

**Neue intramolekular koordinierte Organoelementverbindungen
des Zinns und Palladiums
unter Verwendung unsymmetrischer C,Y- und
Y,C,Y'-koordinierender Zangenliganden**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften

von

Diplom-Chemiker Jan Fischer
aus Mülheim an der Ruhr

Referent:
Korreferent:

Prof. Dr. K. Jurkschat
Prof. Dr. B. Lippert

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2004 bis November 2007
am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund

unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. K. Jurkschat

durchgeführt,

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

Herrn Prof. Dr. B. Lippert

danke ich freundlichst für die Übernahme des Korreferates.

Für die Durchführung der theoretischen Rechnungen möchte ich mich herzlichst bei Prof. Dr. M. Mehring bedanken.

Herrn Dr. M. Schürmann sei für die Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalysen gedankt.

Im Folgenden soll folgenden Menschen gedankt werden, die neben der Chemie für mich während meiner Promotionszeit sehr wichtig waren.

Kai und Roland, die für eine gute Laboratmosphäre sorgten und mit denen man zahlreiche Diskussionen führen konnte.

Frau Bärbel Klein, die außerdem aufgrund Ihres unermühtlichen Einsatzes in unzähligen Gebieten in meiner Erinnerung bleiben wird.

Gerrit, für seine stets hilfsbereite Art.

Stefan, mein erster Wahlpflichtpraktikant

Sonja, meine früh fröhliche Auszubildende

Zahlreiche Studenten, die meine Assistentenzeit bereicherten, darunter

Benedict, Carolin, Katja, Sille u.a.

Sowie allen weiteren Mitglieder des Fachbereichs Chemie, die auf Ihre Weise am Zustandekommen dieser Arbeit beteiligt waren.

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung jeglicher Art, die sie mir in den vergangenen Jahren zukommen ließen.

„Kein Ding entsteht planlos, sondern aus Sinn und Notwendigkeit.“
Leukipp

| Allgemeine Abkürzungen | | | |
|------------------------|---|-------------------|-----------------------------|
| Abb. | Abbildung | M | Molar |
| abs. | absolutiert | M ⁺ | Molpeak (GC-MS) |
| amu | atomic mass unit | Me | Methyl |
| Bu | Butyl | Men* | Menthyl |
| <i>n</i> -BuLi | <i>n</i> -Butyllithium | Min | Minuten |
| Cp | Cyclopentadienyl | MS | Massenspektrometrie |
| dba | Dibenzylidenaceton | Ms | Mesyl |
| DC | Dünnschichtchromatografie | N | Normal |
| DMF | Dimethylformamid | NBO | <i>natural bond orbital</i> |
| EDX | <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> | NMP | 1-Methy-2-pyrrolidinon |
| EI | electron impact | p | Druck |
| Et ₂ O | Diethylether | <i>i</i> -Pr | <i>iso</i> -Propyl |
| EtOH | Ethanol | R _f | Retentionsfaktor (DC) |
| Eq. | Äquivalente | RT | Raumtemperatur |
| Et | Ethyl | sec | Sekunde |
| FT | Fourier-Transformation | <i>t, tert</i> | tertiär |
| GC | Gaschromatographie | <i>tert</i> -BuLi | <i>tert</i> -Butyllithium |
| h | Stunde | TEA | Triethylamin |
| IPA | Isopropanol | Tf | Triflat |
| Kat. | Katalysator | THF | Tetrahydrofuran |
| konz. | Konzentriert | TMEDA | Tetramethylethylendiamin |
| LDA | Lithiumdi- <i>iso</i> -propylamid | | |

| NMR- und IR-Spektroskopie | | | |
|---------------------------|---|---------------|-----------------------|
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance | IR | Infrarotspektroskopie |
| δ | chemische Verschiebung | $\tilde{\nu}$ | Wellenzahl |
| d | Dublett | m | medium |
| C_{Ar} | Kohlenstoffatome des zentralen Aromaten | s | strong |
| C_{Ph} | Kohlenstoffatome der Phenylreste am Phosphor | w | weak |
| $C_{Ph,para}$ | <i>para</i> -Kohlenstoffatome der Phenylreste am Phosphor | | |
| nJ | Kopplungskonstante über n Bindungen | | |
| m | Multipllett | | |
| ppm | parts per million | | |
| s | Singulett | | |
| t | Tripllett | | |

| Einkristallröntgenstrukturanalyse | | | |
|-----------------------------------|----------------------------|--------------|---|
| a,b,c | Gitterkonstanten | ρ_{ber} | berechnete Dichte |
| α, β, γ | Winkel | σ | Standardabweichung |
| h, k, l | Millersche Indizes | F | Strukturfaktor |
| R | Restwert | wR | gewichteter Restwert |
| V | Volumen der Elementarzelle | Z | Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle |
| ρ_{gem} | gemessene Dichte | F(000) | Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle |
| μ | Absorptionskoeffizient | GooF | Goodnes of fit |

| | |
|--|-----------|
| 1. Einleitung und Problemstellung | 1 |
| 2. Intramolekular C,Y- und Y,C,Y'-koordinierende Liganden | 11 |
| 2.1 Einleitung | 11 |
| 2.2 Ausgangsbausteine für neue intramolekulare Liganden | 12 |
| 2.2.1 Synthese von (3-Brom-5- <i>tert</i> -butylphenyl)diphenylphosphan (1) und 3-Brom-5- <i>tert</i> -butyl-phenyl)diphenylphosphansulfid (2) | 12 |
| 2.2.2 Synthese von 1-Brom-5- <i>tert</i> -butyl-2-(diphenyl-phosphinothioyl)-3-(diphenyl- phosphinoyl)benzol (2a)..... | 13 |
| 2.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse von (3-Brom-5- <i>tert</i> -butylphenyl)diphenylphosphan (1) und 3-Brom-5- <i>tert</i> -butyl-phenyl)diphenylphosphansulfid (2) | 15 |
| 2.3 Synthese C,Y–koordinierender Liganden mit freier Phosphan-Funktionalität . | 18 |
| 2.3.1 Synthese von Di- <i>iso</i> -propyl 3- <i>tert</i> -butyl-5-(diphenylphosphino)phenylphosphonat (3) | 18 |
| 2.3.2 Synthese von [3- <i>tert</i> -Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)-phenyl]-diphenylphosphan (4)..... | 19 |
| 2.3.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse von [3- <i>tert</i> -Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)-phenyl]-diphenylphosphan (4)..... | 20 |
| 2.4 Synthese Y,C,Y'-koordinierender Zangenliganden | 22 |
| 2.4.1 Synthese von Di- <i>iso</i> -propyl [3- <i>tert</i> -Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)phenyl]phosphonat (5)..... | 23 |
| 2.4.2 Synthese von Di- <i>iso</i> -propyl 3- <i>tert</i> -butyl-5-(diphenylphosphoryl)phenylphosphonat (6). | 25 |
| 2.4.3 Synthese von 1- <i>tert</i> -Butyl-3-(diphenyl-phosphinothioyl)-5-(diphenyl-phosphinoyl)-benzol (7). ... | 26 |
| 2.4.4 Versuchte Synthese von 1- <i>tert</i> -Butyl-3-(diphenyl-phosphinothioyl)-5-(diphenyl- phosphanimin-N-trimethylsilyl)-benzol | 26 |
| 2.4.5 Bestimmung der Relaxationszeit T_1 der Phosphoratome in Di- <i>iso</i> -propyl 3- <i>tert</i> -butyl-5-(diphenylphosphino)phenylphosphonat (3) und Di- <i>iso</i> -propyl [3- <i>tert</i> -Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)phenyl]phosphonat (5)..... | 28 |
| 2.4.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Di- <i>iso</i> -propyl [3- <i>tert</i> -Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)phenyl]phosphonat (5), | |

| | |
|---|-----------|
| Di- <i>iso</i> -propyl 3- <i>tert</i> -butyl-5-(diphenylphosphoryl)phenylphosphonat (6) und 1- <i>tert</i> -Butyl-3-(diphenyl-phosphinothioyl)-5-(diphenyl-phosphinoyl)-benzol (7). ... | 30 |
| 2.5 Zusammenfassung und Ausblick | 36 |
| 2.6 Experimenteller Teil | 39 |
| 3. Intramolekular koordinierte Tetraorganozinn-verbindungen | 53 |
| 3.1 Einleitung | 53 |
| 3.2 Metallierungen | 55 |
| 3.2.1 Analytik der Metallierung | 59 |
| 3.2.2 Deuterierungsexperimente | 61 |
| 3.3 Reaktionen mit SnPh ₃ X (X = Cl, F) | 63 |
| 3.3.1 Synthese von Di- <i>iso</i> -propyl [5- <i>tert</i> -Butyl-3-(diphenylphosphinothioyl)-2- (triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat (8) | 65 |
| 3.3.2 Synthese von Di- <i>iso</i> -propyl [5- <i>tert</i> -butyl-3-(diphenylphosphino)-2- (triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat (9) | 66 |
| 3.4 Reaktionen mit RSnPh ₂ X (R = Men ⁺ , CH ₂ SiMe ₃ ; X = Cl, F) | 67 |
| 3.4.1 Versuchte Synthese von Di- <i>iso</i> -propyl {5- <i>tert</i> -Butyl-3-Diphenyl-Phosphinothioyl-2- [((2R,5S)-2- <i>iso</i> -Propyl-5-Methyl-Cyclohexyl)-(Diphenyl-Stannanyl)-Phenyl] phosphonat | 67 |
| 3.4.2 Synthese von Di- <i>iso</i> -propyl [5- <i>tert</i> -butyl-3-diphenyl-phosphinothioyl-2-(diphenyl- trimethylsilanyl-methyl-stannanyl)-phenyl] phosphonat (10) und Di- <i>iso</i> -propyl [5- <i>tert</i> -butyl-3-diphenylphosphonyl-2-(diphenyl-trimethylsilanyl- methyl-stannanyl)-phenyl] phosphonat (11) | 69 |
| 3.5 Versuche zur Darstellung von Zinn(II)Verbindungen | 72 |
| 3.5.1 Versuchte Synthese von Di- <i>iso</i> -propyl [5- <i>tert</i> -butyl-3-diphenyl-phosphinothioyl-2- (zinn(II)chlorid)-phenyl] phosphonat | 72 |
| 3.5.2 Versuchte Synthese von Di- <i>iso</i> -propyl [5- <i>tert</i> -butyl-3-diphenyl-phosphinoyl-2- (zinn(II)chlorid)-phenyl] phosphonat | 73 |
| 3.6 Reaktivität der Triphenylphosphan–Zinnverbindungen gegenüber Oxidationsmitteln | 76 |
| 3.6.1 Synthese von Di- <i>iso</i> -propyl [5- <i>tert</i> -Butyl-3-(diphenylphosphinoyl)-2- (triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat (12) | 76 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 3.6.2 | Synthese von Di- <i>iso</i> -propyl [5- <i>tert</i> -Butyl-3-(diphenylphosphinoselenoyl)-2-(triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat (13)..... | 78 |
| 3.6.3 | Versuchte Synthese von Di- <i>iso</i> -propyl [5- <i>tert</i> -Butyl-3-(diphenylphosphinothioyl)-2-(diphenyl-trimethylsilanyl-methyl-stannanyl)phenyl]-phosphonat..... | 82 |
| 3.7 | Synthese von intramolekular koordinierten Zinnkationen und zinnhaltiger Heterocyclen..... | 86 |
| 3.7.1 | Synthese von [4- <i>tert</i> -Butyl-2-(di- <i>iso</i> -propoxyphosphoryl)-6-(diphenylphosphinothioyl)phenyl]diphenylstannyl Hexafluorophosphat (14) | 87 |
| 3.7.2 | Versuchte Synthese von [4- <i>tert</i> -Butyl-2-(di- <i>iso</i> -propoxyphosphoryl)-6-(diphenylphosphinoyl)phenyl]diphenylstannyl hexafluorophosphat | 87 |
| 3.7.3 | Synthese von 6- <i>tert</i> -Butyl-4-(diphenylphosphinothioyl)-1- <i>iso</i> -propoxy-1-oxo-3,3-diphenyl-2,1,3-benzoxaphosphastannol (15)..... | 89 |
| 3.8 | Analytische und theoretische Untersuchungen der Zinnverbindungen | 90 |
| 3.8.1 | Zum Koordinationsverhalten der Tetraorganozinnverbindungen in Lösung..... | 91 |
| 3.8.2 | Theoretische Berechnungen an Di- <i>iso</i> -propyl [5- <i>tert</i> -Butyl-3-(diphenylphosphinothioyl)-2-(triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat (8) und [4- <i>tert</i> -Butyl-2-(di- <i>iso</i> -propoxyphosphoryl)-6-(diphenylphosphinothioyl)phenyl]diphenylstannyl hexafluorophosphat (14) | 94 |
| 3.8.3 | Einkristallröntgenstrukturanalyse von Di- <i>iso</i> -propyl [5- <i>tert</i> -butyl-3-(diphenylphosphinothioyl)-2-(triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat (8), Di- <i>iso</i> -propyl 5- <i>tert</i> -butyl-3-(diphenylphosphino)-2-(triphenylstannyl)-phenylphosphonat (9) und Di- <i>iso</i> -propyl ester [5- <i>tert</i> -Butyl-3-(diphenylphosphinoyl)-2-(triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat (12) sowie [4- <i>tert</i> -butyl-2-(di- <i>iso</i> -propoxyphosphoryl)-6-(diphenylphosphinothioyl)-phenyl]diphenylstannylum hexafluorophosphat (14) | 96 |
| 3.8.4 | Koordinationsverhalten der verschiedenen Donoratome am Zinn | 108 |
| 3.9 | Zusammenfassung und Ausblick | 115 |
| 3.10 | Experimenteller Teil | 118 |
| 4. | Intramolekular koordinierte Palladiumverbindungen | 139 |
| 4.1 | Einleitung | 139 |
| 4.2 | Cyclometallierungsreaktionen mit einem S,C,S–koordinierenden und zwei unsymmetrischen O,C,S–koordinierenden Liganden..... | 141 |

| | |
|---|------------|
| 4.2.1 Untersuchungen zur Metallierbarkeit von 1- <i>tert</i> -butyl-3,5-bis(diphenyl-phosphinothioyl)benzol | 142 |
| 4.2.2 Versuche zur Cyclometallierung von Di- <i>iso</i> -propyl [3- <i>tert</i> -Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)phenyl]phosphonat (5) und 1- <i>tert</i> -Butyl-3-(diphenyl-phosphinothioyl)-5-(diphenyl-phosphinoyl)-benzol (7) .. | 145 |
| 4.3 Darstellung monohalogenierter, unsymmetrischer Zangenliganden | 148 |
| 4.3.1 Synthese von Di- <i>iso</i> -propyl [5- <i>tert</i> -Butyl-3-(diphenylphosphinothioyl)-2- <i>iod</i> -phenyl]- phosphonat (16) | 149 |
| 4.4 Oxidative Addition von Palladium(0)-Verbindungen an C,S– und O,C,S– koordinierten Halogenverbindungen | 151 |
| 4.4.1 Versuchte Synthese von {2-(diphenyl-phosphinothioyl)-4- <i>tert</i> -Butyl-6-(diphenyl- phosphinoyl)-benzol}palladiumiodid (16a) | 151 |
| 4.4.2 Synthese von {Brom-[5- <i>tert</i> -butyl-2-(diphenyl-phosphinothioyl)-3-(diphenyl- phosphinoyl)phenyl]-palladyl- λ^5 -phosphan (17a) | 152 |
| 4.4.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse von {Brom-[5- <i>tert</i> -butyl-2-(diphenyl- phosphinothioyl)-3-(diphenyl-phosphinoyl)phenyl]-palladyl- λ^5 -phosphan (17a) .. | 156 |
| 4.5 Palladiumkationen und Palladiumhydride | 158 |
| 4.5.1 Synthese von {2,6-bis(diphenylphosphino-thioyl)-4- <i>t</i> -butyl-benzol}palladium Tetrafluoroborat (18) | 160 |
| 4.5.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse von {2,6-bis(diphenylphosphino-thioyl)-4- <i>t</i> -butyl- benzol}palladium Tetrafluoroborat (18) | 162 |
| 4.5.3 Versuchte Synthese von {2,6-bis(diphenylphosphinothioyl)-4- <i>t</i> -butyl-benzol}palladiumhydrid | 164 |
| 4.6 Zum Koordinationsverhalten der Palladiumverbindungen in Lösung | 165 |
| 4.7 Katalyseexperimente mit {2,6-bis(diphenylphosphinothioyl)-4- <i>t</i> -butyl-benzol}palladiumchlorid | 167 |
| 4.7.1. HECK–Reaktion | 168 |
| 4.8 Zusammenfassung und Ausblick | 170 |
| 4.9 Experimentelles | 172 |
| 5. Zusammenfassung | 182 |
| 6 Anhang | 186 |

| | |
|--|-----|
| 6A Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung..... | 186 |
| 6B Bestimmung der Relaxationszeit T_1 der Phosphoratome in den Verbindungen 3 und 5 | 191 |
| 6C Verzeichnis der neuen Verbindungen..... | 193 |

1. Einleitung und Problemstellung

Organometallische Verbindungen sind gekennzeichnet durch direkte, mehr oder weniger polare Bindungen, $M^{\delta+} - C^{\delta-}$, zwischen Metall- und Kohlenstoffatomen.¹ Diese Bindung ist allerdings verglichen mit Metallbindungen zu Heteroatomen wie Stickstoff-, Sauerstoff- und Halogenatomen als schwach anzusehen¹ und deswegen lag und liegt es im Bestreben der Organometallchemie Möglichkeiten zu finden, diese Bindung zu stabilisieren. Eine Möglichkeit dieses zu gewährleisten, ist die Koordination von Heteroatomen wie Phosphor, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff am Metall. Dieses Konzept wird bei den sogenannten Zangenliganden (englisch: *pincer-type ligands*) verwirklicht. Seit den ersten publizierten Synthesen Ende der 70'er Jahre durch SHAW et al.²⁻⁴ wurden zahlreiche Zangenliganden synthetisiert und eingehend beschrieben.⁵⁻⁷ Gibt man im *Science Citation Index* den Suchbegriff *pincer* ein, so erhält man für den Zeitraum von 1978–2007 mehr als 900 Treffer. Erweitert man die Suchanfrage um den Begriff *catalysis* so findet man 135 Treffer; beginnend im Jahr 1997⁸, d.h. erst ca. zwanzig Jahre nach ihrer ersten Synthese wurde ihr großes katalytisches Potential⁹⁻¹² offenbar. So demonstrierten u.a. JENSEN et al., dass durch Zangenliganden koordinierte Iridiumverbindungen C–H-aktivierend sind.¹³ Durch Zangenliganden koordinierte Metallverbindungen weisen oft eine erhöhte chemische Stabilität auf. So werden z.B. auch C-C-Knüpfungsreaktionen im wässrigen Milieu ermöglicht¹⁴, einer Umgebung, in der viele der gängigen organometallischen Katalysatoren nicht stabil sind. Der allgemeine Aufbau von Zangenliganden ist in Abb. 1 gezeigt.

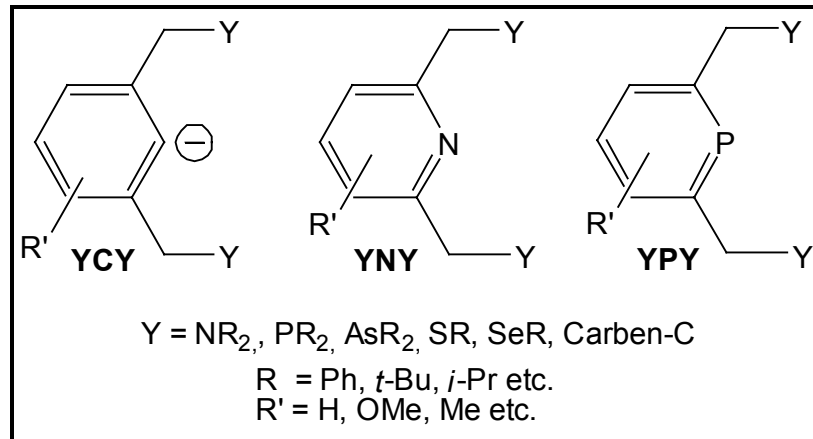


Abb. 1 Übersicht symmetrischer Zangenliganden

Das mittlere koordinierende Atom an der 2-Position des Aromaten entstammt meist einem Benzolderivat ($R = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{OR}'$) und ist in diesem Fall ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom (Ligand = **YCY**). Es existieren auch zahlreiche isoelektronische Systeme mit heteroaromatischen Ringen wie Pyridin (Ligand = **YNY**)¹⁵⁻¹⁷ bzw. Phosphinin (Ligand = **YPY**)¹⁸ als zentralem Baustein. Des Weiteren gibt es noch Liganden mit Anthracen (Ligand = **A**)¹⁹ und Ferrocen-Gerüst (Ligand = **Ferrocen-YNY**).²⁰⁻²² Diese sind in Abb. 2 gezeigt, werden aber in der Folge ebenso wie die ebenfalls terdentaten Systeme, die kein aromatisches System im Zentrum des Moleküls (Ligand = **B, C**)^{23, 24} aufweisen, nicht weiter berücksichtigt.

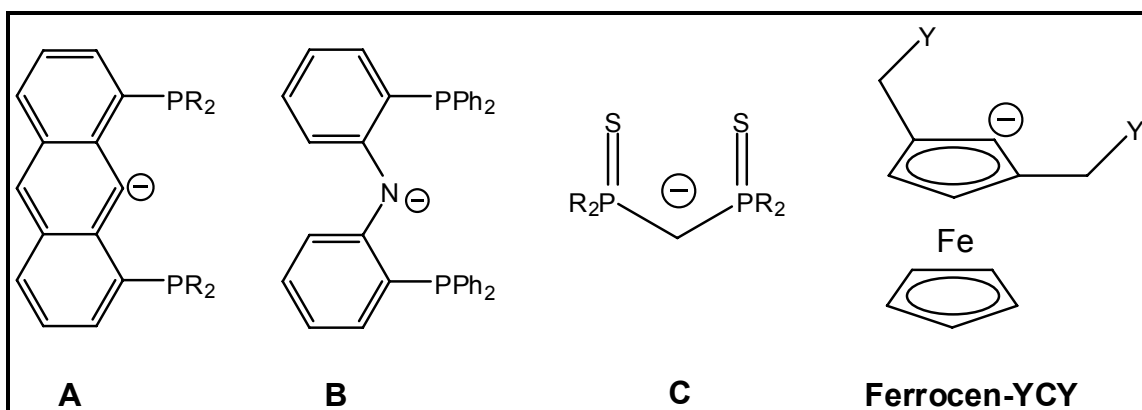


Abb. 2 Weitere Grundgerüste terdentater Liganden

In der Literatur findet man auch Kombinationen dieser Grundgerüste mit weiteren makromolekularen Systemen, wie z.B. Fullerenen²⁵, Kronenethern²⁶, Calixarenen²⁷ und Dendrimeren.²⁸ Auch wasserlösliche Systeme sind bekannt.^{29, 30}

Als koordinierende Heteroatome Y wurden hauptsächlich Phosphor, Stickstoff und Schwefel verwendet. Sehr selten anzutreffen sind die höheren Homologen Arsen³¹ bzw. Selen.³²⁻³⁴ Ebenfalls selten wird Sauerstoff als Donor verwendet (Abb. 5). Die neueste Entwicklung ist die Verwendung von Carben-Kohlenstoff als Donor Y.^{35, 36}

Phosphor wird als Phosphan (Ligand-(PR₂)₂) mit aliphatischen^{2, 3} und aromatischen³⁷ Resten R verwendet. Weit verbreitet sind Bis-Phosphit-Zangenliganden (Ligand-(OPR₂)₂)³⁸, bei denen der Phosphor nicht über eine Methylenbrücke sondern durch ein Sauerstoffatom am aromatischen Grundkörper gebunden ist. Metallhaltige Verbindungen dieser Bis-Phosphitliganden erwiesen sich als besonders stabil und katalytisch aktiv.³⁹ Stickstoff findet in verschiedensten Variationen Verwendung, z.B. als tertiäres Amin (Ligand-(NR₂)₂)^{40, 41} in N-Heterozyklen (z.B. Ligand-(Pyrazol)₂)⁴² sowie in Bis-Iminen (Ligand-(C=N-R)₂)⁴³. Durch die Verwendung eines Pyridinderivats als Stickstoffdonor gelang auch die Synthese eines chiralen N,C,N-koordinierenden Zangenliganden.⁴⁴ Schwefel-Donoren werden in Form von Thioethern (Ligand-(SR)₂)⁴ und Thioamiden (Ligand-(NC=S)₂)^{45, 46} verwendet. Sulfoxid basierte (Ligand-(S(O)R)₂)⁴⁷ Zangenliganden (**D**) weisen ein Chiralitätszentrum am Heteroatom auf. Eine andere Möglichkeit ein stereogenes Zentrum im Liganden zu generieren (Abb. 3), ist die Modifizierung der Methylenbrücke wie in Verbindung **E**⁴⁸ oder die Synthese von Phosphonsäureestern mit Binolresten.⁴⁹

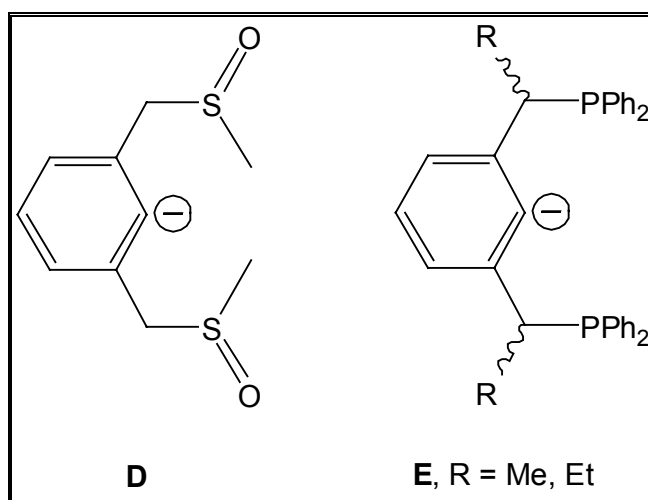


Abb. 3 Beispiele für chirale Zangenliganden

Den meisten dieser Liganden ist gemein, dass sie C_2 -spiegelsymmetrisch bezüglich einer Achse (C^2 bzw. N oder P nach C^5) sind. Erst Ende der 90'er Jahre erschienen vermehrt die ersten Liganden mit unterschiedlichen Heteroatomen $Y \neq Y'$. Die bisher bekannten Kombinationen von Y und Y' sind in Abb. 4 aufgeführt.

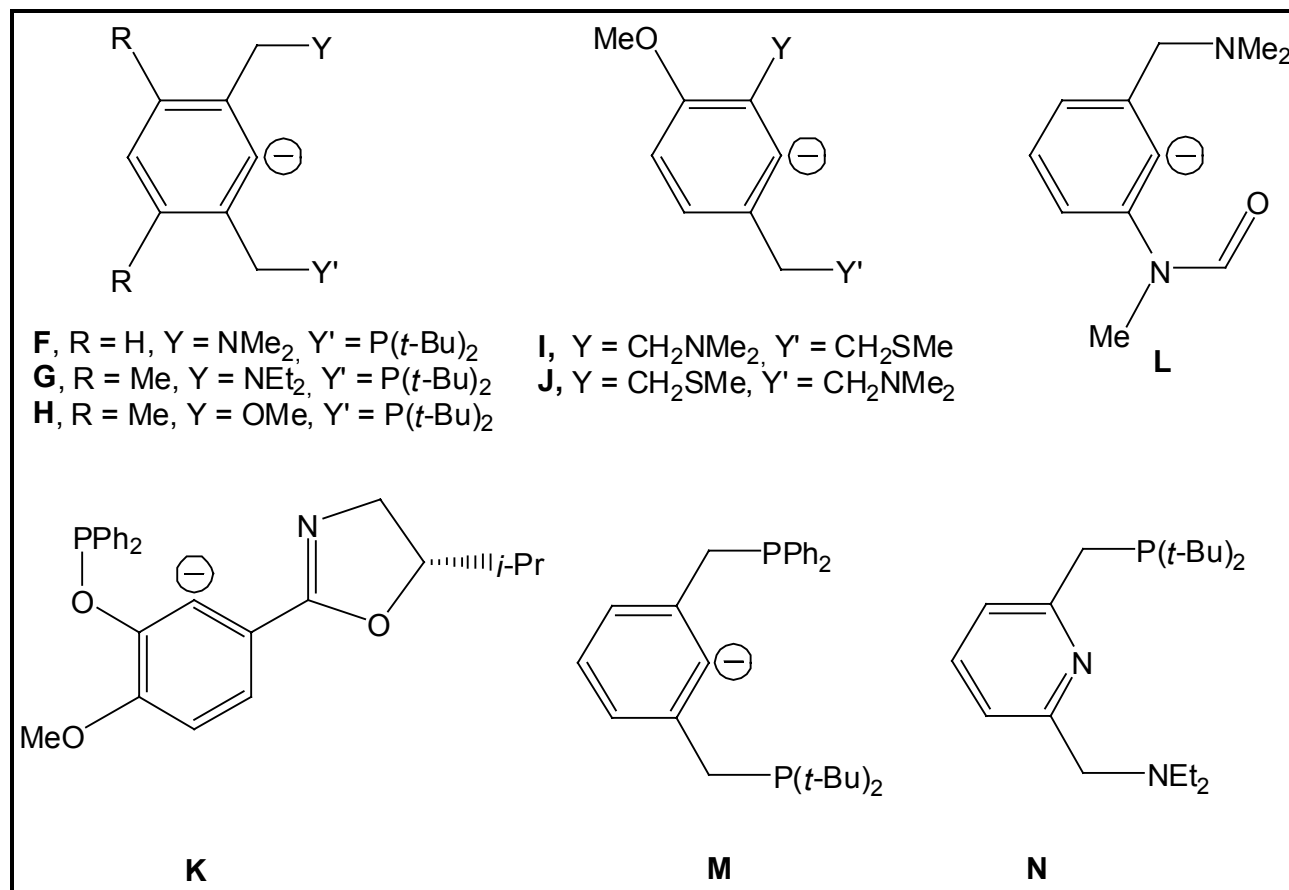


Abb. 4 Unsymmetrische Zangenliganden

MILSTEIN et al. synthetisierten u.a. N,C,P–koordinierende und O,C,P–koordinierende Liganden (**F**, **G** und **H**).⁵⁰⁻⁵² Die N,C,S–koordinierenden Ligand **I** und **J** bilden Fünf- und Sechsringe mit dem koordinierten Metall (Pd) aus.^{53, 54} Die Synthese eines chiralen N,C,P–koordinierenden Liganden gelang MOTOYAMA et al. (**K**).⁵⁵ Eine Zufallsentdeckung war der N,C,O–koordinierende Ligand **L**⁵⁶, der ebenfalls einer der wenigen sauerstoffhaltigen Zangenliganden ist, von dem Palladium-Derivate bekannt sind.⁵⁶ Ebenfalls unsymmetrisch, allerdings mit zwei gleichen Heteroatomen, ist der P,C,P'–koordinierende Ligand **M**.⁵⁷ Auch unsymmetrische Zangenliganden mit Pyridin–Grundgerüst sind bekannt (z.B. **N**).⁵⁸ Neben der inzwischen großen Variation an Zangenliganden (Abb. 1 – Abb. 3) ist auch die Vielfalt an verwendeten Metallen

groß. Zangenliganden mit den Heteroatomen Phosphor, Arsen, Schwefel und Selen bilden fast ausschließlich Verbindungen mit den Platinmetallen (Rh, Pd, Pt, Ir, seltener Ru⁵⁹ und Os^{60, 61}) sowie mit Nickel², während Stickstoff auch befähigt ist, Verbindungen mit Hauptgruppenelementen wie Zinn⁶² und Aluminium⁶³ zu stabilisieren.

Andererseits sind O,C,O–koordinierende Zangenliganden (Abb. 5) bis auf wenige Ausnahmen nur in der Lage, Verbindungen mit Hauptgruppenelementen zu bilden.

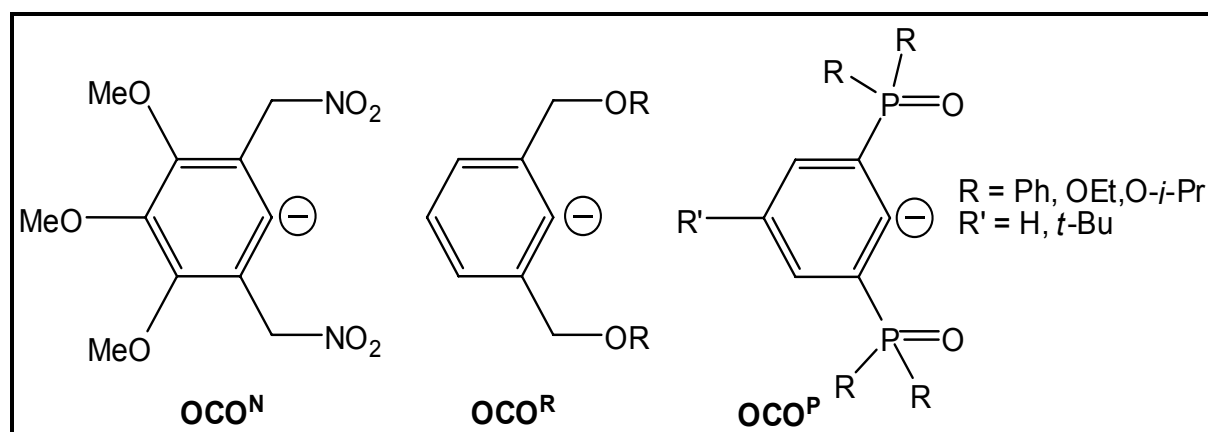


Abb. 5 O,C,O–koordinierende Zangenliganden

Der Ligand OCO^{N} ⁶⁴ ist eines der seltenen Beispiele, bei dem ein O,C,O–koordinierender Ligand erfolgreich Palladium koordinieren konnte. Sonst werden diese Liganden – sowohl die Resorcinderivate OCO^{R} ⁶⁵ als auch die Bis-Phosphonsäureester OCO^{P} (mit R = OEt, O-*i*-Pr)⁶⁶ – zur Koordinierung von Zinn in der Oxidationstufe II und IV und Aluminium⁶³ eingesetzt. Von den Bis-Phosphonsäureester sind außerdem Silizium⁶⁷ und Blei-Derivate⁶⁸ bekannt.

Ziel dieser Arbeit war die Synthese unsymmetrischer Liganden (z.B. SCY, Abb. 6) mit verschiedenen Heteroatomen auf Basis der Phosphonsäureester bzw. Phosphanoxide OCO^{P} . Anschließend sollten diese Liganden mit Metallen derivatisiert werden, wobei sowohl Hauptgruppen– als auch Nebengruppenmetalle verwendet wurden. Diese neuen Metallverbindungen wurden dann eingehend analytisch untersucht und in Folgereaktionen – z.B. Synthesen kationischer Derivate – sowie Katalysetests weiterverwendet. Die erste schon in meiner Diplomarbeit⁶⁹ vorgenommene Modifikation bezüglich der OCO^{P} –Liganden war der formale

Austausch des Phosphanoxids gegen ein Phosphansulfid. So gelang die Synthese eines S,C,S–koordinierenden Liganden (**SCS**), dessen Palladium-Derivat (**SCS–PdCl**) sich als thermisch stabil und katalytisch aktiv erwies.^{70, 71}

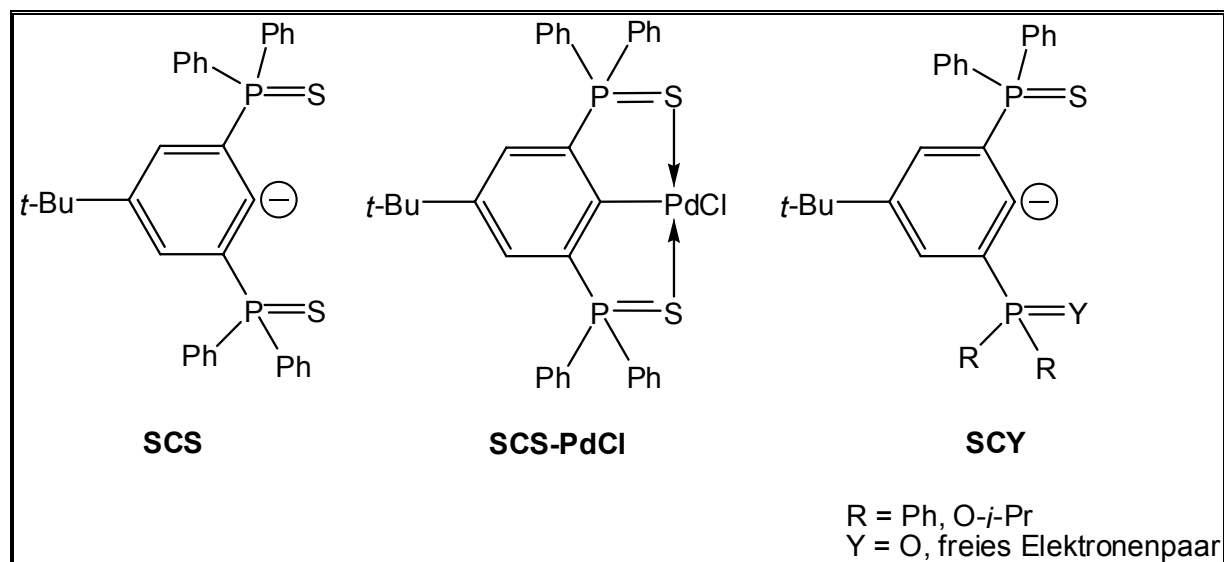


Abb. 6 Zangenliganden mit Phosphansulfidfunktionalität

Die Phosphansulfid–Funktionalität wurde in diversen Komplexen zur Stabilisierung von weiteren Metallen eingesetzt, so z.B. in Komplexen mit Mangan^{72, 73}, Rhodium⁷⁴, Lanthan⁷⁵ und Thulium⁷⁵ sowie Platin.⁷⁶ Ligandensysteme wie der unsymmetrisch koordinierende Zangenligand **SCY** sollten in dieser Arbeit zur Koordination von Haupt– und Nebengruppenmetallen (Zinn und Palladium) dienen.

Literatur

1. Elschenbroich, C., *Organometallics*. Wiley-VCH: Weinheim, 2006; Vol. 3.
2. Shaw, B. L.; Moulton, C. J., *Dalton Trans.* **1976**, (11), 1020.
3. Shaw, B. L.; Crocker, C.; Errington, R. J.; McDonald, W. S.; Odell, K. J.; Goodfellow, R. J., *Chem. Commun.* **1979**, (11), 498.
4. Shaw, B. L.; Errington, J.; McDonald, W. S., *Dalton Trans.* **1980**, (11), 2312.
5. Milstein, D.; van der Boom, M. E., *Chem. Rev.* **2003**, 103, (5), 1759.
6. Singleton, J. T., *Tetrahedron* **2003**, 59, (11), 1837.
7. van Koten, G.; Albrecht, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, (20), 3750.

8. van Koten, G.; Rietveld, M. H. P.; Grove, D. M., *New J. Chem.* **1997**, 21, (6-7), 751.
9. Bedford, R. B., *Chem. Commun.* **2003**, (15), 1787.
10. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J., *Chem. Rev.* **2006**.
11. Eberhard, M. R., *Org. Lett.* **2004**, 6, (13), 2125.
12. Szabo, K. J.; Aydin, J.; Selander, N., *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, (50), 8999.
13. Jensen, C. M., *Chem. Commun.* **1999**, (24), 2443.
14. Ogo, S.; Takebe, Y.; Uehara, K.; Yamazaki, T.; Nakai, H.; Watanabe, Y.; Fukuzumi, S., *Organometallics* **2006**, 25, (2), 331.
15. Bowman-James, K.; Begum, R. A.; Powell, D., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, (3), 964.
16. Kirchner, K.; Benito-Garagorri, D.; Becker, E.; Wiedermann, J.; Lackner, W.; Pollak, M.; Mereiter, K.; Kisala, J., *Organometallics* **2006**, 25, (8), 1900.
17. Vicente, J.; Abad, J. A.; Lopez-Serrano, J.; Jones, P. G.; Najera, C.; Botella-Segura, L., *Organometallics* **2005**, 24, (21), 5044.
18. Le Floch, P.; Doux, M.; Bouet, C.; Mezailles, N.; Ricard, L., *Organometallics* **2002**, 21, (13), 2785.
19. Haenel, M. W.; Oevers, S.; Angermund, K.; Kaska, W. C.; Fan, H. J.; Hall, M. B., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, (19), 3596.
20. Koridze, A. A.; Kuklin, S. A.; Sheloumov, A. M.; Dolgushin, F. M.; Lagunova, V. Y.; Petukhova, I.; Ezernitskaya, M. G.; Peregudov, A. S.; Petrovskii, P. V.; Vorontsov, E. V.; Baya, M.; Poli, R., *Organometallics* **2004**, 23, (20), 4585.
21. van Koten, G.; Farrington, E. J.; Viviente, E. M.; Williams, B. S.; Brown, J. M., *Chem. Commun.* **2002**, (4), 308.
22. Weissensteiner, W.; Steurer, M.; Tiedl, K.; Wang, Y. P., *Chem. Commun.* **2005**, (39), 4929.
23. Liang, L. C.; Huang, M. H., *Organometallics* **2004**, 23, (11), 2813.
24. Le Floch, P.; Cantat, T.; Mezailles, N.; Ricard, L.; Jean, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, (46), 6382.
25. van Koten, G.; Meijer, M. D.; Mulder, B.; van Klink, G. P. M., *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 352, 247.
26. Loeb, S. J.; Hanan, G. S.; Kickham, J. E., *Organometallics* **1992**, 11, (9), 3063.
27. Loeb, S. J.; Cameron, B. R.; Yap, G. P. A., *Inorg. Chem.* **1997**, 36, (24), 5498.

28. van Koten, G.; Gossage, R. A.; Van De Kuil, L. A., *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, (7), 423.
29. van Veggel, F.; van Manen, H. J.; Fokkens, R. H.; Reinhoudt, D. N., *Europ. J. Org. Chem.* **2002**, (18), 3189.
30. Weck, M.; Pollino, J. M., *Org. Lett.* **2002**, 4, (5), 753.
31. Morales-Morales, D.; Jensen, C. M.; Sun, D.; Kawashiro, K. K.; Niemczura, W. P.; Wang, Z. H. In *Catalytically enhanced systems for hydrogen storage*, Proceedings of the 2001 US DOE, Baltimore, MD, Apr.17-19, 2001; Baltimore, MD, 2001; pp 500.
32. Szabo, K. J.; Wallner, O. A., *J. Org. Chem.* **2005**, 70, (23), 9215.
33. Yao, Q. W.; Kinney, E. P.; Zheng, C., *Org. Lett.* **2004**, 6, (17), 2997.
34. El Amiri, M.; Meunier, P.; Louis, R.; Pirio, N.; Ossor, H., *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2000**, 156, 1.
35. Hahn, F. E.; Jahnke, M. C.; Gomez-Benitez, V.; Morales-Morales, D.; Pape, T., *Organometallics* **2005**, 24, (26), 6458.
36. Hollis, T. K.; Rubio, R. J.; Andavan, G. T. S.; Bauer, E. B.; Cho, J.; Tham, F. S.; Donnadiu, B., *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, (23), 5353.
37. Venanzi, L. M.; Rimml, H., *J. Organomet. Chem.* **1983**, 259, (1), C6.
38. Brookhart, M.; Gottker-Schnetmann, I.; White, P. S., *Organometallics* **2004**, 23, (8), 1766.
39. Jensen, C. M.; Morales-Morales, D.; Redon, R.; Yung, C., *Chem. Commun.* **2000**, (17), 1619.
40. van Koten, G.; Slagt, M. Q.; van Zwieten, D. A. P.; Moerkerk, A.; Gebbink, R., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, (21-24), 2275.
41. van Koten, G.; Timmer, K.; Noltes, J. G.; Spek, A. L., *Chem. Commun.* **1978**, (6), 250.
42. Canty, A. J.; Patel, J.; Skelton, B. W.; White, A. H., *J. Organomet. Chem.* **2000**, 599, (2), 195.
43. Richards, C. J.; Fossey, J. S., *Organometallics* **2002**, 21, (24), 5259.
44. Stoccoro, S.; Soro, B.; Minghetti, G.; Zucca, A.; Cinellu, M. A.; Manassero, M.; Gladiali, S., *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, (6), 1879.
45. Yamamoto, T.; Kanbara, T.; Okada, K.; Ogawa, H.; Inoue, T., *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, (10), 1860.
46. Yamamoto, T.; Akaiwa, M.; Kanbara, T.; Fukumoto, H., *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, (18), 4192.

47. Evans, D. R.; Huang, M. S.; Seganish, W. M.; Fettinger, J. C.; Williams, T. L., *Organometallics* **2002**, 21, (5), 893.
48. van Koten, G.; Dani, P.; Albrecht, M.; van Klink, G. P. M., *Organometallics* **2000**, 19, (22), 4468.
49. Szabo, K. J.; Wallner, O. A.; Olsson, V. J.; Eriksson, L., *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, (6), 1767.
50. Milstein, D.; Poverenov, E.; Gandelman, M.; Shimon, L. J. W.; Rozenberg, H.; Ben-David, Y., *Organometallics* **2005**, 24, (6), 1082.
51. Milstein, D.; Rybtchinski, B.; Oevers, S.; Montag, M.; Vigalok, A.; Rozenberg, H.; Martin, J. M. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, (37), 9064.
52. Milstein, D.; Gandelman, M.; Vigalok, A.; Shimon, L. J. W., *Organometallics* **1997**, 16, (18), 3981.
53. Holton, R. A.; Davis, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, (12), 4175.
54. Holton, R. A.; Nelson, R. V., *J. Organomet. Chem.* **1980**, 201, (2), C35.
55. Motoyama, Y.; Shimozono, K.; Nishiyama, H., *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, (6), 1725.
56. Sole, D.; Vallverdu, L.; Solans, X.; Font-Bardia, M., *Chem. Commun.* **2005**, (21), 2738.
57. Jensen, C. M.; Eberhard, M. R.; Matsukawa, S.; Yamamoto, Y., *J. Organomet. Chem.* **2003**, 687, (1), 185.
58. Milstein, D.; Zhang, J.; Gandelman, M.; Herrman, D.; Leitun, G.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y., *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, (6), 1955.
59. Collin, J.-P.; Meley, M.; Suavage, J.-P., *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4539.
60. Wen, T. B.; Cheung, Y. K.; Yao, J.; Wong, W.-T., *Organometallics* **2000**, 19, 3803.
61. Gusev, G. D.; Dolgushin, F. M.; Antipin, M. Y., *Organometallics* **2001**, 20, 1001.
62. van Koten, G.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Vanderschaaf, P. A.; Boersma, J.; Zoutberg, M. C.; Heijdenrijk, D., *Organometallics* **1989**, 8, (5), 1373.
63. Holecek, J.; Dostal, L.; Jambor, R.; Ruzicka, A.; Jirasko, R.; Cisarova, I., *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, (1-2), 35.
64. Vicente, J.; Arcas, A.; Blasco, M. A.; Lozano, J.; de Arellano, M. C. R., *Organometallics* **1998**, 17, (24), 5374.

65. Jambor, R.; Dostal, L.; Ruzicka, A.; Cisarova, I.; Brus, J.; Holcapek, M.; Holecek, J., *Organometallics* **2002**, 21, (19), 3996.
66. Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K., *Organometallics* **1998**, 17, (6), 1227.
67. Peveling, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K., *Main Group Met Chem.* **2001**, 24, (4), 251.
68. Jurkschat, K.; Peveling, K.; Schürmann, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, (11), 2435.
69. Fischer, J. Zur Synthese neuer potenziell S,C,S-kordinierender Zangenliganden und deren Metallierung. Diplomarbeit, Dortmund, 2003.
70. Fischer, J.; Jurkschat, K.; Löhr, S.; Krause, N.; Schürmann, M. In Sonderforschungssymposium 424, Münster, 2004; Münster, 2004.
71. Fischer, J.; Jurkschat, K.; Krause, N.; Löhr, S.; Schürmann, M. In Symposium of the Graduiertenkolleg 352, Synthetic, Mechanistic and Reaction-Engineering Aspects of Metal-Containing Catalysts, TU Berlin, 2005; TU Berlin, 2005.
72. Nicholson, B. K.; Depree, G. J.; Main, L., *J. Organomet. Chem.* **1998**, 551, (1-2), 281.
73. Nicholson, B. K.; Depree, G. J.; Childerhouse, N. D., *J. Organomet. Chem.* **1997**, 533, (1-2), 143.
74. Haynes, A.; Gonsalvi, L.; Adams, H.; Sunley, G. J.; Ditzel, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, (45), 13597.
75. Le Floch, P.; Cantat, T.; Jaroschik, F.; Ricard, L.; Nief, F.; Mezailles, N., *Organometallics* **2006**, 25, (5), 1329.
76. Skvortsov, A. N.; Reznikov, A. N.; de Vekki, D. A.; Stash, A. I.; Belsky, V. K.; Spevak, V. N.; Skvortsov, N. K., *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, (4), 1031.

2. Intramolekular C,Y- und Y,C,Y'-koordinierende Liganden

2.1 Einleitung

Die Darstellung symmetrischer Zangenliganden (Kapitel 1, Abb. 1) beginnt in der Regel bei 1,3-funktionalisierten Aromaten wie z.B. *meta*-Xylol-Derivaten oder Benzylhalogeniden. Durch geeignete Substitutionsreaktionen werden beide funktionellen Gruppen durch die potentiell koordinierenden Heteroatome Y ausgetauscht. Bei der Synthese unsymmetrischer Zangenliganden sind mehr Reaktions- und Reinigungsschritte notwendig, da die beiden Heteroatome Y und Y' in unterschiedlichen Reaktionen eingeführt werden müssen. Ausgehend von einem Dibromaromaten werden zunächst drei phosphorhaltige, monobromierte Aromaten dargestellt (Kapitel 2.2).

Diese werden dann zu synthetisch wertvollen C,Y-koordinierende Liganden umgesetzt. In Kapitel 2.3 wird die Synthese eines C,S und eines C,O-koordinierenden Liganden vorgestellt. Beide Verbindungen besitzen des weiteren noch eine Phosphor(III)funktionalität, an dem weitere (Oxidations-) Reaktionen stattfinden, um so Y,C,Y'-koordinierende Liganden darzustellen (Kapitel 2.4). Letztere können allerdings auch direkt aus einem in Kapitel 2.2 dargestellten Phosphansulfid synthetisiert werden.

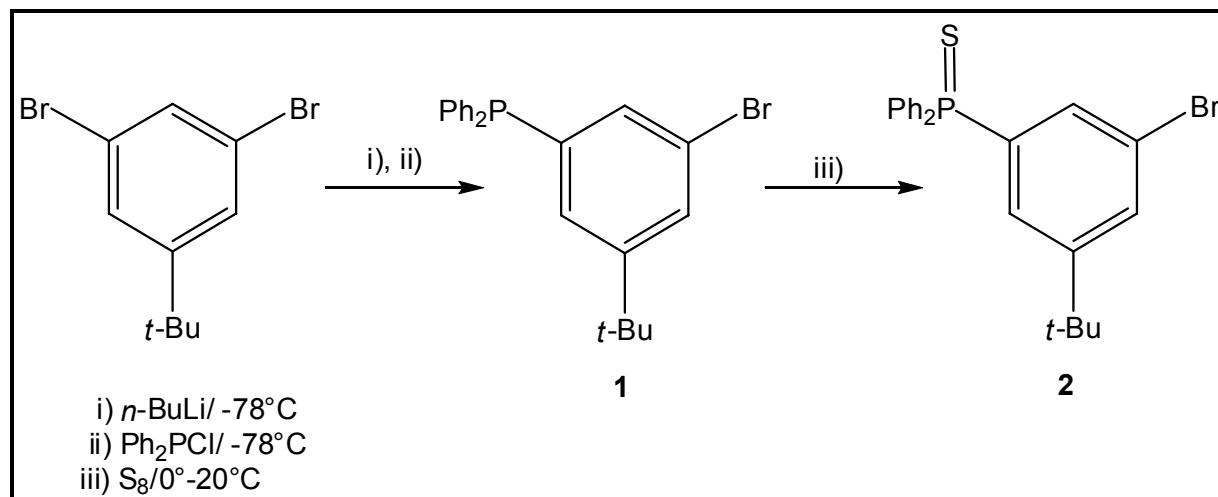
Bis auf eine Ausnahme waren die dargestellten C,Y- und Y,C,Y'-koordinierenden Liganden kristallin, so dass die jeweiligen Kapitel jeweils auch Einkristallröntgenstrukturanalysen beinhalten. Nach der Zusammenfassung der Ergebnisse (Kapitel 2.5) wird das Kapitel mit dem Experimentellen Teil (Kapitel 2.6) und dem Literaturverzeichnis (Kapitel 2.7) abgeschlossen.

2.2 Ausgangsbausteine für neue intramolekulare Liganden

Analog zu den Synthesen der symmetrischen O,C,O–koordinierenden Zangenliganden auf Phosphonsäureester–Basis^{1,2} beginnt die Synthese mit 1,3-Dibrom-5-*tert*-butylbenzol.^{3,4} Allerdings wird durch die Wahl geeigneter Reagenzien und passender Stöchiometrie gewährleistet, dass nur ein Bromatom durch einen phosphortragenden Rest substituiert wird. Lithiumorganische Reagenzien und Phosphor(III)–Halogenide erwiesen sich als wirkungsvolle Reagenzkombination für diese Aufgabe.⁵ Im Laufe dieser Arbeit wurden drei verschiedene Mono-Bromaromaten mit phosphorhaltigen Resten synthetisiert.

2.2.1 Synthese von (3-Brom-5-*tert*-butylphenyl)diphenylphosphan (**1**) und 3-Brom-5-*tert*-butyl-phenyl)diphenylphosphansulfid (**2**)

Durch die Verwendung eines Äquivalents *n*-BuLi bei -78° C wird ein Bromatom in 1,3-Dibrom-5-*tert*-butylbenzol gegen das Alkalimetall ausgetauscht (Schema 1). Die Vollständigkeit des Metall–Halogen–Austausches kann per GC/MS–Kontrolle überprüft werden.⁵ Dabei werden einige Milliliter der Reaktionslösung entnommen und der lithiierte Aromat mit Ethanol zu 1-Brom-5-*tert*-butylbenzol protoniert. Aus dem per Gaschromatographie detektierten Verhältnis des dibromierten und des monobromierten Aromaten kann der Umsatz der Reaktion abgeschätzt werden. Eine doppelte Deprotonierung findet mit *n*-BuLi *de facto* nicht statt.⁵ In der folgenden Metathese wird die reaktive, lithiumaromatische Spezies mit Chlordiphenylphosphan umgesetzt. Lithiumchlorid (LiCl) und das Produkt **1** fallen aus der etherischen Lösung aus. Zur Synthese des Phosphansulfids **2** wird ohne vorhergehende Aufarbeitung ein Äquivalent elementarer Schwefel zugegeben. Nach wässriger Aufarbeitung wird das jeweilige Phosphanderivat **1** bzw. **2** aus Ether umkristallisiert. Die Beschreibung der Strukturen erfolgt in Kapitel 2.2.3.

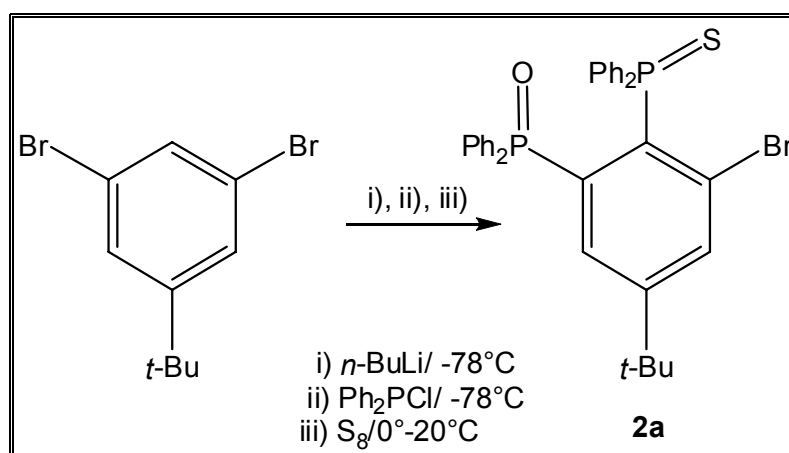


Schema 1 Synthese von (3-Brom-5-*tert*-butyl-phenyl)diphenylphosphan (**1**) und 3-Brom-5-*tert*-butyl-phenyl)diphenylphosphansulfid (**2**)

Die Ausbeute an Phosphansulfid **2** ist aufgrund der geringeren Löslichkeit in Diethylether höher als die Ausbeute des analogen Phosphans **1**.

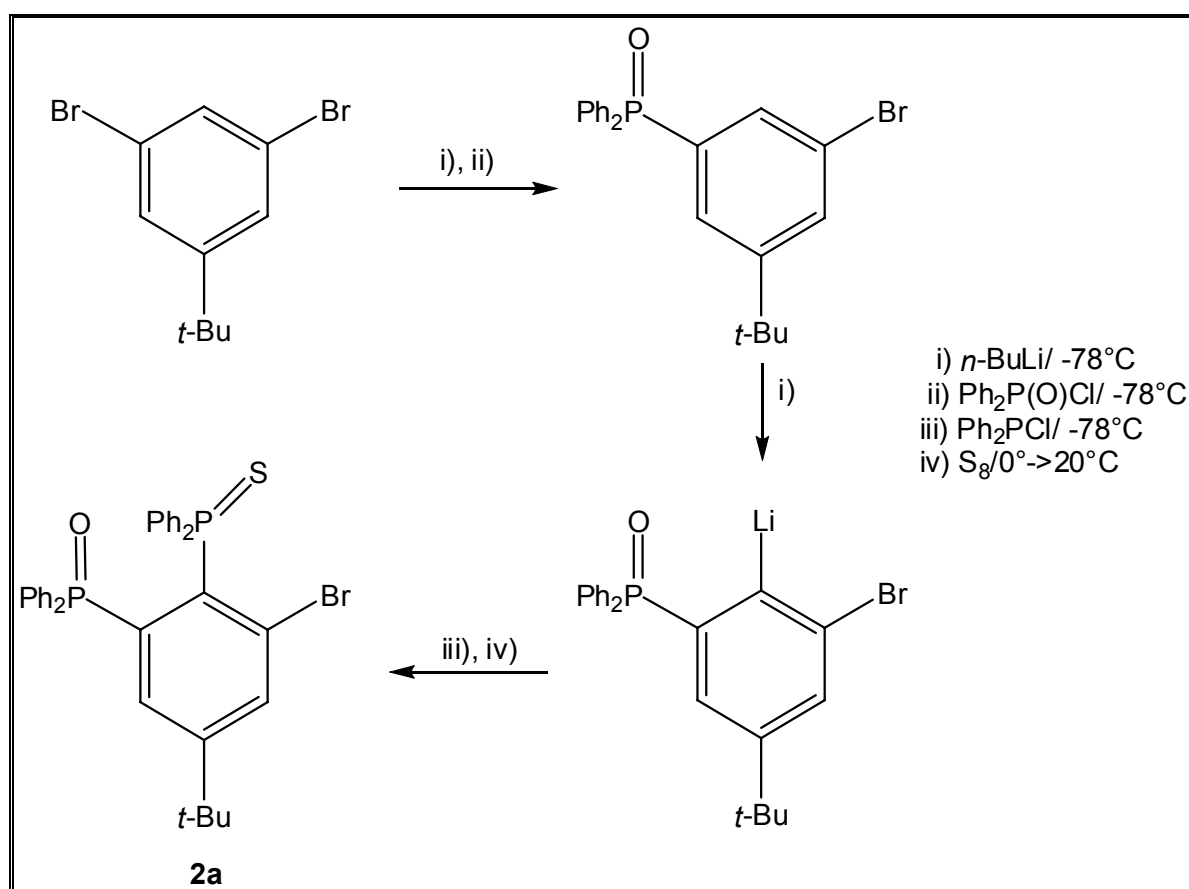
2.2.2 Synthese von 1-Brom-5-*tert*-butyl-2-(diphenyl-phosphinothioyl)-3-(diphenyl-phosphinoyl)benzol (**2a**)

Eine während der Synthese des Bromids **2** aufgetretene Nebenreaktion (Schema 2) führte zur Bildung eines weiteren Phosphansulfids **2a**



Schema 2 Synthese von 1-Brom-5-*tert*-butyl-2-(diphenyl-phosphinothioyl)-3-(diphenyl-phosphinoyl)benzol (**2a**)

Ein möglicher Syntheseweg wird in Schema 3 diskutiert. Vermutlich lag eine Verunreinigung des eingesetzten Chlordiphenylphosphans mit Chlordiphenylphosphanoxid vor, das nach dem voran gegangenen Metall–Halogen–Austausch zunächst ein Bromatom substituierte. Im folgenden Reaktionsschritt wurde die Verbindung durch *n*-BuLi *ortho*-metalliert, wobei der Sauerstoff des Phosphanoxids eine dirigierende Rolle spielte. Allerdings wäre bei der Reaktionstemperatur eher eine kinetisch kontrollierter Halogen–Metall–Austausch zu erwarten. Im abschließenden Schritt wurde das Phosphan dann durch den Schwefel zu einem Phosphansulfid oxidiert.



Schema 3 Möglicher Syntheseweg zur Darstellung des Nebenprodukts **2a**

In einer vor kurzem erschienenen Publikation von BECKMANN et al.⁶ wird die thermische Stabilität von aromatischen Systemen bei tiefen Temperaturen beschrieben, die sowohl Lithium als auch Bromfunktionalitäten beinhalten.

2.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse von (3-Brom-5-*tert*-butylphenyl)diphenylphosphan (**1**) und 3-Brom-5-*tert*-butylphenyl)diphenylphosphansulfid (**2**)

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Bromaromaten **1** werden aus einer gesättigten Etherlösung bei -30°C erhalten.

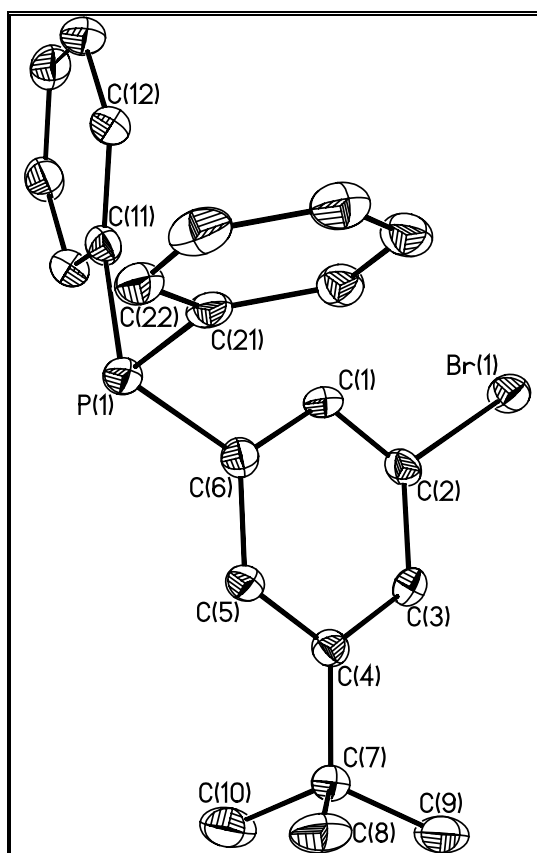


Abb. 1 Kristallstruktur des Bromaromaten **1** mit numerischer Zuordnung der Atome und Ansicht als Rotationsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 30%)

Die Struktur von **1** ist in Abb. 1 gezeigt. Die wichtigsten Bindungen und Winkel sind in Tabelle 1, die kristallographischen Daten im Anhang (Tabelle A1), aufgelistet. Der Bromaromat **1** kristallisiert *triklin* in der Raumgruppe P-1 mit zwei diskreten Molekülen pro Elementarzelle. Durch das freie Elektronenpaar weichen die Bindungswinkel am Phosphor vom idealen Tetraederwinkel ($109,47^{\circ}$) ab und werden um ca. sieben Grad gestaucht.

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abb. 2) des Bromaromaten **2** werden durch langsame Diffusion von Hexan in eine gesättigte Etherlösung erhalten. Tabelle 1 enthält die wichtigsten Bindungen und Winkel von **2**, die Daten zur Strukturbestimmung befinden sich im Anhang (Tabelle A1). Der Bromaromat **2** kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier diskreten Molekülen pro Elementarzelle.

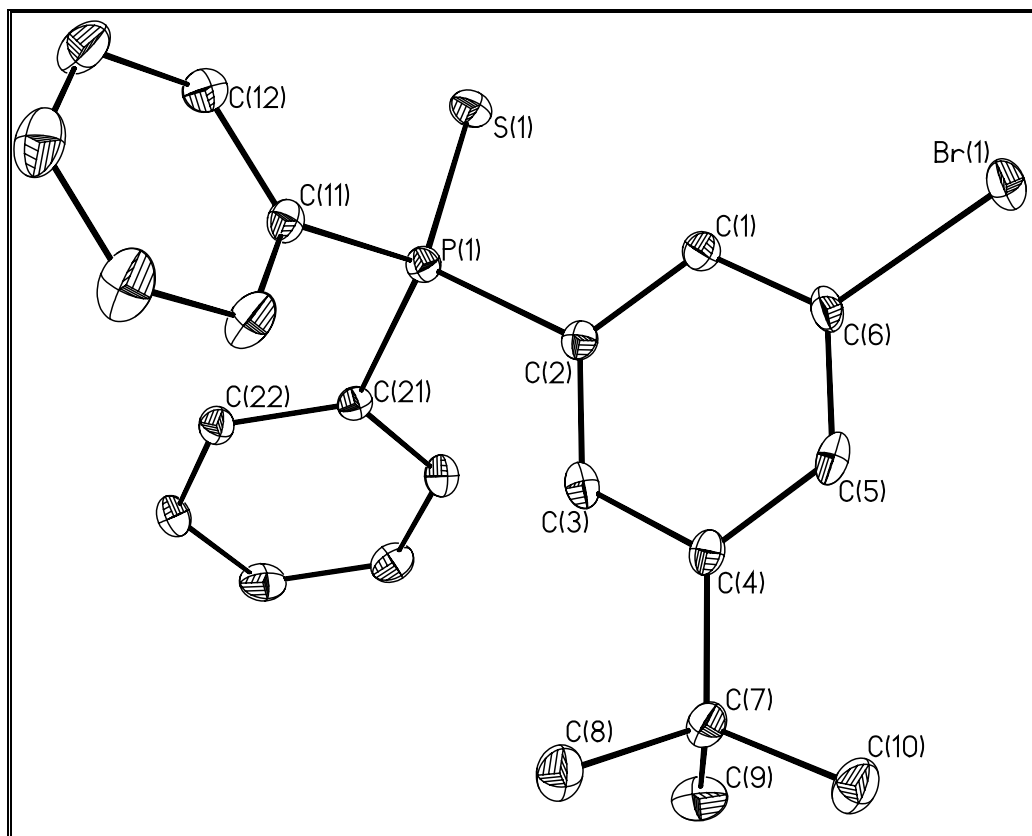


Abb. 2 Kristallstruktur des Bromaromaten **2** mit numerischer Zuordnung der Atome und Ansicht als Rotationsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 30%)

Das Phosphoratom weist eine verzerrt tetraedrische Konfiguration mit Bindungswinkeln zwischen $106,2(1)^\circ$ (C11-P1-C2) und $113,2(1)^\circ$ (C11-P1-S1) auf. Die intramolekularen Abstände $S(1)\cdots H(1)$ und $S(1)\cdots H(12)$ betragen $2,90(2)$ Å bzw. $2,84(2)$ Å und sind damit kürzer als die Summe der van der Waals Radien⁷ dieser Atome (H: 1,20 – 1,40 Å, S: 1,80 Å). Bei Triphenylphosphansulfid, Ph_3PS , findet sich diese Koordination ebenfalls mit einem intramolekularen $S\cdots H$ Abstand von $2,82(2)$ Å.⁸

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen [Å],
Abstände [Å] und Bindungswinkel [°]
der Bromaromaten **1** und **2**

| Bindungslängen / Å | | |
|--------------------|----------|----------|
| | 1 | 2 |
| Br(1)-C(6) | 1,915(1) | 1,907(2) |
| P(1)-S(1) | | 1,955(1) |
| P(1)-C(2) | 1,828(1) | 1,822(2) |
| P(1)-C(11) | 1,835(1) | 1,821(2) |
| P(1)-C(21) | 1,834(1) | 1,806(2) |
| Abstände / Å | | |
| S(1)-H(1A) | | 2,892(1) |
| S(1)-H(12A) | | 2,847(1) |
| Bindungswinkel / ° | | |
| C(2)-P(1)-S(1) | | 112,7(1) |
| C(11)-P(1)-C(2) | 101,6(1) | 106,2(1) |
| C(11)-P(1)-C(21) | 102,6(1) | 106,2(1) |
| C(11)-P(1)-S(1) | | 113,2(1) |
| C(21)-P(1)-C(2) | 102,1(1) | 105,0(1) |
| C(21)-P(1)-S(1) | | 112,7(1) |

Die strukturellen Daten der Bromaromaten **1** und **2** sind annähernd gleich. So ist z.B. der Abstand des Phosphors zum Kohlenstoff des Bromaromaten in beiden Verbindungen mit 1,828(1) Å für **1** bzw. 1,822(2) Å für **2** fast gleich groß. Ein Unterschied besteht bei den Abständen der am Phosphor gebundenen Kohlenstoffatome. Bei der Phosphor(III)-Spezies sind diese Abstände ca. 0,01 Å bis 0,03 Å länger. Die Kohlenstoff-Phosphor-Abstände im Triphenylphosphan, PPh₃, belaufen sich auf 1,827(1) Å, 1,831(2) Å und 1,832(2) Å.⁹ Im Triphenylphosphansulfid betragen sie 1,814(2) Å, 1,818(2) Å und 1,823(2) Å⁸ und sind damit den o.a. Ergebnissen analog. Man muss aber berücksichtigen, dass die Positionen der Wasserstoffatome berechnet worden sind und insbesondere bei Wasserstoffbrückenbindungen die Schwerpunkte der gemessenen, lokalen Elektronenhüllen nicht mit den Atomkernen, zu denen die Abstände angegeben sind, übereinstimmen müssen. Diese Abweichungen können bis zu 0,1 Å betragen.¹⁰ Die Winkel des Triphenylderivats **1** entsprechen ebenfalls denen von Triphenylphosphan, das Winkel von 101,7(1)°, 103,1(1)° und 103,4(1)° aufweist.⁹ Durch den Schwefel

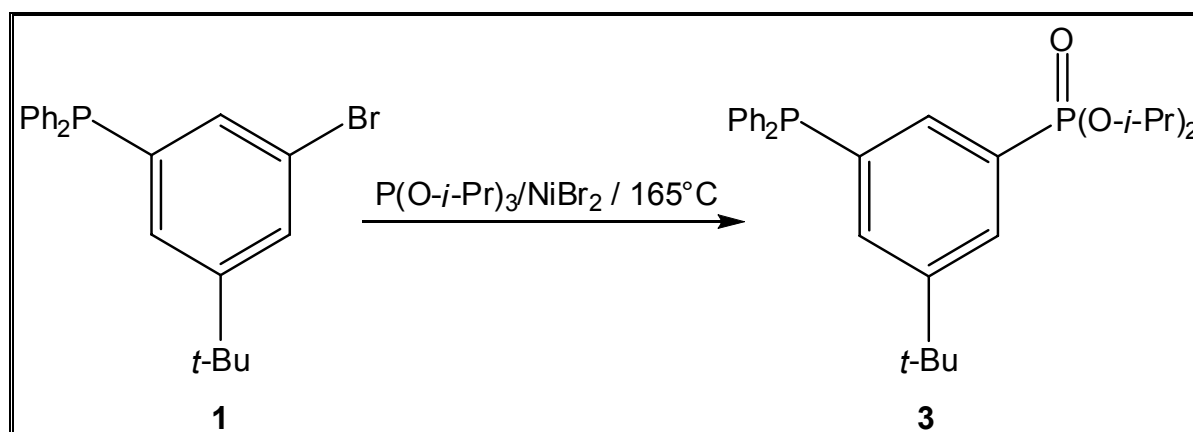
sind die Winkel am Phosphor sowohl im Triphenylphosphansulfid-Derivat **2** als auch im Triphenylphosphansulfid ein wenig erweitert. Die entsprechenden Winkel liegen beim Triphenylphosphansulfid zwischen $103,4(1)^\circ$ und $114,0(1)^\circ$.⁸

2.3 Synthese C,Y–koordinierender Liganden mit freier Phosphan-Funktionalität

Ausgehend von den Bromaromaten **1** und **2** wurden Phosphanderivate dargestellt, die als C,Y–koordinierende Liganden bezeichnet werden können. Bei diesen Verbindungen kann das Heteroatom Y ein Metallatom in *ortho*-Position unter Ausbildung eines Fünfrings intramolekular koordinieren. Eine intramolekulare Koordination des Metallatoms durch das freie Elektronenpaar des Phosphans würde zur Ausbildung eines energetisch weniger günstigen Vierrings führen.

2.3.1 Synthese von Di-*iso*-propyl 3-*tert*-butyl-5-(diphenylphosphino)phenylphosphonat (**3**)

Eine TAVS-Reaktion¹¹ mit dem Bromaromaten **1** und Tri-*iso*-propylphosphit, $P(O-i-Pr)_3$, führt zur Bildung des korrespondierenden Arylphosphonsäureesters {3-*t*-Bu-5-[PPh₂]-C₆H₃}P(O)(O-*i*-Pr)₂ (**3**) in moderaten Ausbeuten von 40% (Schema 4). Der Ester ist ein farbloses Öl, von dem keine Kristalle erhalten werden konnten.

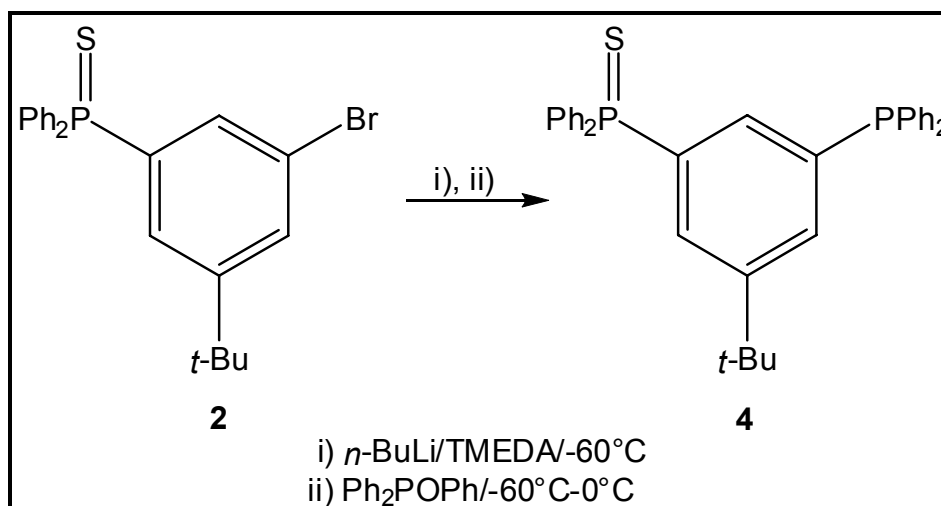


Schema 4 Synthese von Di-*iso*-propyl 3-*tert*-butyl-5-(diphenylphosphino)phenylphosphonat (**3**)

Erwähnenswert ist, dass diese metallkatalysierte Reaktion nicht durch die Phosphanfunktionalität des Substrats verhindert wird. In der Literatur wird diese funktionelle Toleranz gegenüber Phosphanen nicht erwähnt.¹¹⁻¹⁵

2.3.2 Synthese von [3-*tert*-Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)-phenyl]-diphenylphosphan (**4**)

Ausgehend vom Bromaromat **2** kann auch eine esterfreie Di-Phosphorspezies dargestellt werden (Schema **5**). Die Substitution der zweiten Bromfunktionalität durch eine weitere Metallierung-Metathese-Sequenz erwies sich jedoch als deutlich schwieriger zu bewerkstelligen. Überraschenderweise konnten durch Grignardreaktionen nur geringe Ausbeuten von 8% erreicht werden. Bei der Wahl des Elektrophils hat sich gezeigt, dass Phenoxydiphenylphosphan¹⁶ ein selektiveres Ergebnis als Chlordiphenylphosphan liefert.⁵ Die Methode nach KNOCHEL¹⁷⁻¹⁹, bei der zunächst reaktives *iso*-Propylmagnesiumbromid zwecks Transmetallierung eingesetzt wird, führte zu keiner Verbesserung. Eine weitere Alternative wäre eine Transmetallierung mit Cu(I) gewesen, wodurch schon sehr sperrige Phenylphosphane an einen Bromaromaten angebunden werden konnten.²⁰ Stattdessen wurde aber der Halogen-Metall-Austausch mit Lithium-organischen Reagenzien durchgeführt. Der Einsatz von LDA führte sowohl mit Phenoxydiphenylphosphan als auch Chlordiphenylphosphan statt zum gewünschten Produkt zu zahlreichen Nebenprodukten und erwies sich somit als ungeeignet. Mit einer Mischung aus *n*-BuLi/TMEDA im Verhältnis 1:1 konnte das Phosphansulfid **4** in moderaten Ausbeuten dargestellt werden.



Schema 5 Synthese von [3-*tert*-Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)-phenyl]-diphenylphosphan (**4**).

Eine Erhöhung des TMEDA-Anteils bewirkte keine Verbesserung des Umsatzes, die Isolierung des Produkts wurde sogar erschwert. Die Reinigung und Isolierung des Triphenylphosphanderivats **4** erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol.^{21, 22}

2.3.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse von [3-*tert*-Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)-phenyl]-diphenylphosphan (**4**)

Aus einer heißgesättigten Lösung des Phosphans **4** fallen beim Abkühlen für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus (Abb. 3). Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Daten zur Strukturbestimmung befinden sich im Anhang (Tabelle A1). Das Phosphan **4** kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe P2₁/n mit vier diskreten Molekülen pro Elementarzelle.

