

# **„Amphiphile Phosphane für die Anwendung in neuen polaren Medien“**

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Rheinisch-  
Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen  
Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Konstantin W. Kottsieper

aus Wuppertal

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Walter Leitner  
Universitätsprofessor Dr. phil. Albrecht Salzer

Tag der mündlichen Prüfung: 23. November 2004

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.



Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von März 1999 bis Dezember 2002 im Fach Anorganische Chemie des Fachbereichs 9 der Bergischen Universität Wuppertal angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Doktorvater

*Herrn Prof. Dr. Othmar Stelzer†*

für den gewährten Freiraum bei der Gestaltung dieser Arbeit und die hilfreiche und engagierte Unterstützung bei der Durchführung.

Er verstarb im Januar 2002.

Bei Herrn Prof. Dr. Walter Leitner möchte ich mich für das Interesse an dieser Arbeit, die fachliche Beratung beim Fertigstellen des Manuskripts und den organisatorischen Beistand herzlich bedanken.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Albrecht Salzer für die Übernahme des Korreferats.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Blümich für seine Bereitschaft als dritter Prüfer zu fungieren.

Bei den Herrn Prof. Dr. P. Wasserscheid und Dr. H. Waffenschmidt möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bei der Durchführung der Katalyseexperimente herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. D. J. Brauer für die Diskussion des Manuskripts und die Einführung in die Kristallstrukturbestimmung.

Bei Herrn Prof. Dr. S. Bruce Wild (Australian National University) möchte ich mich für die Anregung zur Durchführung der Enantiomerentrennungen und die Überlassung der Trennreagenzien bedanken.

Herrn Dr. Nils Theyssen (MPI Mülheim) danke ich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Frau Ilka Polanz danke ich für die Aufnahme der zahlreichen NMR-Spektren am ARX-400 Instrument.

Frau Dipl. Ing. E. Smets (BU Wuppertal), Frau M. Blumenthal, Herrn Joppek und Herrn H.-W. Klein (MPI Mülheim) danke ich für die massenspektrometrischen Untersuchungen.

Herrn J. Dönecke danke ich für die HPLC-Untersuchungen.

Frau Dipl. Biol. K. Behrendt und Herrn Dipl. Phys. J. Krepke danke ich für die CAS-Online Recherchen.

Den Kollegen des Arbeitskreises danke ich für die gute Zusammenarbeit und das freundschaftliche Arbeitsklima.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht worden:

Phosphines with 2-imidazolium and *para*-phenyl-2-imidazolium moieties – synthesis and application in two-phase catalysis

D. J. Brauer, Konstantin W. Kottsieper, C. Liek, O. Stelzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **630**, 177 – 184.

1-Vinylimidazole – a versatile building block for the synthesis of cationic phosphines useful in ionic liquid biphasic catalysis

Konstantin W. Kottsieper, O. Stelzer, P. Wasserscheid, *J. Molec. Catal. A: Chemical*, 2001, **175**, 285 – 288.

Cationic phosphine ligands with phenylguanidinium modified xanthene moieties – a successful concept for highly regioselective, biphasic hydroformylation of oct-1-ene in hexafluorophosphate ionic liquids

P. Wasserscheid, H. Waffenschmidt, P. Machnitzki, Konstantin W. Kottsieper, O. Stelzer, *Chem. Commun.*, 2001, 451 – 452.



*Meiner Mutter  
Margot Kottsieper  
gewidmet*



# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                                                    |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Inhaltsverzeichnis                                                                                                                 | I         |
| Verwendete Abkürzungen und Symbole                                                                                                 | VIII      |
| <b>1 Einleitung und Aufgabenstellung</b>                                                                                           | <b>1</b>  |
| 1.1 Einleitung                                                                                                                     | 1         |
| 1.1.1 Herkömmliche Zweiphasenkatalyse mit wasserlöslichen Katalysatoren                                                            | 1         |
| 1.1.2 Ionische Flüssigkeiten                                                                                                       | 5         |
| 1.1.2.1 Historische Entwicklung                                                                                                    | 5         |
| 1.1.2.2 Aufbau und Darstellung ionischer Flüssigkeiten                                                                             | 6         |
| 1.1.2.3 Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten                                                                                      | 9         |
| 1.2 Aufgabenstellung                                                                                                               | 11        |
| <b>2 Synthese und Eigenschaften von Phosphanen mit 2-Imidazolium-Gruppen</b>                                                       | <b>14</b> |
| 2.1 Einführung der Phosphino-Gruppe durch C2-Phosphinierung von ionischen Flüssigkeiten                                            | 15        |
| 2.1.1 Darstellung der Imidazolium Salze                                                                                            | 15        |
| 2.1.2 C2-Phosphinierung der Imidazolium Salze                                                                                      | 17        |
| 2.2 Darstellung durch Anionenaustausch                                                                                             | 19        |
| 2.3 Charakterisierung der 2-Imidazolium-diphenylphosphane                                                                          | 19        |
| 2.4 Darstellung durch selektive N-Quarternisierung                                                                                 | 26        |
| <b>3 <i>para</i>-Phenyl-2-imidazolyl- und -2-imidazolium-Phosphane</b>                                                             | <b>28</b> |
| 3.1 Synthese und Eigenschaften der <i>para</i> -Phenyl-2-imidazolyl- und -2-imidazolium-Phosphane durch nukleophile Phosphinierung | 28        |
| <b>4 Amphiphile Phosphane mit 1-Imidazolyl- und 1-Imidazolium-alkyl-Seitenketten</b>                                               | <b>33</b> |
| 4.1 Synthese neutraler 1-Imidazolethyl-Phosphane                                                                                   | 34        |

|         |                                                                                                      |    |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1.1   | Addition von sekundären Phosphanen an 1-Vinylimidazol                                                | 34 |
| 4.1.2   | Charakterisierung der Verbindungen 9 - 13                                                            | 36 |
| 4.1.3   | Darstellung, Charakterisierung und Röntgenstrukturanalyse des Oxids von 9                            | 42 |
| 4.1.4   | Addition von primären Phosphanen an 1-Vinylimidazol                                                  | 47 |
| 4.1.5   | Charakterisierung der Phosphane 15 - 19                                                              | 48 |
| 4.2     | Synthese kationischer 1-Imidazolyethyl-Phosphane                                                     | 52 |
| 4.2.1   | Synthese wasserlöslicher 1-Imidazoliumethyl-Phosphane                                                | 52 |
| 4.2.2   | Versuche zur Synthese kationischer Alkyl-Imidazoliumethyl-Phosphane durch direkte N-Quarternisierung | 54 |
| 4.2.3   | Schutzgruppensynthese kationischer N-Alkyl-Imidazoliumethyl-Phosphane                                | 56 |
| 4.2.3.1 | Röntgenstrukturanalyse von 26                                                                        | 62 |
| 4.2.4   | Direktsynthese kationischer N-Alkyl-Imidazoliumethyl-Phosphane                                       | 66 |
| 4.2.5   | Charakterisierung der Phosphane 36 - 39                                                              | 68 |
| 4.3     | 1-Imidazolyl- <i>n</i> -propyl-Phosphane                                                             | 70 |
| 4.3.1   | Synthese der 1-Imidazolyl- <i>n</i> -propyl-Phosphane                                                | 70 |
| 4.3.2   | Synthese kationischer 1-Imidazolyl- <i>n</i> -propyl-Phosphane                                       | 73 |
| 4.3.3   | Charakterisierung der Liganden 40 bis 44                                                             | 73 |

## 5 Kationische amphiphile Diphosphanliganden mit Xanthen-Rückgrat 77

|         |                                                                                                                         |     |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1     | Kationische und neutrale Xanthen-Diphosphane mit 1-Imidazolyethyl-Substituenten                                         | 78  |
| 5.1.1   | Darstellung der Ausgangsverbindungen 45, 46 und L21                                                                     | 79  |
| 5.1.2   | Darstellung der Liganden 47 und 48                                                                                      | 80  |
| 5.1.3   | Charakterisierung von 45, 46, 47 und 48                                                                                 | 81  |
| 5.1.3.1 | Feinstrukturaufspaltungen der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Signale in symmetrischen Diphosphanen                      | 84  |
| 5.1.4   | Röntgenstrukturanalyse von 45                                                                                           | 88  |
| 5.2     | Kationische und neutrale Xanthen-Diphosphane mit 2-Imidazolyl-Substituenten                                             | 90  |
| 5.2.1   | Darstellung des Liganden 49                                                                                             | 91  |
| 5.2.2   | Synthese kationischer Diphosphane durch N-Quarternisierung (Umsetzung mit dem Meerwein-Salz $\text{Et}_3\text{OPF}_6$ ) | 92  |
| 5.2.3   | Synthese kationischer Diphosphane durch N-Protonierung                                                                  | 94  |
| 5.2.4   | Charakterisierung der Liganden 49, 50, 51, 52a und 52b                                                                  | 95  |
| 5.3     | Xanthen-Diphosphane mit Guanidinium- und Ammonium-Funktionalitäten                                                      | 100 |

---

|          |                                                                                         |            |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.3.1    | Retrosynthetische Analyse des Zielmoleküls                                              | 102        |
| 5.3.2    | Synthese durch Stelzer-Reaktion (Palladium-katalysierte P-C Kupplungsreaktion)          | 103        |
| 5.3.3    | Synthese durch Grignard-Reaktion                                                        | 106        |
| 5.3.3.1  | Synthese des Ammoniumphenyl-Xanthen-Diphosphans                                         | 106        |
| 5.3.3.2  | Synthese der Guanidiniumphenyl-Xanthen-Diphosphane                                      | 107        |
| 5.3.4    | Charakterisierung der Verbindungen 53a, 53b, 53c, 54 und 55                             | 109        |
| 5.3.5    | Röntgenstrukturanalyse von 54                                                           | 115        |
| <b>6</b> | <b>Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen in ionischen Flüssigkeiten</b> | <b>119</b> |
| 6.1      | Mechanistische Aspekte des Hydroformylierungsprozesses                                  | 119        |
| 6.1.1    | Mechanismus der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung                                  | 119        |
| 6.1.2    | Ligandenkonzepte                                                                        | 121        |
| 6.2      | Hydroformylierung von 1-Octen unter Einsatz neuartiger kationischer Liganden            | 122        |
| 6.2.1    | Einsatz der einzähnigen Imidazolium-Phosphanliganden 2b, 8 und 34                       | 123        |
| 6.2.2    | Einsatz des einzähnigen und zweizähnigen Guanidinium-Phosphanliganden L22 und 53a       | 126        |
| <b>7</b> | <b>Neue elektronenreiche Phosphane mit carboxylierten Cyclohexylsubstituenten</b>       | <b>129</b> |
| 7.1      | Darstellung monocarboxylierter Cyclohexylphosphane                                      | 130        |
| 7.2      | Der Palladium(II)chlorid-Komplex von 56                                                 | 132        |
| 7.2.1    | Der Raumanspruch des Cyclohexylphosphans 56                                             | 132        |
| 7.3      | Enantiomerentrennung chiraler Phosphanliganden                                          | 134        |
| 7.3.1    | Versuch zur Enantiomerentrennung von (rac)-56 mit dem Reagenz (R,R)-L23                 | 135        |
| 7.3.1.1  | Röntgenstrukturanalyse von 59                                                           | 136        |
| 7.3.2    | Versuch zur Enantiomerentrennung von (rac)-57 mit dem Reagenz (S,S)-L24                 | 140        |
| 7.3.2.1  | Röntgenstrukturanalyse von (S),(R,S)-61                                                 | 143        |
| 7.3.3    | Enantiomerentrennung von (rac)-56 mit dem Reagenz (S,S)-L24                             | 146        |
| 7.3.3.1  | Röntgenstrukturanalyse von (S),(S,R)-62 · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>               | 148        |

---

|          |                                                                                                    |            |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 7.3.3.2  | Freisetzung des chiralen Liganden (S,R)-56                                                         | 150        |
| 7.3.3.3  | Bestimmung der Enantiomerenreinheit des Liganden (S,R)-56 mittels HPLC und NMR-Spektroskopie       | 151        |
| 7.3.3.4  | Charakterisierung von (S,R)-56                                                                     | 152        |
| <b>8</b> | <b>Zusammenfassung</b>                                                                             | <b>159</b> |
| <b>9</b> | <b>Experimenteller Teil</b>                                                                        | <b>171</b> |
| 9.1      | Arbeitsmethoden                                                                                    | 171        |
| 9.2      | Analytische Methoden                                                                               | 171        |
| 9.3      | Synthese der Ausgangsverbindungen                                                                  | 173        |
| 9.3.1    | Synthese der Phosphorverbindungen                                                                  | 173        |
| 9.3.2    | Synthese der Iodaromaten                                                                           | 178        |
| 9.3.3    | Synthese der Imidazole                                                                             | 178        |
| 9.3.4    | Synthese der Imidazolium-Salze                                                                     | 180        |
| 9.3.4.1  | Methode A: Quarternisierung                                                                        | 180        |
| 9.3.4.2  | Methode B: Ionenaustausch                                                                          | 180        |
| 9.4      | Synthese der 2-Imidazolium-Phosphane                                                               | 182        |
| 9.4.1    | Methode A: C2-Phosphinierung von ionischen Flüssigkeiten                                           | 182        |
| 9.4.1.1  | Synthese von 2-Diphenylphosphino-1- <i>n</i> -butyl-3-methyl-imidazolium-chlorid 2a                | 182        |
| 9.4.1.2  | Synthese von 2-Diphenylphosphino-1- <i>n</i> -butyl-3-methyl-imidazolium-hexafluorophosphat 2b     | 182        |
| 9.4.1.3  | Synthese von 2-Diphenylphosphino-1- <i>n</i> -butyl-3-methyl-imidazolium- <i>n</i> -octylsulfat 2c | 183        |
| 9.4.1.4  | Synthese von 2-Diphenylphosphino-1-ethyl-3-methyl-imidazolium-tetraphenylborat 3                   | 183        |
| 9.4.2    | Methode B: Ionentausch                                                                             | 184        |
| 9.4.2.1  | Synthese von 2-Diphenylphosphino-1- <i>n</i> -butyl-3-methyl-imidazolium-tetraphenylborat 2d       | 184        |
| 9.4.3    | Methode C: Quarternisierung                                                                        | 184        |
| 9.4.3.1  | Synthese des Phosphans 4                                                                           | 184        |
| 9.5      | Synthese der Imidazol-phosphane mit <i>p</i> -Phenylen-Spacer                                      | 185        |
| 9.5.1.1  | Synthese von 1-Methyl-2-(4-bis-(3,5-xylyl)phosphino)phenylimidazol 5                               | 185        |

---

|          |                                                                                           |     |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 9.5.1.2  | Synthese von 1-Methyl-2-(4-bis-(3,5-xylyl)phosphino)phenylimidazol<br>Hydrochlorid 6      | 185 |
| 9.5.1.3  | Synthese von 1-Methyl-2-(4-diphenylphosphino)phenylimidazol 7                             | 186 |
| 9.5.1.4  | Synthese von 1,3-Dimethyl-2-(4-diphenylphosphino)phenylimidazolium-<br>tetrafluoroborat 8 | 186 |
| 9.6      | Synthese der Phosphane mit 1-Imidazolylethyl-Seitenkette                                  | 187 |
| 9.6.1    | Synthese der neutralen Phosphane                                                          | 187 |
| 9.6.1.1  | Synthese des tertiären Phosphans 9                                                        | 187 |
| 9.6.1.2  | Synthese des tertiären Phosphans 10                                                       | 187 |
| 9.6.1.3  | Synthese des tertiären Phosphans 11                                                       | 188 |
| 9.6.1.4  | Synthese des tertiären Phosphans 12                                                       | 188 |
| 9.6.1.5  | Synthese des tertiären Phosphans 13                                                       | 189 |
| 9.6.1.6  | Synthese des sekundären Phosphans 15                                                      | 189 |
| 9.6.1.7  | Synthese des tertiären Phosphans 16                                                       | 190 |
| 9.6.1.8  | Synthese des tertiären Phosphans 17                                                       | 190 |
| 9.6.1.9  | Synthese des ditertiären Phosphans 18                                                     | 191 |
| 9.6.1.10 | Synthese des tritertiären Phosphans 19                                                    | 191 |
| 9.6.2    | Synthese der Hydrochloride/bromide mit 1-Imidazoliumethyl-Seitenkette                     | 192 |
| 9.6.2.1  | Synthese der Hydrobromide 20, 21, 22, 24 und 25                                           | 192 |
| 9.6.2.2  | Synthese des Hydrochlorids 23a                                                            | 193 |
| 9.6.2.3  | Synthese des Hydrobromids 23b                                                             | 193 |
| 9.6.3    | Synthese des Phosphanoxids 14                                                             | 194 |
| 9.6.4    | Synthese der Phosphansulfide 26, 29 und 32                                                | 194 |
| 9.6.5    | Quarternisierung der Phosphansulfide 26, 29 und 32                                        | 195 |
| 9.6.5.1  | Synthese des kationischen Phosphansulfids 27                                              | 195 |
| 9.6.5.2  | Synthese der kationischen Phosphansulfide 30 und 33                                       | 196 |
| 9.6.6    | Reduktion der Phosphansulfide 27, 30 und 33                                               | 196 |
| 9.6.6.1  | Darstellung der Raney-Nickel Aufschlämmung                                                | 196 |
| 9.6.6.2  | Synthese der kationischen Phosphane 28b, 31 und 34 durch Reduktion mit<br>Raney-Nickel    | 197 |
| 9.6.7    | Synthese des kationischen Phosphans 28a durch Quarternisierung                            | 198 |
| 9.6.8    | Direktsynthese der kationischen Phosphane mit 1-Imidazoliumethyl-Seitenkette              | 198 |
| 9.6.8.1  | Synthese der kationischen Phosphane 28b, 36, 37 und 38                                    | 198 |
| 9.6.8.2  | Synthese des kationischen Diphosphans 39                                                  | 200 |

---

|           |                                                                                  |            |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 9.7       | Synthese der Phosphane mit Imidazolypropyl-Seitenkette                           | 200        |
| 9.7.1     | Synthese der neutralen Phosphane 40, 41, 42                                      | 200        |
| 9.7.2     | Synthese der Hydrobromide 43 und 44                                              | 201        |
| 9.8       | Synthese von Phosphanen mit 9,9-Dimethylxanthen-Rückgrat                         | 202        |
| 9.8.1     | Synthese von 9,9-Dimethyl-4,5-diphosphinoxanthen L21                             | 202        |
| 9.8.2     | Synthese des Diphosphans 45                                                      | 202        |
| 9.8.3     | Synthese des Tetrachlordiphosphans 46                                            | 203        |
| 9.8.4     | Synthese des ditertiären Phosphans 47                                            | 204        |
| 9.8.5     | Synthese des kationischen Diphosphans 48                                         | 204        |
| 9.8.6     | Synthese des Diphosphans 49                                                      | 205        |
| 9.8.7     | Synthese des kationischen Diphosphans 50                                         | 205        |
| 9.8.8     | Synthese des kationischen Diphosphans 51                                         | 206        |
| 9.8.9     | Synthese des kationischen Diphosphans 52a                                        | 206        |
| 9.8.10    | Synthese des kationischen Diphosphans 52b                                        | 206        |
| 9.8.11    | Synthese des kationischen Diphosphans 53a                                        | 207        |
| 9.8.12    | Synthese des kationischen Diphosphans 53b                                        | 207        |
| 9.8.13    | Synthese des kationischen Diphosphans 53c                                        | 208        |
| 9.8.14    | Synthese des Diphosphans 54                                                      | 208        |
| 9.8.15    | Synthese des kationischen Diphosphans 55                                         | 209        |
| 9.9       | Synthese der carboxylierten Cyclohexylphosphane und ihrer<br>Komplexverbindungen | 209        |
| 9.9.1     | Synthese von 2-Diphenylphosphino-1-cyclohexancarbonsäuremethylester<br>56 (rac)  | 209        |
| 9.9.2     | Synthese von 2-Diphenylphosphino-1-cyclohexancarbonsäure 57 (rac)                | 210        |
| 9.9.3     | Synthese des Palladium(II)dichloro-Komplexes 58                                  | 210        |
| 9.9.4     | Synthese der Palladiumkomplexe (R),(R,S)-59 und (R),(S,R)-59                     | 210        |
| 9.9.5     | Synthese der Palladiumkomplexe (S),(R,S)-61 und (S),(S,R)-61                     | 211        |
| 9.9.6     | Diastereomerentrennung von (S),(R,S)-61 und (S),(S,R)-61                         | 211        |
| 9.9.7     | Synthese der Palladiumkomplexe (S),(R,S)-62 und (S),(S,R)-62                     | 212        |
| 9.9.8     | Diastereomerentrennung von (S),(R,S)-62 und (S),(S,R)-62                         | 212        |
| 9.9.9     | Freisetzung des chiralen Liganden (S,R)-56                                       | 213        |
| <b>10</b> | <b>Verzeichnis der Verbindungen</b>                                              | <b>214</b> |
| <b>11</b> | <b>Literaturverzeichnis</b>                                                      | <b>219</b> |

---

|          |                                                                                                                                                                                                                                    |            |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>A</b> | <b>NMR-Spektroskopische Daten</b>                                                                                                                                                                                                  | <b>A.1</b> |
| A1       | $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Daten                                                                                                                                                                                        | A.1        |
| A2       | $^1\text{H}$ -NMR, $^{11}\text{B}$ -NMR, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, $^{15}\text{N}$ -NMR, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR, und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 1 - 62, L18 | A.3        |
| <b>B</b> | <b>Massenspektrometrische Daten</b>                                                                                                                                                                                                | <b>B.1</b> |
| B1       | Elektronenspray-massenspektrometrische Daten (ESI) der Verbindungen 8, 50, 51, 53b, 54, 55, 58, 59, 61, 62                                                                                                                         | B.1        |
| B2       | Elektronenstoß-massenspektrometrische Daten (EI) der Verbindungen 1 - 57                                                                                                                                                           | B.2        |
| <b>C</b> | <b>Kristallographische Daten</b>                                                                                                                                                                                                   | <b>C.1</b> |
| C1       | Kristallographische Daten zur Struktur von 14                                                                                                                                                                                      | C.1        |
| C2       | Kristallographische Daten zur Struktur von 26                                                                                                                                                                                      | C.4        |
| C3       | Kristallographische Daten zur Struktur von 45                                                                                                                                                                                      | C.7        |
| C4       | Kristallographische Daten zur Struktur von 54                                                                                                                                                                                      | C.9        |
| C5       | Kristallographische Daten zur Struktur von 59                                                                                                                                                                                      | C.13       |
| C6       | Kristallographische Daten zur Struktur von (S),(R,S)-61                                                                                                                                                                            | C.16       |
| C7       | Kristallographische Daten zur Struktur von (S),(S,R)-62                                                                                                                                                                            | C.19       |

## Verwendete Abkürzungen und Symbole

|                |                                                            |
|----------------|------------------------------------------------------------|
| AAS            | Atomabsorptionsspektralphotometrie                         |
| Abb.           | Abbildung                                                  |
| acac           | Acetylaceton                                               |
| AIBN           | 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)                          |
| ber.           | berechnet                                                  |
| BMIM           | 1- <i>n</i> -Butyl-3-methyl-imidazolium                    |
| <i>n</i> Bu    | <i>n</i> -Butyl                                            |
| <i>t</i> Bu    | <i>tertiär</i> -Butyl                                      |
| bzw.           | beziehungsweise                                            |
| ca.            | zirka                                                      |
| Cy             | Cyclohexyl                                                 |
| EI             | Elektronenstoß-Ionisation (MS)                             |
| EMIM           | 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium                               |
| ESI            | Elektronenspray-Ionisation (MS)                            |
| d              | Dublett (NMR)                                              |
| dddd           | Dublett eines Dubletts eines Dubletts eines Dubletts (NMR) |
| dq             | Dublett eines Quartetts (NMR)                              |
| dt             | Dublett eines Triplets (NMR)                               |
| d. Th.         | der Theorie                                                |
| Et             | Ethyl                                                      |
| gef.           | gefunden                                                   |
| ges.           | gesättigt                                                  |
| Gl.            | Gleichung                                                  |
| HPLC           | Hochleistungs-Flüssigchromatographie                       |
| ICP            | induktiv gekoppeltes Hochfrequenzplasma (AAS)              |
| M              | Molarität in mol/l                                         |
| M <sup>+</sup> | Molekülion (MS)                                            |
| m              | Multiplett (NMR)                                           |
| Me             | Methyl                                                     |
| MS             | Massenspektrometrie                                        |
| m/z            | Masseneinheit / Ladungseinheit (MS)                        |
| <i>n</i> /i    | normal / iso (linear / verzweigt)                          |

---

|              |                                                                    |
|--------------|--------------------------------------------------------------------|
| NMR          | Kernresonanzspektroskopie                                          |
| Nr.          | Nummer                                                             |
| <i>o</i> -   | <i>ortho</i> -                                                     |
| <i>n</i> Oct | <i>n</i> -Octyl                                                    |
| Ph           | Phenyl                                                             |
| PTFE         | Polytetrafluorethylen                                              |
| q            | Quartett (NMR)                                                     |
| quint        | Quintett (NMR)                                                     |
| rel. Int.    | relative Intensität                                                |
| rms          | mittlere quadratische Abweichung                                   |
| s.           | siehe                                                              |
| s            | Singulett (NMR)                                                    |
| Schmp.       | Schmelzpunkt                                                       |
| Sdp.         | Siedepunkt                                                         |
| sept         | Septett (NMR)                                                      |
| sext         | Sextett (NMR)                                                      |
| SIMS         | Sekundärionen-Massenspektrum                                       |
| s.o.         | siehe oben                                                         |
| t            | Triplett (NMR)                                                     |
| Tab.         | Tabelle                                                            |
| <i>tert.</i> | <i>tertiär</i>                                                     |
| THF          | Tetrahydrofuran                                                    |
| tho          | Triplett höherer Ordnung (NMR)                                     |
| Tolyl        | Methylphenyl                                                       |
| Xyl          | Dimethylphenyl                                                     |
| <b>XX</b>    | fortlaufende Numerierung der neu synthetisierten Verbindungen      |
| <b>LXX</b>   | fortlaufende Numerierung wichtiger literaturbekannter Verbindungen |



# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

## 1.1 Einleitung

Die derzeitige rasante Entwicklung auf dem Gebiet der Zweiphasenkatalyse hat mit der Einbeziehung neuer polarer Medien (z.B. ionische Flüssigkeiten) zu einem wachsenden Bedarf an neuen maßgeschneiderten Edelmetall-Katalysatoren geführt. Damit gewinnt die Chemie polar funktionalisierter Phosphane und ihrer Metallkomplexe zunehmend an Bedeutung, was sich in der steigenden Zahl an Publikationen und Patenten auf diesem Gebiet äußert<sup>[1, 2]</sup>.

### 1.1.1 Herkömmliche Zweiphasenkatalyse mit wasserlöslichen Katalysatoren

Bei der homogenen Katalyse besteht das zentrale Problem in der vollständigen Abtrennung der Produkte von den Katalysatoren, da Katalysator, Reaktanden und Produkte in einer Phase vorliegen. Meistens sind kosten- und zeitintensive Trennoperationen wie Destillation oder Rektifikation erforderlich, die eine zusätzliche thermische Belastung des Katalysators beinhalten. Dadurch kommt es im verstärkten Maße zu Abbaureaktionen, die zu einer Deaktivierung des Katalysators führen. Weiterhin gewährleisten thermische Trennoperationen oftmals keine vollständige Katalysatorabtrennung, was zu einem ständigen Metallaustrag mit dem Produkt (Ausbluten oder „Leaching“) und somit, angesichts des hohen Weltmarktpreises der Katalysatormetalle, zu einer Kostensteigerung der Verfahren führt.

Mit der Einführung der Zweiphasenkatalyse unter Einsatz wasserlöslicher Katalysatoren wurde dieses Problem für bestimmte Prozesse weitgehend gelöst. Hier findet die katalytische Reaktion in der wässrigen Phase oder an der Phasengrenzfläche statt. Da die organische Eduktphase mit der wässrigen Phase nicht mischbar ist, ist eine starke Durchmischung der Phasen oder die Verwendung von grenzflächenwirksamen Additiven erforderlich. Ist die Reaktion beendet, wird der wasserlösliche Katalysator durch Phasen-

trennung von der organischen Produktphase abgetrennt und kann sofort wieder einen neuen katalytischen Zyklus durchlaufen<sup>[1, 3]</sup>.

Die Wasserlöslichkeit der Katalysatoren wird durch die Einführung von polaren Gruppen in die Liganden des Katalysators bewirkt. In der Zweiphasenkatalyse haben Liganden mit Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonat-, Carboxylat-, Hydroxy- und Polyethergruppen nennenswerte Bedeutung erlangt:

Ammonium-Gruppen:  $\text{—NR}_3^+$       Phosphonium-Gruppen:  $\text{—PR}_3^+$

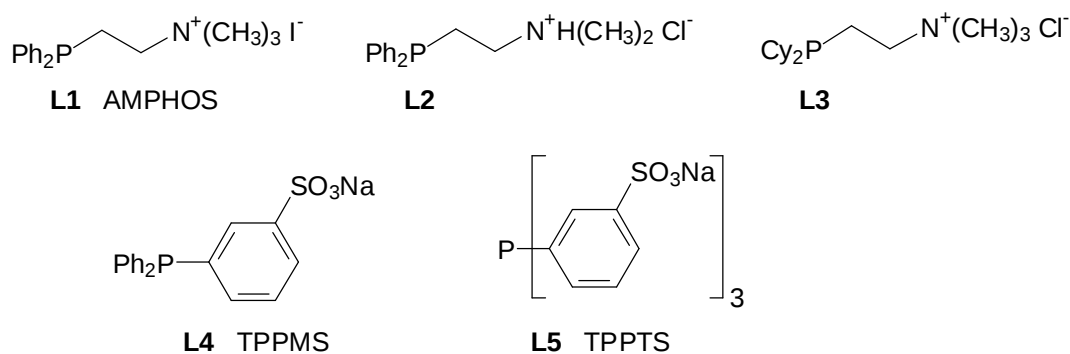
Sulfonat-Gruppen:  $\text{—SO}_3\text{H}$ ,  $\text{—SO}_3^-$

Carboxylat-Gruppen:  $\text{—COOH}$ ,  $\text{—COO}^-$

Hydroxy- und Polyether-Gruppen:  $\text{—OH}$ ,  $\text{—(OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$

Durch Quarternisierung der Stickstoffatome von Aminoalkylphosphanen mit Methyljodid, HCl oder Methylchlorid lassen sich wasserlösliche, amphiphile Phosphane wie AMPHOS<sup>[4, 5]</sup> (**L1**), **L2**<sup>[6]</sup> und **L3**<sup>[7]</sup> darstellen (Abbildung 1.1). Vor der Alkylierung muß jedoch das Phosphorzentrum geschützt und anschließend wieder entschützt werden (**L1**, **L3**).

