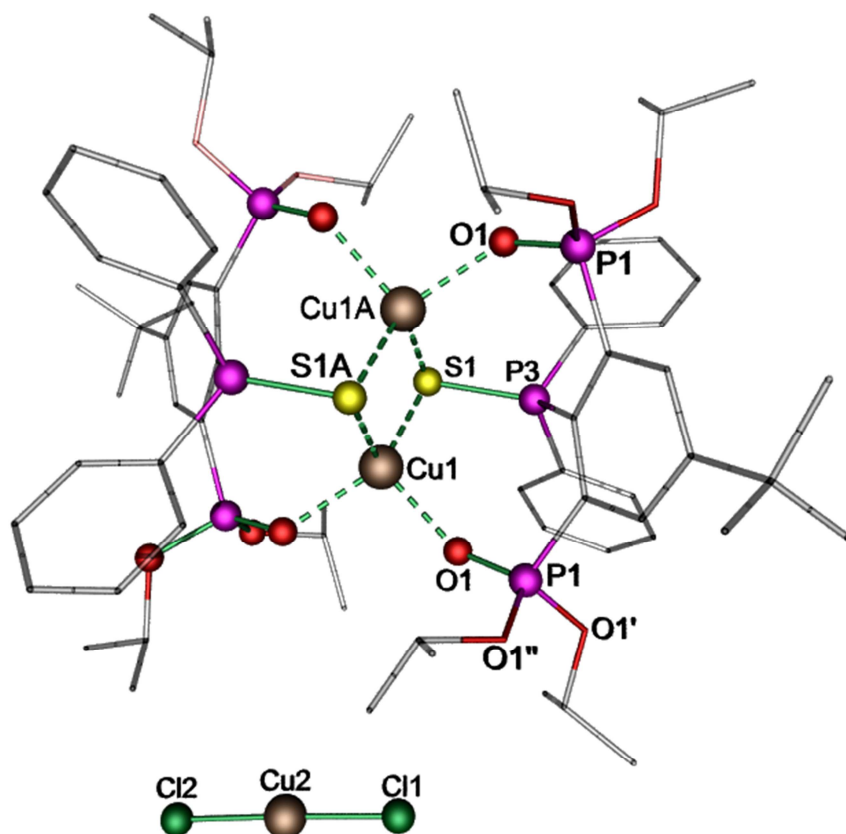
### 3. Metallkomplexe der Chelatliganden RP(E)Ph<sub>2</sub> (E = S, Se)

Der Versuch, Verbindung **12a** durch Reaktion von einem Äquivalent RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) mit drei Äquivalenten CuCl in MeCN zu reproduzieren, war nicht erfolgreich. Stattdessen wurden rote Kristalle der Verbindung {Cu[RP(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}CuCl<sub>2</sub> (**12b**) erhalten (Schema 9).



**Schema 9:** Darstellung des Kupferkomplexes **12b**.

Die Molekülstruktur von Verbindung **12b** ist in Abbildung 10 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 aufgeführt.



**Abbildung 10:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Kupferkomplexes **12b**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetrie:  $-x+2, y, -z+1$ .

Bei Verbindung **12b** handelt es sich um einen 2:1-Komplex, in dem zwei Moleküle RP(S)Ph<sub>2</sub> ein Cu<sup>+</sup>-Ion koordinieren. Als Anion wird wie bei Verbindung **12a** ein [CuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Ion gefunden. Das Cu<sup>+</sup>-Ion sowie das [CuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anion sind über zwei Positionen fehlgeordnet. Das fehlgeordnete Anion interagiert nicht mit dem Kation. Der kürzeste Abstand beträgt 2.86 Å. Das Kupferkation Cu(1) ist verzerrt tetraedrisch von zwei Schwefelatomen S(1) und S(1A) sowie zwei Sauerstoffatomen O(1) und O(1A) der Phosphonsäureester umgeben.

Verbindung **12b** kann als Ausschnitt aus Verbindung **12a** interpretiert werden, in welcher der achtgliedrige (CuCl)<sub>4</sub>-Ring fehlt. Der Cu(1)–O(1)-Abstand ist mit 2.058(9) Å kürzer als in Verbindung **12a** (2.112(2) – 2.143(3) Å), aber größer als die theoretische Einfachbindungslänge (Cu–O: 1.75 Å).<sup>[9]</sup> Die Cu(1)–S(1)-Bindungslänge ist mit 2.330(2) Å vergleichbar groß wie in Verbindung **12a**. Dies zeigt, dass es sich um eine koordinative Bindung handelt.

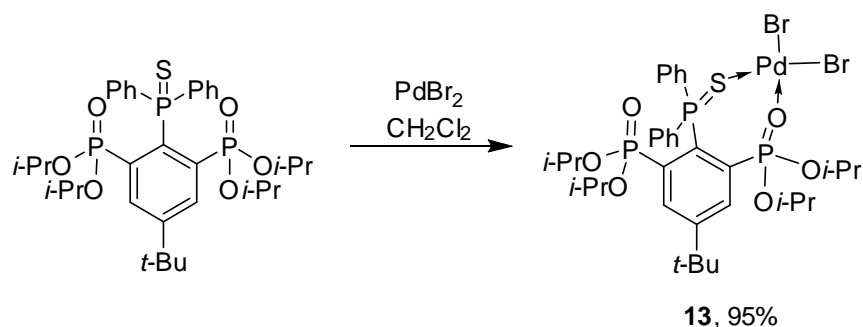
**Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen(Å) und -winkel(°) von Verbindung 12b.**

Cu(1)–O(1)	2.058(9)	P(3)–C(1)	1.855(3)	P(1)–O(1'')	1.565(0)
Cu(1)–O(1A)	2.058(9)	P(3)–C(21)	1.808(2)	P(1)–C(2)	1.815(2)
Cu(1)–S(1A)	2.330(2)	P(3)–C(21')	1.808(2)	Cu(2)–Cl(1)	2.100(2)
Cu(1)–S(1)	2.330(2)	P(1)–O(1)	1.477(5)	Cu(2)–Cl(2)	2.102(2)
P(3)–S(1)	2.014(2)	P(1)–O(1')	1.551(7)		
O(1)–Cu(1)–O(1A)	97.91(8)	O(1)–P(1)–O(1'')	113.61(8)	C(21)–P(3)–C(21A)	100.23(13)
O(1)–Cu(1)–S(1A)	130.66(4)	O(1')–P(1)–O(1'')	102.95(8)	C(21)–P(3)–C(1)	107.58(8)
O(1A)–Cu(1)–S(1A)	97.58(4)	O(1)–P(1)–C(2)	112.06(9)	C(21)–P(3)–S(1)	110.49(7)
S(1A)–Cu(1)–S(1)	106.76(3)	O(1')–P(1)–C(2)	104.71(9)	C(1)–P(3)–S(1)	118.81(10)
O(1)–P(1)–O(1')	117.11(8)	O(1'')–P(1)–C(2)	105.21(9)	Cl(1)–Cu(2)–Cl(2)	178.02(13)

Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum einer Lösung der Kristalle in CDCl<sub>3</sub> werden ein Triplett bei δ40.2 (t, *J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) 9 Hz) und ein Dublett bei δ12.35 (d, *J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) 9 Hz) beobachtet. Dies zeigt, dass in Lösung beide Phosphonsäureester chemisch äquivalent sind. Eine Koordination der Phosphonsäureester an das Kupferatom auf der NMR-Zeitskala ist bei Raumtemperatur nicht beobachtbar. Verbindung **12b** zeigt wie auch die Verbindungen **3** – **8** hemilabiles Verhalten. Dementsprechend zeigen die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren nur geringe Unterschiede zum Startmaterial **1**. Auch hier ist das Signal der *tert*-Butylprotonen von δ 1.14 (in **1**) auf 1.47 verschoben. Aus den Spektren lässt sich somit die Struktur nicht zweifelsfrei ableiten. Das ESI-Massenspektrum wird von zwei Massenclustern bei *m/z* 1419.5 und 1519.3 dominiert, die den Kationen Cu[RP(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup> bzw. Cu<sub>2</sub>[RP(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> entsprechen. Mit geringer Häufigkeit wird bei *m/z* 741.2 ein Massencluster für Cu[RP(S)Ph<sub>2</sub>]<sup>+</sup> detektiert.

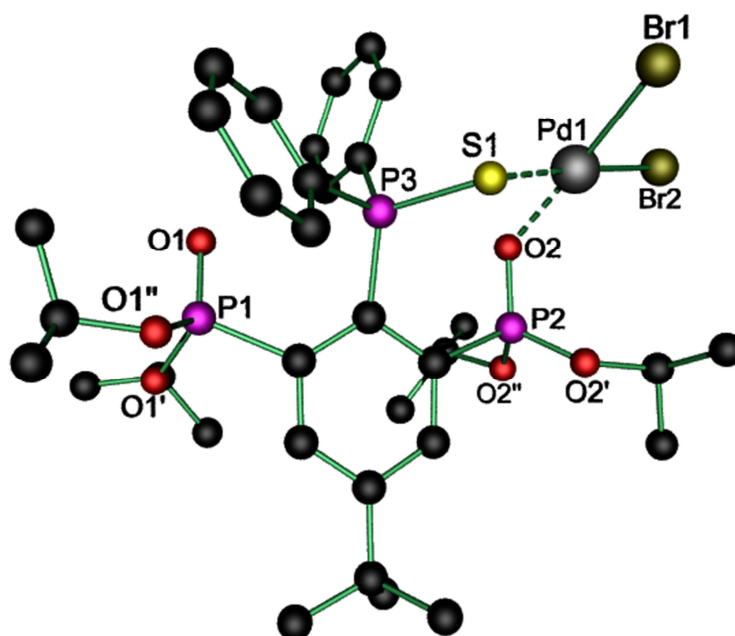
## 3.2.4 Darstellung von Komplexen des Palladiums (13) und des Platins (14)

Die Reaktion von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) mit PdBr<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergibt eine rote Lösung, deren <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum drei Dubletts von Dubletts bei  $\delta$ 58.5 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  10 Hz), 23.8 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  10/12 Hz) und 10.9 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  10/12 Hz) zeigt. Aus dieser Lösung kristallisiert der Komplex Pd[RP(S)Ph<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> (**13**) nach Filtration von überschüssigem PdBr<sub>2</sub> über eine Aluminiumoxidsäule, Entfernen des Lösungsmittels und Überschichten mit Et<sub>2</sub>O als tieferer Feststoff (Schema 10).



**Schema 10:** Darstellung des Palladiumkomplexes **13**.

Die Molekülstruktur von Verbindung **13** ist in Abbildung 11 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 aufgeführt.



**Abbildung 11:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Palladiumkomplexes **13**. Alle an Kohlenstoffe gebundenen Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

### 3. Metallkomplexe der Chelatliganden RP(E)Ph<sub>2</sub> (E = S, Se)

Das Palladiumkation Pd(1) ist quadratisch-planar von zwei Bromidanionen Br(1) und Br(2) sowie dem Schwefelatom S(1) und dem Sauerstoffatom O(2) des Phosphonsäureesters umgeben. Die Palladium-Schwefel-Bindung ist mit 2.2799(13) Å kürzer als in den bekannten Komplexen [Ph<sub>2</sub>P(S)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(S)Ph<sub>2</sub>]PdCl<sub>2</sub> (2.3005(14) Å)<sup>[6a]</sup> und {4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2,6-[Ph<sub>2</sub>P(S)]<sub>2</sub>}-1-PdCl (2.312(4) bzw. 2.321(4) Å)<sup>[7a]</sup> und nur geringfügig länger als die Summe der Kovalenzradien nach PYYKKÖ (Pd–S 2.23 Å).<sup>[9]</sup> Die Pd(1)–O(2)-Bindung ist mit 2.077(3) Å kürzer als die S(1)–Pd(1)-Bindung. Die P(3)–S(1)-Bindung ist gegenüber dem Startmaterial **1** auf 2.0260(17) Å verlängert. Die P(2)–O(2)-Bindung wird durch die Koordination des Sauerstoffatoms an das Metallkation auf 1.486(3) Å verlängert. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Eisenkomplex **9**. Die Winkel um das Palladiumatom Pd(1) weichen nur geringfügig von dem idealen Winkel von 90° ab. Der *trans*-Einfluss der Schwefel- und Sauerstoff-Donoren wird in den unterschiedlichen Pd–Br-Bindungslängen deutlich. Die in *trans*-Position zum Sauerstoffatom O(1) liegende Pd(1)–Br(1)-Bindung ist mit 2.3791(7) Å kürzer als die in *trans*-Position zum Schwefelatom liegende Pd(1)–Br(2)-Bindung mit 2.4274(6) Å. Dieser Effekt ist vergleichbar zu dem starken Einfluss den sulfidische Donoren ausüben.<sup>[15]</sup>

**Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Verbindung 13.**

Pd(1)–S(1)	2.2799(13)	P(1)–O(1)	1.456(3)	P(2)–O(2')	1.548(3)
Pd(1)–O(2)	2.077(3)	P(1)–O(1')	1.568(3)	P(2)–O(2'')	1.553(3)
Pd(1)–Br(1)	2.3791(7)	P(1)–O(1'')	1.550(3)	P(2)–C(6)	1.800(4)
Pd(1)–Br(2)	2.4274(6)	P(1)–C(2)	1.822(4)	P(3)–C(41)	1.795(5)
P(3)–S(1)	2.0260(17)	P(2)–O(2)	1.486(3)	P(3)–C(31)	1.786(4)
P(3)–C(1)	1.830(4)				
P(3)–S(1)–Pd(1)	109.36(6)	O(2)–P(2)–O(2')	118.77(17)	C(1)–P(3)–S(1)	113.70(15)
O(1)–P(1)–O(1')	114.61(18)	O(2)–P(2)–O(2'')	110.61(17)	C(31)–P(3)–S(1)	97.50(15)
O(1)–P(1)–O(1'')	120.3(2)	O(2')–P(2)–O(2'')	104.47(16)	C(41)–P(3)–S(1)	112.51(17)
O(1'')–P(1)–O(1')	100.79(19)	O(2)–P(2)–C(6)	113.54(19)	C(31)–P(3)–C(1)	107.7(2)
O(1)–P(1)–C(2)	112.9(2)	O(2')–P(2)–C(6)	102.73(18)	C(31)–P(3)–C(41)	111.9(2)
O(1')–P(1)–C(2)	103.9(2)	O(2'')–P(2)–C(6)	105.50(18)	C(41)–P(3)–C(1)	112.5(2)
O(1'')–P(1)–C(2)	102.31(19)				

Die Pd–O-Koordination ist in diesem Komplex auf der NMR-Zeitskala kinetisch inert und es wird kein hemilabiles Verhalten beobachtet, wie schon im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Rohprodukts zu erkennen ist. Dadurch unterscheidet sich das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erheblich vom Edukt **1**. Während die zwei *iso*-Propylgruppen des nicht koordinierenden

### 3. Metallkomplexe der Chelatliganden RP(E)Ph<sub>2</sub> (E = S, Se)

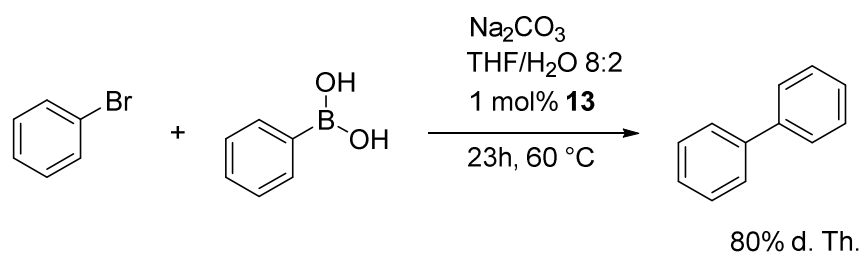
---

Phosphonsäureesters chemisch äquivalent sind und ihre Methylprotonen ein Dublett bei  $\delta$  1.44 ( $J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  6 Hz) ergeben, werden für die Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen des koordinierenden Phosphonsäureesters zwei Dubletts bei  $\delta$  0.84 sowie 1.16 (je  $J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  6 Hz) beobachtet. Ebenso werden zwei Multipletts für die Methinprotonen bei  $\delta$  4.18 und 5.23 beobachtet. Die beiden Phenylgruppen sind chemisch äquivalent und ihre Protonen zeigen ein Multiplett von  $\delta$  7.4 bis 7.6 für die *ortho*- und *para*-Protonen und ein Dublett vom Dublett bei  $\delta$  7.84 ( $J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  7 Hz) für die *meta*-Protonen. Im Gegensatz dazu sind die *CH*-Protonen des substituierten Benzolrings nicht chemisch äquivalent und werden als zwei Dubletts von Tripletts bei  $\delta$  7.99 bzw. 8.13 (je  $J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  2 Hz,  $J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  15 Hz) detektiert. Zusätzlich werden Signale für das in den Kristallen enthaltene Molekül Et<sub>2</sub>O beobachtet.

Eine Probe aus der Reaktionslösung des Phosphansulfids **1** mit PdCl<sub>2</sub> oder den Komplexen Pd(COD)Cl<sub>2</sub> und Pd(Me<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigt im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum neben den Signalen des beschriebenen Komplexes weitere Signale bei  $\delta$  59.9 (pt,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  8 Hz, Integral 4%), 28.2 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  8/10 Hz, Integral 4%) und 9.6 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  8/10 Hz, Integral 5%). Rührt man das Phosphansulfid für fünf Tage mit einem Überschuss PdBr<sub>2</sub>, so bildet sich neben dem Komplex das trizyklische Phosphoran 9-*t*-Bu-2,6-(OH)-4,4-Ph<sub>2</sub>-3,5-O<sub>2</sub>-2,6-P<sub>2</sub>-4λ<sup>5</sup>-P-[5.3.1.0]-undeca-1(10),7(11),8-trien (s. 4.2.2).

### 3.2.4.1 Untersuchung der katalytischen Aktivität von Verbindung 13

Zu Testzwecken wurde Verbindung **13** auf ihre Aktivität in der Suzuki-Miyaura-Kupplung untersucht. Diese herausragende Reaktion der C-C-Bindungsknüpfung wird in geringsten Mengen durch Palladiumhalogenide bzw. die daraus im Laufe der Reaktion entstehenden Palladium(0)komplexe katalysiert.<sup>[16]</sup> Als Testsubstrat wurde Phenylboronsäure mit Brombenzol nach einer Literaturvorschrift umgesetzt (Schema 11).<sup>[17]</sup>



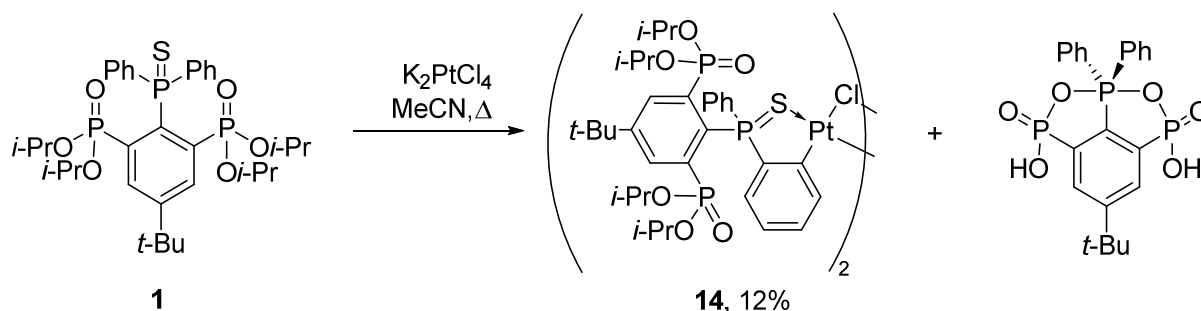
**Schema 11:** Suzuki-Miyaura-Kupplung.

Nach 23 Stunden Reaktionszeit wurde die Lösung im Vakuum eingengt und ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) aufgenommen. Dieses zeigte Signale, die dem Phosphoran 9-*t*-Bu-2,6-(OH)-4,4-Ph<sub>2</sub>-3,5-O<sub>2</sub>-2,6-P<sub>2</sub>-4λ<sup>5</sup>-P-[5.3.1.0]-undeca-1(10),7(11),8-trien (s. 4.2.2) zugeordnet werden. Verbindung **13** hat sich im Reaktionsverlauf unter Abspaltung von schwarzem Palladiumsulfid zersetzt. Trotz Zersetzung des Katalysators wurde, nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung über eine kurze Silikagelsäule (Hexan), das Produkt Biphenyl in einer Ausbeute von 80% d. Th. erhalten. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass die Reaktion von gebildeten Palladiumnanopartikeln katalysiert wurde. Die Reaktionszeit ist mit 23 h lang bemessen. Verbindung **13** ist somit als Katalysator bedingt geeignet. Die gewünschte Reaktion läuft zwar ab, aber eine Reisolierung des Komplexes ist nicht möglich.

3.2.4.2 Reaktion von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) mit PtCl<sub>2</sub> bzw. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>

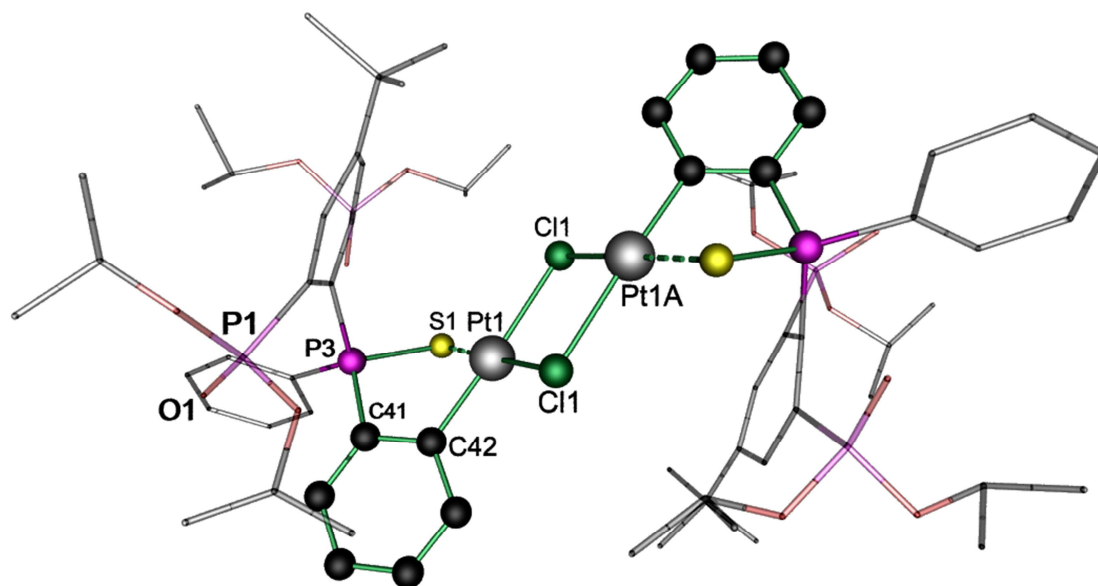
Die Reaktion von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) mit einem Äquivalent PtCl<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> führt in geringer Ausbeute zu Kristallen der Verbindung RP(S)(Ph)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PtCl (**14**). Eine homogene Reaktionsmischung kann durch Einsatz von löslichem Pt(Me<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erreicht werden. Bei der Cyclometallierung zu Verbindung **14** wird ein Molekül HCl frei. Dieses führt zur Bildung des Phosphorans 9-*t*-Bu-2,6-(OH)-4,4-Ph<sub>2</sub>-3,5-O<sub>2</sub>-2,6-P<sub>2</sub>-4λ<sup>5</sup>-P-[5.3.1.0]-undeca-1(10),7(11),8-trien (s. 4.2.2), welches im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zwar beobachtet, aber nicht isoliert wurde.

Ein anderer Weg zur Verbindung **14** stellt die von KANBARA publizierte Methode zur Cyclometallierung dar.<sup>[7a]</sup> Durch Erhitzen von Verbindung **1** mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in MeCN wurde RP(S)(Ph)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PtCl (**14**) ebenfalls erhalten (Schema 12). Die heterozyklische Verbindung wurde durch fraktioniertes Kristallisieren zur Abtrennung des Phosphorans aus einem Gemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Hexan erhalten. Eine Koordinationsverbindung vergleichbar zum Palladiumkomplex **13** wird nicht beobachtet.



**Schema 12:** Darstellung von Verbindung **14**.

Die Molekülstruktur von Verbindung **14** ist in Abbildung 12 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 aufgeführt.

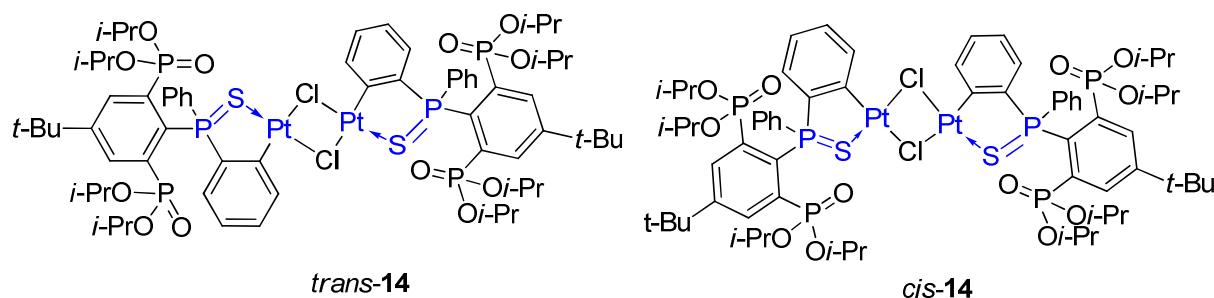


**Abbildung 12:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Platinkomplexes **14**. An Kohlenstoffe gebundene Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Nicht relevante Teile der Struktur wurden transparent dargestellt. Symmetrie:  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

Verbindung **14** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2(1)/c$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Bei Verbindung **14** handelt es sich um ein *trans*-Dimer, in dem die Platinkationen Pt(1) und Pt(1A) quadratisch-planar von zwei Chloridanionen Cl(1) und Cl(1A), einem Schwefelatom S(1) und einem Kohlenstoffatom C(42) umgeben sind. Durch diese Koordinationsgeometrie bilden sich ein verbrückender Vierring und ein intramolekularer Fünfring aus (Abbildung 12). Die Sauerstoffatome der Phosphonsäureestergruppen koordinieren das Platinkation nicht und zeigen von diesem weg, was sich in den P(3)–C(1)–C(2/6)–P(1/2)-Torsionswinkeln von 35.(9) bzw.  $-38.5(8)^\circ$  zeigt. Die Bindungslängen in den Phosphonsäureestergruppen entsprechen denen des Edukts **1**. Die Pt–Cl-Bindungslängen sind unterschiedlich. Die in *trans*-Position zum Kohlenstoffatom C(42) liegende Pt(1)–Cl(1)-Bindung ist mit 2.3323(19) Å kürzer als die in *trans*-Position zum Schwefelatom liegende Pt(1)–Cl(1A)-Bindung mit 2.4443(19) Å. Auch hier ist der starke *trans*-Einfluss des Phosphansulfids zu erkennen. Die Pt–Cl-Bindungslängen selbst sind im Rahmen der Längen der bereits bekannten Bindungslängen in Platinchlorid-Phosphansulfidkomplexen wie {4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2,6-[Ph<sub>2</sub>P(S)]<sub>2</sub>}-1-PtCl (2.370(5) Å)<sup>[7a]</sup>, [Ph<sub>3</sub>P(S)]Pt(Me<sub>2</sub>SO)Cl<sub>2</sub> (2.316(5)/2.315(3) Å)<sup>[15]</sup> und [Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(S)Ph<sub>2</sub>]Pt(CH<sub>3</sub>)Cl (2.3775(14) Å)<sup>[18]</sup> Die Pt(1)–S(1)-Bindungslänge ist mit 2.2797(19) Å die kürzeste der oben

genannten Komplexe und ebenfalls kürzer als in {4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2,6-[Ph<sub>2</sub>P(S)]<sub>2</sub>}-1-PtCl (2.299(5) / 2.307(5) Å)<sup>[7a]</sup>, {Pt[Ph<sub>3</sub>P(S)](Me<sub>2</sub>SO)Cl<sub>2</sub>} (2.300(4) Å)<sup>[15]</sup> {[Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(S)Ph<sub>2</sub>]PtCH<sub>3</sub>}<sub>2</sub> (2.427(3) / 2.403(3) Å) und [Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(S)Ph<sub>2</sub>]Pt(CH<sub>3</sub>)Cl (2.4243(18) Å). Die P–S-Bindung ist durch die Koordination an das Metallkation auf 2.040(3) Å verlängert, was im Rahmen der typischen Bindungslängen liegt. Der Abstand des Platinkations P(1) zum Zentrum des substituierten Benzolrings beträgt 3.8956(4) Å. Der Benzolring biegt sich deutlich in Richtung des Platinkations, was auf eine Wechselwirkung hinweist.

Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Kristalle in CDCl<sub>3</sub> werden zwei Signalaare *a/a'* und *b/b'* im Verhältnis 2:1 bei  $\delta$  11.1 (bs, Integral 39%, *a*), 14.0 (bs, Integral 25%, *b*), 56.9 (t,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  11 Hz, Integral 23%, *a'*) und 59.58 (t,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  11 Hz, Integral 13%, *b'*) detektiert. Die ersten zwei Signale sind den Phosphonsäureestern zugehörig und verbreitert, während die letzten zwei scharfen Triplettssignale der Phosphansulfidgruppe zugeordnet werden. Bei diesen Spezies handelt es sich vermutlich um *cis/trans*-Isomere von Verbindung 14 (Schema 13).



**Schema 13:** *Cis*- und *trans*-Isomere von Verbindung 14.

Die Breite der Signale der Phosphonsäureester ist auf die hohe Beweglichkeit in Lösung zurückzuführen, da sie in keine Koordination eingebunden sind. Die Signale des Phosphansulfids liegen im Bereich der für Platinkomplexe typischen Werte.<sup>[7a,15,18-20]</sup> Es wurde keine Pt–P-Kopplung beobachtet. Im <sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum werden zwei Singulets bei  $\delta$  –3106 und –3101 im Verhältnis 70:30 detektiert, was sich mit dem Verhältnis aus dem <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum deckt. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren sind aufgrund der zwei Signalsätze komplex. Die Signale wurden über COSY-, gHSQC- und gHMBC-NMR-Spektroskopie zugeordnet. Es wurden jedoch keine Multiplizitäten und Kopplungskonstanten ermittelt.

### 3. Metallkomplexe der Chelatliganden RP(E)Ph<sub>2</sub> (E = S, Se)

**Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Verbindung 14.**

Pt(1)–C(42)	1.989(7)	Pt(1A)–Cl(1)	2.4443(19)	P(2)–O(2')	1.549(5)
Pt(1)–S(1)	2.2797(19)	P(1)–O(1)	1.455(5)	P(2)–O(2'')	1.571(5)
Pt(1)–Cl(1)	2.3323(19)	P(1)–O(1')	1.566(5)	P(2)–C(6)	1.815(7)
Pt(1)–Cl(1A)	2.4443(19)	P(1)–O(1'')	1.563(5)	P(3)–C(1)	1.840(7)
S(1)–P(3)	2.040(3)	P(2)–O(2)	1.441(5)	P(3)–C(31)	1.791(7)
				P(3)–C(41)	1.773(7)
C(42)–Pt(1)–S(1)	86.3(2)	O(1')–P(1)–O(1'')	101.4(3)	O(2'')–P(2)–C(6)	101.8(3)
C(42)–Pt(1)–Cl(1)	94.7(2)	O(1)–P(1)–C(2)	111.8(3)	C(31)–P(3)–S(1)	116.5(3)
S(1)–Pt(1)–Cl(1)	178.60(7)	O(1')–P(1)–C(2)	105.8(3)	C(41)–P(3)–S(1)	100.1(3)
C(42)–Pt(1)–Cl(1A)	176.4(2)	O(1'')–P(1)–C(2)	104.2(3)	C(41)–P(3)–C(1)	114.4(3)
S(1)–Pt(1)–Cl(1A)	94.92(6)	O(2)–P(2)–O(2')	118.7(3)	C(41)–P(3)–C(31)	108.2(3)
Cl(1)–Pt(1)–Cl(1A)	84.00(7)	O(2)–P(2)–O(2'')	115.6(3)	Cl(1A)–Pt(1)–Cl(1)–Pt(1A)	0.0
P(3)–S(1)–Pt(1)	89.17(9)	O(2')–P(2)–O(2'')	96.9(3)	C(42)–Pt(1)–S(1)–P(3)	45.7(2)
Pt(1)–Cl(1)–Pt(1A)	96.00(7)	O(2)–P(2)–C(6)	115.4(3)	P(3)–C(1)–C(2)–P(1)	–38.5(8)
O(1)–P(1)–O(1')	118.2(3)	O(2')–P(2)–C(6)	105.6(3)	P(3)–C(1)–C(6)–P(2)	35.1(9)
O(1)–P(1)–O(1'')	113.9(3)				

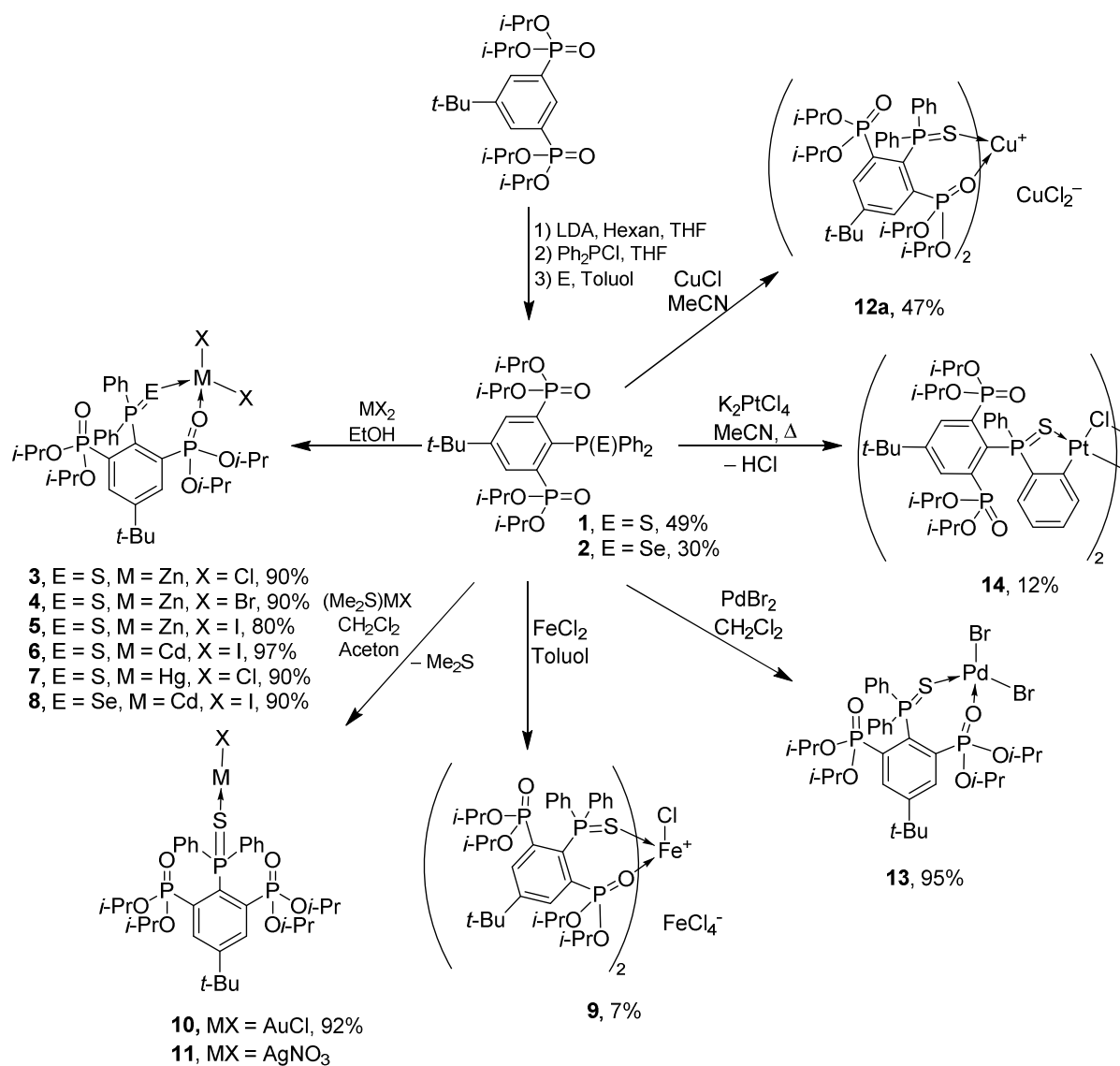
### 3.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Molekülstrukturen von zwölf neuen P=S/P=O-kordinierenden Übergangsmetallkomplexen präsentiert (Schema 14). Im Falle der Zink-, Cadmium-, Quecksilber- und Kupferverbindungen **3** – **8** sowie **12a** und **12b** ist die Koordination der Phosphonsäureester hemilabil, im Falle des Palladiumkomplexes **13** ist sie kinetisch inert. Die Verbindung **13** stellt das erste Beispiel für einen Phosphansulfid-Palladiumkomplex dar, in dem eine Chelatisierung durch einen Phosphonsäureester erreicht wurde. Diese Koordination ist mit 2.077(3) Å ausgesprochen kurz. Dieser Komplex erwies sich zudem als aktiv in der Suzuki-Miyaura-Kupplung. An den Komplexen **3** - **8** der Gruppe 12 wurde der Einfluss des Metallkations, der Halogenidanionen und des Donoratoms auf die Struktur der Komplexe untersucht und allgemeine Trends überprüft. So hat die Natur des Halogens nur einen geringen Einfluss auf die Koordination des Liganden an das Metall.

Keine Koordination der Phosphonsäureester wird in dem Gold(I)chloridokomplex **10** beobachtet. Dieser lichtempfindliche Komplex wird nur durch Koordination des Schwefelatoms an das Goldatom gebildet.

Die erhaltene Platinverbindung **14** unterscheidet sich von den anderen Metallkomplexen. Es handelt sich um eine Organoplatinverbindung, die durch eine Cyclometallierung von Verbindung **2** mit  $PtCl_2$  bei Raumtemperatur oder durch Erhitzen von  $K_2PtCl_4$  in MeCN unter Abspaltung von Hydrogenchlorid entsteht. Das Platin ist somit nicht mehr rein koordinativ gebunden.

### 3. Metallkomplexe der Chelatliganden RP(E)Ph<sub>2</sub> (E = S, Se)



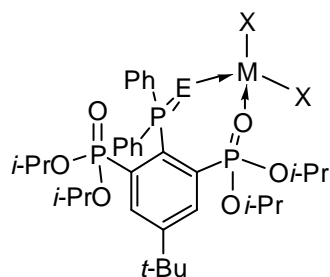
**Schema 14:** Darstellung der Übergangsmetallkomplexe der Phosphanchalkogenide **1** und **2**.

## 3.4 Experimenteller Teil

### 3.4.1 Allgemeines

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Standardverfahren gereinigt und vor dem Gebrauch destilliert und über Molsieb gelagert.<sup>[21]</sup> Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Das Argon wurde zuvor über Molsieb 4 Å getrocknet. Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit den Spektrometern *Bruker DPX-300*, *DRX-400*, *DPX-500*, *Varian Mercury 200* und *Varian Inova 600* ermittelt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die Signale von Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ ),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85% in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) und  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  ( $^{195}\text{Pt}$ , 1.3 M in  $\text{D}_2\text{O}$ ) kalibriert. Für die  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden die Lösungsmittelsignale als interner Standard verwendet ( $\text{C}_6\text{D}_6$ : 128.06 ppm,  $\text{CDCl}_3$ : 77.00 ppm). Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum erfolgte durch Messung von *g*HSQC- und *g*HMBC-NMR-Spektren. Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *CHNS-932* der Firma *Leco* sowie dem *VarioMicroCube* von der Firma *elementar* durchgeführt. Die Elektrospray-Massenspektren wurden mit dem Gerät *Thermoquest Finnigan Instrument* aufgenommen. Dabei diente Acetonitril, Dichlormethan oder Methanol ( $c = 0.1$  mg/ml) als mobile Phase. Die ESI-Massenspektren und die Elementaranalysen wurden nicht unter vollständig inerten Bedingungen durchgeführt. Die IR-Spektren wurden auf einem *Bruker IFS 28 Spektrometer* (KBr) oder *Perkin Elmer Two* (ATR) gemessen und sind in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben. Die Ausgangsverbindungen  $\text{Au}(\text{Me}_2\text{S})\text{Cl}$ ,<sup>[22]</sup>  $\text{Ag}(\text{Me}_2\text{S})\text{NO}_3$ <sup>[23]</sup> und  $\text{Pt}(\text{Me}_2\text{S})_2\text{Cl}_2$ <sup>[24]</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

## 3.4.2 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 3 - 7



In Ethanol (3 ml) wurden 1 Äquivalent (50 mg, 74  $\mu$ mol) RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) mit einem Äquivalent des entsprechenden Metallsalzes versetzt. Die Suspension wurde im Ultraschallbad bis zur Klärung der Lösung behandelt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurden farblose Kristalle der Verbindungen **3 - 7** erhalten. Die Versuche zur Darstellung dieser Verbindungen wurden nicht unter Schutzgas durchgeführt.

**RP(S)Ph<sub>2</sub>·ZnCl<sub>2</sub> (3, 90% d. Th.)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.89 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.21 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.45 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 4.84 (s,  $\nu_{1/2} = 37$  Hz, 4 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 7.33 (m, 6 H, CH<sub>*ortho,para*</sub>), 7.75 (s,  $\nu_{1/2} = 20$  Hz, 4 H, CH<sub>*meta*</sub>), 8.09 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 16$  Hz, 2 H, CH<sub>R</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 12.3 (s, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 46.7 (s,  $\nu_{1/2} = 190$  Hz, RP(S)Ph<sub>2</sub>). **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>51</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>P<sub>3</sub>ZnS (815.02 g/mol): C, 49.0; H, 6.2. Gefunden: C, 48.8; H, 5.9. **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 779.1 (M - Cl)<sup>+</sup>. Negativer Modus, 170.7 (ZnCl<sub>3</sub>)<sup>-</sup>. **Schmelzpunkt** >320 °C. **IR** (KBr): 1266 (P-O), 1221 (P=O), 565 (P=S).

**RP(S)Ph<sub>2</sub>·ZnBr<sub>2</sub> (4, 91% d. Th.)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.89 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.23 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.47 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 4.59 (s,  $\nu_{1/2} = 37$  Hz, 4H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 7.35 (m, 6 H, CH<sub>*ortho,para*</sub>), 7.77 (s,  $\nu_{1/2} = 20$  Hz, 4 H, CH<sub>*meta*</sub>), 8.09 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 16$  Hz, 2 H, CH<sub>R</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.68 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 23.5 (d,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 23.8 (d, ( $^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 30.7 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 35.2 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 77.2 (überlappt mit CDCl<sub>3</sub>, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 128.3 (d,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 13$  Hz, CH<sub>*ortho*</sub>), 131.2 (s, CH<sub>*meta*</sub>), 131.5 (t,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 6$  Hz, CH<sub>*para*</sub>), 134.23 (s, C<sub>2</sub>), 135.91 (s, CH<sub>R</sub>), 154.43 (nicht aufgelöst, C<sub>C*t*-Bu</sub>). Keine Signale wurden für C(2)/(6) und C<sub>*ipso*</sub> gefunden. **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 12.0 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 45.65 (s,  $\nu_{1/2} = 63$  Hz, RP(S)Ph<sub>2</sub>). **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>51</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>7</sub>P<sub>3</sub>ZnS (903.93 g/mol): C, 45.18; H, 5.46. Gefunden: C, 44.8; H, 5.6.

**ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 823.2 (M – Br)<sup>+</sup>, 960.2 (M + K + H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>, 1003.3 (M + NaBr + H)<sup>+</sup>. **Schmelzpunkt** >400 °C. **IR** (ATR): 1220 (P=O), 560 (P=S).

**RP(S)Ph<sub>2</sub>·ZnI<sub>2</sub> (5, 80% d. Th.)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.89 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.23 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.48 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 4.60 (s, *v*<sub>1/2</sub> = 39 Hz, 4 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 7.36 (m, 6 H, CH<sub>*ortho,para*</sub>), 7.86 (s, *v*<sub>1/2</sub> = 52 Hz, 4 H, CH<sub>*meta*</sub>), 8.09 (d, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, 2 H, CH<sub>R</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 11.3 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 44.8 (t, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, RP(S)Ph<sub>2</sub>). **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>49</sub>I<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>3</sub>ZnS (997.92 g/mol): C, 40.92; H, 4.95. Gefunden: C, 40.9; H, 5.0. **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 679.3 [RP(S)Ph<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>. Negativer Modus, 380.8 (I<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, 127.0 (I)<sup>-</sup>. **Schmelzpunkt** > 320 °C. **IR** (KBr): 1265 (P=O), 565 (P=S).

**RP(S)Ph<sub>2</sub>·CdI<sub>2</sub> (6, 97% d. Th.)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.87 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.22 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.47 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 4.48 (s, *v*<sub>1/2</sub> = 26 Hz, 4 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 7.33 (m, 6 H, CH<sub>*ortho,para*</sub>), 7.73 (s, *v*<sub>1/2</sub> = 39 Hz, 4 H, CH<sub>*meta*</sub>), 8.08 (d, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, 2 H, CH<sub>R</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 23.5 (t, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 23.8 (s, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 30.7 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 35.2 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 72.89 (s, *v*<sub>1/2</sub> = 32 Hz, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 127.5 (d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, CH<sub>*ortho*</sub>), 130.3 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, CH<sub>*para*</sub>), 131.9 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, CH<sub>*meta*</sub>), 135.49 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, CH<sub>R</sub>), 136.3 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 90 Hz, C<sub>2</sub>), 137.1 (nicht aufgelöst, C<sub>1</sub>), 139.1 (nicht aufgelöst, C<sub>*ipso*</sub>), 153.1 (nicht aufgelöst, C<sub>*Ct*-Bu</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.5 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 11.9 (s, *v*<sub>1/2</sub> = 30 Hz, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 45.5 (s, *v*<sub>1/2</sub> = 90 Hz, RP(S)Ph<sub>2</sub>). **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 917.1 (M – I)<sup>+</sup>. **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>49</sub>O<sub>12</sub>CdI<sub>2</sub>P<sub>3</sub>S (1062.97 g/mol): C, 38.42; H, 4.84. Gefunden: C, 38.2; H, 4.9. **IR** (KBr): 1281 (P=O), 1228 (P=O), 533 (P=S). **Schmelzpunkt** 180 °C (Zers.).

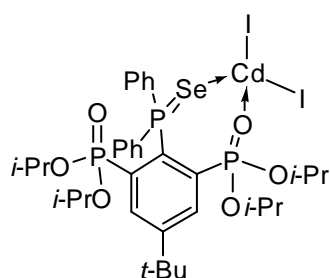
**RP(S)Ph<sub>2</sub>·HgCl<sub>2</sub> (7, 80% d. Th.)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.89 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.19 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.42 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 4.40 (q, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 4 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 7.31 (m, 6 H, CH<sub>*ortho,para*</sub>), 7.73 (m, 4 H, CH<sub>*meta*</sub>), 8.03 (d, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, 2 H, CH<sub>R</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 23.4 (t, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 23.8 (s, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 30.7 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 34.9 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 71.51 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz,

### 3. Metallkomplexe der Chelatliganden RP(E)Ph<sub>2</sub> (E = S, Se)

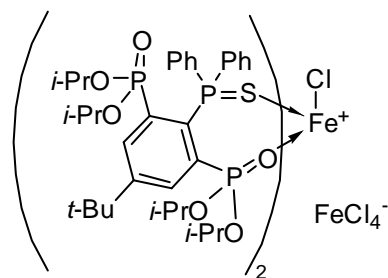
CH<sub>*i*-PrO</sub>), 127.5 (d,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 13$  Hz, CH<sub>*ortho*</sub>), 130.3 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz, CH<sub>*para*</sub>), 131.9 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, CH<sub>*meta*</sub>), 135.49 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, CH<sub>R</sub>), 136.3 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 90$  Hz, C2), 137.1 (nicht aufgelöst, C1), 139.1 (nicht aufgelöst, C2), 153.1 (nicht aufgelöst, C<sub>*Ct*-Bu</sub>).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 Hz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 12.5 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11$  Hz, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 48.7 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11$  Hz, RP(S)Ph<sub>2</sub>). **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 915.3 (M - Cl)<sup>+</sup>. **Schmelzpunkt** 180 °C (Zers.). **IR** (KBr): 1184 (P=O), 631 (P=S). Eine Elementaranalyse wurde aufgrund des Quecksilbergehalts nicht gemessen.

#### 3.4.3 Darstellung von RP(Se)Ph<sub>2</sub>·CdI<sub>2</sub> (**8**, 95% d. Th.)



In einem Schlenkrohr wurde Cadmiumiodid (19.5 mg, 53  $\mu\text{mol}$ ) zu einer Lösung aus RP(Se)Ph<sub>2</sub> (**2**) (43 mg, 59  $\mu\text{mol}$ ) in Ethanol (2 ml) gegeben und bis zur Klärung der Lösung gerührt. Anschließend wurde langsam das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert bis Kristallisation des Produkts **8** (53 mg, 51  $\mu\text{mol}$ , 95% d. Th.) einsetzte.

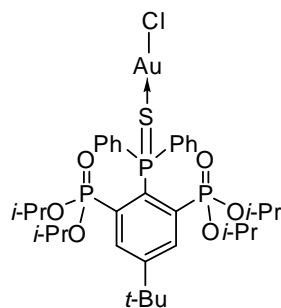
$^1\text{H}$ -NMR (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.86 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.23 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.48 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 4.52 (bs, 4 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 7.34 (m, 4 H, CH<sub>*ortho*</sub>), 7.45 (m, 2 H, CH<sub>*para*</sub>), 7.75 (m, 4 H, CH<sub>*meta*</sub>), 8.09 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 7$  Hz,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 16$  Hz, 2 H, CH<sub>R</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.68 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 23.6 (s, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 23.9 (s, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 30.7 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 35.2 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 73.3 (s, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 131.0 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 131.0 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 136.2 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 11$  Hz, CH<sub>R</sub>). Weitere Signale wurden nicht beobachtet.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 11.6 (s,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 37.1 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, RP(Se)Ph<sub>2</sub>). **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>49</sub>O<sub>6</sub>P<sub>3</sub>SeCdI<sub>2</sub> (1091.90 g/mol): C, 37.40; H, 4.52. Gefunden: C, 37.6; H, 4.5. **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 727.2 [RP(Se)Ph<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>, 1470.7 {[RP(Se)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub> + Na}<sup>+</sup>. Negativer Modus, 853.3 [RP(Se)Ph<sub>2</sub> + I]<sup>-</sup>. **Schmelzpunkt** 190 °C (Zers.). **IR** (ATR): 1269 (P=O), 1225 (P=O), 566 (P=Se), 536 (P=Se).

3.4.4 Darstellung von {[RP(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>FeCl}FeCl<sub>4</sub> (9)

wurden so 4 mg (2.4  $\mu\text{mol}$ , 7% d. Th.) von {[RP(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>FeCl}FeCl<sub>4</sub> (9) isoliert.

Eine Lösung aus RP(S)Ph<sub>2</sub> (50 mg, 74  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (5 ml) wurde mit wasserfreiem FeCl<sub>2</sub> (9 mg, 74  $\mu\text{mol}$ ) versetzt. Nach Rühren der Suspension bis zur Klärung wurde ca. 50% des Toluols abdestilliert, worauf sich langsam rote Kristalle von Verbindung 9 bildeten. Nach Dekantieren und Trocknen

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>68</sub>H<sub>89</sub>O<sub>12</sub>P<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> (805.49 g/mol): C, 49.61; H, 6.00. Gefunden: C, 51.8; 46.1; H, 5.9; 5.8. **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 679.3 [RP(S)Ph<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>, 701.3 [RP(S)Ph<sub>2</sub> + Na]<sup>+</sup>, 1379.6 {[RP(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub> + Na}<sup>+</sup>. **Schmelzpunkt** 274 °C (Zers.). **EDX Spektroskopie** berechnet für FeCl<sub>2</sub> (126.75 g/mol): Cl, 55.94; Fe, 44.06. Gefunden: Cl, 54.14; 54.08; 53.42; Fe, 45.86; 45.92; 46.58. Das verwendete Eisen(II)chlorid ist nicht die Quelle des Fe<sup>III</sup>-Ions.

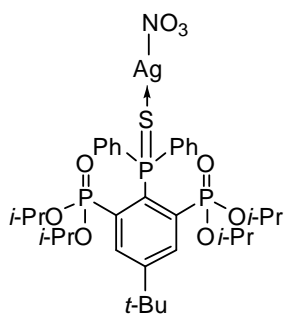
3.4.5 Darstellung von Au[RP(S)Ph<sub>2</sub>]Cl (10)

Eine Lösung aus RP(S)Ph<sub>2</sub> (50 mg, 74  $\mu\text{mol}$ ) und Au(Me<sub>2</sub>S)Cl (65 mg, 221  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Aceton unter Lichtausschluss bis zur Klärung der Lösung erhitzt. Nach Trocknen im Vakuum und Aufnehmen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 ml) wurde die gelbe Lösung eingengt. Bei 4 °C kristallisierten 61 mg (67  $\mu\text{mol}$ , 90% d. Th.) von Verbindung 10 als farblose, lichtsensitive Nadeln aus.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.88 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.10 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.21 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 4.47 (s, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 4 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 7.03 (m, 6 H, CH<sub>*ortho,para*</sub>), 8.19 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 14 Hz, 4 H, CH<sub>*meta*</sub>), 8.26 (d, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, 2 H, CH<sub>R</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 23.9 (t, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 24.3 (s, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 30.9 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 35.4 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 72.1 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 128.0 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, CH<sub>*ortho*</sub>), 132.0 (d, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, CH<sub>*para*</sub>), 133.0 (s, CH<sub>*meta*</sub>), 134.6 (d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, CH<sub>R</sub>), 136.4 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, C1), Keine Signale wurden für C<sub>*Ct*-Bu</sub>, C<sub>*ipso*</sub> C2 gefunden. **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (81.02 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 12.4 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 11 Hz, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 52.3 (t,

$^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11 \text{ Hz}$ , RP(S)Ph<sub>2</sub>). **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>49</sub>O<sub>6</sub>P<sub>3</sub>SAuCl (911.16 g/mol): C, 44.8; H, 5.42. Gefunden: C, 42.3; H, 5.2. **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 937.3 (M - Cl + Me<sub>2</sub>S)<sup>+</sup>, 875.3 (M - Cl)<sup>+</sup>, 833.2 (M - Cl - Propen)<sup>+</sup>, 603.3 (M - AuSCl - Propen)<sup>+</sup>. **Schmelzpunkt** 120 °C (Zers.).

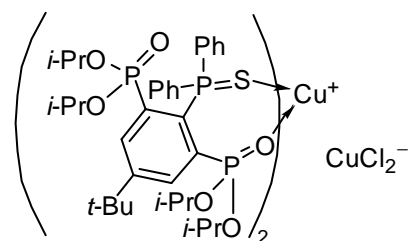
### 3.4.6 Darstellung von Ag[RP(S)Ph<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> (11)



Zu einer Lösung von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**, 50 mg, 73 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss Ag(Me<sub>2</sub>S)NO<sub>3</sub> (17 mg, 73 mmol) gegeben und 18 h gerührt. Nach Filtration vom gebildetem Silber und langsames Verdampfen eines Gemisches aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Hexan wurden 0.45 g (53 mmol, 72 % d. Th.) eines Phosphansulfid-Silbernitrat-Komplexes erhalten. Die

Kristallstruktur der Verbindung konnte nicht gelöst werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.89 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$ , 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.25 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$ , 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.47 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 2.18 (s, Me<sub>2</sub>S), 4.40 (q,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$ , 4 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 7.32 (m, 6 H, CH<sub>*ortho/para*</sub>), 7.72 (dd,  $J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 4 \text{ Hz}$ ,  $J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 8 \text{ Hz}$ , 4 H, CH<sub>*meta*</sub>), 8.10 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 2 \text{ Hz}$ ,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 15 \text{ Hz}$ , 2 H, CH<sub>R</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 18.7 (s, Me<sub>2</sub>S), 23.42 (t,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 5 \text{ Hz}$ , CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 23.9 (t,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 5 \text{ Hz}$ , CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 30.7 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 35.1 (s, C<sub>C*t*-Bu</sub>), 72.0 (t,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3 \text{ Hz}$ , CH<sub>*i*-PrO</sub>), 128.1 (d,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 14 \text{ Hz}$ , CH<sub>*ortho*</sub>), 130.1 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 2 \text{ Hz}$ , CH<sub>*para*</sub>), 131.0 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 10 \text{ Hz}$ , CH<sub>*meta*</sub>), 136.2 (dd,  $J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 40 \text{ Hz}$ ,  $J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 50 \text{ Hz}$ , C1/6), 138.2 (ddd,  $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 14 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 10 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 189 \text{ Hz}$ , C2), 145.9 (nicht aufgelöst, C<sub>*ipso*</sub>), 154.2 (t,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 15 \text{ Hz}$ , C<sub>C*t*-Bu</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 12.3 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11 \text{ Hz}$ , RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 47.3 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11 \text{ Hz}$ , RP(S)Ph<sub>2</sub>). **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>49</sub>O<sub>9</sub>P<sub>3</sub>SNAg (848.61 g/mol): C, 48.12; H, 5.82; N, 1.65. Gefunden: C, 42.5; H, 5.2; N, 2.1. Die Kristalle enthielten noch weitere Verbindungen neben dem Komplex, daher stimmt der theoretische Wert der Elementaranalyse erwartungsgemäß nicht mit dem gemessenen überein. **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 785.3 [RP(S)Ph<sub>2</sub> + Ag]<sup>+</sup>, 828.3 [RP(S)Ph<sub>2</sub> + Ag + MeCN]<sup>+</sup>, 1465.8 [(RP(S)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + Ag]<sup>+</sup>, 1598.5 {[RP(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub> + 2 Ag}<sup>+</sup>. **Schmelzpunkt** 150 °C (Zers.).

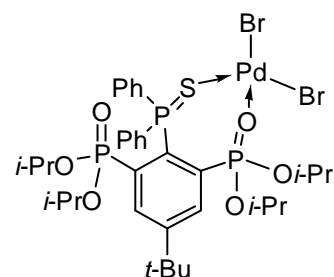
3.4.7 Darstellung von {Cu[RP(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}CuCl<sub>2</sub> (**12b**)

Zu einer Lösung von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**, 100 mg, 147 μmol) in MeCN (2 ml) wurde bei Raumtemperatur CuCl (44 mg, 442 μmol) gegeben und 18 h gerührt. Nach Filtration von ungelöstem CuCl wurde die orange Lösung langsam im Vakuum eingengt, woraufhin 58 mg (34 μmol, 47% d. Th.)

von {Cu[RP(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}CuCl<sub>2</sub> (**12b**) erhalten wurden.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.88 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 5 Hz, 12 H, CH<sub>3i-PrO</sub>), 1.24 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 12 H, CH<sub>3i-PrO</sub>), 1.47 (s, 9 H, CH<sub>3t-Bu</sub>), 2.02 (s, 9 H, 3xMeCN), 4.56 (bs, ν<sub>1/2</sub> = 27 Hz, 4 H, CH<sub>i-PrO</sub>), 7.36 (bs, ν<sub>1/2</sub> = 12 Hz, 6 H, CH<sub>ortho/para</sub>), 7.76 (bs, ν<sub>1/2</sub> = 33 Hz, 4 H, CH<sub>meta</sub>), 8.06 (bs, ν<sub>1/2</sub> = 20 Hz, 2 H, CH<sub>R</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.68 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 23.5 (t, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, CH<sub>3i-PrO</sub>), 23.9 (s, CH<sub>3i-PrO</sub>), 30.6 (s, CH<sub>3t-Bu</sub>), 35.3 (s, C<sub>t-Bu</sub>). Keinen weiteren Signale wurden gefunden (30 mg, 12000 Scans). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 12.3 (s, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 9 Hz, RP(O)(Oi-Pr)<sub>2</sub>), 40.2 (t, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, RP(S)Ph<sub>2</sub>). **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>68</sub>H<sub>98</sub>O<sub>12</sub>P<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub> (1753.47 g/mol): C, 46.58; H, 5.63. Gefunden: C, 46.0; H, 5.6. **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 1520.7 {[RP(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>}, 1419.5 {[RP(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup>}, 741.2 [RP(S)Ph<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup>]. Negativer Modus, 135.0 CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>. **Schmelzpunkt** 78 °C (Zers.).

**Schmelzpunkt** Verbindung **12a**: 6:2 CuCl, RP(S)Ph<sub>2</sub>: 120 °C (Zers.).

3.4.8 Darstellung von Pd[RP(S)Ph<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> (**13**)

Eine Lösung von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**, 50.0 mg, 74 μmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 ml) wurde bei Raumtemperatur mit PdBr<sub>2</sub> (39.2 mg, 147 μmol) versetzt. Nach 24 h Rühren wurde die braune Suspension über eine mit Aluminiumoxid gefüllte Pipette filtriert (Laufmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und die nun tiefrote Lösung eingengt, wobei 31.5 mg (33 μmol, 45% d. Th.) Pd[RP(S)Ph<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> (**13**) als schwarzer

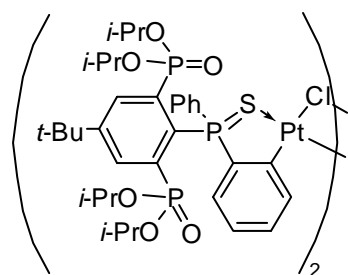
Feststoff zurückbleiben, Schmelzpunkt 172 °C. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Verdampfen bei Raumtemperatur aus einem Gemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Ether erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.83 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 7 Hz, 6 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.15 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 7 Hz, 6 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.45 (komplexes Aufspaltungsmuster, 21 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub> und CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 4.18 (q, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 7 Hz, 2 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 5.23 (bs, 2 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 7.52 (m, 6 H, CH<sub>*ortho/para*</sub>), 7.84 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 7 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 15 Hz, 4 H, CH<sub>*meta*</sub>), 7.99 (pdt, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 2 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 15 Hz, 1 H, CH<sub>R</sub>), 8.13 (pdt, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 2 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 15 Hz, 1 H, CH<sub>R</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 23.4 (t, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 23.7 (t, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 5 Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 23.8 (t, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 5 Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 23.9 (t, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 5 Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 24.4 (s, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 30.6 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 35.2 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 72.0 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 76.0 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 128.3 (d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 14 Hz, CH<sub>*ortho*</sub>), 132.5 (s, CH<sub>*para*</sub>), 133.0 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, CH<sub>R</sub>), 135.8 (s, C<sub>*meta*</sub>), 136.8 (nicht aufgelöst, C<sub>1</sub>), 149.8 (nicht aufgelöst, C<sub>*ipso*</sub>), 154.7 (nicht aufgelöst, C<sub>*Ct*-Bu</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (81.02 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 10.3 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 9 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 23.5 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 57.7 (pt, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, RP(S)Ph<sub>2</sub>). **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>49</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>3</sub>PdS (944.96 g/mol): C, 43.2; H, 5.2. Gefunden: C, 43.2; H, 5.0. **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 868.2 (M – Br)<sup>+</sup>, 1419.6 [RP(S)Ph<sub>2</sub> + Pd – *i*-Pr]<sup>+</sup>, 1810.5 {[RP(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>}<sup>+</sup>. **Schmelzpunkt** 172 °C. **IR** (ATR) 1259 (P=O).

### 3.4.9 Suzuki-Miyaura-Kupplung

Ein Reaktionsgemisch aus Phenylboronsäure (60 mg, 0.49 mmol), Brombenzol (50 µl, 77 mg, 0.49 mmol) und Natriumcarbonat (52 mg, 0.49 mmol) wurde mit Verbindung **13** (4 mg, 0.49 µmol, 1%) versetzt und für 23 Stunden bei 60 °C in einem Gemisch aus THF und Wasser (8:2 ml) gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographischer Trennung (SiO<sub>2</sub>, Hexan) wurden 61 mg (0.40 mmol, 80% d.Th.) Biphenyl als farbloser Feststoff isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.3 – 7.7 (m, CH<sub>Aryl</sub>). **Schmelzpunkt** 69 °C.

3.4.10 Darstellung von [RP(S)(Ph)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PtCl]<sub>2</sub> (**14**)

Eine Lösung aus RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**, 50 mg, 74 μmol) und K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (31 mg, 74 μmol) in MeCN (5 ml) wurde für 22 h am Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der rote Feststoff in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und der über Nacht ausfallende rote Feststoff verworfen. Durch Einengen der verbleibenden Lösung wurden 8 mg (9 μmol, 12% d. Th.) von

Verbindung **14** als oranger Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (199.94 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.9 – 1.4 (komplexes Aufspaltungsmuster, 51 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.38 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 4.05 (bs, 2 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 4.54 (bs, 1 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 5.08 4.05 (bs, 1 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 6.74 (m, 1 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.90 (m, 2 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.48 (bs, 6 H, CH<sub>meta</sub>), 7.86 (dd, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 3 Hz, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 7 Hz. 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 8.09 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 15 Hz. 5 H, CH<sub>Aryl</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 23.4-24.2 (komplexes Aufspaltungsmuster, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 29.7 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 30.7 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 35.1 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 70.2 – 72.5 (nicht aufgelöst, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 127.9 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, CH<sub>ortho</sub>), 129.4 (nicht aufgelöst, CH<sub>Aryl</sub>), 131.6 (nicht aufgelöst, CH<sub>Aryl</sub>), 132.7 (nicht aufgelöst, CH<sub>Aryl</sub>), 133.7 (nicht aufgelöst, CH<sub>Aryl</sub>), 134.5 (nicht aufgelöst, CH<sub>Aryl</sub>), 136.1 (nicht aufgelöst, CH<sub>Aryl</sub>), 136.4 (nicht aufgelöst, CH<sub>Aryl</sub>), 147.5 (nicht aufgelöst, CH<sub>Aryl</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (126.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 11.1 (bs, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>, Integral 39 %), 14.0 (bs, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>, Integral 25 %), 56.9 (t, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 11 Hz, RP(S)Ph, Integral 23 %), 59.6 (t, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 11 Hz, RP(S)Ph, Integral 13 %).

**<sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H}-NMR** (64.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm): –3106 (s, Integral 70%); –3101 (s, Integral 30%).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>ClO<sub>6</sub>P<sub>6</sub>PtS (908.27): C, 44.96; H, 5.33. Gefunden: C, 44.7; H, 5.4. **Schmelzpunkt** 220 °C (Zers.). **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 1550.2 {[RP(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Pt<sup>+</sup> – 2H}, 1779.6 {[RP(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>Cl – 2H}<sup>+</sup>. **IR** (ATR): 1258 cm<sup>-1</sup> (P=O).

### 3.5 Kristallographie

Die Messung der Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindungen **3 - 10** sowie **12a/b - 13** wurde auf einem Gerät vom Typ *XcaliburS CCD Diffraktometer* mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (0.71073 Å) bei 110(1) K durchgeführt. Zur Lösung der Strukturen wurde die direkte Methode SHELXS97<sup>[1]</sup> und anschließende sukzessive Differenzfouriersynthese verwandt. Zur Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate SHELXL97<sup>[2]</sup> verwandt. Atomstreu Faktoren für neutrale Atome und Real- und Imaginärteile der Dispersion wurden den International Tables for X-Ray Crystallography<sup>[3]</sup> entnommen. Abbildungen wurden mit den Programmen SHELXP<sup>[4]</sup> und Diamond 3.0<sup>[5]</sup> erstellt. In Verbindung **3** ist das ZnCl<sub>2</sub> mit einem Besetzungsverhältnis von 53:47 über zwei Positionen fehlgeordnet. Die *iso*-Propylgruppen sind bei C(11) bis C(13) (60:40), bei C(16) (55:45), C(22) (60:40), C(25) und C(26) (50:50) über zwei Positionen fehlgeordnet. In Verbindung **4** sind die Kohlenstoffatome C(22) und C(23) über zwei Positionen fehlgeordnet mit einem Verhältnis von 55:45. Der Zn(1)-O(2)-Abstand beträgt 4.415(4) Å. In Verbindung **7** ist die *iso*-Propylgruppe C(24) bis C(26) über zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 70:30 fehlgeordnet. In der asymmetrischen Einheit in Verbindung **9** sind jeweils das Fe(II)Cl und das Fe(III)Cl<sub>4</sub> halb besetzt. Die *tert*-Butyl- und eine *iso*-Propylgruppe sind über zwei Positionen mit jeweils 50:50 Besetzung fehlgeordnet. In der molekularen Einheit gibt es zwei halbbesetzte Fe(III)Cl<sub>4</sub> als Gegenionen. In Verbindung **12b** ist das Molekül mit 0.5 Ladungen positiv geladen, da das Cu(1) nur zu 50% vorhanden ist. Dazu passt, dass Cu(I)Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> ebenfalls nur zu 50% besetzt ist. Das Gegenion sollte Cu(I) im Zentrum haben, da es linear ist. Die *tert*-Butylgruppen sind aus Symmetriegründen fehlgeordnet. In Verbindung **13** wurde ein Diethylethermolekül pro Formeleinheit mit der Squeeze Routine des Programms PLATON<sup>[6]</sup> entfernt. Die Kohlenstoffatome C(8) bis C(10) sind mit einem Besetzungsverhältnis von 60 zu 40 und C(26) mit einem Besetzungsverhältnis von 55 zu 45 fehlgeordnet.

- (1) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **1990**, A46, 467.
- (2) Sheldrick, G. M. SHELXL97; University of Göttingen, Deutschland, **1997**.
- (3) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **1992**; Teil C.
- (4) Sheldrick, G. M. *SHELXL. Release 5.1 Software Reference Manual*, Bruker AXS; Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- (5) Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization  
Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Deutschland.
- (6) Spek, A. L. *Acta Cryst.* **2009**, D65, 148–155.

### 3. Metallkomplexe der Chelatliganden RP(E)Ph<sub>2</sub> (E = S, Se)

**Tabelle 8: Kristalldaten der Verbindungen 3 - 10 sowie 12a/b - 13**

	3	4	5	6
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>49</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub> SZn	C <sub>34</sub> H <sub>49</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub> SZn	C <sub>34</sub> H <sub>49</sub> I <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub> SZn	C <sub>34</sub> H <sub>49</sub> CdI <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub> S
Molgewicht /g/mol	814.97	903.89	997.87	1044.90
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Kristallgröße /mm	0.37 x 0.36 x 0.24	0.20 x 0.16 x 0.14	0.40 x 0.23 x 0.19	0.50 x 0.14 x 0.11
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>Cc</i>
a /Å	18.0529(13)	18.0766(9)	17.8659(8)	21.0156(13)
b /Å	20.1074(14)	20.5908(13)	20.9345(9)	10.4138(4)
c /Å	21.6967(12)	21.7283(13)	21.6338(9)	19.8720(14)
α /°	90	90	90	90
β /°	90	90	90	109.356(7)
γ /°	90	90	90	90
V / Å <sup>3</sup>	7875.8(9)	8087.5(8)	8091.3(6)	4103.2(4)
Z	8	8	8	4
P <sub>calc</sub> / Mg/m <sup>3</sup>	1.375	1.485	1.638	1.691
μ /mm <sup>-1</sup>	0.975	2.793	2.343	2.244
F(000)	3408	3696	3984	2064
θ-Winkel	2.19 bis 25.50	2.19 bis 26.50	2.28 bis 25.50	2.17 bis 25.50
h, k, l Werte	-21<=h<=21, -21<=k<=24, -26<=l<=21	-22<=h<=22, -25<=k<=25, -27<=l<=27	-21<=h<=15, -25<=k<=23, -26<=l<=25	-25<=h<=22, -12<=k<=12, -24<=l<=24
gemessene Reflexe	24634	82086	30938	12780
Vollständigkeit zu θ <sub>max</sub>	99.9%	99.9%	99.9%	100.0%
Unabhängige Reflexe	7324	8378	7523	6981
R[Int]	0.0570	0.0982	0.0561	0.0371
Fixierungen	0	24	6	9
Verfeinerungs- parameter	491	442	424	436
GooF (F <sup>2</sup> )	1.317	1.083	1.012	0.803
R1 (F) (I>2σ(I))	0.0890	0.0628	0.0544	0.0321
wR2 (F <sup>2</sup> )	0.2430	0.1935	0.1721	0.0436
Max/min Peak e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup>	2.125 und -0.474	1.578 und -1.285	0.807 und -2.103	0.526 und -0.483

### 3. Metallkomplexe der Chelatliganden RP(E)Ph<sub>2</sub> (E = S, Se)

	7	8	9	10
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>49</sub> Cl <sub>2</sub> HgO <sub>6</sub> P <sub>3</sub> S	C <sub>34</sub> H <sub>49</sub> Cd I <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub> Se	C <sub>68</sub> H <sub>98</sub> Cl <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>12</sub> P <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>49</sub> AuClO <sub>6</sub> P <sub>3</sub> S
Molgewicht /g/mol	950.19	1091.80	1646.35	911.12
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Kristallgröße /mm	0.50 x 0.31 x 0.26	0.28 x 0.21 x 0.16	0.45 x 0.26 x 0.20	0.34 x 0.08 x 0.07
Raumgruppe	<i>P2(1)/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>C<sub>2</sub>/c</i>	<i>P<sub>2</sub>(1)/m</i>
a /Å	18.6426(8)	17.7136(4)	23.3694(9)	8.3891(6)
b /Å	10.1102(4)	21.3992(4)	15.0431(5)	21.3633(16)
c /Å	21.0785(8)	21.6893(5)	26.3154(10)	11.4361(11)
α /°	90	90	90	90
β /°	99.772(4)	90	107.344(4)	107.841(9)
γ /°	90	90	90	90
V / Å <sup>3</sup>	3915.2(3)	8221.5(3)	8830.5(6)	1951.0(3)
Z	4	8	4	2
P <sub>calc</sub> / Mg/m <sup>3</sup>	1.612	1.764	1.238	1.551
μ /mm <sup>-1</sup>	4.284	3.075	0.685	4.055
F(000)	1904	4272	3444	916
θ-Winkel	2.30 bis 25.50	2.20 bis 25.50	1.94 bis 25.50	2.55 bis 25.50
h, k, l Werte	-22 ≤ h ≤ 22, -12 ≤ k ≤ 12, -25 ≤ l ≤ 25	-21 ≤ h ≤ 20, -25 ≤ k ≤ 25, -26 ≤ l ≤ 26	-28 ≤ h ≤ 28, -17 ≤ k ≤ 18, -31 ≤ l ≤ 31	-10 ≤ h ≤ 9, -25 ≤ k ≤ 24, -13 ≤ l ≤ 10
gemessene Reflexe	19315	63150	41871	8235
Vollständigkeit zu θ <sub>max</sub>	99.9%	99.9%	99.9%	99.9%
Unabhängige Reflexe	7287	7647	8209	3731
R[Int]	0.0372	0.0480	0.0454	0.0591
Fixierungen	18	0	72	0
Verfeinerungs- parameter	451	435	512	220
GooF (F <sup>2</sup> )	0.821	0.828	2.757	0.697
R1 (F) (I > 2σ(I))	0.0252	0.0222	0.1214	0.0373
wR2 (F <sup>2</sup> )	0.0434	0.0441	0.3979	0.0493
Max/min Peak e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup>	0.626 und -0.577	0.716 und -0.717	1.343 und -1.308	1.301 und -1.139

### 3. Metallkomplexe der Chelatliganden RP(E)Ph<sub>2</sub> (E = S, Se)

	<b>12a</b>	<b>12b</b>	<b>13</b>	<b>14</b>
Summenformel	C <sub>68</sub> H <sub>98</sub> Cl <sub>6</sub> Cu <sub>6</sub> O <sub>12</sub> P <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>68</sub> H <sub>98</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>12</sub> P <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>59</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>7</sub> P <sub>3</sub> PdS	C <sub>68</sub> H <sub>98</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>13</sub> P <sub>6</sub> Pt <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Molgewicht /g/mol	1951.34	1753.36	1019.04	1834.48
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin
Kristallgröße /mm	0.38 x 0.06 x 0.04	0.20 x 0.15 x 0.14	0.25 x 0.11 x 0.06	0.19 x 0.14 x 0.07
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> <sub>2</sub> / <i>m</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>
<i>a</i> /Å	11.2278(5)	16.3923(8)	14.8571(9)	12.0293(8)
<i>b</i> /Å	18.0316(7)	25.6767(12)	17.9232(10)	18.0965(10)
<i>c</i> /Å	21.6276(9)	12.2761(5)	16.7715(11)	17.7974(13)
$\alpha$ /°	95.729(3)	90	90	90
$\beta$ /°	99.063(4)	128.795(3)	96.774(7)	100.406(7)
$\gamma$ /°	106.166(4)	90	90	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	4105.1(3)	4027.1(3)	4434.9(5)	3810.6(4)
<i>Z</i>	2	2	4	2
$\rho_{\text{calc}}$ / Mg/m <sup>3</sup>	1.579	1.446	1.526	1.599
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	1.944	1.400	2.419	3.976
F(000)	2000	1816	2080	1844
$\theta$ -Winkel	2.11 bis 25.50	2.13 bis 25.50	2.07 bis 25.50	2.06 to 25.50
<i>h, k, l</i> Werte	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
gemessene Reflexe	28243	11548	21956	24608
Vollständigkeit zu $\theta_{\text{max}}$	96.5%	99.6%	97.7%	98.9%
Unabhängige Reflexe	14757	3827	8053	7022
R[Int]	0.0427	0.0328	0.0521	0.0798
Fixierungen	0	0	48	1
Verfeinerungs- parameter	853	252	462	424
Goof (F <sup>2</sup> )	0.726	0.918	0.803	0.681
R1 (F) (I > 2σ(I))	0.0377	0.0290	0.0370	0.0406
wR2 (F <sup>2</sup> )	0.0770	0.0682	0.0650	0.0774
Max/min Peak e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup>	0.843 und -0.658	0.506 und -0.336	0.714 und -0.550	1.214 und -0.814

### 3.6 Literatur

- (1) Allen, D. B. *Organophosphorus Chem.* **2006**, *35*, 92–126.
- (2) a) Aizawa, S.-I.; Kawamoto, T.; Nishigakia, S.; Sasaki, A. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2471–2476. b) Aizawa, S.-I.; Hase, T.; Wada, T. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 813–818. c) Aizawa, S.-I.; Kondo, M.; Miyatake, R.; Tamai, M. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2809–2813. d) Aizawa, S.-I.; Majumder, A.; Yokoyama, Y.; Tamai, M.; Maeda, M.; Kitamura, A. *Organometallics* **2009**, *28*, 6067–6072.
- (3) a) Skvortsov, N.K.; Spevak, V.N.; Pashnova, L.V.; Belskii, V.K. *Russ. J. Gen. Chem.* **1997**, *67*, 487. b) Trofimov, A.E.; Spevak, V.N.; Lobadyuk, V.I.; Skvortsov, N.K.; Reikhsfeld, V.O. *Zh. Obshch. Khim.* **1989**, *59*, 2048. c) Trofimov, A.E.; Skvortsov, N.K.; Spevak, V.N.; Lobadyuk, V.I.; Komarov, V. Y.; Reikhsfeld, V.O. *Zh. Obshch. Khim.* **1990**, *60*, 276. d) De Vekki, D.A.; Olsheev, V.A.; Spevak, V. N.; Skvortsov, N. K. *Russ. J. Gen. Chem.* **2001**, *71*, 1912–1923. e) Reznikov, A. N.; Lobadyuk, V.I.; Spevak, V. N.; Skvortsov, N. K. *Russ. J. Gen. Chem.* **1998**, *68*, 910. f) Lasica, N. A.; Skvortsov, N. K.; Lobadyuk, V. I.; Spevak, V. N.; Esina, G. A.; Lazarev, S.Y. *Zh. Obshch. Khim.* **1991**, *61*, 2783. g) Lasica, N. A.; Skvortsov, N. K.; Lobadyuk, V. I.; Spevak, V. N.; Esina, G. A.; Abramova, I. P.; Lazarev, S.Y. *Zh. Obshch. Khim.* **1992**, *62*, 1864. h) Zuev, X. V. V.; Kovaleva, O.P.; Skvortsov, N.K. *Phosphorus Sulfur Silicon relat. Elem.* **2004**, *179*, 83–88.
- (4) Cahours, A.; Hofmann, A. W. *Ann. Chem. Pharm.* **1857**, *I*, 104–105.
- (5) Meek, D. W.; Nicpon, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4951–4952.
- (6) a) Lobana, T. Gupta, T.R. Sandhu, S.S. *Polyhedron* **1982**, *1*, 781–783. b) Sakhawat, H.; Schlemper, E.O. *Acta Cryst. C*, **1987**, *C43*, 450–453. c) Dalziel, J. A. W.; Holding, A. F.; Watts, B. E. *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 358–361. d) Ainscough, E. W.; Bergen, H. A.; Brodie, A. M.; Brown, K. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1649–1656. e) Black, J. R.; Levason, W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3225–3230. f) Gelmini, L.; Stephan, D. W. *Organomet.* **1987**, *6*, 1515–1522. g) Djordjevic, V.; Schuster, O.; Schmidbaur, H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 673–676. h) Jones, P. G.; Williams, A. F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1430–1434. i) Leblanc, D. J.; Britten, J. F.; Lock, C. J. L. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, *53*, 1204–1206. j) Dutta, D. K.; Deb, B. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1686–1712. k) Pop, A.; Silvestru, A.; Concepcion Gimeno,

- M.; Laguna, A.; Kulcsar, M.; Arca, M.; Lippolis, V.; Pintus, A. *Dalton Trans.* **2011**, 12479–12490.
- (7) a) Kanbara, T.; Yamamoto, T. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 688, 15–19. b) Lobana, T.S.; Hartley, F.R. *The Chemistry of Organophosphorus Compounds* **1992**, Vol. 2, Wiley, Chichester. c) Walther, B. *Coord. Chem. Rev.* **1984**, 60, 67–105. d) Kozlov, V. A.; Aleksanyan, D. V.; Vasilév, A. A.; Odinets, I. L. *Phosphorus, Silicon, Relat. Elem.* **2011**, 186, 626–637.
- (8) a) Fischer, J. Dissertation **2008**, Universität Dortmund. b) Piorr, B.; Dietz, C.; Zöller, T.; Lutter, M.; Jurkschat, K. Masterarbeit **2011**, TU Dortmund. sowie unveröffentlichte Ergebnisse seiner Dissertation.
- (9) Pyykkö, P.; Atsumi, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 186–197.
- (10) Garcia-Rodriguez, R.; Liu, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 1400–1403.
- (11) a) Cameroon, J. Kojima, M.; Korybut-Daszkiwicz, B.; Coltrain, B.; Meade, T. J.; Alcock, N. W.; Busch, D. H. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 426–439. b) Herron, N.; Zimmer, L. L.; Grzybowski, J. J.; Olszanski, D. J.; Jackels, S. C.; Callahan, R. W.; Cameron, J. H.; Christoph, G. G.; Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6585–6596.
- (12) Schulz, C. E.; Song, H.; Mislankar, A.; Orosz, D. R.; Reed, C. A.; Debrunner, P. G.; Scheidt, W. R. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 406–412.
- (13) Holzhacker, C.; Standfest-Hauser, C. M.; Puchberger, M.; Mereiter, K.; Veiros, K. F.; Calhorda, M. J.; Carvalho, M. D.; Ferreira, L. P.; Godinho, M.; Hartl, F.; Kirchner, K. *Organometallics* **2011**, 30, 6587–6601.
- (14) a) Yang, P.; Yang, X-J.; Wu, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2951–2958. b) Clerac, R.; Cotton, F. A.; Daniels, L. M.; Gu, J.; Murillo, C. A.; Zhou, H-C. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4488–4493. c) Eckert, P. Dissertation **2012**, TU Dortmund.
- (15) Skvortsov, A. N.; Reznikov, A.; de Vekki, D. A.; Stash, A. I.; Belsky, V. K.; Spevak, V. N.; Skvortsov, N. K. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1031–1040.
- (16) Johansson Seechurn, C. C. C.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J.; Snieckus, V. *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5150–5175.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5062–5085.
- (17) Řezníček, T.; Dostál, L.; Růžička, A.; Kulhánek, J.; Bures, F.; Jambor, R. *Appl. Organometal. Chem.* **2011**, 25, 173–179.
- (18) Mastrorilli, P.; Nobile, C. F.; Suranna, G. P.; Fanizzi, F. P.; Ciccarella, G.; Englert, U.; Li, Q. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1234–1242.

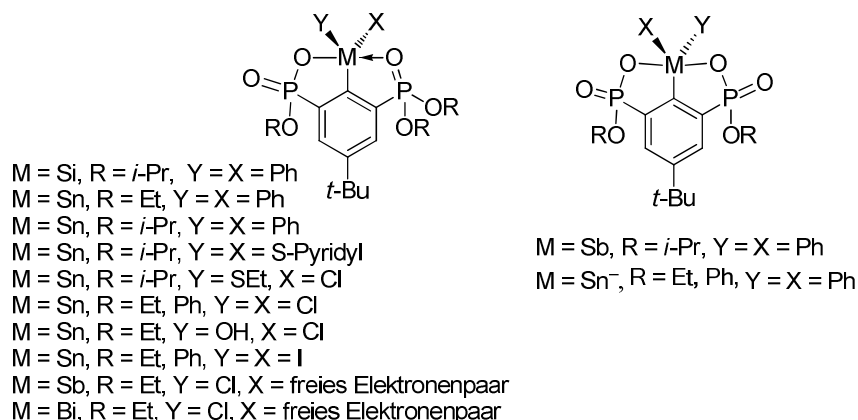
- (19) Berry, D. E.; Browning, J.; Dixon, K. R.; Hiltz, R. W.; Pidcock, A. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1479–1487.
- (20) Suranna G. P.; Mastroilli, P.; Nobile C. F.; Keim, W. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *305*, 151–156.
- (21) Amarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals* **2003**, Elsevier, Amsterdam.
- (22) Bruce, M. I.; Horn, E.; Matison, J. G.; Snow, M. R. *Austr. J. Chem.* **1984**, *37*, 1162–1170.
- (23) El-Etri, M. M.; Scovell, W. M. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *187*, 201–206.
- (24) Haake, P.; Cronin Turley, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4611–4616.



## 4. Darstellung eines trizyklischen Phosphorans

### 4.1 Einleitung

Im Zuge der Studien zur Reaktivität des Zangenliganden 4-*tert*-Butyl-2,6-bis(dialkylphosphonyl)benzol (Alkyl = Et, *i*-Pr, allg. RH) wurden verschiedene metallierte Derivate dargestellt. So sind im Arbeitskreis JURKSCHAT bityklische Verbindungen des Siliciums, Zinns, Bleis, Bismuts und Antimons in unterschiedlichen Oxidationsstufen und mit verschiedenen Substituenten bekannt (Schema 1).<sup>[1,2]</sup> In vielen Fällen wird die Reaktivität der Verbindungen nicht nur am Metallzentrum gefunden, sondern ebenfalls an den Phosphonylestergruppen. Gerade kationische Verbindungen wie ( $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(OEt)_2]_2\text{C}_6\text{H}_2\}-1\text{-SnPh}_2\}\text{PF}_6$  oder ( $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(OEt)_2]_2\text{C}_6\text{H}_2\}-1\text{-SiPh}_2\}\text{PF}_6$  aber auch andere empfindliche Verbindungen neigen zur Zyklisierung unter Abspaltung von Alkylhalogeniden.

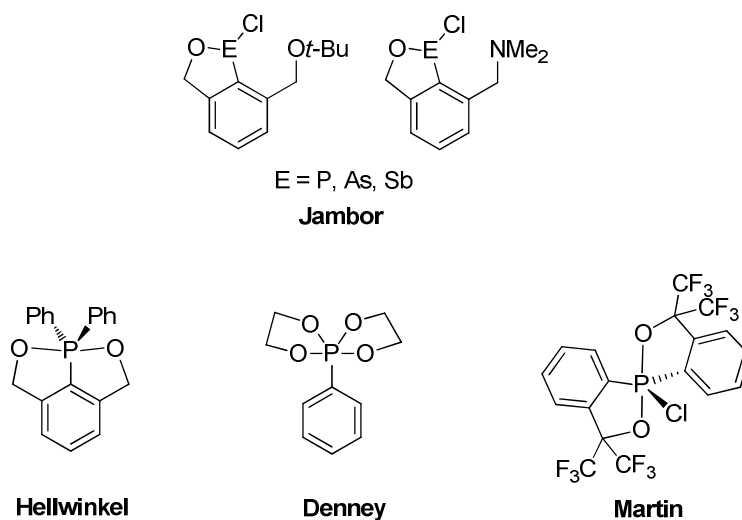


Jurkschat<sup>[1,2]</sup>

**Schema 1:** Übersicht über die im Arbeitskreis JURKSCHAT dargestellten heterozyklischen Verbindungen.<sup>[1,2]</sup>

Eine <sup>18</sup>O-Markierung zeigt, dass die Position des nukleophilen Angriffs von H<sub>2</sub><sup>18</sup>O vom Zentralatom abhängt.<sup>[2]</sup> So wird im Falle der Zinnverbindungen RSn(Ph)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> ausschließlich ein Angriff auf das CH-Kohlenstoffatom einer *iso*-Propylgruppe beobachtet, während bei der entsprechenden Siliciumverbindung zusätzlich der direkte Angriff am Metallzentrum als auch an der P=O-Gruppe beobachtet wird. Durch die Anwesenheit von „freien“ Halogenidanionen in Lösung wird ebenfalls die Zyklisierung ausgelöst, was durch die Reaktion von wasserfreiem CsF in wasserfreiem Toluol nachgewiesen wurde. Das abgespaltene *i*-PrF wurde im <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum beobachtet. Die Beobachtung einer O-C-

Bindungsspaltung ist auch von anderen Arbeitsgruppen berichtet worden. So zeigten JAMBOR et.al. dass ihre lithiierten N,C,O- bzw. O,C,O-Liganden  $\{2-[(\text{Me})_2\text{NCH}_2]-6-[(t\text{-BuOCH}_2)\text{C}_6\text{H}_3]\}\text{Li}$  bzw.  $[2,6-(t\text{-BuOCH}_2)\text{C}_6\text{H}_3]\text{Li}$  während der Reaktion mit  $\text{PCl}_3$  und anderen Pnictogenhalogeniden ebenfalls Alkylchlorid eliminieren (Schema 2).<sup>[3]</sup> Nur mit Bismut wurde das stabile Kation  $([2,6-(t\text{-BuOCH}_2)\text{C}_6\text{H}_3]\text{BiCl})^+$  erhalten.