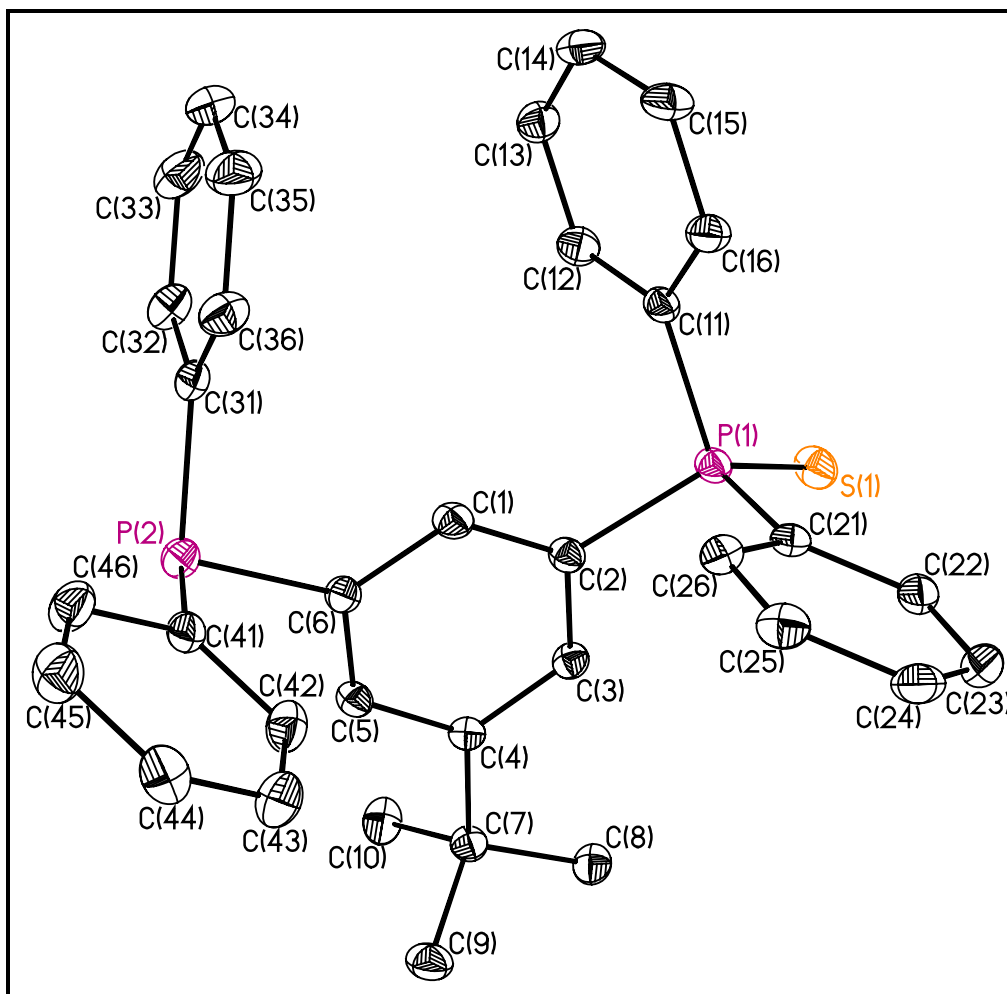


Abb. 3 Kristallstruktur des Phosphans **4** mit numerischer Zuordnung der Atome und Ansicht als Rotationsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 30%)

Beide Phosphoratome weisen eine verzerrt tetraedrische Konfiguration auf mit Winkeln zwischen $102,9(1)^\circ$ und $113,7(1)^\circ$ an P(1) bzw. zwischen $101,1(1)^\circ$ und $103,2(8)^\circ$ an P(2). Die Verzerrung ist damit beim Phosphoratom des Phosphansulfids deutlich ausgeprägter. Allerdings weist das Schwefelatom S(1) hier nicht in Richtung des Wasserstoffatoms H(1). Der Abstand zum nächstgelegenen Wasserstoffatom H(22) beträgt $2,858(1) \text{ \AA}$. Das Wasserstoffatom H(1) ist hingegen $4,644(1) \text{ \AA}$ entfernt. Ansonsten sind die Bindungslängen und Winkel dieses gemischten Phosphan/Phosphansulfids denen des Phosphans **1** und des Phosphansulfids **2** annähernd identisch.

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen [Å],
Abstände [Å] und Bindungswinkel [°]
des Phosphans **4**.

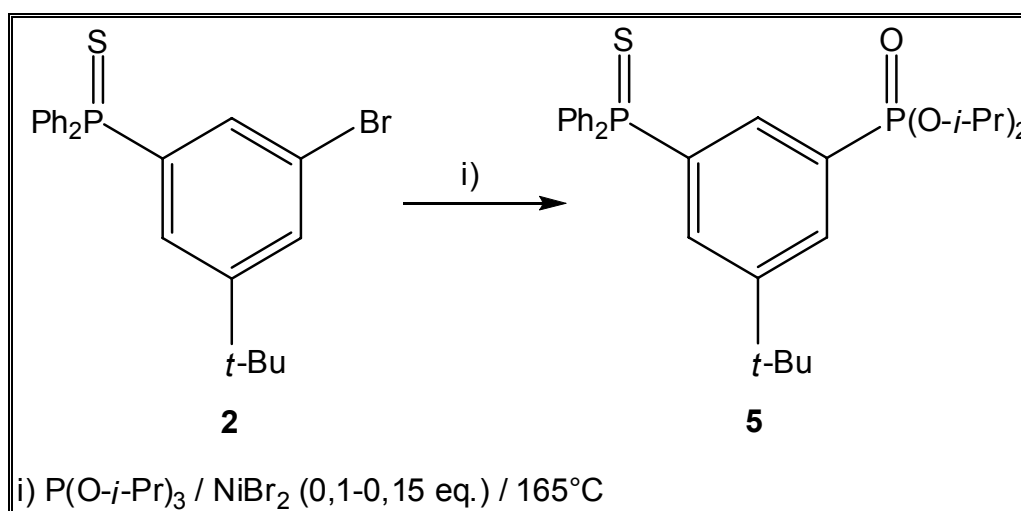
| Bindungslängen / Å | | | |
|--------------------|----------|------------------|----------|
| P(1)-S(1) | 1,952(1) | P(2)-C(6) | 1,830(2) |
| P(1)-C(2) | 1,824(2) | P(2)-C(31) | 1,835(2) |
| P(1)-C(11) | 1,810(2) | P(2)-C(41) | 1,827(2) |
| P(1)-C(21) | 1,816(2) | | |
| Abstände / Å | | | |
| S(1)-H(1A) | 4,644(1) | S(1)-H(22A) | 2,858(1) |
| Bindungswinkel / ° | | | |
| C(2)-P(1)-S(1) | 113,7(1) | C(21)-P(1)-S(1) | 114,1(1) |
| C(11)-P(1)-C(2) | 104,6(1) | C(31)-P(2)-C(6) | 101,6(1) |
| C(11)-P(1)-C(21) | 107,4(1) | C(31)-P(2)-C(41) | 103,2(1) |
| C(11)-P(1)-S(1) | 113,2(1) | C(41)-P(2)-C(6) | 101,1(1) |
| C(21)-P(1)-C(2) | 102,9(1) | | |

2.4 Synthese Y,C,Y'-koordinierender Zangenliganden

Y,C,Y'-koordinierende Zangenliganden können zum einen ausgehend vom Phosphansulfid **2** dargestellt werden, indem die Bromfunktionalität mittels einer TAVS-Reaktion¹⁴ in eine Phosphonsäureesterfunktionalität überführt wird. Zum anderen bieten Oxidationsreaktionen an dem Phosphor(III)-Zentrum der im vorherigen Kapitel vorgestellten C,Y-koordinierenden Liganden eine vielseitige Möglichkeit, weitere Donatoratome Y' wie z.B. Schwefel und Stickstoff einzuführen.

2.4.1 Synthese von Di-*iso*-propyl [3-*tert*-Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)phenyl]phosphonat (**5**).

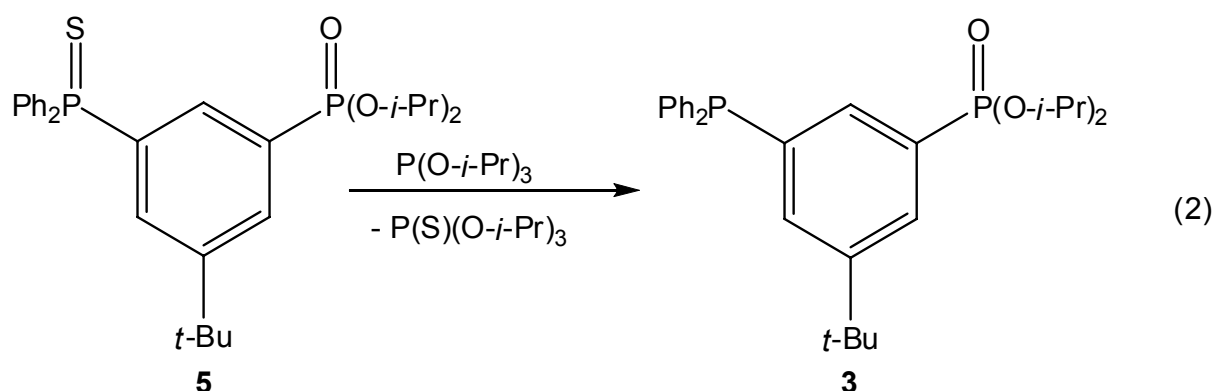
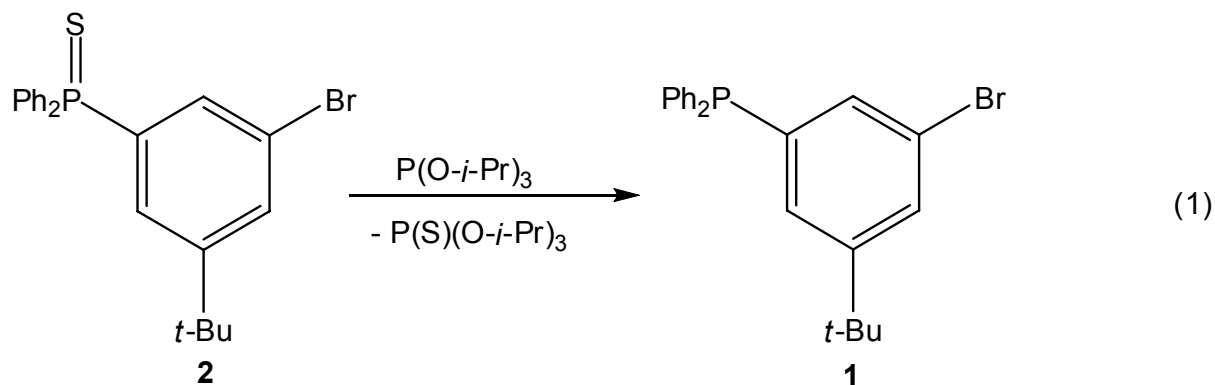
Eine TAVS-Reaktion¹⁴ mit dem Bromaromaten **2** und Tri-*iso*-propylphosphit, $P(O-i-Pr)_3$, führt zur Bildung des korrespondierenden Arylphosphonsäureesters $P(O)(O-i-Pr)_2$ (**5**) in Ausbeuten von 59%. (Schema **6**).



Schema 6 Synthese von Di-*iso*-propyl [3-*tert*-Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)phenyl]phosphonat (**5**).

Auch der Schwefel in Form des Phosphansulfides inhibiert die TAVS-Reaktion nicht. Diese Toleranz gegenüber schwefelhaltigen Substraten war in der Literatur nicht bekannt.¹¹⁻¹⁵ Die Experimente belegen also eine erweiterte Einsatzfähigkeit der TAVS-Reaktion. Es kommt allerdings zu einer Nebenreaktionen (Gleichung 1 und 2), bei der entweder das Substrat oder das Produkt durch Tri-*iso*-propylphosphit entschweifelt wird, wobei letzteres zum korrespondierenden Thiophosphorsäureester oxidiert wird.²³ Während der TAVS-Reaktion wird *iso*-Propylbromid freigesetzt, das mittels eines Stickstoffstroms aus dem Reaktionskolben getrieben und in einer Kühlfalle aufgefangen wird. Der Thiophosphorsäuretri-*iso*-propylester wurde ebenfalls in der Kühlfalle ausgefroren, wie ³¹P-NMR-Untersuchungen des Kühlfalleninhaltes belegen. Das Signal bei 65,3 ppm (200,13 MHz, $CDCl_3$) detektiert, wird dem Thiophosphorsäuretri-*iso*-propylester zugeordnet. In Literaturspektren²⁴ dieser unangenehm riechenden Verbindung findet sich das Phosphorsignal bei

64,3 ppm (C_6D_6). Das bei der Nebenreaktion (Gleichung 2) ebenfalls entstehende Phosphan **3** wurde in ^{31}P -NMR-Spektren des Rohprodukts im Verhältnis von ca. 1:20 zum gewünschten Produkt gefunden, ließ sich bei der säulenchromatografischen Aufarbeitung allerdings abtrennen.

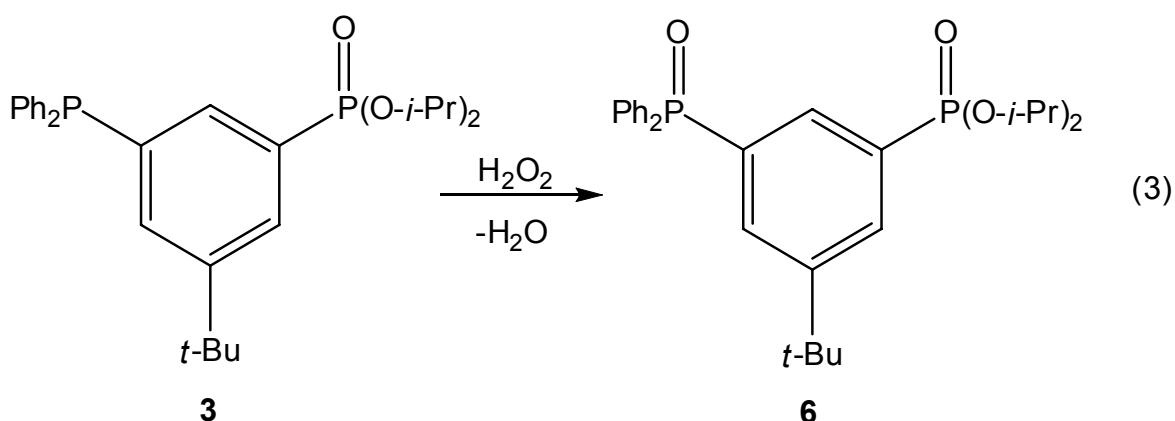


Aufgrund dieser Nebenreaktionen wurde die Reaktionszeit im Vergleich zu den Synthesen der symmetrischen O,C,O-Zangenliganden verringert.² Im Vergleich zur Synthese des analog hergestellten Phosphonsäureesters **3** konnten jedoch generell höhere Ausbeuten (ca. 50–60% im Vergleich zu ca. 40%) erzielt werden.

Der Phosphonsäureester **5** ist ein farbloses Öl, das nach mehreren Stunden bei $4^\circ C$ zu einem farblosen Feststoff erstarrt. Die Struktur wird in Kapitel 2.4.6 beschrieben.

2.4.2 Synthese von Di-*iso*-propyl 3-*tert*-butyl-5-(diphenylphosphoryl)phenylphosphonat (**6**).

Der Phosphonsäureester **3** kann durch Oxidation mit 30%er Wasserstoffperoxidlösung bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten in den unsymmetrischen O,C,O'–koordinierenden Zangenligand {3-*t*-Bu-5-[P(O)Ph₂]-C₆H₃}P(O)(O-*i*-Pr)₂ (**6**) überführt werden. (Gleichung 3) Ein potentiell koordinierendes Sauerstoffatom stammt von einem Phosphonsäureester, wie es auch bei den symmetrischen O,C,O–koordinierenden Zangenliganden von JURKSCHAT et al der Fall ist.^{25, 26} Das zweite potentiell koordinierende Sauerstoffatom gehört zu einem Phosphanoxid. MEHRING gelang Ende der 90er Jahre die Synthese von symmetrischen O,C,O–Zangenliganden, die zwei Phosphanoxide als Donoren aufweisen.¹



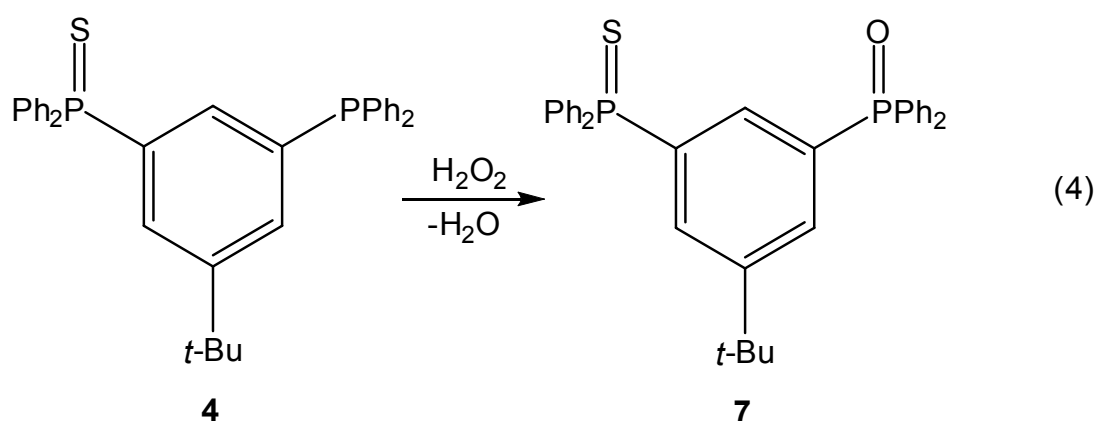
Die Oxidation konnte nicht durch molekularen Sauerstoff, O₂, bewerkstelligt werden, aufgrund der schon erwähnten Stabilität von Triphenylphosphan–Derivaten.^{21, 22} Allerdings wird durch den Einsatz von Iodmonochlorid (Kapitel 4.3) das Phosphan oxidiert.

Die in Gleichung 3 gezeigten Phosphonsäureester sind hoch viskose, farblose Öle. Einkristalle des O,C,O'–koordinierenden Zangenliganden **6** können jedoch isoliert werden, wenn als Oxidationsmittel Kaliumpermanganat, KMnO₄ verwendet wird^{27, 28} und das ölige Rohprodukt in Hexan suspendiert und im Ultraschallbad behandelt wird. Die Struktur wird in Kapitel 2.4.6 beschrieben.

Durch das gleiche Aufarbeitungsverfahren gelang MEHRING die Isolierung des O,C,O-kordinierenden Zangenligandens 1,3-Bis(diphenylphosphinyl)-5-*tert*-butylbenzol.¹

2.4.3 Synthese von 1-*tert*-Butyl-3-(diphenyl-phosphinothioyl)-5-(diphenyl-phosphinoyl)-benzol (**7**).

Durch Oxidation mit 30%er Wasserstoffperoxidlösung in Ethanol kann das Triphenylphosphanderivat **4** in kurzen Reaktionszeiten und in sehr guten Ausbeuten in das Triphenylphosphanoxid-Derivat **7** überführt werden (Gleichung 4).

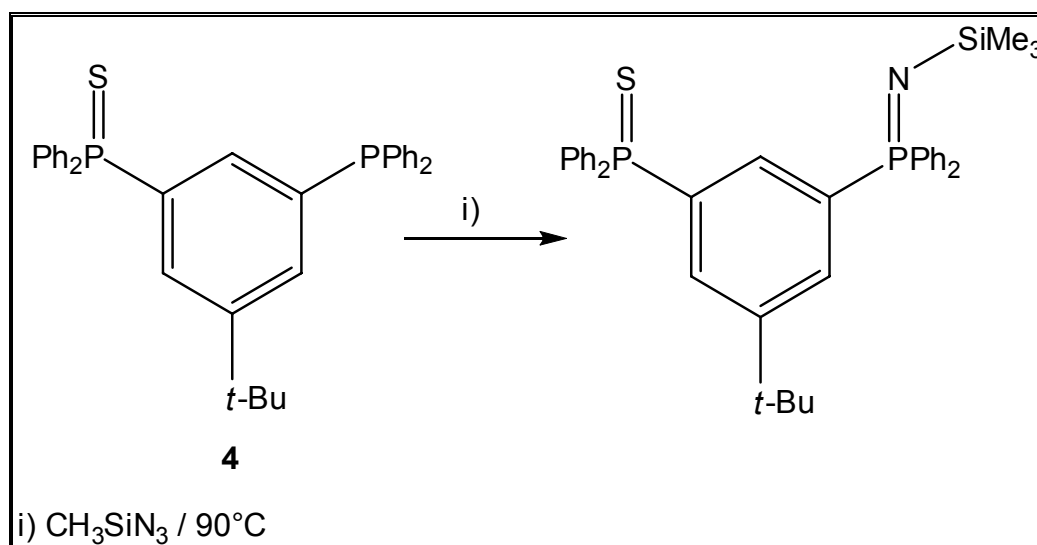


Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus siedendem Ethanol^{21, 22}, wodurch Verbindung **7** als farbloser Feststoff erhalten wird. Die Struktur dieses Feststoffes wird in Kapitel 2.4.6 diskutiert.

2.4.4 Versuchte Synthese von 1-*tert*-Butyl-3-(diphenyl-phosphinothioyl)-5-(diphenyl-phosphanimin-N-trimethylsilyl)-benzol

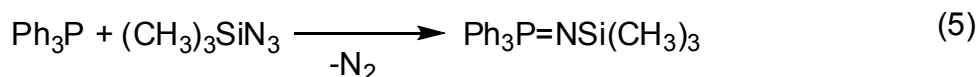
Mittels einer STAUDINGER²⁹– bzw. Aza–WITTIG–Reaktion^{30, 31} kann ein Phosphan wie **4** mit einem Azid zu einem Phosphorimin oxidiert werden, wobei Stickstoff freigesetzt

wird (Schema 7). Die Reaktion ist somit entropisch begünstigt und ihr Ende kann anhand der ausklingenden Gasentwicklung festgestellt werden.

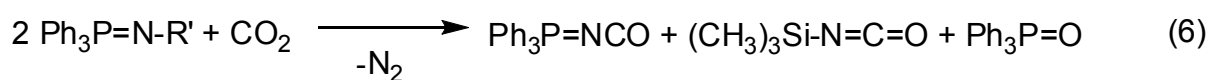


Schema 7 Versuchte Synthese eines Phosphorimins

Ein ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt, dass das Ausgangsphosphan **4** nahezu vollständig zu zwei Produkten abreagiert ist. Zu ca. $\frac{1}{4}$ zum unsymmetrischen N,C,S-koordinierenden Liganden, der Signale bei 44,6 ppm für die Phosphansulfidfunktion und bei 1,4 ppm für die Phosphoriminfunktion aufweist. Die 4J -Kopplungskonstante beträgt 3,34 Hz. Die restlichen drei Viertel weisen auf eine Oxidation durch Sauerstoff bzw. Austausch des Stickstoffs gegen Sauerstoff hin, da Signale für Phosphanoxide bei ~ 30 ppm auftreten. In einem ^{29}Si -NMR-Spektrum des Rohprodukts findet sich bei -9,8 ppm das Dublett ($^2J = 18,4$ Hz) des Phosphorimins. Zwei weitere Singulets sind Hexamethyldisiloxan (7,6 ppm) und Trimethylsilylazid (15,4 ppm) zuzuordnen. Die Verschiebungen des Produktes entsprechen denen des von STALKE synthetisierten Phosphorimins.³² Bei der Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Diethylether) reagierte die P=N-Funktion zu einem Phosphanoxid ab, so dass statt einer N,C,S-koordinierenden Verbindung der O,C,S-koordinierende Ligand **7** isoliert wurde. Bei Kristallen, die aus der NMR-Probe, die ca. 100 mg des Rohansatzes enthielt, ausfielen, wurde ebenfalls der Austausch des Stickstoffs gegen Sauerstoff festgestellt. Eine alternative Reinigung wurde an einem Testsystem^{21, 22} (Gleichung 5) untersucht.



Sowohl chromatographische Methoden unter Verwendung verschiedener fester Phasen (Kieselgel, Aluminiumoxid) und Lösungsmittel (Dichlormethan, Diethylether, Methanol) als auch Umkristallisierungen aus Acetonitril führten jeweils nur zur Isolierung von Triphenylphosphanoxid. Allerdings konnten bei der Testreaktion deutlich bessere bzw. nahezu quantitative Umsätze erzielt werden. Gelängen diese Umsatzraten auch bei der Synthese von 1-*tert*-Butyl-3-(diphenyl-phosphinothioyl)-5-(diphenyl-phosphan-imin-N-trimethylsilyl)-benzol sollte bei Wahl geeigneter Lösungsmittel und Abwesenheit von Feuchtigkeit und Sauerstoff die Isolierung per Umkristallisierung möglich sein. Auch mit CO₂ reagiert das Phosphorimin zum Phosphanoxid ab (Gleichung 6).³³



2.4.5 Bestimmung der Relaxationszeit T₁ der Phosphoratome in Di-*iso*-propyl 3-*tert*-butyl-5-(diphenylphosphino)phenylphosphonat (**3**) und Di-*iso*-propyl [3-*tert*-Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)phenyl]phosphonat (**5**).

Bezüglich ihrer chemischen Verschiebungen zeigen sich keine Auffälligkeiten bei den synthetisierten Phosphanen, Phosphanoxiden, Phosphansulfiden und Phosphonsäureestern. Die typischen Werte³⁴ für Triphenylphosphan (~3 ppm), Triphenylphosphanoxid (~30 ppm), Triphenylphosphansulfid (~44 ppm) und Phosphor-di-*iso*-propylester (~16 ppm) werden eingehalten. Da die Phosphoratome chemisch nicht äquivalent sind, ergeben sich ⁴J-Kopplungen, die zwischen zwei und sieben Hz groß sind.

Bei der Auswertung der Integrationsverhältnisse der Diphosphorspezies **3** und **5** (Abb. 4) fiel allerdings auf, dass die für beide Signale P_A und P_B nicht gleich groß waren, sondern eher im Verhältnis 1:1,2 vorliegen, obwohl die Atome im jeweiligen Molekül im Verhältnis 1:1 vorhanden sind.

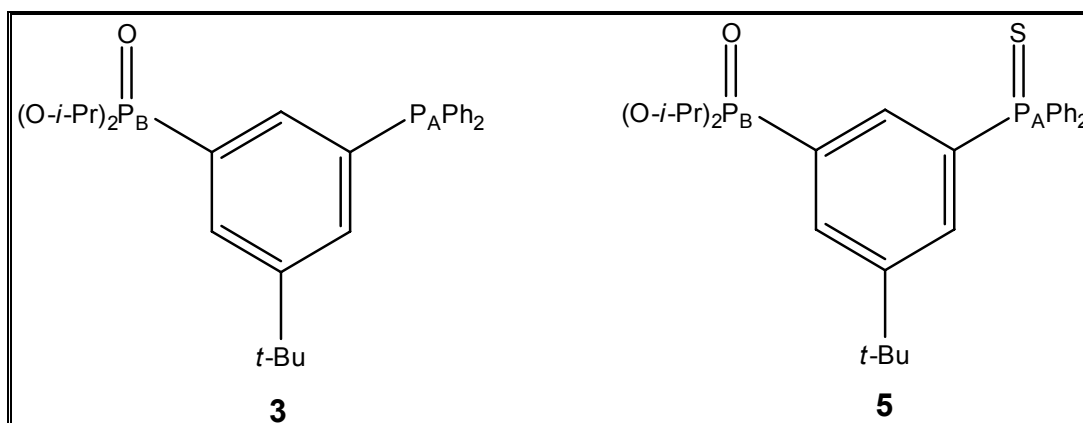


Abb. 4 Bestimmung der Relaxationszeit T_1 in Diphosphorverbindungen

Im Falle von Verbindung **3** ist die Integration des Signals P_B für den Phosphonsäureester kleiner als für das Signal des Phosphans. Bei Verbindung **3** ist das Verhältnis zu Gunsten des Estersignals verschoben. Durch Variation der *delay*-Zeit mittels eines *Inversion Recovery Experiment* kann allerdings erreicht werden, dass beide Signale das gleiche Integrationsverhältnis besitzen. Die Relaxationszeit T_1 der Phosphoratome wird auf diesem Wege ebenfalls ermittelt. Anhand der Messdaten (Anhang, Tabellen B1 und B2) kann man nach Gleichung 6

$$\ln(I_0 - I_z) = \ln 2I_0 - \frac{t}{T_1} \quad (6)$$

mit I_0 = Maximale Intensität, I_z = gemessene Intensität. $t = \tau$ = *delay*-Zeit

die Messdaten auftragen, wodurch die Relaxationszeit T_1 bestimmbar wird.³⁵ Für die Zeit τ_0 , bei der die Signalintensität I_z gerade Null ist (Nulldurchgang) vereinfacht sich die Gleichung 6 zu

$$\tau_0 = T_1 \cdot \ln 2 \quad (7)$$

mit der dann die Relaxationszeit T_1 einfach abgeschätzt werden kann.³⁵ Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammen gefasst.

Tabelle 3 chemische Verschiebungen δ und Relaxationszeiten T_1 für die Phosphonsäureester **3** und **5**

| Phosphan 3 | | | | Phosphansulfid 5 | | | |
|-------------------|-------------|----------------|-------------|-------------------------|-------------|----------------|-------------|
| $P(O)(O-i-Pr)_2$ | | $P(Ph)_2$ | | $P(O)(O-i-Pr)_2$ | | $P(S)(Ph)_2$ | |
| δ / ppm | T_1 / sec | δ / ppm | T_1 / sec | δ / ppm | T_1 / sec | δ / ppm | T_1 / sec |
| 17,8 | 6,2 | -3,7 | 4,5 | 16,3 | 4,3 | 44,6 | 9,0 |

2.4.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Di-*iso*-propyl [3-*tert*-Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)phenyl]phosphonat (**5**), Di-*iso*-propyl 3-*tert*-butyl-5-(diphenylphosphoryl)phenylphosphonat (**6**) und 1-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphinothioyl)-5-(diphenyl-phosphinoyl)-benzol (**7**).

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abb. 5) des O,C,S-koordinierenden Zangenliganden **5** werden durch langsame Diffusion von Hexan in eine gesättigte Etherlösung erhalten. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Daten zur Strukturbestimmung befinden sich im Anhang (Tabelle A2). Das Phosphansulfid **5** kristallisiert *triklin* in der Raumgruppe P-1 mit vier diskreten Molekülen pro Elementarzelle.

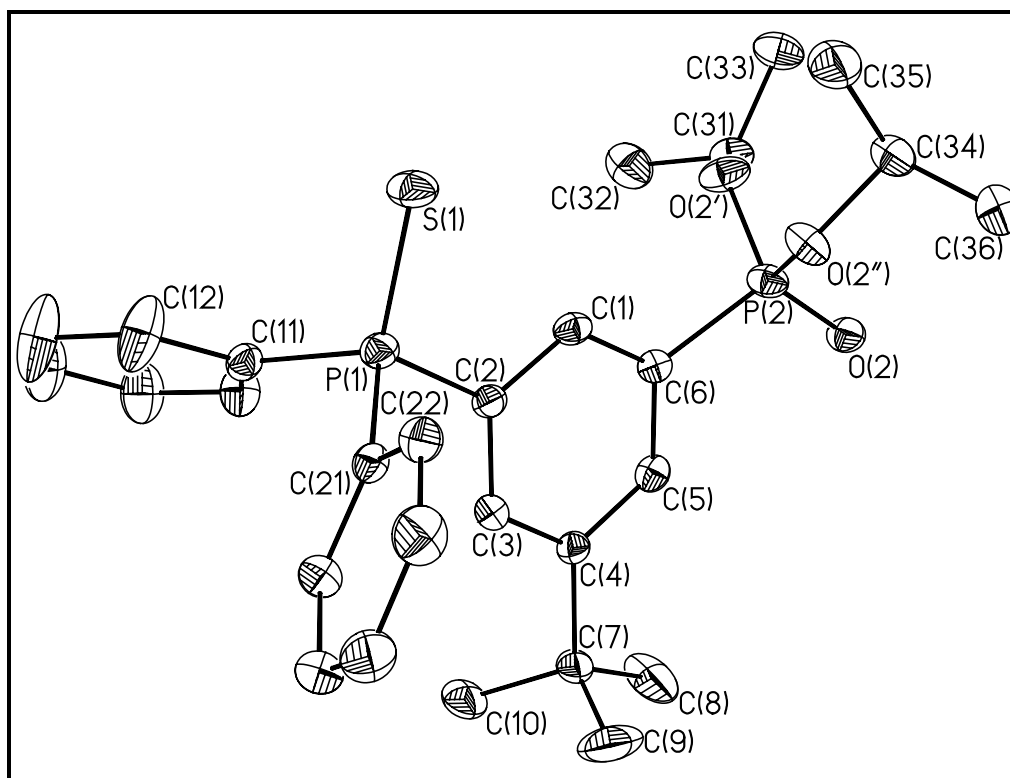


Abb. 5 Kristallstruktur des O,C,S-Zangenliganden **5** mit numerischer Zuordnung der Atome und Ansicht als Rotationsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 30%)

In der Elementarzelle befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, deren geometrische Parameter sich marginal unterscheiden. Deswegen wird im

Folgenden nur einer dieser Strukturen beschrieben. Die Phosphoratome weisen eine verzerrt tetraedrische Konfiguration auf mit Winkeln zwischen $97,9(1)^\circ$ und $117,1(1)^\circ$ an P(2) bzw. zwischen $105,1(1)^\circ$ und $113,5(1)^\circ$ an P(1). Die Verzerrung ist damit beim Phosphoratom des Esters deutlich ausgeprägter. Wie im Bromaromaten **2** ist das Schwefelatom S(1) in Richtung des Wasserstoffatoms H(1) ausgerichtet mit einem Abstand von $2,75(2)$ Å. Das Sauerstoffatom O(2) des Esters weist mit einem Abstand von $2,77(2)$ Å ebenfalls zu diesem Wasserstoff hin, während das Sauerstoffatom O(2') des Esters von diesem weggedreht ist. Eine ähnliche Sauerstoff–Wasserstoff–Wechselwirkung wurde in den verwandten Phosphonsäureester $1,3\text{-[P(O)(OR)}_2\text{]}_2\text{-5-}t\text{-Bu-C}_6\text{H}_3$ (R = Et, *i*-Pr) beobachtet.³⁶

Das Phosphanoxid **6** kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe $P2_1$ mit vier diskreten Molekülen pro Elementarzelle (Abb. 6). Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Daten zur Strukturbestimmung befinden sich im Anhang (Tabelle A2).

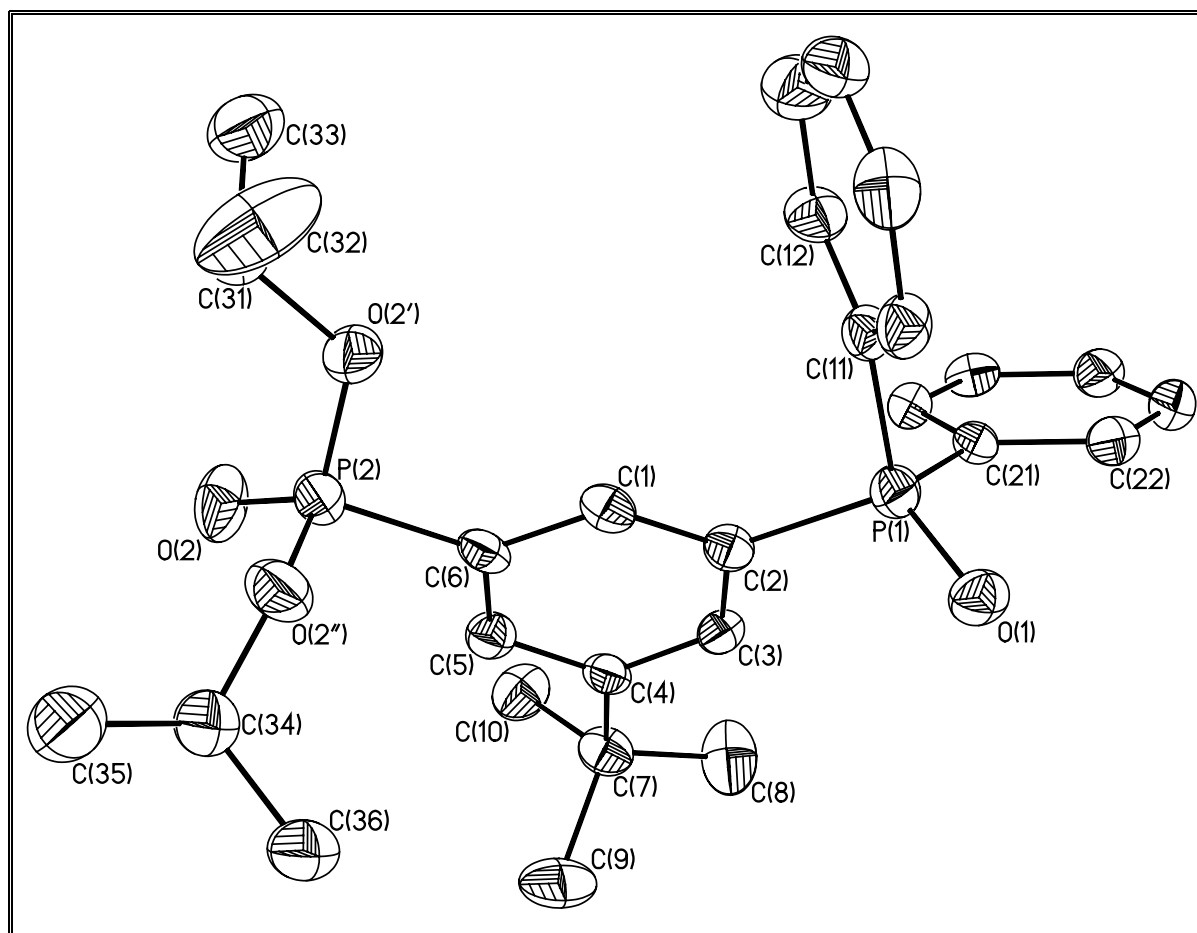


Abb. 6 Kristallstruktur des O,C,O'-Zangenliganden **6** mit numerischer Zuordnung der Atome und Ansicht als Rotationsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 30%)

Die Phosphoratome weisen eine verzerrt tetraedrische Konfiguration auf mit Bindungswinkeln zwischen $99,3(2)^\circ$ und $119,2(2)^\circ$ an P(2) bzw. zwischen $105,5(2)^\circ$ und $111,6(2)^\circ$ an P(1). Die Verzerrung ist damit beim Phosphoratom des Esters deutlich ausgeprägter. Weder das Sauerstoffatom O(1) des Phosphanoxids noch das Sauerstoffatom O(2) des Phosphonsäureesters weisen in Richtung des Wasserstoffatoms H(1), die Entfernungen betragen $3,782(4) \text{ \AA}$ bzw. $4,185(4) \text{ \AA}$. Dahingegen weist das Sauerstoffatom O(2'') des Esters mit einem Abstand von $2,580(3) \text{ \AA}$ zum Wasserstoff H(1) hin.

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen [Å],
Abstände [Å] und Bindungswinkel [°]
der Phosphonsäureester **5** und **6**.

| Bindungslängen / Å | | |
|--------------------|----------|-----------|
| | 5 | 6 |
| P(1)-S(1) | 1,954(1) | |
| P(1)-O(1) | | 1,477(4) |
| P(1)-C(2) | 1,824(3) | 1,806(5) |
| P(1)-C(11) | 1,813(3) | 1,800(6) |
| P(1)-C(21) | 1,806(3) | 1,789(5) |
| P(2)-C(6) | 1,791(3) | 1,775(5) |
| P(2)-O(2) | 1,461(2) | 1,425(4) |
| P(2)-O(2') | 1,567(2) | 1,545 (4) |
| P(2)-O(2'') | 1,582(2) | 1,614(5) |
| Abstände / Å | | |
| S(1)-H(1) | 2,75(2) | |
| S(1)-H(22) | 2,85(1) | |
| O(2'')-H(1) | 2,77(2) | 2,58(1) |
| Bindungswinkel / ° | | |
| C(2)-P(1)-O(1) | | 114,7(2) |
| C(2)-P(1)-S(1) | 112,3(1) | |
| C(11)-P(1)-C(2) | 106,8(1) | 105,5(2) |
| C(11)-P(1)-C(21) | 105,1(1) | 107,0(3) |
| C(11)-P(1)-O(1) | | 111,6(3) |
| C(11)-P(1)-S(1) | 113,5(1) | |
| C(21)-P(1)-C(2) | 105,9(1) | 105,5(3) |
| C(21)-P(1)-O(1) | | 112,0(2) |
| C(21)-P(1)-S(1) | 112,7(1) | |
| O(2)-P(2)-O(2') | 103,0(1) | 119,2(2) |
| O(2)-P(2)-O(2'') | 117,1(1) | 114,6(2) |
| O(2')-P(2)-O(2'') | 113,9(1) | 99,3(2) |
| O(2)-P(2)-C(6) | 97,9(1) | 113,6(2) |
| O(2')-P(2)-C(6) | 109,6(1) | 101,5(2) |
| O(2'')-P(2)-C(6) | 113,8(1) | 106,6(2) |

Aus einer heißgesättigten Lösung des Phosphanoxids **7** fallen beim Abkühlen für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abb. 7) aus. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Daten zur Strukturbestimmung befinden sich im Anhang (Tabelle A2). Das Phosphansulfid **7** kristallisiert *triklin* in der Raumgruppe P-1 mit vier diskreten Molekülen pro Elementarzelle.

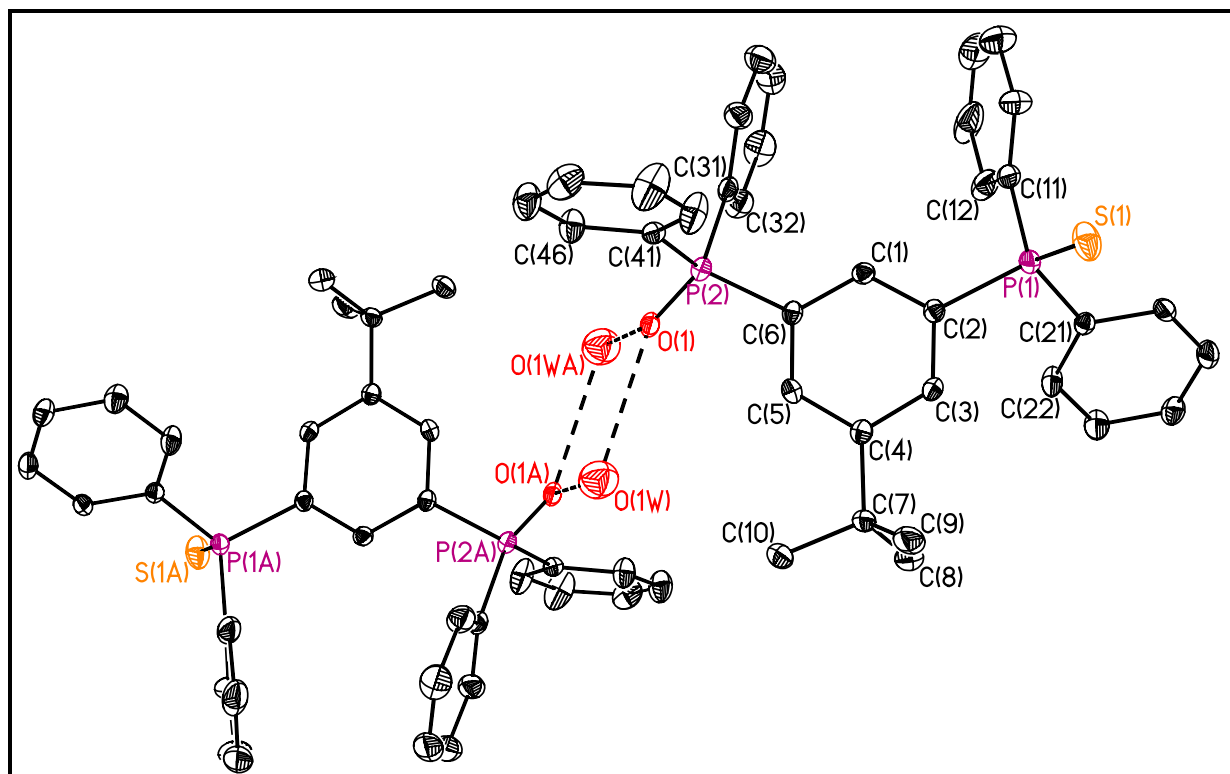


Abb. 7 Kristallstruktur des O,C,S–Zangenliganden **7** mit numerischer Zuordnung der Atome und Ansicht als Rotationsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 30%)

Die Phosphoratome weisen eine verzerrt tetraedrische Konfiguration auf mit Bindungswinkeln zwischen $105,1(1)^\circ$ und $114,6(1)^\circ$ an P(1) bzw. zwischen $106,5(1)^\circ$ und $112,4(1)^\circ$ an P(2). Wie in Verbindung **4** weist das Schwefelatom S(1) nicht in Richtung des Wasserstoffatoms H(1). Auch das Sauerstoffatom O(1) ist nicht zu diesem Wasserstoffatom ausgerichtet. Die nächstgelegenen Wasserstoffatome an den außen stehenden Phenylgruppen sind $2,772(1)$ Å bzw. $2,745(2)$ Å entfernt. Das Sauerstoffatom koordiniert an ein Wasserstoffatom eines im Kristall enthaltenen Wassermoleküls. Durch diese Wasserstoffbrückenbindung kommt es zur Ausbildung einer Dimerstruktur, an der zwei Wassermoleküle und die Sauerstoffatome der zwei

Phosphanoxide beteiligt sind. Der Abstand zwischen dem Sauerstoffatom O(1) des Phosphanoxids und dem nächsten Sauerstoffatom O(1W) des Wassers beträgt 2,905(2) Å.

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Abstände [Å] und Bindungswinkel [°] des Phosphonsäureesters **7**

| Bindungslängen / Å | | | |
|--------------------|----------|------------------|----------|
| P(1)-S(1) | 1,941(1) | P(2)-O(1) | 1,530(2) |
| P(1)-C(2) | 1,820(2) | P(2)-C(6) | 1,811(2) |
| P(1)-C(11) | 1,805(4) | P(2)-C(31) | 1,798(3) |
| P(1)-C(21) | 1,819(2) | P(2)-C(41) | 1,799(2) |
| Abstände / Å | | | |
| O(1)-O(1W) | 2,905(2) | | |
| Bindungswinkel / ° | | | |
| C(2)-P(1)-S(1) | 112,8(1) | C(6)-P(2)-O(1) | 112,3(1) |
| C(11)-P(1)-C(2) | 105,3(1) | C(31)-P(2)-C(6) | 105,1(1) |
| C(11)-P(1)-C(21) | 105,3(1) | C(31)-P(2)-C(41) | 108,4(1) |
| C(11)-P(1)-S(1) | 114,6(1) | C(31)-P(2)-O(1) | 112,4(1) |
| C(21)-P(1)-C(2) | 105,1(1) | C(41)-P(2)-C(6) | 106,5(1) |
| C(21)-P(1)-S(1) | 112,9(1) | C(41)-P(2)-O(1) | 111,7(1) |

Die Phosphansulfidgruppe bleibt bei dieser Dimerbildung unbeteiligt. Gelänge es, diese Funktionalität ebenfalls zur Koordination an z.B. weichen Übergangsmetallen zu nutzen, wäre der Aufbau eines vielseitigen koordinativen Netzwerks möglich. Allerdings muss erwähnt werden, dass im Triphenylphosphanoxid Hemihydrat, welches als Monomer auskristallisiert, das Sauerstoffatom jedoch nicht am mit auskristallisierten Wassermolekül koordiniert.³⁷ Die nächstgelegenen Wasserstoffatome sind in dieser Verbindung 2,587(1) Å bzw. 2,729(2) Å vom Sauerstoffatom entfernt.

2.5 Zusammenfassung und Ausblick

In Abb. 8 sind die ausgehend von 1,3-Dibrom-5-*tert*-butylbenzol synthetisierten, phosphorhaltigen Bromaromaten **1**, **2** und **2a** angeführt.

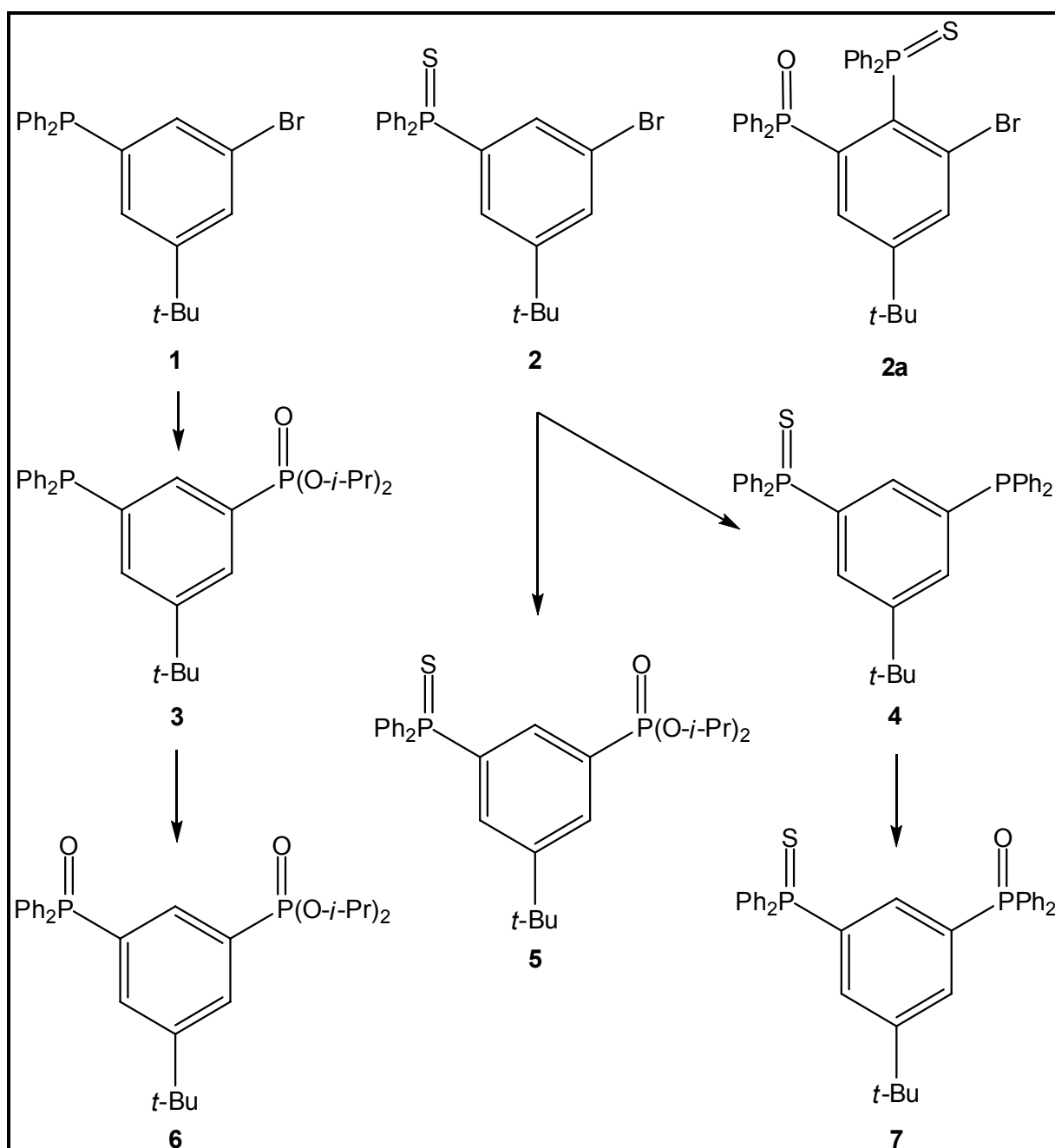


Abb. 8 Synthetisierte Bromaromaten, C,Y- und Y,C,Y'-koordinierende Liganden

Ausgehend von **1** und **2** konnten zwei C,Y-kordinierende Liganden dargestellt werden, einmal mit $Y = O$ (**3**) und einmal mit $Y = S$ (**4**). Diese konnten dann zu den jeweiligen Y,C,Y'-kordinierenden Liganden **6** und **7** oxidiert werden. Der O,C,S-kordinierende Ligand **5** war direkt aus **2** zugänglich. Die Verbindungen **3**–**7** bilden die Grundlage für die in den folgenden zwei Kapiteln beschriebene Metallierungsreaktionen. Der Bromaromat **2b** eignet sich für eine oxidative Addition von niedervalenten Übergangsmetallen (Kapitel 4).

In Zukunft böte sich an, diese Liganden in einer chiralen Variante herzustellen. Statt Chlordiphenylphosphan könnte ausgehend von Dichlorphenylphosphan analoge Synthesen mit unsymmetrisch koordinierten Chlorphosphanen (PhRPCI , mit $R = \text{Alkyl, Alkoxy, Amin}$) durchgeführt werden (Abb. 9). NIENHAUS arbeitet zurzeit auf dem Gebiet der chiralen O,C,O'-kordinierenden Liganden.

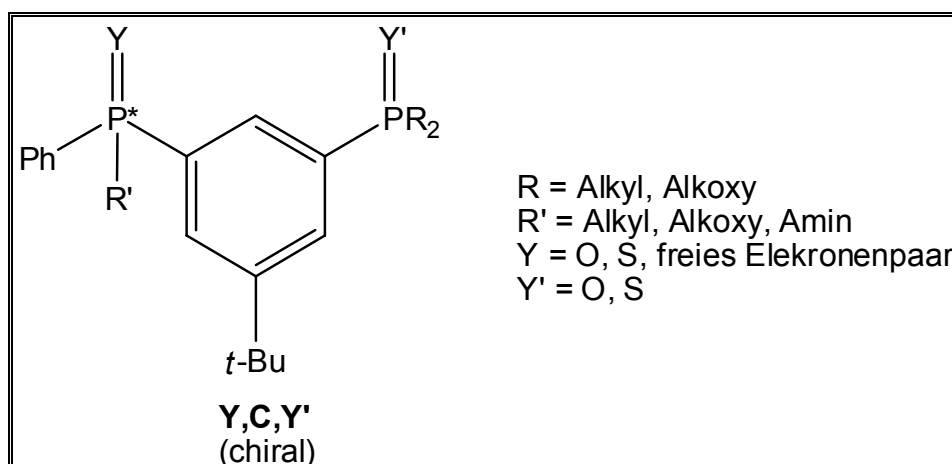


Abb. 9 Ausblick. Chirale Y,C,Y'-kordinierende Liganden

Besonders die mit Stickstoffresten versehenen Liganden³⁸ könnten sich als sehr interessante Verbindungen erweisen. Phosphoramidite werden z.B. hoch effizient in der Synthese von Nucleotiden nach CARUTHER eingesetzt.³⁹ Da stickstoffhaltige Zangenliganden sowohl Hauptgruppenmetalle wie Zinn als auch zahlreiche Übergangsmetalle koordinieren können, wäre die Synthese N,C,Y-kordinierender Liganden ausgehend von den Phosphanen **3** und **4** reizvoll (Abb. 10).

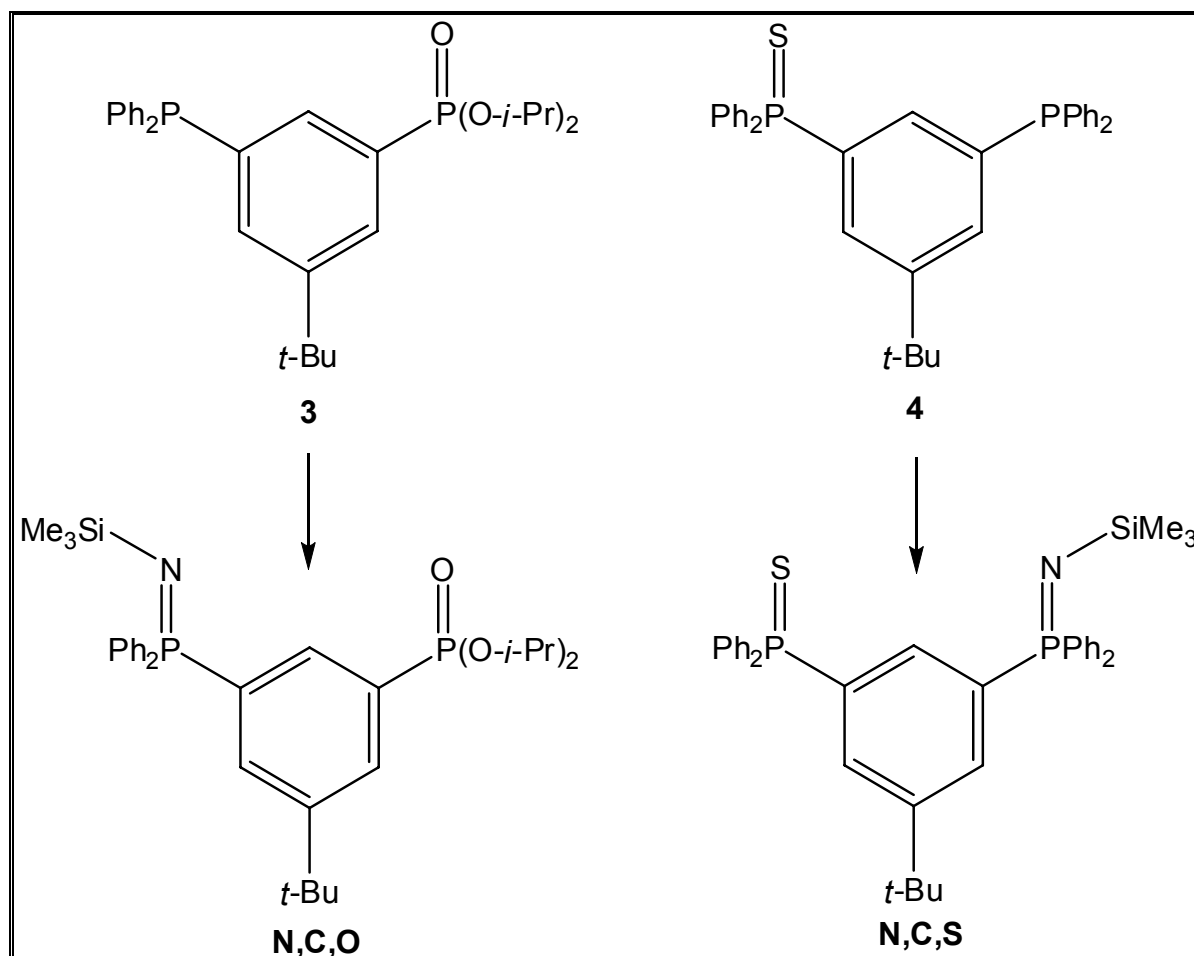


Abb. 10 Ausblick. N,C,Y–koordinierende Liganden

Liganden mit Phosphoriminen koordinieren an zahlreichen Metallen^{40,41}, z.B. Ti^{42, 43} und Rh⁴⁴. Metallorganische Verbindungen werden dabei oft durch Substitution der Trimethylsilylgruppe synthetisiert (Abb. 11).

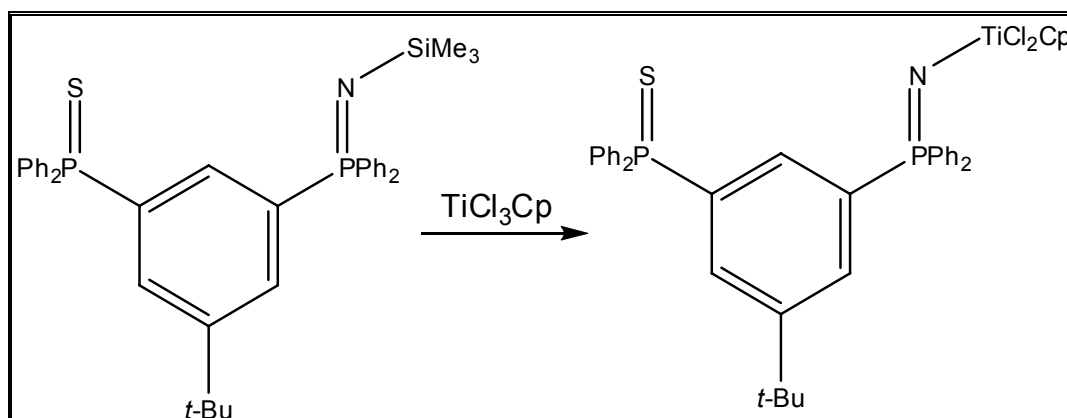


Abb. 11 Ausblick. Weiterreaktion von Phosphoriminen

2.6 Experimenteller Teil

Allgemeine Hinweise

Die Darstellung und Handhabung von oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte in einer Inertgasatmosphäre (Argon bzw. Stickstoff, getrocknet über Molsieb 4 Å).

Die verwendeten absolutierten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet.

Die Namensgebung der in diesem und in folgenden Kapiteln aufgeführten Verbindungen erfolgte mittels der Online-Datenbank Autonom®.

Chromatographische Methoden

Für säulenchromatografische Trennungen wurde Kieselgel60 (Korngröße 60 – 200 µm) der Firma Merck (Geduron®) verwendet.

Die analytische Dünnschichtchromatografie wurde auf mit Kieselgel beschichteten Fertigfolien (Polygram®) der Firma Macherey-Nagel durchgeführt.

Analytische Methoden

Die analytischen und spektroskopischen bzw. spektrometrischen Daten wurden an folgenden Geräten ermittelt.

Schmelzpunkt: Polarisations-Heiztischmikroskop des VEB Analytik Dresden

IR: Bruker IFS 28 Spektrometer.

Feste Proben wurden als KBr-Pressling,
flüssige Proben in einem Nujol-Film aufgenommen.

GC/MS: Spektrometer AutoSystem XL der Firma Perkin Elmer.

Die verwendete Säule Elite5 (5% Phenyl/95% Methylpolysiloxan)
hatte eine Länge von 30 m, einen Innendurchmesser von 0,32 mm
und eine Filmdicke von 0,25 µm.

Als Detektor - EI-Scan (70 eV) - diente das Massenspektrometer
TurboMass Gold der Firma Perkin Elmer

EA: LECO-CHNS-Analyzer

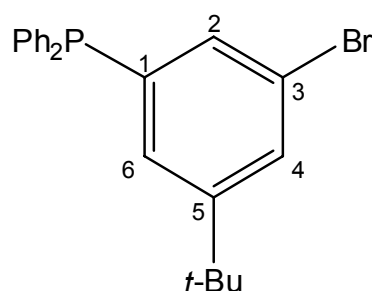
- MS:** Massenspektrometer JMS-SX102A der Firma JOEL
- NMR:** ^1H -Spektren wurden an einem Varian-200 Spektrometer und einem Bruker DRX400 Spektrometer aufgenommen.
 ^{13}C -Spektren wurden an einem Bruker DRX400 Spektrometer aufgenommen.
 ^{31}P -Spektren wurden an einem Varian-200 Spektrometer und einem Bruker DPX300 Spektrometer aufgenommen.
 ^{29}Si -Spektren und ^{119}Sn -Spektren wurden an einem Bruker DPX300 Spektrometer aufgenommen.

Die Messungen am 200MHz-, 300- MHz und am 400-MHz-Spektrometer erfolgten in 5-mm-Röhrchen in deuterierten Lösungsmitteln, die außerdem als Locksubstanz und als Referenz zur Kalibrierung der Spektren dienten. Messungen am 300MHz-Spektrometer wurden zum Teil auch in 10-mm-Röhrchen mit Lock-Kapillare (D_2O) durchgeführt. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur gemessen. Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm angegeben. Die jeweiligen ^nJ -Kopplungen über n Bindungen sind jeweils in Hz angegeben.

Die Ergebnisse von Elementaranalysen werden nur angegeben, wenn die Abweichung der Messwerte von der errechneten Werten innerhalb der Fehlertoleranz liegt. Bei fehlender Angabe war in der Regel aufgrund von Solvatmolekülen, wie z.B. Wasser, in Verbindung **7** die Abweichung zu hoch bzw. die Messwerte schwankten deutlich zwischen einzelnen Messungen.

Die Angaben zur Röntgenstrukturanalytik befinden sich im Anhang, Kapitel 6A.

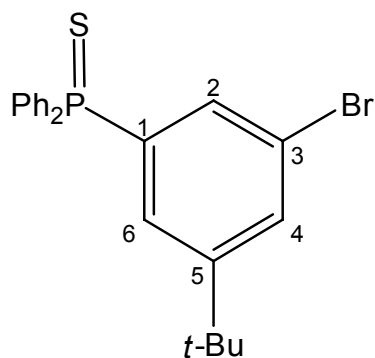
Synthese der Verbindungen



(3-Brom-5-*tert*-butylphenyl)diphenylphosphan,
(3-Br-5-*t*-Bu-C₆H₃)PPh₂ (**1**)

Zu einer gerührten Lösung aus 1,3-Dibrom-5-*tert*-butylbenzol (65,1 g, 223 mmol) in trockenem Diethylether wurde bei -60°C eine Lösung aus *n*-BuLi in Pentan (149 ml, 1,5 M) tropfenweise zugegeben. Der Umsatz des Metall–Halogen–Austausches wurde nach Abschluss des Zutropfens durch eine GC/MS–Messung überprüft. Die Reaktionslösung wurde weiterhin auf -60°C temperiert und Chlorodiphenylphosphan (40 ml, 223 mmol) wurde innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Nach weiteren 30 Minuten wurde die Reaktionssuspension zunächst auf 0°C erwärmt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und zunächst mit Wasser gewaschen, um die ebenfalls ausgefallenen Lithiumsalze zu entfernen. Abschließend wurde mit kaltem Diethylether gewaschen. Durch Umkristallisation aus Diethylether erhielt man 45,4 g (114 mmol, 51%) des Bromaromaten **1** als farblosen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 91°C .

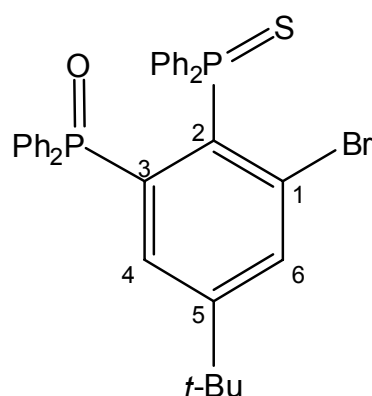
¹H NMR (300,13 MHz, CDCl₃): δ 1,21 (s, 9H, *t*-Bu), 7,11 (ddd, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 5,9$ Hz, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1,8$ Hz, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1,5$ Hz, 1H, C²-H), 7,25-7,36 (komplexes Aufspaltungsmuster, 11H), 7,45 (dd, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1,8$ Hz, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1,5$ Hz, 1H, C⁴-H). **¹³C{¹H} NMR (100,63 MHz, CDCl₃):** δ 31,0 (s, C(CH₃)₃), 34,8 (C(CH₃)₃), 123,0 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,8$; C³-Br), 128,5 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7,8$; P-C_{Ph}), 128,9 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2,9$; C_{Ph}), 129,7 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 25,3$; C² or C⁶), 132,8 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15,6$; C² or C⁶), 133,6 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 19,4$; P-C_{Ph}), 136,5 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10,7$; P-C_{Ph}), 139,6 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14,6$; C¹-P), 153,4 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,8$; C⁵). **³¹P{¹H} NMR (81,01 MHz, CDCl₃):** δ -2,9. **MS:** 399 (100), [C₂₂H₂₂Br⁸¹P+H]⁺, 397 (100), [C₂₂H₂₂Br⁷⁹P+H]⁺. **Elementaranalyse** berechnet für C₂₂H₂₂BrP (397,29 g/mol): C, 66,5; H, 5,6. Gefunden: C, 66,6; H, 6,0.



(3-Brom-5-*tert*-butyl-phenyl)diphenylphosphansulfid,
(3-Br-5-*t*-Bu-C₆H₃)P(S)Ph₂ (**2**)

Zu einer gerührten Lösung aus 1,3-Dibrom-5-*tert*-butylbenzol (28,3 g, 98,6 mmol) in trockenen Diethylether wurde bei -70°C eine Lösung aus *n*-BuLi in Pentan (63,1 ml, 1,6 M) innerhalb von drei Stunden tropfenweise zugegeben. Die Vollständigkeit des Metall-Halogen-Austausches wurde nach Abschluss des Zutropfens durch GC/MS-Messung überprüft. Die Reaktionslösung wurde weiterhin auf -70°C temperiert und Chlorodiphenylphosphan (18,8 ml, 101,5 mmol) wurde innerhalb von 45 Minuten zugetropft. Die Reaktionssuspension wurde anschließend auf 0°C erwärmt und elementarer Schwefel (3,3 g, 103,5 mmol) wurde portionsweise zugefügt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde der Niederschlag abfiltriert und zunächst mit Wasser gewaschen, um die ebenfalls ausgefallenen Lithiumsalze zu entfernen. Abschließend wurde mit kaltem Diethylether gewaschen. Nach einer anschließenden Umkristallisation aus Diethylether erhielt man 24,5 g (57,1 mmol, 58%) des Bromaromaten **2** als farblosen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 131°C .

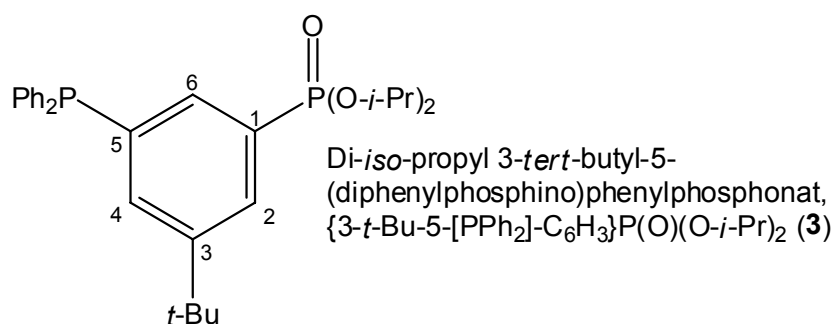
$^1\text{H NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3): δ 1,23 (s, 9H), 7,44 (m, 4H), 7,51 (m, 2H), 7,56 (ddd, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12,8\text{ Hz}$, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1,5\text{ Hz}$, 1,5 Hz, 1H), 7,62 (d, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1,5\text{ Hz}$, 1H), 7,72 – 7,65 (komplexes Aufspaltungsmuster, 5H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,63 MHz, CDCl_3):** δ 30,8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35,0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 122,7 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,5\text{ Hz}$, $\text{C}_3\text{-Br}$), 128,0 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11,2\text{ Hz}$, $\text{C}_{2,6}$), 128,4 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12,6\text{ Hz}$, C_{Ph}), 131,6 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3,4\text{ Hz}$, C_{Ph}), 131,6 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12,1\text{ Hz}$, $\text{C}_{2,6}$), 131,7 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2,4\text{ Hz}$, C_4), 132,0 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10,7\text{ Hz}$, C_{Ph}), 132,3 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 85,0\text{ Hz}$, C_{Ph}), 135,0 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 82,1\text{ Hz}$, C_1), 153,7 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11,7\text{ Hz}$, $\text{C}_5\text{-C}(\text{CH}_3)_3$). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121,49 MHz, D_2O):** δ 44,1. **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 2963 (m), 1555 (m), 1436 (m), 1259 (m). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BrPS}$ (429,36 g/mol): C, 61,5; H, 5,2. Gefunden: C, 61,1; H, 5,3.



1-Brom-5-*tert*-butyl-2-(diphenyl-phosphinothioyl)-3-(diphenyl-phosphinoyl)benzol,
(1-Br-5-*t*-Bu-2-(P(S)Ph₂)-3-(P(O)Ph₂)-C₆H₂) (**2a**)

Während der Synthese von (3-Br-5-*t*-Bu-C₆H₃)P(S)Ph₂ (**2**) fiel einmal das in Kapitel 2.2.2 beschriebene Nebenprodukt **2a** an. Während der Umkristallisation des Phosphansulfids **2** aus Diethylether verblieb das gemischte Phosphansulfid/oxid als unlöslicher Feststoff, der abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert wurde. Ausgehend von 1,3-Dibrom-5-*tert*-butylbenzol wurde in 6% Ausbeute der Bromaromat **2a** als farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 131° C erhalten.

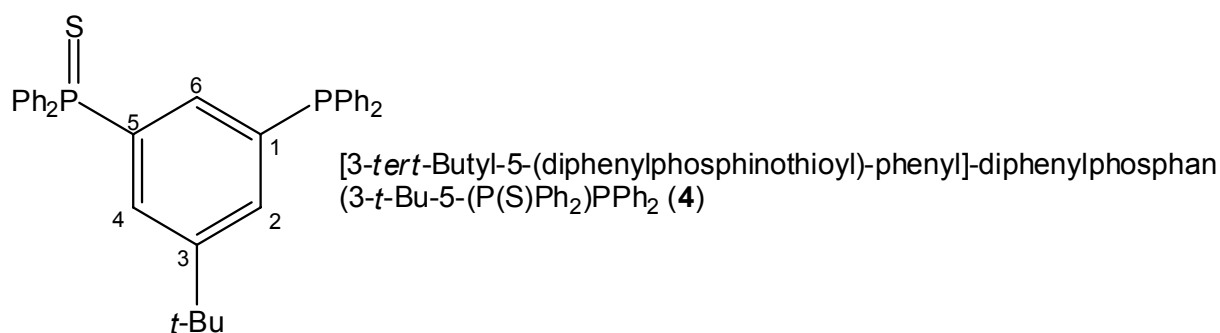
¹H NMR (400,13 MHz, CDCl₃): δ 1,04 (s, 9H (C(CH₃)₃); 7,05 (m, 4H); 7,13-7,19 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, Phenylprotonen); 7,25 (m, 1H, C₁-H oder C₄-H); 7,26-7,33 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H, Phenylprotonen); 7,68-7,78 (komplexes Aufspaltungsmuster, 5H, Phenylprotonen). **¹³C{¹H} NMR (100,63 MHz, CDCl₃):** δ 30,3 (C(CH₃)₃); 34,5 (C(CH₃)₃); 127,3 (d, ³J(¹³C-³¹P) = 12,6 Hz, C_{Ph}); 128,2 (d, ³J(¹³C-³¹P) = 12,6 Hz, C_{Ph}); 130,5 (d, ⁴J(¹³C-³¹P) = 2,9 Hz, C_{Ph}); 130,9 (d, ²J(¹³C-³¹P) = 5,8 Hz, C¹-Br); 131,3 (d, ⁴J(¹³C-³¹P) = 2,9 Hz, C_{Ph}); 132,2 (d, ³J(¹³C-³¹P) = 10,7 Hz, C_{Ph}); 134,3 (dd, ³J(¹³C-³¹P) = 13,6 Hz, ²J(¹³C-³¹P) = 9,7 Hz, C⁴); 134,5 (d, ¹J(¹³C-³¹P) = 105,9 Hz, C_{Ph}); 134,9 (d, ¹J(¹³C-³¹P) = 87,5 Hz, C_{Ph}); 135,8 (d, ³J(¹³C-³¹P) = 4,9 Hz, C⁶); 136,7 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 84,6 Hz, ²J(¹³C-³¹P) = 8,7 Hz, C¹ oder C³); 134,3 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 96,6 Hz, ²J(¹³C-³¹P) = 8,7 Hz, C¹ oder C³); 153,4 (dd, ³J(¹³C-³¹P) = 12,6 Hz, ⁴J(¹³C-³¹P) = 1,9 Hz, C⁵-C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR (121,49 MHz, CDCl₃):** δ 33,4 (d, ³J(³¹P-³¹P) = 7,5 Hz; P=O); 47,3 (d, ³J(³¹P-³¹P) = 7,5 Hz; P=S). **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ (P=O) 1113 cm⁻¹. **MS (FAB-LR):** 631,31 (C₃₄H₃₁⁸¹BrOP₂S) (95); 521,3 (C₂₈H₂₆⁸¹BrOP₂) (100). **Elementaranalyse** berechnet für C₃₄H₃₁BrOP₂S (629,53 g/mol): C, 64,9; H, 5,0. Gefunden: C, 64,7; H, 5,0.



(3-Brom-5-*t*-butylphenyl)diphenylphosphan (**1**) (13,1 g, 33,0 mmol) wurde auf 165°C erhitzt und Nickelbromid (0,8 g, 3,3 mmol) und Tri-*iso*-propylphosphit wurden zugeführt. Nach 30 Minuten wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur gekühlt und Diethylether zugegeben. Ein grüner Feststoff fiel aus und wurde durch Filtration entfernt. Das Filtrat wurde durch säulenchromatografische Aufarbeitung (Kieselgel; Diethylether) gereinigt. Man erhielt 6,5 g (13,47 mmol, 41%) des Phosphonsäureesters **3** als farbloses, viskoses Öl.

¹H NMR (400,13 MHz, CDCl₃): δ 1,11 (d, ³J(¹H-¹H) = 6,2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1,23 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,27 (d, ³J(¹H-¹H) = 6,3 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 4,58 (d, septet, ³J(¹H-¹H) = ³J(¹H-³¹P) = 6,2 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 7,19-7,35 (komplexes Aufspaltungsmuster, 10H, C_{Ph}-H), 7,42 (dddd, ³J(¹H-³¹P) = 13,2 Hz, ³J(¹H-³¹P) = 6,6 Hz, ⁴J(¹H-¹H) = 1,5 Hz, ⁴J(¹H-¹H) = 1,5 Hz, 1H, C⁶-H), 7,62 (ddd, ²J(³¹P-¹H) = 8,4 Hz, ⁴J(¹H-¹H) = 1,5 Hz, ⁴J(¹H-¹H) = 1,5 Hz, 1H, C²-H oder C⁴-H), 7,73 (ddd, ²J(¹H-³¹P) = 14,3 Hz, ⁴J(¹H-¹H) = 1,5 Hz, ⁴J(¹H-¹H) = 1,5 Hz, 1H, C²-H oder C⁴-H).