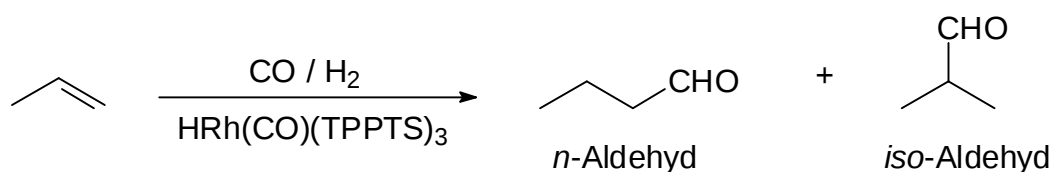
Die Rhodium(I)-Komplexe von AMPHOS stellen effiziente Katalysatoren für die Hydroformylierung und Hydrierung von 1-Hexen dar<sup>[8, 9]</sup>. **L2** eignet sich zur palladium--katalysierten Telomerisation von Butadien. Im Bereich der ruthenium-katalysierten Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP) hat **L3** als erster hochaktiver, wasserlöslicher Ligand eine zweiphasige Reaktionsführung ermöglicht.



**Abbildung 1.1: Wasserlösliche Phosphanliganden**

Von den wasserlöslichen Phosphanen haben die sulfonierten Phosphane bisher die größte Bedeutung erlangt (**L4**<sup>[10]</sup>, **L5**<sup>[1]</sup>).

Im Jahr 1984 wurde das Prinzip der Zweiphasenkatalyse mit wasserlöslichen Rhodiumkomplexen des Tris-(natrium-*m*-sulfonatophenyl)phosphans<sup>[11, 12]</sup> (TPPTS, **L5**) im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc Verfahren (Schema 1.1) erstmals großtechnisch umgesetzt. In zwei Anlagen werden 300000 Jahrestonnen Butyraldehyd durch Hydroformylierung von Propen produziert<sup>[1, 13]</sup>:

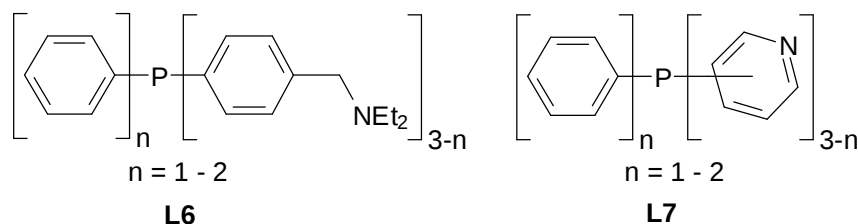


**Schema 1.1: Das Ruhrchemie / Rhône-Poulenc Verfahren**

Das Olefin wird je nach Qualität bis zu 99 % umgesetzt, wobei ein Rohaldehyd mit einem *n/i*-Verhältnis von > 95/5 entsteht. Ein wichtiger Verwendungszweck von *n*-Butyraldehyd ist die basenkatalysierte Umsetzung zum Aldolkondensationsprodukt, das durch Reduktion in 2-Ethylhexanol, einem Weichmacheralkohol überführt wird. Im Jahr 1997 lag der weltweite Verbrauch an *n*-Butyraldehyd bei über 5 Millionen Tonnen<sup>[14]</sup>. Die Reaktion von 2-Ethylhexanol mit Phthalsäureanhydrid führt zu Diisooctylphthalat (DOP), das als Weichmacher für PVC eingesetzt wird. Von den in der BRD im Jahre 1986 produzierten 360000 Tonnen Phthalat-Weichmachern entfielen 65 % auf DOP<sup>[15]</sup>. Die weltweite Produktionskapazität für Oxo-Produkte lag im Jahre 2000 bereits bei 8 Millionen Jahrestonnen<sup>[14]</sup>.

Ein wesentlicher Nachteil der wässrigen Zweiphasenkatalyse ist jedoch die Beschränkung auf Substrate mit ausreichender Wasserlöslichkeit. So kann beispielsweise das Rhône-Poulenc Verfahren Propen mit ausgezeichneter Geschwindigkeit hydroformylieren, während die geringe Wasserlöslichkeit von höheren Olefinen (> C<sub>6</sub>) zu drastisch geringeren Umsatzgeschwindigkeiten führt.

Aus diesem Grunde sind Katalysatoren auf der Basis amphiphiler Phosphane, mit peripheren Diethylamino- (**L6**) und Pyridyl-Gruppen (**L7**) als Liganden untersucht worden<sup>[16]</sup>. Die Lösungseigenschaften dieser Liganden kann durch Variation des pH-Wertes gezielt eingestellt werden.



**Abbildung 1.2: Amphiphile Phosphane**

Der ungeladene amphiphile Katalysator befindet sich zusammen mit dem Substrat in der unpolaren organischen Phase, in der die Katalyse abläuft. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator durch Protonierung in eine wasserlösliche Form überführt und kann mit Wasser bei entsprechendem pH-Wert aus der organischen Phase extrahiert und abgetrennt werden. Die anschließende Neutralisation der wässrigen Phase komplettiert den Katalysezyklus durch Extraktion des Katalysators in einen neuen Schub an Edukt. Voraussetzung für die Durchführung dieses Verfahrens sind wasserstabile Katalysatorkomplexe, die auch bei stark unterschiedlichen pH-Werten nicht abgebaut werden. Ein zusätzliches Problem stellt die Salzfracht dar, die sich mit jedem Katalysezyklus weiter erhöht<sup>[16]</sup>.

Im Jahr 1990 wurde ein neuer Trend in der homogenen Katalysatorforschung durch die Arbeiten von Chauvin et al.<sup>[17, 18]</sup> eingeleitet. Zum ersten Mal wurden bei Raumtemperatur flüssige auf Imidazolium-Ionen basierende ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel für Übergangsmetallkatalysatoren beschrieben. Erst der Ersatz der auf Chloroaluminat-Schmelzen basierenden wasserempfindlichen ionischen Flüssigkeiten durch hydrolysestabilere<sup>[19, 20, 21]</sup> mit nicht koordinierenden Anionen, machte eine breite Anwendbarkeit möglich. Als Chauvin et al.<sup>[22, 23]</sup> diese „neuen“ ionischen Flüssigkeiten als nichtwässrige Lösungsmittel zur Immobilisierung von aktiven kationischen Katalysatorkomplexen präsentierten, setzte – unterstützt durch die Veröffentlichungen von K. R. Seddon<sup>[24, 25]</sup> und P. Wasserscheid<sup>[26]</sup> – ein wahrer „Boom“ in der Erforschung dieser innovativen Medien ein.

### 1.1.2 Ionische Flüssigkeiten

Unter dem Begriff „ionische Flüssigkeit“ versteht man im allgemeinen eine Flüssigkeit, die nur aus Ionen aufgebaut ist, jedoch grenzt man diese Flüssigkeit von den Salzschnelzen ab. Salzschnelzen sind hochschnelzende, hochviskose und sehr korrosive Materialien, während die ionischen Flüssigkeiten (englisch-sprachige Literatur: „Ionic Liquid“, IL) Schnelztemperaturen von unter 100 °C besitzen. Diese etwas willkürlich anmutende Abgrenzung zwischen Salzschnelzen und ionischen Flüssigkeiten, lässt sich durch die sprunghafte Verbesserung der Anwendungsbreite unterhalb dieser Temperatur rechtfertigen, denn erst ein bei Raumtemperatur liegender Flüssigkeitsbereich erlaubt vielfältige Substitution konventioneller organischer Lösungsmittel durch ionische Flüssigkeiten. Dies hat in neuerer Zeit zu einer weiteren Abgrenzung der ionischen Flüssigkeiten von den bei „Raumtemperatur flüssigen ionischen Flüssigkeiten“ (englisch-sprachige Literatur: „Room Temperature Ionic Liquid, RTIL) geführt.

#### 1.1.2.1 Historische Entwicklung

Einige ionische Flüssigkeiten sind bereits seit 1914 bekannt. Das damals dargestellte Ethylammoniumnitrat<sup>[27]</sup> ist ein bei Raumtemperatur flüssiges Salz, das allerdings noch geringe Mengen Wasser<sup>[28]</sup> (200 - 600 ppm) enthält. Die ersten auf Chloroaluminat-Ionen basierenden ionischen Flüssigkeiten wurden 1948 als Badflüssigkeit zum Elektroplatinieren von Aluminium entwickelt<sup>[29]</sup>. Die ersten Arbeiten zur platinkatalysierten Hydroformylierung von Ethylen in einer bei 78 °C flüssigen Tetraethylammoniumtrichlorostannat Salzschnelze wurden bereits im Jahre 1972 von G. W. Parshall vorgestellt<sup>[30]</sup>. Die in den folgenden Jahren durchgeführten Forschungsarbeiten konzentrierten sich vor allem auf die Entwicklung neuer, bei Raumtemperatur flüssiger Chloroaluminat-Schnelzen<sup>[31, 32]</sup> für elektrochemische Anwendungen wie z.B. für die Herstellung von Hochleistungsbatterie-Systemen. Anfang der achtziger Jahre begannen die ersten Untersuchungen zur Nutzung von Chloroaluminat-Schnelzen als nicht-wässrige polare Lösungsmittel für Übergangsmetallkomplexe<sup>[33, 34, 35]</sup>. Ende der achtziger Jahre erschienen die ersten Publikationen zur Nutzung acider ionischer Flüssigkeiten mit Chloroaluminat-Ionen als neue Reaktionsmedien und Katalysatoren für Friedel-Crafts-Reaktionen<sup>[36]</sup>. Phosphoniumhalogenid-Schnelzen konnten erfolgreich als

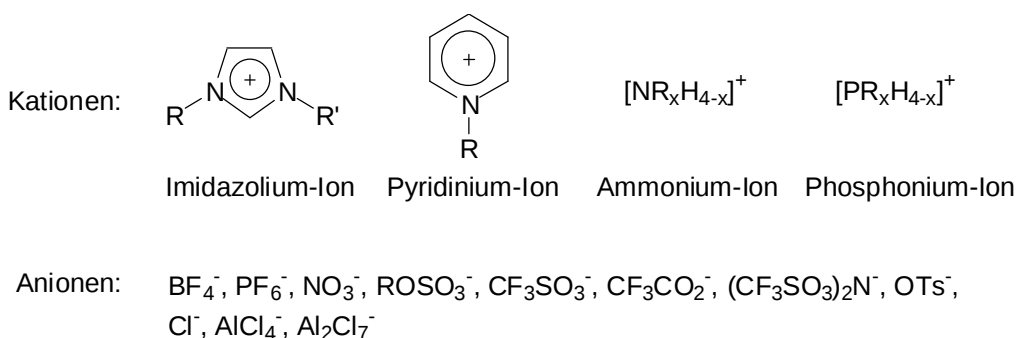
Reaktionsmedien in nucleophilen aromatischen Substitutionsreaktionen<sup>[37]</sup> eingesetzt werden. Die erste Verwendung ionischer Flüssigkeiten auf Imidazoliumbasis als Lösungsmittel für homogene Übergangskatalysatoren (s.o.) wurden 1990 von Chauvin et al.<sup>[17, 18]</sup> beschrieben, aber erst die beträchtliche Erweiterung der ionischen Flüssigkeiten durch Wilkes et al.<sup>[19]</sup> im Jahr 1992 mit der Einführung der ersten luft- und wasserstabilen ionischen Flüssigkeiten und deren erfolgreicher Einsatz bei Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen (Chauvin et al.<sup>[22, 23]</sup>, 1995) rückte die bis dahin als „Kuriosa im Labor“ bezeichneten ionischen Flüssigkeiten in das Licht einer breiteren Öffentlichkeit.

Heutzutage werden ionische Flüssigkeiten aufgrund ihrer vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten auch als „Designer Solvents“<sup>[24, 25]</sup> bezeichnet. Ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften lassen sich durch geringe strukturelle Veränderungen variieren und somit auf den jeweiligen Verwendungszweck abstimmen. Die Möglichkeiten „maßgeschneiderte“ ionische Flüssigkeiten zu entwickeln erscheinen fast endlos!

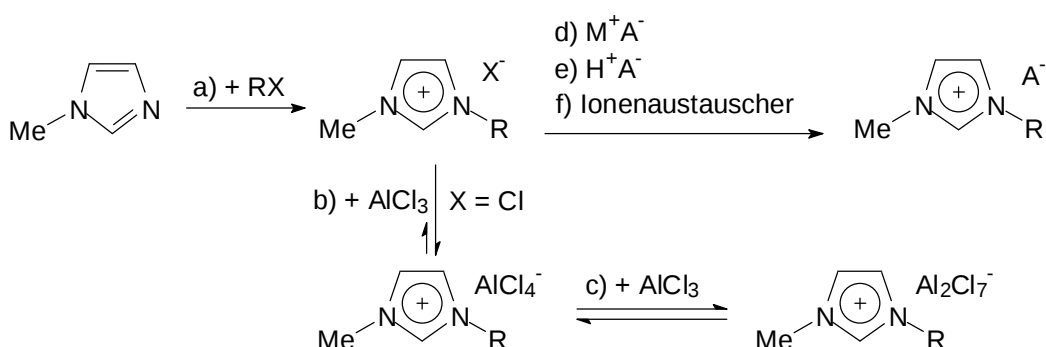
Ionische Flüssigkeiten besitzen – im Gegensatz zu typischen organischen Lösungsmitteln – keinen meßbaren Dampfdruck. Lösungsmittelverluste durch Verdampfung können nicht auftreten, was aus ökologischer und verfahrenstechnischer Sicht ein wesentlicher Vorteil gegenüber herkömmlichen organischen Lösungsmitteln darstellt. Nicht zuletzt vor diesem Hintergrund werden ionische Flüssigkeiten oft im Zusammenhang mit Begriffen wie „nachhaltige Chemie“ oder „Green Chemistry“ genannt.

### **1.1.2.2 Aufbau und Darstellung ionischer Flüssigkeiten**

Ionische Flüssigkeiten sind typischerweise Salze organischer Kationen wie z.B. 1,3-Dialkylimidazolium-, *N*-Alkylpyridinium-, Alkylammonium- oder Alkylphosphonium-Ionen. Durch Kombination mit ausgewählten Anionen können ionische Flüssigkeiten mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften dargestellt werden.



Die Synthese beginnt im allgemeinen mit dem Aufbau des Kations etwa durch Quarternisierung eines Amins oder Phosphans mit handelsüblichen Alkylierungsreagenzien (Schema 1.2: (a)), dargestellt am Beispiel der 1-*n*-Alkyl-3-methylimidazolium-Salzen, den heutzutage am meisten untersuchten ionischen Flüssigkeiten.



**Schema 1.2: Synthesewege zur Darstellung ionischer Flüssigkeiten**

Als Quarternisierungsmittel kommen Alkylhalogenide (z.B. Butylchlorid, Tabelle 1.1.2.1) zum Einsatz, die 1-Methylimidazol in hohen Ausbeuten *N*-alkylieren<sup>[33]</sup>. Bei der Verwendung langkettiger Alkyl-Gruppen werden Imidazoliumhalogenid-Verbindungen erhalten deren Schmelzpunkte bereits in der Nähe der Raumtemperatur liegen. Auch Dimethylsulfat, Diethylsulfat, *p*-Toluolsulfonsäurealkylester und Trifluormethansulfonsäuremethylester (Methyltriflat) sind zu Quarternisierung eingesetzt worden<sup>[38, 39]</sup>.

**Tabelle 1.1.2.1: Beispiele für ionische Flüssigkeiten**

| Imidazoliumsalz                                         | Schmp./ [°C]     | Darstellung                | Löslichkeit in Wasser |
|---------------------------------------------------------|------------------|----------------------------|-----------------------|
| [EMIM]Cl                                                | 87               | Ethylchlorid <sup>b</sup>  | löslich               |
| [BMIM]Cl                                                | 65               | Butylchlorid <sup>b</sup>  | löslich               |
| [EMIM]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>                   | -9               | Methyltriflat <sup>b</sup> | löslich               |
| [BMIM]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>                   | 16               | Methyltriflat <sup>b</sup> | löslich               |
| [EMIM]BF <sub>4</sub>                                   | 12               | Ionenaustausch             | löslich               |
| [BMIM]BF <sub>4</sub>                                   | -81 <sup>a</sup> | Ionenaustausch             | löslich               |
| [BMIM]N(CN) <sub>2</sub>                                | -21              | Ionenaustausch             | löslich               |
| [BMIM]OctSO <sub>4</sub>                                | 34               | Ionenaustausch             | löslich               |
| [EMIM]PF <sub>6</sub>                                   | 60               | Ionenaustausch             | unlöslich             |
| [BMIM]PF <sub>6</sub>                                   | -61 <sup>a</sup> | Ionenaustausch             | unlöslich             |
| [EMIM](CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N | -3               | Ionenaustausch             | unlöslich             |

<sup>a</sup>) Glasübergang, <sup>b</sup>) Alkylierungsreagenz, [EMIM]: 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium, [BMIM]: 1-*n*-Butyl-3-methyl-imidazolium

Kann das gewünschte Anion nicht direkt im Quarternisierungsschritt (Schema 1.2: (a)) erzeugt werden, sind prinzipiell zwei Reaktionswege möglich:

Zum einen kann das Halogenid-Ion mit einer Lewis-Säure wie z.B. AlCl<sub>3</sub> (Schema 1.2: (b)) umgesetzt werden. Auf diese Weise werden feuchtigkeitsempfindliche ionische Flüssigkeiten vom Typ der Chloroaluminat-Schmelzen erhalten. Im ersten Schritt wird das [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion gebildet. Bei weiterer AlCl<sub>3</sub> Zugabe (Schema 1.2: (c)) werden mehrkernige Chloroaluminat-Ionen wie z.B. [Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup> gebildet, die untereinander im Gleichgewicht stehen. In Abhängigkeit vom molaren Anteil an AlCl<sub>3</sub> können die chemisch-physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Viskosität und Lewis-Acidität variiert werden. Chloroaluminat-Schmelzen werden in den Übersichtsartikeln von K. R. Seddon<sup>[25]</sup> und T. Welton<sup>[40]</sup> ausführlich behandelt.

Zum anderen kann das Anion in einer Metathesereaktion ausgetauscht werden. Oftmals wird von den im allgemeinen gut wasserlöslichen Chlorid-Salzen ausgegangen. Diese werden mit einer wäßrigen Lösung eines Metallsalzes (Schema 1.2: (d)) oder einer starken Säure (Schema 1.2: (e)) umgesetzt. Häufig fällt die neue ionische Flüssigkeit als Feststoff aus der Lösung aus oder bildet eine zweite Phase. In einigen Fällen kann die neue ionische Flüssigkeit auch mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel aus der wäßrigen Phase oder einem Salzgemisch extrahiert (z.B. [BMIM]OctSO<sub>4</sub>) und isoliert werden. Da ionische Flüssigkeiten nicht destillativ gereinigt werden können, muß bereits bei der Synthese eine

hohe Reinheit angestrebt werden. Auch Ionenaustauscher (Schema 1.2: (f)) sind zur Darstellung ionischer Flüssigkeiten eingesetzt worden.

### 1.1.2.3 Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten besitzen einige Eigenschaften, in denen sie sich deutlich von herkömmlichen Lösungsmitteln unterscheiden:

- Die Hydrophilie kann durch den Anionenaustausch gezielt verändert werden, wie der folgende Vergleich zeigt: Während [EMIM]Cl und [BMIM]Cl hervorragend wasserlöslich sind, bilden ionische Flüssigkeiten mit den gleichen Kationen aber einem  $[\text{PF}_6]^-$ -Anion mit Wasser zweiphasige Gemische.
- Die Lipophilie der 1,3-Dialkylimidazolium Salze kann durch Veränderung der Kettenlänge der Alkylgruppen gezielt verändert werden. Eine Verlängerung der Alkylketten führt im allgemeinen zu einer Erhöhung der Lipophilie.
- Durch geschickte Variation von Anion und Kation lassen sich somit Eigenschaften wie Polarität sehr gezielt verändern („Designer Solvents“). So sind viele ionische Flüssigkeiten mit organischen Lösungsmitteln wie z.B. Hexan nicht vollständig mischbar. Das macht ionische Flüssigkeiten zu interessanten Kandidaten als Lösungsmittel für die Zweiphasenkatalyse.
- Oftmals enthalten ionische Flüssigkeiten schwach koordinierende Anionen wie z.B.  $[\text{BF}_4]^-$  und  $[\text{PF}_6]^-$ , was sie zu polaren wenig koordinierenden Lösungsmitteln macht, ideal für die Immobilisierung und Aktivierung von Katalysatoren, vor allem von kationischen Metallkomplexen.
- Ionische Flüssigkeiten haben keinen meßbaren Dampfdruck. Aus verfahrenstechnischer Sicht ist das ein großer Vorteil gegenüber konventionellen Lösungsmitteln. Eine destillative Produktabtrennung wird stark vereinfacht, denn eine Azeotropbildung

zwischen Lösungsmittel und Produkt tritt nicht auf. Dadurch wird ein Verlust an Lösungsmittel vermieden und ökologische und sicherheitstechnische Probleme durch das Ausgasen flüchtiger organischer Lösungsmittel werden bedeutungslos. Schwerflüchtige organische Produkte können beispielsweise durch Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid ( $\text{scCO}_2$ ) aus der ionischen Phase (z.B.:  $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ ) schonend entfernt werden ohne daß es zu einem Austrag an ionischer Flüssigkeit mit dem Produkt kommt<sup>[41]</sup>. Durch den ionischen Aufbau und den nicht meßbaren Dampfdruck ist die ionische Flüssigkeit absolut unlöslich in  $\text{scCO}_2$ . Andererseits kann  $\text{CO}_2$  in beträchtlichen Mengen von ionischen Flüssigkeiten aufgenommen werden<sup>[42]</sup>, wodurch eine effiziente Extraktion der Produkte ermöglicht wird. Zweiphasensysteme aus ionischen Flüssigkeiten und  $\text{scCO}_2$  mit  $\text{scCO}_2$  als mobile Phase bergen daher ein sehr großes Potential für die Entwicklung kontinuierlicher, katalytischer Prozesse wie von W. Leitner an ausgewählten eigenen Untersuchungen herausgestellt wurde<sup>[43, 44]</sup>.

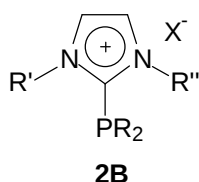
- Die thermische Stabilität der ionischen Flüssigkeiten ist im allgemeinen ausreichend hoch. Während bei quartären Ammoniumchlorid-Salzen  $150\text{ }^\circ\text{C}$  als obere Arbeitstemperatur angesehen werden muß, ist  $[\text{EMIM}]\text{BF}_4$  bis ca.  $300\text{ }^\circ\text{C}$  und  $[\text{EMIM}](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  sogar bis  $400\text{ }^\circ\text{C}$  stabil. Viele ionische Flüssigkeiten weisen einen Flüssigkeitsbereich von über  $300\text{ }^\circ\text{C}$  auf und ermöglichen, im Vergleich zu Wasser (Flüssigkeitsbereich:  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ), das Arbeiten in einem viel größeren Temperaturbereich.
- Die Löslichkeit von organischen, anorganischen und organometallischen Verbindungen einschließlich der von reaktiven Gasen wie z.B.  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{O}_2$  ist zwar limitiert, jedoch für viele chemische Reaktionen ausreichend hoch. Das macht ionische Flüssigkeiten zu attraktiven Lösungsmitteln, z.B. für katalytische Hydrierungen, Hydroformylierungen oder Oxidationen.

Viele dieser Eigenschaften werden ausführlich im Übersichtsartikel von P. Wasserscheid und W. Keim behandelt<sup>[26]</sup>.

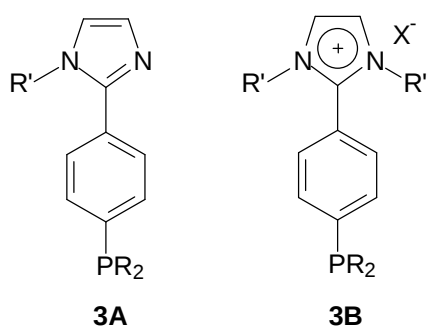
## 1.2 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Phosphanliganden für die spezielle Anwendung in polaren Medien, insbesondere in ionischen Flüssigkeiten. Die neuartigen Phosphanliganden sollen zu Katalysatorimmobilisierung mit ionischen oder stark polaren Gruppen funktionalisiert werden. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf Imidazol- und Imidazolium-Gruppen, da zu Beginn dieser Arbeit diese Substanzen noch kaum systematisch untersucht worden waren. Die neuen Synthesemethoden sollen sich durch hohe Effizienz und eine breite Anwendbarkeit auszeichnen. Dabei ergaben sich folgende Teilaspekte:

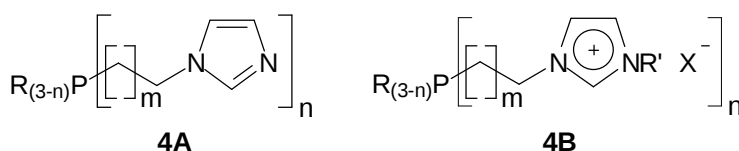
Die Darstellung von Phosphanen mit direkt an die P-Atome gebundene 2-Imidazoliumgruppierungen (**2B**) sollte untersucht werden. Die Anionen der Liganden sollen hinsichtlich ihrer Anwendung auf die jeweilige ionische Phase abgestimmt werden, nicht- oder schwachkoordinierende Anionen stehen im Vordergrund der Untersuchungen. Die Ergebnisse der Untersuchungen finden sich in Kapitel 2.



Zur Synthese von Phosphanen mit peripheren 2-Imidazoliumgruppierungen (**3B**) sollen die entsprechenden Neutralliganden (**3A**) synthetisiert und durch N-Protonierung oder Quarternisierung in die kationischen Phosphate überführt werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Kapitel 3 zusammengefasst.



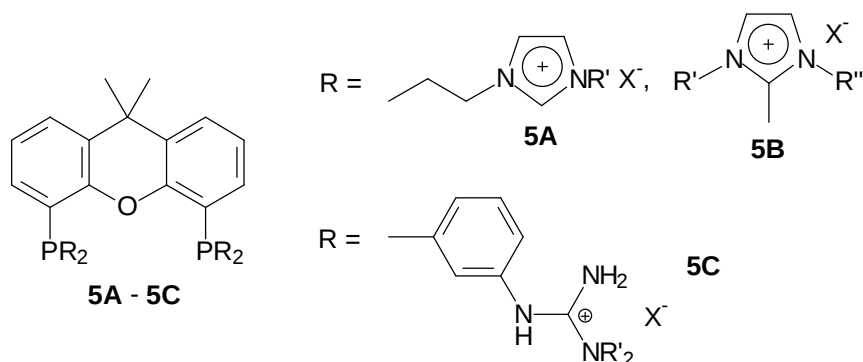
Von besonderem Interesse war die Entwicklung von effizienten Synthesestrategien zum Aufbau neuartiger Phosphanliganden mit über flexiblen (CH<sub>2</sub>)-Brücken gebundenen Imidazol- und Imidazoliumgruppen (**4A**, **4B**) deren Kapitel 4 gewidmet ist. Zur Steuerung ihres Donorcharakters am P-Atom sollen Substituenten R unterschiedlicher Sperrigkeit und elektronischer Eigenschaften eingeführt werden können.



Durch eine gezielte N-Quarternisierung der neutralen Liganden (**4A**) werden kationische Derivate (**4B**, R' = Alkyl) erhalten, die strukturelle Elemente der ionischen Flüssigkeiten (R' = Alkyl, X = Cl, I, PF<sub>6</sub>) besitzen.

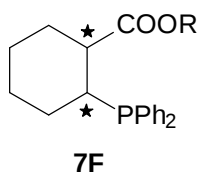
Die neutralen Liganden (**4A**) sollen durch Umsetzung mit HX (X = Cl, Br) in die amphiphilen wasserlöslichen Imidazoliumphosphate (**4B**, R' = H) überführt werden. Dies ist besonders interessant, da die Verteilung dieser Phosphanliganden in Zweiphasensystemen zwischen polarer (Wasser, IL) und unpolare organischer Phase über den pH-Wert gesteuert werden kann, was bei katalytischen Prozessen sowohl für die Reaktionsführung als auch für die Rückgewinnung der Katalysatorkomplexe dieser Liganden von großer Bedeutung ist.

Die Aktivität von Phosphanen als Katalysatorliganden kann durch die Flexibilität und den „Bite-angle“ des Rückgrats kontrolliert und auf die Bedingungen des jeweiligen katalytischen Prozesses angepaßt werden. Von speziellem Interesse war die erstmalige Darstellung zweizähliger kationischer Phosphanliganden mit starrem 9,9-Dimethylxanthenrückgrat und resonanzstabilisierten kationischen Gruppen (**5A** - **5C**), denen Kapitel 5 dieser Arbeit gewidmet ist.



Die katalytische Austestung der Liganden (**5A** - **5C**) wurde in enger Kooperation mit der Arbeitsgruppe P. Wasserscheid, RWTH Aachen angestrebt. Die Ergebnisse der Katalyseexperimente sind in Kapitel 6 zusammengefaßt.

Im letzten Teil der Arbeit (Kapitel 7) werden schließlich Untersuchungen zur Racematspaltung carboxylierter Cyclohexylphosphane (**7F**, R = H, Me) mit zwei definierten Stereozentren vorgestellt.

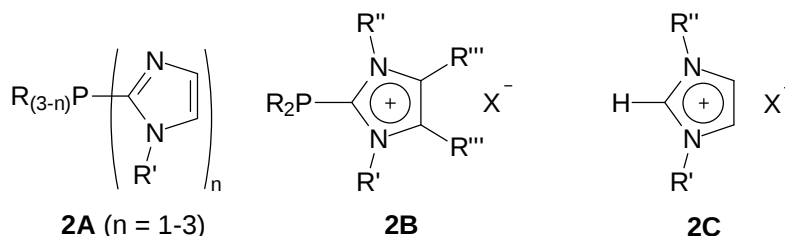


Die carboxylierten Cyclohexylphosphane sind in einer vorangegangenen eigenen Arbeit erstmalig entwickelt worden und sollen mit Hilfe geeigneter Trennreagentien in diastereomere Komplexe überführt und durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration der enantiomerenreinen Komplexe soll durch Röntgenstrukturanalyse erfolgen.

## 2 Synthese und Eigenschaften von Phosphanen mit 2-Imidazolium-Gruppen

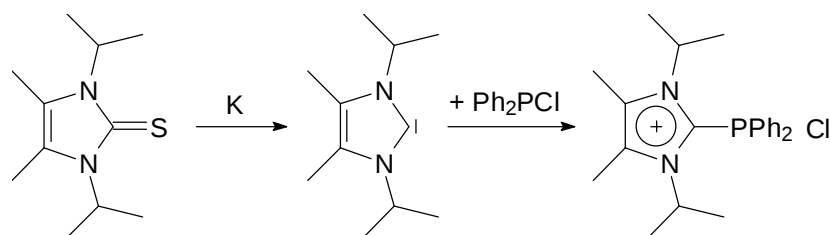
Über Phosphane mit 2-Imidazolyl- (Schema 2.1: **2A**) und 2-Imidazolium-Gruppen (**2B**) ist unter verschiedenen Gesichtspunkten schon in der Literatur berichtet worden:

Das zunehmende Interesse an Phosphanen mit 2-Imidazolyl-Gruppen (**2A**) hängt hauptsächlich mit ihren interessanten Ligandeneigenschaften zusammen. Als ambivalente *P,N*-donor Systeme sind sie in der Lage, mit weichen und harten Übergangsmetallen über die Phosphor-<sup>[45]</sup> oder Stickstoffatome<sup>[46, 47, 48]</sup> am Metall zu koordinieren. Ungeachtet dessen, stellen diese Phosphane potentielle Ausgangssubstanzen für die Darstellung kationischer Spezies dar. Die resultierenden 2-Imidazolium-Phosphane (Typ **2B**) enthalten dann funktionelle Gruppen die den ionischen Flüssigkeiten des Typs (**2C**) gleichen.