**Schema 2:** Literaturbekannte Phosphorane.<sup>[3-6]</sup>

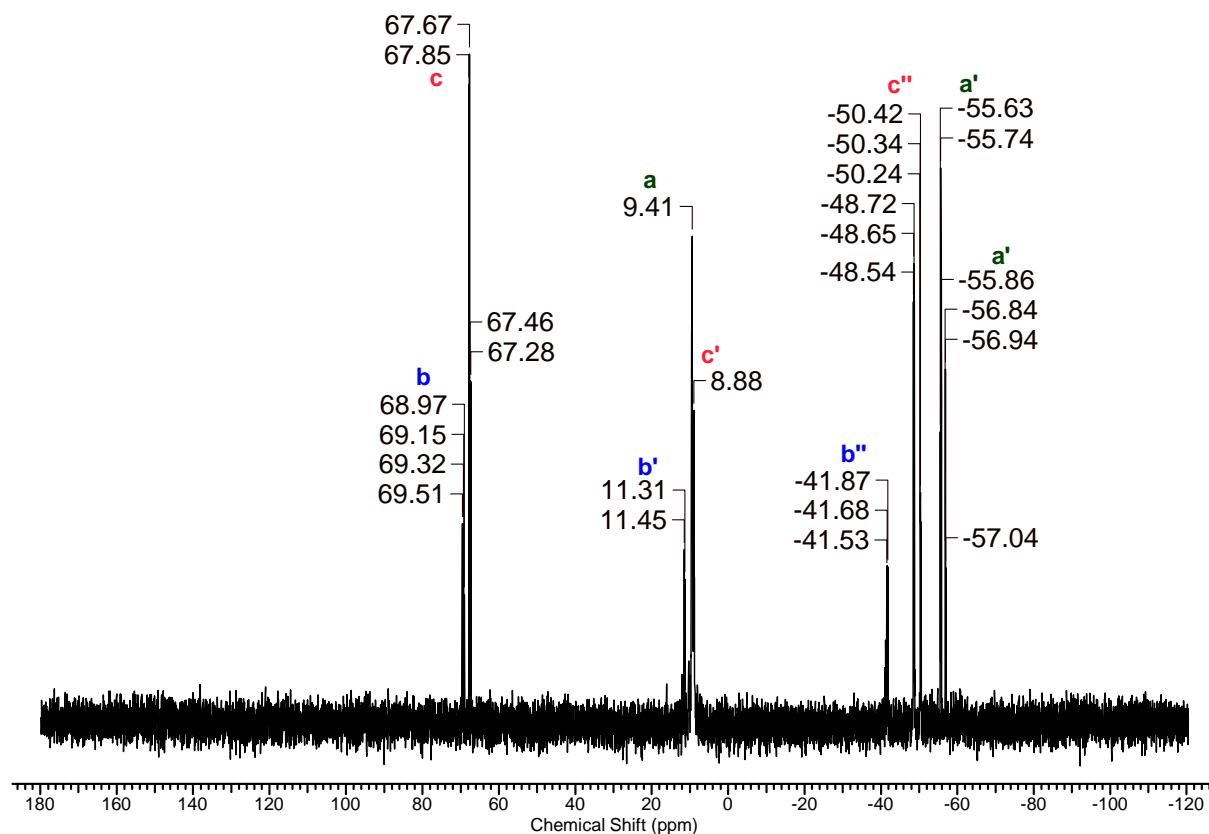
Die Darstellung von pentakoordinierten Phosphorverbindungen (i. Allg. Phosphorane) gelingt durch Oxidation der entsprechenden Phosphor(III)verbindungen mit Halogenen oder, mit geringerer Ausbeute, Alkylperoxiden.<sup>[7]</sup> Die Dialkoxy-substituierte Phosphorane besitzen ungewöhnliche, oft synthetisch wertvolle Eigenschaften. So sind sie in der Lage, zwei Alkohole und einen Aldehyd zu einem Acetal und Olefine mit Alkoholen zu Ketonen zu verknüpfen sowie Heterozyklen durch Dehydratisierung von Alkoholen oder Aminen darzustellen.<sup>[8]</sup> Ferner ermöglichen sie eine elegante Synthese von asymmetrischen Diorganosulfiden.<sup>[9]</sup> Zyklische Phosphorane stellen hingegen sehr stabile Produkte dar, was von HELLWINKEL an der thermischen Belastbarkeit von 8,8-Diaryl-8,8-dihydro-2*H*,6*H*-[1,2]oxaphospholo[4,3,2-*h*][2,1]benzoxaphosphol-Systemen demonstriert wurde (Schema 2).<sup>[4]</sup> Dieser Trend wird durch die stabilen Antimon- und Bismutverbindungen aus dem Arbeitskreis JURKSCHAT bestätigt (Schema 1).<sup>[2]</sup>

In diesem Kapitel werden zwei Möglichkeiten gezeigt, das homologe trizyklische Phosphoran, ausgehend vom Phosphansulfid und vom Phosphan, zu erhalten.

## 4.2 Ergebnisse und Diskussion

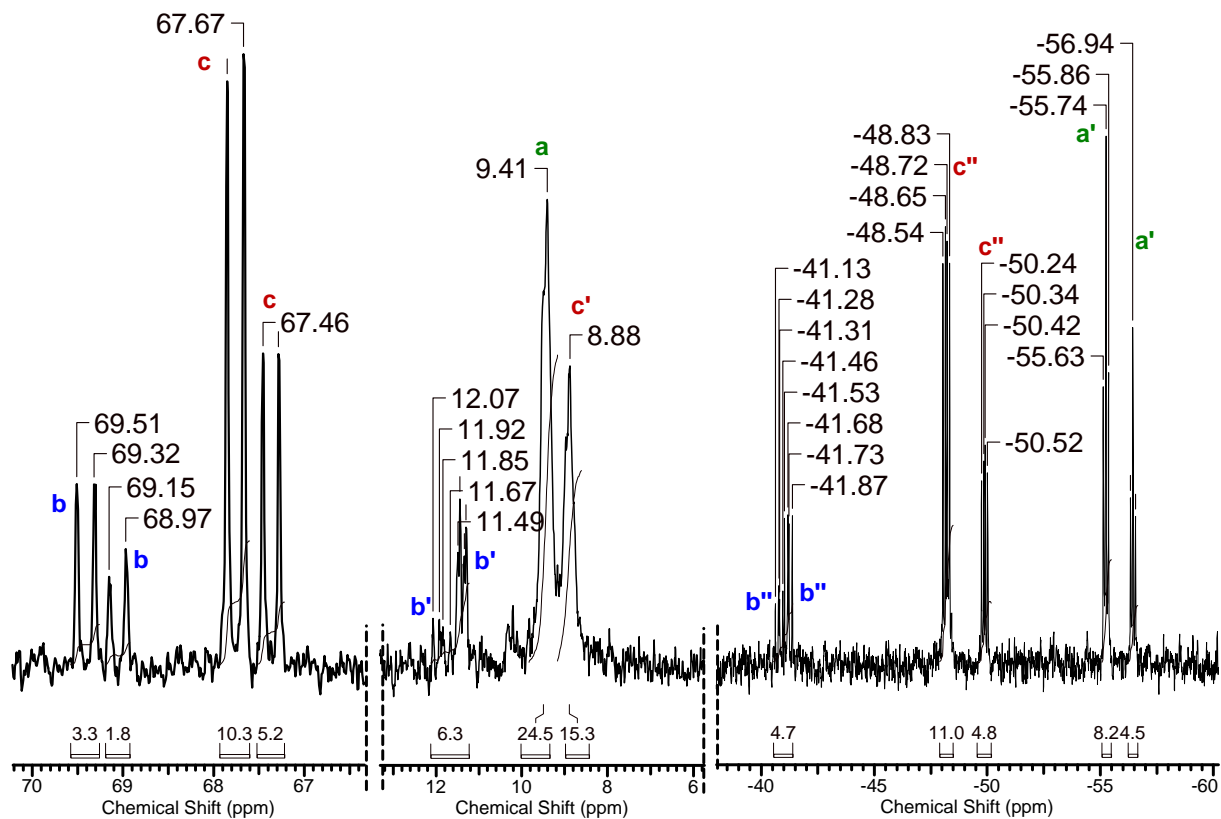
### 4.2.1 Reaktion von $\text{RP(S)Ph}_2$ (**1**) mit $(\text{COCl})_2$

GILHEANY berichtet, dass die Reaktion von Phosphansulfiden und -oxiden mit Oxalylchlorid und Natriumboranaten selektiv zu Boran-geschützten Phosphanen führt.<sup>[10]</sup> Im Rahmen der Untersuchungen der Reduktion von  $\text{RP(S)Ph}_2$  (**1**) (s. Kapitel 5) wurde diese Reaktion durchgeführt. Die Reaktion von einem Äquivalent  $\text{RP(S)Ph}_2$  (**1**) mit einem Überschuss  $(\text{COCl})_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergibt eine gelbe Lösung, deren  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum komplex ist und drei unterschiedliche Produkte **A**, **B** und **C** zeigt (Abbildung 1). Diese weisen entweder zwei unterschiedliche Signale, *a* und *a'*, oder drei unterschiedliche Signale, *b*, *b'*, *b''* bzw. *c*, *c'*, *c''*, auf. Die Produkte **A**, **B** und **C** stehen im Verhältnis 35: 16: 50.



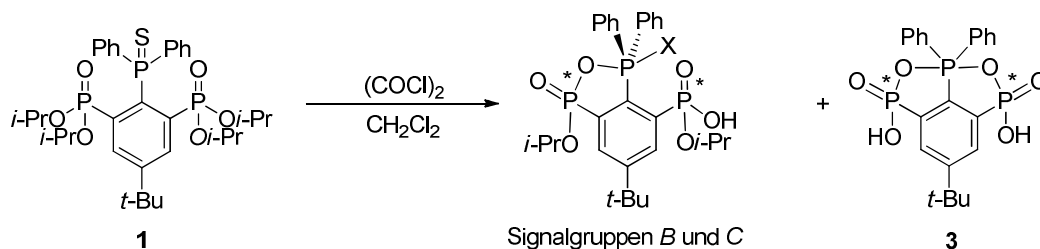
**Abbildung 1:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von  $\text{RP(S)Ph}_2$  (**1**) mit  $(\text{COCl})_2$ .

#### 4. Darstellung eines trizyklischen Phosphorans



**Abbildung 2:** Vergrößerter Ausschnitt des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aus Abbildung 1. Es sind deutlich zwei Signalsätze für jede Signalgruppe *a*, *b* bzw. *c* zu erkennen.

Für jedes Produkt werden zwei Signalsätze beobachtet, welche untereinander im Verhältnis 2:1 stehen (Abbildung 2). Dabei handelt es sich um Diastereomere der jeweiligen Verbindungen. Die Signale des Produkts **A** werden dem Phosphoran **3** zugeordnet (Schema 3). Die Lage der Signale der anderen Produkte **B** und **C** deutet auf das Vorhandensein einer Phosphonsäure ( $\delta$  9), eines Phosphols ( $\delta$  57) und eines Phosphorans hin ( $\delta$  -40 - -50).



**Schema 3:** Darstellung des Phosphorans **3** aus dem Phosphansulfid **1**.

Während der Reaktion kommt es zu einer Gasentwicklung. Vergleichsexperimente mit  $(\text{COCl})_2$  und  $\text{Ph}_3\text{P}(\text{S})$  bzw.  $\text{RH}$  zeigen, dass Oxalylchlorid nur mit der Phosphansulfidgruppe unter Gasentwicklung reagiert. Es wird im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta$  65.5

beobachtet, welches dem bekannten Chlorotriphenylphosphoniumchlorid zugeordnet wird. Dies lässt annehmen, dass auch bei der Reaktion von Verbindung **1** mit Oxalylchlorid zunächst nur die Phosphansulfidgruppe reagiert und intermediär Chlorophosphoniumchloride gebildet werden. Diese zyklisieren unter Bildung eines Phosphols und Abspaltung von *i*-PrCl. Vermutlich handelt es sich bei den Produkten **B** und **C** um Verbindungen, deren Zyklisierung unter Bildung des Phosphorans noch nicht vollständig ist. Im ESI-Massenspektrum der Reaktionslösung wird ein Massencluster bei  $m/z$  561.1 erhalten, welcher dem protonierten Phosphoran zugeordnet wird.

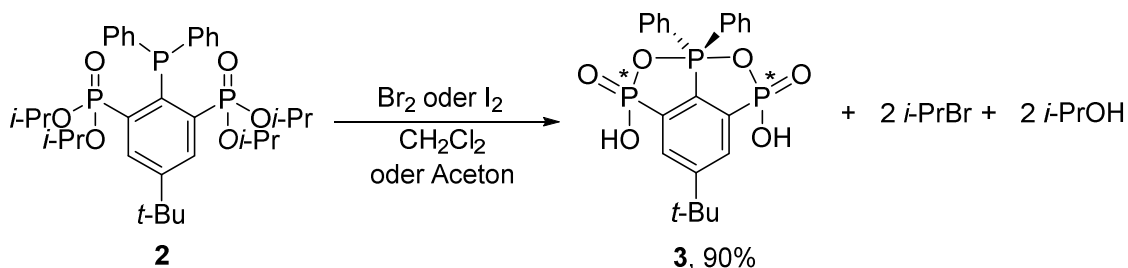
Wird die Reaktion von einem Äquivalent  $RP(S)Ph_2$  (**1**) mit genau einem Äquivalent  $(COCl)_2$  durchgeführt, verläuft die Reaktion unvollständig.

Vergleichbare  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren zeigen die Reaktionslösungen des Phosphansulfids **1** mit Perchlorsäure oder mit Silicochloroform. Es kommt bei der Reaktion mit  $HClO_4$  zur Abspaltung von  $H_2S$ , was am charakteristischen Geruch nachgewiesen wurde. Die Reaktion wurde jeweils in Toluol, THF, und  $CHCl_3$  durchgeführt, wobei die gleichen Signale im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum detektiert wurden. Bei Zusatz von weiteren Reagenzien wie  $NaBH_4$ , zur Reduktion des Intermediats, oder *para*-Methylthioanisol oder  $Et_3N$ , zur Erzeugung leichter kristallisierbarer Verbindungen, führte zu keiner Veränderung.

Durch die Zugabe einer Base wie Natriumhydroxid-Lösung oder NaOEt-Lösung vereinfacht sich das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Lösung enorm. Es wird nur noch das Produkt **3** detektiert. Dieses wird unter 4.2.2 diskutiert.

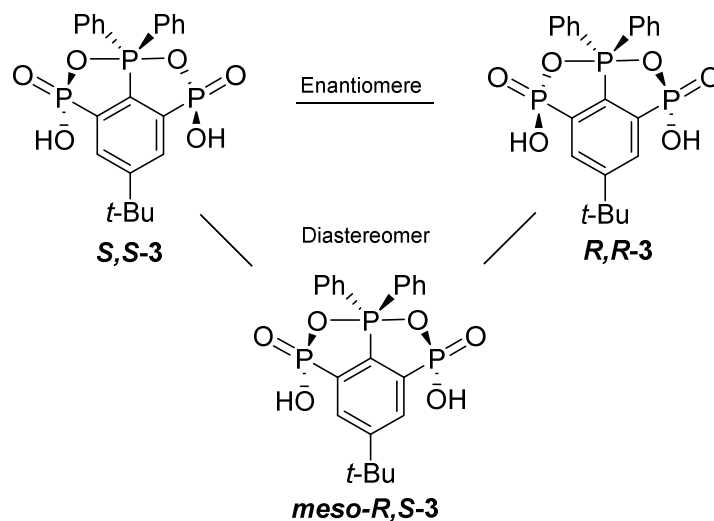
4.2.2 Oxidation des Phosphans RPh<sub>2</sub> mit Halogenen

Die Oxidation des Phosphans **2** mit einem Äquivalent Brom in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder Iod in Aceton bei -20 °C führt zum trizyklischen Phosphoran **3** (Schema 4). Dieses ist unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan, Et<sub>2</sub>O und Toluol, bedingt löslich in Aceton und chlorierten Kohlenwasserstoffen sowie gut löslich in Alkoholen. Die Durchführung der Reaktion in Aceton mit Iod ist vorteilhaft, da es in guter Ausbeute zum Ausfallen von Verbindung **3** führt.



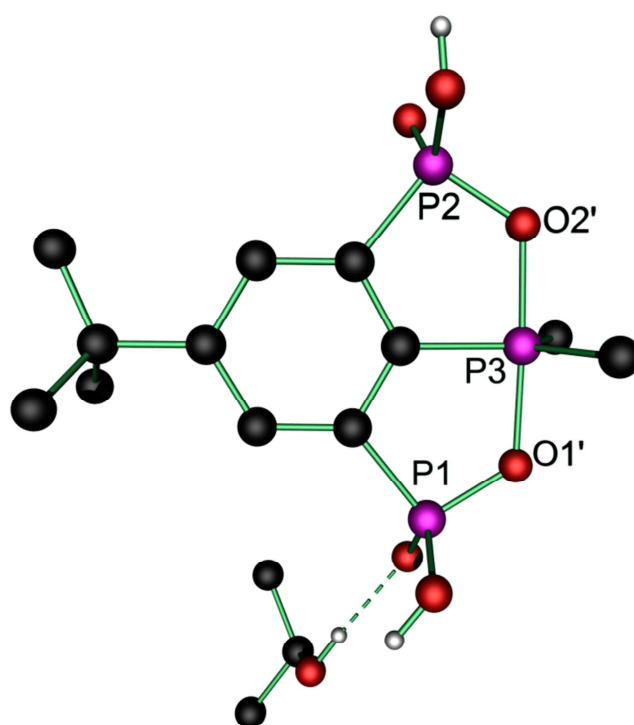
**Schema 4:** Darstellung des trizyklischen Phosphorans **3** ausgehend vom Phosphan **2**.

Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) des Feststoffs werden zwei Signalsätze bei δ 11.3 bzw. 11.25 (je d, *J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) 10 Hz, Integral 44% bzw. 22%) und -52.1 (t, *J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) 10 Hz, Integral 20%) bzw. -53.6 (t, *J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) 10 Hz, Integral 14%) beobachtet, welche im Verhältnis von 2:1 zueinander stehen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden keine *iso*-Propylprotonen detektiert. Während der Reaktion werden die Phosphonsäureester gespalten und die entsprechende freie Phosphonsäure wird gebildet. Dadurch werden die Phosphoratome unter Bildung von zwei Enantiomeren und einer *meso*-Verbindung chiral (Schema 5).



**Schema 5:** Mögliche Isomere von Verbindung **3**.

Zwei der verschiedenen Isomere wurden durch Kristallisation aus einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  (**R,S-3-*i*-PrOH**) bzw. aus  $\text{CHCl}_3$  (**S,S-3-3 CHCl<sub>3</sub>**) erhalten. Die Molekülstruktur von Verbindung **R,S-3-*i*-PrOH** ist in Abbildung 3 und die Wasserstoffbrückenbindungen in Abbildung 4 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 und die entsprechenden Werte der Wasserstoffbrückenbindungen in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Molekülstruktur von Verbindung **S,S-3-3 CHCl<sub>3</sub>** ist in Abbildung 5 und die Wasserstoffbrückenbindungen in Abbildung 6 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 und die entsprechenden Werte der Wasserstoffbrückenbindungen in Tabelle 4 zusammengefasst.



**Abbildung 3:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Phosphorans **R,S-3-*i*-PrOH**. An Kohlenstoffe gebundene Wasserstoffatome sowie die Phenylgruppen, abgesehen von den *ipso*-Kohlenstoffen, wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die *meso*-Verbindung **R,S-3** kristallisiert aus einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  orthorhombisch mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ebenfalls ist ein Molekül *i*-PrOH pro Molekül **R,S-3** kokristallisiert, welches aus der Hydrolyse der Ester stammt. Die Phosphoratome P(1) und P(3) sind verzerrt tetraedrisch umgeben. Das zentrale Phosphoratom P(3) ist trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei die Sauerstoffatome O(1') und O(2') die axialen Positionen einnehmen. In den äquatorialen Positionen befinden sich die zwei

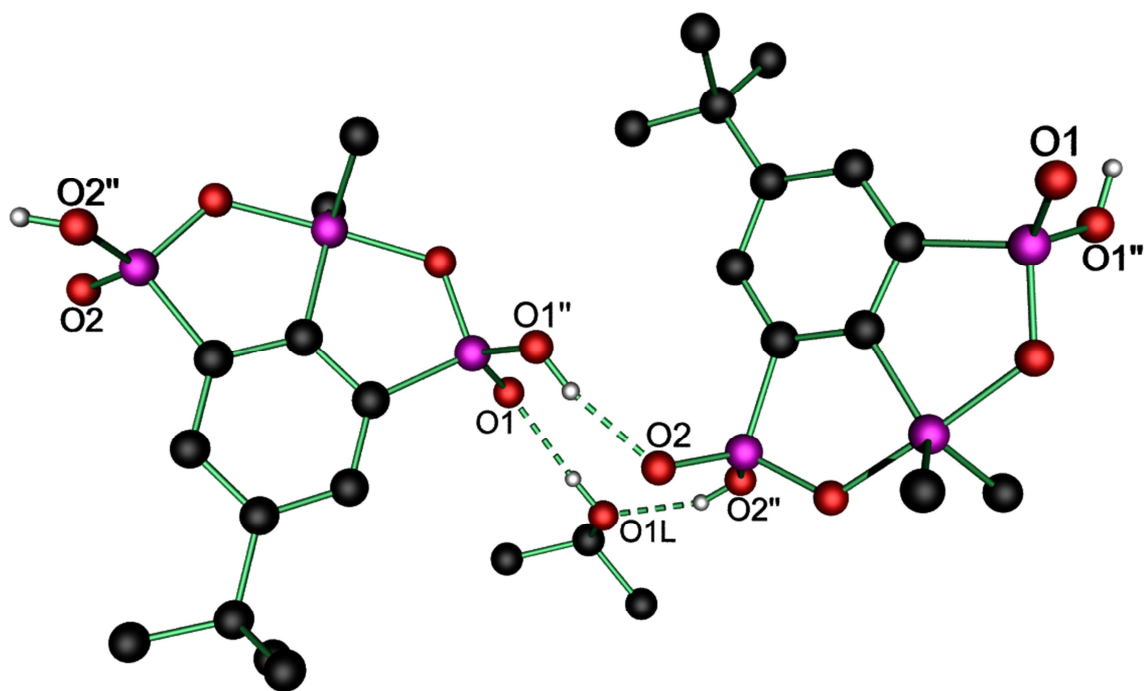
#### 4. Darstellung eines trizyklischen Phosphorans

Phenylgruppen und der substituierte Benzolring. Die Winkel zwischen den äquatorialen Substituenten C(1), C(31) und C(41) sind mit 116°, 120° und 122° sehr nah am idealen Winkel von 120°. Die O(1′)/O(2′)–P(3)–C(31)/C41-Winkel sind mit 88.9(0)°, 89.7(6)°, 92.4(5)° bzw. 92.82(11)° sehr nah am idealen Winkel von 90°. Die O(1′)–P(3)- bzw. O(2′)–P(3)-Abstände sind mit 1.791(6) bzw. 1.774(4) Å größer als im Phosphanoxid RP(O)Ph<sub>2</sub> (P(3)–O(3) 1.4793(18) Å, P(6)–O(6) 1.4828(17) Å, s. 2.2.4) oder in den Phosphonsäuregruppen (1.474(8) - 1.480(2) Å) und größer als die Summe der theoretischen Einfachbindungsradien von 1.74 Å (P = 1.11 Å, O = 0.63 Å)<sup>[9]</sup>.

**Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Verbindung R,S-3-*i*-PrOH.**

P(1)–O(1)	1.474(8)	O(1'')–H(1'')	0.832(2)	O(2')–P(3)	1.774(4)
P(1)–O(1')	1.554(3)	P(2)–O(2)	1.480(2)	O(2'')–H(2'')	0.784(2)
P(1)–O(1'')	1.539(2)	P(2)–O(2')	1.554(2)	P(3)–C(1)	1.820(3)
P(1)–C(2)	1.785(3)	P(2)–O(2'')	1.530(2)	P(3)–C(31)	1.803(3)
O(1')–P(3)	1.791(6)	P(2)–C(6)	1.782(3)	P(3)–C(41)	1.824(3)
				O(1L)–H(1L)	0.814(1)
O(1)–P(1)–O(1')	114.33(1)	O(2)–P(2)–O(2'')	113.9(9)	O(2')–P(3)–C(31)	89.7(6)
O(1)–P(1)–O(1'')	114.30(1)	O(2')–P(2)–O(2'')	106.6(3)	O(1')–P(3)–C(1)	87.8(5)
O(1')–P(1)–O(1'')	105.84(1)	O(2)–P(2)–C(6)	111.8(0)	O(2')–P(3)–C(1)	88.3(0)
O(1)–P(1)–C(2)	97.5(4)	O(2')–P(2)–C(6)	97.2(1)	O(1')–P(3)–C(41)	92.82(11)
O(1')–P(1)–C(2)	114.67(1)	O(2'')–P(2)–C(6)	111.4(0)	O(2')–P(3)–C(41)	92.4(5)
O(1'')–P(1)–C(2)	108.59(1)	P(2)–O(2')–P(3)	123.2(8)	C(1)–P(3)–C(31)	120.8(8)
P(1)–O(1')–P(3)	123.2(3)	O(1')–P(3)–O(2')	174.6(1)	C(31)–P(3)–C(41)	116.4(8)
O(2)–P(2)–O(2')	114.5(3)	O(1')–P(3)–C(31)	88.9(0)	C(1)–P(3)–C(41)	122.6(4)

Das in der Festkörperstruktur enthaltene Molekül *iso*-Propanol ist über eine Wasserstoffbrückenbindung zum Sauerstoffatom O(1) der Phosphonsäure mit dem Phosphoran verbunden (O(1L)–H(1L)...O(1) 2.636(3) Å). Eine zweite starke Wasserstoffbrückenbindung wird von dem Wasserstoff H(2'') der Phosphonsäure zu einem zweiten Molekül *iso*-Propanol ausgebildet (O(2'')–H(2'')...O(1LA) 2.480(3) Å). Dadurch entsteht ein eindimensionales Polymer, welches benachbarte Phosphorane über ein *iso*-Propanolmolekül syntaktisch miteinander verknüpft (Graph-Set-Analyse  $N_1[C_1^1(8)|R_3^3(10)]$ ).<sup>[13]</sup> Eine dritte intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung wird zwischen zwei Phosphonsäuren benachbarter Moleküle gebildet (O(1'')–H(1'')... O(2A) 2.548(2) Å). Die Verbindung schmilzt erst bei 387 °C, was auf die Stabilität der Wasserstoffbrückenbindung und der Ausbildung der polymeren Struktur zurückgeführt wird.

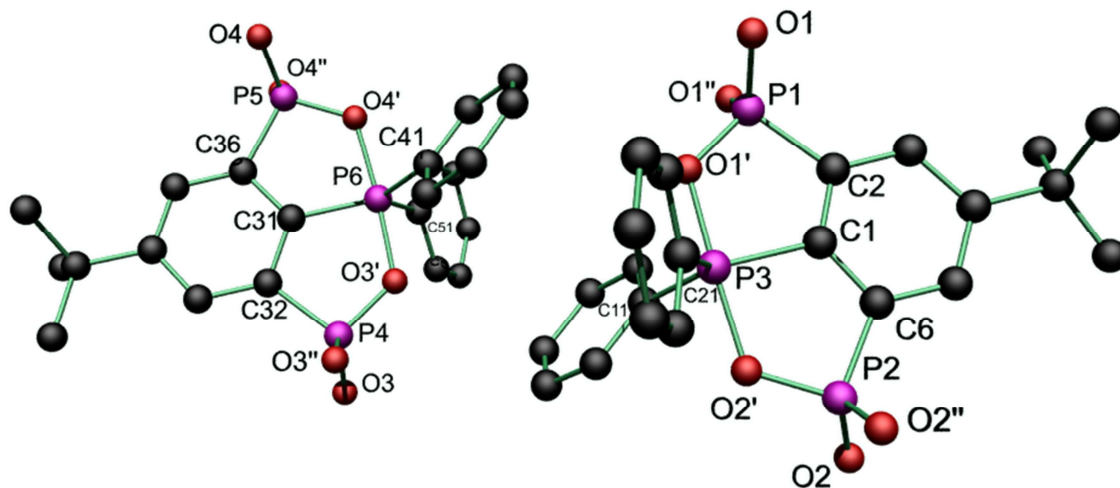


**Abbildung 4:** Wasserstoffbrückenbindungen im Phosphoran *R,S*-3-*i*-PrOH. An Kohlenstoffe gebundene Wasserstoffatome sowie die Phenylgruppen, abgesehen von den *ipso*-Kohlenstoffen, wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

**Tabelle 2:** Wasserstoffbrückenbindungsängen (Å) und –winkel (°) von Verbindung *R,S*-3-*i*-PrOH.

D-H...A	d(D-H) /Å	d(H...A) /Å	d(D...A) /Å	<(DHA) /°
O(1'')–H(1'')...O(2A)	0.832(17)	1.726(19)	2.548(2)	169(3)
O(2'')–H(2'')...O(1LA)	0.784(17)	1.73(2)	2.480(3)	159(3)
O(1L)–H(1L)...O(1)	0.814(19)	1.823(19)	2.636(3)	176(4)

Das *S,S*-**3**-Isomer kristallisiert orthorhombisch mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle und drei Molekülen Chloroform. Im Unterschied zum *R,S*-**3**-Isomer ist kein *iso*-Propanol kokristallisiert.

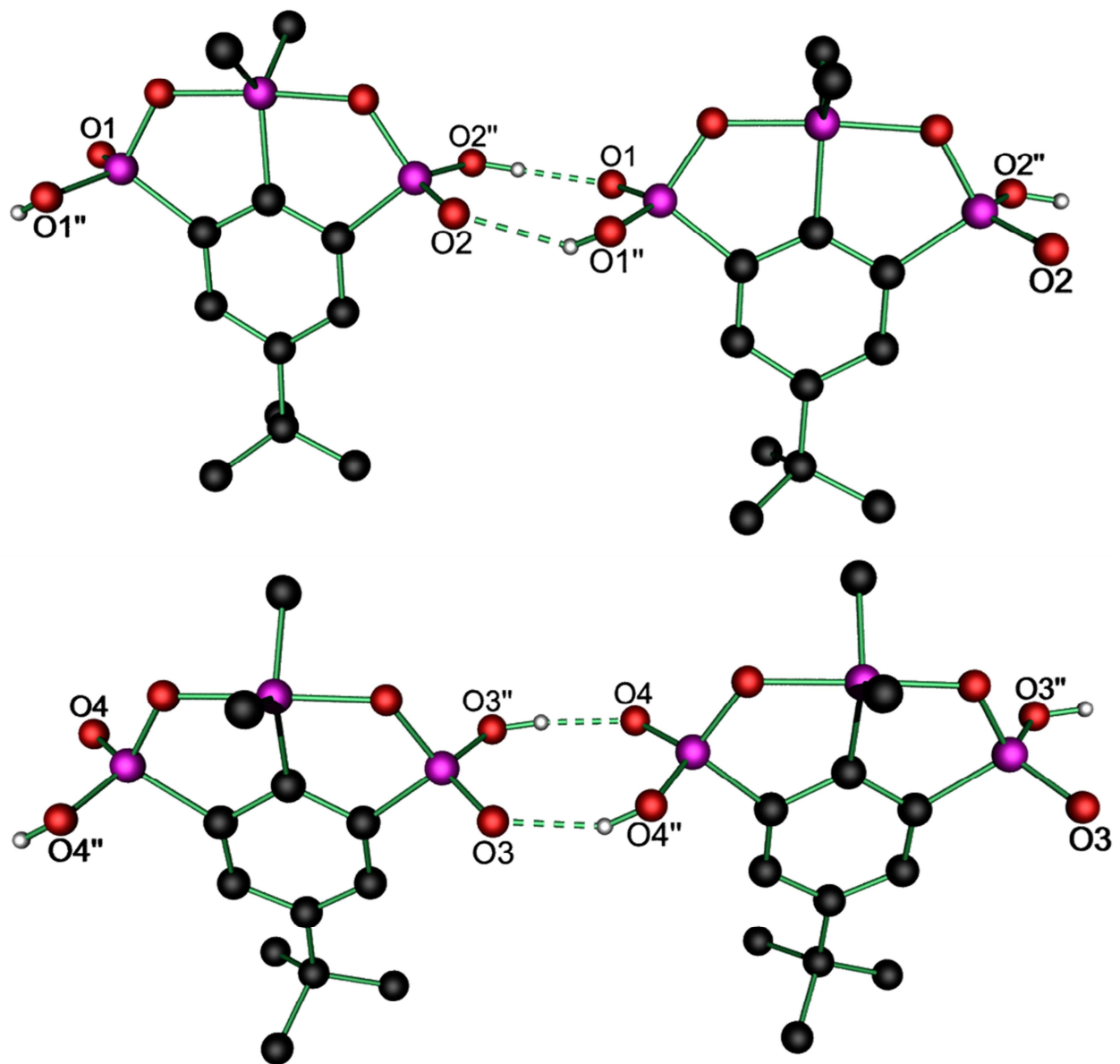


**Abbildung 5:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Phosphorans *S,S*-**3**· $3\text{CHCl}_3$ . Alle Wasserstoffatome und drei Solvatmoleküle  $\text{CHCl}_3$  wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. In der Elementarzelle befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle.

Die Verbindung ist nahezu isomorph zum zuvor beschriebenen *R,S*-**3** und unterscheidet sich nur durch die Position eines Protons an der Phosphonsäure. Die P–O- und P–C-Bindungen der verschiedenen Diastereomere *S,S*-**3** und *R,S*-**3** weichen geringfügig voneinander ab. Beide Moleküle in der Elementarzelle interagieren nicht miteinander.

Es wird ein eindimensionales Polymer über zwei Wasserstoffbrücken zwischen zwei aus benachbarten Elementarzellen stammenden Molekülen über ihre Phosphonsäuren unter Bildung eines achtgliedrigen Rings aufgebaut ( $\text{O}(1'')\text{--H}(1)\dots\text{O}(2\text{A})$  2.511(6) Å,  $\text{O}(2'')\text{--H}(2)\dots\text{O}(1\text{A})$  2.491(6) Å,  $\text{O}(3'')\text{--H}(3)\dots\text{O}(4\text{A})$  2.457(6) Å und  $\text{O}(4'')\text{--H}(4)\dots\text{O}(3\text{A})$  2.509(5) Å). Eine Graph-Set-Analyse dieses Musters ergibt  $N_1[\text{C}_1^2(8)|\text{R}_2^2(8)]$ .<sup>[12]</sup>

Das von DANNAPPEL dargestellte Organosilylkation  $[\text{RSiPh}_2]^+$  nimmt eine vergleichbare Struktur an.<sup>[1k,2c]</sup> Im Unterschied zu Verbindung **3** findet jedoch keine Spaltung der Ester statt. Das Siliciumkation ist trigonal-bipyramidal koordiniert mit den zwei Phosphonylsauerstoffatomen O(1) bzw. O(2) in den axialen Positionen. Der Abstand zwischen dem Siliciumkation und den Sauerstoffatomen beträgt 1.9225(14) bzw. 1.9312(14) Å und ist damit 0.15 Å länger als in Verbindung **3** (1.791(6) bzw. 1.774(4) Å).



**Abbildung 6:** Wasserstoffbrückenbindungen im Phosphoran *S,S*-3. An Kohlenstoffe gebundene Wasserstoffatome sowie die Phenylgruppen, abgesehen von den *ipso*-Kohlenstoffen, wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

#### 4. Darstellung eines trizyklischen Phosphorans

**Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Verbindung S,S-3•3 CHCl<sub>3</sub>.**

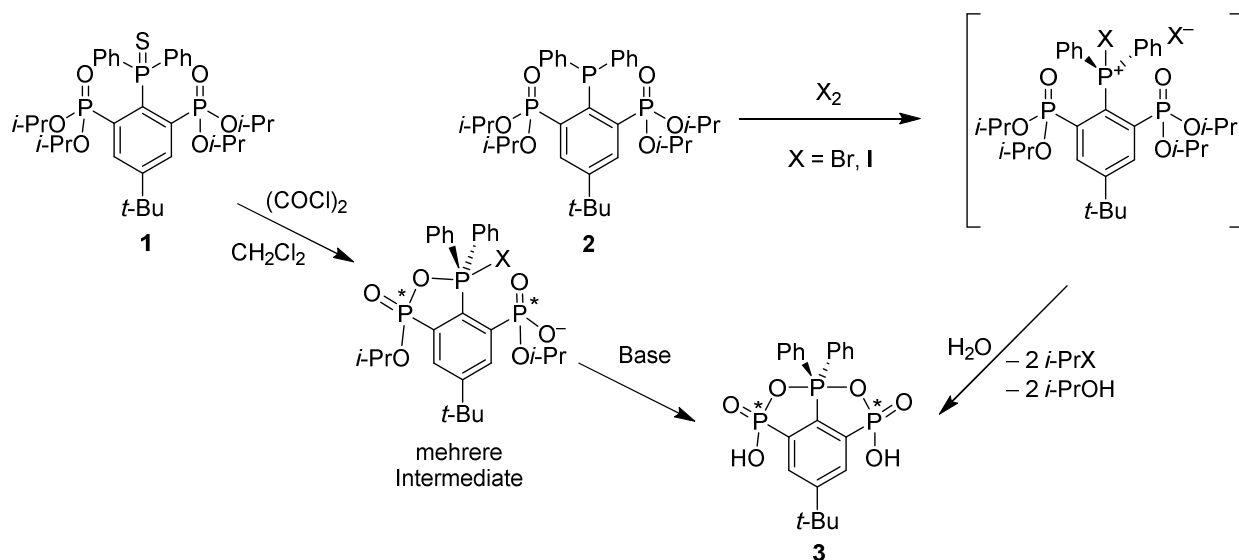
P(1)–O(1)	1.494(4)	P(2)–O(2)	1.503(5)	O(2')–P(3)	1.788(4)
P(1)–O(1')	1.567(5)	P(2)–O(2')	1.564(5)	P(3)–C(1)	1.859(9)
P(1)–O(1'')	1.523(5)	P(2)–O(2'')	1.516(5)	P(3)–C(11)	1.823(8)
P(1)–C(2)	1.774(6)	P(2)–C(6)	1.772(6)	P(3)–C(21)	1.825(8)
O(1')–P(3)	1.757(4)				
O(1)–P(1)–O(1')	110.9(3)	O(2)–P(2)–O(2'')	113.5(2)	O(2')–P(3)–C(11)	88.5(2)
O(1)–P(1)–O(1'')	109.4(3)	O(2')–P(2)–O(2'')	109.3(3)	O(1')–P(3)–C(21)	92.7(2)
O(1')–P(1)–O(1'')	114.0(2)	O(2)–P(2)–C(6)	111.8(3)	O(2')–P(3)–C(21)	91.7(2)
O(1)–P(1)–C(2)	115.1(3)	O(2')–P(2)–C(6)	97.5(3)	C(11)–P(3)–C(21)	119.1(4)
O(1')–P(1)–C(2)	97.0(3)	O(2'')–P(2)–C(6)	110.7(3)	O(1')–P(3)–C(1)	88.7(2)
O(1'')–P(1)–C(2)	109.0(3)	P(2)–O(2)–P(3)	122.5(3)	O(2')–P(3)–C(1)	88.2(2)
P(1)–O(1)–P(3)	122.9(3)	O(1')–P(3)–O(2')	175.4(3)	C(1)–P(3)–C(11)	123.8(4)
O(2)–P(2)–O(2')	112.9(3)	O(1')–P(3)–C(11)	90.4(2)	C(1)–P(3)–C(21)	117.0(4)
P(4)–O(3)	1.504(4)	P(5)–O(4)	1.478(5)	P(6)–C(41)	1.799(7)
P(4)–O(3')	1.549(4)	P(5)–O(4')	1.539(5)	P(6)–C(51)	1.818(8)
P(4)–O(3'')	1.524(5)	P(5)–O(4'')	1.536(5)	O(3')–P(6)	1.762(4)
P(4)–C(32)	1.783(6)	P(6)–C(31)	1.781(8)	O(4')–P(6)	1.800(4)
O(3)–P(4)–O(3')	113.4(3)	O(4)–P(5)–O(4'')	113.0(2)	C(31)–P(6)–C(41)	124.0(4)
O(3)–P(4)–O(3'')	112.8(2)	O(4')–P(5)–O(4'')	109.1(3)	O(3')–P(6)–O(4')	174.2(3)
O(3')–P(4)–O(3'')	109.9(3)	O(4)–P(5)–C(36)	114.6(3)	O(4')–P(6)–C(31)	87.7(2)
O(3)–P(4)–C(32)	112.5(3)	O(4')–P(5)–C(36)	98.3(3)	O(4')–P(6)–C(41)	89.3(2)
O(3')–P(4)–C(32)	97.4(3)	O(4'')–P(5)–C(36)	108.1(3)	C(31)–P(6)–C(51)	118.6(4)
O(3'')–P(4)–C(32)	109.9(3)	P(5)–O(4')–P(6)	123.3(3)	C(41)–P(6)–C(51)	117.3(3)
P(4)–O(3')–P(6)	123.8(3)	O(3')–P(6)–C(31)	87.9(2)	O(4')–P(6)–C(51)	92.2(2)
O(4)–P(5)–O(4')	112.7(3)	O(3')–P(6)–C(41)	90.1(2)		

**Tabelle 4: Wasserstoffbrückenbindungs-längen (Å) und -winkel (°) von Verbindung S,S-3•3 CHCl<sub>3</sub>.**

D–H...A	d(D–H) / Å	d(H...A) / Å	d(D...A) / Å	<(DHA) / °
O(1'')–H(1)...O(2A)	0.80(2)	1.96(5)	2.511(6)	126(5)
O(2'')–H(2)...O(1A)	0.822(19)	1.67(2)	2.491(6)	176(6)
O(3'')–H(3)...O(4A)	0.85(2)	1.61(2)	2.457(6)	173(6)
O(4'')–H(4)...O(3A)	0.84(2)	1.77(3)	2.509(5)	146(5)

### 4.3 Zusammenfassung

Es wurden zwei Wege gezeigt, das Phosphansulfid **1** bzw. das Phosphan **2** in ein trizyklisches Phosphoran zu überführen (Schema 6). Dies gelingt zum einen durch Oxidation von Verbindung **1** mit Oxalylchlorid und anschließendem Zersetzen des Intermediats mit einer Base oder zum anderen durch Oxidation des Phosphans **2** mit Halogenen. Im Gegensatz zur entsprechenden Antimonverbindung<sup>[2d]</sup> (Schema 1) kommt es beim Phosphoran **3** in jedem Fall zur Hydrolyse der verbleibenden Phosphonsäureester. Die Triebkraft zur Bildung des Phosphorans **3** stellt die Bildung von zwei günstigen Phosphor-Sauerstoff- $\sigma$ -Bindungen dar, was gegenüber der Ausbildung einer P=O-Doppelbindung bevorzugt ist. Es werden durch Ausnutzung des Chelateffekts zwei Fünfringe gebildet. Durch die Abspaltung von je zwei Molekülen *i*-PrCl bzw. *i*-PrOH ist die Reaktion auch entropisch begünstigt. Das gebildete trizyklische Phosphoran **3** ist chiral, und von den drei möglichen Isomeren konnten zwei unterschiedliche Diastereomere kristallin erhalten werden. Diese unterscheiden sich formal in der Position des Protons an den Phosphonsäuren.



**Schema 6:** Übersicht über die dargestellte Verbindung.

Im Gegensatz zu vielen literaturbekannten Dioxophosphoranen  $\text{R}_3\text{P}(\text{OR}')_2$ , welche gute Oxidationsmittel sind,<sup>[7,13]</sup> ist Verbindung **3** sehr stabil und stellt das thermodynamische Endprodukt vieler Reaktionen dar. So ergibt die thermische Belastung der Phosphansulfid-Komplexe diese Verbindung **3** als Koppelprodukt zum entsprechenden Metallsulfid (s. 3.2.1).

## 4.4 Experimenteller Teil

### 4.4.1 Allgemeines

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Standardverfahren gereinigt und vor dem Gebrauch destilliert und über Molsieb gelagert.<sup>[14]</sup> Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Das Argon wurde zuvor über Molsieb 4 Å getrocknet. Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit den Spektrometern *Bruker DPX-300*, *DRX-400*, *DPX-500*, *Varian Mercury 200* und *Varian Inova 600* ermittelt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die Signale von Tetramethylsilan (<sup>1</sup>H und <sup>29</sup>Si) und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85% in D<sub>2</sub>O, <sup>31</sup>P) kalibriert. Für die <sup>13</sup>C-Spektren wurden die Lösungsmittelsignale als interner Standard verwendet (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 128.06 ppm, CDCl<sub>3</sub>: 77.00 ppm). Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Zuordnung der Signale im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erfolgte durch Messung von gHSQC-NMR- und gHMBC-NMR-Spektren. Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *CHNS-932* der Firma *Leco* sowie dem *VarioMicroCube* der Firma *elementar* durchgeführt. Die Elektrospray-Massenspektren wurden mit dem Gerät *Thermoquest Finnigan Instrument* aufgenommen. Dabei diente Acetonitril, Dichlormethan oder Methanol (c = 0.1 mg/ml) als mobile Phase. Die ESI-Massenspektren und die Elementaranalysen wurden nicht unter vollständig inerten Bedingungen durchgeführt.

#### 4.4.2 Reaktion von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) mit (COCl)<sub>2</sub>

Eine Lösung aus RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**, 98 mg, 144 μmol) in CHCl<sub>3</sub> (5 ml) wurde mit (COCl)<sub>2</sub> (17 μl, 24 mg, 144 μmol) versetzt und drei Tage gerührt. Dabei färbte sich die zuvor klare Lösung unter Gasentwicklung gelb. Nach weiteren 18 h Stehen wurde der gebildete Feststoff abfiltriert, die Lösung eingengt und der erhaltene blass gelbe Feststoff mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 69.4 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 22 Hz, Integral 3%, *b*), 69.2 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 24 Hz, Integral 2%, *b*), 67.8 (d, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 23 Hz, Integral 10%, *c*), 67.4 (d, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 22 Hz, Integral 5%, *c*), 12.0 (d, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 19 Hz) überlappt mit 11.28 (d, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 18 Hz, Integral 6%, *b'*), 9.4 (t, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, Integral 24%, *a*), 8.9 (d, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 13 Hz) überlappt mit 8.7 (d, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, Integral 15%, *c'*), –41.3 (dd, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 18 Hz, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 23 Hz, *b''*) überlappt mit –41.6 (dd, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 18 Hz, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 23 Hz, Integral 5%, *b''*), –48.5 (dd, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 23 Hz, *c''*) überlappt mit –48.8 (dd, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 18 Hz, Integral 11%, *c''*), –50.3 (dd, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 15 Hz, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 18 Hz, *c''*) überlappt mit –50.5 (dd, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 21 Hz, Integral 5%, *c''*), –55.7 (t, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, Integral 8%, *a'*), –56.9 (t, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, Integral 4.5%, *a'*). ESIMS (MeCN, m/z): Positiver Modus, 561.1 (**1** – S – *i*-Pr)<sup>+</sup>.

Nach Zugabe eines Überschusses NaH (10 mg, 41 mmol) und Lösen des gelben Feststoffs mit Ethanol (2 ml) trübte sich die Reaktionslösung. Nach Einengen der Lösung im Vakuum, Filtration aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und erneutem Verdampfen des Lösungsmittels wurde Verbindung **2** (82 mg, 124 μmol, 84% d. Th.) als farbloser Feststoff isoliert.

#### Vergleichsexperimente

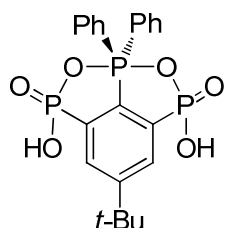
Bei Zugabe von (COCl)<sub>2</sub> in ein mit Ph<sub>3</sub>P(S) gefülltes NMR-Röhrchen in CDCl<sub>3</sub> kommt es zur sofortigen Gasentwicklung unter Gelbfärbung. Die Probe wurde anschließend mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie untersucht.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81.02 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 33.5 (s, Ph<sub>3</sub>P(O)), 65.5 (s, (Ph<sub>3</sub>PCl)Cl).

Bei Zugabe von  $(\text{COCl})_2$  in ein mit RH gefülltes NMR-Röhrchen in  $\text{CDCl}_3$  wird keine Gasentwicklung beobachtet. Die Probe wurde anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 16.5 (s, RH).

#### 4.4.3 Darstellung des trizyklischen Phosphorans 9-*tert*-Butyl-2,6-dihydroxo-4,4-diphenyl-3,5-dioxa-2,6-diphospha-2,6-on-4 $\lambda^5$ -phospha-[5.3.1.0]-undeca-1(10),7(11),8(9)-trien (3)



Eine Lösung aus  $\text{RPPH}_2$  (**2**, 46 mg, 71  $\mu\text{mol}$ ) in Aceton (1 ml) wurde bei  $-20^\circ\text{C}$  mit Iod (18 mg, 71  $\mu\text{mol}$ ) versetzt. Die Lösung verfärbte sich sofort rot. Nach 18 Stunden wurde der ausgefallene farblose Niederschlag abfiltriert, und nach Waschen mit wenig kaltem  $\text{Et}_2\text{O}$  wurden 36 mg (64  $\mu\text{mol}$ , 90% d. Th.) von 9-*tert*-butyl-2,6-dihydroxo-4,4-diphenyl-3,5-dioxa-2,6-diphospha-2,6-on-4 $\lambda^5$ -phospha-[5.3.1.0]-undeca-1(10),7(11),8(9)-trien (**3**) als Isomerengemisch erhalten. Kristalle des *S,S*-**3** Enantiomers bildeten sich aus einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  und Kristalle der *meso*-Verbindung *R,S*-**3** aus  $\text{CHCl}_3$ .

##### NMR Daten von *S,S*-**3**

$^1\text{H}$ -NMR (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.36 (s, 9 H,  $\text{CH}_{3\text{-}t\text{-Bu}}$ ), 7.45 (m, 6 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.80 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 6$  Hz,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 16$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 8.07 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 11.4 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz,  $\text{RP}(\text{O})(\text{OP})(\text{OH})$ ),  $-51.0$  (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz,  $\text{RP}(\text{OP})_2\text{Ph}_2$ ).

##### NMR Daten von *R,S*-**3**

$^1\text{H}$ -NMR (300.13 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.36 (s, 9 H,  $\text{CH}_{3\text{-}t\text{-Bu}}$ ), 7.45 (m, 6 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.80 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 6$  Hz,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 16$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 8.07 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 11.4 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz,  $\text{RP}(\text{O})(\text{OP})(\text{OH})$ ),  $-52.0$  (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz,  $\text{RP}(\text{O})_2\text{Ph}_2$ ).

**ESIMS** (MeCN,  $m/z$ ): Positiver Modus, 477.0 ( $\text{M} + \text{H}$ ) $^+$ , 499.0 ( $\text{M} + \text{Na}$ ) $^+$ , 540.0 ( $\text{M} + \text{Na} + \text{MeCN}$ ) $^+$ , 953.1 ( $\text{M}_2 + \text{H}$ ) $^+$ , 975.1 ( $\text{M}_2 + \text{Na}$ ) $^+$ . **Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{P}_3$  (476.34 g/mol): C, 55.47; H, 4.87. Gefunden: C: 55.6, H: 5.6. **Schmelzpunkt**  $387^\circ\text{C}$  (Zers.).

## 4.5 Kristallographie

Die Messung der Einkristallröntgenstrukturanalysen von Verbindung **3** wurde auf einem Gerät vom Typ *XcaliburS CCD Diffraktometer* mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å) bei 110(1) K durchgeführt. Zur Lösung der Struktur wurde die direkte Methode SHELXS97<sup>[1]</sup> und anschließende sukzessive Differenzfouriersynthese verwendet. Zur Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate SHELXL97<sup>[2]</sup> verwendet. Atomstreu Faktoren für neutrale Atome und Real- und Imaginärteile der Dispersion wurden den International Tables for X-Ray Crystallography<sup>[3]</sup> entnommen. Abbildungen wurden mit den Programmen SHELXP<sup>[4]</sup> und Diamond 3.0<sup>[5]</sup> erstellt. In Verbindung **R,S-3** ist die *tert*-Butylgruppe über zwei Positionen in einem Besetzungsverhältnis von 60 zu 40 fehlgeordnet. Die Wasserstoffatome, die nicht in Wasserstoffbrücken involviert sind, wurden an geometrisch berechneten Positionen platziert unter Verwendung eines Reitermodells mit einem  $U_{\text{iso}}$  von 1.2 für nicht-Methyl- und 1.5 für Methylgruppen multipliziert mit  $U_{\text{eq}}$  des Trägerkohlenstoffatoms. Wasserstoffe in Wasserstoffbrücken wurden gefunden.

- (1) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.*, **1990**, A46, 467.
- (2) Sheldrick, G. M. SHELXL97; University of Göttingen, Deutschland, **1997**.
- (3) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **1992**; Teil C.
- (4) Sheldrick, G. M. *SHELXL. Release 5.1 Software Reference Manual*, Bruker AXS; Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- (5) Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization  
Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Deutschland.

## 4. Darstellung eines trizyklischen Phosphorans

**Tabelle 5: Kristalldaten von Verbindung 3.**

	<i>R,S-3</i> · <i>i</i> -PrOH	<i>S,S-3</i> ·3 CHCl <sub>3</sub>
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub> ·C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub>
Molgewicht /g/mol	536.41	715.05
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Kristallgröße /mm	0.37 x 0.10 x 0.09	0.34 x 0.31 x 0.24
Raumgruppe	<i>P</i> 212121	<i>Pca</i> 2(1)
a /Å	10.3229(5)	28.1276(14)
b /Å	15.2527(9)	9.2807(4)
c /Å	16.4679(9)	23.2205(10)
α /°	90	90
β /°	90	90
γ /°	90	90
V / Å <sup>3</sup>	2592.9(2)	6061.6(5)
Z	4	8
P <sub>calc</sub> / Mg/m <sup>3</sup>	1.374	1.567
μ /mm <sup>-1</sup>	0.272	0.763
F(000)	1128	2912
θ-Winkel	2.33 bis 25.50	2.19 bis 25.50
h, k, l Werte	-12<=h<=12, -18<=k<=18, -19<=l<=19	-34<=h<=23, -11<=k<=9, -28<=l<=18
gemessene Reflexe	21242	19792
Vollständigkeit zu θ <sub>max</sub>	99.9%	99.8%
Unabhängige Reflexe	4816	8435
R[Int]	0.0518	0.0285
Fixierungen	39	11
Verfeinerungsparameter	354	716
GooF (F <sup>2</sup> )	0.875	0.818
R1 (F) (I>2σ(I))	0.0361	0.0476
wR2 (F <sup>2</sup> )	0.0697	0.1301
Max/min Peak e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup>	0.365 und -0.298	0.745 und -0.723

## 4.6 Literatur

- (1) a) Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 1227–1236. b) Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Main Group Met. Chem.* **1998**, *21*, 635–641. c) Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 887–898. d) Mehring, M.; Vrasidas, I.; Löw, C.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **1999**, *150*, 311–318. e) Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Uhlig, F.; Jurkschat, K.; Mahieu, B. *Organometallics* **2000**, *19*, 4613–4623. f) Peveling, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Main Group Met. Chem.* **2001**, *24*, 251–252. g) Mehring, M.; Vrasidas, I.; Horn, D.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2001**, *20*, 4647–4653. h) Jurkschat, K.; Peveling, K.; Schürmann, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3563–3571. i) Peveling, K.; Henn, M.; Löw, C.; Mehring, M.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 1501–1508. j) Dannappel, K.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2005**, *24*, 1031–1034. k) Peveling, K.; Dannappel, K.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 368–374. l) Henn, M.; Schürmann, M.; Mahieu, B.; Zanello, P.; Cinquantini, A.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1560–1572. m) Fischer, J.; Schürmann, M.; Mehring, M.; Zachwieja, U.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 2886–2893. n) Kašna, B.; Jambor, R.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3555–3558. o) Kašna, B.; Jambor, R.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3446–3450. p) Deáky, V.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1380–1383. q) Dannappel, K.; Nienhaus, R.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2126–2134. r) Henn, M.; Deáky, V.; Krabbe, S.; Schürmann, M.; Prosenc, M. H.; Herres-Pawlis, S.; Mahieu, B.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 211–223. s) Wagner, M.; Dorogov, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8839–8848. t) Peveling, K.; Schürmann, M.; Herres-Pawlis, S.; Silvestru, C.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2011**, *30*, 5181–5187. u) Wagner, M.; Dietz, C.; Krabbe, S.; Koller, S. G.; Strohmam, C.; Jurkschat, K. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6851–6859. v) Wagner, M.; Deáky, V.; Dietz, C.; Martincová, J.; Mahieu, B.; Jambor, R.; Herres-Pawlis, S.; Jurkschat, K. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6695–6708. w) Wagner, M.; Henn, M.; Dietz,

- C.; Schürmann, M.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2013**, *32*, 2406–2415. x) Wagner, M.; Zöllner, T.; Hiller, W.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9463–9467. y) Wagner, M.; Zöllner, T.; Hiller, W.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8925–8927. z) Wagner, M.; Dietz, C.; Bouška, M.; Dostál, L.; Padělková, Z.; Jambor, R., Jurkschat, K. *Organometallics* **2013**, *32*, 4973–4984.
- (2) a) Peveling, K.; Henn, M.; Löw, C.; Mehring, M.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 1501–1508. b) Peveling, K. Dissertation **2003** Universität Dortmund. c) Danappel, K. Dissertation **2007** Universität Dortmund. d) Henn, M. Dissertation **2003** Universität Dortmund. e) Deáky, V. Dissertation **2011** TU Dortmund. f) Mehring, M. Dissertation **1998** Universität Dortmund. g) Wagner, M. Dissertation **2014** TU Dortmund.
- (3) a) Řezníček, T.; Dostál, L.; Růžička, A.; Jirásko, R.; Jambor, R. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3302–3307. b) Dostál, L., Jambor, R.; Růžička, A.; Jirásko, R.; Holeček, J.; De Proft, F. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8922–8934.
- (4) Hellwinkel, W.; Krapp, W. *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 13–41.
- (5) a) Perozzi, E. F.; Michalak, R.S.; Figuly, G.D.; Stevenson, W. H. III; Dess, D.B.; Ross, M. R.; Martin, J. C. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1049–1053. b) Nakamoto, M.; Kojima, S.; Matsukawa, S.; Yamamoto, Y.; Akiba, K.-Y. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643–644*, 441–452.
- (6) Chang, B. C.; Conrad, W. E.; Denney, D. B.; Denney D. Z.; Edelman, R.; Powell, R. L.; White, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4004–4010.
- (7) a) Mathieu-Pelta, I.; Evans, S. A. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2234–2237. b) Skowronska, A.; Burski, J.; Krawczyk, E.; Pakulski, M. *Phosphorus, Sulfur, Relat. Elem.* **1986**, *27*, 119–125.
- (8) a) Kelly, J. W.; Evans Jr.; S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7681–7685. b) Robinson, P. L.; Evans Jr., S. A.; Kelly, J.W. *Phosphorus, Sulfur, Relat. Elem.* **1986**, *26*, 15–24. c) Morieux, P.; Salome, Park, K. D.; Stables, J. P.; Kohn, H. *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 5716–5726.
- (9) Kubota, T.; Miyashita, S.; Kitazume, T.; Ishikawa, N. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5052–5058.
- (10) a) Rajendran, K. V.; Gilheany, D. G. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 817–819. b) Kenny, N. P.; Rajendran, K. V.; Jennings, E. V.; Gilheany, D. G. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14210–14214.

- (11) Pyykkö, P.; Atsumi, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- (12) Bernstein, J.; Davis, R. E.; Shimoni, L.; Chang, N. L. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689–1708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1555–1573.
- (13) a) Murray, W. T.; Kelly, J. W.; Evans, S. A. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 525–529. b) Robinson, P. L.; Kelly, J. W.; Evans, S. A. *Phosphorus, Sulfur, Relat. Elem.* **1986**, *26*, 15–24. c) Kelly, J. W.; Evans, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7681–7685. d) Kelly, J. W.; Anderson, N. L.; Evans, S. A. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 95–97.
- (14) Amarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals* **2003**, Elsevier, Amsterdam.



## 5. Experimente zur Darstellung des Phosphans $RPh_2$

### 5.1 Einleitung

In Kapitel 2 wurde erläutert, dass aus der Reaktion von lithiiertem 4-*tert*-Butyl-2,6-bis(diisopropylphosphonyl)benzol (RLi) mit  $Ph_2PCl$  das Phosphan  $RPh_2$  gebildet, aber nicht isoliert wurde. Stattdessen wurden die Phosphor(V)-Chalkogenide  $RP(E)Ph_2$  ( $E = O, S, Se$ ) durch Oxidation dargestellt. Um das Phosphan  $RPh_2$  zu erhalten bietet sich die Reduktion der P(V)-Verbindungen an. Das Phosphansulfid ist zur reduktiven Darstellung von  $RPh_2$  dem Phosphanoxid und dem –selenid vorzuziehen. Zum einen ist die P–O-Bindung aufgrund der Oxophilie des Phosphors schwieriger zu spalten, zum anderen ist das Phosphanselenid wegen seines üblen Geruchs und der allgemeinen Toxizität von Selenverbindung weniger geeignet.

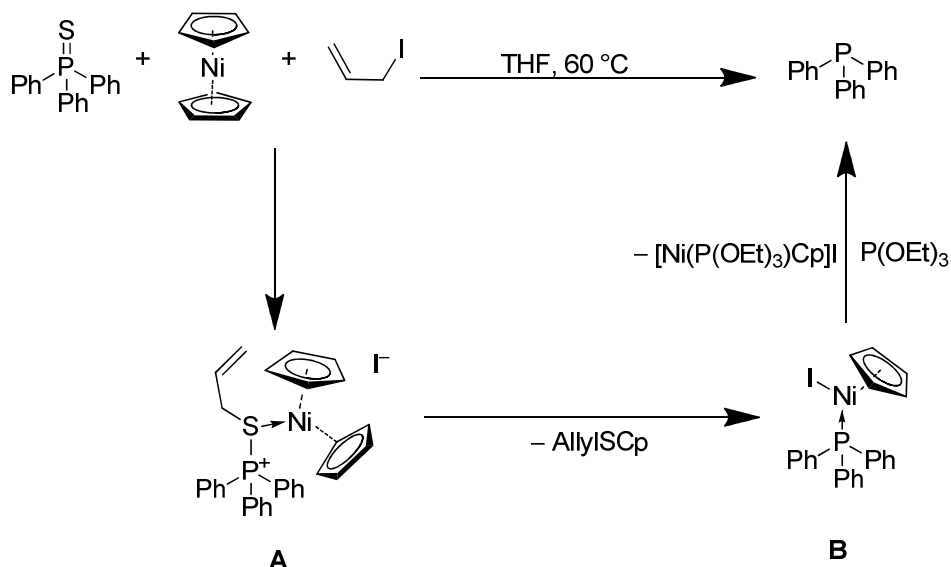
Zur Reduktion von Phosphansulfiden und -seleniden sind in der Literatur einige Methoden bekannt. Eine der am häufigsten verwendeten Methoden ist die Reduktion mit Silicochloroform,  $HSiCl_3$ .<sup>[1]</sup> Aber auch andere Methoden wie Lithiumalanat,  $LiAlH_4$ , oder diverse Boranate kommen häufig zur Anwendung.<sup>[2]</sup> Diese Methoden haben jedoch alle den Nachteil, viele funktionelle Gruppen wie z. B. Phosphonsäureester nicht zu tolerieren.<sup>[3]</sup> Daher ist die beste Reduktionsmethode stark substratabhängig.

Im Lehrbuch Houben-Weyl<sup>[5]</sup> wird die Reduktion von Phosphansulfiden durch Reaktion mit elementaren Metallen wie Lithium oder Natrium, in Anwesenheit von Elektronentransportern wie Naphthalin, oder Raney-Nickel als einfache und effektive Methode beschrieben. Durch den radikalischen Mechanismus ist die Toleranz von funktionellen Gruppen gering, da es vermehrt zu Nebenreaktionen kommt. Die Verwendung von aktiviertem Raney-Nickel zur Reduktion von Phosphansulfiden und -seleniden ist bereits lange bekannt. So gelang HORNER 1954 die Reduktion von  $Ph_3P(S)$  mit Raney-Nickel in einer Ausbeute von 29%.<sup>[5]</sup> Seitdem wurde die Reaktionsführung optimiert, sodass KNOCHEL die Reduktion eines chiralen Binapderivats QUINAP in 95% Ausbeute mit 99% *ee* gelang.<sup>[6]</sup>

Eine weitere Methode zur milden Reduktion von Phosphansulfiden mit Nickelocen wurde 1975 von MATHEY publiziert.<sup>[7]</sup> Das Nickelocen übertrifft, mit Nickel(II) als  $d^8$ -Element und zwei Cyclopentadienylringen (je 6 Elektronen), als 20-Elektronenkomplex die 18-Elektronen Regel. Die zwei „überschüssigen“ Elektronen sind in antibindenden Orbitalen ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ) lokalisiert. Dies erklärt die leichte Oxidierbarkeit des Sandwichkomplexes.

Die Reduktion gelingt MATHEY mit Phospholsulfiden, Dialkoxyposphansulfiden und weiteren Substraten.<sup>[7,8]</sup>

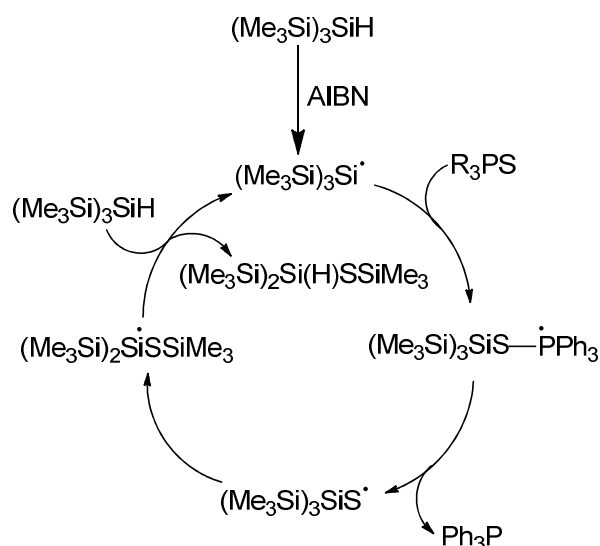
Die Reaktion von Nickelocen, Allyliodid und einem Phosphansulfid ergibt zunächst die Nickelkomplexe **A** bzw. **B**, welche dann durch Zugabe von  $\text{P}(\text{OEt})_3$  vom zu reduzierenden Phosphan abgelöst werden (Schema 1).



**Schema 1:** Mechanismusvorschlag für die Reduktion von  $\text{Ph}_3\text{P}(\text{S})$  mit Nickelocen.<sup>[7]</sup>

Der Sandwichkomplex  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$  ist ein weiteres Reduktionsmittel. Das sogenannte Schwartz Reagenz kann aus Zirkonocendichlorid durch Reaktion mit  $\text{LiAlH}_4$  dargestellt werden.<sup>[9]</sup> SKWORONSKA und MAJORAL gelingt damit die milde Reduktion von zyklischen und linearen Aryl- und Alkylphosphanoxiden und -sulfiden.<sup>[10]</sup> Auch hier kommt es zur Bildung von  $\text{L}_3\text{P}-\text{Cp}_2\text{ZrCl}$  Komplexen, welche im Laufe der Reaktion zersetzt werden, um das freie Phosphan zu erhalten.

Eine einfache radikalische Defunktionalisierung von Phosphansulfiden und -seleniden wurde 2000 von CHATGILIALOGLU vorgestellt.<sup>[11]</sup> Die Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{P}(\text{S})$  mit Tris(trimethylsilyl)silan und AIBN als Radikalstarter ergibt in 96%iger Ausbeute das Triphenylphosphan. Auch für  $n\text{-Bu}_3\text{P}(\text{S})$  oder  $n\text{-Bu}_3\text{P}(\text{Se})$  gelingt die Reduktion in guten Ausbeuten. Die Reaktion verläuft bei chiralen Edukten unter Retention der Konfiguration. Der Mechanismus verläuft über ein Silylradikal, welches ein Phosphoranylradikal bildet (Schema 2). Dieses spaltet das gewünschte Phosphan ab und unterliegt einer 1,2-Umlagerung einer  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe zu einem Silylradikal. Dies reagiert dann wieder mit dem Startmaterial Tris(trimethylsilyl)silan unter Neubildung des ursprünglichen Silylradikals.



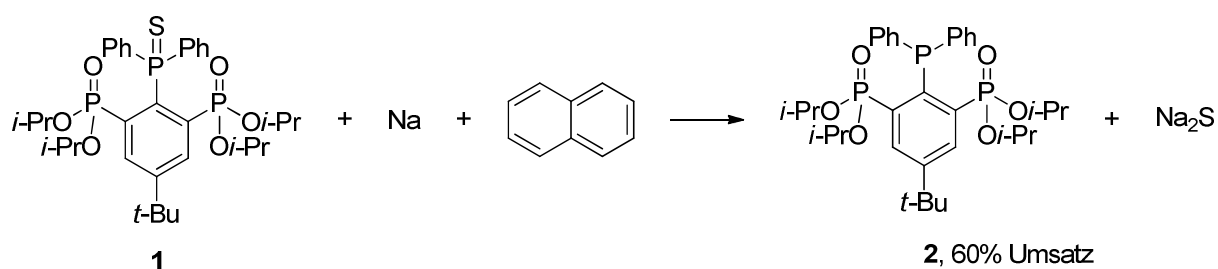
**Schema 2:** Radikalische Reduktion von Phosphansulfiden mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ .<sup>[11]</sup>

Ein weniger verbreitetes Reduktionsmittel, welches bisher in zur Reduktion von Phosphansulfiden nicht verwendet wurde, ist Collman's Reagenz,  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ . Die Verbindung  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  ist bekannt dafür, Alkylhalogenide und -sulfonate in die entsprechenden Aldehyde, Carbonsäuren oder andere Acylverbindungen umzuwandeln. Dabei kommt es zur Alkylierung des Eisens und Bildung von  $\text{Na}[\text{RFe}(\text{CO})_4]$ , welches dann zur entsprechenden Acylspezies  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{RCO})(\text{CO})_3]$  umlagert. Stoppen der Reduktion durch Zugabe unterschiedlicher Reagenzien liefert dann die entsprechenden Acylverbindungen.<sup>[12]</sup> Es kann somit als das Grignardreagenz der Übergangsmetalle betrachtet werden, da es einen Alkylrest auf eine Carbonylgruppe übertragen kann. Eine Reduktion von Phosphansulfiden mit diesem Reagenz ist in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Reduktionen mit dem isoelektronischen  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und anderen Übergangsmetallcarbonylen von Eisen, Chrom und Wolfram sind bereits bekannt.<sup>[13]</sup> Eine Steigerung des Reduktionspotentials lässt sich durch Verwendung von  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot 1.5$  Glyme erreichen, was auf die Bildung von Solvenzgetrennten Ionenpaaren zurückgeführt wird.<sup>[12,14]</sup>

## 5.2 Ergebnisse und Diskussion

### 5.2.1 Reduktion von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) mit Natriumnaphthalid

Die Reaktion von einem Äquivalent RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) mit zwei Äquivalenten Natriumnaphthalid, welches zuvor frisch aus Natrium und Naphthalin in THF dargestellt wurde, ergibt eine schwarze Lösung. Diese zeigt nach zehn Minuten Reaktionszeit im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Rohprodukts (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) Signale bei  $\delta$ 62.1 (Integral 12%), 48.2 (Integral 5%, **1**) 18.3 (Integral 1%), 16.1 (Integral 22%, RH), 15.1 (Integral 30.5%, **2**), 13.0 (Integral 12%, **1**), 0.4 (Integral 16%, **2**) und -40.0 (Integral 2%, Ph<sub>2</sub>PH). Das Hauptprodukt der Reaktion ist das Phosphan **2** (Schema 3). Es kommt ebenfalls zur Spaltung der R-P-Bindung unter Bildung von Ph<sub>2</sub>PH und RH. Durch diese Folgereaktion reagiert RP(S)Ph<sub>2</sub> (**2**) nicht vollständig ab. Eine Durchführung des Versuches bei niedrigeren Temperaturen (-30 °C und -78 °C) bringt keine Vorteile zugunsten des Phosphans **2**. Diese Reaktionen laufen über Naphthalidradikalanionen ab, welche auch bei niedriger Temperatur eine hohe Reduktionskraft besitzen.<sup>[4]</sup>



**Schema 3:** Reduktion von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) mit Natriumnaphthalid.

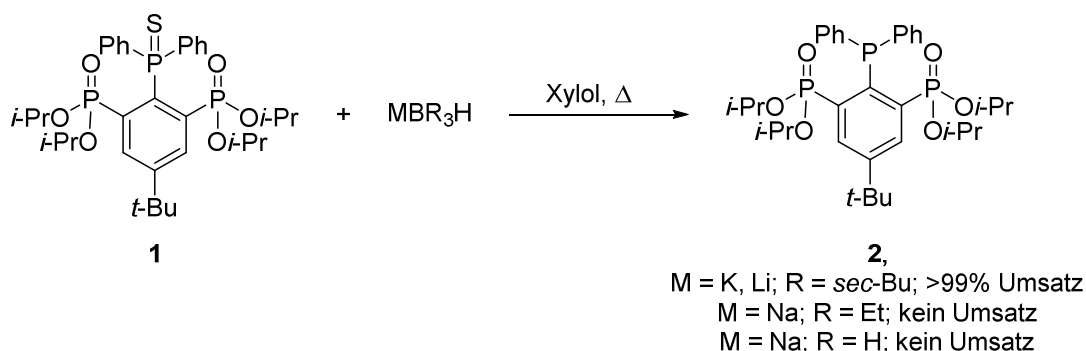
Die Verwendung von Magnesiumanthracen als Reduktionsmittel führt zum gleichen Ergebnis.

### 5.2.2 Experimente zur Reduktion von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) mit Boranaten

Die Reaktion von Verbindung **1** mit verschiedenen Hydridquellen wurde untersucht. Die literaturbekannte Reduktion von Phosphansulfiden mit LiAlH<sub>4</sub><sup>[5]</sup> führt zur Überreaktion und reduziert ebenfalls die Phosphonsäureester zum Phosphan, und unter R-P-Bindungsspaltung bilden sich RH und Ph<sub>2</sub>PH. Im Gegensatz dazu zeigt das mildere Reduktionsmittel NaBH<sub>4</sub> in THF bei Erhitzen am Rückfluss keine Reaktion.

Daher wurde die Reaktion mit den besser löslichen Triorganoboranaten Lithium-Triethylboranat (Superhydride<sup>®</sup>) und Lithium- bzw. Kalium-tri-*sec*-butylboranat (K- bzw. L-Selectride<sup>®</sup>) durchgeführt (Schema 4). Das Rohprodukt aus der Reaktion von Verbindung **1** mit Superhydride<sup>®</sup> in THF zeigt im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum nach 10 Stunden am Rückfluss ein scharfes Singulett bei δ38.9 sowie ein breites, schlecht aufgelöstes Signal von δ13 - 19. Die Breite und Lage des Signals lässt auf einen Boran-Komplexes schließen, der nicht isoliert wurde. Aus dieser Reaktion konnte durch Kristallisieren aus Hexan kein Phosphan **2** erhalten werden.

Anders verläuft die Reaktion von Verbindung **2** mit K- oder L-Selectride<sup>®</sup> in THF. Hier werden im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach acht Stunden Erhitzen am Rückfluss die Signale des Phosphans **2** bei δ15.1 und -0.7 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  4 Hz) detektiert. Der Umsatz, ermittelt über <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie, betrug zu diesem Zeitpunkt etwa 30%. Die Durchführung der Reaktion in siedendem Xylol lässt die Reaktionsgeschwindigkeit steigen, so dass vollständiger Umsatz nach sechs Stunden beobachtet wird.



**Schema 4:** Reduktion von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) mit Hydridquellen.

In beiden Reaktionen mit K- oder L-Selectride<sup>®</sup> wird keine R-P-Bindungsspaltung unter Bildung von RH und Ph<sub>2</sub>PH beobachtet. Jedoch sind auch in diesen <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren die Signale verbreitert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Feststoff in Hexan suspendiert und filtriert. Der zurückbleibende farblose Feststoff wurde verworfen. Nach

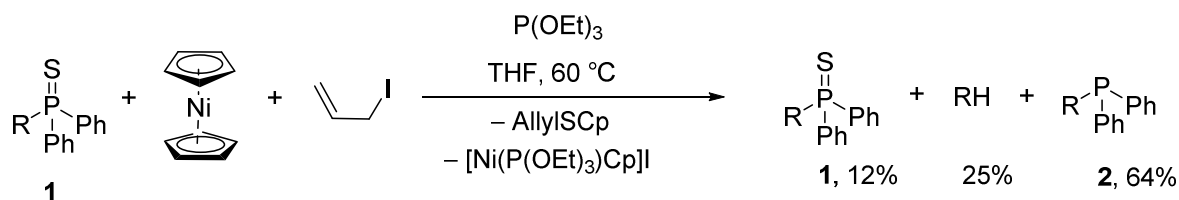
Entfernen des Hexans im Vakuum wird ein farbloses Öl erhalten. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden Signale der *sec*-Butylsubstituenten beobachtet, welche nahelegen, dass ein Boran-Komplex gebildet wurde. Auch aus dieser Reaktion konnte Verbindung **2** nicht isoliert werden.

### 5.2.3 Experimente zur Reduktion von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) mit SCHWARTZ Reagenz Cp<sub>2</sub>Zr(H)Cl

Schwartz Reagenz, Cp<sub>2</sub>Zr(H)Cl, wurde nach der Methode von BUCHWALD<sup>[9]</sup> dargestellt. Die Reduktion von Verbindung **1** mit Schwartz Reagenz Cp<sub>2</sub>Zr(H)Cl bei 60 °C in THF über drei Stunden wurde nach einer Literaturvorschrift durchgeführt. Nach 15 Stunden Rühren bei Raumtemperatur zeigt die Reaktionslösung im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zwei Singulett-Signale bei δ 165.8 und 81.8 im integralen Verhältnis von 3:1. Die Produkte der Reaktion konnten nicht identifiziert werden. Die Reaktion mit kommerziell erhältlichem Cp<sub>2</sub>Zr(H)Cl führt zur gleichen Produktverteilung.

### 5.2.4 Experimente zur Reduktion von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) mit Nickelocen

Die Reaktion von Cp<sub>2</sub>Ni mit Verbindung **1** wurde nach einer Literaturvorschrift<sup>[8]</sup> durchgeführt (Schema 5) und ergab eine braune, trübe Suspension.



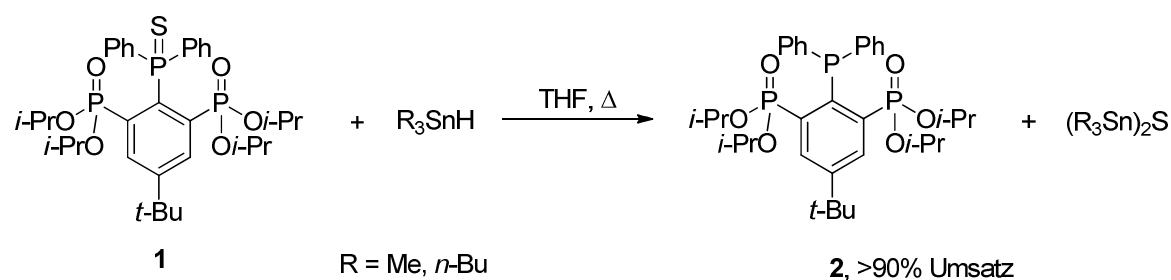
**Schema 5:** Reduktion von Verbindung **1** mit Nickelocen.<sup>[7,8]</sup>

Eine Reaktionskontrolle zu diesem Zeitpunkt ist aufgrund von paramagnetischer Spezies in Lösung nicht möglich. Erst nach Filtration des braunen Feststoffs und Zugabe von P(OEt)<sub>3</sub> werden im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Rohproduktes Signale bei δ 16.7 (Integral 20%, RH), 15.7 (Integral 50%, **2**), 13.6 (Integral 9%, **1**), 0.2 (Integral 22%, **2**) neben den Signalen von P(OEt)<sub>3</sub> (δ 139.4) und des Komplexes (δ 7.5) beobachtet. Der Umsatz zu Verbindung **2** beträgt 64%. Es werden auch 25% RH gebildet. Zudem ist der Umsatz von Verbindung **1** nicht vollständig. Dadurch ist die Reaktion nicht geeignet zur Darstellung von Verbindung **2**, da sie ein Produktgemisch ergibt, welches vergleichbar zur Reaktion zwischen RLi und

Ph<sub>2</sub>PCl ist (s. 2.2.1). Eine mögliche Bildung von Phosphoniumsalzen des Typs RP(Allyl)Ph<sub>2</sub>I wird nicht beobachtet (s. Kapitel 7).

### 5.2.5 Experimente zur Reduktion von RP(S)Ph<sub>2</sub> (1) mit Zinnhydriden

Die Reaktionslösung von Verbindung **1** mit einem Überschuss *n*-Bu<sub>3</sub>SnH in THF zeigt nach einem Tag Erhitzen am Rückfluss im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum Signale bei δ 15.1 und –0.7 (<sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) 3 Hz), die dem Phosphan **2** zugeordnet werden (Schema 6). Der Umsatz betrug etwa 62%.



**Schema 6:** Reduktion von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) mit Zinnhydriden.

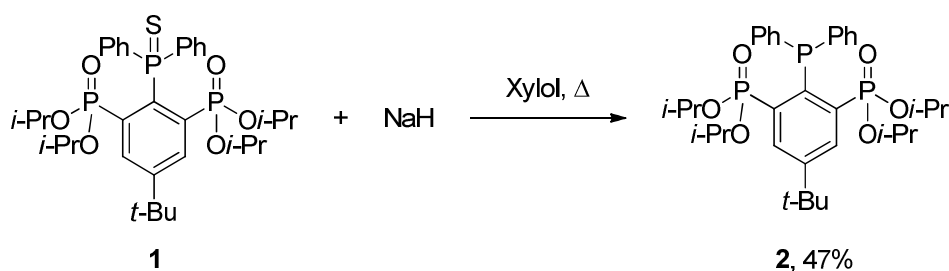
Nach zwei weiteren Tagen ist die Reaktion vollständig. In geringen Mengen (~1%) wird ebenfalls die Bildung von Ph<sub>2</sub>PH (δ –40) detektiert. Dies zeigt, dass die Reduktion genauso wie die Reduktion mit Natriumnaphthalid teilweise radikalisch unter R–P-Bindungsspaltung abläuft. Die Möglichkeit von Zinnhydriden Wasserstoffradikale freizusetzen wird z. B. in der Barton-McCombie-Deoxygenierung genutzt.<sup>[15]</sup> Die Reaktion ist sensitiv gegenüber Sauerstoff. Es kommt schnell zur Oxidation des gebildeten Phosphans **2** zu seinem Oxid (s. 2.2.4). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Destillation des Produkts im Vakuum wird ein gelbes, übelriechendes Öl erhalten. Als Koppelprodukt der Reaktion entsteht das Stannathian (*n*-Bu<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>S, welches im <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (δ 83) nachgewiesen wurde.<sup>[16]</sup> Dieses destilliert im Vakuum (10<sup>–2</sup> mbar) bei 200 °C nur unvollständig ab. Durch Darstellung und Einsatz von Me<sub>3</sub>SnH kann die Reaktionszeit auf zwei Tage in wasserfreiem, entgastem, siedendem THF verringert werden. Ebenso lässt sich das Koppelprodukt (Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>S deutlich leichter im Vakuum (10<sup>–2</sup> mbar, 55 °C) entfernen.<sup>[17]</sup> Aufgrund der Giftigkeit der eingesetzten Zinnverbindungen, dem üblem Geruch der Reaktionsmischung, der Sauerstoffempfindlichkeit und der Dauer von zwei bis drei Tagen ist die Reduktion von **1** mit Triorganozinnverbindungen nicht die Methode der Wahl.

### 5.2.6 Versuch zur radikalischen Reduktion von RP(S)Ph<sub>2</sub> (1) mit Polymethylhydrosilan

In Abwandlung der von CHATGILIALOGLU vorgestellten und seitdem vielfach angewendeten Methode<sup>[11]</sup> zur radikalischen Reduktion von Phosphansulfiden mit (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiH und AIBN wurde eine Reduktion der Phosphansulfids **1** mit dem günstigeren Polymethylhydrosilan PMHS versucht. Dieses ist bereits als Quelle von Wasserstoffradikalen bekannt.<sup>[18]</sup> Bei Raumtemperatur wird keine Veränderung der Reaktionslösung beobachtet. Erst Erhitzen für 18 Stunden am Rückfluss führt zum Erfolg. Es werden im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung Signale bei  $\delta$  16.7 (Integral 20%, RH), 15.65 (Integral 35%, **2**), 13.55 (Integral 30%, **1**) und 0.1 (Integral 15%, **2**) beobachtet. Die Reduktion verläuft nicht selektiv, da es zur Spaltung der R–P-Bindung kommt, wie die Anwesenheit des Startmaterials RH zeigt.

### 5.2.7 Reduktion von RP(S)Ph<sub>2</sub> (1) mit Natriumhydrid

Die Reaktion von Verbindung **1** mit Natriumhydrid in THF bei Raumtemperatur und am Rückfluss ergibt keine Reaktion. Beim Erhitzen in Xylol hingegen wird nach sechs Stunden am Rückfluss im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ein vollständiger Umsatz zum Phosphan **2** ( $\delta$  15.7 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) 3 Hz und 0.4 (t, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) 3 Hz) beobachtet. In einigen Fällen wurden geringe Mengen Nebenprodukte bei  $\delta$  62.6 (s) bzw. 78.8 (s) beobachtet, welche nicht zugeordnet wurden. Es wird keine Bildung von RH detektiert (Schema 7).

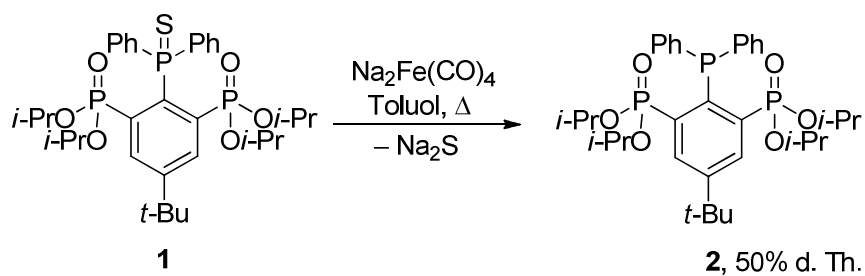


**Schema 7:** Reduktion von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) mit Natriumhydrid in Xylol.

Nach Entfernen des Xylols im Vakuum (10<sup>-2</sup> mbar), Suspendieren und Filtrieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und erneutem Entfernen des Lösungsmittels wird ein blass gelblicher Feststoff erhalten, der aus Hexan umkristallisiert, das Phosphan **2** in einer Ausbeute von 47% d. Th. als farbloser Feststoff ergibt.

### 5.2.8 Reduktion von $\text{RP(S)Ph}_2$ (**1**) mit $\text{Na}_2\text{Fe(CO)}_4$

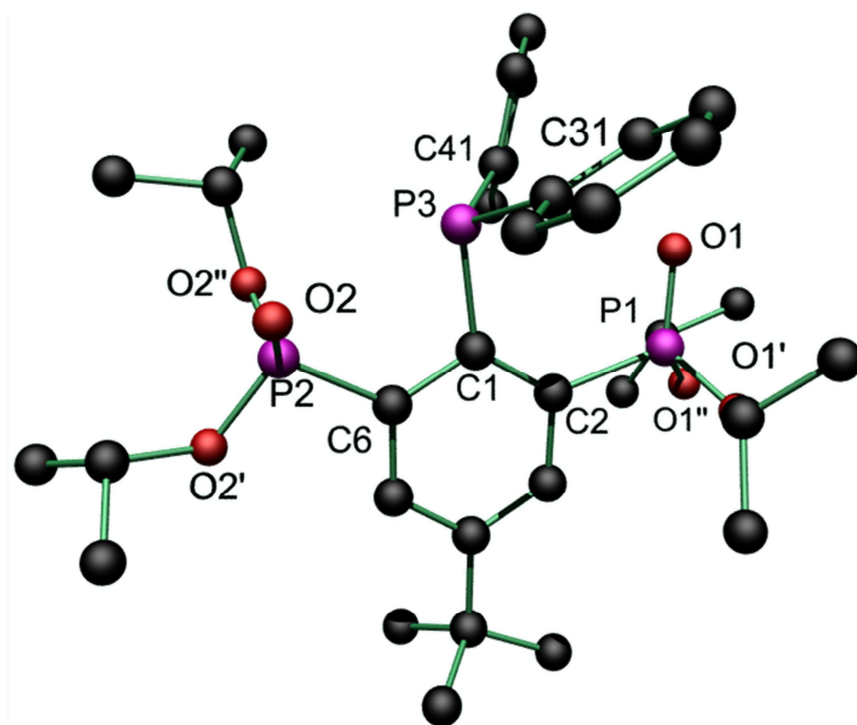
Die Reaktion von 1.2 Äquivalenten  $\text{Na}_2\text{Fe(CO)}_4$  mit einem Äquivalent  $\text{RP(S)Ph}_2$  (**1**) in Toluol ergibt nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur eine schwarze Suspension. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigt vollständigen Umsatz zu Verbindung **2**, ohne dass Bildung von  $\text{RH}$  beobachtet wird.