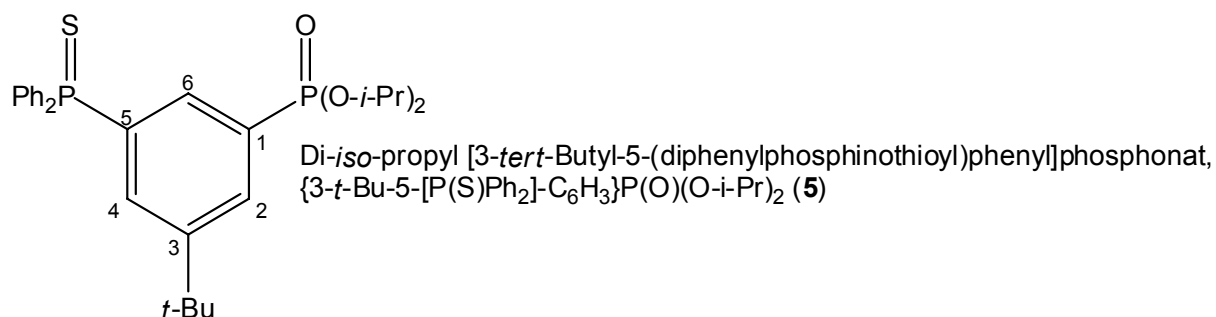
¹³C{¹H} NMR (100,63 MHz, CDCl₃): δ 23,6 (d, ³J(¹³C-³¹P) = 4,9 Hz, CH(CH₃)₂), 23,9 (d, ³J(¹³C-³¹P) = 3,9 Hz, CH(CH₃)₂), 31,0 (s, C(CH₃)₃), 34,9 (s, C(CH₃)₃), 70,6 (d, ²J(¹³C-³¹P) = 5,8 Hz, CH(CH₃)₂), 128,4 (d, J(¹³C-³¹P) = 6,8 Hz), 128,8 (s, P-C_{Ph}), 129,1 (d, ²J(¹³C-³¹P) = 11,7, C² oder C⁵), 130,6 (d, J(¹³C-³¹P) = 5,8 Hz, C¹ oder C⁵), 132,0 (m, C⁶), 133,5 (d, J(¹³C-³¹P) = 19,4 Hz, P-C_{Ph}), 134,6 (dd, ²J(¹³C-³¹P) = 24,3, ⁴J(¹³C-³¹P) = 2,9 Hz, C² oder C⁴), 136,7 (d, ¹J(¹³C-³¹P) = 10,7 Hz, P-C_{Ph}), 137,4 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 14,6 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 12,6 Hz, C⁵), 151,2 (dd, ³J(¹³C-³¹P) = 14,6 Hz, 7,8 Hz, C³). **³¹P{¹H} NMR (81,01 MHz, CDCl₃):** δ -3,6 (d, ⁴J(³¹P-³¹P) = 1,5 Hz; P(Ph)₂), 17,9 (d, ⁴J(³¹P-³¹P) = 1,5 Hz, P(O)(O-*i*-Pr)₂).



Es wurden 1-Brom-3-(diphenyl-phosphinothioyl)-5-*tert*-butyl-benzol (**2**) (4,95 g, 11,53 mmol) in abs. THF gelöst und zusammen mit 1,41 g (12,11 mmol) TMEDA auf -50°C gekühlt. Innerhalb von fünf Minuten wurden 7,6 ml einer 1,6 M *n*-BuLi-Lsg in Hexan zugetropft. Nach drei Stunden erfolgte die tropfenweise Zugabe von 3,88 g (13,94 mmol) Phenoxydiphenylphosphan. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt und erwärmte sich dabei auf Raumtemperatur. Die Lösungsmittel wurden bei verminderten Druck entfernt, der verbleibende gelbe Rückstand mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Et₂O:Hexan 1:3) gereinigt. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 2,88 g (5,39 mmol; 47%) [3-*tert*-Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)-phenyl]-diphenylphosphan als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 132°C .

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ 1,10 (s, 9H, -CH₃), 6,89–7,05 (komplexes Aufspaltungsmuster, 12H), 7,28–7,38 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H), 7,51 (dd, 1H, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 11,9$, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 5,4$, C⁶-H), 7,73–7,87 (komplexes Aufspaltungsmuster und C²-H oder C⁴-H, 5H), 8,67 (d, 1H, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 14,8$, C²-H oder C⁴-H). **¹³C{¹H} NMR (100,63 MHz, Aceton-d₆):** δ 31,1 (C-CH₃), 35,5 (C(CH₃)₃), 129,3 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12,1$, Phenyl-C), 129,4 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7,3$, Phenyl-C), 129,8 (Phenyl-C_{para}), 130,1 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11,7$, P(III)-C_{Ph}), 132,4 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3,4$, Phenyl-C_{para}), 132,5 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10,7$, Phenyl-C), 133,9 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 84,6$, P(S)-C), 134,1 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 19,9$, Phenyl-C), 134,4 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7,8$, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2,9$, C² oder C⁴), 134,7 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13,1$, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10,7$, C⁶), 137,4 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11,7$, C² oder C⁴), 138,6 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14,6$, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11,2$, C¹-P(III)), 152,3 (dd, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11,6$, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7,3$, C³-C(CH₃)₃). Signal für C⁵-P(S) konnte nicht gefunden werden. **³¹P{¹H} NMR (121,49 MHz, CDCl₃):** δ -3,7 (s,

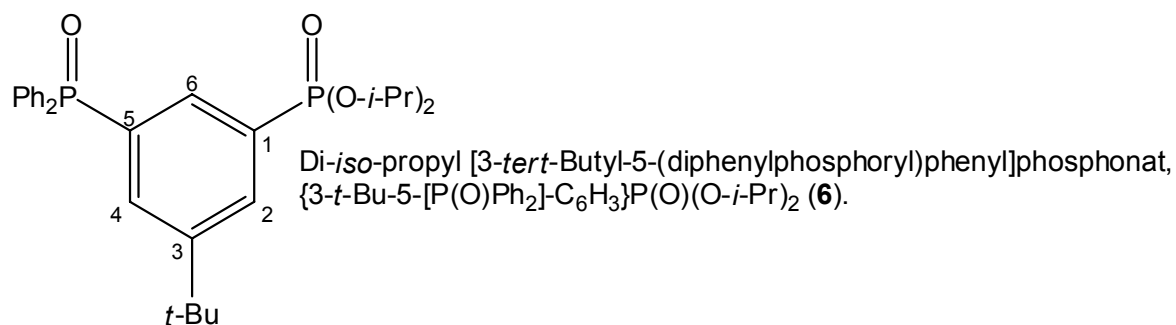
LB = 4,9 Hz, ($P(III)$), 44,6 (s, LB = 2,4 Hz, ($P(S)$)). IR: (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 799 m, 1104 m, 1434 s, 1576 m, 2863 m. MS: 534 (65), $[M]^+$, 501 (100). Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{S}$ (534,63 g/mol): C, 76,4; H, 6,0, Gefunden C, 75,7; H, 5,9.



(3-Brom-5-*t*-butyl-phenyl)diphenylphosphansulfid (**2**) (9,59 g, 22,3 mmol) und Nickelbromid (0,49 g, 2,23 mmol) wurden auf 165° C erhitzt und Tri-*iso*-propylphosphit (6,1 ml, 24,5 mmol) innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Nach weiteren 30 Minuten wurde langsam auf Raumtemperatur gekühlt und Diethylether zugegeben. Ein grüner Feststoff fiel aus und wird durch Filtration entfernt. Das Filtrat wurde durch säulenchromatografische Aufarbeitung (Kieselgel; Diethylether) gereinigt. Man erhielt 6,8 g (13,2 mmol, 59%) des Phosphonsäureesters **5** als farbloses Öl, das nach einer Nacht bei 0° C zu einem farblosen Feststoff vom Schmelzpunkt 86° C erstarrte.

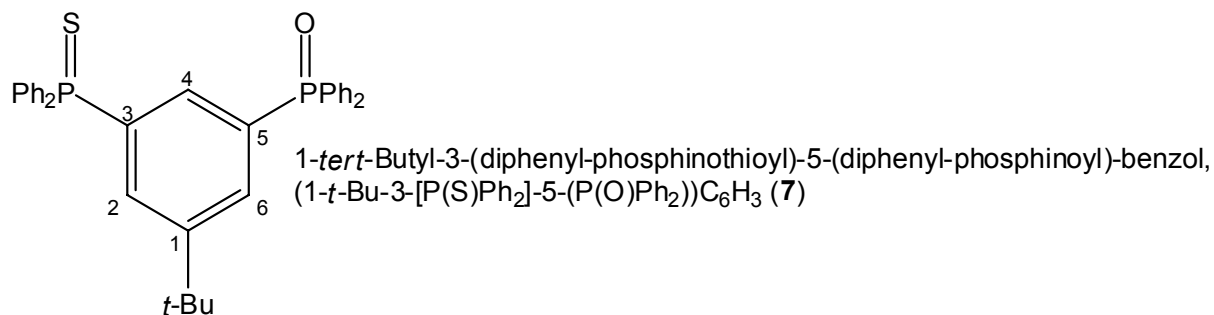
¹H NMR (400,13 MHz, CDCl₃): δ 1,12 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6,3$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1,28 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6,3$ Hz, 6H; CH(CH₃)₂), 1,28 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4,61 (d, sept., $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = ^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 6,3$ Hz, 2H; CH(CH₃)₂), 7,43 (m, 4H; H_{Ph}), 7,50 (m, 2H; H_{Ph-para}), 7,64-7,75 (komplexes Aufspaltungsmuster, 5H; H_{Ph} und C⁶-H), 7,95 (d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 14,0$ Hz, 1H; C²-H oder C⁴-H), 8,04 (d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 14,6$ Hz, 1H; C²-H oder C⁴-H). **¹³C{¹H} NMR (100,63 MHz, CDCl₃):** δ 23,5 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4,9$ Hz; CH(CH₃)₂), 23,8 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3,9$ Hz; CH(CH₃)₂), 30,9 (s, C(CH₃)₃), 35,1 (s, C(CH₃)₃), 70,8 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,8$ Hz; CH(CH₃)₂), 128,4 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12,6$ Hz; C_{Ph}), 130,4 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 188,0$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11,7$ Hz; C¹-P), 131,5 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2,9$ Hz; C_{Ph-para}), 131,9 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10,7$ Hz, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2,9$ Hz; C_{2,4}), 132,2 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10,7$ Hz, 10,7 Hz; C⁶), 132,2 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10,7$ Hz; C_{Ph}), 133,1 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11,7$ Hz, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2,9$ Hz; C² oder C⁴), 133,3 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 85,6$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14,5$ Hz; C⁵-P), 151,7 (dd, $^3J(^{13}\text{C}-$

^{31}P) = 13,6 Hz, 11,2 Hz; $\text{C}^3\text{-C}(\text{CH}_3)_3$. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (81,01 MHz, CDCl_3): δ 16,3 (d, $^4J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 5,9$ Hz; $\text{P}=\text{O}$), 44,6 (d, $J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 5,9$ Hz; $\text{P}=\text{S}$). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ ($\text{P}=\text{O}$) 1249 cm^{-1} . **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{P}_2\text{S}$ (514,60 g/mol): C, 65,4; H, 7,1. Gefunden: C, 65,1; H, 6,9.



Ein Überschuss an 30%er Wasserstoffperoxidlösung und Di-*iso*-propyl-3-*tert*-butyl-5-(diphenylphosphino)phenylphosphonat (**3**) (3,5 g, 7,3 mmol) wurden in Ethanol für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde mit Wasser verdünnt, mit Dichlormethan extrahiert und abschließend die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhielt man 2,4 g (4,8 mmol, 66%) Di-*iso*-propyl-3-*tert*-butyl-5-(diphenylphosphoryl)phenylphosphonat (**6**) als farbloses Öl.

^1H NMR (300,13 MHz, CDCl_3): δ 1,11 (d, $^3J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 6,2$ Hz, 6H, O-C(CH₃)₂), 1,27 (s, 9H, *t*-Bu), 1,28 (d, $^3J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 6,2$ Hz, 6H, O-C(CH₃)₂), 4,61 (d sept., $^3J(^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}) = 6,3$ Hz, $^3J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 6,2$ Hz, 2H, O-CH(CH₃)₂), 7,44 (m, 4H), 7,52 (m, 2H), 7,62 (m, 4H), 7,73 (dddd, $^3J(^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H}) = 13,0$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H}) = 11,7$ Hz, $^4J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 1,5$ Hz, $^4J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 1,5$ Hz, 1H, C⁶-H), 7,90-8,02 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, C²-H und C⁴-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,63 MHz, CDCl_3): δ 23,5 (d, $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 4,9$, O-C(CH₃)₂), 23,7 (d, $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 3,9$, O-C(CH₃)₂), 29,0 (C(CH₃)₃), 34,9 (C(CH₃)₃), 70,8 (d, $^2J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 5,8$, O-CH(CH₃)₂), 128,3 (d, $^2J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 3,9$, C_{Ph}), 129,1 (d, $J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 12,6$), 131,0 (d, $J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 11,7$), 131,7 (d, $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 10,7$, C_{Ph}), 131,9 (d, $^4J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 1,9$, C_{Ph}), 133,0 (d, $J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 14,6$), 151,7 (dd, $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 13,7$, $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 10,7$, C⁴). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (81,01 MHz, CDCl_3): δ 16,8 (d, $^4J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 6,7$, P(O)(O-*i*-Pr)₂), 31,6 (d, $^4J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 6,7$, P(O)Ph₂). MS: 499,3 (60), 415,2 (30), 154,0 (100) (Herkunft MS-Matrix).



[3-*tert*-Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)-phenyl]-diphenyl-phosphan (**4**) (1,95 g, 3,65 mmol) wurde in 98% Ethanol suspendiert und es wurde ein Überschuss an 30%er H₂O₂-Lösung zugegeben. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde zu der Reaktionslösung Wasser hinzugegeben, der nun ausfallende Feststoff wurde abfiltriert, mit Ethanol und Wasser gewaschen und am Rotationsverdampfer getrocknet. Man erhielt 1,72 g (3,12 mmol, 88%) 1-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphinothioyl)-5-(diphenylphosphinoyl)-benzol (**7**), das abschließend aus 98%en Ethanol umkristallisiert wurde.

¹H NMR (400,13 MHz, CDCl₃): δ 1,23 (s, 9H, -CH₃), 7,26 (dd, 1H, ²J(¹H-³¹P) = 11,5, ²J(¹H-³¹P) = 11,5, C⁴-H), 7,30–7,40 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H), 7,41–7,60 (komplexes Aufspaltungsmuster, 12H), 8,00 (d, 1H, ²J(¹H-³¹P) = 12,5, C⁴-H oder C⁶-H), 8,13 (d, 1H, ²J(¹H-³¹P) = 14,8, C⁴-H oder C⁶-H). **¹³C{¹H} NMR (100,63 MHz, CDCl₃):** δ 30,8 (C-CH₃), 35,2 (C(CH₃)₃), 128,3 (d, J(¹³C-³¹P) = 12,2, Phenyl-C), 131,5 (d, ⁴J(¹³C-³¹P) = 2,9, Phenyl-C_{para}), 131,6 (Phenyl-C), 131,7 (Phenyl-C), 131,7 (Phenyl-C), 131,8 (Phenyl-C), 131,8 (d, ¹J(¹³C-³¹P) = 104,5, P(O)-C), 131,9 (Phenyl-C), 132,0 (dd, ²J(¹³C-³¹P) = 7,3, ⁴J(¹³C-³¹P) = 1,9, C² oder C⁶), 132,5 (dd, ²J(¹³C-³¹P) = 11,7, ²J(¹³C-³¹P) = 11,7, C⁴), 132,8 (dd, ²J(¹³C-³¹P) = 11,9, ⁴J(¹³C-³¹P) = 2,2, C² oder C⁶), 133,0 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = nicht ermittelbar, ³J(¹³C-³¹P) = 11,2, C⁵), 134,1 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 83,1, ³J(¹³C-³¹P) = 12,2, C³), 152,3 (dd, ³J(¹³C-³¹P) = 10,7, ³J(¹³C-³¹P) = 10,7, C¹-C(CH₃)₃). Einige Signale und Kopplungen konnten aufgrund von Überlagerungen nicht gefunden bzw. eindeutig zugeordnet werden **³¹P{¹H} NMR (121,49 MHz, CDCl₃):** δ 30,1 (d, ⁴J(³¹P-³¹P) = 3,3 Hz, (P(O))), 44,6 (d, ⁴J(³¹P-³¹P) = 3,3 Hz, (P(S))). **MS:** 550 (10), [M]⁺, 521 (100).

Versuchte Synthese von 1-*tert*-Butyl-3-(diphenyl-phosphinothioyl)-5-(diphenyl-phosphan-imin-N-trimethylsilyl)-benzol

Ohne Lösungsmittel wurden 0,2 ml Trimethylsilylazid (1,52 mmol) und 0,76 g 3-*t*-Bu-5-(P(S)Ph₂)PPh₂ (**4**) vermischt und fünf Stunden auf 90° C erhitzt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Hexan zur gelben, viskosen Rohlösung wurde ein farbloser Niederschlag beobachtet, der aber ebenso wie durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan) isolierte Fraktionen nicht das Phosphorimin sondern den O,C,O'-koordinierenden Ligand **7** enthielt. Von der gelben Rohlösung wurden 100 mg entnommen und mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

³¹P{¹H} NMR (121,49 MHz, CDCl₃): 1,4 (d, ⁴J(³¹P-³¹P) = 3,3 Hz, (P(N))); 44,6 (d, ⁴J(³¹P-³¹P) = 3,3 Hz, (P(S))). ²⁹Si{¹H} NMR (59,6 MHz, CDCl₃): δ -9,8 (d, ²J(²⁹Si-³¹P) = 3,3 Hz, P(N)-SiMe₃).

Literatur

1. Mehring, M. Neue intramolekulare Donorliganden zur Synthese hyperkoordinierter Organoelementverbindungen. Dissertation, Universität Dortmund, Dortmund, 1998.
2. Henn, M. Neue intramolekular koordinierte Organoelementverbindungen des Zinns und Antimons unter Verwendung O,C,O-koordinierender Zangenliganden. Dissertation, Universität Dortmund, Dortmund, 2003.
3. Iwamura, H.; Ishida, T., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, (11), 4238.
4. Vrasidas, I. Diplomarbeit, Dortmund, Dortmund, 1997.
5. Fischer, J. Diplomarbeit, Universität Dortmund, Dortmund, 2003.
6. Beckmann, J.; Hesse, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1233.
7. Bondi, A., *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, (3), 441.
8. Ziemer, B.; Rabis, A.; Steinberger, H. U., *Acta Cryst. Section C-Cryst. Struct. Commun.* **2000**, 56, E58.
9. Bruckmann, J.; Kruger, C.; Lutz, F., *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1995**, 50, (3), 351.
10. Steiner, T., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, (1), 48.
11. Tavs, P.; Korte, F., *Tetrahedron* **1967**, 23, (12), 4677.
12. Allen, D. W.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B., *Heteroat. Chem.* **2005**, 16, (3), 242.
13. Sentemov, V. V.; Krasilnikova, E. A.; Berdnik, I. V., *Russ. J. Gen. Chem.* **1990**, 917.
14. Tavs, P., *Chem. Ber.* **1970**, 103, (8), 2428.
15. Villemin, D.; Bar, N.; Khalid, M.; Jaffres, P. A.; Santos, J. S. D., *J. Chem. Res.* **2003**, (7), 433.
16. Saunders, G. C.; Atherton, M. J.; Fawcett, J.; Hill, A. P.; Holloway, J. H.; Hope, E. G.; Russell, D. R.; Stead, R. M. J., *Dalton Trans.* **1997**, (7), 1137.
17. Knochel, P.; Abarbri, M.; Dehmel, F., *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, (42), 7449.
18. Knochel, P.; Goldfuss, B.; Bromm, L. O.; Knapp, K., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, (22), 4136.
19. Knochel, P.; Jensen, A. E.; Dohle, W.; Sapountzis, I.; Lindsay, D. M.; Vu, V. A., *Synthesis* **2002**, (4), 565.

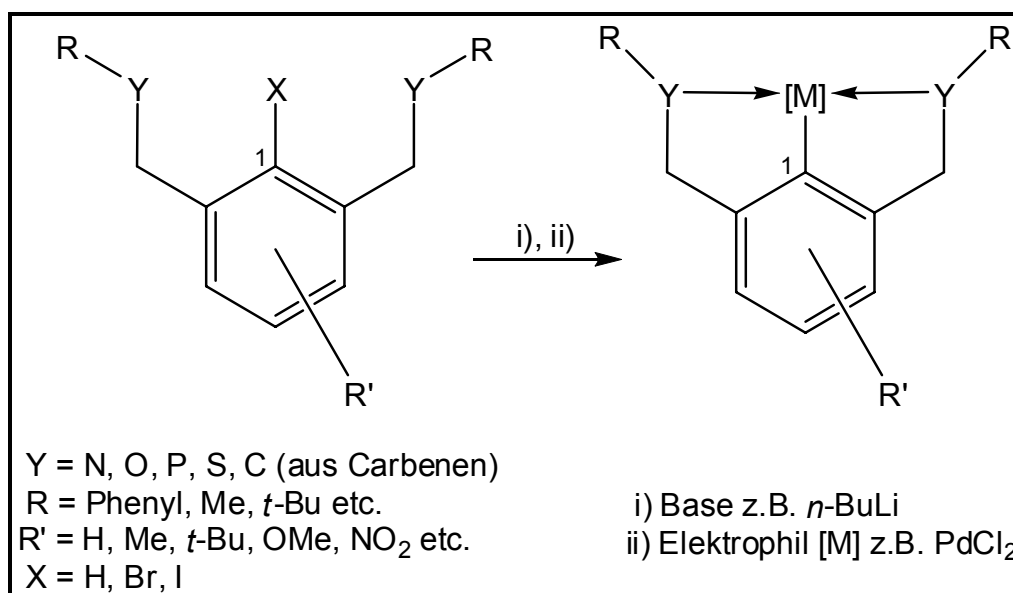
20. Sasaki, S.; Murakami, F.; Murakami, M.; Watanabe, M.; Kato, K.; Sutoh, K.; Yoshifuji, M., *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, (10), 2664.
21. Houben; Weyl, *Methoden der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1963; Vol. 4.
22. Houben; Weyl, *Methoden der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1982; Vol. 4; E II.
23. Stawinski, J.; Kullberg, M., *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, (10), 2571.
24. Hall, C. D.; Lloyd, J. R.; Lowther, N.; Zsabo, G., *Perkin Trans. II* **1985**, (11), 1813.
25. Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K., *Organometallics* **1998**, 17, (6), 1227.
26. Peveling, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K., *Main Group Met. Chem.* **2001**, 24, (4), 251.
27. Weichmann, H.; Hartung, H.; Petrick, D.; Schmoll, C., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 550, (7), 140.
28. Weichmann, H.; Schmoll, C., *Z. Chem.* **1984**, 24, (10), 390.
29. Staudinger, H.; Meyer, J., *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635.
30. Wang, Z. X.; Qi, C. Y., *Dalton Trans.* **2005**, (5), 996.
31. Eguchi, S.; Matsushita, Y.; Yamashita, K., *Org. Prep. Proced. Int.* **1992**, 24, (2), 209.
32. Stalke, D.; Steiner, A., *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1908.
33. Houben; Weyl, *Methoden der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1963; Vol. XII/1, p 179.
34. Gorenstein, D. G., *Phosphorus-31 NMR*. Academic Press: London, 1984.
35. Günther, H., *NMR-Spektroskopie*. Georg Thime Verlag: Stuttgart, 1983; Vol. 2, p 147.
36. Henn, M.; Jurkschat, K.; Ludwig, R.; Mehring, M.; Peveling, K.; Schürmann, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, (13), 2940.
37. Baures, P. W.; Silverton, J. V., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1990**, 46, 715.
38. Schmutzler, R.; Karacar, A.; Thonnessen, H.; Jones, P. G.; Bartsch, R., *Chem. Ber.* **1997**, 130, (10), 1485.
39. Voet, D.; Voet, J. G., *Lehrbuch der Biochemie*. Wiley-VCH: Weinheim, 2002.

40. Stalke, D.; Baier, F.; Fei, Z. F.; Gornitzka, H.; Murso, A.; Neufeld, S.; Pfeiffer, M.; Rudenauer, I.; Steiner, A.; Stey, T., *J. Organomet. Chem.* **2002**, 661, (1-2), 111.
41. Cavell, R. G.; Jones, N. D., *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5485.
42. Siemeling, U.; Kolling, L.; Kuhnert, O.; Neumann, B.; Stammier, A.; Stammier, H. G.; Fink, G.; Kaminski, E.; Kiefer, A.; Schrock, R. R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, (5), 781.
43. Stephan, D. W.; Stewart, J. C.; Guerin, F.; Courtenay, S.; Kickham, J.; Hollink, E.; Beddie, C.; Hoskin, A.; Graham, T.; Wei, P. R.; Spence, R. E. V.; Xu, W.; Koch, L.; Gao, X. L.; Harrison, D. G., *Organometallics* **2003**, 22, (9), 1937.
44. Cavell, R. G.; Reed, R. W.; Katti, K. V.; Balakrishna, M. S.; Collins, P. W.; Mozol, V.; Bartz, I., *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, 76, (1-4), 269.

3. Intramolekular koordinierte Tetraorganozinn- verbindungen

3.1 Einleitung

Y,C,Y–koordinierende Zangenliganden sollten das Potential haben Metallfragmente [M] zu binden. Es gibt unterschiedliche Synthesewege, Kohlenstoff–Metallbindungen zu knüpfen (Schema 1).¹



Schema 1 allgemeine Darstellung symmetrischer Zangenligand–
Metall-Verbindungen

Die am häufigsten verwendeten Reaktionsarten sind die oxidative Addition und die Cyclometallierung. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Zangenligand–Metall–Verbindungen ist eine *trans*–Cyclometallierung, bei der ein Metallfragment zwischen zwei Liganden ausgetauscht wird^{2, 3}, wobei das metallhaltige Substrat allerdings durch eine andere Methode dargestellt werden muss.

Bei der oxidativen Addition wird ein Halogenatom X am C(1)–Kohlenstoffatom benötigt. Das Metall [M] (z.B. Pd, Pt) liegt zunächst niedervalent – meist in der Oxidationsstufe 0 – vor, wie z.B. im Tetrakis–Triphenylphosphan–Palladium,

[Pd(PPh)₄]. Während der oxidativen Addition insertiert das Metall in die C–X–Bindung und wird dabei oxidiert, während der Kohlenstoff formal reduziert, also elektronenreicher wird. Dieser Reaktionstyp findet sich weitgehend bei den Edelmetallen der Platingruppe und gelingt bereits bei milden Reaktionsbedingungen.

Deutlich andere Reaktionsbedingungen (meist tiefe Temperaturen) werden benötigt, wenn das Halogenatom durch ein Alkalimetall (Lithium) substituiert wird. Das dadurch deutlich negativierte Kohlenstoffatom kann dann nucleophil ein Metallhalogenid angreifen. Auf diese Weise werden zahlreiche Zangenligand–Metall-Verbindungen dargestellt, insbesondere mit Hauptgruppenmetallen wie Zinn⁴ und Aluminium.⁵

Übergangsmetalle der Platingruppe können auch durch eine Cyclometallierungsreaktion eingeführt werden, bei der die C(1)–Position des Zangenliganden nicht vorfunktionalisiert sein muss.⁶ Ein weiterer großer Vorteil der Cyclometallierung ist – neben den ebenfalls relativ milden Reaktionsbedingungen – die vergrößerte Auswahl an möglichen Metallvorstufen [M], da man nicht auf elementare bzw. niedervalente Verbindungen angewiesen ist. Die eingesetzten Metallverbindungen sind – für Übergangsverbindungen – relativ preisgünstig und meist luft- und feuchtigkeitsstabil. Die von SHAW durchgeführten ersten Synthesen von Zangenligand–Metallverbindungen fanden im wässrigen bzw. ethanolischen Milieu statt.⁷

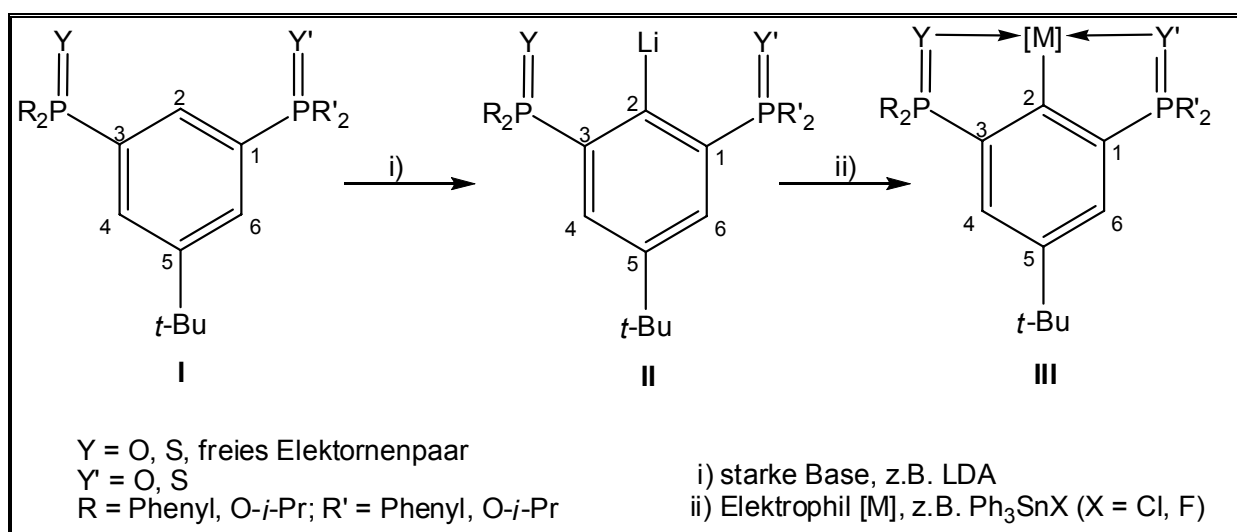
Die eingesetzten Metalle agieren bei einer Cyclometallierung C–H–aktivierend. Dieser Effekt wird durch die koordinierenden Heteroatome Y massiv unterstützt, da diese das am Kohlenstoff zu bindende Metall stabilisieren.⁸ Außerdem ist auch das Platzangebot am C(1)–Atom, der durch die Heteroatome Y und den an ihnen gebundenen Resten R maßgeblich beeinflusst wird, entscheidend.^{9, 10} Hauptsächlich P,C,P– und S,C,S–koordinierende Zangenliganden werden durch eine Cyclometallierung in ihre korrespondierenden Metallderivate überführt. N,C,N–koordinierende Liganden werden seltener cyclometalliert,¹¹ bei O,C,O–koordinierenden Zangenliganden ist dieser Reaktionstyp unbekannt.

Auf die Synthese von Metallverbindungen sauerstoffkoordinierender Liganden und den dabei auftretenden Problemen wird in Kapitel 3.2 ausführlich eingegangen. In Kapitel 3.3 wird die Synthese unsymmetrisch koordinierter C,O– und O,C,Y–koordinierter Triphenylzinnverbindungen beschrieben, in Kapitel 3.4 ist das Metall

Zinn auch durch andere Reste (z.B. Menthyl) substituiert. Die Verwendung von Zinn(II)chlorid zur Synthese von unsymmetrisch koordinierten Stannylenen ist Thema des Kapitels 3.5. In den folgenden Kapiteln werden Folgereaktionen der isolierten Zinnverbindungen beschrieben, zunächst Oxidationsreaktionen an Phosphanen (Kapitel 3.6) und dann die Synthese von zinnhaltigen kationischen und heterocyclischen Systemen (Kapitel 3.7). Abschließend werden die Zinnverbindungen eingehend analysiert (Kapitel 3.8).

3.2 Metallierungen

Die Synthese von Metallverbindungen der im vorherigen Kapitel beschriebenen Verbindungen erfolgt in der Regel in einer zweistufigen Synthese (Schema 2).



Schema 2 Metallierungs–Metathese–Sequenz.

Zunächst erfolgt ein Metallierungsschritt, bei dem eine starke Base mit einem leicht aziden, aromatischen Proton des mittleren aromatischen Rings des Liganden I reagiert, wobei die Heteroatome Y bzw. Y' einen *ortho*-dirigierenden Effekt ausüben. Dieser Effekt wird in zahlreichen Synthesen – z.B. von Naturstoffen und Liganden – ausgenutzt und ist daher von zahlreichen Autoren eingehend beschrieben worden.¹²⁻¹⁶ Theoretische Arbeiten über den mechanistischen Verlauf dieser Reaktion wurden von BEAK^{17, 18} und SCHLEYER¹⁹⁻²¹ veröffentlicht.

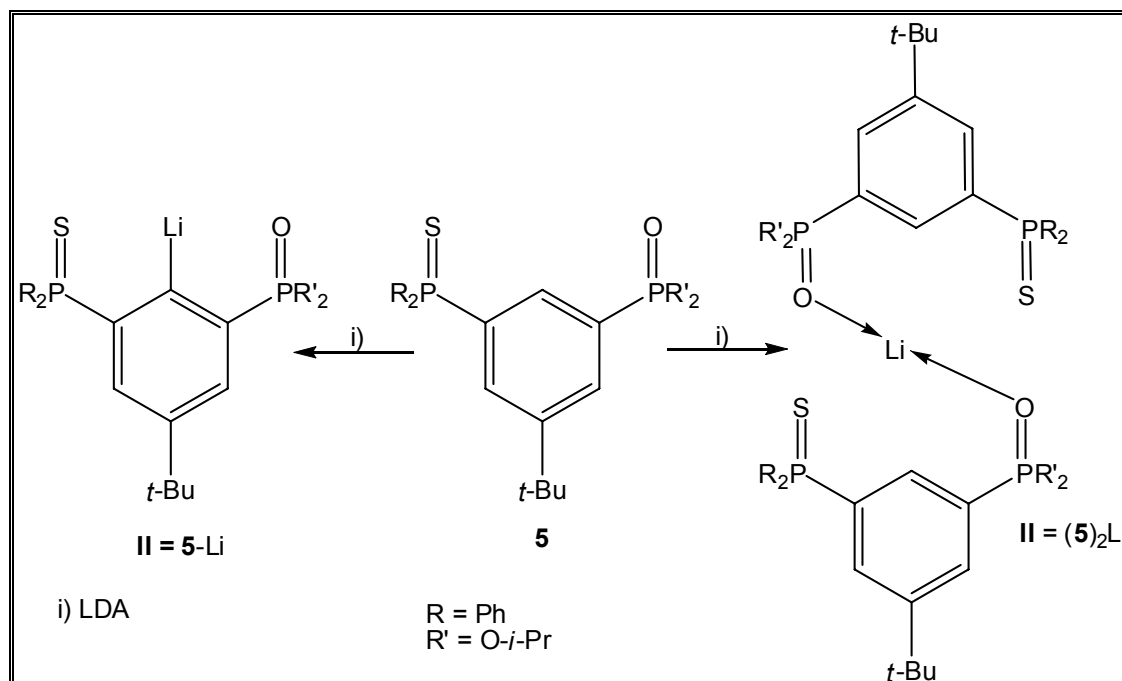
Dieser Effekt wirkt bei den Phosphanoxiden **6–7** auch auf zwei weitere Phenylgruppen. Eine Metallierung an diesen Stellen wurde aber ebensowenig nachgewiesen, wie die Substitution an den Kohlenstoffatomen C(4) und C(6). Diese werden durch die *tert*-Butyl-Gruppe am Kohlenstoff C(5) sterisch abgeschirmt. Der symmetrische O,C,O-koordinierende Bis-Phosphonsäureester 1,3-[P(O)(OEt)₂]C₆H₄ wurde von MEHRING einfach und doppelt an diesen Positionen metalliert.⁴

Im Gegensatz zu der Metallierung der etherbasierten O,C,O-koordinierenden Liganden²² kann bei der Umsetzung von Verbindungen wie **I**, die Bindungen zwischen Phosphor und Phenyl-Kohlenstoff aufweisen, kein *n*-BuLi bzw. *tert*-BuLi verwendet werden. Der Grund liegt in der nucleophilen Substitution der Phenylgruppen durch den aliphatischen Rest des Lithiumreagenzes und wurde eingehend von SCHLOSSER et al beschrieben.^{23, 24} Stattdessen werden nicht nucleophile Lithiumamide mit sterisch anspruchsvollen Resten eingesetzt. Da die Metallierung eine Säure-Base-Reaktion ist, wurde neben der bei der Synthese symmetrischer Zangenligand-Metall-Verbindungen standarmäßig eingesetzten Base Lithiumdi-*iso*-propylamid (LDA) auch die stärkere Base Lithiumtetramethylpiperidylamid (LiTMP) verwendet.²⁵ Es sei darauf hingewiesen, dass man mit LDA die C(2)-Position von O,C,O-koordinierenden Zangenliganden, die zwei Phosphanoxide tragen, nicht metallieren konnte.⁴ Die von HOLECEK et al verwendeten etherbasierten O,C,O-koordinierenden Zangenliganden sind durch *n*-BuLi metallierbar, wenn es sich um Di-*tert*-Butylether handelte.²⁶ Zinnverbindungen der analogen Dimethylether waren auf diesem Weg nicht zugänglich sondern mussten über bromierte Liganden dargestellt werden, wodurch das notwendige lithiierte Zwischenprodukt durch Metall-Halogen austausch synthetisiert werden konnte.

Die verschiedenen Reste an zu metallierenden Aromaten beeinflussen andererseits die Säurestärke des Liganden entscheidend. So konnten mit zusätzlichen Methoxygruppen versehende Phosphanoxid haltige Moleküle in guten Ausbeuten metalliert werden^{27, 28, 29}, ebenso Aromaten, die mit Phosphoramiden versehen sind.³⁰ Je mehr Methoxygruppen vorlagen, desto besser war die Ausbeute der Metallierung.²⁸ Einen weiteren Einfluss üben die Substituenten auf die Löslichkeit der Lithiumverbindung **II** aus. Während bei der Metallierung des Phospans **3** kein Niederschlag auftrat, präzipitierte bei der Metallierung des

schwefelhaltigen Derivates **5** kurz nach Zugabe von LDA in den meisten Fällen ein farbloser Feststoff, von dem vermutet wird, dass es sich um die in Schema 2 dargestellte Lithiumverbindung **II** handelt. Da der Niederschlag beim Erwärmen auf 0° C nicht wieder in Lösung ging, wird es sich wahrscheinlich nicht um einen temperaturbedingten Konzentrationsniederschlag des Liganden **I** handeln. Eine Isolierung des Niederschlags durch Filtration mittels einer durch Trockeneis gekühlten Rohrfritte blieb erfolglos.³¹ Im nicht gekühlten Bereich der Fritte zersetzte sich der Niederschlag zu einem schwarzen Öl. Nach Lösen des Niederschlags in THF konnte nach einer anschließenden Metathese mit Ph₃SnCl keine Metallierung nachgewiesen werden. Möglicherweise wurde das THF durch die Lithiumverbindung deprotoniert, die „Säurestärke“ von THF (pK_A-Wert = -35,9)²⁵ könnte zur Protonierung ausgereicht haben.

Ohne Isolierung lässt sich über den Aufbau der möglichen Lithiumverbindung **II** nur mutmaßen, ob es sich um eine terdentate Organolithiumverbindung unter Beteiligung des Schwefels oder z.B. um einen Komplex mit monodentater Koordinierung des Sauerstoffs an das Lithium handelt (Schema 3). Auch intermolekular koordinierte Strukturen wie das Dimer (**5**)₂Li ohne Beteiligung des weichen³² Schwefelatoms wären vorstellbar.



Schema 3 Mögliche lithiierte Derivate des Zangenliganden **5**

Eine Isolierung des Niederschlags zusammen mit Kieselgel wurde nicht versucht.³³ Allerdings war der Niederschlag nicht zwingend erforderlich für die Bildung des zinnhaltigen Produkts.

Da eine Isolierung der lithierten Zangenliganden nicht gelang und Deuterierungsexperimente (Kapitel 3.2.2) nicht eindeutig waren, kann die Synthese nur als Sequenzreaktion Metallierung/Metathese untersucht und interpretiert werden. Die Metallierung kann durch Variation der Reaktionstemperatur und –Zeit beeinflusst werden. Üblicherweise³⁴ wird für den Metallierungsschritt bei den symmetrischen O,C,O–koordinierenden Zangenliganden mehrere Stunden verwendet, was darauf schließen lässt, dass die Metallierung dieser Phosphonsäureester eher langsam abläuft. Die o.a. Beispiele von Metallierungen elektronenreicherer Systeme^{27, 28} werden in kürzeren Reaktionszeiten mit besseren Ausbeuten durchgeführt. Die in dieser Arbeit durchgeführten Metallierungen wurden ebenfalls mit langen Reaktionszeiten durchgeführt, es zeigte sich aber, dass die Reaktionstemperatur im Vergleich zu den Reaktionen mit den symmetrischen O,C,O–koordinierenden Phosphonsäureestern zum Teil deutlich erhöht werden musste. Bei einer Reaktionstemperatur von 0° C konnte letztendlich das Phosphansulfid **5** erfolgreich – wenn auch in niedrigen Ausbeuten – umgesetzt werden. Ein Wechsel auf die leicht stärkere Base LiTMP²⁵ brachte geringfügige Verbesserungen. Eine weitere Möglichkeit, lithiumorganische Verbindungen reaktiver zu machen ist die Verwendung von Lösungsmitteln bzw. Zusätzen wie TMEDA, die monomere Lithiumorganyle begünstigen bzw. reaktivere Zwischenstufen stabilisieren. Eine Erhöhung der Reaktivität durch Zugabe von Kalium-*tert*-Butanolat (Superbase)³⁵⁻³⁷ bei der LDA-Darstellung führte allerdings im folgenden Metatheseschritt zu keiner Produktbildung.

Allerdings spielt auch die Wahl des Elektrophils eine entscheidende Rolle. Das Elektrophil kann allgemein als R_nE-X beschrieben werden. X ist die Austrittsgruppe, die in der Regel mit dem Lithium zu einem Salz (z.B. LiCl) reagiert. Die Bindungsenthalpie dieses Salzes bewirkt einen positiven Einfluss auf die Gesamtreaktion. Die Austrittsgruppe X ist umso besser, je stabiler ihr Anion X^- und je polarer die Bindung E-X ist. Die Reste R am E beeinflussen zum einen durch elektronische Effekte die Polarität der Bindung E-X, zum anderen haben sie durch sterische Effekte Einfluss auf die Metathese.

Die Bedeutung des Elektrophils soll anhand von Ergebnissen aus der Dissertation von PEVELING veranschaulicht werden.³³ Der von Ihr verwendete Ligand 1,3-Bis(diethoxyphosponyl)-5-*tert*-butylbenzol kann in guten Ausbeuten (60-70%) metalliert werden und das resultierende {[2,6-Bis(diethoxyphosponyl)-4-*tert*-butyl]phenyl}Lithium zusammen mit Kieselgur isoliert werden. Der Lithierungsgrad wurde mit 60-70% bestimmt. Damit ist die Angabe von Ausbeuten für die nachfolgende Metathesereaktion gerechtfertigt. Es wurden zahlreiche Silicium-Elektrophile verwendet. Ph_2SiH_2 besitzt mit einem hydridisch gebundenen Wasserstoff eine schlechte Abgangsgruppe und der verwendete O,C,O-kordinierende Ligand konnte nicht erfolgreich zu der korrespondierenden Si-Spezies umgesetzt werden. Weitere verwendete Siliciumelektrophile besaßen Chlorid als Abgangsgruppe X, und je geringer der sterische Anspruch der Reste war, desto höher war die Ausbeute. Während die Si-Cl-Funktion im sterisch anspruchsvollen Ph_3SiCl nur mit 6–8% Ausbeute substituiert werden konnte, gelang die Umsetzung von $\text{Ph}_2(\text{H})\text{SiCl}$ mit 50–70%. Der Wasserstoff am Silicium ist viel kleiner als eine Phenylgruppe, außerdem kamen wahrscheinlich noch präkoordinierende Effekte zwischen dem Wasserstoff und dem Sauerstoff hinzu. Werden dem Silicium zusätzlich weitere Elektronen durch ein weiteres Chlorid entzogen, wie in Me_2SiCl_2 und MePhSiCl_2 , so erhält man Ausbeuten von 45% bzw. 39%. Das sterisch anspruchslosere Dimethylderivat ist also das geringfügig bessere Elektrophil. Dass durch die Wahl des Metalls ebenfalls ein großer Einfluss ausgeübt werden kann, sieht man daran, dass Ph_3PbCl sogar mit 70% Ausbeute umgesetzt wurde. Die sterische Hinderung durch die Phenylgruppen ist für das große Bleiatom nicht so gravierend, außerdem ist die Pb-Cl-Bindung viel schwächer als die Si-Cl-Bindung.

3.2.1 Analytik der Metallierung

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, wurde die Metallierung und Metathese als Sequenzreaktion untersucht, so dass das Fehlen von Produkten in einer Probe nicht schlüssig einem Teilschritt zugeordnet werden kann. Deswegen wurden meist zwei Metallierungen parallel durchgeführt, die sich nur durch einen

Parameter (Temperatur, Zeit, Lösungsmittel, Base, Elektrophil, Ligand) voneinander unterschieden. War eine Metallierung erfolgreich, die parallel erfolgte Metallierung jedoch nicht, war mit großer Wahrscheinlichkeit dieser veränderte Parameter der entscheidende Faktor. Der Schwerpunkt der Analytik lag auf der Zuordnung von Signalen im ^{31}P -NMR-Spektrum. Das unsymmetrische Phosphan **3** bzw. der unsymmetrische Zangenligand **5**, die in Abb. 1 gezeigt sind, besitzen jeweils zwei unterschiedliche Phosphoratome, deren Resonanzen im Spektrum jeweils in deutlich voneinander getrennten Bereichen auftreten.

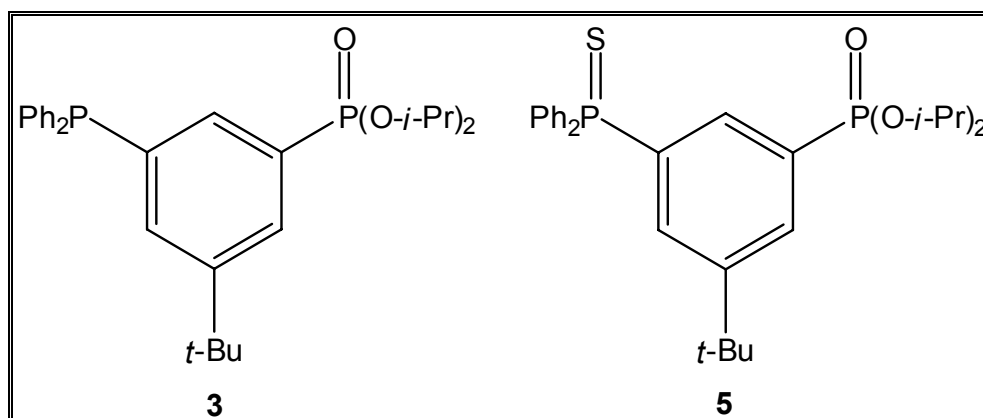


Abb. 1 Bei Metallierungsreaktionen vorwiegend eingesetzte Liganden

In den meisten Fällen ist außerdem die 4J -Kopplung zwischen den beiden Phosphoratomen messbar. Die metallierten Liganden müssen ebenfalls jeweils zwei korrespondierende Signale aufweisen. Im Fall von Zinnelektrophilen müssen die Phosphorsignale zusätzlich Zinnsatelliten aufweisen. Die Satelliten müssen das gleiche Kopplungsmuster (in der Regel Dubletts) wie das Hauptsignal aufweisen. Aufgrund dieser Aufspaltung ist eine Unterscheidung der ^{117}Sn - und ^{119}Sn -Satelliten nicht möglich. Da der Kopplungsweg sowohl über die koordinierenden Heteroatome (2J) als auch über den zentralen Aromaten (3J) erfolgen kann, wird die angegebene Kopplungskonstante $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn})$ im Folgenden ohne Kopplungswegparameter aufgeführt. ^{31}P -NMR-Spektren sind im Gegensatz zu ^1H -NMR-Spektren nur eingeschränkt integrierbar. So sind die Flächenverhältnisse der Signale der Phosphoratome beim gewählten Standard-Pulsprogramm in Verbindung **3** und **5** (siehe Kapitel 2.3.5) nicht 1:1 sondern 1,2:1. So sollten zueinander gehörige Signale neben der gleichen Kopplungskonstante auch annähernd im gleichen Verhältnis zueinander stehen. Signale, die kein in

Kopplungskonstante und Integration korrespondierendes Partnersignal besaßen, konnten daher Nebenprodukten zugeordnet werden. Mögliche Nebenprodukte treten u.a. auf, wenn die eingesetzten Basen mit dem Elektrophil direkt reagierten. Durch Vergleich mit der Integration der Eduktsignale kann der Umsatz der Reaktion abgeschätzt werden. Waren die Umsätze geringer als ca. 2% konnte in der Regel keine saubere Isolierung des Produktes durch Säulenchromatographie mehr erzielt werden. Die isolierten Ausbeuten waren meist nur ein wenig geringer als die geschätzten Umsätze, was die Nützlichkeit dieser Abschätzung bestätigt. Aufgrund der geringen Menge an abgenommener Lösung war diese Methode der Reaktionsanalytik nicht geeignet für ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie.

3.2.2 Deuterierungsexperimente

Für die ^1H -NMR-Spektroskopie musste die Probe getrocknet werden. Eventuell bei der Entziehung des Lösungsmittels auftretende Reaktionen müssen somit bei der Analytik berücksichtigt werden. Das zu substituierende Proton besitzt ein charakteristisches Kopplungsmuster (dd). In deuteriertem Benzol ist bei der Messung an einem 400 MHz-Gerät dieses Signal in einen Bereich verschoben, in dem keine weiteren Phenylprotonen detektiert werden. Die Signale der beiden weiteren Phenylprotonen sind noch weiter ins Tieffeld verschoben. Bei der deuterierten Spezies waren diese Signale aufgrund eines Isotopeneffekts ebenfalls isoliert und damit integrierbar. In Abb. 2 wird die Bestimmung des Umsatzes einer Metallierung per Deuterierungsgrad gezeigt.

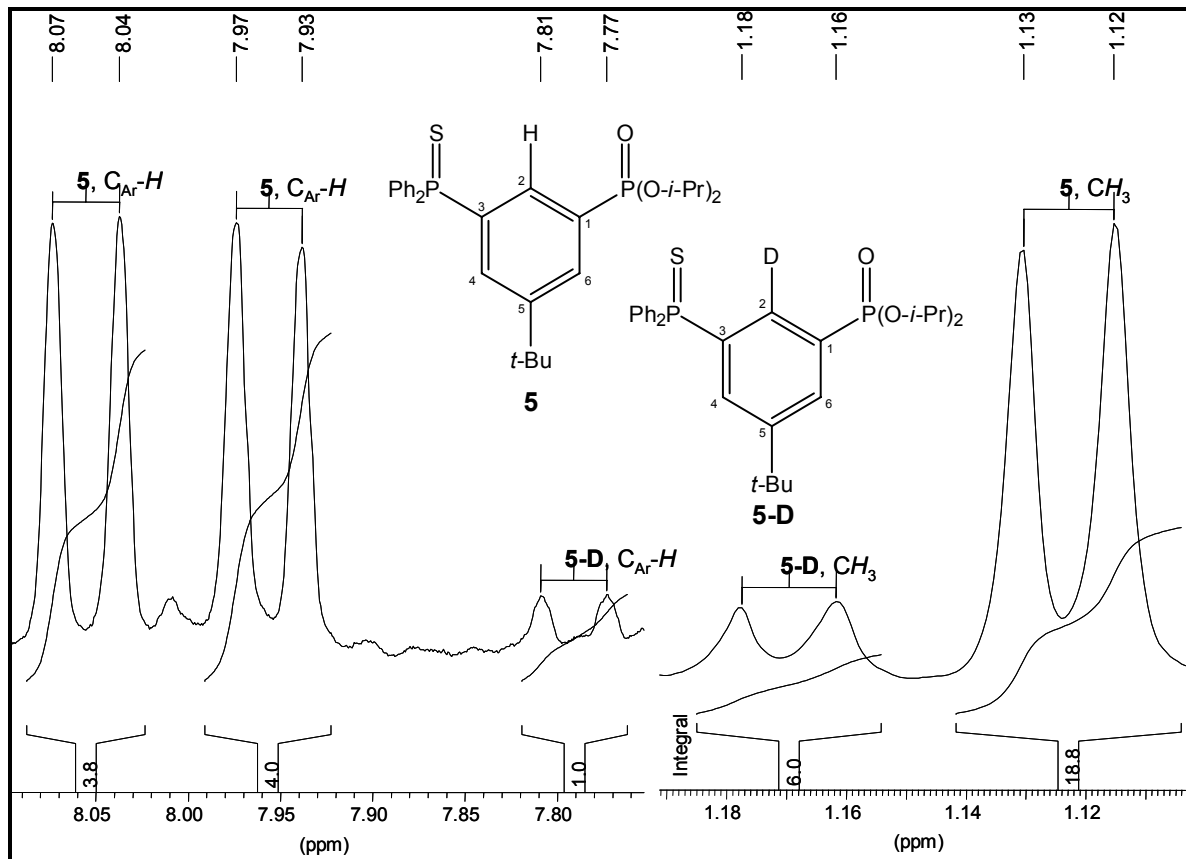


Abb. 2 ^1H -NMR eines Deuterierungsexperiments

Die Dubletts bei 8,06 ppm ($^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 14,6$ Hz) und 7,95 ppm ($^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 14,3$ Hz) gehören zu den beiden Protonen C(4)-H und C(6)-H am zentralen Aromaten, die bei der Metallierung nicht substituiert werden, sie entstammen also dem nicht umgesetzten Liganden **5**. Das Signal des Protons C(2)-H, das zu einem Dublett von Dublett aufgespalten ist, findet sich weiter im höheren Feld und ist auf der Abbildung nicht eingezeichnet. Dafür ist ein weiteres Dublett bei 7,79 ppm ($^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 14,3$ Hz) aufgetreten, das entweder dem Proton C(4)-H oder C(6)-H im deuterierten Produkt **5-D** zuzuordnen ist. Das Verhältnis zu dem analogen Proton im Liganden **5** beträgt 1:4, somit wäre der Umsatz 20%. Die Signale bei 1,17 ppm ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6,3$ Hz) und 1,13 ppm ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6,0$ Hz) entstammen zwei Methylgruppen in den *iso*-Propyresten der beiden Phosphonsäurester **5** und **5-D**. Das ungefähre Verhältnis von 6:18 würde sogar einen Umsatz von 25% bedeuten. Das ist deutlich höher als die Umsatzraten der in den folgenden Kapiteln beschriebenen Metallierungen, aber immer noch deutlich schlechter als bei den Metallierungen der symmetrischen O,C,O-koordinierenden Zangenliganden.

3.3 Reaktionen mit SnPh_3X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$)

Die Metallierung am O,C,S–koordinierenden Liganden **5** erforderte deutlich höhere Temperaturen als die Synthese der symmetrischen O,C,O–koordinierten Metallverbindungen. Als optimale Temperatur erwies sich 0°C . Tiefere Temperaturen – selbst Rühren bei -10°C über Nacht – führte zu keinen Produktsignalen im ^{31}P –NMR–Spektrum. Höhere Temperaturen wie 20°C (Raumtemperatur) oder 34°C (Siedetemperatur Diethylether) führten zu zahlreichen Nebenprodukten, die durch weitere Signale im ^{31}P –NMR–Spektrum repräsentiert wurden (Abb. 3).

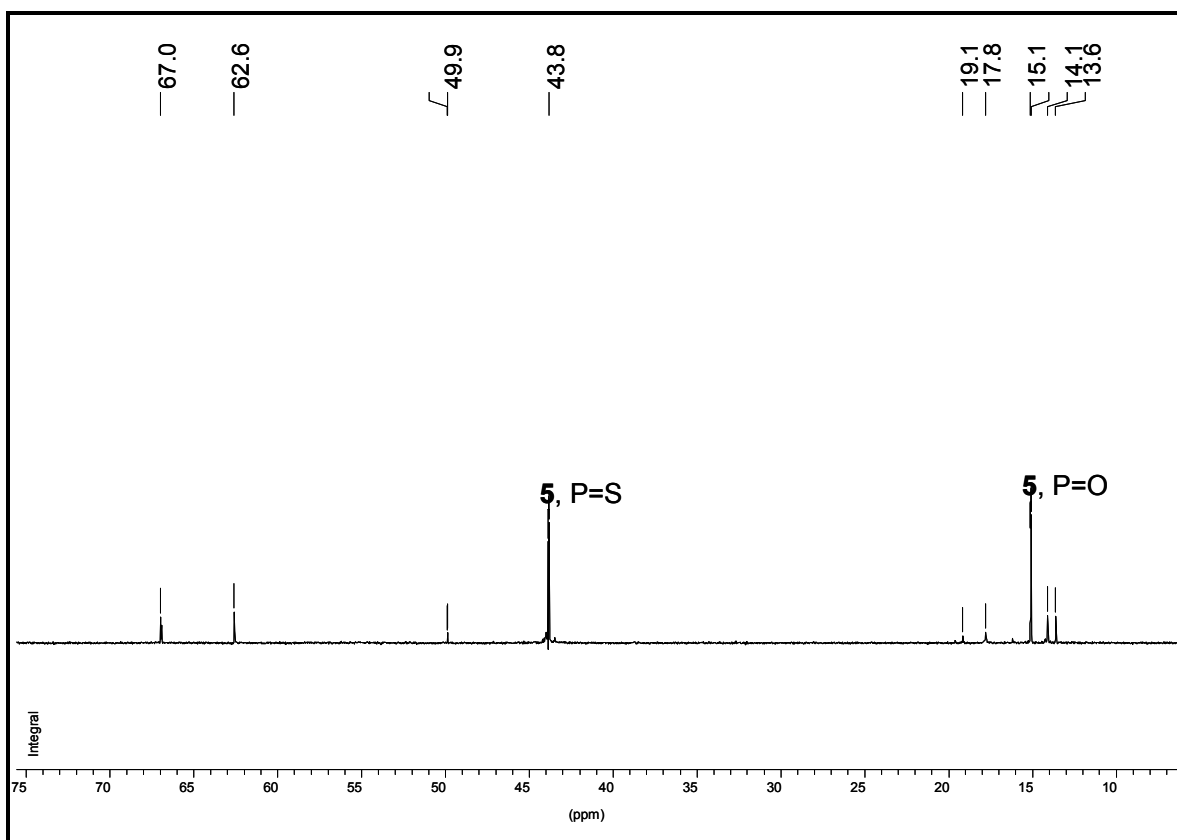


Abb. 3 Metallierung bei Raumtemperatur

Die Signale bei 43,8 ppm und 15,1 ppm gehören zum eingesetzten O,C,S–koordinierenden Ligand **5**, der bei Raumtemperatur erst mit LDA und nach sechs

Stunden mit Triphenylzinnchlorid umgesetzt wurde. Bei diesen Reaktionsbedingungen sind mindestens zwei weitere Phosphonsäureester entstanden, die durch die kleinen Signale bei 13,6 ppm und 14,1 ppm repräsentiert werden. Bei Metallierungs-Ansätzen bei 0° C werden solche Nebenprodukte nicht detektiert. Keines der neuen Signale weist ^{119}Sn -Satelliten auf, es ist also davon auszugehen, dass es statt Metallierungs-Metathese-Reaktionen zu Substitutionsreaktionen am Phosphor kam. Durch eine säulenchromatografische Aufarbeitung (Kieselgel, Diethylether) wurde neben dem Ligand eine weitere Verbindung mit weitgehend gleichem R_f -Wert isoliert. Diese weist zwei Dublett-Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 15,3 ppm und 67,0 ppm auf, die jeweils um 3,7 Hz aufgespalten sind. Vermutet wird die von SCHLOSSER beschriebene Substitution einer Phenylgruppe²³, allerdings tritt in diesem Fall eine Substitution am Phosphansulfid auf und das Nucleophil ist *iso*-Propylamin, das in der zugefügten LDA enthalten ist. Der δ -Wert von 67,0 ppm deckt sich mit Literaturwerten von Phosphansulfidaminen.³⁸

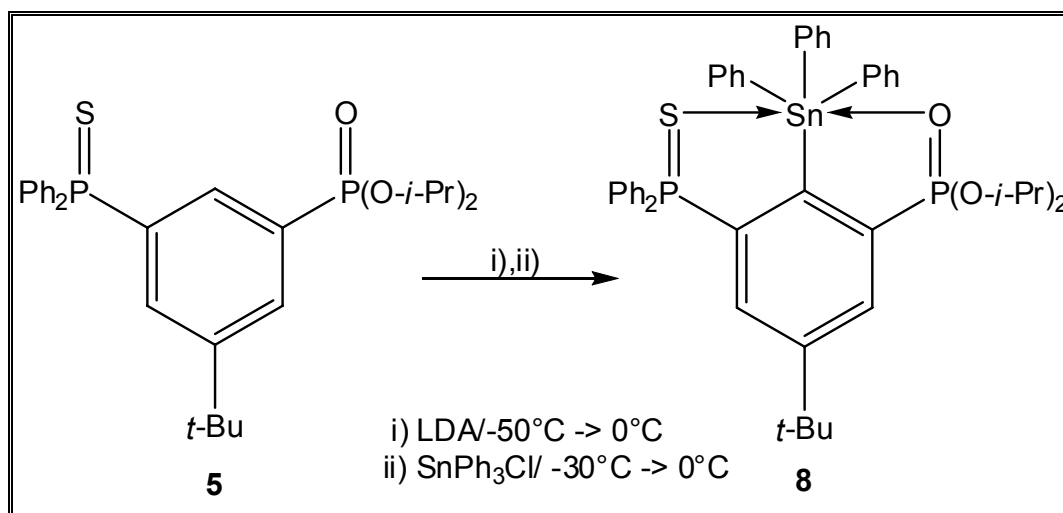
Die Funktion des Schwefels im Liganden war ursprünglich die Koordinierung von Übergangsmetallen, hauptsächlich von Palladium. Da der Einfluss des Schwefels bei der Koordination des Zinns eher gering ist, wurden zahlreiche Metallierungen mit dem Phosphan **3** durchgeführt, das sich vom Phosphonsäureester **5** durch das Fehlen des Schwefelatoms unterscheidet. Da das C(2)-H-Proton des C,O-koordinierenden Phosphans **3** sterisch weniger abgeschirmt ist, wurde die Metallierungstemperatur wieder auf -30° C herabgesetzt.

In den ersten durchgeführten Metallierungen, wie z.B. in der Synthese von Zinnverbindung **8**, wurde Triphenylzinnchlorid, SnPh_3Cl , als Elektrophil eingesetzt. In späteren Synthesen erfolgte aus zwei Gründen ein Wechsel zum Triphenylzinnfluorid, SnPh_3F . Zum einen ist die Differenz in der Bindungsenthalpie von LiF (-612,5 kJ/mol)³⁹ zu LiCl (-408,5 kJ/mol)³⁹ deutlich höher als die Differenz der Bindungsenthalpie ΔH°_{298} der Sn-F-Bindung (-158 ± 4 kJ/mol)⁴⁰ verglichen mit der Sn-Cl-Bindung (-81,1 ± 1 kJ/mol).⁴⁰ Damit wird die thermodynamische Triebkraft erhöht. Allerdings ist Triphenylzinnfluorid in den verwendeten Lösungsmitteln viel schlechter löslich als Triphenylzinnchlorid, wodurch der heterogene Charakter der Reaktion zunimmt. Dieses Lösungsverhalten ist aber entscheidend für den zweiten Grund der Verwendung des Fluorids. Nach Abschluss der Reaktion wird überschüssiges Ph_3SnCl mittels KF-Lösung in das

korrespondierende Fluorid überführt, um dieses abzutrennen. Dieser Schritt ist bei der sofortigen Verwendung des Fluorids nicht nötig.

3.3.1 Synthese von Di-*iso*-propyl [5-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphinothioyl)-2-(triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat (**8**)

Der O,C,S–koordinierende Zangenligand **5** wird mit Lithium Di-*iso*-propylamid, $\text{LiN}(i\text{-Pr})_2$, in Diethylether/Hexan bei -50°C umgesetzt (Schema **4**).



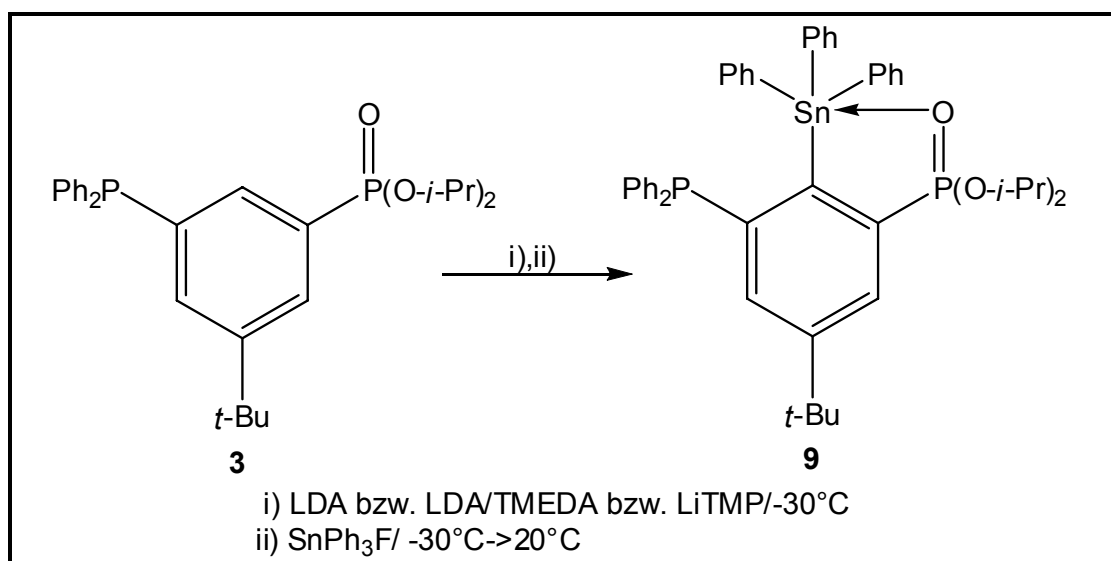
Schema 4 Synthese von {5-*t*-Bu-3-[P(S)Ph₂]-2-(SnPh₃)-C₆H₂}P(O)(O*i*-Pr)₂ (**8**)

Nach Beendigung des Zutropfens wird auf 0°C erwärmt und mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt und anschließend Triphenylzinnchlorid, Ph_3SnCl , portionsweise zugefügt. Überschüssiges Triphenylzinnchlorid wird durch Behandeln des Rohprodukts mit einer wässrigen KF-Lösung weitgehend entfernt. Nach säulenchromatischer Aufarbeitung (Kieselgel, Diethylether) wird eine Fraktion isoliert, die neben der Tetraorganozinn-Verbindung {5-*t*-Bu-3-[P(S)Ph₂]-2-(SnPh₃)-C₆H₂}P(O)(O*i*-Pr)₂ (**8**) weitere zinnaromatische Verbindungen enthält. Dieses wird durch zwei schwache Spots auf der DC-Platte und drei Singulets im ^{119}Sn -NMR-Spektrum bei $-53,2\text{ ppm}$, $-129,6\text{ ppm}$ und $-144,0\text{ ppm}$ angezeigt. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum besteht diese Säulenfraktion aber mit mehr als 95% Anteil aus Zinnverbindung **8**. Da die Integration im aromatischen Bereich aber zu groß ist,

wird angenommen, dass Folgeprodukte aus der Reaktion des Triphenylzinnchlorids ebenfalls in dieser Fraktion sind. Deswegen ist es notwendig, einen weiteren Reinigungsschritt durchzuführen. Durch Umkristallisation aus einem Dichlormethan/Hexan-Gemisch wird Verbindung **8** als sein Dichlormethan-Solvat $\mathbf{8} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ in Form farbloser Kristalle in geringen Ausbeuten isoliert. Die analytischen Daten (IR, NMR) sowie die Kristallstruktur werden in Kapitel 3.8 diskutiert.

3.3.2 Synthese von Di-*iso*-propyl [5-*tert*-butyl-3-(diphenylphosphino)-2-(triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat (**9**)

Wie in Kapitel 3.3 bereits beschrieben, wurde die Synthese der Zinnverbindung des Phosphans **3** (Schema **5**) an einigen Stellen im Vergleich mit der analogen Synthese ausgehend vom schwefelhaltigen Liganden **5** optimiert.



Schema 5 Synthese von {5-*t*-Bu-3-(PPh₂)-2-(SnPh₃)-C₆H₂}P(O)(O-*i*-Pr)₂ (**9**)

Die bei der Synthese von Verbindung **8** ebenfalls anfallenden zinnhaltigen Nebenprodukte (wahrscheinlich Zinnhydroxide bzw. Stannoxane) fallen in viel geringerem Umfang an, so dass Verbindung **9** ohne weitere Umkristallisation direkt

durch säulenchromatische Aufarbeitung (Kieselgel; Diethylether/Hexan 1:2) zugänglich ist.

Außerdem wurde versucht, die Reaktionssequenz durch Änderung der verwendeten Base zu beeinflussen. So wurde zum einen stöchiometrisch Tetramethylethyldiamin, TMEDA, zum LDA zugegeben bzw. wurde 2,2-6,6-Tetramethylpiperazin, LiTMP, verwendet. Durch beide Maßnahmen konnte die Ausbeute auf jeweils 16% erhöht werden, im Vergleich zu 10% bei der Reaktion mit reiner LDA. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wird Verbindung **9** rein als farbloser Feststoff erhalten. Auf die Analytik, insbesondere auf Auffälligkeiten im ^{119}Sn -NMR-Spektrum, sowie auf die Kristallstruktur wird in Kapitel 3.8 eingegangen.

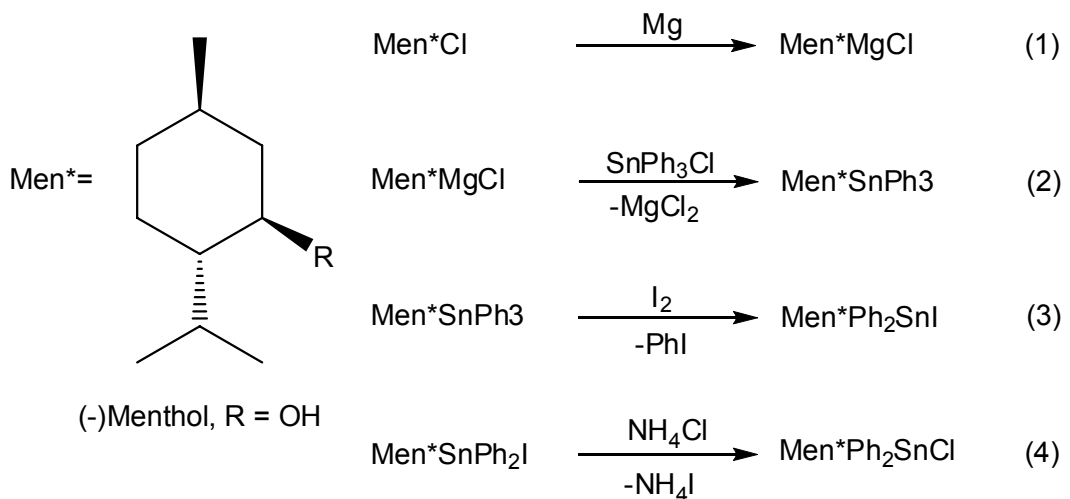
Anders als bei Ligand **5** gelang die Metallierung bereits bei -30°C in leicht verbesserten Ausbeuten im Vergleich zu Synthese von Zinnverbindung **8**. Deswegen wurde keine Metallierung bei 0°C durchgeführt.

3.4 Reaktionen mit RSnPh_2X (R = Men*, CH_2SiMe_3 ; X = Cl, F)

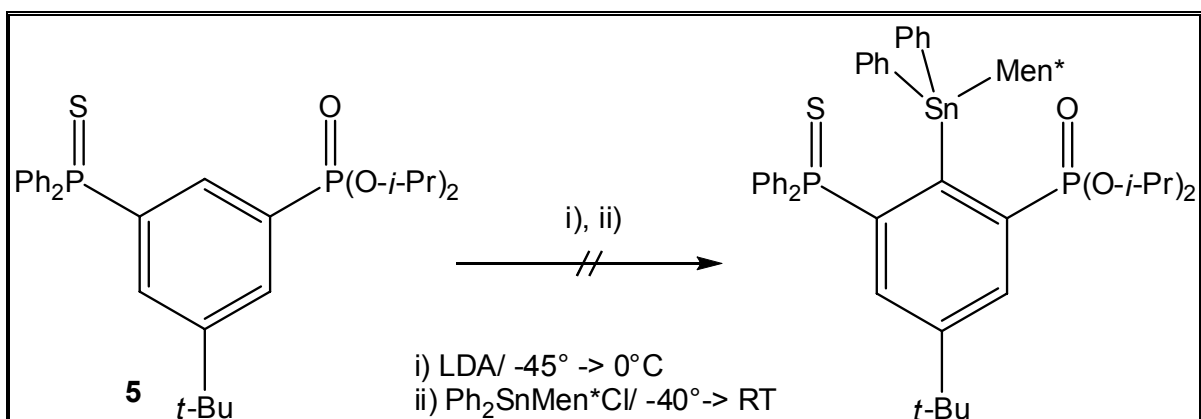
Ausgehend von den verwendeten Zangenliganden können auch chirale Zangenligand-Zinnverbindungen dargestellt werden, bei denen die chirale Information nah bzw. direkt am Zinnatom liegen kann. Dazu muss ein Phenylrest am Zinn ausgetauscht werden. Dies kann sowohl vor der Metallierung/Metathese-Reaktion geschehen als auch an der synthetisierten Zangenligand-Zinn(IV)-Verbindung mittels Substitutionsreaktionen am Zinn.

3.4.1 Versuchte Synthese von Di-*iso*-propyl {5-*tert*-Butyl-3-Diphenyl-Phosphinothioyl-2-[(2R,5S)-2-*iso*-Propyl-5-Methyl-Cyclohexyl)-(Diphenyl-Stannanyl)]-Phenyl} phosphonat

Um einen chiralen Substituenten direkt am Zinn anzubinden, sollte ein Phenylrest gegen einen Menthylrest (Men*) ausgetauscht werden.



Zunächst wurde (-)-Menthol mittels des LUCAS-Reagenz⁴¹ in das korrespondierende Menthylchlorid Men*Cl überführt. Die Anbindung an ein Zinn gelang über eine GRIGNARD-Reaktion (Gleichungen 1 und 2).⁴² Abschließend wurde die Zinn(IV)-Spezies mittels Iod (Gleichung 3) und Ammoniumchlorid (Gleichung 4) in Chloro-((2R,5S)-2-isopropoxyl-5-methyl-cyclohexyl)diphenylstannan überführt, das dann als an den O,C,S-koordinierenden Zangenliganden **5** angebunden werden sollte (Schema 6).

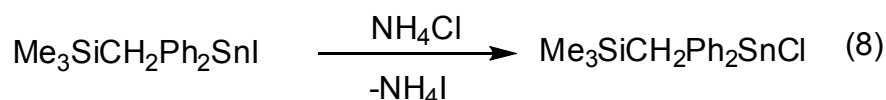
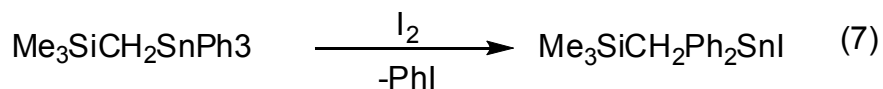
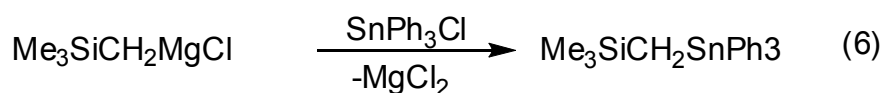
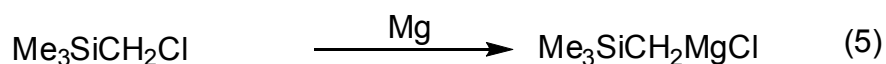


Schema 6 Versuch zur Synthese einer chiralen Sn(IV)-Verbindung

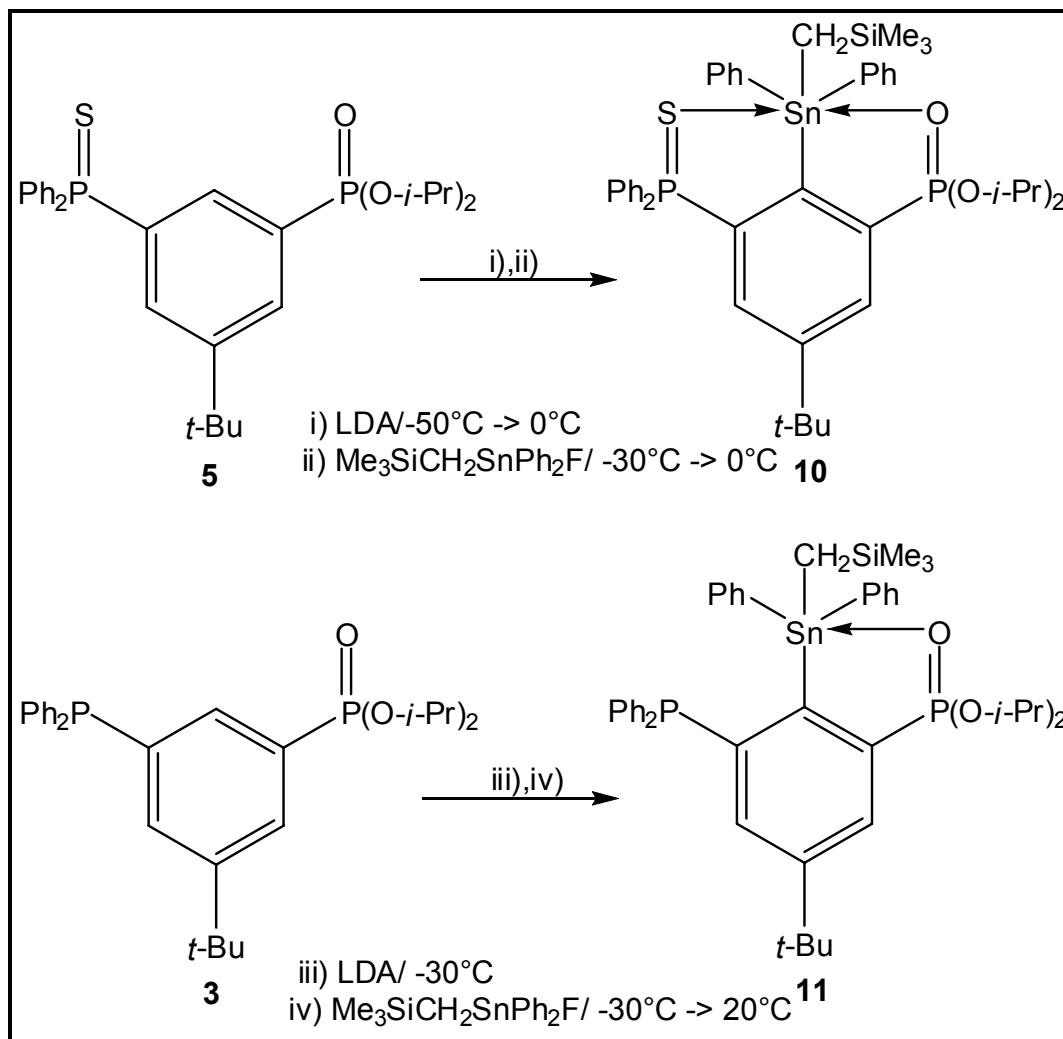
Diese Reaktion gelang leider nicht, wahrscheinlich aufgrund des großen sterischen Anspruchs der Menthylgruppe.