Schema 2.1: R = Ph; R', R'' = Alkyl; R''' = H, Alkyl

Über Phosphane mit 2-Imidazolium-Gruppen (**2B**) ist bisher nur wenig in der Literatur berichtet worden. Entweder wurden sie durch selektive *N*-Alkylierung der entsprechenden neutralen 2-Imidazolyl-Phosphane<sup>[49]</sup> (**2A**) oder durch Reaktion von 2,3-Dihydro-1,3-di-*iso*-propyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden mit Chlordiphenylphosphan synthetisiert<sup>[50]</sup> (Schema 2.2):



**Schema 2.2: Synthese eines 2-Imidazolium-Phosphans nach Kuhn**

Die 2,3-Dihydro-1,3,4,5-tetraalkylimidazol-2-ylidene sind durch Reduktion der entsprechenden Imidazol-2(3H)-thione<sup>[51]</sup> mit Kalium erhalten worden. Untersuchungen zur Reaktivität *N*-heterocyclischer Carbene standen im Vordergrund dieser Studien.

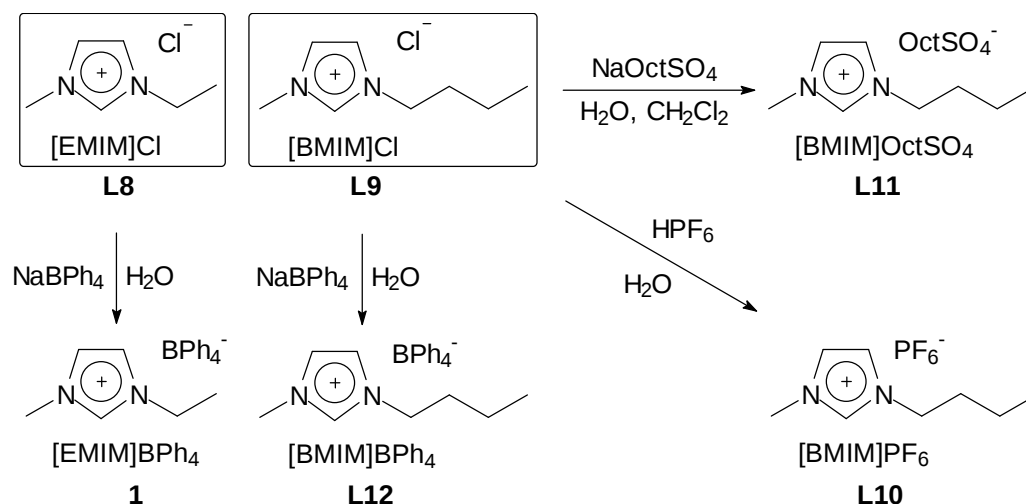
Die Phosphane vom Typ **2B** sollen in der vorliegenden Arbeit mit Hinblick auf ihre Anwendung als Liganden für übergangsmetallkatalysierte Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten (**2C**) synthetisiert werden. Der folgende Teil der Studie beschäftigt sich mit Untersuchungen, ionischen Flüssigkeiten direk, als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Phosphane zu verwenden.

## 2.1 Einführung der Phosphino-Gruppe durch C2-Phosphinierung von ionischen Flüssigkeiten

### 2.1.1 Darstellung der Imidazolium Salze

Schema 2.3 zeigt eine Auswahl der in dieser Arbeit eingesetzten ionischen Flüssigkeiten. Sie gehören alle zur Kategorie der Imidazolium Salze und unterscheiden sich durch die unterschiedliche Substitution des Imidazolium-Ringes und des jeweiligen Anions.

[EMIM]Cl (**L8**) und [BMIM]Cl (**L9**) können durch *N*-Alkylierung von 1-Methylimidazol mit Ethylchlorid bzw. Butylchlorid in hohen Ausbeuten dargestellt werden, und dienen selber als wichtige Ausgangssubstanzen für die Synthese weiterer ionischer Flüssigkeiten durch Anionenaustausch.

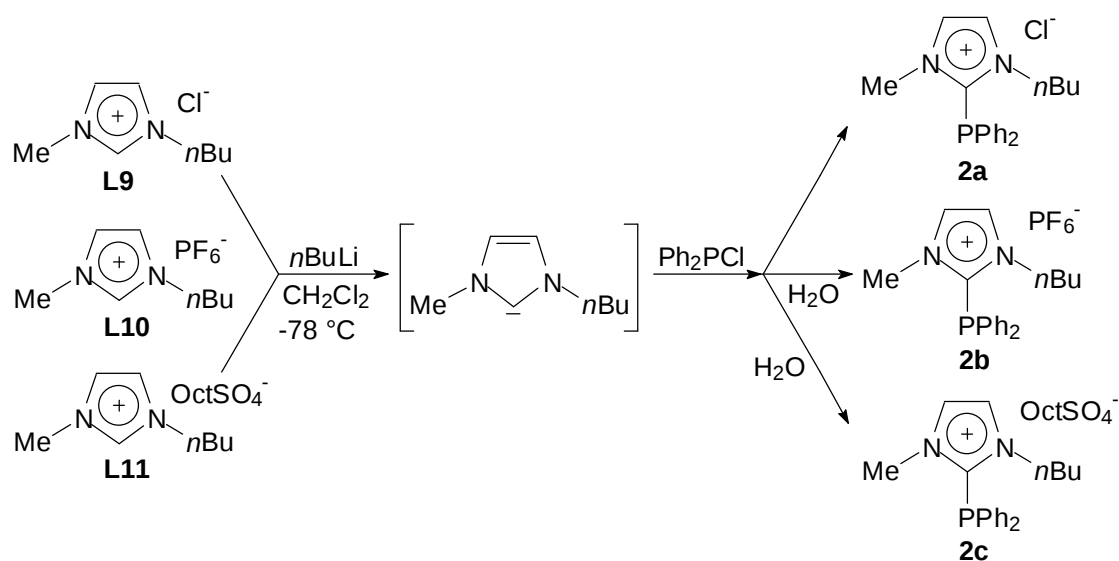


**Schema 2.3: Synthese ionischer Flüssigkeiten durch Anionenaustausch (Metathese)**

So lässt sich [BMIM]PF<sub>6</sub> (**L10**) in recht einfacher Weise, durch Umsetzung einer gekühlten Lösung von [BMIM]Cl in Wasser mit einer konzentrierten Hexafluorophosphorsäure-Lösung (ca. 60 % HPF<sub>6</sub> in H<sub>2</sub>O), als zweite flüssige Phase, gewinnen. [BMIM]OctSO<sub>4</sub> (**L11**) stellt eine Neuentwicklung der Arbeitsgruppe P. Wasserscheid, RWTH-Aachen dar. Es wird nach der Umsetzung von [BMIM]Cl und Natriumoctylsulfat mit Dichlormethan aus der wässrigen Phase extrahiert. Neben den gut untersuchten ionischen Flüssigkeiten mit Chlorid- oder Hexafluorophosphat-Anionen **L8** - **L10** waren ionische Flüssigkeiten mit Tetraphenylborat-Anionen, bis auf eine Ausnahme (**L12**)<sup>[52]</sup>, bisher unbekannt. Ein Schmelzpunkt für **L12** wird in der Literatur nicht angegeben. [EMIM]BPh<sub>4</sub> (**1**, Schmp.: 175 - 178 °C) und [BMIM]BPh<sub>4</sub> (**L12**, Schmp.: 112 - 116 °C) konnten aus den wässrigen Lösungen ihrer Chlorid-Salze (**L8**, **L9**) durch Hinzugabe von Natriumtetraphenylborat-Lösung als farblose Feststoffe ausgefällt werden. Beide Verbindungen sind nahezu wasserunlöslich und wurden in über 90%-iger Ausbeute isoliert. Um bei den nachfolgenden Reaktionen eine stöchiometrische Reaktionsführung zu gewährleisten, wurde der Wassergehalt von **L9** und **L10** sicherheitshalber über Karl-Fischer Titration<sup>[53]</sup> ermittelt. In beiden Fällen wurden nur unwesentliche Wassermengen von unter 0.01 % gefunden.

### 2.1.2 C2-Phosphinierung der Imidazolium Salze

Die in Dichlormethan gelösten Imidazolium Salze (**L9** - **L11**) wurden im ersten Reaktionsschritt mit *n*-Butyllithium bei tiefen Temperaturen gezielt in 2-Position deprotoniert (Schema 2.4). Weil die pH-Acidität von Imidazolium Salzen generell recht niedrig ist, sind starke Basen zu ihrer Deprotonierung erforderlich. Beispielsweise wird für das 1,3,4-Tetramethylimidazolium Ion ein  $pK_a$ -Wert von  $\approx 17$  angegeben<sup>[54, 55]</sup>.



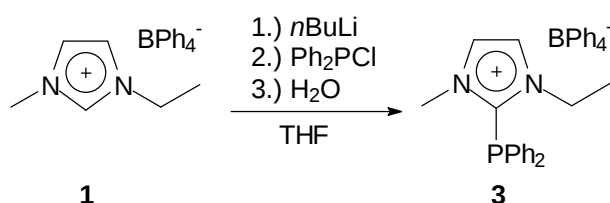
Schema 2.4: C2-Phosphinierung ausgewählter [BMIM]-Salze

Dem durch die Deprotonierung gebildetem Zwischenprodukt wird allgemein die Struktur eines Carbens zugesprochen<sup>[55, 56, 57]</sup>. Auch die ersten stabilen Carbene wurden durch Deprotonierung von Imidazolium Salzen mit starken Basen wie Natriumhydrid oder Kalium-*tert.*-butylat dargestellt<sup>[56, 57]</sup>. Für eine vollständige Deprotonierung der Imidazoliumsalze mit *n*-Butyllithium bei  $-78^\circ\text{C}$  sind ca. 45 Minuten Reaktionszeit erforderlich. Wenn die Umsetzung der Imidazolium Salze in die Carbene erfolgt ist, wird Chlordiphenylphosphan zugesetzt und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Eine Bildung von *n*-Butyl-diphenylphosphan zeigt die zu frühe Zugabe des Chlorphosphans oder einen Überschuß an *n*-Butyllithium an. Unter optimierten Bedingungen entstehen die Phosphane **2a** - **2c** jedoch in glatter Reaktion und können in sehr guten Ausbeuten von 80 - 99 % isoliert werden. Das bei der Reaktion entstandene Lithiumchlorid wurde durch Filtration (**2a**) oder Extraktion mit Wasser (**2b**, **2c**) entfernt, denn im Gegensatz zu **2a** sind die Phosphane **2b** und **2c** weitgehend wasserunlöslich. Nach der Elementaranalyse liegt der

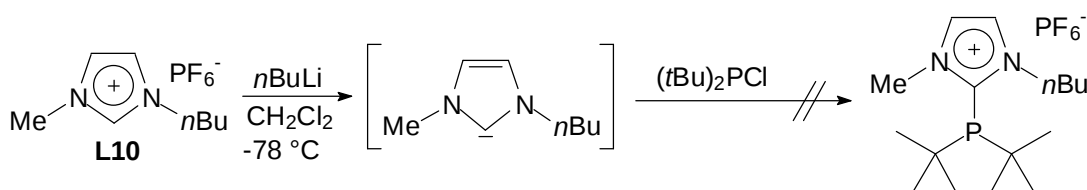
Chlorid-Gehalt von **2b** und **2c** unterhalb der Nachweisgrenze (<0.3 % Chlor) des Analyseverfahrens!

Die ersten Versuche zur Darstellung von **2a** und **2b** wurden unter Verwendung von THF als Lösungsmittel durchgeführt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Imidazolium Salze in THF bei tiefen Temperaturen (-78 °C) wurden Produktgemische aus **L2**, **2a** bzw. **2b** und *n*-Butyl-diphenylphosphan erhalten. Erst die Verwendung von Dichlormethan ließ eine saubere Reaktionsführung zu. Im Gegensatz dazu ist [EMIM]BPh<sub>4</sub> (Schema 2.5: **1**) in Dichlormethan schlecht löslich, kann aber nach dem oben beschriebenen Verfahren unter Verwendung von THF als Lösungsmittel in glatter Reaktion zu **3**, umgesetzt werden. Auch hier erfolgte die Abtrennung des bei der Reaktion entstandenen Lithiumchlorids durch Extraktion mit Wasser. Die Verbindung **3** wurde in 83%-iger Ausbeute isoliert.



Schema 2.5: Synthese von Ligand 3 durch C2-Phosphinierung

Weiterhin wurde versucht über C2-Phosphinierung von [BMIM]PF<sub>6</sub> zu sperrig substituierten, basischeren Phosphanen zu gelangen. Hierzu wurde [BMIM]PF<sub>6</sub> (**L10**) unter den erprobten Bedingungen mit *n*-Butyllithium deprotoniert (Schema 2.6) und mit Di-(*tert.*-butyl)-chlorphosphan umgesetzt:



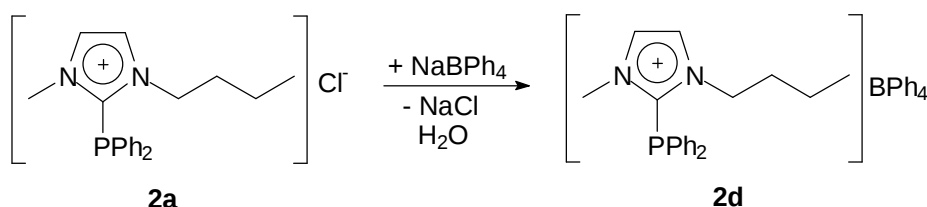
Schema 2.6

Neben einigen nicht identifizierten Phosphorverbindungen enthielt die Reaktionsmischung hauptsächlich nicht umgesetztes Di-(*tert.*-butyl)chlorphosphan. Möglicherweise ist der

sterische Anspruch des Chlorphosphans bereits zu hoch um eine Reaktion mit dem heterocyclischen Carben zu ermöglichen.

## 2.2 Darstellung durch Anionenaustausch

Trotz der guten Löslichkeit von [BMIM]BPh<sub>4</sub> (**L12**, Schema 2.3) in Dichlormethan war es nicht möglich, eine C2-Phosphinierung an [BMIM]BPh<sub>4</sub> zu erzielen. Als alternative Synthesemöglichkeit bietet sich ein Austausch der Anionen durch Metathese an (Schema 2.7).



Schema 2.7: Synthese von Ligand 2d durch Anionenaustausch

**2d** konnte aus einer gekühlten wässrigen Lösung von **2a** durch Hinzugabe einer konzentrierten Natriumtetraphenylborat-Lösung ausgefällt und in 76%-iger Ausbeute isoliert werden. Wie bei der Darstellung von [BMIM]BPh<sub>4</sub> und [EMIM]BPh<sub>4</sub> hat der Anionenwechsel eine drastische Änderung der Löslichkeit zur Folge.

## 2.3 Charakterisierung der 2-Imidazolium-diphenylphosphane

Die neuen Phosphane **2a** - **2d** und **3** sind elementaranalytisch, massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch charakterisiert worden.

In den Elektronenstoß-Massenspektren (EI) von **2b** – **2d** und **3** werden intensive Peaks der Kationen beobachtet. Die relative Intensität des Kationenpeaks von **2a** liegt unter 2 %. Unter N-C-Bindungsspaltung ( $\alpha$ -Spaltung) entstehen Fragmentationen, die durch Abspaltung von

Methyl- oder *n*-Butyl-Radikalen aus dem Kation entstanden sind. Diese Art der Fragmentierung wird auch bei [BMIM]Cl beobachtet.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen die Verbindungen **2a** - **2d** und **3** jeweils ein Singulett zwischen -26.2 und -27.8 ppm (Tabelle 2.1.2.1). Die chemischen Verschiebungen liegen in einem Bereich, der für tertiäre Phosphane erwartet wird<sup>[58]</sup>. Im direkten Vergleich zu Triphenylphosphan ( $\delta_{\text{P}} = -5.6$  ppm) sind die Signale von **2a** - **2d** und **3** durch den Einfluß des direkt am Phosphor gebundenen Imidazolium-Ringes um ca. 20 ppm zu hohem Feld verschoben. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2b** zeigt zusätzlich das für das  $\text{PF}_6$ -Anion typische Septett<sup>[59, 60]</sup> bei -143 ppm mit einer  $^1\text{J}_{\text{PF}}$ -Kopplung von 711 Hz.

In Übereinstimmung mit der Struktur zeigt das  $^{15}\text{N}$ -INEPT-NMR-Spektrum von **2b** zwei unterschiedliche Signale bei  $\delta_{\text{N}} = -185.8$  und -200.6 ppm (Tabelle 2.1.2.1). Die Einführung der Diphenylphosphinogruppe in die 2-Position des Imidazoliumringes von [BMIM]- $\text{PF}_6$  führt zu einer Tieffeldverschiebung der Signale um ca. 15 ppm.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2a** - **2d** liegen die vier Signale der *n*-Butylgruppe zwischen 0.6 und 4.4 ppm. In Abbildung 2.1 ist exemplarisch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2a** dargestellt. Das Signal der Methylgruppe „1“ ist durch die Kopplung mit den Wasserstoffatomen an C2 in ein Triplett mit einer  $^3\text{J}_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 7.4 Hz aufgespalten – ein Wert, der für frei drehbare Methylgruppen<sup>[61]</sup> erwartet wird. Die Protonen an C2 und C3 erscheinen als Multipletts, die annähernd als Sextett- bzw. Quintett-Aufspaltungen beschrieben werden können. Das Signal der Wasserstoffatome an C4 bei  $\delta_{\text{H}} = 4.1$  ppm ist in ein Dublett eines Triplett mit einer  $^3\text{J}_{\text{HH}}$ -Kopplung von 7.6 Hz und einer  $^4\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung von 1.6 Hz aufgespalten. Im  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum erscheint das Signal erwartungsgemäß als Triplett. Das Signal der Methylgruppe „5“ zeigt keine durch den Phosphorkern bedingte meßbare Aufspaltung. Die Wasserstoff-Atome H6 und H7 des Imidazolium-Ringes erscheinen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als getrennte Multipletts bei  $\delta_{\text{H}} = 7.61$  und 7.70 ppm (Abbildung 2.1, Tabelle 2.1.2.1).

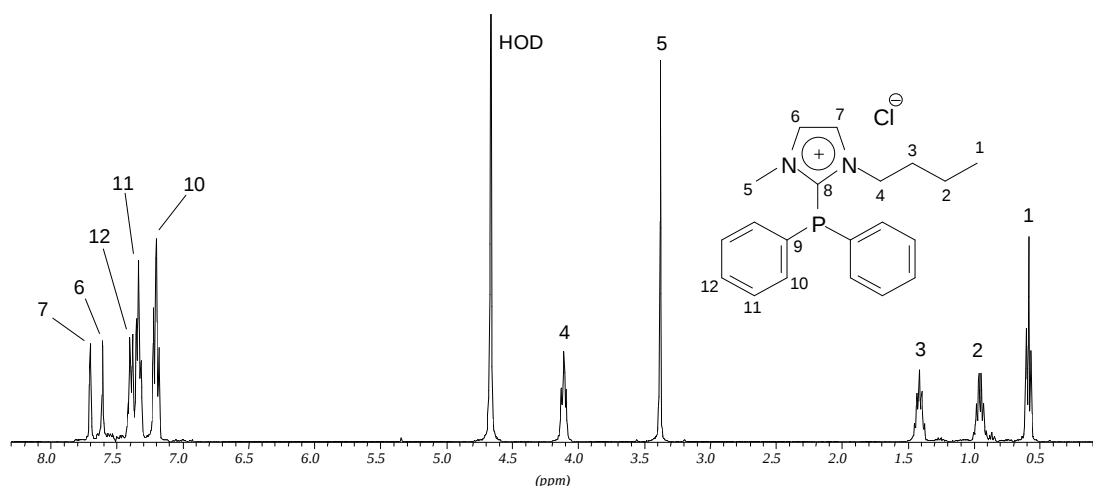


Abbildung 2.1: 400.1 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2a** ( $\text{D}_2\text{O}$ )

Ein Vergleich zwischen dem  $^1\text{H}$ - und dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt einen ähnlichen Trend, denn auch das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Signal von C4 (Abbildung 2.3) besitzt mit 12.2 Hz die größere  $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplung als das Signal von C5 mit nur 5.1 Hz.

Die Größe der  $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten ist vom P-C-C-C-Diederwinkel (Karplus-Relation) und zusätzlich noch von der Orientierung des freien Elektronenpaars am Phosphor zum koppelnden Kohlenstoffkern abhängig<sup>[62]</sup>. Bei identischen Diederwinkeln macht sich der Einfluß des freien Elektronenpaars bemerkbar, der den  $^3J_{\text{PC}}$ -Wert für Z-konfigurierte Verbindungen über denen mit E-Konfiguration ansteigen läßt. Im vorliegenden Fall wird offensichtlich das Rotamer **2D** (Abbildung 2.2), in dem beide Phenylgruppen in Richtung der Methylgruppe (C5) orientiert sind bevorzugt. Auch unter sterischen Gesichtspunkten erscheint diese Beobachtung, die alle Phosphane (**2a** - **2d**) gleichermaßen zeigen sinnvoll.

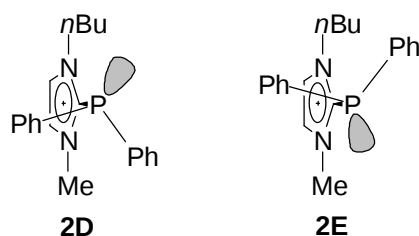
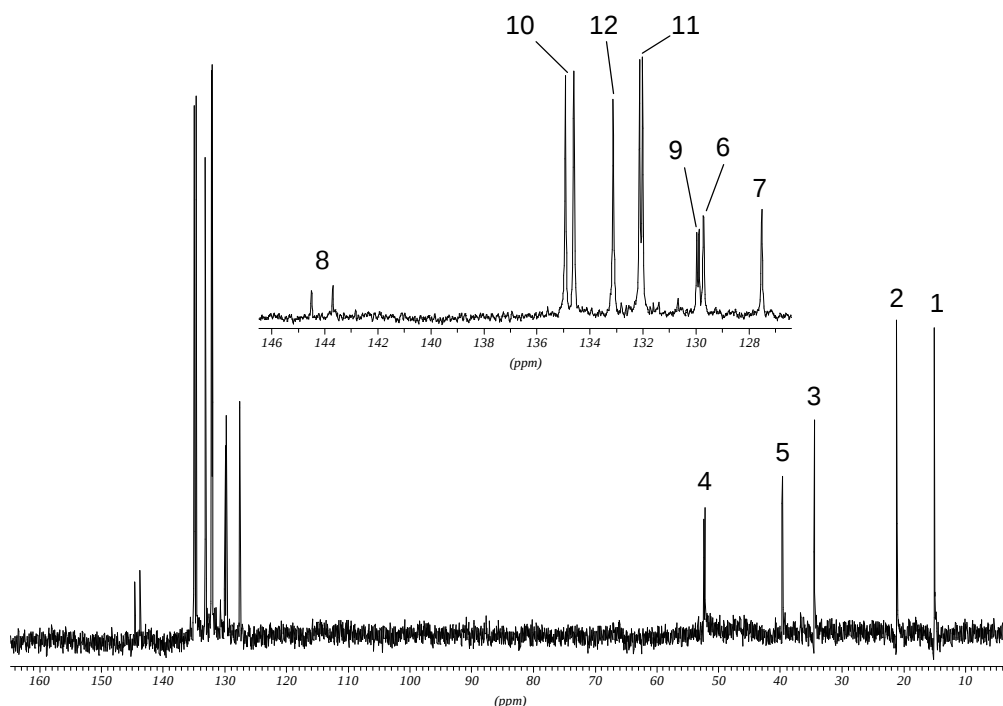


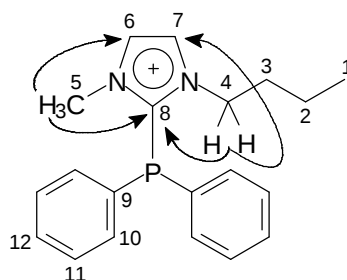
Abbildung 2.2

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden ferner für die Signale der Kohlenstoffatome C6 und C7 zwei Singulets mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung ( $\delta_{\text{C}} = 129.7$  und  $127.5$  ppm) beobachtet, die gegenüber der Ausgangsverbindung [BMIM]Cl (Tabelle 2.1.2.1) geringfügig nach tiefen Feld verschoben sind.



**Abbildung 2.3:** 62.9 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 2a ( $\text{D}_2\text{O}$ ), Nummerierung wie in Abbildung 2.1

Die Unterscheidung zwischen den Signalen der Kohlenstoffatome C6 und C7 war nur durch die Aufnahme eines 2D-Long-Range-CH-COSY-NMR-Spektrums (HMBC) möglich. Abbildung 2.4 zeigt die Auswahl an Fernkopplungen, die eine eindeutige Signalzuordnung ermöglichen:



**Abbildung 2.4:** Auswahl an Long-Range Kopplungen in 2a

Die Protonen der Methylgruppe „5“ zeigen Fernkopplungen zu C6 und C8. Die Protonen an C4 zeigen neben den Fernkopplungen innerhalb der Alkylkette (nicht eingezeichnet) weitere Fernkopplungen zu C7 und C8. Zusätzlich wird dadurch die Unterscheidung der Signale von C8 und C9 ermöglicht. Das Signal von C8 bei  $\delta_C = 144.1$  ppm ist in ein Dublett mit einer im Verhältnis zu C9 ( $\delta_C = 129.9$  ppm;  $^1J_{PC} = 5.1$  Hz) recht großen  $^1J_{PC}$ -Kopplungskonstanten von 50.9 Hz aufgespalten und liegt im Vergleich zum Signal der Ausgangsverbindung um ca. 6 ppm tieffeldverschoben. Dieser Trend gilt für alle der bisher dargestellten 2-Imidazolium-Phosphane (Tabelle 2.1.2.1: **2a** – **2d**, **3**).

Die verbleibenden Signale der Kohlenstoffatome C10, C11 werden nach abnehmender Größe ihrer Dublettaufspaltung den jeweiligen Kohlenstoffatomen zugeordnet; C12 zeigt keine meßbare Aufspaltung.

Die Verbindung **2c** zeigt im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 2.5) zusätzlich zu den bereits bekannten Signalen des Kations, 8 Singulets des *n*-Octylsulfat-Anions im aliphatischen Bereich zwischen 14 und 68 ppm.

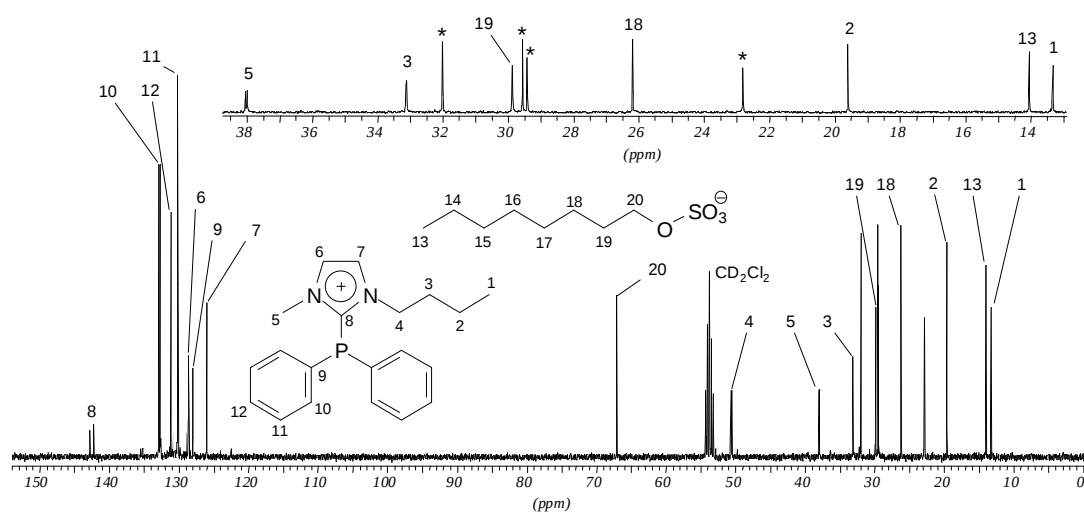


Abbildung 2.5: 100.6 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2c** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), \* = Zuordnung unklar (C14 - C17)

Das Signal von C20 erscheint im Vergleich zu den anderen aliphatischen Signalen erwartungsgemäß deutlich tieffeldverschoben ( $\delta_C = 67.1$  ppm). Von der Octyl-Kette konnten nur noch die Signale von C13, C18 und C19 eindeutig indiziert werden. Die Signale der Wasserstoffatome an C14 bis C17 überlappen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (1.25 - 1.28 ppm) zu

stark und machen eine Auswertung der 2D-HH-COSY-, 2D-CH-COSY-, und des 2D-Long-Range-COSY-NMR-Spektrums unmöglich.

Weiterhin zeigt das NMR-Spektrum keine Signale, die von einem möglichen Reaktionsprodukt des *n*-Butyllithiums mit dem *n*-Octylsulfat-Anion stammen. Es ist anzunehmen, daß es unter den gewählten Reaktionsbedingungen tatsächlich zu keiner Reaktion beider Partner gekommen ist. Eine bemerkenswerte Tatsache, die nicht von vornherein ausgeschlossen werden konnte.

In Abbildung 2.6 ist das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des durch Anionenaustausch aus **2a** dargestellten Phosphans **2d** abgebildet.