**Schema 8:** Darstellung von Verbindung **2** durch Reduktion mit Collman's Reagenz.

Nach Erhitzen der Reaktionslösung wird nach acht Stunden vollständiger Umsatz zum Phosphan **2** im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung beobachtet. Wiederholtes Einengen und Suspendieren des Rückstands in Hexan und Filtrieren des abgesetzten schwarzen Feststoffs führt zur Entfärbung der roten Lösung. Dies wird wiederholt bis eine goldgelbe Lösung erhalten wird, aus der Verbindung **2** bei  $4\text{ }^\circ\text{C}$  als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 50% kristallisiert. Die knoblauchartig riechende Verbindung ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich und, in Abwesenheit von Eisenrückständen aus Collman's Reagenz, nicht luftempfindlich. Die Molekülstruktur von Verbindung **2** ist in Abbildung 1 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2(1)/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Phosphoratome P(1) - P(3) sind tetraedrisch konfiguriert. Wie schon beim Phosphanoxid  $\text{RP(O)Ph}_2$  (s. 2.2.4) wird eine propellerartige Anordnung der Phenylgruppen beobachtet, was durch die Diederwinkel  $\text{P(3)-C(1)-C(2)-P(1)}$  ( $4.223(3)^\circ$ ) bzw.  $\text{P(3)-C(1)-C(6)-P(2)}$  ( $-4.72(19)^\circ$ ) deutlich wird. Die Auslenkung ist geringer als in den Phosphor(V)-Derivaten (s. 2.2.5). Der Grund dafür ist eine Wechselwirkung zwischen dem Phosphoratom P(1) und dem Methinproton H(24) einer *iso*-Propylgruppe mit einem Abstand von  $2.8872(5)\text{ \AA}$ . Eine vergleichbare Wechselwirkung wird ebenfalls im Phosphanoxid  $\text{RP(O)Ph}_2$  beobachtet. Die P-C- und P-O-Bindungslängen weichen nur gering von den zuvor in den Phosphor(V)derivaten beobachteten ab.



**Abbildung 1:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Phosphans **2**. Alle Wasserstoffatome wurden weggelassen.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen(Å) und -winkel (°) von Verbindung **2**.

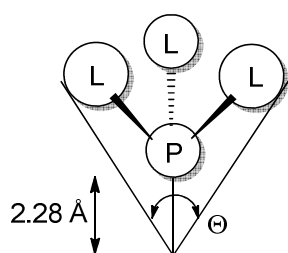
P(1)–O(1)	1.4516(13)	P(2)–O(2)	1.4592(13)	P(3)–C(41)	1.8124(19)
P(1)–O(1')	1.5669(13)	P(2)–O(2')	1.5741(13)	P(3)–C(1)	1.8548(18)
P(1)–O(1'')	1.5723(13)	P(2)–O(2'')	1.5783(13)	P(3)–C(31)	1.8238(19)
P(1)–C(2)	1.8124(19)	P(2)–C(6)	1.8159(19)	P(3)–H(24)	2.8872(5)
O(1)–P(1)–O(1')	117.78(8)	O(2)–P(2)–O(2'')	115.07(8)	C(41)–P(3)–C(31)	109.23(9)
O(1)–P(1)–O(1'')	115.56(7)	O(2)–P(2)–O(2')	113.84(7)	C(41)–P(3)–C(1)	105.43(8)
O(1')–P(1)–O(1'')	96.85(7)	O(2'')–P(2)–O(2')	102.51(7)	C(31)–P(3)–C(1)	105.71(8)
O(1)–P(1)–C(2)	115.67(8)	O(2)–P(2)–C(6)	116.97(8)	P(1)–C(2)–C(1)–P(3)	4.223(3)
				P(3)–C(1)–C(6)–P(2)	–4.72(19)

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt Verbindung **2** zwei Signale bei  $\delta$  15.6 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  3 Hz) und 0.1 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  3 Hz). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Dubletts bei  $\delta$  1.11 und 1.19 und ein Pseudopentett bei 4.44 (je  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  6 Hz) für die Protonen der *iso*-Propylgruppen. Die Protonen der *tert*-Butylgruppe werden bei  $\delta$  1.40 (s) beobachtet. Die Verschiebung ist verglichen mit dem Phosphansulfid **1** deutlich unterschiedlich. Die Signale der Protonen der Phenylsubstituenten im aromatischen Bereich werden bei  $\delta$  7.24 und 7.44

als Multipletts beobachtet und sind im Vergleich zu Verbindung **1** deutlich hochfrequent verschoben. Die Protonen des substituierten Benzolrings werden bei  $\delta 8.30$  (dd,  ${}^4J(^1\text{H} - {}^1\text{H})$  3 Hz,  $J(^1\text{H} - {}^{31}\text{P})$  15 Hz) beobachtet.

### 5.2.9 Bestimmung der sterischen und elektronischen Eigenschaften von Verbindung **2**

Es ist bekannt, dass die Fähigkeit von Phosphanliganden, Metallkomplexe zu bilden, von den sterischen und elektronischen Eigenschaften des jeweiligen Liganden abhängt. Zur Klassifizierung von Phosphanliganden schlug TOLMAN 1977 zwei Parameter vor, welche die beiden Eigenschaften in Zahlenwerten ausdrücken und so eine einfache Einschätzung des Liganden ermöglichen.<sup>[19]</sup> Die elektronischen Effekte werden über den Tolman-Electronic-Parameter wiedergegeben. Die sterischen Effekte werden mit dem Tolman-Winkel  $\theta$  quantifiziert. Dieser spiegelt den sterischen Anspruch des Liganden wieder. Der Winkel wird aus einem Abstand von 2.28 Å vom Phosphan gemessen und ist der Apex-Winkel zwischen den beiden äußersten Atomen des Liganden inkl. Wasserstoffatome, so dass deren Van-der-Waals-Radien gerade tangiert werden (Schema 9). Der Abstand von 2.28 Å entspricht in etwa dem Mittelwert der Phosphan-Übergangsmetall-Bindungslängen. Für asymmetrische Liganden mit unterschiedlichen Substituenten wird der Winkel über die Halbwinkel  $\theta_i$  der jeweiligen Substituenten  $i$  gemittelt. Dies führt zur Gleichung 1.<sup>[19]</sup>



**Schema 9:** Bestimmung des Tolman-Winkels  $\theta$  für symmetrische Phosphane,

L = Alkyl, Aryl,....

$$\theta = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\theta_i}{2} \quad (1)$$

Der für das Phosphan **2** über Gleichung 1 berechnete Winkel beträgt 154°. Dies ist deutlich größer als der vergleichbare Wert für Triphenylphosphan (145°) und liegt im Bereich von P(*o*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (je nach Spannung und Orientierung der Methylsubstituenten 141 - 165°).<sup>[19]</sup> Dieser Wert ist jedoch nicht absolut, da das Phosphan **2** zum einen bidentat agieren kann und

zum anderen im Molekül durch Rotation der Bindungen in den sterisch anspruchsvollen Phosphonyl-estergruppen eine gewisse Flexibilität herrscht.

Die elektronischen Eigenschaften können aus der  $^1J(^{31}\text{P} - ^{77}\text{Se})$  Kopplung abgeleitet werden (s. 2.2.3).<sup>[19,20]</sup> Diese liegt mit 763 Hz im Bereich von Phenylphosphanverbindungen mit elektronenziehenden Substituenten wie Cl-, F- oder CF<sub>3</sub>-Gruppen, was für einen hohen s-Charakter des freien Elektronenpaares des zugrundeliegenden Phosphans **2** und damit eine geringere  $\sigma$ -Donorkapazität spricht.

Als Sonde zur Ermittlung der elektronischen Eigenschaften des Phosphans, welche über den Tolman-Electronic-Parameter, TEP, bestimmt werden, dienen Nickel-Komplexe des Typs  $\text{L}_3\text{P} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_3$  (L = Alkyl, Aryl, Allyl,...). Dieser kann aus der Reaktion des Phosphans mit Mond'scher Flüssigkeit,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , erhalten werden.<sup>[19]</sup> Aus dem IR-Spektrum des Komplexes wird dann die Wellenzahl der CO-Streckschwingung entnommen. Je nachdem wie stark das Phosphan Elektronen auf das Metallzentrum verschiebt, wird die d- $\pi$ -Rückbindung des Metalls an das CO-Fragment geschwächt und somit die Länge der Metall-CO-Bindung verändert. Dies resultiert in einer bathochromen Verschiebung der Streckschwingung. Diese Phosphan-spezifischen Streckschwingungen sind für viele Verbindungen bekannt, was eine Einordnung zulässt. Aus dem TEP lässt sich indirekt der p-Charakter der Phosphan-Metall-Bindung und damit der p-Charakter des freien Elektronenpaares im ungebundenen Phosphan ermitteln. Stärker elektronenschiebende Phosphane besitzen einen höheren p-Charakter. Aus diesem Wert lassen sich ebenfalls die substituentenspezifischen Beiträge  $x_i$  zur Elektronendonorkapazität ermitteln (Gleichung 2). Der Literaturwert für  $x_{\text{ph}}$  beträgt 4.3.<sup>[20b]</sup>

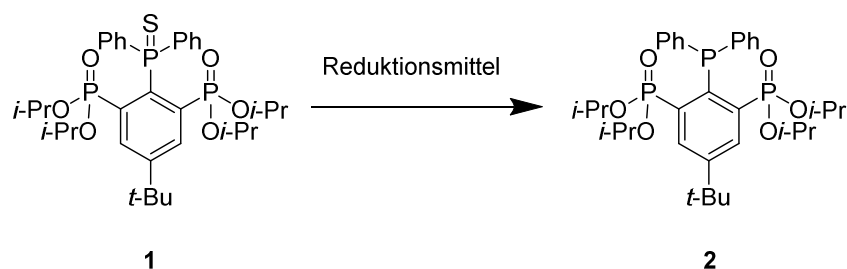
$$\nu(\text{CO}_{\text{Ni}}) = 2056.1 + \sum_{i=1}^3 x_i \quad (2)$$

Aufgrund der Flüchtigkeit und Toxizität von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  wird dieses nur noch selten verwendet. Stattdessen wird die Koordination des Phosphans an Rhodium(I)carbonyle betrachtet. Diese sind aufgrund der einfachen Synthese, ihrer Stabilität und geringen Toxizität ideale Ausgangsmaterialien. In der Literatur sind bereits viele Phosphanliganden mit ihren  $\text{CO}_{\text{Rh}}$ - als auch  $\text{CO}_{\text{Ni}}$ -Schwingungen bekannt, so dass von der Rh-CO-Schwingung auf  $\nu(\text{CO}_{\text{Ni}})$  umgerechnet werden kann.<sup>[20b]</sup> Der in dieser Arbeit dargestellte Komplex  $[\text{Rh}(\text{RPPH}_2)(\text{CO})\text{Cl}]$  (Kapitel 6) zeigt eine Absorptionsbande bei  $\nu(\text{CO}_{\text{Rh}})$  1982  $\text{cm}^{-1}$ , was  $\nu(\text{CO}_{\text{Ni}})$  2072  $\text{cm}^{-1}$  entspricht. Diese liegt zwischen  $\text{Ph}_3\text{P}$  (2069  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{P}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$  (2071  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $\text{P}(p\text{-Cl-}$

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (2073 cm<sup>-1</sup>). Nach Anwenden von Gleichung 2 und Einsetzen von  $x_{\text{Ph}}$  (s.o.) wird für den Phosphonylsubstituenten R ein Wert von  $x = 7.6$  erhalten. Dies liegt zwischen den Werten, welche für *para*-Chlorphenyl- (5.6), *para*-Fluorphenyl- (5.1) und penta-Fluorphenylgruppen (11.0) bestimmt wurden. Dies bestätigt das Ergebnis, welches aus der P–Se-Kopplung und dem TEP ermittelt wurden. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass es sich um einen Rhodiumkomplex handelt in dem der Ligand bidentat agiert. Die Rhodium-Carbonyl-Schwingung wird ebenfalls durch die Koordination des Phosphonsäureesters beeinflusst. Da jedoch das gleiche Ergebnis mit zwei unabhängigen Methoden, zum einen über die Selen-Phosphor-Kopplung und zum anderen über den TEP bzw. über die  $\nu(\text{CO}_{\text{Rh}})$ -Schwingung, erhalten wurde, kann dies jedoch als passend angesehen werden. Bei dem Phosphan **2** handelt es sich somit um einen schwächeren  $\sigma$ -Donor als Ph<sub>3</sub>P.

### 5.3 Zusammenfassung

Da das Phosphan [1-Ph<sub>2</sub>P-4-*t*-Bu-(2,6-(*i*-PrO)<sub>2</sub>PO)-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>] (**2**) nicht aus der Reaktion zwischen RLi und Ph<sub>2</sub>PCl isoliert werden konnte, wurden in diesem Kapitel mehrere Methoden auf ihre Eignung untersucht, dass entsprechende Phosphansulfid **1** zu reduzieren (Schema 10). Dabei sind sowohl literaturbekannte als auch neue Wege beschrrieben worden (Tabelle 2).



**Schema 10:** Schematische Darstellung der untersuchten Reduktion.

Silicochloroform, HSiCl<sub>3</sub>, ist eine sehr Lewis-saure Verbindung, was zur Spaltung der Phosphonsäureester führt. Diese Verbindung wurde daher ausgeschlossen. LiAlH<sub>4</sub> reduziert ebenfalls die Phosphonsäureester und eignet sich daher nicht. Aufgrund der Dauer und Sauerstoffempfindlichkeit der Reaktion wurden Bu<sub>3</sub>SnH und Me<sub>3</sub>SnH als Reagenzien ausgeschlossen. Die Reduktionsmittel NaBH<sub>4</sub>, Cp<sub>2</sub>Zr(H)Cl, Cp<sub>2</sub>Ni waren aufgrund von geringem oder keinem Umsatz nicht geeignet. Elementare Metalle wie Natrium oder Magnesium stellten sich als zu reaktiv heraus und führten vermehrt zu Nebenreaktionen. Als effektivster Weg stellte sich die Reduktion mit Natriumhydrid in siedendem Xylol oder die Reduktion mit Collman's Reagenz, Na<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub>·1.5 Glyme, in siedendem Toluol heraus.

**Tabelle 2: Übersicht über die Reduktionsmethoden und ihre Ergebnisse.**

Reduktionsmittel	Umsatz /%	isolierte Ausbeute /%
Natriumnaphthalid	60	0
NaBH <sub>4</sub> bzw. Superhydride®	0	0
K- /L-Selectride®	99	0
Schwartz Reagenz	0	0
Nickelocen/Allyliodid	64	0
Bu <sub>3</sub> SnH bzw. Me <sub>3</sub> SnH	90	0
PMHS/AIBN	41	0
Natriumhydrid	99	47
Collman's Reagenz	99	50 (kristallin)

## 5.4 Experimenteller Teil

### 5.4.1 Allgemeines

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Standardverfahren gereinigt und vor dem Gebrauch destilliert und über Molsieb gelagert.<sup>[21]</sup> Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Das Argon wurde zuvor über Molsieb 4 Å getrocknet. Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit den Spektrometern *Bruker DPX-300*, *DRX-400*, *DPX-500*, *Varian Mercury 200* und *Varian Inova 600* ermittelt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die Signale von Tetramethylsilan (<sup>1</sup>H und <sup>29</sup>Si) und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85% in D<sub>2</sub>O, <sup>31</sup>P) kalibriert. Für die <sup>13</sup>C-Spektren wurden die Lösungsmittelsignale als interner Standard verwendet (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 128.06 ppm, CDCl<sub>3</sub>: 77.00 ppm). Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Zuordnung der Signale im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erfolgte durch Messung von gHSQC- und gHMBC-Spektren. Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *CHNS-932* der Firma *Leco* sowie dem *VarioMicroCube* der Firma *elementar* durchgeführt. Die Elektrospray-Massenspektren wurden mit dem Gerät *Thermoquest Finnigan Instrument* aufgenommen. Dabei diente Acetonitril, Dichlormethan oder Methanol (c = 0.1 mg/ml) als mobile Phase. Die ESIMS und die Elementaranalysen wurden nicht unter vollständig inerten Bedingungen durchgeführt. Die IR-Spektren wurden auf einem *Perkin Elmer Two* (ATR) gemessen und sind in Wellenzahlen (cm<sup>-1</sup>) angegeben. Die Verbindungen Me<sub>3</sub>SnH<sup>[22]</sup>, Cp<sub>2</sub>Zr(H)Cl<sup>[9]</sup>, Cp<sub>2</sub>Ni<sup>[23]</sup> und Na<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub> · 1.5 Glyme<sup>[12]</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt

Teile dieses Kapitels wurden von Frau KATRIN LÖGERING im Rahmen eines Praktikums erarbeitet.

#### 5.4.2 Reaktion von Natriumnaphthalid mit RP(S)Ph<sub>2</sub> (1)

Eine Lösung von Natriumnaphthalid, dargestellt aus mit Hexan gewaschenem und getrocknetem Natrium (3.4 mg, 147 μmol) und Naphthalin (18.0 mg, 140 μmol) in THF (2 ml), wurde per Doppelnadel zu einer Lösung aus Verbindung **1** (50.1 mg, 74 μmol) in THF (5 ml) gegeben. Die schwarze Lösung wurde nach einer Stunde mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie untersucht.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (126.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) = -40.0 (s, Integral 2%, Ph<sub>2</sub>PH), 0.4 (s, Integral 16%, **2**), 13.0 (s, Integral 12%, **1**), 15.1 (s, Integral 30.5%, **2**), 16.1 (s, Integral 22%, RH), 18.3 (s, Integral 1%), 48.2 (s, Integral 5%, **1**), 62.1 (s, Integral 12%).

Diese Reaktion wurde zweimal bei -30 °C bzw. -78 °C mit dem gleichen Ergebnis wiederholt. Verwenden von Magnesiumanthracen zur Reduktion gibt bei -78 °C keine Reaktion. Bei Raumtemperatur wird ein zum Natriumnaphthalid-Ansatz (s.o.) vergleichbares Spektrum erhalten.

#### 5.4.3 Reaktion von Natriumborhydrid mit RP(S)Ph<sub>2</sub> (1)

Eine Suspension von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**, 300 mg, 0.4 mmol) und Natriumborhydrid (310 mg, 0.8 mmol) in THF (10 ml) wurde für zehn Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach Absetzen eines Feststoffs wurde die überstehende klare Lösung mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie untersucht.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ(ppm) = 13.70 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P - <sup>31</sup>P) = 11 Hz, RP(O)(Oi-Pr)<sub>2</sub>, **1**), 50.14 (t, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P - <sup>31</sup>P) = 11 Hz, RP(S)Ph<sub>2</sub>, **1**).

#### 5.4.4 Reaktion von K-Selectride<sup>®</sup> mit RP(S)Ph<sub>2</sub> (1)

Eine Lösung von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**, 300 mg, 0.4 mmol) in THF (10 ml) wurde mit K-Selectride (0.9 ml, 0.9 mmol, 1 M in Hexan) für acht Stunden am Rückfluss erhitzt. Die klare Lösung wurde im Vakuum eingeeengt und mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie untersucht.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm) = -0.47 (bs, Integral 11%), 0.67 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz, Integral 19%, **2**), 10.16 (bs, Integral 17%), 14.36 (bd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz, Integral 46%), 15.82 (s, Integral 4%, RH), 60.89 (s, Integral 2%).

#### 5.4.5 Reaktion von Superhydride<sup>®</sup> mit RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**)

Eine Lösung von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**, 300 mg, 0.4 mmol) in THF (10 ml) wurde mit Superhydride<sup>®</sup> (1.3 ml, 1.3 mmol, 1 M in Hexan) für zehn Stunden am Rückfluss erhitzt. Die klare Lösung wurde im Vakuum eingengt und mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie untersucht.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81.02 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ (ppm) = 13.0 – 19.8 (bs, Integral 72%), 38.88 (s, Integral 24%), 62.19 (s, Integral 4%).

#### 5.4.6 Reaktion von (*n*-Bu)<sub>3</sub>SnH mit RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**)

Eine Lösung von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**, 500 mg, 0.74 mmol) in THF (5 ml) wurde mit *n*-Bu<sub>3</sub>SnH (390  $\mu$ l, 429 mg, 1.47 mmol) für 18 h am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum (10<sup>2</sup> mbar) entfernt bevor bei 200 °C im Vakuum (10<sup>-2</sup> mbar) das entstandene (*n*-Bu<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>S mit einer Kugelrohrdestille abdestilliert. Das übelriechende Öl des Sumpfes wurde anschließend mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie untersucht.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.49 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ (ppm) = 0.2 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz, Integral 20%, **2**), 14.6 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, Integral 24%, RP(O)Ph<sub>2</sub>), 15.6 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz, Integral 40%, **2**), 16.7 (s, Integral 4%, RH), 37.26 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, Integral 5%, RP(O)Ph<sub>2</sub>).

Es tritt Oxidation zum Phosphanoxid auf. Die Reaktion mit Me<sub>3</sub>SnH führt zum gleichen Ergebnis. Das Öl riecht streng.

#### 5.4.7 Reaktion von Cp<sub>2</sub>Zr(H)Cl mit RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**)<sup>[9]</sup>

Eine Lösung von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**, 26 mg, 39  $\mu$ mol) in THF (2 ml) wurde mit Cp<sub>2</sub>Zr(H)Cl (10 mg, 39  $\mu$ mol) versetzt und 18 h am Rückfluss erhitzt und anschließend 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung im Vakuum eingengt und der Feststoff anschließend mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie untersucht.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.49 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 34.5 (bs, Integral 26%), 81.8 (s, Integral 18%), 165.75 (s, Integral 56%).

#### 5.4.8 Reaktion von Cp<sub>2</sub>Ni mit RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**)<sup>[12,14]</sup>

Die Reduktion von Verbindung **1** mit Cp<sub>2</sub>Ni, Allyliodid und P(OEt)<sub>3</sub> wurde nach einer Literaturvorschrift durchgeführt.<sup>[12,14]</sup>

Eine Lösung von Cp<sub>2</sub>Ni (84 mg, 0.44 mmol), RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**, 100 mg, 0.15 mmol) in Toluol (5 ml) wurde auf etwa 60 °C erhitzt, bevor ein Überschuss Allyliodid (120  $\mu$ l, 1.3 mmol) zugegeben wurde. Die grüne Lösung verfärbte sich schwarz, und ein schwarzer Feststoff fällt aus. Nach vier Stunden wurde der schwarze Feststoff abfiltriert und die grünliche Lösung auf ein Viertel eingengt. Nach Zugabe von P(OEt)<sub>3</sub> (1 ml) und drei Tage Rühren wurde die Lösung bis auf ein geringes Volumen eingengt und per <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie untersucht.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.49 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.2 (Integral 22%, **2**), 7.5 (P-Ni-Cp Komplex), 13.58 (Integral 9%, **1**), 15.7 (Integral 50%, **2**), 16.7 (Integral 20%, RH), 139.4 (s, P(OEt)<sub>3</sub>).

#### 5.4.9 Radikalische Reduktion von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) mit PMHS und AIBN

Eine Lösung von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**, 200 mg, 300  $\mu$ mol) in Toluol (5 ml) wurde mit PMHS (0.6 ml) und AIBN (5 mg, 3  $\mu$ mol) versetzt und 18 h am Rückfluss erhitzt. Die nun gelbe Lösung wurde im Vakuum eingengt und der farblose Feststoff mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie untersucht.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.1 (t, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, Integral 12%, **2**), 9.8 (d, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 11 Hz, Integral 6%, Heterozyklus), 13.55 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 11 Hz, Integral 26%, **1**), 15.65 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, Integral 27%, **2**), 16.7 (s, Integral 16%, RH), 49.9 (m, Integral 11%, **1**).

Problematisch an der Reaktion ist, dass die Menge an PMHS willkürlich gewählt werden musste, da vom Hersteller Acros Organic keine Angaben zur Kettenlänge, Konzentration, mittlerem Gewicht o. ä. gemacht wurden.

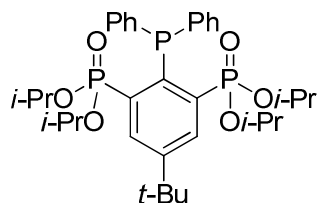
5.4.10 Darstellung von RPPh<sub>2</sub> (2)

## durch a) Reaktion mit NaH

Zu einer Suspension aus RP(S)Ph<sub>2</sub> (98 mg, 144 μmol) in über Molsieb (4 Å) getrocknetem Xylol (3 ml) wurde mit Hexan gewaschenes, getrocknetes NaH (8 mg, 318 μmol) gegeben. Diese Mischung wurde sechs Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum (10<sup>-2</sup> mbar) wurde der blass-gelbe kristalline Feststoff in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und vom zurückbleibenden Feststoff filtriert. Nach Einengen der farblosen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Lösung im Vakuum wurde RPPh<sub>2</sub> (2, 44 mg, 68 μmol, 47% d. Th.) als farbloser Feststoff erhalten.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ(ppm) = 0.4 (t, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, Integral 28%, 2), 15.7 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, Integral 58%, 2), 62.6 (s, Integral 13%), 78.79 (s, Integral 2%).

Die Verunreinigungen entstehen durch langes Erhitzen. Es handelt sich möglicherweise um die auch von FISCHER<sup>[25]</sup> beobachteten Thiophosphinsäuren Ph<sub>2</sub>P(S)OH bzw. Ph<sub>2</sub>P(O)SH.

durch b) Reaktion mit Na<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub>

Zu Na<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub> (55.3 mg, 81 μmol) in Toluol (10 ml) wurde RP(S)Ph<sub>2</sub> (31 mg, 90 μmol) gegeben, und die resultierende Suspension wurde 8 h am Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung färbte sich dabei tief schwarz. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der schwarze Feststoff mit Hexan extrahiert.

Nach Einengen der farbigen Hexanphasen (s.u.) ergaben sich 45 mg RPPh<sub>2</sub> (70 μmol, 85% d. Th.) als farbloser Feststoff. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Hexan bei 4 °C erhalten.

Der gebildete feine Niederschlag kann nicht durch Filtration oder Zentrifugieren entfernt werden. Auch Filtration über eine kurze Säule aus Celite<sup>®</sup>, Aluminiumoxid oder Silikagel erwies sich als nicht wirksam. Durch Celite<sup>®</sup> wandert der Feststoff durch, auf Aluminiumoxid wird das Phosphan oxidiert und nicht eluiert. Auf Silikagel wird Zersetzung des Phosphans zu RH beobachtet. Die Hexanphasen sind aufgrund von gelösten Eisenverbindungen gefärbt und werden zunehmend mit der Anzahl der Extraktionen gelber. Aus Hexan-Lösungen sedimentiert der schwarze Feststoff langsam. Dann wird die überstehende Lösung dekantiert

und etwas eingengt, worauf schwarzer Feststoff sedimentiert. Sobald ein farbloser Feststoff erhalten wird, handelt es sich um RPPH<sub>2</sub>. Diese Reaktion erwies sich als die beste Methode zur Darstellung von RPPH<sub>2</sub> auch in größeren Mengen bei jedoch sinkender Ausbeute.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ (ppm) = 1.01 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.19 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.40 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 4.44 (q,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 4 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 7.24 (m, 6 H, CH<sub>*ortho,para*</sub>), 7.44 (pt,  $J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 7$  Hz, 4 H, CH<sub>*meta*</sub>), 8.30 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 15$  Hz, 2 H, CH<sub>R</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ (ppm) = 23.7 (t,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 24.0 (s, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 30.9 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 35.0 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 70.7 (s, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 126.7 (s, CH<sub>*para*</sub>), 127.3 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 5$  Hz, CH<sub>*ortho*</sub>), 131.8 (d,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 11$  Hz, CH<sub>*meta*</sub>), 133.4 (d,  $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 18$  Hz, C1), 135.7 (t,  $^{2/3}J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 6$  Hz, CH<sub>R</sub>), 137.2 (d,  $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 16$  Hz, C21), 140.0 (ddd,  $J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 16$  Hz,  $J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 20$  Hz,  $J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 175$  Hz, C2), 151.7 (t,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 16$  Hz, C<sub>*t*-Bu</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (126.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ (ppm) = 15.6 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 0.1 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz, RPPH<sub>2</sub>). **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>49</sub>O<sub>6</sub>P<sub>3</sub> (646.67 g/mol): C, 63.15; H, 7.64. Gefunden: C, 63.1; H, 7.5. **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 647.1 (RPPH<sub>2</sub> + H)<sup>+</sup>, 662.1 [RP(O)Ph<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>. **Schmelzpunkt** 128 °C.

## 5.5 Kristallographie

Die Messung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **2** wurde auf einem Gerät vom Typ *XcaliburS CCD Diffraktometer* mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (0.71073 Å) bei 110 K durchgeführt. Zur Lösung der Struktur wurde die direkte Methode SHELXS97<sup>[1]</sup> und anschließende sukzessive Differenzfouriersynthese verwendet. Zur Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate SHELXL97<sup>[2]</sup> verwendet. Atomstreu Faktoren für neutrale Atome und Real- und Imaginärteile der Dispersion wurden den International Tables for X-Ray Crystallography<sup>[3]</sup> entnommen. Abbildungen wurden mit den Programmen SHELXP<sup>[4]</sup> und Diamond 3.0<sup>[5]</sup> erstellt.

- (1) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **1990**, A46, 467.
- (2) Sheldrick, G. M. SHELXL97; University of Göttingen, Deutschland, **1997**.
- (3) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **1992**; Teil C.
- (4) Sheldrick, G. M. *SHELXL. Release 5.1 Software Reference Manual*, Bruker AXS; Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- (5) Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization  
Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Deutschland.

**Tabelle 2: Kristalldaten von Verbindung 2.**

Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>49</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub>
Molgewicht /g/mol	646.64
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße /mm	0.28 x 0.27 x 0.16
Raumgruppe	<i>P2(1)/c</i>
a /Å	18.6192(8)
b /Å	9.8648(4)
c /Å	19.5371(8)
α /°	90
β /°	98.630(4)
γ /°	90
V / Å <sup>3</sup>	3547.8(3)
Z	4
P <sub>calc</sub> / Mg/m <sup>3</sup>	1.211
μ /mm <sup>-1</sup>	0.208
F(000)	1384
θ-Winkel	2.21 bis 25.50
h, k, l Werte	-22<=h<=22, -11<=k<=11, -23<=l<=23
gemessene Reflexe	28399
Vollständigkeit zu θ <sub>max</sub>	100.0%
Unabhängige Reflexe	6594
R[Int]	0.0495
Fixierungen	0
Verfeinerungsparameter	399
GooF (F <sup>2</sup> )	0.828
R1 (F) (I>2σ(I))	0.0343
wR2 (F <sup>2</sup> )	0.0724
Max/min Peak e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup>	0.332 und -0.296

## 5.6 Literatur

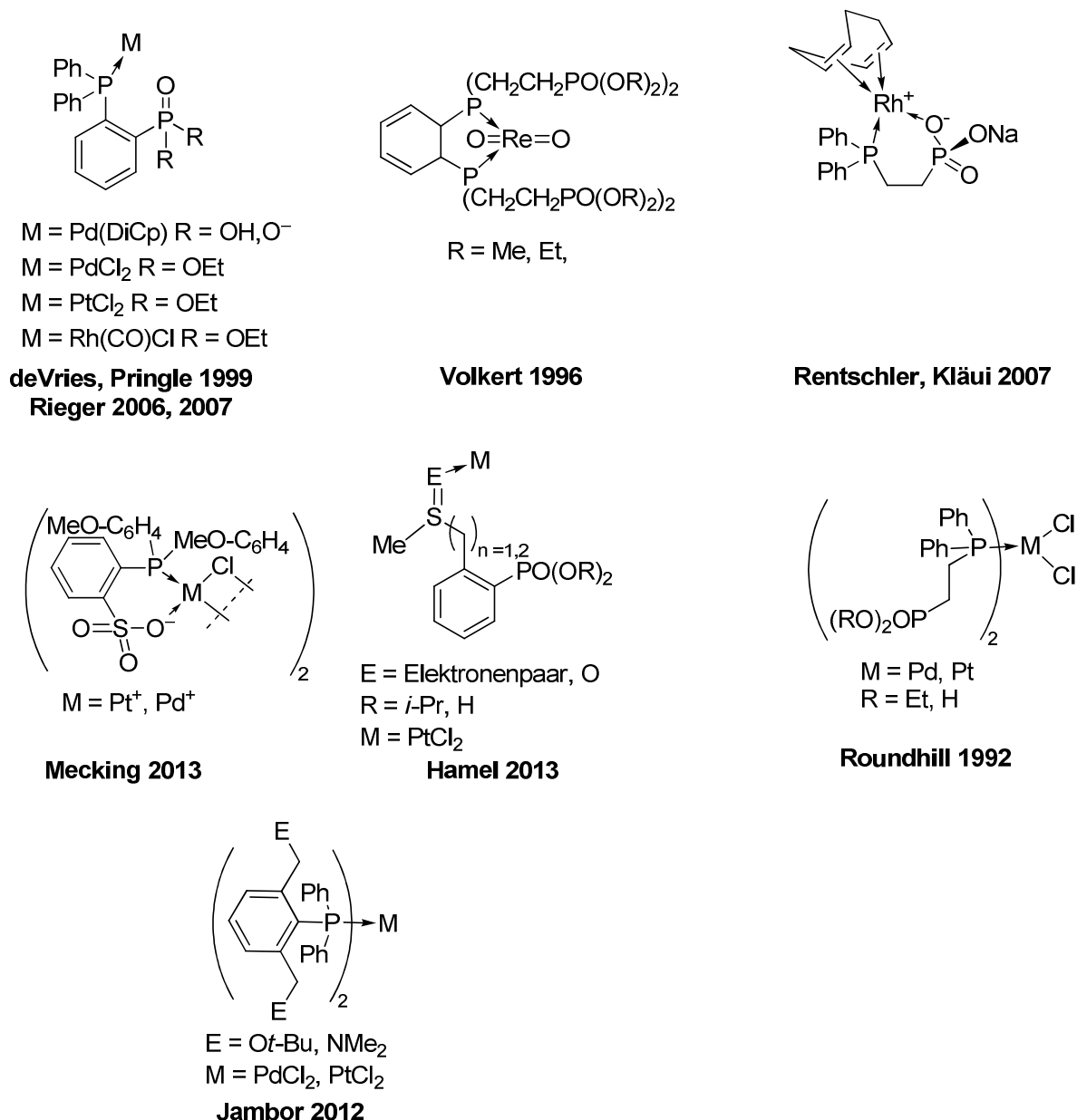
- (1) Downing, J. H.; Smith, M. B. in Lever, A. B. P.; McCleverty, J. A.; Meyer, T. J. *Comprehensive Coordination Chemistry II* Elsevier, Amsterdam, **2004**, 253–297.
- (2) Sexden-Penne, J. J. *Reductions by the Alumino- and Borohydrides in Organic Synthesis* Wiley & Sons Ltd, Weinheim, **1997**, 2. Ed., 166–167.
- (3) Gilheany, D. G.; Mitchell, C. M. *The Chemistry of Organophosphorus Compounds* Hartley, E. R. John Wiley & Sons Ltd., Weinheim, **1990**, 1. Ed., 152–190.
- (4) *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Phosphine, Carbonsäurephosphide und verwandte Verbindungen*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1986**, 4. Ausg. 59–61.
- (5) Horner, L.; Hoffmann, H.; Beck, P. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1584–1588.
- (6) Thaler, T.; Geittner, F.; Knochel, P. *Synlett.* **2007**, *17*, 2655–2658.
- (7) Mathey, F. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *87*, 371–377.
- (8) a) Mathey, F.; Sennyey, G. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *105*, 73–84. b) Mercier, F.; Mathey, F. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *177*, 255–263.
- (9) Buchwald, S. L.; LaMaire, S. J.; Nielsen, R. B.; Watson B. T.; King, S. M. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3895–3898.
- (10) Zablocka, M.; Delest, B.; Igau, A.; Skowronska, A.; Majoral, J-P. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5997–6000.
- (11) Romeo, R.; Wozniak, L. A.; Chatgililoglu, C. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9899–9902.
- (12) Collman, J. P.; Finke, R. G.; Cawse, J. N.; Brauman, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2515–2526.
- (13) a) Fe(CO)<sub>5</sub>: Mercier, F.; Mathey, F. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *231*, 237–244. b) W(CO)<sub>6</sub>, Cr(CO)<sub>6</sub>: Alvarez, B.; Alvarez, A.; Amor, I.; García, E.; Rui, M. A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10561–10563.
- (14) Collman, J. P. *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 342–347.
- (15) Brücker, R. *Reaktionsmechanismen*, **2004**, 3. Aufl., Elsevier, Amsterdam. Clive, D. L. J.; Wang, J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1192–1198.
- (16) Lockhart, T.P.; Reuter, H.; Schuh, W.; Puff, H.; Mitchell, T. N. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 61–72.
- (17) Kennedy, J. D.; McFarlane, W. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 7–14.

- (18) a) Bai, X.-F.; Ye, F.; Zheng, L.-S.; Lai, G.-Q.; Xia, C.-G.; Xu, L.-W. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8592–8594. b) Rahaim, R. J.; Maleczka, R. E. *Org. Lett.* **2011**, 13, 584–587. c) Huang, S.; Voigtritter, K. R.; Unger, H. B.; Lipshutz, B. H. *Synlett.* **2010**, 2041. d) Dal Zotto, C.; Virieux, D.; Campagne, J. M. *Synlett* **2009**, 276–278.
- (19) Tolman, C. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313–347.
- (20) a) Malito, J.; Alyea, E. C. *Phosphorus, Sulfur, Silicon relat. Elem.* **1990**, 54, 95–99. b) Muller, A.; Otto, S.; Roodt, A. *Dalton Trans.* **2008**, 650–657.
- (21) Amarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals* **2003**, Elsevier, Amsterdam.
- (22) Hayashi, K.; Iyoda, J.; Shiihara, I. *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 81–91.
- (23) a) Harder, V.; Werner, W. *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, 157–158. b) Wilkinson, G.; Pauson, P. L.; Cotton, F.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1970–1974.
- (24) Fischer, J. Dissertation **2008**, TU Dortmund.

## 6. Darstellung von Metallkomplexen des Chelatliganden RPPh<sub>2</sub>

### 6.1 Einleitung

Palladium ist ein vielseitiger Katalysator für eine große Anzahl von Reaktionen. Die Hydrierung von C-C-Doppelbindungen mit Wasserstoff, die Wacker-Hoechst-Oxidation von Alkenen mit Sauerstoff sowie die Kreuzkupplungen zur Darstellung komplexer Moleküle sind wichtige heterogene als auch homogene palladiumkatalysierte industrielle Prozesse.<sup>[1]</sup> Für die Entwicklung der jeweiligen nach ihnen benannten Kreuzkupplungen wurden HECK, NEGISHI und SUZUKI 2010 mit dem Nobelpreis geehrt. Dies unterstreicht, welche enorme Bedeutung diese Reaktionen erlangt haben. Neben diesen haben sich weitere Kreuzkupplungen wie die Kumada-, Hiyama- oder die Sonogashirakupplung etabliert.<sup>[2]</sup> In diesen Kupplungen werden Aryl- oder Alkylhalogenide bzw. -triflate, Alkine (Sonogashira) oder Alkene (Heck) mit Arylstannanen (Stille), Arylzinkhalogeniden (Negishi) oder Arylboraten (Suzuki-Miyaura) palladiumkatalysiert verknüpft.<sup>[3]</sup> Die katalytisch aktive Palladium(0)spezies wird über phosphanbasierte Liganden wie Ph<sub>3</sub>P oder Cy<sub>3</sub>P stabilisiert. Neben Palladium ist ebenfalls Nickel in der Corriu-Kumada-Kreuzkupplung aktiv.<sup>[2]</sup> N,P,N- und O,P,O-koordinierende Palladiumverbindungen, welche aktiv in der Suzuki-Miyaura-Kupplung sind, wurden von JAMBOR publiziert.<sup>[4]</sup> In der Literatur sind bisher keine Kristallstrukturen von Palladium(II)komplexen zu finden, in denen intakte Phosphonsäureester an der Koordination des Palladiumatoms beteiligt sind. Es ist jedoch bekannt, dass diese Ester unter dem Einfluss von Palladiumhalogeniden und anderen Edelmetallsalzen wie Rhodium- und Rutheniumchlorid gespalten werden können.<sup>[5]</sup>



**Schema 1:** Bekannte P/(RO)<sub>x</sub>PO Metallkomplexe und verwandte Verbindungen.<sup>[6,7,8,9]</sup>

Von RIEGER<sup>[6,7]</sup>, PRINGLE<sup>[6]</sup> und MECKING<sup>[7]</sup> wurden Verbindungen dargestellt, welche anionische Donoren wie Phosphonsäuren und Sulfonsäuren zusätzlich zu einem Phosphan zur Koordination des Palladiumatoms oder anderer Metallatome verwenden (Schema 1). Versuche zur Untersuchung ihrer Katalyseaktivität wurden mit den Palladiumkomplexen bisher nicht unternommen.

Rhodiumkomplexe von Triorganophosphanen sind seit langem bekannt und haben eine vielseitige Anwendung in der Katalyse gefunden. Die Verbindung Na[Rh(COD)(O)<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>] wurde von KLÄUI und RENTSCHLER zur Darstellung von nanostrukturierten Rhodiumclustern durch Reduktion des Komplexes unter

Wasserstoffatmosphäre genutzt.<sup>[8]</sup> Die resultierenden Clusterverbindungen erwiesen sich als sehr aktive Katalysatoren für die Hydrierung von Alkenen und Nitrogruppen.<sup>[8]</sup> Einige Rhodiumnorbordienylkomplexe des Typs  $[\text{Rh}(\text{R})(\text{Me})\text{PCH}_2)_2(\text{NBD})]\text{BF}_4$  ( $\text{R} = t\text{-Bu}, \text{Et}_3\text{C}, \text{Adamantyl}, c\text{-C}_5\text{H}_9, c\text{-C}_6\text{H}_4$ ) zeigten katalytische Aktivität in der Hydrierung von Acylarylaminen.<sup>[10]</sup> Eine weitere Anwendung von Rhodiumkomplexen ist die Hydroformylierung von Doppelbindungen mit Synthesegas.<sup>[11]</sup> Seit der Entdeckung dieser Reaktion durch ROELEN in den vierziger Jahren<sup>[12]</sup> nimmt ihre Bedeutung stetig zu, was sich auch in der immer größeren Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet widerspiegelt. Die katalytisch aktive Spezies ist ein Rhodiumkomplex des Typs *trans*-(L)<sub>3</sub>Rh(CO)H. Eine Vielzahl von phosphorbasierten Liganden wird eingesetzt, um das Rhodiumzentrum zu koordinieren, wobei die besten Ergebnisse in der Hydroformylierung mit Phosphinitliganden mit großen Bisswinkeln erhalten werden. Bisher sind jedoch keine P/P=O-chelatisierenden Liganden und ihre Rhodiumkomplexe in der Literatur zur Hydroformylierung eingesetzt worden.<sup>[11]</sup>

Phosphankomplexe des Rutheniums haben sich in der „Noyori-Reduktion“ als hochaktive Katalysatoren zur asymmetrischen Reduktion von Ketonen mit Wasserstoff erwiesen. Als Phosphanliganden werden in der Regel BINAP und seine Derivate verwendet.<sup>[13]</sup> Die Auszeichnung von NOYORI mit dem Nobelpreis im Jahr 2001 unterstreicht die Bedeutung auch dieser Reaktion. Weiter werden Alkylidenruthenium Komplexe in der Metathese von Olefinen eingesetzt. Auch die Erforschung dieser Reaktion durch GRUBBS, SCHROCK und CHAUVIN wurde im Jahr 2005 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.<sup>[14]</sup>

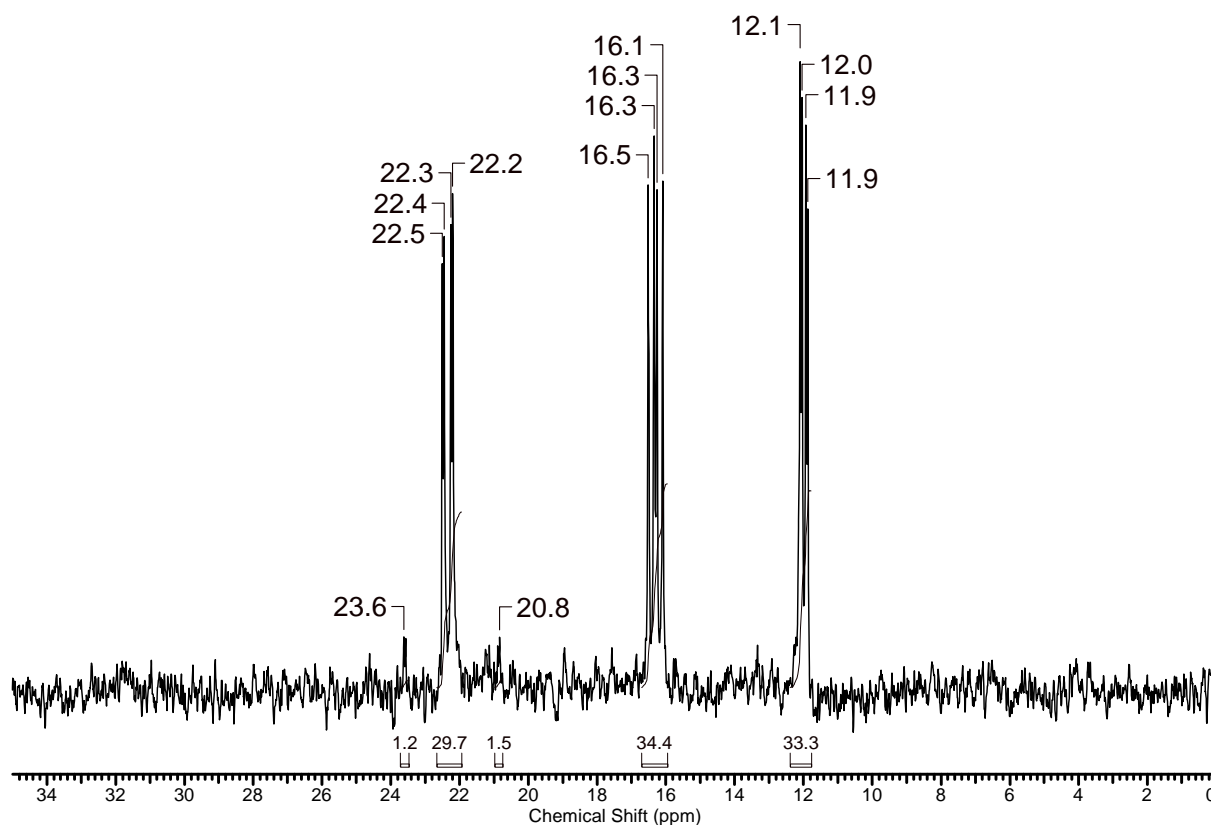
Lange Zeit wurde Gold für nur geringfügig katalytisch aktiv gehalten. Seit den 1980iger Jahren jedoch kam es zu einem Umdenken, nachdem sowohl Anwendungen für heterogen- als auch homogenkatalysierte Reaktionen gefunden wurden.<sup>[15]</sup> Mittlerweile ist das Anwendungsgebiet sehr breit.<sup>[16]</sup> So finden Goldkomplexe Anwendung als homogene Katalysatoren für Zyklisierungsreaktionen von Alkenen sowie in Hydrierungen, Borylierungen und Carboaurierungen von Doppelbindungen.<sup>[16]</sup> Gold-Nanopartikel sind exzellente Katalysatoren zur Oxidation von Methan, Zuckern und Alkoholen und zur Reduktion von Stickoxidgasen.<sup>[17]</sup> Des Weiteren werden Gold(I)-verbindungen als Antikrebsmedikamente verwendet.<sup>[18]</sup>

In diesem Kapitel werden verschiedene Übergangsmetallkomplexe des im Kapitel 5 dargestellten Phosphans RPPH<sub>2</sub> vorgestellt.

## 6.2 Ergebnisse und Diskussion

### 6.2.1 Reaktion von RP(S)Ph<sub>2</sub> (1) und RPPH<sub>2</sub> (2) mit Metallcarbonylen

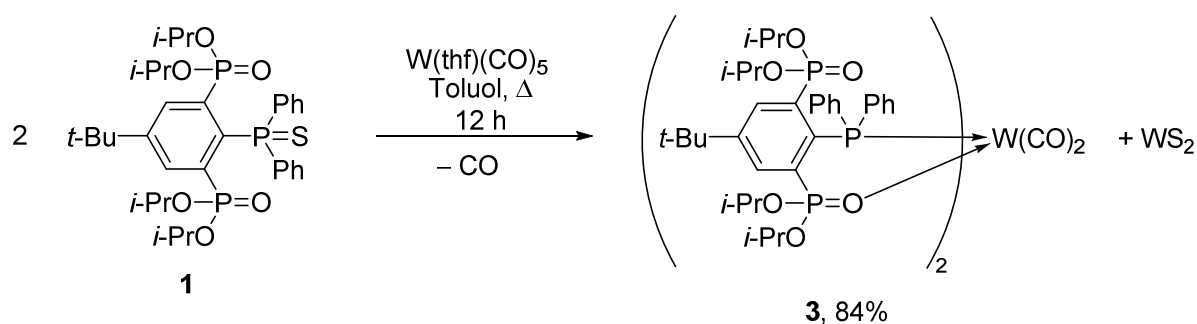
Die Reaktion von einem Äquivalent RP(S)Ph<sub>2</sub> (1) mit einem Äquivalent W(thf)(CO)<sub>5</sub>, welches zuvor durch Bestrahlung von W(CO)<sub>6</sub> *in situ* dargestellt wurde, am Rückfluss in THF ergibt unter Gasentwicklung eine schwarze Suspension. Nach Filtration des unlöslichen schwarzen Feststoffs und Entfernen von überschüssigem W(CO)<sub>6</sub> durch Sublimation im Vakuum wird ein Wolframkomplex **3** als brauner Feststoff erhalten. Dieser zeigt im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) drei Dubletts von Dubletts im Verhältnis von 1:1:1 bei  $\delta$  12.0 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  4 /14 Hz), 16.2 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  14 /19 Hz) und 22.3 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  4 /19 Hz,  $^1J(^{31}\text{P} - ^{183}\text{W})$  223 Hz) (Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Ausschnitt aus dem <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> von Verbindung **3**.

Die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Verschiebungen sowie die Wolfram-Phosphor-Kopplungskonstante entsprechen denen bereits bekannter Komplexe wie W(Ph<sub>3</sub>P)(CO)<sub>5</sub> oder *cis*-W(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>.<sup>[19]</sup> Es ist kein zweiter Signalsatz zu beobachten. Aufgrund des sterischen Anspruchs des Phosphans **2** ist jedoch eine *trans*-Anordnung der Liganden zu vermuten.

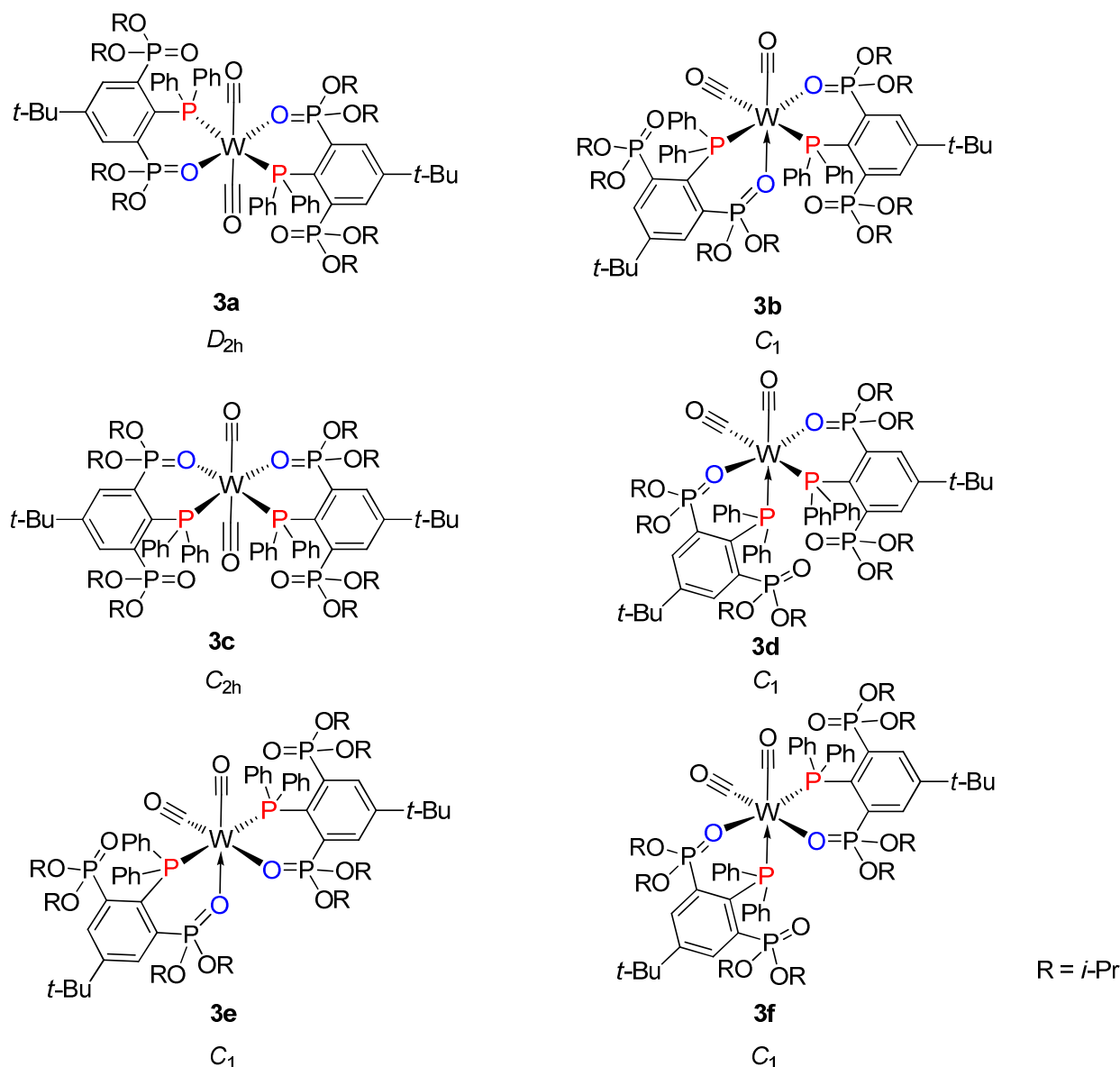
Kristalle der Verbindung wurden aus Toluol bei 4 °C erhalten. Diese stellten sich als kristallographisch nicht lösbare nichtmeroedrische Zwillinge heraus.



**Schema 2:** Darstellung des Wolframkomplexes **3**.

Eine Elementaranalyse des kristallinen Feststoffs zeigt, dass es sich um einen 2:1-Komplex des Phosphans **2** handelt (Schema 2). So haben 0.5 Äquivalente W(thf)(CO)<sub>5</sub> als Reduktionsmittel unter Bildung von schwarzem WS<sub>2</sub> reagiert, während das zweite halbe Äquivalent vom gebildeten Phosphan **2** unter Freisetzung von Kohlenmonoxid komplexiert wurde. Der Komplex W(RPPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> (**3**) ist gut löslich in organischen Lösungsmitteln abgesehen von Hexan. Der Laborluft ausgesetzt, zersetzt Verbindung **3** sich innerhalb von einem Tag zum Phosphanoxid (s. 2.2.3) und zum Phosphoran (s. 4.2.2).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden vier Signale der Methylprotonen der vier *iso*-Propylgruppen bei  $\delta$  0.98, 1.09, 1.20 und 1.35 als Dubletts beobachtet. Die *iso*-Propylgruppen sind somit diastereotop. Eine Esterspaltung tritt nicht auf. Es kann aus den <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren geschlossen werden, dass zusätzlich zum Phosphan eine Phosphonylgruppe das Wolframatom koordiniert. Dies lässt die Bildung von sechs Isomeren (**3a** - **3f**) von Verbindung **3** zu (Schema 3).



**Schema 3:** Mögliche Isomere von Verbindung **3** und ihre jeweilige Punktgruppe.

Im IR-Spektrum von  $W(RPPH_2)_2(CO)_2$  (**3**) werden zwei starke Banden bei  $2008\text{ cm}^{-1}$  und  $1871\text{ cm}^{-1}$  sowie eine schwache Bande bei  $1835\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Es muss sich aufgrund der Anzahl der Banden um eine wenig symmetrische Verbindung der Punktgruppe  $C_1$  handeln. Die große Differenz zwischen den Wellenzahlen der Banden deutet darauf hin, dass eine CO-Gruppe in *trans*-Position zu einem starken Donor und eine CO-Gruppe in *trans*-Position zu einem schwachen Donor steht. Dies trifft auf die Verbindungen **3b** und **3f** zu. Eine genaue Zuordnung zu einem bestimmten Isomer ist jedoch nicht möglich. Dennoch kann aus den analytischen Daten geschlossen werden, dass die Phosphonsäureester ebenfalls in der Lage sind, CO-Gruppen am Wolframatom zu verdrängen. Dies steht im Gegensatz zum Chrom-Komplex  $Cr(RSbPh_2)(CO)_5$ , welcher von HENN dargestellt wurde.<sup>[20]</sup> In dieser Verbindung

kommt es nicht zur Koordination der Phosphonsäureester an das Chromatom unter Verdrängung von Carbonylgruppen.<sup>[20]</sup>

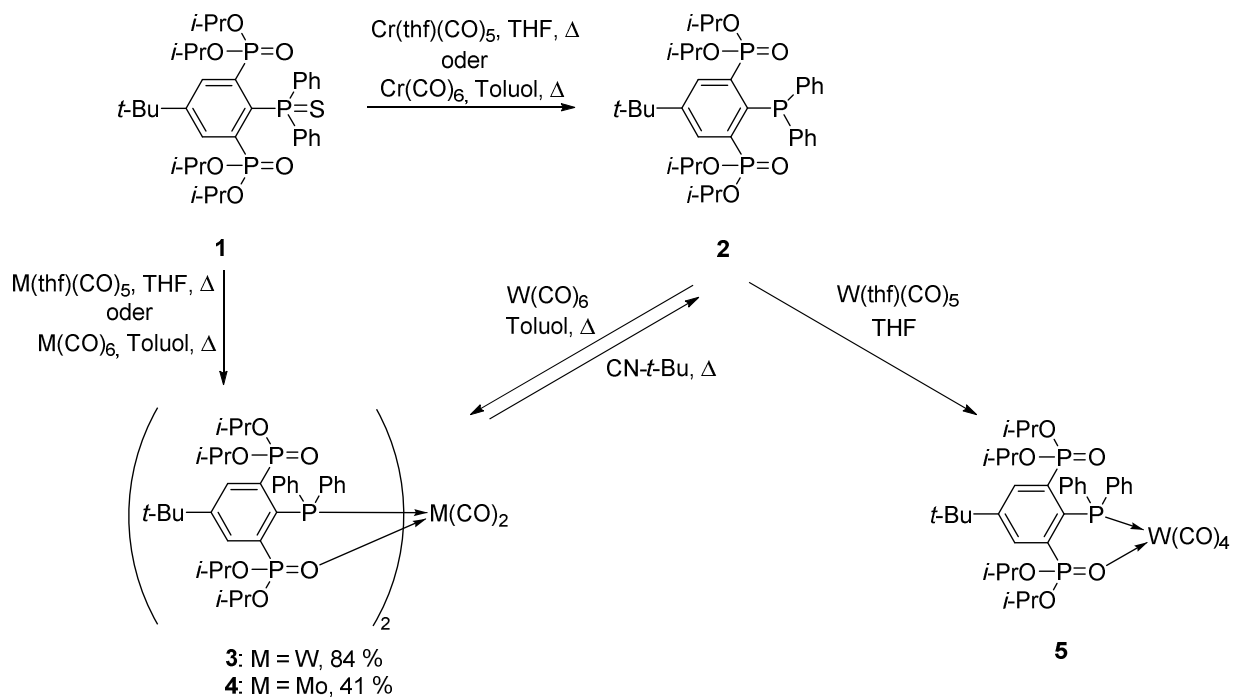
Durch thermische Belastung von W(CO)<sub>6</sub> in Lösungsmitteln wie Toluol oder Acetonitril ist es ebenfalls möglich, mehrere Carbonylgruppen zu verdrängen. So führt die Reaktion von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**) mit W(CO)<sub>6</sub> in siedendem Toluol ebenfalls zur Bildung von W(RPPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> (**3**).

Wird die Reaktion des Phosphansulfids **1** in Toluol mit Mo(CO)<sub>6</sub> anstelle von W(CO)<sub>6</sub> durchgeführt, wird der analoge Molybdänkomplex Mo(RPPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> (**4**) erhalten. Dieser zeigt im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum drei Dubletts von Dubletts im Verhältnis 1:1:1 bei  $\delta$  12.3 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  4/13 Hz), 18.3 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  13/19 Hz) und 32.6 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  4/20 Hz). Die Signale sind vergleichbar mit denen des Wolframkomplexes **3**.

Die Reaktion des Phosphansulfids **1** mit Cr(CO)<sub>6</sub> in Toluol führt nur zur Reduktion unter Bildung des Phosphans **2**, ohne dass ein Komplex erhalten wird. Dieser ist auch über die Bestrahlung von Cr(CO)<sub>6</sub> in THF in Gegenwart von RPPH<sub>2</sub> (**2**) nicht zugänglich. Ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt nur das Phosphan **2**.

Die Bestrahlung von W(CO)<sub>6</sub> in THF in Gegenwart des Phosphans **2** führt zu einem anderen Produkt. Die gelbe Lösung zeigt im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum drei Signale bei  $\delta$  12.8 (pt,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  10 Hz), 15.7 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  10/12 Hz) und 43.2 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  10/12 Hz,  $^1J(^{31}\text{P} - ^{183}\text{W})$  237 Hz), welche unter Vorbehalt W(RPPH<sub>2</sub>)(CO)<sub>4</sub> (**5**) zugeordnet werden (Schema 4). Die Verbindung **5** wurde jedoch nicht weiter untersucht, da sie hydrolysierte.

6. Darstellung von Metallkomplexen des Chelatliganden RPPH<sub>2</sub>

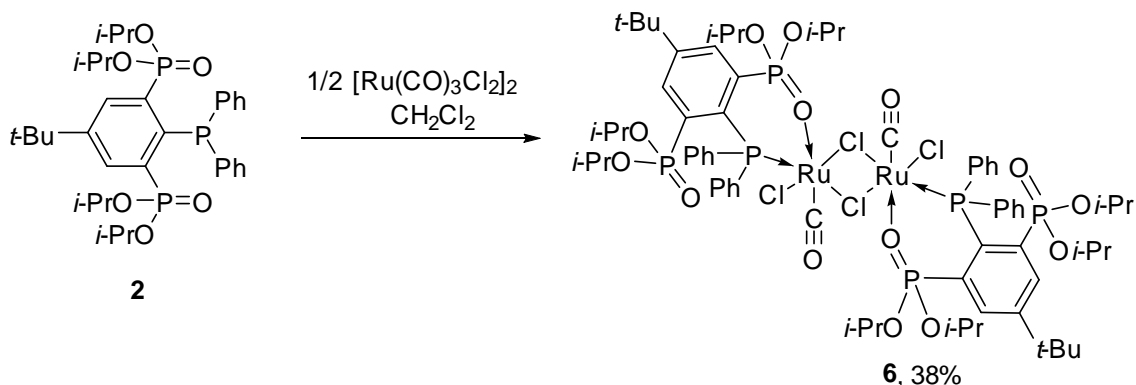


**Schema 4:** Reaktionsschema zur Darstellung der phosphankoordinierten Metallcarbonyle **3**, **4** und **5**.

Zur Freisetzung des Phosphans **2** aus Komplex **3** wird dieser mit *t*-BuNC im Rückfluss erhitzt. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind die Signale des Phosphans **2** als verbreiterte Singulets bei  $\delta$  15.8 und 0.4 zu beobachten.

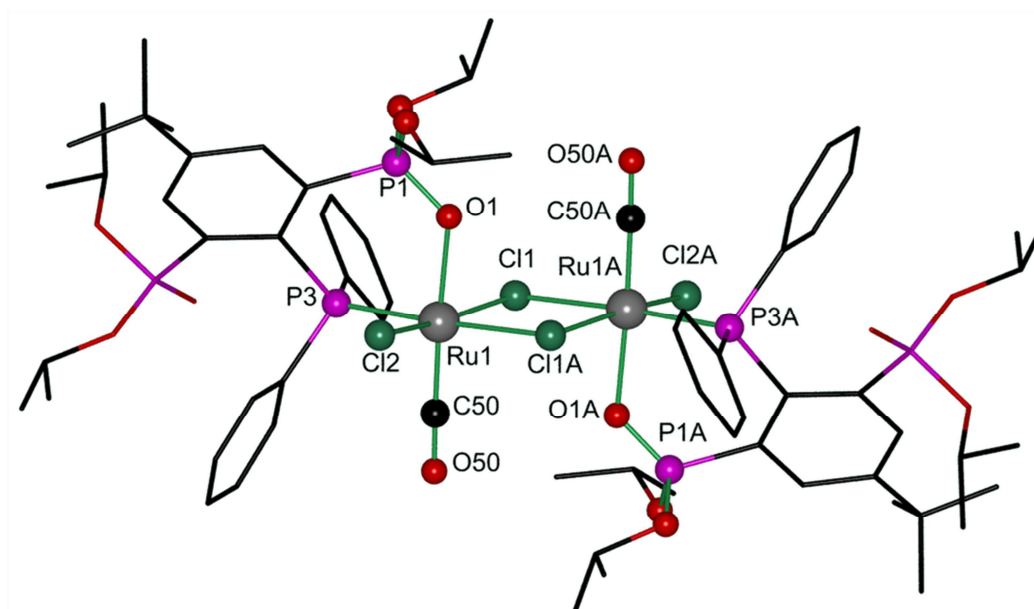
6.2.2 Darstellung von [Ru(RPPh<sub>2</sub>)(CO)(Cl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (6)

Die Reaktion von zwei Äquivalenten RPPh<sub>2</sub> (2) mit einem Äquivalent [Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergibt eine rote Lösung, aus der mit Hexan Verbindung 6 als ein roter Feststoff ausgefällt wurde. Durch Kristallisation aus einem Gemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Hexan wurden Kristalle der Verbindung 6 erhalten (Schema 5). Wie im Wolframkomplex 3 wurde auch hier eine Carbonylgruppe durch eine Phosphonylgruppe verdrängt.



**Schema 5:** Darstellung des Rutheniumkomplexes 6.

Die Molekülstruktur der Verbindung 6 ist in Abbildung 2 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt.



**Abbildung 2:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Rutheniumkomplexes 6. Alle Wasserstoffatome und ein fehlgeordnetes Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetrie  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

Verbindung **6** kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe *I4(1)/a* mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Es handelt sich um einen zentrosymmetrischen zweikernigen Komplex, in dem zwei symmetrieäquivalente Rutheniumkationen Ru(1) und Ru(1A) über zwei Chloridanionen Cl(1) bzw. Cl(1A) in einem planaren, viergliedrigen Ring verknüpft sind. Das Rutheniumkation Ru(1) ist oktaedrisch umgeben mit den drei Chloridanionen Cl(1), Cl(1A) und Cl(2) sowie dem Phosphan P(3) in den äquatorialen Positionen und einer Carbonylgruppe (C50) und dem Sauerstoffatom O(1) der Phosphonylgruppe in der axialen Position. Die Ru(1)–Cl(1)- bzw. Ru(1)–Cl(1A)- und Ru(1)–Cl(2)-Abstände sind mit 2.4177(11) Å, 2.4947(10) Å und 2.3929(11) Å unterschiedlich lang. Die Koordination von Cl(1A) an das Ru(1)-Atom ist deutlich schwächer als die Ru(1)–Cl(1)- bzw. Ru(1)–Cl(2)-Bindungen. Dies lässt sich auf den *trans*-Einfluss des Phosphans P(3) zurückführen, der zu einer deutlichen Verlängerung der Bindung führt.<sup>[6a,21,22]</sup> Die Ru(1)–P(3)-Bindung ist mit 2.3038(10) Å länger als die Ru(1)–O(1)-Bindung (2.123(3) Å). Sie ist im Vergleich zu den literaturbekannten Komplexen (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Ru(CO)H<sub>2</sub>,<sup>[23a]</sup> (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Ru(OAc)<sup>[23b]</sup> und [Cp<sub>2</sub>Ru(P/SO<sub>3</sub>)P(OEt)<sub>3</sub>]Cl<sup>[23c]</sup> kurz, aber deutlich länger als in *cis*-Ru[P(Ph)(2-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.217(1) bzw. 2.219(1) Å)<sup>[23d]</sup>. Dafür ist der O(1)–Ru(1)-Abstand sehr kurz im Vergleich zu *cis*-Ru[P(Ph)(2-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.299(3) bzw. 2.257(3) Å).<sup>[23d]</sup> Die P(1)–O(1)-Bindung ist mit 1.479(3) Å im Vergleich zur P(2)–O(2)-Bindung (1.464(3) Å) durch die Koordination an das Rutheniumkation geringfügig verlängert.

**Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Metallkomplexes 6.**

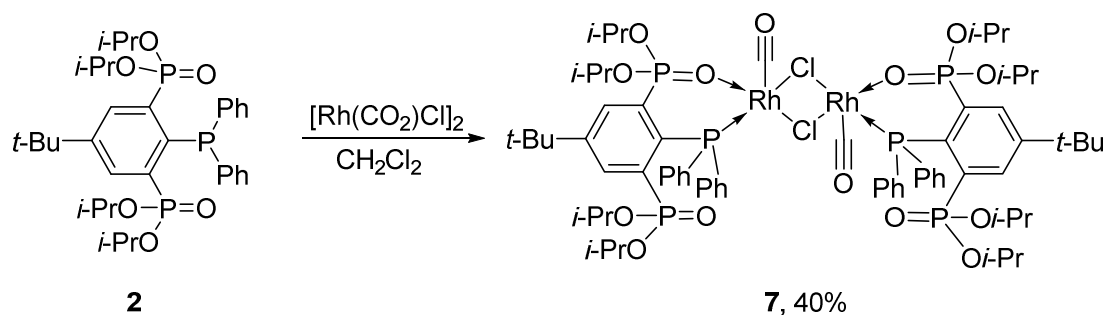
Ru(1)–P(3)	2.3038(10)	P(1)–O(1)	1.479(3)	P(2)–O(2'')	1.598(3)
Ru(1)–Cl(1)	2.4177(11)	P(1)–O(1')	1.563(4)	P(2)–C(6)	1.834(4)
Ru(1)–Cl(1A)	2.4947(10)	P(1)–O(1'')	1.544(4)	P(3)–C(1)	1.868(4)
Ru(1)–Cl(2)	2.3929(11)	P(1)–C(2)	1.809(4)	P(3)–C(31)	1.834(4)
Ru(1)–O(1)	2.123(3)	P(2)–O(2)	1.464(3)	P(3)–C(41)	1.824(4)
Ru(1)–C(50)	1.815(5)	P(2)–O(2')	1.566(3)		
O(1)–Ru(1)–C(50)	177.09(15)	O(1'')–P(1)–O(1'')	105.2(3)	O(2)–P(2)–C(6)	114.93(18)
Cl(1)–Ru(1)–Cl(2)	168.55(4)	O(1)–P(1)–C(2)	118.14(18)	C(1)–P(3)–C(31)	102.68(18)
P(3)–Ru(1)–Cl(1A)	176.98(4)	O(2)–P(2)–O(2')	120.35(17)	C(1)–P(3)–C(41)	105.17(18)
O(1)–P(1)–O(1')	110.8(2)	O(2)–P(2)–O(2'')	112.72(16)	C(31)–P(3)–C(41)	108.66(19)
O(1)–P(1)–O(1'')	113.3(2)	O(2')–P(2)–O(2'')	101.29(15)	P(3)–C(1)–C(2)–P(1)	22.3(5)
				P(3)–C(1)–C(6)–P(2)	–23.4(5)

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum einer Lösung der Kristalle zeigt drei Dubletts von Dubletts bei  $\delta 11.3$  ( $J(^{31}\text{P} - ^1\text{H})$  7/14 Hz), 20.9 ( $J(^{31}\text{P} - ^1\text{H})$  14/20 Hz) und 35.8 ( $J(^{31}\text{P} - ^1\text{H})$  7/20 Hz). Dies zeigt, dass der Komplex in Lösung kinetisch inert ist. Das Signal für die Phosphangruppe liegt mit  $\delta 35.8$  im Bereich bereits bekannter Rutheniumkomplexe wie  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ru}(\text{CO})\text{H}_2$  ( $\delta_{\text{aq}} 60.7$ ,  $\delta_{\text{ax}} 48.6$ ) und  $[\text{Cp}_2\text{Ru}(\text{P}/\text{SO}_3)\text{P}(\text{OEt})_3]\text{Cl}$  ( $\delta 32.7$ ).<sup>[23]</sup> Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Kristalle werden vier Signale für die Methylprotonen ( $\delta 0.86$ , 1.09, 1.25, 1.50) und drei Signale für die Methinprotonen ( $\delta 4.17$ , 4.64) der *iso*-Propylgruppen detektiert sowie das Signal für das in den Kristallen enthaltene Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $\delta 5.72$ ). Dies zeigt, dass die *iso*-Propylgruppen auch in Lösung unterschiedlich sind und keine Ester gespalten werden. Diese Spaltung ist aus der Literatur bereits für Rutheniumkomplexe bekannt.<sup>[5]</sup> Im ESI-Massenspektrum wird bei  $m/z$  1686.6 der Komplex  $\{[\text{Ru}(\text{RPPH}_2)]_2(\text{CO})_3\text{Cl}_2\}^+$  detektiert. Das IR-Spektrum der gelösten Kristalle zeigt drei starke Banden für die Carbonylgruppen bei 1960, 1993 und 2058 cm<sup>-1</sup> sowie eine schwache Bande bei 2120 cm<sup>-1</sup>. Die Bande bei 2058 cm<sup>-1</sup> weist eine Schulter auf, die nicht aufgelöst werden konnte. Die Banden sind in Anzahl und Lage vergleichbar zum *cis*-koordinierten Wolframkomplex **3**. Dies deutet auch hier auf eine *cis*-Koordination am Rutheniumatom hin, welche in der Festkörperstruktur bestätigt wird (Abbildung 2). Für die P–O-Gruppen werden zwei Banden bei 1264 cm<sup>-1</sup> und bei 1194 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Die erste Bande wird der nicht koordinierende P–O-Gruppe und die zweite Bande der koordinierenden P–O-Gruppe zugeordnet. Durch die Koordination an das Metallzentrum wird die P–O-Bindung in Richtung des Literaturwertes für P–O-Einfachbindungen (1025 cm<sup>-1</sup>) signifikant verschoben.<sup>[5]</sup>

Die Reaktion von Verbindung **6** mit einem Überschuss Me<sub>3</sub>SiCHN<sub>2</sub> bei Raumtemperatur in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ergab nach drei Tagen keine Reaktion. Ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigte nur die Signale des Edukts. Ein möglicher Alkylidenrutheniumkomplex bildete sich nicht.

## 6.2.3 Darstellung der Rhodiumkomplexe 7 und 8

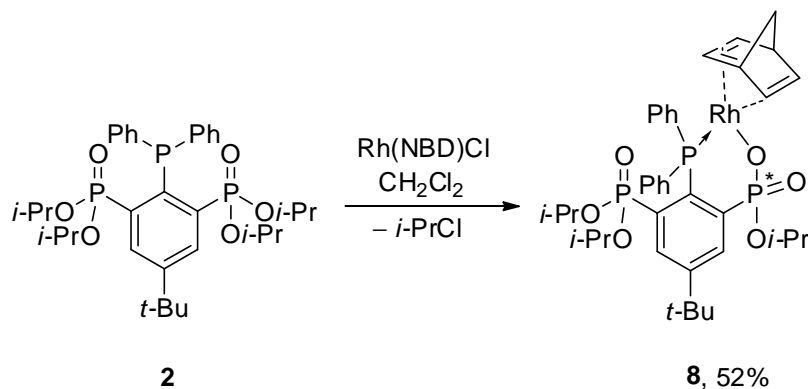
Die Reaktion von zwei Äquivalenten RPPH<sub>2</sub> (**2**) mit einem Äquivalent [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergibt eine gelbe Lösung, aus der mit Hexan ein brauner Feststoff ausgefällt wird. Bei diesem handelt es sich um den Rhodiumkomplex **7** (Schema 6).



**Schema 6:** Darstellung des Rhodiumkomplexes 7.

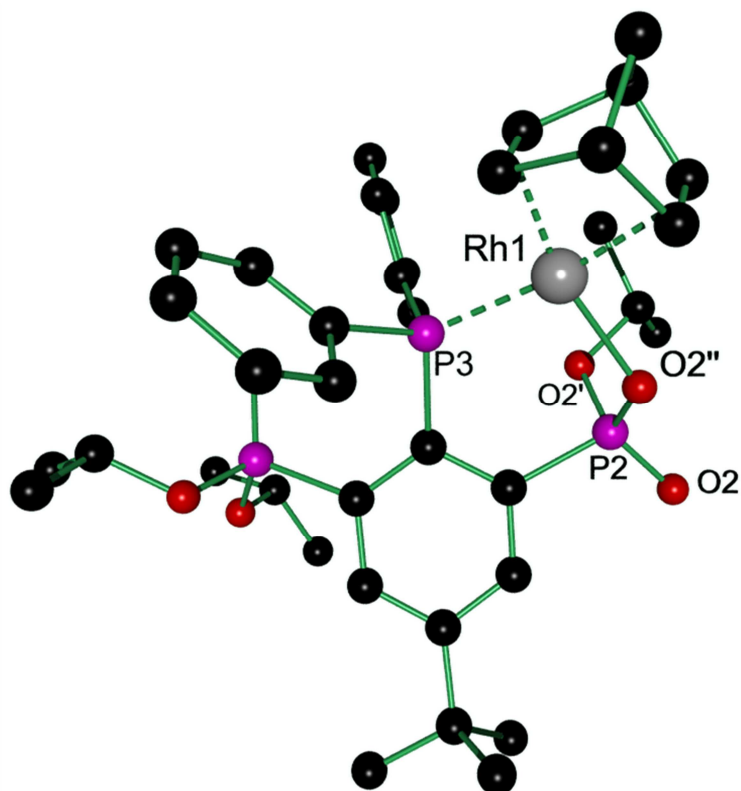
Das ESI-Massenspektrum zeigt zwei Massencluster bei  $m/z$  1637.4 und 1619.4, welche den Ionen  $(7 + \text{Na})^+$  sowie dem  $(7 + \text{Na} - \text{CO})^+$  zugeordnet werden. In Analogie zu Verbindung **6** wird daraus geschlossen, dass es sich auch bei Verbindung **7** um einen Dimer handeln muss. Die Verbindung zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum drei Signale bei  $\delta$  11.8 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  6/12 Hz), 18.3 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  12/23 Hz) und 42.5 (ddd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  6/25 Hz,  $^1J(^{31}\text{P} - ^{103}\text{Rh})$  167 Hz). Die Phosphor-Rhodium-Kopplungskonstante liegt mit 167 Hz im oberen Bereich der Literaturwerte für *cis*-koordinierte Verbindungen.<sup>[6,b,c,d,8,24]</sup> Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt vier Signale für die Methylprotonen ( $\delta$  0.89, 1.13, 1.20, 1.33) und zwei Signale für die Methinprotonen ( $\delta$  4.00, 4.96) der *iso*-Propylgruppen. Es kommt somit auch hier nicht zur Esterspaltung. Die Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind in Kopplung und Lage vergleichbar mit den Signalen, die von PRINGLE<sup>[6d]</sup> dem Rhodiumkomplex  $[\text{Rh}\{[2\text{-(EtO)}_2\text{P(O)}]\text{-1-Ph}_2\text{P-C}_6\text{H}_4\}(\text{CO})\text{Cl}]$  zugeordnet werden. Im Gegensatz zum von PRINGLE<sup>[6d]</sup> dargestellten Komplex unterliegt Verbindung **7** keinem Gleichgewicht zum entsprechenden 2:1-Komplex  $\text{Rh}(\text{RPPH}_2)_2(\text{CO})(\text{Cl})$ . Im IR-Spektrum von Verbindung **7** wird, wie bei Verbindung **6**, eine Bande bei  $1261\text{ cm}^{-1}$  für die nicht koordinierende P=O-Bindung sowie eine Bande bei  $1175\text{ cm}^{-1}$  für die koordinierende P–O-Bindung detektiert. Auch hier führt die Koordination an das Metallzentrum zu einer signifikanten Verschiebung in Richtung des Wertes für P–O-Einfachbindungen.<sup>[5]</sup> Die Absorptionsbanden der Carbonylgruppe werden bei  $1982\text{ cm}^{-1}$  (s) und  $2060\text{ cm}^{-1}$  (w) gefunden. Aus diesen wurde auf die Donoreigenschaften des Phosphans geschlossen (s. 5.2.9).

Die Reaktion von zwei Äquivalenten RPPH<sub>2</sub> (**2**) mit einem Äquivalent [Rh(nbd)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergibt eine braune Suspension. Nach Filtration und langsamem Einengen der Lösung im Vakuum werden gelbbraune Kristalle des Rhodiumkomplex [Rh{[2-(*i*-PrO)PO<sub>2</sub>]-1-Ph<sub>2</sub>P-4-*t*-Bu-6-(*i*-PrO)<sub>2</sub>PO]-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}(nbd)] (**8**) erhalten (Schema 7).



**Schema 7:** Darstellung des Rhodiumkomplexes **8**.

Die Molekülstruktur von Verbindung **8** ist in Abbildung 3 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt.



**Abbildung 3:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Rhodiumkomplexes **8**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Verbindung **8** kristallisiert triklin mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Es handelt sich um einen einkernigen Komplex, in dem das Rhodiumkation quadratisch-planar von dem Sauerstoffatom O(2'') und dem Phosphan P(3) *cis* koordiniert wird. Die zwei anderen Koordinationsstellen werden durch das Norbornadien besetzt. Im Gegensatz zum Rhodiumkomplex **7** kommt es bei der Reaktion zur Abspaltung von *iso*-Propylchlorid und Bildung eines Phosphonsäuremonoesters. Das formal negativ geladene Sauerstoffanion O(1'') koordiniert das Rhodiumkation Rh(1). Dies äußert sich ebenfalls in den Bindungslängen. So ist die P(2)–O(2)-Bindung mit 1.4743(18) Å im normalen Bereich, der für P=O-Doppelbindungen beobachtet wird. Die P(2)–O(2'')-Bindung ist hingegen mit 1.519(2) Å deutlich verlängert. Die P(2)–O(2')-Bindung zur verbleibenden *iso*-Propylgruppe ist mit 1.5934(19) Å die längste P–O-Bindung, und sie ist länger als die entsprechenden P(1)–O(1')- bzw. P(1)–O(1'')-Bindungen (1.777(19) bzw. 1.583(2) Å). Die mit 2.0623(18) Å kurze Rh–O-Bindung ist auf den hohen ionischen Charakter der Bindung zurückzuführen. Die Koordination des Phosphans P(3) an das Rhodiumkation Rh(1) ist mit 2.3474(8) Å länger als die Rh(1)–O(1'')-Bindung. Sie befindet sich im Rahmen bekannter Rh–P-Bindungslängen.<sup>[6b,10,25]</sup> Vergleichbare Rh–P-Bindungslängen werden auch im Komplex [Rh(*c*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)(Me)PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(nbd)]BF<sub>4</sub> beobachtet.<sup>[10,25]</sup> Die Abstände vom Rhodiumkation Rh(1) zu den Zentren der zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen des Norbornadiens sind ungleich lang. Der Abstand in *trans*-Position zum Sauerstoffatom O(2'') beträgt 1.9734(3) Å während der Abstand in *trans*-Position zum Phosphan P(3) 2.0661(3) Å beträgt. Auch hier zeigt sich der *trans*-Einfluss des Phosphans durch die Verlängerung der Bindung.<sup>[6a,21,22]</sup>

In der Literatur sind bisher keine Festkörperstrukturen mit einer Koordination eines Phosphonsäuremonoesters an ein Rhodiumkation bekannt. Allenfalls über <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten, welche auf eine Spaltung eines Esters durch Rhodiumhalogenide hindeuten, wird berichtet. Diese stimmen mit den hier beobachteten Verschiebungen überein.<sup>[5,26]</sup> Die P(1)–O(1)-Doppelbindung ist mit 1.457(2) Å, im Vergleich zur P(2)–O(2)-Doppelbindung (1.4743(18) Å), geringfügig verkürzt. Dies ist auf die negative Ladung, welche formal auf O(2'') liegt, zurückzuführen. Die Ladung ist über die P=O-Bindung delokalisiert und stabilisiert. Die P(2)–O(2'')-Einfachbindung ist mit 1.519(2) Å nur geringfügig länger, aber beide sind deutlich kürzer als die P(2)–O(2')-Bindung (1.5934(19) Å).

**Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Metallkomplexes 8.**

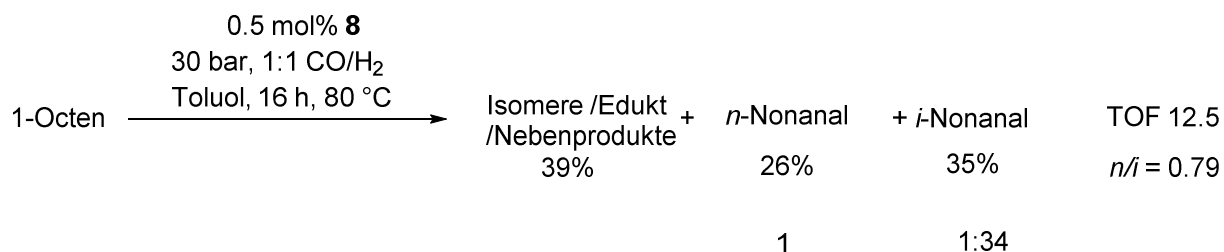
Rh(1)–O(2'')	2.0623(18)	P(1)–O(1)	1.457(2)	P(2)–O(2'')	1.519(2)
Rh(1)–C(52)	2.091(3)	P(1)–O(1')	1.5777(19)	P(2)–C(6)	1.827(3)
Rh(1)–C(53)	2.096(3)	P(1)–O(1'')	1.583(2)	P(3)–C(41)	1.826(3)
Rh(1)–C(55)	2.179(3)	P(1)–C(2)	1.809(3)	P(3)–C(1)	1.837(3)
Rh(1)–C(56)	2.177(3)	P(2)–O(2)	1.4743(18)	P(3)–C(31)	1.819(3)
Rh(1)–P(3)	2.3474(8)	P(2)–O(2')	1.5934(19)		
O(2'')–Rh(1)–C(52)	151.41(10)	C(1)–P(3)–Rh(1)	115.76(9)	O(1)–P(1)–O(1')	116.58(11)
O(2'')–Rh(1)–C(53)	157.45(9)	C(31)–P(3)–Rh(1)	113.32(10)	O(1)–P(1)–O(1'')	113.56(11)
O(2'')–Rh(1)–C(55)	92.97(10)	C(41)–P(3)–Rh(1)	105.88(9)	O(1')–P(1)–O(1'')	101.16(11)
O(2'')–Rh(1)–C(56)	90.53(10)	O(2)–P(2)–O(2')	113.28(11)	O(1)–P(1)–C(2)	115.69(13)
C(52)–Rh(1)–P(3)	99.09(8)	O(2)–P(2)–O(2'')	115.42(11)	C(1)–P(3)–Rh(1)	115.76(9)
C(53)–Rh(1)–P(3)	100.03(9)	O(2'')–P(2)–O(2')	108.52(12)	C(31)–P(3)–Rh(1)	113.32(10)
C(56)–Rh(1)–P(3)	158.94(8)	O(2)–P(2)–C(6)	110.25(13)	C(41)–P(3)–Rh(1)	105.88(9)
C(55)–Rh(1)–P(3)	160.62(8)				

Die Verbindung zeigt im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum drei Signale bei  $\delta$  11.35 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  10/25 Hz), 14.3 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  6/10 Hz) und 24.0 (ddd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  6/25 Hz,  $^1J(^{31}\text{P} - ^{103}\text{Rh})$  160 Hz). Die Lage der Signale der Phosphonsäureestergruppen sowie die Größe der Kopplungskonstanten sind vergleichbar mit Rhodium-Carbonyl-Komplex **7**. Im Unterschied zu diesem ist das Signal der koordinierenden Phosphangruppe von 42 auf 24 ppm verschoben. Diese Verschiebungen befinden sich im typischen Bereich, der für Rhodiumphosphankomplexe beobachtet wird, während die Phosphor-Rhodium-Kopplungskonstante im Vergleich zur Literatur mit 160 Hz im oberen Bereich für *cis*-koordinierte Verbindungen liegt.<sup>[6,8,24-27]</sup>

Im Gegensatz zur Verbindung **7** wird im Komplex **8** ein Phosphonsäureester gespalten. Dies ist über die unterschiedliche Labilität der Liganden CO und Norbornadien erklärbar. Während das Kohlenstoffmonoxid bei der Reaktion zu Verbindung **7** leichter aus dem Komplex  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  verdrängt wird als das Chloridanion, ist in dem entsprechenden Norbornadienkomplex  $[\text{Rh}(\text{nbdc})\text{Cl}]_2$  das Chloridanion die bessere Abgangsgruppe. Das frei in Lösung vorliegende Chloridion neigt, wie bereits bei der Synthese der trizyklischen Phosphorane (s. 4.2.2) beschrieben, zu einer Art Arbusov-Umlagerung unter Abspaltung von *iso*-Propylchlorid. Diese anionischen Phosphonsäuremonoester neigen in vielen Fällen zur Bildung von Heterozyklen unter Oxidation des zentralen Phosphoratoms.<sup>[8]</sup> Dies geschieht in diesem Fall nicht, was die Isolierung dieses Komplexes ermöglicht.