3.4.2 Synthese von Di-*iso*-propyl [5-*tert*-butyl-3-diphenyl-phosphinothioyl-2-(diphenyl-trimethylsilanyl-methyl-stannanyl)-phenyl] phosphonat (**10**) und Di-*iso*-propyl [5-*tert*-butyl-3-diphenylphosphonyl-2-(diphenyl-trimethylsilanyl-methyl-stannanyl)-phenyl] phosphonat (**11**)

Über eine analoge Syntheseroute⁴³, wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, wurde auch der Trimethylsilylmethyl-Substituent „CH₂SiMe₃“ an ein Zinnatom angebunden (Gleichungen 5–8).



Das Chlorotrimethylsilylmethyldiphenylstannan wurde mit dem lithiierten C,O–koordinierenden Phosphan **3** bzw. dem lithiierten O,C,S–koordinierenden Zangenligand **5** umgesetzt (Schema 7).



Schema 7 Synthese von Di-*iso*-propyl [5-*tert*-butyl-3-diphenylphosphinothioyl-2-(diphenyl-trimethylsilanyl-methyl-stannanyl)-phenyl] phosphonat (**10**) und Di-*iso*-propyl [5-*tert*-butyl-3-diphenylphosphonyl-2-(diphenyl-trimethylsilanyl-methyl-stannanyl)-phenyl] phosphonat (**11**)

Wie meist bei Metallierungen des Phosphansulfids **5** führt die Zugabe von LDA zu einem voluminösen farblosen Niederschlag, der nach zehn Minuten Reaktionszeit bei 0° C auftritt. Durch Zugabe des Chloro-(methyl-trimethylsilan)diphenylstannans löst sich der Niederschlag weitgehend wieder auf. Umsatzkontrollen mit einem Teil der abgenommenen Lösung zeigen im ³¹P-NMR-Spektrum ein neues Signalpaar (Anteil 6%), das aus zwei Dubletts ($J = 5,3$ Hz) bei 50,0 ppm und 18,9 ppm besteht. Diese Signale weisen Zinnsatelliten von 48 Hz bzw. 30 Hz auf. Es wurde untersucht, ob eine längere Reaktionszeit den Umsatz erhöht. Deswegen wurde nach einem weiteren Tag

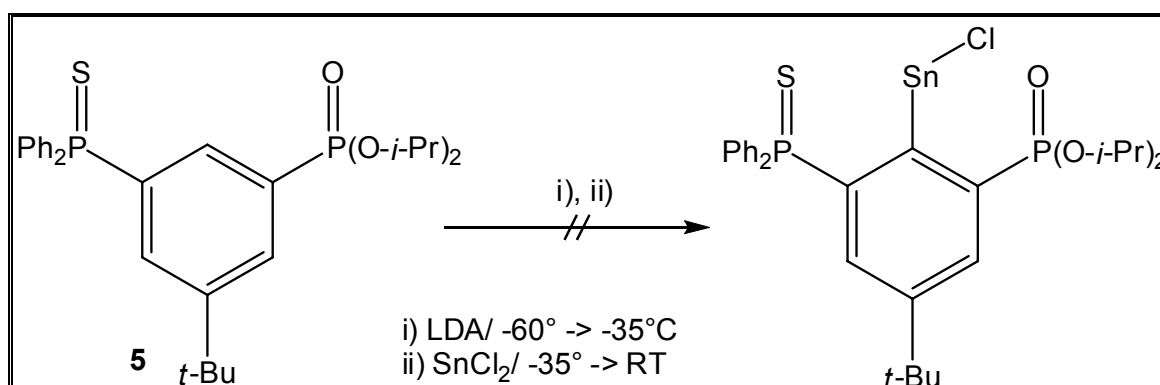
Rühren erneut ein Rohspektrum aufgenommen, das aber keine signifikante Verbesserung zeigte. Nach 14 Tagen jedoch war der Umsatz auf 2% gesunken. Mit dem Phosphan **3** waren die Umsatzraten für die Metallierung wieder besser. Allerdings brachte der Einsatz von TMEDA keine Verbesserung des Umsatzes und der Ausbeute. Diese Metallierung wurde auch bei 0° C durchgeführt, blieb aber bei dieser Temperatur ohne Erfolg. Die Aufarbeitung bedarf einer Gradientensäule zur Abtrennung zinnhaltiger Nebenprodukte, die einen ähnlichen R_f -Wert wie das Produkt aufweisen. Während der versuchten Umkristallisierung wurde das Phosphan durch Sauerstoff oxidiert, eine Isolierung der Verbindung **11** in kristalliner Form gelang nicht. Neben den Heterokern-NMR-Spektren zeigt aber auch das Massenspektrum deutliche Hinweise auf Verbindung **11**. Neben einem Massencluster bei 841,4 amu, welches der empirischen Formel $[C_{44}H_{56}O_3P_2SiSn+H]^+$ entspricht, findet sich der Hauptpeak bei 755,4 amu. Dieses weist das Isotopenmuster des Zinnkations $[C_{40}H_{45}O_3P_2Sn]^+$ auf, das vorliegt, wenn die CH_2SiMe_3 -Gruppe abgespalten wird. Die Elementaranalyse liefert korrekte Werte innerhalb der Fehlertoleranz für das Solvat $9 \cdot 0,5 CH_2Cl_2$. Die Bildung eines Dichlormethansolvats wird auch bei Verbindung **8** beobachtet.

3.5 Versuche zur Darstellung von Zinn(II)Verbindungen

Zunächst wurde versucht den *in situ* lithiierten O,C,S–koordinierenden Liganden **5** mit Zinn(II)chlorid, SnCl_2 , zu einem Organochlorstannylen umzusetzen. Die ersten Versuche mit Zinn(II)chlorid wurden allerdings gemäß den Literaturvorschriften^{34, 44, 45} bei tiefen Temperaturen von -40°C bis -30°C durchgeführt. Die späteren Ergebnisse mit Zinn(IV)-Elektrophilen (Kapitel 3.3 und 3.4) zeigten jedoch, dass die Reaktion höhere Temperaturen (0°C) erfordert und dass die Ausbeuten eher gering sind. Durch eine Synthese eines Stannylens basierend auf den Phosphanliganden **3** erhält man eine metallorganische Verbindung mit zwei freien Elektronenpaaren am Zinn(II) und am Phosphor(III). Diese Verbindung kann ihrerseits wieder als bidentater Ligand fungieren.

3.5.1 Versuchte Synthese von Di-*iso*-propyl [5-*tert*-butyl-3-diphenylphosphinothioyl-2-(zinn(II)chlorid)-phenyl] phosphonat

Die Reaktion wurde bei -30° in Diethylether mit LDA durchgeführt (Schema 8).

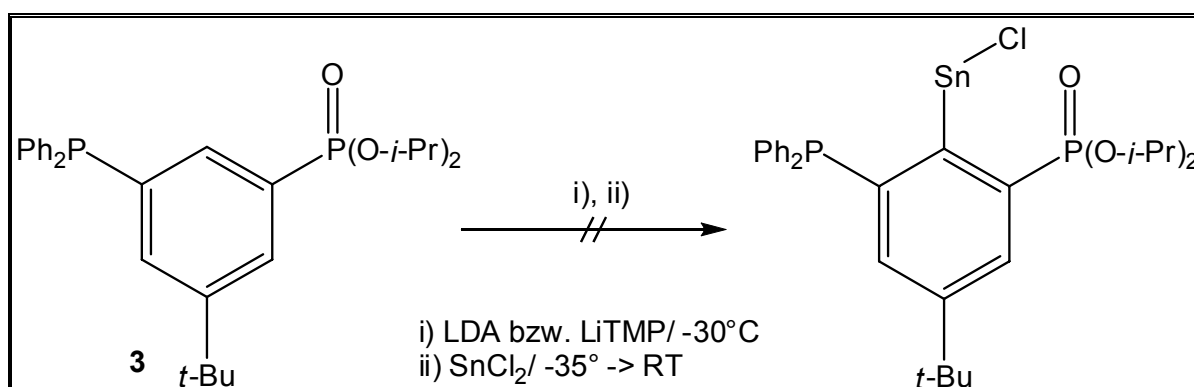


Schema 8 Versuch zur Synthese eines O,C,S–koordinierten Chlorstannylens

Sowohl das Filtrat als auch der abgetrennte Niederschlag zeigten im ^{31}P -NMR-Spektrum nur Signale des Liganden **5**, der durch Säulenchromatographie weitgehend zurückgewonnen wurde.

3.5.2 Versuchte Synthese von Di-*iso*-propyl [5-*tert*-butyl-3-diphenylphosphinoyl-2-(zinn(II)chlorid)-phenyl] phosphonat

Wie in den erfolgreichen Synthesen von Zinn(IV)-Verbindungen des Phosphans **3** wurde die Reaktion bei -30°C durchgeführt (Schema 8). Die Lösungsmittel(mengen) wurden variiert.



Schema 9 Versuch zur Synthese eines C,O–koordinierten Chlorstannylen

Anders als beim Umsatz mit Zinn(IV)–Halogeniden verlief eine Metallierung in Diethylether erfolglos. Daher wurde erstmals die Reaktion in einem unpolaren Lösungsmittel (Hexan) getestet, da für N,C,N–koordinierende Zangenliganden nachgewiesen wurde, dass die Lithiierung in Hexan ein intramolekularer, von den Stickstoffatomen unterstützter Prozess ist und gegenüber der Verwendung von Ethern Vorteile aufweist.⁴⁶ Außerdem erfolgt die Isolierung von Stannylenen mittels Extraktion aus Hexan^{34, 44}, so dass eine Abtrennung vom nicht reagiertem Ligand leichter inert durchzuführen ist. Ein parallel durchgeführtes Deuterierungs-Experiment (siehe Kapitel 3.2.2) zeigte, dass die Metallierung mit geringem Umsatz erfolgreich war. Laut ^{31}P –NMR–Spektrum enthielt die Rohlösung neben ca. 90% nicht umgesetztem Liganden **3** nur eine weitere phosphorhaltige Spezies, die zwei Dubletts bei $-11,2$ ppm und $48,8$ ppm mit einer Kopplungskonstante von jeweils $8,9$ Hz zeigte. Die Integration weist aber ein Verhältnis von 2:1 zugunsten des Tieffeldsignals auf. Zinn-Satelliten konnte aufgrund der kleinen *scan*–Anzahl (64) nicht detektiert werden. Ein im weiteren Verlauf der Aufarbeitung aus Hexan

präzipitiertes rotes Öl enthielt ebenfalls diese neuen Signale, die dem in Abb. 4 postulierten Stannylen zugeordnet werden. Der Hauptanteil des Öls bestand zu ca. $\frac{3}{4}$ wiederum aus der Phosphanverbindung **3**. Neben den bereits beschriebenen Signalen bei 48,8 ppm ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) \approx 200$ Hz) und -11,1 ppm (Signale 1 und 6, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ jeweils 8,9 Hz) traten noch zwei weitere Paare von Phosphorsignalen ($J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ jeweils 7,8 Hz) auf, die in Abbildung 4 mit den Nummern 2-4 markiert sind.

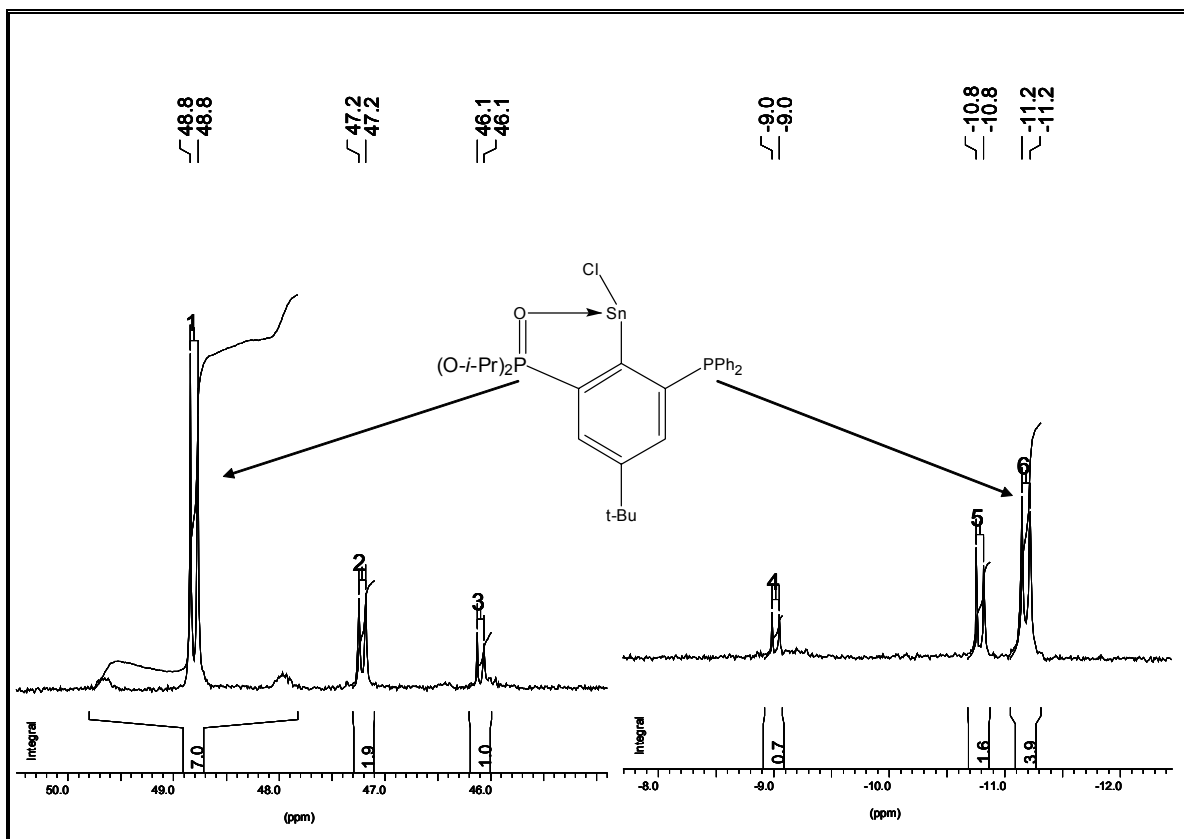


Abb. 4 ^{31}P -NMR-Spektrum nach Umsetzung von Phosphan **3** mit LDA und SnCl_2

Das Signal 2 bei 47,2 ppm weist ebenfalls ^{119}Sn -Satelliten ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) \approx 200$ Hz) auf. Das zum Dublett des Signals 2 korrespondierende Signal ist das mit 5 gekennzeichnete Dublett.

Somit enthält die Probe zwei Verbindungen, die zwei miteinander koppelnde Phosphoratome und Zinn enthalten sowie eine weitere zinnfreie Verbindung (Signale 3 und 4).

Das ^{119}Sn -Spektrum (Abb. 5) weist neben einem kleinen Singulett bei 100,5 ppm zwei Dubletts bei 123,0 ppm ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 211$ Hz) und 118,6 ppm ($J(^{119}\text{Sn}-$

^{31}P) = 211 Hz) auf. Der Abstand zwischen diesen Dubletts ist somit 494 Hz. Dies wäre für eine ^{119}Sn - ^{31}P -Kopplungskonstante ein sehr hoher Wert, außerdem ist anzumerken, dass die Signale der Phosphanfunktionalität im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 4) keine ^{119}Sn -Satelliten aufweisen.

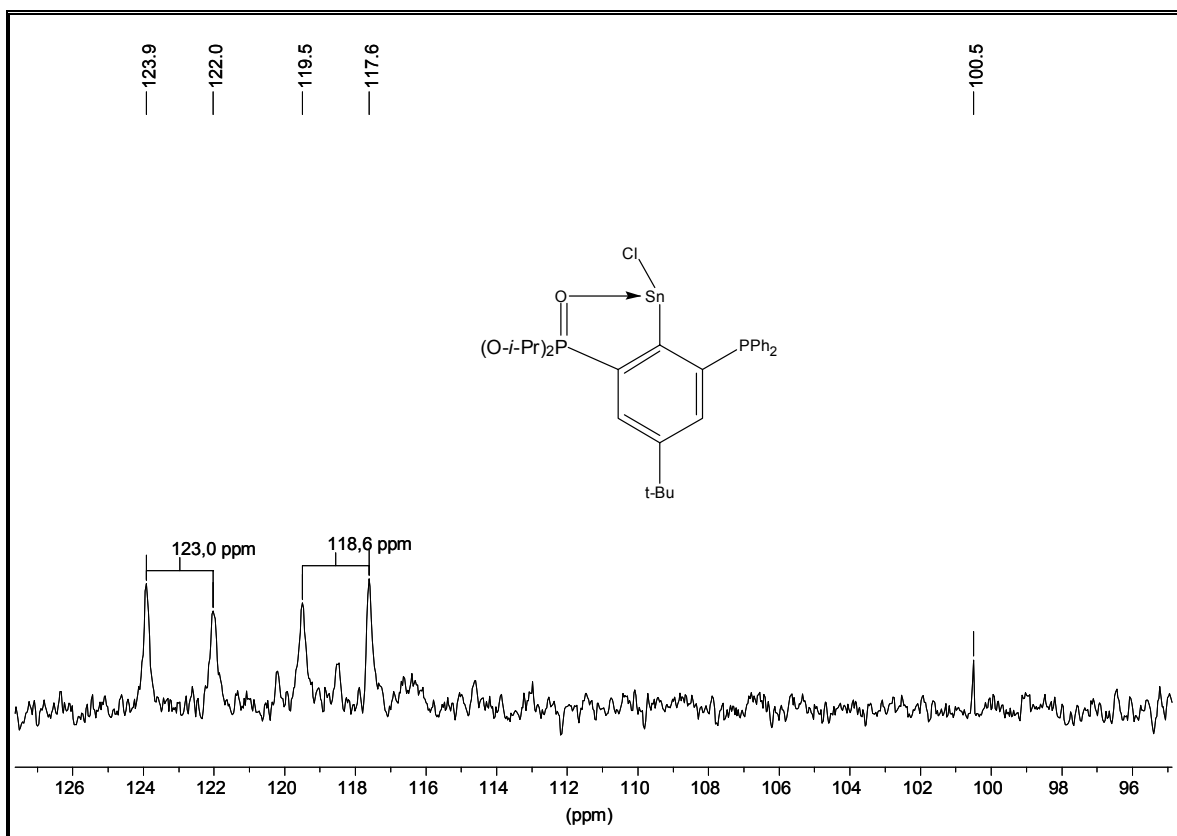


Abb. 5 ^{119}Sn -NMR-Spektrum nach Umsetzung von Phosphan **3** mit LDA und SnCl_2

Das O,C,O-koordinierte Stannylene⁴⁵ verschiebt im ^{119}Sn -Spektrum bei -99,7 ppm ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 116$ Hz) und weist damit deutlich andere Werte auf.

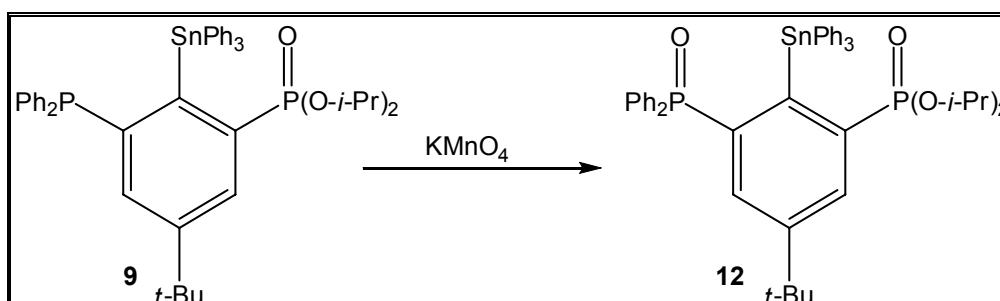
Eine Isolierung des Stannylen gelang nicht, so dass die genaue Identität der zu den Signalen zugeordneten Verbindung(en) in Abb. 4 und Abb. 5 ungeklärt blieb. Nach vier Tagen enthielt die Probe, von der die o.a. Spektren gemessen wurden, laut ^{31}P -NMR-Spektrum fast nur noch den Liganden **3**.

3.6 Reaktivität der Triphenylphosphan–Zinnverbindungen gegenüber Oxidationsmitteln

Durch Oxidationsreaktion am Phosphoratom des Phosphans können die O,C–koordinierten Zinnverbindungen **9** und **11** in Zangenligand–Zinn–Verbindungen des Typs O,C,Y überführt werden. Bei Oxidationsreaktionen, in denen ein Sauerstoffatom eingeführt wird ist $Y = O$. Oxidationen mit Schwefel ergeben die in Kapitel 3.3.1 bzw. 3.4.2 beschriebenen Zinnverbindungen. Oxidation mit Selen führt zu einer selenhaltigen Zangenligand–Verbindung, die im Vergleich zu anderen Zangenliganden eher selten sind.⁴⁷⁻⁴⁹ Se,C,Se-kordinierte Zinnverbindungen sind bisher noch unbekannt.

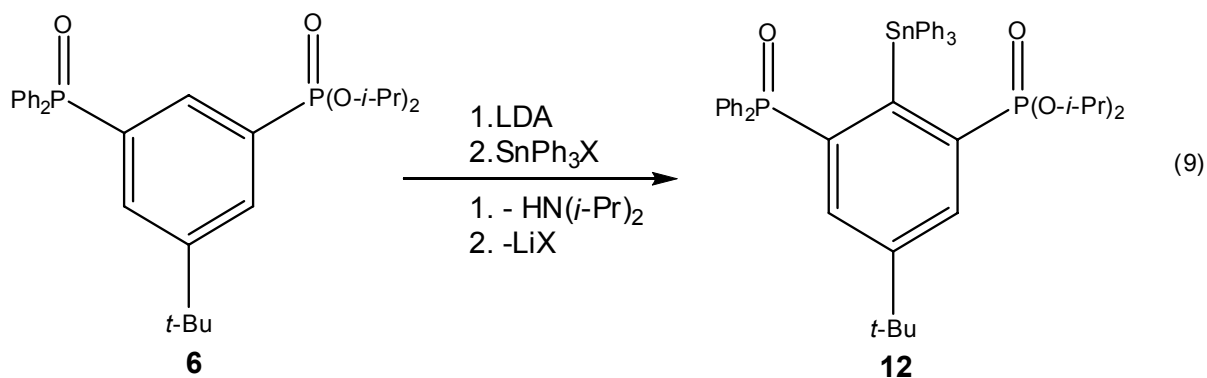
3.6.1 Synthese von Di-*iso*-propyl [5-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphinoyl)-2-(triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat (**12**)

Das Phosphan in der Tetraorganozinnverbindung **9** wird durch molekularen Sauerstoff, nur sehr langsam zum Phosphanoxid umgesetzt. Verwendet man für die Oxidation eine 30%-Wasserstoffperoxid-Lösung, H_2O_2 , so wird die Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom C(1) und dem Triphenylzinnrest gebrochen. Durch eine Oxidation mit Kaliumpermanganat⁵⁰⁻⁵² kann allerdings das Phosphan **9** in guten Ausbeuten in die Verbindung **12** überführt werden (Schema 10).



Schema 10 Synthese der Verbindung **12** mittels Oxidationsreaktion

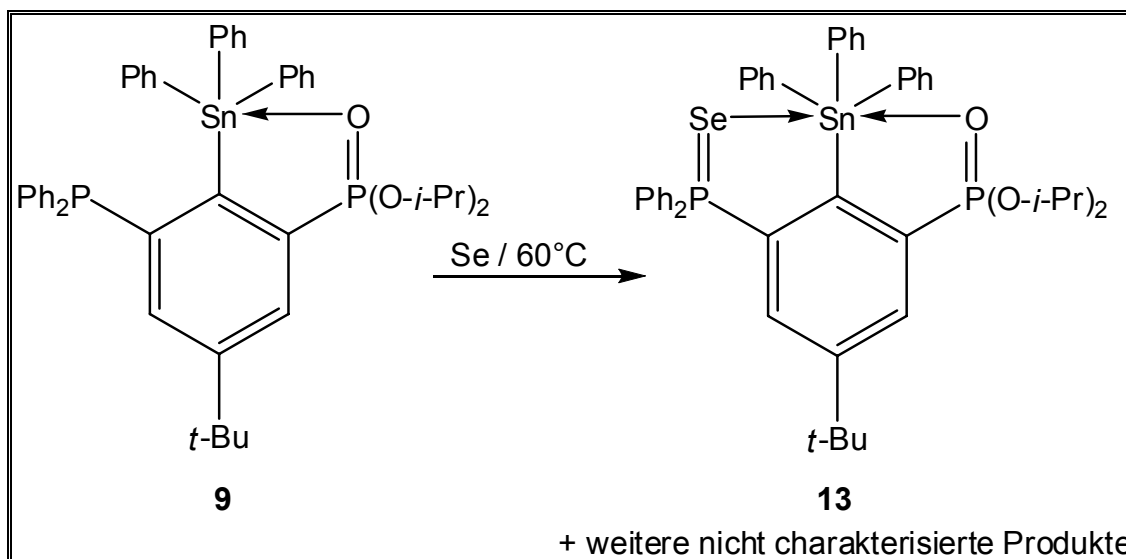
Prinzipiell sollte die Tetraorganozinnverbindung **12**, dessen Struktur in Kapitel 3.8 beschrieben wird, auch durch Metallierung des unsymmetrischen Zangenliganden {3-*t*-Bu-5-[P(O)Ph₂]-C₆H₃}P(O)(O-*i*-Pr)₂ (**6**) zugänglich sein.



Im Verlauf dieser Arbeit wurde diese Metallierungs/Metathese-Sequenz (Gleichung 9) allerdings nicht untersucht.

3.6.2 Synthese von Di-*iso*-propyl [5-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphinoselenoyl)-2-(triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat (**13**)

Die Oxidationsreaktion mit Selen wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht (Schema 11).



Schema 11 Synthese von Di-*iso*-propyl ester [5-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphinoselenoyl)-2-(triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat (**13**)

Die Organozinnverbindung **9** wurde mit elementarem Selen in einem 5 mm-NMR-Röhrchen in Benzol- d_6 vermischt. Anhand der Verringerung des Signals für das Phosphan bei -3,7 ppm kann der Fortschritt der Reaktion beobachtet werden. Nach einem Tag bei Raumtemperatur war das Spektrum nahezu unverändert verglichen mit einem Spektrum, das vor der Reaktion aufgenommen wurde. Es fand also noch keine Oxidation bzw. andere Reaktion statt. Nach vier Stunden bei 50–60° C war der Eduktanteil auf ~70% verringert (Abb. 6).

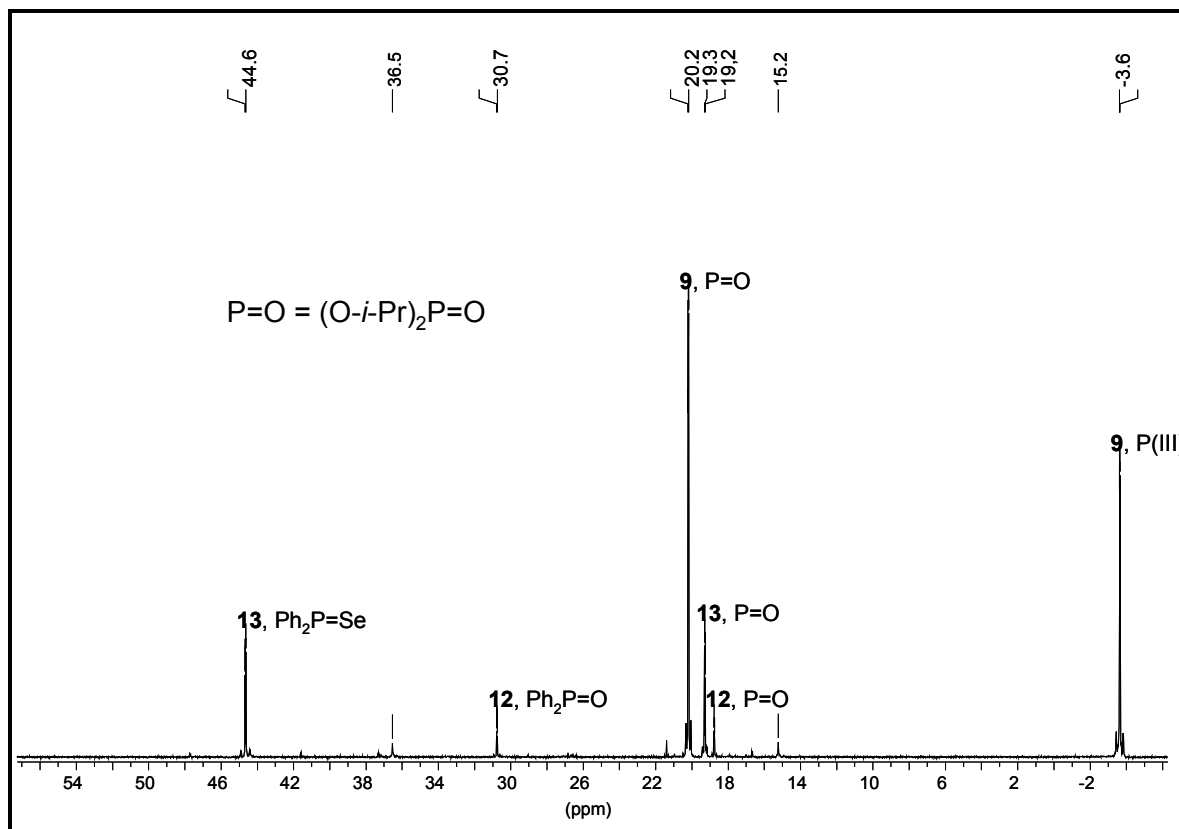


Abb. 6 ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohprodukts von der Reaktion von Selen mit {5-*t*-Bu-3-[PPh₂]-2-(SnPh₃)-C₆H₂}P(O)(O-*i*-Pr)₂ (**9**) nach vier Stunden Reaktionszeit bei 50–60° C

Die Signale bei 20,2 ppm und -3,6 ppm gehören zum Phosphan **9**. Dieses wurde in geringen Umfang durch Luftsauerstoff oxidiert. Die daraus resultierende Verbindung **12** wird durch die Signale bei 30,7 ppm und 19,2 ppm identifiziert. Das Signal des Phosphansenenids der Selenverbindung **13** weist die größte Tieffeldverschiebung (44,6 ppm) sowie ^{119}Sn - und ^{77}Se -Satelliten von 60 Hz bzw. 725 Hz auf. So ist im ^{119}Sn -Spektrum der gleichen Probe neben dem Signal der Verbindung **9** bei -181,4 ppm ein weiteres Signal mit gleichem Aufspaltungsmuster (dd) bei -190,4 ppm dazugekommen. Um den Umsatz zu erhöhen wird weitere zehn Stunden auf 50–60° C erwärmt, wodurch der Anteil der Organoselenverbindung **13** auf ca. $\frac{1}{3}$ ansteigt, während über die Hälfte des Phosphans **9** weiterhin noch nicht abreagiert ist. Durch weiteres Erwärmen über einen längeren Zeitraum wird das Verhältnis von Selenverbindung **13** zu Phosphan **9** zwar erstmals zugunsten von **13** verschoben, allerdings treten verstärkt neue Nebenprodukte auf, wie aus Abb. 7 ersichtlich wird.

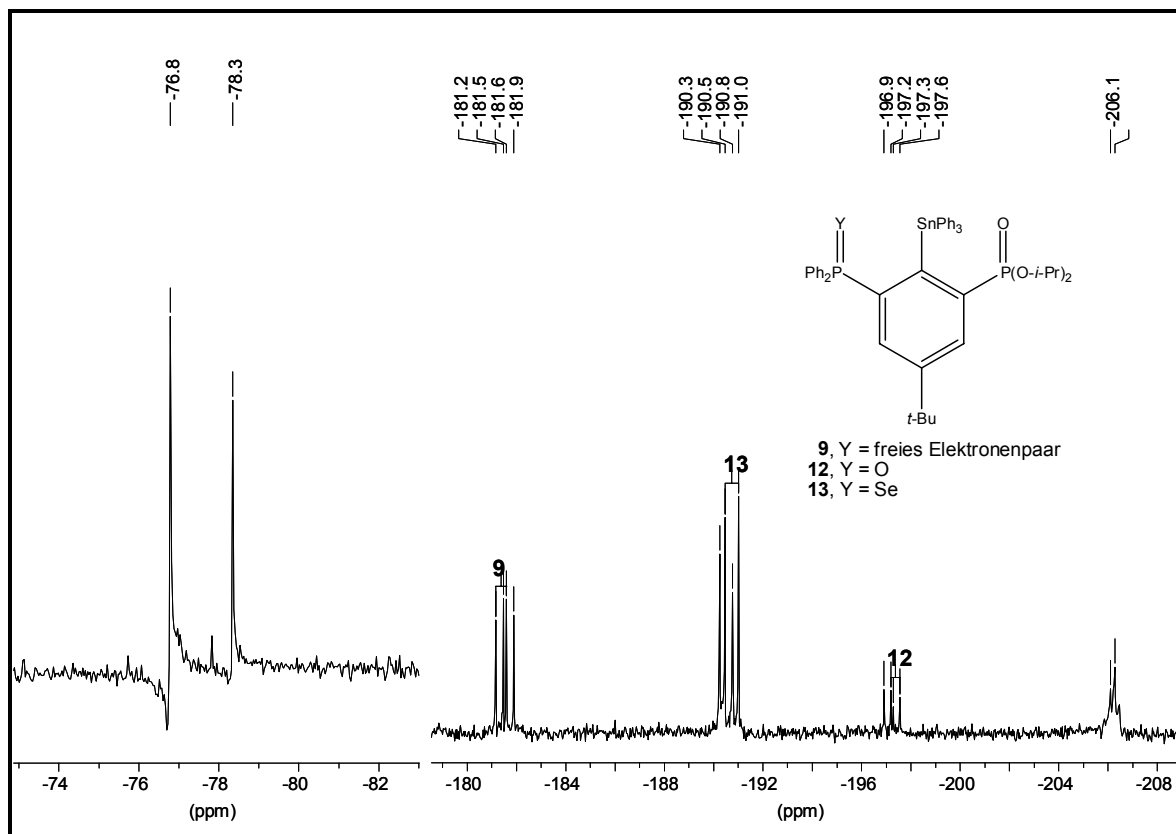
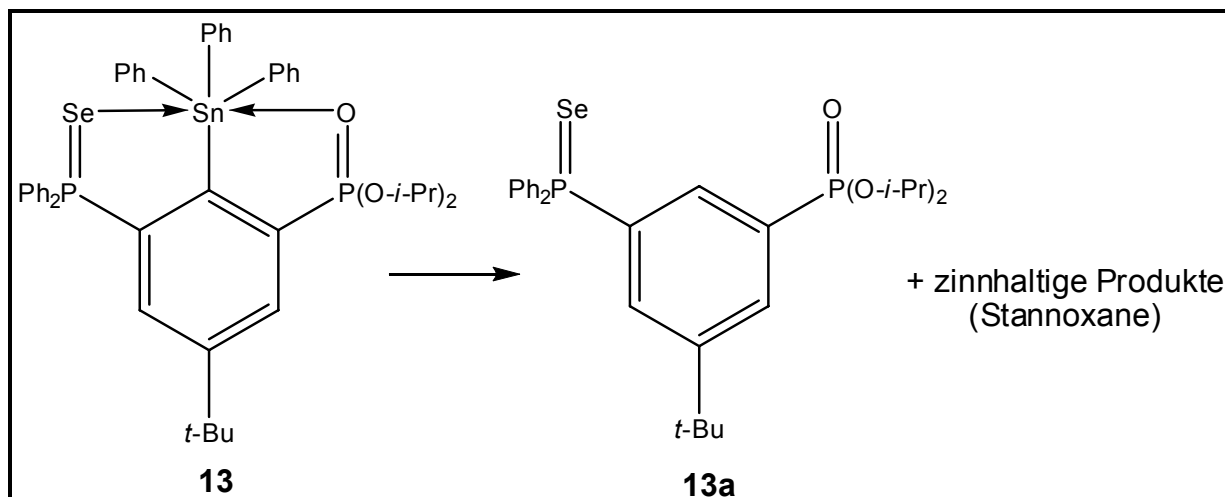


Abb. 8 ^{119}Sn -NMR-Spektrum von der Reaktion Selen mit $\{5\text{-}t\text{-Bu-3-[PPh}_2\text{]-2-(SnPh}_3\text{)-C}_6\text{H}_4\}\text{P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2$ (**9**) nach einer Woche Reaktionszeit bei $50\text{--}60^\circ\text{C}$

Das Dublett von Dublett bei $-181,5\text{ ppm}$ ($J(^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}) = 48\text{ Hz}$ und 34 Hz), das Dublett von Dublett bei $-190,6\text{ ppm}$ ($J(^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}) = 60\text{ Hz}$ und 28 Hz) sowie das Dublett von Dublett bei $-197,3\text{ ppm}$ ($J(^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}) = 41\text{ Hz}$ und 31 Hz) sind aufgrund ihrer δ -Werte, Kopplungskonstanten und Intensität gut den Verbindungen **9**, **13** und **12** zuzuordnen. Neu und unbekannt ist ein Multiplett bei $-207,9\text{ ppm}$ dessen Kopplungskonstanten aufgrund einer Signalverbreiterung (Linienbreite = $13,3\text{ Hz}$) nicht exakt zu bestimmen sind. Die beiden Singulets bei $-76,8$ und $-78,3$, sind $173,9\text{ Hz}$ voneinander entfernt und somit wahrscheinlich kein Dublett. Aufgrund dieser beiden Spektren (Abb. 7–Abb. 8) wird folgende Abbaureaktion postuliert (Schema 12).

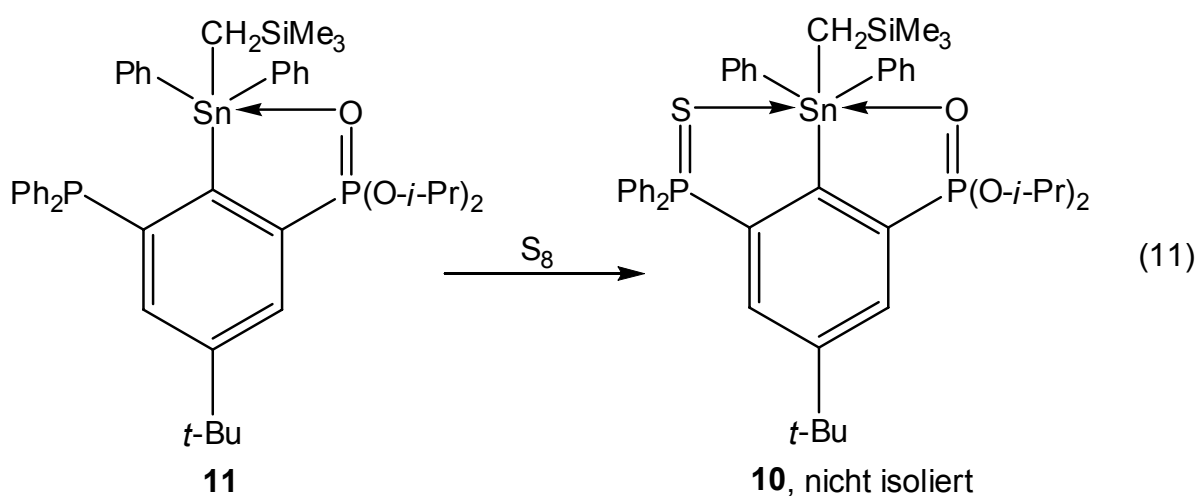
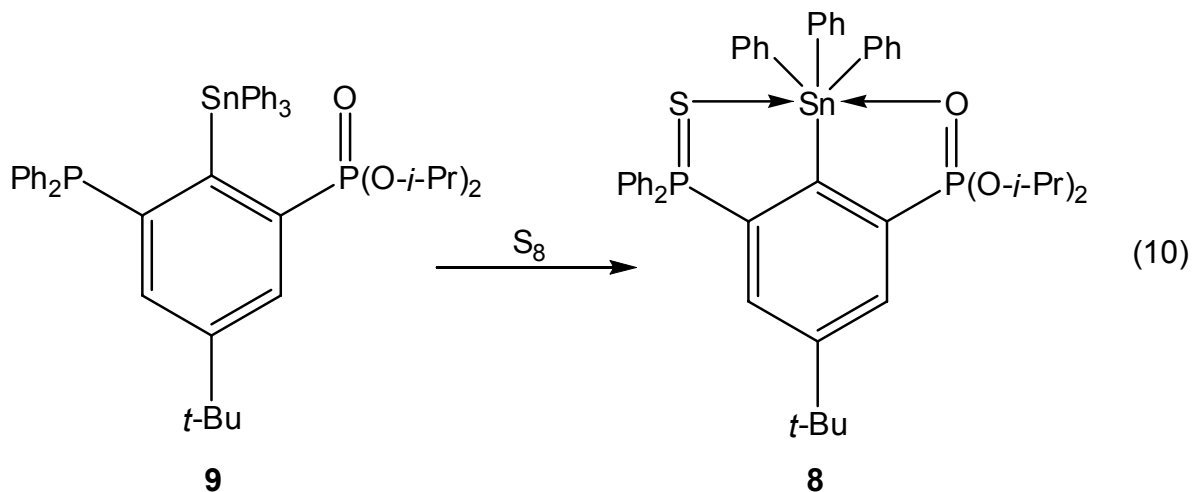


Schema 12 Postulierte Zersetzung des Di-*iso*-propylester [5-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphinoselenoyl)-2-(triphenylstannyl)phenyl]-phosphonats (**13**)

Der Selenligand **13a** weist im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Dubletts auf, wahrscheinlich die Signale bei 36,4 ppm und 16,6 ppm in Abb. 7. Der abgespaltene Zinn(IV)-Rest wird wahrscheinlich durch Wasserspuren zu Stannolen und Stannoxanen abreagieren, wodurch die Singulets im ^{119}Sn -Spektrum erklärt wären (Ph_3SnOH : -82,5 ppm, $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$: -85,5 ppm, jeweils in CDCl_3).⁵³ Wird die Reaktion in Toluol für zehn Stunden bei 110° C durchgeführt, ist die Abbaureaktion deutlich beschleunigt. Allerdings zersetzt sich selbst die rein isolierte Verbindung **13** in C_6D_6 bei Raumtemperatur nach einigen Wochen.

3.6.3 Versuchte Synthese von Di-*iso*-propyl [5-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphinothioyl)-2-(diphenyl-trimethylsilanyl-methylstannanyl)phenyl]-phosphonat

Durch Oxidation mit einem Überschuss elementaren Schwefels in Diethylether kann Verbindung **9** problemlos in das schwefelhaltige Derivat **8** umgesetzt werden (Gleichung 10). Nach drei Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur war keine Phosphor(III)-Verbindung mehr vorhanden. Die Reinigung erfolgte durch zweimalige Säulenchromatographie (Kieselgel), wobei Lösungsmittelgemische verschiedener Zusammensetzung aus Diethylether und Hexan verwendet wurden.



Die Ergebnisse bei der analogen Reaktion (Gleichung 11) mit Verbindung **11** weisen einige Gemeinsamkeiten mit der Oxidation der Organozinnverbindung **9** mit Selen auf (Kapitel 3.6.2). Diese Reaktion wurde ebenfalls bei verschiedenen Temperaturen untersucht, da die Oxidation gehemmt ist, d.h. dass nach mehreren Tagen Rühren in Diethylether mit einem Überschuss Schwefel bei Raumtemperatur noch immer ca. 50% des Phosphan nicht abreagiert sind. Ein weiteres Drittel besteht aus dem durch Oxidation mit Schwefel erhaltenen Produkt **10**, das restliche Sechstel ist das Oxidationsprodukt von Phosphan **11** mit Sauerstoff. Durch Erhitzen der Lösung auf die Siedetemperatur des Diethylethers für zweimal sechs Stunden erhöht sich der Anteil des Produkts **10** auf über 50%, während der Anteil an nicht reagiertem Phosphan **11** auf ca. 30% zurückgeht. Um den Umsatz vollständig zu gewährleisten wurde der Ether durch Toluol ersetzt und zweimal sechs Stunden auf die Siedetemperatur des Toluols erwärmt. Dadurch

wurde der Phosphor (III) zwar vollständig oxidiert, allerdings wurde auch wieder eine Spaltung der Kohlenstoff–Zinn–Bindung beobachtet, da Signale des O,C,S–koordinierenden Liganden **5** detektiert wurden. In der nachfolgenden säulenchromatografischen Aufarbeitung wurde dieser auch isoliert. Außerdem wurde eine weitere Fraktion erhalten, die ein *iso*-Propyl-Thiophosphorsäureester-Derivat (65,4 ppm) enthielt (siehe auch Kapitel 2.4.1).⁵⁴ Dies würde bedeuten, dass unter den o.a. Reaktionsbedingungen sogar die Bindung zwischen dem zentralen Aromaten und dem Phosphorsäureester gebrochen wurde (Abb. 9).

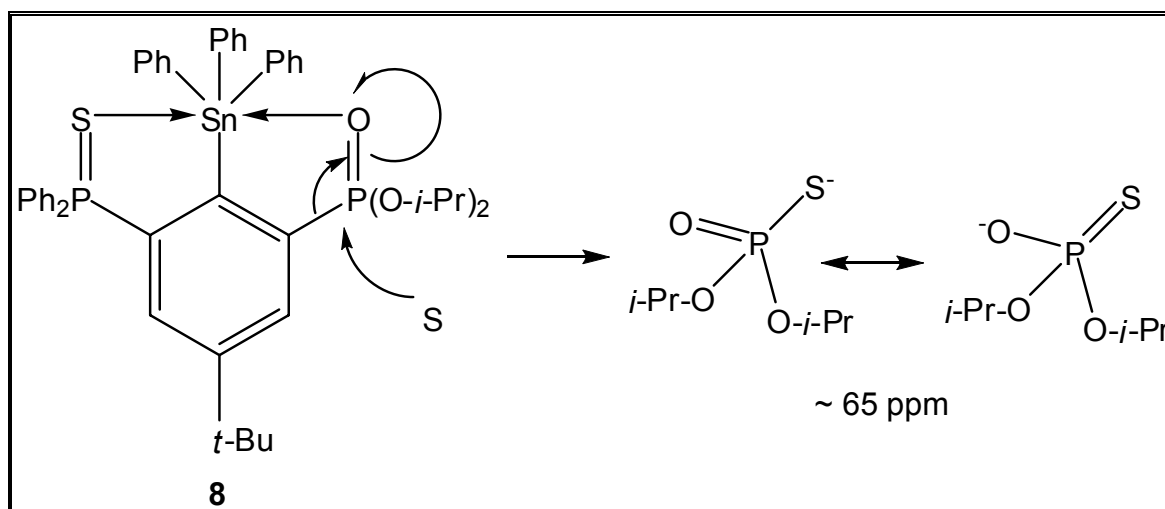


Abb. 9 Spaltung der C-P-Bindung durch Schwefel

Aufgrund dieser Beobachtungen wurde ein weiteres Experiment im NMR-Maßstab mit einem geringen Überschuss Schwefel und Toluol bzw. C_6D_6 als Lösungsmittel wiederholt. Nach anderthalb Stunden Erhitzen am Rückfluss erfolgte noch kein Umsatz. Erhitzen für weitere anderthalb Stunden führten dazu, dass ca. 50% des Phosphans **11** abreagiert waren, allerdings diesmal hauptsächlich zum gewünschten Phosphansulfid **10**. Freier Ligand bzw. aufgrund von Sauerstoff herrührende Oxidationsprodukte waren nur in sehr geringen Umfang nachzuweisen. Weitere drei Stunden bei $110^\circ C$ verändern das zuvor beschriebene Stoffverhältnis der Hauptkomponenten nicht, allerdings nimmt der Anteil der Signale der Nebenprodukte zu. Wie im Falle der isolierten selenhaltigen Verbindung **13** veränderte sich die Zusammensetzung der letzten NMR-Probe bei Raumtemperatur (Abb. 10).

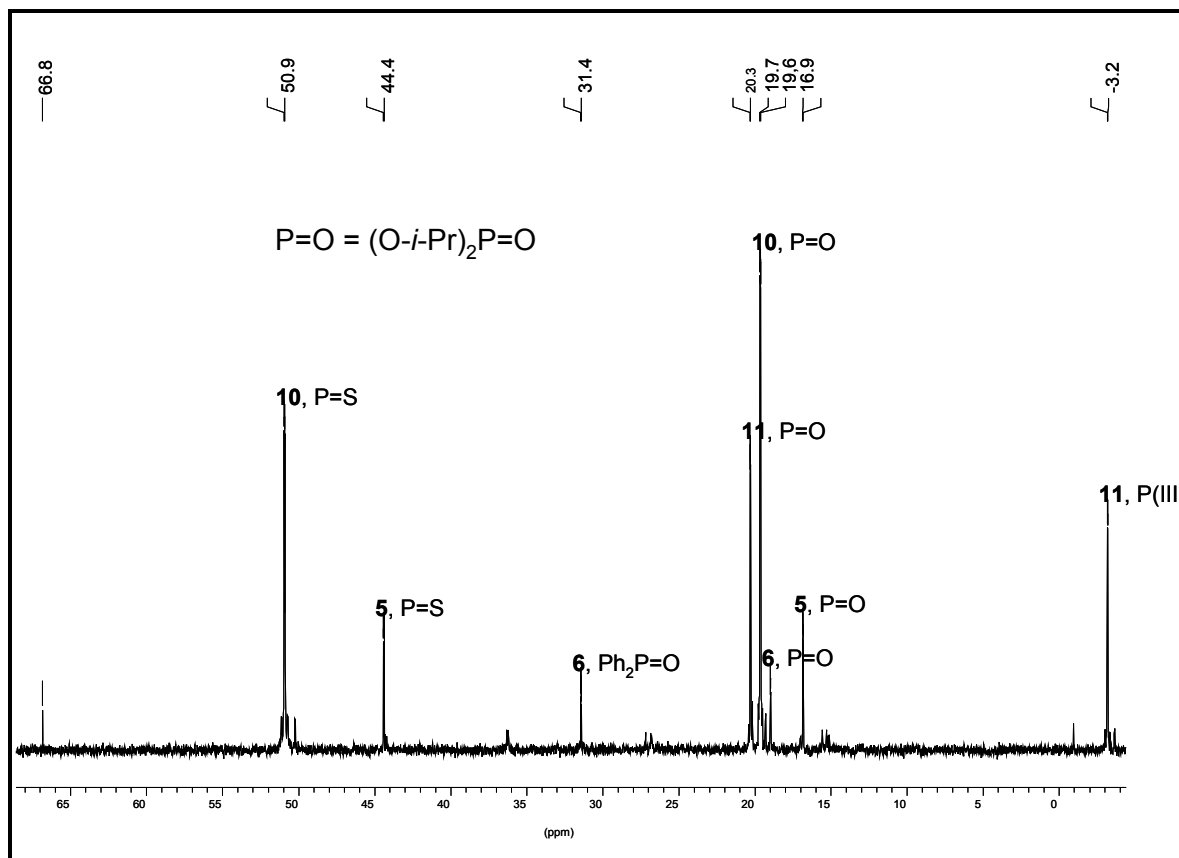
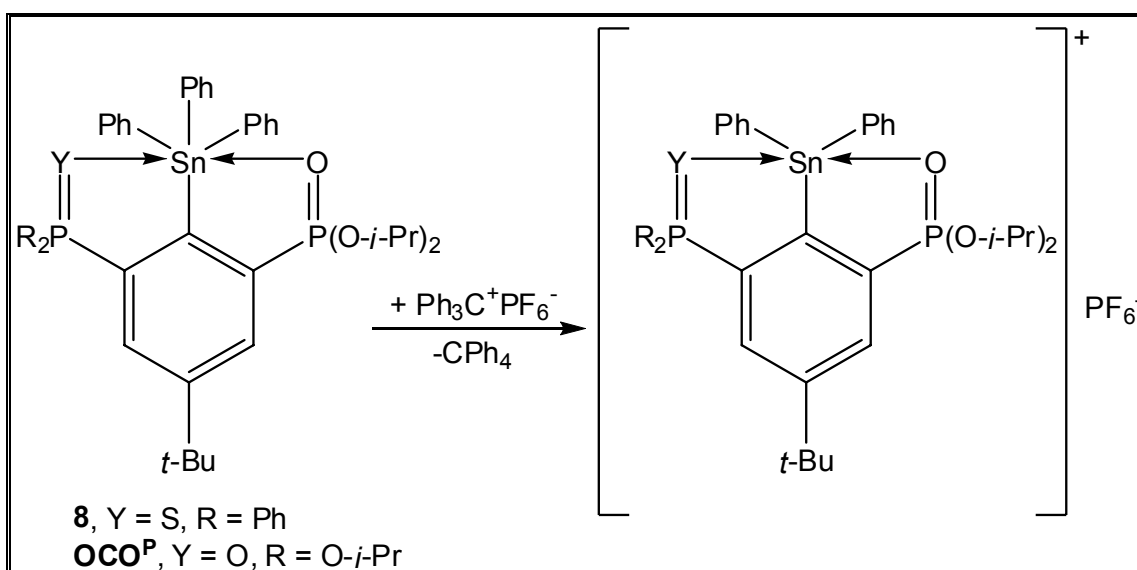


Abb. 10 ^{31}P -NMR-Spektrum von der Reaktion Schwefel mit
 $\{5\text{-t-Bu-3-[PPh}_2\text{]-2-(SnPh}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3\text{)-C}_6\text{H}_2\}\text{P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2$ (**11**).
 Nachweis von Zerstörungsprodukten

Der Anteil des gewünschten Produkts **10** (Signale bei 50,9 ppm und 19,7 ppm) ist mit ca. 60% zwar der Größte, allerdings beträgt der Anteil an nicht reagiertem Phosphan **11** immer noch ein Viertel. Die Signale bei 31,4 ppm und 16,9 ppm sind einem zinnfreien O,C,O'-System zuzuordnen. Der Anteil an freiem O,C,S-koordinierenden Ligand **5** ist drastisch auf ca. 10% angestiegen, die Zinn-Kohlenstoffbindung wurde demnach wieder gebrochen. Das kleine Singulett bei 66,8 ppm und ein bei der Reaktion auftretender unangenehmer Geruch (siehe Kapitel 2.4.1) weisen darauf hin, dass zusätzlich ein Thiophosphorsäureester entstanden ist.^{54,55} Aufgrund der geringen verwendeten Stoffmenge wurde auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet.

3.7 Synthese von intramolekular koordinierten Zinnkationen und zinnhaltiger Heterocyclen

Wie bereits bei den symmetrischen O,C,O–koordinierten Zinnverbindungen **OCO^P**⁵⁶ sollte auch von der unsymmetrisch O,C,S–koordinierten Zinnverbindung **8** durch Abstraktion einer Phenylgruppe ein Organozinnkation generiert werden (Schema 13).



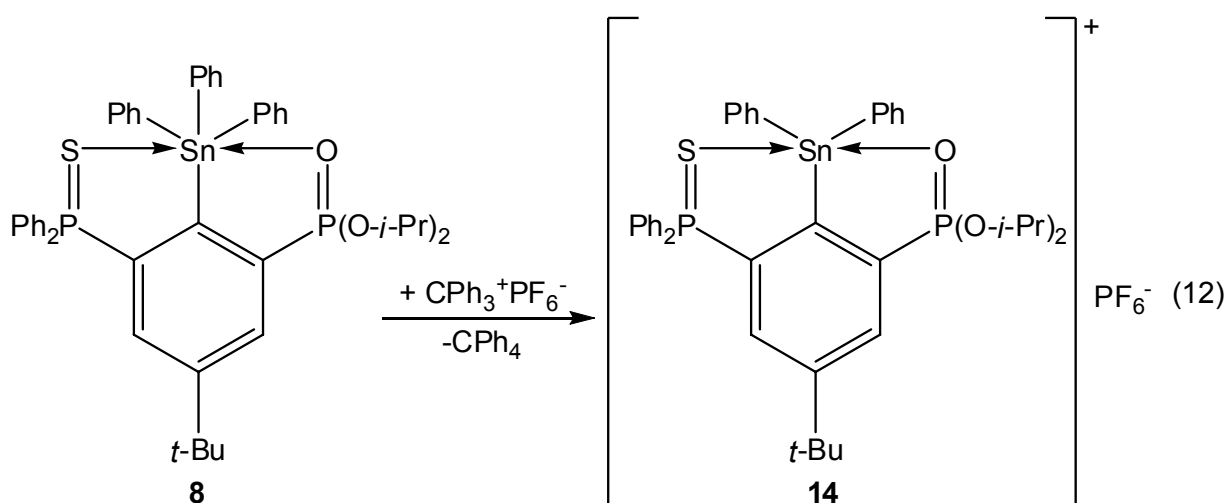
Schema 13 Synthese von Organozinnkationen mittels $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{PF}_6^-$

Dazu bedient man sich des ionogenen Reagenzes Triphenylmethylhexafluorophosphat, $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{PF}_6^-$.⁵⁷ Triebkraft ist die Bildung des sehr stabilen Tetraphenylmethans. Das nicht koordinierende Anion PF_6^- verbleibt an dem sich neu gebildeten Organozinnkation. Allerdings toleriert dieses Reagenz nicht freie Phosphanfunktionalitäten¹, so dass die Verbindung **9** nicht auf diese Weise zum korrespondierenden Organozinnkation umgesetzt werden kann. Außerdem sollte untersucht werden, ob und wie sich aus dem Organozinnkation ein zinnhaltiger Heterocyclus bildet (Gleichung 14). Diese durch Nukleophile (u.a. Wasser) induzierte Reaktion ist bei den O,C,O–koordinierten Organozinnkationen ausgiebig untersucht worden.⁵⁶

¹ Bradtmöller, G.; unveröffentlichte Arbeiten, Universität Dortmund.

3.7.1 Synthese von [4-*tert*-Butyl-2-(di-*iso*-propoxyphosphoryl)-6-(diphenylphosphinothioyl)phenyl]diphenylstannyl Hexafluorophosphat (**14**)

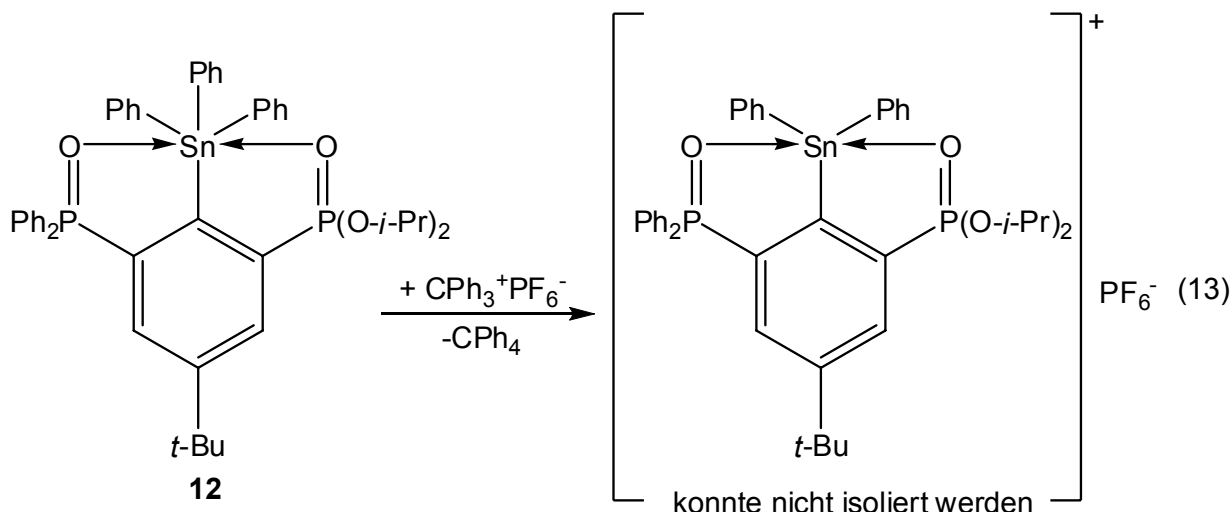
Wie bei der symmetrischen O,C,O-koordinierten Zinnverbindung {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]₂C₆H₂}SnPh₃ (**OCO^P**, Schema 13) gelang mittels Triphenylmethylhexafluorophosphat, CPh₃⁺PF₆⁻, die Synthese des Triorgano-Zinnkations **14** (Gleichung 12), das durch zwei verschiedene Heteroatome koordiniert wird.



Das Organozinnkation **14** erwies sich als luft- und feuchtigkeitsstabil. Aufgrund der engeren Bindung des Phosphanoxid-Sauerstoffs an das Zinn (siehe auch Kapitel 3.8.3) verringert sich die Wellenzahl der P=O-Valenzschwingung von 1241 cm⁻¹ auf 1155 cm⁻¹. Die Auswirkungen der Ladung auf die NMR-Verschiebungen sowie die Struktur wird in Kapitel 3.8 diskutiert.

3.7.2 Versuchte Synthese von [4-*tert*-Butyl-2-(di-*iso*-propoxyphosphoryl)-6-(diphenylphosphinoyl)phenyl]diphenylstannyl hexafluorophosphat

Die O,C,O'-koordinierte Zinnverbindung **12** sollte ebenfalls zu ihrem korrespondierenden Kation mittels Triphenylmethylhexafluorophosphat umgesetzt werden (Gleichung 13).

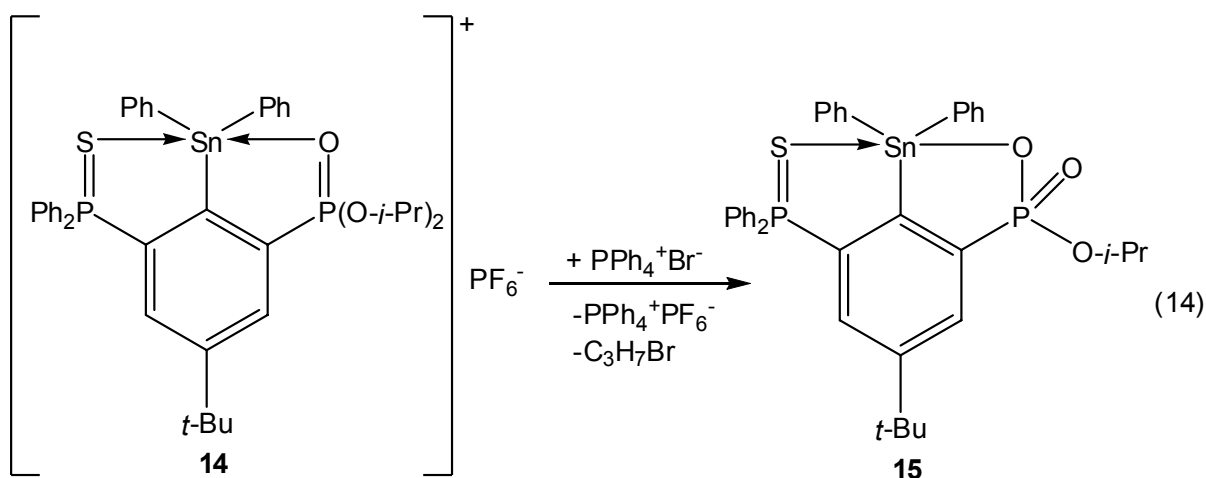


Anders als beim schwefelhaltigen Derivat erfolgte die Umsetzung bereits bei Raumtemperatur. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt eine neue Verbindung mit zwei Dubletts bei 42,8 ppm und 26,6 ppm also bezüglich der Ausgangsverbindung eine deutliche Verschiebung ins tiefere Feld um ca. 10 ppm für das Phosphanoxod und ca. 8 ppm für den Phosphonsäureester. Eine Kopplungskonstante kann aufgrund der Linienbreiten der Signale (4,1 Hz bzw. 3,9 Hz) nicht exakt ermittelt werden. In weiteren Verlauf der Aufarbeitung und bei Kristallisierungsversuchen verringerte sich der Anteil dieser Verbindung und es erschienen neue Signale, die möglicherweise auf Bildung eines Heterocyclus hindeuten. Trat zunächst nur ein breiteres Signal bei 38,3 ppm auf (Linienbreite: 9,6 Hz) wurden später auch sehr breite Signale (Linienbreite 66 Hz) im Bereich der Phosphonsäureester detektiert. Ein ^{119}Sn -Spektrum zeigt ein mehrfach aufgespaltenes Signal mit eher kleinen Kopplungskonstanten (~ 6 Hz) bei -174,8 ppm. Die Verbindung $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}-i\text{-Pr})_2]_2\text{C}_6\text{H}_2\}\text{SnPh}_3$ wird durch Iod bzw. die in Kapitel 3.7.3 beschriebene Variante in den Heterocyclus $[1(\text{P}),3(\text{Sn})\text{-SnPh}_2\text{OP}(\text{O})(\text{O}-i\text{-Pr})\text{-6-}t\text{-Bu-4-P}(\text{O})(\text{O}-i\text{-Pr})_2]$ überführt. Dieser Heterocyclus weist folgende Verschiebungswerte in den jeweiligen Heterokern-NMR-Spektren auf, die zum Vergleich hier angegeben sind. Im ^{31}P -NMR gibt es zwei Dubletts bei $\delta = 17,7$ ppm bzw. $\delta = 26,2$ ppm mit $^4J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz und im ^{119}Sn -Spektrum ein Dublett von Dublett bei $\delta = 223,4$ ppm mit $J = 18$ und 23 Hz.⁵⁶

Es konnten keine für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden.

3.7.3 Synthese von 6-*tert*-Butyl-4-(diphenylphosphinothioyl)-1-iso-propoxy-1-oxo-3,3-diphenyl-2,1,3-benzoxaphosphastannol (**15**)

Trotz seiner Stabilität gegenüber Wasser bei Raumtemperatur kann das Triorgano-Zinnkation **14** durch Reaktion mit Tetraphenylphosphoniumbromid, Ph_4PBr , in analoger Weise wie $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_2\text{C}_6\text{H}_2\}\text{SnPh}_2^+\text{PF}_6^-$ ⁵⁶ in den zinnhaltigen Heterocyclus **15** überführt werden (Gleichung 14).



In einem Experiment auf NMR-Maßstab wurde in einer $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ -Lösung äquimolare Mengen an Kation **14** und Ph_4PBr bei 65°C für sechs Stunden zur Reaktion gebracht. Das danach aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt zwei gleich intensive Dublett bei 15,2 ppm und 51,4 ppm mit einer ^{31}P - ^{31}P -Kopplung von 3,0 Hz. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum derselben Lösung zeigt ein Dublett bei -168 ppm ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 65\text{ Hz}$). Diese Signale werden dem hyperkoordinatierten Benzoxaphosphastannol **15** zugeordnet, das allerdings nicht aus der Reaktionsmischung isoliert werden konnte. Jedoch wurde mittels ESI-MS (positiver Modus) im Rohprodukt ein Massencluster bei $m/z = 745,1$ amu detektiert, der mit der empirischen Formel $\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{P}_2\text{SSn}$ und dem Isotopenmuster des protonierten Heterocyclus $[\mathbf{15}\text{-H}]^+$ übereinstimmt.

3.8 Analytische und theoretische Untersuchungen der Zinnverbindungen

Die (Heterokern-) NMR-Spektroskopie eignet sich gut, um Aussagen über das Koordinationsverhalten von inter- und intramolekularen Donoren auf ein koordiniertes Zinnatom zu treffen. Auch kann man so Rückschlüsse auf die Koordinationsgeometrie am Zinnatom ziehen.^{53, 58-60} Beide Punkte können sich deutlich von den Ergebnissen unterscheiden, die man mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse erzielt, da insbesondere Lösungsmittelleffekte aber auch dynamische Prozesse besser durch die NMR-Spektroskopie erfasst werden.

Dank verbesserter Rechenmethoden und Kapazitäten gewinnt die theoretische Chemie, zu der das Simulieren von Molekül(parametern) gehört, eine immer größere Bedeutung. Mittels einer *NBO*-Analyse wurden so zwei symmetrisch und unsymmetrisch koordinierenden Zangenliganden und ihre korrespondierenden Zinnverbindungen verglichen.

3.8.1 Zum Koordinationsverhalten der Tetraorganozinnverbindungen in Lösung

In **Tabelle 1** sind ausgewählte ^1H , ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Organozinnverbindungen **8–14** aufgelistet. Zum Vergleich beinhaltet Tabelle 2 die entsprechenden Daten ähnlicher literaturbekannter Verbindungen. Zur besseren Übersicht sind in Abb. 11 noch mal die Verbindungen grafisch dargestellt.

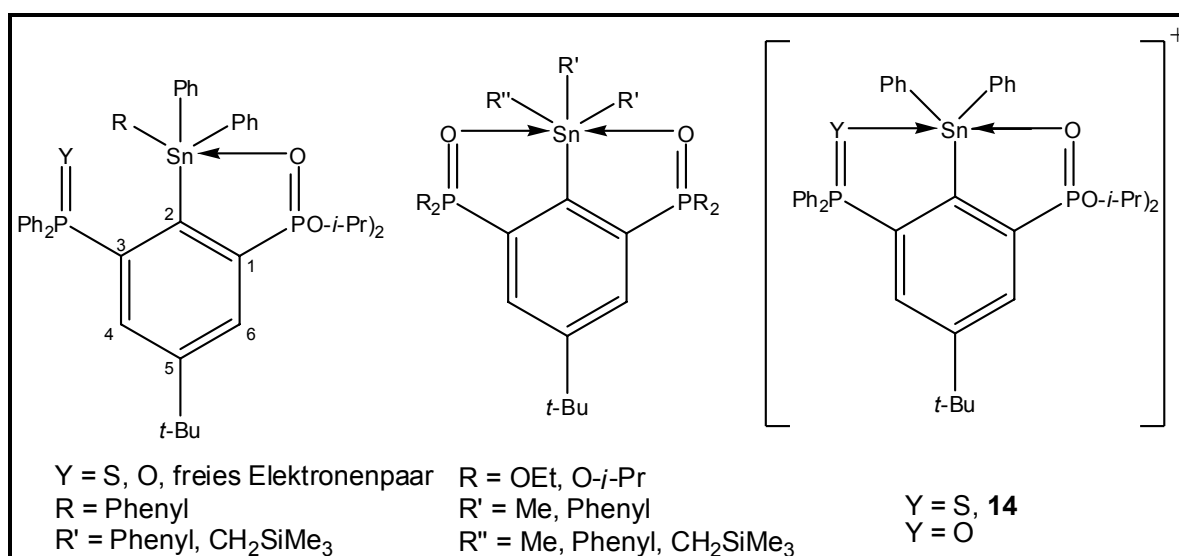


Abb. 11 Übersicht unsymmetrisch koordinierter Zangenligand-Zinnverbindungen

Prinzipiell können die aufgelisteten Verbindungen in zwei Gruppen aufgeteilt werden. Zum einen in Verbindungen, die neben dem Liganden zwei Phenylreste tragen, also die Einträge V, VI, IX und XV. Die andere Gruppe wird klassifiziert durch drei Phenylreste am Zinn. Zu dieser Gruppe gehören – außer Eintrag XIV – alle in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen.

Tabelle 1 Chemische Verschiebungen der unsymmetrisch koordinierten Verbindungen **8–13** und des Organo-Zinnkations **14** im ^{119}Sn -NMR

| Eintrag | Verbindung | Y | R | Solvent | ^{119}Sn -NMR δ/ppm |
|---------|------------|-----|----------------------------|------------------------|---|
| I | 8 | S | Ph | C_6D_6 | -181 |
| II | | | | CDCl_3 | -186 |
| III | 9 | --- | Ph | C_6D_6 | -181 |
| IV | | | | CDCl_3 | -177 |
| V | 10 | S | CH_2SiMe_3 | CDCl_3 | -138 |
| VI | 11 | --- | CH_2SiMe_3 | C_6D_6 | -132 |
| VII | 12 | O | Ph | CDCl_3 | -182 |
| VIII | 13 | Se | Ph | CDCl_3 | -187 |
| IX | 14 | S | Ph | CDCl_3 | -132 |

Tabelle 2 Chemische Verschiebungen symmetrisch koordinierter Zinnverbindungen^{34, 44} sowie von Tetraphenylzinn^{53, 61} im ^{119}Sn -NMR

| Eintrag | Verbindung | R | R' | Solvent | ^{119}Sn -NMR δ/ppm |
|---------|---|-----------------|----------------------------|------------------------|---|
| X | $\{2,6\text{-[P(O)R}_2\text{]C}_6\text{H}_3\}\text{SnR}'_3$ | OEt | Ph | CDCl_3 | -150 |
| XI | $\{4\text{-}t\text{-Bu-}2,6\text{-[P(O)R}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnR}'_3$ | OEt | Ph | C_6D_6 | -186 |
| XII | $\{4\text{-}t\text{-Bu-}2,6\text{-[P(O)R}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnR}'_3$ | O- <i>i</i> -Pr | Ph | CDCl_3 | -184 |
| XIII | $\{2\text{-[P(O)(OR)(Ph)]-}6\text{-[P(O)(OR}_2\text{)]-}4\text{-}t\text{-BuC}_6\text{H}_2\}\text{SnR}'_3$ | OEt | Ph | ? | -187 |
| XIV | $2,6\text{-[P(O)R}_2\text{]}_2\text{-}4\text{-}t\text{-Bu-}1\text{-}(R'\text{Ph}_2\text{Sn})\text{C}_6\text{H}_3$ | OEt | CH_2SiMe_3 | CDCl_3 | -128 |

Die Verbindungen der ersten Gruppe, die einen Trimethylsilyl-Substituenten am Zinn aufweisen (Einträge V, VI und XV), verschieben im ^{119}Sn -Spektrum zwischen -128 und -138 ppm und somit genau in dem Bereich, in dem auch Tetraphenylzinn im ^{119}Sn -NMR detektiert wird (-128 ppm)⁵³, obwohl statt vier nur drei Phenylgruppen am Zinn koordinieren. Ob die Koordination nun durch zwei Sauerstoffatome (Eintrag XIV), ein Sauerstoff- und ein Schwefelatom (Eintrag V) oder nur durch ein Sauerstoffatom (Eintrag VI) erfolgt, verändert den δ -Wert nur in einem Rahmen von 10 ppm. Durch drei Phenylreste – neben dem aromatischen

Zangenliganden – ergeben sich Werte von -177 bis -187 ppm. Dabei spielt wieder weniger die Art der koordinierenden Heteroatome eine Rolle. So ist der Unterschied von 5 bzw. 6 ppm zwischen Sauerstoff (Eintrag VII) und Schwefel (Eintrag II) annähernd der Gleiche wie zu Selen (Eintrag VII). Die Reste am Phosphor haben nur marginale Auswirkungen. Die Einträge VII, sowie XI bis XIII gehören jeweils zu O,C,O– bzw. O,C,O'–koordinierten Zinnverbindungen mit verschiedenen Resten (Phenylgruppen, Ethoxy– und *iso*-Propoxygruppen) an den beiden Phosphoratomen. Die Werte weichen um weniger als 3 ppm voneinander ab. Ein Unterschied von ~5 ppm kann auch durch verschiedene Lösungsmittel (Eintrag I und II sowie III und IV) hervorgerufen werden. Die Einträge III und IV gehören zur C,O–koordinierten Verbindung **9**. Obwohl die intramolekulare Koordination nur durch ein Sauerstoffatom erfolgt, beträgt der δ -Wert -181 ppm bzw. -177 ppm und ist somit den Werten der [4+2]–koordinierten Zinnverbindungen ähnlich. Eintrag X zeigt hingegen ein Beispiel für eine C,O–koordinierte Zinnverbindung, bei dem der δ -Wert um über 30 ppm ins tiefere Feld verschoben ist im Vergleich zur O,C,O–koordinierten Zinnverbindung aus Eintrag XI. In Abb. 12 sind nochmals Tetraphenylzinn und drei P=O-koodinierte Derivate inklusive deren Verschiebungen im ^{119}Sn -NMR-Spektrum aufgelistet.