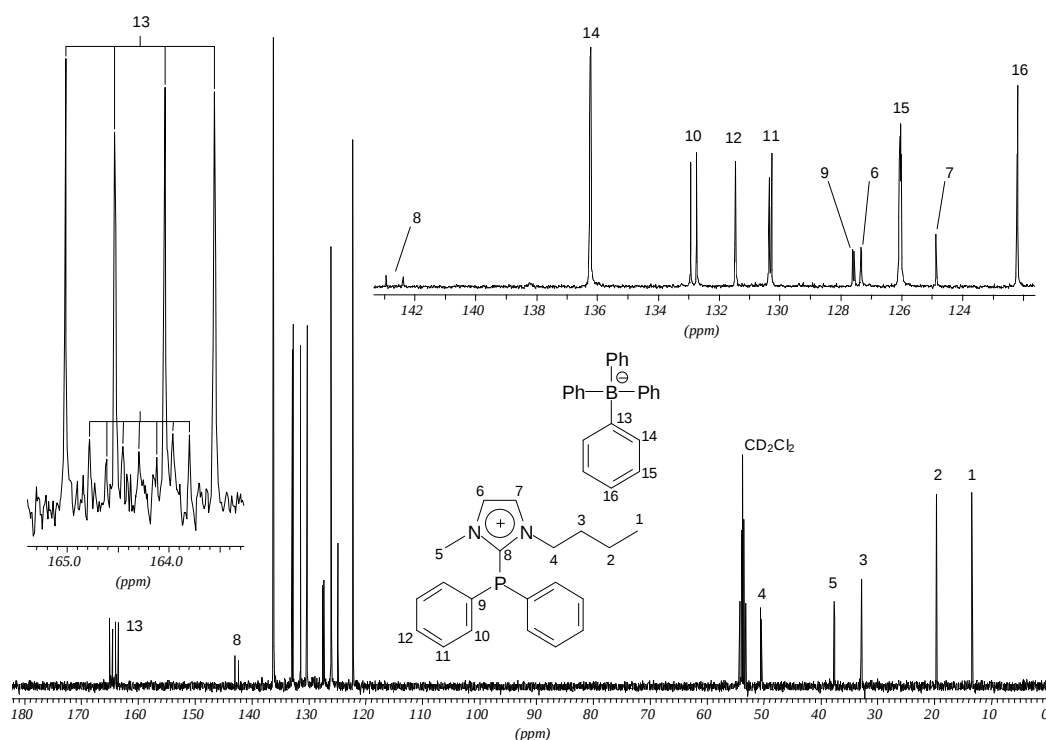


Abbildung 2.6: 100.6 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2d** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

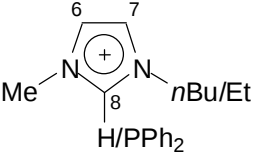
Im aliphatischen Bereich des Spektrums sind die Signale *n*-Butylgruppe (C1 - C4) und das Signal der Methylgruppe (C5) zu erkennen. Im aromatischen Bereich liegen die Signale des Kations (C6 - C12) im Vergleich zur Verbindung **2a** geringfügig nach hohem Feld verschoben. Zusätzlich sind jetzt die vier Signale der Kohlenstoffatome des Tetraphenylborat-Anions (C13 - C16) zu erkennen. Die Signale von C13 und C15 weisen aufgrund der  $^{11}\text{B}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplung Quartettaufspaltung auf, das Signal von C14 ist aufgrund einer sehr kleinen Kopplung nur leicht verbreitert. Die beiden mittleren Linien des Quartetts

von C15, das infolge einer kleinen  $^{11}\text{B}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplung von 2.7 Hz nicht mehr vollständig aufgelöst ist, sind vermutlich durch Superposition mit dem Signal des  $^{10}\text{B}$ -Isotopomers erhöht. Das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms C13 weist eine  $^{11}\text{B}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstante von 49.2 Hz auf. Hier ist im Fußbereich des Signals das Septett des  $^{10}\text{B}$ -Isotopomers mit geringer Intensität und einer Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{BC}} = 16.4$  Hz noch gut zu erkennen.

Im Vergleich zu 2-Imidazoliumphosphanen mit anderen Anionen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ) liegen die Signale der Wasserstoffatome H6 und H7 (Tabelle 2.1.2.1) von **2d** deutlich zu höherem Feld verschoben.

Die Tabelle 2.1.2.1 gibt eine Übersicht über die wichtigsten charakteristischen NMR-Daten der Imidazolium-Komponenten der Verbindungen.

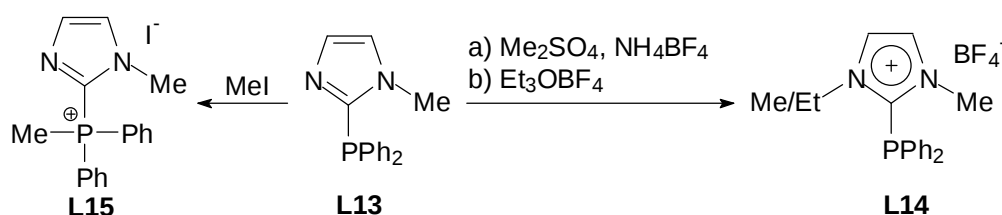
**Tabelle 2.1.2.1: Ausgewählte NMR-Daten der Imidazolium-Komponenten einiger Verbindungen**

|  |                            |                           |                     |                     |                     |                     |                     |                    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
|                                                                                    | $\delta \text{ P}$         | $\delta \text{ C8}$       | $\delta \text{ H8}$ | $\delta \text{ C6}$ | $\delta \text{ H6}$ | $\delta \text{ C7}$ | $\delta \text{ H7}$ | $\delta \text{ N}$ |
| [BMIM]Cl ( $\text{D}_2\text{O}$ )                                                  |                            | 138,2                     | 8,76                | 125,9               | 7,46                | 124,6               | 7,51                |                    |
| [BMIM]Cl ( $\text{CDCl}_3$ )                                                       |                            | 136,6                     | 10,14               | 123,0               | 7,45                | 121,4               | 7,30                | -201,6; -214,5     |
| [BMIM]PF <sub>6</sub> ( $\text{CDCl}_3$ )                                          | -143,2 <sup>a</sup>        | 135,4                     | 8,22                | 123,0               | 7,17                | 121,8               | 7,21                |                    |
| [BMIM]PF <sub>6</sub> (rein)                                                       | -142,8 <sup>a</sup>        | 135,8                     | 7,98                | 123,4               | 6,98                | 122,0               | 7,02                | -201,5; -214,0     |
| [BMIM]OctSO <sub>4</sub> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )                              |                            | 137,7                     | 9,39                | 123,9               | 7,49                | 122,5               | 7,44                |                    |
| [BMIM]BPh <sub>4</sub> ( $d_6$ -Aceton)                                            |                            | 137,1                     | 7,42                | 125,0               | 7,06                | 123,5               | 7,16                |                    |
| <b>2a</b> ( $\text{D}_2\text{O}$ )                                                 | -27,7                      | 144,1 (50,9) <sup>b</sup> |                     | 129,7               | 7,61                | 127,5               | 7,70                |                    |
| <b>2a</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )                                             | -27,3                      | 142,0 (52,1) <sup>b</sup> |                     | 128,9               | 8,68                | 126,1               | 8,36                |                    |
| <b>2b</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )                                             | -26,1; -143,1 <sup>a</sup> | 142,7 (53,9) <sup>b</sup> |                     | 127,5               | 7,59                | 125,2               | 7,65                | -185,8; -200,6     |
| <b>2b</b> ([BMIM]PF <sub>6</sub> )                                                 | -27,8; -142,9 <sup>a</sup> | 143,0 (52,9) <sup>b</sup> |                     | 127,6               | 7,56                | 125,3               | 7,66                |                    |
| <b>2c</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )                                             | -26,9                      | 142,6 (52,9) <sup>b</sup> |                     | 128,6               | 8,06                | 126,0               | 7,96                |                    |
| <b>2d</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )                                             | -26,2                      | 142,7 (55,9) <sup>b</sup> |                     | 127,3               | 6,17                | 124,9               | 6,35                |                    |
| <b>1: [EMIM]BPh<sub>4</sub></b> ( $d_6$ -Aceton)                                   |                            | 137,0                     | 7,55                | 125,1               | 7,16                | 123,2               | 7,26                |                    |
| <b>3</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )                                              | -26,2                      | 142,5 (54,9) <sup>b</sup> |                     | 127,4               | 6,18                | 124,4               | 6,36                |                    |

<sup>a</sup>) PF<sub>6</sub> – Anion, <sup>b</sup>)  $^1J_{\text{PC}}$  - Kopplungskonstante

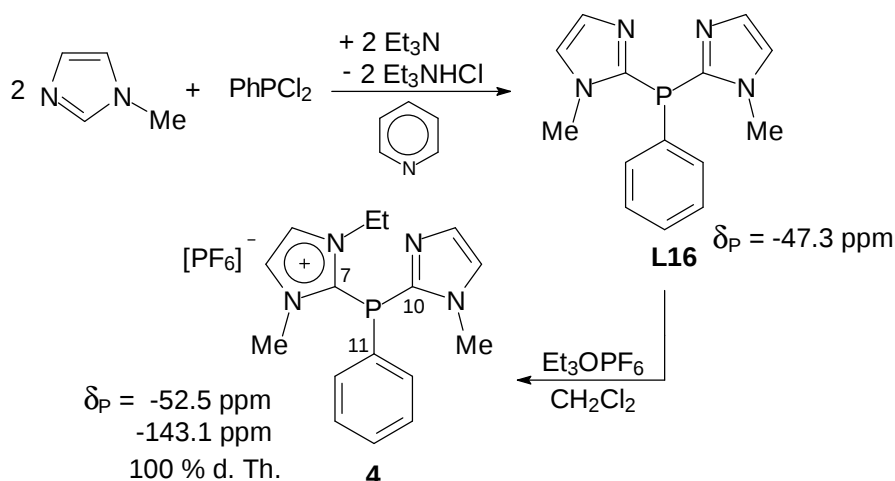
## 2.4 Darstellung durch selektive N-Quarternisierung

Bereits 1993 berichteten Tolmachev et al.<sup>[49]</sup> über das höchst ungewöhnliche Verhalten von 2-phosphorylierten Imidazolen gegenüber unterschiedlichen Alkylierungsmitteln. So konnten sie zeigen, daß bei der Alkylierung von **L13** mit Dimethylsulfat (a) oder Triethyloxonium-tetrafluoroborat (b) das Imidazolium Salz **L14** als Hauptprodukt gebildet wird, während die Reaktion unter Verwendung von Methyljodid zum Phosphonium Salz **L15** führt:



Schema 2.8: Alkylierung von 1-Methyl-2-diphenylphosphino-imidazol nach Tolmachev

Um direkt zu den Hexafluorophosphat-Salzen zu gelangen wurde statt Triethyloxonium-tetrafluoroborat Triethyloxonium-hexafluorophosphat in einer vergleichbaren Reaktion mit **L16** umgesetzt (Schema 2.9). **L16** läßt sich aus 1-Methylimidazol und Dichlorphenylphosphan unter Zusatz von Triethylamin als Base synthetisieren<sup>[63]</sup>.



Schema 2.9: Synthese des Liganden **4** durch selektive N-Quarternisierung

Durch Reaktion von **L16** mit einer äquimolaren Menge Triethyloxonium-hexafluorophosphat konnte **4** in quantitativer Ausbeute gewonnen werden. Die Reaktion läuft selektiv ab und

führt in glatter Reaktion zum Imidazolium Salz. Die Bildung des Imidazolium Salzes **4** durch *N*-Quarternisierung bewirkt eine Hochfeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals um ca. 5 ppm.

Die zunehmende Substitution von Phenylgruppen in  $\text{PPh}_3$  durch 2-Imidazol- oder 2-Imidazoliumreste hat einen bemerkenswerten Einfluß auf die chemischen Verschiebungen der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der resultierenden Spezies (Abbildung 2.7). Jede einzelne Substitution führt zu einer deutlichen Hochfeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals um ca. 20 - 27 ppm.

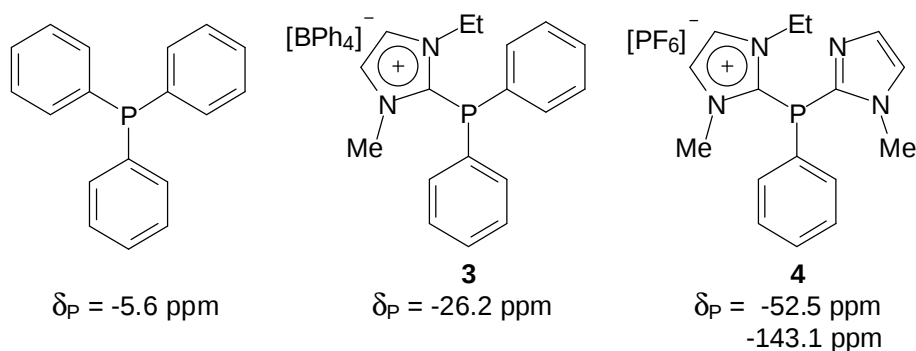
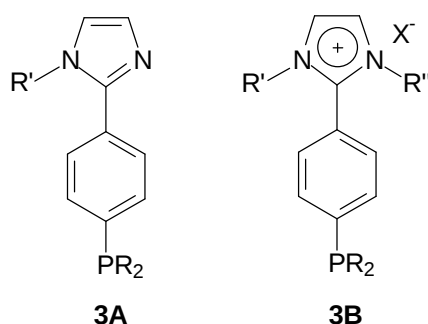


Abbildung 2.7

Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** zeigt erwartungsgemäß 14 Signale, von denen 4 im aliphatischen Bereich des Spektrums liegen. Die zum Phosphor *ipso*-ständigen C-Atome (Schema 2.9) C7 ( $\delta_{\text{C}} = 141.9 \text{ ppm}$ , d,  $^1J_{\text{PC}} = 41.4 \text{ Hz}$ ) und C10 ( $\delta_{\text{C}} = 136.7 \text{ ppm}$ , d,  $^1J_{\text{PC}} = 15.6 \text{ Hz}$ ) zeigen die charakteristischen Verschiebungen nach tiefem Feld sowie die üblichen großen P-C-Kopplungskonstanten. Die Resonanz von C11 ( $\delta_{\text{C}} = 127.5 \text{ ppm}$ , s) liegt im erwarteten Bereich und weist ungewöhnlicherweise keine P-C-Kopplung auf, was aber bei **L16** ebenfalls beobachtet wurde.

### 3 *para*-Phenyl-2-imidazolyl- und -2-imidazolium-Phosphane

Die *para*-Phenyl-2-imidazolyl-Phosphane (**3A**) und die *para*-Phenyl-2-imidazolium-Phosphane der allgemeinen Formel **3B** unterscheiden sich von den 2-Imidazolium-Phosphanen durch eine räumliche Trennung des heterocyclischen Substituenten und des Phosphoratoms.



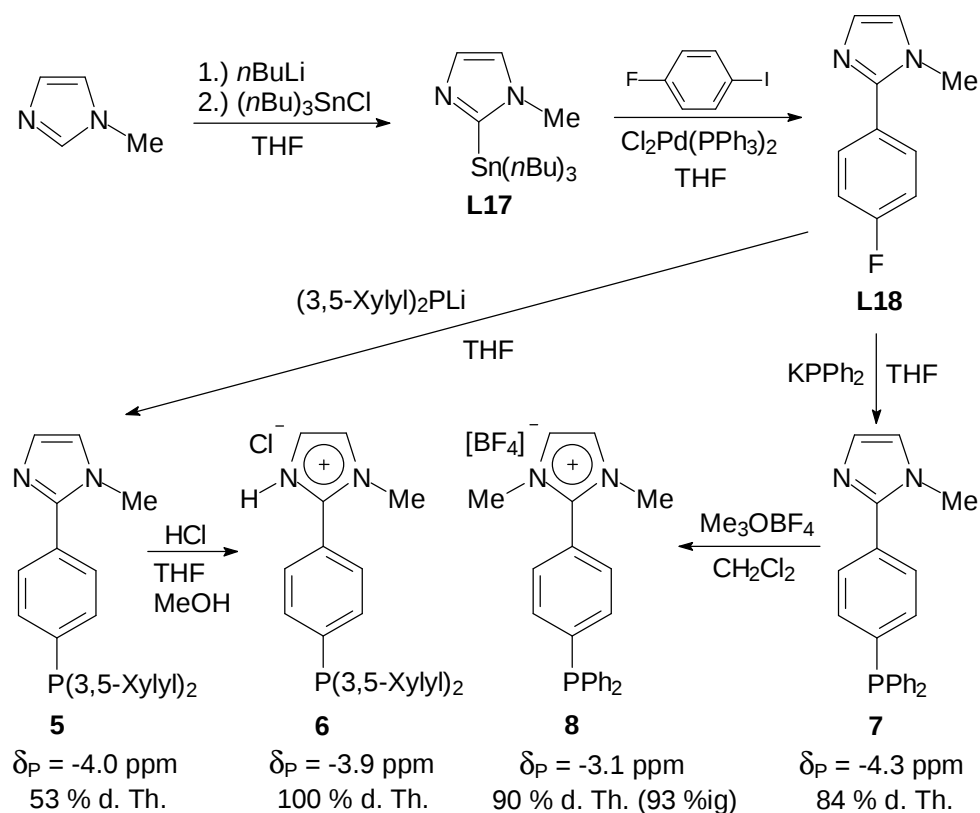
Durch die Einführung des *para*-Phenylen-„Spacers“ werden „echte“ Derivate des Triphenylphosphans ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) erhalten. Die positive Ladung der Imidazolium-Gruppe (Typ **3B**) sitzt weiter vom Phosphoratom entfernt, weshalb ihr elektronischer Einfluß auf das Phosphoratom abgeschwächt wird.

#### 3.1 Synthese und Eigenschaften der *para*-Phenyl-2-imidazolyl- und -2-imidazolium-Phosphane durch nukleophile Phosphinierung

Die Reaktion von Alkalimetallphosphiden mit Fluoraromaten stellt ein etabliertes Syntheseverfahren für den Aufbau funktionalisierter Arylphosphane dar<sup>[64, 65, 66]</sup>. Der Fluoraromat **L18** ist ein ideales Synthon für die Darstellung neutraler Arylphosphane, der in zwei Schritten leicht zugänglich ist (Schema 3.1):

Im ersten Schritt der Synthese von **L18** wird 1-Methylimidazol mit *n*-Butyllithium gezielt in 2-Position metalliert. Die weitere Umsetzung mit Tri-*n*-butyl-zinnchlorid liefert **L17** in 84%-iger

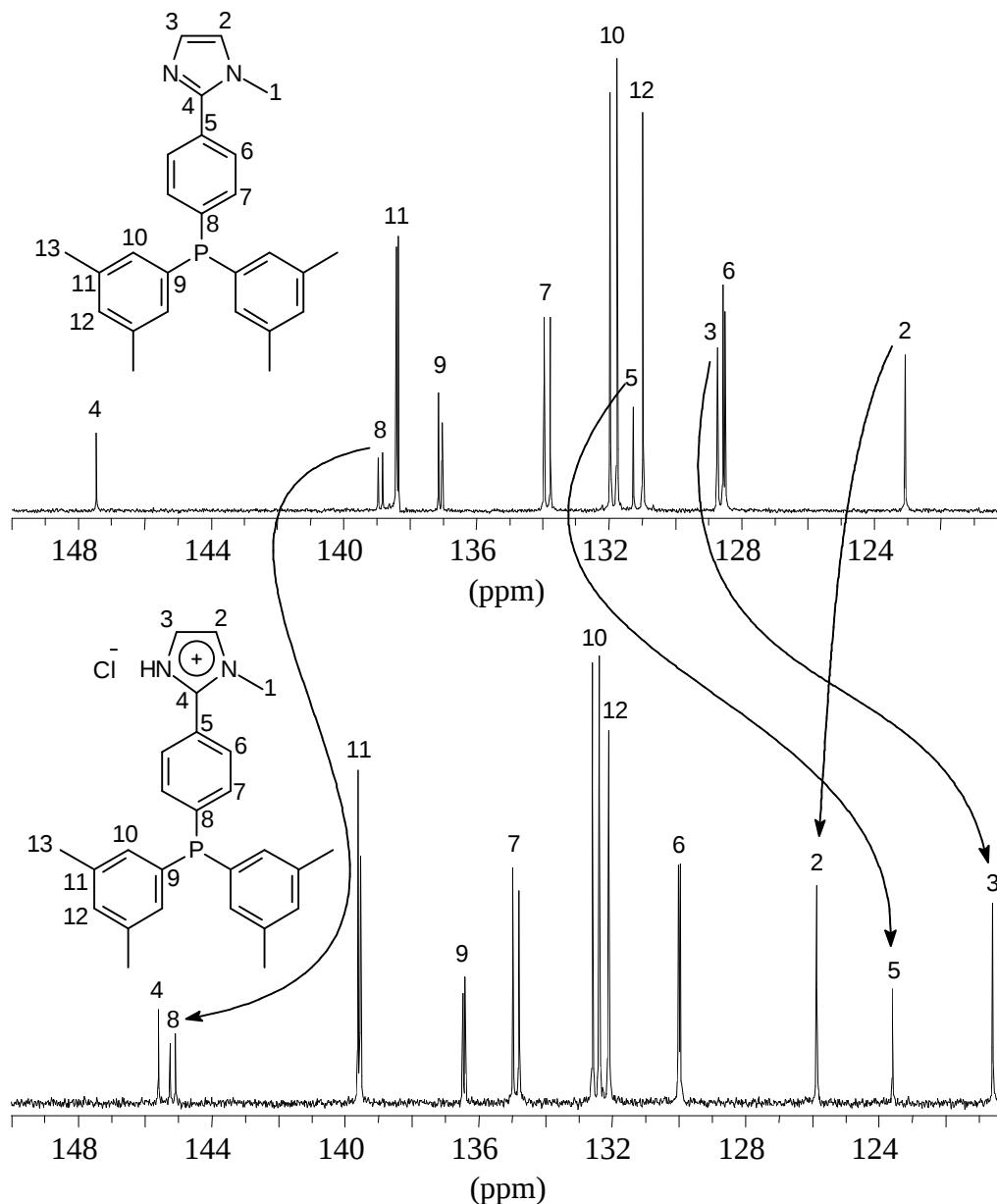
Ausbeute<sup>[67]</sup>. Durch Kosugi-Stille Kopplung<sup>[68, 69, 70]</sup> von **L17** mit 4-Fluoriodbenzol und katalytischen Mengen an  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$  wird **L18** in 72%-iger Ausbeute erhalten.



Schema 3.1: Nucleophile Phosphinierung von 2-(4-Fluorphenyl)-1-methylimidazol

Über eine aufwendige mehrstufige Synthesemöglichkeit von **L18** wurde bereits in der Literatur berichtet<sup>[71, 72, 73]</sup>. Der hier vorgestellte Zugang ist erheblich effizienter und macht **L18** zu einem wertvollen Synthesebaustein.

Durch nukleophile Phosphinierung von **L18** mit Lithium-bis-(3,5-xylyl)phosphid oder Kaliumdiphenylphosphid in THF wurden die neutralen Phosphane **5** und **7** in moderaten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt. Die chemischen Verschiebungen der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von **5** und **7** (Schema 3.1) liegen in einem, für Triphenylphosphan-Derivate ( $\text{Ph}_3\text{P}$ :  $\delta_P = -5.6$  ppm) zu erwartenden Bereich. Im Einklang mit der Struktur zeigen die Verbindungen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum 13 (**5**) bzw. 12 (**7**) Signale von denen jeweils 11 im aromatischen Bereich liegen. Sechs der aromatischen Signale (C6 bis C11) sind durch Spin-Spin-Kopplung mit dem Phosphorkern in Dubletts aufgespalten (Abbildung 3.1, oben: für Verbindung **5** und **6** exemplarisch abgebildet).



**Abbildung 3.1:** Aromatischer Bereich des 100.6 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **5** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) und **6** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )

Die Signale der Kohlenstoffatome C4 von **5** und **7** sind gegenüber denen von C2 und C3 deutlich nach tiefen Feld verschoben (Abbildung 3.1, Tabelle 2.1.2.1). Die zum Phosphoratom *ipso*-ständigen Kohlenstoffatome C8 und C9 weisen Dublett-Aufspaltungen von  $^1J_{\text{PC}} = 11.2 - 13.2$  Hz auf. Ein Vergleich der gefundenen Werte mit denen des Triphenylphosphans ( $\delta_{\text{ipso-C}} = 137.4$  ppm,  $^1J_{\text{PC}} = -12.5$  Hz)<sup>[74, 75]</sup> zeigt eine gute Übereinstimmung. Die eindeutige Zuordnung der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Signale gelingt durch die Aufnahme von zweidimensionalen HH-, CH- und Long-Range-COSY-NMR-Spektren sowie durch einen Vergleich der Dublett-Aufspaltungen einzelner Signale. Im aliphatischen Bereich des

Spektrums von **5** und **7** werden entsprechend der Anzahl chemisch unterschiedlicher Methylgruppen zwei (**5**) bzw. ein (**7**) Signal beobachtet.

Ausgehend von den neutralen Verbindungen wurden die Imidazolium-Salze (**6** + **8**) entweder durch Reaktion von **5** mit einer äquimolaren Menge etherischer Salzsäure oder durch Umsetzung von **7** mit einer äquimolaren Menge einer Suspension von Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in Dichlormethan dargestellt (Schema 3.1).

Das Hydrochlorid **6** wird in glatter Reaktion in quantitativer Ausbeute gebildet. Aufgrund der im Vergleich zum Phosphoratom höheren Basizität erfolgt die Protonierung ausschließlich am Stickstoffatom.

Dagegen verläuft die Darstellung von **8** nicht ohne die Bildung zweier Nebenprodukte, denen aufgrund der chemischen Verschiebung ihrer Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\delta_{\text{P}} = 22.4$ ,  $23.4$  ppm) die Struktur von Phosphonium-Kationen (Abbildung 3.2: **8a**, **8b**) zugewiesen wird.

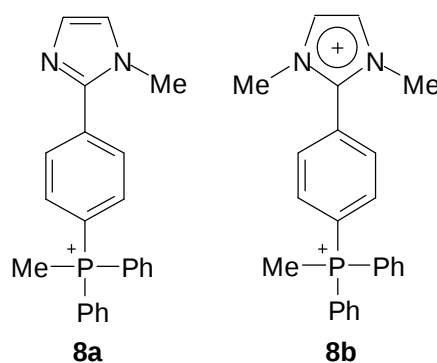


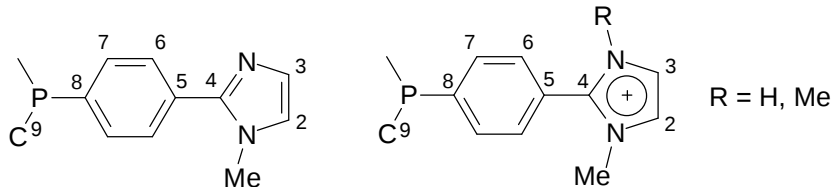
Abbildung 3.2: Nebenprodukte der Reaktion von **7** mit  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$

Durch Waschen mit Diethylether wurde noch vorhandene Ausgangsverbindung **7** vom Produkt abgetrennt; die Nebenprodukte (**8a**, **8b**: zusammen etwa 7%) konnten nicht entfernt werden.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der Signale der kationischen Phosphane **6** und **8** nur geringfügig von denen der neutralen Phosphane **5** und **7**. Da die Protonierung des Phosphoratoms in Arylphosphanen keinen großen Einfluß auf die chemische Verschiebung  $\delta_{\text{P}}$  haben muß ( $\delta_{\text{P}}(\text{Ph}_3\text{P}) = -5.6$  ppm;  $\delta_{\text{P}}(\text{Ph}_3\text{P}^+\text{HBr}^-) = -7.8$  ppm)<sup>[58]</sup>, läßt sich für **6** aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine sichere Aussage über die Art der Protonierung (*P* oder *N*) ableiten.

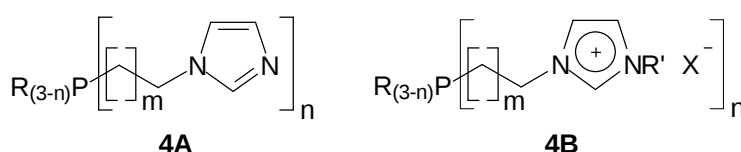
Die Analyse der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **6** und **8** belegt schließlich, daß die Protonierung von **5** an der Imidazol-Gruppe erfolgte. In beiden Fällen lassen sich vergleichbare Trends erkennen. So zeigen die Signale der Kohlenstoffatome C3 und C5 von **6** und **8** eine deutliche Hochfeldverschiebung gegenüber den entsprechenden Signalen der Ausgangsverbindungen **5** und **7** (Abbildung 3.1, Tabelle 2.1.2.1), während die Signale von C8 um ca. 7 ppm nach niedrigem Feld verschoben werden. Die  $^1\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten der zu Phosphor *ipso*-ständigen Kohlenstoffatome C8 und C9 von **5** - **8** liegen im typischen Bereich dreifach koordinierter Phosphane<sup>[75, 76]</sup>. Der Übergang von dreifach koordinierten Phosphanen zu Phosphonium-Salzen wäre mit einer starken Vergrößerung der  $^1\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten verbunden<sup>[75, 76]</sup>.

**Tabelle 2.1.2.1: Ausgewählte  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten für 5 - 8**

|  |                     |                     |                     |                     |                                                           |                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
|                                                                                     | $\delta \text{ C2}$ | $\delta \text{ C3}$ | $\delta \text{ C4}$ | $\delta \text{ C5}$ | $\delta \text{ C8 } (^1\text{J}_{\text{PC}} / \text{Hz})$ | $\delta \text{ C9 } (^1\text{J}_{\text{PC}} / \text{Hz})$ |
| <b>5</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )                                               | 123.1               | 128.7               | 147.5               | 131.3               | 138.9 (13.2)                                              | 137.1 (11.2)                                              |
| <b>6</b> ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )                                                 | 125.9               | 120.6               | 145.6               | 123.6               | 145.2 (15.3)                                              | 136.4 (8.1)                                               |
| <b>7</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )                                               | 123.1               | 128.7               | 147.4               | 131.6               | 138.2 (12.2)                                              | 137.4 (11.2)                                              |
| <b>8</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )                                               | 123.8               | 123.8               | 144.8               | 120.6               | 145.2 (17.3)                                              | 135.9 (11.2)                                              |

## 4 Amphiphile Phosphane mit 1-Imidazolyl- und 1-Imidazolium-alkyl-Seitenketten

Die 1-Imidazoliumalkylphosphane der allgemeinen Formel **4B** enthalten in 1- und 3-Position substituierte Imidazolium-Gruppen.



Sie sind nach dem Vorbild der auf 1,3-Dialkylimidazolium-Ionen basierenden ionischen Flüssigkeiten aufgebaut. Eine Alkylgruppe ist zusätzlich mit terminalen Phosphinogruppen funktionalisiert worden. Durch systematische Variation von Anion- und Kationstruktur sollen sich die Eigenschaften dieser Phosphane – ähnlich den ionischen Flüssigkeiten – maßschneidern und auf den jeweiligen Verwendungszweck gezielt abstimmen lassen. Als Vertreter der Gruppe der amphiphilen Phosphane ist ihre strukturelle Verwandtschaft mit den Liganden vom AMPHOS-Typ (**L1** - **L3**) offensichtlich.

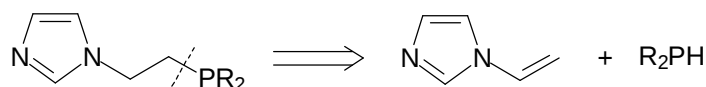
Über Phosphanliganden mit terminalen Imidazolium-Resten vom Typ **4B** ist mit Ausnahme einer Verbindung<sup>[77]</sup> bisher noch nicht in der Literatur berichtet worden. Herrmann et al.<sup>[77]</sup> beschreiben eine aufwendige mehrstufige Synthese, die von 2-(Diphenylphosphoryl)ethylchlorid und Imidazol ausgeht.

Die neutralen 1-Imidazoliumalkylphosphane (**4A**) stellen eine neue Verbindungsklasse dar. Sie sind wichtige Schlüsselverbindungen für die Synthese der kationischen Phosphane **4B** ( $R' = \text{H, Alkyl}$ ).

Im Rahmen dieser Arbeit galt es nun, effiziente Synthesewege zu diesen Verbindungsklassen zu entwickeln.