6.2.4 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von Verbindung **8**<sup>[28]</sup>

Verbindung **8** wurde als Katalysator der Hydroformylierung von 1-Octen mit einem 1:1 Gemisch aus CO und H<sub>2</sub> bei 30 bar und 80 °C in Toluol eingesetzt (Schema 8).

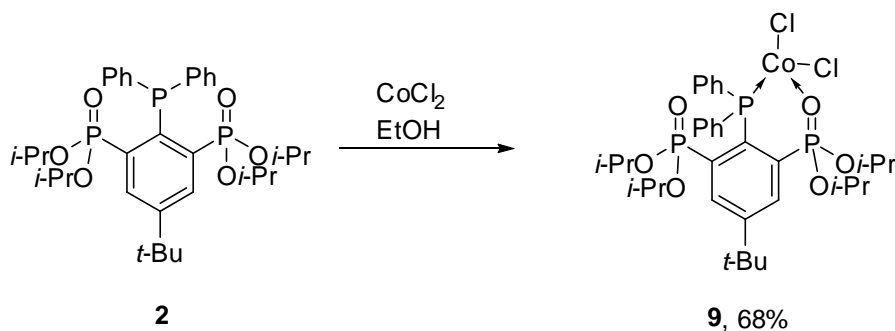


**Schema 8:** Hydroformylierung von 1-Octen mit Verbindung **8** als Katalysator.

Mit einem *n/i*-Verhältnis von 0.79 bildet die Reaktion einen hohen Anteil an Profenen. Ebenso ist die Isomerisierung der endständigen zu internen Doppelbindung ungewöhnlich hoch. Der Umsatz von 1-Octen zu dem gewünschten *n*- oder *iso*-Nonanal ist mit 61% gering. Auch die Turnover-Frequency (deutsch: Wechselzahl) mit 12.5 s<sup>-1</sup> gering. Dies mag am wenig labilen Norbornadienliganden liegen, der nur schlecht dissoziiert. Es werden die besten Ergebnisse bei Phosphitkomplexen erhalten, welche einen großen Bisswinkel von 101° bis zu 123°(Biphephos) besitzen.<sup>[7a]</sup> Der Bisswinkel in Verbindung **8** beträgt 96°, und die  $\sigma$ -Donorkapazität von Phosphitliganden ist im Allgemeinen der von Triarylphosphanen überlegen.<sup>[11]</sup> Auf Platin-Zinn-Gemischen-basierende bimetallische Hydroformylierungskatalysatoren wie die von PRINGLE dargestellte Verbindung [Pt(1-P(O)(OEt)<sub>2</sub>-2-Ph<sub>2</sub>P-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)SnCl<sub>3</sub>] zeigen vergleichbare Ergebnisse bei der Hydroformylierung von *cis*-Buten sowie 1-Buten.<sup>[6d]</sup> Der Katalysator liegt unter dem mit Ph<sub>3</sub>P erzielten Ergebnis.<sup>[6d]</sup> Die geringere Aktivität wird auf die P=O-Koordination und den großen sterischen Anspruch durch die *iso*-Propylgruppen zurückgeführt.

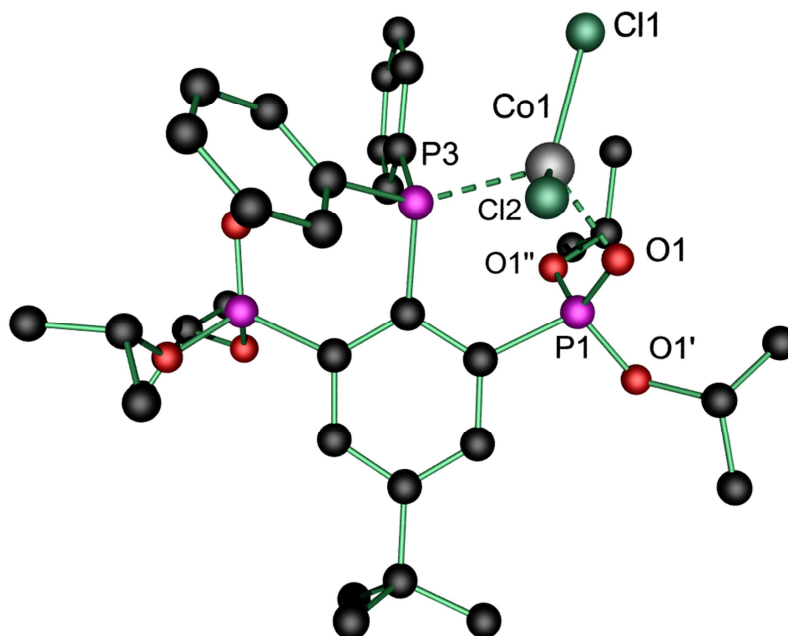
6.2.5 Darstellung von Co(RPPH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub> (9)

Die Reaktion von einem Äquivalent RPPH<sub>2</sub> (2) mit einem Äquivalent CoCl<sub>2</sub> in EtOH ergibt eine blaue Lösung. Nach langsamem Einengen der Lösung im Vakuum werden blaue Kristalle des Cobaltkomplexes Co(RPPH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub> (9) erhalten (Schema 9). Die Verbindung 9 ist gut löslich in polaren organischen Lösungsmitteln wie MeCN, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Alkoholen. Sie ist aber in unpolaren Lösungsmitteln wie Et<sub>2</sub>O und Hexan schlecht löslich.



**Schema 9:** Darstellung des Kobaltkomplexes 9.

Die Molekülstruktur von Verbindung 9 ist in Abbildung 4 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 aufgeführt.



**Abbildung 4:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Cobaltkomplexes 9. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Verbindung 9 kristallisiert monoklin mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Cobaltkation Co(1) ist verzerrt tetraedrisch von zwei Chloridanionen sowie dem

Phosphoratom P(3) und dem Phosphonylsauerstoffatom O(1) koordiniert. Die Co–P-Bindung ist mit 2.4174(7) Å länger als in den bekannten Verbindungen Co(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.384(1) Å), Co{2,6-(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>-κP)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-κCl}(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2.1708(4) bzw. 2.1702(3) Å)<sup>[29]</sup> und deutlich länger als die berechnete Einfachbindung nach PYYKKÖ (P–Co: 2.22 Å, O–Co: 1.84 Å).<sup>[30]</sup> Der Co(1)–O(1)-Abstand ist mit 1.9812(16) Å deutlich kürzer und nahe bei dem Wert einer Einfachbindung. Die Co(1)–Cl(1)- bzw. Co(1)–Cl(2)-Abstände entsprechen mit 2.2175(8) bzw. 2.2295(8) Å den Bindungslängen in Co(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.212(1) Å).<sup>[29]</sup> Die Winkel an den verzerrt tetraedrischen Phosphoratomen P(1), P(2) und P(3) werden durch die Koordination kaum beeinflusst. Der Bisswinkel des Liganden ist mit 97.8° der kleinste Winkel am Cobaltkation Co(1) und vergleichbar zum Rhodiumkomplex **8** (96°). Die größten Winkel mit 116.85(3)° bzw. 116.23(6)° werden zwischen den Chloridanionen Cl(1)–Co(1)–Cl(2) bzw. dem Sauerstoffatom und einem Chloridanion O(1)–Co(1)–Cl(1) gefunden. Die P(1)–O(1)-Bindung (1.4963(17) Å) ist durch die P=O → Co-Koordination im Vergleich zur nicht koordinierten P(2)–O(2)-Bindung (1.4542(16) Å) deutlich verlängert.

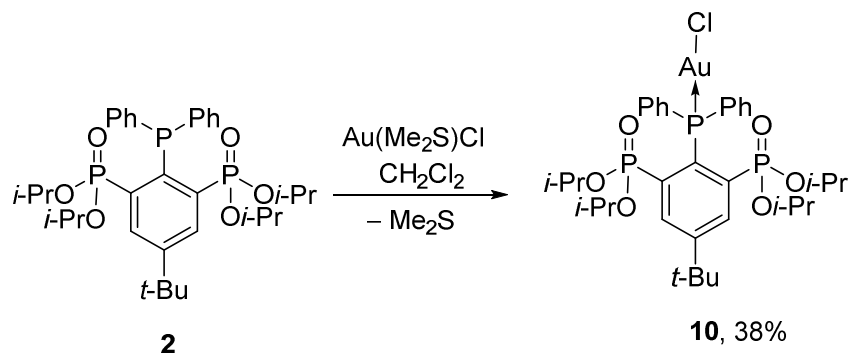
**Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Kobaltkomplexes 9.**

Co(1)–O(1)	1.9812(16)	P(1)–O(1')	1.5565(16)	P(2)–O(2'')	1.5700(17)
Co(1)–Cl(1)	2.2175(8)	P(1)–O(1'')	1.5503(18)	P(2)–C(6)	1.816(2)
Co(1)–Cl(2)	2.2295(8)	P(1)–C(2)	1.801(2)	P(3)–C(1)	1.850(2)
Co(1)–P(3)	2.4174(7)	P(2)–O(2)	1.4542(16)	P(3)–C(31)	1.818(2)
P(1)–O(1)	1.4963(17)	P(2)–O(2')	1.5722(16)	P(3)–C(41)	1.810(2)
O(1)–Co(1)–Cl(1)	116.23(6)	O(1')–P(1)–O(1'')	107.32(10)	C(31)–P(3)–Co(1)	104.66(7)
O(1)–Co(1)–Cl(2)	105.82(6)	O(1)–P(1)–C(2)	116.81(10)	C(31)–P(3)–C(1)	105.37(11)
O(1)–Co(1)–P(3)	97.80(5)	O(2)–P(2)–O(2')	116.32(10)	C(41)–P(3)–Co(1)	115.88(8)
Cl(1)–Co(1)–Cl(2)	16.85(3)	O(2)–P(2)–O(2'')	115.35(10)	C(41)–P(3)–C(1)	108.17(10)
O(1)–P(1)–O(1')	10.09(9)	O(2'')–P(2)–O(2')	101.74(9)	C(41)–P(3)–C(31)	110.10(11)
O(1)–P(1)–O(1'')	115.62(10)	C(1)–P(3)–Co(1)	112.13(8)		

Verbindung **9** ist paramagnetisch, daher konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden. Das ESI-Massenspektrum zeigt einen Massencluster bei m/z 748.5, der Co(RPPH<sub>2</sub>)<sup>+</sup> zugeordnet wird. Die Elementaranalyse der kristallinen Substanz weicht konstant um 2.5% im Kohlenstoffanteil ab. Eine Reduktion von Verbindung **9** mit elementarem Zink<sup>[31]</sup> zur entsprechenden Co(I) Verbindung gelang nicht. Es wurde stattdessen metallisches Cobalt erhalten.

6.2.6 Darstellung von Au(RPPH<sub>2</sub>)Cl (**10**)

Die Reaktion von einem Äquivalent RPPH<sub>2</sub> (**2**) mit einem Äquivalent Au(Me<sub>2</sub>S)Cl in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Licht und Sauerstoffausschluss ergibt eine gelbe Suspension. Durch Versetzen mit Hexan wird Verbindung **10** als farbloser Feststoff ausgefällt (Schema 10).

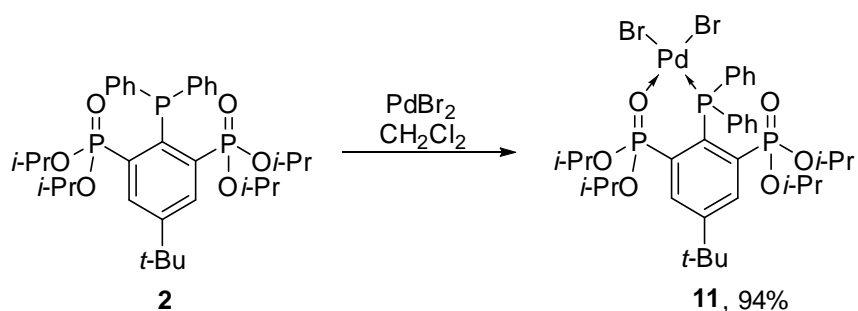


**Schema 10:** Darstellung des Goldkomplexes **10**.

Verbindung **10** ist ein sauerstoff-, licht- und wasserempfindlicher Komplex. Der farblose Feststoff zersetzt sich bei Kontakt mit Licht und Sauerstoff schnell zu kolloidalem Gold, dem Phosphan (s. 4.2.2) und dem Phosphanoxid RP(O)Ph<sub>2</sub> (s. 2.2.3). Dieses färbt die klare Lösung opalisierend blaugrün. Diese schnelle Reaktion ist für Triarylphosphan-Goldkomplexe ungewöhnlich. Normalerweise sind diese lediglich luft- und wasserstabil und wandeln sich nur langsam in ihre Oxide um.<sup>[31]</sup> Das Phosphanoxid wurde nach Verdampfen der Lösung und wieder Aufnehmen in Et<sub>2</sub>O in guter Ausbeute isoliert. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Goldkomplexes **10** werden zwei scharfe Signale bei  $\delta$ 13.85 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) 4 Hz) sowie 41.85 (t, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) 4 Hz) detektiert. Das Goldatom wird, wie auch im RP(S)Ph<sub>2</sub>-Komplex (s. 3.2.3), nur von einem Donor koordiniert, in diesem Fall von dem Phosphan. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H]-NMR-Spektrum wird das Signal der Phosphangruppe bei  $\delta$ 41.85 beobachtet. Es ist im normalen Bereich für Triarylphosphan-Goldchloridkomplexe. Die Verschiebung ist vergleichbar mit der des zuckerbasierten Phosphan-Goldkomplexes Bis{ $\mu_3$ -*cis,cis*-1,3,5-tris[(diphenylphosphino)-1 $\kappa$ P,2 $\kappa$ P,3 $\kappa$ P-methyl]cyclohexan}trigold(I)trichlorid oder dem zweikernigen Komplex Au<sub>2</sub>[1,1'-PPh<sub>2</sub>)-Fc]Cl<sub>2</sub>.<sup>[27]</sup> Der simple Phosphankomplex Au(Ph<sub>3</sub>P)Cl wird jedoch bei  $\delta$ 31.7<sup>[32]</sup> und die alkyl-aryl-substituierte Verbindung 2,2'-Bis(di-*tert*-butyl-phosphanyl)biphenyl-2,2'-bis(goldchlorid)-Komplex bei  $\delta$ 58.5 detektiert.<sup>[33]</sup> Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist einzig das Signal der *tert*-Butylprotonen von  $\delta$ 1.40 im Edukt **2** auf  $\delta$ 1.14 in Verbindung **10** verschoben.

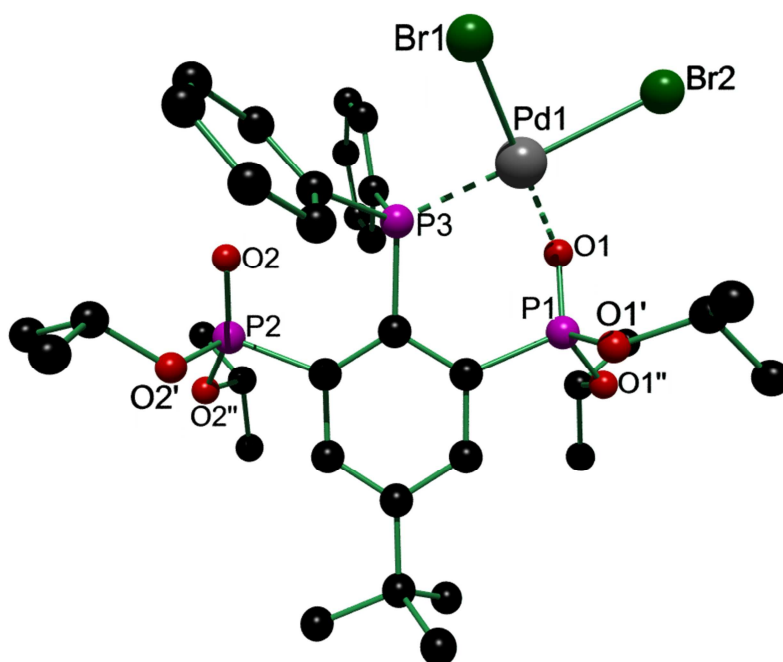
6.2.7 Darstellung von Pd(RPPH<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub> (**11**)

Die Reaktion von 1.1 Äquivalenten Palladiumdibromid in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit einem Äquivalent RPPH<sub>2</sub> (**2**) ergibt eine tiefbraune Lösung. Nach Filtration von überschüssigem Palladiumbromid wird eine gelbbraune Lösung erhalten. Aus der Lösung kristallisiert bei 4 °C der Palladiumkomplex **11** in roten Blöcken aus (Schema 11). Die Verbindung ist luftstabil. Es wurde im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum einer Probe nach drei Monaten keine Bildung des Phosphanoxids oder der Heterozyklen beobachtet. Verbindung **11** ist gut löslich in allen organischen Lösungsmitteln, abgesehen von Hexan, und unlöslich in Wasser.



**Schema 11:** Darstellung des Palladiumkomplexes **11**.

Die Molekülstruktur von Verbindung **11** ist in Abbildung 5 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 aufgeführt.



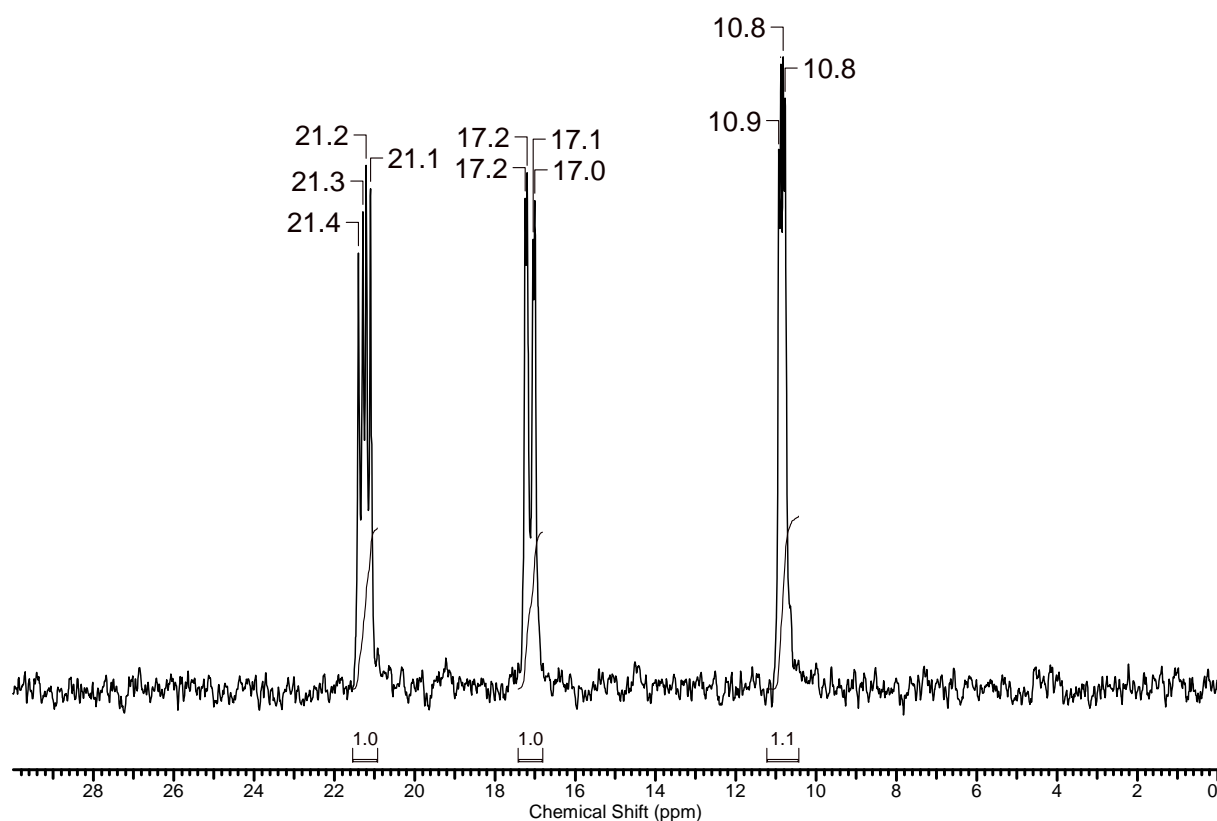
**Abbildung 5:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Palladiumkomplexes **11**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Verbindung **11** kristallisiert monoklin mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Palladiumkation Pd(1) ist quadratisch-planar von zwei Bromidionen Br(1) und Br(2) *cis*-koordiniert. Durch die Koordination des Phosphoratoms P(3) und des Sauerstoffatoms O(1) eines Phosphonsäureesters wird die Koordinationssphäre vervollständigt. Die Winkel am Palladiumkation liegen mit 179.25(6)° (O(1)–Pd(1)–Br(1)) bzw. 172.05(3)° sehr nahe bei 180°. Die Pd–Br-Bindungen sind mit 2.3906(4) bzw. 2.4944(4) Å ungleich lang. Die Pd(1)–Br(2)-Bindung in *trans*-Position zum Phosphoratom P(3) ist mit 2.4944(4) Å deutlich verlängert, was auf den *trans*-Einfluss des Phosphoratoms zurückzuführen ist.<sup>[6a,21,22]</sup> Der P(3)–Pd(1)-Abstand von 2.2549(8) Å liegt im typischen Bereich für Phosphan–Palladium-Bindungen.<sup>[6a,7b,21,27]</sup> Im Vergleich zu der RP(O)<sub>3</sub>H<sup>−</sup>-substituierten Verbindung {Pd(COD)[2-(P(O)<sub>2</sub>(OH)]-1-Ph<sub>2</sub>P-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>} (Pd(1)–O(1) 1.508(7) Å) ist die Pd(1)–O(1)-Bindung mit 2.0827(19) Å lang.<sup>[7a]</sup> Dies ist zu erwarten, da eine elektrostatische Komponente im Gegensatz zur Literaturverbindung fehlt. Die Pd–O-Bindungslänge ist vergleichbar zum sulfonsäuresubstituierten Komplex (Pd(Me)(DMSO){[2-SO<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]-1-(*o*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P}).<sup>[7a]</sup> Eine Koordination eines Phosphonsäureesters an ein Palladiumkation im Festkörper ist nicht literaturbekannt. Vergleichbare Pd–O-Bindungslängen von 2.177(8) bis 2.671(7) Å werden bei der Koordination von Ethern an das Palladiumatom in {Pd[(2,4,6-(MeO)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>}BF<sub>4</sub> gefunden. Die P–O-Bindungen der Phosphonsäureester werden, wie in den anderen Komplexen, nur geringfügig durch die Koordination an das Metallzentrum beeinflusst. Die P(1)–O(1)-Bindung ist 1.494(2) Å lang und im Vergleich mit der P(2)–O(2)-Bindung (1.456(2) Å) geringfügig durch die Koordination an das Palladiumkation verlängert.

**Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Palladiumkomplexes 11.**

Pd(1)–O(1)	2.0827(19)	P(1)–O(1')	1.561(2)	P(2)–O(2'')	1.585(2)
Pd(1)–P(3)	2.2549(8)	P(1)–O(1'')	1.558(2)	P(2)–C(6)	1.819(3)
Pd(1)–Br(1)	2.3906(4)	P(1)–C(2)	1.799(3)	P(3)–C(1)	1.863(3)
Pd(1)–Br(2)	2.4944(4)	P(2)–O(2)	1.456(2)	P(3)–C(31)	1.823(3)
P(1)–O(1)	1.494(2)	P(2)–O(2')	1.570(2)	P(3)–C(41)	1.811(3)
O(1)–Pd(1)–Br(1)	179.25(6)	C(1)–P(3)–Pd(1)	115.97(9)	C(31)–P(3)–C(1)	105.33(13)
P(3)–Pd(1)–Br(2)	172.05(3)	C(31)–P(3)–Pd(1)	113.82(9)	C(41)–P(3)–Pd(1)	103.57(9)
O(1)–P(1)–O(1')	117.16(12)	O(2)–P(2)–O(2')	117.92(12)	C(41)–P(3)–C(1)	106.67(13)
O(1)–P(1)–O(1'')	111.19(11)	O(2)–P(2)–O(2'')	114.24(12)	C(41)–P(3)–C(31)	111.36(14)
O(1')–P(1)–O(1'')	103.92(11)	O(2')–P(2)–O(2'')	101.80(11)	P(3)–C(1)–C(2)–P(1)	−11.4(4)
O(1)–P(1)–C(2)	113.56(13)	O(2)–P(2)–C(6)	116.16(13)	P(3)–C(1)–C(6)–P(2)	12.6(4)

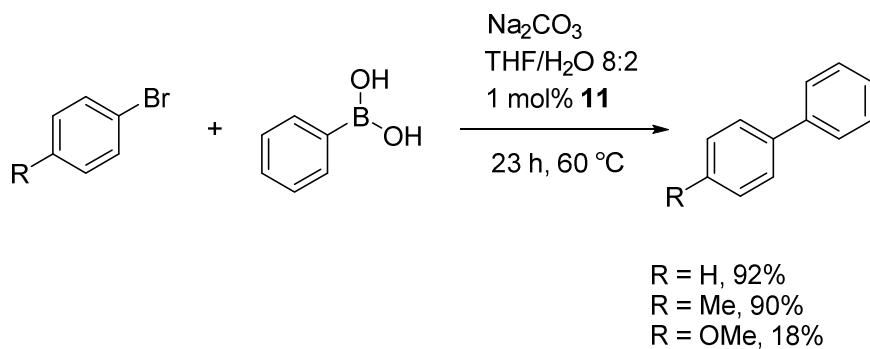
Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  von Verbindung **11** werden drei Dubletts von Dubletts bei  $\delta$  10.8 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  6/13 Hz), 17.2 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  6/23 Hz) und 21.2 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  13/23 Hz) detektiert (Abbildung 6). Das erste Signal wird dem nicht koordinierenden Phosphonsäureester, das zweite dem Phosphan und das dritte Signal dem koordinierenden Phosphonsäureester zugeordnet. Die Zuordnung erfolgt in Übereinstimmung mit den bekannten Verbindungen  $\text{Pd}\{1-(\text{Ph}_2\text{P})-2-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2(\text{C}_6\text{H}_4)\}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{Pd}\{1-(\text{Ph}_2\text{P})-2-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\}_2\text{Br}_2$ .<sup>[6d,27,34]</sup> Letztere Verbindung weist im Festkörper keine Koordination des Phosphonsäureesters auf. Im Gegensatz zu den literaturbekannten Verbindungen wird nur ein Signalsatz im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für Verbindung **11** beobachtet. Es gibt keine Hinweise auf die Bildung von 2:1-Komplexen in Lösung. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden drei Signale für die Methylprotonen bei  $\delta$  0.80, 1.06 und 1.51 sowie zwei Signale für die Methinprotonen des *iso*-Propylsubstituenten bei  $\delta$  3.80 und 5.27 detektiert. Die Methylprotonen am koordinierenden Phosphonsäureester sind somit diastereotop. Es wird keine Esterspaltung beobachtet. Die Reaktion von  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{Me}_2\text{S})_2\text{Cl}_2$  oder anderen Palladiumverbindungen mit RPPH<sub>2</sub> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  führt ebenfalls zur Bildung von Verbindung **11**.



**Abbildung 6:** Ausschnitt aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  von Verbindung **11**.

### 6.2.8 Untersuchung der katalytischen Aktivität von Verbindung 11

Verbindung **11** wurde wie auch die P(V)-Verbindung Pd[RP(S)Ph<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> (s. 3.2.4) zur Katalyse der Suzuki-Miyaura-Kupplung zwischen *para*-Bromanisol, *para*-Bromtoluol bzw. Brombenzol und Phenylboronsäure herangezogen (Schema 12).<sup>[4,35]</sup>

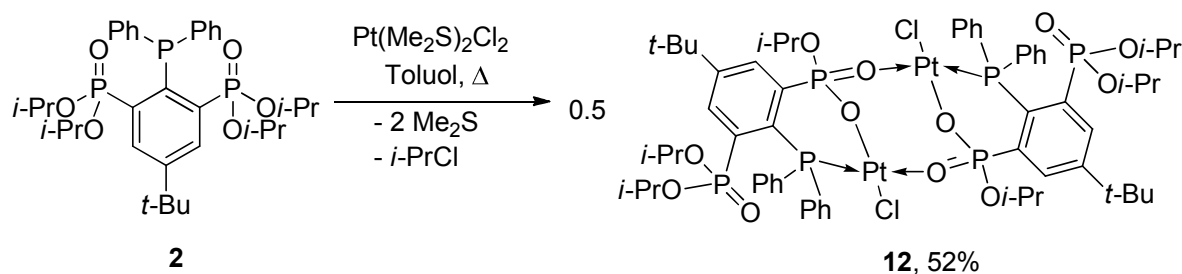


**Schema 12:** Suzuki-Miyaura-Kupplung.

Nach wässriger Aufarbeitung, Trocknen der vereinigten organischen Phasen und säulenchromatographischer Trennung über eine mit Silicagel gefüllte Pipette (Hexan,  $R_f = 0.5$ ) werden die entsprechenden Biphenyle in meist guter Ausbeute isoliert. Auch bei dieser Reaktion kommt es zur Bildung von schwarzem Palladium(0). Ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der konzentrierten Reaktionslösung zeigt keine Signale von Verbindung **11** mehr. Stattdessen werden die Signale des Phosphorans (s. 4.2.2) beobachtet.

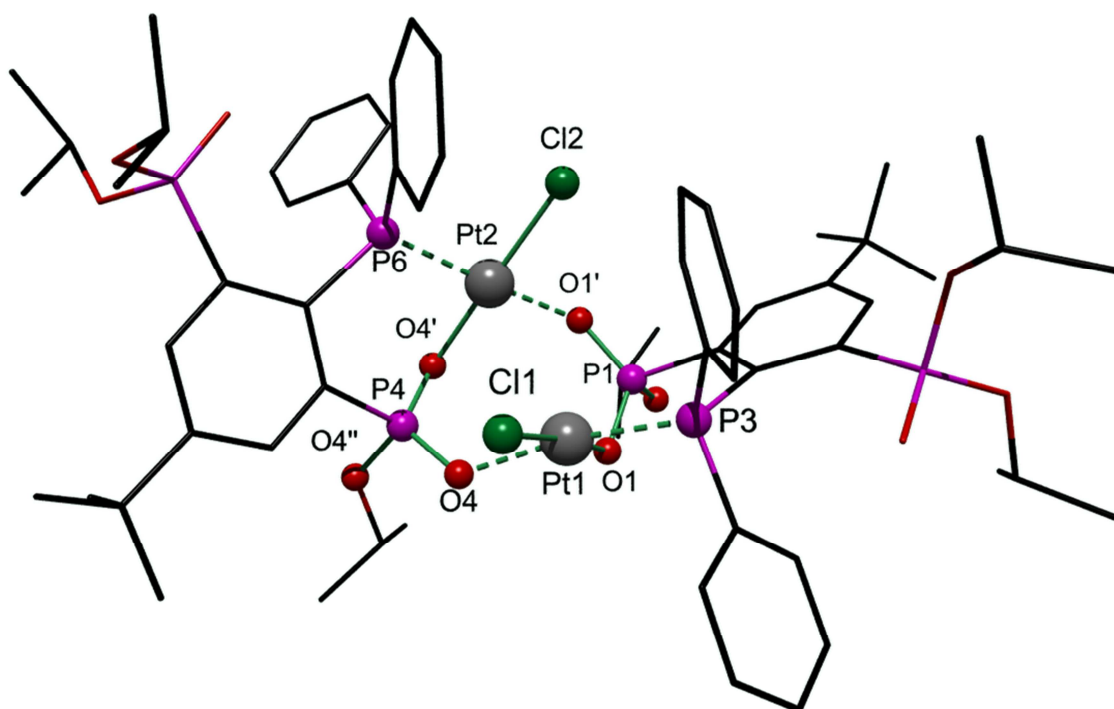
### 6.2.9 Darstellung von [Pt{2-(*i*-PrO)P(O)<sub>2</sub>]-1-Ph<sub>2</sub>P-4-*t*-Bu-6-(*i*-PrO)<sub>2</sub>P(O)]-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}(Cl)]<sub>2</sub> (12)

Die Reaktion von PtCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> oder Pt(Me<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit dem Phosphan RPPH<sub>2</sub> (**2**) zeigt bei Raumtemperatur in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder THF im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum nur die Signale des Edukts **2**. Das Erhitzen der Reaktionsmischung in THF am Rückfluss führt ebenfalls nicht zur Bildung eines Komplexes. Erst Erhitzen in Toluol für acht Stunden führt zu einer gelben Lösung, unter Bildung eines schwarzen Feststoffs. Dabei handelt es sich um elementares Platin, welches nicht weiter untersucht wurde. Durch Zugabe von Hexan wird Verbindung **12** als gelber Feststoff ausgefällt. Kristalle von Verbindung **12** werden nach Umkristallisieren des gelben Feststoffs aus einem Gemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Hexan in einer Ausbeute von 52% (Schema 13) erhalten. Verbindung **12** ist bedingt luftstabil und zersetzt sich langsam unter Bildung des Phosphanoxids (s. 2.2.3) und des trizyklischen Phosphorans (s. 4.2.2), welche mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurden. Verbindung **12** ist gut löslich in organischen Lösungsmitteln wie MeCN, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Toluol und Benzol, bedingt löslich in Et<sub>2</sub>O und unlöslich in Wasser und Hexan.



**Schema 13:** Darstellung des Platinkomplexes **12**.

Die Molekülstruktur von Verbindung **12** ist in Abbildung 7 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 aufgeführt.



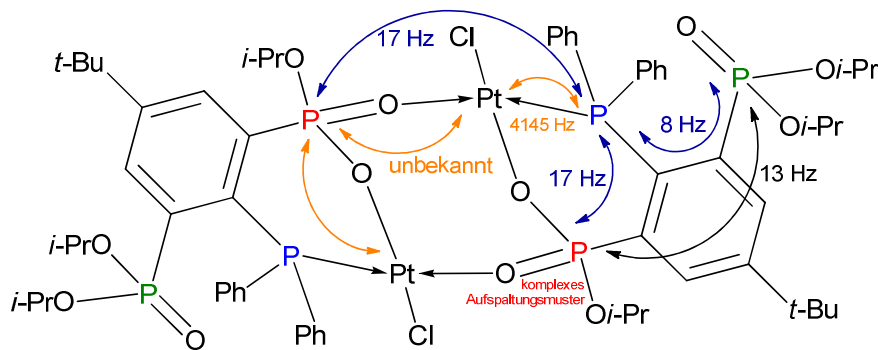
**Abbildung 7:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Platinkomplexes **12**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Verbindung **12** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Anwesenheit eines Moleküls Diethylether verhindert eine höhere Symmetrie. In Verbindung **12** sind die Platinkationen Pt(1) bzw. Pt(2) quadratisch planar von je einem Chloridanion Cl(1) bzw. Cl(2), je zwei Sauerstoffatomen O(1)/O(4) bzw. O(1')/O(4') sowie je dem Phosphoratom P(3) bzw. P(6) umgeben. Alle Phosphoratome P(1) - P(6) sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Dies führt zu Bildung eines Achtrings in einer verzerrten Sessel-Sessel-Konformation. Während der Reaktion kommt es zur Spaltung eines Phosphonsäurediesters unter Bildung von *iso*-Propylchlorid und eines Phosphonsäuremonoesters wodurch die Phosphoratome P(1) und P(4) chiral werden. Die Pt(1)–O(1)- bzw. Pt(1)–O(4)-Bindungen sind mit 2.042(2) bzw. 2.097(2) Å geringfügig unterschiedlich und liegen im Bereich des von DUNBAR publizierten Phosphan-Platinkomplexes Pt(TMPPPO)<sub>2</sub> (2.047(5) Å).<sup>[36]</sup> Sie sind länger als in Alkoxyphosphan-Komplexen wie *cis*-[Pt(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (R = H: 2.039(5) Å, R = Me: 2.013(4) Å)<sup>[37]</sup> und kürzer als in Ether-Platinkomplexen (2.144(9) bzw. 2.192(7) Å).<sup>[38]</sup> Die P–Pt-Bindungen sind mit 2.1894(10) bzw. 2.1886(9) Å kürzer als es im Allgemeinen für Phosphan- und Phosphit-Platinkomplexe (2.2 - 2.4 Å) beobachtet wird.<sup>[6c,d,9,23,26,27,39,40]</sup> Die Distanz zwischen den Platinkationen Pt(1) und Pt(2) beträgt 3.424(4) Å und liegt innerhalb des Abstands, welcher in eindimensionalen Platin(II)ketten beobachtet wird (3.09 - 3.50 Å).<sup>[41]</sup>

**Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Palladiumkomplexes 12.**

Pt(1)–O(1)	2.042(2)	P(1)–C(1)	1.824(4)	P(4)–O(4'')	1.575(2)
Pt(1)–O(4)	2.097(2)	P(2)–O(2)	1.458(3)	P(4)–C(52)	1.818(4)
Pt(1)–P(3)	2.1894(10)	P(2)–O(2')	1.566(3)	P(5)–O(5)	1.458(3)
Pt(1)–Cl(1)	2.2773(9)	P(2)–O(2'')	1.585(3)	P(5)–O(5')	1.575(3)
Pt(2)–O(1')	2.106(2)	P(2)–C(5)	1.822(4)	P(5)–O(5'')	1.570(3)
Pt(2)–O(4')	2.047(2)	P(3)–C(6)	1.851(4)	P(5)–C(56)	1.811(4)
Pt(2)–P(6)	2.1886(9)	P(3)–C(31)	1.8184(19)	P(6)–C(51)	1.840(4)
Pt(2)–Cl(2)	2.2726(9)	P(3)–C(41)	1.8140(19)	P(6)–C(81)	1.820(2)
P(1)–O(1)	1.523(3)	P(4)–O(4)	1.498(3)	P(6)–C(91)	1.8173(19)
P(1)–O(1')	1.499(3)	P(4)–O(4')	1.516(3)	Pt(1)–Pt(2)	3.424(4)
P(1)–O(1'')	1.574(2)				
O(4)–Pt(1)–P(3)	170.94(7)	O(1')–P(1)–O(1'')	108.29(14)	C(6)–P(3)–Pt(1)	115.45(12)
O(1)–Pt(1)–Cl(1)	174.57(7)	O(1)–P(1)–C(1)	109.26(15)	C(31)–P(3)–Pt(1)	103.59(9)
O(1')–Pt(2)–P(6)	172.72(7)	O(2)–P(2)–O(2')	116.93(17)	C(41)–P(3)–Pt(1)	113.32(9)
O(4')–Pt(2)–Cl(2)	175.37(7)	O(2)–P(2)–O(2'')	114.07(16)	C(41)–P(3)–C(31)	112.03(12)
O(1)–P(1)–O(1')	118.65(14)	O(2')–P(2)–O(2'')	101.43(16)	P(1)–C(1)–C(6)–P(3)	–15.8(5)
O(1)–P(1)–O(1'')	106.36(14)	O(2)–P(2)–C(5)	117.31(17)	P(2)–C(5)–C(6)–P(3)	12.3(5)

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **12** (Abbildung 8) werden drei Signale bei  $\delta$ –6.5 (dt,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  13/17 Hz), 13.15 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  8/13 Hz) und 19.8 (komplexes Aufspaltungsmuster,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  13/17 Hz) beobachtet. Das erste Signal wird der koordinierenden Phosphangruppe zugeordnet und ist gegenüber anderen Platinphosphankomplexen zu niedrigerer Frequenz verschoben.<sup>[4,6d,27,32,40e]</sup> Es weist zusätzlich eine Platin-Phosphor-Kopplung von  $^1J(^{31}\text{P} - ^{195}\text{Pt}) = 4145$  Hz auf, welche auch im  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet wird. Dies entspricht einem *cis*-koordinierten Platinatom,<sup>[41]</sup> was mit der Kristallstruktur überein stimmt. Das Signalmuster entspricht einem Dublett vom Triplet, da das Phosphan über das Platinatom mit zwei koordinierenden Phosphoratomen ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  17 Hz) koppelt, sowie einem nicht koordinierenden Phosphoratom ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  8 Hz) (Schema 14). Das zweite Signal bei  $\delta$ 13.15 wird dem nicht koordinierenden Phosphonsäureester zugeordnet. Das dritte Signal zeigt ein komplexes Aufspaltungsmuster, welches dem koordinierenden Phosphonsäuremonoester zugeordnet wird.



Schema 14: Kopplungskonstanten in Verbindung 12.

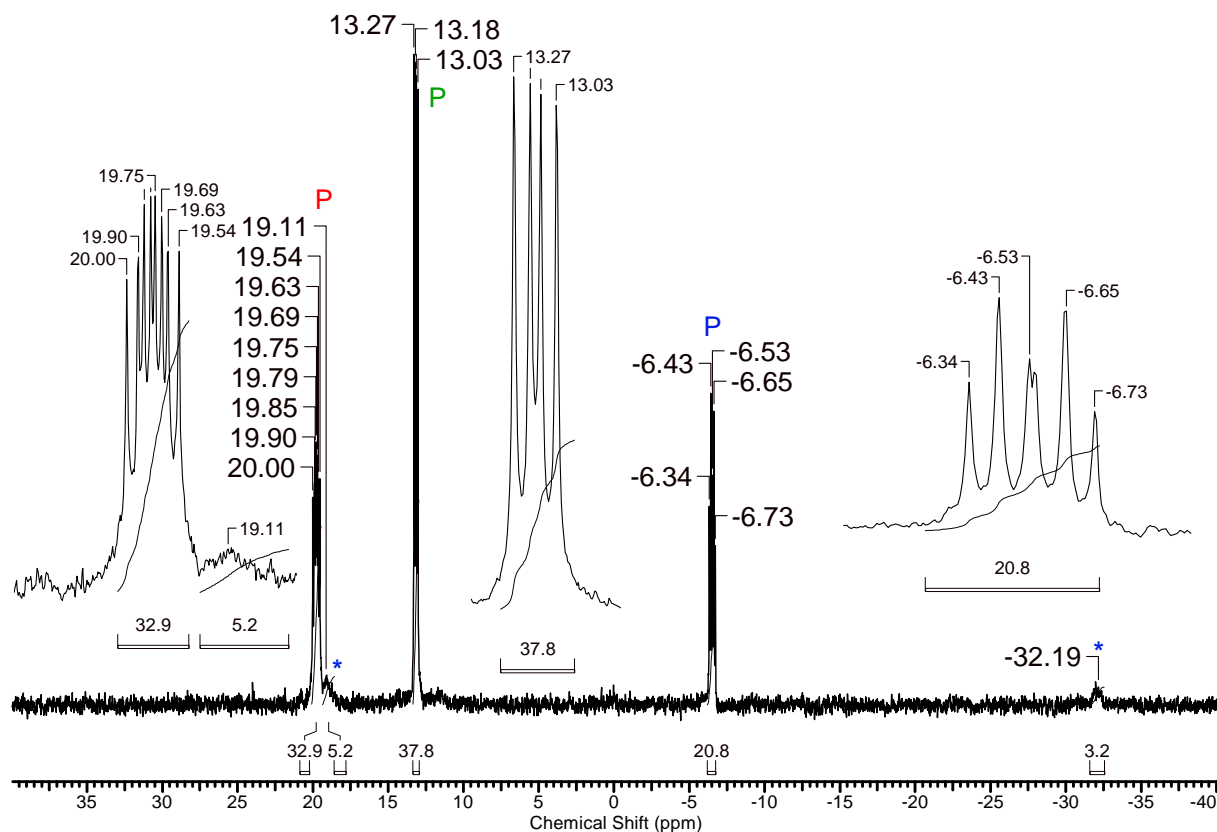


Abbildung 8:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum  $\text{CDCl}_3$  vom Platinkomplex 12. Die  $^1J(^{31}\text{P} - ^{195}\text{Pt})$  Kopplung von 4145 Hz ist durch \* markiert.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung werden sechs Signale bei  $\delta$  0.60, 0.89, 1.01, 1.13, 1.18 und 1.28 für die Methylprotonen der *iso*-Propylsubstituenten detektiert. Die Methylgruppen sind diastereotop. Es werden drei Signale für die Methinprotonen bei  $\delta$  3.13, 4.27 und 4.75 beobachtet. Auch die Phenylgruppen zeigen zwei Signalsätze. Der Signalsatz der einen Phenylprotonen wird bei  $\delta$  7.01 ( $\text{CH}_{ortho}$ ), 7.16 ( $\text{CH}_{para}$ ) und 7.68 ( $\text{CH}_{meta}$ ) und der Signalsatz der anderen Phenylprotonen bei 7.45 ( $\text{CH}_{ortho,para}$ ) und 7.90 ( $\text{CH}_{meta}$ ) detektiert. Bei letzterem Signalsatz sind die Signale verbreitert, wodurch *ortho*- und *para*-Protonen

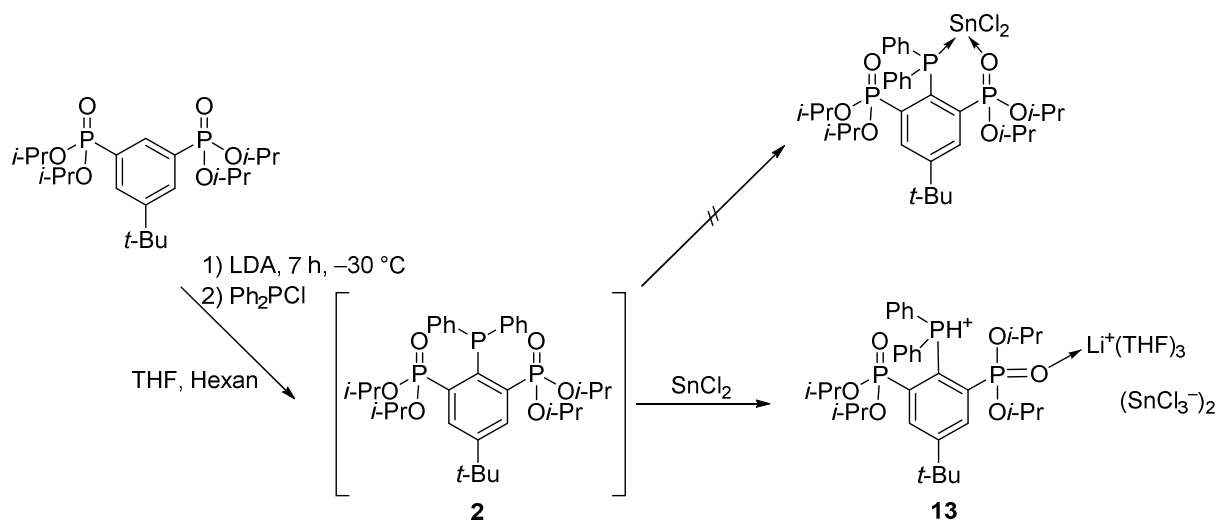
zusammenfallen. Es werden für die Protonen am phosphonylsubstituierten Benzolring zwei unterschiedliche Signale bei  $\delta$ 7.82 und 8.14 beobachtet. Dies zeigt, dass die P–O–Pt-Koordination in Verbindung **12** kein hemilabiles Verhalten aufweist und auf der NMR-Zeitskala kinetisch inert ist. Aufgrund ihrer geringen Intensität, verursacht durch ihre Multiplizität, wurden viele Signale der aromatischen Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur mittels gHSQC- und gHMBC-NMR-Spektroskopie gefunden und zugeordnet. Im IR-Spektrum werden zwei starke Banden bei  $1263\text{ cm}^{-1}$  und  $1159\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, welche der nichtkoordinierenden Phosphonylgruppe P=O- und der P–O–Pt-Bindung zugeordnet werden. Die IR-Bande für die P=O-Bindung ist durch die delokalisierte negative Ladung sowie die Koordination an das Platinkation in Richtung von P–O-Einfachbindungen (Literaturwert:  $1025\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[5]</sup> verschoben.

Die Reaktion von Verbindung **12** mit einem Überschuss  $\text{CuCl}_2$  in einem Gemisch aus wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und wasserfreiem EtOH ergibt nach Rühren für 18 Stunden keine Oxidation zu einer Pt(IV)-Verbindung. Es wird das Edukt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet.

Die Reaktion von Verbindung **12** mit zwei Äquivalenten  $\text{Ph}_4\text{PCl}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  oder in  $\text{CDCl}_3$  ergibt keine Reaktion zu einem Platinat-Komplex. Stattdessen werden im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Signale beobachtet, die dem trizyklischen Phosphoran (s. 4.2.2) zugeordnet werden.

## 6.2.10 Versuche zur Darstellung eines Hauptgruppenelementkomplexes

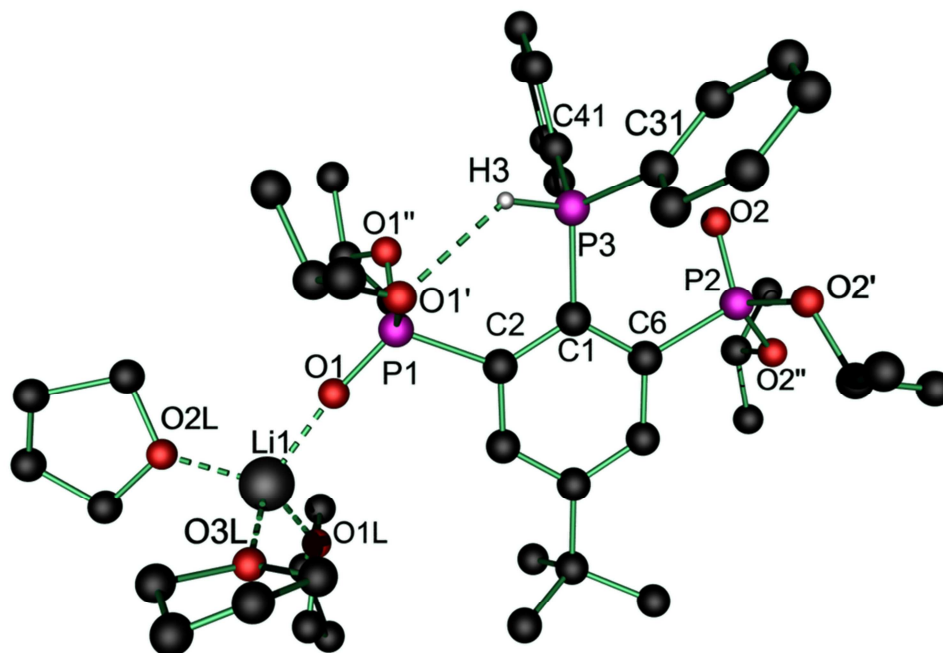
Die Reaktion von in situ dargestelltem RPPH<sub>2</sub> (**2**) mit Zinndichlorid, SnCl<sub>2</sub>, in THF ergibt nicht den entsprechenden Komplex. Nach zweijähriger Aufbewahrung im Kühlschrank wurden aus der Lösung in geringer Menge niedrigschmelzende (Schmelzpunkt 4 °C) Kristalle erhalten, bei denen es sich um das Phosphoniumsalz [RP(H)Ph<sub>2</sub>]<sup>+</sup>SnCl<sub>3</sub><sup>-</sup> · Li(thf)<sub>3</sub>SnCl<sub>3</sub> (**13**) handelt (Schema 15).



Schema 15: Darstellung des Phosphoniumsalzes **13**.

Das Phosphan **2** ist protoniert und ein Lithiumkation wird über das Sauerstoffatom eines Phosphonsäureesters koordiniert. Das Lithiumatom entstammt der bei der Deprotonierung von RH eingesetzten Base LDA. Als Gegenionen agieren zwei SnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen. Im ESI-Massenspektrum der Kristalle ist das Phosphoniumion RP(H)Ph<sub>2</sub><sup>+</sup> bei m/z 647.3 zu beobachten. Aufgrund der geringen Substanzmenge wurde keine weitere Analytik durchgeführt.

Die Molekülstruktur von Verbindung **13** ist in Abbildung 9 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die Werte der Wasserstoffbrückenbindungen von Verbindung **13** sind in Tabelle 7 aufgeführt.



**Abbildung 9:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Phosphoniumsalzes **13**. An Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome sowie die  $\text{SnCl}_3^-$ -Anionen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Phosphoratome P(1) - P(3) sowie das Lithiumatom Li(1) sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die  $\text{SnCl}_3^-$ -Anionen zeigen keine Interaktion miteinander, mit dem  $\text{RP(H)Ph}_2^+$ - oder dem  $\text{Li}^+$ -Kation. Das Lithiumkation Li(1) wird von drei THF-Molekülen über ihre Sauerstoffatome O(1L), O(2L) und O(3L) sowie vom Sauerstoffatom O(1) eines Phosphonsäureesters koordiniert. Die Abstände zu den THF-Sauerstoffatomen O(1L)–O(3L) sind mit 1.93 Å größer als die Li(1)–O(1)-Bindungslänge von 1.862(8) Å. Der Phosphonsäureester um P(1) dreht sich von der zentralen Phosphangruppe um P(3) weg. Dies führt dazu, dass die Beträge der Diederwinkel zwischen den Phosphoratomen mit 2.05° (P(3)–C(1)–C(2)–P(1)) bzw. 8.75° (P(3)–C(1)–C(6)–P(2)) die kleinsten sind, welche in nichtzyklisierten Verbindungen in dieser Arbeit beobachtet werden. Zwischen dem Wasserstoffatom H(3) der Phosphangruppe und dem Sauerstoffatom O(1') des Phosphonsäureesters bildet sich eine mit einem P(3)–O(1')-Abstand von 3.3293(32) Å schwache asymmetrische Wasserstoffbrückenbindung aus.

Die zum  $\text{RP(H)Ph}_2^+$ -Ion isoelektronischen Siliciumverbindungen  $\text{RSi(H)Ph}_2^{[42a]}$  und  $\text{R}^{\text{Et}}\text{Si(H)Ph}_2^{[42b]}$  zeigen ein ähnliches Koordinationsmuster auch in Abwesenheit von Lithiumsalzen. Das Siliciumatom wird jeweils als [4+1]-koordiniert beschrieben (Geometrische Güte<sup>[42c,d,e]</sup>:  $\Delta\Sigma(\theta) = 39.4^\circ$  für  $\text{RSi(H)Ph}_2^{[42a]}$ ). In der phosphorhaltigen

Verbindung **13** beträgt die geometrische Güte vergleichbare  $\Delta\Sigma(\theta) = 33.4^\circ$ . Die Koordinationsumgebung kann als im Übergang zwischen trigonaler Bipyramide und Tetraeder verstanden werden. Dabei nehmen die Phenylsubstituenten die proaxialen Positionen und der Wasserstoff und ein Sauerstoffatom die proäquatorialen Positionen ein. In allen drei Verbindungen bildet das Wasserstoffatom eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Zentralatom und dem Sauerstoffatom einer der Phosphonsäureestergruppen. Das Siliciumatom in RSi(H)Ph<sub>2</sub> wird durch das Sauerstoffatom des anderen Phosphonsäureesters zusätzlich koordiniert. Der Si–O-Abstand beträgt 2.738(2) Å und ist somit vergleichbar zu dem P(3)–O(2)-Abstand von 2.884(3) Å in Verbindung **13**, so dass in beiden Fällen von einer Wechselwirkung gesprochen werden kann. Die Koordination erfolgt über die von den *ipso*-Phenylkohlenstoffatomen C(1), C(31) und C(41) aufgespannten Tetraederfläche.

**Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Phosphoniumsalzes 13.**

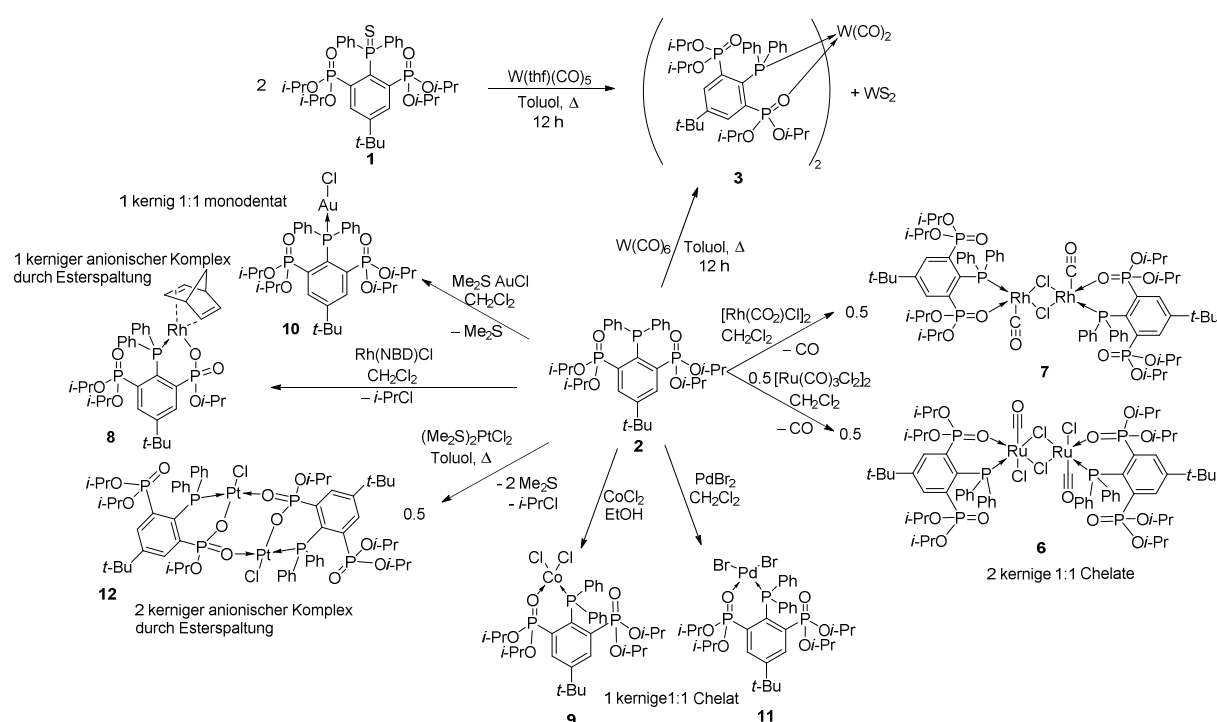
Sn(1)–Cl(13)	2.4573(19)	P(1)–O(1)	1.472(3)	P(2)–O(2)	1.465(3)
Sn(1)–Cl(12)	2.469(2)	P(1)–O(1')	1.560(3)	P(2)–O(2')	1.568(4)
Sn(1)–Cl(11)	2.4736(13)	P(1)–O(1'')	1.568(3)	P(2)–O(2'')	1.568(3)
Sn(2)–Cl(21)	2.4346(13)	P(1)–C(2)	1.813(4)	P(2)–C(6)	1.815(4)
Sn(2)–Cl(22)	2.427(2)	O(1)–Li(1)	1.862(8)	P(3)–O(2)	2.884(3)
Sn(2)–Cl(23)	2.449(2)				
Cl(13)–Sn(1)–Cl(12)	92.34(8)	O(1')–P(1)–O(1'')	106.13(15)	C(41)–P(3)–H(3)	106.1(18)
Cl(13)–Sn(1)–Cl(11)	93.03(6)	O(1)–P(1)–C(2)	112.06(17)	O(1)–Li(1)–O(2L)	113.4(4)
Cl(12)–Sn(1)–Cl(11)	95.18(6)	O(2)–P(2)–O(2')	108.2(2)	O(1)–Li(1)–O(3L)	110.5(4)
Cl(22)–Sn(2)–Cl(21)	95.15(7)	O(2)–P(2)–O(2'')	116.70(17)	O(1)–Li(1)–O(1L)	110.9(4)
Cl(22)–Sn(2)–Cl(23)	93.98(7)	O(2')–P(2)–O(2'')	105.5(2)	O(2L)–Li(1)–O(1L)	106.0(4)
Cl(21)–Sn(2)–Cl(23)	97.52(7)	O(2)–P(2)–C(6)	109.59(18)	O(3L)–Li(1)–O(1L)	106.2(4)
O(1)–P(1)–O(1')	15.30(16)	C(1)–P(3)–H(3)	101.5(18)	P(3)–C(1)–C(2)–P(1)	2.0(5)
O(1)–P(1)–O(1'')	113.64(15)	C(31)–P(3)–H(3)	103.0(18)	P(3)–C(1)–C(6)–P(2)	–8.7(5)

**Tabelle 7: Wasserstoffbrückenbindungslängen (Å) und –winkel (°) des Phosphoniumsalzes 13.**

D–H...A	d(D–H) /Å	d(H...A) /Å	d(D...A) /Å	<(DHA) /°
P(3)–H(3)–O(1')	1.24(4)	2.3131(46)	3.3293(32)	136.60(2)

### 6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden einige neue P/P=O-koordinierende Übergangsmetallkomplexe vorgestellt. Diese wurden weitestgehend kristallin erhalten und mittels IR-, NMR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie sowie Elementaranalyse charakterisiert (Schema 16). Der Palladiumbromid-Komplex **11** bzw. der Rh(NBD)-Komplex **8** wurden auf ihre Eignung als Katalysator für die Suzuki-Miyaura-Kupplung bzw. die Hydroformylierung untersucht. Ein Komplex mit Zinn(II)chlorid wurde nicht erhalten. Stattdessen wurde das Phosphoniumsalz [RP(H)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>SnCl<sub>3</sub> · Li(thf)<sub>3</sub>SnCl<sub>3</sub> (**13**) isoliert.



**Schema 16:** Übersicht über die dargestellten Komplexverbindungen.

Der Goldkomplex **10** wurde nicht vollständig charakterisiert, da die Verbindung im Gegensatz zu vielen auf Derivaten des Triphenylphosphans basierenden Goldkomplexen zur Oxidation unter Bildung des Phosphanoxids  $RP(O)Ph_2$  neigt. Während die Reaktion mit dem Rutheniumtricarbonyldichlorid-Dimer und dem Rhodiumdicarbonylchlorid-Dimer die zweikernigen, über Chloridionen verbrückten Komplexe **6** und **7** ergibt, wird mit Wolframhexacarbonyl ein einkerniger Komplex **3** erhalten, in dem zwei Liganden ein Metallzentrum koordinieren. Bei den Komplexen **5** und **6** verdrängt neben dem Phosphan

auch ein Phosphonsäureester einen Carbonylsubstituenten vom Metallatom. Die Reaktion von Rhodium(norbornadienyl)chlorid mit dem Phosphan **2** verläuft im Gegensatz zur Reaktion des Rhodiumdicarbonylchlorid-Dimers unter Spaltung eines Esters und Bildung des Komplexes **8**, in dem das Phosphan **2** als anionischer Ligand vorliegt. Es wurde ebenfalls ein einkerniger tiefblauer Cobaltchlorid-Komplex **9** erhalten. Auch der einkernige Palladiumbromidkomplex **11** konnte durch einfache Reaktion des Palladiumsalzes mit dem Phosphan **2** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dargestellt werden und zeigt Aktivität in der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung. Das Phosphan **2** reagiert nicht mit Platinsalzen oder löslicheren Verbindungen wie Pt(Me<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder Pt(COD)Cl<sub>2</sub> unter Komplexbildung bei Raumtemperatur. Erst durch Erhitzen in Toluol wurde der Komplex **12** erhalten. Auch hier kommt es wie beim Rh(nbd)-Komplex **8** zur Spaltung eines Esters unter Bildung eines anionischen Liganden.

## 6.4 Experimenteller Teil

### 6.4.1 Allgemeines

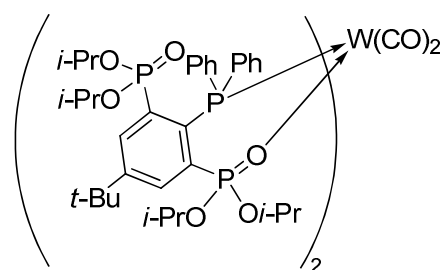
Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Standardverfahren gereinigt und vor dem Gebrauch destilliert und über Molsieb gelagert.<sup>[44]</sup> Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Das Argon wurde zuvor über Molsieb 4 Å getrocknet. Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit den Spektrometern *Bruker DPX-300*, *DRX-400*, *DPX-500*, *Varian Mercury 200* und *Varian Inova 600* ermittelt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die Signale von Tetramethylsilan (<sup>1</sup>H), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85% in D<sub>2</sub>O, <sup>31</sup>P) und K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (<sup>195</sup>Pt, 1.3 M in D<sub>2</sub>O) kalibriert. Für die <sup>13</sup>C-Spektren wurden die Lösungsmittelsignale als interner Standard verwendet (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 128.06 ppm, CDCl<sub>3</sub>: 77.0 ppm). Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Zuordnung der Signale im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erfolgte durch Messung von gHSQC- und gHMBC-NMR-Spektren. Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *CHNS-932* der Firma *Leco* sowie dem *VarioMicroCube* der Firma *elementar* durchgeführt. Die Elektrospray-Massenspektren wurden mit dem Gerät *Thermoquest Finnigan Instrument* aufgenommen. Dabei diente Acetonitril, Dichlormethan oder Methanol (c = 0.1 mg/ml) als mobile Phase. Die ESIMS und die Elementaranalysen wurden nicht unter vollständig inerten Bedingungen durchgeführt. Die IR-Spektren wurden auf einem *Bruker IFS 28 Spektrometer* (KBr) oder *Perkin Elmer Two* (ATR) gemessen und sind in Wellenzahlen (cm<sup>-1</sup>) angegeben. Die Ausgangsverbindungen Au(Me<sub>2</sub>S)Cl<sup>[45]</sup> und Pt(Me<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[46]</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Ein Teil der Ergebnisse dieses Kapitels wurden von Frau KATRIN LÖGERING im Rahmen eines Praktikums erhalten.

Die gaschromatographische Analyse der Hydroformylierungsprodukte wurde von M.Sc. NILS RENTMEISTER durchgeführt und erfolgte mit einem *HP 6890* (Hewlett-Packard GmbH), der mit einem Flammenionisationsdetektor (FID, 325 °C), einer *HP-5* Säule (Länge: 30 m, Durchmesser: 0.32 mm, Filmdicke: 0.25 µm) und einem Autosampler ausgestattet ist. Als Trägergas diente Stickstoff. Alle Messungen wurden mit einem Injektionsvolumen von 1 µl und einem Splitverhältnis von 30:1 durchgeführt. Tabelle 8 zeigt das Temperaturprofil des Ofens.

Tabelle 8: Verwendete Methode in der Gaschromatografie.

	Heizrata /°C·min <sup>-1</sup>	Endtemperatur /°C	Hold /min
Start	-	30	3
Ramp 1	15	70	2
Ramp 2	15	325	0
Endzeit			25

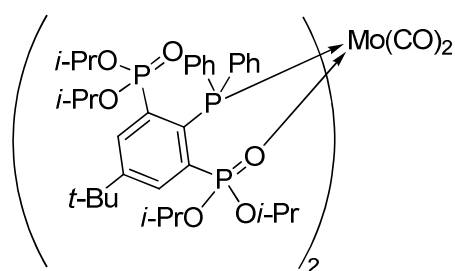
6.4.2 Darstellung von W(RPPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> (3)

Eine Lösung von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**, 50 mg, 74 μmol) in THF (5 ml) wurde mit W(thf)(CO)<sub>5</sub>, welches zuvor *in situ* durch Bestrahlung von W(CO)<sub>6</sub> (126 mg, 358 μmol) in THF (10 ml) dargestellt wurde, versetzt. Nach Erhitzen der schwarz-braunen Reaktionslösung für 12 h am Rückfluss, Filtration vom entstandenen schwarzen Feststoff, Entfernen des Lösungsmittels und Sublimation von überschüssigem W(CO)<sub>6</sub> im Vakuum (70 °C) wurde W(RPPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> (**3**, 60 mg, 62 μmol, 84% d. Th.) als brauner Feststoff erhalten. Kristalle wurden aus Toluol bei 4 °C erhalten. Diese erwiesen sich als nichtmeroedrische Zwillinge und die gemessene Struktur konnte nicht gelöst werden.

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.89 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 6 H, CH<sub>3i-PrO</sub>), 1.09 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 6 H, CH<sub>3i-PrO</sub>), 1.20 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 6 H, CH<sub>3i-PrO</sub>), 1.35 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 6 H, CH<sub>3i-PrO</sub>), 1.44 (s, 9 H, CH<sub>3t-Bu</sub>), 3.99 (q, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 7 Hz, 2 H, CH<sub>i-PrO</sub>), 4.68 (q, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 7 Hz, 2 H, CH<sub>i-PrO</sub>), 7.38 (m, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.60 (m, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 8.17 (m, 2 H, CH<sub>Aryl</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 23.5 (t, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 5 Hz, CH<sub>3i-PrO</sub>), 23.6 (t, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 5 Hz, CH<sub>3i-PrO</sub>), 23.9 (t, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, CH<sub>3i-PrO</sub>), 30.7 (s, CH<sub>3t-Bu</sub>), 35.0 (s, C<sub>t-Bu</sub>), 70.7 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, CH<sub>i-PrO</sub>), 74.4 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, CH<sub>i-PrO</sub>), 125.3 (s, CH<sub>ortho</sub>), 127.4 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, CH<sub>para</sub>), 128.2 (s, CH<sub>R</sub>), 128.6 (s, CH<sub>R</sub>), 129.0 (s, CH<sub>R</sub>), 131.9 (d, <sup>5</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, CH<sub>meta</sub>), 136.8 (d, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 39 Hz, C1), 137.9 (s, C<sub>Ct-Bu</sub>). Weitere Signale wurden nicht detektiert. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81.02 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 12.0 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 14 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, RP(O)(Oi-Pr)<sub>2</sub>), 16.2 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 14 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 20 Hz, RP(O)(Oi-Pr)<sub>2</sub>), 22.3 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 14 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 20 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>183</sup>W) = 223 Hz, RPPH<sub>2</sub>). ESIMS (MeCN, m/z): Positiver Modus, 647.3 (RPPH<sub>2</sub> + H)<sup>+</sup>, 679.1 (RPSPh<sub>2</sub>

+ H)<sup>+</sup>, 888.3 [W(RPPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>, 915.5 [W(RPPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub> + H]<sup>+</sup>, 944.2 [W(RPPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>4</sub> + H]<sup>+</sup>, 956.3 {W(RPPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub> + H + MeCN}<sup>+</sup>, 1379.6 [(RPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + Na]<sup>+</sup>, 1637.9 [W(RPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>5</sub> + H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>, 1902.9 {[RPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>W(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> + H<sub>3</sub>O}<sup>+</sup>. **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>72</sub>H<sub>98</sub>O<sub>16</sub>P<sub>6</sub>W (1589.22 g/mol): C, 54.4; H, 6.2. Gefunden: C, 54.2; H, 6.5. **Schmelzpunkt** 203 °C. **IR** (ATR): 2007 (CO), 1870 (CO), 1834 (CO), 1264 (PO), 1189 (PO).

#### 6.4.3 Darstellung von Mo(RPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> (4)



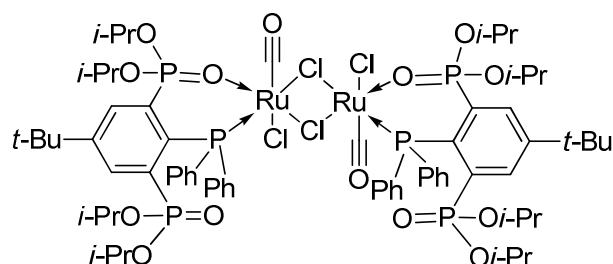
Eine Lösung von RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**, 50 mg, 74 μmol) in THF (5 ml) wurde mit Mo(thf)(CO)<sub>5</sub>, welches zuvor *in situ* durch Bestrahlung von Mo(CO)<sub>6</sub> (97 mg, 368 μmol) in THF (10 ml) dargestellt wurde, versetzt. Nach Erhitzen der schwarz-braunen Reaktionslösung für eine Woche am Rückfluss, Filtration vom schwarzen Feststoff und Entfernen des Lösungsmittels wurde überschüssiges Mo(CO)<sub>6</sub> durch Sublimation im Vakuum entfernt. Beim zurückbleibenden braunen Feststoff handelt es sich um Mo(RPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> (**4**, 22 mg, 15 μmol, 41% d. Th.).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81.02 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 12.4 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 18.3 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 20 Hz, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 32.6 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 20 Hz, RPPh<sub>2</sub>).

#### 6.4.4 Darstellung von RP(W(CO)<sub>4</sub>Ph)<sub>2</sub> (5)

Eine Lösung von RPPh<sub>2</sub> (**1**, 37 mg, 57 μmol) in THF (5 ml) wurde mit W(thf)(CO)<sub>5</sub>, welches zuvor *in situ* durch Bestrahlung von W(CO)<sub>6</sub> (20 mg, 57 μmol) in THF (5 ml) dargestellt wurde, versetzt. Nach Rühren der gelben Lösung bei 30 °C für 12 h wurde die klare Reaktionslösung eingengt und mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

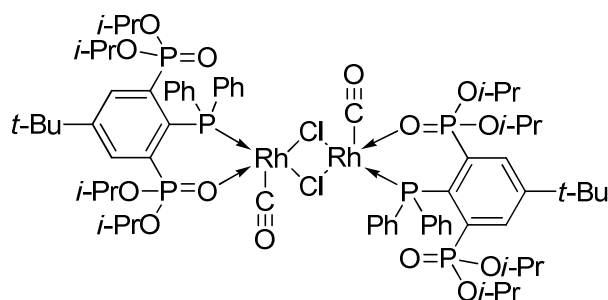
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 12.8 (dt, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 15.7 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 43.2 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>183</sup>W) = 237 Hz, RPPh<sub>2</sub>).

6.4.5 Darstellung von [Ru(RPPH<sub>2</sub>)(CO)(Cl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (6)

Eine Lösung aus RPPH<sub>2</sub> (48 mg, 74 μmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 ml) und [Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (19 mg, 37 μmol) wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die rote Lösung wurde im Vakuum auf 1/3 ihres Volumens reduziert und mit

Hexan (2 ml) versetzt, worauf 25 mg (28.5 μmol, 38% d. Th.) des Komplexes als roter Feststoff ausfallen. Kristalle der Verbindung (6) · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, die zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus einem Gemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Hexan erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (499.79 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.86 (m, 6 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.09 (m, 6 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.25 (bs, 6 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.44 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 1.50 (m, 6 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 3.85 (bs, 1 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 4.17 (bs, 2 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 4.64 (bs, 1 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 5.72 (bs, 1 H, 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 7.36 (bs, 3 H, CH<sub>*ortho,para*</sub>), 7.50 (bs, 3 H, CH<sub>*ortho,para*</sub>), 7.67 (bs, 2 H, CH<sub>*meta*</sub>), 8.08 (m, 4 H, CH<sub>R</sub>, CH<sub>*meta*</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 23.6 (m, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 30.6 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 35.0 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 70.5 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 5 Hz, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 71.4 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 9 Hz, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 73.0 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 77.8 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 127.5 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 11 Hz, CH<sub>*ortho*</sub>), 128.0 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 11 Hz, CH<sub>*ortho*</sub>), 130.0 (d, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 2 Hz, CH<sub>*para*</sub>), 130.8 (d, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, CH<sub>*para*</sub>), 131.6 (d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, CH<sub>*meta*</sub>), 131.8 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 144 Hz, CH<sub>R</sub>), 133.1 (d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, CH<sub>*meta*</sub>), 135.5 (d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 57 Hz, C<sub>*ipso*</sub>), 153.8 (t, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 2 Hz, C<sub>*t*-Bu</sub>), 136.6 (überlappende Signale, C1/2/6), 191.6 (s, CO). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.49 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 11.3 (dd, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 14 Hz, RP(O)(Oi-Pr)<sub>2</sub>), 20.9 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 14 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 20 Hz, RP(O)(Oi-Pr)<sub>2</sub>), 35.8 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 20 Hz, RP(Ph)<sub>2</sub>). **ESIMS** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, m/z): Positiver Modus, 1458.8 [Ru(RPPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)Cl]<sup>+</sup>, 1686.8 {[Ru(RPPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>71</sub>H<sub>100</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>14</sub>P<sub>6</sub>Ru (1778.25 g/mol) C, 47.96; H, 5.67. Gefunden: C, 48.0; H, 5.7. **IR** (ATR): 992.0 (s, *t*-Bu), 1264 (w, P=O), 1960 (s, CO), 1993 (s, CO), 2058 (s, CO), 2120 (s, CO). **Schmelzpunkt** 120 °C (Zers.).

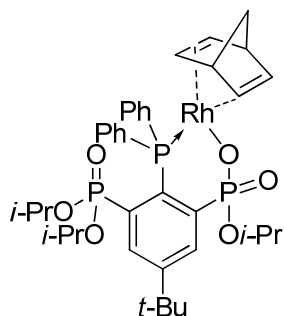
6.4.6 Darstellung von [Rh(RPPh<sub>2</sub>)(CO)Cl]<sub>2</sub> (7)

Eine Lösung von RPPh<sub>2</sub> (**2**, 30 mg, 46  $\mu$ mol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 ml) wurde bei Raumtemperatur mit [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> (9 mg, 23  $\mu$ mol) versetzt. Nach 18 h Rühren wurde die gelbe Lösung filtriert, eingengt und mit Et<sub>2</sub>O versetzt, wobei 15 mg (9  $\mu$ mol, 40% d. Th.) des

Komplexes als braune Kristalle isoliert wurden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (499.79 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.89 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 6 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.13 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 6 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.20 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 6 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.33 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 6 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.43 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 4.00 (q,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 2 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 4.96 (q,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 2 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 7.3-7.4 (m, 6 H, CH<sub>*ortho/para*</sub>), 7.6-7.8 (m, 4 H, CH<sub>*meta*</sub>), 7.81 (pt,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 15$  Hz, 2 H, CH<sub>R</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.68 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 23.6 (t,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 7$  Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 23.8 (pq,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 30.7 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 35.0 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 71.0 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 7$  Hz, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 75.0 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 6$  Hz, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 127.6 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz, CH<sub>*ortho*</sub>), 129.5 (s, CH<sub>*para*</sub>), 133.1 (d,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz, CH<sub>*meta*</sub>), 134.2 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, CH<sub>R</sub>), 136.2 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 15$  Hz, CH<sub>R</sub>), 133.2 (nicht aufgelöst, C2/C61), 137.1 (dt,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz,  $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 190$  Hz, C1), 151.8 (t,  $J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, C<sub>*t*-Bu</sub>), 186.1 (dd,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 14$  Hz,  $^{12}J(^{13}\text{C} - ^{103}\text{Rh}) = 83$  Hz, CO). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.49 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 11.8 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 6$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 18.3 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 23$  Hz, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 42.5 (ddd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 6$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 25$  Hz,  $^1J(^{31}\text{P} - ^{103}\text{Rh}) = 167$  Hz, RPPh<sub>2</sub>). **ESIMS** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, m/z): Positiver Modus, 1637.4 (M + Na - CO)<sup>+</sup>, 1619.4 (M + Na - CO + H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>. **IR** (ATR): 1982 (CO), 1258 cm<sup>-1</sup>(P=O).

### 6.4.7 Darstellung von {Rh[4-*t*-Bu-(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-2-P(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub>-6-P(O)<sub>2</sub>(*Oi*-Pr)]-1-PPh<sub>2</sub>} (nbd) (8)

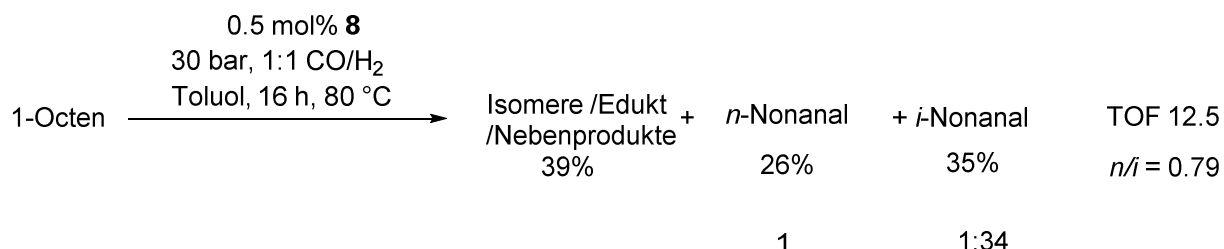
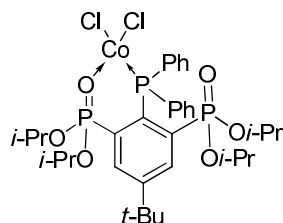


Eine Lösung von RPPh<sub>2</sub> (44 mg, 68 μmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 ml) wurde bei Raumtemperatur mit Rh(nbd)Cl (16 mg, 68 μmol) versetzt. Nach 24 h rühren wurde die braune Suspension filtriert und die schwarzbraune Lösung eingengt, wobei 28 mg (35 μmol, 52% d. Th.) des Komplexes **8** als braune Kristalle isoliert wurden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (499.79 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.80 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 6 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.05 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 6 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.14 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 6 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.26 (s, 2 H, NBD), 1.37 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 3.61 (s, 2 H, NBD), 3.87 (q, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 2 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 4.61 (q, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 2 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 7.35 (m, 6 H, CH<sub>*ortho/para*</sub>), 7.82 (d, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, 4 H, CH<sub>*meta*</sub>), 7.89 (d, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 15 Hz, 4 H, CH<sub>R</sub>), 8.57 (d, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 14 Hz, 2 H, CH<sub>R</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.68 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 23.5 (d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 5 Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 23.8 (d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 24.3 (d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 30.9 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 35.0 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 50.5 (s, C<sub>NBD</sub>), 63.1 (s, C<sub>NBD</sub>), 68.7 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 70.1 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 127.7 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, CH<sub>*ortho*</sub>), 128.9 (s, CH<sub>*para*</sub>), 132.1 (d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, CH<sub>*meta*</sub>), 134.6 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 14 Hz, CH<sub>R</sub>), 135.9 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 15 Hz, CH<sub>R</sub>), 140.5 (C<sub>21/41</sub>), 142.5 (C<sub>2</sub>), 147.1 (C<sub>2</sub>), 151.8 (s, C<sub>C*t*-Bu</sub>), 146.7 (s, C<sub>1</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (81.02 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 11.35 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 25 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>103</sup>Rh) = 1 Hz, RP(O)(O<sup>-</sup>)(*Oi*-Pr)), 14.2 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, RP(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub>), 24.0 (ddd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 25 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>103</sup>Rh) = 160 Hz, RPPh<sub>2</sub>). **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 799.3 (M + H)<sup>+</sup>, 1597.5 (M<sub>2</sub> + H)<sup>+</sup>. **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>58</sub>O<sub>6</sub>P<sub>3</sub>Rh (798.63 g/mol): C, 57.15; H, 6.31. Berechnet für C<sub>31</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>P<sub>3</sub>Rh (706.49 g/mol, ohne NBD): C, 53.7; H, 5.99. Gefunden: C, 53.7; H, 6.2. Die Verbindung hat beim Trocknen der Elementaranalyse im Vakuum den NBD-Liganden abgespalten. **Schmelzpunkt** 143 °C (Zers.). **IR** (ATR): 1261 (P=O).

6.4.8 Hydroformylierung von 1-Octen<sup>[28]</sup>

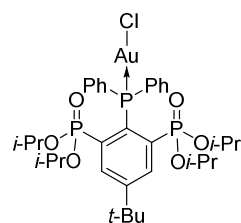
In einem Reaktor wurde 1-Octen (5 mmol) mit Verbindung **8** (0.025 mmol) in Toluol gelöst und unter Druck von 30 Bar in einer CO, H<sub>2</sub> Atmosphäre (1:1) bei 80 °C für 16 Stunden begast. Anschließend wurde die Reaktionslösung mittels GC-MS analysiert.

6.4.9 Darstellung von Co(RPPH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub> (**9**)

Eine blaue Lösung aus CoCl<sub>2</sub> (4.4 mg, 34.0 μmol) und RPPH<sub>2</sub> (**2**, 20 mg, 30.9 μmol) in EtOH (1 ml) wurde langsam eingeeengt, woraufhin blaue Kristalle von Co(RPPH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub> (**9**, 15 mg, 19.3 μmol, 62% d. Th.) isoliert wurden.

Die Verbindung ist paramagnetisch und zeigt keine Signale in NMR-Spektren.

**ESIMS** (MeCN, *m/z*): Positiver Modus, 647.3 (RPPH<sub>2</sub> + H)<sup>+</sup>, 661.3 (RPOPh<sub>2</sub> + H)<sup>+</sup>, 748.5 (RPPH<sub>2</sub> + Co)<sup>+</sup>. **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>49</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>3</sub>Co (775.51 g/mol): C, 52.6; H, 6.4. Gefunden: C, 49.7; H, 7.8. **Schmelzpunkt** 320 °C (Zers.).

6.4.10 Darstellung von Au(RPPH<sub>2</sub>)Cl (**10**)

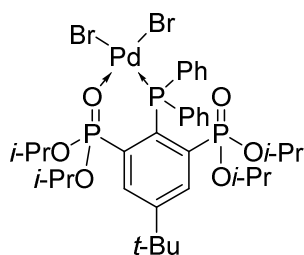
Eine Lösung von RPPH<sub>2</sub> (**2**, 26 mg, 40 μmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss mit Me<sub>2</sub>S·AuCl (12 mg, 40 μmol) versetzt. Nach 24 h Rühren wurde die gelbe Lösung mit Hexan versetzt (1 ml) und der Feststoff abfiltriert. So wurden 12 mg (14 μmol, 34% d. Th.) des Komplexes **10** als farbloser Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 0.87 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.11 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.14 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 4.40 (pt, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 4 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 6.87 (bs, 6 H, CH<sub>ortho/para</sub>), 7.37 (dd, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, <sup>4</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, 4 H, CH<sub>meta</sub>), 7.82 (dd, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 8 Hz, <sup>4</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, 4 H, CH<sub>R</sub>), 8.27 (dd, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H –

<sup>1</sup>H) = 2 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 18 Hz, 2 H, CH<sub>R</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81.02 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 13.85 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, RP(O)(Oi-Pr)<sub>2</sub>), 41.85 (t, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, RPPh<sub>2</sub>). ESIMS (MeCN, m/z): Positiver Modus, 980.3 (RPPh<sub>2</sub> + Au + Me<sub>2</sub>S + KCl + H)<sup>+</sup>, 1521.5 {[RP(O)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Au<sup>+</sup>}.

Der Feststoff zersetzt sich bei Kontakt mit Licht und Sauerstoff unter Bildung des Phosphanoxids und kolloidales Gold. Dieses färbt die klare Lösung opalisierend grünblau. Das Oxid kann wiederum nach wiederholten Einengen der Lösung und wieder Aufnehmen in Et<sub>2</sub>O in einer Ausbeute von 10 mg isoliert werden. Es wurde kein <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum aufgenommen, da die Substanz während der Messung oxidierte.

#### 6.4.11 Darstellung von Pd(RPPh<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub> (11)



Eine Lösung von RPPh<sub>2</sub> (**2**, 50.0 mg, 77.3 μmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 ml) wurde bei Raumtemperatur mit PdBr<sub>2</sub> (22.6 mg, 85.0 μmol) versetzt. Nach 24 h Rühren wurde die braune Suspension über Watte filtriert und die nun gelbbraune Lösung eingeeengt, wobei 66 mg (72.3 μmol, 94% d. Th.) des Komplexes **11** als brauner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 161 °C zurückbleiben.

<sup>1</sup>H-NMR (499.79 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.81 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 6 H, CH<sub>3i-PrO</sub>), 1.06 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 6 H, CH<sub>3i-PrO</sub>), 1.44 (s, 9 H, CH<sub>3t-Bu</sub>), 1.51 (pt, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 12 H, CH<sub>3i-PrO</sub>), 3.80 (q, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 2 H, CH<sub>i-PrO</sub>), 5.27 (q, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 2 H, CH<sub>i-PrO</sub>), 7.40 (m, 6 H, CH<sub>ortho/para</sub>), 7.82 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, 4 H, CH<sub>meta</sub>), 8.16 (d, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 15 Hz, 2 H, CH<sub>R</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.68 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 23.8 (t, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, CH<sub>3i-PrO</sub>), 23.5 (t, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, CH<sub>3i-PrO</sub>), 24.0 (t, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, CH<sub>3i-PrO</sub>), 24.1 (t, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, CH<sub>3i-PrO</sub>), 30.6 (s, CH<sub>3t-Bu</sub>), 35.2 (s, C<sub>t-Bu</sub>), 70.9 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, CH<sub>i-PrO</sub>), 76.7 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, CH<sub>i-PrO</sub>), 127.6 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, CH<sub>ortho</sub>), 130.1 (d, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, CH<sub>para</sub>), 131.6 (d, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 59 Hz, C<sub>ipso</sub>), 133.0 (d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 11 Hz, CH<sub>meta</sub>), 134.6 (dd, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 14 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 190 Hz, C1), 138.3 (dd, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 186 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 15 Hz, C2), 137.9 (s, CH<sub>R</sub>), 154.2 (dt, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 10 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 2 Hz, C<sub>Ct-Bu</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 10.9 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, RP(O)(Oi-Pr)<sub>2</sub>), 16.6 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 23 Hz, RP(O)(Oi-Pr)<sub>2</sub>), 21.3

(dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 13 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 23 \text{ Hz}$ , RPPh<sub>2</sub>).).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) =  $\delta$  10.8 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 6 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 13 \text{ Hz}$ ), 17.2 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 6 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 23 \text{ Hz}$ ) 21.2 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 13 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 23 \text{ Hz}$ ). **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 647.3 (RPPh<sub>2</sub> + H)<sup>+</sup>, 661.3 (RPOPh<sub>2</sub> + H)<sup>+</sup>, 750.2 (RPPh<sub>2</sub> + Pd)<sup>+</sup>, 792.3 (RPPh<sub>2</sub> + Pd + MeCN)<sup>+</sup>, 833.2 (RPPh<sub>2</sub> + PdBr)<sup>+</sup>, 1637.7 [(RPPh<sub>2</sub>PdBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - Br]<sup>+</sup>, 1745.1 [(RPPh<sub>2</sub>PdBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + Br]<sup>+</sup>. **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>49</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>3</sub>Pd (912.89 g/mol): C, 44.7; H, 5.4. Gefunden: C, 45.2; H, 5.5. **Schmelzpunkt** 161 °C.