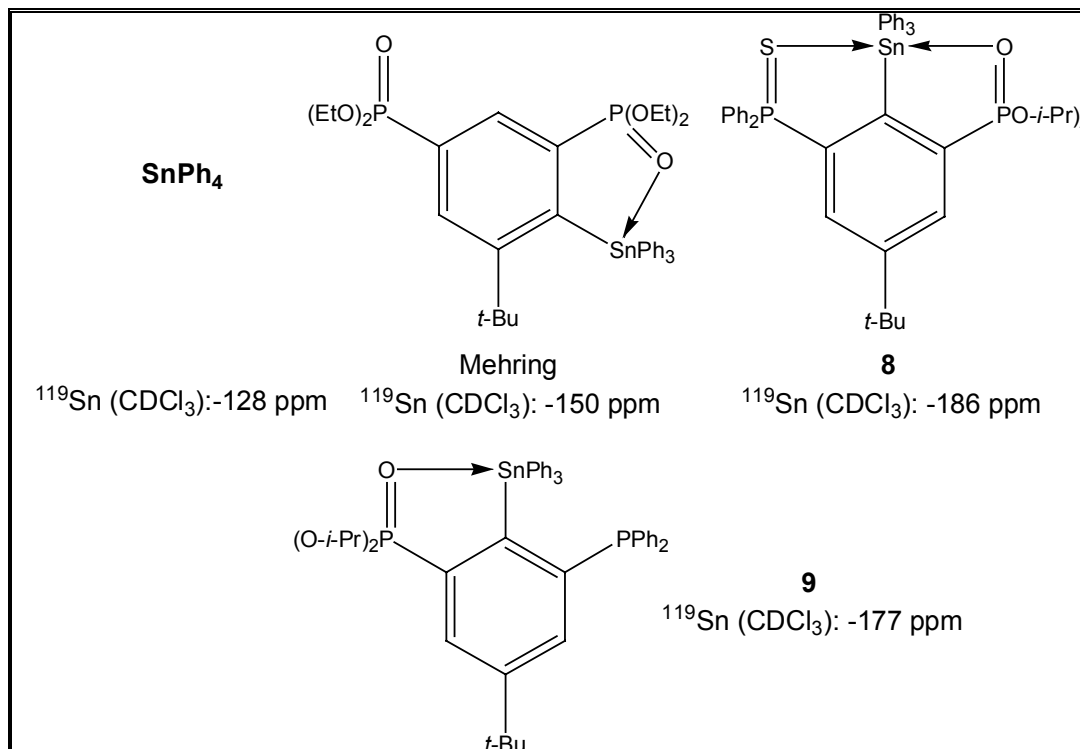


Abb. 12 Tetraphenylzinnverbindungen

3.8.2 Theoretische Berechnungen an Di-*iso*-propyl [5-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphinothioyl)-2-(triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat (**8**) und [4-*tert*-Butyl-2-(di-*iso*-propoxyphosphoryl)-6-(diphenylphosphinothioyl)phenyl]diphenylstannyl hexafluorophosphat (**14**)

Mittels einer *natural bond orbital*–(NBO) Analyse sollten die Elektronendichten am Zinnatom der Verbindung **8** und ihres korrespondierenden Kations **14** untersucht werden. Bei den verwendeten Modellverbindungen (Abb. 13) wurden die *iso*-Propoxysubstituenten am Phosphonsäureester gegen Ethoxysubstituenten ausgetauscht.

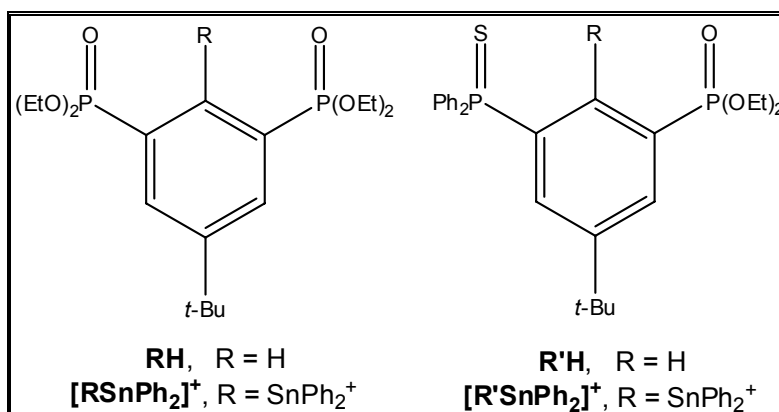


Abb. 13 mittels NBO-Analyse untersuchte Moleküle

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3 Ausgewählte Ergebnisse der NBO-Analyse von 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂C₆H₃ (RH), {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnPh₂⁺ (RSnPh₂⁺), {3-*t*-Bu-5-[P(S)Ph₂]-C₆H₃}P(O)(OEt)₂ (R'H) und {4-*t*-Bu-2-[P(O)(OEt)₂]-6-[P(S)Ph₂]-C₆H₂}SnPh₂⁺ (R'SnPh₂⁺)

| | NBO Ladungen | | | | | Ladungstransfer | | Occ(p(M)) |
|-------------------------------------|--------------|--------|--------|--------|--------|-----------------|-------|-----------|
| | P=O | P=S | P=O | P=S | M | P=O→M | P=S→M | |
| RH | +2,282 | – | –1,053 | – | – | – | – | – |
| R'H | +2,274 | +1,231 | –1,046 | –0,592 | – | – | – | – |
| [RSnPh ₂] ⁺ | +2,355 | – | –1,158 | – | +2,350 | 0,122 | – | 0,198 |
| [R'SnPh ₂] ⁺ | +2,363 | +1,297 | –1,164 | –0,548 | +2,165 | 0,135 | 0,115 | 0,284 |

Die positive Ladung am Zinnatom in $[R'SnPh_2]^+$ ist im Vergleich zu $[RSnPh_2]^{+56}$ verringert. Außerdem ist die positive Ladung an beiden Phosphoratomen größer als in $R'H$, wobei der Effekt größer am Phosphanoxid ($P=O$) ist. Der Ladungstransfer vom Schwefel zum Zinn ist im unsymmetrischen Kation $[R'SnPh_2]^+$ geringer als der Ladungstransfer vom Sauerstoff zum Zinn, der aber größer ist als beim symmetrischen Vertreter $[RSnPh_2]^+$. Diese Ergebnisse legen nahe, dass verglichen mit $\{4-t-Bu-2,6-[P(O)(O-i-Pr)_2]_2C_6H_2\}SnPh_2^+$ für das unsymmetrische Kation **14** der Anteil der Grenzstruktur **II**, bei der die positive Ladung am Phosphoratom des Phosphanoxids lokalisiert ist, zunimmt, ohne allerdings über Grenzstruktur **I** zu dominieren (Abb. 14).

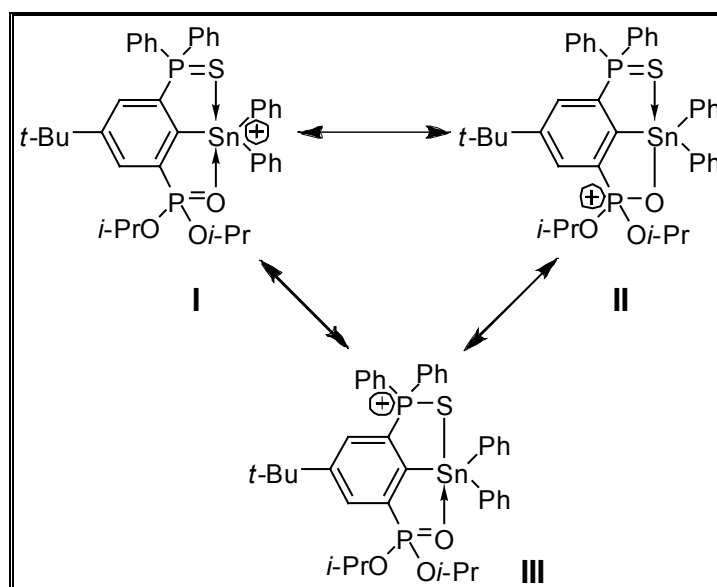


Abb. 14 Grenzstrukturen des Zinn-Kations 14

Anscheinend kann die Ladungsverteilung durch die Art des Donoratoms kontrolliert werden, was auch durch die verringerte Wellenzahl für die $(P=O)$ -Schwingung (1154 cm^{-1}) im Vergleich zu 1177 cm^{-1} in $\{4-t-Bu-2,6-[P(O)(O-i-Pr)_2]_2C_6H_2\}SnPh_2^+ PF_6^-$ ⁵⁶ bestätigt wird. Die Wiberg-Bindungs-Indizes^{62, 63} von 0,4040 und 0,2157 deuten aber auf einen höheren, kovalenteren Charakter der Zinn-Schwefel-Wechselwirkung an verglichen mit der Zinn-Sauerstoff-Bindung und somit kann auch Grenzstruktur **III** bedeutsam sein. Allerdings sollte an dieser Stelle erwähnt sein, dass die Einordnung sogenannter „dativer Bindungen“ als kovalente oder ionogene Bindungen immer noch Gegenstand ausführlicher, kontroverser Diskussionen sind.⁶⁴

3.8.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Di-*iso*-propyl [5-*tert*-butyl-3-(diphenylphosphinothioyl)-2-(triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat (**8**), Di-*iso*-propyl 5-*tert*-butyl-3-(diphenylphosphino)-2-(triphenylstannyl)-phenylphosphonat (**9**) und Di-*iso*-propyl ester [5-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphinoyl)-2-(triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat (**12**) sowie [4-*tert*-butyl-2-(di-*iso*-propoxyphosphoryl)-6-(diphenylphosphinothioyl)-phenyl]diphenylstannylum hexafluorophosphat (**14**)

Während der Umkristallisation aus einem Dichlormethan/Hexan Gemisch konnte die Zinnverbindung **8** als ein Solvat der Zusammensetzung $8 \cdot 0,6 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ als für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden.

Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Daten zur Strukturbestimmung befinden sich im Anhang (Tabelle A3).

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Abstände [Å] und Bindungswinkel [°] der unsymmetrischen Zangenligand–Sn(IV)–Verbindung **8**

| Bindungslängen / Å | | | |
|--------------------|----------|------------------|----------|
| Sn(1)–C(1) | 2,201(3) | P(1)–C(11) | 1,809(3) |
| Sn(1)–C(41) | 2,137(3) | P(1)–C(21) | 1,805(4) |
| Sn(1)–C(51) | 2,156(3) | P(2)–C(6) | 1,799(4) |
| Sn(1)–C(61) | 2,161(3) | P(2)–O(2) | 1,464(2) |
| P(1)–S(1) | 1,948(1) | P(2)–O(2') | 1,572(2) |
| P(1)–C(2) | 1,813(3) | P(2)–O(2'') | 1,575(2) |
| Abstände / Å | | | |
| Sn(1)–O(1) | 2,958(3) | Sn(1)–S(1) | 3,513(1) |
| Bindungswinkel / ° | | | |
| C(1)–Sn(1)–C(41) | 109,7(1) | C(41)–Sn(1)–O(2) | 70,7(1) |
| C(1)–Sn(1)–C(51) | 103,5(1) | C(41)–Sn(1)–S(1) | 81,4(1) |
| C(1)–Sn(1)–C(61) | 125,5(1) | C(51)–Sn(1)–O(2) | 70,2(1) |
| C(41)–Sn(1)–C(51) | 119,1(1) | C(51)–Sn(1)–S(1) | 158,6(1) |
| C(41)–Sn(1)–C(61) | 104,1(1) | C(61)–Sn(1)–O(2) | 157,7(1) |
| C(51)–Sn(1)–C(61) | 95,5(1) | C(61)–Sn(1)–S(1) | 72,0(1) |
| C(1)–Sn(1)–O(2) | 75,7(1) | O(2)–Sn(1)–S(1) | 126,7(1) |
| C(1)–Sn(1)–S(1) | 72,3(1) | | |

Die Zinnverbindung **8** kristallisiert *triklin* in der Raumgruppe P-1 mit zwei diskreten Molekülen pro Elementarzelle. Die in den symmetrischen O,C,O–Zangenligand–Zinnverbindungen $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_2\text{C}_6\text{H}_2\}\text{SnPh}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{Ph}^4, \text{Me}_3\text{SiCH}_2^{45}$) vorliegende typische $[4+2]$ –Koordination findet sich auch in der nachfolgend beschriebenen unsymmetrischen Zinnverbindung **8**. (Abb. 15).

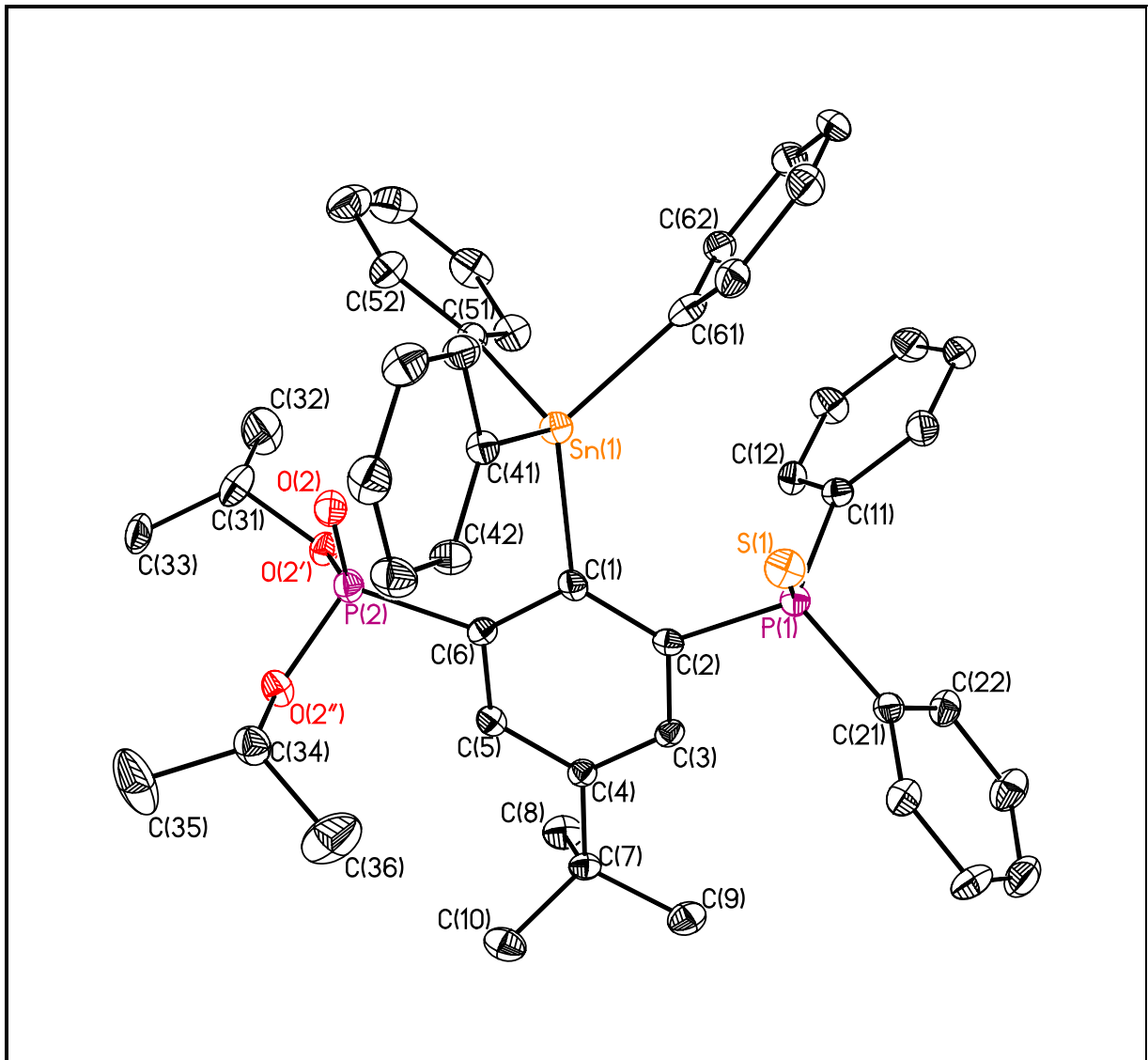


Abb. 15 Kristallstruktur von O,C,S–Zangenligand–Zinnverbindung **8** mit numerischer Zuordnung der Atome und Ansicht als Rotationsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 30%)

Die Umgebung des Zinnatoms wird durch einen verzerrten Tetraeder mit Bindungswinkeln zwischen $95,5(1)^\circ$ ($\text{C}51\text{-Sn}1\text{-C}61$) und $125,5(1)^\circ$ ($\text{C}1\text{-Sn}1\text{-C}61$) bestimmt. Die koordinierenden Heteroatome nehmen Positionen über den

Tetraederflächen ein, wobei O(2) gegenüber von Kohlenstoffatom C(61) und S(1) gegenüber von Kohlenstoffatom C(51) positioniert ist. Die Abstände der Heteroatome zum Zinn betragen 2,958(3) bzw. 3,513(1) Å und sind damit um 0,744 Å und 0,487 Å kürzer als die Summe der van der Waals Radien⁶⁵ von Zinn (2,20 Å) und Sauerstoff (1,50 Å) bzw. von Zinn und Schwefel (1,80 Å), aber noch 0,83 Å bzw. 1,1 Å länger als die Summe der Kovalenzradien.⁶⁶ Aufgrund der intramolekularen O→Sn und S→Sn Wechselwirkung werden die *trans*-ständigen Zinn–Kohlenstoffbindungen elongiert, so beträgt die Abstand von Sn(1) zu C(61) 2,161(3) Å und zu C(51) 2,156(3) Å und sind damit deutlich länger als die Zinn–Phenyl–Bindung Sn(1)–C(41) (2,137(3) Å). Wie in den symmetrischen Derivaten ist der Abstand zum zentralen Aromaten (also zu C(1)) mit 2,201(3) Å der längste der vier Kohlenstoff-Zinnbindungen aufgrund der abstoßenden, sterischen Wechselwirkung zwischen dem Triphenylzinnfragment und dem starren Ligandengerüst. Auf die Wechselwirkung der Donoratome S(1) und O(2) mit dem Zinnatom wird genauer in Kapitel 3.8.4 eingegangen.

Durch langsame Diffusion von Hexan in eine etherische Lösung von **9** konnten für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abb. 16) isoliert werden, die *triklin* in der Raumgruppe P-1 mit zwei diskreten Molekülen pro Elementarzelle kristallisieren. Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Daten zur Strukturbestimmung befinden sich im Anhang (Tabelle A3).

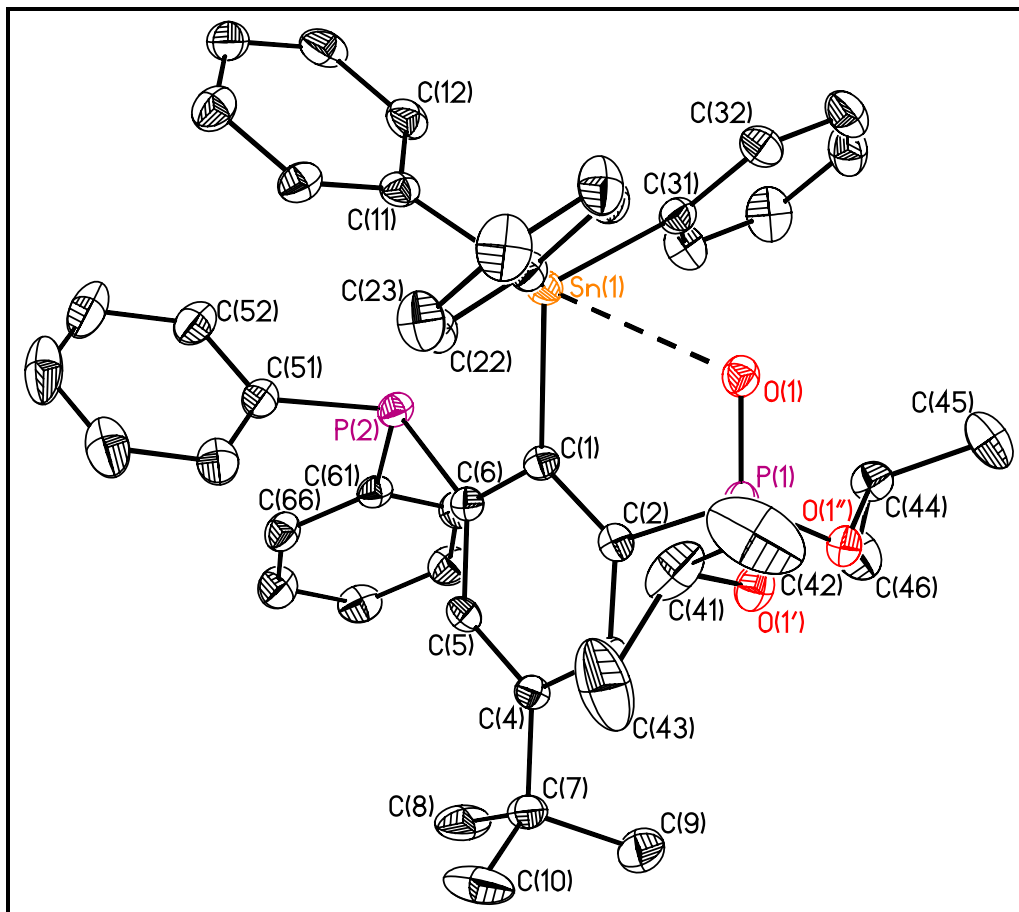


Abb. 16 Kristallstruktur der Phosphan–Zinnverbindung **9** mit numerischer Zuordnung der Atome und Ansicht als Rotationsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 30%)

Der Koordinationspolyeder kann als Tetraeder interpretiert werden, der durch den Einfluß eines Phosphor– und eines Sauerstoffatoms stark verzerrt ist. Bei der Bestimmung der geometrischen Güte nach der Methode von KOLB und DRÄGER⁶⁷⁻⁶⁹ war die Differenz der äquatorialen $\varphi_{\text{äq}}$ und axialen Winkel φ_{ax} $\Delta\Sigma(\varphi) = 18.2^\circ$. Dieser Wert wäre 90° bei einer trigonale Bipyramiden und 0° bei einem idealen Tetraeder. Oberhalb der Tetraederfläche, deren Eckpunkte die Kohlenstoffatome C(1), C(21)

und C(31) sind, ist das Sauerstoffatom O(1) mit einem Abstand von 2,745(2) Å zum Zinn positioniert. Die gegenüberliegende Bindung vom Zinn zum Kohlenstoffatom C(11) ist aufgeweitet auf 2,165(3) Å. Der Sauerstoff–Zinn–Abstand ist 0,213 Å kürzer als in der analogen schwefelhaltigen Verbindung **8** und 0,955 Å kürzer als die Summe der van der Waals Radien⁶⁵ von Zinn (2,20 Å) und Sauerstoff (1,50 Å), allerdings noch 0,63 Å länger als die Summe der Kovalenzradien.⁶⁶ Die Bindung zum Kohlenstoff C(1) des zentralen Aromaten ist mit 2,180(3) Å aufgrund der sterischen Wechselwirkung der Phenylgruppen am Zinn mit dem Ligandengerüst wieder die Längste. Das Phosphoratom P(2) befindet sich mit einem Abstand von 3,567(1) Å zum Zinn leicht versetzt über der grün eingezeichneten Kante C(1)–C(11) (siehe Abb. 17). Der Winkel O(1)–Sn(1)–P(2) beträgt 126,0(1)°.

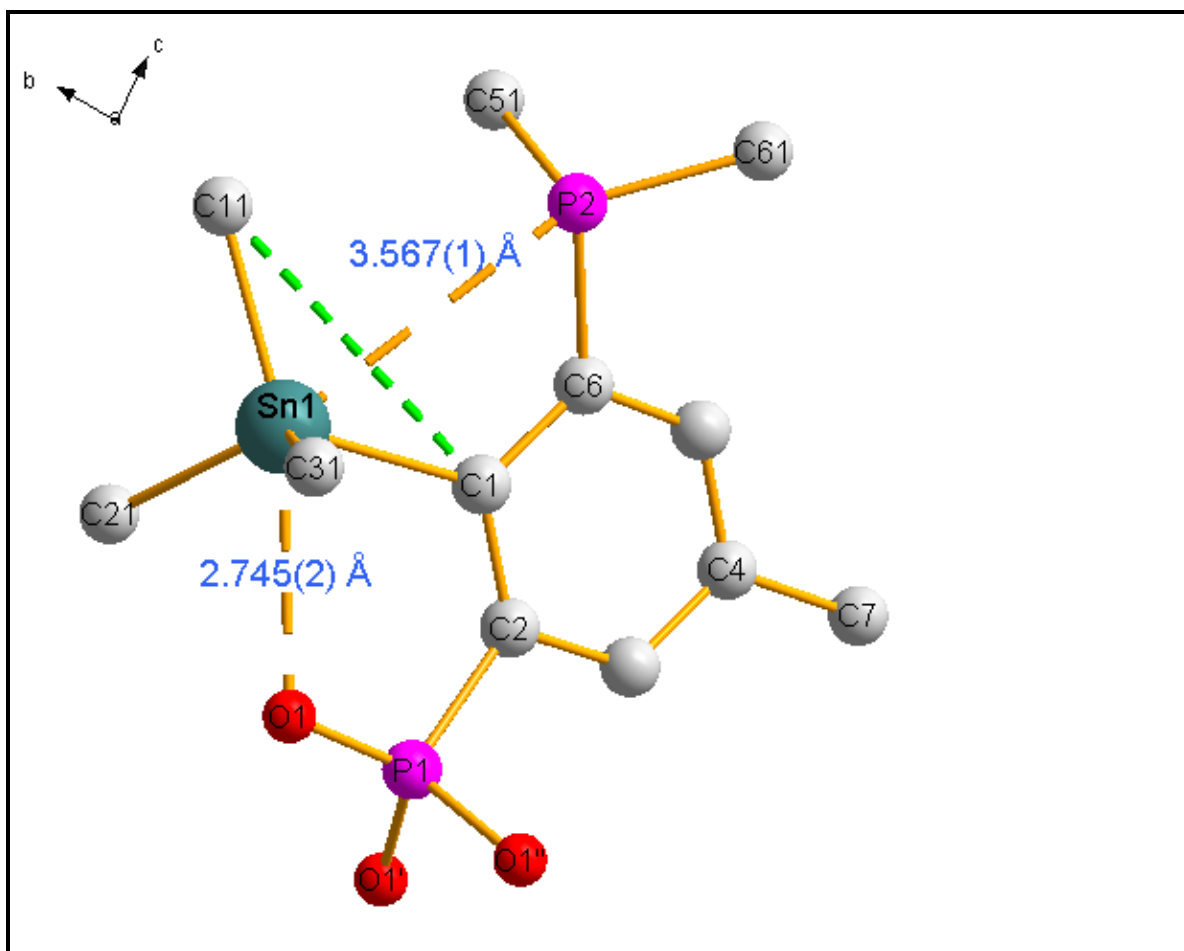


Abb. 17 Position des dreibindigen Phosphors P(2) bezüglich des Zinnatoms in **9**.

Damit ist der Abstand wieder geringer (0,47 Å) als die Summe der van der Waals Radien⁶⁵ von Zinn (2,20 Å) und Phosphor (1,85 Å), Allerdings ist selbst das dem Zinn nächstgelegene Wasserstoffatom H(36A) mit einem Abstand von 3,044(1) Å unterhalb der Summe der van der Waals Radien, bei dem der Wasserstoff je nach Quelle einen Radius von 1,20–1,45 Å aufweist.⁷⁰

Bei den von WEICHMANN und SCHMOLL publizierten [2-(Diorganophosphanyl)phenyl]-dimethylzinnchloriden⁵¹, die ebenfalls [4+1]-koordinierte Organozinn-Sauerstoffverbindungen sind, liegt als Koordinationspolyeder eine trigonale Bipyramide (geometrische Güte⁶⁷⁻⁶⁹ $\Delta\Sigma(\varphi) = 61,1^\circ$) vor.

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Abstände [Å] und Bindungswinkel [°] des Tetraphenylzinnerivats **9**

| Bindungslängen / Å | | | |
|--------------------|----------|------------------|----------|
| P(1)–O(1) | 1,467(2) | Sn(1)–C(1) | 2,180(3) |
| P(1)–O(1') | 1,568(2) | Sn(1)–C(11) | 2,165(3) |
| P(1)–O(1'') | 1,565(2) | Sn(1)–C(21) | 2,141(3) |
| P(2)–C(6) | 1,842(3) | Sn(1)–C(31) | 2,142(3) |
| P(2)–C(51) | 1,820(4) | P(1)–C(2) | 1,783(3) |
| P(2)–C(61) | 1,825(3) | | |
| Abstände / Å | | | |
| Sn(1)–O(1) | 2,745(2) | Sn(1)–P(2) | 3,567(1) |
| Bindungswinkel / ° | | | |
| C(1)–Sn(1)–C(11) | 116,5(1) | C(11)–Sn(1)–O(1) | 166,0(1) |
| C(1)–Sn(1)–C(21) | 109,3(1) | C(11)–Sn(1)–P(2) | 68,0(1) |
| C(1)–Sn(1)–C(31) | 105,9(1) | C(21)–Sn(1)–O(1) | 70,8(1) |
| C(11)–Sn(1)–C(21) | 98,4(1) | C(21)–Sn(1)–P(2) | 136,0(1) |
| C(11)–Sn(1)–C(31) | 104,6(1) | C(31)–Sn(1)–O(1) | 75,5(1) |
| C(21)–Sn(1)–C(31) | 122,6(1) | C(31)–Sn(1)–P(2) | 68,0(1) |
| C(1)–Sn(1)–O(1) | 76,3(1) | O(1)–Sn(1)–P(2) | 126,0(1) |
| C(1)–Sn(1)–P(2) | 52,3(1) | | |

Zusammen mit den Ergebnissen aus den ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren die in Kapitel 3.8.1 diskutiert worden sind (**Tabelle 1-2** sowie Abb. 12), kann man schlußfolgern, dass eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Zinnatom und dem Phosphoratom P(2) vorliegt. Indiz ist zum einen der δ -Wert von -181 ppm (C₆D₆), der eher einer

Durch langsame Diffusion von Hexan in eine Lösung aus Zinnverbindung **12** in Dichlormethan konnten für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abb.19) isoliert werden, die *monoklin* in der Raumgruppe *C2/c* mit acht diskreten Molekülen pro Elementarzelle kristallisieren. Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Daten zur Strukturbestimmung befinden sich im Anhang. (Tabelle A4)

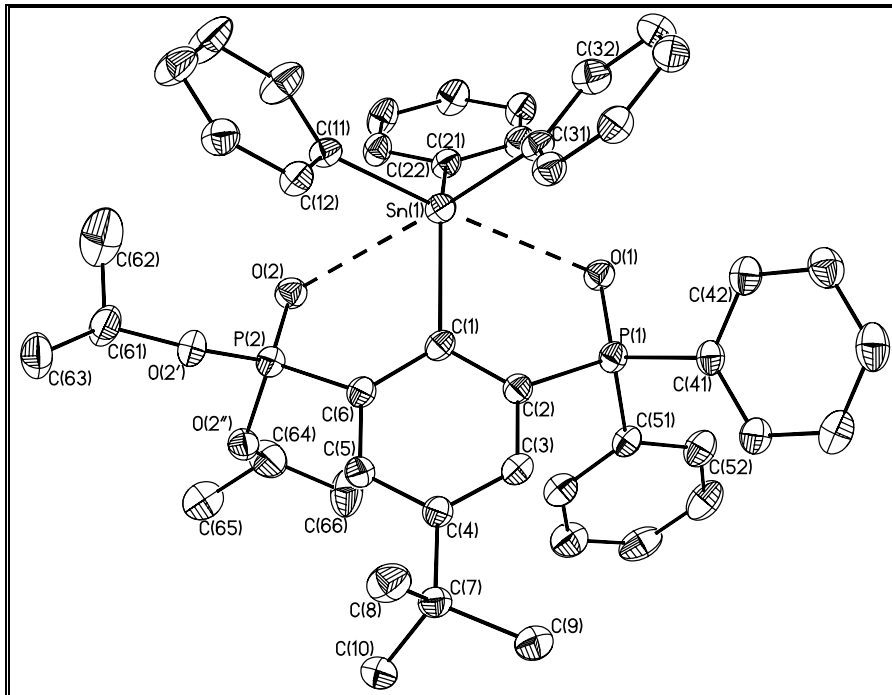


Abb.19 Kristallstruktur des O,C,O'–koordinierenden Zangenligand-Zinnverbindung **12** mit numerischer Zuordnung der Atome und Ansicht als Rotationsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 30%)

Das Zinn-Atom in der O,C,O'–koordinierten Verbindung **12** (Abb.19) ist von den Kohlenstoffatomen C(1), C(11), C(21) und C(31) verzerrt tetraedisch umgeben mit Winkeln zwischen 95,7(1) (C(11)-Sn(1)-C(31)) und 125,5(1) (C(1)-Sn(1)-C(21)). Die koordinierenden Sauerstoffatome O(1) und O(2) sind auf Tetraederflächen gegenüber den Kohlenstoffatomen C(11) und C(31) positioniert. Die Abstände zum Zinn betragen 2,821(0) Å bzw. 2,983(0) Å und sind somit um 0,076 Å bzw. 0,238 Å länger als der Sn-O-Abstand in der Zinnverbindung **9**, aber deutlich (0,879 Å bzw. 0,717 Å) kürzer als die Summe der van der Waals Radien⁶⁵ von

Zinn (2,20 Å) und Sauerstoff (1,50 Å). Das Sauerstoffatom des Phosphanoxids koordiniert also bemerkbar dichter am Zinn als das Sauerstoffatom des Esters.

WEICHMANN und RICHTER haben bei der Untersuchung der Koordination verschiedener Sauerstoffdonatoren an Organozinnchloriden ebenfalls festgestellt, dass Phosphanoxide eine höhere Donorstärke gegenüber Zinn besitzen als Phosphonsäureester.⁷¹

Aufgrund der intramolekularen O→Sn-Wechselwirkung werden die *trans*-ständigen Zinn-Kohlenstoffbindungen elongiert, so betragen die Abstände von Sn(1) zu C(11) 2,169(1) Å und zu C(31) 2,158(1) Å und sind damit deutlich länger als die Zinn-Phenyl Bindung Sn(1)-C(21) (2.129(1) Å).

Tabelle 6 Ausgewählte Bindungslängen [Å] Abstände [Å] und Bindungswinkel [°] der unsymmetrischen Zangenligand–Sn(IV)–Verbindung **12**

| Bindungslängen / Å | | | |
|--------------------|----------|------------------|----------|
| Sn(1)–C(1) | 2,181(1) | P(1)–C(41) | 1,795(1) |
| Sn(1)–C(11) | 2,169(1) | P(1)–C(51) | 1,807(1) |
| Sn(1)–C(21) | 2,129(1) | P(2)–C(6) | 1,795(1) |
| Sn(1)–C(31) | 2,158(1) | P(2)–O(2) | 1,467(1) |
| P(1)–O(1) | 1,492(1) | P(2)–O(2') | 1,567(1) |
| P(1)–C(2) | 1,799(2) | P(2)–O(2'') | 1,577(1) |
| Abstände / Å | | | |
| Sn(1)–O(1) | 2,821(0) | Sn(2)–O(2) | 2,983(0) |
| Bindungswinkel / ° | | | |
| C(1)–Sn(1)–C(11) | 104,5(1) | C(11)–Sn(1)–O(1) | 166,4(1) |
| C(1)–Sn(1)–C(21) | 125,5(1) | C(11)–Sn(1)–O(2) | 72,7(1) |
| C(1)–Sn(1)–C(31) | 105,3(1) | C(21)–Sn(1)–O(1) | 82,2(1) |
| C(11)–Sn(1)–C(21) | 109,3(1) | C(21)–Sn(1)–O(2) | 80,9(1) |
| C(11)–Sn(1)–C(31) | 95,7(1) | C(31)–Sn(1)–O(1) | 72,7(1) |
| C(21)–Sn(1)–C(31) | 112,2(1) | C(31)–Sn(1)–O(2) | 165,2(1) |
| C(1)–Sn(1)–O(1) | 72,9(1) | O(1)–Sn(1)–O(2) | 117,4(1) |
| C(1)–Sn(1)–O(2) | 69,8(1) | | |

Bemerkenswert ist, dass das Zinnatom nicht in der aromatischen Ebene des zentralen Aromaten liegt, sondern oberhalb dieser positioniert ist, wie in Abb. 20 gut zu erkennen ist.

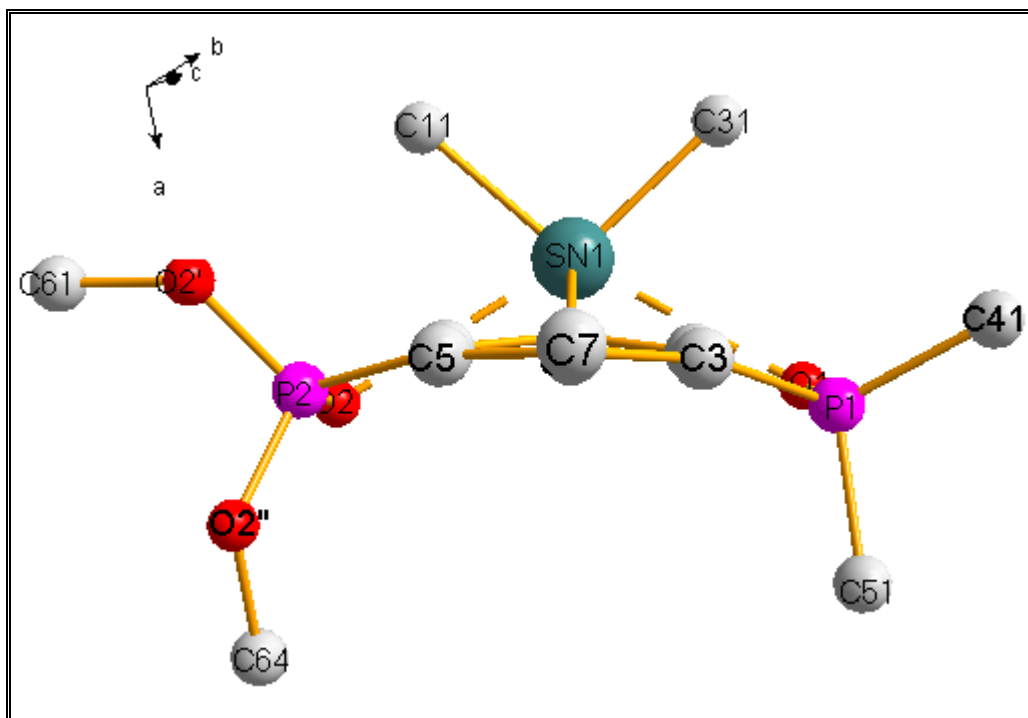


Abb. 20 Sicht von der *tert*-Butyl-Gruppe aus entlang der zentralen, aromatischen Ebene von Verbindung **12**

Das am Zinn gebundene Kohlenstoffatom C(1) steht 0,143(3) Å aus der von den restlichen Kohlenstoffen (C(2)-C(6)) gebildeten Ebene. Das Zinnatom ist sogar um 0,963(6) Å aus dieser Ebene heraus gehoben.

Eine vergleichbare Auslenkung des Metallatoms (zwischen 0,093(4) Å und 0,119(8) Å) aus der aromatischen Ebene beschrieb MEHRING bei den Zinn(IV)derivaten der O,C,O-koordinierenden Zangenliganden.⁴⁴ Diese Auslenkungen des am Zinn gebundenen Kohlenstoffatoms C(1) aus der aromatischen Ebene waren somit ein wenig geringer als bei der unsymmetrischen O,C,O'-koordinierten Zinnverbindung **12**.

Aus der Reaktionslösung kristallisierte zunächst das Koppelprodukt Tetraphenylmethan und dann das luft- und wasserstabile Zinnkation **14** *triklin* in der Raumgruppe P-1 mit zwei diskreten Molekülen pro Elementarzelle aus. Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Daten zur Strukturbestimmung befinden sich im Anhang. (Tabelle A3)

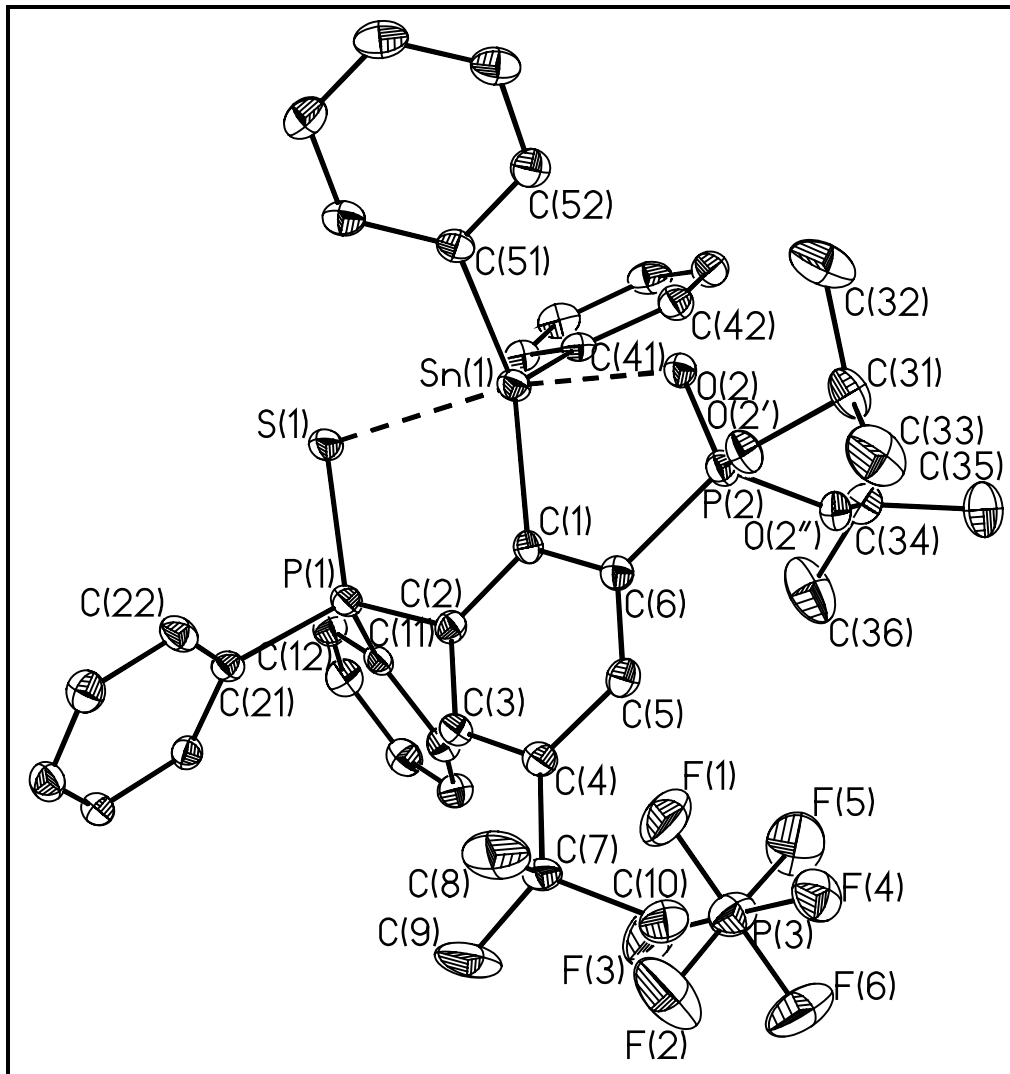


Abb. 21 Kristallstruktur des Organozinnkations **14** mit numerischer Zuordnung der Atome und Ansicht als Rotationsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 30%)

Das Zinnatom im Kation **12** (Abb. 21) weist eine verzerrte trigonal bipyramidale Konfiguration (geometrische Güte⁶⁷⁻⁶⁹ $\Delta\Sigma(\theta) = 79,44^\circ$) auf, wobei die Kohlenstoffatome C(1), C(41), and C(51) die äquatorialen und das Sauerstoff- bzw. das Schwefelatom die axialen Positionen einnehmen. Das Zinnatom ist um

0,113(2) Å aus der trigonalen Fläche, die durch C(1), C(41) und C(51) definiert ist, in Richtung des Schwefelatoms herausgehoben. Verglichen mit der analogen Tetraphenylzinnverbindung **8** sind die intramolekularen O(2)⋯Sn(1) (2,278(2) Å) und S(1)⋯Sn(1) (2,630(1)) Å Abstände deutlich verkürzt um 0,678 Å bzw. 0,884 Å. Das Hexafluorophosphat Anion PF₆⁻ ist vom Triorganozinnkation {4-*t*-Bu-2-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]-6-[P(S)Ph₂]-C₆H₂}SnPh₂ 5,855(11) Å entfernt und zeigt somit keine bindende Wechselwirkung. Insgesamt ähneln die geometrischen Daten inklusive des intramolekularen O(2)⋯Sn(1) Abstandes denen des analogen Triorganozinnkations {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(O*i*-Pr)₂]₂C₆H₂}-SnPh₂⁺PF₆⁻ ⁵⁶ (Geometrische Güte⁶⁷⁻⁶⁹ ΔΣ(θ) = 84,6°; O⋯Sn 2,249(2), 2,241(3) Å).

Tabelle 7 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Abstände [Å] und Bindungswinkel [°] des Zinnkations **14**

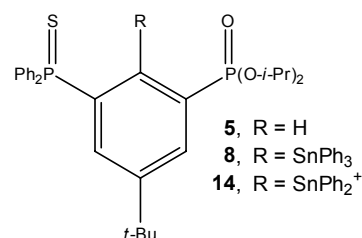
| Bindungslängen / Å | | | |
|--------------------|----------|------------------|----------|
| P(1)–C(2) | 1,804(3) | P(2)–O(2') | 1,562(2) |
| P(1)–C(11) | 1,791(3) | P(2)–O(2'') | 1,542(2) |
| P(1)–C(21) | 1,781(4) | Sn(1)–C(1) | 2,159(3) |
| P(1)–S(1) | 2,006(1) | Sn(1)–C(41) | 2,129(3) |
| P(2)–C(6) | 1,784(3) | Sn(1)–C(51) | 2,129(3) |
| P(2)–O(2) | 1,501(2) | | |
| Abstände / Å | | | |
| Sn(1)–O(2) | 2,278(3) | Sn(1)–S(1) | 2,630(1) |
| Bindungswinkel / ° | | | |
| C(1)–Sn(1)–C(41) | 113,5(1) | C(41)–Sn(1)–O(2) | 90,1(1) |
| C(1)–Sn(1)–C(51) | 122,2(1) | C(41)–Sn(1)–S(1) | 94,6(1) |
| C(41)–Sn(1)–C(51) | 123,5(1) | C(51)–Sn(1)–O(2) | 79,8(1) |
| C(1)–Sn(1)–O(2) | 91,7(2) | C(51)–Sn(1)–S(1) | 86,1(1) |
| C(1)–Sn(1)–S(1) | 99,0(1) | O(2)–Sn(1)–S(1) | 162,4(1) |

3.8.4 Koordinationsverhalten der verschiedenen Donoratome am Zinn

Es stellt sich die Frage, wie der Einfluss der Koordination der Heteroatome an das Zinnatom beschrieben werden kann. Neben den bereits beschriebenen Verlängerungen der jeweils *trans*-ständigen Sn–C–Bindung sollte durch die Koordination des jeweiligen Heteroatoms an das Zinn auch die (Doppel)Bindung zum Phosphor verlängert und damit geschwächt werden. Dies kann durch eine Verschiebung der IR-Bande der (P=O)–Valenzschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen nachgewiesen werden. Die Aufweitung der (P=E)–Bindung ist auch durch die vorhandenen Kristallstrukturdaten (Tabelle 8) ersichtlich.

Tabelle 8 Analytische Daten der Verbindungen **5**, **8**, und **14**

| | Bindungslänge / Å | | P=O-Valenzschwingung / cm ⁻¹ |
|-----------|---------------------|------------------------------------|---|
| | Ph ₂ P=S | (O- <i>i</i> -Pr) ₂ P=O | |
| 5 | 1,954(1) | 1,461(2) | 1249 |
| 8 | 1,948(1) | 1,464(2) | 1241 |
| 14 | 2,006(1) | 1,501(2) | 1155 |



Die P=S–Valenzschwingung befindet sich schwach ausgeprägt im *fingerprint*-Bereich und kann daher nicht eindeutig zugeordnet werden.

Im Falle des O,C,S–koordinierenden Liganden **5** und seines korrespondierenden Zinnverbindung **8** sind die Veränderungen in den P=Y-Bindungen gering. Die Länge der P=O-Bindung des Phosphonsäureesters bleibt im Rahmen der Fehlergenauigkeit identisch, die P=S-Bindung wird sogar um 0,06 Å verkürzt. Die Wellenzahl der P=O-Valenzschwingung ändert sich ebenfalls nur marginal. Damit ist die Wechselwirkung zwischen dem Heteroatom und dem Zinn eher schwach, im Falle des Schwefels sogar repulsiv. Beim O,C,S–koordinierten Kation **14** erweitern sich die P=O bzw P=S- Bindungslängen um 0,04 Å bzw. 0,05 Å. Die Wellenzahl für die P=O-Valenzschwingung verringert sich um ca. 90 cm⁻¹. Beide Analysemethoden liefern also Hinweise auf die veränderte elektronische Situation am Zinnatom, die zur stärkeren Bindung der Heteroatome Sauerstoff und Schwefel an das Zinn führen, die einhergeht mit einer Schwächung der P=Y-Bindungen.

Der in Abb. 22 gezeigte α' -Winkel ($\text{C}(1)\text{-C}(x)\text{-P}(\text{O})$) dient als Maß für repulsive bzw. attraktive Wechselwirkung zwischen Donoratom und Metall.⁵⁷ Ist dieser Winkel kleiner als 120° wird von attraktiven Wechselwirkungen zwischen dem Donoratom Y und dem Metallatom ausgegangen. Für Winkel über 120° überwiegen die repulsiven Wechselwirkungen, die z.B. durch sterische Hinderung ausgehend von den weiteren organischen Resten am Metall herrühren können. Diese sterischen Hinderungen wirken sich aber auch auf die räumliche Position der koordinierenden Heteroatome aus. Um die genaue Position der koordinierenden Heteroatome in Bezug auf das Metallatom in den Tetraphenylzinnverbindungen **8**, **9**, **12** sowie im Kation **14** zu beschreiben, können Diederwinkel verwendet werden. Dazu wird durch die drei den α - bzw. α' -Winkel bestimmende Punkte eine Ebene ε bzw. ε' gelegt, die in Abb. 22 blau eingezeichnet ist.

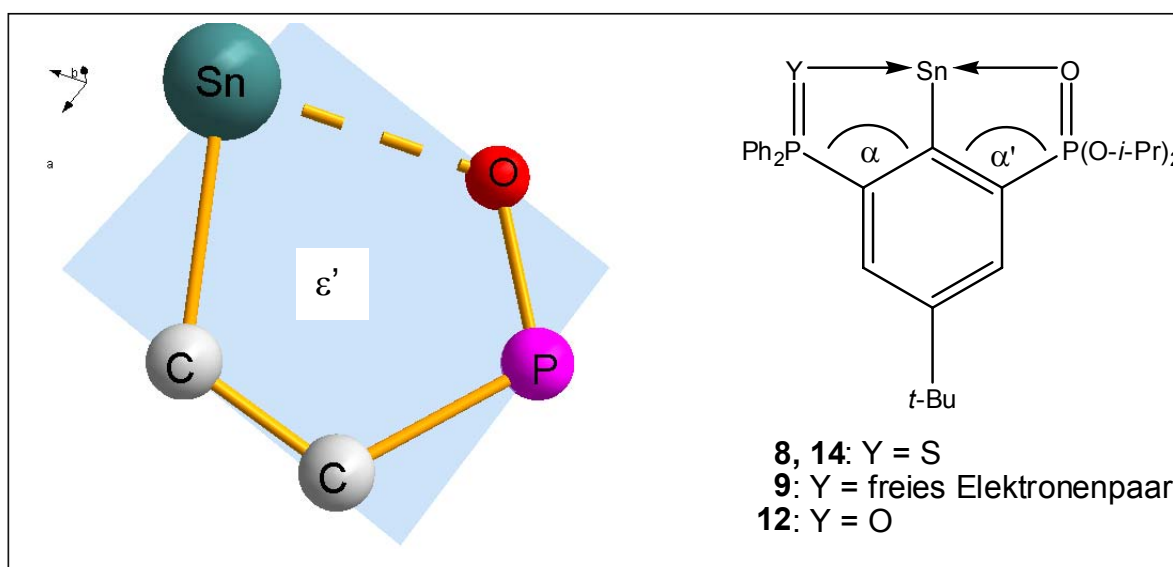


Abb. 22 α - bzw. α' -Winkel und ε' -Ebene

Die Auslenkung der Heteroatome Y (Y = O, S) aus der jeweiligen Ebene wird durch die Diederwinkel ϕ und ϕ' beschrieben. Dabei ist ϕ durch die Punkte bzw. Atome $\text{C}(1)\text{-C}(x)\text{-P}(\text{Y})\text{-Y}(1)$ und ϕ' durch $\text{C}(1)\text{-C}(x)\text{-P}(\text{O})(\text{O-}i\text{-Pr})_2\text{-O}(1)$ definiert. Die Auslenkung des Zinnatoms aus der jeweiligen Ebene kann durch das gleiche Verfahren erfolgen, die dementsprechenden Diederwinkel sind ψ ($\text{C}(1)\text{-C}(x)\text{-P}(\text{Y})\text{Ph}_2\text{-Sn}(1)$) und ψ' ($\text{C}(1)\text{-C}(x)\text{-P}(\text{O})(\text{O-}i\text{-Pr})_2\text{-Sn}(1)$).

Je größer die Werte dieser Winkel sind, desto weiter ist die Auslenkung aus der jeweiligen Definitionsebene. Anhand der Vorzeichen der Diederwinkel ist

ersichtlich, zu welcher Seite der Ebene diese Auslenkung erfolgt. Zur graphischen Visualisierung (Abb. 21) wird das in Abb. 20 gezeigte Molekülfragment so gedreht, dass die Blickrichtung entlang der Ebene liegt.

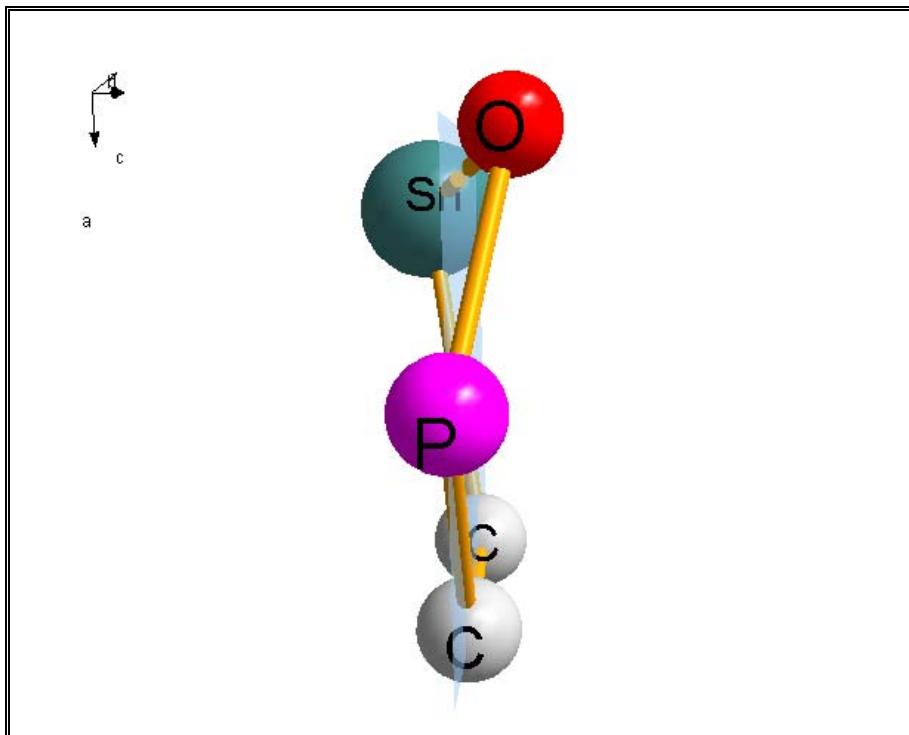


Abb. 23 Blick entlang der ε' -Ebene

Mit Hilfe des α -Winkels und der Diederwinkel ϕ und ψ wird anhand der in Abb. 24 - Abb.27 gezeigten Zinnverbindungen diskutiert, wie die räumliche Koordination der unterschiedlichen Heteroatome am Zinn erfolgt. In Tabelle 9 sind die Winkelwerte aufgelistet.

Tabelle 9 α -Winkel ($^\circ$) und Diederwinkel ϕ und ψ ($^\circ$) in den Tetraphenyl-Zinnderivaten **8**, **9**, **12** sowie im Zinnkation **14**

| | 8 | 9 | 12 | 14 |
|--|----------|----------|-----------|-----------|
| α : C(1)-C(x)-P(Y)Ph ₂ | 121,1(3) | 119,5(2) | 117,9(7) | 116,1(2) |
| ϕ : C(1)-C(x)-P(Y)Ph ₂ -Y(1) | 47,7(3) | --- | 15,6(1) | -23,4(1) |
| ψ : C(1)-C(x)-P(Y)Ph ₂ -Sn(1) | -3,8(2) | -9,2(2) | 21,8(1) | -5,6(1) |
| α' : C(1)-C(x)-P(O)(O-i-Pr) ₂ | 124,6(3) | 122,2(2) | 118,2(6) | 119,3(2) |
| ϕ' : C(1)-C(x)-P(O)(O-i-Pr) ₂ -O(1) | -13,2(4) | 8,8(3) | 0,2(1) | 4,9(2) |
| ψ' : C(1)-C(x)-P(O)(O-i-Pr) ₂ -Sn(1) | 5,8(3) | 9,3(2) | -20,1(1) | 5,6(1) |

x = 2 oder 6; Y = S (**8**, **14**), freies Elektronenpaar (**9**) oder O (**12**)

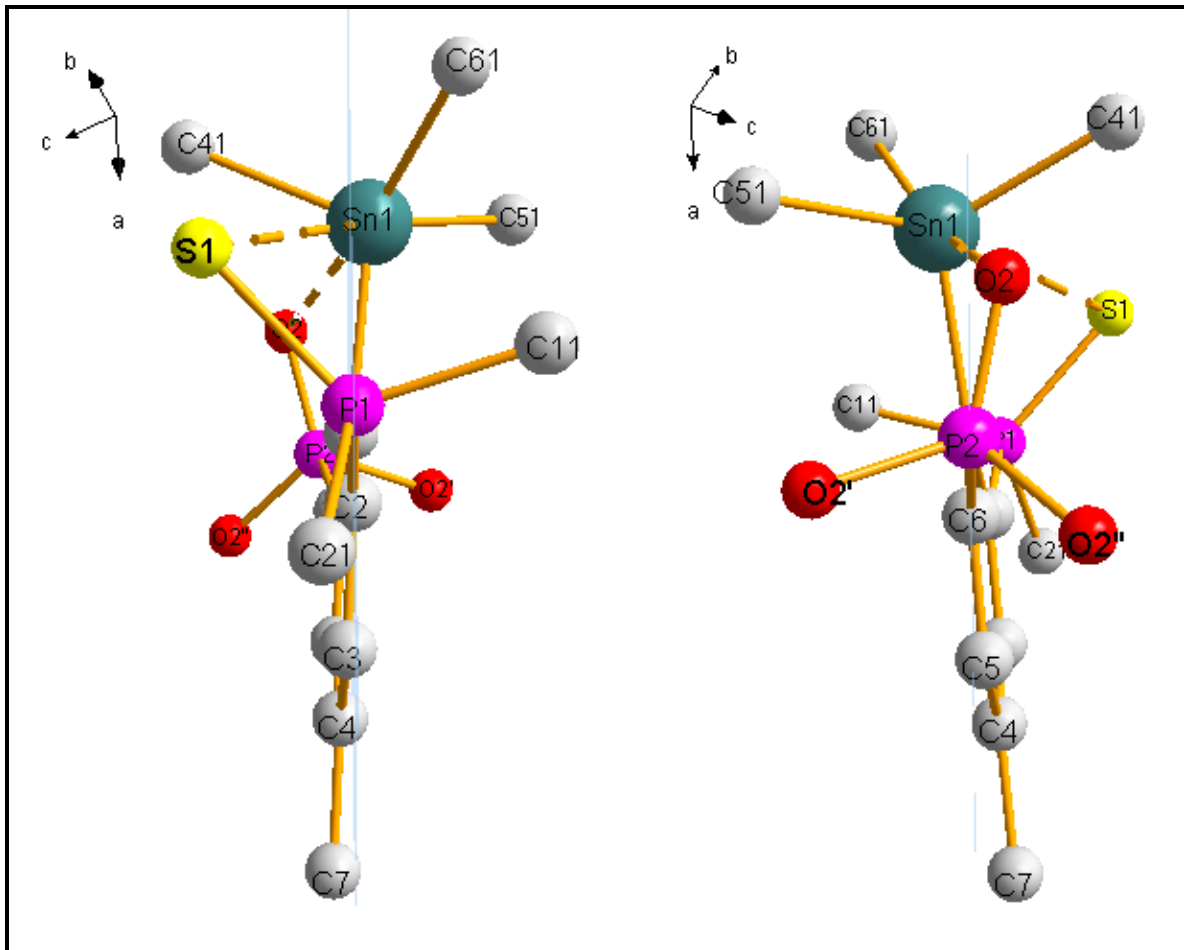


Abb. 24 Sicht entlang der Ebene ε bzw. ε' der O,C,S-kordinierten Verbindung **8**

Das Schwefelatom S(1) in Verbindung **8** ist sehr stark aus der Ebene ε ausgelenkt, der Torsionswinkel θ beträgt $47,7(3)^\circ$ und ist somit der Größte bei den vier aufgelisteten Verbindungen. Das Zinnatom ist zur anderen Seite mit einem Winkel von $6,9(5)^\circ$ aus der Ebene gekippt. Der α -Winkel (C(1)-C(2)-P(S)Ph₂) ist mit $121,1(3)^\circ$ größer als der analoge Winkel in dem zinnfreien O,C,S-kordinierenden Zangenligand **5** ($118,3(1)^\circ$). Also kann man von einer deutlich repulsiven Wechselwirkung ausgehen, die hauptsächlich von der veränderten Stellung der Phenylgruppen am Zinn ausgeübt wird. Um der Phenylgruppe am Kohlenstoffatom C(61) auszuweichen bzw. um eine energetisch günstige Position mittig über einer Tetraederfläche einzunehmen, muss diese starke Auslenkung des Schwefelatoms aus der Ebene ε erfolgen. Auf der anderen Seite des Moleküls ist der Sauerstoff um $\theta' = -13,2(4)^\circ$ aus der betrachteten Ebene ε' ausgelenkt, das Zinnatom steht um $\psi' = -9,6(3)^\circ$ versetzt zur anderen Ebene. Somit zeigen beide Donoratome in die gleiche Richtung. Der α' -Winkel (C(1)-C(6)-P(O)(O-*i*-Pr)₂) ist mit

124,6(3)° der größte α -Winkel bei den betrachteten vier Molekülen und 4,8° größer als im zinnfreien Liganden **5**.

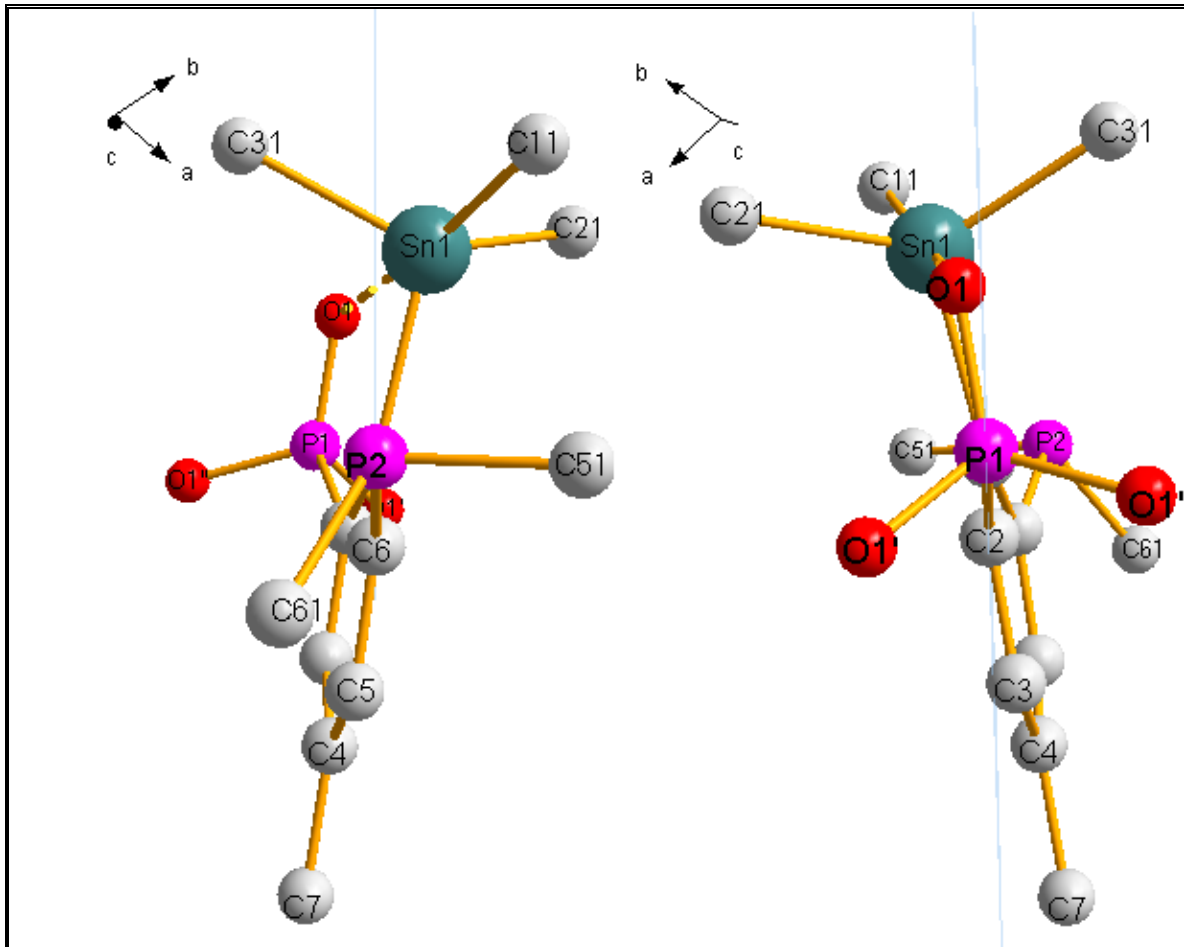


Abb. 25 Sicht entlang der Ebene ϵ bzw. ϵ' von Zinnverbindung **9**.

Bei der Tetraphenylzinnverbindung **9** fehlt ein zweites koordinierendes Heteroatom. Das koordinierende Sauerstoffatom ist um $\theta' = 8,8(3)^\circ$ aus der Ebene ϵ' versetzt, da der Torsionswinkel $\psi' = 9,3(2)^\circ$ für das Zinnatom Sn(1) in die gleiche Richtung weist, sind die beiden Atome mit $0,5(2)^\circ$ Versatz *syn-periplaner*. Der α' -Winkel ist mit $122,2(2)^\circ$ relativ groß, allerdings kann aufgrund fehlender Kristallstruktur kein Vergleich mit dem zinnfreien P,C,O-koordinierenden Liganden **3** gezogen werden.

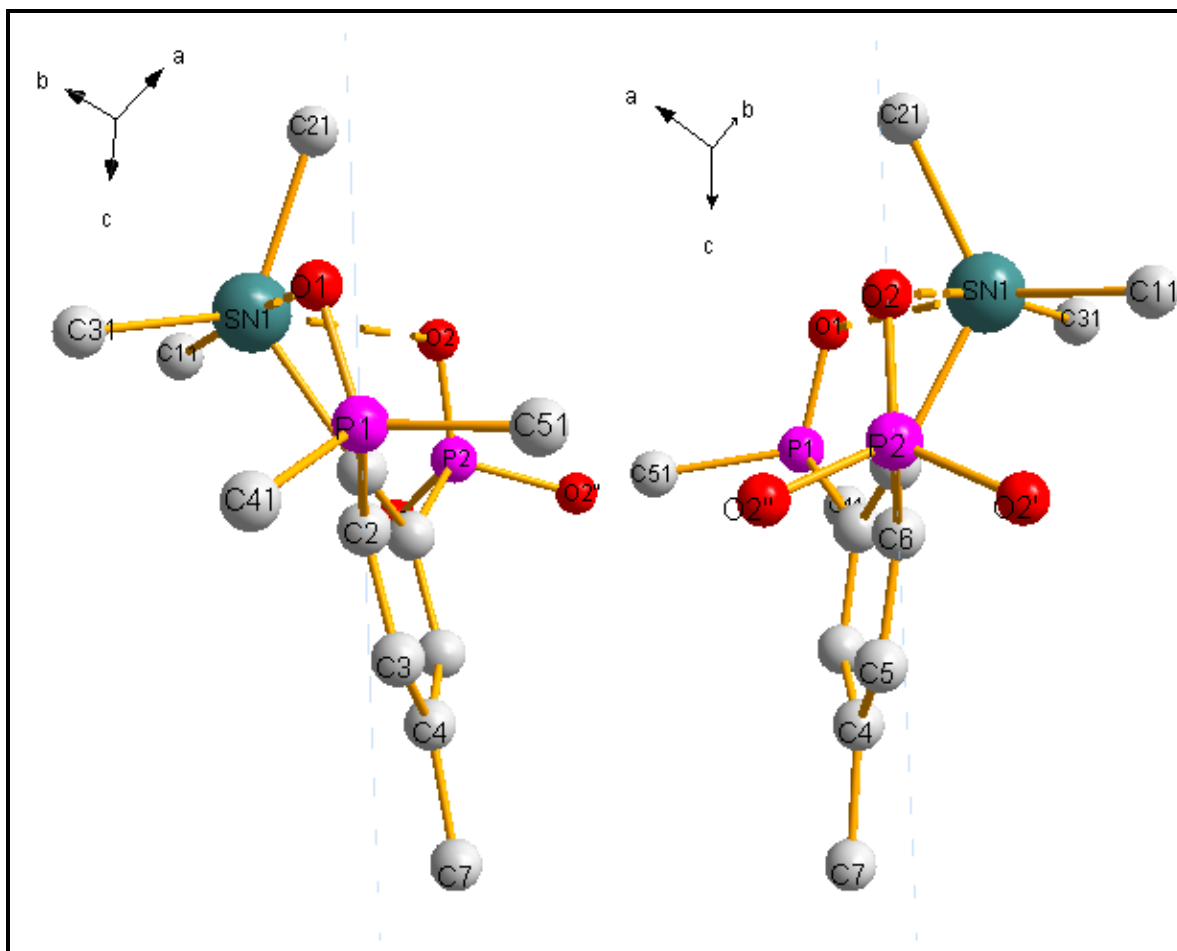


Abb.26 Sicht entlang der Ebene ϵ bzw. ϵ' von Zinnverbindung **12**.

Wie bereits zuvor beschrieben ist das Zinnatom aus der Ebene des zentralen Aromaten ausgelenkt. So betragen die ψ bzw. ψ' -Winkel $21,8(1)^\circ$ bzw. $-20,1(1)^\circ$. Der θ -Winkel beträgt $15,6(1)^\circ$, der θ' -Winkel sogar nur $0,2(1)^\circ$. Das bedeutet, dass das Sauerstoffatom des Phosphonsäureesters (O(2)) in der ϵ' -Ebene liegt. Beide Sauerstoffatome sind zur gleichen Seite ausgerichtet. Der α -Winkel ($117,9(7)^\circ$) und der α' -Winkel ($118,2(6)^\circ$) sind kleiner als in den o.a. Verbindungen incl. des Sn-Kations **14**.

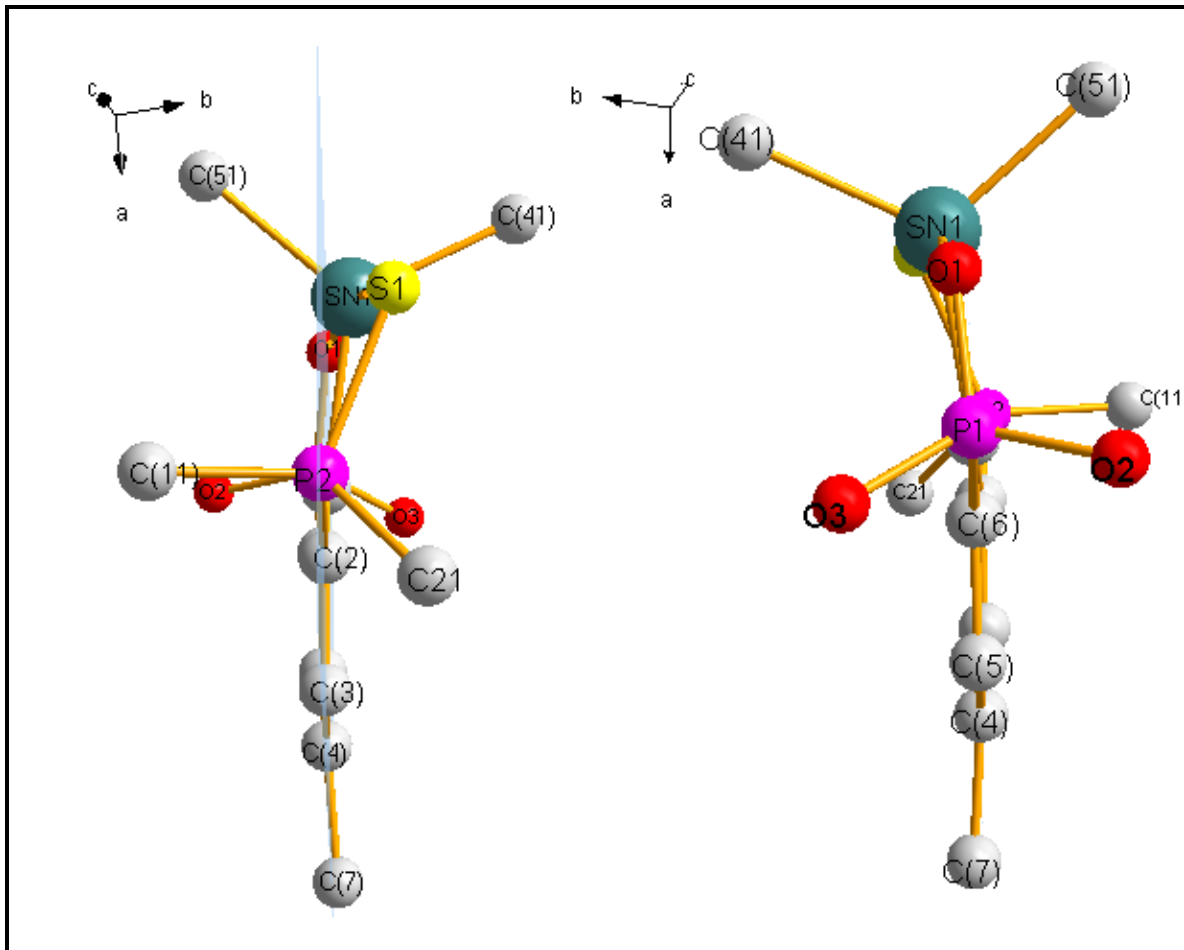


Abb.27: Sicht entlang der Ebene ε bzw. ε' von Zinnkation **14**.

Wie bei der schwefelhaltigen Zinnverbindung **8** ist das Schwefelatom mit $\theta = -23.4(1)^\circ$ deutlich aus der Ebene ε ausgelenkt, allerdings bewirkt die positive Ladung und die aufgrund der abstrahierten Phenylgruppe verringerte sterische Beladung des Zinnatoms eine Verringerung des Winkels um $24,3^\circ$. Das Zinnatom ist ein wenig ($\psi = -5.6(1)^\circ$) zur gleichen Seite ausgelenkt. Das Sauerstoffatom hingegen ist ungefähr um den gleichen Betrag ($\theta = 4.9(2)^\circ$) zur anderen Seite ausgelenkt. Im Vergleich mit dem Tetraphenylzinnderivat **8** sind die α - und α' -Winkel auf $116,1(2)^\circ$, bzw. $119,3(2)^\circ$ verkleinert.

3.9 Zusammenfassung und Ausblick

Durch Metallierungs/Metathese-Reaktionen konnte das O,C,S-kordinierende Phosphansulfid **5** in die entsprechende Organozinnverbindung **8** überführt werden. Das C,O-kordinierende Phosphan **3** wurde auf dem gleichen Weg zu den Verbindungen **9** und **11** umgesetzt. Ferner gelang die Synthese des unsymmetrisch koordinierten Triorganozinnkations **14** (Abb. 28).