## 4.1 Synthese neutraler 1-Imidazolyethyl-Phosphane

Für die Darstellung der 1-Imidazolyethyl-Phosphane war eine Synthesemethode wünschenswert, die auf die in großer Vielfalt darstellbaren PH-funktionellen Phosphane zurückgreifen soll und so eine breite Anwendbarkeit der Methode ermöglicht. Retrosynthetisch betrachtet bietet sich die Addition primärer oder sekundärer Phosphane an Olefine an:

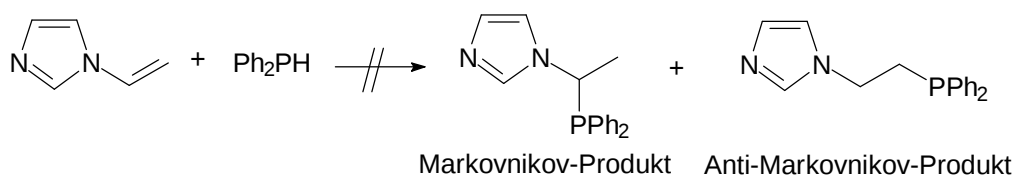


**Schema 4.1: Retrosynthetische Spaltung des Zielmoleküls**

Als ein geradezu idealer Baustein zur Synthese von 1-Imidazoliumethyl-Phosphanen hat sich 1-Vinylimidazol erwiesen, zumal es preiswert (100 ml  $\approx$  28.60 DM (Fluka Chemie AG, 1999) und kommerziell erhältlich ist. Weiterhin ist es thermisch stabil und kann, frisch destilliert, monatelang im Dunkeln aufbewahrt werden, ohne Polymere zu bilden.

### 4.1.1 Addition von sekundären Phosphanen an 1-Vinylimidazol

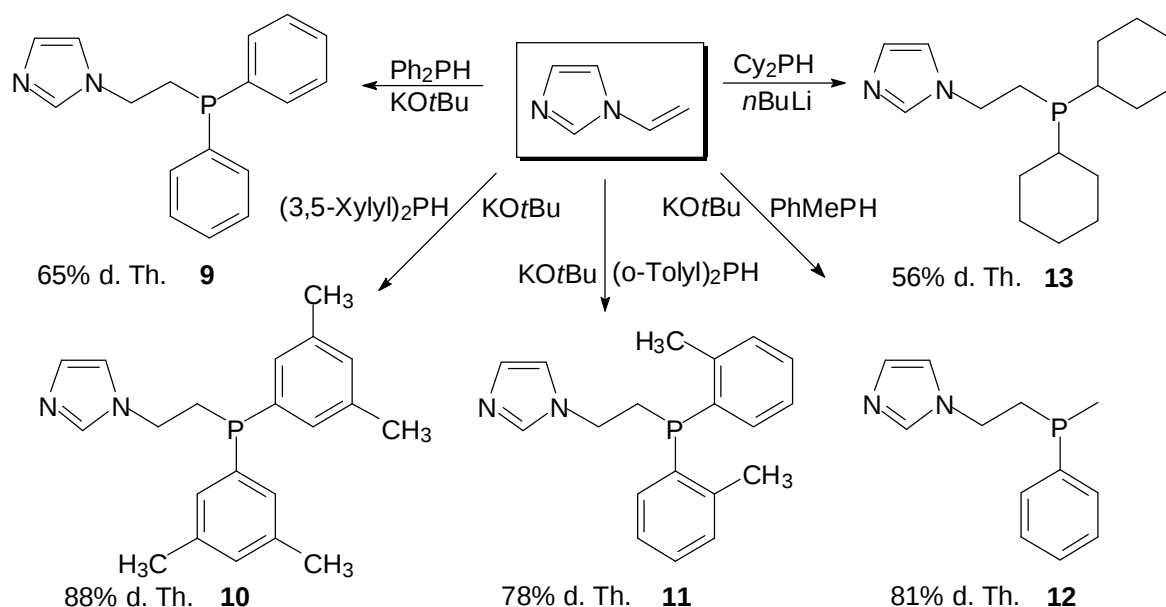
Die ersten Versuche zur Addition von Phosphanen an 1-Vinylimidazol wurden mit Diphenylphosphan in THF bei Raumtemperatur durchgeführt. Prinzipiell sind zwei Reaktionsprodukte vorstellbar die nach der Regioselektivität der Addition als Markovnikov- und Anti-Markovnikov-Produkt bezeichnet werden (Schema 4.2):



**Schema 4.2**

Allerdings konnte auch nach 24-stündiger Reaktionsdauer in einer Mischung der beiden Substrate weder ein Markovnikov- noch Anti-Markovnikov-Produkt nachgewiesen werden.

Erst in Gegenwart von katalytischen Mengen einer starken Base wie Kalium-*tert.*-butylat oder *n*-Butyllithium konnte eine Reihe PH-funktioneller Phosphane an die exocyclische Doppelbindung von 1-Vinylimidazol unter Bildung der tertiären Phosphane **9** - **12** addiert werden (Schema 4.3):



**Schema 4.3: Synthese neuer Liganden (**9** - **13**) durch basenkatalysierte Addition sekundärer Phosphane an 1-Vinylimidazol**

Der Angriff der aus den Phosphanen durch Deprotonierung gebildeten Phosphid-Anionen erfolgt regioselektiv am weniger substituierten Kohlenstoffatom der exocyclischen Doppelbindung von 1-Vinylimidazol unter Bildung der Anti-Markovnikov-Produkte. Dieses Verfahren ermöglicht die Synthese von Phosphanen mit den unterschiedlichsten sterischen und elektronischen Eigenschaften. Um die Anwendbarkeit der Reaktion zu testen wurde zunächst eine Auswahl an sekundären Phosphanen als Substrate eingesetzt und mit einer stöchiometrischen Menge an 1-Vinylimidazol unter Zusatz von 10 mol% Kalium-*tert.*-butylat als Katalysator im THF umgesetzt:

Sterisch wenig anspruchsvolle Phosphane, wie Diphenylphosphan oder das etwas stärker basische Phenylmethylphosphan konnten bereits nach 24 Stunden Reaktionszeit zu über 95% in die gewünschten Produkte (**9** + **12**) überführt werden. Zur Aufarbeitung und Abtrennung der Salzfracht wurden die Phosphane in einem geeigneten Lösungsmittel

aufgenommen und mit Wasser oder Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden bereits sehr reine Produkte erhalten.

Das sterisch sehr anspruchsvolle Bis(*o*-tolyl)phosphan konnte trotz Zusatz einer höheren Katalysatormenge und eines geringen Überschusses an 1-Vinylimidazol als einziges Phosphan nicht vollständig zum Produkt (**11**) umgesetzt werden. Die nicht umgesetzten Edukte wurden durch Destillation im Hochvakuum und Waschen mit wenig kaltem *n*-Hexan vom Produkt (**11**) abgetrennt.

Aliphatische Phosphane benötigen aufgrund ihrer geringeren PH-Acidität<sup>[78]</sup> zur Deprotonierung stärkere Basen als Kalium-*tert*.-butylat. So ließen sich weder Dicyclohexylphosphan noch Dicyclohexylphosphan-Boran-Addukt unter basischer Katalyse mittels Kalium-*tert*.-butylat an 1-Vinylimidazol addieren. Die Verwendung von *n*-Butyllithium als Base ermöglichte innerhalb von 24 Stunden eine vollständige Umsetzung von Dicyclohexylphosphan zum gewünschten Produkt **13**.

Die 1-Imidazolethylphosphane sind nach dieser Methode in guten bis sehr guten Ausbeuten zwischen 50 und 90 % (nach Aufarbeitung) zugänglich.

#### 4.1.2 Charakterisierung der Verbindungen 9 - 13

Die neu synthetisierten Phosphane **9 - 13** wurden elementaranalytisch, massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

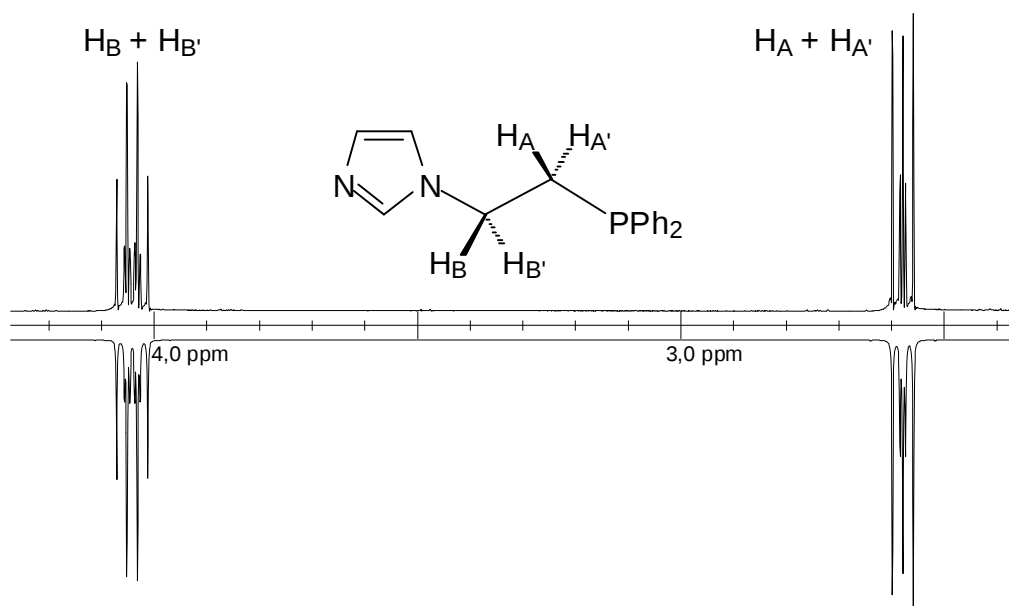
In den Elektronenstoß-Massenspektren (EI) von **9 - 13** lassen sich intensive Signale der Molekülonen mit 65 - 100 % relativer Intensität nachweisen.

Die Bildung der Produkte (**9 - 13**) wurde mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Sie geht mit einer Tieffeldverschiebung der Signale um ca. 15 bis 20 ppm (31 ppm für **12**) gegenüber denen der sekundären Ausgangs-Phosphane einher. Alle  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale liegen im Bereich von  $\delta_{\text{P}} = -8.0$  (**13**) bis  $-41.9$  ppm (**11**). Das *ortho*-substituierte Derivat **11** ( $\delta_{\text{P}} = -41.9$  ppm) zeigt gegenüber den beiden anderen Diaryl-Derivaten (**9**:  $\delta_{\text{P}} = -20.7$  ppm, **10**:  $\delta_{\text{P}} = -20.9$  ppm) eine charakteristische Hochfeldverschiebung. Diese Hochfeldverschiebung wird durch die sterische Kompression und der damit verbundenen, erhöhten Elektronendichte am Phosphoratom („ $\gamma$ -Effekt“) erklärt<sup>[79, 80]</sup>.

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren belegen, daß die Addition der Phosphane an 1-Vinylimidazol unter den gewählten Bedingungen regioselektiv erfolgte, geben aber keinen eindeutigen

Hinweis darauf, ob das Markovnikov- oder das Anti-Markovnikov-Produkt gebildet wurde. Diese Information lässt sich aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren gewinnen:

So zeigen die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **9** - **13** charakteristische Signale von  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$  Brücken (Abb. 10 + 11), aber keine Signale, die auf  $\text{N-CH}(\text{CH}_3)\text{-P}$  Gruppen hindeuten. Die Verbindungen **9** - **11** und **13** besitzen  $\text{C}_s$ -Symmetrie (Abbildung 4.1) und die Atome  $\text{H}_\text{A}$  und  $\text{H}_\text{B}$  können durch Spiegelung an der Symmetrieebene, die von  $\text{C}_\text{B}$ ,  $\text{C}_\text{A}$  und  $\text{P}$  aufgespannt wird, in  $\text{H}_{\text{A}'}$  und  $\text{H}_{\text{B}'}$  überführt werden. Durch die zusätzliche Spin-Kopplung mit dem  $^{31}\text{P}$ -Atomkern repräsentieren sie den  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Teil eines  $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$ -Spinsystems ( $\text{A}$ ,  $\text{B}$  =  $^1\text{H}$ ,  $\text{X}$  =  $^{31}\text{P}$ ). Um Informationen über die bevorzugte Konformation der Liganden in Lösung zu erhalten wurde das Spinsystem am Beispiel von Ligand **9** durch iterative Simulation detailliert ausgewertet. Dazu wurden die Parameter  $\delta_\text{H}$ ,  $^2\text{J}_{\text{HH}}$ ,  $^3\text{J}_{\text{HH}}$ , und  $\text{J}_{\text{PH}}$  variiert, bis eine optimale Anpassung an das experimentelle Spektrum erreicht war. Das Ergebnis der Simulation ist in Tabelle 4.1.2.1 und Abbildung 4.1 dargestellt:



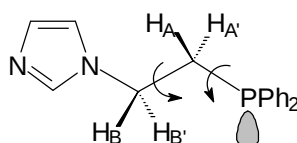
**Abbildung 4.1:** Experimentelles (positive Signale) und simuliertes (negative Signale) 400.1 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) der Ethylen-Brücke von **9**

Die geminalen  $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten wurden in Übereinstimmung mit literaturbekannten Daten<sup>[61]</sup> mit negativen Vorzeichen versehen. Die ermittelten  $^1\text{H}$ -NMR-Daten erlauben eine Konformationsanalyse der Ethylen-Brücke.

**Tabelle 4.1.2.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Ethylenbrücke von 9**

| J [Hz]                 | $\delta_{\text{H}}$ [ppm] | $\text{H}_{\text{A}}$ | $\text{H}_{\text{A}'}$ | $\text{H}_{\text{B}}$ | $\text{H}_{\text{B}'}$ |
|------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| $\text{H}_{\text{A}}$  | 2.579                     |                       |                        |                       |                        |
| $\text{H}_{\text{A}'}$ | 2.579                     | -11.96                |                        |                       |                        |
| $\text{H}_{\text{B}}$  | 4.042                     | 5.86                  | 10.04                  |                       |                        |
| $\text{H}_{\text{B}'}$ | 4.042                     | 10.04                 | 5.86                   | -12.40                |                        |
| $\text{P}_{\text{X}}$  |                           | 0.10                  | 0.10                   | 7.77                  | 7.77                   |

Die Größe der vicinalen  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung ist nach der Karplus-Kurve<sup>[61]</sup> vom Diederwinkel  $\varphi$  der koppelnden Kerne abhängig. Für  $\varphi = 0$  und  $180^\circ$  werden große Werte zwischen 8 und 14 Hz gefunden. Bei  $\varphi = 90^\circ$  durchläuft die Kurve ein Minimum mit Kopplungskonstanten zwischen -1 und 2 Hz. Für frei drehbare C-C-Bindungen wird eine gemittelte Kopplungskonstante von ca. 7 Hz erwartet. Der große Unterschied der  $^3J_{\text{AB-}}$  und  $^3J_{\text{AB'}}$ -Kopplungskonstanten ist mit einer deutlich bevorzugten *trans*-ständigen Anordnung von Imidazol- und Diphenylphosphino-Gruppe vereinbar (Abbildung 4.2).

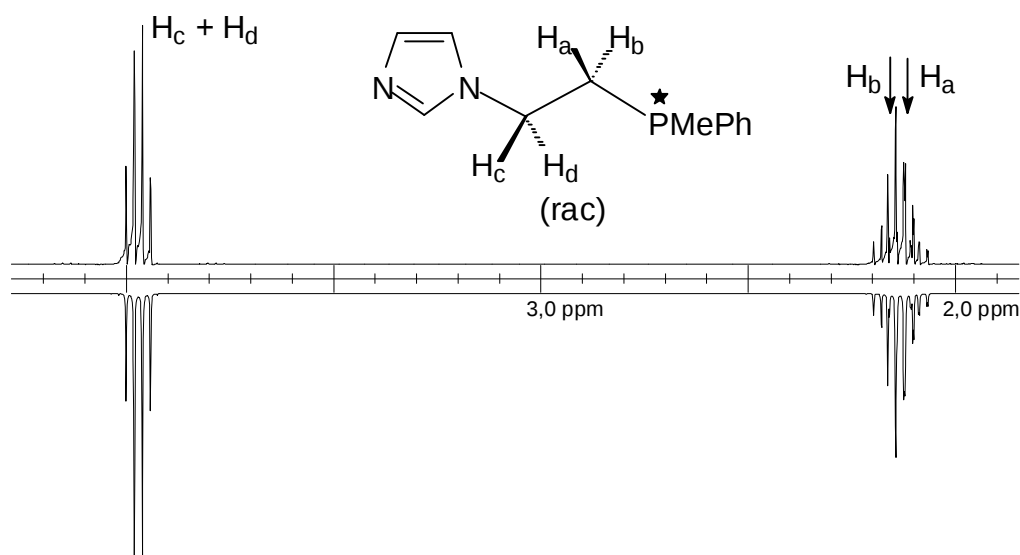


**Abbildung 4.2: bevorzugte Konformation von 9 in Lösung ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )**

Die  $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante zeigt eine Winkelabhängigkeit zwischen dem Proton und dem freien Elektronenpaar des Phosphoratoms. Zum Elektronenpaar *cis*-ständige Protonen zeigen eine große (im Bereich um 25 Hz), *trans*-ständige eine kleine (im Bereich um 0 Hz) Kopplungskonstante<sup>[81]</sup>. Offensichtlich wird das in Abbildung 4.2 abgebildete Rotamer mit einer *trans*-ständigen Anordnung des Elektronenpaares zu  $\text{H}_{\text{A}}$  und  $\text{H}_{\text{A}'}$  bevorzugt eingenommen. Die größere  $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplung unterstützt diese These. Durch diese Anordnung

werden sterische Wechselwirkungen zwischen den Phenylresten und den Wasserstoffatomen  $H_B$  und  $H_B'$  vermieden.

Die Verbindung **12** fällt bei der Synthese als racemisches Gemisch beider Enantiomerenpaare ( $R_P + S_P$ ) an. Durch die asymmetrische Substitution des Phosphoratoms zeigt das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **12** ein abweichendes Aufspaltungsmuster für die  $N-CH_2-CH_2-P$  Brücke. Alle Protonen der Brücke sind jetzt chemisch und magnetisch inäquivalent (diastereotop) und bilden durch die zusätzliche Kopplung mit dem Phosphorkern ein ABCDX-Spinsystem ( $X = ^{31}P$ ). Eine Kopplung mit den Protonen der Methylgruppe wird nicht beobachtet. Auch dieses Spinsystem wurde mit den oben gemachten Vorgaben simuliert. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.3 dargestellt:



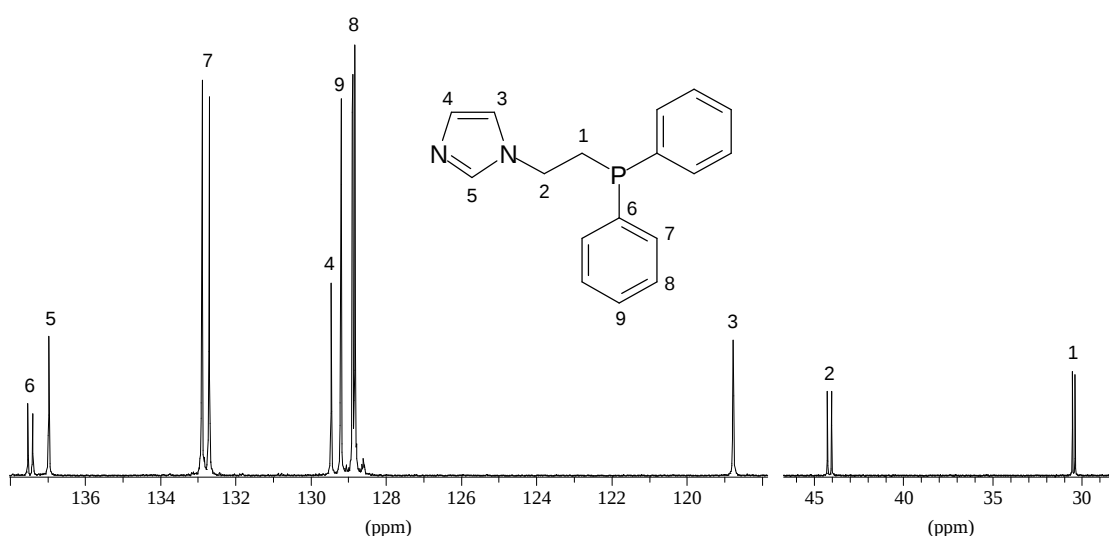
**Abbildung 4.3:** Experimentelles (positive Signale) und simuliertes (negative Signale) 400.1 MHz  $^1H$ -NMR-Spektrum ( $CD_2Cl_2$ , 298 K) der Ethylen-Brücke von **12**

Mit zunehmender Entfernung der  $CH_2$ -Gruppen vom Chiralitätszentrum verringern sich die Unterschiede in den chemischen Verschiebung der geminalen Protonen.  $H_c$  und  $H_d$  sind beinahe wieder zueinander isochron. Die berechneten  $^3J_{HH'}$ ,  $^2J_{PH'}$  und  $^3J_{PH}$ -Kopplungskonstanten von **12** (Tabelle 4.1.2.2) zeigen vergleichbare Trends wie in Verbindung **9**.

Tabelle 4.1.2.2:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Ethylenbrücke von **12**

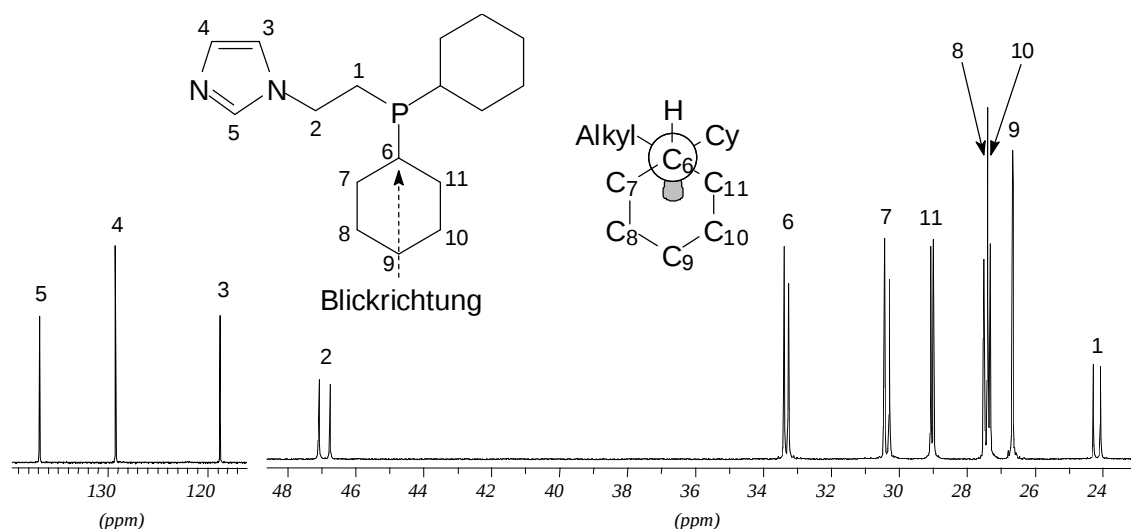
| J [Hz]         | $\delta_{\text{H}}$ [ppm] | H <sub>A</sub> | H <sub>B</sub> | H <sub>C</sub> | H <sub>D</sub> |
|----------------|---------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| H <sub>A</sub> | 2.111                     |                |                |                |                |
| H <sub>B</sub> | 2.156                     | -13.66         |                |                |                |
| H <sub>C</sub> | 3.968                     | 6.46           | 9.40           |                |                |
| H <sub>D</sub> | 3.974                     | 9.72           | 5.86           | -14.55         |                |
| P <sub>X</sub> |                           | -1.06          | -0.23          | 7.40           | 8.35           |

Entsprechend ihrer Struktur und Symmetrie enthalten die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **9** - **13** zwischen 9 und 12 Signale, die teilweise durch Spin-Spin-Kopplung mit dem  $^{31}\text{P}$ -Atomkern aufgespalten sind. In allen Spektren finden sich charakteristische Signale für N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P Brücken die durch  $^{31}\text{P}$ -Kopplung in Dubletts (z.B. **9**:  $^1J_{\text{PC}} = 14.2$  Hz (C1),  $^2J_{\text{PC}} = 24.4$  Hz (C2)) aufspalten. Durch die Aufnahme eines DEPT(135)-Spektrums erscheinen diese Signale mit negativer Amplitude und können so leicht von den Methylgruppen unterschieden werden. Für die Imidazolium-Ringe beobachtet man drei Singulets (z.B. **9**: C3, C4, C5), die aufgrund ihrer chemischen Verschiebung und zusätzlich durch die Aufnahme eines Long-Range-2D-CH-COSY-NMR-Spektrums eindeutig zugeordnet werden konnten. Die chemische Verschiebung der drei Signale ist von der Substitution des Phosphoratoms (**9** - **13**) weitgehend unabhängig.

Abbildung 4.4: 100.6 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **9** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

Die Phenyl-, 3,5-Xylyl- und o-Tolyl-Ringe der Verbindungen **9** - **11** sind aufgrund der Molekülsymmetrien ( $C_s$ ) im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ununterscheidbar. Durch die freie Rotation der Ringe um die P-C-Achse werden je nach Art der Substitution 4 (**9**, **10**, **12**) oder 6 (**11**) aromatische Signale beobachtet die teilweise Dublettaufspaltungen zeigen.

Auch Verbindung **13** besitzt eine Spiegelebene, die beide Cyclohexylringe ineinander überführt. Sie sind enantiotop und können im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht unterschieden werden. Nach Untersuchungen von Gordon und Quin<sup>[82, 83]</sup> nehmen bereits „kleine“ Gruppen wie  $\text{PH}_2$  oder  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$  im monosubstituierten Cyclohexan ganz bevorzugt die äquatoriale Position ein. Es erscheint daher vernünftig, für **13** ausschließlich die äquatorialen Konformere zu betrachten. Wie die Newman-Projektion eines Cyclohexylrings von **13** zeigt (Abbildung 4.5), existiert keine Spiegelebene die gegenüberliegende C-Atome ( $\text{C}7/\text{C}11$  und  $\text{C}8/\text{C}10$ ) ineinander überführt. Sie sind zueinander diastereotop.



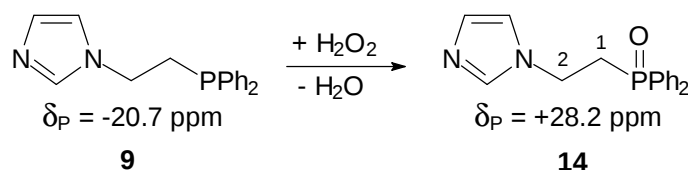
**Abbildung 4.5:** 100.6 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **13**, Newman-Projektion entlang der  $\text{C}_{\text{Cy}}$ -P-Achse

Für die Cyclohexylringe von **13** werden deshalb 6 unterschiedliche Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet von denen 5 ( $\text{C}6$ :  $^1J_{\text{PC}} = 13.2$  Hz;  $\text{C}7$ :  $^2J_{\text{PC}} = 15.3$  Hz;  $\text{C}8$ :  $^3J_{\text{PC}} = 11.2$  Hz;  $\text{C}10$ :  $^3J_{\text{PC}} = 7.1$  Hz;  $\text{C}11$ :  $^2J_{\text{PC}} = 8.1$  Hz) eine Dublett-Aufspaltung durch Kopplung mit dem Phosphorkern aufweisen.  $\text{C}6$  kann durch die Aufnahme eines DEPT(135)-NMR-Spektrums eindeutig identifiziert werden.  $\text{C}9$  lässt sich anhand fehlender Aufspaltung und geringer Signalintensität von den anderen Signalen unterscheiden.  $\text{C}7$  und  $\text{C}11$  können durch die zusätzliche Aufnahme eines 2D-HH- und 2D-CH-COSY-NMR-Spektrums zugeordnet werden. Die sich überlagernden Signale von  $\text{C}8$  und  $\text{C}10$  können nur aufgrund der Größe ihrer Dublettaufspaltung und Vergleich mit Literaturwerten<sup>[84]</sup> zugeordnet werden.

Es fällt auf, daß die  $^2J_{PC}$  und  $^3J_{PC}$ -Kopplungskonstanten der Kohlenstoffatome der C7-C8-Bindung wesentlich größer sind als die der C11-C10-Bindung. Beide Bindungen besitzen den gleichen Dihedralwinkel mit der P-C-Bindung. Für die Diskrepanz wird die Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphor verantwortlich gemacht. Offensichtlich ist ein Rotamer, in dem die C7-C8 Bindung dem freien Elektronenpaar näher ist, energetisch bevorzugt.

#### 4.1.3 Darstellung, Charakterisierung und Röntgenstrukturanalyse des Oxids von **9**

Durch Umsetzung von **9** mit verd. Wasserstoffperoxid-Lösung konnte das Phosphanoxid **14** in quantitativer Ausbeute erhalten werden.



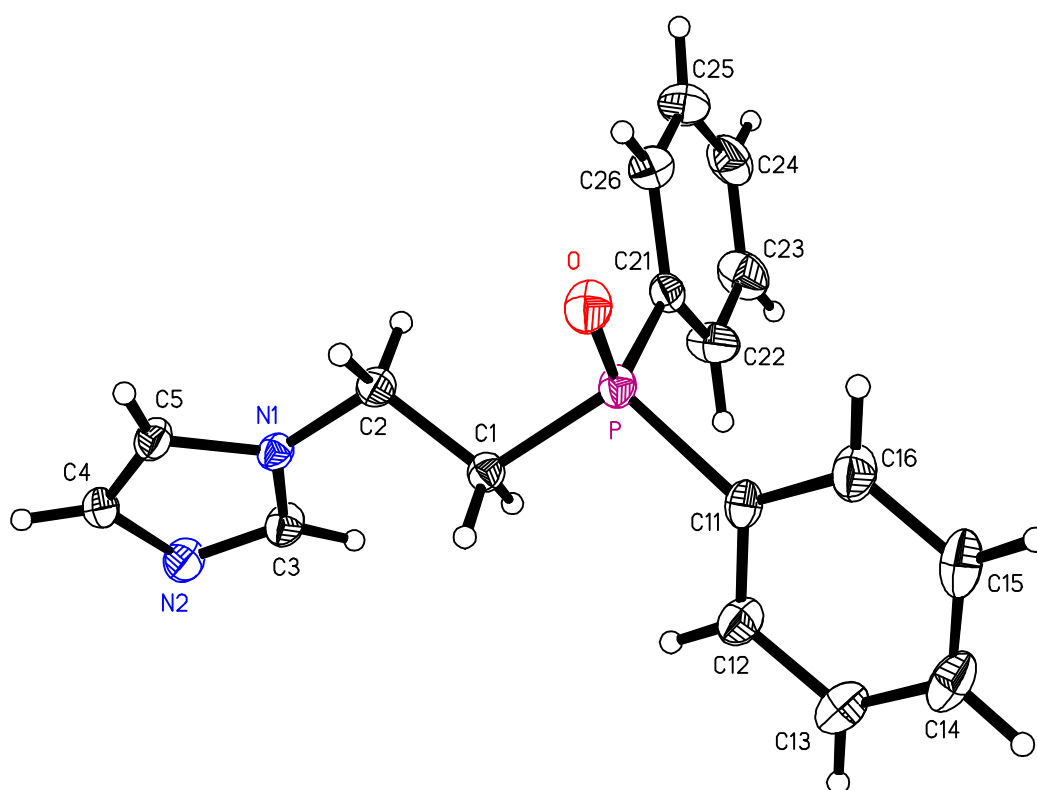
Schema 4.4: Oxidation von **9** mit  $\text{H}_2\text{O}_2$

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des Phosphanoxids **14** ( $\delta_P = +28.2$  ppm) liegt im Vergleich zu seiner Ausgangsverbindung um ca. 49 ppm nach tiefem Feld verschoben. Phosphanoxide weisen üblicherweise chemische Verschiebungen zwischen +15 und +65 ppm auf<sup>[58]</sup>. Die Bildung von Phosphanoxiden ist mit einer drastischen Erhöhung der  $^1J_{PC}$ -Kopplungskonstanten verbunden<sup>[76]</sup>. Im vorliegenden Fall betragen die  $^1J_{PC}$ -Kopplungen für die aromatischen *ipso*-Kohlenstoffatome 99.7 Hz (vgl. **9**:  $^1J_{PC} = 12.2$  Hz) und 69.2 Hz für das Kohlenstoffatom C1 (vgl. **9**:  $^1J_{PC} = 14.2$  Hz). Für das an den Imidazolring gebundene Kohlenstoffatom C2 wird im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett beobachtet.

Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels einer gesättigten Lösung von **14** in Ethylacetat konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Das Phosphanoxid **14** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden gelöst und gegen  $F^2$  nach der Vollematrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die H-Atome wurden aus der Differenz-Fourier Synthese entnommen und isotrop verfeinert. Die

Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in Tabelle 4.1.3.1, Tabelle 1.1.2.1 und Abbildung 4.6 zusammengefaßt.

Die Röntgenstrukturanalyse belegt, daß die Addition der P-H-funktionellen Phosphane an die exocyclische Doppelbindung von 1-Vinylimidazol nach Anti-Markovnikov erfolgte und bestätigt die aus der Analyse der NMR-Daten abgeleiteten Strukturvorschläge. Sowohl der Imidazolring, als auch die beiden Phenylgruppen können innerhalb der Fehlerabweichungen ( $3\sigma$ -Niveau) als planar angesehen werden.



**Abbildung 4.6:** Festkörperstruktur von 14, Schwingungsellipsoide mit 20 % Wahrscheinlichkeit

Die Phenylringe sind gleichsinnig gegeneinander verdreht angeordnet, sie schneiden die Ebene, die von den zu Phosphor *ipso*-ständigen Kohlenstoffatomen aufgespannt wird (C1, C11, C21), unter Winkeln von  $55.1(1)^\circ$  und  $78.9(1)^\circ$ . Das Phosphoratom hat eine verzerrt tetraedrische Geometrie, bei der alle O-P-C-Valenzwinkel (Mittelwert:  $113.3(9)^\circ$ ) signifikant größer als die vergleichbaren C-P-C-Valenzwinkel (Mittelwert:  $105.3(5)^\circ$ ) sind. Die einzelnen P-C Bindungslängen zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen P-C( $sp^3$ )- und P-

C(sp<sup>2</sup>)-Bindungen. Diese Strukturparameter lassen sich mit denen des orthorhombischen Triphenylphosphanoxids<sup>[85]</sup> gut vergleichen.

**Tabelle 4.1.3.1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in 14**

|       |          |         |          |
|-------|----------|---------|----------|
| P-O   | 1.477(2) | P-C1    | 1.803(3) |
| P-C11 | 1.808(3) | P-C21   | 1.811(3) |
| C1-C2 | 1.520(3) | N1-C2   | 1.461(3) |
| N1-C3 | 1.343(3) | N1-C5   | 1.365(3) |
| N2-C3 | 1.309(3) | N2-C4   | 1.367(3) |
| C4-C5 | 1.344(4) | C11-C12 | 1.385(4) |

**Tabelle 4.1.3.2: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel (°) in 14**

|            |          |             |          |
|------------|----------|-------------|----------|
| O-P-C1     | 114.1(1) | O-P-C11     | 113.7(1) |
| O-P-C21    | 112.3(1) | C1-P-C11    | 105.9(1) |
| C1-P-C21   | 104.8(1) | C11-P-C21   | 105.4(1) |
| P-C1-C2    | 110.7(2) | N1-C2-C1    | 112.0(2) |
| C2-N1-C3   | 127.2(2) | C2-N1-C5    | 126.4(2) |
| C3-N1-C5   | 106.3(2) | N1-C3-C2    | 112.7(2) |
| C3-N2-C4   | 104.1(2) | N2-C4-C5    | 110.9(2) |
| N1-C5-C4   | 106.0(2) | O-P-C1-C2   | 50.5(2)  |
| P-C1-C2-N1 | 179.5(2) | C3-N1-C2-C1 | -45.8(4) |

Die Bindungslängen des Imidazol-Rings weichen nicht signifikant von denen des unsubstituierten Imidazols<sup>[86]</sup> ab.

Der Imidazolring und die Diphenylphosphanoxid-Gruppe befinden sich zueinander in antiperiplanarer Anordnung an der von C1 und C2 gebildeten Ethylen-Brücke. Der P-C1-C2-N1-Torsionswinkel beträgt annähernd 180°. Die Festkörperkonformation von **14** ist mit der bevorzugten Konformation von Ligand **9** in Lösung identisch.

In der Festkörperstruktur kommt es zur Ausbildung von zwei schwachen intermolekularen Kontakten zwischen translationssymmetrischen Molekülen (Symmetrie: x+1,y,z) entlang der kristallographischen a-Achse (Abbildung 4.7, Tabelle 4.1.3.3).

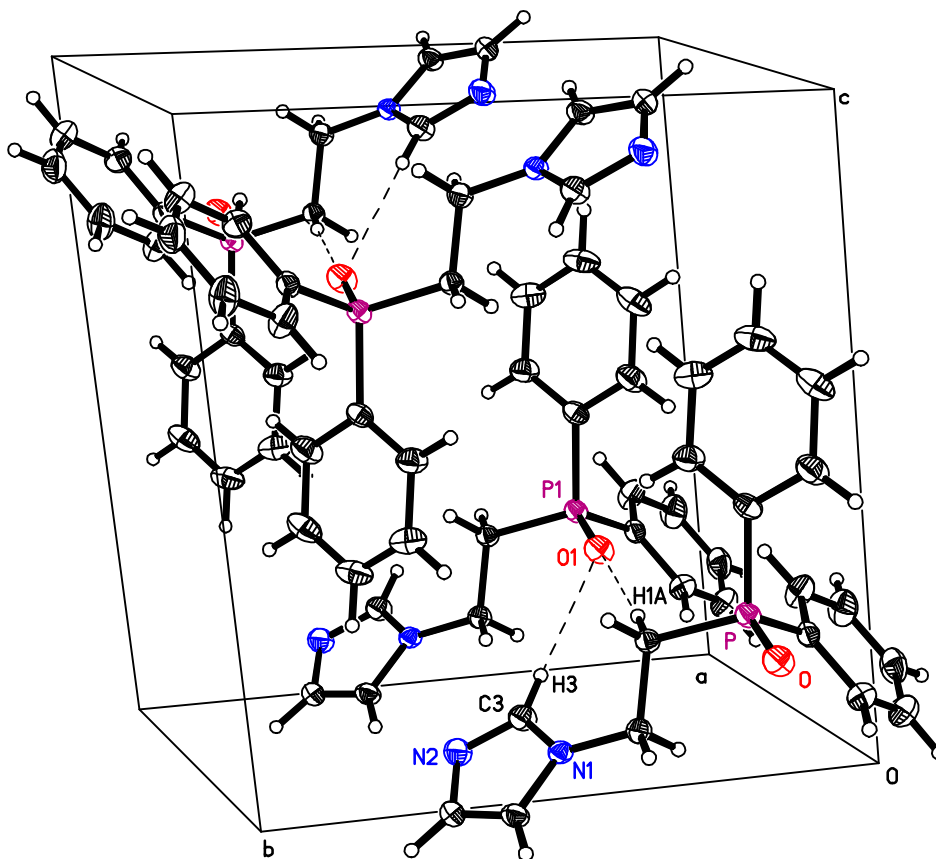


Abbildung 4.7: Packungsdiagramm von 14

Durch C-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen werden die Moleküle zu Ketten entlang der a-Achse gebunden. Dabei tritt das O1-Atom in Wechselwirkung mit den H1A- und H3-Atomen des benachbarten Moleküls unter Bildung eines siebengliedrigen  $N_2 = R_2^1(7)$  Ringes<sup>[87]</sup>. Zur Klassifizierung dieser Wasserstoffbrückenbindungen wird in der Tabelle 4.1.3.3 der Distanz-Parameter  $d$  nach Taylor und Kennard<sup>[88]</sup> mit angegeben, der die Differenz aus der Summe der van der Waals Radien beteiligter Atome<sup>[89]</sup> und der Länge der jeweiligen Wasserstoffbrückenbindung angibt:

Tabelle 4.1.3.3: Geometrie ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) der intermolekularen Kontakte von 14

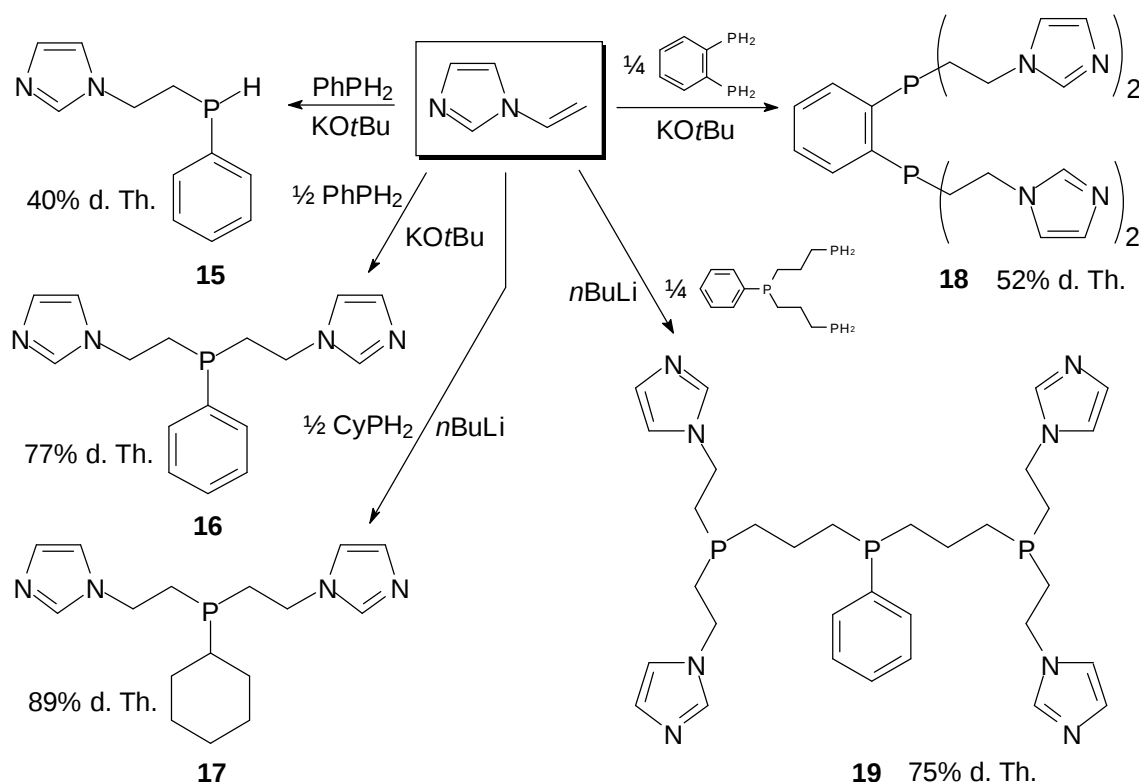
| $D - H \cdots A$     | $D - H$ | $H \cdots A$ | $D \cdots A$ | $D - H \cdots A$ | $d$  |
|----------------------|---------|--------------|--------------|------------------|------|
| C1 - H1A $\cdots$ O1 | 0.95(2) | 2.47(2)      | 3.406(3)     | 171(2)           | 0.23 |
| C3 - H3 $\cdots$ O1  | 0.91(3) | 2.59(3)      | 3.474(4)     | 164(2)           | 0.11 |

Von den beiden Wasserstoffatomen H1A und H3 besitzt das leicht azidifizierte Wasserstoffatom H3 den größeren Abstand zum Sauerstoffatom. Beide Distanz-Parameter liegen im Bereich der Durchschnittswerte, die für C-H...O Kontakte gefunden werden. Starke Kontakte mit  $d > 0.3$  werden im allgemeinen nur selten beobachtet<sup>[88]</sup>. Die C-H...O Winkel liegen im idealen Bereich um  $180^\circ$ .

#### 4.1.4 Addition von primären Phosphanen an 1-Vinylimidazol

Das oben beschriebene Verfahren lässt sich auch zur Synthese von Phosphanen mit mehreren 1-Imidazolethyl-Gruppen einsetzen:

Der Aufbau von bi- und tetra-funktionalisierten 1-Imidazolethyl-Phosphanen gelingt ausgehend von primären und diprimären Phosphanen. Hierbei ist die hohe Regioselektivität der Additionsreaktion für die Synthese der Phosphane entscheidend. Weil jede einzelne Addition von 1-Vinylimidazol selektiv nach Anti-Markovnikov abläuft, kommt es von vornherein nicht zur Bildung von regioisomeren Nebenprodukten. Werden primäre Phosphane als Ausgangssubstanzen eingesetzt, so können monofunktionalisierte sekundäre Phosphane oder bifunktionalisierte tertiäre Phosphane erhalten werden (Schema 4.5):



**Schema 4.5: Synthese neuer Liganden (15 - 19) durch basenkatalysierte Addition primärer und diprimärer Phosphane an 1-Vinylimidazol**

Ausgehend von Phenylphosphan wurden die Phosphane **15** und **16** durch Addition von einem bzw. zwei Äquivalenten 1-Vinylimidazol unter Verwendung katalytischer Mengen an Kalium-*tert.*-butylat in THF dargestellt. **15** fällt hierbei als Gemisch mit Phenylphosphan und **16** (zusammen weniger als 10%) an. Die Isolierung von **15** gelingt mittels fraktionierter

Vakuumdestillation. Der Ligand **16** wurde nach wäßriger Aufarbeitung des Reaktionsansatzes in 77%-iger Ausbeute isoliert.

Die Umsetzung von 1-Vinylimidazol und Cyclohexylphosphan zu **17** gelingt unter Verwendung von katalytischen Mengen an *n*-Butyllithium als Base (vgl. Darstellung von **13**). **17** konnte in 89%-iger Ausbeute isoliert werden.

Diphosphane mit definierten Bißwinkeln werden als Liganden in vielen Bereichen der homogenen Katalyse eingesetzt. Ausgehend von 1,2-Diphosphinobenzol wurde der vierfach funktionalisierte Diphosphanligand **18** synthetisiert. Zur vollständigen Umsetzung war eine höhere Konzentration an Kalium-*tert.*-butylat und ein geringer Überschuß (4.3 Äquivalente) 1-Vinylimidazol nötig. Nach 5-tägiger Reaktionszeit wurde eine vollständige Umsetzung des 1,2-Diphosphinobenzols bei Raumtemperatur erreicht. Nach der Aufarbeitung der Reaktionslösung wurde **18** in 52%-iger Ausbeute isoliert.

Auch tetra-funktionalisierte Triphosphanliganden sind nach dieser Methode aus diprimär-tertiären Phosphanen darstellbar. Der Triphosphanligand **19** konnte nach zweitägiger Reaktionszeit in 75%-iger Ausbeute durch Umsetzung von Bis(3-phosphinopropyl)-phenylphosphan mit 4 Äquivalenten 1-Vinylimidazol synthetisiert werden.

#### 4.1.5 Charakterisierung der Phosphane **15** - **19**

In den Elektronenstoß-Massenspektren (EI) der Phosphane **15** - **17** werden Signale der Molekülonen beobachtet. Die tetrafunktionalisierten Di- und Triphosphane **18** und **19** lassen sich hingegen nicht mehr unzersetzt verdampfen. In ihren Spektren werden Fragmentionen registriert, die durch Abspaltung eines  $C_5H_7N_2$ -Radikals ( $\alpha$ -Spaltung) aus den Molekülen entstanden sind.

Die Verbindungen **16** bis **18** zeigen im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum jeweils ein Singulett in dem für tertiäre Phosphane erwarteten Bereich zwischen -23 und -42 ppm. Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von **15** zeigt das Dublett eines Multipletts bei  $\delta_P = -60.6$  ppm mit einer großen  $^1J_{PH}$ -Kopplung von 209 Hz. Die chemische Verschiebung und die Größe der Aufspaltung ist für sekundäre Phosphane sehr charakteristisch. Der Ligand **19** besitzt zwei Arten unterschiedlich substituierter Phosphoratome. Unter den Standardmeßbedingungen (SFO1 = 161.98 MHz, TD = 65536, SW = 401 ppm, SI = 32768) werden nur zwei Singuletts bei -25.4 und -36.3 ppm beobachtet.

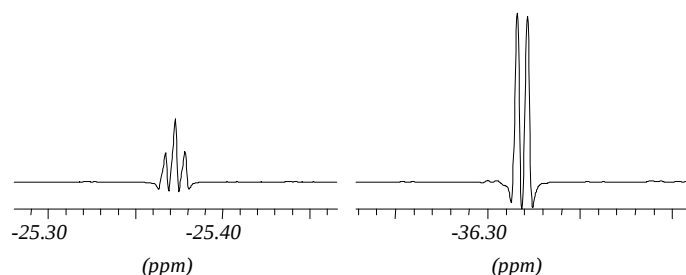


Abbildung 4.8: Hochauflöstes 162.0 MHz  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **19** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

Durch Auflösungsverbesserung (SFO1 = 161.98 MHz, TD = 23215, SW = 18 ppm, Lorentz-Gauß-enhance (LB = -1 Hz, GB = 50 %), Zero-Filling (SI = 65536)) konnten die Signale (Abbildung 4.8) in ein Triplet (-25.4 ppm) und ein Dublett (-36.3 ppm) mit einer sehr kleinen  $^4J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten von 0.90 Hz aufgelöst werden.

Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Phosphane **15** bis **17** zeigen erwartungsgemäß sieben (**15**, **16**) oder drei (**17**) Signale im aromatischen Bereich, die von den Phenyl- und Imidazolyl-Gruppen stammen. Im aliphatischen Bereich des Spektrums werden zwei (**15**, **16**) oder sechs (**17**) Signale beobachtet. Der Cyclohexyrling von **17** liefert diesmal (vgl. **13**) vier Signale, denn die Molekülspiegelebene unterteilt den Ring in zwei enantiotope Teile, die im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht unterschieden werden können. Das vierfach funktionalisierte Diphosphan **18** zeigt aufgrund seiner hohen Symmetrie ( $\text{C}_{2v}$ ) im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur 8 Signale (Abbildung 4.9).

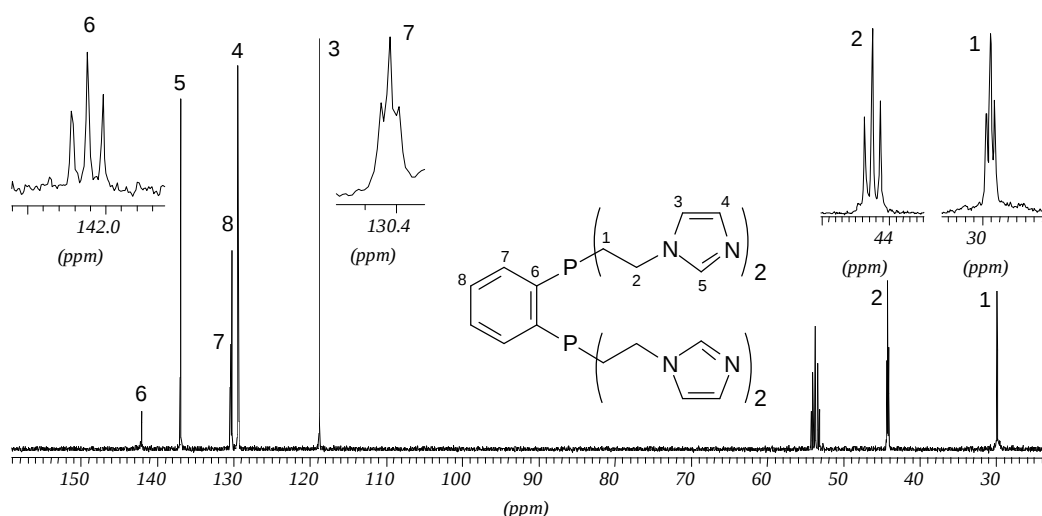
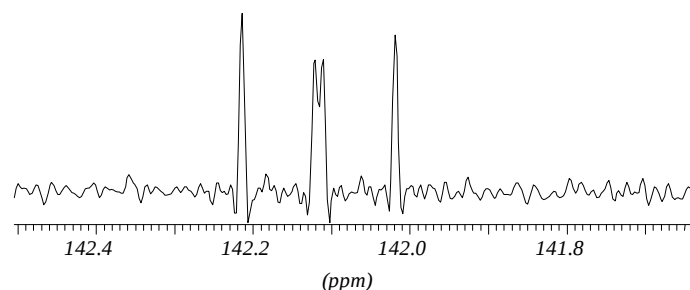


Abbildung 4.9: 100.6 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **18** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

Die Signale der Imidazolyl-Ringe (C3 - C5) und das Signal von C8 weisen keine Aufspaltung durch Spin-Spin-Kopplung mit den Phosphorkernen auf. Die restlichen Kohlenstoffatome (C1, C2, C6 und C7) repräsentieren X-Teile von ABX-Spinsystemen ( $A, B = {}^{31}\text{P}$ ,  $X = {}^{13}\text{C}$ ). Ist die Isotopenverschiebung  $\Delta\nu_{AB}$  sehr klein und die Kopplungskonstante  ${}^3J_{PP}$  ( $> 100\text{ Hz}$ ) sehr groß, so werden, wie im vorliegenden Fall, Triplets höherer Ordnung<sup>[90]</sup> beobachtet. Für  $\Delta\nu_{AB} = 0$  geht das ABX-Spinsystem in ein AA'X-Spinsystem ( $A = A' = {}^{31}\text{P}$ ,  $X = {}^{13}\text{C}$ ) über. Für das phosphorgebundene Kohlenstoffatom C6 ist die  ${}^{31}\text{P}$ -Isotopenverschiebung  $\Delta\nu_{AB}$  offenbar ausreichend groß, um eine weitere Auflösung des Triplets (Abbildung 4.10) zu erreichen.



**Abbildung 4.10: Ausschnitt aus dem 100.6 MHz  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **18** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , Lorentz-Gauß-enhance (LB = -1 Hz, GB = 50 %), SI = 131072, TD = 65536)**

Von den theoretisch aus sechs Linien bestehenden X-Teil sind nur vier zu erkennen. Die äußeren Linien besitzen eine zu geringe Intensität um sie vom Grundrauschen zu unterscheiden. Eine Auswertung nach 1. Ordnung ist hier nicht möglich, aber aus dem Abstand der äußeren Linien (intensiveres Linienpaar) kann die Summe der Kopplungskonstanten  $N = |J_{AX} + J_{BX}|$  ermittelt (C6:  $N = 20.4\text{ Hz}$ ) werden. Für die Signale der Ethylen-Brücken (C1:  $N = 10.2\text{ Hz}$ ; C2:  $N = 23.4\text{ Hz}$ ) werden Triplets höherer Ordnung beobachtet. Die Signale der Imidazolyl-Ringe (C3 - C5) erscheinen erwartungsgemäß als Singulets. Sie können aufgrund ihrer Intensität und charakteristischen chemischen Verschiebung leicht von den anderen Signalen unterschieden werden.

Der Ligand **19** kann durch eine Spiegelebene symmetrisch in zwei Hälften unterteilt werden. Die effektive  $C_s$ -Symmetrie geht in der  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie durch die Betrachtung einzelner  ${}^{13}\text{C}$ -Atomkerne verloren. Die C-Atome repräsentieren hier X-Teile von ABMX-Spinsystemen ( $A, B, M = {}^{31}\text{P}$ ,  $X = {}^{13}\text{C}$ ). Durch die fehlende Spin-Spin-Kopplung zu weit entfernten Phosphorkernen werden effektiv nur AMX- und AX-Spinsysteme beobachtet.

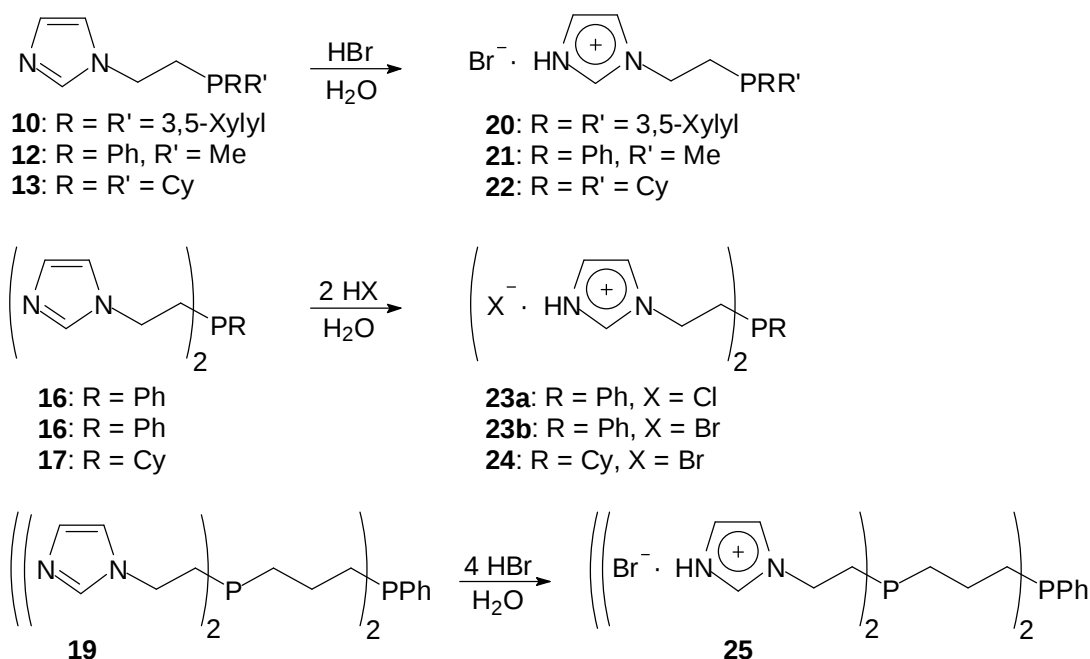


## 4.2 Synthese kationischer 1-Imidazolethyl-Phosphane

### 4.2.1 Synthese wasserlöslicher 1-Imidazoliumethyl-Phosphane

Durch Einwirkung von stöchiometrischen Mengen an Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf die 1-Imidazolethyl-Phosphane sollte eine selektive Protonierung des terminalen Stickstoffatoms der Imidazolylringe möglich sein. Voraussetzung ist, daß die Basizität der Imidazolyl-Seite (z.B.:  $pK_a(1\text{-}n\text{-Butylimidazol}) = 7,16^{[94]}$ ) die der Phosphan-Seite der Liganden übertrifft. Dies sollte für alle Phenylphosphan-Derivate<sup>[95, 96]</sup> ( $pK_a(\text{Ph}_3\text{P}) = 2,73$ ;  $pK_a(\text{EtPPh}_2) = 2,62$ ;  $pK_a(\text{Et}_2\text{PPh}) = 6,25$ ) zutreffen.

So wurde eine Auswahl unterschiedlicher Phosphane (Alkyldiphenylphosphan-Derivate, Dialkylphenylphosphan-Derivate, Trialkylphosphan-Derivate) mit verschiedenen elektronischen und sterischen Eigenschaften und unterschiedlicher Anzahl an 1-Imidazolyl-Gruppen mit Bromwasserstoffsäure oder Salzsäure umgesetzt (Schema 4.6).

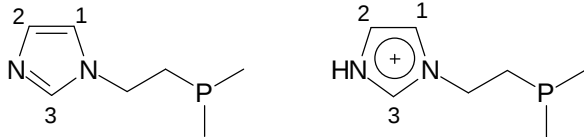


Schema 4.6: Synthese der kationischen Phosphane 20 - 25

Die Umsetzungen erfolgten durch Hinzugabe äquimolarer Mengen wäßriger Säurelösungen zu den jeweiligen Phosphanen oder durch Extraktion organischer Lösungen der Phosphane mit wäßriger Säurelösung.

Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der kationischen Phosphane (Tabelle 4.2.1.1: **20** - **25**) unterscheiden sich nur unwesentlich von ihren neutralen Analoga (**10** - **13**, **16**, **17**, **19**). Eine direkte  $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Spin-Spin-Kopplung (für Phosphoniumsalze ca. 500 Hz) wird bei keiner Verbindung beobachtet. Jedoch kann auch ein – im Vergleich zur NMR-Zeitskala – rascher Protonenaustausch zum Verschwinden der Dublettaufspaltung führen. Eine Protonierung der Phosphoratome führt im allgemeinen zu einer Tieffeldverschiebung der Signale.

**Tabelle 4.2.1.1: Ausgewählte NMR-Daten von 10, 12, 13, 16, 17 und 19 - 25**

|                                        |  |                    |                    |                   |                   |        |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------|
|                                        | $\delta \text{C1}$                                                                 | $\delta \text{C2}$ | $\delta \text{C3}$ | $\delta \text{P}$ | $\delta \text{N}$ |        |
| <b>10</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) | 118.9                                                                              | 129.5              | 137.1              | -20.9             |                   |        |
| <b>20</b> ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )   | 122.8                                                                              | 121.4              | 135.9              | -20.4             |                   |        |
| <b>12</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) | 118.7                                                                              | 129.3              | 136.8              | -38.4             |                   |        |
| <b>21</b> ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )   | 123.0                                                                              | 121.0              | 135.7              | -38.8             |                   |        |
| <b>13</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) | 118.7                                                                              | 129.2              | 136.8              | -8.0              |                   |        |
| <b>22</b> ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )   | 121.3                                                                              | 126.3              | 137.2              | -8.8              |                   |        |
| <b>16</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) | 118.6                                                                              | 128.9              | 136.6              | -33.1             | -124.0            | -209.7 |
| <b>23a</b> ( $\text{D}_2\text{O}$ )    | 123.8                                                                              | 122.8              | 136.4              | -32.0             |                   |        |
| <b>23b</b> ( $\text{D}_2\text{O}$ )    | 124.0                                                                              | 122.1              | 136.5              | -32.1             | -201.8            | -212.4 |
| <b>17</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) | 118.6                                                                              | 129.1              | 136.7              | -23.8             |                   |        |
| <b>24</b> ( $\text{D}_2\text{O}$ )     | 123.5                                                                              | 124.9              | 137.7              | -26.8             |                   |        |
| <b>19</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) | 119.2                                                                              | 129.6              | 137.2              | -25.4             | -36.3             |        |
| <b>25</b> ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )   | 122.0 <sup>a</sup>                                                                 | 124.1 <sup>a</sup> | 136.6              | -25.1             | -38.5             |        |

<sup>a</sup>) gerundeter Mittelwert

Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der kationischen Liganden unterscheiden sich systematisch von denen der neutralen Liganden und deuten auf die Protonierung der Aza Stickstoffatome hin. Die Protonierung bewirkt eine Tieffeldverschiebung der C1-Signale von 3 - 4 ppm und eine Hochfeldverschiebung der C2-Signale um 7 - 8 ppm. Effektiv beträgt dadurch die Differenz der chemischen Verschiebungen beider Signale für die kationischen N-protonierten Liganden nur noch 1 - 2 ppm, für die neutralen Liganden hingegen ca. 11 ppm.