#### 6.4.12 Suzuki-Miyaura Kupplungen

##### mit Brombenzol

Ein Reaktionsgemisch aus Phenylboronsäure (42 mg, 0.34 mmol), Brombenzol (36  $\mu\text{l}$ , 54 mg, 0.34 mmol) und Natriumcarbonat (40 mg, 0.38 mmol) wurde mit Verbindung **11** (4 mg, 0.49  $\mu\text{mol}$ , 1%) versetzt und für 16 Stunden bei 60 °C in einem Gemisch aus THF und Wasser (8:2 ml) gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographischer Trennung (SiO<sub>2</sub>, Hexan) wurden 49 mg (0.32 mmol, 92% d.Th.) Biphenyl als farbloser Feststoff isoliert.

$^1\text{H}$ -NMR (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.3 – 7.7 (m, CH<sub>Aryl</sub>).

##### mit *para*-Methylbrombenzol

Ein Reaktionsgemisch aus Phenylboronsäure (46 mg, 0.46 mmol), *para*-Methylbrombenzol (60  $\mu\text{l}$ , 86 mg, 0.51 mmol) und Natriumcarbonat (52 mg, 0.49 mmol) wurde mit Verbindung **11** (5 mg, 0.46  $\mu\text{mol}$ , 1 mol%) versetzt und für 6 Stunden bei 60 °C in einem Gemisch aus THF und Wasser (8:2 ml) gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographischer Trennung (SiO<sub>2</sub>, Hexan) wurden 71 mg (0.42 mmol, 92% d.Th.) Methylbiphenyl als farbloser Feststoff isoliert.

$^1\text{H}$ -NMR (499.79 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.32 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.3 – 7.7 (m, 9 H, CH<sub>Aryl</sub>).

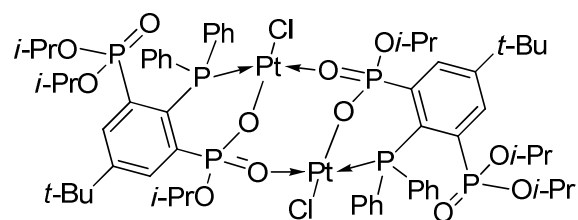
##### mit *para*-Methoxybrombenzol

Ein Reaktionsgemisch aus Phenylboronsäure (36 mg, 0.30 mmol), *para*-Methoxybrombenzol (40  $\mu\text{l}$ , 61 mg, 0.32 mmol) und Natriumcarbonat (34 mg, 0.32 mmol) wurde mit Verbindung **11** (3 mg, 0.30  $\mu\text{mol}$ , 1 mol%) versetzt und für 8 Stunden bei 60 °C in einem Gemisch aus THF und Wasser (8:2 ml) gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im

Vakuum und säulenchromatographischer Trennung (SiO<sub>2</sub>, Hexan) wurden 10 mg (0.05 mmol, 18% d.Th.) Methoxybiphenyl als farbloser Feststoff isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (499.79 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 3.91 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.3 – 7.6 (m, 9 H, CH<sub>Aryl</sub>).

#### 6.4.13 Darstellung von [Pt{2-(*i*-PrO)P(O)<sub>2</sub>]-1-Ph<sub>2</sub>P-4-*t*-Bu-6-(*i*-PrO)<sub>2</sub>P(O)}-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}(Cl)]<sub>2</sub> (12)



Eine Lösung aus RPPH<sub>2</sub> (**2**, 30.0 mg, 46.4 μmol) in Toluol (5 ml) und Pt(Me<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (19.9 mg, 51.0 μmol) wurde acht Stunden am Rückfluss erhitzt. Die goldgelbe Lösung wurde im Vakuum auf ca. 1/3 ihres Volumens reduziert und mit Et<sub>2</sub>O (5 ml) versetzt, worauf 25 mg (14.9 μmol, 52% d. Th.) des Komplexes **12** als gelber Feststoff ausfallen.

<sup>1</sup>H-NMR (499.79 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.60 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 0.89 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.01 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.13 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.18 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.28 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.33 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 3.13 (pseudoheptett, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 1 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 4.27 (pseudoheptett, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 1 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 4.75 (pseudoheptett, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 1 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 7.01 (dt, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 8 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 3 Hz, 2 H, CH<sub>*ortho*</sub>), 7.16 (t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 7 Hz, 1 H, CH<sub>*para*</sub>), 7.45 (m, 3 H, CH<sub>*ortho/para*</sub>), 7.67 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 8 Hz, 2 H, CH<sub>*meta*</sub>), 7.82 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 2 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 17 Hz, 1 H, CH<sub>*R*</sub>), 7.91 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 4 Hz, 2 H, CH<sub>*meta*</sub>), 8.14 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 2 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 14 Hz, 1 H, CH<sub>*R*</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 23.8 (t, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 24.0 (t, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 30.6 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 34.9 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 70.1 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 71.4 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 78.9 (nicht aufgelöst, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 126.8 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, CH<sub>*ortho*</sub>), 127.3 (nicht aufgelöst, C<sub>2/C6</sub>), 128.1 (d, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, CH<sub>*ortho*</sub> und CH<sub>*para*</sub>), 129.7 (d, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 2 Hz, CH<sub>*para*</sub>), 132.1 (d, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 11 Hz, CH<sub>*meta*</sub>), 133.7 (nicht aufgelöst, C<sub>1</sub>), 133.9 (d, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 11 Hz, CH<sub>*meta*</sub>), 134.9 (nicht aufgelöst, CH<sub>*R*</sub>), 136.4 (nicht aufgelöst, CH<sub>*R*</sub>), 152.5 (nicht aufgelöst, C<sub>*i*-PrO</sub>). Keine Signale wurden für C<sub>*ipso*</sub> beobachtet. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81.02 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = -6.4 (dt, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 8 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>195</sup>Pt) = 4145 Hz, RP(Ph)<sub>2</sub>), 13.15 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 8 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 13 Hz,

## 6. Darstellung von Metallkomplexen des Chelatliganden RPPH<sub>2</sub>

---

RP(O)(Oi-Pr)<sub>2</sub>, 19.8 (komplexes Aufspaltungsmuster,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 13 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 17 \text{ Hz}$ , RP(O)<sub>2</sub>(Oi-Pr).  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.52 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = -2804 (dd,  $^1J(^{31}\text{P} - ^{195}\text{Pt}) = 4145 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^{31}\text{P} - ^{195}\text{Pt}) = 45 \text{ Hz}$ ). **ESIMS** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, m/z): Positiver Modus, 798.3 (0.5 M - Cl)<sup>+</sup>, 1632.6 (M - Cl)<sup>+</sup>, 1669.6 (M + H)<sup>+</sup>. **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>62</sub>H<sub>64</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>12</sub>P<sub>6</sub>Pt<sub>2</sub> (1668.25 g/mol): C, 44.58; H, 5.19. Gefunden: C, 44.7; H, 5.5. **Schmelzpunkt** 140 °C (Zers.).

## 6.5 Kristallographie

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindungen **6**, **8**, **9**, **11** und **12** wurde auf einem Gerät vom Typ XcaliburS CCD Diffraktometer mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (0.71073 Å) bei 110 K aufgenommen. Zur Lösung der Strukturen wurde die direkte Methode SHELXS97<sup>[1]</sup> und anschließende sukzessive Differenzfouriersynthese verwendet. Zur Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate SHELXL97<sup>[2]</sup> verwendet. Atomstreuaktoren für neutrale Atome und Real- und Imaginärteile der Dispersion wurden den International Tables for X-Ray Crystallography<sup>[3]</sup> entnommen. Abbildungen wurden mit den Programmen SHELXP<sup>[4]</sup> und Diamond 3.0 erstellt. Die *tert*-Butylgruppe in Verbindung **6** ist in einem Verhältnis von 80 zu 20 über zwei Positionen fehlgeordnet. Die *iso*-Propylgruppen um C(11) bzw. C(14) sind in einem Verhältnis von 70 zu 30 bzw. 50 zu 50 fehlgeordnet. Es wurden zwei Moleküle fehlgeordnetes Dichlormethan mit Hilfe der Squeeze-Option von PLATON<sup>[5]</sup> entfernt. Es ist möglich, dass beide Positionen nur halb besetzt sind, was mit der restlichen Analytik übereinstimmt. In Verbindung **12** sind die *iso*-Propylgruppen um C(21) in einem Verhältnis von 70 zu 30 und die *tert*-Butylgruppen um C(25) bzw. C(75) in einem Verhältnis von 60 zu 40 bzw. 55 zu 45 je über zwei Positionen fehlgeordnet. Es wurde ein fehlgeordnetes Molekül Diethylether mit Hilfe der Squeeze-Option von PLATON<sup>[6]</sup> entfernt. In Verbindung **13** ist die *iso*-Propylgruppe um C(21) über zwei Positionen in einem Verhältnis von 80 zu 20 und die drei THF-Moleküle über jeweils zwei Positionen in einem Verhältnis von 60 zu 40 fehlgeordnet.

- (1) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.*, **1990**, A46, 467.
- (2) Sheldrick, G. M. SHELXL97; University of Göttingen, Deutschland, **1997**.
- (3) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **1992**; Teil C.
- (4) Sheldrick, G. M. *SHELXL. Release 5.1 Software Reference Manual*, Bruker AXS; Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- (5) Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Deutschland.
- (6) Spek, A.L. PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, **2005**, Utrecht University, Utrecht, Niederlande.

6. Darstellung von Metallkomplexen des Chelatliganden RPPH<sub>2</sub>**Tabelle 9: Kristalldaten der Verbindungen 6, 8, 9, 11 und 12.**

	<b>6</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>49</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> P <sub>3</sub> Ru	C <sub>38</sub> H <sub>50</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub> Rh	C <sub>34</sub> H <sub>49</sub> Cl <sub>2</sub> CoO <sub>6</sub> P <sub>3</sub>
Molgewicht /g/mol	846.62	798.60	776.47
Kristallsystem	tetragonal	triklin	monoklin
Kristallgröße /mm	0.17 x 0.15 x 0.12	0.32 x 0.19 x 0.04	0.17 x 0.09 x 0.04
Raumgruppe	<i>I4(1)/a</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P2(1)/c</i>
a /Å	35.2530(16)	10.5888(5)	9.1814(4)
b /Å	35.2530(16)	13.3765(5)	17.9943(7)
c /Å	15.1744(10)	14.3487(7)	23.3165(10)
$\alpha$ /°	90	71.166(4)	90
$\beta$ /°	90	76.085(4)	98.355(4)
$\gamma$ /°	90	81.935(4)	90
V / Å <sup>3</sup>	18858.4(17)	1862.75(14)	3811.3(3)
Z	16	2	4
P <sub>calc</sub> / Mg/m <sup>3</sup>	1.193	1.424	1.353
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.584	0.632	0.757
F(000)	7008	832	1628
$\theta$ -Winkel	2.19 bis 25.50	2.24 bis 25.50	2.24 bis 25.50
h, k, l Werte	-42<=h<=42, -42<=k<=42, -18<=l<=18	-12<=h<=12, -15<=k<=16, -16<=l<=17	-11<=h<=10, -21<=k<=21, -27<=l<=28
gemessene Reflexe	78641	15712	22743
Vollständigkeit zu $\theta_{\max}$	99.9%	98.7%	99.9%
Unabhängige Reflexe	8789	6859	7079
R[Int]	0.1060	0.0421	0.0398
Fixierungen	90	36	0
Verfeinerungsparameter	535	433	426
GooF (F <sup>2</sup> )	1.004	0.885	1.114
R1 (F) (I>2 $\sigma$ (I))	0.0499	0.0340	0.0375
wR2 (F <sup>2</sup> )	0.1188	0.0528	0.0905
Max/min Peak e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup>	0.452 und -0.313	0.950 und -0.651	0.613 und -0.491

6. Darstellung von Metallkomplexen des Chelatliganden RPPH<sub>2</sub>

Fortsetzung Tabelle 9

	11	12	13
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>49</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub> Pd	C <sub>66</sub> H <sub>94</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>13</sub> P <sub>6</sub> Pt <sub>2</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>74</sub> Cl <sub>6</sub> LiO <sub>9</sub> P <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>
Molgewicht /g/mol	912.86	1742.31	1320.98
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Kristallgröße /mm	0.20 x 0.18 x 0.10	0.42 x 0.26 x 0.08	0.42 x 0.21 x 0.03
Raumgruppe	<i>P2(1)/n</i>	<i>P2(1)/n</i>	<i>P<math>\bar{1}</math></i>
a /Å	14.3788(6)	22.8559(5)	10.4098(4)
b /Å	17.0370(6)	12.6455(3)	14.3145(5)
c /Å	15.7805(8)	26.0391(5)	21.1577(9)
$\alpha$ /°	90	90	99.185(3)
$\beta$ /°	96.663(4)	96.342(2)	98.694(3)
$\gamma$ /°	90	90	100.665(3)
V / Å <sup>3</sup>	3839.7(3)	7479.9(3)	3005.0(2)
Z	4	4	2
P <sub>calc</sub> / Mg/m <sup>3</sup>	1.579	1.547	1.460
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	2.730	3.992	1.224
F(000)	1848	3496	1344
$\theta$ -Winkel	2.17 bis 25.50	2.25 bis 25.50	2.23 bis 25.50
h, k, l Werte	-17<=h<=17, -20<=k<=19, -18<=l<=19	-27<=h<=27, -15<=k<=15, -31<=l<=31	-12<=h<=12, -17<=k<=17, -25<=l<=25
gemessene Reflexe	32626	86555	47796
Vollständigkeit zu $\theta_{\max}$	99.9%	99.9%	99.9%
Unabhängige Reflexe	7145	13923	11192
R[Int]	0.0503	0.0561	0.0420
Fixierungen	0	78	121
Verfeinerungsparameter	426	776	655
GooF (F <sup>2</sup> )	1.046	1.023	1.072
R1 (F) (I>2 $\sigma$ (I))	0.0327	0.0268	0.0526
wR2 (F <sup>2</sup> )	0.0701	0.0602	0.1399
Max/min Peak e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup>	0.820 und -0.619	0.936 und -0.640	2.280 und -1.411

## 6.6 Literatur

- (1) Holleman, A. F.; Wiberg, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, 1995, 1603.
- (2) Johansson-Seechurn, C. C. C.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J.; Snieckus, V. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5150–5175; *Angew. Chem.* **2012**, *51*, 5062–5085.
- (3) Brückner, R. *Reaktionsmechanismen*. 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, München, **2004**, 706–708.
- (4) Řezníček, T.; Dostál, L.; Růžička, A.; Kulhánek, J.; Bureš, P.; Jambor, R. *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *25*, 173–179.
- (5) Huang, Y.-S.; Chaudret, B.; Bellan, J.; Mazieres, M.-R. *Polyhedron* **1991**, *10*, 2229–2233.
- (6) RPO(OH)<sub>2</sub> a) Reisinger, C. M.; Nowack, R. J.; Volkmer, D.; Rieger, B. *Dalton Trans.* **2007**, 272–278. b) Hopewell, J.; Jankowski, P.; McMullin, C. L.; Orpen, A. G.; Pringle, P. *Chem. Commun.* **2010**, *40*, 100–102. c) Basra, S.; de Vries, J. G.; Hyett, D. J.; Harrison, G.; Heslop, K. M.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G.; von der Luehe, K. *Dalton Trans.* **2004**, 1901–1905. d) Ellis, D. D.; Harrison, G.; Orpen, A. G.; Phetmung, H.; Pringle, P. G.; deVries, J. G.; Oevering, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 671–675.
- (7) RSO<sub>3</sub>H a) Nakamura, A.; Anselment, T.; Claverie, J.; Goodall, B.; Jordan, R. F.; Mecking, S.; Rieger, B.; Sen, A.; van Leeuwen, P.; Nozaki, K. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 1438–1449. b) Wucher, P.; Goldbach, V.; Mecking, S. *Organometallics* **2013**, *32*, 4516–4522. c) Lau, K.-C.; Petro, B. J.; Bontemps, S.; Jordan, R. F. *Organometallics* **2013**, 10.1021/om401082k.
- (8) Glöckler, J.; Klütze, S.; Meyer-Zaika, W.; Reller, A.; Garcia-Garcia, F. J.; Strehblow, H.-H.; Keller, P.; Rentschler, E.; Kläui, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1164–1167; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1183–1186.
- (9) Hedden, W.; Roundhill, D. M.; Fultz, W. C.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1986**, *5*, 336–343.
- (10) Imamoto, T.; Watanabe, J.; Wada, J.; Masuda, H.; Yamada, H.; Tsuruta, H.; Matsukawa, S.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1635–1636.
- (11) Franke, R.; Selent, D.; Börner, A. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5676–5732.
- (12) Roelen, O. Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen mbH, Patent DE 849548, 1938/1952; *Chem. Abstr.* **1944**, *38*, 3631.

- (13) Noyori, R.; Ohkuma, T.; Kitamura, M.; Takaya, H.; Sayo, N.; Kumobayashi, H.; Akutagawa, S. *J. Am Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5856–5858.
- (14) a) Astruc, D. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 42–56. b) Nolan, S. P.; Clavier, H. *Chem. Rev.* **2010**, *39*, 3305–3316.
- (15) a) Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 405–408. b) Hutchings, G. J. *Catal.* **1985**, *96*, 292–295. c) Ito, Y.; Sawamura, M.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405–6406.
- (16) a) Hashmi, A. S. K.; Hutchings, G. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896–7936; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064–8105. b) Krause, N.; Aksin-Artok, Ö.; Asikainen, M.; Breker, V.; Deutsch, C.; Erdsack, J.; Fan, H.-T.; Gockel, B.; Minkler, S.; Poonoth, M.; Sawama, Y.; Sun, T.; Volz, F.; Winter, C. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *704*, 1–8. c) Ramamurthi, T. D.; Rominger, F.; Hashmi, A. S. K.; *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 592–597.
- (17) a) Haruta, M., N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301. b) Kung, M.C.; Davis, R. J.; Kung, H.H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11767. c) Walther, G.; Cervera-Gontard, L.; Quaade, U. J.; Horch, S. *Gold Bulletin* **2009**, *42*, 13–19.
- (18) a) Che, C.-M.; Wai-Yin Sun, R. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9554–9556. b) Keter, F. K.; Guzei, I. A.; Nell, M.; van Zyl, W. E.; Darkwa, J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2058–2067.
- (19) a) Malosh, T. J.; Wilson, S. A.; Shapley, J. R. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2849–2855. b) Schenk, W.-D. A.; Buchner, W. *Inorg. Chim. Acta.*, **1983**, *70*, 189–196. c) Hirsivaara, L.; Haukka, M.; Pursiainen, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 508–510. d) Hirsivaara, L.; Haukka, M.; Pursiainen, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2255–2262. e) Streubel, R.; Hobbold, M.; Jeske, J.; Jones, P. G. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1131–1133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1095–1097.
- (20) Henn, M. Dissertation **2004**, Universität Dortmund.
- (21) a) Buchner, W.; Schenk, W.-D. A. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 132–137. b) Gioria, E.; Martínez-Ilarduya, J. M.; García-Cuadrado, D.; Miguel, J. A.; Genov, M.; Espinet, P. *Organometallics* **2013**, *32*, 4255–4261.
- (22) a) Donets, P. A.; Saget, T.; Cramer, N. *Organometallics* **2012**, *31*, 8040–8046. b) Fors, B. P.; Watson, D. A.; Biscoe, M. R.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13552–13554. c) Fulmer, G. R.; Kaminsky, W.; Kemp, R. A.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2011**, *30*, 1627–1636.

- (23) a) Samouei, H.; Grushin, V. V. *Organometallics* **2013**, *32*, 4440–4443. b) Hallman, P. S.; McGarvey, B. R.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3143. c) Lindner, E.; Pautz, S.; Haustein, M. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 215–219. d) Jeffrey, J. C.; Rauchfuss, T. B. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658–2666.
- (24) a) Haefner, S. C.; Dunbar, K. R.; Bender, C. *Organometallics* **1992**, *11*, 1433–1435. b) Haefner, S. C.; Dunbar, K. R.; Bender, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9540–9533.
- (25) a) Yamamoto, Y.; Koizumi, T.; Katagiri, K.; Furuya, Y.; Danjo, H.; Imamoto, T.; Yamaguchi, K. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 6103–6106. b) Parker, E.; Cramer, N. *Organometallics* **2014**, *33*, 780–787.
- (26) a) Glinskaya, L. A.; Yurchenko, E. N.; Solodovnikov, S. F.; Gracheva, L. S.; Klevtsova, R. F. *J. Struct. Chem.* **1982**, *23*, 389–394. b) Durran, S.; Smith, M. B.; Slawin, A. M. Z.; Steed, J. W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2771–2778.
- (27) a) Stickel, M.; Maichle-Moessmer, C.; Mayer, H. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 518–525. b) Trivedi, M.; Bhaskaran, Singh, G.; Kumar, A.; Rat, N. P. *J. Organomet. Chem.* **2014**, 758, 9–18.
- (28) durchgeführt vom Arbeitskreis Behr, TU Dortmund. Persönliche Mitteilung von M. Sc. Nils Rentmeister.
- (29) a) Carlin, R. L.; Chirico, R. D.; Sinn, E. K. K.; Mennenga, G.; de Jongh, L. J. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2218–2222. b) Kent, M. A.; Woodall, C. H.; Haddow, M. F.; McMullin, C. L.; Pringle, P. G.; Wass, D. F. *Organometallics* **2014**, 10.1021/om500079j.
- (30) Pyykkö, P.; Atsumi, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- (31) Baysdon, S. A.; Liebeskind, L. A. *Organometallics* **1982**, *1*, 771–775.
- (32) Müller, T. E.; Green, J. C.; Mingos, D. M. P.; McPartlin, C. M.; Whittingham, C.; Williams, D. J.; Woodroffe, T. M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 313–330.
- (33) Brooner, R. E. M.; Widenhofer, R. A. *Organometallics* **2012**, *31*, 768–771.
- (34) Ganguly, S.; Mague, J. T.; Roundhill, D. M. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3500–3501.
- (35) Kozlov, V. A.; Aleksanyan, D. V.; Vasilév, A. A.; Odinets, I. L. *Phosphorus, Silicon, Relat. Elem.* **2011**, *186*, 626–637.
- (36) Dunbar, K.; Ward, D.; Uzelmeier, C. E.; Sun, J-S. *Polyhedron* **1998**, *17*, 2049–2063.
- (37) a) Alcock, N. W.; Platt, A. W.; Pringle, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2273–2280. b) Alcock, N. W.; Platt, A. W.; Pringle, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 139–143.

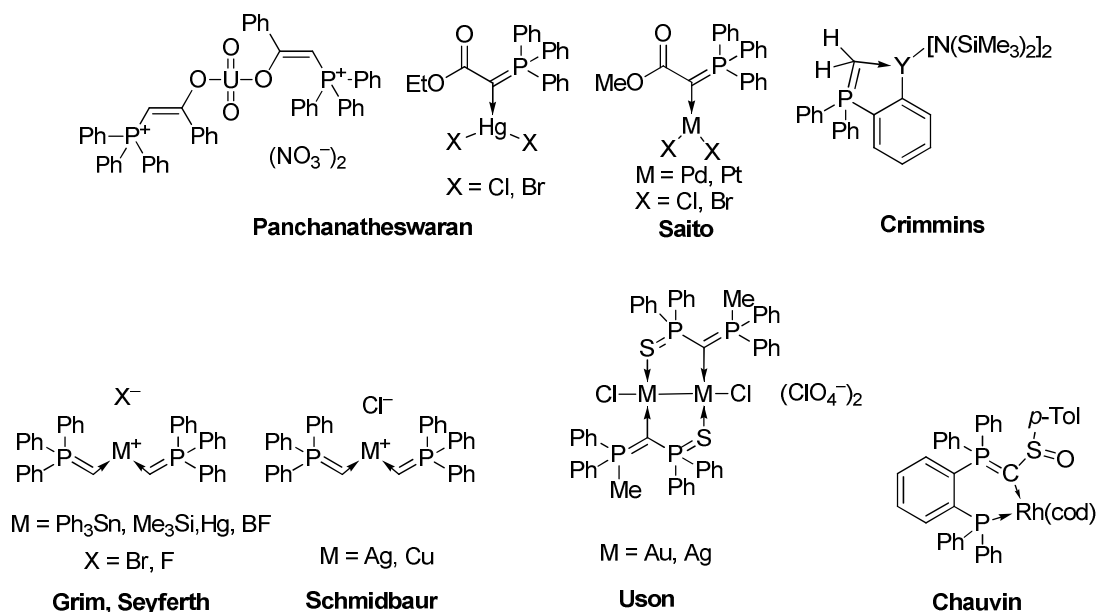
- (38) a) Anderson, G. K.; Corey, E. R.; Kumar, R. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 97–100. b) Alcock, N. W.; Platt, A. W.; Pringle, P. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2069–2072.
- (39) Wilkinson, R. D.; Gillard, R. D.; McCleverty, J. A. *Comprehensive Coordination Chemistry* **1987**, 5. Auflage, Pergamon Press, Oxford. U.K.
- (40) a) Chen, S.; Pullarkat, S. A.; Li, Y.; Leung, P. H. *Organometallics* **2011**, *30*, 1530–1550. b) Maassarani, F.; Davidson, M. F.; Wehman-Ooyevaar, I. C. M.; Grove, D. M.; Martijn, A.; Wilberth, J. J.; Spek, A.; van Koten, G. *Inorg. Chimica Acta* **1995**, *235*, 327–338. c) Fuertes, S.; Brayshaw, S. K.; Raithby, P. R.; Schiffers, S.; Warren, M. R. *Organometallics* **2012**, *31*, 105–119. d) Braunschweig, H.; Brenner, P.; Radacki, K. *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2013**, *639*, 1129–1133. e) Latronico, M.; Mastroilli, P.; Todisco, S.; Gallo, V. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12682–12696. f) Jamali, S.; Czerwieniec, R.; Kia, R.; Jamshidi, Z.; Zabel, M. *Dalton Trans.* **2011**, 9123–9130. g) Faller, J. W.; Friss, T.; Parr, J. J. *Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2644–2650. h) Nabavizadeh, S. M.; Haghighi, M. G.; Esmailbeig, A. R.; Raoof, F.; Mandegani, Z.; Jamali, S.; Rashidi, M.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **2010**, *29*, 4893–4899.
- (41) Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, *20*, 1–151.
- (42) a) Dannappel, K. Dissertation **2007**, Universität Dortmund. b) Peveling, K. Dissertation **2003**, Universität Dortmund. c) Kolb, U.; Dräger, M.; Jousseume, B. *Organometallics* **1991**, *10*, 2737–2742. d) Kolb, U.; Beuter, M.; Gerner, M.; Dräger, M. *Organometallics* **1994**, *13*, 4413–4425. e) Kolb, U.; Beuter, M.; Dräger, M. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4522–4530.
- (43) Tolman, C. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–347.
- (44) Amarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals*, **2003**, Elsevier, Amsterdam.
- (45) Bruce, M. I.; Horn, E.; Matisons, J. G.; Snow, M. R. *Austr. J. Chem.* **1984**, *37*, 116–1170.
- (46) Haake, P.; Cronin Turley, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4611–4616.



# 7. Phosphoniumsalze und ihre zyklischen Phospholium-Derivate

## 7.1 Einleitung

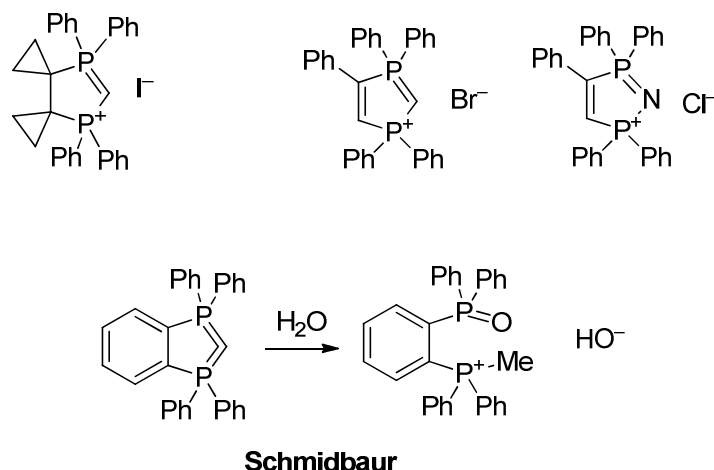
Phosphoniumsalze sind die zu den Ammoniumsalzen homologen Verbindungen des Phosphors. Diese sehr stabilen Verbindungen lassen sich aus den entsprechenden Phosphanen durch Reaktion mit Alkyl- und Arylhalogeniden einfach darstellen. In der Literatur finden sie meist im Zusammenhang mit der Wittig-Olefinierung Erwähnung, welche ein wichtiger Prozess in der industriellen Synthese vieler Verbindungen, wie z. B. Vitamin A und D, ist.<sup>[1]</sup> In der von WITTIG und SCHÖLLKOPF 1953 publizierte Methode zur Darstellung von Alkenen werden Phosphoniumsalze mit Brønsted-Basen zu den entsprechenden Yliden umgesetzt.<sup>[2]</sup> Diese reagieren mit Aldehyden oder Ketonen über viergliedrige Phosphaoxetane oder offenkettige Betaine zu einem Phosphanoxid und einem Alken.<sup>[3]</sup> Der genaue Reaktionsmechanismus ist immer noch ungeklärt und wird seit Entdeckung der Reaktion kontrovers debattiert.<sup>[2a,3,4]</sup> Die gezielte Bildung eines Stereoisomers eines substituierten Alkens wird über die Substitution des Phosphanylids kontrolliert. Labile Ylide wie  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Me})\text{H}$  reagieren bevorzugt zu *Z*-Alkenen. Wenig stabilisierte Ylide wie  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{OMe})\text{H}$  ergeben ein Gemisch aus dem *Z*- und dem *E*-Produkt, während stabilisierte Ylide wie  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{H})\text{COOEt}$  bevorzugt das *E*-Produkt bilden.<sup>[5]</sup> Die Horner-Wadsworth-Emmons-Olefinierung (HWE-Olefinierung) nutzt als eine Variante der Wittig-Reaktion, anstelle von Phosphoniumsalzen, Phosphonsäureester zur Stabilisierung der negativen Ladung in  $\alpha$ -Position.<sup>[6]</sup> Die Stereochemie, d.h. die Differenzierung zwischen *Z*- oder *E*-Konfiguration, kann über den organischen Rest des Phosphonsäureester gesteuert werden.<sup>[7]</sup> Neben dieser hauptsächlich organischen Chemie der Phosphoniumsalze gibt es eine große Anzahl von Phosphanylid-Metallkomplexen (Schema 1). Einen Überblick gibt KASKA in einem Übersichtsartikel.<sup>[8]</sup> Formal kann die  $\text{CH}_2$ -Gruppe als Analogon zu den Sauerstoff-, Schwefel- und Selenatomen in den Phosphanchalkogeniden betrachtet werden.<sup>[9]</sup>



**Schema 1:** Ausgewählte Phosphanylid-Metallkomplexe.<sup>[10-16]</sup>

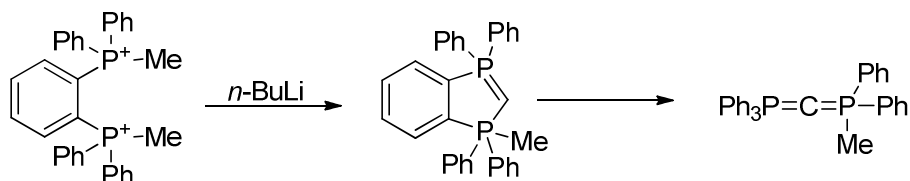
In manchen Fällen kann es zur CH-Aktivierung an Aromaten in *ortho*-Position kommen. Dies ist besonders häufig für Yttrium- und Platinkomplexe der Fall.<sup>[12]</sup> Die Produkte der CH-Aktivierung in *ortho*-Position können ebenfalls durch *ortho*-Deprotonierung (mittels DOM) eines Phosphorylids mit *t*-BuLi dargestellt werden. Dies bietet Zugang zu *ortho*-substituierten Yliden.<sup>[17]</sup>

An zyklischen 1,3-Phosphor-substituierten Verbindungen sind bisher nur PCP- und PNP-Fünfringe bekannt, welche gemeinsam von SCHMIDBAUR, KARAGHIOSOFF und SCHMIDPETER anfangs der 90er Jahre dargestellt wurden (Schema 2).<sup>[18]</sup> Neben der Interpretation von Phosphanyliden wie  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  als Analogon zu Phosphanchalkogeniden, lassen diese Verbindungen sich ebenfalls als Donor-Akzeptor-Komplexe eines Carbens und eines Phosphans interpretieren. In Carbodiphosphoranen wie  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$  nimmt der Kohlenstoff die Oxidationszahl  $\pm 0$  an.<sup>[19]</sup> Die Reaktion dieser Verbindungen mit Alkylhalogeniden führt entsprechend zu einer doppelten Addition am Kohlenstoffatom.<sup>[18]</sup> Hydrolyse oder Ammonolyse dieser Verbindungen führt unter Spaltung der PCP-Brücke zu einem Phosphanoxid bzw. Iminophosphan und einem Methylphosphoniumsalz (Schema 2).<sup>[18]</sup> Längerer Kontakt des Carbodiphosphorans mit nasser Luft ergibt hingegen das Ylid  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHP}(\text{O})\text{Ph}_2$  und Benzol.<sup>[16b]</sup>



**Schema 2:** Zyklische 1,2-Diphosphoniumsalze und -ylene.<sup>[18]</sup>

CHAUVIN berichtete kürzlich über die Zyklisierung von 1,2-Diphosphoniumsalzen, welche im weiteren Reaktionsverlauf zu einem offenkettigen Carbodiphosphan umlagern (Schema 3).<sup>[20]</sup> Eine Isolierung des intermediär gebildeten Fünfrings war nicht möglich. Die Spaltung des Heterozyklus findet somit nicht an der PCP-Brücke statt, sondern an der Phenyl-P-Bindung.

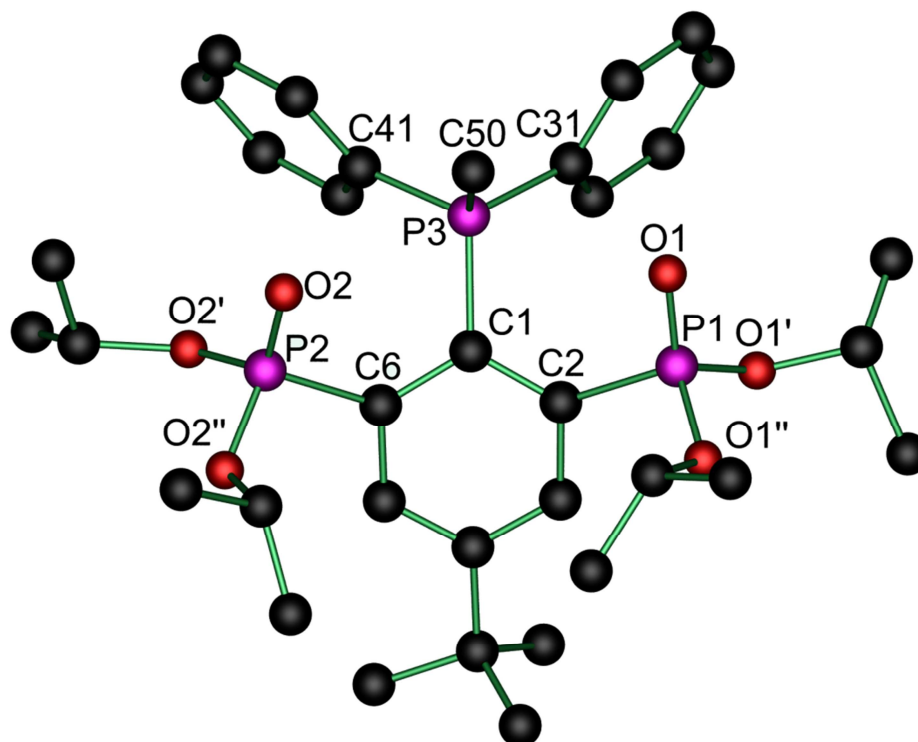


**Schema 3:** Zyklisierung und Umlagerung von 1,2-Diphosphoniumsalzen.

Phosphoniumsalze und Ylide wie  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ , welche durch Phosphonsäureester stabilisiert werden, sind bereits in der Literatur bekannt.<sup>[21]</sup> Es gibt jedoch keine Berichte über Ylid-Metallkomplexe dieser Verbindungsklasse. Zyklische Verbindungen dieses Typs sind bisher unbekannt.

In diesem Kapitel werden Phosphoniumsalze des Phosphans  $\text{RPPH}_2$  dargestellt. Die hieraus durch intramolekulare Zyklisierung erhaltenen Phospholiumsalze  $[\text{1(P),3(P)-PRPh}_2\text{CH}_2\text{P(O)(Oi-Pr)-5-}t\text{-Bu-7-P(O)(Oi-Pr)}_2\text{]-C}_6\text{H}_2$  folgen im Anschluss daran. Durch Reaktion mit feuchter Luft wird Verbindung  $4\text{-}t\text{-Bu-(C}_6\text{H}_3\text{)-2-P(O)(Oi-Pr)}_2\text{-6-P(O)(Oi-Pr)(CH}_2\text{P(O)Ph}_2\text{)}$  erhalten.





**Abbildung 1:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Phosphoniumions  $2^+$ . Das  $I_3^-$ -Anion und alle Wasserstoffatome wurden zu besserer Übersichtlichkeit weggelassen.

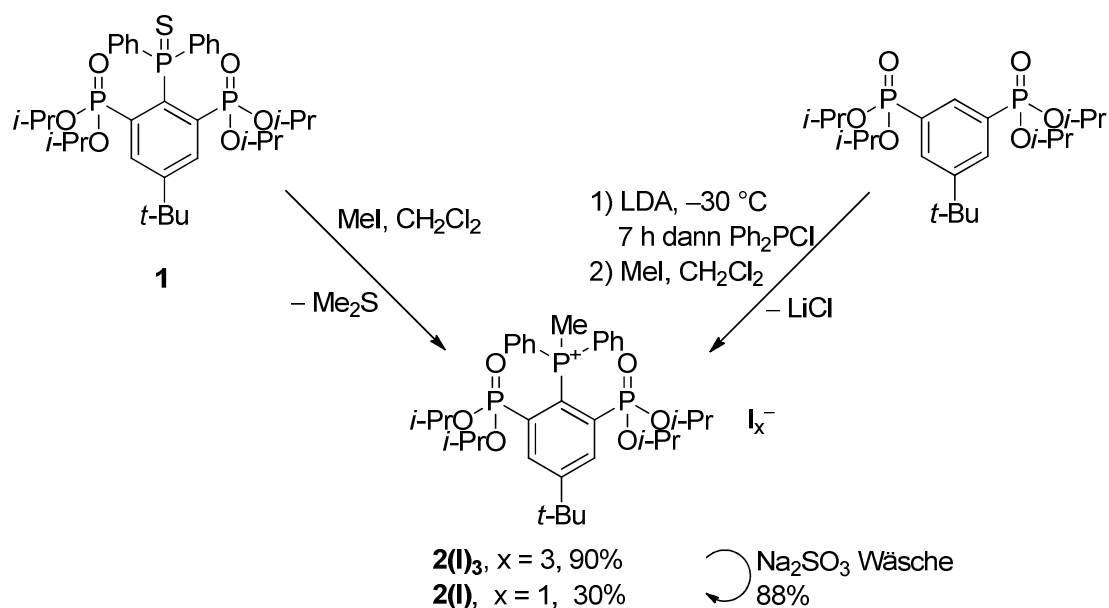
Verbindung  $2(I_3)$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das  $I_3^-$ -Ion ist über zwei Positionen fehlgeordnet. Die Phosphoratome P(1), P(2) und P(3) sind tetraedrisch umgeben. Die Abweichungen vom idealen Winkel ( $109^\circ$ ) sind gering ( $110^\circ/110^\circ/108^\circ/116^\circ$  an P3,  $114^\circ/118^\circ/110^\circ/102^\circ$  an P2,  $113^\circ$ ,  $118^\circ$ ,  $103^\circ$ ,  $104^\circ$  an P1). Die P(1)–C(2)- bzw. die P(2)–C(6)-Bindungen sind mit  $1.809(4)$  Å bzw.  $1.809(4)$  Å vergleichbar zur P(1)–C(2)-Bindung ( $1.813(2)$  Å) im Phosphansulfid **1** und länger als die P(1)–C(2)-Bindung im Edukt RH ( $1.788(4)$  Å).<sup>[23]</sup> Die Stabilisierung des Phosphoniumions durch die Phosphonylgruppen findet nicht durch eine [4+2]-Koordination an P(3) statt. Stattdessen zeigen die Sauerstoffe O(1) und O(2) der Phosphonsäureester in Richtung der Protonen der Methylgruppe, was auf zwei schwache Wechselwirkungen hindeutet (O(1)...H(50)B–C(50)  $2.963(4)$  /  $2.998(9)$  Å).

**Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 2(I<sub>3</sub>).**

P(1)–O(1)	1.462(3)	P(2)–O(2)	1.457(3)	P(3)–C(1)	1.827(4)
P(1)–O(1')	1.551(3)	P(2)–O(2')	1.556(3)	P(3)–C(31)	1.801(4)
P(1)–O(1'')	1.572(3)	P(2)–O(2'')	1.565(3)	P(3)–C(41)	1.798(5)
P(1)–C(2)	1.809(4)	P(2)–C(6)	1.809(4)	P(3)–C(50)	1.782(4)
O(1)–H(50)B–C(50)	2.963(4)	O(2)–H(50)C–C(50)	2.998(9)		
O(1)–P(1)–O(1'')	113.8(7)	O(2)–P(2)–O(2')	118.5(5)	C(50)–P(3)–C(1)	116.0(2)
O(1)–P(1)–O(1')	118.0(9)	O(2)–P(2)–C(6)	110.5(1)	C(31)–P(3)–C(41)	108.1(8)
O(1)–P(1)–C(2)	112.9(4)	O(2'')–P(2)–O(2')	102.1(4)	C(4)–C(3)–C(2)–P(1)	164.5(3)
O(1')–P(1)–O(1'')	102.7(5)	O(2')–P(2)–C(6)	110.5(1)	C(50)–P(3)–C(1)–C(2)	–91.7(4)
O(1')–P(1)–C(2)	104.4(8)	O(2'')–P(2)–C(6)	104.1(7)	P(3)–C(1)–C(2)–P(1)	161.1(3)
O(1'')–P(1)–C(2)	103.0(6)	C(50)–P(3)–C(41)	110.5(2)	P(3)–C(1)–C(6)–P(2)	153.2(3)
O(2)–P(2)–O(2'')	114.5(5)	C(50)–P(3)–C(31)	110.2(2)		

Das Monoiodid [RP(Me)Ph<sub>2</sub>]I (**2(I)**) wird durch die Reaktion von *in situ* dargestelltem RPPH<sub>2</sub> mit zwei Äquivalenten Methyljodid erhalten (Schema 5). Der Überschuss wird benötigt um vollständigen Umsatz zu gewährleisten, da das Methyljodid ebenfalls mit Diisopropylamin zu Ammoniumsalzen abreagiert. Der Umsatz dieser Reaktion beträgt aufgrund der unvollständig ablaufenden Deprotonierung nur etwa 50%. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt neben den Signalen für das Edukt RH ( $\delta$  16.5) und des Produkts **2(I)** noch weitere Signale bei  $\delta$  –15 (Ph<sub>2</sub>PPH<sub>2</sub>), 21 ([Ph<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>]I), 31 (Ph<sub>2</sub>P(O)Me), 38 (Ph<sub>2</sub>PN(*i*-Pr)<sub>2</sub>) und 44 ([Ph<sub>2</sub>P(Me)N(*i*-Pr)<sub>2</sub>]I). Durch eine säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 100:0 → 100:1 → 50:1 → 10:1) werden die Nebenprodukte von **2(I)** abgetrennt. Die Trennung von [Ph<sub>2</sub>P(Me)N(*i*-Pr)<sub>2</sub>]I und **2(I)** ist schwierig, da beide Verbindungen ähnliche *R<sub>f</sub>*-Werte besitzen (*R<sub>f</sub>*: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 50:1 Ph<sub>2</sub>P(Me)N(*i*-Pr)<sub>2</sub>: 0.25 bzw. [RP(Me)Ph<sub>2</sub>]I: 0.3). Daher muss das Gemisch zur Zersetzung des Amids mit wässriger 1 M Salzsäure für eine Woche gerührt werden, bevor das gereinigte Produkt nach Extraktion der Salzsäure-Lösung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten wird. Nach Trocknen der organischen Phasen und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 300 mg (30% d. Th.) [RP(Me)Ph<sub>2</sub>]I (**2(I)**) isoliert.

Einfacher gelingt die Darstellung von **2(I)** durch Reduktion des Triiodids in **2(I)<sub>3</sub>** mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Die Verbindung **2(I)** kristallisiert als Toluolsolvat **2(I)·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>** monoklin in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle aus einem Gemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Toluol. Die Struktur des Phosphoniumsalzes **2(I)** ist isomorph zu der in Abbildung 1 gezeigten. Auf eine Diskussion der Struktur wird daher verzichtet.

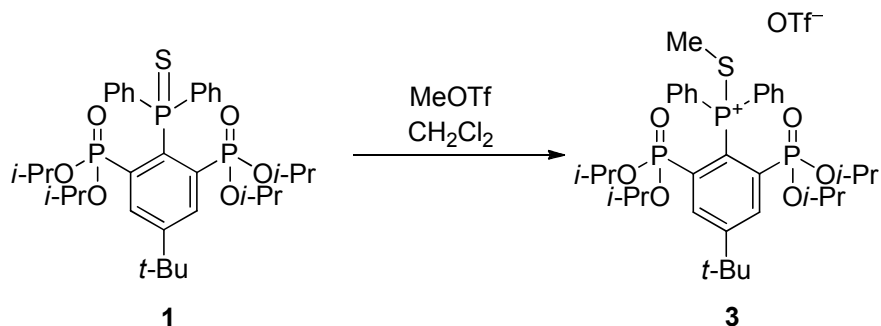


**Schema 5:** Darstellung der Methylphosphoniumsalze **2(I)<sub>3</sub>** und **2(I)**.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2(I)** in  $\text{CDCl}_3$  zeigt ein Dublett bei  $\delta$  11.5 und ein Triplet bei  $\delta$  26.6 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  11 Hz). Verglichen mit dem Phosphansulfid **1** ergibt sich eine Verschiebung  $\Delta\delta$  von  $-2.2$  für die Phosphonylgruppen. Das Signal der Phosphoniumgruppe liegt dabei im typischen Bereich, der für  $\text{R}_4\text{P}^+$ -Ionen beobachtet wird.<sup>[24]</sup> Das  $^1\text{H}$ - und das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen, abgesehen von dem Signal der neu eingeführten Methylgruppe, nur geringe Unterschiede im Vergleich zum Phosphansulfid **1**. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett für die *tert*-Butylprotonen bei  $\delta$  1.51 beobachtet. Dies ist eine Hochfrequenzverschiebung von 0.37 ppm im Vergleich zum Phosphansulfid **1**. Die neu eingeführte Methylgruppe zeigt ein Signal bei  $\delta$  3.35 (d,  $^2J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  14 Hz). Die Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen werden bei  $\delta$  0.88 und 1.22 als Dubletts (je  $J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  6 Hz) und die *CH*-Protonen bei  $\delta$  4.31 als Pseudoheptett ( $J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  6 Hz) detektiert. Die Signale der Protonen der Phenylgruppen fallen zu einem Multiplet bei  $\delta$  7.4 – 7.6 zusammen. Die zwei verbleibenden *CH*-Protonen am substituierten Benzolring zeigen ein Dublett vom Dublett bei  $\delta$  8.13 ( $J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  3/20 Hz). Das ESI-Massenspektrum zeigt einen Massencluster bei  $m/z$  661.2, der dem Phosphoniumion **2<sup>+</sup>** zugeordnet wird.

7.2.2 Darstellung des Methylthiophosphoniumsalzes [RP(SMe)Ph<sub>2</sub>]I (**3**)

Setzt man ein Moläquivalent Phosphansulfid **1** in größerer Verdünnung ( $> 0.01$  mol/l) unter Argon mit einem Moläquivalent MeOTf in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> um, so kommt es nicht direkt zu einer Reduktion (Schema 2). Stattdessen werden im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) Signale bei  $\delta$  57.25 und 11.25 beobachtet. Diese lassen sich dem Methylthiophosphoniumsalz [RP(SMe)Ph<sub>2</sub>]I (**3**) zuordnen (Schema 6).

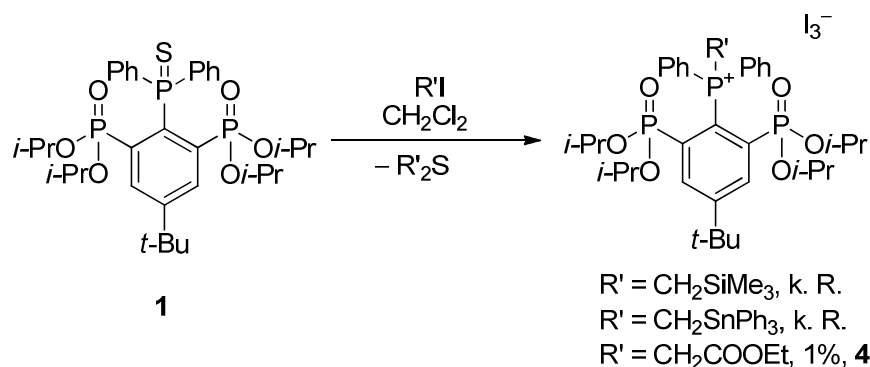


**Schema 6:** Darstellung des Methylthiophosphoniumsalzes **3**.

Der Unterschied zwischen dem Phosphoniumsalz **2(I)** und dem Thiophosphoniumsalz **3** wird im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum deutlich. Die Verschiebung der Methylgruppe ( $\delta$  1.85, d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) 16 Hz) verändert sich im Vergleich mit dem Phosphoniumsalz **2(I)** um  $\Delta\delta$  1.5. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird das Signal der *tert*-Butylprotonen bei  $\delta$  1.50 beobachtet. Bei Luftkontakt zersetzt sich Verbindung **3** unter Bildung des trizyklischen Phosphorans (s. 4.2.2).

## 7.2.3 Reaktionen mit weiteren Organohalogeniden

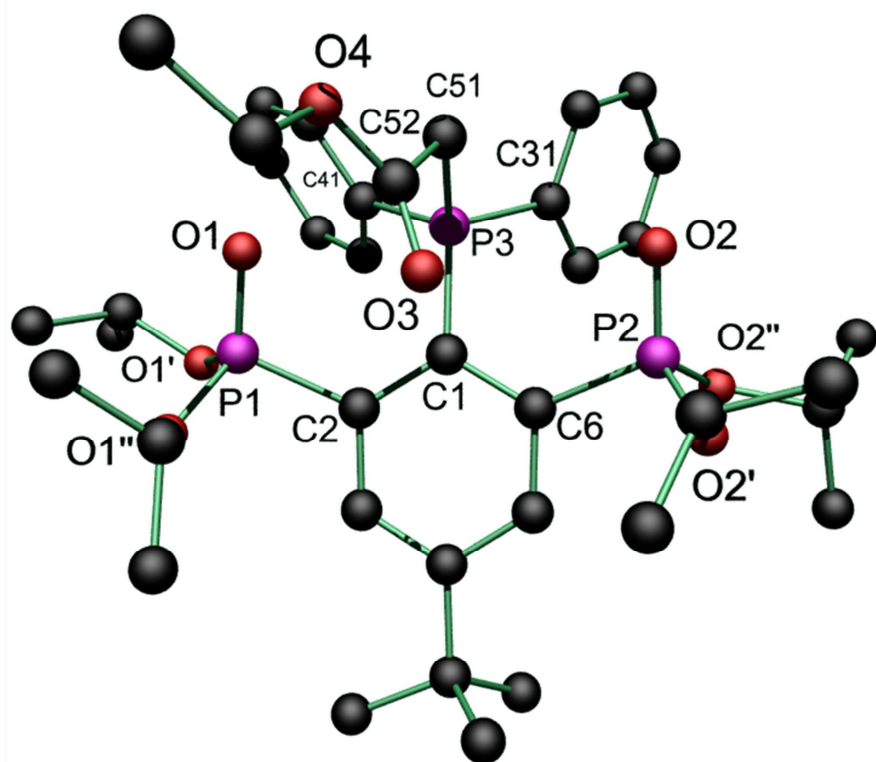
Auf demselben Weg wie auch  $[\text{RP}(\text{Me})\text{Ph}_2]\text{I}_3$  (**2(I)**) dargestellt wurde sollte die Darstellung von weiteren substituierten Phosphoniumsalzen erfolgen. Dazu wurden  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{I}$ ,  $\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{I}$  und  $\text{ICH}_2\text{COOEt}$  aus den entsprechenden, einfach erhältlichen, chlorhaltigen Verbindungen durch eine Finkelstein-Reaktion dargestellt und im Überschuss mit  $\text{RP}(\text{S})\text{Ph}_2$  (**1**) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zur Reaktion gebracht (Schema 7).



**Schema 7:** Versuche zur Darstellung weiterer substituierter Phosphoniumsalze.

Im Falle der silicium- und zinnhaltigen Verbindungen wurde auch nach Erhitzen in Toluol für zwölf Stunden keine Reaktion im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Ein Vergleichsversuch mit  $\text{RPPH}_2$  und den entsprechenden Verbindungen ergab dasselbe Ergebnis. Das rein organische Derivat reagierte hingegen zu  $[\text{RP}(\text{CH}_2\text{COOEt})\text{Ph}_2]\text{I}_3$  (**4**). Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts wird ein intensitätsschwaches Signal bei  $\delta$  10.3 neben den Produktsignalen bei  $\delta$  12.2 bzw. 25.5 ( $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  10 Hz) detektiert. Dieses wird Signal dem trizyklischen Phosphoran (s. 4.2.2) zugeordnet.

Verbindung **4** ist im Gegensatz zu  $[\text{RP}(\text{Me})\text{Ph}_2]\text{I}$  (**2(I)**) gut löslich in Ether. Eine Abtrennung des freien Liganden und weiterer Nebenprodukte durch Fällung aus Ether war daher nicht erfolgreich. Nach Abtrennen der etherischen Phase kristallisierte aus dieser bei 4 °C das Produkt **4** in einer geringen Ausbeute von 1% als tiefrote Kristalle. Eine säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  100:0→50:1) führt zur Zersetzung des Produkts. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 2 gezeigt, und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt.



**Abbildung 2:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Phosphoniumsalzes **4**. Das Anion  $\text{I}_3^-$  sowie alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Verbindung **4** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung gleicht in ihrer Struktur dem Phosphoniumion  $\mathbf{2}^+$ . Auch hier sind die Phosphoratome P(1), P(2) und P(3) tetraedrisch koordiniert mit geringen Abweichungen vom idealen Winkel und vergleichbaren Bindungslängen. Die Bindung des Phosphoratoms P(3) an den Essigsäureester über C(51) ist mit 1.811(4) Å geringfügig länger als die entsprechende P(3)–C(50)-Bindung in Verbindung **2(I<sub>3</sub>)** (1.782(4) Å) bzw. in Verbindung **2(I)** (1.773(2) Å).

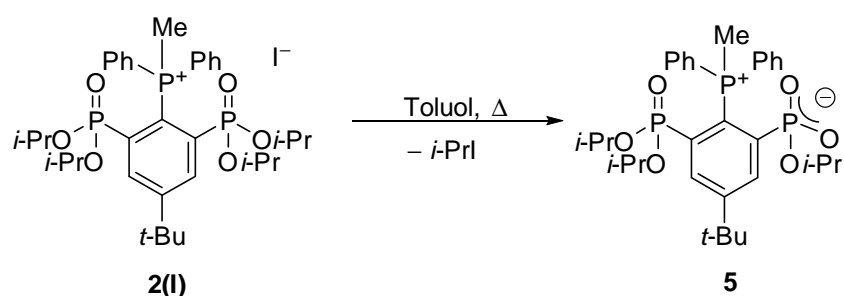
**Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Verbindung 4.**

P(1)–O(1)	1.473(3)	P(3)–C(51)	1.811(4)	P(2)–C(6)	1.810(4)
P(1)–O(1')	1.554(3)	P(2)–O(2)	1.465(3)	P(3)–C(1)	1.815(4)
P(1)–O(1'')	1.577(3)	P(2)–O(2')	1.574(3)	P(3)–C(31)	1.806(4)
P(1)–C(2)	1.815(4)	P(2)–O(2'')	1.559(3)	P(3)–C(41)	1.811(4)
I(3)–I(1)–I(2)	177.722(18)	O(1'')–P(1)–C(2)	104.22(18)	C(31)–P(3)–C(1)	110.43(19)
O(1)–P(1)–O(1')	119.10(17)	O(2)–P(2)–O(2')	113.78(16)	C(31)–P(3)–C(41)	98.85(18)
O(1)–P(1)–O(1'')	114.15(16)	O(2)–P(2)–O(2'')	118.50(18)	C(31)–P(3)–C(51)	109.17(19)
O(1')–P(1)–O(1'')	102.56(16)	O(2')–P(2)–O(2'')	102.36(16)	C(41)–P(3)–C(1)	111.24(19)
O(1)–P(1)–C(2)	110.47(18)	O(2)–P(2)–C(6)	114.15(18)	C(51)–P(3)–C(1)	113.93(18)
O(1')–P(1)–C(2)	104.91(17)	O(2')–P(2)–C(6)	104.41(17)	C(51)–P(3)–C(41)	112.19(19)
		O(2'')–P(2)–C(6)	101.82(17)		

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** in  $\text{CDCl}_3$  zeigt ein Dublett bei  $\delta$  11.4 und ein Triplet bei  $\delta$  25.1 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  10 Hz). Die Signale sind gegenüber dem Methylphosphoniumion **2**<sup>+</sup> kaum verschoben, jedoch um  $\Delta\delta$  5 im Vergleich mit  $\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2\text{COOEt})^+$ .<sup>[25]</sup> Das  $^1\text{H}$ - und das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen, abgesehen von dem neu eingeführten Essigsäureester, ebenfalls nur geringe Unterschiede im Vergleich zum Methylphosphoniumion **2**<sup>+</sup>. Das Signal der *tert*-Butylprotonen wird bei  $\delta$  1.50 beobachtet. Für den Essigsäureester werden Signale bei  $\delta$  1.21 ( $\text{CH}_{3\text{Et}}$ ), 3.98 ( $\text{CH}_{2\text{Et}}$ ) und 4.85 ( $\text{PCH}_2$ ,  $^1J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  15 Hz) beobachtet. Im Vergleich zur  $\text{PCH}_3$ -Gruppe im Phosphoniumion **2**<sup>+</sup> ist die  $\text{PCH}_2$ -Gruppe um  $\Delta\delta$  1.5 verschoben, was auf den stärker entschirmenden Effekt des Esters hinweist. Das ESI-Massenspektrum zeigt einen Massencluster bei  $m/z$  733.3, welcher dem Phosphoniumion **4**<sup>+</sup> zugeordnet wird.

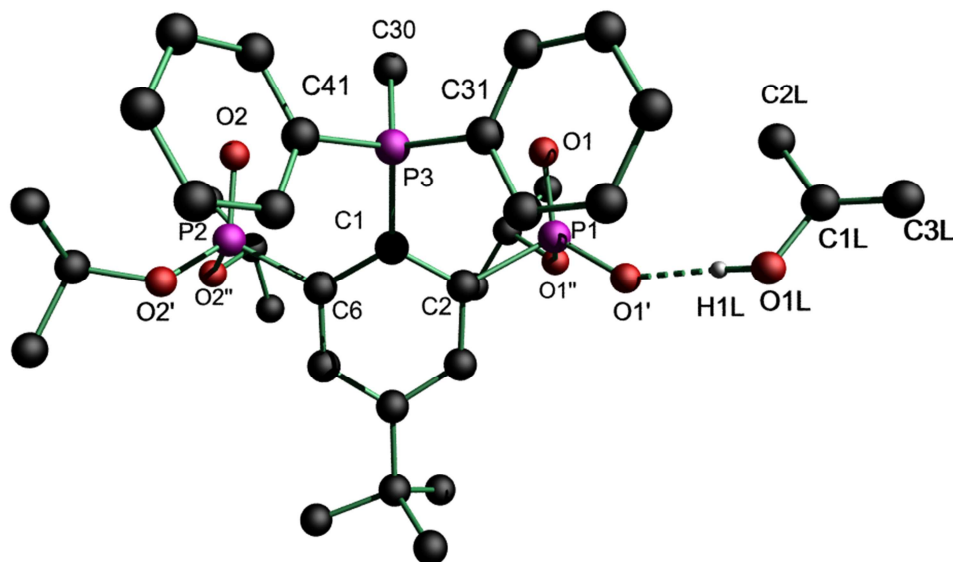
### 7.2.4 Darstellung des intramolekularen Salzes {4-*t*-Bu-2-P(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub>-6-PO<sub>2</sub>(*Oi*-Pr)-(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)}-1-P(Me)Ph<sub>2</sub> (**5**)

Das Erhitzen von Verbindung **2(I)** in Toluol führt zur Entfärbung der gelben Lösung. Ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Rohprodukts der farblosen Lösung zeigt drei Signale bei δ 10.9 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) 6/13 Hz), 16.6 (pt, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) 6/23 Hz) und 21.3 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) 13/23 Hz). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 50:1→4:1) wird Verbindung **5** in einer Ausbeute von 41% erhalten (Schema 8).



**Schema 8:** Darstellung des intramolekularen Salzes **4**.

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einem Gemisch aus Aceton und Toluol als farblose Plättchen erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3 gezeigt, und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 und 4 aufgeführt.



**Abbildung 3:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von {4-*t*-Bu-2-P(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub>-6-P(O)<sub>2</sub>(*Oi*-Pr)-(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)}-1-P(Me)Ph<sub>2</sub> (**5**). An Kohlenstoffe gebundene Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Zusätzlich ist ein Molekül Aceton in seiner Enolform H<sub>2</sub>C=C(OH)Me enthalten.

Verbindung **5** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung gleicht in ihrer Struktur dem Phosphoniumion  $2^+$ . Auch hier sind die Phosphoratome P(1), P(2) und P(3) tetraedrisch koordiniert mit geringen Abweichungen vom idealen Winkel und vergleichbaren Bindungslängen. Im Reaktionsverlauf hat das Phosphoniumsalz **2(I)** eine *iso*-Propylgruppe unter Bildung von *iso*-Propyliodid und eines *iso*-Propylphosphonats abgespalten. Die resultierende Verbindung **5** ist ein Zwitterion. Der Abstand des Phosphoratoms P(1) zum formal anionischen Sauerstoffatom O(1') ist mit 1.489(2) Å deutlich kürzer als der Abstand zwischen P(1)–O(1'') mit 1.595(2) Å und vergleichbar mit der formalen P(1)–O(1)-Doppelbindung mit 1.475(2) Å. Dies zeigt, dass die Ladung über beide Sauerstoffatome delokalisiert wird. Das formal anionische Sauerstoffatom O(1') bildet eine mit einem O(1')–O(1L)-Abstand von 2.545(3) Å kurze Wasserstoffbrückenbindung mit einem Molekül Aceton, welches in seiner Enolform vorliegt.

**Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Verbindung 5.**

P(1)–O(1)	1.475(2)	P(2)–O(2)	1.459(2)	P(3)–C(1)	1.827(3)
P(1)–O(1')	1.489(2)	P(2)–O(2')	1.553(2)	P(3)–C(30)	1.773(3)
P(1)–O(1'')	1.595(2)	P(2)–O(2'')	1.578(2)	P(3)–C(31)	1.7878(17)
P(1)–C(2)	1.830(3)	P(2)–C(6)	1.798(3)	P(3)–C(40)	1.7953(16)
O(1)–P(1)–O(1')	121.91(13)	O(2)–P(2)–O(2')	119.01(15)	C(30)–P(3)–C(31)	111.80(13)
O(1)–P(1)–O(1'')	110.87(12)	O(2)–P(2)–O(2'')	113.41(14)	C(30)–P(3)–C(41)	110.71(13)
O(1')–P(1)–O(1'')	104.13(12)	O(2')–P(2)–O(2'')	101.63(12)	C(31)–P(3)–C(41)	100.52(10)
O(1)–P(1)–C(2)	109.19(14)	O(2)–P(2)–C(6)	113.58(14)	C(1)–P(3)–C(30)	113.84(14)
O(1')–P(1)–C(2)	108.84(13)	O(2')–P(2)–C(6)	103.58(13)	C(1)–P(3)–C(31)	109.91(13)
O(1'')–P(1)–C(2)	99.52(12)	O(2'')–P(2)–C(6)	103.83(14)	C(1)–P(3)–C(41)	109.24(11)

**Tabelle 4: Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 5.**

D–H...A	d(D–H) / Å	d(H...A) / Å	d(D...A) / Å	<(DHA) / °
O(1L)–H(1L)...O(1')	0.83(2)	1.71(2)	2.545(3)	177(5)

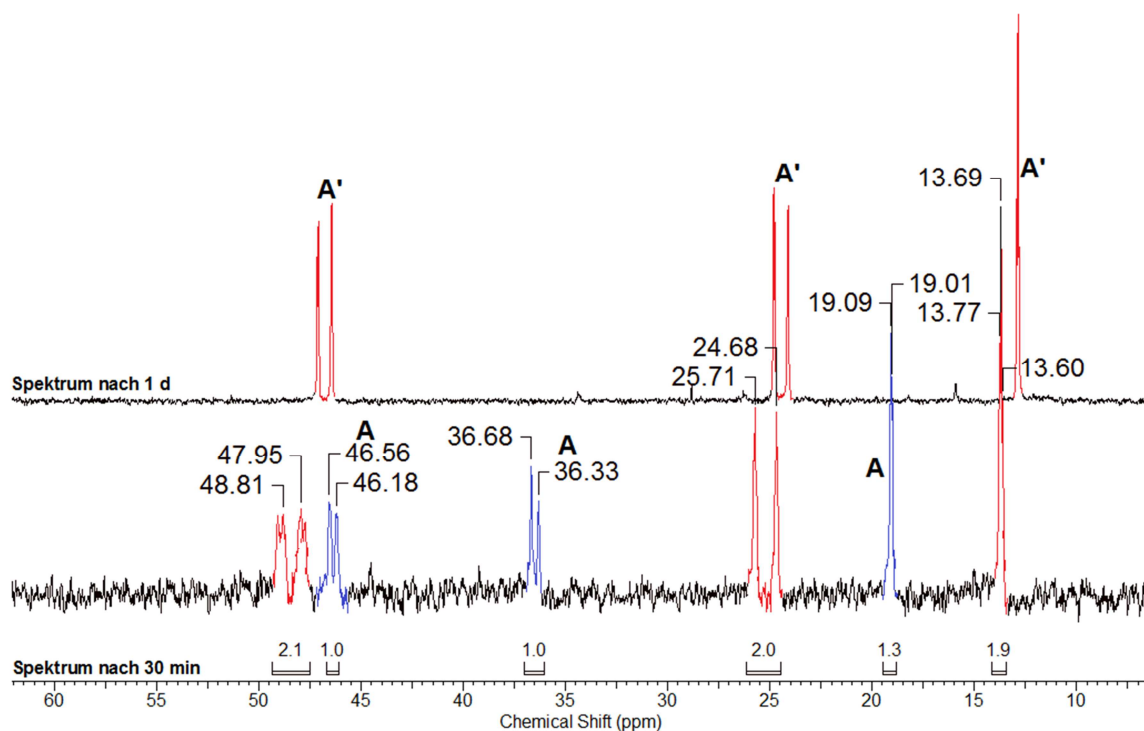
Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von desolvatisierten Kristallen von Verbindung **5** in  $\text{CDCl}_3$  zeigt drei Signale bei  $\delta$  10.9 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  6/13 Hz), 16.6 (pt,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  6/23 Hz) und 21.3 (pt,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  13/23 Hz). Das erste Signal wird dabei dem Phosphonsäurediester zugeordnet, das zweite dem Phosphonsäuremonoester und das dritte dem Phosphoratom P(3). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird das Signal der *tert*-Butylprotonen bei  $\delta$  1.42 beobachtet. Die *iso*-Propylgruppen zeigen drei Signale für die Methylprotonen bei

$\delta$  0.83, 1.06 und 1.17 (jeweils d,  ${}^3J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  6 Hz) sowie zwei Signale für die *CH*-Protonen im Verhältnis 2:1 bei  $\delta$  4.18 und 4.43 (je Quintett,  $J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  6 Hz). Über ein  ${}^1\text{H}$ - ${}^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum lässt sich zeigen, dass die *iso*-Propylgruppe des Phosphonsäuremonoesters den Signalen bei  $\delta$  4.43 und 1.06 entspricht. Im aromatischen Bereich zeigen die Phenylprotonen ein Multiplett von  $\delta$  7.4 - 7.6. Die zwei verbleibenden *CH*-Protonen am substituierten Benzolring sind nicht mehr magnetisch äquivalent und zeigen ein Dublett vom Dublett vom Dublett bei  $\delta$  7.82 (ddd,  $J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  2 Hz,  $J(^1\text{H} - {}^{31}\text{P})$  3/15 Hz) und ein Dublett vom Pseudotriplett bei  $\delta$  8.42 (dpt,  ${}^3J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  2 Hz,  $J(^1\text{H} - {}^{31}\text{P})$  2/12 Hz). Das ESI-Massenspektrum zeigt einen Massencluster bei  $m/z$  619.3, welcher dem Ion (**5** + H)<sup>+</sup> zugeordnet wird.

Die Reaktion von  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit  $[\text{RP}(\text{Me})\text{Ph}_2]\text{I}$  (**2(I)**) führt zur Bildung von schwerlöslichem  $\text{AgI}$  und  $[\text{RP}(\text{Me})\text{Ph}_2]\text{OH}$ . Das  $[\text{RP}(\text{Me})\text{Ph}_2]\text{OH}$  spaltet nicht wie in der Literatur für  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{Me})]\text{OH}$  beschrieben<sup>[22a]</sup>  $\text{MeOH}$  ab, sondern bildet  $\text{RH}$  ( $\delta$  16.5) und  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{Me}$  ( $\delta$  31.2). Das Signal der letzteren Verbindung wird ebenfalls beim heißem Umkristallisieren des Phosphoniumsalzes  $[\text{RP}(\text{Me})\text{Ph}_2]\text{I}$  (**(2)I**) in Wasser, Ethylacetat oder Toluol im  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet.

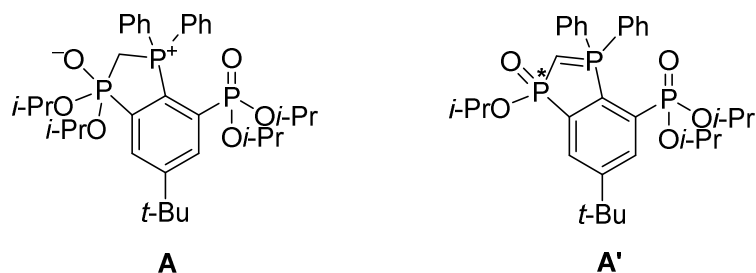
7.2.5 Darstellung eines Ylids - Reaktion von  $[\text{RP}(\text{Me})\text{Ph}_2]\text{I}$  (**2(I)**) mit Basen

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts der Reaktion des Phosphoniumsalzes **2(I)** mit einem Überschuss NaH in THF sind zwei Produkte zu erkennen (Abbildung 4). Bei längerem Rühren (1 d) wird nur noch Produkt **A'** erhalten. In  $\text{Et}_2\text{O}$  verläuft die Reaktion langsamer, da sowohl Verbindung **2(I)** als auch NaH schlecht löslich sind. Es kann gefolgert werden, dass zunächst Produkt **A** entsteht, welches dann weiter zu Produkt **A'** reagiert. Im ESI-Massenspektrum der Produktmischung wird die Bildung des Heterozyklus  $6^+$  detektiert ( $m/z$  601.2). Das gleiche Ergebnis wird bei der Reaktion mit LiHMDS in THF oder  $\text{Et}_2\text{Zn}$  in siedendem THF erhalten. Wird nur ein Äquivalent Base verwendet, so wird eine Mischung bestehend aus den Produkten **A** und **A'** sowie dem Edukt erhalten.



**Abbildung 4:** Ausschnitt aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktionsmischung aus  $[\text{RP}(\text{Me})\text{Ph}_2]\text{I}$  (**2(I)**) und NaH.

Vermutlich handelt es sich bei Produkt **A** um ein intermediär gebildetes Phospholiumsalz (Schema 9). Verbindung **A'** wurde in THF- $\text{D}_8$ -Lösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht.



**Schema 9:** Mögliche Produkte der Reaktion von **2(I)** mit NaH.

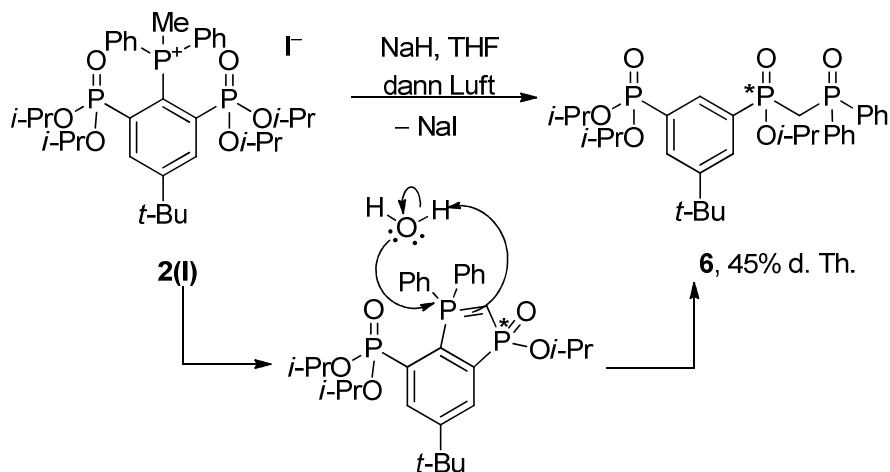
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in THF- $\text{D}_8$  sind drei Signale bei  $\delta$  1.02, 1.10 und 1.17 für die Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen zu beobachten. Für die *CH*-Protonen werden zwei überlappende Signale im Verhältnis 2:1 bei  $\delta$  4.68 und 4.71 beobachtet. Es sind drei *iso*-Propoxygruppen vorhanden, von denen zwei chemisch äquivalent sind. Das verbreiterte Singulett der  $[\text{P}-\text{CH}-\text{P}]^-$ -Gruppe wird bei  $\delta$  4.07 detektiert. Dies wird durch die DEPT-Information aus dem  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -gHSQC-NMR-Spektrum bestätigt. Beide Phenylgruppen sind magnetisch nicht äquivalent und geben so zwei verbreiterte Signalsätze bei  $\delta$  7.26 und 7.11 ( $\text{CH}_{\text{ortho,para}}$ ) sowie 7.86 und 7.71 ( $\text{CH}_{\text{meta}}$ ). Für die verbleibenden *CH*-Protonen des substituierten Benzolrings werden ebenfalls zwei Signale bei  $\delta$  8.01 und 8.15 beobachtet. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden je zwei Signale für die *CH*- bzw.  $\text{CH}_3$ -Kohlenstoffatome der *iso*-Propylgruppen bei  $\delta$  66.5 und 71.4 bzw. 24.4 und 24.7 beobachtet. Das Signal des  $[\text{P}-\text{CH}-\text{P}]^-$ -Kohlenstoffatoms wird bei  $\delta$  63.7 als Singulett beobachtet. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurden die Signale den aromatischen Kohlenstoffatomen zwar zugeordnet, die Multiplizitäten jedoch aufgrund der Überlappung der Signale nicht aufgelöst.

Die Durchführung der Reaktion mit einem bzw. zwei Äquivalenten NaH in über Natrium getrocknetem  $\text{C}_6\text{D}_6$  führt nicht zum Ylid, sondern zur Zersetzung unter Bildung von RH. Das Lösungsmittel spielt somit eine gewisse Rolle zur Stabilisierung des Ylids. Anstelle von Natriumhydrid können ebenfalls LDA, LiHMDS oder  $\text{Et}_2\text{Zn}$  als Base eingesetzt werden. Letzteres erfordert das Erhitzen der Reaktion unter Rückflussbedingungen.

Die Umsetzung des Ylids **A'** mit frisch destilliertem Acetaldehyd führt nicht zum Phosphanoxid und dem Produkt der Wittig Reaktion. Stattdessen wird keine Veränderung im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum beobachtet. Auch die Reaktion des Ylids mit Metallsalzen wie  $\text{CuCl}$  oder  $\text{SnCl}_2$  führte zu keinem isolierbaren Komplex.

7.2.6 Darstellung von 4-*t*-Bu-(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-2-P(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub>-6-P(O)(*Oi*-Pr)(CH<sub>2</sub>P(O)Ph<sub>2</sub>) (6)

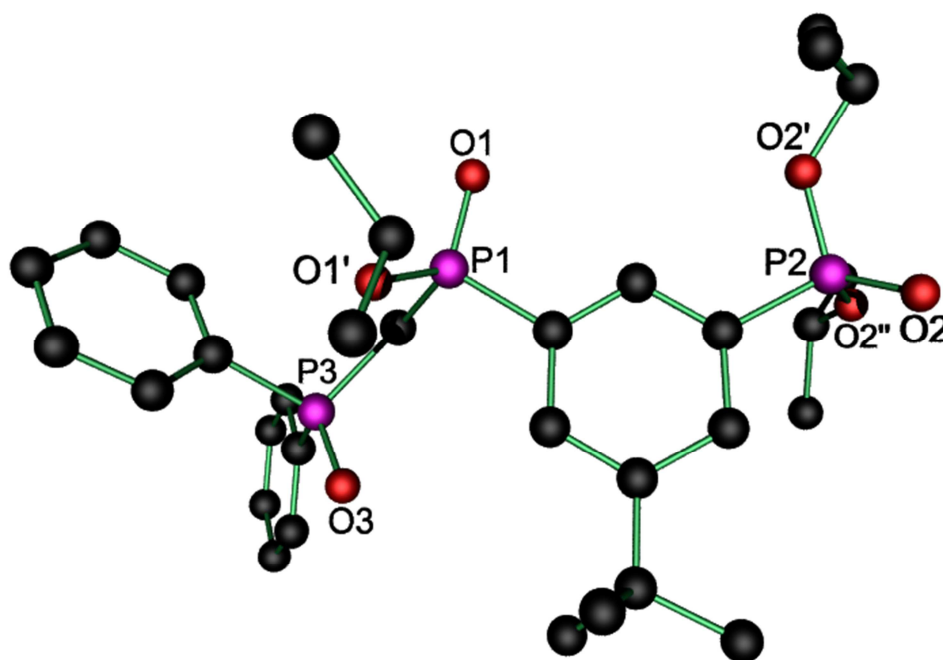
Bei Kontakt des in situ gebildeten Ylids mit der nasser Luft wird im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ein Dublett vom Dublett bei  $\delta$  33.8 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  6/14 Hz) sowie zwei Dubletts bei  $\delta$  25.3 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  14 Hz) und 16.35 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  6 Hz) beobachtet. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 100:0→25:1) des Reaktionsgemisches wird Verbindung 6 in moderater Ausbeute erhalten (Schema 10).



Schema 10: Darstellung von Verbindung 6.

Ein Rückstand verbleibt auf der Säule. Dabei handelt es sich um das intramolekulare Salz 5 und Ph<sub>2</sub>P(O)OH (SiO<sub>2</sub>: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 4:1), was durch Vergleich der *R<sub>f</sub>*-Werte nachgewiesen wurde.

Kristalle des Solvats 6·H<sub>2</sub>O, die zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus einem Gemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Hexan nach langsamem Verdampfen des Lösungsmittels erhalten. Eine Abbildung der Molekülstruktur ist in Abbildung 5 gezeigt. Die Kristallstruktur lässt sich nicht vollständig lösen, weshalb auf eine Diskussion der Bindungslängen verzichtet wird. Es befindet sich sowohl das *R*- als auch *S*-Enantiomer in der Elementarzelle.



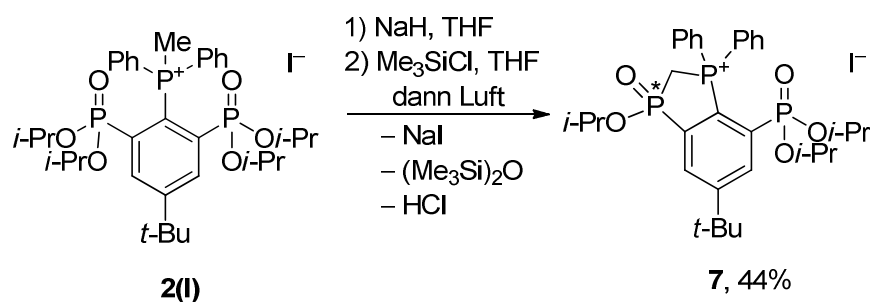
**Abbildung 5:** Diamond 3.0 Darstellung der durch Ringöffnung erhaltenen Verbindung **6**. Die Kristallstruktur konnte nicht vollständig gelöst werden. Ein Solvatmolekül H<sub>2</sub>O und alle Wasserstoffatome wurden weggelassen.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) werden drei Signale bei  $\delta$  16.35 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  6 Hz), 25.3 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  14 Hz) und 32.8 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  6/14 Hz) beobachtet. Das erste Signal wird dem verbliebenen Phosphonsäureester, das zweite Signal dem Phosphinsäureester und das dritte Signal dem Phosphanoxid zugeordnet. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird die maximal mögliche Anzahl von fünf Dubletts für die Protonen der Methylgruppen bei  $\delta$  0.95, 1.02, 1.21, 1.23 und 1.35 (je d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  6 Hz) beobachtet. Das Signal bei  $\delta$  1.35 zeigt ein Pseudotriplett durch das Zusammenfallen der Signale zweier Methylgruppen. Die CH-Gruppen zeigen zwei Pseudoheptetts bei  $\delta$  4.34 und 4.67 (je  $J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  6 Hz). Die *tert*-Butylprotonen zeigt ein Singulett bei  $\delta$  1.31. Die [P-CH<sub>2</sub>-P]-Gruppe wird bei  $\delta$  3.09 ( $^2J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  15 Hz) als Pseudotriplett beobachtet. Die Phenylgruppen zeigen ein Multiplett für die Protonen in *ortho*- und *para*-Position bei  $\delta$  7.42, während die Protonen in *meta*-Position zwei Dubletts von Dubletts bei  $\delta$  7.70 ( $J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  8/12 Hz) bzw. 7.82 ( $J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  8/12 Hz) zeigen. Für die CH-Protonen des substituierten Benzolrings werden drei Signale bei  $\delta$  7.93, 8.00 und 8.06 beobachtet. Das P-CH<sub>2</sub>-P-Kohlenstoffatom zeigt im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta$  34.1 ein Dublett vom Dublett (dd,  $J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P})$  59/92 Hz). Im ESI-Massenspektrum werden Massencluster bei  $m/z$  619.2 und 1254.6 gefunden, welche (M + H)<sup>+</sup> bzw. (M<sub>2</sub> + H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup> zugeordnet werden.

Bei der zur Darstellung von Verbindung **6** analogen Reaktion des intramolekularen Salzes **5** mit NaH, anschließender Methanolyse und säulenchromatographischer Trennung (SiO<sub>2</sub>: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 100:1→4:1, R<sub>f</sub> 10:1 = 0.5) sind im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) drei Signale bei δ 30.7, 20.9 und 14.5 zu beobachten. Diese entsprechen der zuvor durch Umlagerung erhaltenen Verbindung **6**. Das Produkt wird als farbloser Feststoff in geringer Ausbeute isoliert. Die Bildung von Verbindung **6** lässt sich über die langsame Ringöffnung des Ylids A' durch Reaktion mit Wasser erklären. Vergleichbares wurde von CHAUVIN berichtet (Schema 3).<sup>[20]</sup>

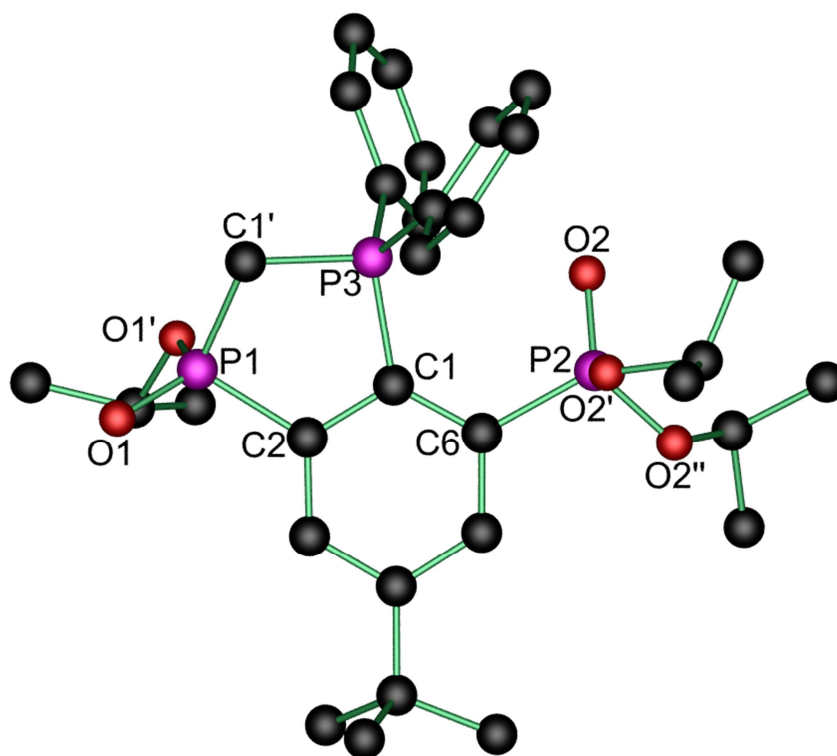
### 7.2.7 Darstellung des Carbozyklus {[1(P),3(P)-P(R)Ph<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(O)(Oi-Pr)-5-*t*-Bu-7-P(O)(Oi-Pr)<sub>2</sub>]-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>}I (**7**)

Die Reaktion des *in situ* gebildeten Heterozyklus A' mit Me<sub>3</sub>SiCl führt nicht zu einem silylierten Phosphoniumsalz. Stattdessen wird das Phospholiumsalz **7** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (SiO<sub>2</sub>: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 100:0→10:1) als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 44% isoliert (Schema 11). Erklären lässt sich dies durch Bildung eines Silylkomplexes, welcher dann beim Kontakt mit H<sub>2</sub>O das Phospholiumsalz und Hexamethyldisiloxan bildet. Solche Metallkomplexe von Yliden und Carbodiphosphanen sind in der Literatur bekannt und bedingt stabil.<sup>[8,12-14,20]</sup> Es konnte jedoch kein Hinweis auf die Bildung eines solchen Komplexes gefunden werden.



**Schema 11:** Darstellung des Phospholiumsalzes **7**.

Die Verbindung ist in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF und EtOH löslich, während sie in Et<sub>2</sub>O und Hexan unlöslich ist. Bei längerem Stehen an der Luft reagiert Verbindung **7** unter Bildung von Iod weiter zu Verbindung **6**. So konnte eine Kristallstruktur des Phospholiumions **7** als sein Triiodid-Salz erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 5 gezeigt, und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 aufgeführt. Es befindet sich sowohl das *R*- als auch *S*-Enantiomer in der Elementarzelle.



**Abbildung 5:** Molekülstruktur des Phospholiumions  $7\text{-C}_7\text{H}_8$ . Das Anion  $\text{I}_3^-$ , an Kohlenstoffe gebundene Wasserstoffatome sowie ein Solvatmolekül Toluol wurden zu besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Verbindung **7** kristallisiert als Toluolsolvat in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die drei Phosphoratome P(1), P(2) und P(3) sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Phosphoratome P(1) und P(3) werden über eine Methylengruppe C(1) unter Bildung eines Fünfrings verbrückt. Die P(1)–C(1)- und P(3)–C(1)-Bindungslängen sind mit 1.799(6) bzw. 1.802(6) Å gleich lang und entsprechen einer typischen P–C-Einfachbindung. Der Ring liegt in der Briefumschlagskonformation vor mit einem Abknickwinkel von  $26^\circ$ . Eine Folge der Ringbildung ist die Verzerrung der tetraedrischen Koordination der Phosphoratome P(1) und P(3), welche besonders deutlich in den Winkeln C(3)–P(1)–C(1) mit  $97.3(3)^\circ$  und C(2)–P(3)–C(1) mit  $99.2(3)^\circ$  wird. Der Winkel C(1)–P(3)–O(3) beträgt  $173.9(2)^\circ$ . Der Abstand zwischen dem Phosphoratom P(3) und dem Sauerstoffatom O(3) ist mit 3.0699(3) Å kürzer als die Summe der *van der Waals*-Radien von P und O (3.32 Å).<sup>[25]</sup> Das Phosphoratom P(3) kann somit als [4+1]-koordiniert interpretiert werden. Die geometrische Güte von P(3) beträgt  $\Delta\Sigma(\theta) = 27.8^\circ$ . Die O(3)–P(3)-Wechselwirkung erfolgt über die von den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Arylgruppen C(1), C(31) und C(41) aufgespannte Tetraederfläche.

**Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Verbindung 7.**

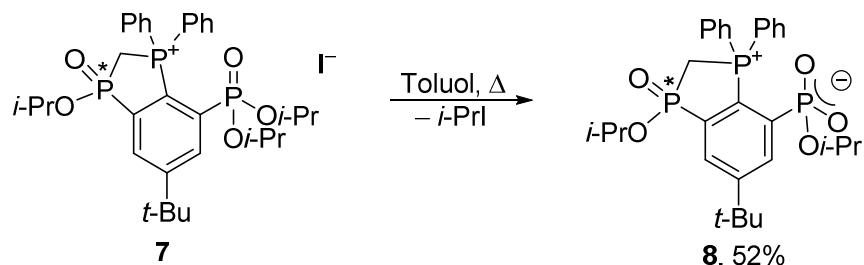
P(1)–O(1)	1.471(4)	P(2)–O(2)	1.455(4)	P(3)–C(2)	1.820(6)
P(1)–O(1')	1.571(4)	P(2)–O(2')	1.455(4)	P(3)–C(1)	1.802(6)
P(1)–C(1)	1.799(6)	P(2)–O(2'')	1.554(6)	P(3)–C(8)	1.797(6)
P(1)–C(3)	1.794(6)	P(2)–C(6)	1.798(6)	P(3)–C(6)	1.798(5)
				P(3)–O(1)	3.0699(3)
O(1)–P(1)–O(1')	115.5(2)	O(2)–P(2)–O(2')	112.3(3)	C(1)–P(3)–C(1')	99.2(3)
O(1)–P(1)–O(1')	118.5(3)	O(2)–P(2)–O(2'')	123.6(3)	C(1)–P(3)–C(31)	114.0(3)
O(1')–P(1)–O(1')	102.6(2)	O(2')–P(2)–O(2'')	100.6(3)	C(1)–P(3)–C(41)	114.4(3)
O(1)–P(1)–C(3)	114.5(3)	O(2)–P(2)–C(6)	110.6(3)	C(1')–P(3)–C(31)	107.4(3)
O(1')–P(1)–C(3)	105.6(2)	O(2')–P(2)–C(6)	100.3(3)	C(1')–P(3)–C(41)	107.2(3)
C(1)–P(1)–O(2)	97.9(3)	O(2'')–P(2)–C(6)	106.5(3)	C(31)–P(3)–C(41)	113.2(3)
				C(1)–P(3)–O(3)	173.9(2)

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) einer Lösung von **7** werden drei Signale bei  $\delta$  11.3 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^1\text{H})$  5/7 Hz), 27.85 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^1\text{H})$  7/23 Hz) und 38.6 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^1\text{H})$  5/23 Hz) detektiert. Die größere Kopplung wird zwischen den über die Methylengruppe verbrückten Phosphoratomen beobachtet. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt, dass drei *iso*-Propoxygruppen vorhanden sind, welche die maximal mögliche Anzahl an Signalen für ihre Methyl- und *CH*-Protonen zeigen ( $\delta$  0.83, 0.95, 1.08, 1.13, 1.26, 1.32 bzw. 4.36, 4.86 und 5.01 mit je  $J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  6 Hz). Bei  $\delta$  3.36 bzw. 4.86 ( $^1J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  15 Hz,  $^2J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  3/6 Hz) werden Signale der diastereotopen  $\text{PCH}_2\text{P}$ -Protonen beobachtet. Das zugehörige Kohlenstoffatom zeigt im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta$  29.2 ein Dublett vom Dublett ( $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P})$  33/45 Hz). Die Verbrückung der zwei Phosphoratome über die Methylengruppe wird durch 2D-NMR-Spektren bestätigt. Im ESI-Massenspektrum wird der Heterozyklus  $7^+$  bei  $m/z$  601.2 detektiert.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von Verbindung **7** mit einem Moläquivalent NaH in THF zeigt die Signale, die **A'** zugeordnet werden. Dies beweist, dass der Heterozyklus wieder durch NaH deprotoniert wird.

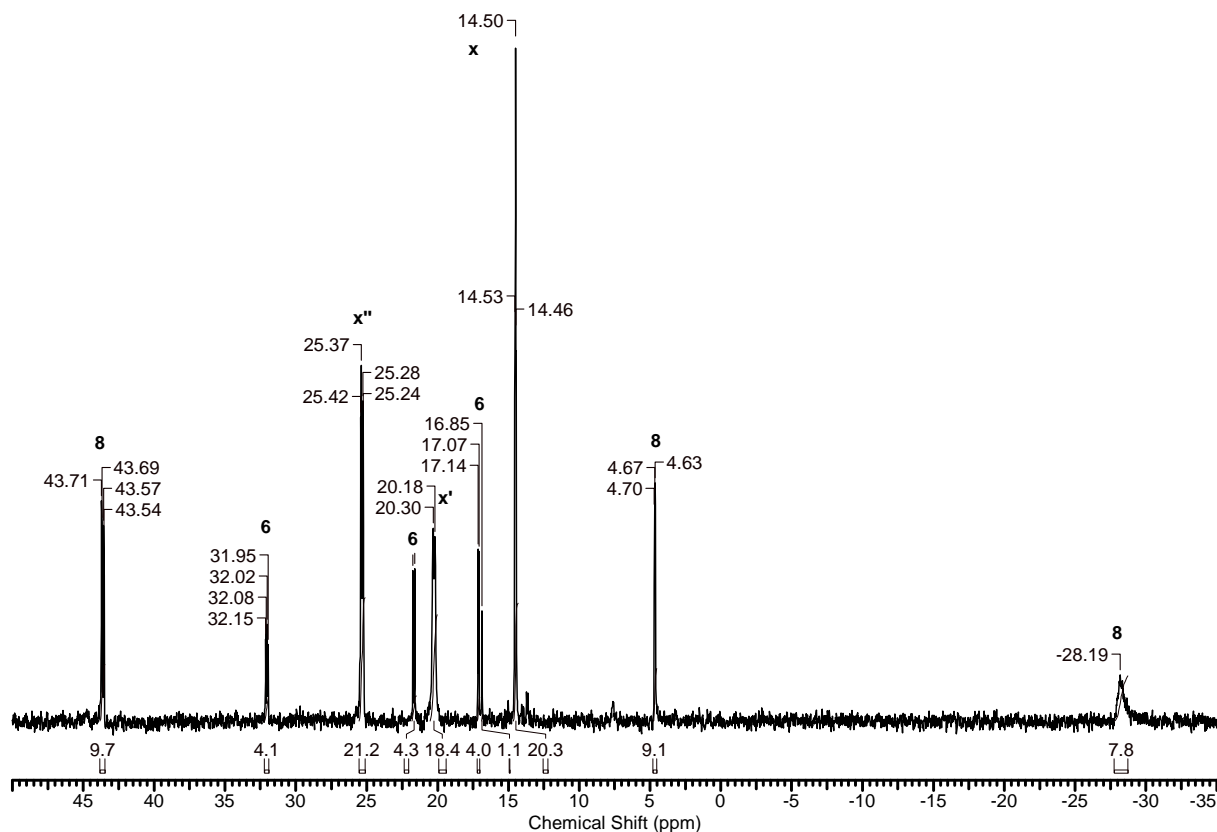
### 7.2.8 Darstellung von [1(P),3(P)-P(R)Ph<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(O)(Oi-Pr)-5-*t*-Bu-7-P(O)(Oi-Pr)(OH)]-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (8)

Analog zur Darstellung des intramolekularen Salzes **5** wird Verbindung **7** durch Abspaltung von *iso*-Propyliodid in das intramolekulare Salz **8** überführt (Schema 12).



**Schema 12:** Darstellung des intramolekularen Salzes **8**.

Das Erhitzen von Verbindung **7** in Toluol für 18 Stunden führt zur Entfärbung der gelben Lösung. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (Abbildung 6) der nun farblosen Lösung zeigt die Anwesenheit der Verbindungen **8** und **6** sowie eines weiteren unidentifizierten Produkts X mit jeweils drei unterschiedlichen Phosphorsignalen bei den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen  $\delta$  -28.2 (bs, Integral 8%, **8**), 4.7 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  3/8 Hz, Integral 9%, **8**), 14.5 (pt,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  5 Hz), Integral 20%, x), 16.85 (s, Integral 1%, RH), 17.1 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  8 Hz, Integral 4%, **6**), 20.2 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  2/16 Hz, Integral 18%, x'), 21.7 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  = 15 Hz, Integral 4%, **6**), 25.3 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  6/17 Hz, Integral 21%, x'), 32.05 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  8/16 Hz, Integral 4%, **6**) und 43.7 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  3/18 Hz, Integral 10%, **8**).



**Abbildung 6:** Ausschnitt aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Nach Kristallisation aus Aceton wurde Verbindung **8** in moderater Ausbeute isoliert. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einem Gemisch aus Toluol und Aceton als farblose Plättchen erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 7 gezeigt, und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 aufgeführt. Es wird der Phosphonsäureester gespalten und nicht der Phosphinsäureester. Sowohl das *R*- als auch das *S*-Enantiomer befinden sich in der Elementarzelle.

Verbindung **8**·0.5  $\text{C}_7\text{H}_8$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die drei Phosphoratome P(1), P(2) und P(3) sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Phosphoratome P(1) und P(3) werden unter Bildung eines Fünfrings über C(1') verbrückt. Die P(1)–C(1')- und P(3)–C(1')-Bindungslängen sind mit 1.799(4) bzw. 1.819(4) Å gleich lang und entsprechen einer P–C-Einfachbindung. Die P(2)–O(2)- und P(2)–O(2')-Bindungslängen sind mit 1.469(3) und 1.488(3) Å gleich lang. Die negative Ladung ist über die beiden Sauerstoffatome O(2) und O(2') delokalisiert. Die verbleibende P(2)–O(2'')-Bindungslänge ist mit 1.618(3) Å deutlich verlängert. Sie beträgt in den Phosphonsäureestern der Verbindungen **1** - **7** 1.56 Å.



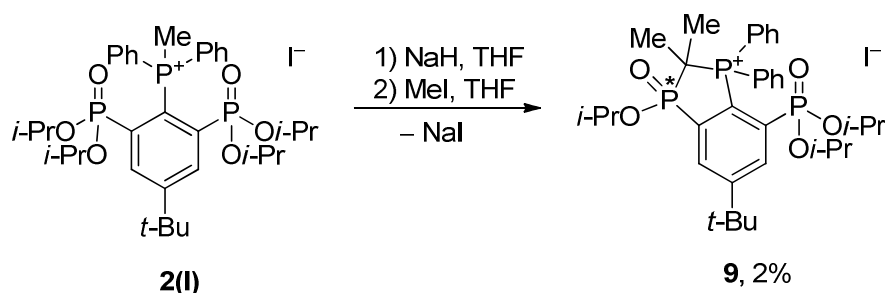
**Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Verbindung 8.**

P(1)–O(1)	1.473(3)	P(2)–O(2)	1.469(3)	P(3)–C(1)	1.819(4)
P(1)–O(1')	1.583(3)	P(2)–O(2')	1.488(3)	P(3)–C(1')	1.819(4)
P(1)–C(1')	1.799(4)	P(2)–O(2'')	1.618(3)	P(3)–C(31)	1.791(2)
P(1)–C(2)	1.797(4)	P(2)–C(6)	1.819(4)	P(3)–C(41)	1.793(4)
				P(3)–O(2')	2.646(1)
O(1)–P(1)–O(1')	116.44(16)	O(2)–P(2)–O(2')	121.99(17)	C(1)–P(3)–C(1')	97.23(19)
O(1)–P(1)–C(1')	114.96(18)	O(2)–P(2)–O(2'')	112.37(17)	C(1)–P(3)–C(31)	117.32(15)
O(1)–P(1)–C(2)	117.25(19)	O(2')–P(2)–O(2'')	103.19(16)	C(1)–P(3)–C(41)	116.84(18)
O(1')–P(1)–C(2)	100.62(16)	O(2)–P(2)–C(6)	109.85(18)	C(1')–P(3)–C(31)	105.00(16)
O(1')–P(1)–C(1')	108.52(18)	O(2')–P(2)–C(6)	103.74(17)	C(1')–P(3)–C(41)	104.11(19)
C(1')–P(1)–C(2)	96.46(19)	O(2'')–P(2)–C(6)	103.97(17)	C(31)–P(3)–C(41)	113.07(16)
				C(1')–P(3)–O(2')	175.169(14)

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **8** in  $\text{CDCl}_3$  zeigt drei Signale bei  $\delta$ –2.6 (bs), 5.7 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  3/4 Hz) und 44.0 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  3/20 Hz). Das erste Signal wird dabei dem Phosphonsäuremonoester zugeordnet, das zweite dem Phosphinsäureester und das dritte dem Phosphoratom P(3). Die Verschiebung des Signals des Phosphonsäuremonoesters ist lösungsmittelabhängig und gegenüber dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts um  $\Delta\delta$ 26 verschoben. Dies lässt sich durch Protonierung der Säurefunktion und Wasserstoffbrückenbildung erklären. Gegenüber dem Edukt **7** zeigen sich deutliche Veränderungen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Während die Verschiebung vom Signal des rein kohlenstoffsubstituierten Phosphoratoms P(3) gegenüber dem Edukt nur  $\Delta\delta$ 5 zu höherem Feld beträgt, verschiebt sich das Signal des Phosphinsäureesters von  $\delta$  26 auf  $\delta$ 5.7. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird das Signal der *tert*-Butylprotonen bei  $\delta$  1.46 beobachtet. Die zwei *iso*-Propylgruppen zeigen vier Dubletts für die Methylprotonen bei  $\delta$  0.76, 0.83, 1.12 und 1.13 (je  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  6 Hz) sowie zwei Pseudoheptetts für die *CH*-Protonen im Verhältnis 2:1 bei  $\delta$  3.67 und 4.72 (je  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  6 Hz). Die verbrückende Methylengruppe wird als Dublett vom Dublett bei  $\delta$  2.75 ( $^2J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  3/9 Hz) detektiert. Im aromatischen Bereich zeigen die *ortho*- und *para*-Phenylprotonen ein Multiplett von  $\delta$  7.5 - 7.6. Die *meta*-Protonen zeigen zwei Dubletts von Dubletts bei  $\delta$ 7.78 ( $J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  8 Hz,  $J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  15 Hz), und 7.81 ( $J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  7 Hz,  $J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  15 Hz). Die zwei verbleibenden *CH*-Protonen am substituierten Benzolring sind nicht mehr magnetisch äquivalent und zeigen je ein Dublett vom Dublett vom Dublett bei  $\delta$  8.16 ( $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  2 Hz,  $J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  3/12 Hz) und 8.44 ( $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  2 Hz,  $J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  3/12 Hz). Die Identität der Verbindung wird im HR-ESIMS durch einen einzelnen Massencluster bei  $m/z$  559.19333 (theor. 559.19266) bestätigt.

### 7.2.9 Darstellung von $\{[1(\text{P}),3(\text{P})\text{-P}(\text{R})\text{Ph}_2\text{CMe}_2\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})\text{-5-}t\text{-Bu-7-P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{I}$ (**9**)

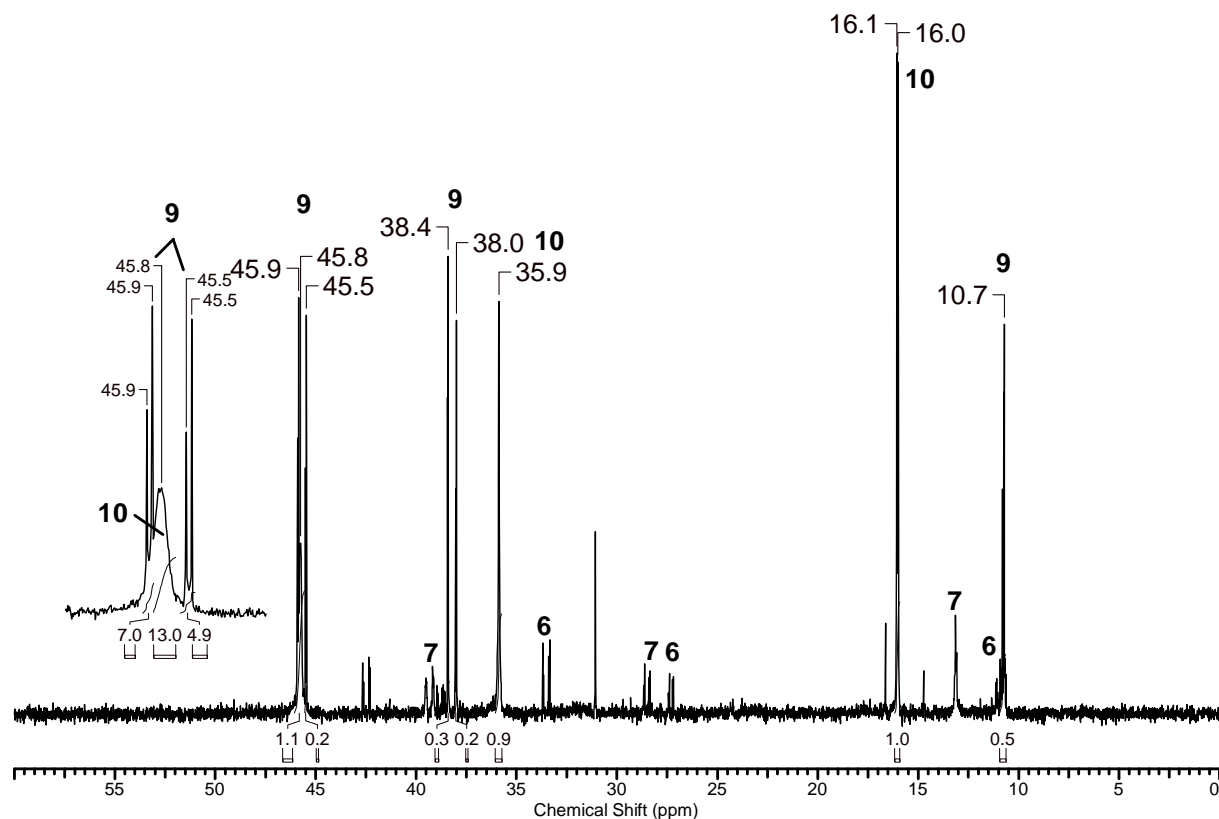
Aus der Reaktion des *in situ* aus Verbindung **2(I)** mit NaH gebildeten Ylids **A'** mit einem Äquivalent Methyljodid wird nach säulenchromatographischer Trennung ( $\text{SiO}_2$ :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  25:1) eine geringe Menge von 4 mg (6  $\mu\text{mol}$ , 2% d.Th.) Verbindung **9** isoliert (Schema 13). Das Phosphol **9** ist in Alkoholen, chlorierten Kohlenwasserstoffen sowie THF und Toluol gut löslich, hingegen in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan oder  $\text{Et}_2\text{O}$  unlöslich.



**Schema 13:** Darstellung des substituierten Phosphols **9**.

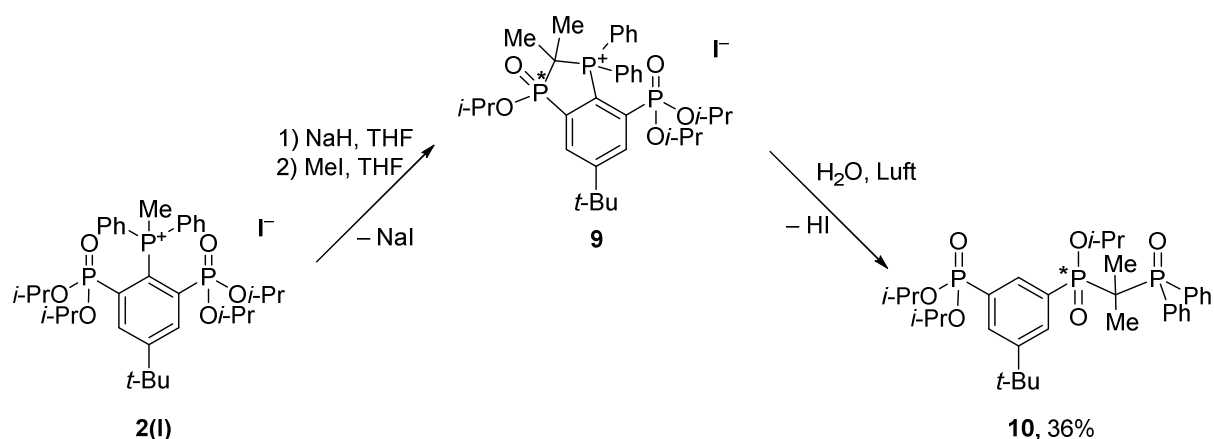
Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **9** ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt drei Signale bei  $\delta$  11.1 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  4/7 Hz), 38.5 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  4/48 Hz), 45.85 ( $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  7/48 Hz). Das erste Signal wird dabei dem Phosphonsäureester zugeordnet. Das Signal bei  $\delta$  38.5 wird dem Phosphinsäureester und das Signal bei  $\delta$  45.85 der Phosphoniumgruppe zugeordnet. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird das Signal der *tert*-Butylprotonen bei  $\delta$  1.53 beobachtet. Die drei *iso*-Propylgruppen zeigen drei Dubletts für die Methylgruppen bei  $\delta$  0.87, 1.09 und 1.16 ( $J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  6 Hz) sowie drei Pseudoheptetts für die *CH*-Protonen im Verhältnis 1:1:1 bei  $\delta$  4.03, 4.26 und 5.05 (je  $J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  6 Hz). Die Protonen der neu eingeführten Methylgruppen an dem verbrückenden Kohlenstoffatom sind diastereotop und werden als Singulets bei  $\delta$  1.27 und 1.39 detektiert. Im aromatischen Bereich zeigen die *ortho*- und *para*-Phenylprotonen ein Multiplett von  $\delta$  7.6 - 7.8. Die *meta*-Protonen zeigen zwei Dubletts von Dubletts bei  $\delta$  7.91 und 8.09 (je  $J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  7/13 Hz). Die zwei verbleibenden *CH*-Protonen am substituierten Benzolring sind magnetisch nicht äquivalent. Die Signale überlappen jedoch und zeigen bei  $\delta$  8.30 ein komplexes Aufspaltungsmuster. Die Verschiebungen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurden aufgrund der geringen Substanzmenge über *g*HSQC- und *g*HMBC-NMR-Spektren ermittelt. Im HR-ESI-Massenspektrum wird ein einzelner Massencluster bei  $m/z$  629.27088 detektiert, der  $(\text{M} + \text{H})^+$  (theor. 629.2709) zugeordnet wird.

In einer zweiten analogen Reaktion werden im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts, neben den Signalen von Verbindung **9**, Signale bei  $\delta$  45.7 (bs), 35.9 (bs) und 16.0 (d,  $J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  7 Hz) beobachtet. Diese werden Verbindung **10** zugeordnet (Abbildung 8).



**Abbildung 8:** Ausschnitt aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts der Reaktion des Ylids **A'** mit MeI.

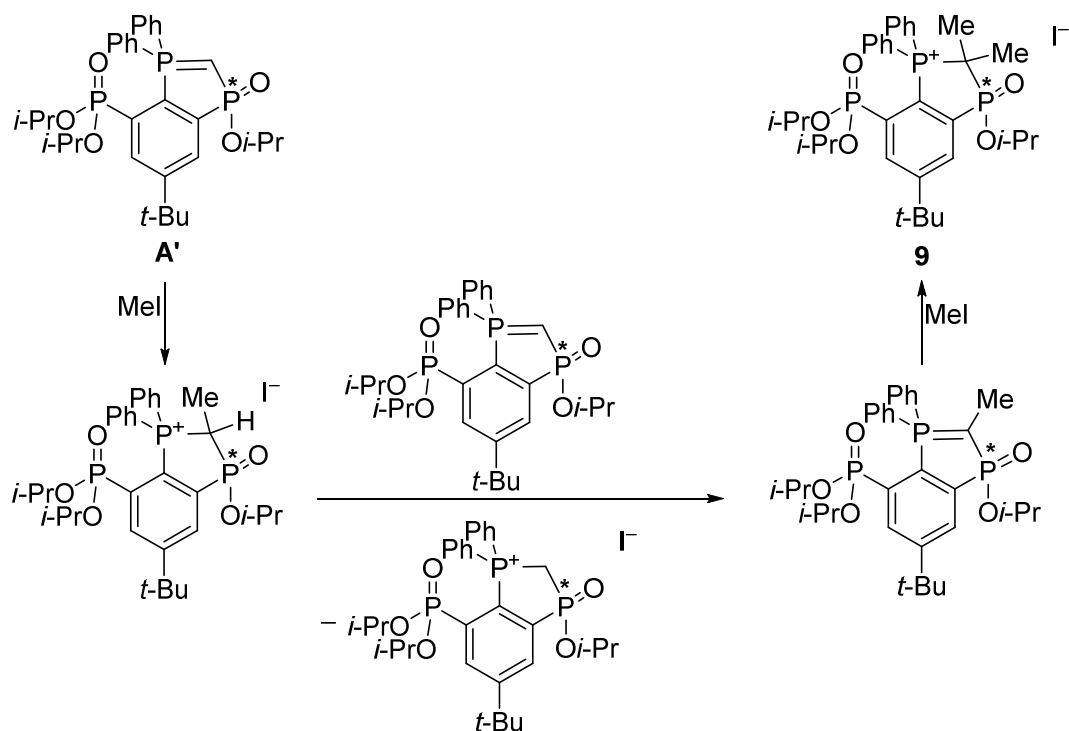
Nach säulenchromatographischer Trennung ( $\text{SiO}_2$ :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  100:0 $\rightarrow$ 10:1) wird Verbindung **10** als gelber Feststoff in mäßiger Ausbeute (36% d. Th.) erhalten. Bei Verbindung **10** handelt es sich um die zu Verbindung **6** analoge zweifach methylysubstituierte Verbindung 4-*t*-Bu-( $\text{C}_6\text{H}_3$ )-2-P(O)(*Oi-Pr*)<sub>2</sub>-6-P(O)(*Oi-Pr*)[ $\text{CMe}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ] (Schema 14). Beim säulenchromatographischen Reinigen von Verbindung **9** öffnet sich der Heterozyklus unter Bildung von **10**. Dies erklärt die geringe Ausbeute von nur 2% bei der Darstellung von Verbindung **9**. Bei weiterem Kontakt mit Luft und Wasser reagiert diese zu Verbindung **10** weiter.



**Schema 14:** Darstellung von Verbindung **10**.

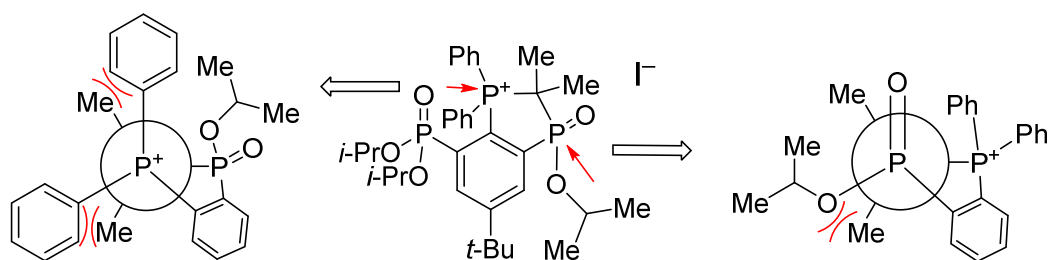
Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **10** ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt drei Signale bei  $\delta$  18.2 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  7 Hz), 37.3 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  5/7 Hz), 46.35 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  5 Hz). Das erste Signal wird dabei dem Phosphonsäureester zugeordnet, das zweite Signal, aufgrund der Multiplizität, dem Phosphinsäureester und das dritte dem Phosphanoxid. Die Phosphorkopplungen sind kleiner als in der vergleichbaren Verbindung **6** und deutlich kleiner als die Kopplungen, welche in den Heterozyklen **7** und **8** beobachtet werden.

Der Erhalt der zweifach methylysubstituierten Verbindungen **9** bzw. **10** ist überraschend, da aus der Reaktion eines Ylid mit Methyljodid die einfach substituierte Verbindung zu erwarten ist.<sup>[16b]</sup> Weiter wird im Laufe der Reaktion die Bildung einer Vielzahl von nicht identifizierten Nebenprodukten im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet (Abbildung 8). Dies lässt sich durch eine Säure-Base-Reaktion bzw. Umylidierungsreaktion erklären, in der ein halbes Äquivalent des Ylids alkyliert wird, während ein halbes Äquivalent Ylid als Base mit dem Alkylierungsprodukt reagiert. Das neugebildete Ylid wird nun ein zweites Mal alkyliert (Schema 15). Dies erklärt die mäßige Ausbeute und die Anwesenheit der Verbindungen **6** und **7**.



**Schema 15:** Reaktion des Ylids **A'** mit Methyljodid.

Eine vergleichbare, doppelte Substitution nach diesem Mechanismus wurde von MARQUEZ 2012 im Rahmen der Darstellung von  $\beta,\beta$ -Diido-enamiden bei einer Olefinierung mit  $I(Ph_3PCH_2I)$  und  $t\text{-BuOK}$  beobachtet.<sup>[27]</sup> Die leichte Ringöffnung unter Bildung von Verbindung **10** erschwert die Isolierung von **9**. Das kann mit dem Thorpe-Ingold- bzw. auch *gem*-Dimethyl-Effekt zusammenhängen.<sup>[28]</sup> Es kommt in diesem Fall zu einer sterischen Abstoßung zwischen den Methylgruppen und den Phenylgruppen bzw. der *iso*-Propylgruppe (Schema 16).

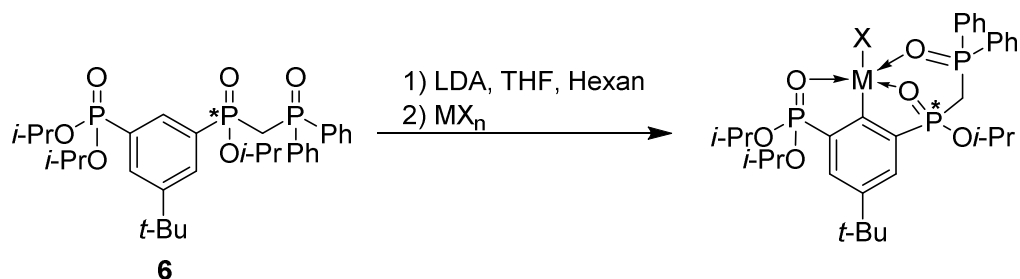


**Schema 16:** Newman-Projektionen entlang der P-C(Me)<sub>2</sub> Bindungen.

Die Bildung von Verbindung **10** wird durch den Abbau von Ringspannung erleichtert. Eine baseninduzierte Umlagerung von  $1\text{-Me}_3\text{P}^+-2,4,6\text{-(Me)}_3\text{C}_6\text{H}_2$  zu  $\text{Me}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{-3,5-(Me)}_2\text{-C}_3\text{H}_3$  durch Reaktion mit  $t\text{-BuLi}$  in siedendem  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde kürzlich von WRIGHT publiziert.<sup>[29]</sup> Auch hier kommt es zu einem nukleophilen Angriff einer in *ortho*-Stellung befindlichen deprotonierten Methylgruppe an ein benachbartes Phosphoratom.

## 7.2.10 Versuche zur Metallierung von Verbindung 6

Aus der Ringöffnung des Ylids unter Einführung eines  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CR}_2$ -Substituenten an einer der Phosphonyl estergruppen ergibt sich die Möglichkeit, das Produkt erneut an der C(1)-Position zu deprotonieren und einen tridentaten Zangenliganden zu erhalten (Schema 17).



**Schema 17:** Mögliche Darstellung eines tridentanten Zangenliganden.

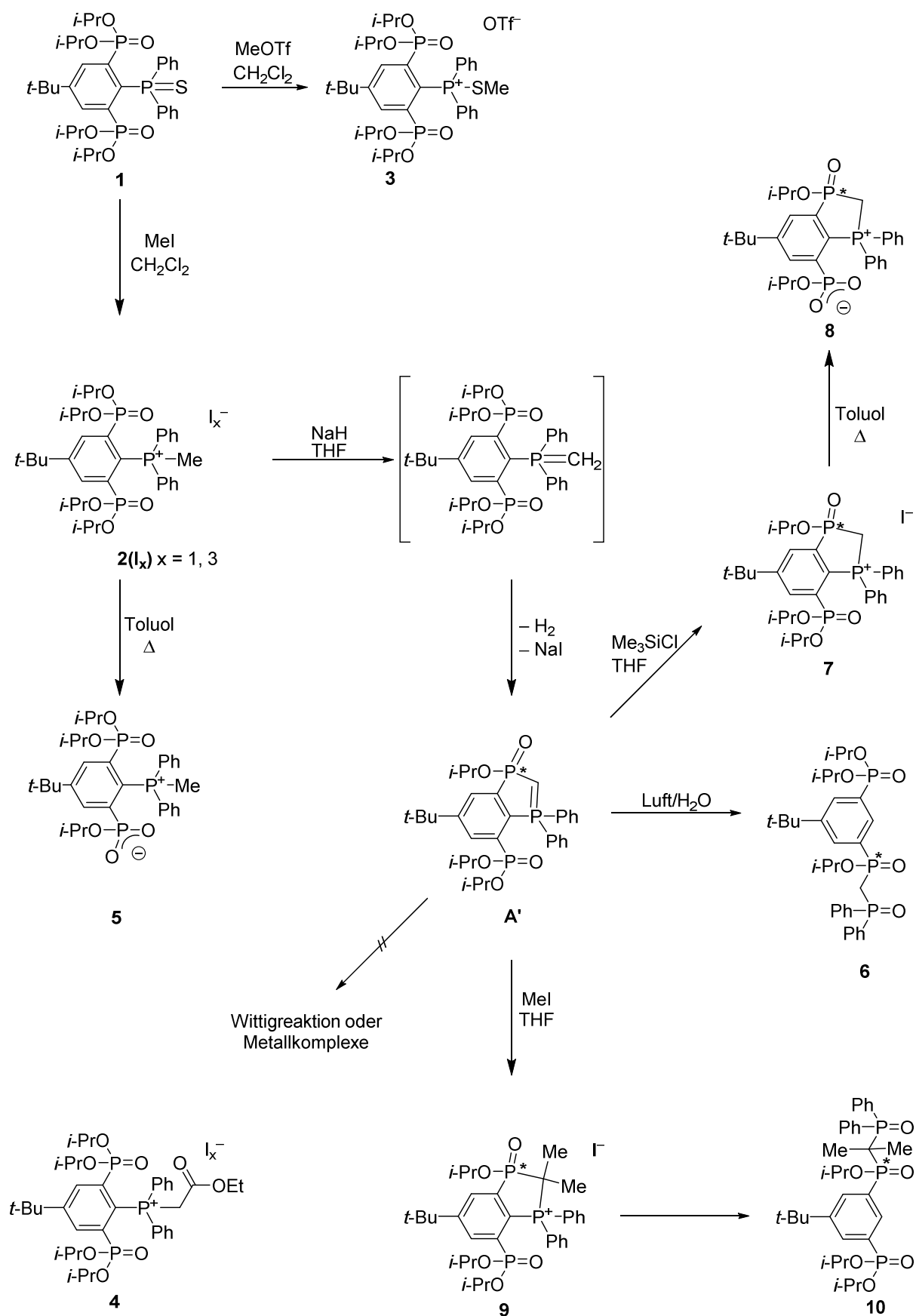
Die Metallierungen wurden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  mit LDA für sieben Stunden durchgeführt, bevor  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und  $\text{SnCl}_2$  als Abfangreagenzien zugegeben wurden.

Die Reaktion von Verbindung **6** mit 1.5 Äquivalenten LDA in einem Gemisch aus THF und Hexan nach Abfangen mit  $\text{SnCl}_2$  zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts drei Signale bei  $\delta$  17.1, 30.2 und 37.25 im Verhältnis 1:1:1, die jedoch keine Zinnsatelliten zeigen. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Filtrieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wird ein gelber Feststoff erhalten, der sich in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in der Signalanzahl und -integral nicht vom Edukt **6** unterscheidet. Die Signale sind geringfügig verschoben und ein Äquivalent Diisopropylamin wird beobachtet. Im ESI-Massenspektrum wird das Addukt  $(\mathbf{6}+\text{DIPA}+\text{H})^+$  bei  $m/z$  720.3 beobachtet.

Die analoge Reaktion von Verbindung **6** mit LDA und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts drei Signalsätze *a*, *b* und *c* bei  $\delta$  46.8 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  52 Hz, Integral 16%, *a*), 42.2 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  7/52 Hz, Integral 16%, *a'*), 18.45 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  7 Hz, Integral 16%, *a''*), 36.9 (bs, Integral 8%, *b*), 29.8 (bs, Integral 8%, *b'*), 17.1 (m, Integral 18%, *b''*, überlappt mit *c''*), 34.55 (m, Integral 4%, *c*), 32.2 (m, Integral 5%, *c''*) und 16.9 (m, *c''*, überlappt mit *b''*). Signalsatz *b* ist aus der Reaktion mit  $\text{SnCl}_2$  bereits bekannt. Im ESI-Massenspektrum wird erneut das Addukt  $(\mathbf{6}+\text{DIPA}+\text{H})^+$  bei  $m/z$  720.3 beobachtet. Die anderen zwei Verbindungen wurden nicht identifiziert. Eine säulenchromatographische Reinigung war nicht erfolgreich. Genauso wenig ließ sich das Produkt aus Ether oder Hexan fällen. Ob der Zangenligand erfolgreich deprotoniert wurde, ist nicht mit letzter Sicherheit zu sagen.

### 7.3 Zusammenfassung

Es wurden in diesem Kapitel verschiedene Phosphoniumsalze dargestellt (Schema 18). Das dafür nötige Edukt  $[\text{RP}(\text{Me})\text{Ph}_2]\text{I}$  (**2(I)**) wurde aus dem entsprechenden Phosphansulfid erhalten. Ausgehend von diesem wurde durch Deprotonierung der ylidische Carbozyklus **A'** erhalten und *in situ* charakterisiert. Das Ylid reagiert nicht zu Metallkomplexen und geht keine Wittig-Reaktionen ein. Durch kontrollierte Hydrolyse unter Anwesenheit von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  wurde das entsprechende Phospholiumsalz **7** dargestellt. Verbindung **7** ist stabil und bildet bei erneuter Deprotonierung nicht das Carbodiphosphoran  $(i\text{-PrO})_2\text{P}(\text{O})=\text{C}=\text{P}(\text{Ph})_2\text{R}$  durch Umlagerung. Das Erhitzen von Verbindung **7** führt unter Abspaltung von *iso*-Propyliodid zum zwitterionischen Salz **8**. Erst bei Kontakt mit der Luft und dem darin enthaltenen Wasser kommt es zu einer Ringöffnung unter Bildung von  $\text{R}(i\text{-PrO})\text{P}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-P}(\text{O})\text{Ph}_2$  (**6**). Dieses kann als protoniertes Carbodiphosphoran verstanden werden. Die Versuche, Verbindung **6** zu deprotonieren um einen tridentaten Zangenliganden zu erhalten, waren nicht erfolgreich. Die Reaktion des Ylids **A'** mit Methyljodid führt zunächst zum dimethylsubstituierten Phospholiumsalz **8**, welches analog zu Verbindung **6** bei Luftkontakt die Verbindung 4-*t*-Bu- $(\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{-2-P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2\text{-6-P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})[\text{CMe}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]$  (**10**) ergibt.

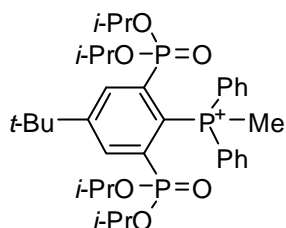


Schema 18: Übersicht der dargestellten Verbindungen.

## 7.4 Experimenteller Teil

### 7.4.1 Allgemeines

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Standardverfahren gereinigt und vor dem Gebrauch destilliert und über Molsieb gelagert.<sup>[30]</sup> Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Das Argon wurde zuvor über Molsieb 4 Å getrocknet. Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit den Spektrometern *Bruker DPX-300*, *DRX-400*, *DPX-500*, *Varian Mercury 200* und *Varian Inova 600* ermittelt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die Signale von Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$  und  $^{29}\text{Si}$ ) und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85% in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) kalibriert. Für die  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden die Lösungsmittelsignale als interner Standard verwendet ( $\text{C}_6\text{D}_6$ : 28.06 ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : 53.84 ppm,  $\text{CDCl}_3$ : 77.00 ppm,  $\text{THF-D}_8$  126.28 ppm). Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erfolgte durch Messung von gHSQC- und gHMBC-NMR-Spektren. Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *CHNS-932* der Firma *Leco* sowie dem *VarioMicroCube* der Firma *elementar* durchgeführt. Die Elektrospray-Massenspektren wurden mit dem Gerät *Thermoquest Finnigan Instrument* aufgenommen. Dabei diente Acetonitril, Dichlormethan oder Methanol ( $c = 0.1 \text{ mg/ml}$ ) als mobile Phase. Die HRMS-Analysen wurden auf einem *Thermo Electron LTQ Orbitrap* durchgeführt. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 60000 aufgenommen. Die ESIMS und die Elementaranalysen wurden nicht unter vollständig inerten Bedingungen durchgeführt. Die IR-Spektren wurden auf einem *Bruker IFS 28 Spektrometer* (KBr) oder einem *Perkin Elmer Two* (ATR) gemessen und sind in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben. Die Verbindungen  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{I}$ ,  $\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{I}$ <sup>[31]</sup> und  $\text{EtO}_2\text{CCH}_2\text{I}$ <sup>[32]</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

7.4.2 Darstellung von [RP(Me)Ph<sub>2</sub>]I (**2**)I durch Reaktion von RPSPPh<sub>2</sub> mit MeI

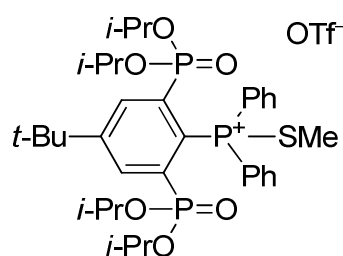
Zu einer Lösung aus RP(S)Ph<sub>2</sub> (**1**, 549 mg, 0.81 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 ml) wurde ein Überschuss Methyljodid (0.5 ml, 1.148 g, 8.09 mmol) gegeben. Nach Rühren der Lösung für 18 h wurde die Lösung einmal mit konzentrierter Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> Lösung und zweimal mit Wasser extrahiert. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 560 mg (0.71 mmol, 88%) von [RP(Me)Ph<sub>2</sub>]I (**2**)I als gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 182 °C erhalten. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Aceton oder einem Gemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Et<sub>2</sub>O erhalten. Entfällt das Aufarbeiten mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, so wurde [RP(Me)Ph<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> (**2**)I<sub>3</sub> als tiefroter Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 128 °C in einer Ausbeute von 90% d. Th. (591 mg, 0.75 mmol) erhalten. Dabei soll darauf hingewiesen werden, dass bei der Verwendung von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung zur Entfernung von Iod im sauren Medium elementaren Schwefel gebildet wird und daher Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> verwendet werden muss.

7.4.3 Darstellung von [RP(Me)Ph<sub>2</sub>]I (**2**)I durch Reaktion von RPPPh<sub>2</sub> mit MeI *in situ*

Eine Lösung von LDA (1.3 ml, 0.75 M) in einem Gemisch aus THF und Hexan (1:1) wurde bei -78 °C mit 4-*t*-Bu-2,6-[(P(O)(O-*i*-Pr)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (0.99 g, 2.1 mmol) in THF (10 ml) versetzt. Die rote Lösung wurde auf -30 °C aufgetaut und 7 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -78 °C wurde die Lösung mit Ph<sub>2</sub>PCl (0.7 ml, 0.8 g, 3.6 mmol) versetzt und anschließend über 18 h aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der braune Feststoff in Toluol (25 ml) gelöst. Nach Versetzen mit Methyljodid (0.2 ml, 0.6 g, 4.3 mmol) wurde die Lösung für 18 h gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der braune Feststoff mit Et<sub>2</sub>O (3x 10 ml) gewaschen. Der zurückbleibende Feststoff wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und eine Woche mit konzentrierter HCl (10 ml) gerührt. Anschließend wurden die Phasen getrennt, die organische Phase mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dann mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und abschließend mit Wasser farblos gewaschen. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und nach säulenchromatographischer Trennung (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /MeOH 100:0→100:1→50:1→10:1) wurden 300 mg von zu 90% sauberen [RP(Me)Ph<sub>2</sub>]I (**2**)I, 0.4 mmol, 30 % d.Th.) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.89 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 1.26 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 1.51 (s, 9 H,  $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$ ), 3.35 (d,  $^1J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 14$  Hz, 3 H, P- $\text{CH}_3$ ), 4.52 (q,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{i\text{-PrO}}$ ), 7.58 (m, 10 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 8.12 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 20$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{R}}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.4 (t,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 23.8 (t,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 30.7 (s,  $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$ ), 35.6 (s,  $\text{C}_{t\text{-Bu}}$ ), 54.2 (s,  $\text{CH}_3$ ), 73.0 (t,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $\text{CH}_{i\text{-PrO}}$ ), 126.8 (d,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 93$  Hz, C2/6), 129.5 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 13$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ortho}}$ ), 131.6 (d,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 133.0 (d,  $^4J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{para}}$ ), 136.0 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz,  $\text{CH}_{\text{R}}$ ), 141.1 (d,  $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, C1), 157.5 (t,  $^4J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $\text{C}_{\text{C}t\text{-Bu}}$ ).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (121.5 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 11.5 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11$  Hz,  $\text{RP}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2$ ), 26.6 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11$  Hz,  $^1J(^{31}\text{P} - ^{13}\text{C}) = 90$  Hz,  $\text{RP}(\text{Me})\text{Ph}_2$ ). 182 °C (Monoiodid). **Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{IO}_6\text{P}_3$  (788.61 g/mol): C, 53.3, H, 6.7, Gefunden: C, 52.9, H, 6.6. **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 661.2  $[\text{RP}(\text{Me})\text{Ph}_2]^+$ . **Schmelzpunkt** 128 °C (Triiodid), **Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{I}_3\text{O}_6\text{P}_3$  (1042.01 g/mol): C, 40.3; H, 5.0. Gefunden: C, 40.2; H, 4.8.

#### 7.4.4 Darstellung von $[\text{RP}(\text{SMe})\text{Ph}_2]\text{OTf}$ (3)



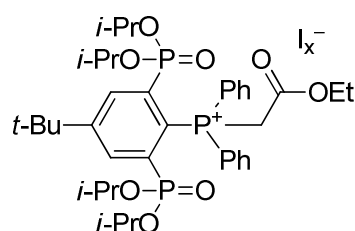
OTf<sup>-</sup> Eine Lösung aus  $\text{RP}(\text{S})\text{Ph}_2$  (60 mg, 88  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) wurde mit  $\text{MeOTf}$  (30  $\mu\text{l}$ , 266  $\mu\text{mol}$ ) versetzt und 12 h gerührt. Nach Einengen der Lösung im Vakuum kristallisierte das unter Schutzgas beständige  $\text{Li}(\text{Me}_3\text{S})(\text{OTf})_2$  aus. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und eingengt. Das erhaltene, gelbe Öl wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.00 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 1.27 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 1.50 (s, 9 H,  $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$ ), 1.88 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 17$  Hz, 3 H,  $\text{PSCH}_3$ ), 4.45 (bs, 4 H,  $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 7.68 (m, 10 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 8.17 (d,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 14$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{R}}$ ).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 11.25 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11$  Hz,  $\text{RP}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2$ ), 57.25 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11$  Hz,  $^1J(^{31}\text{P} - ^{13}\text{C}) = 90$  Hz,  $\text{RP}(\text{SMe})\text{Ph}_2$ ).

7.4.8 Darstellung von  $\text{ICH}_2\text{COOEt}$ <sup>[32]</sup>

Die Reaktion wurde nach einer Literaturvorschrift durchgeführt.

Eine Lösung von  $\text{BrCH}_2\text{COOEt}$  (3.90 g, 23.4 mmol) und  $\text{NaI}$  (4.12 g, 28.0 mmol) wurde in Aceton (20 ml) unter Lichtausschluss für 15 h gerührt. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und eingeeengt, worauf 4.90 g (22.9 mmol, 98% d. Th.)  $\text{ICH}_2\text{COOEt}$  als rotes Öl erhalten wurden. Verunreinigungen von elementarem Iod wurden durch Waschen mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entfernt. Die lichtempfindliche Verbindung setzt bei längerer Lagerung wieder Iod frei.

7.4.8 Darstellung von  $\text{RP}(\text{CH}_2\text{COOEt})\text{Ph}_2\text{I}_3$  (**4(I<sub>3</sub>)**)

Eine Lösung aus  $\text{RPPH}_2$  (60:40 Mischung von  $\text{RPPH}_2$  und  $\text{RH}$  in THF, 1.00 g/ml, 0.6 g, 0.88 mmol  $\text{RPPH}_2$ ) wurde in Toluol (5 ml) mit  $\text{ICH}_2\text{COOEt}$  (0.17 ml, 0.3 g, 1.47 mmol) versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur und Stehenlassen über Nacht wurde das Lösungsmittel im Vakuum

entfernt und der verbleibende rote Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (4x 40 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet und eingeeengt, woraufhin bei 4 °C, 10 mg (0.01 mmol, 1% d. Th) von  $[\text{RP}(\text{CH}_2\text{COOEt})\text{Ph}_2]\text{I}_3$  (**4(I<sub>3</sub>)**) als tiefroter Feststoff kristallisierten.

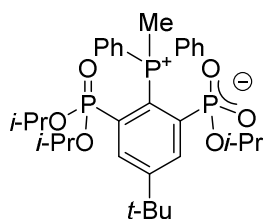
**Spektrum des Rohprodukts:**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 10.3 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, Heterozyklus, Integral 3%), 12.2 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, **4**, Integral 48%), 13.4 (bs, Integral 4%), 17.1 (s,  $\text{RH}$ , Integral 23%), 25.5 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, **4**, Integral 25%), 43.7 (s, Integral 2%).

**Spektrum der Kristalle:**

$^1\text{H}$ -NMR (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.93 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 1.21 (t,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_{3\text{Et}}$ ), 1.27 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 1.50 (s, 9 H,  $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$ ), 3.98 (d,  $^1J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{2\text{Et}}$ ), 4.39 (q,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{i\text{-PrO}}$ ), 4.85 (d,  $^1J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 15$  Hz, 2 H,  $\text{P-CH}_2$ ), 7.61 (m, 10 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 8.14 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 16$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_R$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 11.4 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 1$  Hz,  $\text{RP}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2$ ), 25.1 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz,  $\text{RP}(\text{CH}_2)\text{Ph}_2$ ).

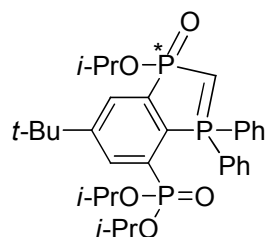
**Schmelzpunkt** 124 °C (Zers.). **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 733.3  $[\text{RP}(\text{CH}_2\text{COOEt})\text{Ph}_2]^+$ . **Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{I}_2\text{O}_8\text{P}_3$  (987.58 g/mol): C, 46.2; H, 5.7. Gefunden: C, 46.8; H, 5.5. Berechnet für eine 1:1 Mischung aus  $\Gamma^-$  und  $\text{I}_3^-$ .

7.4.9 Darstellung von [4-*t*-Bu-2-(*i*-PrO)<sub>2</sub>P(O)-6-(*i*-PrO)P(O)<sub>2</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)]-1-P(Me)Ph<sub>2</sub> (**5**)

Eine Lösung aus [RP(Me)Ph<sub>2</sub>]I (**1**), 135 mg, 179  $\mu$ mol) in Toluol (3 ml) wurde am Rückfluss für 18 h erhitzt. Die klare Reaktionslösung wurde eingeeengt und anschließend säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 100:0→50:1→25:1→4:1 R<sub>f</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10:1) = 0.3) aufgearbeitet. So wurde das Zwitterion {4-*t*-Bu-(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-2-P(O)(OiPr)<sub>2</sub>-6-P(O)<sub>2</sub>(OiPr)}-P(Me)Ph<sub>2</sub> (**5**, 43 mg, 70  $\mu$ mol, 41% d. Th.) als farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 192 °C erhalten. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle bildeten sich aus Aceton.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.83 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 6 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.06 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.17 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 6 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.42 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 3.23 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 14 Hz, 3 H, P-CH<sub>3</sub>), 4.18 (q, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 2 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 4.43 (q, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 1 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 7.46 (m, 6 H, CH<sub>*ortho,para*</sub>), 7.52 (m, 4 H, CH<sub>*meta*</sub>), 7.82 (ddd, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 2 Hz, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 2 Hz, <sup>4</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 15 Hz, 1 H, CH<sub>R</sub>), 8.42 (dt, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 2 Hz, <sup>4</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, 1 H, CH<sub>R</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.68 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 23.4 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 23.7 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 24.2 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 30.7 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 35.2 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 68.1 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 71.6 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 124.8 (s, C<sub>2</sub>), 128.5 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, CH<sub>*ortho,para*</sub>), 131.9 (s, CH<sub>*meta*</sub>), 133.8 (s, CH<sub>R</sub>), 134.5 (d, C<sub>1</sub>), 136.4 (s, CH<sub>R</sub>), 138.8 (s, C<sub>*ipso*</sub>), 156.3 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 10.9 (dd, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, RP(O)(OiPr)<sub>2</sub>), 16.6 (dd, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 23 Hz, RP(O)<sub>2</sub>OiPr), 21.3 (dd, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 23 Hz, RP(Me)Ph<sub>2</sub>). **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 619.1 (M + H)<sup>+</sup>, 642.1 (M + Na)<sup>+</sup>. **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>45</sub>O<sub>6</sub>P<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O (618.6174+18.01 g/mol): C, 60.3; H, 7.4. Gefunden: C, 59.9; H, 7.4. **Schmelzpunkt** 192 °C.

## 7.4.10 In situ-Erzeugung von A und A'

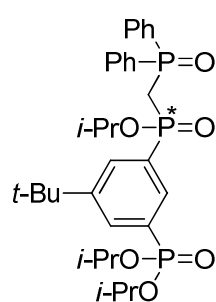


Eine Lösung von [RP(Me)Ph<sub>2</sub>]I (34 mg, 127  $\mu$ mol) in THF-d<sub>8</sub> (2 ml) wurde bei Raumtemperatur mit NaH (8 mg, 345  $\mu$ mol) versetzt und 22 h gerührt. Die Reaktionslösung wird mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 Hz, THF-d<sub>8</sub>) nach 30 min,  $\delta$  (ppm) = 13.65 (pt, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, Integral 20%, A'), 19.05 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, Integral 14%, A), 25.2 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 7.5 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 83 Hz, Integral 20%, A'), 36.50 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 29 Hz, 14%, Integral A), 46.4 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 29 Hz, Integral 13%, A), 47.4 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 83 Hz, Integral 19%, A).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 Hz, THF-d<sub>8</sub>) nach 1 Tag:  $\delta$  (ppm) = 18.55 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, A), 34.9 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 29 Hz, A), 45.7 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 29 Hz, A).

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, THF-d<sub>8</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.02 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 4 Hz, 6 H, CH<sub>3i-PrO</sub>), 1.10 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 4 Hz, 3 H, CH<sub>3i-PrO</sub>), 1.17 (m, 9 H, CH<sub>3i-Pr</sub>), 1.31 (bs, 9 H, CH<sub>3t-Bu</sub>), 4.07 (bs, 1 H, PCHP), 4.68 (m, 2 H, CH<sub>i-PrO</sub>), 4.71 (m, 1 H, CH<sub>i-PrO</sub>), 7.13 (m, 3 H, CH<sub>ortho,para</sub>), 7.26 (s, 3 H, CH<sub>ortho,para</sub>), 7.71 (pt, <sup>1</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, 2 H, CH<sub>meta</sub>), 7.86 (m, 2 H, CH<sub>meta</sub>), 8.01 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, 1 H, CH<sub>R</sub>), 8.15 (pt, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, 1 H, CH<sub>R</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.63 MHz, THF-d<sub>8</sub>):  $\delta$  (ppm) = 24.4 (t, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, CH<sub>3i-PrO</sub>), 24.7 (t, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 5 Hz, CH<sub>3i-PrO</sub>), 31.9 (s, CH<sub>3t-Bu</sub>), 32.0 (m, CH<sub>3i-PrO</sub>), 35.6 (s, C<sub>t-Bu</sub>), 63.7 (s, PCH<sub>2</sub>P), 66.5 (s, CH<sub>i-PrO</sub>), 71.4 (bs, CH<sub>i-PrO</sub>), 128.4 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, CH<sub>ortho</sub>), 129.4 (m, C<sub>2/6</sub> und CH<sub>meta</sub> überlappend), 129.8 (m, C<sub>ortho</sub>), 132.0 (m, CH<sub>meta</sub> und CH<sub>R</sub>), 132.4 (m, C<sub>meta</sub> und CH<sub>R</sub>), 142.2 (nicht aufgelöst, C<sub>ipso</sub> und C<sub>1</sub>), 143.5 (nicht aufgelöst, C<sub>ipso</sub>), 150.8 (s, C<sub>Ct-Bu</sub>). ESIMS (MeCN, m/z): Positiver Modus, 601.1 (M+H<sup>+</sup>). Auf eine Elementaranalyse wurde aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz verzichtet.

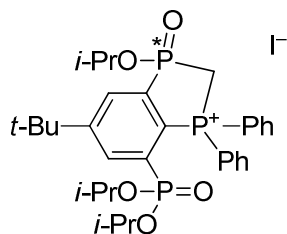
7.4.11 Darstellung von 4-*t*-Bu-6-P(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub>-2-P(O)(*Oi*-Pr)(CH<sub>2</sub>P(O)Ph<sub>2</sub>)-(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (6)

Eine Lösung von [RP(Me)Ph<sub>2</sub>]I (**2(I)**, 150 mg, 190 μmol) in THF (10 ml) wurde bei Raumtemperatur mit NaH (40 mg, 1692 μmol) versetzt. Nach drei Tagen Rühren wurde die Lösung filtriert, für 18 h der Luft ausgesetzt und säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 100:0→25:1) getrennt. So wurden 104 mg (157 μmol, 82% d.Th.) von 3-*t*-Bu-5-P(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub>-1-P(O)(*Oi*-Pr)(CH<sub>2</sub>P(O)Ph<sub>2</sub>)-(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (**6**) als blass gelblicher Feststoff erhalten.

Kristalle der Verbindung bildeten sich aus einem Gemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Hexan.

**<sup>1</sup>H-NMR** (499.79 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.95 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 1.02 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 1.21 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 1.23 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 1.31 (s, 9 H, CH<sub>3-*t*-Bu</sub>), 1.35 (pt, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 6 H, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 3.09 (pt, <sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 15 Hz, 2 H, PCH<sub>2</sub>P), 4.34 (pseudoheptett, <sup>1</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 1 H, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 4.67 (pseudoheptett, <sup>1</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 2 H, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 7.42 (m, 6 H, CH<sub>*ortho,para*</sub>), 7.70 (dd, *J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 8 Hz, *J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, 2 H, CH<sub>*meta*</sub>), 7.82 (dd, *J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 8 Hz, *J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, 2 H, CH<sub>*meta*</sub>), 7.93 (d, *J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 15 Hz, 1 H, CH<sub>*R*</sub>), 8.00 (t, *J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, 1 H, CH<sub>*R*</sub>), 8.06 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, 1 H, CH<sub>*R*</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.68 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 23.6 (s, <sup>3</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 5 Hz, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 23.8 (s, <sup>3</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 5 Hz, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 23.9 (m, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 31.0 (s, CH<sub>3-*t*-Bu</sub>), 34.1 (dd, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 59 Hz, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 92 Hz, PCH<sub>2</sub>P), 34.9 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 70.8 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 5 Hz, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 70.9 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 128.4 (dd, <sup>2</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, <sup>2</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, CH<sub>*ortho*</sub>), 131.4 (dd, <sup>3</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 9 Hz, <sup>3</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 17 Hz, CH<sub>*meta*</sub>), 131.7 (dd, *J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 1 Hz, *J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, CH<sub>*para*</sub>), 132.0 (dd, <sup>2</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, <sup>2</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 11 Hz, C1), 132.4 (m, CH<sub>*R*</sub>), 133.1 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 15 Hz, C<sub>*ipso*</sub>), 133.9 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 11 Hz, C2/C6), 151.6 (dd, <sup>3</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 11 Hz, <sup>3</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, C<sub>*t*-Bu</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 16.35 (dd, *J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, RP(O)(*Oi*Pr)<sub>2</sub>), 25.3 (d, *J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 14 Hz, RP(O)(*Oi*Pr)CH<sub>2</sub>), 32.8 (dd, *J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, *J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 14 Hz, CH<sub>2</sub>P(O)Ph<sub>2</sub>). **ESIMS** (MeCN, m/z): positiver Modus, 619.2 (M + H)<sup>+</sup>. **HRMS** (MeCN, m/z) berechnet für (M + H)<sup>+</sup> C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>P<sub>3</sub>O<sub>6</sub><sup>+</sup>: (619.25018). Gefunden: 619.25023. **Schmelzpunkt** 170 °C (Zers.). **IR** (ATR): 1062, 1252, 1396, 2904, 2969, 2990. Es wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

### 7.4.12 Darstellung von 6-(*tert*-Butyl)-3-isopropoxy-3-oxido-1,1-diphenyl-8-(diisopropylphosphonyl)-5,7-dihydro-1*H*-benzo[*d*][1,3]diphosphol-1-ium iodid (7(I))



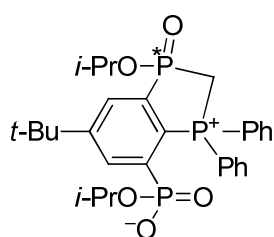
Eine Lösung von [RP(Me)Ph<sub>2</sub>]I (**2(I)**, 88 mg, 112 μmol) in Et<sub>2</sub>O (5 ml) wurde bei Raumtemperatur mit NaH (6 mg, 229 μmol) und nach 18 h Rühren mit Me<sub>3</sub>SiCl (70 μl, 61 mg, 557 μmol) versetzt. Nach 1 d wurde die Lösung filtriert, und der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /MeOH 4:1) von Salzen

befreit. So wurden 70 mg (96 μmol, 86% d.Th.) von Verbindung **7** als blass gelber Feststoff erhalten. Kristalle der Verbindung **7(I<sub>3</sub>)** wurden durch längeres Stehen aus einem Gemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Et<sub>2</sub>O an Luft erhalten, wobei elementares Iod sowie Verbindung **7(I<sub>3</sub>)** entstehen.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.83 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i-Pr*</sub>), 0.95 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i-Pr*</sub>), 1.08 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i-Pr*</sub>), 1.13 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i-Pr*</sub>), 1.26 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i-Pr*</sub>), 1.32 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i-Pr*</sub>), 1.50 (s, 9 H, CH<sub>3*t-Bu*</sub>), 3.36 (dd, <sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, <sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 15 Hz, 1 H, PCH<sub>2</sub>P), 3.90 (pseudoheptett, <sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, <sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 1 H, CH<sub>*i-Pr*</sub>), 4.36 (pseudoheptett, <sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, <sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 1 H, CH<sub>*i-Pr*</sub>), 4.86 (dd, <sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, <sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 15 Hz, 1 H, PCH<sub>2</sub>P), 5.01 (pseudoheptett, <sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, <sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 1 H, CH<sub>*i-Pr*</sub>), 7.63 (m, 2 H, CH<sub>*ortho*</sub>), 7.75 (m, 6 H, CH<sub>*ortho,meta,para*</sub>), 8.05 (dd, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 8 Hz, <sup>4</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 15 Hz, 2 H, CH<sub>*meta*</sub>), 8.20 (dd, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, <sup>4</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 14 Hz, 1 H, CH<sub>*R*</sub>), 8.36 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, 1 H, CH<sub>*R*</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 23.5 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, CH<sub>3*i-Pr*</sub>), 23.6 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, CH<sub>3*i-Pr*</sub>), 23.7 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, CH<sub>3*i-Pr*</sub>), 23.8 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 5 Hz, CH<sub>3*i-Pr*</sub>), 23.9 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, CH<sub>3*i-Pr*</sub>), 24.4 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, CH<sub>3*i-Pr*</sub>), 29.2 (dd, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 36 Hz, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 66 Hz, PCH<sub>2</sub>P), 30.8 (s, CH<sub>3*t-Bu*</sub>), 36.1 (s, C<sub>*t-Bu*</sub>), 72.8 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, CH<sub>*i-Pr*</sub>), 72.9 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, CH<sub>*i-Pr*</sub>), 75.5 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, CH<sub>*i-Pr*</sub>), 117.7 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 94 Hz, C<sub>*ipso*</sub>), 121.1 (dd, <sup>2</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 95 Hz, C<sub>21</sub>), 121.4 (nicht aufgelöst, C<sub>2/6</sub>), 129.6 (dd, <sup>2</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, <sup>2</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 14 Hz, CH<sub>*ortho*</sub>), 130.4 (m, CH<sub>*R*</sub>), 133.2 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, CH<sub>*meta*</sub>), 134.5 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, CH<sub>*para*</sub>), 134.5 (dd, <sup>5</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, <sup>2</sup>*J*(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 33 Hz, CH<sub>*para*</sub>), 143.2 (nicht aufgelöst, C<sub>1</sub>), 136.5 (m, CH<sub>*R*</sub>), 160.7 (s, C<sub>*t-Bu*</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  (ppm) = 11.3 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 5 \text{ Hz}$ ,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 7 \text{ Hz}$ ,  $\text{RP}(\text{O})(\text{OiPr})_2$ ), 27.85 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 5 \text{ Hz}$ ,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 23 \text{ Hz}$ ,  $\text{RP}(\text{O})(\text{OiPr})\text{CH}_2$ ), 38.6 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 7 \text{ Hz}$ ,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 23 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{R}$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.63 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = keine Signale wurden beobachtet. ESIMS (MeCN, m/z): positiver Modus, 601.1 (M)<sup>+</sup>. **Schmelzpunkt 7(I)<sub>3</sub>** 92 °C. **Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{I}_3\text{O}_5\text{P}_3$  (982.2 g/mol): C, 39.13; H, 5.6. Gefunden: C, 40.2; H, 5.6. N, 0.4.

#### 7.4.13 Darstellung von [1(P),3(P)-P(R)Ph<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(O)(Oi-Pr)-5-*t*-Bu-7-P(O)<sub>2</sub>(Oi-Pr)]-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (8)

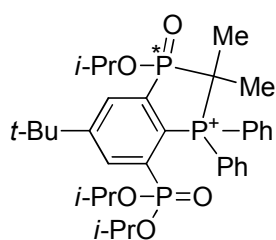


Eine Lösung aus {[1(P),3(P)-P(R)Ph<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(O)(Oi-Pr)-5-*t*-Bu-7-P(O)(Oi-Pr)]-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>}I (7) (20 mg, 27  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (5 ml) wurde 12 h am Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der farblose Feststoff in Aceton gelöst. Aus dieser Lösung wurden 8 mg (14  $\mu\text{mol}$ , 52% d.Th.) [1(P),3(P)-P(R)Ph<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(O)(Oi-Pr)-5-*t*-Bu-7-P(O)<sub>2</sub>(Oi-Pr)]-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (8) in Form farbloser Kristalle erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.76 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$ , 3 H,  $\text{CH}_{3-i\text{-Pr}}$ ), 0.83 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$ , 3 H,  $\text{CH}_3_{i\text{-Pr}}$ ), 1.12 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$ , 3 H,  $\text{CH}_3_{i\text{-Pr}}$ ), 1.13 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$ , 3 H,  $\text{CH}_3_{i\text{-Pr}}$ ), 1.46 (s, 9 H,  $\text{CH}_{3-t\text{-Bu}}$ ), 2.75 (dd,  $^2J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 3 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 9 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 3.67 (pseudoheptett,  $^2J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 4.72 (pseudoheptett,  $^2J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 7.53 (m, 6 H,  $\text{CH}_{ortho,para}$ ), 7.78 (dd,  $J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 8 \text{ Hz}$ ,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 15 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_{meta}$ ), 7.81 (dd,  $J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$ ,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 15 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_{meta}$ ), 8.16 (ddd,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 2 \text{ Hz}$ ,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 3 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 12 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_R$ ), 8.44 (ddd,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 2 \text{ Hz}$ ,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 3 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 12 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_R$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.85 (m,  $\text{CH}_{3-i\text{-Pr}}$ ), 30.9 (s,  $\text{CH}_{3-t\text{-Bu}}$ ), 32.0 (nicht aufgelöst,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 35.9 (s,  $\text{C}_{t\text{-Bu}}$ ), 67.9 (nicht aufgelöst,  $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 72.1 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 7 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 127.5 (nicht aufgelöst,  $\text{CH}_R$ ), 128.4 (dd,  $^5J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 4 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 16 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_{ortho}$ ), 132.0 (d,  $^5J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 11 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_{para}$ ), 131.2 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 11 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_{meta}$ ), 130.4 (m,  $\text{CH}_R$ ), 133.2 (d,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 12 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_{meta}$ ), 134.3 (nicht aufgelöst,  $\text{CH}_R$ ), 160.1 (s,  $\text{C}_{C-t\text{-Bu}}$ ). Signale für C1, C2, C3 und  $\text{C}_{ipso}$  wurden nicht gefunden.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -2.6 (bs,  $\text{RP}(\text{O})(\text{OiPr})(\text{O}^-)$ ), 5.7 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 3 \text{ Hz}$ ,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 4 \text{ Hz}$ ,  $\text{RP}(\text{O})(\text{OiPr})\text{CH}_2$ ), 44.0 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 3 \text{ Hz}$ ,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$ )

= 20 Hz, CH<sub>2</sub>P(Ph)<sub>2</sub>R). **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 559.2 (M + H)<sup>+</sup>, 1117.1 (M<sub>2</sub> + H)<sup>+</sup>. **HRMS** (MeCN, m/z): (M + H)<sup>+</sup> berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>P<sub>3</sub>: 559.19266. Gefunden: 559.19333. **IR** (ATR): 751, 985 (*t*-Bu), 1241 (P=O), 2856 (C-H), 2924 (C-H), 2973 (C-H), 3398 (OH). **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>37</sub>O<sub>5</sub>P<sub>3</sub> (558.52 g/mol): C, 62.36; H, 6.68. Gefunden: C, 53.7; H, 10.5. Die Elementaranalyse weicht ab.

#### 7.4.14 Darstellung von {[1(P),3(P)-P(R)Ph<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>P(O)(Oi-Pr)-5-*t*-Bu-7-P(O)(Oi-Pr)<sub>2</sub>]-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>}I (9)

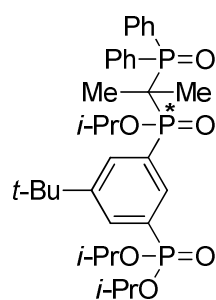


Eine Suspension aus [RP(Me)Ph<sub>2</sub>]I (**2**)I (210 mg, 266 μmol) und NaH (26 mg, 1065 μmol) in THF (2 ml) wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration des ausgefallenen, farblosen Niederschlags wurde die Lösung mit MeI (17 μl, 38 mg, 267 mmol) versetzt und 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff mit Et<sub>2</sub>O gewaschen. Nach säulenchromatographischer Trennung (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /MeOH 25:1) wurde Verbindung **9** (4 mg, 5 μmol, 2% d. Th.) in geringer Ausbeute erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.87 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 1.09 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 6 H, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 1.16 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 1.27 (s, 3 H, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P), 1.35 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 1.39 (s, 3 H, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P), 1.42 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 1.53 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 4.03 (pseudoheptett, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 1 H, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 4.26 (pseudoheptett, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 1 H, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 5.05 (pseudoheptett, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 1 H, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 7.79 (m, 6 H, CH<sub>*ortho,para*</sub>), 7.91 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, 2 H, CH<sub>*meta*</sub>), 8.09 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 13 Hz, 2 H, CH<sub>*meta*</sub>), 8.30 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2 H, CH<sub>R</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** Die Verschiebungen wurden ausschließlich durch gHSQC- und gHMBC-NMR-Spektroskopie ermittelt. Daher wird auf die Angabe von Multiplizitäten verzichtet. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 21.0 (CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 24.0 (CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 24.8 (CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 29.8 (PC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P), 30.0 (PC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P), 31.5 (CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 36.7 (CCH<sub>3*t*-Bu</sub>), 72.9 (CH<sub>*i*-Pr</sub>), 73.3 (CH<sub>*i*-Pr</sub>), 75.3 (CH<sub>*i*-Pr</sub>), 117.2 (C<sub>ipso</sub>), 119.4 (C<sub>1</sub>), 121.5 (C<sub>2</sub>), 130.5 (CH<sub>*ortho*</sub>), 131.1 (CH<sub>R</sub>), 134.8 (CH<sub>*meta*</sub>), 135.2 (CH<sub>*para*</sub>), 138.4 (CH<sub>R</sub>), 161.3 (C<sub>*t*-Bu</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (81.02 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 11.1 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, RP(O)(Oi-Pr)<sub>2</sub>), 38.5 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 48 Hz, RP(O)(Oi-Pr)CH<sub>2</sub>), 45.85 (dd, J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, J(<sup>31</sup>P

$-^{31}\text{P}) = 48 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{R}$ ). **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 629.3 (M)<sup>+</sup>. **HRMS** (MeCN, m/z) berechnet für (M)<sup>+</sup>  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{P}_3\text{O}_5^+$ : (629.2709). Gefunden: 629.27088. **R<sub>f</sub>** (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : MeOH 25:1) 0.5. Es wurde aus Substanzmangel keine Elementaranalyse durchgeführt.

#### 7.4.15 Darstellung von 3-*t*-Bu-5-P(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub>-1-P(O)(*Oi*-Pr)(CMe<sub>2</sub>P(O)Ph<sub>2</sub>)- (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (10)



Eine Suspension aus [RP(Me)Ph<sub>2</sub>]I ((**2**)I) (66 mg, 84 μmol) und NaH (4 mg, 167 μmol) in THF (3 ml) wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration des ausgefallenen, farblosen Niederschlags wurde die Lösung mit MeI (11 μl, 24 mg, 167 mmol) versetzt und 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff mit Et<sub>2</sub>O gewaschen. Nach säulenchromatographischer Trennung (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /MeOH 50:1→4:1) wurden 22 mg (30 μmol, 36% d. Th.) von Verbindung **10** erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (499.79 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.83 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 5 Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 0.97 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 6 H, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 1.23 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 6 H, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 1.33 (m, 12 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub> und PC(CH<sub>3</sub>)P überlappend), 1.37 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 6 H, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 1.50 (t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 15 Hz, 3 H, PC(CH<sub>3</sub>)P), 4.22 (pseudoheptett, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 1 H, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 4.75 (pseudoheptett, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H) = 6 Hz, 2 H, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 7.4 - 7.6 (m, 6 H, CH<sub>*ortho,para*</sub>), 7.9 - 8.1 (m, 6 H, CH<sub>*meta*</sub> und CH<sub>R</sub> überlappend), 8.25 (t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P) = 8 Hz, <sup>1</sup>H, CH<sub>R</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.68 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 19.7 (s, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 20.2 (s, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 23.5 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 23.6 (s, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 23.9 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 4 Hz, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 24.1 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 3 Hz, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 31.1 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 35.1 (s, CCH<sub>3*t*-Bu</sub>), 40.1 (dd, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 58 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 92 Hz, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P), 71.3 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 5 Hz, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 72.0 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 6 Hz, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 128.5 (pt, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, CH<sub>*ortho*</sub>), 128.8 (nicht aufgelöst, C<sub>2/6</sub>), 130.5 (d, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 98 Hz, C<sub>*ipso*</sub>), 132.1 (d, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 12 Hz, CH<sub>*para*</sub>), 132.5 (d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 8 Hz, CH<sub>*meta*</sub>), 132.7 (d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 8 Hz, CH<sub>R</sub>), 133.9 (bs, CH<sub>R</sub>), 151.8 (t, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C – <sup>31</sup>P) = 11 Hz, C<sub>*t*-Bu</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.49 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 18.2 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, RP(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub>), 37.3 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 5 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 7 Hz, RP(O)(*Oi*-Pr)CH<sub>2</sub>), 46.4 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 5 Hz, CH<sub>2</sub>P(Ph)<sub>2</sub>R). **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 647.3 (M + H)<sup>+</sup>. **HRMS** (MeCN, m/z) berechnet für (M + H)<sup>+</sup>  $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{P}_3\text{O}_6^+$ : (647.28148).

Gefunden: 647.28177.  $R_f$  (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : MeOH 25:1) 0.4. Es wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

#### 7.4.15 Reaktion von Verbindung 6 mit SnCl<sub>2</sub>

Eine Lösung aus LDA, dargestellt aus *n*-BuLi (38  $\mu$ l, 1.5 M in Hexan, 61  $\mu$ mol) und DIPA (10  $\mu$ l, 7  $\mu$ g, 71  $\mu$ mol) in THF (5 ml), wurde bei  $-78$  °C mit Verbindung 6 (25 mg, 40  $\mu$ mol) versetzt, auf  $-30$  °C aufgetaut und über sieben Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf  $-78$  °C wurde die Reaktionslösung mit SnCl<sub>2</sub> (25  $\mu$ g, 40  $\mu$ mol) versetzt, auf Raumtemperatur aufgetaut und für 18 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Lösen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde die erhaltene Suspension filtriert. Die klare gelbe Lösung wurde im Vakuum eingeeengt und der erhaltene Feststoff mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.03 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.10 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.20 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.24 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.29 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 1.35 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.36 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 3 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.37 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 7$  Hz, 6 H, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 3.37 (pseudoheptett,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 7$  Hz, 1 H, NCH<sub>*i*-Pr</sub>), 3.72 (m, 2 H, PCH<sub>2</sub>P), 4.50 (pseudoheptett,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 1 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 4.69 (pseudoheptett,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 2 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 7.28 (dt,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 3$  Hz,  $^4J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 8$  Hz, 2 H, CH<sub>*ortho*</sub>), 7.39 (t,  $^4J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 8$  Hz, 1 H, CH<sub>*para*</sub>), 7.56 (dt,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 3$  Hz,  $^4J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 8$  Hz, 2 H, CH<sub>*ortho*</sub>), 7.63 (t,  $^4J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 8$  Hz, 1 H, CH<sub>*para*</sub>), 7.69 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 7$  Hz,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 12$  Hz, 2 H, CH<sub>*meta*</sub>), 7.80 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 13$  Hz,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 20$  Hz, 2 H, CH<sub>R</sub>), 7.95 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 7$  Hz,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 12$  Hz, 2 H, CH<sub>*meta*</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 19.2 (s, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 24.1 -24.4 (m, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 30.7 (dd,  $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 15$  Hz,  $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 50$  Hz, PCH<sub>2</sub>P), 31.3 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 35.9 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 48.1 (s, NCH<sub>*i*-Pr</sub>), 73.0 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 5$  Hz, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 73.3 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 5$  Hz, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 128.7 (nicht aufgelöst, C<sub>*ipso*</sub>), 128.9 (nicht aufgelöst, C<sub>*ipso*</sub>), 129.8 (dd,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 14$  Hz, C<sub>*ortho*</sub>), 131.8 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 11$  Hz, CH<sub>*meta*</sub>), 131.9 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, CH<sub>*meta*</sub>), 132.3 (nicht aufgelöst, C2 /C6), 133.5 (m, CH<sub>*para*</sub>), 135.4 (nicht aufgelöst, C1), 136.6 (nicht aufgelöst, CH<sub>R</sub>), 158.8 (t,  $^4J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz, C<sub>*t*-Bu</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 17.1 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 8$  Hz, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 30.2 (bs), 37.25 (bs). **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 720.4 (**6**+DIPA+H)<sup>+</sup>, 1243.5 (**6**<sub>2</sub> + Li)<sup>+</sup>.

**7.4.16 Reaktion von Verbindung 6 mit Me<sub>3</sub>SiCl**

Eine Lösung aus LDA, dargestellt aus *n*-BuLi (30  $\mu$ l, 2.5 M in Hexan, 74  $\mu$ mol) und DIPA (12  $\mu$ l, 9  $\mu$ g, 85  $\mu$ mol) in THF (5 ml), wurde bei  $-78$  °C mit Verbindung **6** (30 mg, 48.5  $\mu$ mol) versetzt, auf  $-30$  °C aufgetaut und über sieben Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf  $-78$  °C wurde die Reaktionslösung mit Me<sub>3</sub>SiCl (14  $\mu$ l, 12  $\mu$ g, 63  $\mu$ mol) versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und für 18 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Lösen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde die erhaltene Suspension filtriert. Die rote Lösung wurde wieder im Vakuum eingeengt und ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des erhaltenen Feststoffs aufgenommen.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 16.4 (s, Integral 1%, RH), 16.70 - 17.1 (m, Integral 18%, *b''* und *c''*), 18.45 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 7$  Hz, Integral 16%, *a''*), 22.8 (s, Integral 6%), 29.8 (bs, Integral 8%, *b'*), 32.16 (m, Integral 5%, *c''*), 34.55 (m, Integral 4%, *c*), 36.9 (bs, Integral 8%, *b*), 42.2 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 7/52$  Hz, Integral 16%, *a'*), 46.8 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 52$  Hz, Integral 16%, *a*). **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 720.4 (**6**+DIPA+H)<sup>+</sup>.

## 7.5 Kristallographie

Die Messung der Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen **2(I)**, **2(I)<sub>3</sub>** und **4 - 8** wurde auf einem Gerät vom Typ *XcaliburS CCD Diffraktometer* mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å) bei 110 K durchgeführt. Zur Lösung der Strukturen wurde die direkte Methode SHELXS97<sup>[1]</sup> und anschließende sukzessive Differenzfouriersynthese verwendet. Zur Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate SHELXL97<sup>[2]</sup> verwendet. Atomstreu Faktoren für neutrale Atome und Real- und Imaginärteile der Dispersion wurden den International Tables for X-Ray Crystallography<sup>[3]</sup> entnommen. Die Abbildungen wurden mit den Programmen SHELXP<sup>[4]</sup> und Diamond 3.0<sup>[5]</sup> erstellt. In der asymmetrischen Einheit von Verbindung **2(I)** befindet sich ein halbes Toluol Molekül. C(1L), C(2L) und C(3L) sind zu 100% besetzt, weil sie den zweiten Teil des Ringes erzeugen. C(4L) ist halb besetzt und teilt sich die Position mit einem Wasserstoff des symmetrieeerzeugten Toluol, das durch Inversion erzeugt wird. In der asymmetrischen Einheit von Verbindung **2(I)<sub>3</sub>** befinden sich zwei voll besetzte und zwei halbbesetzte Iodatome, welche zusammen das Triiodid-Anion ergeben. In der asymmetrischen Einheit von Verbindung **4** sind C(11) und damit alle Protonen der zugehörigen *i*-PrO-Gruppe über zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 65:35 fehlgeordnet. Die asymmetrische Einheit von Verbindung **5** enthält ein Aceton in Enol-Form und ein halbes Toluol (C(4L) bis C(7L)), wobei die Methylgruppe über zwei Positionen fehlgeordnet ist. Die Kristallstruktur von Verbindung **6** konnte nicht vollständig gelöst werden. Dennoch sind die Parameter hier aufgeführt. In Verbindung **7** sind die *i*-PrO-Gruppen an P(2) über zwei Positionen fehlgeordnet mit einem Besetzungsverhältnis von 70:30. Die hohe Restelektronendichte befindet sich am I<sub>3</sub><sup>-</sup>. In Verbindung **8** ist ein Molekül Toluol enthalten.

- (1) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.*, **1990**, A46, 467.
- (2) Sheldrick, G. M. SHELXL97; University of Göttingen, Deutschland, **1997**.
- (3) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **1992**; Teil C.
- (4) Sheldrick, G. M. *SHELXL. Release 5.1 Software Reference Manual*, Bruker AXS; Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- (5) Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization  
Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Deutschland.

## 7. Phosphoniumsalze und ihre zyklischen Phospholium-Derivate

**Tabelle 7: Kristalldaten der Verbindungen 2(I), 2(I)<sub>3</sub> und 4 - 8**

	2(I)	2(I) <sub>3</sub>	4	5
Summenformel	C <sub>38.50</sub> H <sub>56</sub> IO <sub>6</sub> P <sub>3</sub>	C <sub>35</sub> H <sub>52</sub> I <sub>3</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>56</sub> I <sub>3</sub> O <sub>8</sub> P <sub>3</sub>	H <sub>45</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O, 0.5(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )
Molgewicht /g/mol	834.64	1042.38	1114.44	722.23
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Kristallgröße /mm	0.42 x 0.11 x 0.03	0.32 x 0.29 x 0.24	0.31 x 0.10 x 0.05	0.49 x 0.47 x 0.15
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>
<i>a</i> /Å	15.2248(9)	41.9835(16)	11.9260(6)	14.3514(7)
<i>b</i> /Å	9.1119(5)	10.3007(3)	12.2196(6)	17.5953(8)
<i>c</i> /Å	30.2838(14)	19.8857(9)	16.9498(9)	15.3776(8)
$\alpha$ /°	90	90	93.383(4)	90
$\beta$ /°	100.131(5)	94.824(4)	101.039(4)	91.273(5)
$\gamma$ /°	90	90	105.278(4)	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	4135.7(4)	8569.3(6)	2323.0(2)	3882.1(3)
<i>Z</i>	4	8	2	4
$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg/m}^3$	1.340	1.616	1.593	1.236
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0.932	2.339	2.165	0.199
F(000)	1732	4112	1104	1546
$\theta$ -Winkel	2.09 bis 25.50	2.04 bis 25.50	1.96 bis 25.50	2.24 bis 25.50
<i>h, k, l</i> Werte	-18<= <i>h</i> <=18, -11<= <i>k</i> <=11, -36<= <i>l</i> <=36	-49<= <i>h</i> <=50, -12<= <i>k</i> <=12, -24<= <i>l</i> <=24	-14<= <i>h</i> <=14, -14<= <i>k</i> <=13, -20<= <i>l</i> <=20	-17<= <i>h</i> <=16, -21<= <i>k</i> <=20, -18<= <i>l</i> <=16
gemessene Reflexe	54108	26244	16541	12743
Vollständigkeit zu $\theta_{\text{max}}$	99.9%	99.9%	97.1%	94.2%
Unabhängige Reflexe	7696	7973	8404	6813
R[Int]	0.0690	0.0376	0.0414	0.0332
Fixierungen	0	18	18	7
Verfeinerungsparameter	443	448	478	433
Goof (F <sup>2</sup> )	0.825	0.940	0.539	0.813
R1 (F) ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0288	0.0415	0.0330	0.0501
wR2 (F <sup>2</sup> )	0.0446	0.1051	0.0910	0.1356
Max/min Peak e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup>	0.745 und -0.530	2.551 und -1.451	1.568 und -0.806	1.030 und -0.496
Bemerkungen				

## 7. Phosphoniumsalze und ihre zyklischen Phospholium-Derivate

<b>Fortsetzung Tabelle 7.</b>			
	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
Summenformel	$C_{32}H_{47}O_7P_3 \cdot H_2O$	$C_{32}H_{44}I_3O_5P_3$	$C_{32}H_{40}O_5P_3$
Molgewicht /g/mol	636.61	982.28	597.55
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Kristallgröße /mm	0.43 x 0.10 x 0.06	0.36 x 0.21 x 0.02	0.20 x 0.18 x 0.04
Raumgruppe	$P2(1)/c$	$P2(1)/c$	$C2/c$
a /Å	9.7870(29)	14.3914(13)	34.144(4)
b /Å	20.0768(33)	13.7253(7)	9.1735(10)
c /Å	17.9797(37)	20.1339(15)	20.263(3)
$\alpha$ /°	90	90	90
$\beta$ /°	98.507(22)	99.100(7)	95.655(12)
$\gamma$ /°	90	90	90
V / Å <sup>3</sup>	3493.99(14)	3926.9(5)	6315.9(13)
Z	4	4	8
$P_{\text{calc}} / \text{Mg/m}^3$	1.210	1.661	1.257
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0.212	2.544	0.226
F(000)	1360	1920	2536
$\theta$ -Winkel	2.29 bis 29.37	2.20 bis 25.50	2.25 bis 25.50
h, k, l Werte	-13<=h<=12, -25<=k<=25, -24<=l<=22	-17<=h<=17, -16<=k<=16, -24<=l<=24	-39<=h<=41, -11<=k<=11, -24<=l<=24
gemessene Reflexe	23993	31927	30020
Vollständigkeit zu $\theta_{\text{max}}$	85.8%	99.9%	100.0%
Unabhängige Reflexe	8253	7320	5880
R[Int]	0.1956	0.0557	0.1400
Fixierungen	0	24	0
Verfeinerungsparameter	145	419	356
GooF (F <sup>2</sup> )	1.023	1.058	0.975
R1 (F) (I>2 $\sigma$ (I))	0.1472	0.0549	0.0676
wR2 (F <sup>2</sup> )	0.3808	0.1533	0.1577
Max/min Peak e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup>	1.575 und -1.025	2.239 und -1.157	1.052 und -0.418
Bemerkungen	<b>Nicht vollständig gelöst</b>		

## 7.6 Literatur

- (1) a) Vedejs, E.; Peterson, M. J. *Top. Stereochem.* **1994**, *21*, 1–157. b) Nicolaou, K. C.; Härter, M. W.; Gunzner, J. L.; Nadin, A. *Liebigs Ann. Chem.* **1997**, 1283–1301.
- (2) a) Wittig, G.; Geissler, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44–57. b) Wittig, G.; Schöllkopf, U. *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318–1330.
- (3) Neumann, R. A.; Berger, S. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1085–1087.
- (4) a) Schlosser, M.; Tuong, H. B. *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 675; *Angew. Chem. Engl. Ed.* **1979**, *18*, 633. b) Gilheany, D.; Bryne, P. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6670–6696.
- (5) Brückner, R. *Reaktionsmechanismen*. 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, München, **2004**, 706–708.
- (6) a) Horner, L.; Hoffmann, H.; Wippel, H. G. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 61–64. b) Wadsworth, W. S.; Emmons, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *63*, 1733–1738.
- (7) a) Still, W. C.; Gennari, C. *Tetrahedron Let.* **1983**, *24*, 4405–4408. b) Ando, K. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1934–1939.
- (8) Kaska, W. C. *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *48*, 1–58.
- (9) Gilheany, D. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339–1374.
- (10) a) Spencer, E. C.; Mariyatra, M. B.; Howard, J. A. K.; Kenwright, A. M.; Panchanatheswaran, K. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1081–1086. b) Kalyanasundari, M.; Panchanatheswaran, K.; Robinson, W. T.; Wen, H. J. *Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 103–109. c) Spencer, E. C.; Kalyanasundari, B.; Mariyatra, M. B.; Howard, J. A. K.; Panchanatheswaran, K. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 35–43.
- (11) Oosawa, Y.; Urabe, H.; Saito, T.; Sasaki, Y. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 113–121.
- (12) Nako, A. E.; White, A. J. P.; Crimmins, M. R. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 691–695.
- (13) a) Seyferth, D.; Grim, S. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1610–1613. b) Seyferth, D.; Grim, S. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1613–1616.
- (14) Yamamoto, Y.; Schmidbaur, H. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 133–138.