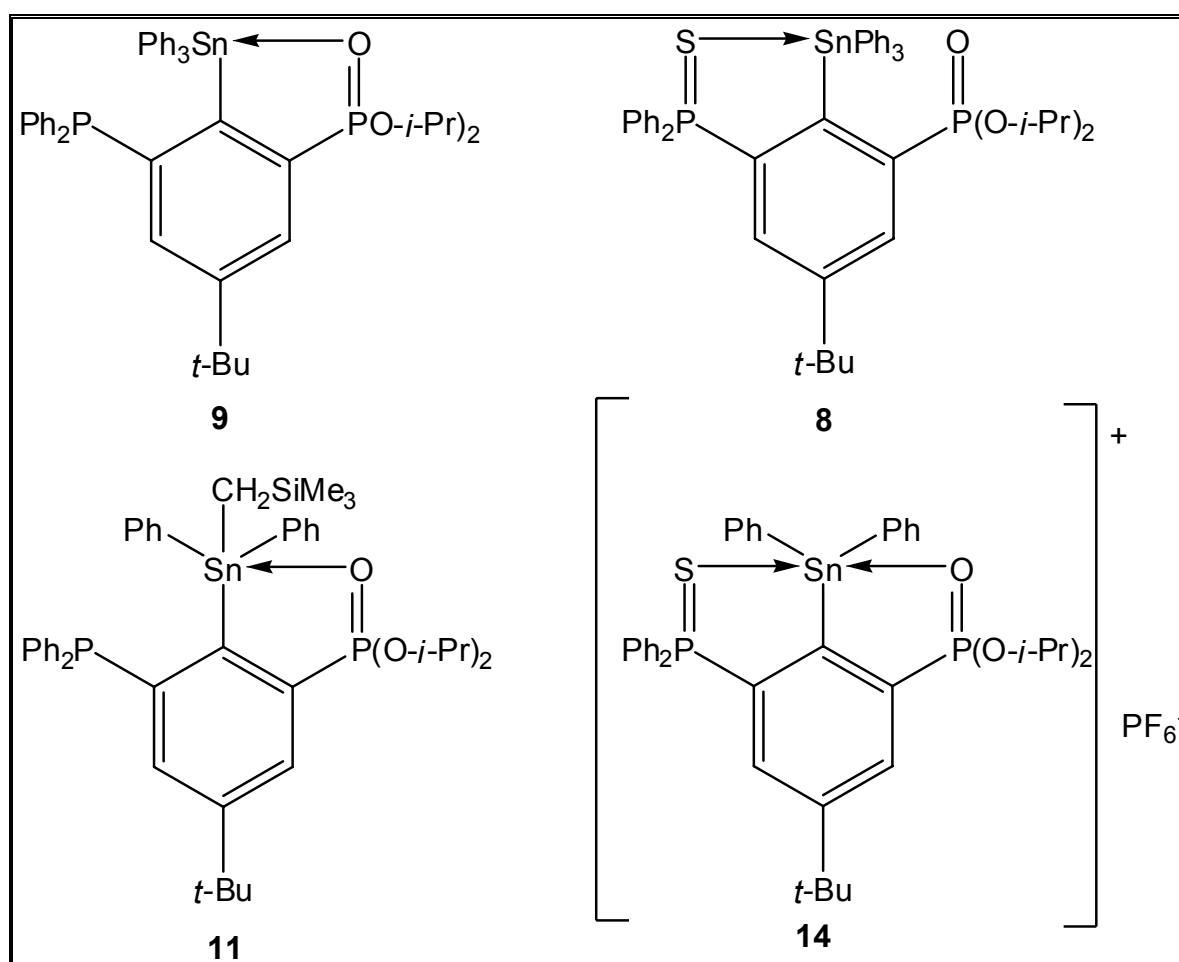
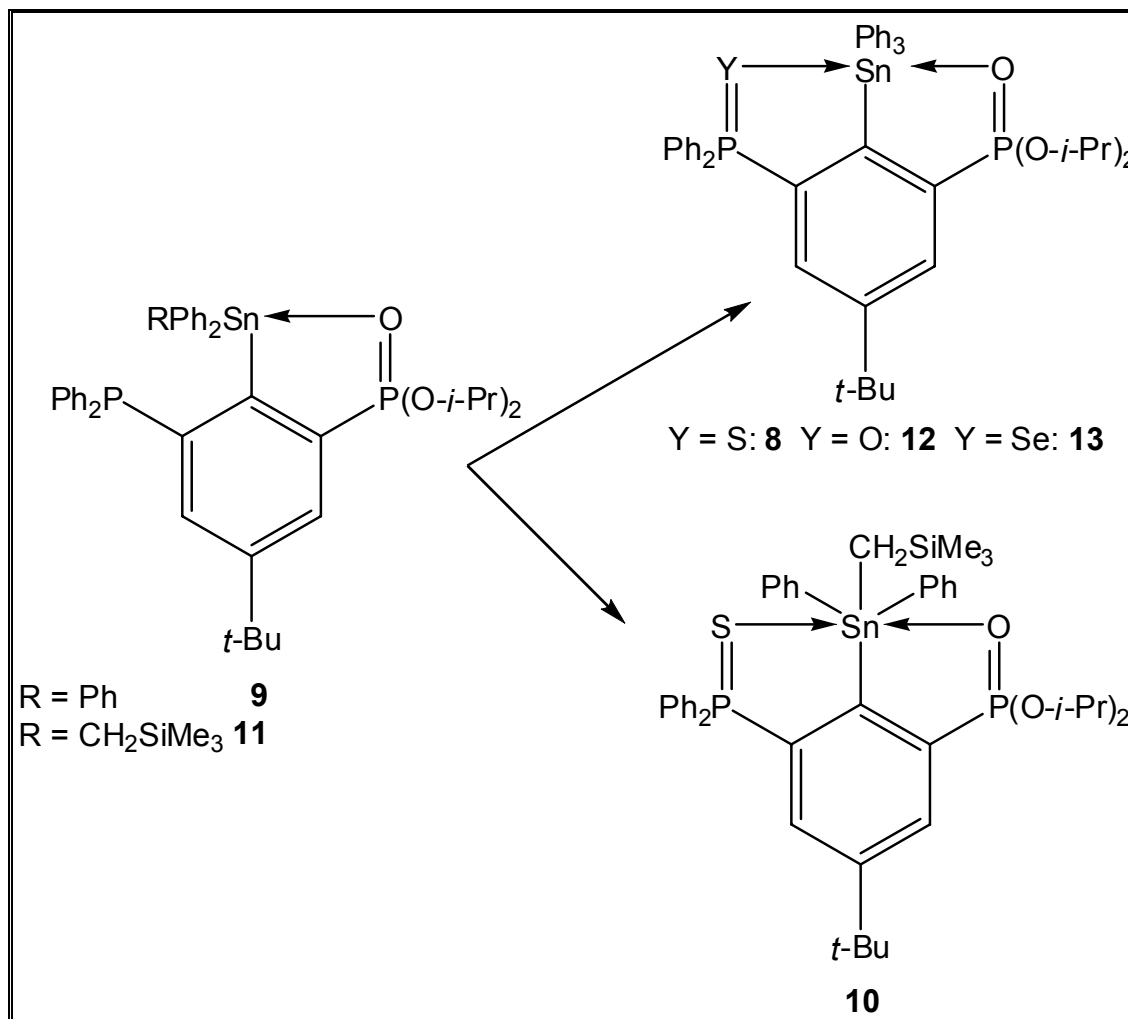


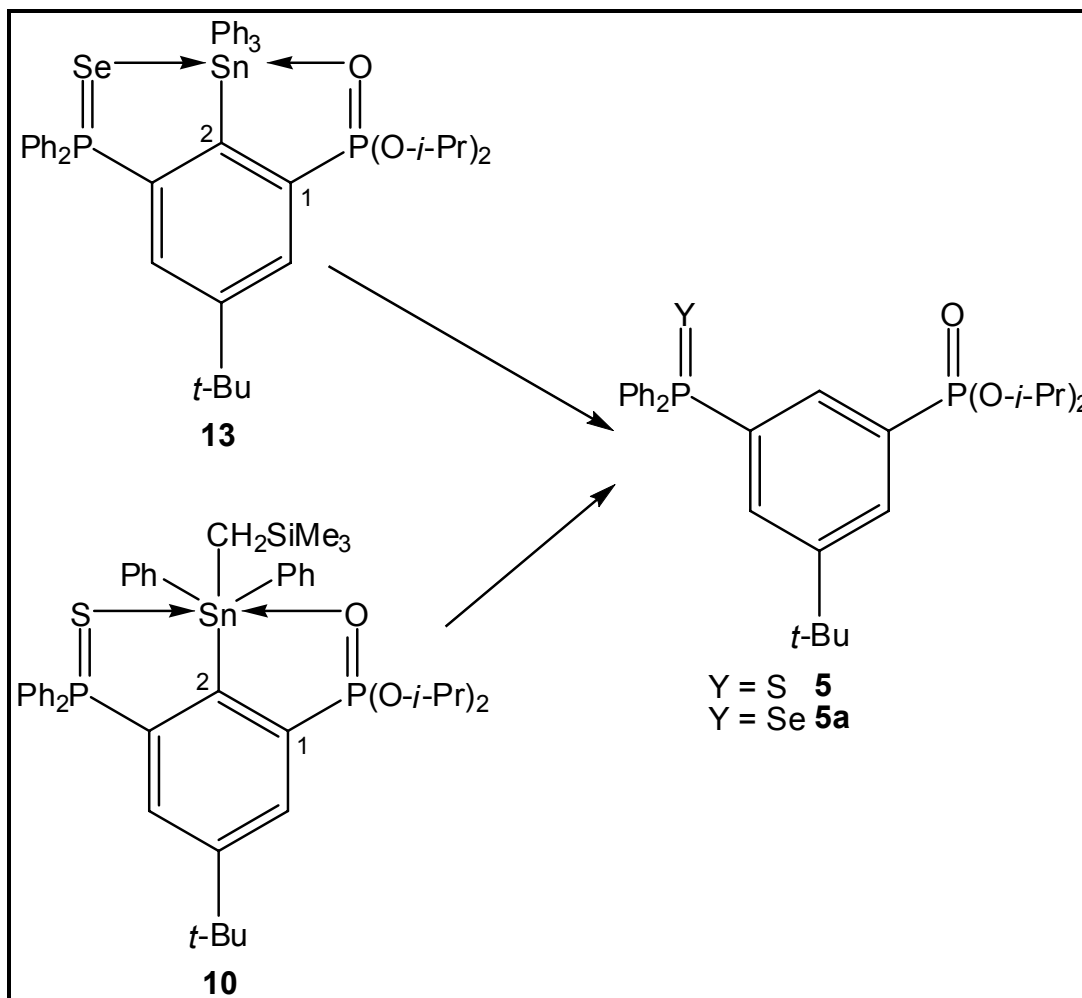
Abb. 28 Neue Zinnverbindungen

Es zeigte sich, dass die Bedingungen für Oxidationsreaktionen (Schema 14) mit den zinnhaltigen Phosphanen **9** und **11** nicht generalisiert werden können.



Schema 14 Darstellung der unsymmetrisch koordinierten Zangenligand-Zinn-Verbindungen **8**, **10**, **12** und **13** durch Oxidationsreaktionen

Eine Oxidation mit Sauerstoff fand in allen Fällen in geringem Umfang statt. Eine quantitative Umsetzung konnte allerdings nur durch Einsatz von Kaliumpermanganat erzielt werden. Die Oxidation mit Schwefel gelang beim Phosphan **9** bei Raumtemperatur. Für die analoge Reaktion mit dem Phosphan **11** waren höhere Temperaturen notwendig. Gleiches gilt für die Oxidation von **9** mit Selen. Es konnte so zwar die erste unsymmetrisch koordinierte Zangenligand-Selen-Verbindung **13** dargestellt werden, insgesamt gesehen waren die Oxidationsreaktionen aber aufgrund unerwarteter Nebenreaktionen nicht zufriedenstellend. Sicher ist, dass die zinnhaltigen Verbindungen **10** und **13** in Lösung nicht auf Dauer beständig sind, da nach einiger Zeit die Bindung zwischen dem Zinn und dem Kohlenstoffatom C(2) gebrochen wurde, wodurch der zinnfreie Ligand **5** bzw. sein Selenderivat **5a** (zurück) gebildet wurden (Schema 15).



Schema 15 Bruch der Zinn-Kohlenstoffbindung in den Verbindungen **10** und **13**

Generell scheint Verbindung **9** ein guter Ausgangspunkt für weitere O,C,Y-koodinierte Metallverbindungen zu sein. Das Phosphan **3** war weitaus besser metallierbar als sein Schwefelderivat **5**. Verbindungen weiterer Hauptgruppenmetalle wie z.B. Silicium sollten aus dem Phosphan **3** zugänglich sein und durch Oxidationsreaktionen wieder zu entsprechenden O,C,Y-koodinierten Derivaten überführbar sein.

Des weiteren sollte es möglich sein, aus den in Kapitel 2.5 postulierten N,C,O-koodinierenden Zangenliganden Derivate der Zinnverbindung **9** darzustellen. Die Zinnverbindung **8** sollte aus synthetischen Gründen wie z.B. schlechte Metallierbarkeit nicht mehr im Mittelpunkt künftiger Synthesen stehen.

3.10 Experimenteller Teil

MO-Berechnungen

Berechnungen der Strukturen und Energien von 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂C₆H₃,⁵⁶ {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnPh₂⁺,⁵⁶ {3-*t*-Bu-5-[P(S)Ph₂]-C₆H₃}P(O)(OEt)₂ und {4-*t*-Bu-2-[P(O)(OEt)₂]-6-[P(S)Ph₂]-C₆H₂}SnPh₂⁺ wurden ausgeführt mit der Dichtefunktion (B3LYP) mittels des Gaussian 98 Programm⁷² unter Verwendung des intern gespeicherten LANL2DZ Basissatzes. Dieser Basissatz ist zur Berechnung großer Organozinnverbindungen mit intra- und intermolekularer Koordination geeignet.^{56, 71-74} In Kombination mit einer NBO-Analyse liefert er ein qualitatives Bild der Bindungssituation, obwohl die Geometrieoptimierung für die (P=O)- und (P=S)-Bindungen ungenau ist. Beim Vergleich der berechneten Ergebnisse mit den Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden systematische Fehler von 6 bzw. 8% Abweichung beobachtet.⁵⁶ Für die in Tabelle 3 aufgeführten Ergebnisse wurden die *iso*-Propoxygruppen durch Ethoxygruppen ersetzt, um die Ergebnisse mit denen der o.a Verbindungen vergleichen zu können.⁵⁶ Jedoch zeigen die Ergebnisse für {4-*t*-Bu-2-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]-6-[P(S)Ph₂]-C₆H₂}SnPh₂⁺ keine signifikanten Unterschiede. Unter Berücksichtigung dieser Fakten und um für alle Verbindungen vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde der LANL2DZ Basissatz gewählt. Des Weiteren wurden die Wellenfunktionen durch eine *natural bond orbital* (NBO) Methode⁷³⁻⁷⁵ untersucht, eine Standardoption des Programms Gaussian 98. Die NBO-Analyse erklärt die Stärke koordinativer Bindungen durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen doppelt besetzten Orbitalen und unbesetzten antibindenden Orbitalen und liefert Werte für Atomladungen, die exakter als die Mullikan-Ladungen sind.

Analytik der Metallierung

Nach Zugabe des Elektrophils zur entsprechenden Organophosphorverbindung wurde in der Regel über Nacht gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch auf

Raumtemperatur erwärmen konnte. Eine Probe der überstehenden Lösung wurde dann für NMR-Experimente jeweils per Doppelnadel entnommen und entweder mit D₂O-Kapillare oder zugegebenen C₆D₆ als Locksubstanz vermessen.

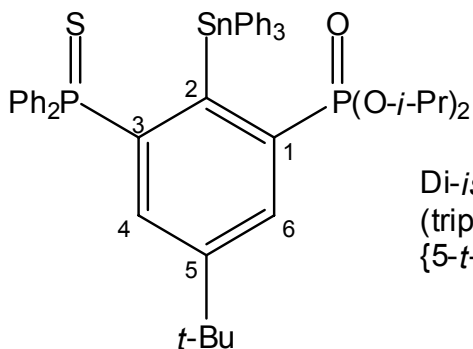
Synthesen der Verbindungen

Die Synthese von Ph₂(Me₃SiCH₂)SnCl ausgehend von Chlormethyltrimethylsilan ist im Wahpflichtprotokoll von KRABBE beschrieben.³¹ Diese Synthese ist in ihren Reaktionsschritten analog der Synthese von ((2R,5S)-2-isopropoxyl-5-methylcyclohexyl)triphenylstannan und Chloro-((2R,5S)-2-isopropoxyl-5-methylcyclohexyl)diphenylstannan.

Deuterierungsexperiment

Eine Lösung aus LDA (2,5 ml, 0,49 M, 1,23 mmol) in Diethylether/Hexan (2:1) wurde bei -60° C unter Rühren zu einer Lösung aus {3-*t*-Bu-5-[P(S)Ph₂]-C₆H₃}P(O)(O-*i*-Pr)₂ (**5**) (1,06 g, 2,07 mmol) in Diethylether (30 ml) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf 0° C erwärmt und bei dieser Temperatur für elf Stunden gerührt. Dann wurde auf -40° C gekühlt und ein Überschuss D₂O (0,5 ml) per Spritze hinzugefügt. Die resultierende Suspension wurde über Nacht gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte. Die Lösungsmittel wurden im Membranpumpenvakuum entfernt. Der gelbe, feste Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen mit VE-Wasser extrahiert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Es verblieben 1,07 g eines gelben Öls, das NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

¹H NMR (400,13 MHz, CDCl₃): siehe Kapitel 3.2.2

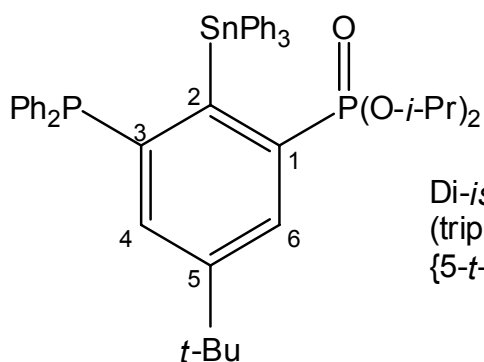


Di-*iso*-propyl [5-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphinothioyl)-2-(triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat,
 {5-*t*-Bu-3-[P(S)Ph₂]-2-(SnPh₃)-C₆H₂}P(O)(O-*i*-Pr)₂ (**8**)

Eine Lösung aus frisch zubereiteter LDA (6,8 ml, 0,49 M, 3,46 mmol) in Diethylether/Hexan (2:1) wurde bei -50°C unter magnetischem Rühren zu einer Lösung aus {3-*t*-Bu-5-[P(S)Ph₂]-C₆H₃}P(O)(O-*i*-Pr)₂ (**5**) (1,48 g, 2,88 mmol) in Diethylether (35 ml) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf 0°C erwärmt und bei dieser Temperatur für neun Stunden gerührt. Dann wurde auf -20°C gekühlt und Triphenylzinnchlorid (1,33 g, 3,46 mmol) hinzugefügt. Die resultierende Suspension wurde über Nacht gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte. Die Lösungsmittel wurden im Membranpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und zehn Minuten mit einer wässrigen, gesättigten Kaliumfluorid-Lösung gerührt. Der an der Phasengrenze anfallende Niederschlag wurde abfiltriert, die organische Phase mit gesättigter Kaliumfluorid-Lösung extrahiert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Dichlormethans am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Diethylether) gereinigt. Man erhielt (0,97 g, 1,88 mmol) an nicht reagiertem Ester **5** und eine produktthaltige Fraktion, aus der durch Umkristallisieren mit einer Hexan/Dichlormethan-Mischung 0,24 g (0,28 mmol, 10%), der Zinnverbindung **8** als Dichlormethan Solvat **8** CH₂Cl₂ in Form von farblosen Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 114°C erhalten wurden.

¹H NMR (400,13 MHz, CD₂Cl₂): δ 0,83 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6,3$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1,12 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6,3$ Hz, 6H; CH(CH₃)₂); 1,13 (s, 9H, C(CH₃)₃); 3,94 (d, sept. 2H, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = ^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 6,3$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂); 5,27 (s, 2H, CH₂Cl₂); 7,01-7,10 (komplexes Aufspaltungsmuster, 9H, Phenylprotonen); 7,60-7,78 (komplexes Aufspaltungsmuster, 17H, Phenylprotonen); 7,85 (d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 13,3$ Hz, 1H, C⁴-H oder C⁶-H). **¹³C{¹H} NMR (100,63 MHz, CDCl₃):** δ 23,4 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,8$ Hz, CH(CH₃)₂); 23,9 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2,9$ Hz, CH(CH₃)₂); 30,6 (s, C(CH₃)₃); 34,4 (s,

$C(CH_3)_3$; 70,3 (d, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 5,8$ Hz, $CH(CH_3)_2$; 126,6 (s, $^4J(^{13}C-^{119}Sn) = 10,6$ Hz, Sn- C_{Ph}); 127,1 (s, $^2J(^{13}C-^{119}Sn) = 54,4$ Hz, Sn- C_{Ph}); 128,4 (d, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 12,6$ Hz, P(S)- C_{Ph}); 131,0 (d, $^4J(^{13}C-^{31}P) = 2,9$ Hz, P(S)- C_{Ph}); 131,7 (d, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 10,7$ Hz, P(S)- C_{Ph}); 132,2 (dd, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 10,7$ Hz, $^4J(^{13}C-^{31}P) = 2,9$ Hz, C^4 oder C^6); 133,2 (d, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 83,6$ Hz, P(S)- C_{Ph}); 135,2 (dd, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 14,8$ Hz, $^4J(^{13}C-^{31}P) = 2,9$ Hz, C^4 oder C^6); 137,1 (s, $^3J(^{13}C-^{119}Sn) = 36,9$ Hz, Sn- C_{Ph}); 148,1 (s, Sn-C); 149,4 (dd, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 12,1$ Hz, 11,2 Hz, C^2); 153,3 (dd, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 24,3$ Hz, 23,3 Hz, C^5). C^1 und C^3 konnten nicht eindeutig bestimmt werden. **$^{31}P\{^1H\}$ NMR (81,01 MHz, $CDCl_3$):** δ 18,5 (d, $J(^{31}P-^{31}P) = 5,2$ Hz, $J(^{31}P-^{119}Sn) = 27,5$ Hz), $P=O$); 50,0 (d, $J(^{31}P-^{31}P) = 5,2$ Hz, $J(^{31}P-^{119}Sn) = 56,1$ Hz), $P=S$). **$^{119}Sn\{^1H\}$ NMR (111,92 MHz, $CDCl_3$):** δ -185,6 (dd, $J(^{119}Sn-^{31}P) = 56$ Hz, 28 Hz). **MS:** (FAB, LR) 863,4 (1) $[M]^+$; 784 (100) $[M-Ph]^+$. **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ (P=O) 1241 cm^{-1} . **Elementaranalyse:** berechnet für $C_{46}H_{50}O_3P_2SSn \cdot CH_2Cl_2$ (863,61 g/mol): C, 59,5; H, 5,5. Gefunden: C, 59,5; H, 5,6.

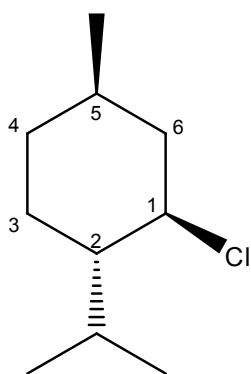


Di-*iso*-propyl [5-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphino)-2-(triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat,
 {5-*t*-Bu-3-(PPh₂)-2-(SnPh₃)-C₆H₂}P(O)(O-*i*-Pr)₂ (**9**)

Eine Lösung frisch zubereiteter LDA (3,4 ml, 4,76 mmol) in Diethylether/Hexan (2:1) wurde bei $-50^\circ C$ unter magnetischem Rühren innerhalb von drei Minuten zu einer Lösung des Arylphosphonsäureester {3-*t*-Bu-5-[PPh₂]-C₆H₃}P(O)(O-*i*-Pr)₂ (**3**) (1,79 g, 3,71 mmol) und TMEDA (0,7 mL, 4,76 mmol) in Diethylether getropft. Bei $-30^\circ C$ wurde die Reaktion für sechs Stunden gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung zu einer Suspension aus Triphenylzinnfluorid (1,81 g, 4,90 mmol) in Diethylether transferiert und über Nacht gerührt, wobei die Suspension sich auf Raumtemperatur erwärmte. Zur Abtrennung der Lithiumsalze und des überschüssigen Triphenylzinnfluorids wurde die überstehende Lösung mittels einer Doppelnadel in einen weiteren Kolben transferiert. Aus diesem Kolben

wurden die Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Diethylether/Hexan 2:1) gereinigt. Man erhielt 0,67 g (1,39 mmol) nicht reagierten Esters **3** und 0,52 g (0,61 mmol, 17%) des Produkts als farblosen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 125° C.

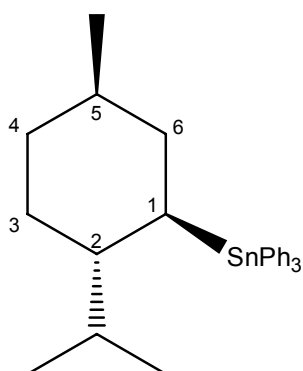
^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6): δ 0,88 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6,3$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,12 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6,3$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,13 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 4,22 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6,98-7,04 (komplexes Aufspaltungsmuster, 6H, Phenylprotonen); 7,08-7,20 (komplexes Aufspaltungsmuster, 13H, Phenylprotonen); 7,81 (m, 1H, $\text{C}^6\text{-H}$); 8,00 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,8$ Hz, $^3J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 50$ Hz, 6H, $\text{Sn-C}_{\text{Ph}}\text{-H}$), 8,17 (m, 1H, $\text{C}^4\text{-H}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,63 MHz, C_6D_6):** δ 24,0 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24,3 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2,9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 31,2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 35,1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 71,3 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 128,6 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 20,4$ Hz, P-C_{Ph}); 128,7 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2,9$ Hz, P-C_{Ph}); 129,3 (s, $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 53,5$ Hz, Sn-C_{Ph}); 131,2 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11,7$ Hz, C^4 oder C^6); 134,1 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 18,5$ Hz, P-C_{Ph}); 137,3 (s, $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 44,7$ Hz, Sn-C_{Ph}); 137,8 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11,7$ Hz, C^4 oder C^6); 138,2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 37,9$ Hz, Sn-C_{Ph}); 139,4 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15,6$ Hz, P-C_{Ph}); 139,8 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 187$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,5$ Hz, C^1); 147,6 (d, $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 7,8$ Hz, Sn-C_{Ph}); 149,0 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 20,4$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12,6$ Hz, $\text{C}^2\text{-Sn}$); 151,8 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13,6$ Hz, C^3); 155,8 (dd, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 60,3$ Hz, 20,4 Hz, C^5). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121,49 MHz, C_6D_6):** δ -3,6 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 3,3$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 46,8$ Hz), PPh_2); 20,2 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 3,3$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 33,4$ Hz), P=O). **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, C_6D_6):** δ -181,5 (dd, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 47$ Hz, 34 Hz). **IR (KBr):** 1575 (w), 1478 (m), 1427 (s), 1071 (m). **MS:** 831,5 (8) $[\text{M}+\text{H}]^+$; 787,4 (3) $[\text{M}-(\text{O}-i\text{-Pr})]^+$; 755,2 (100) $[\text{M}-\text{Ph}]^+$. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{O}_3\text{P}_2\text{Sn}$ (831,54 $^g/\text{mol}$): C, 66,3; H, 5,8. Gefunden: C, 66,4; H, 6,1.



(-)-Menthylchlorid
 ((2R,5S)-2-*iso*-Propyl-5-Methyl-Cyclohexyl)chlorid

Zinkchlorid (113 g, 1,2 mol) wurde vorgelegt und unter Eiskühlung und heftigem Rühren in 80 ml konzentrierte Salzsäure aufgenommen. Zu dieser Lösung wird bei Raumtemperatur portionsweise (-)-Menthol (39 g, 0,25 mol) zugegeben, wodurch die Innentemperatur auf 35° C anstieg. Nach sieben Stunden wurde auf Raumtemperatur gekühlt und Hexan zugegeben. Die organische Phase wurde extrahiert und zunächst mit Wasser gewaschen. Nach fünfmaligem Extrahieren mit 96% H₂SO₄ wurde die organische Phase abschließend noch dreimal mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer erhielt man 28,5 g einer farblosen Flüssigkeit, die mittels Vakuum-Destillation gereinigt wird. Die zweite Fraktion (89° C Kopftemperatur, p = 10 mbar) enthielt 24,8 g (0,14 mmol, 56%) Menthylchlorid.

¹H NMR (400,13 MHz, CDCl₃): δ 0,74 (d, 3H, C⁵-CH₃); 0,89 (d, 6H, CH(CH₃)₂); 1,04 (m, 1H, CH(CH₃)₂); 1,33 (m, 2H, CH₂); 1,42 (m, 2H, CH₂); 1,68 (m, 2H, CH₂); 2,19 (m, C²-H); 2,33 (m, 1H, CH₂); 3,74 (dt, ³J(¹H-¹H) = 11,0 Hz und 4,2 Hz, C¹-H).

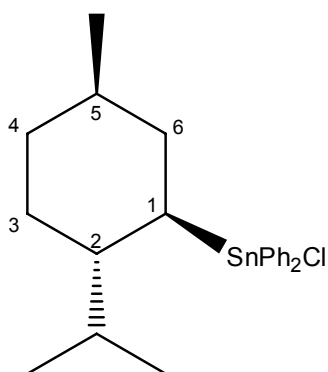


((2R,5S)-2-*iso*-propoxyl-5-methyl-cyclohexyl)triphenylstannan

Magnesium (3,79 g, 156 mmol) wurde mit abs. THF überschichtet und Menthylchlorid (24,8 g, 142 mmol) in abs. THF wurden langsam zugetropft. Nach

anderthalb Stunden Erhitzen unter Rückfluss wurde zu der resultierenden Grignardlösung eine THF-Lösung aus Triphenylzinnchlorid (42,4 g, 110 mmol) und Triphenylphosphan (4,33 g, 16,5 mmol) innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde 45 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach Wiederabkühlung wurden zwölf ml Salzsäure (2M) zugegeben. Die organische Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhielt 59,6 g einer gelben Lösung aus der ein farbloser Feststoff ausfiel, der abgetrennt wurde. Nach Zugabe von ca. 60 ml Hexan fiel erneut ein Feststoff aus, der ebenfalls abfiltriert wurde. Danach wurden 3 ml 30% H₂O₂-Lösung gegeben und nach einer Stunde Rühren wurde die Lösung erneut eingeeengt. Aus der resultierenden blass gelben Lösung (21,2 g) wurde mittels Säulenchromatografie (Kieselgel; Hexan/CH₂Cl₂ 4:1) 7,5 g (15,3 mmol, 14%) ((2R,5S)-2-isopropoxyl-5-methyl-cyclohexyl)triphenylstannan isoliert.

¹¹⁹Sn{¹H} NMR (111,92 MHz, CDCl₃): δ -113,0



Chloro-((2R,5S)-2-*iso*-propoxyl-5-methyl-cyclohexyl)diphenylstannan

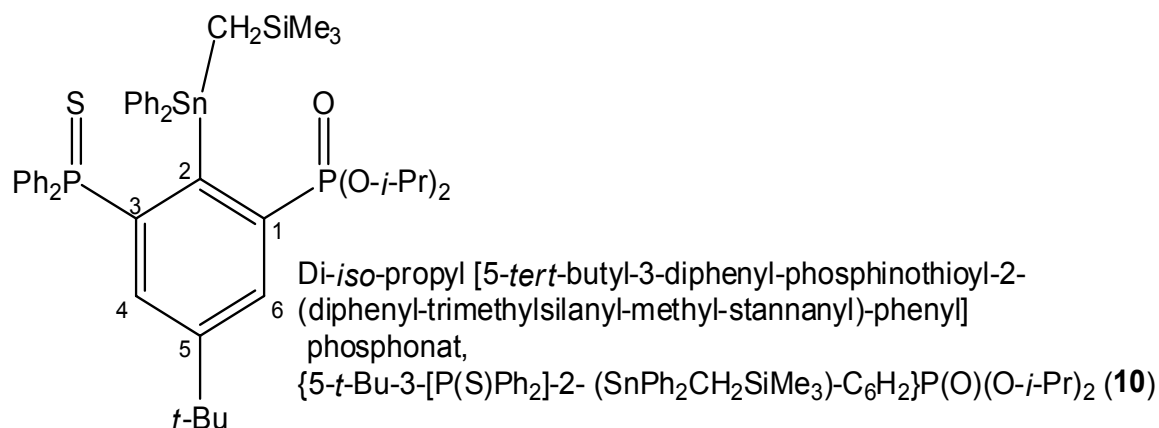
((2R,5S)-2-*iso*propoxyl-5-methyl-cyclohexyl)triphenylstannan (7,5 g, 15,3 mmol) wurde in abs. Dichlormethan gelöst und bei 0° C wurde portionsweise innerhalb von zweieinhalb Stunden Iod (3,9 g, 15,4 mmol) zugegeben. Nach einer weiteren Stunde wurden das Lösungsmittel und das Kupplungsprodukt Iodbenzol mittels Vakuumdestillation entfernt. Es verblieben 9 g blass gelbes Öl, das ohne weitere Aufarbeitung 30 Minuten mit einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung behandelt wurde. Die organische Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert, mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen am

Rotationsverdampfer erhielt man 5,52 g (12,3 mmol, 80%) Chloro-((2R,5S)-2-*isopropoxy*-5-methyl-cyclohexyl)diphenylstannan als dünnflüssiges Öl.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, CDCl_3): δ -1,0.

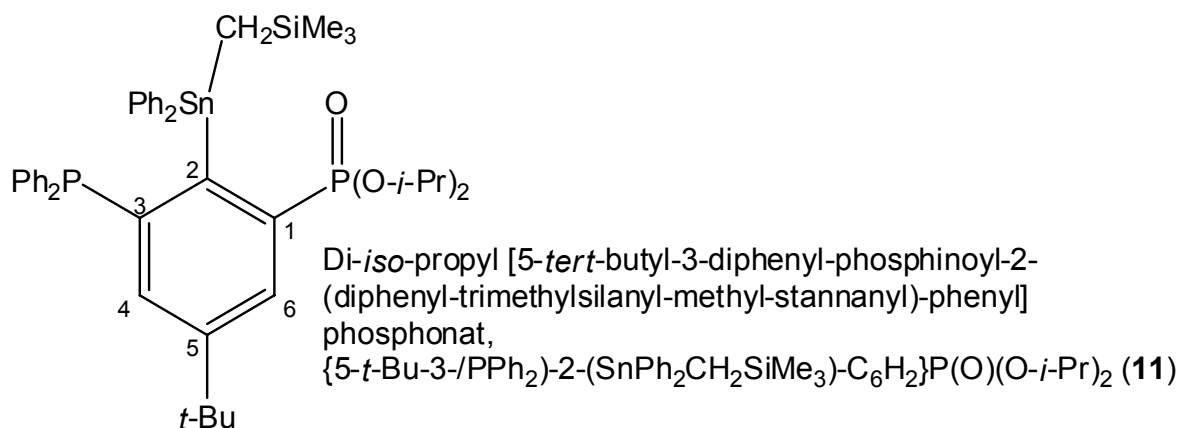
Versuchte Synthese von Di-*iso*-propyl {5-*tert*-Butyl-3-Diphenyl-Phosphinothioyl-2-[(2R,5S)-2-*iso*-Propyl-5-Methyl-Cyclohexyl)-(Diphenyl-Stannanyl]-Phenyl} phosphonat

Zu einer Lösung aus Di-*iso*-propyl [3-*tert*-Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)-phenyl]phosphonat (**5**) (2,62 g, 5,09 mmol) in ca. 50 ml abs. Diethylether wurden bei -45°C innerhalb von 13 Minuten 16,0 ml (5,84 mmol) einer 0,37 molaren Lösung von LDA in Hexan/Diethylether (2:1) zugetropft. Es wurde auf 0°C erwärmt und bei dieser Temperatur für 7,5 Stunden gerührt. Dann wurde auf -40°C abgekühlt und eine Lösung aus Chloro-((2R,5S)-2-*isopropoxy*-5-methyl-cyclohexyl)diphenylstannan (2,61 g, 5,84 mmol) in zehn Milliliter abs. Diethylether wurde innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Anschließend wurde zunächst auf 0°C (Eisbadkühlung) und dann auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die Lösung wurde vom farblosen Niederschlag inert über eine Rohrfritte abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man 5,32 g eines braunen, hoch viskosen Öls, dessen ^{31}P -NMR-Spektrum nur Signale des Edukts zeigte. Ein ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigte drei Singulett-Signale bei -16,7 ppm, -56,3 ppm und -108,3 ppm, aber keine durch Phosphor aufgespaltenen Signale.



Zu einer Lösung aus Di-*iso*-propyl [3-*tert*-Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)-phenyl]phosphonat (**5**) (1,83 g, 3,56 mmol) in ca. 40 ml abs. Diethylether wurde bei -70° C innerhalb von 5 Min 5,3 ml (3,76 mmol) einer 0,71 molaren Lösung von LDA in Hexan/Diethylether (2:1) zugetropft. Nach 15 Minuten wurde auf 0° C (Eisbad) erwärmt und acht Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde bei dieser Temperatur Chlorotrimethylsilylmethyldiphenylstannan (1,41 g, 3,59 mmol) portionsweise zugegeben. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Entnahme einer NMR-Probe zur Untersuchung des Umsatzes (siehe Kapitel 3.2.1 und 3.4.2) wurden nach weiteren 24 Stunden und 14 Tagen Rühren bei Raumtemperatur erneut Proben entnommen. Abschließend wurde Wasser zur Reaktionslösung gegeben, wodurch ein farbloser Feststoff ausfiel. Nach Rühren über Nacht wurde die organische Phase mit Dichlormethan extrahiert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erhielt man 2,2 g eines rotgelben dünnflüssigen Öls, das mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Et₂O/Hexan: 1:2) gereinigt wurde. Die erste Fraktion (R_f = 0,6) wurde aus Diethylether umkristalliert, wodurch man 43 mg (0,05 mmol, 1%) farblose Kristalle erhielt. Desweiteren wurden 870 mg (1,69 mmol) des Liganden **5** zurückgewonnen.

³¹P{¹H} NMR (121,49 MHz, CDCl₃): δ 19,1 (d, J(³¹P-³¹P) = 5,6 Hz, J(³¹P-¹¹⁹Sn = 28,6 Hz), P(O)(O-*i*-Pr)₂); 50,8 (d, J(³¹P-³¹P) = 5,6 Hz, J(³¹P-¹¹⁹Sn = 49 Hz), P(O)Ph₂). ¹¹⁹Sn{¹H} NMR (111,92 MHz, CDCl₃): δ -138,2 (dd, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 49 Hz, 30 Hz).



Eine Lösung einer frisch zubereiteten LDA (19 ml, 13,7 mmol) in Diethylether/Hexan wurde bei -75°C unter Rühren innerhalb von 45 Minuten zu einer Lösung aus $\{3-t\text{-Bu-5-}/\text{PPh}_2\}\text{-C}_6\text{H}_3\text{P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2$ (**3**) (4,93 g, 10,2 mmol) in Diethylether (30 ml) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf -30°C erwärmt und bei dieser Temperatur für sieben Stunden gerührt. Dann wurde Chlorotrimethylsilylmethyldiphenylstannan (5,6 g, 14,3 mmol) portionsweise innerhalb von 50 Minuten hinzugefügt. Die resultierende Suspension wurde über Nacht gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte. Die Lösungsmittel wurden im Membranpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Diethylether/Hexan 1:2) gereinigt. Man erhielt (0,37 g, 0,44 mmol, 4%) der Zinnverbindung **11** als farbloses, hochviskoses Öl. Mit Diethylether als Laufmittel wurden 3,32 g (6,88 mmol) an nicht reagierten Ester **3** zurück gewonnen.

$^1\text{H NMR}$ (300,13 MHz, C_6D_6): δ 0,18 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1,02 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6,2$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,09 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,23 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und CH_2); 4,47 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6,97-7,03 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H, Phenylprotonen); 7,10-7,15 (komplexes Aufspaltungsmuster, 6H, Phenylprotonen); 7,16-7,18 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, Phenylprotonen); 7,99 (1H, m, $\text{C}^4\text{-H}$); 8,06 (m, 4H; $\text{Sn-Ph}^{\text{ortho-H}}$); 8,15 (1H, m, $\text{C}^6\text{-H}$). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121,49 MHz, C_6D_6):** δ -3,2 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 3,3$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 40$ Hz); PPh_2); 20,3 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 3,3$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 34$ Hz), $\text{P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2$). **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, C_6D_6):** δ -131,9 (dd, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 40\text{Hz}$, 34 Hz). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, C_6D_6):** δ 2,7 (s, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 19,7\text{Hz}$). **Elementaranalyse:**

berechnet für $C_{44}H_{56}O_3P_2SiSn \cdot 0,5 CH_2Cl_2$ (876,23 g/mol): C, 60,5; H, 6,5.
Gefunden: C, 60,6; H, 7,0.

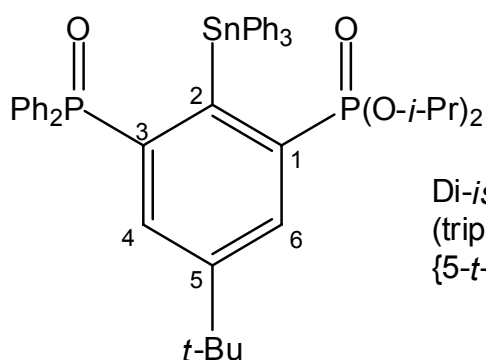
Versuchte Synthese von Di-*iso*-propyl [5-*tert*-butyl-3-diphenylphosphinothioyl-2-(zinn(II)chlorid)-phenyl] phosphonat

Zu einer Lösung aus 4,87 g (9,46 mmol) Di-*iso*-propyl [3-*tert*-Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)phenyl]phosphonat (**5**) in ca. 40 ml abs. Diethylether wurde bei -60° C 11,3 ml (10,41 mmol) einer 0,92 molaren Lösung von LDA in Hexan/Diethylether (2:1) zugetropft. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus der nun gelben Lösung aus. Um das Rühren zu gewährleisten werden weitere 15 ml abs. Diethylether zugeführt. Anschließend wurde die gelbe Suspension zwischen -50° C und -35° C temperiert und zehn Stunden gerührt. Dann wurde auf -60° C gekühlt und 2,58 g (13,61 mmol) Zinn(II)chlorid zugegeben. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden inert abfiltriert, von der orange-roten Filtratlösung wird ein Teil entnommen und mittels NMR-Spektroskopie (mit D₂O-Lock-Kapillare) untersucht. Aus der abfiltrierten Lösung fiel erneut ein farbloser Feststoff aus, der ebenfalls inert filtriert wurde. Allerdings zeigten auch die ³¹P-NMR-Spektren der abfiltrierten Feststoffe nur die Signale des Liganden **5**, der final durch Säulenchromatographie zu 88% zurückgewonnen wurde.

Versuchte Synthese von Di-*iso*-propyl [5-*tert*-butyl-3-diphenylphosphinoyl-2-(zinn(II)chlorid)-phenyl] phosphonat

Eine *in situ* dargestellte LDA-Lösung, die aus 10,0 ml (15,1 mmol) *n*-BuLi und 2,5 ml (18,1 mmol) Triethylamin bei -50° dargestellt wurde, wurde innerhalb von 15 Minuten per Doppelnadel zu einer auf -50° C temperierten Suspension aus 6,08 g {3-*t*-Bu-5-[PPh₂]-C₆H₃}P(O)(O-*i*-Pr)₂ (**3**) in Hexan getropft. Nach sechs Stunden bei -30° C wurde diese Suspension weitgehend per Doppelnadel zu einer weiteren Suspension aus Zinn(II)chlorid (3,0 g, 15,8 mmol) in Hexan überführt. Ca. 10 ml blieben im Reaktionskolben zurück und wurden mit D₂O zur Reaktion

gebracht. Der Reaktionskolben mit dem SnCl_2 wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wurde mittels Doppelnadel von am Kolbenboden klebenden schwarzroten Feststoff abgetrennt und komplett eingengt. Es verblieben 5,8 g eines orangen, viskosen Feststoffes, der eine 10:1 Mischung aus Phosphan **3** und einer neuen Diphosphorspezies ist. Der Rückstand wird in abs. Hexan aufgenommen. Aus dieser Lösung setzte sich ein rotes Öl ab. Die überstehende Hexanlösung, die nur Phosphan **3** enthielt wird per Doppelnadel abgetrennt, das Öl im Vakuum getrocknet, wodurch es zu einem farblosen Feststoff (2,5 g) aufschäumte. In diesem ist der Anteil des Phosphans **3** verringert auf 78%, es gab weitere neue Signale (siehe Kapitel 3.5.2). Die gleiche NMR-Probe (Lösungsmittel C_6D_6) enthielt nach vier Tagen allerdings nur noch Phosphan **3**. Der Rückstand wurde erneut mit Hexan behandelt, um die extraktive Reinigung und Separierung des Phosphans **3** zu wiederholen. Abermals konnte nur noch Phosphan **3** detektiert werden, das abschließend per Säulenchromatografie zurück gewonnen wurde.

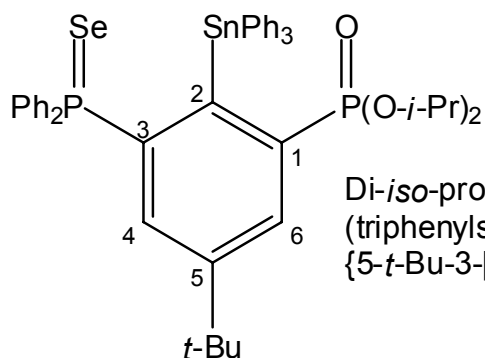


Di-iso-propyl [5-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphinoyl)-2-(triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat,
 $\{5\text{-}t\text{-Bu-3-[P(O)Ph}_2\text{]-2-(SnPh}_3\text{)-C}_6\text{H}_2\}\text{P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2$ (**12**)

Eine gesättigte Kaliumpermanganat-Lösung in Aceton wurde solange zu einer Lösung der Zinnverbindung **9** (0,29 g, 0,35 mmol) in 30 ml Aceton getropft, bis sich die klare Lösung leicht rosa verfärbte. Mangandioxid wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt 0,28 g (0,33 mmol, 94%) der Verbindung **12** als braunes Öl. Dieses wurde in Hexan suspendiert und im Ultraschallbad behandelt, bis es zu einem farblosen Feststoff erstarrt war, der einen Schmelzpunkt von 210°C aufwies.

$^1\text{H NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3): δ 0,77 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6,3$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,08 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6,0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,17 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 4,03 (m, 2H,

CH(CH₃)₂); 7,00-7,09 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H, Phenylprotonen); 7,15-7,23 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H, Phenylprotonen); 7,51-7,57 (komplexes Aufspaltungsmuster, 3H, Phenylprotonen); 7,61 (d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 8,0$ Hz, 1H, C⁴-H oder C⁶-H); 7,90 (d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 13,8$ Hz, 1H, C⁴-H oder C⁶-H). **¹³C{¹H} NMR (100,63 MHz, CDCl₃):** δ 23,1 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4,9$ Hz, CH(CH₃)₂); 23,7 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3,9$ Hz, CH(CH₃)₂); 30,6 (s, C(CH₃)₃); 34,4 (s, C(CH₃)₃); 70,4 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,8$ Hz, CH(CH₃)₂); 126,7 (s, $^4J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 11,7$ Hz, Sn-C_{Ph}); 127,1 (s, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 55$ Hz, Sn-C_{Ph}); 128,0 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11,7$ Hz, P-C_{Ph}); 131,0 (dd, $^4J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 1,9$ Hz, P-C_{Ph}); 131,3 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10,7$ Hz, P-C_{Ph}), 131,8 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10,7$ Hz, $^4J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 2,9$ Hz, C⁴ oder C⁶); 133,3 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 103$ Hz, C_{Ph}); 134,3 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15,6$ Hz, $^4J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 2,9$ Hz, C⁴ oder C⁶); 136,8 (s, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 38$ Hz, Sn-C_{Ph}); 139,7 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 190$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 15,6$ Hz, C¹); 140,3 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 106$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 20,4$ Hz, C³); 147,1 (s, Linienbreite= 2.4 Hz, Sn-C); 149,7 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11,7$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 11,7$ Hz, C²-Sn); 151,7 (dd, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 23,3$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 15,6$ Hz, C⁵). **³¹P{¹H} NMR (81,01 MHz, CDCl₃):** δ 17,9 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 4,8$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 30,7$ Hz, P(O)(O-*i*-Pr)₂); 32,4 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 4,8$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 37,5$ Hz), P(O)Ph₂. **¹¹⁹Sn{¹H} NMR (111,92 MHz, CDCl₃):** δ -181,5 (dd, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 37,5$ Hz, 30,7 Hz). **MS (FAB, LR):** 831,5 (8) [M+H]⁺; 787,4 (3) [M-(O-*i*-Pr)]⁺; 755,2 (100) [M-Ph]⁺. **Elementaranalyse** berechnet für C₄₆H₅₀O₄P₂Sn (847,54 g/mol) · 0,25 CH₂Cl₂: C, 63,9; H, 5,9. Gefunden: C, 64,0; H, 5,8.



Di-*iso*-propyl [5-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphinoselenoyl)-2-(triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat, {5-*t*-Bu-3-[P(Se)Ph₂]-2-(SnPh₃)-C₆H₂}P(O)(O-*i*-Pr)₂ (**13**)

In einem 5 mm-NMR-Röhrchen wurden Di-*iso*-propyl 5-*tert*-butyl-3-(diphenylphosphino)-2-(triphenylstannyl)phenylphosphonat (**9**) (81 mg, 0,94 mmol) in

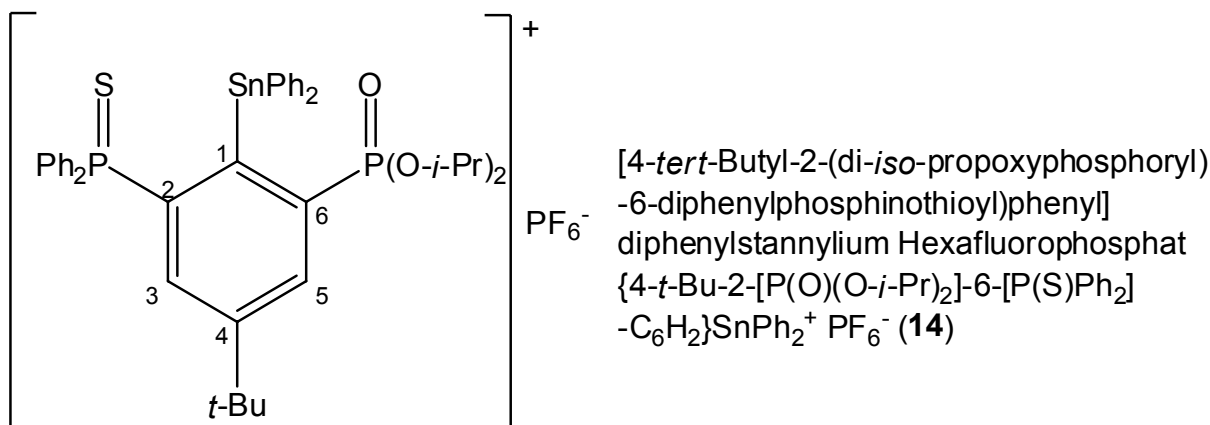
deutertem Benzol gelöst und elementares Selen (7,7 mg, 1,0 mmol) wurde zugefügt. Die Suspension wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gehalten. Dann erfolgt eine Woche lang in Intervallen eine Erwärmung auf 60° C für mehrere Stunden. Ein darauf ausfallender Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und mit Toluol gewaschen. Dann wurde der Feststoff in Dichlormethan gelöst und die Lösung wurde erneut filtriert um überschüssiges Selen abzutrennen. Das Dichlormethan wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mittels NMR-Spektroskopie analysiert.

^1H NMR (300,13 MHz, CDCl_3): δ 0,81 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6,0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,09 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5,8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,10 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 3,95 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 7,11–7,45 (26H, komplexes Aufspaltungsmuster); 7,79 (d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 13,5$ Hz, 1H, $\text{C}^4\text{-H}$ oder $\text{C}^6\text{-H}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,63 MHz, CDCl_3): δ 23,4 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 23,9 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3,9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 30,6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34,4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 70,3 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 128,5 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12,6$ Hz, P-C_{Ph}); 126,6 (s, $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 5,9$ Hz, Sn-C_{Ph}); 127,0 (s, $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 28,1$ Hz, Sn-C_{Ph}); 131,1 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2,9$ Hz, P-C_{Ph}); 132,1 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10,7$ Hz, P-C_{Ph}); 131,4 (s, Linienbreite = 8.8 Hz, P-C_{Ph}); 131,7 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 51,6$ Hz, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2,9$ Hz, C^4 oder C^5); 135,0 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14,6$ Hz, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2,9$ Hz, C^4 oder C^6); 137,2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 18,4$ Hz, Sn-C_{Ph}); 140,0 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 188,6$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17,5$ Hz, C^1 oder C^3); 141,6 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 80,7$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 22,4$ Hz, C^2 oder C^6); 148,3 (s, Linienbreite = 8.7 Hz, Sn-C_{Ph}); 149,2 (dd, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12,7$ Hz, 10,7 Hz, C^2); 154,4 (dd, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 25,3$ Hz, 25,3 Hz, C^5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121,49 MHz, CDCl_3): δ 18,5 (d, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 28$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 4,5$ Hz, P=O); 44,2 (d, $^1J(^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}) = 725$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 60$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 4,5$ Hz, P=Se).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (111.92 MHz, CDCl_3): δ -187,2 (dd, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 60$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 28$ Hz).



Eine Lösung der Zinnverbindung **8** (46,0 mg, 0,05 mmol) und Triphenylmethylhexafluorophosphat (19,4 mg, 0,05 mmol) in C₂D₂Cl₄ (1.5 ml) wurde ein Tag bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt in Dichlormethan gelöst, das im Folgenden langsam abdampfte. Das zuerst auskristallisierende Tetraphenylmethan wurde abfiltriert und anschließend wurden 44 mg (94%) des Kations als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 160° C isoliert.

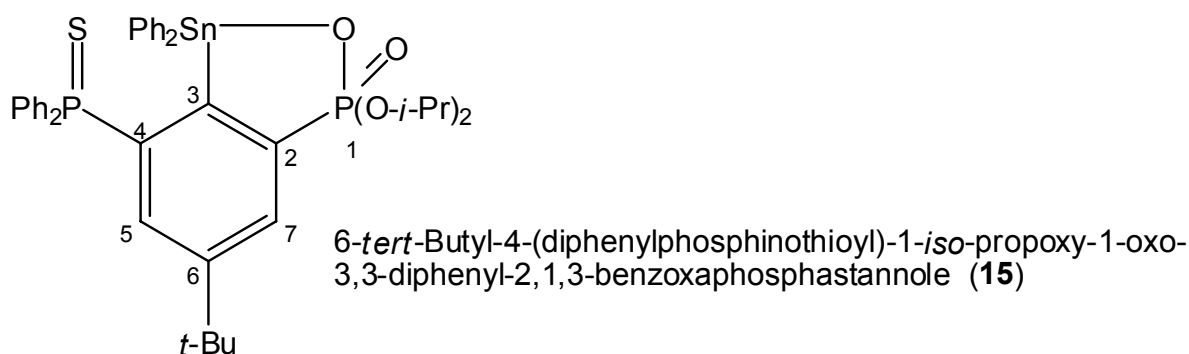
¹H NMR (300,13 MHz, CDCl₃): δ 1,11 (d, ³J(¹H-¹H) = 6,2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1,23 (d, ³J(¹H-¹H) = 6,3 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1,31 (s, 9H, C(CH₃)₃); 4,48 (d, sept., ³J(¹H-¹H) = ³J_{POCH}(¹H-³¹P) = 6,2 Hz, 2H, CH(CH₃)₂); 7,34 – 7,44 (6H, komplexes Aufspaltungsmuster); 7,60–7,78 (14H, komplexes Aufspaltungsmuster); 7,91 (d, ³J(¹H-³¹P) = 11,3 Hz, 1H, C³-H oder C⁵-H); 8,05 (d, ³J(¹H-³¹P) = 13,5 Hz, 1H, C³-H oder C⁵-H). **¹³C{¹H} NMR (100,63 MHz, CDCl₃):** δ 23,5 (d, ³J(¹³C-³¹P) = 5,8 Hz, CH(CH₃)₂); 23,6 (d, ³J(¹³C-³¹P) = 5,3 Hz, CH(CH₃)₂); 29,7 (d, ³J(¹³C-³¹P) = 5,3 Hz, C(CH₃)₃); 30,8 (s, C(CH₃)₃); 36,7 (s, C(CH₃)₃); 75,8 (d, ²J(¹³C-³¹P) = 6,3 Hz, CH(CH₃)₂); 126,2 (d, ¹J(¹³C-³¹P) = 87,5 Hz, C_{Ph}); 129,2 (s, ²J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 76,5 Hz, Sn-C_{Ph}); 130,0 (d, ²J(¹³C-³¹P) = 13,6 Hz; P-C_{Ph}); 130,5 (s, ⁴J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 15,5 Hz; Sn-C_{Ph}); 132,2 (dd, ²J(¹³C-³¹P) = 12,6 Hz, ⁴J(¹³C-³¹P) = 2,9 Hz, C³ oder C⁵); 132,5 (d, ²J(¹³C-³¹P) = 11,2 Hz, P-C_{Ph}); 133,0 (d, ¹J(¹³C-³¹P) = 70,9 Hz, C² oder C⁶); 133,2 (d, ¹J(¹³C-³¹P) = 87,5 Hz, C² oder C⁶); 134,4 (d, ⁴J(¹³C-³¹P) = 2,9 Hz, P-C_{Ph}); 134,6 (dd, ²J(¹³C-³¹P) = 14,6 Hz, ⁴J(¹³C-³¹P) = 2,9 Hz, C³ oder C⁵); 135,6 (s, ³J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 52,5 Hz, Sn-C_{Ph}); 138,8 (d, ⁴J(¹³C-³¹P) = 2,9 Hz, Sn-C_{Ph}); 151,3 (dd, ³J(¹³C-³¹P) = 27,2 Hz, 22.4 Hz, C¹), 156,6 (dd, ³J(¹³C-³¹P) = 12,6 Hz, 9,7 Hz, C⁴). **³¹P{¹H} NMR (121,49 MHz, CDCl₃):**

δ -143,2 (sept, ($^1J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 712$ Hz), PF_6^-); 25,0 (d, Linienbreite = 5 Hz, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 3,0$ Hz, $P=O$); 54,8 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 3,0$ Hz, ($^2J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 37,1$ Hz), $P=S$). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, CDCl_3): δ -132 (d, Linienbreite = 9 Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 37$ Hz). IR (KBr): $\tilde{\nu}(P=O)$ 1155 cm^{-1} . Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{O}_3\text{F}_6\text{P}_3\text{SSn}$ (931,42 g/mol): C, 61,1; H, 5,9. Gefunden: C, 60,4; H, 5,4.

Versuchte Synthese von [4-*tert*-Butyl-2-(di-*iso*-propoxyphosphoryl)-6-diphenylphosphinothioyl]phenyl]diphenylstannylum Hexafluorophosphat {4-*t*-Bu-2-[P(O)(O-*i*-Pr) $_2$]-6-[P(S)Ph $_2$]-C $_6$ H $_2$]}SnPh $_2^+$ PF $_6^-$

Eine Lösung aus {5-*t*-Bu-3-[P(O)Ph $_2$]-2-(SnPh $_3$)-C $_6$ H $_2$ }P(O)(O-*i*-Pr) $_2$ (**12**) (130 mg, 0,15 mmol) wurde in abs. Toluol gelöst und mittels einer Doppelnadel zu einer Suspension aus Triphenylmethylhexafluorophosphat (70 mg, 0,18 mmol) in Toluol überführt. Unter Lichtausschluss wurde 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Durch Überschichten mit Hexan erhielt man kleine Kristallnadeln, die bei Kontakt mit einem Spatel zerfließen. Weitere Kristallisierungsversuche erbrachten nur ein gelbes Öl, das mehrere phosphorhaltige Verbindungen enthielt. Das Kation wies die folgenden aufgeführten analytischen Daten auf, konnte aber nicht rein isoliert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121,49 MHz, C_6D_6): δ 26,6 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 2,3$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 30,7$ Hz, P(O)(O-*i*-Pr) $_2$); 42,8 (Linienbreite = 4,6 Hz), P(O)Ph $_2$). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, C_6D_6): δ -174,9 (m).



Eine Lösung des Zinnkations **14** (44 mg, 0,047 mmol) in $C_2D_2Cl_4$ (1,5 ml) und Tetraphenylphosphoniumbromid $PPh_4^+Br^-$ (20,9 mg, 0,05 mmol) wurde sechs Stunden bei $65^\circ C$ gerührt und anschließend mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand außerdem mittels Electrospray-Massenspektrometrie analysiert. Eine Isolierung der Verbindung **15** gelang nicht.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (81,02 MHz, $C_2D_2Cl_4$): δ 15,2 (d, Linienbreite = 1,6 Hz, $J(^{31}P-^{31}P) = 2,0$ Hz, $P=O$); 51,4 (d, Linienbreite = 1,4 Hz, $J(^{31}P-^{31}P) = 2,0$ Hz, $J(^{31}P-^{119}Sn) = 64,8$ Hz, $P=S$). $^{119}Sn\{^1H\}$ NMR (111,92 MHz, $CDCl_3$): δ -168 (d, Linienbreite = 18 Hz, $J(^{31}P-^{119}Sn) = 65$ Hz). ESI-MS: $m/z = 745,1$ ($[15-H]^+$).

Literatur

1. van Koten, G.; Albrecht, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, (20), 3750.
2. van Koten, G.; Dani, P.; Albrecht, M.; van Klink, G. P. M., *Organometallics* **2000**, 19, 4468.
3. van Koten, G.; Dani, P.; Toorneman, M. A. M.; van Klink, G. P. M., *Organometallics* **2000**, 19, 5287.
4. Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K., *Organometallics* **1998**, 17, (6), 1227.
5. Holecek, J.; Dostal, L.; Jambor, R.; Ruzicka, A.; Jirasko, R.; Cisarova, I., *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, (1-2), 35.
6. Ryabov, A. D., *Chem. Rev.* **1990**, 90, 403.
7. Shaw, B. L.; Moulton, C. J., *Dalton Trans.* **1976**, (11), 1020.
8. Yamamoto, T.; Akaiwa, M.; Kanbara, T.; Fukumoto, H., *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, (18), 4192.
9. Escriche, L.; Lucena, J.; Casabó, L.; Sánchez-Castelló, G.; Teixidor, F.; Kivekäs, R.; Sillanpää, R., *Polyhedron* **1996**, 15, 3009.
10. Nojima, Y.; Nonoyama, M.; Nakajima, K., *Polyhedron* **1996**, 15, 3795.
11. van Koten, G.; Steenwinkel, P.; Gossage, R. A., *Chem.--Eur. J.* **1998**, 4, (5), 759.

12. Gschwend, H. W.; Barsky, L.; McKenna, J.; Rodriguez, H. R., *J. Org. Chem* **1976**, 41, (22), 3651.
13. Gschwend, H. W.; Fuhrer, W., *J. Org. Chem.* **1979**, 44, (7), 1133.
14. Mali, R. S.; Narasimhan, N. S., *Synthesis* **1983**, (12), 957.
15. Seebach, D.; Hassig, R., *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, (7), 2269.
16. Snieckus, V., *Chem. Rev.* **1990**, 90, (6), 879.
17. Beak, P.; Meyers, A. I., *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, (11), 356.
18. Beak, P.; Kerrick, S. T.; Gallagher, D. J., *J. Am. Chem. Soc* **1993**, 115, (23), 10628.
19. Schleyer, P. V.; Dorigo, A. E.; Hommes, N.; Kroghjespersen, K., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, 31, (12), 1602.
20. Schleyer, P. V.; Hommes, N., *Tetrahedron* **1994**, 50, (20), 5903.
21. Schleyer, P. V.; Kremer, T.; Junge, M., *Organometallics* **1996**, 15, (15), 3345.
22. Jambor, R.; Dostal, L.; Ruzicka, A.; Cisarova, I.; Brus, J.; Holcapek, M.; Holecek, J., *Organometallics* **2002**, 21, (19), 3996.
23. Schlosser, M.; Schaub, B.; Jenny, T., *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, (37), 4097.
24. Hartley, F. R., *The chemistry of Organophosphorous compounds 1*. Wiley: New York, 1990.
25. Fraser, R. R.; Bresse, M.; Mansour, T. S., *Chem. Commun.* **1983**, (11), 620.
26. Holecek, J.; Jambor, R.; Dostal, L.; Ruzicka, A.; Cisarova, I.; Brus, J.; Holcapek, M., *Organometallics* **2002**, 21, (19), 3996.
27. Brown, J. M.; Woodward, S., *J. Org. Chem.* **1991**, 56, (24), 6803.
28. Schmid, R.; Foricher, J.; Cereghetti, M.; Schonholzer, P., *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, (2), 370.
29. Ortiz, F. L.; Fernandez, I.; Burgos, P. O.; Gomez, G. R.; Bled, C.; Garcia-Granda, S., *Synlett* **2007**, (4), 611.
30. Fernandez, I.; Burgos, P. O.; Gomez, G. R.; Bled, C.; Garcia-Granda, S.; Ortiz, F. L., *Synlett* **2007**, (4), 611.
31. Krabbe, S. Wahlpflichtarbeit Universität Dortmund, Dortmund, 2006.
32. Pearson, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, (22), 3533.
33. Peveling, K. Neue intramolekular koordinierte Organoelementverbindungen der vierten und fünften Hauptgruppe unter Verwendung eines O,C,O-

koordinierenden Zangenliganden. Dissertation, Universität Dortmund, Dortmund, 2004.

34. Henn, M. Neue intramolekular koordinierte Organoelementverbindungen des Zinns und Antimons unter Verwendung O,C,O-koordinierender Zangenliganden. Dissertation, Universität Dortmund, Dortmund, 2003.

35. Schlosser, M., *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, (1), 9.

36. Lochmann, L.; Pospisil, J.; Lim, D., *Tetrahedron Lett.* **1966**, (2), 257.

37. Schleyer, P. V.; Kremer, T.; Harder, S.; Junge, M., *Organometallics* **1996**, 15, (2), 585.

38. Yoshifuji, M.; Ishizuka, T.; Choi, Y. J.; Inamoto, N., *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, (5), 553.

39. Holleman, A. F.; Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter: Berlin, 1985; Vol. 91-100.

40. Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*. Verlag Chemie GmbH: Weinheim, 1972; Vol. 8.

41. Smith, J. G.; Wright, G. F., *J. Org. Chem* **1952**, 17, (8), 1116.

42. Dakternieks, D.; Dunn, K.; Henry, D. J., *Organometallics* **1999**, 18, 3342.

43. Dakternieks, D.; Jurkschat, K.; Zhu, H. J.; Tiekink, E. R. T., *Organometallics* **1995**, 14, (5), 2512.

44. Mehring, M. Neue intramolekulare Donorliganden zur Synthese hyperkoordinierter Organoelementverbindungen. Dissertation, Universität Dortmund, Dortmund, 1998.

45. Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Uhlig, F.; Jurkschat, K.; Mahieu, B., *Organometallics* **2000**, 19, (22), 4613.

46. van Koten, G.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Noltes, J. G., *J. Organomet. Chem.* **1978**, 148, 233.

47. El Amiri, M.; Meunier, P.; Louis, R.; Pirio, N.; Ossor, H., *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2000**, 156, 1.

48. Yao, Q. W.; Kinney, E. P.; Zheng, C., *Org. Lett.* **2004**, 6, (17), 2997.

49. Szabo, K. J.; Wallner, O. A., *J. Org. Chem.* **2005**, 70, (23), 9215.

50. Weichmann, H.; Abicht, H.-P.; Mügge, C., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 467, 203.

51. Weichmann, H.; Hartung, H.; Petrick, D.; Schmoll, C., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 550, (7), 140.

52. Weichmann, H.; Schmol, C., *Z. Chem.* **1984**, 24, (10), 390.
53. Wrackmeyer, B., *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. Academic Press: London, 1985; Vol. 16.
54. Hall, C. D.; Lloyd, J. R.; Lowther, N.; Zsabo, G., *Perkin Trans. II* **1985**, (11), 1813.
55. Hall, C. D.; Tweedy, B. R.; Kayhanian, R.; Lloyd, J. R., *Perkin Trans. II* **1992**, (5), 775.
56. Peveling, K.; Henn, M.; Löw, C.; Mehring, M.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K., *Organometallics* **2004**, 23, (7), 1501.
57. Peveling, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, (11), 2435.
58. Jurkschat, K.; Pieper, N.; KlausMrestani, C.; Schürmann, M.; Biesemans, M.; Verbruggen, I.; Martins, J. C.; Willem, R., *Organometallics* **1997**, 16, (5), 1043.
59. Otera, J., *J. Organomet. Chem.* **1981**, 221, (1), 57.
60. Van Koten, G.; Jastrzebski, J. T. B. H., Intramolecular coordination in organotin chemistry. In *Advances in Organometallic Chemistry, Vol 35*, 1993; Vol. 35, pp 241.
61. Harris, R. K.; Mann, B. E., *NMR and the periodic table*. Academic Press: London, 1978.
62. Wiberg, K. A., *Tetrahedron* **1968**, 24, 1083.
63. Mayer, I., *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 97, 270.
64. Kocher, N.; Henn, J.; Gostevskii, B.; Kost, D.; Kalikhman, I.; Engels, B.; Stalke, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, (17), 5563.
65. Bondi, A., *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, (3), 441.
66. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, L. K., *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter: Berlin, 2003; Vol. 4, p 337f.
67. Kolb, U.; Beuter, M.; Dräger, M., *Inorg. Chem.* **1994**, 33, (20), 4522.
68. Kolb, U.; Beuter, M.; Gerner, M.; Dräger, M., *Organometallics* **1994**, 13, (11), 4413.
69. Kolb, U.; Dräger, M.; Jousseume, B., *Organometallics* **1991**, 10, (8), 2737.
70. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, L. K., *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter: Berlin, 2003; Vol. 4, p 1260.
71. Weichmann, H.; Richter, F.; Dargatz, M.; Hartung, H.; Schollmeyer, D., *J. Organomet. Chem.* **1996**, 514, (1-2), 233.

72. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millian, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Bomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A., Gaussian 98, Gaussian Inc.: Pittsburgh.
73. *NBO 4.0 Program Manual*, University of Wisconsin Theoretical Chemical Institute Technical Report WISC.
74. King, B. F.; Weinhold, F., *J. Phys. Chem.* **1995**, 103, 333.
75. Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F., *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.

4. Intramolekular koordinierte Palladiumverbindungen

4.1 Einleitung

Das Thema dieses Kapitels ist die Synthese von Palladiumderivaten der in Abb. 1 aufgeführten Liganden sowie die Verwendung der daraus resultierenden neuen Organopalladiumverbindungen in Folgereaktionen. Außerdem wird ihr katalytisches Potential untersucht.

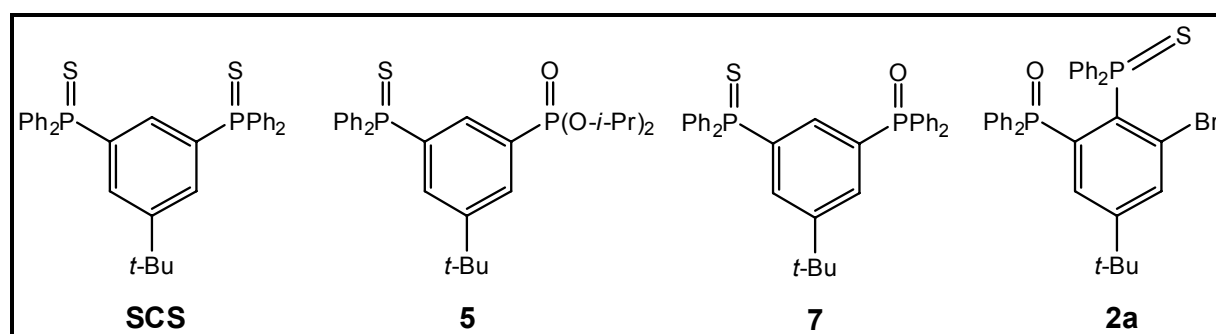


Abb. 1 In Kapitel 4 verwendete Liganden

Übergangsmetallverbindungen von PCP- und S,C,S-koordinierenden Zangenliganden sind – wie in Kapitel 3.1 beschrieben – gut durch Cyclometallierungsreaktionen zugänglich.^{1, 2-4, 5} Diese Verbindungen weisen aber meist zwei „weiche“⁶ Heteroatome auf, die durch Koordination das Metallzentrum und die Kohlenstoff-Metall-Bindung stabilisieren und entscheidenden Anteil an der *ortho,ortho*-Cyclopalladierung haben.⁷ Im Rahmen dieser Arbeit werden zum einen die optimalen Reaktionsbedingungen ermittelt, mit denen der S,C,S-koordinierende Ligand 1-*tert*-butyl-3,5-bis(diphenylphosphinothioyl)-benzol **SCS** cyclopalladiert werden kann⁵, zum anderen soll untersucht werden, ob das Vorhandensein nur eines Schwefeldonors für diesen Reaktionstyp ausreicht. Deswegen sollen die O,C,S-koordinierenden Zangenliganden **5** und **7** mittels einer Cyclometallierung in ihre

jeweiligen unsymmetrisch koordinierten Palladiumderivate überführt werden (Kapitel 4.2.2).

Solche unsymmetrisch koordinierten Metallverbindungen sind zurzeit noch selten (siehe Kapitel 1, Abb.4), wobei schwefelhaltige Beispiele, bei denen beide Heteroatome an einem aromatischen Grundgerüst verankert sind – noch eine kleinere Untergruppe bilden.^{8, 9} Allerdings gibt es unsymmetrische terdentat koordinierte Metallkomplexe unter Beteiligung von Schwefelatomen, bei denen das Metall (Pd/Pt¹⁰, Mo¹¹) von einem mit zwei weiteren Heteroatomen versehenen Allylsystem koordiniert wird.

Da oxidative Additionsreaktionen ein weiteres Mittel zur Synthese von Übergangsmetall–Zangenligandverbindungen sind, wird versucht, den Zangenliganden **5** zu halogenieren (Kapitel 4.3), um auf diesem Weg eine O,C,S–koordinierte Palladiumverbindung darzustellen (Kapitel 4.4.1). Die Halogenierung soll durch die in Kapitel 3.2 ausführlich beschriebene Metallierungs-Metathese-Sequenz erfolgen. Mittels oxidativer Addition kann der Bromaromat **2b** in sein C,S–koordiniertes Palladiumderivat **17a** überführt werden (Kapitel 4.4.2).

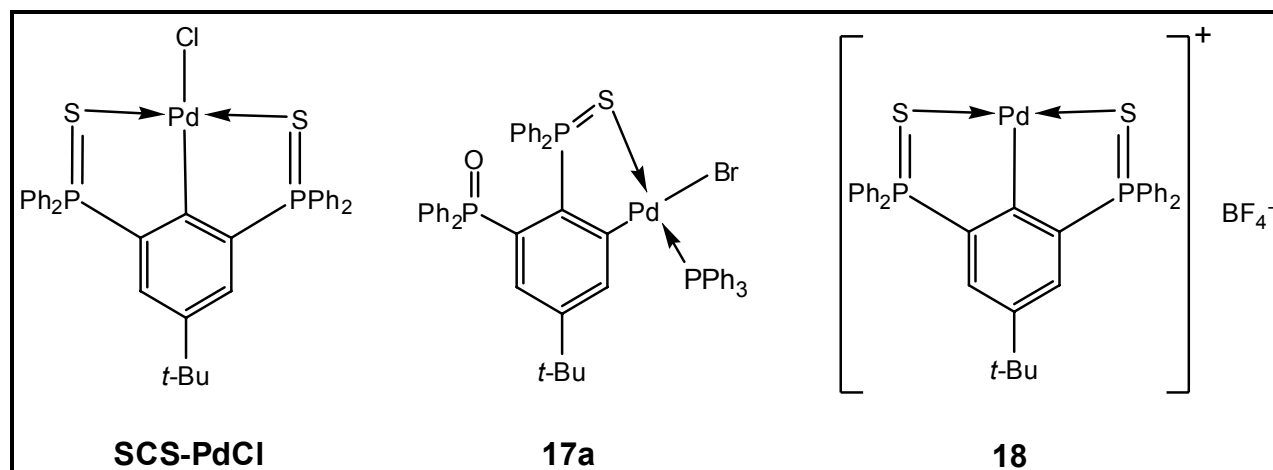


Abb. 2 Durch Schwefel koordinierte Palladiumverbindungen

In Kapitel 4.5 wird die Synthese von Derivaten der Palladiumverbindung {2,6-bis(diphenylphosphinothioyl)-4-*t*-butyl-benzol}palladiumchlorid (**SCS-PdCl**) beschrieben. In Kapitel 4.6 werden die Auswirkungen der Koordination des Schwefels und der weiteren Liganden am Palladium in den in Abb. 2 aufgeführten Verbindungen diskutiert sowie die Auswirkung auf die Löslichkeit dieser

Verbindungen. In Kapitel 4.7 werden ausführlich die katalytischen Eigenschaften der Palladiumverbindung **SCS-PdCl** beschrieben.

4.2 Cyclometallierungsreaktionen mit einem S,C,S–koordinierenden und zwei unsymmetrischen O,C,S–koordinierenden Liganden

Von dem S,C,S–koordinierenden Zangenliganden 1-*tert*-butyl-3,5-bis(diphenylphosphinothioyl)benzol **SCS** sind drei Derivate bekannt, die sich durch die Substituenten am zentralen Aromaten bzw. an den Phosphoratomen unterscheiden (Abb. 3).