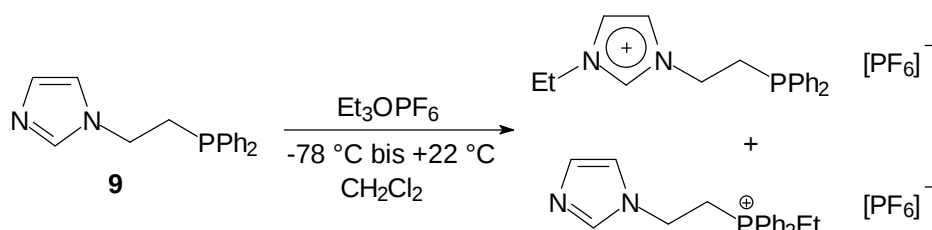
Für Ligand **22**, einem Derivat des basischen Tricyclohexylphosphans, ist dieser Trend schwächer ausgeprägt. Die Differenz der chemischen Verschiebungen von C1 und C2 beträgt 5 ppm. Möglicherweise liegt der Ligand in einem Gleichgewicht zwischen *N*- und *P*-protonierter Form vor. Der Austausch macht sich in den NMR-Spektren durch eine Linienverbreiterung der Signale von C2 und C3 bemerkbar.

Der Ligand **16** wurde in seiner neutralen und *N*-protonierten (**23b**) Form zusätzlich mittels  $^{15}\text{N}$ -INEPT-NMR-Spektroskopie untersucht. Eine Protonierung des Imidazolringes führt zu einer deutlichen Hochfeldverschiebung des Aza-Stickstoffsignals von >77 ppm. Die chemischen Verschiebungen der Stickstoffsignale von **23b** sind mit den von [BMIM]PF<sub>6</sub> (Tabelle 2.1.2.1) vergleichbar. Alei et al. kommen in ihren Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit chemischer Verschiebungen ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) von [ $^{15}\text{N}_2$ ]-1-Methylimidazol zu vergleichbaren Ergebnissen<sup>[97]</sup>.

#### 4.2.2 Versuche zur Synthese kationischer Alkyl-Imidazoliummethyl-Phosphane durch direkte N-Quarternisierung

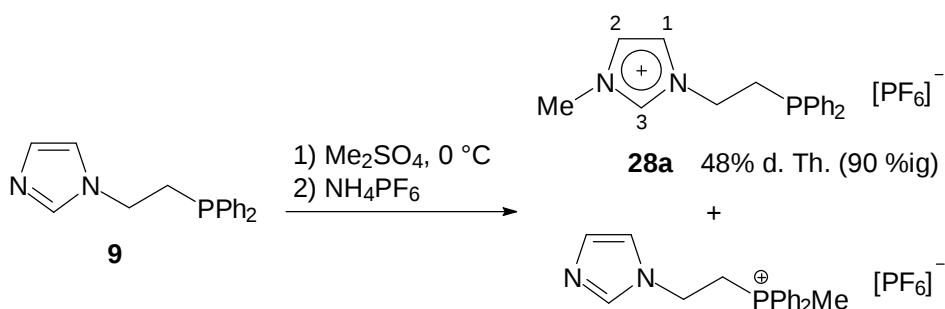
Nach den Untersuchungen von Tolmachev et al.<sup>[49]</sup> und eigenen Untersuchungen (Kapitel 2.4) lassen sich 2-Imidazolylphosphane mit Dimethylsulfat oder Et<sub>3</sub>OPF<sub>6</sub> gezieht am Stickstoffatom des heterocyclischen Ringes quarternisieren. Zur Übertragung dieser Methoden auf die neue Verbindungsklasse, wurde das Phosphan **9** als Substrat in den ersten Testreaktionen eingesetzt.

Die Umsetzung von **9** mit dem Meerwein-Salz Et<sub>3</sub>OPF<sub>6</sub> in Dichlormethan liefert ein Produktgemisch aus zwei Komponenten, denen aufgrund der chemischen Verschiebung ihrer Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\delta_{\text{P}}$  = +26,5; -20,0 ppm) die Struktur von Imidazolium- und Phosphonium-Salz eingeräumt wird.

Schema 4.7: Reaktion von **9** mit  $\text{Et}_3\text{OPF}_6$ 

Aus der Integration der Signale lässt sich ein Produktverhältnis von ca. 1:1 ableiten. Die oben beschriebene Regioselektivität der Reaktion ist auf 1-Imidazolylethylphosphane nicht übertragbar.

Die Reaktion von **9** mit Dimethylsulfat (Schema 4.8) und anschließendem Ionenaustausch liefert ebenfalls ein Gemisch aus Imidazolium- (**28a**) und Phosphoniumsalz, diesmal im Verhältnis von ca. 3:1.

Schema 4.8: Reaktion von **9** mit  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ 

Das Imidazolium-Salz **28a** wurde mit einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Dichlormethan aus dem Gemisch ausgewaschen und bis auf 90% angereichert. Die restlichen 10% Phosphonium-Salz ließen sich durch weiteres Auswaschen nicht abtrennen.

Die Quarternisierung des Stickstoffatoms hat keinen großen Einfluß auf die chemische Verschiebung der Resonanz des Phosphoratoms (**9**:  $\delta_{\text{P}} = -20.7\text{ ppm}$ ; **28a**:  $\delta_{\text{P}} = -20.4\text{ ppm}$ ). Die Einführung der  $[\text{PF}_6]^-$ -Gruppe macht sich durch das zusätzliche Septett bei  $\delta_{\text{P}} = -143.0\text{ ppm}$  mit einer  $^1\text{J}_{\text{PF}}$ -Kopplung von 711 Hz bemerkbar. Durch die Einführung der Methylgruppe werden im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils ein zusätzliches Singulett bei 3.78 bzw. 36.3 ppm beobachtet. Die Signale der Kohlenstoffatome C1 und C2 erscheinen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Singuletts bei 122.5 und 123.8 ppm. Diese

chemischen Verschiebungen wurden bereits im Kapitel 4.2.1 als charakteristisch für Imidazolium-Verbindungen beschrieben.

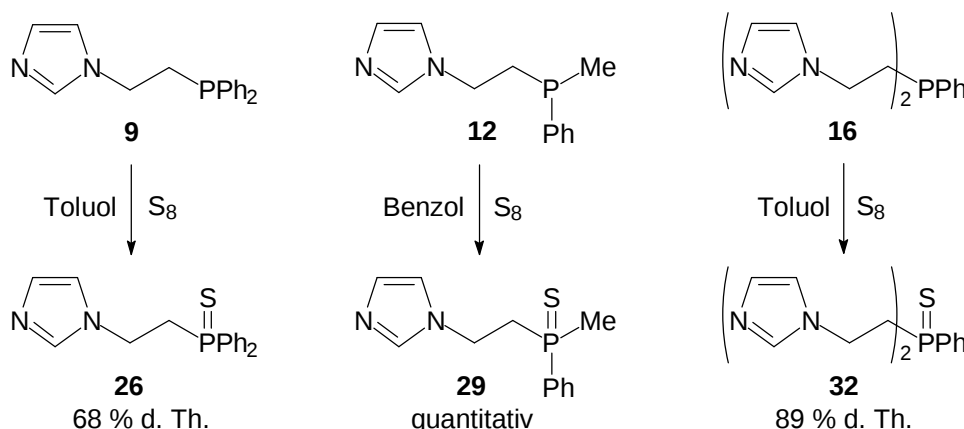
Die Versuche zeigen, daß sich die Synthesemethoden nicht auf diese Verbindungsklasse übertragen lassen. Weder  $\text{Et}_3\text{OPF}_6$  noch Dimethylsulfat haben sich in den Versuchen als ausreichend selektiv zur Darstellung der *N*-quarternisierten Produkte erwiesen.

### 4.2.3 Schutzgruppensynthese kationischer *N*-Alkyl-Imidazoliummethyl-Phosphane

Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben liefert die direkte *N*-Quarternisierung von 2-Imidazolyl-Phosphanen mit dem Meerwein-Salz  $\text{Et}_3\text{OPF}_6$  oder mit Dimethylsulfat Produktgemische aus Phosphonium- und Imidazolium-Salzen wechselnder Zusammensetzung. Eine vollständige Abtrennung der Imidazolium-Salze würde aufwendige chromatographische Trennoperationen erfordern.

Für eine selektive *N*-Quarternisierung ist es daher erforderlich, das Phosphoratom gegen den Angriff des Alkylierungsmittels zu schützen. Dies kann beispielsweise durch Schwefelung geschehen.

Dazu wurden die in Toluol oder Benzol gelösten Phosphane **9**, **12** und **16** mit einer äquimolaren Menge an elementarem Schwefel umgesetzt (Schema 4.9). Die Reaktion ist leicht exotherm, was sich an einer gelinden Wärmeentwicklung offenbart. Um eine vollständige Umsetzung der Phosphane zu gewährleisten, wurde die Reaktionslösung noch für 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt.



**Schema 4.9: Darstellung der Phosphan-Sulfide **26**, **29** und **32****

Die Umwandlungen der Phosphane **9**, **12** und **16** in die Sulfide **26**, **29** und **32** verlaufen quantitativ. **26** kann nach Entfernung des Lösungsmittels aus Benzol umkristallisiert werden. Die Kristalle haben die Zusammensetzung  $\mathbf{26} \cdot 0.5 \text{ C}_6\text{H}_6$ , d.h.  $\frac{1}{2}$  Mol Benzol wird bei der Kristallisation mit eingeschlossen. **29** wird nach Entfernung des Lösungsmittels analysenrein erhalten. **32** fällt beim Abkühlen des Reaktionsansatzes auf Raumtemperatur zu 89 % aus und kann abfiltriert werden.

Die Bildung der Phosphan-Sulfide zeigt sich im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum an einer deutlichen Tieffeldverschiebung ihrer Signale um 60 bis 76 ppm. Die chemischen Verschiebungen ( $\delta_{\text{P}} = +39.5$  (**26**),  $+37.2$  (**29**),  $+41.3$  ppm (**32**)) liegen in einem Bereich, der für Phosphansulfide ( $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$ :  $\delta_{\text{P}} = 42.6$  ppm)<sup>[98]</sup> erwartet wird.

Die Tendenzen in den Änderungen der chemischen Verschiebungen und Aufspaltungen der Signale in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aller drei Sulfide sind sehr ähnlich. Alle Signale ließen sich durch die Auswertung der  $^1\text{H}$ -,  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT(135)-, 2D-HH-COSY-, 2D-CH-COSY-, und 2D-LR-CH-COSY-NMR-Spektren eindeutig den jeweiligen Atomen zuordnen. Abbildung 4.12 zeigt eine Zusammenstellung der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aller Derivate von **12** in der Reihenfolge ihrer Synthese.

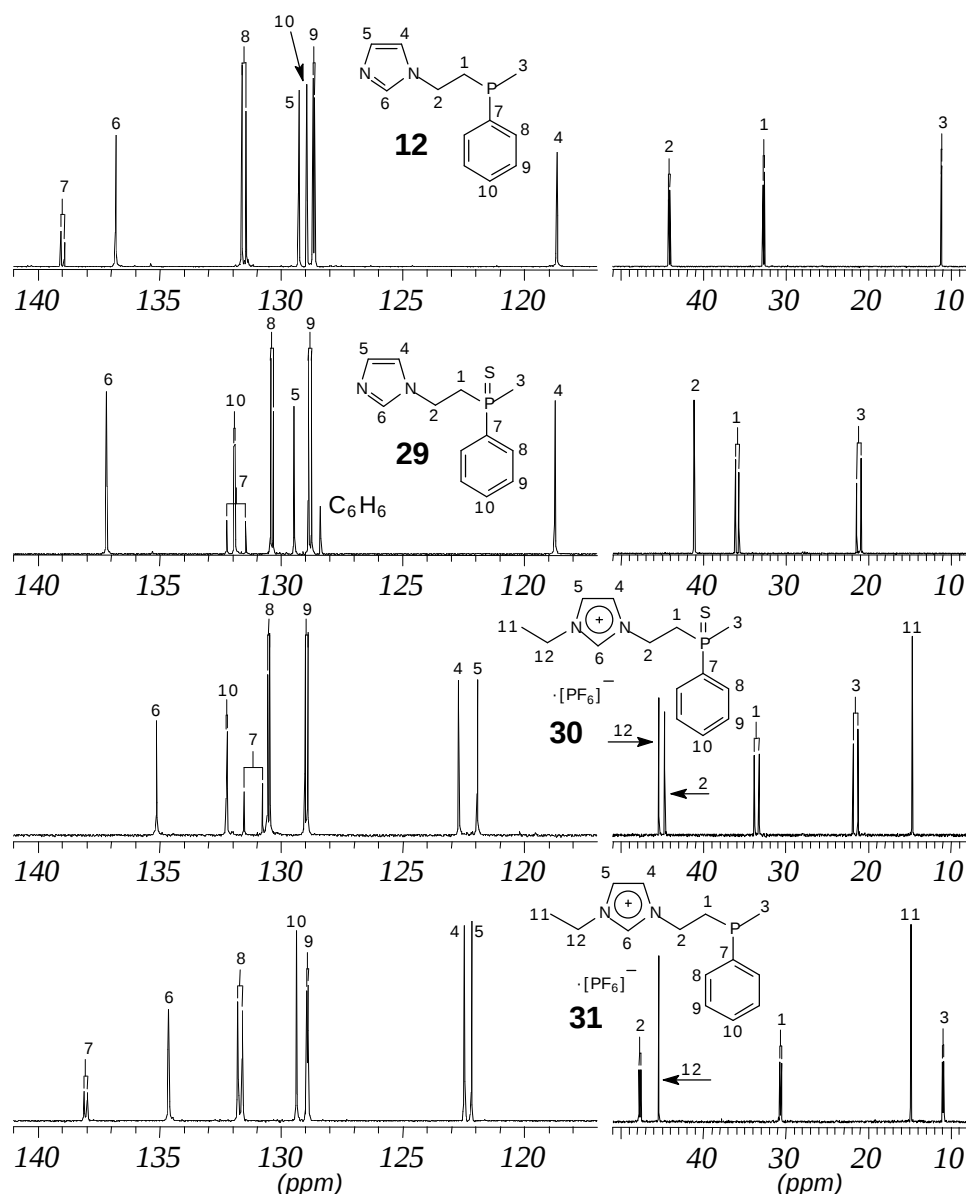


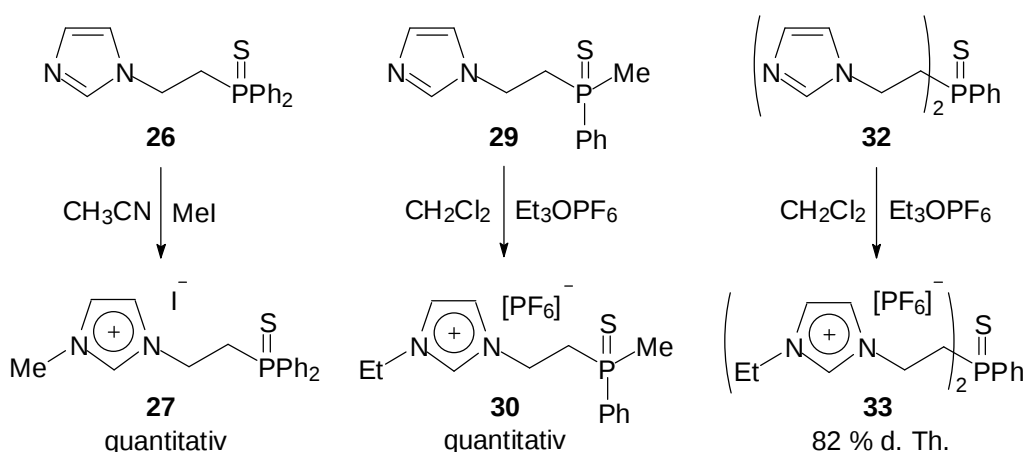
Abbildung 4.12: 100.6 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von **12**, **29**, **30** und **31**

Die Sulfidierung des Phosphoratoms macht sich anhand drastischer Änderungen der P-C-Kopplungskonstanten in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **26**, **29** und **32** bemerkbar. So weisen die zu Phosphor *ipso*-ständigen Kohlenstoffatome (C1, C3, C7) von **29** große Dublett-Aufspaltungen zwischen 53 Hz (C1) und 79 Hz (C7) auf (vgl. **12**: 15 Hz (C1), 14 Hz (C3, C7)). Derartig große Werte für  $^1J_{\text{PC}}$  werden typischerweise bei Verbindungen mit 4-fach koordinierten Phosphoratom (Phosphonium-Salze, Phosphan- Oxide und Sulfide) gefunden<sup>[91, 92]</sup>. Die Resonanz von C7 zeigt zusätzlich eine deutliche Hochfeldverschiebung von 7 ppm.

Den gegenteiligen Trend weisen die  $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplungen auf. So zeigt das Signal von C2 keine Aufspaltung mehr infolge einer P-C-Kopplung. Auch die  $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung zu C8 hat sich von 19

auf 11 Hz verringert. Die Signale des Imidazolyl-Ringes (C4 - C6) werden durch die Sulfidierung des Phosphoratoms erwartungsgemäß nicht wesentlich beeinflusst. Die Verbindungen **26** und **32** zeigen vergleichbare Trends. **26** · 0.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> konnte zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (s. Kapitel 4.2.3.1).

Im nächsten Schritt wurden die Phosphansulfide **26**, **29** und **32** mit herkömmlichen Alkylierungsreagenzien (Schema 4.10) umgesetzt.



**Schema 4.10: Darstellung der *N*-Quarternisierten Phosphan-Sulfide **27**, **30**, **33****

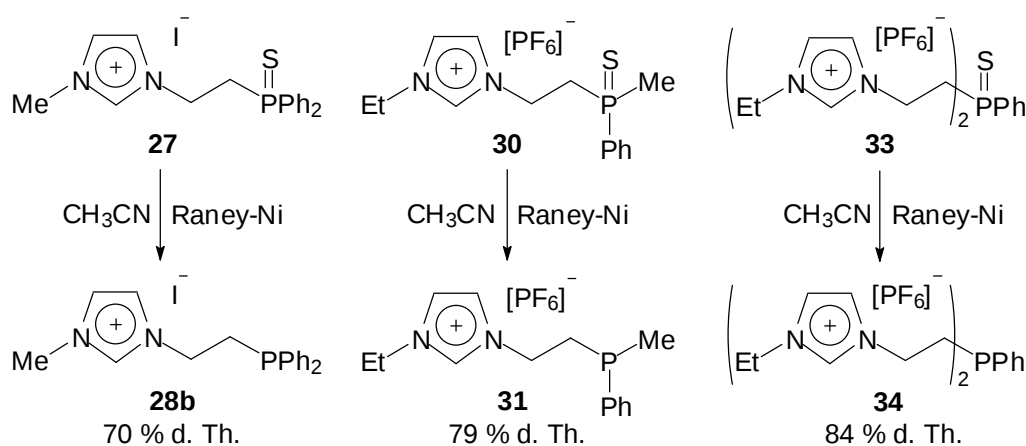
Die Reaktion von **26** mit Methyljodid liefert das Imidazolium-Iodid **27** in quantitativer Ausbeute. **29** und **32** wurden in Dichlormethan gelöst und mit einem bzw. zwei Äquivalenten  $\text{Et}_3\text{OPF}_6$  bei  $-78^\circ\text{C}$  umgesetzt. Die Reaktionslösungen wurden langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden nachgerührt. Alle Umsetzungen verlaufen quantitativ. Das Phosphansulfid **33** fällt als einziges Produkt aus der Lösung aus (**27** ist auch in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut löslich) und wurde mit 82%-iger Ausbeute isoliert. Die schlechte Löslichkeit von **33** in Dichlormethan ist möglicherweise auf die Anwesenheit von zwei ionischen Gruppen in einem Molekül zurückzuführen.

Die Quarternisierung erfolgte in allen Fällen regioselektiv am Stickstoffatom. Eine Bildung von Phosphonium-Salzen oder Schwefel-Yliden<sup>[99]</sup> wurde nicht beobachtet.

Abgesehen vom Auftreten zusätzlicher Resonanzen der  $\text{PF}_6^-$ -Anionen, hat die Quarternisierung keinen großen Einfluß auf die chemischen Verschiebungen der Signale in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ( $\delta_{\text{P}} = +39.7$  (**27**, **33**),  $+37.1$  ppm (**30**)). In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren treten zusätzliche Resonanzen für die *N*-Methyl- und *N*-Ethylgruppen auf (**27**: 3.75 ppm; **30**: 1.42, 4.04 ppm; **33**: 1.44, 4.19 ppm). Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen entsprechend ein oder zwei neue Singulets (z.B. **30**: C11 und C12) im aliphatischen Spektrenbereich.

Die Quarternisierung hat einen starken Einfluß auf die chemische Verschiebungen der C-Atome des Imidazolium-Ringes. Die Signale von C5 und C6 werden um ca. 7 bzw. 2 ppm zu hohem Feld, die von C4 um ca. 4 ppm zu tiefen Feld verschoben.

Im letzten Schritt der Synthese müssen die durch Schwefel geschützten Phosphane wieder entschützt werden. Das gelingt durch Reduktion der Sulfide mit Raney-Nickel unter sehr milden Bedingungen. Diese Methode Phosphansulfide zu entschützen, wurde bereits von Gilbertson et al.<sup>[100]</sup> bei der Synthese von phosphino-substituierten Polypeptiden erfolgreich eingesetzt.



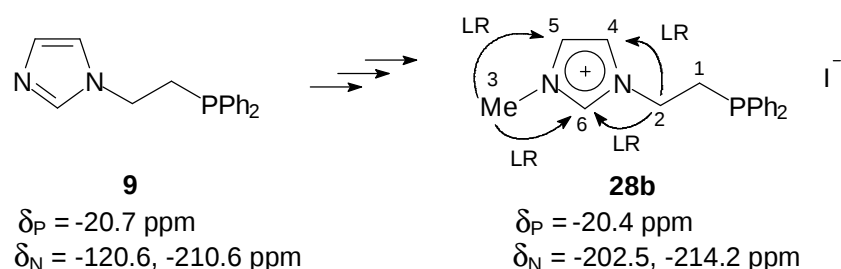
**Schema 4.11:** Darstellung der Phosphane **28b**, **31** und **34** durch Reduktion mittels Raney-Nickel

Die Phosphansulfide **27**, **30** und **33** wurden in Acetonitril gelöst und zu einer gut gerührten Raney-Nickel-Aufschlämmung getropft. Für eine schnelle und vollständige Reduktion der Sulfide war ein großer Überschuß an Raney-Nickel erforderlich. Offensichtlich besitzt nur ein kleiner Anteil des Raney-Nickels genügend Aktivität zur Reduktion der Phosphansulfide. Die Phosphane bleiben nach der Reduktion in Lösung. Das Nickel(II)-sulfid und das überschüssige Raney-Nickel wurde durch Filtration der Lösung durch einen Porenfilter aus PTFE (0,45 µm Porengröße) vom Produkt abgetrennt. Die Phosphane werden in 70 bis 84%igen Ausbeuten erhalten. Die Gesamtausbeute des Verfahrens an *N*-quarternisierten Produkten (**28b**, **31** und **34**) beträgt 48 bis 79 % der Theorie.

Die Reduktion der Sulfide geht mit einer starken Hochfeldverschiebung der Signale im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum einher. Die chemischen Verschiebungen der Signale der Kationen von **28b** (δ<sub>P</sub> = -20.4), **31** (δ<sub>P</sub> = -38.4) und **34** (δ<sub>P</sub> = -32.8 ppm) lassen sich gut mit denen der Ausgangsverbindungen **9** (δ<sub>P</sub> = -20.7), **12** (δ<sub>P</sub> = -38.4) und **16** (δ<sub>P</sub> = -33.1 ppm) vergleichen.

In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren weisen die Signale der zu Phosphor *ipso*-ständigen Kohlenstoffatome (z.B. **31**: C1, C3 und C7) wieder die ursprünglichen kleinen  $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten von 13.2 bis 17.4 Hz auf. Bei den Signalen von C2 und C8 macht sich die Phosphor-Reduktion an einer Vergrößerung der Dublett-Aufspaltungen auf 19.2 bzw. 18.3 Hz bemerkbar. Die Resonanz von C7 erfährt eine deutliche Tieffeldverschiebung und liegt beinahe wieder bei ihrem ursprünglichen Wert in **12**.

Durch die Aufnahme von zweidimensionalen „long range“ CH-Korrelations-NMR-Spektren konnten die Strukturen der Verbindungen weiter untermauert werden.



**Abbildung 4.13: Long-Range CH-Kopplungen in 28b**

Anhand der CH-Fernkopplungen (Abbildung 4.13) der Methylprotonen H3 und der Ethylen-Brücke (H2) mit den Kohlenstoffatomen des Imidazolyl-Ringes (C4 - C6) ist die Stellung der Reste am Ring eindeutig festgelegt.

Mit der Quarternisierung des Stickstoffatoms **9** erfährt das  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signal (Abbildung 4.13) eine charakteristische Hochfeldverschiebung, wie sie auch bereits bei der *N*-Protonierung von **16** unter Bildung von **23b** beobachtet wurde.

#### 4.2.3.1 Röntgenstrukturanalyse von **26**

Durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Lösung von **26** in Benzol konnten farblose Kristalle der Zusammensetzung  $\mathbf{26} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$  gewonnen werden. Das Phosphansulfid kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19). Die asymmetrische Einheit wird von zwei unabhängigen Molekülen **26** und einem zusätzlichen Benzolmolekül aufgebaut (Abbildung 4.14). Die Struktur wurde mittels direkter Methoden gelöst und gegen  $F^2$  nach der Vollematrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Alle Wasserstoffatome sind in geometrischen Positionen eingefügt worden. Ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden um 20% höher als die isotropen Temperaturfaktoren der Atome, an die sie gebunden sind, veranschlagt.

Die Atome aller drei Moleküle sind mit identischen Besetzungsfaktoren ( $\text{sof} = 1.000$ ) verfeinert worden. Eine alternative Strukturverfeinerung mit einem zusätzlichen Besetzungsfaktor für die Atome des Benzolmoleküls konvergierte zu  $\text{sof} = 1.002(4)$  und bestätigte die angenommene Zusammensetzung von  $\mathbf{26} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$ .

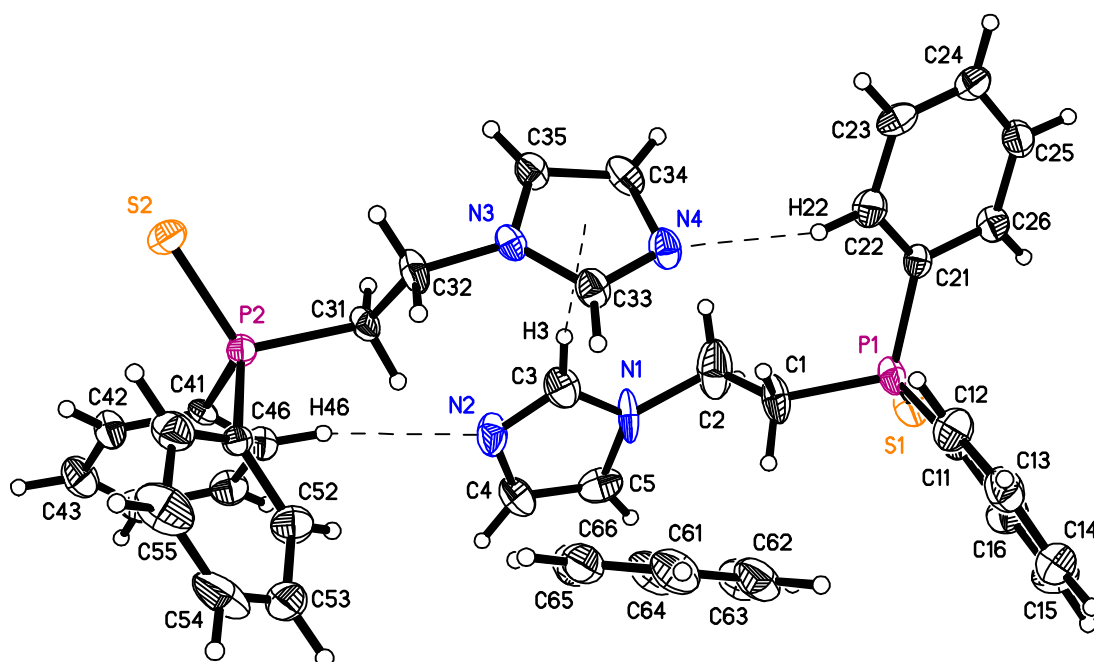


Abbildung 4.14: Festkörperstruktur von  $\mathbf{26} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$ , Schwingungsellipsoide mit 20 % Wahrscheinlichkeit

Der Benzolring ist planar ( $1\sigma$ -Niveau) aufgebaut. Die mittlere C-C-Bindungslänge beträgt 1.372(10) Å. Die anisotropen Schwingungstensoren der C-Atome weisen eine gemeinsame Vorzugsrichtung auf, die als eine Folge geringfügig unterschiedlicher Positionen des Benzolmoleküls innerhalb der Elementarzelle gedeutet werden kann.

Molekül 1 (enthält P1) ist im Bereich um C2 über mindestens zwei Positionen fehlgeordnet. Diese Fehlordnung konnte leider nicht aufgelöst werden, da benachbarte Elektronendichtemaxima weniger als 0.6 Å voneinander entfernt liegen. Die berechneten Bindungslängen- und Winkel in diesem Bereich des Moleküls können nicht zu Diskussionen herangezogen werden.

Alle vier Phenylringe einschließlich beider Imidazolringe können im Rahmen der Fehlerabweichungen ( $3\sigma$ -Niveau) als planar angesehen werden. Die Phenylringe von Molekül 1 sind gleichsinnig, die von Molekül 2 (enthält P2) gegensinnig gegeneinander verdreht. Sie schneiden die von den zu Phosphor *ipso*-ständigen C-Atomen aufgespannten Ebenen unter Winkeln von 86.3(2), 58.3(3), 49.7(3) und 86.9(2)°. Beide Phosphoratome haben eine verzerrte tetraedrische Geometrie (Tabelle 4.2.3.1, Tabelle 4.2.3.2). Die C-P-C Winkel (Mittelwert 104.9(4)°) sind signifikant kleiner als die entsprechenden S-P-C Valenzwinkel (Mittelwert 113.5(4)°). Vergleichbare Werte werden auch in anderen Strukturbestimmungen von Phosphansulfiden<sup>[101, 102, 103, 104]</sup> mit sterisch wenig anspruchsvollen Gruppen gefunden. Die P2-S2-Doppelbindung ist mit 1.929(3) Å bemerkenswert kurz. Für das monokline Triphenylphosphansulfid wird eine P-S-Bindungslänge von 1.950(3) Å angegeben<sup>[101]</sup>. Alle anderen Bindungslängen liegen im üblichen Bereich<sup>[86]</sup>. Zur Minimierung ihrer sterischen Wechselwirkungen nehmen die Imidazolyl- und Diphenylphosphansulfid-Reste in beiden Molekülen eine *anti*-Konformation (P-C-C-N-Torsionswinkel > |155|°, Tabelle 4.2.3.2) um die zentrale Ethylenbrücke ein.