- (15) Uson, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Nieves Fraile, M.; Lazaro, I.; Concepcion Gimeno, M.; Jones, P. G.; Reihls, C.; Sheldrick, G. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 333–339.
- (16) a) Zurawinski, R.; Lepetit, C.; Canac, Y.; Mikolajczyk, M.; Cauvin, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2147–2156. b) Neumüller, B.; Petz, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1218–1224. c) Molitor, S.; Feichtner, K.-S.; Kupper, C.; Gessner, V.H. *Chem. Eur. J.* **2014**, 10.1002/chem.201304927. d) Sabounchei, S. J.; Pourshahbaz, M.; Hashemi, A.; Ahmadi, M.; Karamian, R.; Asadbegy, M.; Khavasi, H. R. *J. Organomet. Chem.* **2014**, 10.1016/j.jorganchem.2014.03.017.
- (17) a) Schaub, B.; Jenny, T.; Schlosser, M. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4097–4100. b) Schaub, M.; Schlosser, M. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1623–1626. c) Korth, K.; Sundermeyer, J.; *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5461–5464.
- (18) a) Dziwok, K.; Lachmann, J.; Wilkinson, D. L.; Müller, G.; Schmidbaur, H. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 423–431. b) Schmidpeter, A.; Thiele, M.; Stocker, J.; Karaghiosoff, K. *Phosphorus, Sulfur, Silicon relat. Elem.* **1992**, *64*, 85–89. c) Bowmaker, G. A.; Herr, R.; Schmidbaur, H. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3567–3579. d) Schmidpeter, A.; Stocker, J.; Karaghiosoff, K. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 67–71.
- (19) a) Petz, W.; Neumüller, B.; Klein, S.; Frenking, G. *Organometallics*, **2011**, *30*, 3330–3339. b) Petz, W.; Frenking, G. *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *30*, 49–92.
- (20) Maaliki, C.; Abdalilah, M.; Barthes, C.; Duhayon, C.; Canac, Y.; Chauvin, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4057–4064.
- (21) a) Xu, Y.; Flavin, M. T.; Xu, Z.-Q. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7697–7701. b) Clement, J.-C.; Des Abbayes, H.; Guenin, E.; Herve, A.-C.; Yaouanc, J.-J.; Ferec, C.; Floch, V.; Loisel, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 629–631; *Angew. Chem.* **2000**, *119*, 643–645. c) Vargas, L. A.; Rosenthal, A. F. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4775–4776. d) Floch, V.; Loisel, S.; Guenin, E.; Herve, A. C.; Clement, J. C.; Youanc, J. J.; des Abbayes, H.; Ferec, C. *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 4617–4628. e) Checinska, L.; Malecka, M.; Kudzin, Z. H.; Nazarski, R. B.; Okruszek, A.; Okruszek, A. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 7681–7693. f) Boehringer, M. P.; Graff, D.; Caruthers, M. H. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2723–2726. g) McClard, R. W.; Jackson, S. A. *Phosphorus, Sulfur, Relat. Elem.* **1988**, *39*, 27–32. h) Rosenthal, A. F.; Vargas, L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, *19*, 976–978. i) Bisseret, P.; Eustache, J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8451–8453.

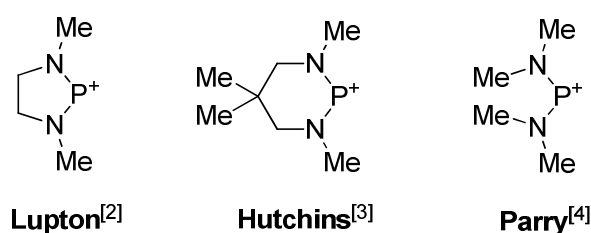
- (22) a) Sasse, K. *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, Phosphine, Carbonsäurephosphide und verwandte Verbindungen*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1986**, 4. Ausg., 59–61. b) Wada, M.; Kanzaki, M.; Fujiwara, M.; Kajhara, K.; Erabi, T. *J. Chem. Soc. Jap.* **1991**, *64*, 1782–1786.
- (23) Henn, M. Dissertation **2004**, Universität Dortmund.
- (24) Quin, L. D.; Williams, A. J. *Practical Interpretation of  $^{31}\text{P}$  NMR Spectra and Computer Assisted Structure Verification* **2004**, Advanced Chemistry Development, Toronto, 75.
- (25) Bondi, A.; *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- (26) Mao, Y.; Mathey, F. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1162–1163.
- (27) Pasqua, A. E.; Crawford, J. J.; Long, D.-L.; Marquez, R. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2149–2158.
- (28) a) Beesley, R. M.; Ingold, C. K.; Thorpe, J. F. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1915**, *107*, 1080–1106. b) Bachrach, S. M. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2466–2468. c) Jung, M. E.; Gervay, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 224–232.
- (29) Solomon, S. A.; Allen, L. K.; Dane, S. B. J.; Wright, D. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1615–1619.
- (30) Amarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals* **2003**, Elsevier, Amsterdam.
- (31) Arens, V. Dissertation **2012**, TU Dortmund.
- (32) Hand, E. S.; Johnson, S. C.; Baker, D. C. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1348–1355.



# 8. Versuche zur Darstellung von Phospholen und Phospheniumionen

## 8.1 Einleitung

Neben den verbreiteten Phosphoniumionen  $R_4P^+$  ( $R = \text{Alkyl, Allyl, Aryl, Halogenid, H, ...}$ ) in denen das Phosphoratom die Oxidationsstufe +V besitzt, gibt es die Phospheniumionen  $R_2P^+$ , in denen das Phosphoratom in der Oxidationsstufe +III vorliegt. Phospheniumionen können in eine Gruppe von isoelektrischen Ionen eingeordnet werden, welche von Silicium- bis zum Chloroniumion reicht. Sie sind isovalent zu den verbreiteten Carbenen und Silylenen.<sup>[1]</sup> Das heißt, sie besitzen formal ein freies Elektronenpaar und ein unbesetztes p-Orbital. Die ersten stabilen Phospheniumkationen wurden von LUPTON<sup>[2]</sup> und kurz darauf von MARYANOFF und HUTCHINS<sup>[3]</sup> publiziert (Schema 1). Beide Systeme sind zueinander vergleichbar und benutzen zwei Aminogruppen zur Stabilisierung des Kations. PARRY publizierte die nicht zyklischen Kationen  $(Me_2N)_2P^+$  und  $(Me_2N)(Cl)P^+$ .<sup>[4]</sup>

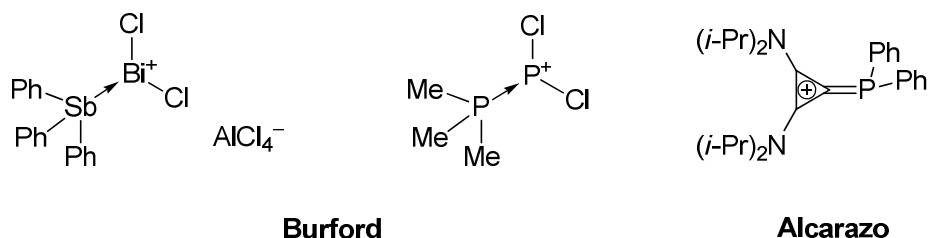


**Schema 1:** Stickstoffstabilisierte Phospheniumionen.<sup>[2,3,4]</sup>

Phospheniumionen zeichnen sich durch eine große Reaktivität aus. Sie reagieren wie Carbene mit Lewisäuren unter Addukt-Bildung.<sup>[1,5]</sup> Gleichzeitig können sie durch das vakante p-Orbital als Elektrophil gegenüber Lewisbasen wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und Pyridin auftreten.<sup>[6]</sup> In nahezu allen bekannten Fällen werden die Phospheniumkationen durch einen intramolekularen Stickstoffdonor stabilisiert.<sup>[6b,7]</sup> Es sind nur wenige Fälle, wie z. B.  $(Me_5Cp)(Me_3SiCH_2)P^+$  oder  $Fc_2P^+$ <sup>[1,8]</sup> bekannt, in denen nicht zumindest ein intramolekularer Stickstoffdonor das Kation stabilisiert.

Die intermolekulare Stabilisierung auch organisch substituierter Phospheniumionen gelingt hingegen leichter. Das bekannteste Beispiel stellen die Phosphanylphosphoniumionen dar, in denen formal ein Phosphandonor ein Phospheniumion koordiniert.<sup>[9]</sup> Neben Phosphanen und Aminen<sup>[10]</sup> werden auch andere Pnictogendonoren wie  $Ph_3Sb$ <sup>[11]</sup>,  $Ph_3As$ <sup>[12]</sup> oder auch

*N*-heterozyklische Carbene<sup>[13]</sup> als stabilisierende intermolekulare Donoren für Pnictogeniumionen verwendet (Schema 2). Die Reaktion von Phospheniumsalzen mit Carbenen führt zur Bildung von Phosphaalkensalzen.<sup>[14]</sup>

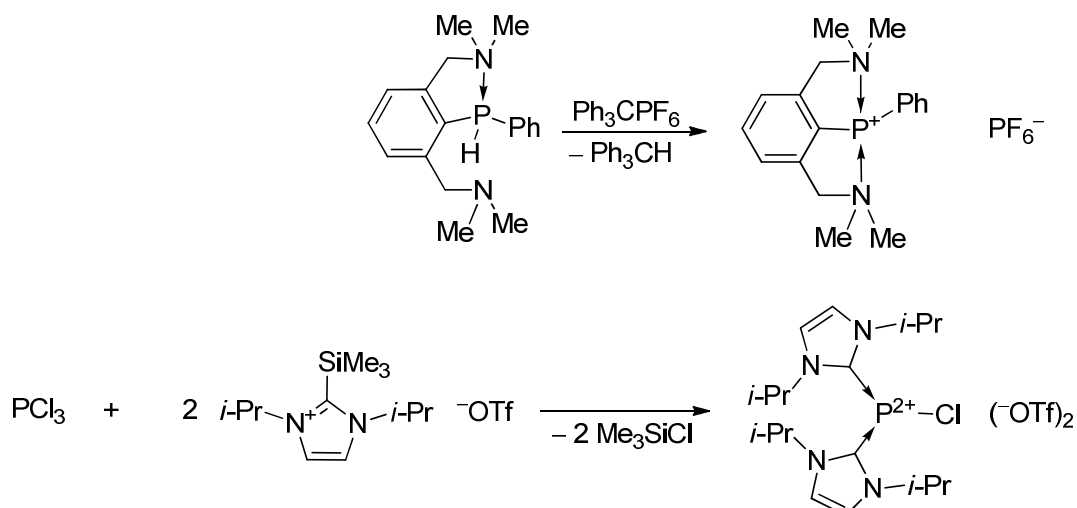


Burford

Alcarazo

**Schema 2:** Donorstabilisierte Phospheniumionen.<sup>[9a,14bc,15]</sup>

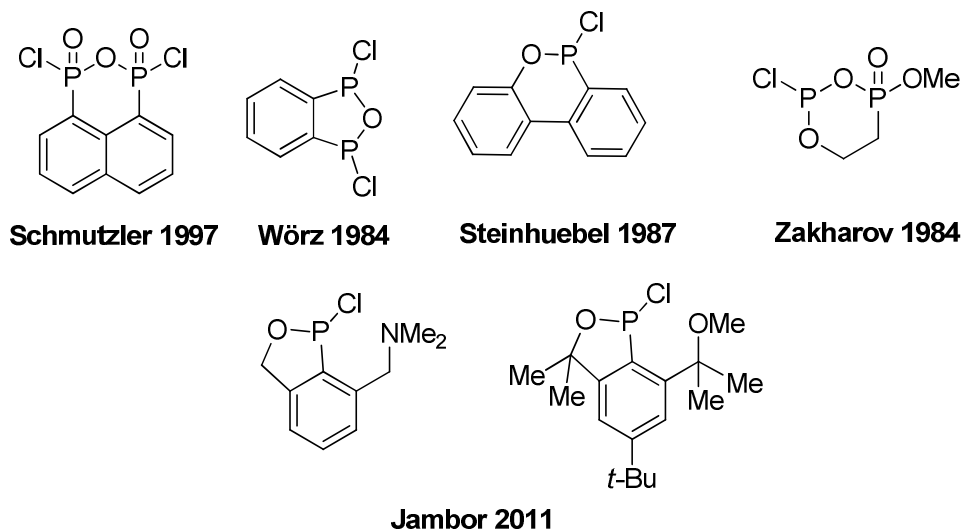
Für die Darstellung dieser Verbindungen dienen Phosphorhalogenide als Ausgangsprodukte, welche mit dem Donormolekül und einer Lewisäure gemischt werden. Als Anion fungieren meist  $\text{AlCl}_4^-$ ,<sup>[2]</sup>  $\text{GaCl}_4^-$ <sup>[4]</sup> oder  $\text{PF}_6^-$ <sup>[16]</sup>. Aber auch andere klassische Reagenzien zur Halogenidabstraktion wie  $\text{AgOTf}$  sind verwendet worden.<sup>[17]</sup> Eine elegante Methode ist die Reaktion von  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$  mit einem Halogenphosphan zum Phospheniumtriflat unter  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Abspaltung.<sup>[13a]</sup> Auf diese Weise können ebenfalls schwache Donoren wie z. B. DBU eingeführt werden.<sup>[6c,18]</sup> Eine weitere Methode zur Darstellung von Phospheniumionen ist die Hydridabstraktion von Phosphanen mit dem Carbokation  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  (Schema 3).<sup>[19]</sup>



**Schema 3:** Elegante Methoden zur Darstellung von Phosphor(III)kationen.<sup>[18,19]</sup>

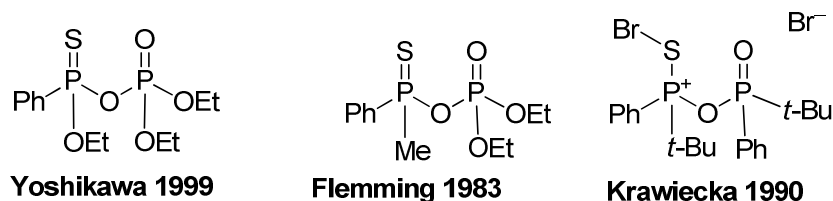
Die Darstellung von sauerstoffkoordinierten Phospheniumionen, sowohl intra- als auch intermolekular, gelang bisher nicht. Es wird davon ausgegangen, dass die Stabilisierung des Kations durch Sauerstoffatome nicht ausreicht.<sup>[1]</sup> Es sind in der Literatur nur wenige sauerstoffhaltige Halogenidphosphole bekannt (Schema 4). Das 1-Chlorido-2-oxaphosphorin

von STEINHUEBEL<sup>[24a]</sup> und das 2-Chlorido-4-Methoxy-1,3-dioxa-2,4-diphosphorinan von ZAKHAROV<sup>[24b]</sup> ergeben sich durch thermische Zyklisierung des jeweiligen Dichlorophosphonits, während JAMBOR die Verbindungen durch Alkylhalogenid-Eliminierung erhält.<sup>[20c,d]</sup>



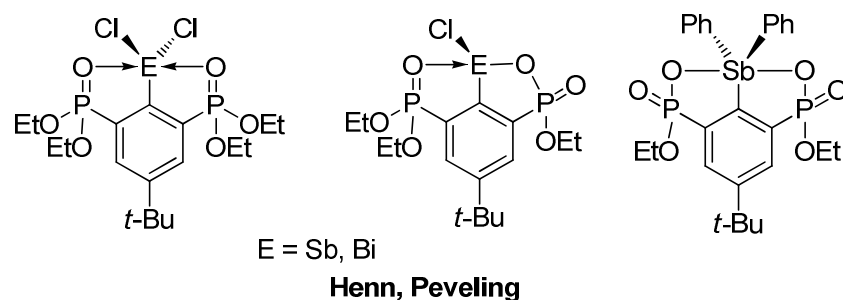
**Schema 4:** Bekannte oxacyclische Organophosphorchloride.<sup>[20a-d,22]</sup>

Diese Verbindungsklasse findet Anwendung in der Darstellung von Brandhemmern. Die Reaktion des Chloridooxaphosphorins mit Wasser führt unter HCl-Abspaltung zu zyklischen Phosphinsäureestern, welche durch die Brandhitze P=O-Radikale bilden. Diese reagieren wiederum in der Hitze mit Luftsauerstoff zu Polyphosphaten und ersticken so den Brand unter Bildung einer Schutzschicht.<sup>[21]</sup> Die P-O-P-verbrückten Verbindungen wurden von SCHMUTZLER und WÖRZ durch kontrollierte Hydrolyse und Oxidation der entsprechenden Phosphordichloride dargestellt.<sup>[22]</sup> Nichtzyklische P-O-P-verbrückte gemischte Anhydride zwischen Phosphor(V)- und Phosphor(III)säuren wie der Phosphonsäure und der phosphorigen Säure sind nicht bekannt. In der Literatur finden sich wenige Beispiele für die gemischten Anhydride zwischen phosphor(V)haltigen Verbindungen wie Phospon-, Phosphin- bzw. Phosphorsäureestern (Schema 5).<sup>[23]</sup>



**Schema 5:** Bekannte gemischte Anhydride.<sup>[23]</sup>

Im Arbeitskreis JURKSCHAT wurden schon die Organoantimonverbindung  $R^{Et}SbCl_2$  von HENN dargestellt (Schema 6).<sup>[24]</sup> Aus dieser konnte das Benzoxaphosphastibol  $[1(Sb),3(P)-Sb(Cl)OP(O)(OEt)-5-t-Bu-7-P(O)(OEt)_2]C_6H_2$  (im Folgenden  $R^{Et}_{cyclo}SbCl$ ) erhalten werden. Das vergleichbare Diorganobenzoxaphosphastibol  $R^{Et}_{cyclo}SbPh$  wurde nicht isoliert. Ebenso ist bereits das homologe Benzoxaphosphabismol  $R^{Et}_{cyclo}BiCl$  sowie das nicht-zyklisierte  $R^{Et}BiCl_2$  bekannt.<sup>[25]</sup> In allen Fällen kommt es zu Hyperkoordination des Pnictogenatoms durch die Phosphonsäureester.

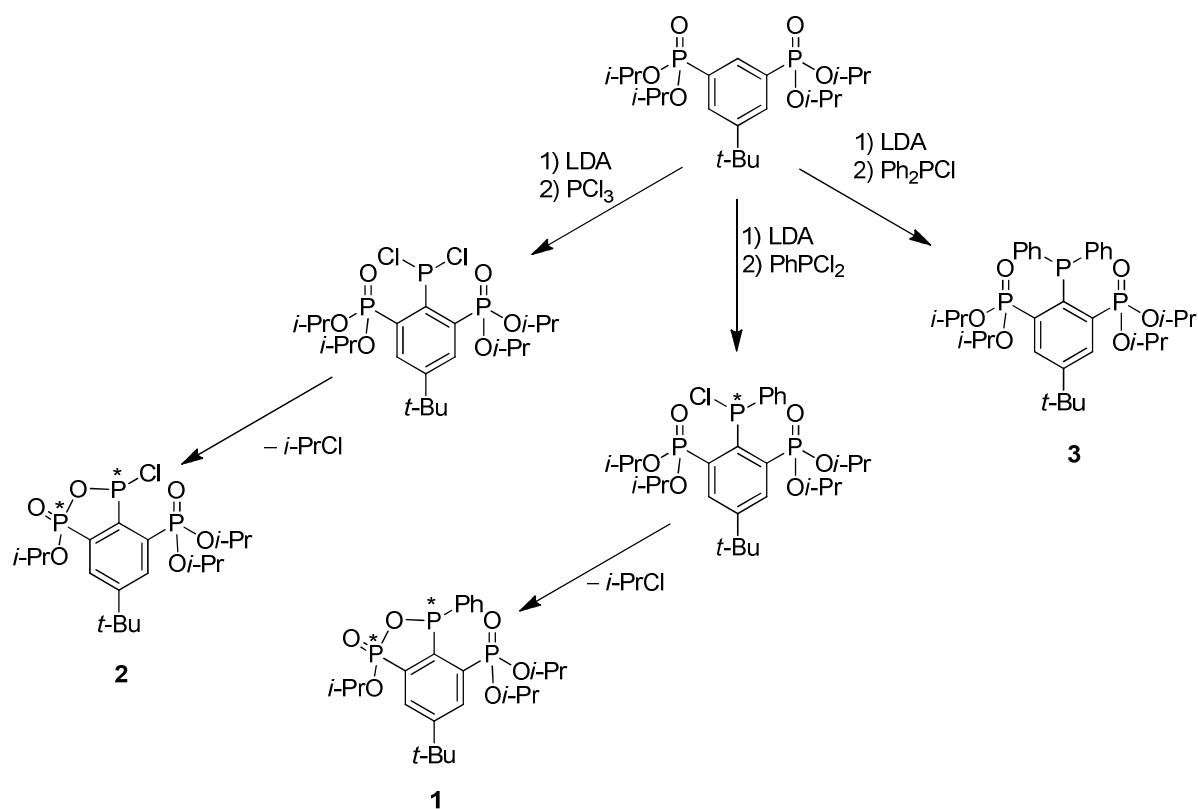


**Schema 6:** Im Arbeitskreis JURKSCHAT dargestellte hyperkoordinierte Pnictogenverbindungen.<sup>[24,25]</sup>

Vergleichbare Verbindungen des Antimons und Bismuts sind ebenfalls von JAMBOR, BREUNIG und SILVESTRU mit O,C,O- und O,C,N-Zangenliganden dargestellt worden.<sup>[20c,d,e]</sup> In diesem Kapitel sollen die zu den von HENN und PEVELING dargestellten Verbindungen analogen 2-Oxa-1,3-diphoshole des Zangenliganden präsentiert werden.

## 8.2 Ergebnisse und Diskussion

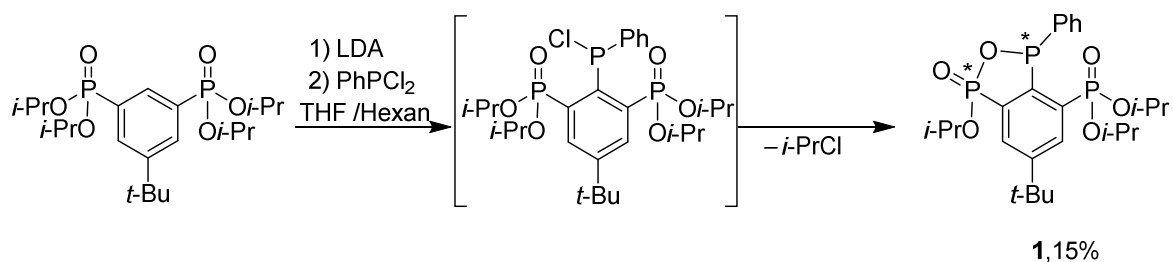
Die Darstellung der Benzoxaphosphole **1** und **2** soll durch Reaktion des lithiierten Liganden mit  $\text{PhPCl}_2$  bzw.  $\text{PCl}_3$  erfolgen (Schema 7). Das zunächst gebildete  $\text{RP}(\text{Cl})\text{Ph}$  bzw.  $\text{RPCl}_2$  ist instabil und zyklisiert unter Abspaltung von  $i\text{-PrCl}$ . Die in den Heterozyklen verknüpften Phosphoratome werden im Zuge der Reaktion chiral, was Diastereomere und Enantiomere erwarten lässt. Die Durchführung der Reaktion selbst erfolgt analog zur Reaktion von  $\text{RLi}$  mit  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  (s. 2.2.1).



**Schema 7:** Zyklische Benz-2-oxa-1,3-diphosphole **1** und **2**.

### 8.2.1 Darstellung des Phenylbenzoxadiphosphols **1**

Nach sieben Stunden Reaktionszeit zwischen LDA und RH bei ca.  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird die Reaktionslösung bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{PhPCl}_2$  versetzt. Die zuvor rötliche Lösung verfärbt sich dabei gelb (Schema 8). Nach Auftauen auf Raumtemperatur, Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum wird der erhaltene gelbliche schaumartige Feststoff mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Neben nicht umgesetzten Edukt RH ( $\delta$  16.6) wird ein Produkt mit drei Signalen bei  $\delta$  17.85 (pt,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  11 Hz), 32.0 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  3/70 Hz) und 103.3 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  11/72 Hz) beobachtet. Zusätzlich zu dem ersten Signalsatz wird ein zweiter, intensitätsschwächerer Signalsatz bei  $\delta$  104.35 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  3/66 Hz) und 33.1 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  3/66 Hz) beobachtet. Die Signalsätze stehen im Verhältnis 2 zu 1. Die Anzahl und die Multiplizität der Signale lässt darauf schließen, dass das Hauptprodukt drei unterschiedliche Phosphoratome besitzt, wobei ein Phosphonsäureester nahezu unbeeinflusst bleibt, während das Signal eines weiteren deutlich zu höheren Frequenzen verschoben wird. Das dritte Signal ist in den Bereich von Arylphosphiniten  $\text{L}_2\text{P}(\text{OL}^{\prime})$  verschoben ( $\delta \sim 100$ ).<sup>[26]</sup> Es handelt es sich bei den beiden Signalsätzen um die Diastereomere des Phenylbenzoxadiphosphols  $[\text{1(P),3(P)-P(Ph)OP(O)(Oi-Pr)-5-}t\text{-Bu-7-P(O)(Oi-Pr)}_2]\text{C}_6\text{H}_2$  (**1**). Neben den obengenannten Signalen von **1** wurden weitere intensitätsschwache Signale bei  $\delta$   $-58.4$  (s),  $16.3$  (s),  $131.7$  (s) und  $152.6$  (s) detektiert, die nicht zugeordnet wurden. Zugabe der Reagenzien in umgekehrter Reihenfolge, also langsame Zugabe von  $\text{RLi}$  aus einem auf  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Tropftrichter zu  $\text{PhPCl}_2$  in einer THF-Lösung bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , führt zum gleichen Rohproduktspektrum.



**Schema 8:** Darstellung von Verbindung **1**.

Eine säulenchromatographische Trennung gelingt, wie schon bei  $\text{RPPH}_2$  (s. 2.2.1), nicht. Die erhaltene Verbindung **1** zersetzt sich an der Luft zu nicht identifizierten Produkten. Eine schnelle Extraktion mit entgastem Wasser und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  übersteht Verbindung **1** unbeschadet. Offensichtlich wird das Anhydrid nicht geöffnet. Nach Filtration vom gebildeten  $\text{LiCl}$  aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde die Lösung mit Hexan versetzt und eingeeengt. Die entstehenden



werden bei  $\delta$  1.40 bzw. 1.41 detektiert und stehen in einem Verhältnis etwa 2:1 zueinander, was mit dem ermittelten Verhältnis der Signale aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum übereinstimmt. Die *ortho*- und *para*-Protonen werden als Multiplett bei tieffrequenzverschobenen 6.99 ppm beobachtet. Erwartungsgemäß sind die CH-Gruppen der substituierten Phenylgruppe chemisch und magnetisch unterschiedlich und werden bei  $\delta$  8.15 und 8.22 beobachtet. Im ESI-Massenspektrum werden Massencluster bei  $m/z$  527.2, 571.1 und 1073.6 beobachtet, welche  $(\text{M} + \text{H})^+$ ,  $(\text{M} + \text{K})^+$  und dem Dimer  $(\text{M}_2 + \text{H})^+$  zugeordnet werden.

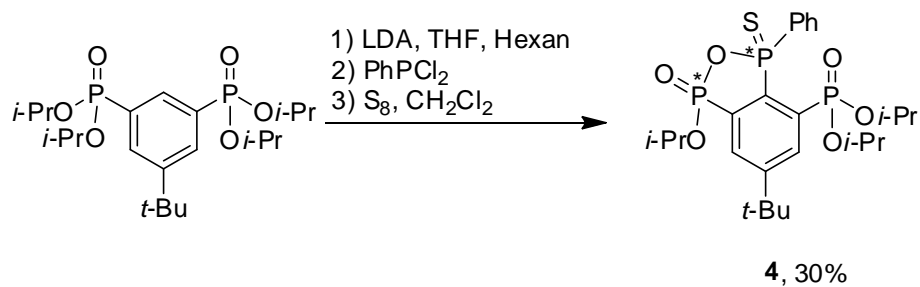
Die Koordinationsfähigkeit von Verbindung **1** wurde nur qualitativ untersucht. Die Reaktion von Verbindung **1** mit frisch sublimiertem  $\text{W}(\text{CO})_6$  in Toluol am Rückfluss für zwölf Stunden ergibt eine klare, braune Lösung, welche nach Entfernen von überschüssigem  $\text{W}(\text{CO})_6$  durch Sublimation im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei neue Signalsätze A bzw. B im Verhältnis von 1 zu 4 bei  $\delta$  14.7 (s, *a* und *b*), 23.7 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  7/41 Hz, *a'*), 25.05 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  5/39 Hz, *b'*), 120.5 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  39 Hz,  $^1J(^{31}\text{P} - ^{183}\text{W})$  260 Hz, *b''*) und 122.4 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  7/41 Hz, *a''*) zeigt. Dies lässt darauf schließen, dass das Wolframcarbonyladdukt von  $\text{R}_{\text{cyclo}}\text{PPh}$  (**1**) erhalten wurde.

### 8.2.2 Oxidation zum Phospholsulfid **4**

Um die Isolierung des Phosphols **1** zu erleichtern, sollte wie bei  $\text{RPPH}_2$  (**3**) eine Reaktionssequenz aus Oxidation mit Schwefel, Isolierung des entsprechenden Phosphansulfids **4** und anschließender Reduktion durchgeführt werden. Dazu wird die Reaktionsmischung nach Abfangen des in situ gebildeten  $\text{RLi}$  mit  $\text{PhPCl}_2$  und Auftauen auf Raumtemperatur zunächst eingengt und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach Absitzen über 18 Stunden wird von den ausgefallenen Lithium- und Ammoniumsalzen abfiltriert, Schwefel zugeben und über Nacht gerührt. Das Produkt fiel aus einem 1:1 Gemisch aus  $\text{Et}_2\text{O}$  und Hexan aus (Schema 9). Zuviel Hexan bewirkt, dass neben  $[\text{1(S),1(P),3(P)-P(Ph)OP(O)(Oi-Pr)-5-}t\text{-Bu-7-P(O)(Oi-Pr)}_2]\text{C}_6\text{H}_2$  (**4**) auch das Edukt RH ausfällt. Bei Zugabe von einem Überschuss  $\text{Et}_2\text{O}$  wird kein Niederschlag erhalten. Eine Trennung durch Säulenchromatographie auf Aluminiumoxid war nicht erfolgreich.

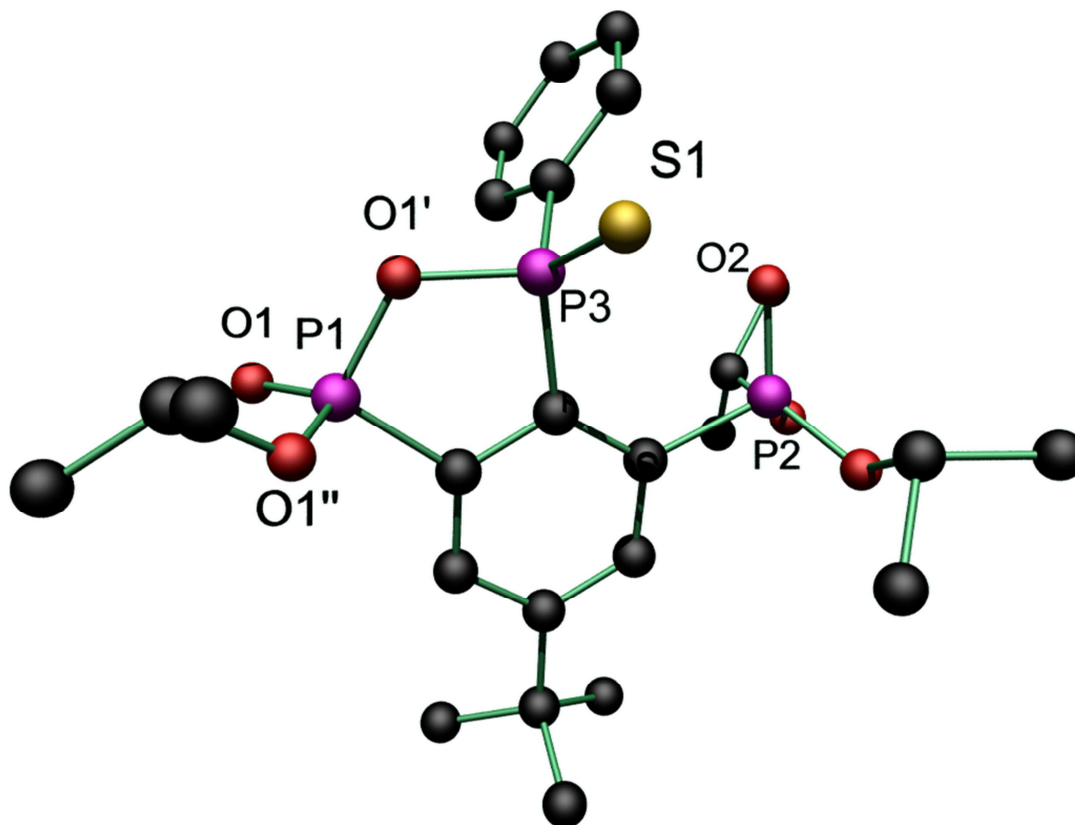
Verbindung **4** ist unbegrenzt stabil gegenüber Luft und Wasser, und ist in aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen gut löslich, in  $\text{Et}_2\text{O}$  bedingt löslich und in Hexan unlöslich.

Das bei der Kristallisation von Verbindung **4** zurückbleibende gelbe Öl weist einen sehr strengen, fauligen Geruch auf.



**Schema 9:** Darstellung von Verbindung **4**.

Kristalle von Verbindung **4** wurden aus einem 1:1 Gemisch aus Et<sub>2</sub>O und Hexan erhalten. Die Molekülstruktur von Verbindung **4** ist in Abbildung 2 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es befinden sich sowohl das *R*- als auch das *S*-Enantiomer in der Elementarzelle.



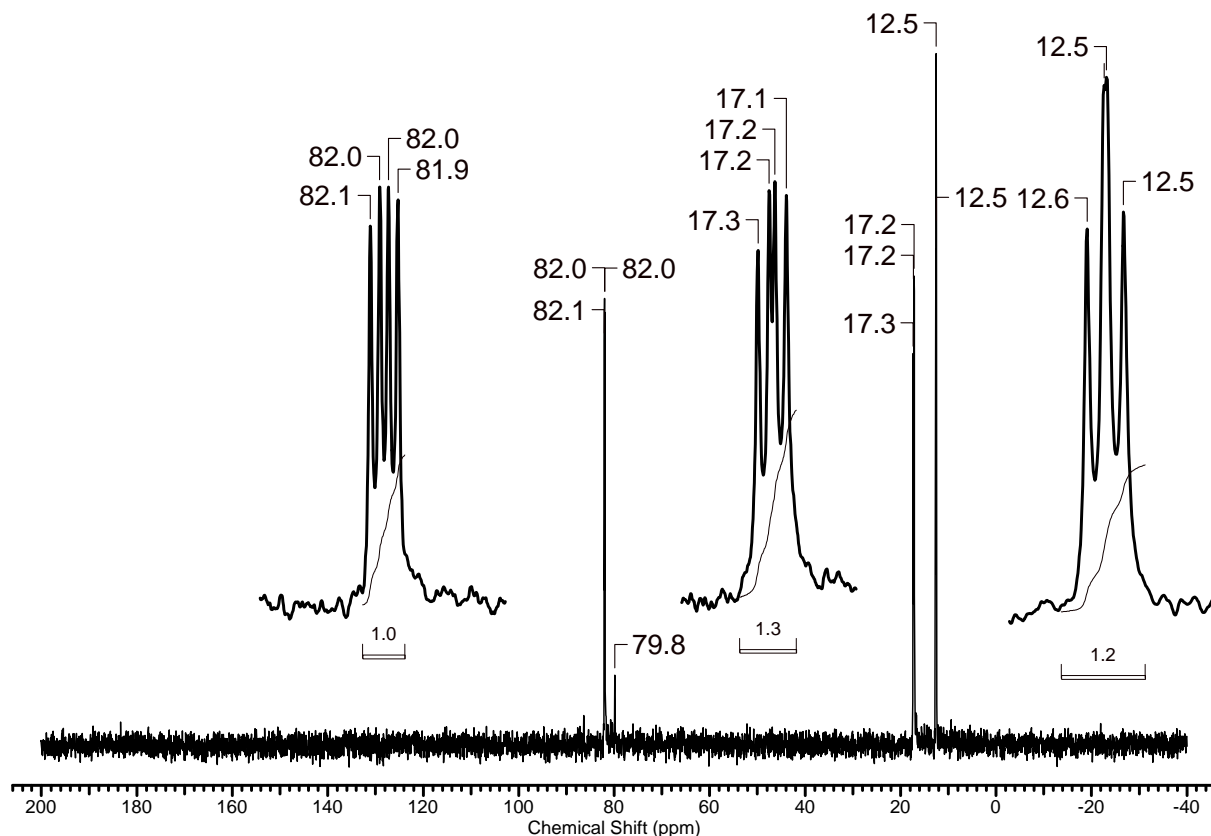
**Abbildung 2:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Phospholsulfids **4**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Verbindung **4** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2(1)/n$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Verbindung kann als gemischtes Anhydrid der Phosphonsäure und der Thiophosphinsäure aufgefasst werden. Die Phosphoratome P(1) und P(3) werden über ein Sauerstoffatom O(1') verbrückt, wodurch ein planarer Fünfring gebildet wird. Der Abstand zwischen P(1) bzw. P(3) und O(1') ist mit 1.603(2) bzw. 1.642(2) Å länger als in den P–O-Einfachbindungen wie P(1)–O(1'') (1.561(2) Å). Die P(3)–O(1')-Bindung ist deutlich kürzer als in den Phosphoranen (s. 4.2.2, **R,S-3-i-PrOH** P(3)–O(1') 1.774 Å, P(3)–O(2') 1.779 Å, P(1)–O(1') 1.554(3) Å), während die P(1)–O(1')-Bindung deutlich länger ist. Die P(3)–S(1)-Bindung ist mit 1.9173(10) Å vergleichbar zum Phosphansulfid  $RP(S)Ph_2$  (1.9407(10) Å, s. 2.2.2) und bewegt sich im normalen Rahmen für P=S-Bindungen.<sup>[27]</sup> Alle Phosphoratome sind tetraedrisch koordiniert und weichen nur gering vom idealen Winkel ab. Die Geometrische Güte von P(3) beträgt  $\Delta\Sigma(\theta) = 39.9$ , was vergleichbar mit dem Phospheniumion  $RP(H)Ph_2^+$  (s. 6.2.10) und den Phospheniumionen aus Kapitel 7 ist. Jedoch beträgt der P(3)–O(2)-Abstand 3.013 Å, was am oberen Ende der *van der Waals* Radien von Phosphor und Sauerstoff (3.32 Å) ist. Eine Wechselwirkung ist somit eher schwacher Natur.

**Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Verbindung 4.**

P(1)–O(1)	1.453(2)	P(2)–O(2)	1.453(2)	P(3)–S(1)	1.9173(10)
P(1)–O(1')	1.603(2)	P(2)–O(2')	1.579(2)	P(3)–O(1')	1.642(2)
P(1)–O(1'')	1.561(2)	P(2)–O(2'')	1.552(2)	P(3)–C(1)	1.839(2)
P(1)–C(2)	1.781(3)	P(2)–C(6)	1.803(2)	P(3)–C(31)	1.803(3)
O(1)–P(1)–O(1')	111.92(14)	O(2)–P(2)–O(2')	116.09(13)	C(1)–P(3)–C(31)	110.20(11)
O(1)–P(1)–O(1'')	117.02(15)	O(2)–P(2)–O(2'')	118.20(13)	O(1')–P(3)–S(1)	111.99(9)
O(1')–P(1)–O(1'')	105.64(12)	O(2')–P(2)–O(2'')	98.09(13)	C(31)–P(3)–S(1)	117.93(9)
O(1)–P(1)–C(2)	118.48(14)	O(2)–P(2)–C(6)	111.73(12)	C(1)–P(3)–S(1)	117.50(9)
P(1)–O(1')–P(3)	120.33(12)	O(1')–P(3)–C(31)	100.27(11)	P(3)–C(1)–C(2)–P(1)	3.6(2)
		O(1')–P(3)–C(1)	95.17(10)	P(3)–C(1)–C(6)–P(2)	–2.8(3)

Das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt im Gegensatz zum Spektrum des Rohprodukts einen Signalsatz mit drei Signalen bei  $\delta$ 12.55 (pt,  $J(^{31}P - ^{31}P)$  7 Hz), 17.2 (dd,  $J(^{31}P - ^{31}P)$  7/12 Hz) und 82.0 (dd,  $J(^{31}P - ^{31}P)$  7/12 Hz) (Abbildung 3). Unter den Reaktionsbedingungen erfolgt offensichtlich keine Epimerisierung. Für das zweite Diastereomer wird nur das Signal des Phosphoratoms der Phospholsulfidgruppe  $RP(S)OP$  mit niedriger Intensität bei  $\delta$ 79.8 beobachtet.



**Abbildung 3:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) des Phospholsulfids **4**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vereinfacht sich dadurch gegenüber dem Spektrum des Startmaterials **1** signifikant, so dass alle Signale zugeordnet werden. Es wird die maximale Anzahl von sechs Signalen für die Methylprotonen bei  $\delta$  0.75, 0.97, 0.99, 1.13, 1.20 und 1.25 beobachtet, wobei die Signale  $\delta$  0.97 und 0.99 miteinander überlappen. Die *tert*-Butylprotonen werden bei  $\delta$  0.95 detektiert. Die Methinprotonen werden als Multipletts bei  $\delta$  4.09 und 4.98 detektiert. Die *ortho*- und *para*-Protonen zeigen wie bei Verbindung **1** ein Multiplett bei tieffrequenz verschobenen  $\delta$  6.98. Wie bei Verbindung **1** sind die *CH*-Gruppen der substituierten Phenylgruppe unterschiedlich und werden bei  $\delta$  8.37 und 8.39 beobachtet. Im ESI-Massenspektrum wird ein Massencluster bei  $m/z$  559.1 gefunden, welcher  $(\text{M} + \text{H})^+$  zugeordnet wird.

Versuche, das Phospholsulfid **4** zu reduzieren, waren nicht erfolgreich. Die zur Reduktion des Phosphans **3** analoge Umsetzung mit  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot 1.5$  Glyme (s. 5.2.8) zeigte nach vier Stunden Erhitzen am Rückfluss in Toluol keine Reaktion. Bei der Reaktion von Verbindung **4** mit 1.2 Äquivalenten K-Selectride<sup>®</sup> bildete sich ein farbloser Feststoff, der keine Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigte. Die Reaktion mit Natriumhydrid in siedendem Xylol zeigte im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein Signal bei  $\delta$  16.8.

Versuche zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexen von Verbindung **4** schlugen ebenfalls fehl. Mit PdBr<sub>2</sub> bzw. Au(Me<sub>2</sub>S)Cl in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erfolgte keine Reaktion. Die Reaktion mit einem Äquivalent CuCl in MeCN führte zur Verbreiterung des Signals des Phosphonsäureesters bei  $\delta$ 13.0 und einer geringen Verschiebung der anderen Signale im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Im ESI-Massenspektrum werden bei m/z 662.1 und 1179.1 Massencluster beobachtet, die (M + Cu + MeCN)<sup>+</sup> bzw. (M<sub>2</sub> + Cu)<sup>+</sup> zugeordnet werden können. Daher wird davon ausgegangen, dass das Kupferatom koordiniert wird. Kristalle des Komplexes wurden jedoch nicht erhalten.

### 8.2.3 Versuche zur Darstellung von [1(P),3(P)-P(Cl)OP(O)(*Oi*-Pr)-5-*t*-Bu-7-P(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (**2Cl**) - Reaktion von RLi mit PCl<sub>3</sub>

Die Durchführung der Reaktion erfolgt analog zur Darstellung von RP(S)Ph<sub>2</sub>. Nach sieben Stunden Reaktionszeit zwischen LDA und RH bei ca. -30 °C wird die Lösung bei -78 °C mit PCl<sub>3</sub> versetzt. Die zuvor rötliche Lösung verfärbt sich dabei gelb. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Lösen des erhaltenen Feststoffs in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bildet sich ein kristalliner Niederschlag bestehend aus dem Ammoniumsalz *i*-Pr<sub>2</sub>NH·HCl und amorphem LiCl. Nach Abfiltrieren des Niederschlags und Entfernen des Lösungsmittels wurde der erhaltene schaumartige Feststoff mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) untersucht. Neben dem nicht umgesetzten Edukt RH ( $\delta$  16.5 (s)) wird die Bildung von [1(P),3(P)-P(Cl)OP(O)(*Oi*-Pr)-5-*t*-Bu-7-P(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (**2Cl**) anhand der charakteristischen drei Signale bei  $\delta$ 17.8 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  14 Hz), 30.8 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  85 Hz) und 132.9 (dt,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  11/85 Hz) beobachtet. Es wird kein zweiter Signalsatz für Verbindung **2Cl** detektiert. Dies bedeutet, dass die Epimerisierung von Verbindung **2Cl** auf der NMR-Zeitskala rasch verläuft. Weiter wird ein Signal bei  $\delta$ 169.8 (bs) detektiert, welches dem Reaktionsprodukt zwischen LDA und PCl<sub>3</sub>, *i*-Pr<sub>2</sub>NPCl<sub>2</sub>,<sup>[28]</sup> zugeordnet wird. Dies zeigt, dass sich in dieser Reaktion sofort ein Heterozyklus gebildet hat und keines der verschiedenen möglichen Nebenprodukte (Schema 10). Weitere Signale, die sich dem trizyklischen Phosphoran oder Aminophosphanen zuordnen lassen, werden nicht beobachtet.

Der Feststoff ist gut löslich in Ether, THF, Toluol und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Im ESI-Massenspektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) werden Massencluster bei m/z 939.3 und 973.6 beobachtet, die den Ionen [(**2**)<sub>2</sub> + Cl]<sup>+</sup> bzw. [(**2**)<sub>2</sub> + K]<sup>+</sup> zugeordnet werden. Eine Trennung der unterschiedlichen Verbindungen durch Destillation oder Fällung aus einer Mischung aus Et<sub>2</sub>O und Hexan gelang nicht.

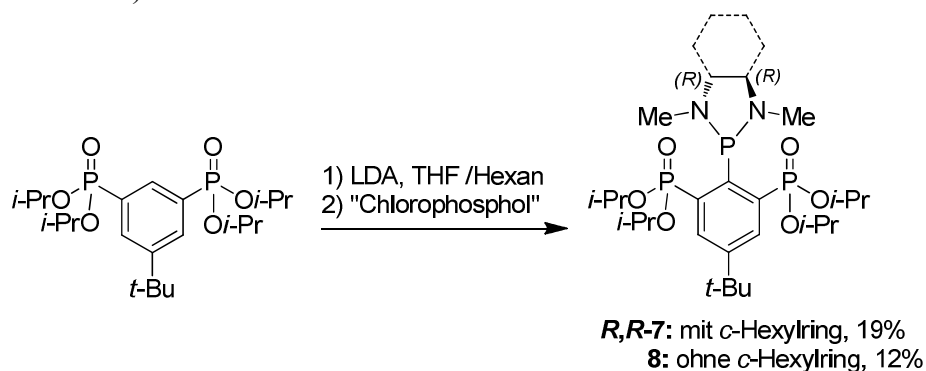




schon während der Reaktion zwischen RLi und  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$  die Bildung von Verbindung **6** zu etwa 7% beobachtet.

Das abgetrennte Aminophosphol **6** zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signalsätze mit je drei Signalen bei  $\delta$  15.7 (m, Integral 4%, *a* und *b*), 26.9 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  5/75 Hz, Integral 2%, *a'*), 27.5 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  6/81 Hz, Integral 2%, *b'*), 122.9 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  11/75 Hz, Integral 2%, *a'*) und 124.4 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  10/81 Hz, Integral 2%, *b'*), welche mit den Signalsätzen *c* und *d* aus der Reaktion von RLi mit  $\text{PCl}_3$  gut übereinstimmt (s. 8.2.3). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden Signale bei  $\delta$  2.57 und 2.82 für die *N*-Methylprotonen und bei  $\delta$  4.68 bzw. 4.89 für die Methinprotonen beobachtet. Im aromatischen Bereich werden nur die zwei *CH*-Protonen des substituierten Benzolrings bei  $\delta$  8.23 (m) detektiert. Eine direkt vergleichbare Reaktion zwischen RLi und  $(i\text{-Pr})_2\text{NPCl}_2$  wurde ebenfalls durchgeführt. Das entsprechende Phosphol **B** (Schema 11) wurde jedoch nicht isoliert.

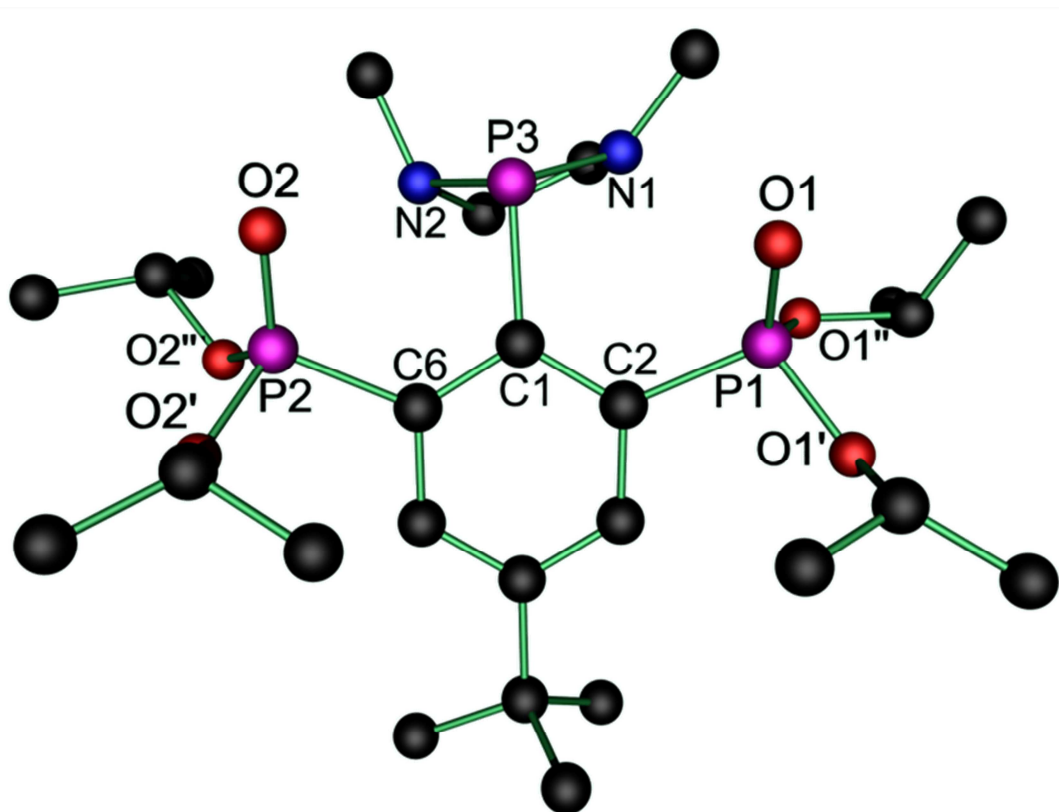
Ein ungelöstes Problem bei der Darstellung des Chlorophosphols **2Cl** ist die Abtrennung des Edukts RH nach der erfolgten Reaktion von RLi mit  $\text{PCl}_3$  (Schema 10). Eine Möglichkeit, Verbindung **2** in Abwesenheit von RH zu erhalten, ist die Redistribution von Aminophosphanen mit Phosphor(III)halogeniden,  $\text{PX}_3$ . Die Aminosubstituenten dienen somit als Schutzgruppen. Da das Aminophosphan **5** nicht ohne Zyklisierung zum Aminophosphol **6** vom Edukt RH abgetrennt werden konnte, wurden stabilere Aminophosphane dargestellt. Durch die Einbettung der zwei Aminosubstituenten in einen Diazaphospholidinring soll die Zyklisierung unter thermischer Belastung verhindert werden. Die dazu nötigen Edukte (3*aR*,7*aR*)-2-Chloro-octahydro-1,3-dimethyl-1*H*-benzo[*d*][1,3,2]diazaphospholidin (im folgenden (DMCDA)PCl) und 2-Chloro-1,3-dimethyl-[1,3,2]diazaphospholidin (im folgenden (DMDAE)PCl) wurden nach Literaturvorschriften<sup>[2,29,30]</sup> dargestellt und mit RLi zur Reaktion gebracht (Schema 13).



**Schema 13:** Darstellung der Diazaphospholidine **7** und **8**.

Nach Einengen der roten Lösung im Vakuum werden die Verbindungen **7** und **8** durch Versetzen mit Hexan zusammen mit entstandenen Salzen ausgefällt. Aus diesem Feststoff werden die Produkte mit Toluol wieder extrahiert. Das in der Toluol-Lösung enthaltene Rohprodukt wird aus Hexan bei 4 °C umkristallisiert.

Die überstehenden gelben Hexan-Lösungen enthalten noch einen signifikanten Anteil der jeweiligen Verbindungen **7** bzw. **8** sowie das Edukt RH. Nach Entfernen des Lösungsmittels kann RH im Vakuum (200 °C,  $10^{-4}$  mbar) unvollständig abdestilliert werden, so dass nach erneutem Lösen des Destillationsrückstandes in Hexan eine weitere Fraktion der Produkte **7** bzw. **8** bei 4 °C kristallin aus der Lösung erhalten wird. Die Kristallstruktur von Verbindung **8** ist in Abbildung 4ge zeigt, während Verbindung **7** nur mikrokristallin aus Hexan ausfällt und keine messbaren Kristalle erhalten wurden. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **8** sind in Tabelle 2 aufgeführt. Beide Verbindungen sind gut löslich in chlorierten, etherischen und aromatischen Lösungsmitteln und bedingt löslich in Kohlenwasserstoffen wie Hexan.



**Abbildung 4:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Diazaphospholidins **8**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2(1)/n$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Phosphoratome P(1) und P(2) sind verzerrt tetraedrisch konfiguriert. Das Phosphoratom P(3) ist trigonal-pyramidal konfiguriert mit Winkeln von ungefähr  $90^\circ$ . Der N(1)–P(3)–N(2)-Winkel beträgt  $93.90(7)^\circ$ . Die Winkel zwischen den Stickstoffatomen N(1) bzw. N(2) über das Phosphoratom P(3) zum Kohlenstoffatom C(1) betragen  $101.97(8)^\circ$  bzw.  $94.17(7)^\circ$ . Der Winkel zwischen der Ebene, die durch den Phospholidinring über N(1)–P(3)–N(2) aufgespannt wird, und der Ebene durch den substituierten Benzolring C(1) bis C(6) beträgt  $88^\circ$ . Die durch die Diederwinkel P(1)–C(2)–C(1)–P(3) ( $15.476(2)^\circ$ ) bzw. P(2)–C(6)–C(1)–P(3) ( $-14.930(2)^\circ$ ) beschriebene Auslenkung der Phosphoratome aus der Ebene des substituierten Benzolring ist vergleichbar mit der für die Phosphansulfide gefundene Auslenkung und zeigt, dass keine Interaktion zwischen den Phosphoratomen stattfindet. Der Diazaphospholidinring befindet sich in einer Briefumschlagkonfiguration. Die Methylgruppen an den Stickstoffatomen zeigen wegen des sterischen Anspruchs der Phosphonsäureester vom restlichen Molekül weg.

**Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen(Å) und -winkel ( $^\circ$ ) von Verbindung 8.**

P(1)–O(1)	1.4611(12)	P(2)–O(2)	1.4587(12)	P(3)–N(1)	1.6992(16)
P(1)–O(1')	1.5763(13)	P(2)–O(2')	1.5705(12)	P(3)–N(2)	1.7311(15)
P(1)–O(1'')	1.5744(12)	P(2)–O(2'')	1.5881(13)	P(3)–C(1)	1.8613(18)
P(1)–C(2)	1.7995(18)	P(2)–C(6)	1.8014(17)		
O(1)–P(1)–O(1')	112.98(7)	O(2)–P(2)–O(2')	112.72(7)	N(1)–P(3)–N(2)	93.90(7)
O(1)–P(1)–O(1'')	118.48(7)	O(2)–P(2)–O(2'')	118.31(7)	N(1)–P(3)–C(1)	101.97(8)
O(1'')–P(1)–O(1'')	100.87(7)	O(2')–P(2)–O(2'')	99.98(7)	N(2)–P(3)–C(1)	94.17(7)
O(1)–P(1)–C(2)	114.24(8)	O(2)–P(2)–C(6)	116.33(8)	P(1)–C(2)–C(1)–P(3)	15.476(2)
O(1'')–P(1)–C(2)	103.91(7)	O(2')–P(2)–C(6)	103.44(7)	P(2)–C(6)–C(1)–P(3)	-14.930(2)
O(1')–P(1)–C(2)	104.61(8)	O(2'')–P(2)–C(6)	103.8 5(7)		

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt Verbindung **8** zwei Signale bei  $\delta$  17.2 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  4 Hz) und 129.5 (t,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  3 Hz), deren Verschiebungen im erwarteten Bereich für Diaminophosphane liegt.<sup>[30]</sup> Der geringe Unterschied zwischen der Verschiebung der Phosphonsäureester und dem Startmaterial RH zeigt, dass keine Interaktion zwischen den Phosphoratomen stattfindet. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden die Protonen des Phospholidinrings bei  $\delta$  2.60 bzw. 2.72 als Multipletts und die *N*-Methylprotonen als Dubletts bei  $\delta$  3.11 ( $J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  16 Hz) beobachtet.

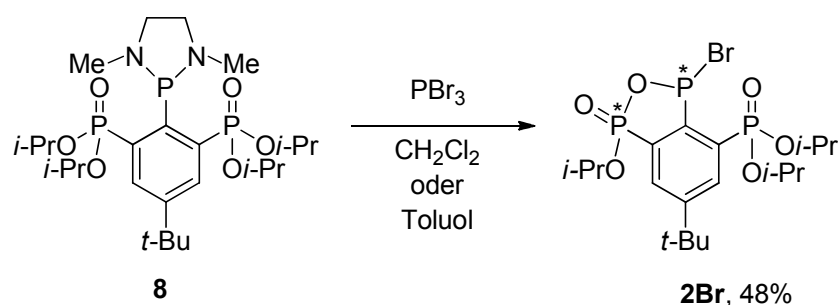
Für Verbindung **7** werden vergleichbare Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta$  15.5 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  12 Hz) und 132.1 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  12 Hz) detektiert. Die

Kopplungskonstante ist hier mit 12 Hz dreimal so groß wie in Verbindung **8** (4 Hz). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden die Protonen des Phospholidinrings bei  $\delta$  1.07 ( $\text{CH}_2$ ), 1.23 ( $\text{CH}_2$ ), 2.35 ( $\text{CH}_2$ ) und 2.44 (CH) beobachtet. Die Protonen der *N*-Methylgruppen zeigen ein Dublett bei  $\delta$  2.97 bzw. 3.17 (je  $J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  15 Hz). Beide Methylgruppen sind im Gegensatz zu Verbindung **8** diastereotop. Für die Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen werden zwei Dubletts bei  $\delta$  1.10 und 1.30 (je  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  6 Hz) detektiert. In  $\text{CDCl}_3$  kommt es zur Bildung eines Hydroxyphosphonits ( $\delta$  172.1 und 16.35, s. 8.2.7). Aus entgastem Wasser lässt sich RP(DMDAE) (**8**) jedoch unzersetzt reisolieren.

Versuche, einen Metallkomplex von RP(DMDAE) (**8**) mit  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$  darzustellen, waren nicht erfolgreich. Die Umsetzung mit schwachsauren Verbindungen wie Ammoniumchlorid führt nicht zur Abspaltung des Aminosubstituenten. Die Reaktion von Verbindung **8** mit Hydrogenchlorid in  $\text{Et}_2\text{O}$  führt zu unidentifizierten Produkten. Eine kontrollierte Entschützung unter Bildung von  $\text{R}_{\text{cyclo}}\text{P}(\text{Cl})$  (**2Cl**) war durch eine Säure-Base-Reaktion nicht erfolgreich.

### 8.2.5 Darstellung des Bromophosphols **2Br**

Nur durch Redistribution mit destilliertem  $\text{PBr}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Toluol wird die Diaminoschutzgruppe abgespalten und das Bromophosphol **2Br** erhalten (Schema 14).



**Schema 14:** Darstellung von Verbindung **2Br** durch Redistribution.

Die Reaktion verläuft nicht selektiv. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ebenfalls RH detektiert. Dieses wird durch Waschen mit Hexan vom unlöslichen **2Br** abgetrennt. Der zurückbleibende gelbe Feststoff wird erneut mit Benzol extrahiert. Die Lösung ergibt nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum die Verbindung  $[\text{1(P),3(P)-P}(\text{Br})\text{OP}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})\text{-5-}t\text{-Bu-7-P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]\text{C}_6\text{H}_2$  (**2Br**) als farbloses Öl.

Dieses Öl zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) die für das Phosphol charakteristischen drei Signale bei  $\delta$  17.05 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  2/14 Hz), 34.05 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  84 Hz) und 135.55 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  14/84 Hz). Wie auch im Spektrum des Rohprodukts von Verbindung **2Cl** (s. 8.2.3) wird kein zweiter Signalsatz für Verbindung **2Br** beobachtet (Abbildung 5). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **2Br** werden die Signale der *tert*-Butylprotonen bei  $\delta$  0.94 als Singulett, die Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen bei  $\delta$  1.19 - 1.21 als Multiplett und die Methinprotonen bei  $\delta$  4.55, 4.71 und 5.04 als Pseudoheptetts ( $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  6 Hz) detektiert. Im ESI-Massenspektrum wird ein Massencluster bei  $m/z$  553.2 gefunden, welcher (**2Br** + Na) $^+$  zugeordnet wird. Ferner wird das Hydrolyseprodukt (**2** $^+$  + H $_2$ O) bei  $m/z$  467.1 beobachtet.

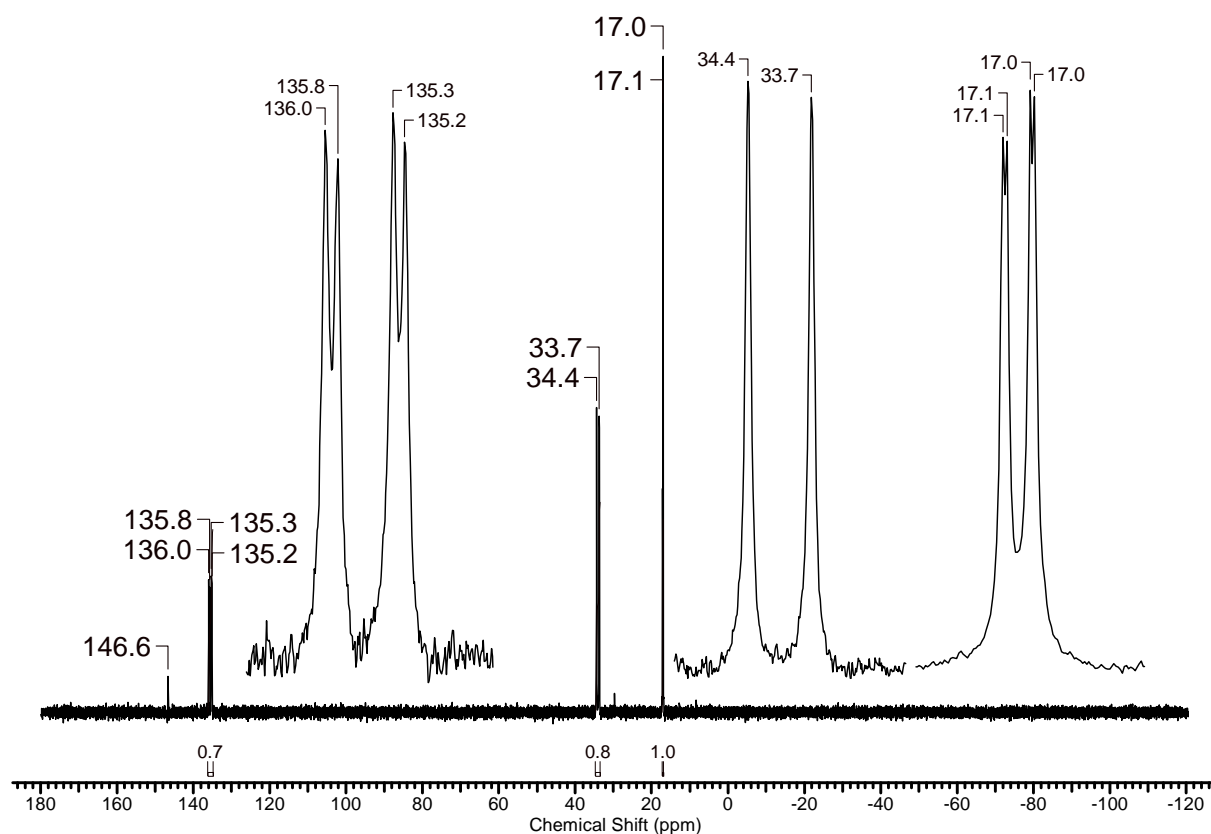
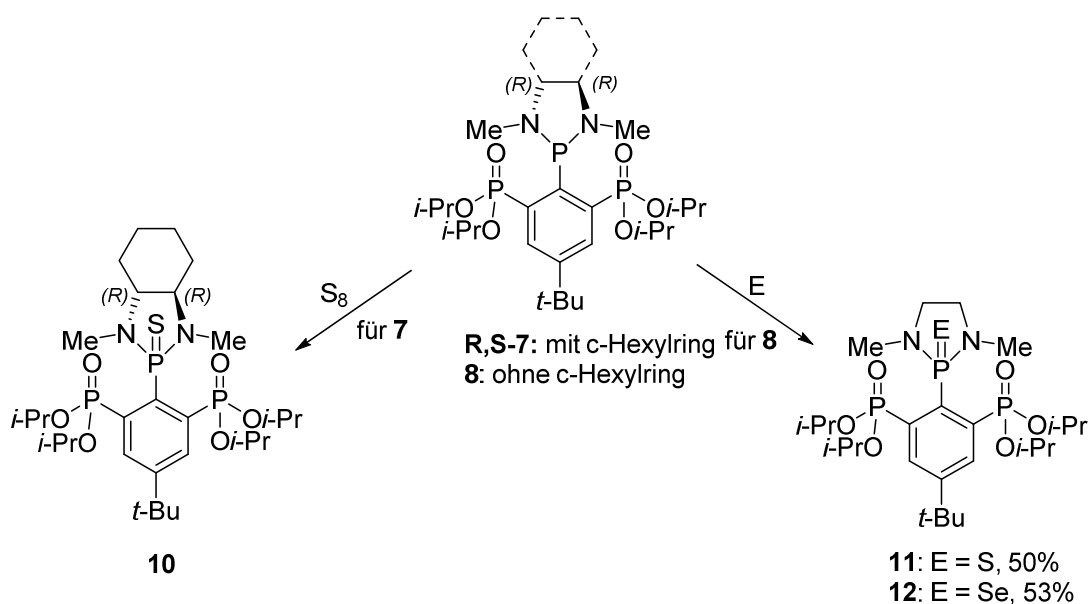


Abbildung 5:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  von  $\text{R}_{\text{cyclo}}\text{PBr}$  (**2Br**).

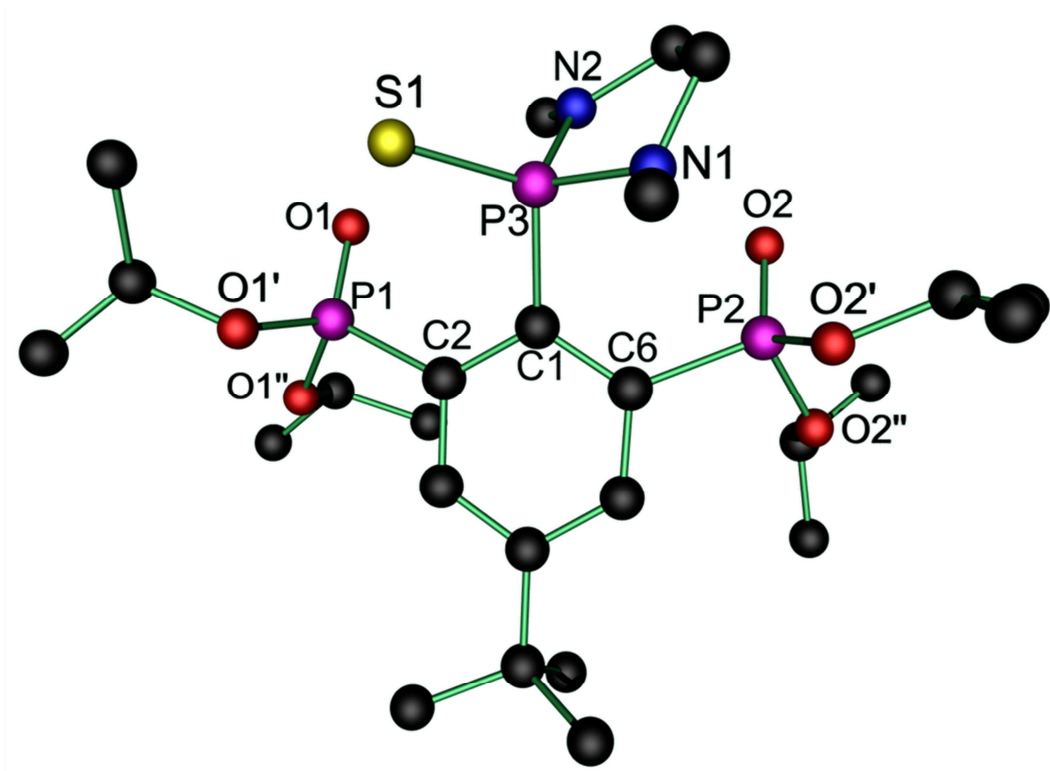
Die Reaktion von Verbindung **2Br** mit  $\text{AgBF}_4$  unter Lichtausschluss in einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und MeCN lässt sofort  $\text{AgBr}$  als einen farblosen Feststoff ausfallen. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  werden jedoch keine Signale eines Phospheniumkations detektiert, welches bei  $\delta \sim 230$  zu erwarten wäre, sondern breite Signale nicht identifizierter Produkte. Der Einsatz von  $\text{AgOTf}$  als Halogenidabstraktionsreagenz in Kombination mit zusätzlichen





**Schema 16:** Darstellung der Diazaphospholidinsulfide **10** und **11** und des –selenids **12**.

Die isolierten Produkte RP(S)(DMCDA) (**10**), RP(S)(DMDAE) (**11**) und RP(Se)(DMDAE) (**12**) sind gut in organischen Lösungsmitteln wie Et<sub>2</sub>O, THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder Toluol löslich. Sie sind hingegen in Hexan unlöslich. RP(S)(DMDAE) (**11**) wurde kristallin aus einer konzentrierten Toluollösung erhalten. Die Molekülstruktur von Verbindung **11** ist in Abbildung 6 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 aufgeführt.



**Abbildung 6:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Diazaphospholidinsulfids **11**.

Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2(1)/n$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Verbindung **11** sind, im Gegensatz zu Verbindung **8**, alle Phosphoratome P(1), P(2) und P(3) verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Verzerrung wird besonders am Phosphoratom P(3) deutlich. Der Winkel N(1)–P(3)–N(2) beträgt  $95.02^\circ$  und ist geringfügig größer als in Verbindung **8**. Die Winkel C(1)–, N(1)– bzw. N(2)–P(3)–S(1) zwischen dem Schwefelatom (S1) und den Substituenten des Phosphors liegen zwischen  $110.30(8)^\circ$  und  $117.66(9)^\circ$ . Im Unterschied zu Verbindung **8** ist der Phospholidinsubstituent gegenüber der Ebene des substituierten Benzolrings verdreht. Der Diazaphospholidinring befindet sich in einer Briefumschlagkonfiguration. Die *N*-Methylgruppen, die Phospholidinsulfidgruppe um P(3) und die Phosphonsäureester um P(1) und P(2) stehen auf unterschiedlichen Seiten des Benzolrings. Dies wird in den Diederwinkeln P(1)–C(2)–C(1)–P(3) ( $30.2(3)^\circ$ ) bzw. P(2)–C(6)–C(1)–P(3) ( $-30.1(3)^\circ$ ) zwischen den Phosphoratomen deutlich. Die Diederwinkel sind doppelt so groß wie in Verbindung **8**. Die P(3)–S(1)-Bindung ist mit  $1.9317(9)$  Å vergleichbar zu  $\text{RP(S)Ph}_2$  (s. 2.2.2).

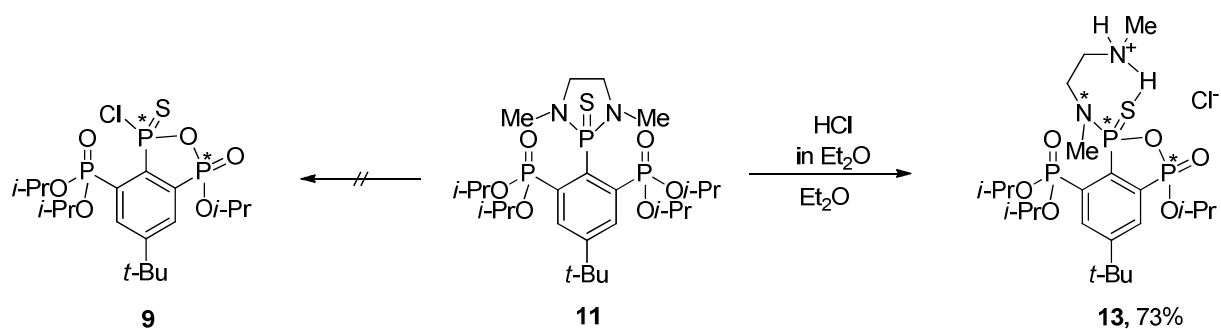
**Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen(Å) und -winkel (°) von Verbindung 11.**

P(1)–O(1)	1.4593(17)	P(2)–O(2)	1.4580(18)	P(3)–N(1)	1.662(2)
P(1)–O(1')	1.5592(17)	P(2)–O(2')	1.5615(17)	P(3)–N(2)	1.636(2)
P(1)–O(1'')	1.5895(17)	P(2)–O(2'')	1.5854(17)	P(3)–C(1)	1.839(2)
P(1)–C(2)	1.815(2)	P(2)–C(6)	1.824(2)	P(3)–S(1)	1.9317(9)
O(1)–P(1)–O(1')	119.35(10)	O(2)–P(2)–O(2'')	111.36(10)	N(2)–P(3)–C(1)	114.93(11)
O(1)–P(1)–O(1'')	111.30(10)	O(2')–P(2)–O(2'')	100.54(9)	N(1)–P(3)–S(1)	114.15(9)
O(1')–P(1)–O(1'')	100.45(9)	O(2)–P(2)–C(6)	114.82(11)	N(2)–P(3)–S(1)	117.66(9)
O(1)–P(1)–C(2)	116.14(11)	O(2')–P(2)–C(6)	105.51(10)	C(1)–P(3)–S(1)	110.30(8)
O(1')–P(1)–C(2)	104.03(10)	O(2'')–P(2)–C(6)	103.03(10)	P(3)–C(1)–C(2)–P(1)	30.2(3)
O(1'')–P(1)–C(2)	103.35(9)	N(1)–P(3)–N(2)	95.02(12)	P(3)–C(1)–C(6)–P(2)	–30.1(3)
O(2)–P(2)–O(2')	119.50(10)	N(1)–P(3)–C(1)	103.01(10)		

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen Verbindung **10**, **11** und **11** je zwei Signale bei  $\delta$  15.0 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  11 Hz, **10**) und 90.95 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  11 Hz, **10**), 14.2 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  12 Hz, **11**) und 86.0 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  12 Hz, **11**) bzw. 13.8 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  12 Hz, **12**) und 84.8 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  12 Hz, **12**). Das Diazaphospholidinselenid **12** hat eine charakteristische und im Vergleich zum anderen Aminophosphanseleniden große Phosphor-Selen-Kopplungskonstante von 825 Hz. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von RP(S)(PMCD A) (**10**) unterscheidet sich kaum von dem Eduktphosphan **7**. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Diazaphospholidinsulfids RP(S)(DMDAE) (**11**) sowie des entsprechenden Phosphanselenids **12** sind ebenfalls sehr ähnlich. Im Vergleich zum Edukt **8** sind die *N*-Methylprotonen von  $\delta$  3.11 auf 2.69 tieffrequenz verschoben.

Verbindung **10** wird von NaH in refluxierendem Xylol zurück zum Phosphan **7** reduziert. Diese Reaktion zeigt, dass die in Kapitel 5 beschriebene Reduktionsmethode auch für andere Substrate geeignet ist.

Zur Entschützung wurde das Diazaphospholidinsulfid RP(S)(DMDAE) (**11**) mit verschiedenen HCl-Quellen umgesetzt. Die Reaktion von **11** mit einem Überschuss Hydrogenchlorid in Et<sub>2</sub>O ergibt nicht ein Chlorophospholsulfid **9**, sondern das Ammoniumsalz **13** als einen farblosen Feststoff (Schema 17). Der Einsatz von genau zwei Äquivalenten führt nur zu einem geringeren Umsatz zu Verbindung **13**, wobei das Edukt unregiert zurückbleibt.



**Schema 17:** Darstellung des Ammoniums Salzes 13.

Verbindung **13** ist gut löslich in Alkoholen und chlorierten Kohlenwasserstoffen, aber schlecht löslich in aromatischen und unlöslich in aliphatischen Lösungsmitteln wie Hexan. Unter thermischer Belastung zersetzt es sich bei 80 °C. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signalsätze *a* und *b* mit jeweils drei Dubletts von Dubletts bei  $\delta$  77.2 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  5/12 Hz, *a*), 76.3 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  3/12 Hz, *b*), 12.9 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  3/10 Hz, *b'*), 12.6 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  5/10 Hz, *a'*) und 9.85 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  3/12 Hz, *a''* und *b''* überlappt) beobachtet. Die Signalsätze *a* und *b* stehen im Verhältnis 3:1 zueinander und sind den unterschiedlichen Isomeren von Verbindung **13** zuzuordnen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden die Signale der Protonen der Ethenbrücke bei  $\delta$  3.39 ( $\text{CH}_2$ ) bzw. 3.17 ( $\text{CH}_2$ ) als breite, sich überlagernde Multipletts beobachtet. Die Signale der Methylprotonen der Ammoniumgruppe  $\text{H}_3\text{C}(\text{R})\text{NH}_2^+$  werden als Triplett bei  $\delta$  2.82 (t,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H})$  10 Hz) gefunden. Die Signale bei  $\delta$  2.65 bzw. 2.63 (je d,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  14 Hz) stehen im Verhältnis 1 zu 3 und werden den unterschiedlichen Isomeren der verbleibenden *N*-Methylprotonen  $\text{PN}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)$  zugeordnet.

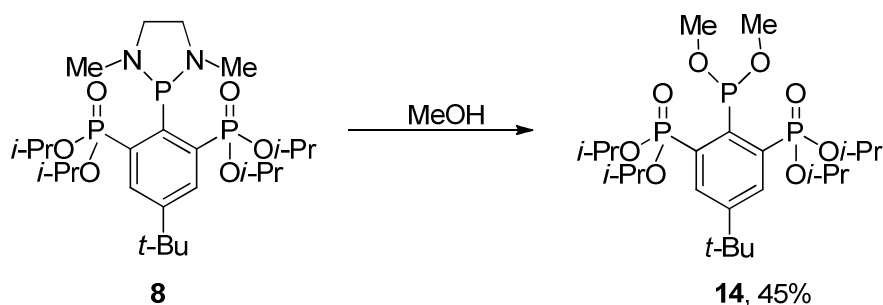
Die zwei  $\text{H}_3\text{C}(\text{R})\text{NH}_2^+$ -Protonen werden als breite Dubletts mit ausgeprägtem Dach-Effekt bei  $\delta$  9.07 und 10.03 (d,  $^2J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$  72 Hz) detektiert. Die große Kopplungskonstante von 72 Hz deutet auf eine  $^1J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$ -Kopplung hin wie sie in einer stabilen Wasserstoffbrückenbindung gefunden wird. Die Signale der Methyl- ( $\delta$  1.2 – 1.5) und Methinprotonen ( $\delta$  4.6 – 4.9) des *iso*-Propylsubstituenten überlappen aufgrund der Anwesenheit von mehreren Isomeren und wurden nicht zugeordnet. Im ESI-Massenspektrum wird im positiven Modus ein Massencuster bei  $m/z$  569.2 beobachtet, der  $\text{M}^+$  zugeordnet wird. Der Versuch die Entschützung nicht mit Hydrogenchlorid in  $\text{Et}_2\text{O}$ , sondern durch Redistribution mit  $\text{PCl}_3$  oder  $\text{PBr}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durchzuführen, ergibt ebenfalls Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, welche Verbindung **13** zugeordnet werden.

Eine vollständige Abspaltung der Aminoschutzgruppe vom Phospholidinsulfid **11** gelingt weder mit Hydrogenchlorid im Sinne einer Säure-Base-Reaktion noch durch Redistribution mit Phosphanhalogeniden. Stattdessen wird das Ammoniumsalz  $\{[1(\text{P}),3(\text{P})-$

$\text{P}(\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})_2\text{Me})\text{OP}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})\text{-5-}t\text{-Bu-7-P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2[\text{C}_6\text{H}_2]\text{Cl}$  **13** gebildet. Dieses ist vermutlich stabil, da eine intramolekulare Wasserstoffbrücke mit dem Phosphansulfid vorliegt.

### 8.2.7 Darstellung von Dimethylphosphonit $\text{RP}(\text{OMe})_2$ (**14**)

Die Reaktion von Verbindung **8** in trockenem MeOH ergibt nach fünf Tagen Rühren bei Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels ein farbloses Öl. Aus diesem wird mit Hexan Dimethylphosphonit  $\text{RP}(\text{OMe})_2$  (**14**) extrahiert (Schema 18).



**Schema 18:** Darstellung des Phosphonits **14**.

Bei der Substitution am Phosphoratom kommt es ebenfalls zur Bildung von  $\text{RH}$  durch  $\text{P-C}$ -Bindungsspaltung. Die Verbindung bildet sich über eine Zwischenstufe, welche im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta 141.7$  (t,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  8 Hz) und  $15.8$  (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  8 Hz) beobachtet wird. Die Signale von  $\text{RP}(\text{OMe})_2$  (**14**) werden im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $\delta 168.7$  (t,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  9 Hz) und  $16.3$  (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P})$  9 Hz) detektiert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigen die Methoxyprotonen ein Dublett bei  $\delta 3.75$  mit einer  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P})$ -Kopplung von 12 Hz. Das Signal der *tert*-Butylprotonen bei  $\delta 1.18$  überlappt mit einem Dublett der Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen. Die verbleibenden Methylprotonen der *iso*-Propylsubstituenten zeigen zwei Dubletts bei  $\delta 1.15$  und  $1.27$ . Es wird ein Pseudoheptett für die Methinprotonen bei  $\delta 4.78$  beobachtet. Mit Methanol wird die Schutzgruppe somit ohne weitere Zyklisierung abgespalten. Gleiches wird beim Einsatz von Ethanol beobachtet. Höher substituierte Alkohole wie z. B. 2-Ethylhexanol reagieren nicht.