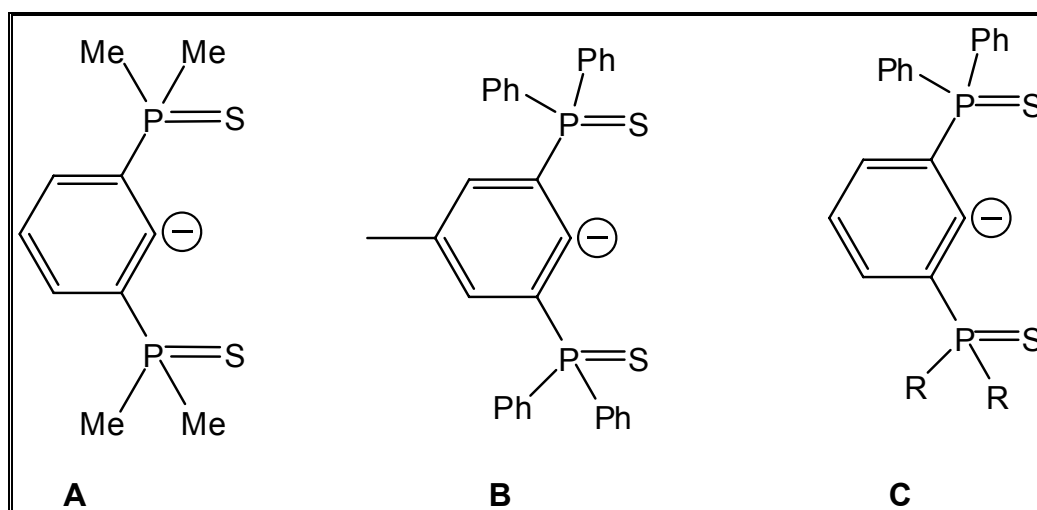


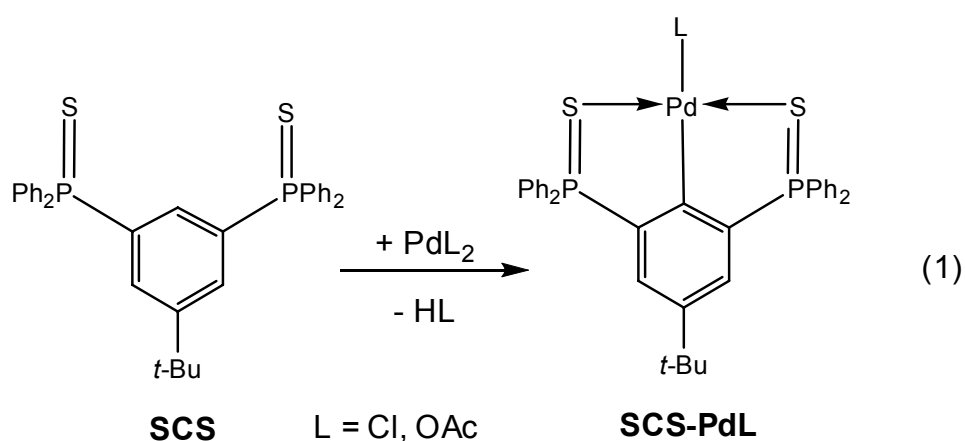
Abb. 3 Literaturbekannte Derivate von **SCS**

Das Phosphansulfid **A** wurde von BOCK et al. bereits 1978 dargestellt und cyclovoltammetrisch untersucht.^{12, 13} Eine palladierte Spezies von **A** ist unbekannt. Dagegen gibt es die Palladiumverbindungen **B**¹⁴ und **C**.¹⁵ YAMAMOTO et al. haben zuvor schon S,C,S–koordinierte Zangenligand-Palladiumverbindungen auf Thioamid-Basis synthetisiert^{7, 14} und diese Ergebnisse auf die Entwicklung von **B** übertragen. Die palladierten Liganden wurde dann auf ihre Photolumineszenzeigenschaften untersucht.¹⁴ LE FLOCH et al. sind führend in der Darstellung von S,P,S–koordinierenden Zangenliganden und deren Metallderivate.¹⁶ Für eine katalytische Untersuchung synthetisierten sie Verbindung **C** und das dazu gehörige

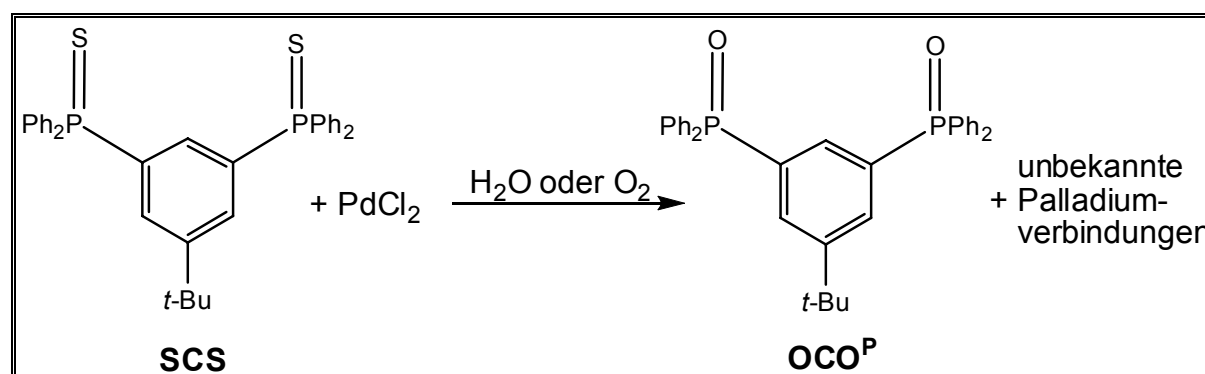
Palladiumderivat.¹⁵ Zur Synthese von **C** fehlen in der angegebenen Literaturstelle Anmerkungen bzw. Vorschriften. Die Synthese von Verbindung **B** und dessen Metallierung ist dagegen ausführlich beschrieben. YAMAMOTO et al. gehen ebenfalls von einem Dibromaromaten aus. Die phosphorhaltigen Bestandteile werden allerdings durch eine palladiumkatalysierte HIRAO-Reaktion¹⁷ in Form von Diphenylphosphan, HPPh_2 , eingeführt. Anschließend erfolgt, genauso wie bei der Synthese des Liganden **SCS** eine Oxidation mit elementarem Schwefel. Die Ausbeute von 70% ist höher als die von mir erzielte Ausbeute von 52%.⁵ Andererseits ist der von mir begangene Weg über die Verwendung von *tert*-BuLi wirtschaftlich günstiger und auch in größeren Mengen (10 – 50 g Maßstab) durchführbar. Die Palladierung erfolgte bei YAMAMOTO et al. mit Kaliumtetrachloropalladat, $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, in siedender Essigsäure mit 72% Ausbeute bzw. bei 65° C mit dem in organischen Lösungsmitteln löslichen Bis-Benzonitril-Palladiumchlorid, $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$, mit 65% Ausbeute.

4.2.1 Untersuchungen zur Metallierbarkeit von 1-*tert*-butyl-3,5-bis(diphenylphosphinothioyl)benzol

Die in Gleichung 1 dargestellte Cyclopalladierungsreaktion wurde in verschiedenen Lösungsmittel(gemischen) mit verschiedenen Palladium(II)salzen – teils unter Verwendung von weiteren Zusätzen – zum besseren Verständnis der Reaktion durchgeführt.



Bei der in Gleichung 1 dargestellten Cyclopalladierung wird, im Falle von Palladiumchlorid Chlorwasserstoff, bei Verwendung von Palladiumacetat Essigsäure freigesetzt. So sollte man annehmen, dass durch Zugabe einer (organischen) Base, die die Säure aus dem Gleichgewicht entfernt, die Reaktion begünstigt wird. Allerdings stellte sich heraus, dass bei Zugabe von Triethylamin, NEt_3 , es nicht zur Bildung des palladierten Produkts kommt. Da der Ligand **SCS** nur in chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich ist, erfolgten Syntheseversuche in Gemischen aus Dichlormethan und weiteren Lösungsmitteln. Eine Reaktion nur in Dichlormethan blieb aber ebenfalls erfolglos. Da Cyclopalladierungen normalerweise aber in protischen Lösungsmitteln wie Alkoholen⁴ oder Essigsäure¹⁴ erfolgen, wurde zu der Dichlormethanlösung des Liganden **SCS** Ethanol (im Verhältnis 2:1 zum Dichlormethan) zugegeben. Die zweiphasige Reaktion zwischen dem Liganden **SCS** und Palladiumchlorid benötigte mehrere Tage, wobei sich zunächst das Palladiumchlorid langsam auflöste und später das palladierte Produkt ausfiel. Durch Waschen bzw. Umkristallisation des Niederschlags mit Dichlormethan und Chloroform kann aus dem meist schwarzen Präzipitat die goldgelbe Palladiumverbindung **SCS-PdCl** in Ausbeuten von 63%⁵–79% isoliert werden. Zusätzlich bildeten sich mehrere Nebenprodukte (Schema 1).



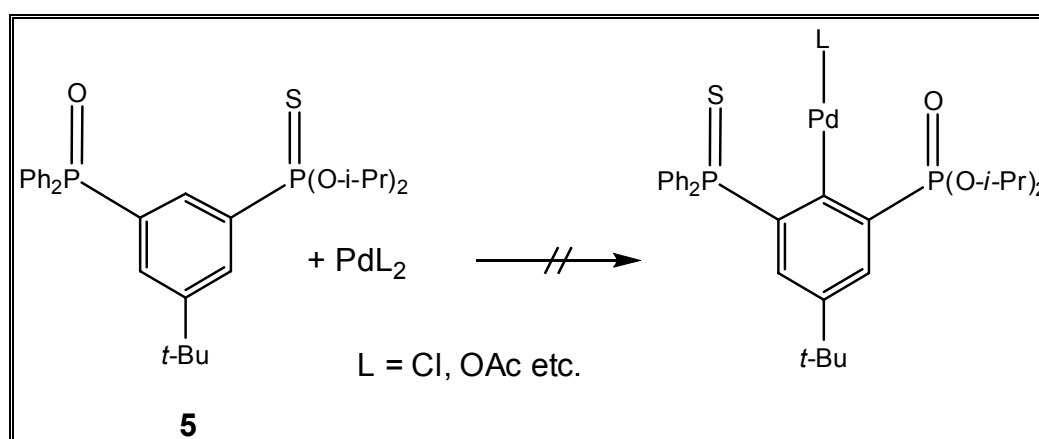
Schema 1 Nebenreaktion bei der Cyclopalladierung des Liganden SCS

Ein Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei ~ 30 ppm ist ein deutlicher Hinweis auf ein Phosphanoxid wie das in Schema 1 abgebildete **OCO^P**. Desweiteren wurde ein schwarzer Feststoff abgetrennt, der ein Palladiumsulfid unbekannter Stöchiometrie sein könnte. Die Chemie der Palladiumsulfide ist sehr umfangreich¹⁸, und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht. Bei

Zugabe von Wasser konnte an der Phasengrenze die Bildung eines schwarzen Niederschlags beobachtet werden, der wahrscheinlich das Palladiumsulfid enthält. Bei einem konsequent Sauerstoff- und wasserfrei durchgeführten Palladierungsansatz mit über Calciumhydrid getrocknetem Dichlormethan und frisch absolutiertem Ethanol wurde die Bildung des schwarzen Nebenprodukts hingegen vollständig verhindert. Die Ausbeute konnte so geringfügig auf 82% erhöht, die folgende Aufarbeitung aber deutlich erleichtert werden. Wurde die Reaktion mit dem in Dichlormethan löslichen Bis-Acetonitril-Palladiumchlorid, $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$, durchgeführt, erhöht sich zwar die Reaktionsgeschwindigkeit aber nicht die Nebenproduktbildung. Auch war die Ausbeute mit 28% geringer. Wird die Synthese zwischen dem Ligand **SCS** und Palladiumchlorid in Essigsäure bei Siedetemperatur durchgeführt, erhält man nach zwölf Stunden Reaktionszeit einen vollständigen Umsatz des Liganden und in annähernd quantitativer Ausbeute die korrespondierende Palladiumverbindung **SCS-PdCl**. Bei dieser Methode wurde kein Hinweis auf Nebenprodukte entdeckt. Anscheinend benötigt diese Reaktion also ein saures Milieu. Das zu Beginn zugefügte Ethanol könnte somit die Funktion haben, das freiwerdende HCl zu binden und damit die Cyclopalladierung – wenn auch langsam – auf diesem Wege zu unterstützen. Im späteren Verlauf zugegebenes Ethanol hat nicht mehr so sehr diesen unterstützenden Faktor, vielmehr dient die Zugabe von Ethanol – bzw. die Reduzierung des Anteils an Dichlormethan durch vorsichtige Destillation – im späteren Reaktionsverlauf zum Ausfällen des Produktes. So wäre auch zu erklären, dass die Verwendung von Palladiumacetat bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen nicht zur Bildung der Palladiumverbindung **SCS-PdCl** führte, da mit Palladiumacetat ein höherer pH-Wert in der Reaktionslösung vorliegt. Betrachtet man die Cyclopalladierung mechanistisch als elektrophile Substitutionsreaktion am Aromaten erscheinen diese Ergebnisse schlüssig, da die elektrophile Addition am Aromaten oft in sauren Lösungsmitteln erfolgt bzw. durch Zugabe von Lewisäuren – wie z.B. bei FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen¹⁹ – katalysiert wird.²⁰ Metallierungen des SCS-kordinierenden Liganden mit wasserhaltigem Iridium(III)chlorid scheiterten sowohl in Dichlormethan/Ethanol-Gemischen als auch in siedendem Isopropanol.

4.2.2 Versuche zur Cyclometallierung von Di-*iso*-propyl [3-*tert*-Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)phenyl]phosphonat (**5**) und 1-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphinothioyl)-5-(diphenylphosphinoyl)-benzol (**7**)

Aus dem Phosphonsäureester **5** soll durch eine Cyclopallidierungsreaktion die korrespondierende Palladiumverbindung dargestellt werden. (Schema 2).

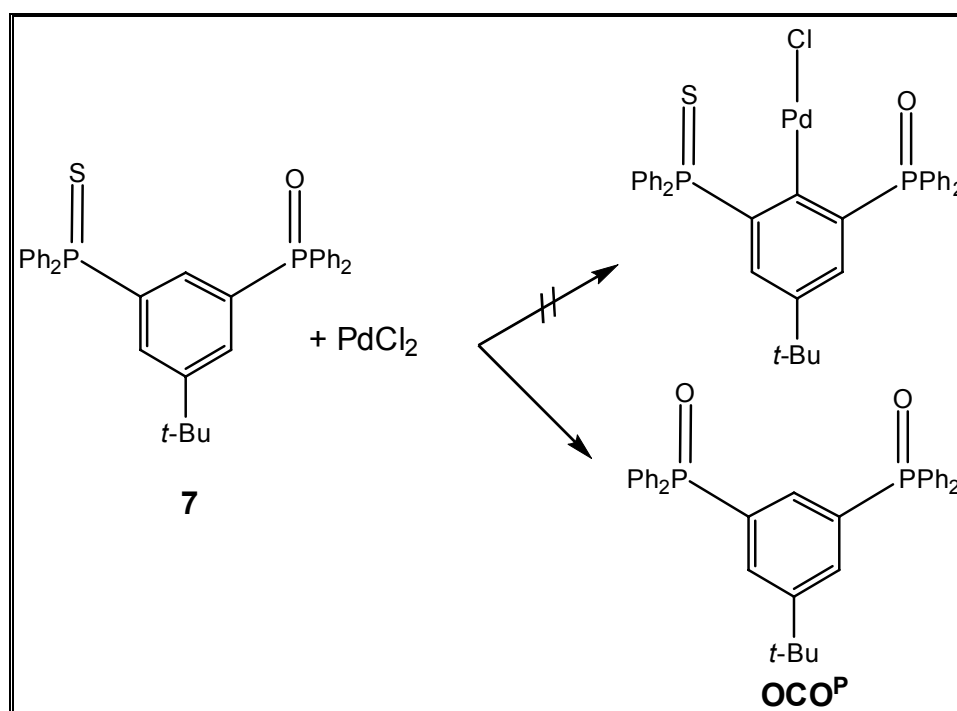


Schema 2 versuchte Synthese einer O,C,S–koordinierten Palladium-Verbindung durch Cyclopalladierung

Es wurden zahlreiche Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische (sowohl absolutiert als auch nicht vorgetrocknet), wie Dichlormethan, Dichlormethan mit Ethanol, Isopropanol, Isopropanol mit Wasser sowie THF verwendet. Als Palladiumverbindungen kamen Palladiumchlorid, Palladiumacetat, Bis–Acetonitril–Palladiumchlorid sowie Kaliumtetrachloropalladat zum Einsatz. PFEFFER und DUPONT berichteten von deutlich unterschiedlichen Ausbeuten bei der Cylopalladierung von 1,3-bis(methylthiomethyl)benzol mit verschiedenen Palladiumsubstraten.²¹ Ebenfalls wurden basische Zusätze (Triethylamin) zum Abfangen der freiwerdenden Säure sowie Silbersalze zur elektrophilen Aktivierung des Palladiumchlorids²² sowie verschiedene Reaktionszeiten– und Temperaturen getestet. In mehr als 16 verschiedenen Ansätzen konnte kein einziges Mal ein Hinweis auf eine palladierte Spezies gefunden werden. Entweder fand keine Reaktion statt, oder es kam zu Substitutionsreaktionen am Phosphor, die wahrscheinlich der in Schema 1 abgebildeten Reaktion entsprechen. ¹H–NMR–Spektren zeigten, dass das zu

substituierende aromatische Proton am Liganden verblieb. Veränderungen zeigten sich im ^{31}P -NMR-Spektrum. Das Signal des Phosphonsäureesters bei ~ 16 ppm blieb unverändert, das Signal des Phosphansulfids bei ~ 44 ppm verbreiterte sich meist bzw. verschwand im Laufe der Reaktion vollständig. In diesem Fall erschien ein neues Signal bei 25–30 ppm (stark lösungsmittelabhängig) sowie ein korrespondierendes Phosphonsäureestersignal bei 15–17 ppm. Da eine Koordination der Heteroatome am Metall erfahrungsgemäß zu einer Tieffeldverschiebung führt, deutet das Signal bei 25–30 ppm wieder auf ein Phosphanoxid hin, das entsteht, wenn der Schwefel des Phosphansulfids gegen Sauerstoff ausgetauscht wird.

Eindeutiger ist dieser Befund bei der versuchten Cyclopalladierung des gemischten Phosphanoxid/Phosphansulfids **7** in Dichlormethan/Ethanol (Schema 3).

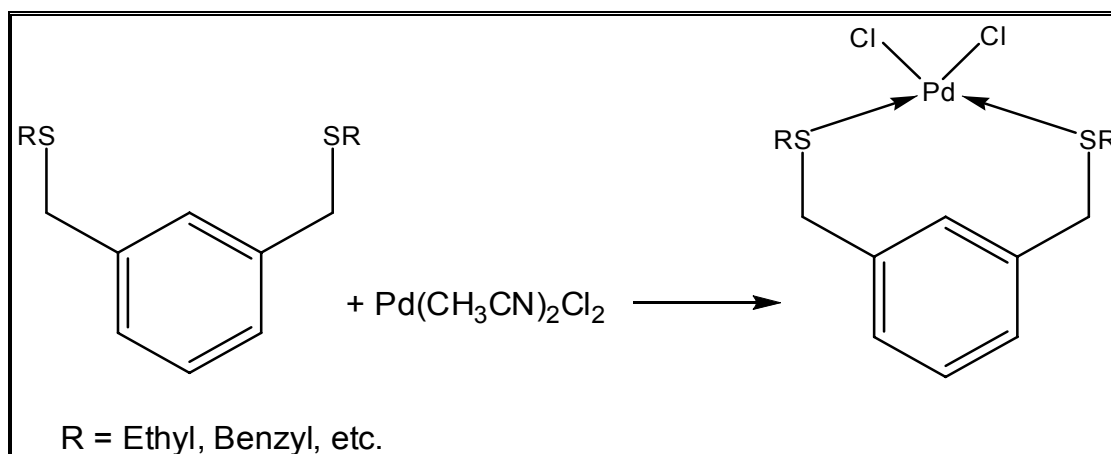


Schema 3 Versuchte Cyclopalladierung des Liganden **7**

Der Ligand **7** weist im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei miteinander koppelnde Dubletts ($^4J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 3,3$ Hz) bei 30,1 ppm für das Phosphanoxid und 44,6 ppm für das Phosphansulfid auf. Nach mehreren Tagen Reaktionszeit fällt ein schwarzer phosphorfreier Feststoff aus, die Lösung enthält nur eine Verbindung, die im ^{31}P -NMR-Spektrum nur noch ein Singulett bei 30,1 ppm aufweist. Der von MEHRING

synthetisierte O,C,O–koordinierende Ligand 1,3-Bis(diphenylphosphinoyl)-5-*tert*-butylbenzol **OCO^P** zeigt ein Signal im ³¹P–NMR–Spektrum bei 29,9 ppm.²³

In der Literatur finden sich Beispiele, dass es bei Cyclopalladierungsreaktionen mit Y,C,Y–koordinierenden Zangenliganden statt zur gewünschten Y,C,Y–tridentaten Koordination des Metalls nur zu einer bidentaten Koordination der beiden Heteroatome an das Metall kommt (Schema 4).^{24,25,26}



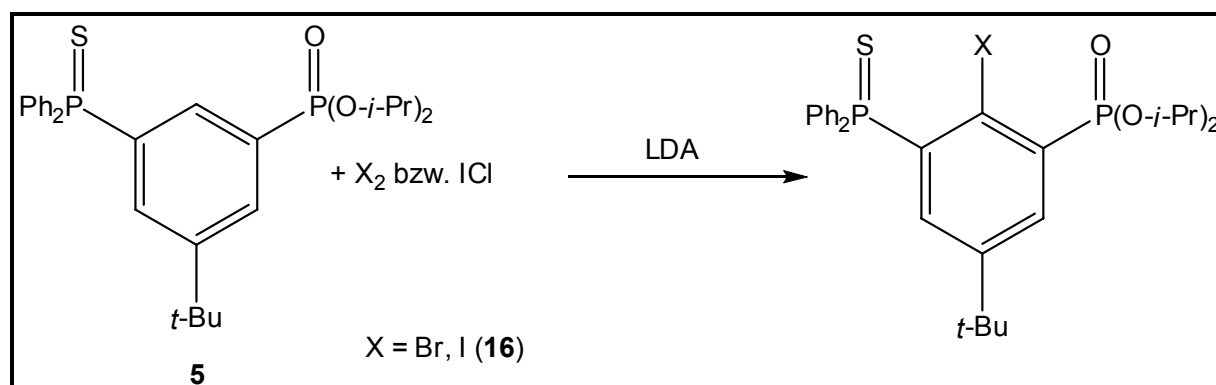
Schema 4 Bidentate Koordination von Palladium durch S,C,S–Zangenliganden²⁴

ESCRICHE et al. gelang die Überführung des bi– in einen tridentaten Komplex unter Einbeziehung des aromatischen Kohlenstoffatoms durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur, also durch eine weitere Energiezufuhr.²⁴ Der entscheidende Schritt bei der Cyclopalladierung ist die Aktivierung der C–H–Bindung. Elektronenschiebende Gruppen am Aromaten, wie z.B. ein Benzyloxyrest, beschleunigen die Cyclopalladierung bzw. ermöglichen mildere Reaktionsbedingungen, führten aber andererseits auch zur schnelleren Zersetzung des Palladiumkomplexes unter Freisetzung eines schwarzen, unbekanntes Präzipitats.²² Durch die Koordination des Schwefels an das Palladium werden die übrigen Bindungen geschwächt. So kann bei den Phosphansulfiden **5**, **7** und **SCS** das oxophile Phosphoratom leichter durch Sauerstoff angegriffen werden, der dann letztendlich den Schwefel substituiert. Wenn diese Reaktion gegenüber der Cyclopalladierung energetisch begünstigt ist, kommt es stattdessen zur Bildung eines Phosphanoxids und eines Palladiumsulfid-Derivats, wie es bereits in Schema 1 postuliert wurde.

4.3 Darstellung monohalogenierter, unsymmetrischer Zangenliganden

Die monohalogenierten Zangenliganden sollen nach dem Verfahren hergestellt werden, das eingehend in Kapitel 3.2 erläutert wurde. Statt eines metallhaltigen Elektrophils werden Halogene (Br_2) bzw. reaktivere Interhalogenverbindungen (ICl) im Metatheseschritt verwendet.

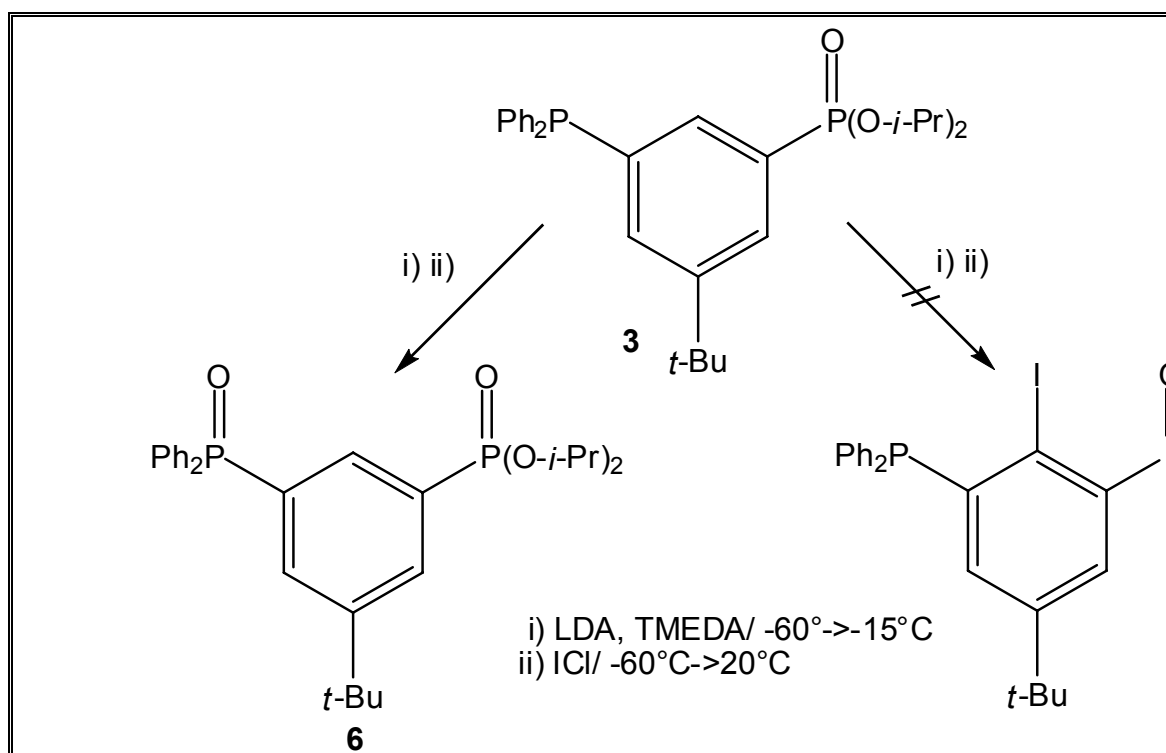
Durch *ortho*-Iodierungen werden in zahlreichen organischen Synthesen synthetisch wertvolle Iodaromaten generiert, die z.B. Zwischenprodukte in der Synthese von Binol-Derivaten sind.^{27,28}



Schema 5 Halogenierung des S,C,O-Zangenliganden **5**

Elementares Brom wurde einmal verwendet, als Iodquelle wurde die Interhalogenverbindung Iodmonochlorid, ICl , elementarem Iod vorgezogen, da es ein idealeres Elektrophil darstellt. Durch das Chloridatom wird das Iod zusätzlich positiviert – also elektrophiler – und anders als bei den in Kapitel 3 verwendeten Zinn(IV)halogeniden sind keine sperrigen Reste am Elektrophil vorhanden. Die im folgenden Reaktionsschritt durchzuführende oxidative Addition von Palladium(0)reagenzien ist mit Iodaromaten auch deutlich einfacher zu bewältigen als mit Bromaromaten.

C,Y–koordinierende Liganden mit oxidationsempfindlichen Gruppen, wie z.B. Phosphangruppen, sind durch diese Methode nicht halogenierbar, da bei der analogen Reaktion mit dem Phosphan **3** statt der Iodierung der dreiwertige Phosphor oxidiert wird (Schema 6).

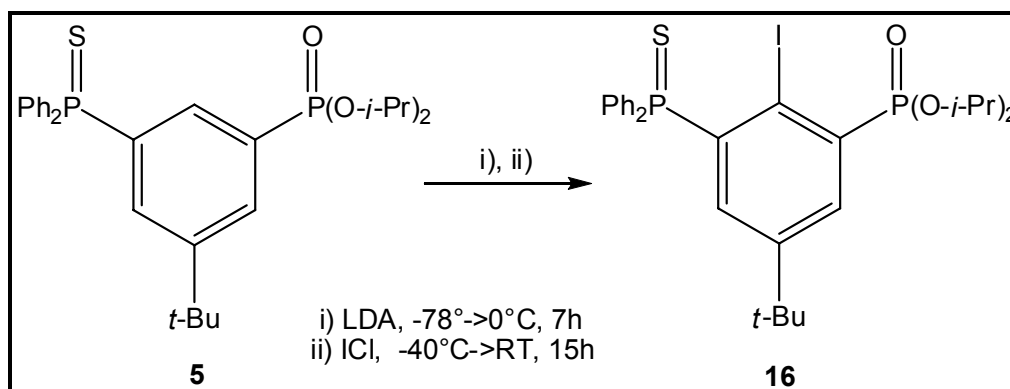


Schema 6 versuchte Halogenierung des P,C,O–koordinierenden Liganden **3**

Der O,C,O'–koordinierende Ligand **6** wurde mit 76% Ausbeute isoliert.

4.3.1 Synthese von Di-*iso*-propyl [5-tert-Butyl-3-(diphenylphosphinothioyl)-2-iod-phenyl]-phosphonat (**16**)

Analog zu der in Kapitel 3.3 beschriebenen Methode wird der O,C,S–koordinierende Ligand **5** zunächst mit LDA in einem Diethylether/Hexan–Gemisch metalliert und anschließend mit Iodmonochlorid, ICl, zur Reaktion gebracht (Schema 7).



Schema 7 Iodierung des O,C,S–koordinierenden Liganden **5**

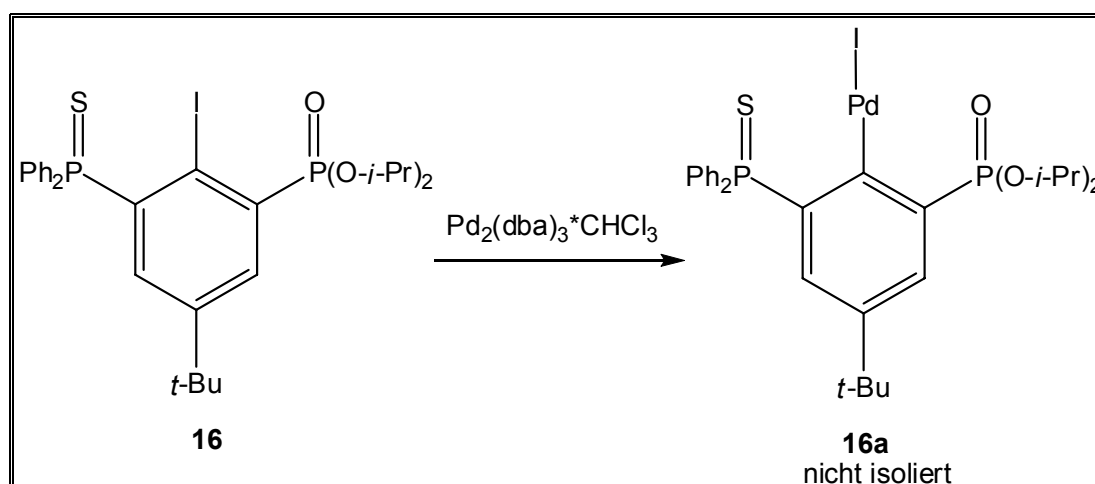
^{31}P –NMR–Spektren (zum Vorgehen, siehe Kapitel 3.2.1) des Rohansatzes zeigten im Vergleich zu den Ansätzen mit Zinnhalogeniden deutlich bessere Umsatzraten von bis zu 24%. Das im Überschuss eingesetzte Iodmonochlorid kann einfach mittels einer wässrigen Lösung, die ein Reduktionsmittel wie Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oder Natriumhydrogensulfit, NaHSO_3 , enthält, entfernt werden. Schwieriger gestaltet sich die säulenchromatografische Aufarbeitung, da die beiden Phosphonsäureester **5** und **16** annähernd identische R_f –Werte in den verwendeten Laufmittel(gemischen) aus Diethylether bzw. Diethylether/Hexan besitzen. Aufgrund von Verlusten infolge von Mischfraktionen war die Ausbeute an reinem Iodaromat **16** somit deutlich geringer. So konnten in der Folge nur wenige oxidative Additionsreaktionen durchgeführt und untersucht werden. Es gelang auch nicht zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Iodaromaten **16** zu generieren. Eine einmalig durchgeführte Bromierung mit elementarem Brom, Br_2 , war mit 10% Umsatz zwar erfolgreich, allerdings wurde in einer Nebenreaktion der Schwefel des Phosphansulfides durch Sauerstoff substituiert. Bei einer säulenchromatografischen Aufarbeitung (Kieselgel, Diethylether) konnten nur Mischfraktionen bzw. Fraktionen mit reinem Phosphansulfid **5** isoliert werden.

4.4 Oxidative Addition von Palladium(0)-Verbindungen an C,S- und O,C,S-koordinierten Halogenverbindungen

Bei einer oxidativen Addition schiebt sich ein niedervalentes Metallatom in die Bindung eines sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms und eines Halogenatoms. Das Metall wird dadurch oxidiert, der Kohlenstoff reduziert und somit auch „umgepolt“. Auf diese Weise wird die Nucleophilie des Kohlenstoffs erhöht und man ist so in der Lage, zahlreiche C–C–Verknüpfungsreaktionen wie z.B. die HECK–Reaktion^{29-33,29} zu initialisieren. In dieser Arbeit soll allerdings keine Verknüpfungsreaktion durchgeführt werden, sondern die palladiumaromatische Spezies isoliert werden. Diese sollte durch die Koordination des Schwefels des Phosphansulfids hinreichend stabilisiert und somit isolierbar sein.

4.4.1 Versuchte Synthese von {2-(diphenyl-phosphinothioyl)-4-*tert*-Butyl-6-(diphenyl-phosphinoyl)-benzol}palladiumiodid (**16a**)

Die Reaktion wird einmal in siedendem Toluol für zehn Minuten und einmal bei Raumtemperatur in Dichlormethan für 24 Stunden durchgeführt. Man erhält in beiden Fällen gleiche Ergebnisse. (Schema 8).



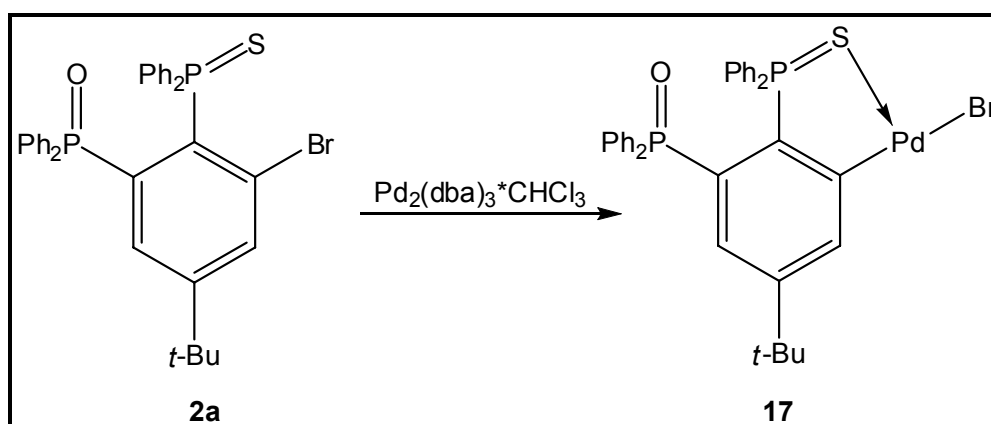
Schema 8 versuchte Synthese einer O,C,S-koordinierten Palladium-Verbindung durch oxidative Addition

Als Palladium(0)–Spezies wird in beiden Fällen Palladium(bisdibenzylidenaceton), $\text{Pd}(\text{dba})_2$, bzw. das dementsprechende Chloroformaddukt, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{CHCl}_3$, verwendet, das eine deutlich höhere Stabilität aufweist als das ebenfalls oft verwendete Tetrakis(Triphenylphosphan)Palladium(0), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$.²⁰ Ein weiterer Vorteil des $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{CHCl}_3$, gegenüber dem $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ besteht darin, dass das erstgenannte keine phosphorhaltigen Liganden besitzt, die die NMR–analytische Untersuchung erschweren würden. Das $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{CHCl}_3$ wird in 50mol% eingesetzt, da jedes Molekül zwei Palladiumatome enthält. Allerdings ist ungewiss, ob auch beide für eine oxidative Addition zur Verfügung stehen. ^{31}P –NMR–Spektren der Reaktionslösung zeigen ein neues verbreitertes Signal bei 65–68 ppm mit einer Linienbreite zwischen 4,3 und 11,2 Hz. Sowohl der δ –Wert als auch die Linienbreite sind lösungsmittelabhängig. Dieses deutlich tieffeldverschobene Signal ist charakteristisch für an Palladium koordinierende Phosphansulfide und wird in Kapitel 4.6 ausführlich diskutiert. Ein zu diesem Signal in der Integration korrespondierendes Signal bei 12–14 ppm – also geringfügig hochfeldverschoben – ist dem Phosphonsäureestersignal im Produkt zuzuordnen. Der Iodaromat **16** steht mit der neuen Verbindung integrativ im Verhältnis 1:1. Eine weitere Erwärmung der Reaktion für vier Stunden auf 120° C veränderte die Produktverteilung nicht. Trotz intensiver Bemühung unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel gelang weder die Abtrennung des Dibenzylidenacetons noch die Isolierung der O,C,S–koordinierten Palladiumverbindung **16a**. Bei zahlreichen Kristallisierungsversuchen wurde stets das Dibenzylidenaceton in Form von gelben Kristallen isoliert.³⁰

4.4.2 Synthese von {Brom-[5-*tert*-butyl-2-(diphenyl-phosphinothioyl)-3-(diphenyl-phosphinoyl)phenyl]-palladyl- λ^5 -phosphan (**17a**)

Während der Iodaromat **16** aufgrund der schwierigen Synthese und Isolierung nur im begrenzten Maße zur Verfügung stand, war der Bromaromat **2b**, der ebenfalls eine Phosphansulfidfunktion *ortho*–ständig zum Halogenatom besitzt, in größeren Mengen vorhanden. Allerdings ist dieses Molekül lediglich ein C,S–koordinierender Ligand und somit kein Zangenligand. Man kann mit diesem System die oxidative Addition an Halogenaromaten mit Phosphansulfidfunktion durchführen und

insbesondere die stabilisierende Funktion des Schwefels auf das Palladium bzw. die Palladium–Kohlenstoff–Bindung untersuchen. Deshalb wurde der Bromaromat ebenfalls mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ zur Reaktion gebracht (Schema 9).



Schema 9 oxidative Addition von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ an Bromaromat **2a**

Der Ansatz wurde in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei der portionsweisen Zugabe der intensiv roten palladiumhaltigen Lösung zur farblosen Lösung des Bromaromaten schlägt diese schnell ins Grüne um. Dieser Umschlag ist – ähnlich wie bei einer Komplextitration – relativ scharf. Im weiteren Verlauf der Reaktion wird die Zeit bis zum Umschlag jedesmal größer, bis schließlich bei Zugabe einer überstöchiometrischen Menge an Palladiumverbindung ein grüner Feststoff ausfällt. Dieser wird durch Filtration abgetrennt und mittels NMR–Spektroskopie und ESI–Massenspektrometrie untersucht. Im ESI–MS–Spektrum findet man im positiven Modus ein Massensignal mit Palladiumisotopenmuster bei 693,3 amu. Dieses Signal entspricht dem kationischen Solvat $[\mathbf{17} \cdot \text{CH}_3\text{CN}]^+$ $[\{2\text{-(P(S)Ph}_2\text{)}\text{-}3\text{-(P(O)Ph}_2\text{)}\text{-}5\text{-}t\text{-Bu}\}\text{C}_6\text{H}_2\text{Pd}^+ \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$. Im negativen Modus wird Brom in Form seiner Isotope bei 79 und 81 amu detektiert. Es handelt sich damit um die in Schema 9 aufgeführte Verbindung **17**. Im ^{31}P –NMR–Spektrum, das in Abb. 4 aufgeführt ist, werden allerdings zwei phosphorhaltige Verbindungen nachgewiesen.

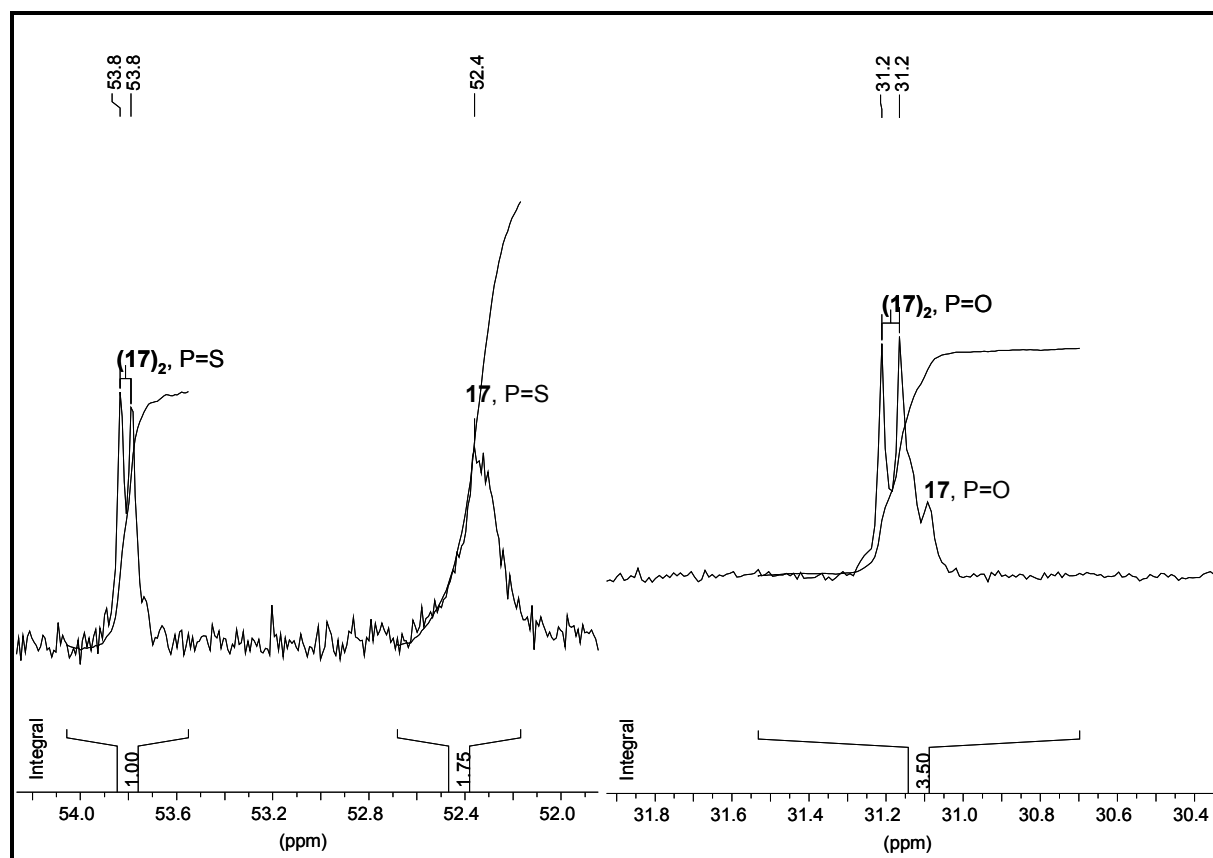


Abb. 4 ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion des Bromaromaten **2b** mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$

Die beiden Signale des Bromaromaten **2a** sind nicht mehr vorhanden. Dafür findet man jetzt zwei Signale bei 53,8 ppm ($^3J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 5,7 \text{ Hz}$) und 52,4 ppm (Linienbreite = 19,7 Hz). Diese beiden Signale stehen ca. im Verhältnis 1:2 und befinden sich mit ihrem δ -Wert genau in dem Bereich, in dem an Palladium koordinierende Phosphansulfide zu erwarten sind. Das komplexe Signal bei 31,0–31,3 ppm ist integrativ ca. genauso groß wie die beiden erstgenannten Signale zusammen und spaltet sich in ein scharfes Dublett bei 31,2 ppm ($^3J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 5,7 \text{ Hz}$) und einem breiten Signal bei 31,1 ppm auf. Es ist dem Phosphanoxid in Verbindung **17** bzw. **(17)₂** zuzuordnen.

Da das Palladiumatom bevorzugt quadratisch planar koordiniert wird, aber in Verbindung **17** nur drei Liganden (Br, C, und S) aufweist, ist davon auszugehen, dass sich zur Absättigung der Koordination ein Dimer **(17)₂** ausbildet (Abb. 5).

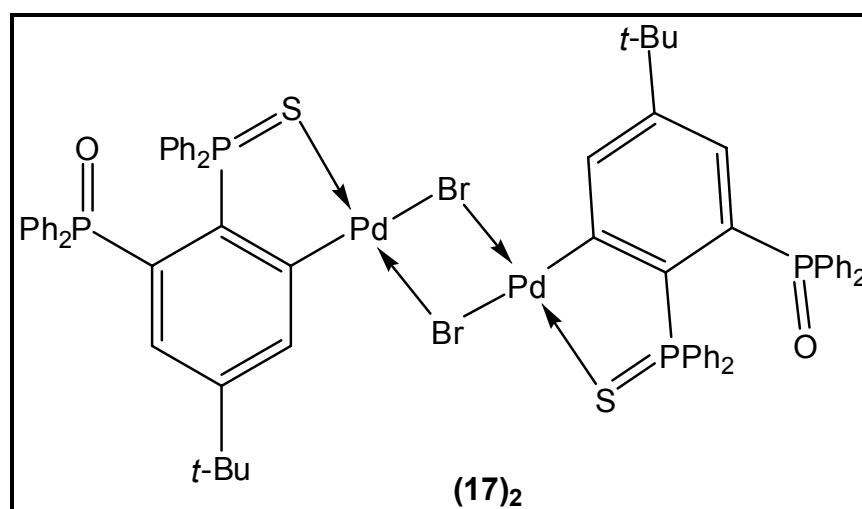
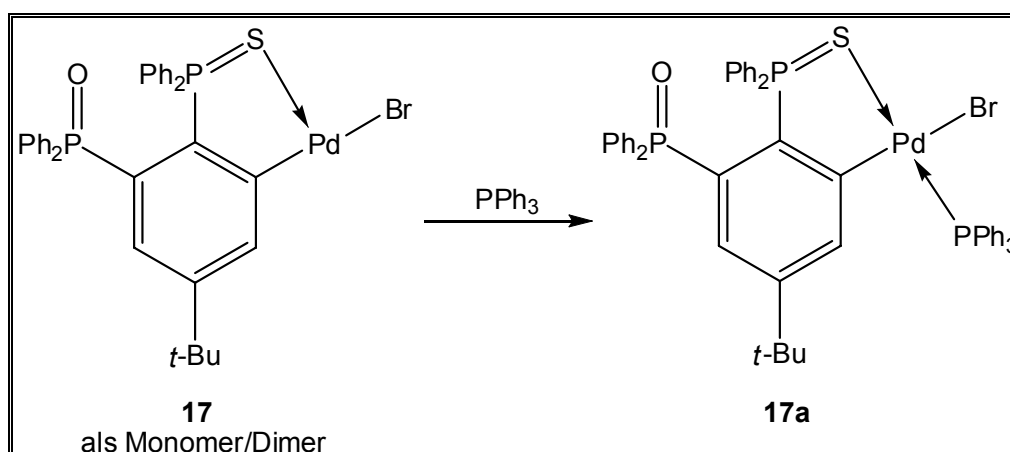


Abb. 5 Dimer $(17)_2$ der Palladiumverbindung **17**

Dieses steht im Gleichgewicht mit dem Monomer **17**, wobei ich vermute, dass das Dimer deutlich schwerer löslich ist und den grünen Feststoff mit den scharfen NMR-Signalen bildet, während das Monomer in Lösung bleibt und aufgrund von Relaxations- und Lösungsmittelleffekten die breiten Signale aufweist. Eine Zugabe von einem Äquivalent Tetraphenylphosphoniumbromid verändert das Verhältnis nur gering.

Es gelang nicht den den grünen Feststoff einkristallin zu erhalten. Allerdings sollte es durch Zugabe eines guten Donors zu dem postulierten Monomer/Dimer-Gemisch möglich sein, ein Palladiumderivat von Verbindung **17** zu synthetisieren, das leichter zu kristallisieren ist. Als Donor wird Triphenylphosphan gewählt, das aufgrund seiner σ -Donor- und π -Akzeptor-Eigenschaften ein ausgezeichneter Ligand für späte, elektronenreiche Übergangsmetalle wie Palladium ist (Schema 10).



Schema 10 Bildung eines Palladium-Phosphan-Komplexes

Zunächst werden nur 0,5 Äquivalente des Phosphans zu der grünen Suspension der Palladiumverbindung **17** in Dichlormethan zugegeben. Als Folge ist im ^{31}P -NMR-Spektrum das breite Signal bei 52,4 ppm (siehe Abb. 4) nur noch im geringen Ausmaß vorhanden. Weitere Zugabe von 0,5 Äquivalenten Triphenylphosphan führt zur schnellen Auflösung des grünen Feststoffes und zur Bildung einer roten Lösung. Nach Einengen dieser Lösung erhält man einen dunkelgelben Feststoff, der nach Waschen mit Hexan weder freies Triphenylphosphan noch Dibenzylidenaceton enthält. Ein ESI-MS-Spektrum weist Peaks mit Palladiumisotopenmuster bei 917,1 amu und 958,3 amu auf, die Verbindung **17a** bzw. dem Acetonitrilsolvat von **17a** entsprechen. Eine genauere Bestimmung dieser Signale erfolgt im experimentellen Teil (Kapitel 4.9).

Die IR-Spektren der Bromverbindung **2a** und ihres palladierten Derivats **17a** sind weitgehend identisch. Die Bande für die P-O-Valenzschwingung des Phosphanoxids ist nahezu unverändert, da das Phosphanoxid an der intramolekularen Koordination des Palladiums nicht beteiligt ist. Für die Bromverbindung **2a** liegt diese Bande bei 1113 cm^{-1} , für die Palladiumverbindung **17a** bei 1119 cm^{-1} .

4.4.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse von {Brom-[5-*tert*-butyl-2-(diphenylphosphinothioyl)-3-(diphenylphosphinoyl)phenyl]-palladyl- λ^5 -phosphan (**17a**)}.

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abb. 5) des Palladiumkomplexes **17a** konnten durch langsame Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung erhalten werden. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Daten zur Strukturbestimmung befinden sich im Anhang (Tabelle A4). Der Palladiumkomplex **17a** kristallisiert *orthorombisch* in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier diskreten Molekülen pro Elementarzelle.

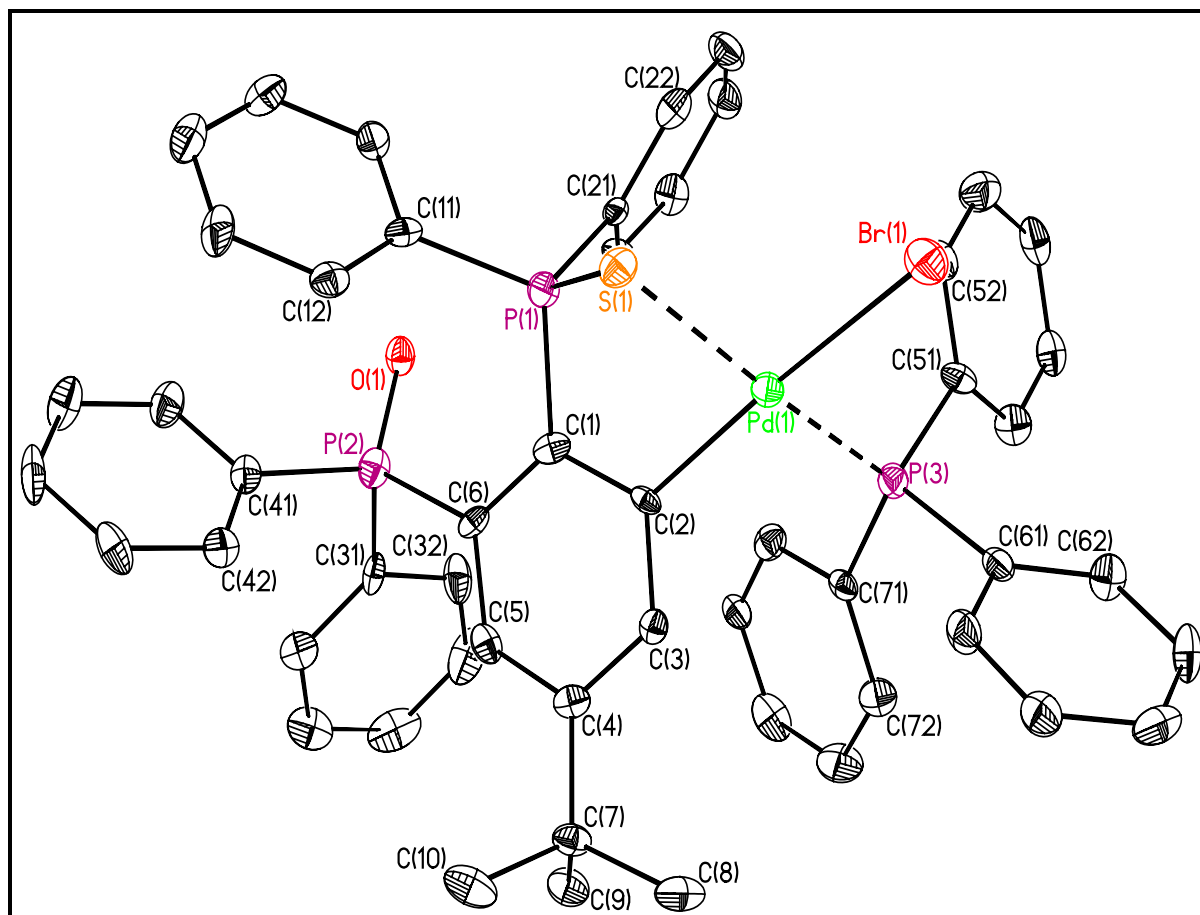


Abb. 6 Kristallstruktur des C,S-kordinierten Palladium–Phosphankomplexes **17a** mit numerischer Zuordnung der Atome und Ansicht als Rotationsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 30%)

Das Palladiumatom ist in einer quadratisch planaren Umgebung mit Winkeln zwischen $85,6(2)^\circ$ (C(2)-Pd(1)-S(1)) und $93,1(1)^\circ$ S(1)-Pd(1)-Br(1) von vier verschiedenen Liganden umgeben. Das Triphenylphosphan steht *trans* zum Schwefel des Phosphansulfids. Die Abstände vom Palladium zu allen vier koordinierenden Heteroatomen befinden sich im Bereich der Summe der Kovalenzradien der beteiligten Atome.³¹ Der Kohlenstoff ist mit $2,014(4)$ Å am nächsten und das Bromatom mit $2,511(1)$ Å am weitesten vom Palladium entfernt, die Summe der Kovalenzradien beträgt $2,05$ Å für die C–Pd–Bindung und $2,42$ Å für die C–Br–Bindung. Das gleiche Bild zeichnet sich beim Schwefel- und beim Phosphoratom des Triphenylphosphans ab. Der Abstand zwischen Schwefel und Palladium ist um $0,06$ Å größer, der Abstand zwischen Palladium und Phosphor ist $0,11$ Å kleiner als die Summe der Kovalenzradien ($2,30$ Å bzw. $2,38$ Å). Das Phosphan ist somit ein sehr guter Donor am Palladium während das Bromid am

leichtestens zu substituieren sein wird. Diese Abstände zwischen dem Palladiumatom und dem Schwefel- bzw. Kohlenstoffatom sind mit den entsprechenden Werten der S,C,S-koodinierten Palladiumverbindung **SCS-PdCl** weitgehend identisch.⁵ Der Abstand zwischen dem Schwefel und dem Phosphoratom P(1) des Phosphansulfids ist mit 2,024(2) Å in Folge der Koordination des Schwefels am Palladium aufgeweitet.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Abstände [Å] und Bindungswinkel [°] des unsymmetrischen Palladiumkomplexes **17a**

| Bindungslängen / Å | | | |
|--------------------|----------|-------------------|----------|
| Pd(1)-Br | 2,511(1) | P(1)-S(1) | 2,024(2) |
| Pd(1)-C(2) | 2,014(4) | Triphenylphosphan | |
| C(1)-P(1) | 1,791(4) | | |
| C(11)-P(1) | 1,814(5) | P(3)-C(51) | 1,836(5) |
| C(21)-P(1) | 1,791(5) | P(3)-C(61) | 1,808(5) |
| C(6)-P(2) | 1,811(4) | P(3)-C(71) | 1,832(4) |
| Abstände / Å | | | |
| Pd(1)-S(1) | 2,364(1) | P(3)-Pd(1) | 2,272(1) |
| Bindungswinkel / ° | | | |
| C(2)-Pd(1)-Br(1) | 171,4(1) | C(51)-P(3)-C(61) | 109,1(2) |
| C(2)-Pd(1)-P(3) | 92,6(1) | C(51)-P(3)-C(71) | 99,6(2) |
| C(2)-Pd(1)-S(1) | 85,6(1) | C(61)-P(3)-C(71) | 104,9(2) |
| P(1)-S(1)-Pd(1) | 87,4(1) | | |
| P(3)-Pd(1)-Br(1) | 90,2(1) | | |
| P(3)-Pd(1)-S(1) | 169,1(1) | | |
| S(1)-Pd(1)-Br(1) | 93,1(1) | | |

4.5 Palladiumkationen und Palladiumhydride

Analog zu der in Kapitel 3.7 beschriebenen Synthese von tridentat koordinierten Organozinnkationen sollte von der Palladiumverbindung **SCS-PdCl** ebenfalls ein kationisches Derivat dargestellt werden. Die Synthese eines Palladiumkations kann formal als Ligandenaustauschreaktion betrachtet werden. Der anionische Ligand Chlorid wird entfernt und danach stellt sich die Frage, ob das Palladiumkation durch

die drei verbliebenden Atome des S,C,S–koordinierenden Liganden hinreichend genug koordiniert ist. Da die drei Donoratome in einer (aromatischen) Ebene liegen und Palladium eine quadratisch planare Umgebung bevorzugt, sollte die Grundgeometrie sich nicht gravierend ändern, jedoch sollten Veränderungen in den Abständen zwischen Palladium und den koordinierenden Atomen auftreten. Des Weiteren soll untersucht werden, ob die vierte Koordinationstelle des Palladiums unbesetzt bleibt oder durch einen Neutralliganden – beispielsweise ein koordinationsfähiges Lösungsmittel – besetzt wird.

Ligandenaustauschreaktionen an terdentat koordinierten Palladiumverbindungen sind eingehend untersucht worden, so wurden z.B. N,C,N–koordinierte Palladiumkationen von VAN KOTEN et al., S,N,S–koordinierte Palladiumkationen von CANOVESE et al. (Abb. 7) und N,N,N–koordinierte Palladiumkationen von BRANDT und BRÖRING beschrieben.³²⁻³⁵

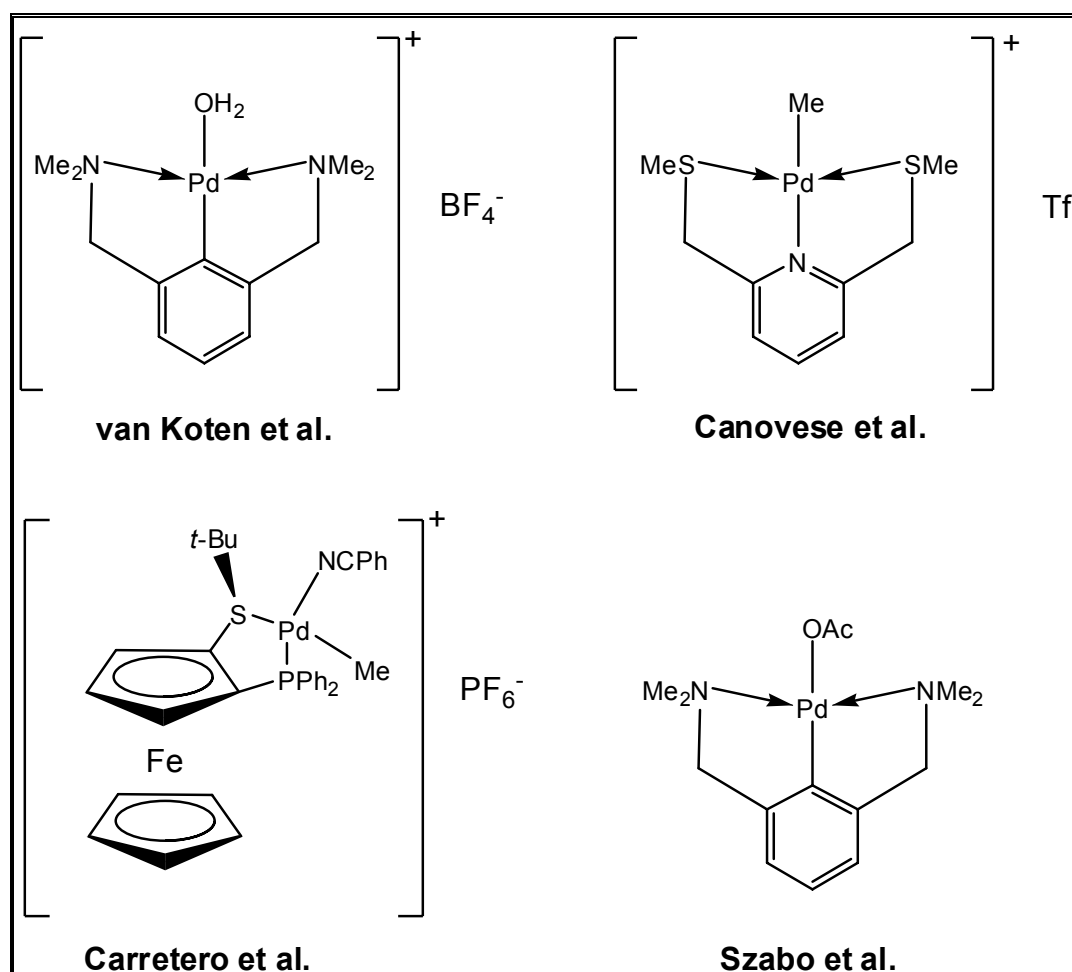
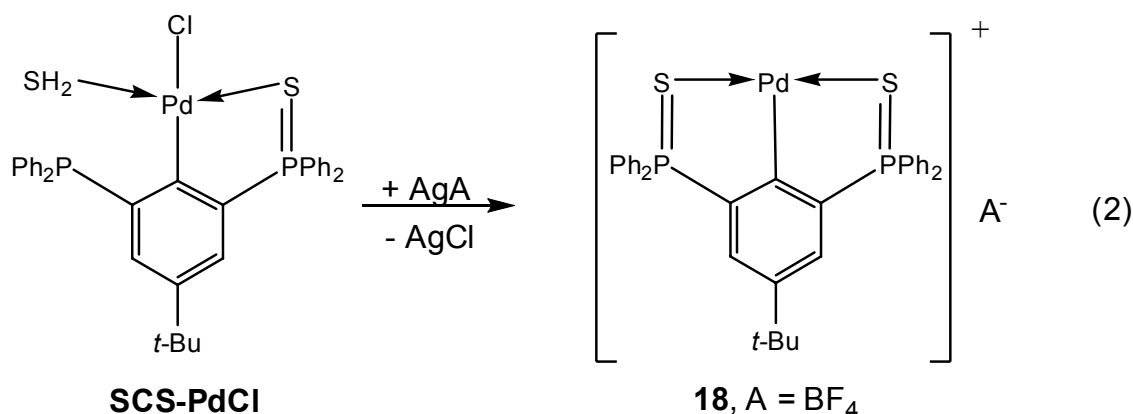


Abb. 7 terdentat koordinierte Palladiumkationen

Eine kationische, planar chirale Palladiumverbindung mit vier verschiedenen Donoratomen (C, N, P, S) am Palladium wird von CARRATERO et al. in enantioselektiven Katalysen eingesetzt.³⁶ Von SZABO et al. wurden Versuche unternommen, an einer N,C,N-koordinierten Palladiumacetatverbindung das Acetat gegen einen Trimethylzinn- bzw. Trimethylsilylrest auszutauschen.³⁷ Des Weiteren wurde versucht, ein S,C,S-koordiniertes Palladiumhydrid herzustellen.

4.5.1 Synthese von {2,6-bis(diphenylphosphino-thioyl)-4-*t*-butylbenzol}palladium Tetrafluoroborat (**18**)

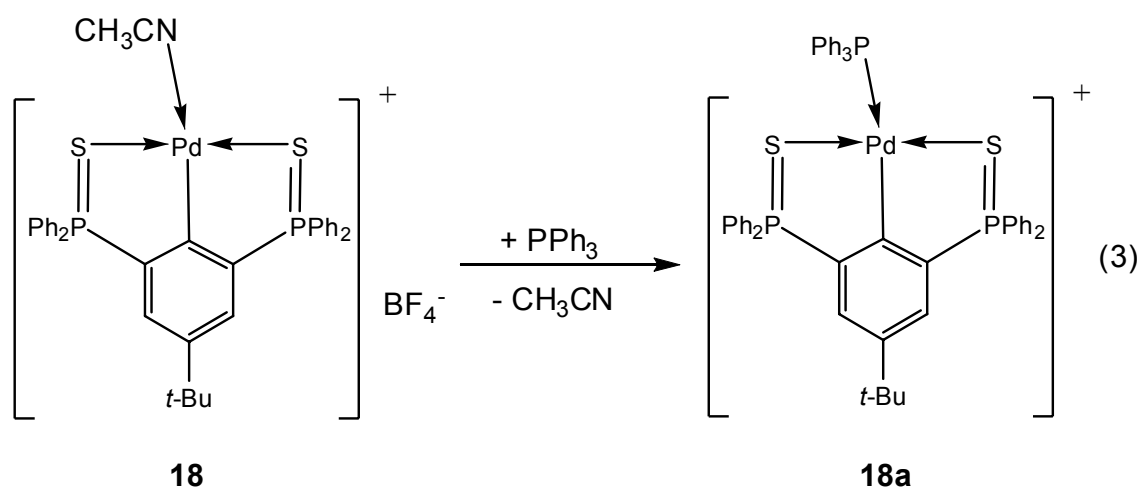
Der Chloridligand kann durch Erhitzen der Palladiumverbindung **SCS-PdCl** in Pyridin entfernt werden. Geeigneter ist allerdings die Ausfällung als Silberchlorid mit einem Silbersalz, AgA. (Gleichung 2).



Aus der Vielzahl an möglichen Silbersalzen sollte eines gewählt werden, dessen Anion A⁻ nicht am Palladium koordiniert und das die Kristallisation des Palladiumkations unterstützt. Die chloridfreien Palladiumkationen (A⁻ = Hexafluorophosphat, Triflat, Trifluoracetat) waren nur als Öle zugänglich. Durch Zugabe von Pyridin konnten diese Öl in braune Feststoffe (³¹P-NMR: δ = 54 ppm) überführt werden, die allerdings trotz intensiver Bemühung weder aus verschiedenen Lösungsmitteln (Aceton, Dichlormethan, Pyridin) noch bei verschiedenen Temperaturen (20° C, 0° C, -30° C) Einkristalle ergaben. Erst durch die Kombination Silbertetrafluoroborat in Acetonitril gelang es, das Palladiumkation **18** als gelben

Feststoff zu isolieren, allerdings als Addukt mit Acetonitril, das als Neutralligand die vierte Koordinationsstelle am Palladium einnimmt (siehe Kapitel 4.5.2).

Das Palladiumkation **18** ist luftstabil und kann problemlos mehrere Tage in offenen Gefäßen in trockenem Acetonitril überdauern. Nach Zugabe von Wasser wird das Palladiumkation **18** nun als gräulich-weißer Feststoff isoliert, der im ESI-MS-Spektrum allerdings nur neue Signale im negativen Modus aufweist, d.h. das Palladiumkation **18** ist feuchtigkeitstabil allerdings nicht das Anion Tetrafluorborat. Die Zugabe des guten Donorliganden Triphenylphosphan, PPh_3 , zum Palladiumkation **18** führt zur Substitution des Acetonitrils (Gleichung 3).



Diese Substitution hat deutliche elektronische Auswirkungen, die im ^{31}P -NMR-Spektrum klar auszumachen sind. So wird das Signal des Phosphansulfids um mehr als sieben ppm im Vergleich zum analogen Signal des Palladiumkations **18** ins tiefere Feld verschoben und durch den Phosphor des Triphenylphosphans zu einem Dublett ($J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 55,7 \text{ Hz}$) aufgespalten. Das korrespondierende Triplett des Triphenylphosphans befindet sich bei $\delta = 19,7 \text{ ppm}$ und ist somit durch die Koordination am Palladium im Vergleich mit reinem Triphenylphosphan ($\delta = -3 - -5 \text{ ppm}$)³⁸ um über 20 ppm ins tiefere Feld verschoben worden.

4.5.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse von {2,6-bis(diphenylphosphino-thioyl)-4-*t*-butyl-benzol}palladium Tetrafluoroborat (**18**).

Für die Einkristallstrukturanalyse gerade noch tolerable Kristalle fielen aus einer Acetonitrillösung des Palladiumkations **18** aus. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Daten zur Strukturbestimmung befinden sich im Anhang (Tabelle A4). Das Palladiumkation **18** kristallisiert *triklin* in der Raumgruppe P-1 mit vier diskreten Molekülen pro Elementarzelle.

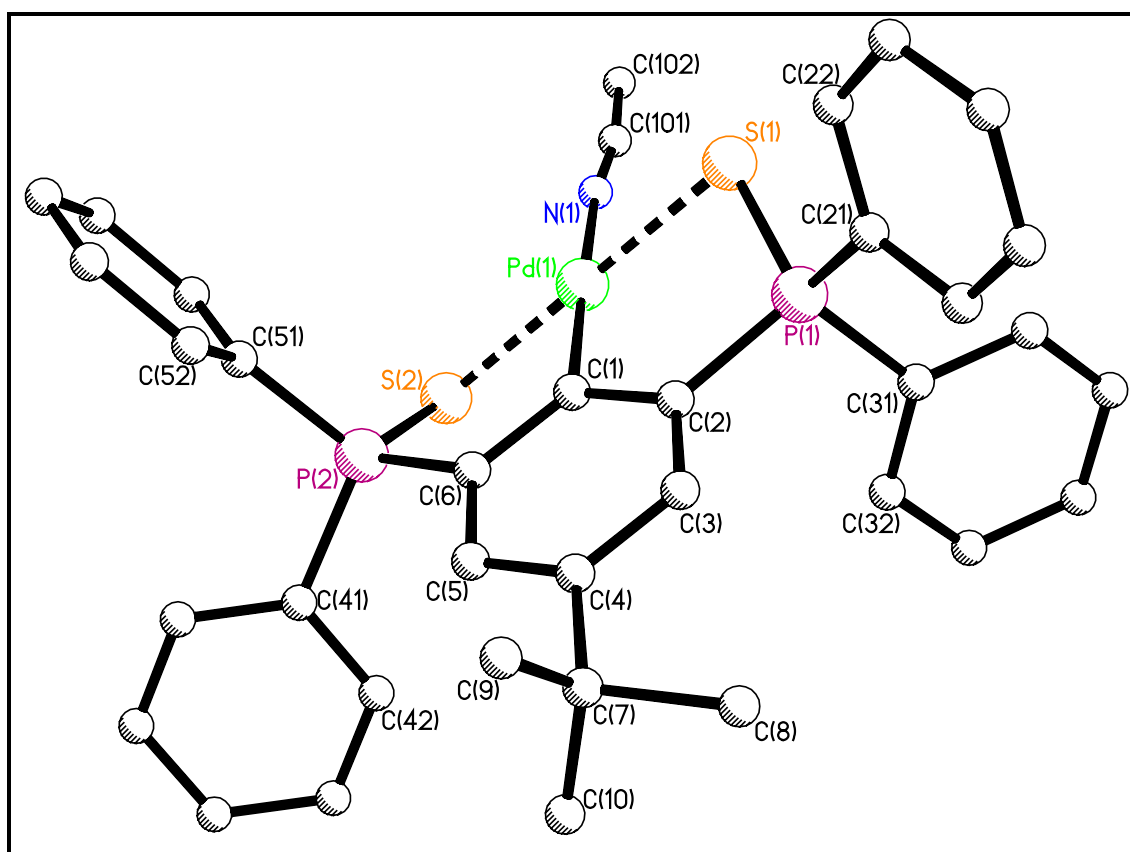


Abb. 8 Kristallstruktur des S,C,S-kordinierten Palladiumkations **18** mit numerischer Zuordnung der Atome und Ansicht als Rotationsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 30%)

In der Elementarzelle befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, deren geometrische Parameter sich marginal unterscheiden. Deswegen wird im Folgenden nur einer dieser Strukturen beschrieben. Das Palladiumatom ist

quadratisch planar von den beiden Schwefelatomen, dem Stickstoff des Acetonitrils und dem Kohlenstoffatom C(1) umgeben mit Winkeln zwischen $89,5(4)^\circ$ (C(1)-Pd(1)-S(2)) und $90,6(6)^\circ$ (N(1)-Pd(1)-S(1)). Im Vergleich zu den Atomabständen in der Palladiumverbindung **SCS-PdCl**⁵ sind alle Abstände ein wenig aufgeweitet. Der Abstand zum Kohlenstoffatom C(1) ist $0,07 \text{ \AA}$ größer, die Abstände zu den koordinierenden Schwefelatomen sind im Rahmen der Fehlergenauigkeit identisch. Das Stickstoffatom des Acetonitrils ist mit $2,08 \text{ \AA}$ allerdings deutlich dichter am Palladium als das Chloridatom im Palladiumverbindung **SCS-PdCl** ($2,39(0) \text{ \AA}$). Die Abstände zwischen den Schwefelatomen und den Phosphoratomen ändern sich auch maximal nur um $0,02 \text{ \AA}$. Wie schon bei der Palladiumverbindung **17a** sind die Abstände zwischen dem Palladium und den Schwefelatomen der Summe der Kovalenzradien (Pd–S: $2,30 \text{ \AA}$)³¹ annähernd gleich.

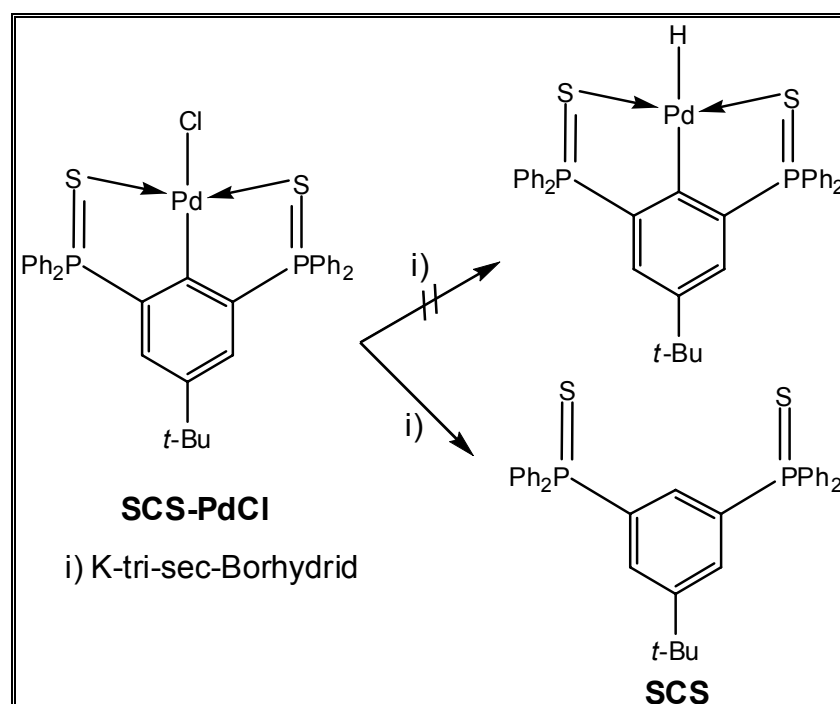
Anders als bei der S,C,O–koordinierten Zinnverbindung **8** und dem korrespondierenden Zinnkation **14** gibt es zwischen der Palladiumverbindung **SCS-PdCl** und seinem korrespondierenden Kation **18** so gut wie keine strukturellen Veränderungen.

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen [\AA], Abstände [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] des S,C,S–koordinierten Palladiumkations **18**

| Bindungslängen / \AA | | | |
|-------------------------------|-----------|-----------------|-----------|
| Pd(1)-C(1) | 2,069(1) | P(1)-C(21) | 1,784(13) |
| Pd(1)-N(1) | 2,08(2) | P(1)-C(31) | 1,829(13) |
| P(1)-S(1) | 2,012(9) | P(2)-C(6) | 1,791(12) |
| P(2)-S(2) | 1,986(8) | P(2)-C(41) | 1,839(13) |
| P(1)-C(2) | 1,776(12) | P(2)-C(51) | 1,789(13) |
| Abstände / \AA | | | |
| Pd(1)-S(1) | 2,350(7) | Pd(1)-S(2) | 2,319(6) |
| Bindungswinkel / $^\circ$ | | | |
| C(1)-Pd(1)-N(1) | 177,4(8) | N(1)-Pd(1)-S(2) | 89,6(6) |
| C(1)-Pd(1)-S(2) | 89,5(4) | P(1)-S(1)-Pd(1) | 95,0(3) |
| C(1)-Pd(1)-S(1) | 90,3(4) | P(2)-S(2)-Pd(1) | 96,3(3) |
| N(1)-Pd(1)-S(1) | 90,6(6) | S(1)-Pd(1)-S(2) | 179,7(3) |

4.5.3 Versuchte Synthese von {2,6-bis(diphenylphosphinothioyl)-4-*t*-butylbenzol}palladiumhydrid

Als weiteres Palladiumderivat sollte ein S,C,S-kordiniertes Palladiumhydrid dargestellt werden, also ein Austausch des anionischen Liganden Chlorid gegen Wasserstoff bzw. Hydrid erreicht werden (Schema 11).



Schema 11 Versuchte Synthese eines S,C,S-kordinierten Palladiumhydrids

Trotz des Einsatzes eines milden Hydrierungsmittels wurde die Kohlenstoff-Palladiumbindung gespalten und der S,C,S-kordinierende Ligand **SCS** zurückgebildet, der somit also eine gute Austrittsgruppe darstellt. Eine Wiederholung des Experiments mit dem Palladiumkation **18** führte zum gleichen Ergebnis.

Es sind allerdings erst wenige Hydridkomplexe von Y,C,Y-kordinierten Palladium- bzw. Platinverbindungen bekannt (Abb. 9).

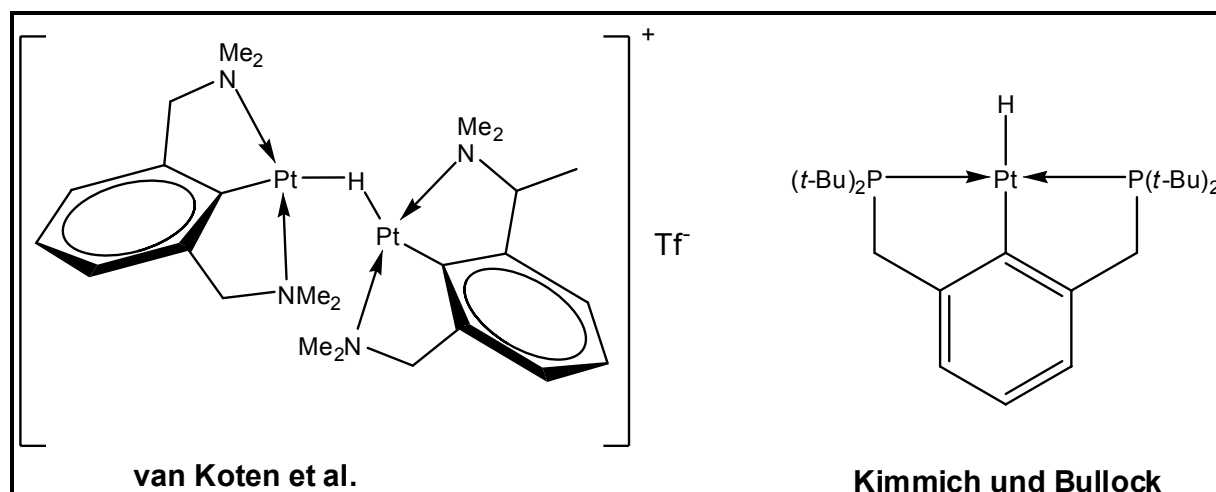


Abb. 9 terdentat koordinierte Platinhydride

1987 berichteten VAN KOTEN et al. von einem N,C,N–koordinierten Komplex, bei dem zwei Platinatome durch ein Hydrid verbrückt sind.³⁹ BULLOCK und KIMMICH synthetisierten eine P,C,P–koordinierte Platinverbindung, die sowohl ein Wasserstoffatom als auch ein Wasserstoffmolekül binden kann. Der Wasserstoffkomplex ist thermisch aber instabil.⁴⁰

4.6 Zum Koordinationsverhalten der Palladiumverbindungen in Lösung

Die Resonanz des Phosphoratoms im ^{31}P -NMR-Spektrum in den phosphorsulfidhaltigen Liganden **2b**, **5** und **7** liegt jeweils bei ca. 44 ppm. Die in Abb. 10 aufgeführten Verbindungen stellen metallierte (bzw. halogenierte Derivate) dieser drei Liganden dar. Aufgrund von koordinativen Wechselwirkungen zwischen dem Schwefel und dem Metall ändert sich der δ -Wert des am Schwefel gebundenen Phosphoratoms teilweise deutlich. Diese Resonanzwerte sind in Tabelle 3 aufgelistet.

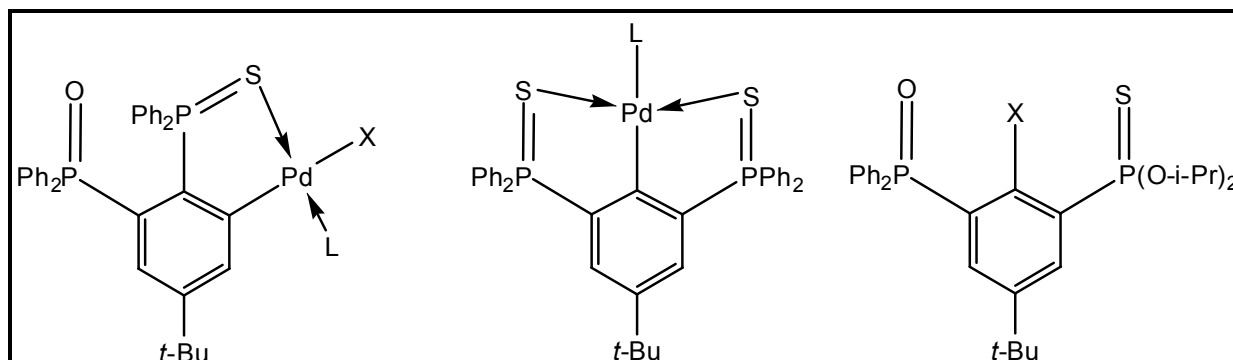


Abb. 10 Verschiedene Phosphansulfidverbindungen

Tabelle 3 δ -Werte verschiedener Phosphansulfidverbindungen

| Eintrag | Verbindung | L | X | δ (P=S) / ppm | δ (P=O) / ppm |
|---------|-----------------|--------------------|-------------------|----------------------|----------------------|
| I | 17a | PPh ₃ | Br | 54 | 31 |
| II | SCS-PdCl | Cl | --- | 56 | --- |
| III | 18 | CH ₃ CN | --- | 53 | --- |
| IV | 18a | PPh ₃ | --- | 59 | --- |
| V | 16 | --- | I | 55 | 14 |
| VI | 16a | --- | PdI | 66 | 12 |
| VII | 8 | --- | SnPh ₃ | 50 | 19 |

Soweit vorhanden, sind auch die Resonanzwerte von Phosphoratomen aus P=O-Funktionalitäten angegeben (Eintrag I, V–VII) Im Falle von Verbindung **17a** (Eintrag I) koordiniert der Sauerstoff allerdings nicht am Metall (Palladium). Zum Vergleich der Koordination der Heteroatome Sauerstoff und Schwefel an verschiedenen Metallen wird auch die Zinnverbindung **8** (Eintrag VII) aufgeführt.

Durch die Koordination des Schwefels an das Metall wird der δ -Wert des am Schwefel gebundenen Phosphoratoms in allen Fällen deutlich ins Tieffeld verschoben. Am geringsten ist die damit einhergehende Verschiebung von Elektronendichte bei der Zinnverbindung **8** ausgeprägt, dort sind es nur 6 ppm (Eintrag VII). Im Schnitt sind es mit 10–12 ppm bei den Palladiumverbindungen doppelt so hohe Werte. Auch das Iod in der S,C,O-koordinierten Verbindung **16** (Eintrag V) bewirkt eine Verschiebung um 11 ppm. Für X = Br beträgt der δ -Wert 48,0 ppm. Am gravierendsten ist diese Tieffeldverschiebung bei Verbindung **16a** – einer S,C,O-koordinierten Palladiumverbindung – ausgeprägt (Eintrag VI). Diese

Verbindung besitzt nur eine zur Koordination befähigte Phosphansulfidgruppe, der Elektronenbedarf des Palladiums wird anscheinend durch den Sauerstoff nicht erfüllt. Der δ -Wert ist sogar um 4 ppm ins höhere Feld verschoben, während es bei der Zinnverbindung **8** noch zu einer leichten Tieffeldverschiebung von 3 ppm kommt. Der Ligand L am Palladium hat einen geringeren Einfluß auf die Verschiebung des Phosphansulfid-Signals in der S,C,S-koodinierten Palladiumverbindung (Eintrag II–IV). Mit einem anionischen Liganden wie Chlorid beträgt der δ -Wert 56 ppm, das Palladiumkation **18** bzw. **18a** verschiebt mit dem schwachen Neutralliganden Acetonitril bei 53 ppm, der gute Donorligand Triphenylphosphan bewirkt sogar nochmals eine weitere Tieffeldverschiebung. Dagegen üben die Liganden einen deutlichen Einfluß auf die Löslichkeit der Palladiumverbindungen aus. Während die Palladiumverbindung **SCS-PdCl** nur in chlorierten Kohlenwasserstoffen mäßig löslich ist, sind die Palladiumkationen **18** und **18a** auch sehr gut in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril und THF löslich. Die Zugabe von Triphenylphosphan zur Palladiumverbindung **17** führte ebenfalls zu einer deutlich besseren Löslichkeit.

4.7 Katalyseexperimente mit {2,6-bis(diphenylphosphinothioyl)-4-t-butylbenzol}palladiumchlorid

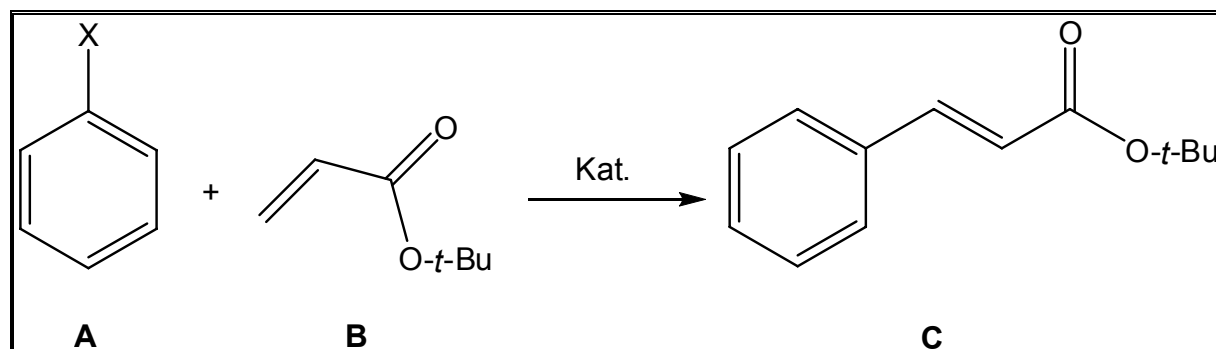
Palladiumhaltige Zangenliganden haben bereits außerordentliche katalytische Eigenschaften gezeigt. So erzielten zum Beispiel SHIBASAKI et al. *turn over numbers* von bis zu $8,9 \cdot 10^6$ für die Reaktion von Iodbenzol mit *n*-Butyl-Acrylat unter Verwendung einer P,C,P-koodinierten Palladiumverbindung.⁴¹ Besonders interessant sind Katalysatoren, mit denen es gelingt, auch nichtaktivierte Alkylhalogenide⁴² bzw. Chloraromaten⁴³ umzusetzen, da diese insbesondere in der chemischen Industrie aufgrund ihrer geringeren Herstellungskosten eine breite Verwendung erfahren. Neben den gängigen HECK^{44-48, 29} und SUZUKI-Reaktionen^{49-51, 52} werden Palladacyclen, zu denen die Zangenligand-Palladium-Komplexe gehören, in vielen weiteren Katalyse-Reaktionen eingesetzt^{53, 54}, so z.B. in Transferreaktionen von Stannyl und Silylgruppen auf Propargylsysteme.³⁷

Für die Katalyseexperimente wurde dem Lehrstuhl Organische Chemie II von Prof. Dr. KRAUSE an der Universität Dortmund einige Gramm der S,C,S-koodinierten

Palladiumverbindung **SCS-PdCl** zur Verfügung gestellt. Die Katalyseexperimente wurden von LÖHR durchgeführt. Da die Palladiumverbindung **SCS-PdCl** hauptsächlich in der HECK-Reaktion eine deutliche katalytische Aktivität aufwies, beschränkt sich die Schilderung der katalytischen Aktivität auf diese Reaktion.

4.7.1. HECK-Reaktion

Als Testsystem wird ein Arylhalogenid **A** mit einem Acrylsäureester **B** bei 90–130 C in Dimethylformamid, DMF, bzw. 1-Methy-2-pyrrolidinon, NMP, umgesetzt (Schema 12). Es konnte gezeigt werden, dass eine Palladiumvermittelte Kupplung des Olefins an das Arylhalogenid unter der katalytischen Verwendung der Verbindung **SCS-PdCl** erfolgreich ist (Tabelle 4, Eintrag 3, 6, 7, 9). Die Ausbeute von anfänglichen 41% (Eintrag 3) lässt sich auf 88 bzw. 89% steigern, indem entweder die Reaktionszeit verlängert (Eintrag 6) oder die Reaktionstemperatur von 90 auf 120° C erhöht wird (Eintrag 7).



Schema 12 HECK-katalysierte Testreaktion

Daraus lässt sich beweisen, dass eine katalytische Aktivität vorliegt; die Reaktivität ist im Vergleich zum Palladiumacetat, Pd(OAc)₂, allerdings geringer (Eintrag 2). Die Idee, die reaktive Palladiumverbindung *in situ* zu erzeugen, führt nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Eine Testreaktion nur mit Palladiumchlorid, PdCl₂ verläuft mit 98% Ausbeute erfolgreich. Damit ist die Beobachtung, die Reaktion des 1:1-Gemisches (aus PdCl₂ und Ligand **SCS**) verlaufe in 96% Ausbeute nicht aussagekräftig genug, um auszusagen, ob die Reaktion wirklich über die Verbindung **SCS-PdCl** oder mit dem "unkomplexierten" PdCl₂ verläuft. Um auszuschließen, dass die Reaktion auch

ohne Palladium zum Produkt **C** führt, wird eine Testreaktion ohne jegliche Palladiumquelle durchgeführt (Eintrag 12). Dieser Test führt erwartungsgemäß nicht zum Kupplungsprodukt **C**.

Tabelle 4 Ergebnisse der HECK-Reaktion aus Schema 12

| Eintrag | X | Kat | Solvent | T / °C | t/ h | Ausbeute / % |
|---------|----|---|---------|--------|------|-------------------|
| 1 | Br | Pd(OAc) ₂ | DMF | 90 | 72 | 0 ^[a] |
| 2 | I | Pd(OAc) ₂ | DMF | 90 | 19 | 97 |
| 3 | I | SCS-PdCl | DMF | 90 | 19.5 | 41 |
| 4 | Br | Pd(OAc) ₂ | DMF | 90 | 52 | 0 |
| 5 | Br | SCS-PdCl | DMF | 90 | 52 | 0 |
| 6 | I | SCS-PdCl | DMF | 90 | 72 | 88 |
| 7 | I | SCS-PdCl | DMF | 120 | 36 | 89 |
| 8 | Br | Pd(OAc) ₂ | NMP | 130 | 24 | 33 ^[b] |
| 9 | Br | SCS-PdCl | NMP | 130 | 24 | 64 |
| 10 | I | PdCl ₂ | DMF | 90 | 24 | 98 |
| 11 | I | PdCl ₂ / SCS ^[c] | DMF | 90 | 24 | 96 |
| 12 | I | keiner | DMF | 90 | 48 | 0 |

[a] Es wurde der Acrylsäureethylester verwendet. [b] Pd-Spiegel.

[c] Das aktive Katalysator-System wurde *in situ* aus PdCl₂ und dem Liganden **SCS** dargestellt.

4.8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Verlauf dieser Arbeit wurden drei Y,C,Y'– bzw. C,Y–koordinierte Palladiumverbindungen (Y = S, Y' = O, S) dargestellt werden (Abb. 11).

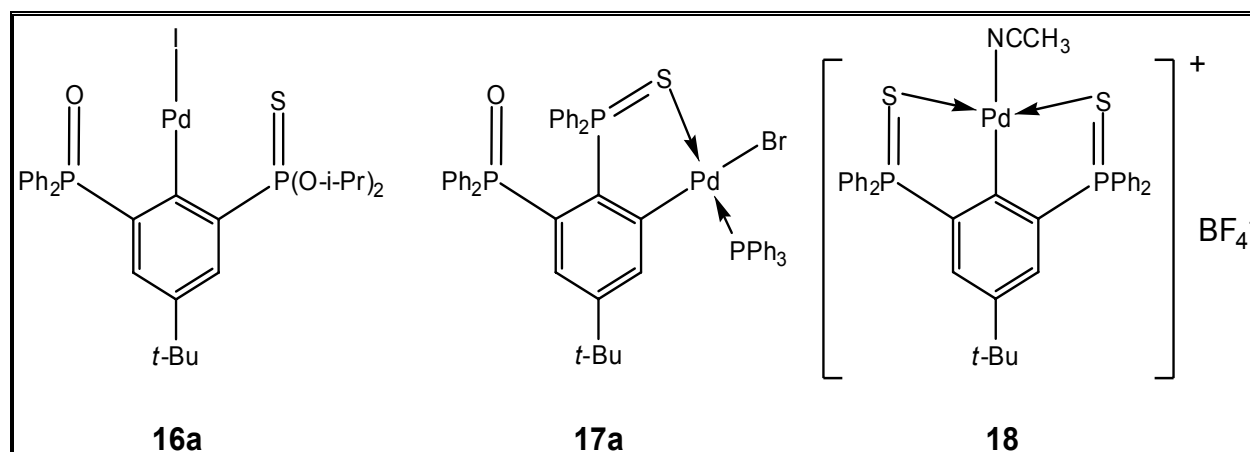


Abb. 11 synthetisierte Palladiumverbindungen

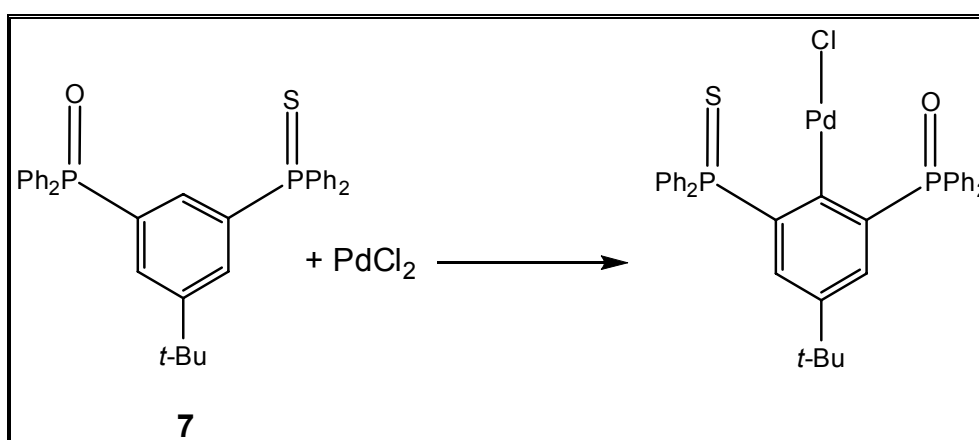
Die O,C,S–koordinierte Palladiumverbindung **16a** war nicht direkt durch eine Cyclometallierung des O,C,S–koordinierenden Zangenliganden **5** zugänglich. Stattdessen kam es bei der Cyclopalladierung dieses Liganden ebenso wie bei der analogen Reaktion mit dem O,C,S–koordinierenden Zangenliganden **7** zu einer Substitutionsreaktion am Phosphoratom des Phosphansulfides in Folge dessen der Schwefel gegen Sauerstoff substituiert wurde. Zur Synthese der O,C,S–koordinierten Palladiumverbindung **16a** wurde deswegen der O,C,S–koordinierende Zangenligand **5** iodiert. Der so resultierende Iodaromat **16** wurde dann mit Pd₂(dba)₃*CHCl₃ in die korrespondierende Palladiumverbindung **16a** überführt. Sie konnte aber u.a. wegen des Dibenzylidenacetons nicht als Reinstoff isoliert werden.

Die Synthese der C,S–koordinierten Palladiumverbindung **17** mittels oxidativer Addition von Pd₂(dba)₃*CHCl₃ an den Bromaromaten **2b** und die Isolierung des Triphenylphosphanadduktes **17a** zeigen zum einen aber das Potential dieser Synthesemethode zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexen und lassen zum anderen hoffen, dass die Isolierung des Palladiumkomplexes **16a** durch Wahl geeigneter Lösungsmittel und Reagenzien möglich ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Palladiumverbindung {2,6-bis(diphenylphosphinothioyl)-4-*t*-butyl-benzol}palladiumchlorid **SCS-PdCl** in ihr korrespondierendes Kation **18** überführt werden. Außerdem wurde ihr katalytisches Potential untersucht und es zeigte sich, dass die Palladiumverbindung **SCS-PdCl** aktiv in der HECK-Reaktion ist. Die Ergebnisse bei der SUZUKI-Kupplung waren uneindeutig bzw. negativ. Als Katalysator untauglich ist der Pd-Komplex **SCS-PdCl** für die SONOGASHIRA- und NEGISHI-Kupplung, da in den durchgeführten Reaktionen war kein Umsatz festzustellen war. Somit kann man dem System **SCS-PdCl** eine Selektivität zuschreiben, die man etwa bei mehreren funktionellen Gruppen von größeren Molekülen berücksichtigen muss (z.B. müssten Alkine nicht extra geschützt werden). Ebenfalls positiv zu erwähnen ist die große thermische Stabilität der S,C,S-koodinierten Palladiumverbindung **SCS-PdCl**, wodurch auch die Umsetzung reaktionsträger Bromaromaten bei höheren Temperaturen ermöglicht wird.

Die katalytischen Eigenschaften der Palladiumverbindung **17a** wurden bisher nicht untersucht, allerdings könnten die bei seiner Synthese mehrfach aufgetretenen Farbwechsel u. U. für Licht-Emittierende Dioden (LEDs) interessant sein.^{55, 56} Die Lumineszenz-Eigenschaften von S,C,S-koodinierten Palladiumkomplexen sind bekannt.^{7, 57}

Die in Schema 13 dargestellte Cyclopalladierung des O,C,S-koodinierenden Zangenliganden **7** sollte in Essigsäure unter Rückfluss getestet werden, da die entsprechende Reaktion mit dem S,C,S-koodinierenden Zangenliganden **SCS** annähernd quantitativ Umsatz ohne Nebenprodukte ermöglichte.



Schema 13 alternative Cyclopalladierung des Liganden **7**

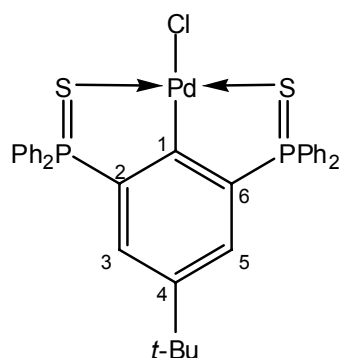
4.9 Experimentelles

Allgemeine Hinweise

Die Katalyseexperimente zur HECK- und SUZUKI-Reaktion wurden von Dr. S. Löhr im Arbeitskreis von Prof. N. Krause durchgeführt.

Bereits in meiner Diplomarbeit wurde eine Synthese von {2,6-bis(diphenylphosphinothioyl)-4-*t*-butyl-benzol}palladiumchlorid **SCS-PdCl** beschrieben.⁵ Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei Alternativsynthesen vorgestellt. Die Variante mit dem Bis-Acetonitril-Palladiumchlorid bzw. Palladiumacetat entspricht weitgehend meiner alten Synthese, die alternative Durchführung in Essigsäure ist analog zur Vorschrift von YAMAMOTO et al.¹⁴ und wurde von den Studenten J.Klein, B.Waerder und P.Winter im Rahmen eines von mir betreuten und konzipierten Praktikumsversuchs durchgeführt.

Synthese der Verbindungen



{2,6-bis(diphenylphosphinothioyl)-4-*t*-butyl-benzol}palladiumchlorid,
{2,6-[P(S)Ph₂]₂-4-*t*-Bu-C₆H₂}PdCl (**SCS-PdCl**)

Methode a) Verwendung alternativer Palladiumsalze

Eine Lösung aus Bis-Acetonitril-Palladiumchlorid (530 mg, 2,04 mmol) und 1-*tert*-butyl-3,5-bis(diphenylphosphinothioyl)benzol (1,16 g, 2,04 mmol) wurde in 20 ml Dichlormethan für 20 Minuten gerührt und dann wurden 10 ml Ethanol zugefügt. Nach 72 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung um die Hälfte eingengt, ein schwarzer Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat am

Rotationsverdampfer eingengt. Der zurückbleibende braungelbe Feststoff wurde mit Chloroform gewaschen und man erhielt 400 mg (0,57 mmol, 28%) {2,6-bis(diphenylphosphinothioyl)-4-*t*-butyl-benzol}palladiumchlorid als oranges Pulver

Methode b) Verwendung anderer Lösungsmittel

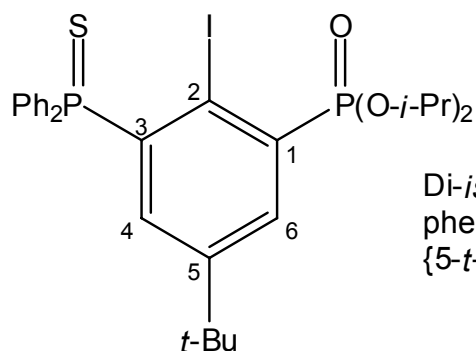
Eine Lösung aus Palladiumchlorid (0,29 g, 1,64 mmol) und 1-*tert*-butyl-3,5-bis(diphenylphosphinothioyl)benzol (0,94 g, 1,66 mmol) wurden in 40 ml Essigsäure gelöst und 21 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde die Lösung abfiltriert und der verbleibende Rückstand mit Methanol, Wasser und Diethylether gewaschen. In nahezu quantitativer Ausbeute wurde {2,6-bis(diphenylphosphinothioyl)-4-*t*-butyl-benzol}palladiumchlorid erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3): δ 1,08 (s, 9H, *t*-Bu); 7,01 (dd, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 10,0$ Hz, $^5J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 2,5$ Hz, 2H, $\text{C}^3\text{-H}$ und $\text{C}^5\text{-H}$); 7,51 (m 8H); 7,60 (m, 4H); 7,77 (m, 8H).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,63 MHz, CDCl_3): δ 30,8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 36,4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 129, 1 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12,6$ Hz, C_{Ph}); 130,7 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17,0$ Hz, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4,4$ Hz, C^3 und C^5); 134,5 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11,7$ Hz, C_{Ph}); 132,9 (s, C_{Ph}); 145,0 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,3$ Hz, C^4). Die quartären, aromatischen Kohlenstoffatome konnten im Spektrum nicht eindeutig identifiziert werden. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (81,01 MHz, CDCl_3):** δ 56,0. **ESI-MS:** $m/z = 671,1$ ($\{2,6\text{-[P(S)Ph}_2\text{]}_2\text{-4-}t\text{-Bu-C}_6\text{H}_2\}\text{Pd}^+$).

Versuchte Synthese von {2-(diphenyl-phosphinothioyl)-4-*tert*-Butyl-6-(diphenylphosphinoyl)-benzol}palladiumchlorid, (2-[P(S)Ph₂]-4-*t*-Bu-6-(P(O)Ph₂)-C₆H₂)PdCl

Zu einer Suspension aus Palladiumchlorid (53 mg, 0,30 mmol) in 10 ml Ethanol wurde eine Lösung aus (1-*t*-Bu-3-[P(S)Ph₂]-5-(P(O)Ph₂))C₆H₃ (**7**) (165 mg, 0,30 mmol) in 20 ml Dichlormethan getropft. Nach 11 Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde durch Zugabe von Diethylether ein schwarzer Feststoff ausgefällt und mit Dichlormethan und Chloroform gewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Der zurückbleibende Rückstand (80 mg) wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121,49 MHz, D_2O): δ 31,6 ($P=O$).



Di-*iso*-propyl [5-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphinothioyl)-2-iodophenyl]-phosphonat,
 {5-*t*-Bu-3-[P(S)Ph₂]-2-I-C₆H₂}P(O)(O-*i*-Pr)₂ (**16**)

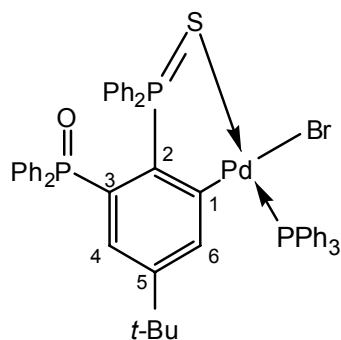
Zu einer etherischen Lösung aus {3-*t*-Bu-5-[P(S)Ph₂]-C₆H₃}P(O)(O-*i*-Pr)₂ (**5**) (0,92 g, 1,79 mmol) wurde bei -70° C 4,4 ml (2,15 mmol) einer 0,5 molare Lösung LDA innerhalb von vier Minuten zugetropft. Nach 30 Minuten wurde auf 0° C erwärmt und bei dieser Temperatur für acht Stunden gerührt. Dann wurde auf -65° C gekühlt und eine Lösung aus 0,11 ml (2,15 mmol) Iodmonochlorid in ca. 20 ml Diethylether wurde innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Nach einer Stunde wurde zunächst auf -30° C, dann auf 0° C erwärmt und abschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde ein schwarzer Feststoff abfiltriert, das Filtrat wurde mit einer wäßrigen Natriumhydrogensulfit-Lösung so oft extrahiert, bis diese farblos und klar blieb. Der schwarze Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und diese Lösung wurde wie zuvor beschrieben extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Magnesium getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand (550 mg) wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Diethylether) gereinigt. Dabei wurde als erste Fraktion ($R_f = 0,6$) 100 mg (0,16 mmol, 9%) des iodierten Liganden **16** als gelbes Öl erhalten.

^1H NMR (400,13 MHz, CDCl_3): δ 1,06 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,27 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6,3$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1,36 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6,3$ Hz, 6H; CH(CH₃)₂); 4,7 (d, sept., $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = ^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 6,3$ Hz, 2H; CH(CH₃)₂); 7,11 (dd, 1H; $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 14,9$ Hz, C⁴-H oder C⁶-H); 7,43–7,49 (m, 4H); 7,50–7,55 (m, 2H); 7,81–7,88 (m, 4H); 8,13 (d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 14,8$ Hz, 1H; C⁴-H oder C⁶-H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (81,01 MHz, CDCl_3): δ 14,2 (d, $^4J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 5,9$ Hz, $P=O$); 54,8 (d, $^4J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 5,9$ Hz, $P=S$).

Versuchte Synthese von {2-(diphenyl-phosphinothioyl)-4-*tert*-Butyl-6-(diphenyl-phosphinoyl)-benzol}palladiumiodid, (2-[P(S)Ph₂]-4-*t*-Bu-6-(P(O)Ph₂)-C₆H₂)PdI (**16a**)

Zu einer Toluollösung, die Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (97 mg, 0,1 mmol) enthielt, wurde innerhalb von drei Minuten {5-*t*-Bu-3-[P(S)Ph₂]-2-I-C₆H₂}P(O)(O-*i*-Pr)₂ (**16**) (120 mg, 0,19 mmol) in Toluol getropft. Man rührte zunächst 45 Minuten bei Raumtemperatur und erhitze dann für zehn Minuten unter Rückfluss. Es wurde inert filtriert und mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie der Umsatz ermittelt. Da noch Substrat vorhanden war, wurde erneut für vier Stunden auf 120° C erhitzt. Dieses führte aber zu keiner Veränderung in der Produktzusammensetzung. Die Isolierung eines Produktes bzw. die vollständige Abtrennung des Dibenzylidenacetons (dba) gelang in den nachfolgenden, unterschiedlichen Aufarbeitungsmethoden nicht.

³¹P{¹H} NMR (121,49 MHz, CDCl₃): δ 12,0 (s, Linienbreite = 4,3 Hz, P=O), 65,5 (s, Linienbreite = 4,3 Hz, P=S).



{Bromo-[5-*tert*-butyl-2-(diphenyl-phosphinothioyl)-3-(diphenyl-phosphinoyl)phenyl]-palladyl-λ⁵-phosphan, [(2-(P(S)Ph₂)-3-(P(O)Ph₂)-5-*t*-Bu)C₆H₂]PdBr · PPh₃ (**17a**)

Zu (1-Br-5-*t*-Bu-2-(P(S)Ph₂)-3-(P(O)Ph₂)-C₆H₂) (**2a**) (272 mg, 0,43 mmol) in Dichlormethan wurde bei Raumtemperatur eine Lösung aus Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (255 mg, 0,27 mmol) in fünf ml Dichlormethan zugetropft. Nachdem sich ein grüner Niederschlag gebildet hatte, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der grüne Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht (siehe Kapitel 4.4.2). Anschließend wurde der grüne Niederschlag wieder in Dichlormethan suspendiert und mit Triphenylphosphan (56 mg, 22 mmol) versetzt, wodurch eine rote Lösung erhalten wurde. Während des Einengens des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer fiel ein gelber Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert und mit

Hexan gewaschen. Man erhielt 250 mg (0,25 mmol, 58%) des Palladium–Phosphan-Komplexes **17a** als gelben Feststoff.

^1H NMR (400,13 MHz, CDCl_3): δ 0,67 (s, 9H ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 6,45 (ddd, 1H, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 15,0$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 5,1$ Hz, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1,8$ Hz, $\text{C}^4\text{-H}$ oder $\text{C}^6\text{-H}$); 7,11-7,19 (komplexes Aufspaltungsmuster, 12 H); 7,25-7,34 (komplexes Aufspaltungsmuster, 15 H); 7,36-7,46 (komplexes Aufspaltungsmuster, 5 H); 8,09 (m, 4H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,63 MHz, CDCl_3):** δ 30,2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34,1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 127,6 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12,6$ Hz, C_{Ph}); 127,8 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10,7$ Hz, C_{Ph}); 129,9 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 1,9$ Hz, C_{Ph}); 131,1 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10,7$ Hz, C_{Ph}); 131,7 (dd, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 47,3$ Hz, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3,3$ Hz, C_{Ph}); 131,7 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 84$ Hz, (O)P- C_{Ph} oder (S)P- C_{Ph}); 132,1 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 76$ Hz, (O)P- C_{Ph} oder (S)P- C_{Ph}); 132,4 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 86$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,8$ Hz, C^2 oder C^3); 134,1 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10,7$ Hz, C_{Ph}); 136,6 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11,7$ Hz, C_{Ph}); 139,3 (dd, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16,5$ Hz, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15,6$ Hz, C^4 oder C^6); 145,9 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 104$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,8$ Hz, C^2 oder C^3); 150,0 (m, $\text{C}^5\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 172,4 (m, $\text{C}^1\text{-Pd}$); C^4 bzw. C^6 wurden nicht im Spektrum eindeutig identifiziert. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121,49 MHz, CDCl_3):** δ 31,3 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 2,2$ Hz, PPh_3); 31,4 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 5,6$ Hz, P=O), 53,6 (dd, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 5,6$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 2,2$ Hz, P=S). **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ (P=O) 1119 cm^{-1} . **ESI-MS:** 958.3 ($[\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{OP}_2\text{PdS}]^+ \cdot \text{PPh}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$) (15), 917.1 ($[\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{OP}_2\text{PdS}]^+ \cdot \text{PPh}_3$) (20), 737.3 ($[\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{OP}_2\text{PdS}]^+ \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$) (75), 696.2 ($[\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{OP}_2\text{PdS}]^+ \cdot \text{CH}_3\text{CN}$) (100), 655.2 ($[\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{OP}_2\text{PdS}]^+$) (35). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{PdBrOP}_2\text{S} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}$: C, 55.5; H, 4.8 Gefunden: C, 58.8; H, 4.8.

Versuchte Synthese von {2,6-bis(diphenylphosphinothioyl)-4-*t*-butylbenzol}palladiumhydrid, {2,6-[P(S)Ph₂]₂-4-*t*-Bu-C₆H₂}PdH

Zu einer Suspension aus {2,6-[P(S)Ph₂]₂-4-*t*-Bu-C₆H₂}PdCl **SCS-PdCl** (245 mg, 0,35 mmol) in THF wurde per Spritze K-tri-*sec*-Butyl-Borhydrid (0,5 ml, 0,5 mmol) gegeben, wodurch sich der Feststoff sofort auflöste und die Reaktionslösung schwarz verfärbte. Nach 21 Stunden bei Raumtemperatur wurde eine Probe der Reaktionslösung zunächst mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von 0,05 ml Wasser beendet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verblieb ein schwarzer Feststoff, der im ³¹P-NMR-Spektrum die gleichen Signale, wie die zuvor entnommene Probe aufwies. Der schwarze Rückstand enthält laut diesem Spektrum und einem ebenfalls aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum weitgehend aus dem Liganden 1-*tert*-butyl-3,5-bis(diphenylphosphinothioyl)benzol **SCS** und nicht reagiertes {2,6-[P(S)Ph₂]₂-4-*t*-Bu-C₆H₂}PdCl **SCS-PdCl**.

Literatur

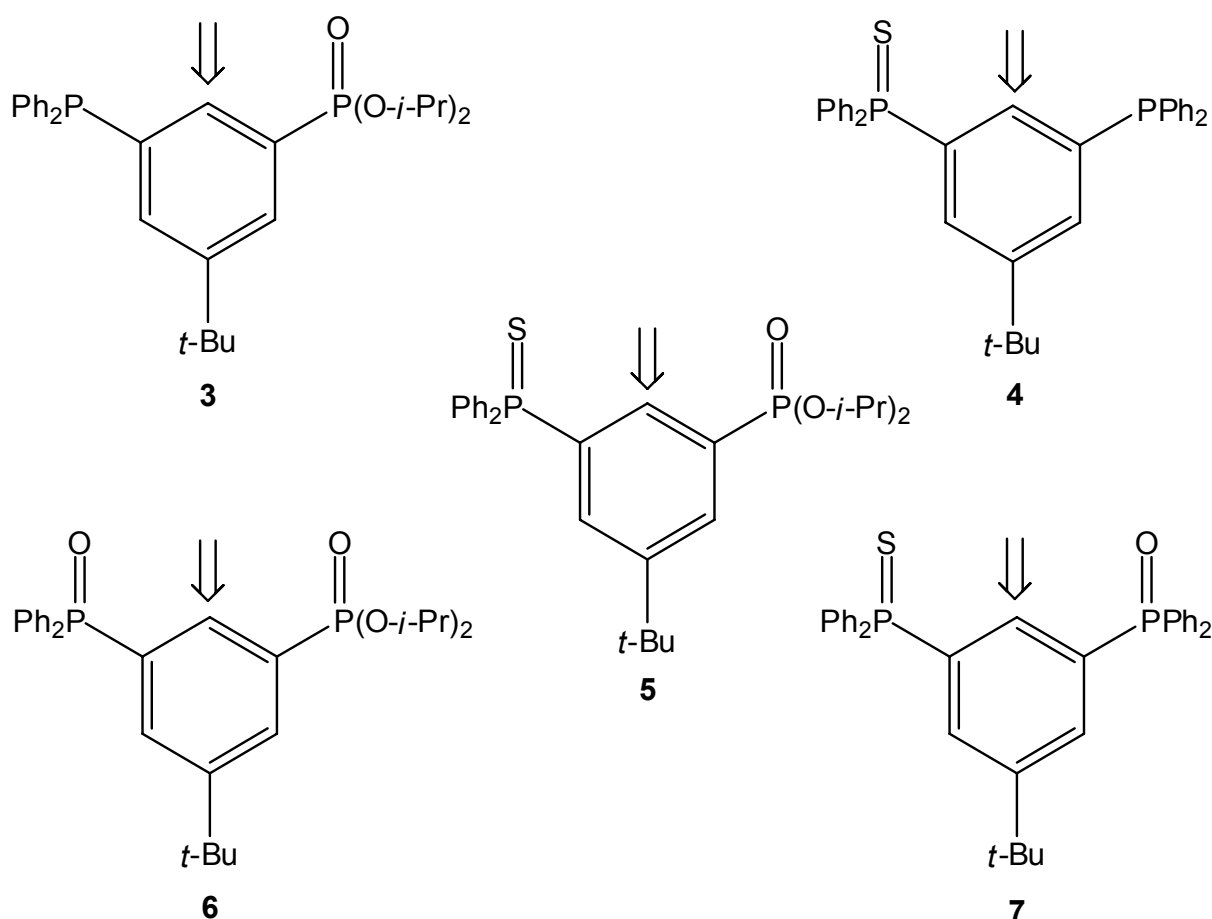
1. van Koten, G.; Albrecht, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, (20), 3750.
2. Shaw, B. L.; Crocker, C.; Errington, R. J.; McDonald, W. S.; Odell, K. J.; Goodfellow, R. J., *Chem. Commun.* **1979**, (11), 498.
3. Shaw, B. L.; Errington, J.; McDonald, W. S., *Dalton Trans.* **1980**, (11), 2312.
4. Shaw, B. L.; Moulton, C. J., *Dalton Trans.* **1976**, (11), 1020.
5. Fischer, J. Zur Synthese neuer potenziell S,C,S-kordinierender Zangenliganden und deren Metallierung. Diplomarbeit, Dortmund, 2003.
6. Pearson, R. G., *Coord. Chem. Rev* **1990**, 100, 403.
7. Yamamoto, T.; Akaiwa, M.; Kanbara, T.; Fukumoto, H., *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, (18), 4192.
8. Holton, R. A.; Davis, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, (12), 4175.
9. Holton, R. A.; Nelson, R. V., *J. Organomet. Chem.* **1980**, 201, (2), C35.
10. Fernandez, A.; Vazquez-Garcia, D.; Fernandez, J. J.; Lopez-Torres, M.; Suarez, A.; Castro-Juiz, S.; Ortigueira, J. M.; Vila, J. M., *New J. Chem.* **2002**, 26, (1), 105.
11. Jacquot-Rousseau, S.; Khatyr, A.; Schmitt, G.; Knorr, M.; Kubicki, M. M.; Blacque, O., *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, (7), 610.
12. Bock, H.; Kaim, W., *Chem. Ber.* **1978**, 111, (12), 3843.
13. Bock, H.; Kaim, W.; Hanel, P.; Lechner-Knoblach, U., *Chem. Ber.* **1982**, 115, (4), 1265.
14. Yamamoto, T.; Kanbara, T., *J. Organomet. Chem.* **2003**, 688, (1-2), 15.
15. Le Floch, P.; Piechaczyk, O.; Cantat, T.; Mezailles, N., *J. Org. Chem.* **2007**, 72, (11), 4228.
16. Le Floch, P.; Doux, M.; Bouet, C.; Mezailles, N.; Ricard, L., *Organometallics* **2002**, 21, (13), 2785.
17. Hirao, T.; Masunaga, T.; Yamada, N.; Ohshiro, Y.; Agawa, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, (3), 909.
18. Wells, A. F., *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press: Oxford, 1993; Vol. 5, p 755 ff.
19. Brückner, R., *Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*. Spektrum Akademischer Verlag: 2004; Vol. 3.

20. Hegedus, L. S., *Organometallics in Synthesis*. 1996; p 386f.
21. Pfeffer, M.; Dupont, J.; Beydoun, N., *Dalton. Trans.* **1989**, (9), 1715.
22. Bergbreiter, D. E.; Osburn, P. L.; Liu, Y. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, (41), 9531.
23. Mehring, M. Neue intramolekulare Donorliganden zur Synthese hyperkoordinierter Organoelementverbindungen. Dissertation, Universität Dortmund, Dortmund, 1998.
24. Escriche, L.; Lucena, N.; Casabo, J.; SanchezCastello, G.; Teixidor, F.; Kivekas, R.; Sillanpaa, R., *Polyhedron* **1996**, 15, (18), 3009.
25. van Koten, G.; Steenwinkel, P.; Kolmschot, S.; Gossage, R. A.; Dani, P.; Veldman, N.; Spek, A. L., *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, (4), 477.
26. Milstein, D.; van der Boom, M. E.; Gozin, M.; BenDavid, Y.; Shimon, L. J. W.; Frolow, F.; Kraatz, H. B., *Inorg. Chem.* **1996**, 35, (24), 7068.
27. Schmid, R.; Foricher, J.; Cereghetti, M.; Schonholzer, P., *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, (2), 370.
28. Shibasaki, M.; Suto, Y.; Tsuji, R.; Kanai, M., *Org. Lett.* **2005**, 7, (17), 3757.
29. Shaw, B. L., *New J. Chem.* **1998**, 77.
30. Takahashi, Y.; Ito, T.; Sakai, S.; Ishii, Y., *Chem. Commun.* **1970**, (17), 1065.
31. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, L. K., *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter: Berlin, 2003; Vol. 4, p 337f.
32. van Koten, G.; van den Broeke, J.; Heeringa, J. J. H.; Chuchuryukin, A. V.; Kooijman, H.; Mills, A. M.; Spek, A. L.; van Lenthe, J. H.; Ruttink, P. J. A.; Deelman, B. J., *Organometallics* **2004**, 23, (10), 2287.
33. van Koten, G.; Dijkstra, H. P.; Meijer, M. D.; Patel, J.; Kreiter, R.; van Klink, G. P. M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Canty, A. J., *Organometallics* **2001**, 20, (14), 3159.
34. Canovese, L.; Visentin, F.; Chessa, G.; Uguagliati, P.; Santo, C.; Bandoli, G.; Maini, L., *Organometallics* **2003**, 22, (16), 3230.
35. Bröring, M.; Brandt, C. D., *Chem. Commun.* **2003**, (17), 2156.
36. Carretero, J. C.; Cabrera, S.; Arrayas, R. G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, (30), 3944.
37. Szabo, K. J.; Kjellgren, J.; Sunden, H., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, (6), 1787.
38. Gorenstein, D. G., *Phosphorus-31 NMR*. Academic Press: London, 1984.

39. Van Koten, G.; Terheijden, J.; Grove, D. M.; Vrieze, K.; Spek, A. L., *Dalton Trans.* **1987**, (6), 1359.
40. Bullock, R. M.; Kimmich, B. F. M., *Organometallics* **2002**, 21, (7), 1504.
41. Shibasaki, M.; Miyazaki, F.; Yamaguchi, K., *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, (41), 7379.
42. Beller, M.; Frisch, A. C., *Angew.Chem.Int.Ed.* **2005**, 44, (5), 674.
43. Jensen, C. M.; Morales-Morales, D.; Redon, R.; Yung, C., *Chem. Commun.* **2000**, (17), 1619.
44. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. VCH: Weinheim, 1996; p pp.712.
45. de Meijere, A.; Meyer, F. E., *Angew.Chem.Int.Ed.* **1994**, 33, 2379.
46. Heck, R. F., *Palladium Reagents in Organic Synthesis*. 4th ed.; Academic Press: London, 1990.
47. Heck, R. F., *Vinyl Substitution with Organopalladium Intermediates*. Oxford, 1991; Vol. 4, p p.833.
48. Tsuji, J., *Palladium Reagents and Catalysis, Innovations in Organic Synthesis*. New York, 1993; p p.560.
49. Suzuki, A., *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, (3), 419.
50. Suzuki, A.; Miyaura, N., *Chem. Rev.* **1995**, 95, (7), 2457.
51. Suzuki, A., *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, (1-2), 147.
52. Watanabe, Y.; Nakai, H.; Ogo, S., *Organometallics* **2002**, 21, (8), 1674.
53. Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V., *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, (24), 4055.
54. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J., *Chem. Rev.* **2005**, 105, (6), 2527.
55. Maestri, M.; Deuschelcornioley, C.; Vonzelewsky, A., *Coord. Chem. Rev* **1991**, 111, 117.
56. Balashev, K. P.; Puzyk, M. V.; Kotlyar, V. S.; Kulikova, M. V., *Coord. Chem. Rev* **1997**, 159, 109.
57. Yamamoto, T.; Kanbara, T.; Okada, K.; Ogawa, H.; Inoue, T., *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, (10), 1860.

5. Zusammenfassung

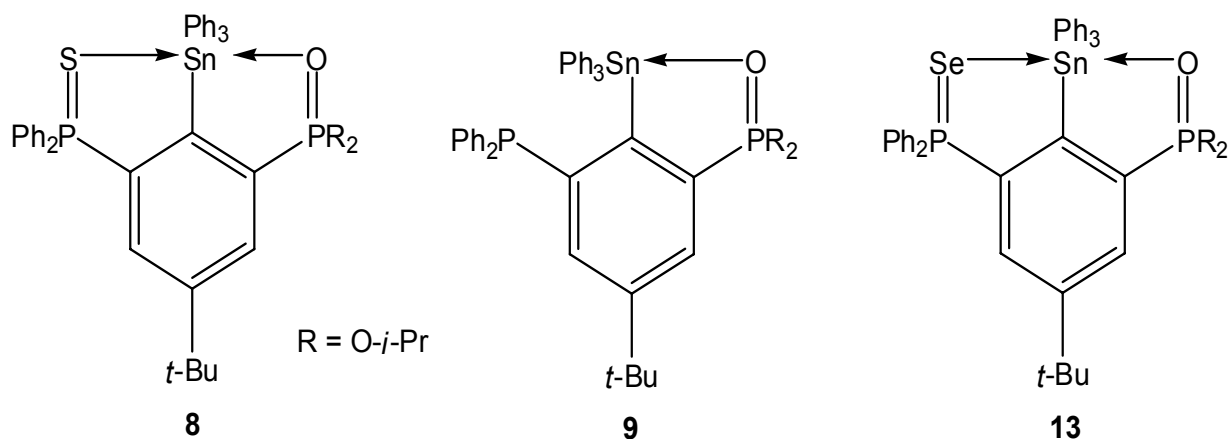
Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung neuer tridentater, intramolekular Y,C,Y'-koordinierender Liganden, die zwei unterschiedliche zur Koordination an (Übergangs-) Metallen befähigte Heteroatome Y und Y' aufweisen (Y, Y' = N, O, S). Die Synthese eines stickstoffhaltigen Ligandensystems blieb erfolglos, mit dem Phosphonsäureester **6** konnte ein O,C,O'-koordinierender Ligand und mit den Phosphansulfiden **5** und **7** zwei O,C,S-koordinierende Liganden dargestellt werden. Auf dem Weg zu diesen Liganden wurden außerdem die C,Y-koordinierenden Verbindungen **3** und **4** hergestellt, die eine freie Phosphanfunktionalität zur weiteren Modifikation besitzen.



Diese Liganden sollten mit (Übergangs-) Metallen an der mit ⇓ gekennzeichneten Stelle eine direkte Kohlenstoff-Metall-Bindung ausbilden, die durch ein oder zwei

koordinierende Heteroatome stabilisiert wird. Je nach Art des Metalls kamen dafür verschiedene Reaktionsmöglichkeiten in Betracht. Während Zinn durch eine Metathese an einem Lithiumderivat der o.a. Verbindungen eingeführt werden sollte, kam für Palladium entweder eine direkte Cyclometallierung in Frage oder eine oxidative Addition an Halogenderivaten der o. a. Liganden.

Im Zentrum der Untersuchungen stand der O,C,S-koordinierende Ligand **5**. Die bei der Darstellung von Hauptgruppen-Metallkderivaten der symmetrischen Bis-Phosphonsäureester 1,3-[P(O)(OR)₂]₂-5-*t*-Bu-C₆H₃ (R = Et, *i*-Pr) angewendete Syntheseroute über die Darstellung eines lithiierten Derivats des Phosphonsäureesters und anschließender Metathese mit den entsprechenden Metallhalogeniden¹⁻³ gelang mit dem O,C,S-koordinierenden Liganden **5** erst bei höheren Temperaturen und mit deutlich geringerer Ausbeute. Der O,C,S-koordinierende Ligand **7** konnte durch diese Methode nicht zu seinem korrespondierenden metallhaltigen Derivat überführt werden. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der zu geringen Azidität des durch Lithium zu substituierenden Protons.

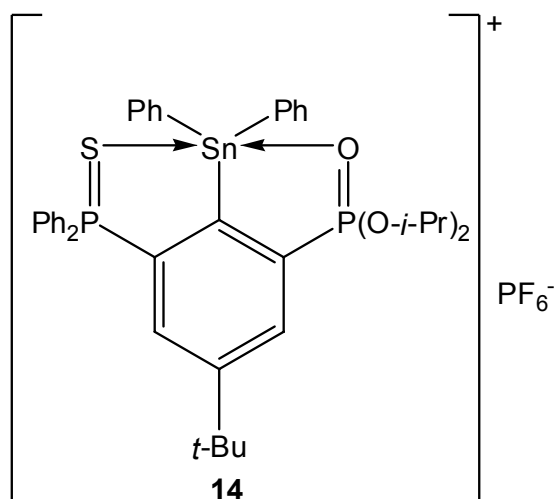


Erfreulicher waren die Ergebnisse mit dem C,O-koordinierenden Phosphonsäureester **3**. Die Synthese korrespondierender Metallderivate wie z.B. der Zinnverbindung **9** erfolgte in deutlich höheren Ausbeuten als die Darstellung der Zinnverbindung **8** aus dem O,C,S-koordinierenden Phosphonsäureester **5**.

Zinnverbindungen wie **9** eignen sich aufgrund ihrer Phosphanfunktionalität für Oxidationsreaktionen, durch die O,C,Y-koordinierte Zinnverbindungen zugänglich sind (Y = O, S, Se). So konnte das erste Zinnderivat eines selenhaltigen

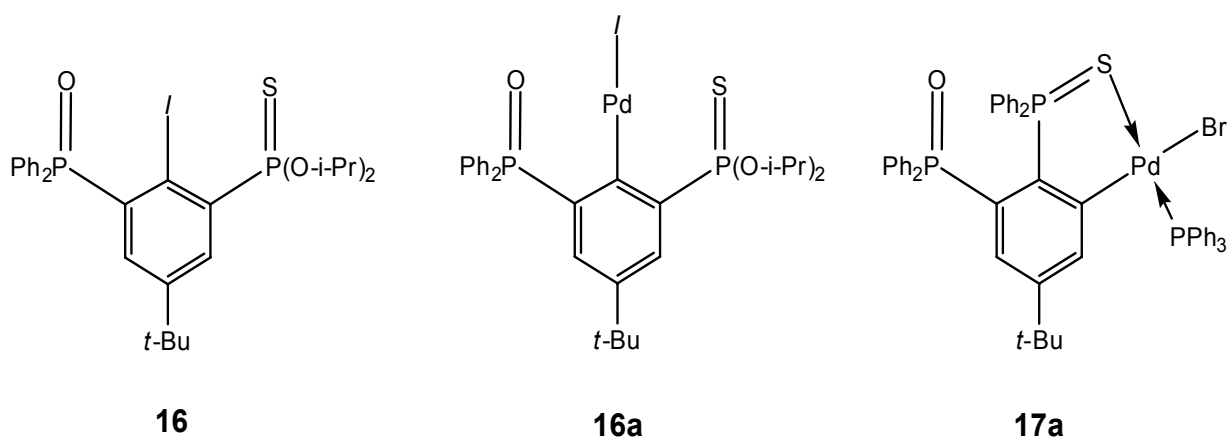
Zangenliganden dargestellt werden (**13**), dessen Kohlenstoff–Zinn–Bindung allerdings nicht sehr stabil ist.

Ausgehend von der O,C,S–koordinierten Zinnverbindung **8** gelang außerdem die Synthese eines korrespondierenden Organozinnkations **14**, das sich strukturell deutlich von seinem Triphenylderivat **8** unterscheidet. Beide Verbindungen wurden auch theoretisch mittels einer NBO–Analyse untersucht.



Bei der C,O–koordinierten Zinnverbindung **9** deuten die ^{119}Sn –NMR–Verschiebung und die Bindungsabstände und –Winkel auf eine schwache Koordination des Phosphor(III)atoms am Zinn hin. Eine ebenfalls nur schwache Koordination des Schwefels am Zinn liegt bei der O,C,S–koordinierten Verbindung **8** vor, während im korrespondierenden Organozinnkation **14** die Heteroatome intensiver mit dem Zinnatom wechselwirken.

Eine Synthese von Übergangsmetallverbindungen der beiden O,C,S–koordinierenden Liganden **5** und **7** durch Cyclometallierungsreaktionen blieb erfolglos, stattdessen wurde das Phosphansulfid in ein Phosphanoxid überführt. Als Alternative wurde der O,C,S–koordinierende Liganden **5** iodiert und der resultierende Iodaromat **16** durch eine oxidative Addition eines Palladium(0)komplexes in die O,C,S–koordinierte Palladiumverbindung **16a** überführt. Diese konnte nicht rein isoliert werden. Durch den gleichen Reaktionstyp gelang die Synthese des C,S–koordinierten Palladiumkomplexes **17a**.



Strukturauswertungen von Palladiumverbindungen wie **17a** belegen, dass die Abstände der koordinierenden Heteroatome zum Metall im Vergleich zu den Zinnverbindungen **8**, **9** und **12** deutlich geringer sind.

Literatur

1. Mehring, M. Neue intramolekulare Donorliganden zur Synthese hyperkoordinierter Organoelementverbindungen. Dissertation, Universität Dortmund, Dortmund, 1998.
2. Henn, M. Neue intramolekular koordinierte Organoelementverbindungen des Zinns und Antimons unter Verwendung O,C,O-koordinierender Zangenliganden. Dissertation, Universität Dortmund, Dortmund, 2003.
3. Peveling, K. Neue intramolekular koordinierte Organoelementverbindungen der vierten und fünften Hauptgruppe unter Verwendung eines O,C,O-koordinierenden Zangenliganden. Dissertation, Universität Dortmund, Dortmund, 2004.

6 Anhang

6A Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung

Die Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von (3-Brom-5-*tert*-butylphenyl)diphenylphosphan (Kap. 2.2.1, **1**), (3-Brom-5-*tert*-butylphenyl)diphenylphosphansulfid (Kap. 2.2.1, **2**), [3-*tert*-Butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)phenyl]-diphenylphosphan (Kap. 2.3.2, **4**), Di-*iso*-propyl [3-*tert*-butyl-5-(diphenylphosphinothioyl)phenyl]phosphonat (Kap. 2.4.1, **5**), Di-*iso*-propyl 3-*tert*-butyl-5-(diphenylphosphoryl)phenylphosphonat (Kap. 2.4.2, **6**), 1-*tert*-Butyl-3-(diphenyl-phosphinothioyl)-5-(diphenyl-phosphinoyl)-benzol (Kap. 2.4.3, **7**), Di-*iso*-propyl [5-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphinothioyl)-2-(triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat (Kap. 3.3.1, **8**), Di-*iso*-propyl [5-*tert*-butyl-3-(diphenylphosphino)-2-(triphenylstannyl)-phenyl]-phosphonat (Kap. 3.3.2, **9**), Di-*iso*-propyl [5-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphinoyl)-2-(triphenylstannyl)phenyl]-phosphonat (Kap. 3.6.1, **12**), [4-*tert*-Butyl-2-(di-*iso*-propoxyphosphoryl)-6-(diphenylphosphinothioyl)phenyl]-diphenylstannyl Hexafluorophosphat (Kap. 3.7.1, **14**), {Brom-[5-*tert*-butyl-2-(diphenylphosphinothioyl)-3-(diphenyl-phosphinoyl)phenyl]-palladyl- λ^5 -phosphan (Kap. 4.4.2, **17a**) und {2,6-bis(diphenylphosphino-thioyl)-4-*t*-butyl-benzol}palladium Tetrafluoroborat (Kap. 4.5.1, **18**) sind in den Tabellen A1–A4 aufgelistet.

Die Beugungsdaten der Kristalle wurden auf einem NoniusKappaCCD Diffraktometer mit MoK α -Strahlung bei 173(1) K bzw. 293(2) K bestimmt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden SHELXS97² und sukzessive Differenzfouriersynthese gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate SHELXL97³ verfeinert.

Literatur

² Sheldrick, G.M. *Acta Cryst.* **1990**, A46, 467.

³ Sheldrick, G.M. **1997**, Universität Göttingen.

Tabelle A1 Kristallographische Daten der Verbindung **1**, **2** und **4**.

| | 1 (Kap. 2.2.1) | 2 (Kap.2.2.1) | 4 (Kap.2.3.2) |
|---|--------------------------------------|--|--|
| Summenformel | C ₂₂ H ₂₂ BrP | C ₂₂ H ₂₂ BrPS | C ₃₄ H ₃₂ P ₂ S |
| Molekulargewicht / g mol ⁻¹ | 397,28 | 429,34 | 534,60 |
| Kristallsystem | <i>triklin</i> | <i>monoklin</i> | <i>monoklin</i> |
| Raumgruppe | P-1 | P ₂ ₁ /c | P ₂ ₁ /n |
| a / Å | 7,1972(14) | 8,9777(2) | 12,0251(4) |
| b / Å | 10,876(3) | 9,3145(2) | 15,7136(6) |
| c / Å | 12,690(3) | 24,3328(6) | 15,1703(6) |
| α / ° | 105,121(16) | 90 | 90 |
| β / ° | 95,260(14) | 93,1687(12) | 90,535(2) |
| γ / ° | 93,821(13) | 90 | 90 |
| V / Å ³ | 950,7(4) | 2031,67(8) | 2866,42(18) |
| Z | 2 | 4 | 4 |
| ρ _{ber} / mg m ⁻³ | 1,388 | 1,404 | 1,239 |
| Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹ | 2,246 | 2,207 | 0,246 |
| F(000) | 408 | 880 | 1128 |
| Kristallgröße / mm | 0,40x0,40x0,40 | 0,23x0,20x0,20 | 0,14x0,14x0,10 |
| θ - Messbereich / ° | 3,14 – 25,35 | 3,15 – 27,48 | 2,92 – 27,49 |
| h,k,l – Werte | -8<=h<=8 -13<=k<=13 -15<=l<=14 | -11<=h<=11 -12<=k<=12 -31<=l<=31 | 0<=h<=15 0<=k<=20 -19<=l<=19 |
| Gemessene Reflexe | 8432 | 19432 | 27480 |
| unabhängige Reflexe / R _{int} | 3451 / 0,049 | 4641 / 0,043 | 6553 / 0,02 |
| Reflexe mit (i > 2σ(I)) | 2147 | 2762 | 4916 |
| GooF (F ²) | 0,896 | 0,865 | 1,155 |
| R1 (F) (I > 2σ(I)) | 0,0511 | 0,0318 | 0,0535 |
| wR2(F ²) (alle Daten) | 0,1188 | 0,0597 | 0,1130 |
| (Δ/σ) _{max} | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| maximaler/minimaler | 0,825/ | 0,409/ | 1,136 |
| Differenzpeak e/Å ³ | -0,956 | -0,446 | -0,248 |

Tabelle A2 Kristallographische Daten der Verbindungen **5**, **6** und **7**.

| | 5 (Kap.2.4.1) | 6 (Kap.2.4.2) | 7 (Kap.2.4.3) |
|---|---|---|--|
| Summenformel | C ₂₈ H ₃₆ O ₃ P ₂ S | C ₂₈ H ₃₆ O ₄ P ₂ | C ₃₄ H ₃₂ OP ₂ S·H ₂ O |
| Molekulargewicht / g mol ⁻¹ | 514,57 | 498,51 | 568,61 |
| Kristallsystem | <i>triklin</i> | <i>monoklin</i> | <i>triklin</i> |
| Raumgruppe | P-1 | P2 ₁ | P-1 |
| a / Å | 11,2637(10) | 10,754(2) | 10,6271(10) |
| b / Å | 14,920(2) | 8,386(2) | 10,7729(16) |
| c / Å | 17,289(2)) | 15,406(4) | 14,768(2) |
| α / ° | 84,923(4) | 90 | 77,182(5)° |
| β / ° | 89,342(7) | 93,547(2) | 69,363(6)° |
| γ / ° | 77,652(7) | 90 | 76,932(8)° |
| V / Å ³ | 2827,1(6) | 1386,7(6) | 1522,39(408) |
| Z | 4 | 2 | 2 |
| ρ _{ber} / mg m ⁻³ | 1,209 | 1,194 | 1,24035 |
| Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹ | 0,254 | 0,187 | 0,240 |
| F(000) | 1096 | 532 | 600 |
| Kristallgröße / mm | 0,20x0,20x0,18 | 0,12x0,12x0,12 | 0,30x0,28x0,24 |
| θ - Messbereich / ° | 2,95 – 25,35 | 3,08 – 25,36 | 2,92 – 27,48 |
| h,k,l – Werte | -13≤h≤13 -17≤k≤17 -20≤l≤20 | -12≤h≤12 -10≤k≤10 -18≤l≤18 | -13≤h≤13 -13≤k≤13 -17≤l≤19 |
| Gemessene Reflexe | 33673 | 14029 | 19449 |
| unabhängige Reflexe / R _{Int} | 10291 / 0,034 | 2699 / 0,062 | 6913 / 0,026 |
| Reflexe mit (i > 2σ(I)) | 4815 | 1294 | 3497 |
| GooF (F ²) | 0,775 | 0,775 | 0,863 |
| R1 (F) (I > 2σ(I)) | 0,0422 | 0,0442 | 0,0452 |
| wR2(F ²) (alle Daten) | 0,0859 | 0,0791 | 0,0970 |
| (Δ/σ) _{max} | <0,001 | 0,000 | 0,001 |
| maximaler/minimaler | 0,465/ | 0,370 | 0,451 |
| Differenzpeak e/Å ³ | -0,303 | -0,176 | -0.437 |

Tabelle A3 Kristallographische Daten der Verbindungen **8**, **9** und **12**.

| | 8 (Kap.3.3.1) | 9 (Kap.3.3.2) | 12 (Kap.3.6.1) |
|---|--|--|---|
| Summenformel | C ₄₆ H ₅₀ O ₃ P ₂ SSn · 0,6 CH ₂ Cl ₂ | C ₄₆ H ₅₀ O ₃ P ₂ Sn | C ₄₆ H ₅₀ O ₄ P ₂ Sn · 0,5 CH ₂ Cl ₂ |
| Molekulargewicht / g mol ⁻¹ | 914,51 | 831,49 | 889,95 |
| Kristallsystem | <i>triklin</i> | <i>triklin</i> | <i>monoklin</i> |
| Raumgruppe | P-1 | P-1 | C2/c |
| a / Å | 12,3286(9) | 10,1802(9) | 29,459(4) |
| b / Å | 13,3439(8) | 10,4780(9) | 12,3169(11) |
| c / Å | 15,2367(8) | 20,0128(16) | 27,586(3) |
| α / ° | 113,043(3) | 85,267(5) | 90 |
| β / ° | 92,551(4) | 85,622(6) | 120,108(4) |
| γ / ° | 104,670(3) | 75,137(4) | 90 |
| V / Å ³ | 2202,2(2) | 2052,9(3) | 8658,9(17) |
| Z | 2 | 2 | 8 |
| ρ _{ber} / mg m ⁻³ | 1,379 | 1,345 | 1,365 |
| Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹ | 0,812 | 0,739 | 0,767 |
| F(000) | 942 | 860 | 3672 |
| Kristallgröße / mm | 0,30x0,25x0,25 | 0,35x0,35x0,33 | 0,15x0,15x0,13 |
| θ - Messbereich / ° | 2,94 – 27,49 | 2,96 – 27,55 | 2,96 – 27,52 |
| h,k,l – Werte | -15≤h≤15 -17≤k≤16 -19≤l≤19 | -13≤h≤13 -12≤k≤13 -25≤l≤26 | -38≤h≤38 -15≤k≤15 -35≤l≤30 |
| gemessene Reflexe | 29671 | 25049 | 52042 |
| unabhängige Reflexe / R _{int} | 9851 / 0,057 | 9304 / 0,0470 | 9848 / 0,052 |
| Reflexe mit (i > 2σ(I)) | 4851 | 6323 | 5178 |
| GooF (F ²) | 0,775 | 0,945 | 0,856 |
| R1 (F) (I > 2σ(I)) | 0,0455 | 0,0383 | 0,0387 |
| wR2(F ²) (alle Daten) | 0,0766 | 0,0869 | 0,0850 |
| (Δ/σ) _{max} | <0,001 | 0,001 | 0,001 |
| maximaler/minimaler | 1,216 | 1,853 | 1,194 |
| Differenzpeak e/Å ³ | -0,634 | -0,341 | -0,769 |

Tabelle A4 Kristallographische Daten der Verbindungen **14**, **17a** und **18**.

| | 14 (Kap.3.7.1) | 17a (Kap.4.4.2) | 18 (Kap.4.5.1) |
|---|--|--|---|
| Summenformel | C ₄₀ H ₄₅ F ₆ O ₃ P ₃ SSn | C ₃₄ H ₃₁ PdBrOP ₂ S·C ₁₈ H ₁₅ P | C ₇₄ H ₇₁ B ₂ F ₈ N ₃ P ₄ Pd ₂ S ₄ |
| Molekulargewicht / g mol ⁻¹ | 931,42 | 1083,09 | 1640,88 |
| Kristallsystem | <i>triklin</i> | <i>orthorhombisch</i> | <i>triklin</i> |
| Raumgruppe | P-1 | P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | P-1 |
| a / Å | 11,1589(6) | 11,5778(4) | 18,3470(16) |
| b / Å | 11,8215(12) | 16,7480(9) | 26,659(6) |
| c / Å | 16,2490(16) | 25,1110(17) | 17,877(2) |
| α / ° | 88,243(3) | 90 | 90 |
| β / ° | 74,994(5) | 90 | 110,46(3) |
| γ / ° | 86,295(3) | 90 | 90 |
| V / Å ³ | 2065,8(3) | 4869,1(5) | 8192(2) |
| Z | 2 | 4 | 4 |
| ρ _{ber} / mg m ⁻³ | 1,497 | 1,477 | 1,330 |
| Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹ | 0,849 | 1,491 | 0,677 |
| F(000) | 948 | 2200 | 3336 |
| Kristallgröße / mm | 0,05x0,05x0,10 | 0,20x0,20x0,18 | 0,08x0,08x0,05 |
| θ - Messbereich / ° | 3,03 – 26,37 | 2,92 – 25,34 | 3,02 – 25,35 |
| h,k,l – Werte | -13≤h≤13 -14≤k≤14 -19≤l≤20 | -13≤h≤13 -20≤k≤20 -30≤l≤30 | -22≤h≤20 -30≤k≤30 -20≤l≤20 |
| gemessene Reflexe | 30785 | 28956 | 77868 |
| unabhängige Reflexe / R _{int} | 8399 / 0,05 | 8715 / 0,066 | 13708 / 0,068 |
| Reflexe mit (i > 2σ(I)) | 4501 | 3642 | 4231 |
| GooF (F ²) | 0,721 | 0,481 | 1,281 |
| R1 (F) (I > 2σ(I)) | 0,0390 | 0,0293 | 0,1826 |
| wR2(F ²) (alle Daten) | 0,0610 | 0,0470 | 0,5270 |
| (Δ/σ) _{max} | 0,001 | 0,001 | 0,000 |
| maximaler/minimaler Differenzpeak e/Å ³ | 0,851 -0,466 | 0,447 -0,479 | 1,884 -2,514 |

6B Bestimmung der Relaxationszeit T_1 der Phosphoratome in den Verbindungen **3** und **5**

Die Messungen wurden jeweils in CDCl_3 an einem Varian 200 MHz durchgeführt.

Tabelle B1 Experimentelle Daten für die T_1 Bestimmung von Verbindung **3** durch exponentielle Daten-Analyse

| variable delay time / sec | Signal Intensität | | | |
|------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | $\delta = 17,774$ | $\delta = 17,755$ | $\delta = -3,764$ | $\delta = -3,778$ |
| 0,025 | -48,3 | -50,5 | -48,1 | -48,1 |
| 0,05 | -48,6 | -49,4 | -46,7 | -47,5 |
| 0,1 | -48,3 | -48,5 | -45,9 | -46,4 |
| 0,2 | -47,2 | -47,2 | -44,6 | -44,2 |
| 0,4 | -44,8 | -44,8 | -40,4 | -41,1 |
| 0,8 | -38,9 | -38,9 | -33,6 | -34,2 |
| 1,6 | -28,3 | -28,3 | -20,8 | -21,0 |
| 3,2 | -10,6 | -10,6 | -0,41 | -0,33 |
| 6,4 | 13,9 | 13,9 | 25,0 | 24,8 |
| 12,8 | 37,8 | 37,8 | 43,6 | 43,6 |
| 25,6 | 49,8 | 49,8 | 48,7 | 49,2 |
| 51,2 | 51,6 | 51,6 | 48,5 | 49,0 |

Tabelle B2 Experimentelle Daten für die T_1 Bestimmung von Verbindung **5** durch exponentielle Daten-Analyse

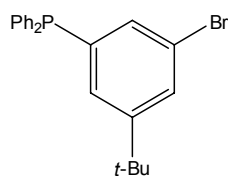
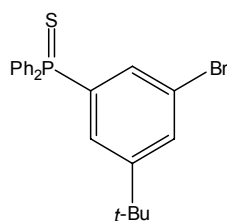
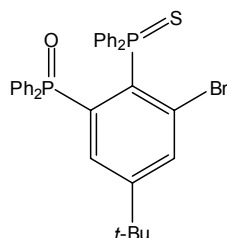
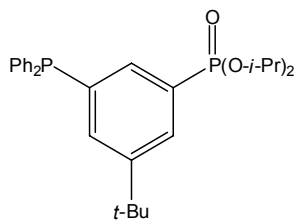
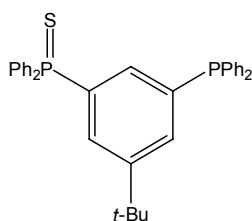
| variable delay time / sec | Signal Intensität | | | |
|------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | $\delta = 44,648$ | $\delta = 44,575$ | $\delta = 16,377$ | $\delta = 16,304$ |
| 0,025 | -42,3 | -40,9 | -42,1 | -41,6 |
| 0,05 | -42,2 | -40,6 | -42,6 | -42,0 |
| 0,1 | -40,1 | -38,5 | -40,5 | -39,5 |
| 0,2 | -39,1 | -37,2 | -39,0 | -37,1 |
| 0,4 | -36,9 | -35,2 | -35,2 | -33,5 |
| 0,8 | -33,5 | -31,8 | -28,0 | -26,0 |
| 1,6 | -25,9 | -24,6 | -14,2 | -13,1 |
| 3,2 | -13,0 | -12,4 | 6,58 | 5,83 |
| 6,4 | 5,57 | 5,33 | 29,2 | 26,3 |
| 12,8 | 28,6 | 27,0 | 45,5 | 41,5 |
| 25,6 | 44,8 | 42,3 | 50,4 | 46,5 |
| 51,2 | 48,6 | 45,8 | 49,4 | 44,9 |
| 102,4 | 48,9 | 46,2 | 49,6 | 45,9 |

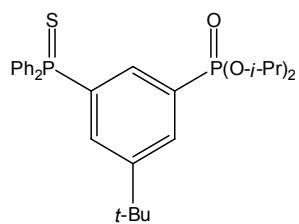
6C Verzeichnis der neuen Verbindungen

Im „Verbindungsverzeichnis“ werden neue Verbindungen aufgeführt, die entweder isoliert oder durch NMR–spektroskopische Methoden eindeutig nachgewiesen wurden.

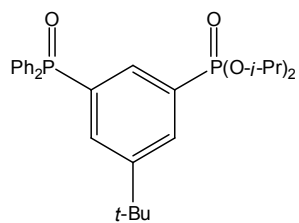
Die Auflistung der Verbindungen erfolgt nach Kapiteln.

Kapitel 2

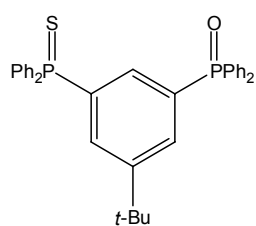
**1 (Struktur)****2 (Struktur)****2b****3****4 (Struktur)**



5 (Struktur)

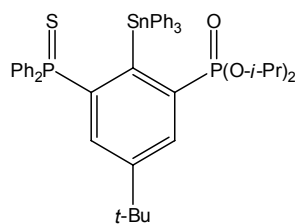


6 (Struktur)

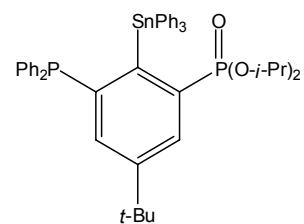


7 (Struktur)

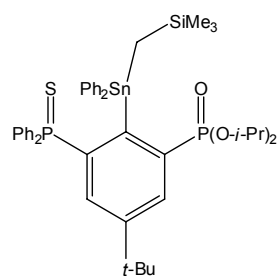
Kapitel 3



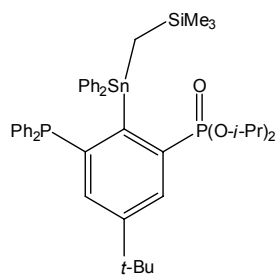
8 (Struktur)



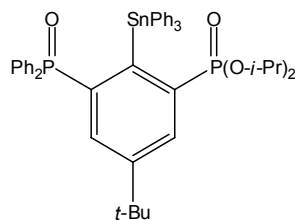
9 (Struktur)



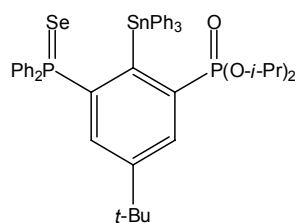
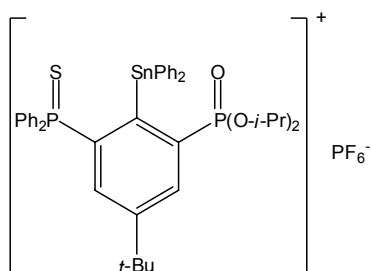
10



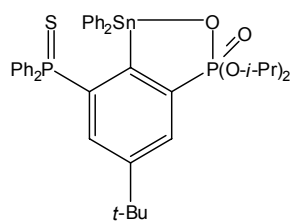
11



12 (Struktur)

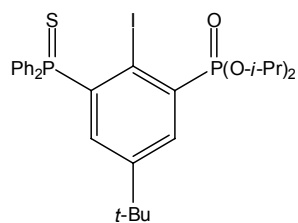
13⁴

14 (Struktur)



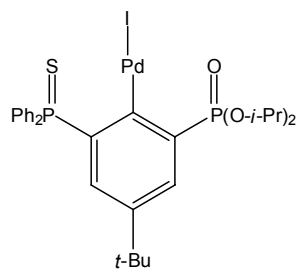
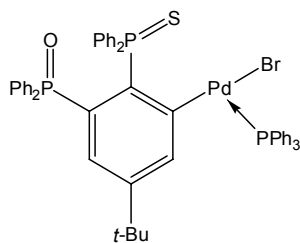
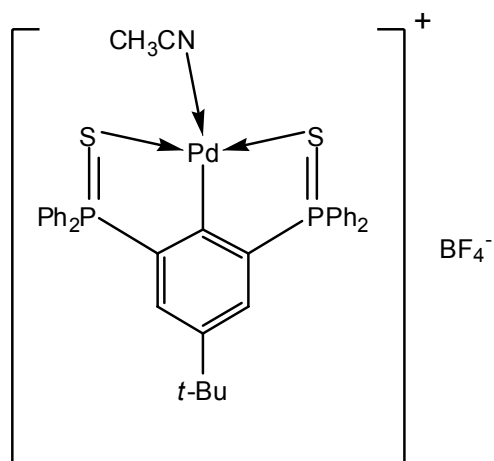
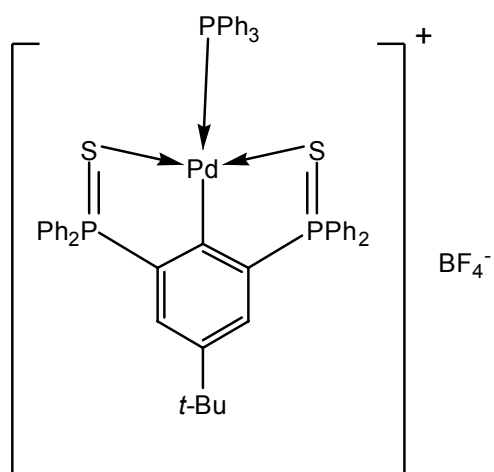
15

| |
|-----------|
| Kapitel 4 |
|-----------|



16

⁴ Die Verbindung zersetzte sich nach einigen Tagen

**16a⁵****17a (Struktur)****18 (Struktur)****18a**

⁵ Die Verbindung konnte nicht isoliert werden und wurde aus der Reaktionsmischung nachgewiesen

Tabellarischer Lebenslauf

Jan Fischer
Josephstr.5
44137 Dortmund

Persönliche Daten

| | |
|---------------------|--------------|
| geboren am | 16. Mai 1978 |
| in | Essen |
| Familienstand | ledig |
| Staatsangehörigkeit | deutsch |

Ausbildungsdaten

| | |
|----------------------------|---|
| 1988–1997 | Karl–Ziegler–Schule (Abitur) |
| Wintersemester 1998/99 | Immatrikulation an der Universität Dortmund |
| August 2000 | Vordiplom |
| März 2003 – August 2003 | Anfertigung der Diplomarbeit am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. Dr. K.Jurkschat |
| Oktober 2003 – Januar 2007 | Wissenschaftlicher Angestellter im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund |
| Januar 2004 | Beginn der Promotion am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. Dr. K.Jurkschat |

Dortmund, den 15.01.2008

Jan Fischer