### 8.3 Zusammenfassung

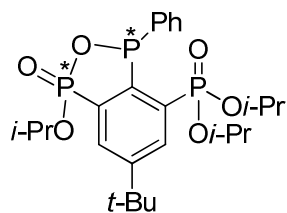
Die Darstellung eines gemischten zyklischen Anhydrids der Phosphonsäure und der Phosphinigsäure gelingt durch die Reaktion von RLi mit PhPCl<sub>2</sub>. Das entsprechende Phosphol R<sub>cyclo</sub>PPh (**1**) wurde in geringer Menge erhalten. Einfach gestaltet sich die Oxidation dieser Verbindung mit Schwefel zum Phospholsulfid **4**, welches als kristalliner Feststoff isoliert wurde. Die analoge Reaktion zwischen RLi und PCl<sub>3</sub> ergibt ebenfalls <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Signale, die auf die Bildung des Chlorphosphols **2Cl** schließen lassen. Diese Verbindung konnte aus der Reaktionslösung jedoch nicht isoliert werden. Weiter werden Signale beobachtet, die auf die Bildung von Folgeprodukten hindeuten. Bei diesen handelt es sich nicht um Diaminophosphane, gebildet durch die Reaktion von RPCl<sub>2</sub> mit LDA, sondern um Aminophosphole (Schema 19). Das Diaminophosphan RP[N(Me)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**5**) zeigt deutlich andere Signale im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum. Aus der Darstellung von **5** wurde ein zyklisches Aminophosphol R<sub>cyclo</sub>PN(Me)<sub>2</sub> (**6**) erhalten, welches Signale zeigt, die bestätigen, dass bei der Reaktion von RLi mit PCl<sub>3</sub> auch R<sub>cyclo</sub>PN(*i*-Pr)<sub>2</sub> gebildet wird. Weiterhin wurden die Diazaphospholidine RP(DMCDA) (**7**) und RP(DMDAE) (**8**) dargestellt und, im Falle von **8**, kristallisiert. Die Oxidation zu den entsprechenden Sulfiden RP(S)(DMCDA) (**10**) und RP(S)(DMDAE) (**11**) bzw. zum Selenid RP(Se)(DMDAE) (**12**) wurde durchgeführt, und es wurde gezeigt, dass auch Verbindung **10** von Natriumhydrid in siedendem Xylol reduziert wird. Die Reaktion von Verbindung **8** mit trockenem Methanol führt zum Dimethylphosphonit RP(OMe)<sub>2</sub> (**14**). Vergleichbare Signale wurden auch in der Reaktion von RLi mit PCl<sub>3</sub> beobachtet. Die Redistribution von RP(DMDAE) (**8**) mit PBr<sub>3</sub> führt in Toluol zur hydrolyseanfälligen Verbindung R<sub>cyclo</sub>PBr (**2Br**). Das Ausfallen von AgBr als farbloser Feststoff aus der Reaktion von Verbindung **2Br** mit AgBF<sub>4</sub> bestätigt, dass es sich um das Bromphosphol handeln muss. Versuche, ein entsprechendes Phospheniumsalz zu isolieren, waren nicht erfolgreich. Dies bestätigt Literaturberichte, wonach die Stabilisierung eines Phospheniumions durch Koordination Sauerstoffatome nicht möglich ist.<sup>[1]</sup>



## 8.4 Experimenteller Teil

### 8.4.1 Allgemeines

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Standardverfahren gereinigt, vor dem Gebrauch destilliert und über Molsieb gelagert.<sup>[32]</sup> Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Das Argon wurde zuvor über Molsieb 4 Å getrocknet. Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit den Spektrometern *Bruker DPX-300*, *DRX-400*, *DPX-500*, *Varian Mercury 200* und *Varian Inova 600* ermittelt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die Signale von Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ ) und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85% in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) kalibriert. Für die  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden die Lösungsmittelsignale als interner Standard verwendet ( $\text{C}_6\text{D}_6$ : 128.06 ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : 53.84 ppm,  $\text{CDCl}_3$ : 77.00 ppm). Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erfolgte durch Messung von *g*H<sub>2</sub>SQC- und *g*HMBC-NMR-Spektren. Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *CHNS-932* der Firma *Leco* sowie dem *VarioMicroCube* der Firma *elementar* durchgeführt. Die Elektrospray-Massenspektren wurden mit dem Gerät *Thermoquest Finnigan Instrument* aufgenommen. Dabei diente Acetonitril, Dichlormethan oder Methanol ( $c = 0.1 \text{ mg/ml}$ ) als mobile Phase. Die ESI-Massenspektren und die Elementaranalysen wurden nicht unter inerten Bedingungen durchgeführt. Die IR-Spektren wurden auf einem *Bruker IFS 28 Spektrometer* (KBr) oder *Perkin Elmer Two* (ATR) gemessen und sind in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben. Die Ausgangsverbindungen  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$ ,<sup>[3]</sup>  $(\text{DMDAE})\text{PCl}$ <sup>[2,30]</sup> und  $(\text{DMCDA})\text{PCl}$ <sup>[29]</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

8.4.2 Darstellung von  $R_{\text{cyclo}}\text{PPh}$  (1)

Eine Lösung von LDA (15 ml, 0.75 M, THF:Hexan 1:1) wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 4-*t*-Bu-2,6-[(P(O)(O-*i*-PrO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (3.37 g, 7.28 mmol) in THF (30 ml) versetzt. Die rote Lösung wurde auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgetaut und 7 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde die Lösung mit PhPCl<sub>2</sub> (1.30 g, 7.28 mmol) versetzt und anschließend über 18 h aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) gelöst, worauf sich ein farbloser Feststoff über Nacht absetzte. Vom ausgefallenen kristallinen Diisopropylammoniumchlorid wurde abfiltriert und erneut eingengt. Lösen in Et<sub>2</sub>O, Filtrieren vom erneut gebildeten Feststoff und Versetzen der klaren Lösung mit Hexan führte zur Kristallisation von  $R_{\text{cyclo}}\text{PPh}$  (1). Die Kristalle waren nicht für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet. Nach Waschen mit einem kalten Gemisch aus Et<sub>2</sub>O und Hexan (40 ml, 1:1) wurden 0.8 g (1.02 mmol, 15% d. Th.)  $R_{\text{cyclo}}\text{PPh}$  (1) als Isomerengemisch erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (499.79 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.59 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6\text{ Hz}$ , 3 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 0.76 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6\text{ Hz}$ , 1.5 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 0.94 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6\text{ Hz}$ , 3 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.01 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6\text{ Hz}$ , 1.5 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.09 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6\text{ Hz}$ , 1.5 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.12 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6\text{ Hz}$ , 1.5 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.18 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6\text{ Hz}$ , 3 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.59 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6\text{ Hz}$ , 3 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.36 (m, 6 H), 1.40 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 1.41 (s, 5 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 1.48 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6\text{ Hz}$ , 3 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 3.40 (pseudoseptett,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6\text{ Hz}$ , 2 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 3.71 (pseudoseptett,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6\text{ Hz}$ , 0.5 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 4.65 (m, 2 H), 7.32 (m, 4 H, CH<sub>*ortho/para*</sub>), 7.54 (pt,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 7\text{ Hz}$ , 1.5 H, CH<sub>*meta*</sub>), 7.63 (pt,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 8\text{ Hz}$ , 1.5 H, CH<sub>*meta*</sub>), 7.89 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 12\text{ Hz}$ ,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 21\text{ Hz}$ , 1.5 H, CH<sub>R</sub>), 8.10 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 7\text{ Hz}$ ,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 12\text{ Hz}$ , 1.5 H, CH<sub>R</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (50.28 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 19.1 (s, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 23.0 - 24.3 (m, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 31.1 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 35.2 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 70.9 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{13}\text{C}) = 4\text{ Hz}$ , CH<sub>*i*-PrO</sub>), 71.0 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{13}\text{C}) = 4\text{ Hz}$ , CH<sub>*i*-PrO</sub>), 71.6 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{13}\text{C}) = 3\text{ Hz}$ , CH<sub>*i*-PrO</sub>), 71.8 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{13}\text{C}) = 3\text{ Hz}$ , CH<sub>*i*-PrO</sub>), 72.0 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{13}\text{C}) = 3\text{ Hz}$ , CH<sub>*i*-PrO</sub>), 72.2 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{13}\text{C}) = 3\text{ Hz}$ , CH<sub>*i*-PrO</sub>), 127.8 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 8\text{ Hz}$ , CH<sub>*ortho*</sub>), 128.0 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 8\text{ Hz}$ , CH<sub>*ortho*</sub>), 129.2 (dd,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3\text{ Hz}$ ,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 15\text{ Hz}$ , CH<sub>R</sub>), 130.4 (d,  $^4J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 5\text{ Hz}$ , CH<sub>*para*</sub>), 132.9 (d,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 24\text{ Hz}$ , CH<sub>*meta*</sub>), 133.0 (d,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 24\text{ Hz}$ , CH<sub>*meta*</sub>), 133.8 (dd,  $^4J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3\text{ Hz}$ ,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 24\text{ Hz}$ , CH<sub>R</sub>), 138.8 (nicht aufgelöst, C1), 139.6 (nicht aufgelöst, C2), 153.7 (t,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 12\text{ Hz}$ , C<sub>*t*-Bu</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR**

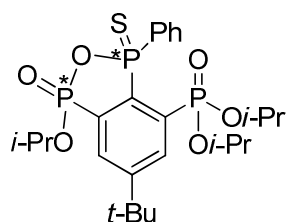
(81.02 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 17.75 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11$  Hz), 17.77 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11$  Hz), 32.4 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 68$  Hz), 33.2 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 73$  Hz), 103.45 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 68$  Hz), 104.5 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11$  Hz,  $^2J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 73$  Hz). **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 527.2 (M + H)<sup>+</sup>, 571.1 (M + K)<sup>+</sup>, 1073.6 (M<sub>2</sub> + H)<sup>+</sup>.

### 8.4.3 Reaktion von Verbindung 1 mit W(CO)<sub>6</sub>

Eine Suspension von Verbindung **1** (150 mg, 285  $\mu\text{mol}$ ), RH (150 mg, 325  $\mu\text{mol}$ ) und W(CO)<sub>6</sub> (201 mg, 571  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (10 ml) wurde für 12 h am Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, und Sublimation von überschüssigem W(CO)<sub>6</sub> wurde der zurückbleibende Feststoff mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) 14.7 (s, Integral 16%, *a* und *b*), 16.8 (s, Integral 62%, RH), 23.7 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 7$  Hz,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 41$  Hz, Integral 4%, *a'*), 25.05 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 5$  Hz,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 39$  Hz, Integral 14%, *b'*), 120.5 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 39$  Hz,  $^1J(^{31}\text{P} - ^{183}\text{W}) = 260$  Hz, Integral 9%, *b''*), 122.4 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 7$  Hz,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 41$  Hz, Integral 2%, *a''*).

### 8.4.4 Darstellung von R<sub>cyclo</sub>P(S)Ph (**4**)



Eine Lösung von LDA (16.0 ml, 0.75 M, THF:Hexan 1:1) wurde bei  $-78$  °C mit 4-*t*-Bu-2,6-[(P(O)(O-*i*-PrO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (4.0 g, 8.62 mmol) in THF (30 ml) versetzt. Die rote Lösung wurde auf  $-30$  °C aufgetaut und 7 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf  $-78$  °C wurde die Lösung mit PhPCl<sub>2</sub> (2.3 ml, 12.92 mmol) versetzt und anschließend über 18 h aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) gelöst, worauf sich ein farbloser Feststoff über Nacht absetzte. Vom ausgefallenen kristallinen Diisopropylammoniumchlorid wurde abfiltriert und erneut eingeeengt. Der Feststoff wurde in Toluol aufgenommen und mit Schwefel (0.2 g, 8.62 mmol) versetzt. Nach 32 h Rühren wurde das Lösungsmittel erneut entfernt und mit Et<sub>2</sub>O aufgenommen. Nach Zugabe von Hexan bis zum Erreichen eines 60:40 Gemischs bildeten sich farblose Kristalle von R<sub>cyclo</sub>P(S)Ph (**4**) (1.5 g, 2.62 mmol, 30% d. Th.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.75 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 5$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 0.97 (s, 9 H,  $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$ ), 0.99 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 5$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 1.13 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 5$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 1.20 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 5$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 1.25 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 5$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 4.09 (pseudoseptett,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 5$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 4.98 (pseudoseptett,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 6.99 (m, 4 H,  $\text{CH}_{ortho}$ ), 8.13 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_{meta}$ ), 8.13 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 2$  Hz,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_R$ ), 8.37 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 5$  Hz,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 15$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_R$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.77 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 24.2 (m,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 30.9 (s,  $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$ ), 35.5 (s,  $\text{C}_{t\text{-Bu}}$ ), 71.5 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz,  $\text{CH}_{i\text{-PrO}}$ ), 72.2 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz,  $\text{CH}_{i\text{-PrO}}$ ), 74.4 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 5$  Hz,  $\text{CH}_{i\text{-PrO}}$ ), 127.9 (überlappt, C2/6), 128.4 (s,  $\text{CH}_{ortho}$ ), 128.5 (s,  $\text{CH}_{meta}$ ), 131.4 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 15$  Hz,  $\text{CH}_R$ ), 133.6 (dd,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz,  $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 118$  Hz, C1), 134.4 (s,  $\text{CH}_{para}$ ), 136.7 (pt,  $^{2/3}J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 6$  Hz,  $\text{CH}_{meta}$ ), 142.2 (d,  $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 110$  Hz,  $\text{C}_{ipso}$ ), 156.9 (t,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz,  $\text{CH}_{para}$ ).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (121.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 12.55 (pt,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 7$  Hz,  $\text{RP}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2$ ), 17.2 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 7$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz,  $\text{RP}(\text{OP})(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})$ ), 82.0 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 7$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz,  $\text{RP}(\text{S})(\text{OP})\text{Ph}$ ). **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 559.1 (M + H)<sup>+</sup>. **Schmelzpunkt** 152 °C (Zers.). **Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{O}_6\text{P}_3\text{S}$  (558.5440 g/mol): C, 53.76; H, 6.68. Gefunden: C, 53.4; H, 6.8; N, 0.4.

#### 8.4.5 Reaktion von Verbindung 4 mit $\text{Au}(\text{Me}_2\text{S})\text{Cl}$

Eine Lösung von Verbindung 4 (30 mg, 54  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Au}(\text{Me}_2\text{S})\text{Cl}$  (16 mg, 54  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 ml) wurde für zwei Stunden unter Lichtausschluss gerührt. Die Lösung wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 ml) versetzt, worauf ein farbloser Niederschlag ausfiel. Hierbei handelte es sich um das Edukt  $\text{Au}(\text{Me}_2\text{S})\text{Cl}$ , welches mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektrum der Lösung zeigt nur Verbindung 4.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 12.55 (pt,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 7$  Hz,  $\text{RP}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2$ ), 17.2 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 7$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz,  $\text{RP}(\text{OP})(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})$ ), 82.0 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 7$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz,  $\text{RP}(\text{S})(\text{OP})\text{Ph}$ ).

#### 8.4.6 Reaktion von Verbindung 4 mit PdBr<sub>2</sub>

Eine Lösung von Verbindung 4 (30 mg, 54 μmol) und PdBr<sub>2</sub> (14 mg, 54 μmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 ml) wurde für eine Stunde gerührt, wobei sich die Lösung nach vier Minuten zunehmend rot färbte.

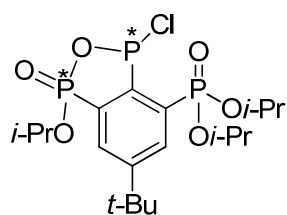
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.49 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 11.9 (bs, Integral 35%, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 22.2 (bs, Integral 31%, RP(OP)(O)(O*i*-Pr)), 82.9 (bs, Integral 35%, RP(S)(OP)Ph).

#### 8.4.7 Reaktion von Verbindung 4 mit CuCl

Eine farblose Lösung von Verbindung 4 (30 mg, 54 μmol) und CuCl (5 mg, 54 μmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 ml) und MeCN (1 ml) wurde für zwei Stunden unter Lichtausschluss gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der zurückbleibende gelbe Feststoff mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie untersucht.

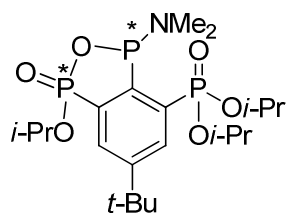
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81.02 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 13.0 (bs, Integral 28%, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 17.6 (s, Integral 36%, RP(OP)(O)(O*i*-Pr)), 81.6 (s) überlappend mit 82.4 (b, Integral 36%, RPS(OP)Ph). ESIMS (MeCN, m/z): Positiver Modus, 662.1 (M + Cu + MeCN)<sup>+</sup>, 1179.1 (M<sub>2</sub> + Cu)<sup>+</sup>.

#### 8.4.8 Reaktion von RLi mit PCl<sub>3</sub> – Versuch der Darstellung von R<sub>cyclo</sub>PCl (2Cl)



Eine Lösung von LDA (15 ml, 0.75 M, THF: Hexan 1:1) wurde bei –78 °C mit 4-*t*-Bu-2,6-[(P(O)(O-*i*-PrO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (3.37 g, 7.3 mmol) in THF (30 ml) versetzt. Die rote Lösung wurde auf –30 °C aufgetaut und 7 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf –78 °C wurde die Lösung mit PCl<sub>3</sub> (0.6 ml, 1.00 g, 7.3 mmol) versetzt und anschließend über 18 h aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der blass gelbe Feststoff wurde mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie untersucht.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 16.6 (d, *J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 11 Hz), 34.0 (d, *J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 85 Hz), 133.8 (d, *J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 11 Hz, *J*(<sup>31</sup>P – <sup>31</sup>P) = 85 Hz). ESIMS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, m/z): Positiver Modus, 935 ((R<sub>cyclo</sub>P)<sub>2</sub>Cl)<sup>+</sup>, 973 ((R<sub>cyclo</sub>P)<sub>2</sub>HCl + K)<sup>+</sup>.

8.4.9 Reaktion von RLi mit (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PCl - Darstellung von Verbindung 5 und 6

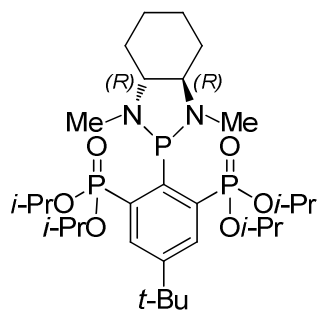
Eine Lösung von LDA (2.17 ml, 0.75 M, THF: Hexan 1:1) wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 4-*t*-Bu-2,6-[(P(O)(O-*i*-PrO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (0.54 g, 1.16 mmol) in THF (10 ml) versetzt. Die rote Lösung wurde auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgetaut und 7 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde die Lösung mit (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PCl (0.14 ml, 0.15 g, 1.16 mmol) versetzt und anschließend über 18 h aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und filtriert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum zeigt das gelbe Öl im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum folgende Signale:

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.3 (bs, Integral 32%, **5**), 15.3 (bs, Integral 9%), 15.8 (m, Integral 7%, **6**), 16.9 (s, RH, Integral 25%), 28.3 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 81\text{ Hz}$ ,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 5\text{ Hz}$ , **6**) und 28.3 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 71\text{ Hz}$ ,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 3\text{ Hz}$ , Integral 7%, **6**), 97.5 (bs, Integral 18%, **5**), 103.7 (bs, Integral 4%), 123.8 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10\text{ Hz}$ ,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 75\text{ Hz}$ , Integral 7%, **6**), 125.0 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11\text{ Hz}$ ,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 81\text{ Hz}$ , Integral 7%, **6**).

Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum ( $10^{-6}$  mbar) auf  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt und der Rückstand dreimal mit Hexan gewaschen. Die Hexanphasen wurden verworfen. So wurden 0.015 g (0.3 mmol, 5% d. Th.) R<sub>cyclo</sub>PNMe<sub>2</sub> (**6**) als farbloser Feststoff isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.95-1.35 (m, 27 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 2.57 (bs, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.82 (bs, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 4.68 (pseudoseptett,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6\text{ Hz}$ , 1 H, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 4.86 (pseudoseptett,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6\text{ Hz}$ , 2 H, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 8.23 (m, 2 H, CH<sub>R</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 16.3 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 4\text{ Hz}$ ,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12\text{ Hz}$ , RP(O)(O-*i*-Pr)<sub>2</sub>), 26.8 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 4\text{ Hz}$ ,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 74\text{ Hz}$ , RP(OP)(O-*i*-Pr)), 27.4 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 4\text{ Hz}$ ,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 78\text{ Hz}$ , RP(OP)(O-*i*-Pr)), 122.2 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12\text{ Hz}$ ,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 74\text{ Hz}$ , RP(OP)N<sub>2</sub>), 123.5 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12\text{ Hz}$ ,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 82\text{ Hz}$ , RP(OP)N<sub>2</sub>).

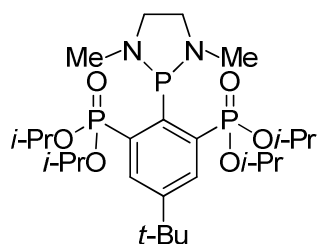
## 8.4.10 Darstellung von RP(DMCDA) (7)



Zu einer Lösung aus LDA, dargestellt aus *n*-BuLi (1.2 ml, 2.0 mmol, 1.6 M in Hexan) und DIPA (0.3 ml, 2.2 mmol) in THF (10 ml), wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  RH (0.91 g, 2.0 mmol) in fester Form zugegeben. Die rötliche Lösung wurde auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgetaut und 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde (*R,R*-DMCDA)PCl (1.0 ml, 0.81 g, 3.9 mmol) langsam zugetropft und die tiefrote Lösung auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Feststoff aus Hexan umkristallisiert und im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.07 (d,  $^1J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{2c\text{-Hex}}$ ), 1.14 (m,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$  und  $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$ ), 1.23 (d,  $^1J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{2c\text{-Hex}}$ ), 1.30 (pt,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 2.35 (d,  $^1J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 16$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{2c\text{-Hex}}$ ), 2.44 (d,  $^1J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 12$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{2c\text{-Hex}}$ ), 2.97 (d,  $^1J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 15$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_{3c\text{-Hex}}$ ), 3.17 (d,  $^1J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 15$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{3c\text{-Hex}}$ ), 4.80 (m, 2 H,  $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 4.95 (m, 2 H,  $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 8.36 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 16$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_R$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 15.5 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz,  $\text{RP(O)(Oi-Pr)}_2$ , Integral 55%), 16.4 (s, RH, Integral 12%), 132.1 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz,  $\text{RPN}_2$ , Integral 33%).

## 8.4.11 Darstellung von RP(DMDAE) (8)



Zu einer Lösung aus LDA, dargestellt aus *n*-BuLi (9.4 ml, 13.1 mmol, 1.4 M in Hexan) und Diisopropylamin (2.0 ml, 14.4 mmol) in THF (60 ml), wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  RH (6.1 g, 13.1 mmol) in fester Form zugegeben. Die rötliche Lösung wurde auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgetaut und 7 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde (DMDAE)PCl (4.0 g, 26.2 mmol) langsam zugegeben und die rote Lösung auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Feststoff in Hexan gelöst und vom Niederschlag abfiltriert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, dem nicht reagierten Edukt (DMDAE)PCl und des Nebenprodukts  $(i\text{-Pr})_2\text{NP(DMDAE)}$  ( $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-2}$  mbar) sowie eines Teils des nicht reagierten Liganden RH (Kugelrohrdestille,  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-6}$  mbar) wurde der erhaltene Feststoff aus Hexan

bei 4 °C kristallisiert. So wurden 1.0 g (1.6 mmol, 12% d.Th.) RP(DMDAE) (**8**) als farbloser Feststoff isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.10 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 1.18 (s, 9 H, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 1.30 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 2.60 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 2.72 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 3.11 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 16$  Hz, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 4.77 (q,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 4 H, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 8.12 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 2$  Hz,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 15$  Hz, 2 H, CH<sub>R</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.68 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 24.4 (s, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 24.7 (s, CH<sub>3*i*-PrO</sub>), 31.4 (s, CH<sub>3*t*-Bu</sub>), 34.8 (s, C<sub>*t*-Bu</sub>), 44.5 (d,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 33$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 55.7 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 7$  Hz, CH<sub>2</sub>), 70.4 (bs, CH<sub>*i*-PrO</sub>), 133.7 (s, CH<sub>R</sub>), 148.8 (s, C<sub>C*t*-Bu</sub>), 152.4 (C<sub>1</sub>), 159.6 (C<sub>2</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 17.2 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 129.5 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz, RPN<sub>2</sub>). **Elementaranalyse** berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>49</sub>O<sub>6</sub>P<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (578.60 g/mol): C, 53.97; H, 8.54; N, 4.84. Gefunden: C, 53.7; H, 8.9; N, 5.0. **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 509.1 (M - 2 Propen + 3 H)<sup>+</sup>, 537.1 (M - Propen + H)<sup>+</sup>, 579.2 (M + H)<sup>+</sup>, 597.3 (M + H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>. **Schmelzpunkt** 84 °C.

#### 8.4.12 Reaktion von Verbindung **8** mit Pd(COD)Cl<sub>2</sub>

Verbindung **8** wurde in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst und mit Pd(COD)Br<sub>2</sub> versetzt. Die gelb gefärbte Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Es fand keine Reaktion statt. Nach Trocknen des NMR-Röhrchens im Vakuum zum Vertreiben des COD-Liganden und erneuten Lösen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> fand keine Reaktion statt.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (81.02 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 17.2 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz, RP(O)(O*i*-Pr)<sub>2</sub>), 129.5 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz, RPN<sub>2</sub>).

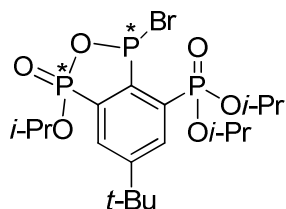
#### 8.4.13 Reaktion von Verbindung **8** mit etherischer HCl

Ein NMR-Röhrchen wurde mit Verbindung **8** gefüllt und mit wasserfreiem C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> versetzt. Anschließend wurde zu dieser Lösung ein Tropfen HCl in Ether gegeben. Es bildete sich ein feiner farbloser Niederschlag.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (81.02 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 6.65 (m, Integral 6%), 14.2 (b, Integral 4%), 14.6 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 5$  Hz, Integral 18%), 15.2 (b, Integral 3%), 15.63

(d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 5$  Hz, Integral 26%), 16.2 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz, Integral 42%), 16.6 (s, RH, Integral 12%), 21.7 (t,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz, Integral 15%).

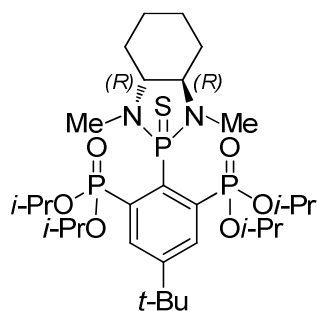
#### 8.4.14 Darstellung von $\text{R}_{\text{cyclo}}\text{PBr}$ (**2Br**)



Eine Lösung aus  $\text{RP}(\text{DMDAE})$  (**8**, 56 mg, 97  $\mu\text{mol}$ ) wurde mit  $\text{PBr}_3$  (83  $\mu\text{l}$ , 131 mg, 484  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 ml) zur Reaktion gebracht. Die zuvor klare Lösung färbte sich zunächst gelb, bevor eine Trübung einsetzt. Nach 30 Minuten wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum eingengt und getrocknet. Der gelbe Rückstand wurde zur Abtrennung von RH in Hexan aufgenommen, 10 Minuten gerührt und die Hexanlösung abdekantiert. Der gelbe Rückstand wurde zur Abtrennung der Salze in Benzol suspendiert, 10 Minuten gerührt und vom gelben Rückstand abfiltriert. Nach Entfernen des Benzols im Vakuum wurden 17 mg (46  $\mu\text{mol}$ , 48% d. Th.) des Bromophosphols  $\text{R}_{\text{cyclo}}\text{PBr}$  (**2Br**) als farbloses, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliches Öl isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (599.83 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.94 (s, 9 H,  $\text{CH}_3_{t\text{-Bu}}$ ), 1.21 (pdt,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 18 H,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 4.55 (pseudoheptett,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_{i\text{-PrO}}$ ), 4.71 (pseudoheptett,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_{i\text{-PrO}}$ ), 5.04 (pseudoheptett,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_{i\text{-PrO}}$ ), 7.95 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 2$  Hz,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 14$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_R$ ), 8.12 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 1$  Hz,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_R$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (150.84 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.5 - 24.1 (m,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 30.3 (s,  $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$ ), 34.9 (s,  $\text{C}_{t\text{-Bu}}$ ), 71.7 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 6$  Hz,  $\text{CH}_{i\text{-PrO}}$ ), 73.2 (s,  $\text{CH}_{i\text{-PrO}}$ ), 128.4 (d,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 38$  Hz, C2), 129.6 (dd,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 2$  Hz,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 15$  Hz,  $\text{CH}_R$ ), 132.2 (nicht aufgelöst, C1), 133.6 (d,  $^4J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz,  $\text{CH}_R$ ), 155.9 (t,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 9$  Hz,  $\text{C}_{Ct\text{-Bu}}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (121.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 17.0 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 14$  Hz,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 2$  Hz), 34.05 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 84$  Hz), 135.55 (dd,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 14$  Hz,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 84$  Hz). **ESIMS** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , m/z): Positiver Modus, 553.2 ( $\text{M} + \text{Na}$ )<sup>+</sup>, 467.1 ( $\text{M} - \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ )<sup>+</sup>. Negativer Modus, 81.1 ( $\text{Br}^-$ ).

## 8.4.15 Darstellung von RP(S)(DMCDA) (10)



Zu *in situ* erzeugtem RP(DMCDA) (8), dargestellt aus *n*-BuLi (1.2 ml, 2.0 mmol, 1.6 M in Hexan), DIPA (0.3 ml, 0.2 g, 2.2 mmol), RH (0.9 g, 2.0 mmol) und (DMCDA)PCl (1 ml, 0.8 g, 3.9 mmol) gelöst in Toluol (5 ml), wurde Schwefel (0.1 g, 3.9 mmol) gegeben. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur wurde vom entstandenen Feststoff filtriert und die klare Lösung eingeeengt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Et<sub>2</sub>O mehrfach gewaschen. Die Waschlösungen wurden um  $\frac{3}{4}$  ihres Volumens eingeeengt, worauf bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  RP(S)(DMCDA) (10) ausfiel. Die Verbindung wurde aus THF bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  kristallisiert.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81.02 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.9 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11\text{ Hz}$ , RP(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub>), 91.0 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11\text{ Hz}$ , RPSN<sub>2</sub>). ESIMS (MeCN, *m/z*): Positiver Modus, 665.2 (M + H)<sup>+</sup>, 1287.6 (M<sub>2</sub> + H<sup>+</sup>), 1346.7 (M<sub>2</sub> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), 1351.9 (M<sub>2</sub> + Na<sup>+</sup>).

## 8.4.16 Reduktion von Verbindung 10 mit NaH in Xylol

Eine Suspension aus RP(S)(DMCDA) (10, 100 mg, 164  $\mu\text{mol}$ ) und NaH (8 mg, 336  $\mu\text{mol}$ ) in Xylol (5 ml) wurde zwei Tage am Rückfluss erhitzt. Der Verlauf der Reduktion wurde mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 45 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen, das Xylol im Hochvakuum ( $10^{-2}$  mbar) abdestilliert und der erhaltene Feststoff mit Toluol extrahiert. In der Toluol-Phase wurde kein Produkt gefunden. Der Feststoff erwies sich als unlöslich in gängigen Lösungsmitteln wie Aceton, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Et<sub>2</sub>O.

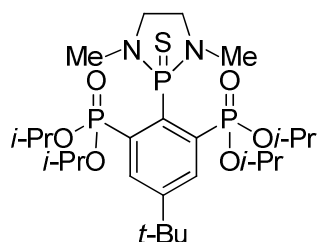
**Nach 3 h:** Kein Umsatz

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81.02 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 15.0 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11\text{ Hz}$ , RP(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub>, Integral 62%), 16.9 (s, RH, Integral 7%), 90.95 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11\text{ Hz}$ , RP(S)N<sub>2</sub>, Integral 33%).

**Nach 27 h:** Umsatz

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81.02 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.9 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11\text{ Hz}$ , RP(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub>, Integral 13%), 16.86 (s, RH, Integral 12%), 17.1 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10\text{ Hz}$ , RP(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub>, Integral 31%), 24.1 (s, Integral 21%), 91.0 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 11\text{ Hz}$ , RP(S)N<sub>2</sub>, Integral 9%), 133.4 (bs, RPN<sub>2</sub>, Integral 15%).

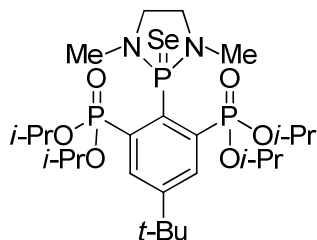
## 8.4.17 Darstellung von RP(S)(DMDAE) (11)



Zu einer Lösung aus RP(DMDAE) (**8**, 90 mg, 156  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (2 ml) wurde Schwefel (5 mg, 156  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und zehn Minuten gerührt. Die nun gelbliche Lösung wurde filtriert, mit wenig Toluol nachgespült und eingengt. Nach Fällung mit Hexan wurde Verbindung **10** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 50 mg (82  $\mu\text{mol}$ , 50% d. Th.) erhalten. Farblose Kristalle der Verbindung wurden als längliche Nadeln aus Toluol erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.20 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 1.34 (s,  $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$ ), 1.37 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 2.79 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 14$  Hz, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.05 (m, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.24 (m, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.78 (q,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{i\text{-PrO}}$ ), 8.00 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 16$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_R$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.8 (t,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 24.2 (t,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 30.8 (s,  $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$ ), 34.8 (s,  $\text{C}_{t\text{-Bu}}$ ), 36.1 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz,  $\text{NMe}$ ), 49.6 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 4$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 70.9 (t,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $\text{CH}_{i\text{-PrO}}$ ), 134.8 (dd,  $^4J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 11$  Hz,  $\text{CH}_R$ ), 137.2 (nicht aufgelöst, C1), 144.4 (nicht aufgelöst, C2), 150.9 (dd,  $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $^4J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 16$  Hz,  $\text{C}_{Ct\text{-Bu}}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.2 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz,  $\text{RP(O)(Oi-Pr)}_2$ ), 86.0 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz,  $\text{RP(S)N}_2$ ). **ESIMS** (MeCN,  $m/z$ ): Positiver Modus, 611.3 ( $\text{M} + \text{H}$ )<sup>+</sup>. **Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_3\text{S}$  (610.1 g/mol): C, 51.1; H, 8.1; N, 4.6. Gefunden: C, 50.7; H, 8.1; N, 4.4. **Schmelzpunkt** 130 °C.

## 8.4.18 Darstellung von RP(Se)(DMDAE) (12)

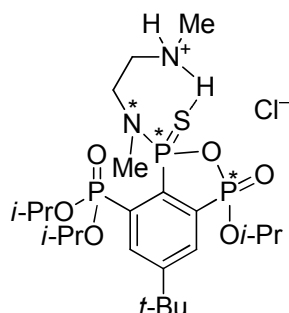


Ein NMR-Röhrchen wurde mit RP(DMDAE) (**8**, 10 mg, 3  $\mu\text{mol}$ ) und mit  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.6 ml) gefüllt. In dieses NMR-Röhrchen wurde schwarzes Selenpulver (10 mg, 13  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und im Ultraschallbad behandelt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. Nach sechs Stunden Behandlung im Ultraschallbad war die Reaktion vollständig. Die Probe wurde über Watte filtriert, im Vakuum eingengt und ergab 9 mg (14  $\mu\text{mol}$ , 53% d. Th.) des

Phospholidinselenids  $\text{RP}(\text{Se})(\text{DMDAE})$  (**12**) als blass gelben Feststoff. Nichtlösbare verzwilligte Kristalle wurden aus Toluol erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (499.79 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.20 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 1.34 (s, 9 H,  $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$ ), 1.39 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 2.84 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 14$  Hz, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.01 (m, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.14 (m, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.79 (q,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{i\text{-PrO}}$ ), 8.01 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 16$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_R$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.68 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.8 (s,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 24.1 (s,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 30.8 (s,  $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$ ), 34.8 (s,  $\text{C}_{t\text{-Bu}}$ ), 37.6 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 49.9 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 70.9 (t,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $\text{CH}_{i\text{-PrO}}$ ), 131.9 (s, C1), 134.8 (s,  $\text{CH}_R$ ), 145.1 (s, C2/6), 150.8 (s,  $\text{C}_{t\text{-Bu}}$ ).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.8 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz,  $\text{RP}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2$ ), 16.7 (s,  $\text{RH}$ , 6%), 20.53 (s, 4%), 24.01 (t,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz, 5%), 85.8 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz,  $^1J(^{31}\text{P} - ^{77}\text{Se}) = 825$  Hz,  $\text{RP}(\text{Se})\text{N}_2$ ). **ESIMS** (MeCN,  $m/z$ ): Positiver Modus, 659.2 ( $\text{M} + \text{H}$ )<sup>+</sup>, 697.2 ( $\text{M} + \text{K}$ )<sup>+</sup>, 1355.6 ( $\text{M}_2 + \text{H}$ )<sup>+</sup>.

#### 8.4.19 Darstellung von $[\text{R}_{\text{cyclo}}\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H}_2)\text{Me}]\text{Cl}$ (**13**)

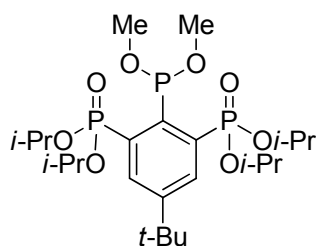


Eine Lösung aus  $\text{RP}(\text{S})(\text{DMDAE})$  (73 mg, 120  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 ml) wurde bei 0 °C mit  $\text{HCl}$  (8 Äq., 1 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) versetzt. Aus dieser Lösung fällt sofort ein farbloser Feststoff aus. Nach 30 Minuten Rühren und Auftauen auf Raumtemperatur wurde die überstehende Lösung dekantiert und der verbleibende Feststoff zweimal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Die Waschlösungen wurden verworfen und das verbleibende farblose  $[\text{R}_{\text{cyclo}}\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H}_2)\text{Me}]\text{Cl}$  (53 mg, 88  $\mu\text{mol}$ , 73% d. Th.) im Vakuum getrocknet.

**$^1\text{H-NMR}$**  (499.79 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.23 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 1.28 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 1.30 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 1.32 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 1.35 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 1.38 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 1.41 (s, 9 H,  $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$ ), 1.45 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 1.47 (m, 4 H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 2.63 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^1\text{H}) = 13$  Hz, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.65 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^1\text{H}) = 14$  Hz, 1 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.82 (m, 3 H,  $\text{H}_2\text{NCH}_3$ ), 3.10 – 3.43 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.68 (bs, 1 H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.80 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2 H,  $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 4.88 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1 H,  $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 8.03 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 15$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^1\text{H}) = 2$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_R$ ), 8.14 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 15$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^1\text{H}) = 5$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_R$ ), 9.07 (d,  $^1J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) =$

72 Hz, 1 H, NH), 10.93 (d,  $^1J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 72$  Hz, 1 H, NH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 24.0 (m,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 30.8 (s,  $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$ ), 36.0 (s,  $\text{C}_{t\text{-Bu}}$ ), 32.8 (s,  $\text{H}_2\text{NMe}$ ), 36.0 (s,  $\text{C}_{t\text{-Bu}}$ ), 35.5 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 29$  Hz,  $\text{NCH}_3$ ), 43.6 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 7$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 46.6 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 6$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 73.2 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 6$  Hz,  $\text{CH}_{i\text{-PrO}}$ ), 74.5 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 8$  Hz,  $\text{CH}_{i\text{-PrO}}$ ), 129.0 (nicht aufgelöst,  $\text{CH}_R$ ), 136.8 (nicht aufgelöst,  $\text{CH}_R$ ), 130.5 (nicht aufgelöst, C2), 132.4 (nicht aufgelöst, C1), 136.1 (nicht aufgelöst, C3), 157.5 (nicht aufgelöst,  $\text{C}_{\text{C}_{t\text{-Bu}}}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.85 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz,  $\text{RP}(\text{OP})(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})$ , Integral 38%), 12.6 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 5$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz,  $\text{RP}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2$ , Integral 23%), 12.9 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz,  $\text{RP}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2$ , Integral 7%), 76.3 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz,  $\text{RP}(\text{OP})(\text{S})\text{N}$ , Integral 7%), 77.2 (dd,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 5$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz,  $\text{RP}(\text{OP})(\text{S})\text{N}$ , Integral 23%). **ESIMS** (MeCN, m/z): Positiver Modus, 569.2 ( $\text{M}$ )<sup>+</sup>. **Schmelzpunkt** 80 °C (Zers.). **Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{ClN}_2\text{O}_6\text{P}_3\text{S}$  (605.04 g/mol): C, 44.66; H, 7.33; N, 4.63. Gefunden: C, 41.4; H, 6.6; N, 4.1.

#### 8.4.20 Darstellung von $\text{RP}(\text{OMe})_2$ (14)



Eine Lösung aus  $\text{RP}(\text{DMDAE})$  (**8**, 56 mg, 97  $\mu\text{mol}$ ) und MeOH (5 ml) wurde für drei Tage am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Öl im Hochvakuum vom Amin befreit. Nach erneutem Lösen des Öls in Hexan (5 ml), Filtration vom gebildeten farblosen Feststoff und erneutem Einengen im Vakuum wurde  $\text{RP}(\text{OMe})_2$  (**14**, 24 mg, 43  $\mu\text{mol}$ , 45% d. Th.) erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.15 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 1.18 (s, 14 H,  $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$  und  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 1.27 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_{3i\text{-PrO}}$ ), 3.75 (d,  $^3J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 12$  Hz, 6 H,  $\text{P-OCH}_3$ ), 4.77 (pq,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{i\text{-PrO}}$ ), 8.33 (dd,  $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 2$  Hz,  $^4J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 16$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_R$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 16.3 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 9$  Hz,  $\text{RP}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2$ ), 168.7 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 9$  Hz,  $\text{RP}(\text{OMe})_2$ ). **ESIMS** (MeOH, m/z): Positiver Modus, 523.2 ( $\text{RPOMe}$ )<sup>+</sup>, 593.2 ( $\text{RPOMe}_2 + \text{K}$ )<sup>+</sup>.

Die Substanz war durch Spuren von DMDAE verunreinigt.

**8.4.21 Reaktion von Verbindung 8 mit MeOH-D<sub>4</sub>**

Verbindung **8** wurde in MeOH-D<sub>4</sub> gelöst und mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie untersucht. Es bildet sich langsam das Dimethoxyphosphonit RP(OMe)<sub>2</sub> (**14**).

Direkt nach Abfüllen: 3% Umsatz

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, MeOH-D<sub>4</sub>):  $\delta$  (ppm) = 9.8 (s, Integral 1%), 11.7 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 8$  Hz, Integral 3.5%), 13.7 (s, Integral 1%), 15.8 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 8$  Hz, RP(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub> (**14**), Integral 10%), 16.4 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, RP(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub> (**8**) und RH, Integral 55%), 18.5 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 8$  Hz, Integral 3%), 128.4 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, **8**, Integral 22%), 142.8 (bs, Integral 3%).

Nach 1 d: 34% Umsatz

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81.02 MHz, MeOH-D<sub>4</sub>):  $\delta$  (ppm) = 10.0 (s, Integral 1%), 11.85 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 8$  Hz, Integral 3%), 13.8 (s, Integral 2%), 15.95 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 8$  Hz, RP(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub>, (**14**) Integral 34%), 16.5 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, RP(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub> (**8**), Integral 30%), 16.7 (s, RH, Integral 2%), 18.65 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 8$  Hz, Integral 4%), 128.6 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, RPN<sub>2</sub> (**8**), Integral 10%), 142.8 (b, **14**, Integral 15%).

Nach 2 d: 41% Umsatz

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81.02 MHz, MeOH-D<sub>4</sub>):  $\delta$  (ppm) = 11.85 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 8$  Hz, Integral 3%), 13.8 (b, Integral 4%), 15.95 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 8$  Hz, RP(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub> (**14**), Integral 41%), 16.5 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, RP(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub> (**8**), Integral 20%), 16.7 (s, RH, Integral 7%), 18.65 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 8$  Hz, Integral 4%), 128.6 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 10$  Hz, RPN<sub>2</sub> (**8**), Integral 1%), 142.8 (b, **14**, Integral 15%), 168.8 (b, Integral 5%).

Nach 5 d: vollständiger Umsatz

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.49 MHz, MeOH-D<sub>4</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.3 (s, Integral 4%), 11.8 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 8$  Hz, Integral 3%), 16.3 (d,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 9$  Hz, RP(O)(*Oi*-Pr)<sub>2</sub> (**14**), Integral 63%), 18.1 (d,  $J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 8$  Hz, Integral 3%), 168.7 (t,  $^3J(^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}) = 9$  Hz, RP(OMe)<sub>2</sub> (**14**), Integral 27%).

## 8.5 Kristallographie

Die Messung der Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindungen **4**, **8** und **10** wurde auf einem Gerät vom Typ *XcaliburS CCD Diffraktometer* mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å) bei 110 K durchgeführt. Zur Lösung der Strukturen wurde die direkte Methode SHELXS97<sup>[1]</sup> und anschließende sukzessive Differenzfouriersynthese verwendet. Zur Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate SHELXL97<sup>[2]</sup> verwendet. Atomstreuaktoren für neutrale Atome und Real- und Imaginärteile der Dispersion wurden den International Tables for X-Ray Crystallography<sup>[3]</sup> entnommen. Abbildungen wurden mit den Programmen SHELXP<sup>[4]</sup> und Diamond 3.0<sup>[5]</sup> erstellt. In Verbindung **4** ist die *iso*-Propylgruppe C(24) – C(26) über zwei Positionen mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 zu 50 fehlgeordnet. In Verbindung **10** ist die *iso*-Propylgruppen C(12) und C(13) über zwei Positionen im Verhältnis 55 zu 45, *iso*-Propylgruppen C(22) und C(23) über zwei Positionen im Verhältnis 50 zu 50 und *iso*-Propylgruppen C(24) – C(26) über zwei Positionen im Verhältnis 60 zu 40 fehlgeordnet.

- (1) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **1990**, A46, 467.
- (2) Sheldrick, G. M. SHELXL97; University of Göttingen, Deutschland, **1997**.
- (3) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **1992**; Teil C.
- (4) Sheldrick, G. M. *SHELXL. Release 5.1 Software Reference Manual*, Bruker AXS; Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- (5) Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization  
Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Deutschland.

## 8. Versuche zur Darstellung von Phospholen und Phospheniumionen

**Tabelle 4: Kristalldaten der Verbindungen 4, 8 und 11.**

	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>11</b>
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>37</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub> S	C <sub>26</sub> H <sub>49</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>49</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub> S
Molgewicht /g/mol	558.52	578.58	610.64
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Kristallgröße /mm	0.50 x 0.26 x 0.12	0.50 x 0.50 x 0.36	0.42 x 0.18 x 0.10
Raumgruppe	<i>P2(1)/n</i>	<i>P2(1)/n</i>	<i>P2(1)/n</i>
a /Å	17.5955(12)	13.7508(8)	11.2492(4)
b /Å	9.3474(5)	11.5457(5)	19.6515(7)
c /Å	19.9794(14)	20.8159(12)	14.6393(7)
α /°	90	90	90
β /°	11.512(8)	107.691(6)	95.931(4)
γ /°	90	90	90
V / Å <sup>3</sup>	3057.2(3)	3148.5(3)	3218.9(2)
Z	4	4	4
P <sub>calc</sub> / Mg/m <sup>3</sup>	1.213	1.221	1.260
μ /mm <sup>-1</sup>	0.297	0.228	0.289
F(000)	1184	1248	1312
θ-Winkel	2.19 bis 26.49	2.35 bis 25.50	2.41 bis 25.50
h, k, l Werte	-22<=h<=22, -11<=k<=11, -25<=l<=25	-16<=h<=16, -13<=k<=13, -25<=l<=25	-13<=h<=13, -23<=k<=23, -17<=l<=17
gemessene Reflexe	49829	23469	25725
Vollständigkeit zu θ <sub>max</sub>	100.0%	99.9%	99.9%
Unabhängige Reflexe	6333	5849	6001
R[Int]	0.0463	0.0409	0.0445
Fixierungen	44	36	24
Verfeinerungsparameter	354	364	393
GooF (F <sup>2</sup> )	1.054	0.941	0.842
R1 (F) (I>2σ(I))	0.0545	0.0344	0.0365
wR2 (F <sup>2</sup> )	0.1799	0.0836	0.0945
Max/min Peak e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup>	0.668 und -0.464	0.299 und -0.366	0.547 und -0.653

## 8.6 Literatur

- (1) a) Cowley, A. H.; Kemp, R. A. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367–382. b) Weigand, J. J.; Holthausen, M. H. *Chem. Rev. Soc.* **2014**, 10.1039/c4cs00019f.
- (2) Fleming, S.; Lupton, M. K.; Jekot, K. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2534–2540.
- (3) Maryanoff, B. E.; Hutchins, R. O. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3475–3480.
- (4) a) Kopp, R.; Bond, A. C.; Parry, R. W. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3042–3046. b) Schultz, C. W.; Parry, R. W. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3046–3050.
- (5) a) Förster, D.; Nickolaus, J.; Nieger, M.; Benkó, Z.; Ehlers, A. W.; Gudat, D. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7699–7708. b) Kilian, P.; Knight, F. R.; Woollins, J. D. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2302–2328. c) Canac, Y.; Maaliki, C.; Abdellah, I.; Chauvin, R. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 17–27.
- (6) a) Weiss, R.; Engel, S. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 239–240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 216–217. b) Payraastre, C.; Madaule, Y.; Wolf, J. G.; Kim, T. C.; Mazaires, M. R.; Wolf, R.; Sanchez, M. *Heteroatom Chem.* **1992**, *3*, 157–162. c) Reed, R.; Rtau, R.; Dahan, F.; Bertrand, G. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 464–465; *Angew. Chem. Engl. Ed.* **1993**, *32*, 399–400.
- (7) a) Reed, R.W.; Xie, Z.; Reed, C. *Organometallics* **1995**, *14*, 5002–5004. b) Becker, W.; Schmutzler, R. *Phosphorus, Sulfur relat. Elem.* **1988**, *37*, 231–239. c) Becker, W.; Schomburg, D.; Schmutzler, R. *Phosphorus, Sulfur, Silicon relat. Elem.* **1989**, *42*, 21–35. d) Lamandé, L.; Munoz, A. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 75–78. e) Sanchez, M.; Cosledan, F.; Sotiropoulos, J. M.; Lamandé, L.; Drapailo, A. B.; Gudima, A.O.; Romanenko, V. D. *Tetrahedron* **1995**, *36*, 2085–2088. f) Jones, N. D.; Ragogna, P. J. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7890–7896.
- (8) Tsang, C.-W.; Rohrick, C. A.; Bains, T. S.; Patrick, B. O.; Gates, D. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 1008–1010.
- (9) a) Conrad, E.; Burford, N.; Werner-Zwanziger, U.; McDonald, R.; Ferguson, M. J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2465–2467. b) Baudler, M.; Glinka, K. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623–1667. c) Baudler, M.; Glinka, K. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1273–1297. d) Baudler, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 419–441; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 429–451. e) Dyker, C. A.; Burford, N. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 28–36. f) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Li, G.; Protchenko, A. V. *Chem.*

- Commun.* **2009**, 428–429. g) Roering, A. J.; Davidson, J. J.; MacMillan, S. N.; Tanski, J. M.; Waterman, R. *Dalton Trans.* **2008**, 4488–4498. h) Kilah, N. L.; Weir, M. L.; Wild, S. B. *Dalton Trans.* **2008**, 2480–2486. i) Conrad, E.; Burford, N.; McDonald, R.; Ferguson, M. J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2952–2954. j) Schulz, A.; Villinger, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 603–606; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 614–617. k) Green, S. P.; Jones, C.; Jin, G.; Stasch, A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8–10. l) Garcia, F.; Less, R. J.; Naseri, V.; McPartlin, M.; Rawson, J. M.; Sancho Tomas, M.; Wright, D. S. *Chem. Commun.* **2008**, 859–861. m) Schuchmann, D.; Kuczkowski, A.; Fahrenholz, S.; Schulz, S.; Floerke, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 931–935. n) Dostál, L.; Jambor, R.; Růžička, A.; Holeček, J. *Organometallics* **2008**, *27*, 2169–2171. o) Breunig, H. J.; Ghesner, I.; Ghesner, M. E.; Lork, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *677*, 15–20. p) Althaus, H.; Breunig, H. J.; Lork, E. *Chem. Commun.* **1999**, 1971–1972. q) Balazs, G.; Breunig, H. J.; Lork, E.; Mason, S. *Organometallics* **2003**, *22*, 576–585. r) Twamley, B.; Sofield, C. D.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3357–3367. s) Kilian, P.; Knight, F. R.; Woollins, J. D. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2302–2328. t) Weigand, J. J.; Burford, N.; Davidson, R. J.; Cameron, T. S.; Seelheim, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17943–17953. u) Rajagopalan, R. A.; Jayaraman, A.; Sterenberg, B. T.; *J. Organomet. Chem.* **2014**, DOI: 10.1016/j.jorganchem.2014.02.025.
- (10) a) Burford, N.; Losier, P.; Phillips, A. D.; Ragogna, P. J.; Cameron, T. S. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1087–1091. b) Brazeau, A. L.; Jones, N. D.; Ragogna, P. J. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7890–7896. c) Brazeau, A. L.; Caputo, C. A.; Martin, C. D.; Jones, N. D.; Ragogna, P. J. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11069–11073. d) Burford, N.; Ragogna, P. J.; McDonald, R.; Ferguson, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14404–14410.
- (11) Spinney, H. A.; Korobkov, I.; Richeson, D. S. *Chem. Commun.* **2007**, 1647–1649.
- (12) Burford, N.; Ragogna, P. J.; Sharp, K.; McDonald, R.; Ferguson, M. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9453–9460.
- (13) a) Holthausen, M. H.; Weigand, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14210–14211. b) Weigand, J. J.; Holthausen, M. H.; Fröhlich, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 295–298; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 301–304. c) Sadrach P.; Bezpalko, M. W.; Napoline, J. W.; Foxman, B. M.; Thomas, C.M. *Organometallics* **2013**, *32*,

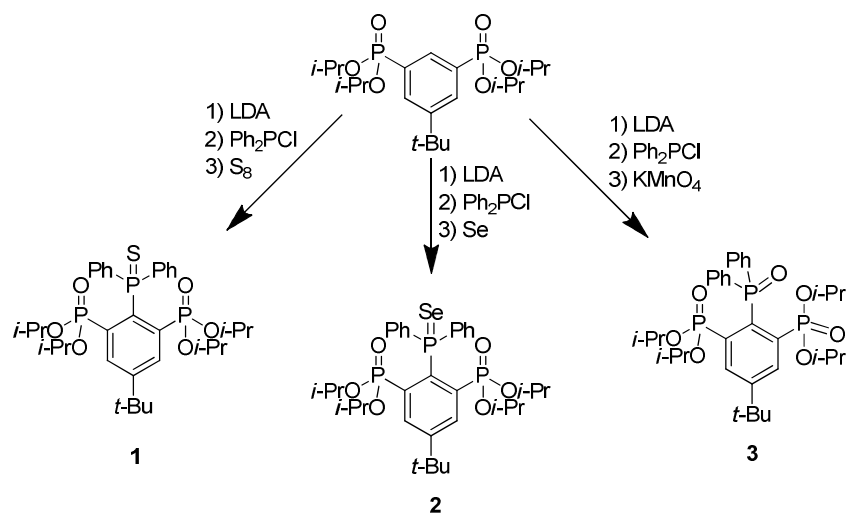
- 704–710. d) Henne, F. D.; Schnöckelborg, E.-M.; Feldmann, K.-O.; Grunenberg, J.; Wolf, R.; Weigand, J. J. *Organometallics* **2013**, 10.1021/om4002268. e) Azouri, M.; Andrieu, J.; Picquet, M.; Richard, P.; Hanquet, B.; Tkatchenko, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4877–4883. f) Gaillard, S.; Renaud, J.-L. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 7255–7270. g) Kuhn, N.; Göhner, Henkel, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1415–1416.
- (14) a) Guerret, O.; Bertrand, G. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 486–493. b) Petrůskova, J.; Bruns, H.; Alcarazo, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3799–3802; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3883–3886. c) Carreras, J.; Gopakumar, G.; Gu, L.; Gimeno, A.; Linowski, P.; Petrůskova, J.; Thiel, W.; Alcarazo, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 10.1021/ja411146x.
- (15) Chitnis, S. S.; MacDonald, E.; Burford, N.; Werner-Zwanziger, U.; McDonald, R. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7359–7361.
- (16) Thomas, M. G.; Schultz, C. W.; Parry, R. W. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 994–1001.
- (17) Gudat, D.; Niecke, E.; Nieger, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 693–700.
- (18) Weigand, J. J.; Feldmann, K.-O.; Henne, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16321–16323.
- (19) Bezombes, J. P.; Carré, F.; Chuit, C.; Corriu, R. J. P.; Mehdi, A.; Reyé, C. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 535, 81–90.
- (20) a) Pastor, S. D.; Spivack, J. D.; Steinhuebel, L. P. *Phosphor Sulfur Rel. Elem.* **1987**, 31, 71–76. b) Gazizov, M. B.; Zakharov, V. M.; Khairullin, R. A.; Moskva, V. V.; Musin, R. Z. *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1984**, 54, 225–226. c) Dostál, L.; Jambor, R.; Růžička, A.; Jirásko, R.; Holeček, J.; De Proft, F. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8922–8934. d) Dostál, L.; Jambor, R. *Top. Organomet. Chem.* **2013**, 40, 175–202, Springer Verlag, Berlin Heidelberg. e) Raț, C. I.; Silvestru, C.; Breunig, H. J. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 818–879.
- (21) a) Braun, U.; Balabanovich, A. I.; Schartel, B.; Knoll, U.; Artner, J.; Ciesielski, M.; Döring, M.; Perez, R.; Sandler, J. K. W.; Altstädt, V.; Hoffmann, T.; Pospiech, D. *Polymer* **2006**, 47, 8495–8505. b) Rakotomalala, M.; Wagner, S.; Döring, M. *Materials* **2010**, 3, 4300–4327. c) Rectenwald, M. F.; Gaffen, J. R.; Rheingold, A. L.; Morgan, A. B.; Protasiewicz, J. D. *Angew. Chem* **2014**, 126, DOI: 10.1002/ange.201310867; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, DOI: 10.1002/anie.201310867.

- (22) a) Wörz, H.-J.; Quien, E.; Latscha, H. P. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1984**, *39*, 1706–1710. b) Karaçar, A.; Thonnessen, H.; Jones, P. G.; Bartsch, R.; Schmutzler, R. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1485–1489.
- (23) a) Krawiecka, B.; Wojna-Tadeusiak, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, *2*, 301–309. b) Horner, L.; Flemming, H. W. *Phosphorus, Sulfur, Relat. Elem.* **1983**, *14*, 245–252. c) Yoshikawa, H. *Biosci, Biotechnol. Biochem.* **1999**, *63*, 424–426.
- (24) Henn, M. Dissertation **2004** Universität Dortmund.
- (25) Peveling, K. Dissertation **2003** Universität Dortmund.
- (26) König, T.; Habicher, W.D.; Hahner, U.; Pionteck, J.; Ruger, C.; Schwetlick, K. *J. prakt. Chem.* **1992**, *334*, 333–349.
- (27) Steinberger, H. U.; Ziemer, B.; Meisel, M. *Acta Crystallog. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2001**, *57*, 835–837.
- (28) Van Assema, S. G. A.; Kraikivskii, P. B.; Zelinskii, S. N.; Saraev, V. V.; de Jong, G. B.; de Kanter, F. J. J.; Schakel, M.; Slootweg, J. C.; Lammertsma, K. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2314–2323.
- (29) Alexakis, A.; Chauvin, A.-S.; Stouvenel, R.; Vrancken, E.; Mutti, S.; Mangeney, P. *Tetrahedron Asymmetry* **2001**, *12*, 1171–1178.
- (30) Devitt, P. G.; Kee, T. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 3169–3182.
- (31) a) Gouesnard, J. P.; Dorie, J. *J. Mol. Struct.* **1980**, *67*, 297–302. b) Douse, G.; Lavayssiere, H.; Satge, J. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *88*, C35–C37.
- (32) Amarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals* **2003**, Elsevier, Amsterdam.



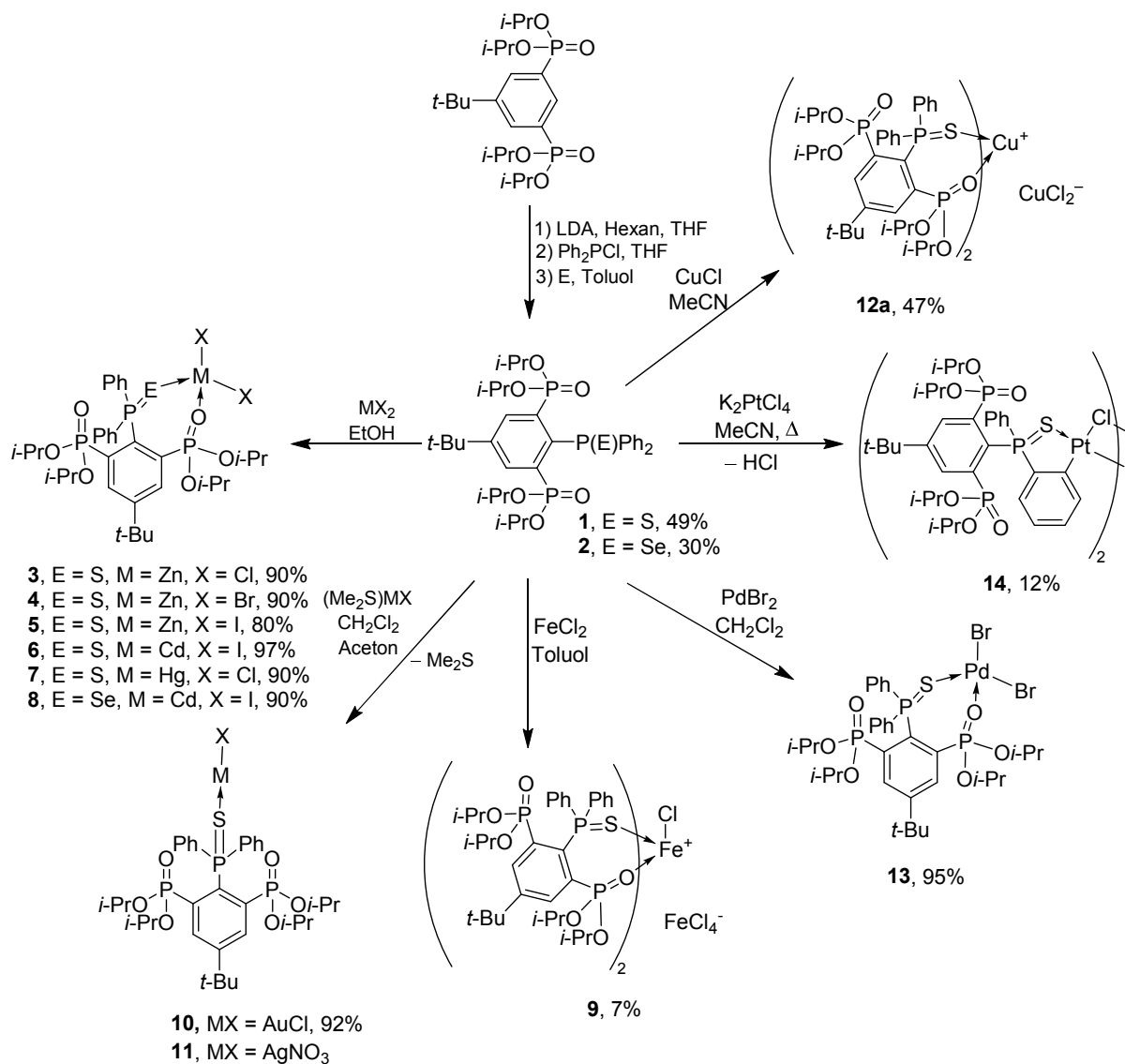
## 9. Zusammenfassung

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



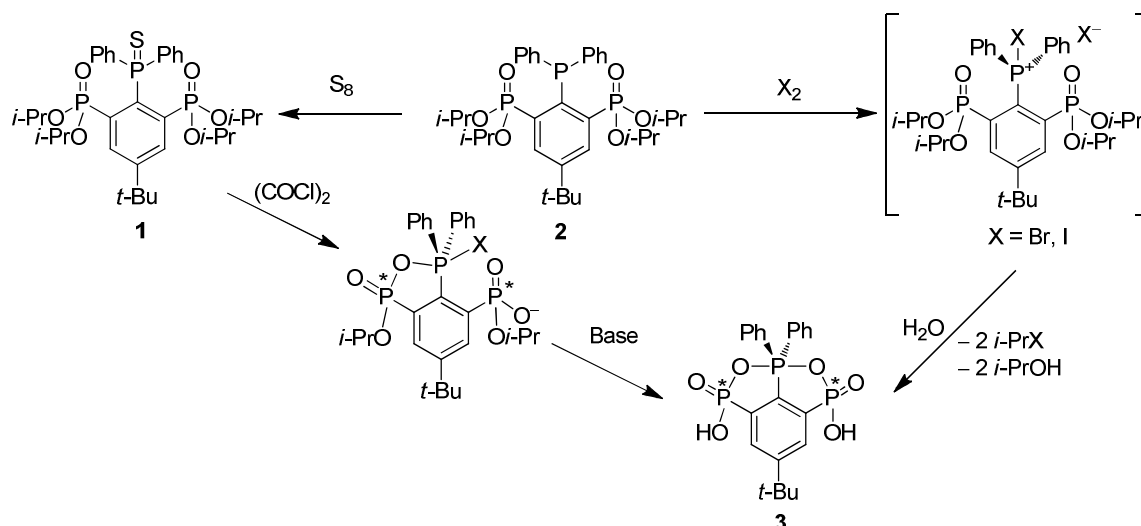
**Schema 1:** Übersicht über die in Kapitel 2 dargestellten Verbindungen.

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



**Scheme 2:** Übersicht der Verbindungen aus Kapitel 3.

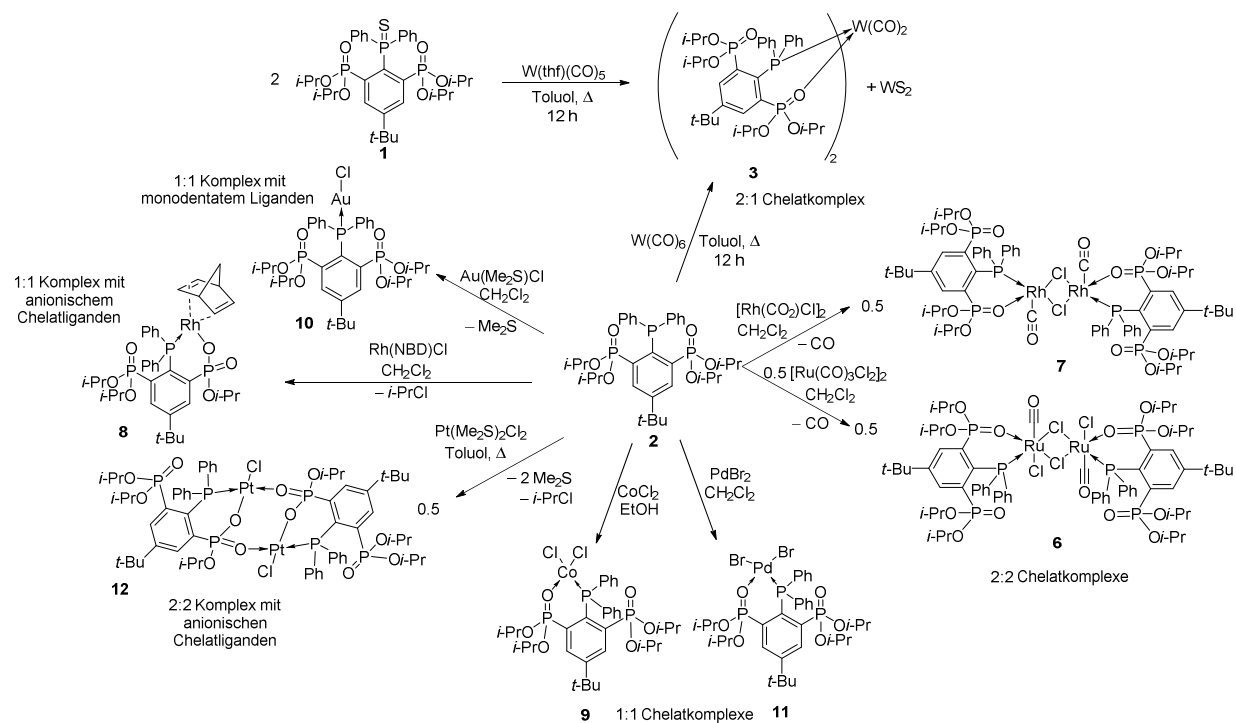
Das Phosphanoxid ist in Acetonitril instabil und bildet das trizyklisches Phosphoran **3** (Schema 3). Dieses kann ebenfalls durch Reaktion des Phosphans RPPH<sub>2</sub> mit Oxidationsmitteln wie Halogenen oder ausgehend vom Phosphansulfid durch Reaktion mit Oxalylchlorid und einer Base isoliert werden (Schema 3). Im Laufe dieser Reaktion werden die verbleibenden *iso*-Propylester gespalten und die Phosphoratom der Phosphorsäuren werden chiral.



**Schema 3:** Darstellung des trizyklischen Phosphorans aus Kapitel 4.

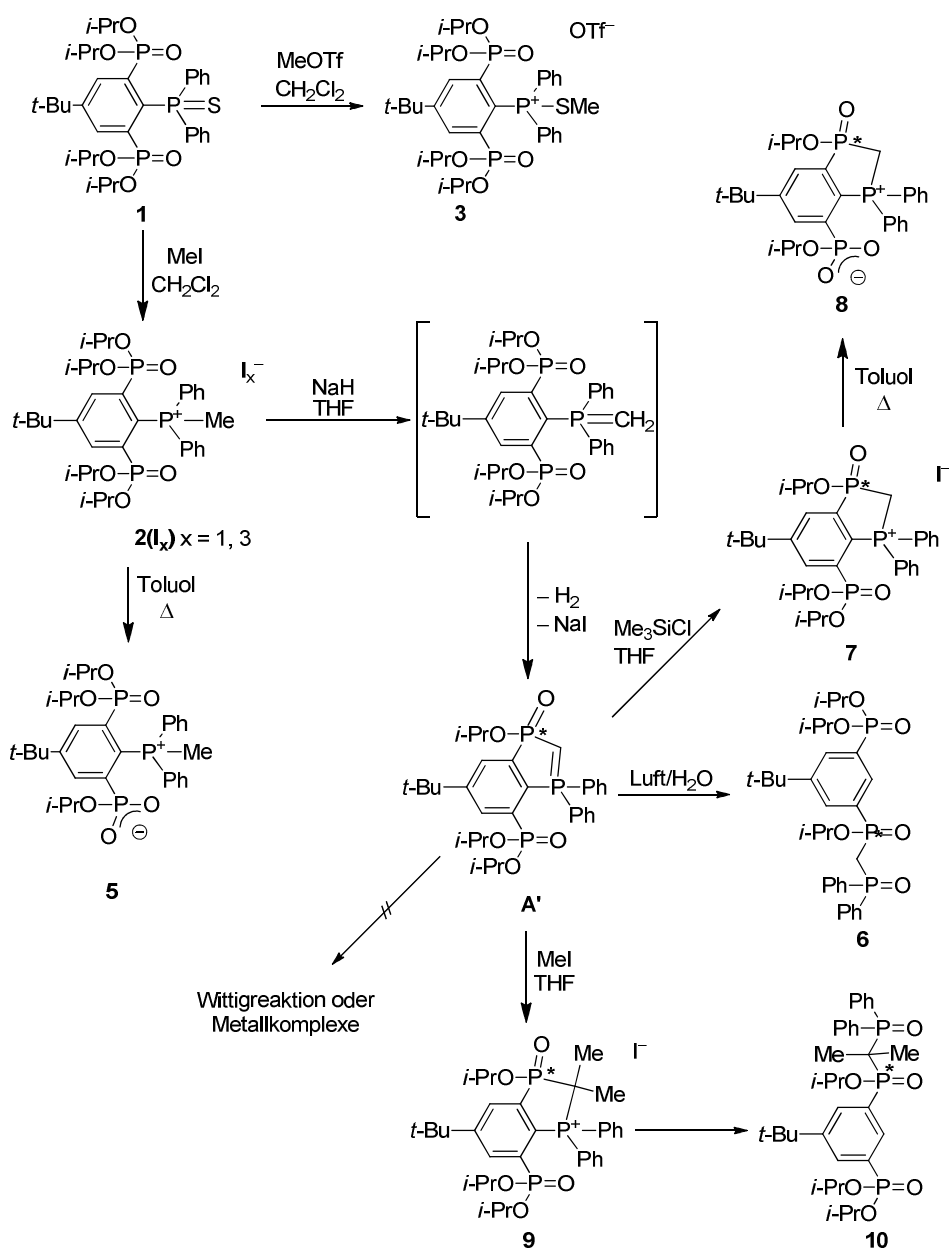
Die Darstellung und Charakterisierung des Phosphans  $RPPH_2$  durch Reduktion des entsprechenden Phosphansulfids mit  $Na_2Fe(CO)_4 \cdot 1.5$  Glyme wurde in Kapitel 5 behandelt.

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



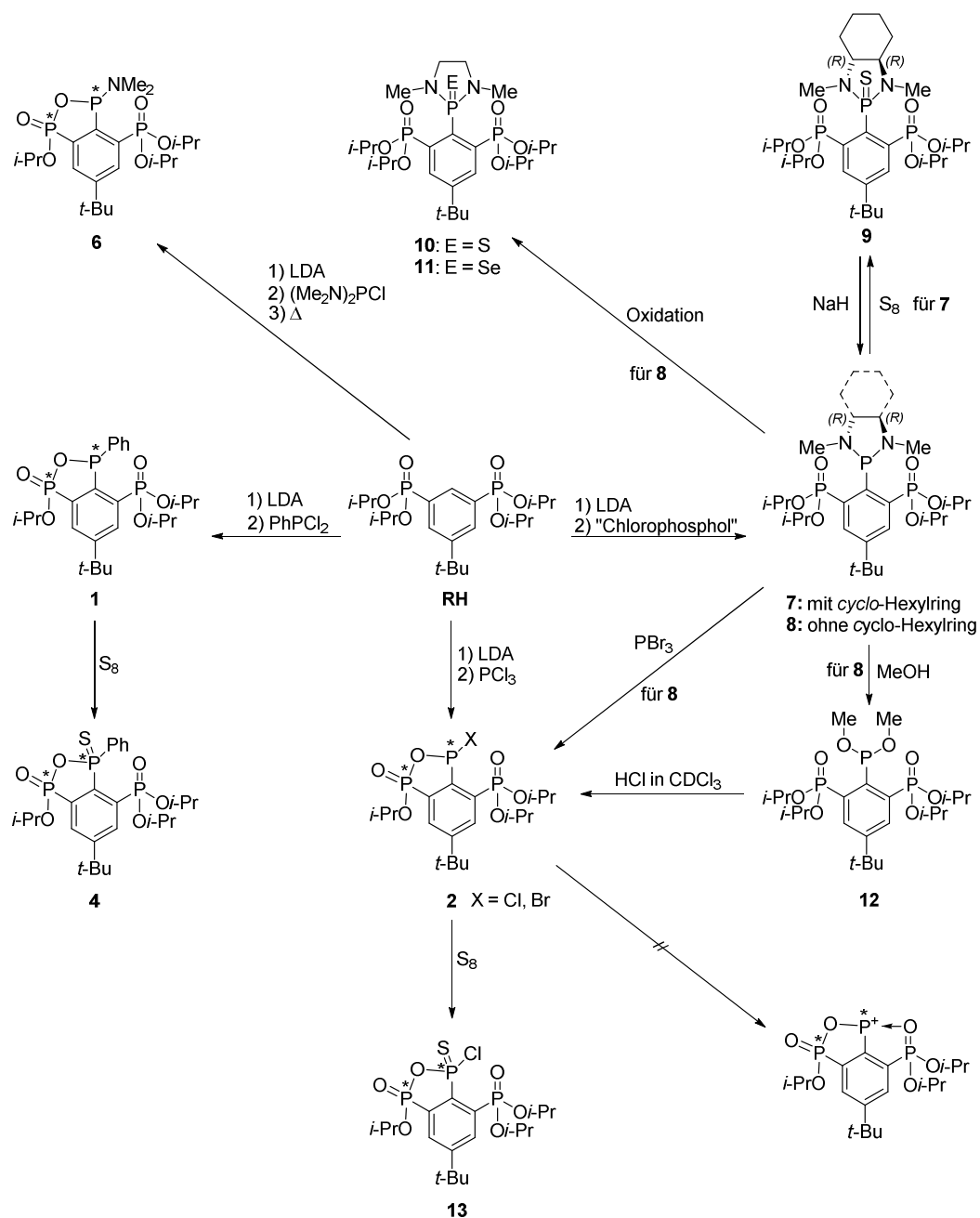
**Schema 4:** Übersicht über die in Kapitel 6 dargestellten Verbindungen.

Die Reaktion des Phosphansulfids **1** mit Methyljodid ergibt nicht, wie erwartet, ein Thiophosphoniumsalz **3** (Schema 5), sondern es kommt zur Bildung des Methylphosphoniumsalzes **2** unter Abspaltung von  $\text{Me}_2\text{S}$ . Der Versuch der Darstellung des Ylids führt zur Bildung eines Phospholylids **A'**, welches bei Luftkontakt unter C–P-Bindungspaltung zu  $\text{RP(O)(Oi-Pr)CH}_2\text{P(O)Ph}_2$  (**6**) reagiert. Das Ylid **A'** reagiert nicht mit Metallsalzen und geht keine Wittig-Reaktionen ein. Das Phospholiumiodid **7** wurde durch Esterspaltung zum Zwitterion **8** umgesetzt. Das Phospholylid **A'** reagiert mit Methyljodid zum zweifach methylsubstituierten Produkt  $\text{RP(O)(Oi-Pr)C(Me)}_2\text{P(O)Ph}_2$  (**10**) weiter. Versuche, aus Verbindung **6** durch Reaktion mit LDA und  $\text{SnCl}_2$  bzw.  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  einen tridentaten Zangenliganden zu erhalten, waren nicht erfolgreich.



Schema 5: Zusammenfassung von Kapitel 7.

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



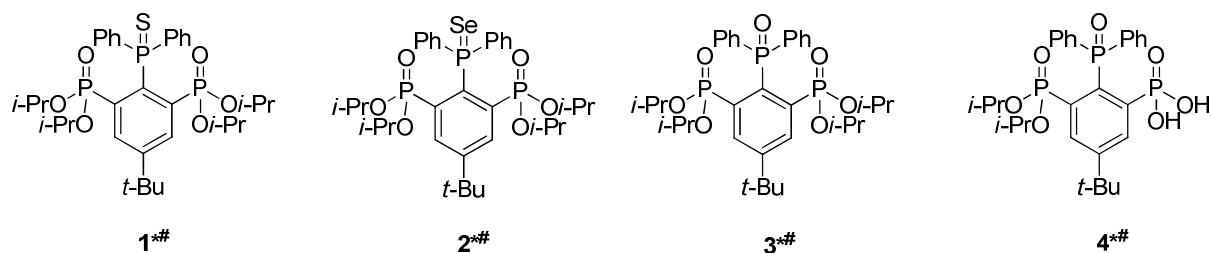
**Schema 6:** Übersicht über die in Kapitel 8 dargestellten Verbindungen.



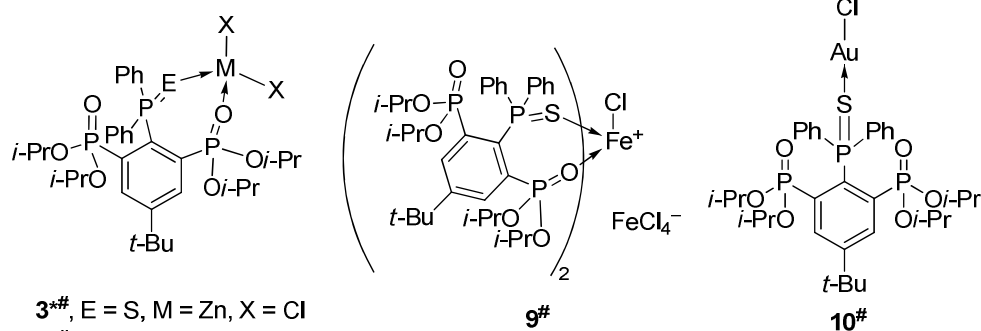
# Anhang

# Verzeichnis der erstmals dargestellten Verbindungen

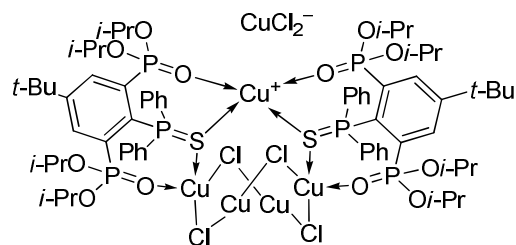
## Kapitel 2



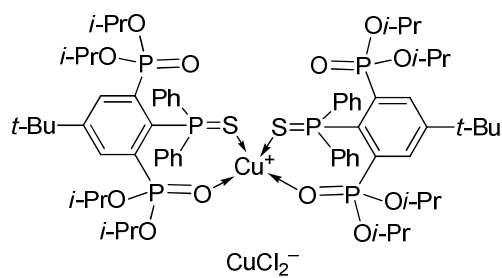
## Kapitel 3



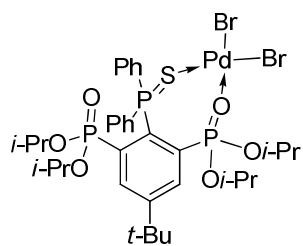
- 3<sup>\*\*</sup>, E = S, M = Zn, X = Cl  
 4<sup>\*\*</sup>, E = S, M = Zn, X = Br  
 5<sup>\*\*</sup>, E = S, M = Zn, X = I  
 6<sup>\*\*</sup>, E = S, M = Cd, X = I  
 7<sup>\*\*</sup>, E = S, M = Hg, X = Cl  
 8<sup>\*\*</sup>, E = Se, M = Cd, X = I



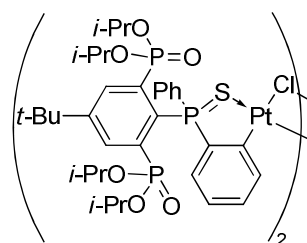
12a<sup>\*\*</sup>



12b<sup>\*\*</sup>

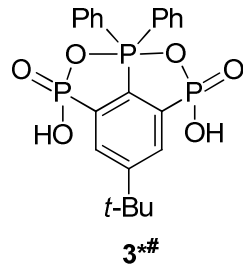


13<sup>\*\*</sup>

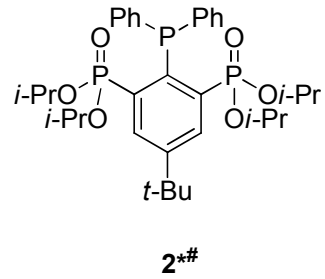


14<sup>\*\*</sup>

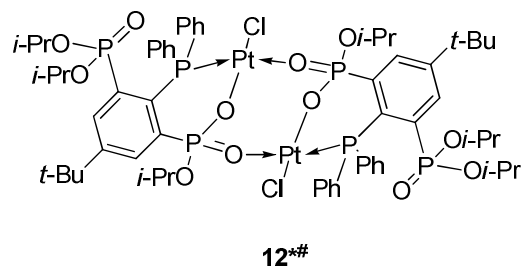
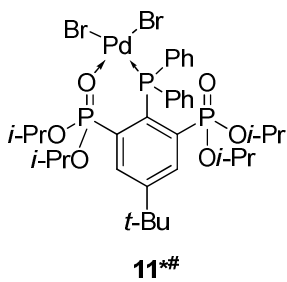
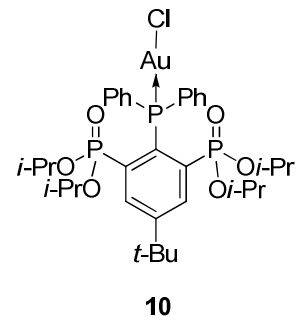
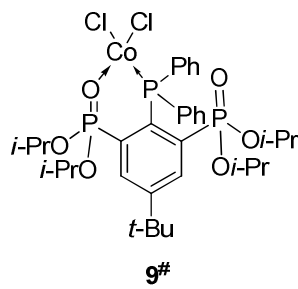
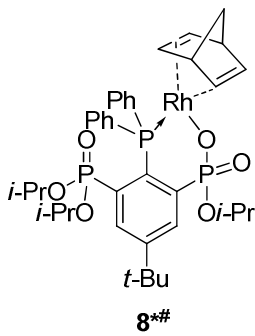
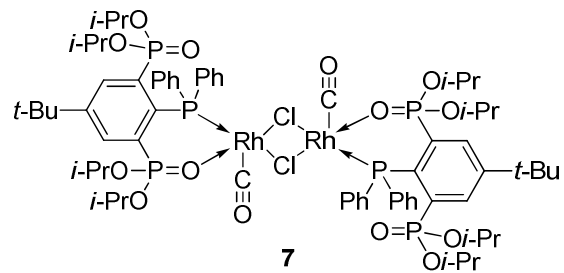
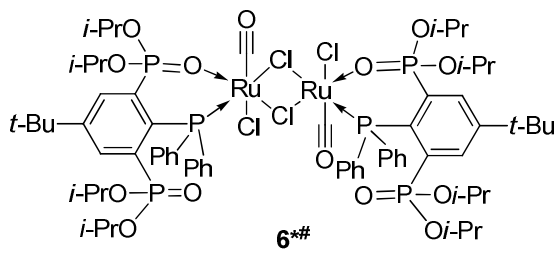
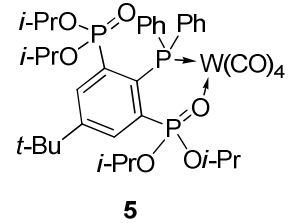
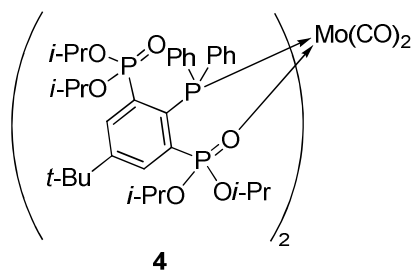
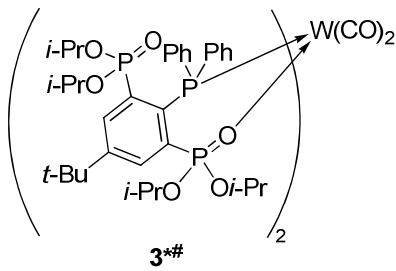
### Kapitel 4



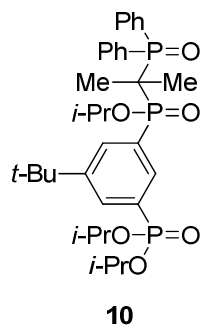
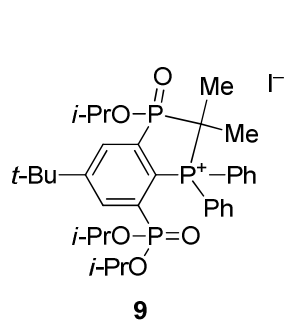
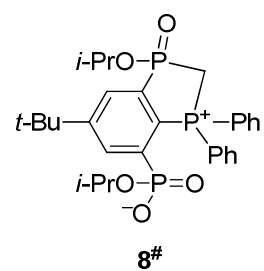
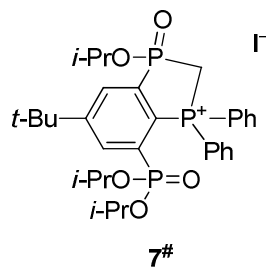
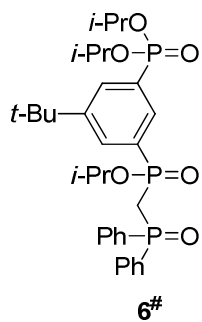
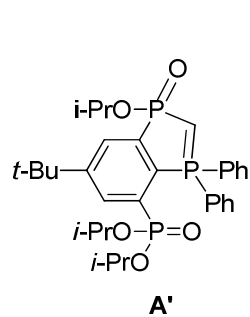
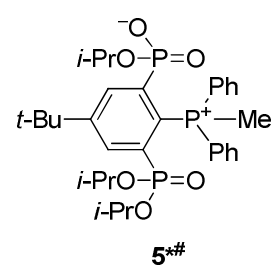
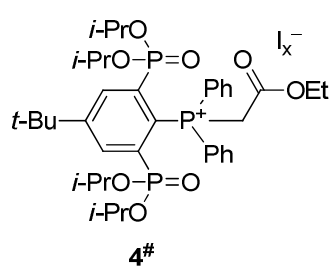
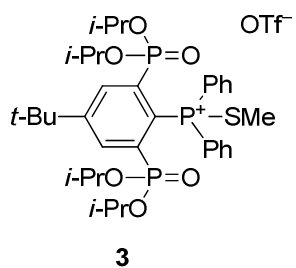
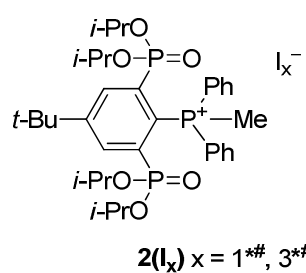
### Kapitel 5



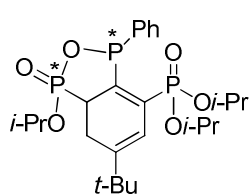
### Kapitel 6



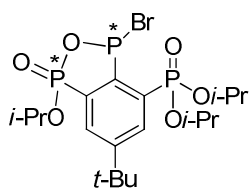
## Kapitel 7



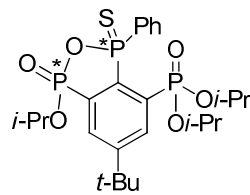
## Kapitel 8



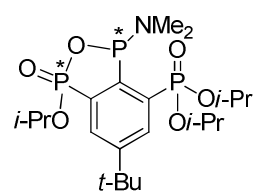
1



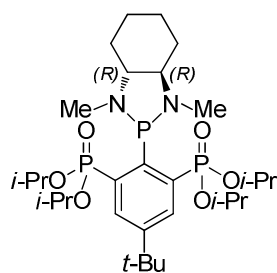
2Br



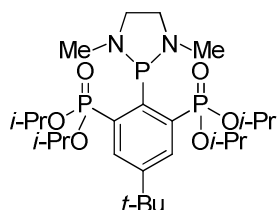
4\*#



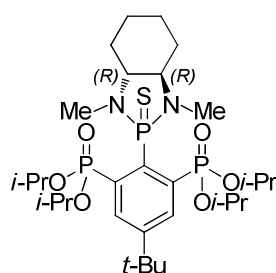
6



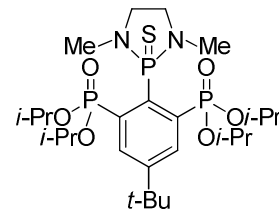
7



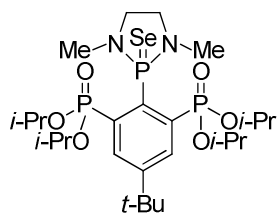
8\*#



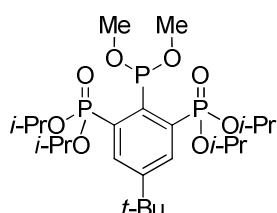
9



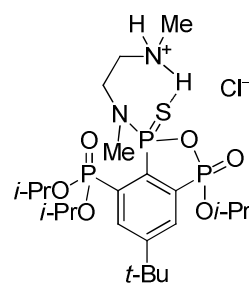
10\*#



11\*#



12



13\*

Verbindungen, von denen passende Elementaranalysen erhalten wurden, sind mit \* markiert.

Verbindungen, von denen Kristallstrukturen erhalten wurden, sind mit # markiert.

# Lebenslauf

Michael Gock

## Persönliches

Geboren am 12.6.1985 in Dülmen, Deutschland

ledig

## Universitäre Ausbildung

11.2010 - heute Promotionsstudiengang Chemie  
Technische Universität Dortmund

11.2008 - 09.2010 Abschluss mit Auszeichnung als **Master of Science** in Chemie  
Technische Universität Dortmund

10.2005 - 11.2008 Abschluss als **Bachelor of Science** in Chemie  
Technische Universität Dortmund

## Zivildienst

09.2004 - 05.2005 Stift Tilbeck GmbH, Havixbeck  
Tätigkeit im Behinderten- und Krankenfahrdienst und  
der Hausmeisterei

## Schulische Ausbildung

08.1995 - 06.2004 Clemens-Brentano-Gymnasium, Dülmen

08.1991 - 06.1995 Overberg-Grundschule, Dülmen

## Veröffentlichungen

außerhalb dieser Arbeit

"Simplicity Meets Beauty. Trapping Molecular Dimethyltin Oxide in the Novel Organotin-oxo Cluster [MeN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>·Me<sub>2</sub>SnO]<sub>3</sub>"  
Michael Gock, Bianca Wiedemann, Christina Dietz, Chenyu Bai, Michael Lutter, Vinusuya Abeyawarathan, Klaus Jurkschat  
*Organometallics*, **2013**, 32, 4262–4269.

## Patente

außerhalb dieser Arbeit

WO2010136544 A1 Carsten Strohmann, Sonja Herres-Pawlis, Viktoria Gessner, Janna Börner, Prisca Eckert, Klaus Jurkschat, Gerrit Bradtmöller, Markus Schürmann, Michael Gock  
"Process for catalytic ring-opening polymerization of cyclic monomers" Eingegangen am **28.05.2009**, Eingetragen am **27.05.2010**. Antragsteller Technische Universität Dortmund.

## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich keine anderen als die in der Arbeit angegebenen Hilfen benutzt habe und die Arbeit nicht zu einem anderen Zeitpunkt zum Zwecke der Promotion oder einer anderen Prüfung eingereicht wurde.

Michael Gock