**Tabelle 4.2.3.1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in  $26 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$**

|         |          |         |          |
|---------|----------|---------|----------|
| S1-P1   | 1.943(3) | S2-P2   | 1.929(3) |
| P1-C1   | 1.848(6) | P1-C11  | 1.814(7) |
| P1-C21  | 1.814(7) | P2-C31  | 1.820(6) |
| P2-C41  | 1.802(6) | P2-C51  | 1.816(6) |
| C31-C32 | 1.536(8) | N3-C32  | 1.479(7) |
| N3-C33  | 1.341(7) | N3-C35  | 1.356(8) |
| N4-C33  | 1.313(8) | C34-C35 | 1.358(9) |

**Tabelle 4.2.3.2: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel (°) in  $26 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$** 

|               |          |               |           |
|---------------|----------|---------------|-----------|
| S1-P1-C1      | 112.1(2) | S1-P1-C11     | 114.5(4)  |
| S1-P1-C21     | 114.4(3) | C1-P1-C11     | 101.3(4)  |
| C1-P1-C21     | 108.2(4) | C11-P1-C21    | 105.2(4)  |
| S2-P2-C31     | 112.4(2) | S2-P2-C41     | 113.9(3)  |
| S2-P2-C51     | 113.2(3) | C31-P2-C41    | 105.8(3)  |
| C31-P2-C51    | 106.9(3) | C41-P2-C51    | 103.8(3)  |
| P1-C1-C2-N1   | 159.7(6) | P2-C31-C32-N3 | -174.1(5) |
| S1-P1-C11-C16 | -5.2(7)  | S1-P1-C21-C26 | -38.5(7)  |
| S2-P2-C41-C42 | -47.8(6) | S2-P2-C51-C56 | 7.1(6)    |

Zwischen den beiden Phosphansulfidmolekülen kommt es im Festkörper zur Ausbildung schwacher intermolekularer Kontakte deren geometrische Details in Tabelle 4.2.3.3 zusammengefaßt worden sind.

Die beiden äußeren Stickstoffatome (N2 und N4) der Imidazolringe treten in Wechselwirkung mit den Wasserstoffatomen (H46, H22) benachbarter Phenylringe. Die Stärke dieser Wechselwirkungen kann durch den Distanz-Parameter  $d$  nach Taylor und Kennard<sup>[88]</sup> beschrieben werden. Beide Werte liegen nahe bei 0.2 Å. Von den bekannten Strukturen mit nennenswerten C-H ... N Wechselwirkungen besitzen nur wenige Parameter mit Werten von größer als 0.2 Å. Die beiden Schwefelatome bilden keine besonders starken Wechselwirkungen zu Wasserstoffatomen aus. Bemerkenswert ist der kurze Kontakt zwischen dem leicht „aziden“ Wasserstoffatom H3 und dem Imidazol-Ring des benachbarten Moleküls. Offenbar tritt H3 in Wechselwirkung mit dem  $\pi$ -Elektronensystem des Imidazolringes. Die Distanz zum Zentrum des Ringes beträgt nur 2.68 Å. Der Distanz-Parameter ist für eine solches Zentrum zwar nicht mehr definiert, aber zu Vergleichszwecken wird ein Wert für  $d$  in der Tabelle angegeben. Die Beurteilung solcher Kontakte gestaltet sich als schwierig, da die Ausdehnung des  $\pi$ -Elektronensystems des Ringes oftmals nicht bekannt ist und eine Beschreibung der Ausdehnung über die Van der Waals-Radien der beteiligten Atome nicht ausreicht. Im Allgemeinen werden C-H ...  $\pi$ -Kontakte eher als schwache Wechselwirkungen eingestuft. H33 bildet keine vergleichbaren Wasserstoffbrückenbindungen aus.

**Tabelle 4.2.3.3: Geometrie (Å, °) der intermolekularen Kontakte von  $26 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$** 

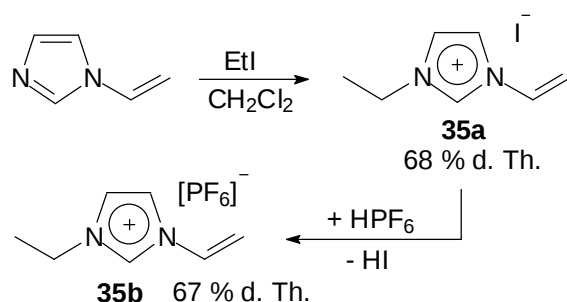
| <i>D</i> - H ... <i>A</i>                      | <i>D</i> - H | H ... <i>A</i> | <i>D</i> ... <i>A</i> | <i>D</i> - H ... <i>A</i> | <i>d</i>           |
|------------------------------------------------|--------------|----------------|-----------------------|---------------------------|--------------------|
| C46 - H46 ... N2                               | 0.930        | 2.580(10)      | 3.487(10)             | 165.2(3)                  | 0.170              |
| C31 - H31A ... N2                              | 0.970        | 2.795(09)      | 3.516(10)             | 131.7(2)                  | -0.045             |
| C22 - H22 ... N4                               | 0.930        | 2.576(10)      | 3.477(10)             | 163.3(3)                  | 0.174              |
| C53 <sup>i</sup> - H53 <sup>i</sup> ... N4     | 0.930        | 2.733(11)      | 3.616(11)             | 159.0(3)                  | 0.017              |
| C3 - H3 ... Z <sup>a</sup>                     | 0.930        | 2.682          | 3.575                 | 161.1                     | 0.217 <sup>b</sup> |
| C42 <sup>ii</sup> - H42 <sup>ii</sup> ... S1   | 0.930        | 3.082(8)       | 3.777(8)              | 132.9(2)                  | -0.082             |
| C44 <sup>iii</sup> - H44 <sup>iii</sup> ... S2 | 0.930        | 2.926(8)       | 3.785(8)              | 154.2(2)                  | 0.074              |
| C2 <sup>iv</sup> - H2B <sup>iv</sup> ... S2    | 0.970        | 2.983(8)       | 3.867(9)              | 152.2(2)                  | 0.017              |

Symmetrieoperationen: (i)  $-1/2+x, 5/2-y, 1-z$ ; (ii)  $x, y-1, z$ ; (iii)  $x-1, y, z$ ; (iv)  $-x, 1/2+y, 3/2-z$ .<sup>a</sup>) Z = Zentrum des Imidazol-Ringes (N3, C33, N4, C34, C35)<sup>b</sup>) als C - H ... C-Kontakt berechnet:  $(1.20 \text{ Å} + 1.75 \text{ Å}) - (\text{H} \cdots \text{A})$

#### 4.2.4 Direktsynthese kationischer N-Alkyl-Imidazoliummethyl-Phosphane

Die in Kapitel 4.1 dargestellten 1-Imidazolyethyl-Phosphane konnten durch selektive *N*-Protonierung erfolgreich in wasserlösliche kationische Spezies umgewandelt werden, während die Darstellung *N*-alkylierter Derivate durch direkte Quarternisierung Produktgemische aus Imidazolium- und Phosphoniumsalzen lieferte. Über eine Schutzgruppensynthese gelang die Darstellung reiner *N*-alkylierter Phosphane in guten Gesamtausbeuten von 55 bis 79 %.

In diesem Kapitel wird eine neue Einstufensynthese beschrieben, die auf der Addition von sekundären und diprimären Phosphanen an 1-Ethyl-3-vinylimidazolium-hexafluorophosphat (**35b**) beruht. Prinzipiell wird bei dieser Synthese die bisherige Reihenfolge der Syntheseschritte (Addition und Quarternisierung) umgekehrt.



**Schema 4.12: Darstellung von 1-Ethyl-3-vinylimidazolium-hexafluorophosphat (35b)**

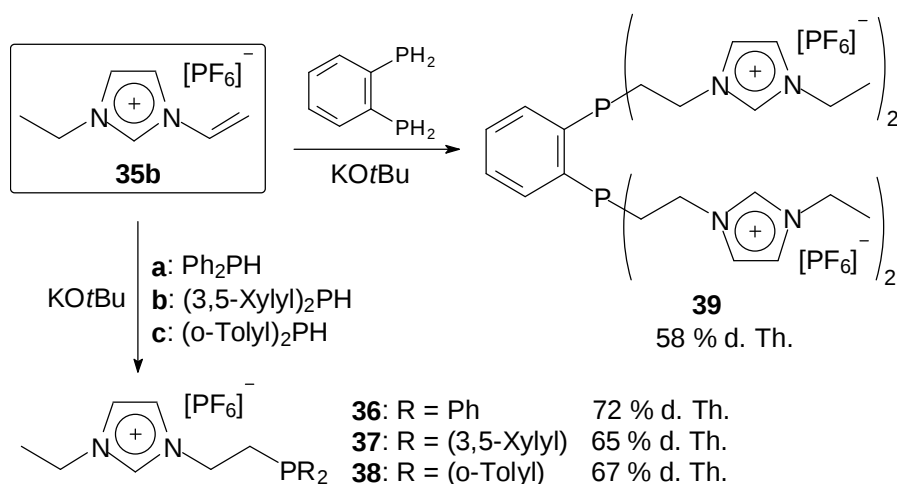
Zur Darstellung von **35b** wird von 1-Vinylimidazol ausgegangen, das im ersten Reaktionsschritt mit Ethyliodid quantitativ in das *N*-quarternisierte Produkt **35a** überführt wird (Schema 4.12). Das Produkt (**35a**) ist auch nach dem Abdestillieren aller flüchtigen Anteile immer noch mit Ethyliodid verunreinigt. Letzteres konnte durch Umkristallisation von **35a** aus Methanol vollständig entfernt werden. Die Zugabe von 60%iger HPF<sub>6</sub>-Lösung zu einer gekühlten, wäßrigen Lösung von **35a** führt zur Ausfällung von **35b**.

Die Einführung der Ethyl-Gruppe macht sich im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **35a+b** durch zwei zusätzliche Signale im Bereich von 15 und 45 ppm bemerkbar. Die Signale der Vinyl-Gruppe und des Imidazolium-Ringes liegen im Tieffeldbereich des Spektrums zwischen 109 und 135 ppm.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **35a+b** wird für die Ethyl-Gruppe erwartungsgemäß ein Triplet bei 1.5 ppm und ein Quartett bei 4.3 ppm beobachtet. Die Protonen der Vinyl-Gruppe bilden

ein AMX-Spinsystem. Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen liegen zwischen 5.3 und 7.4 ppm. Für die Protonen der Imidazolium-Ringe werden jeweils drei leicht verbreiterte Singulets zwischen 7.4 und 10.3 ppm beobachtet. **35b** zeigt im  $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zusätzlich die typischen Signale des  $[\text{PF}_6]$ -Anions.

Von **35b** ausgehend war es möglich eine Reihe funktionalisierter Phosphane darzustellen (Schema 4.13). Zunächst wurden die sekundären Arylphosphane **a** - **c**, die zunehmend sperrigere Substituenten tragen, unter basischer Katalyse (17 - 26 mol%  $\text{KOtBu}$ ) mit **35b** in THF umgesetzt:



**Schema 4.13: Synthese kationischer Liganden (**36** - **39**) durch basenkatalysierte Addition PH-funktioneller Phosphane an 1-Ethyl-3-vinylimidazolium-hexafluorophosphat (**35b**)**

Für eine quantitative Umsetzung der sekundären Phosphane **a** und **b** in die Imidazolium-Phosphane **36** und **37** sind bei Raumtemperatur 3 bis 4 Tage Reaktionszeit nötig. Nur das sterisch anspruchsvollste Phosphan **c**, konnte nicht vollständig zu **38** umgesetzt werden. Alle Additionsreaktionen wurden zur Vermeidung radikalisch initiiert Polymerisation unter Ausschluß von Licht durchgeführt.

Vorrangiges Ziel dieser Synthese war es, Diphosphan-Liganden, unter Umgehung der Schutzgruppensynthese, mit möglichst vielen Imidazolium-Gruppen zu funktionalisieren, um eine sehr hohe Affinität der Liganden zu ionischen Flüssigkeiten (vorrangig  $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ ) zu erzielen. Durch Reaktion von 4 Äquivalenten **35b** mit 1,2-Diphosphinobenzol wurde der vierfach kationische Diphosphan-Ligand **39** in einer analogen Reaktion mit 58%-iger Ausbeute synthetisiert, lediglich die Katalysatorkonzentration bedurfte einer Erhöhung. Nach viertägiger Reaktionsdauer war das 1,2-Diphosphinobenzol vollständig zu **39** umgesetzt.

Nach der Aufarbeitung werden die Phosphane **36** - **39** in Ausbeuten von 58 - 72 % erhalten. In einer vergleichbaren Reaktion konnte der Ligand **28b** durch Addition von Diphenylphosphan an 1-Methyl-3-vinyl-imidazoliumiodid dargestellt werden.

Erfreulicherweise läßt sich nach der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes kein Produkt nachweisen, das aus der Addition eines Carbens an die exocyclische Doppelbindung von **35b** entstanden sein könnte. Die Darstellung *N*-heterocyclischer Carbene durch Deprotonierung von Imidazolium Salzen mit Kalium-*tert*.-butylat ist eine breit angewendete Reaktion<sup>[56, 57]</sup>, die in Konkurrenz zu der Deprotonierung primärer und sekundärer Phosphane treten kann. Die  $pK_a$ -Werte von Phenyl- und Diphenylphosphan (24.5, 21.7)<sup>[78]</sup> liegen in einem Bereich, der auch für Imidazolium Salze<sup>[54, 55, 105, 106]</sup> gefunden wurde. Produkte, die aus der Reaktion eines Carbens<sup>[107]</sup> stammen könnten wurden jedoch nicht gefunden. Ähnliche Beobachtungen sind vor kurzem in der Literatur beschrieben worden. So konnten Faust et al.<sup>[108]</sup> *N*-heterocyclische Carbene mit Acetylen Substituenten generieren. Auch über die Isolierung eines *N*-heterocyclischen Carbens mit einer terminalen Alken-Gruppe<sup>[109]</sup> ist berichtet worden.

#### 4.2.5 Charakterisierung der Phosphane **36** - **39**

Die neuen Phosphane **36** - **39** wurden elementaranalytisch, massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Die ionischen Liganden **36** - **39** lassen sich nur unter starker Zersetzung verdampfen. In den Elektronenstoß-Massenspektren (EI) von **36** - **38** werden Signale beobachtet, die formal aus der Abspaltung von 1-Ethylimidazolium- und Hexafluorophosphat-Resten entstanden sein können.

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Phosphane **36** - **39** liegen im Bereich zwischen -20.3 und -42.6 ppm (Kationen). Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen mit denen der entsprechenden neutralen Phosphane (**9** - **11**, **18**) zeigt keine Abweichungen von mehr als 0.7 ppm. Zusätzlich tritt in den Spektren von **36** - **39** ein Septett bei  $\delta_p \approx -143$  ppm ( $^1J_{\text{PF}} = 711$  Hz) auf, daß auf der Anwesenheit des  $\text{PF}_6^-$ -Anions beruht.

Die Additionsreaktionen der PH-funktionalisierten Phosphane an die vinyliche Doppelbindung von **35b** laufen ausschließlich unter Bildung der Anti-Markovnikov Produkte ab. So finden sich in allen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die für Ethylen-Brücken charakteristischen Signale (z.B. **39**:  $^1\text{H}$ -NMR: 2.63 (8H, m), 4.45 ppm (8H, m);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 28.9 (C1, N = 9.6 Hz), 48.5 ppm (C2, N = 27.2 Hz)). In Abbildung 4.15 ist stellvertretend das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **39** abgebildet.

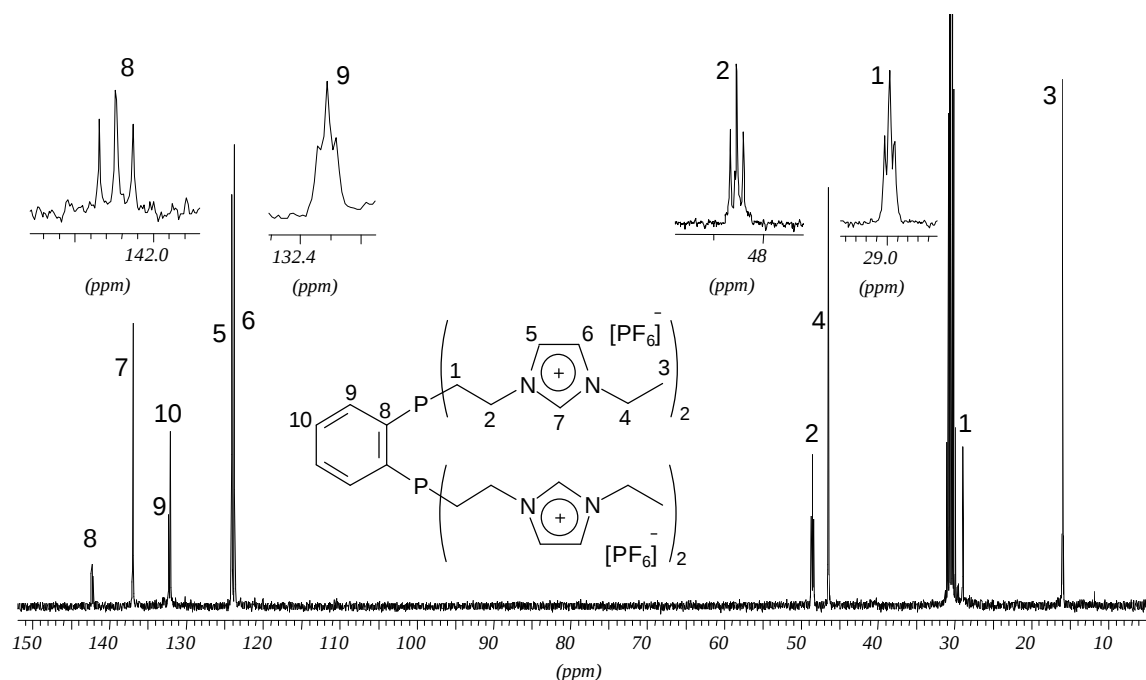
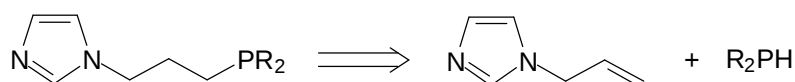


Abbildung 4.15: 100.6 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **39** ( $\text{d}_6$ -Aceton)

Die Resonanzen der Kohlenstoffatome C1, C2, C8 und C9 repräsentieren X-Teile von ABX-Spinsystemen (A, B =  $^{31}\text{P}$ , X =  $^{13}\text{C}$ ) die im Spektrum als Triplets höherer Ordnung auftreten. Dieser Effekt wurde bereits für Ligand **18** ausgiebig diskutiert (Kapitel 4.1.5). Für C5 und C6 werden zwei eng benachbarte Singulets bei 122.7 und 124.1 ppm beobachtet. Entsprechendes gilt für die Liganden **36** - **38**, bei denen die Signale von C5 und C6 in einem Bereich von 122.1 bis 122.7 ppm liegen. Die Signale der Ethyl-Gruppe (C3, C4) erscheinen als Singulets. Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der Phenyl-, 3,5-Xylyl und o-Tolyl-Gruppen weisen keine wesentlichen Unterschiede zu denen der neutralen Phosphane (**9** - **11**, **18**) auf.

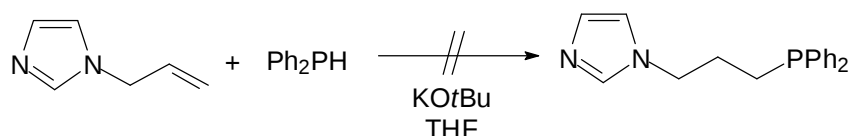
### 4.3 1-Imidazolyl-*n*-propyl-Phosphane

Zur Darstellung von Liganden, deren 1-Imidazolylreste im Vergleich zu den oben beschriebenen Phosphanen **9** - **34** und **36** - **39** über eine um eine  $[\text{CH}_2]$ -Einheit verlängerte Trimethylenbrücke mit den Phosphoratomen verknüpft sind, bietet sich die Addition PH-funktioneller Phosphane an 1-Allylimidazol an:



#### 4.3.1 Synthese der 1-Imidazolyl-*n*-propyl-Phosphane

In Anlehnung an die Synthese der 1-Imidazolethyl-Phosphane wurden die ersten Versuche zur Addition von Diphenylphosphan an 1-Allylimidazol basisch katalysiert durchgeführt. Als Base wurden bis zu 10 mol% Kalium-*tert.*-butylat eingesetzt.

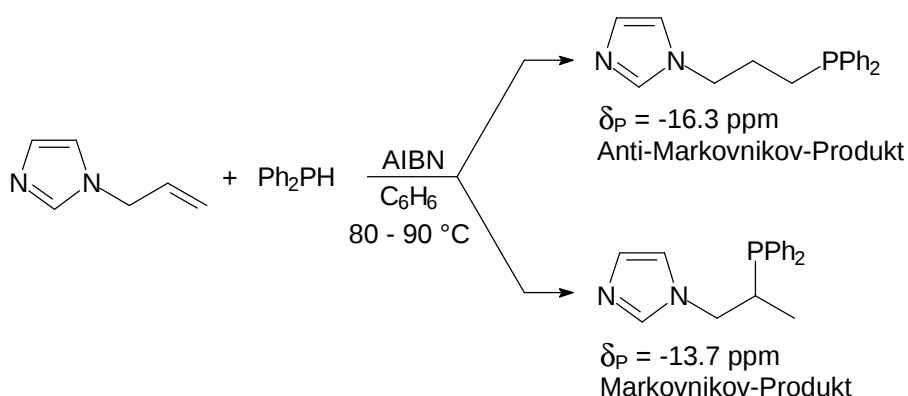


Wie sich zeigte, findet unter den gewählten Bedingungen kein Umsatz statt. Offensichtlich ist die isolierte Doppelbindung des 1-Allylimidazols für eine Addition von Diphenylphosphid-Anionen nicht reaktiv genug.

Nach den Erkenntnissen von Stiles et al.<sup>[110]</sup> lässt sich  $\text{PH}_3$  unter Verwendung von ultraviolettem Licht oder Di-*tert.*-butylperoxid an Olefine addieren, wobei Gemische aus primären, sekundären und tertiären Phosphanen entstehen. Rauhut et al.<sup>[111]</sup> haben die Reaktionsbedingungen der radikalisch initiierten Addition von  $\text{PH}_3$  an Olefine weiter optimiert. Nach ihren Untersuchungen ist AIBN (2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)) im Vergleich zu Di-*tert.*-butylperoxid der effektivere Radikalstarter. Von A. Heßler wird eine elegante Methode zur Darstellung tertiärer Phosphane durch radikalisch initiierte Addition sekundärer Phosphane an Diphenylvinylphosphan beschrieben<sup>[112]</sup>. Die weiteren Versuche

zur Addition von Diphenylphosphan an 1-Allylimidazol wurden deshalb in Anlehnung an die Methode von Heßler unter radikalisch initiierten Bedingungen mit AIBN als Initiator durchgeführt:

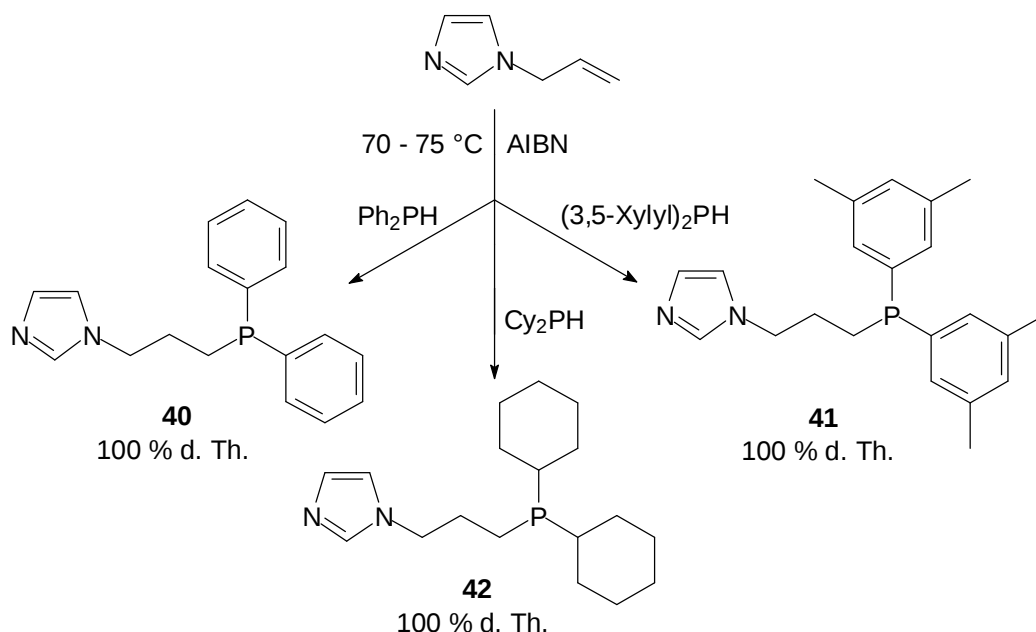
Hierzu wurden äquimolare Mengen an  $\text{Ph}_2\text{PH}$  und 1-Allylimidazol in Benzol gelöst, mit 5 mol% AIBN versetzt und auf 80 bis 90° C erwärmt (Schema 4.14). Alle 24 Stunden wurde 1 mol% frisches AIBN hinzudosiert. Der Reaktionsverlauf wurde über  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie mehrere Tage lang verfolgt.



**Schema 4.14: Radikalische Addition von  $\text{Ph}_2\text{PH}$  an 1-Allylimidazol in Benzol**

Mit fortschreitender Reaktion erscheinen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei neue Signale bei  $\delta_{\text{P}} = -13.8$  und  $-16.3 \text{ ppm}$  die gegenüber dem Signal des Diphenylphosphans ( $\delta_{\text{P}} = -39.4 \text{ ppm}$ ) ständig an Intensität gewannen. Aufgrund der chemischen Verschiebungen wird den beiden Verbindungen die Struktur von Markovnikov- und Anti-Markovnikov-Produkt zugesprochen. Das Signal des verzweigten Produktes ist geringfügig nach tiefen Feld verschoben; ein Trend, der auch für  $\text{Ph}_2\text{P}(n\text{Bu})$  ( $\delta_{\text{P}} = -17.0 \text{ ppm}$ ) und  $\text{Ph}_2\text{P}(2\text{-Bu})$  ( $\delta_{\text{P}} = -3.2 \text{ ppm}$ ) beobachtet wird<sup>[113]</sup>. Nach 72 Stunden Reaktionsdauer wird ein Produktverhältnis von ca. 8 % Markovnikov-, 26 % Anti-Markovnikov-Produkt und 66 % Diphenylphosphan erhalten. Eine ähnlich geringe Umsatzrate verbunden mit der Bildung von Produktgemischen ist auch bei der radikalisch initiierten Addition von Dicyclohexylphosphan an 1-Allylimidazol mit Toluol als Lösungsmittel erhalten worden.

Bei einer lösungsmittelfreien Durchführung der Reaktion verläuft die Addition hingegen ohne die störende Bildung von Nebenprodukten glatt zu den Anti-Markovnikov Produkten (Schema 4.15).



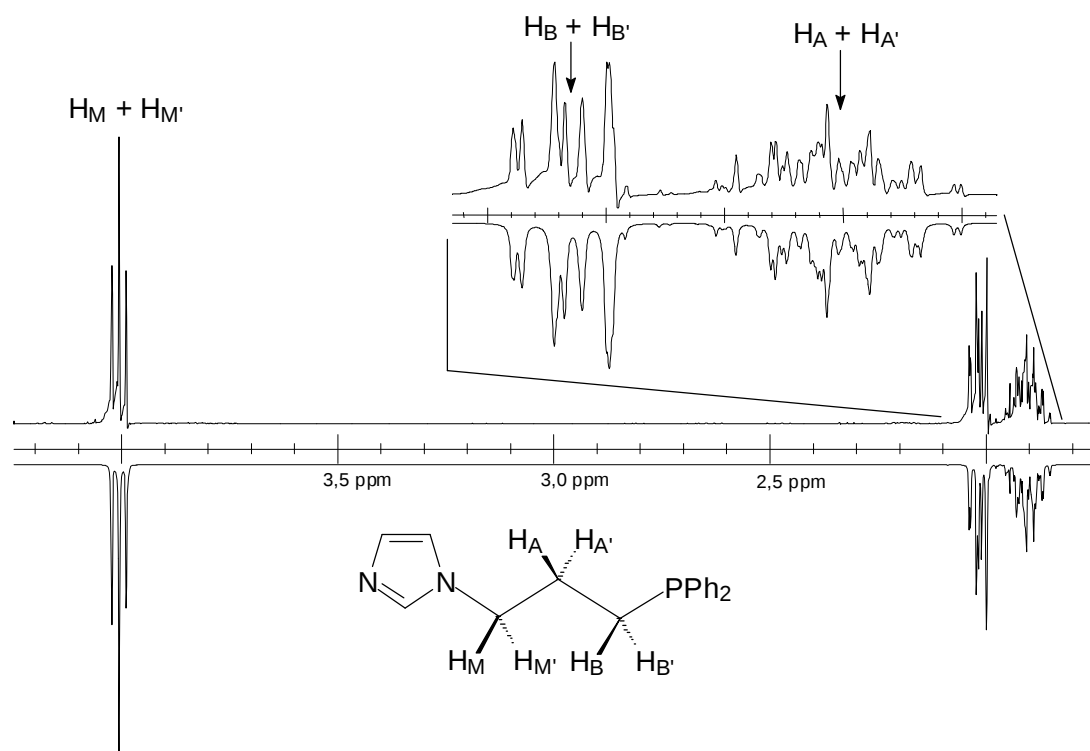
**Schema 4.15: Radikalische Addition sekundärer Phosphane an 1-Allylimidazol**

Die Reaktion gelingt mit sekundären Phosphanen von unterschiedlichem Raumbedarf und Basizität gleichermaßen. So konnten Diphenyl-, Bis(3,5-Xylyl)- und Dicyclohexylphosphan unter Verwendung von 10 mol% AIBN als Radikalstarter innerhalb von 96 Stunden bei 70 - 75 °C zu den Imidazolylpropyl-Phosphanen **40** - **42** umgesetzt werden. Ein Nachdosieren von AIBN war nicht erforderlich. Um eine vollständige Umsetzung der Phosphane zu gewährleisten empfiehlt es sich, einen geringen Überschuß an 1-Allylimidazol einzusetzen, der nach beendeter Reaktion im Hochvakuum abdestilliert werden kann. Die Bildung von Polymerisations-Produkten wurde, wie auch bereits von Rauhut et al. beschrieben, nicht beobachtet. Nachdem alle flüchtigen Produkte bei 90 °C im Hochvakuum abdestilliert worden waren wurden die Phosphane **40** - **42** in quantitativer Ausbeute rein erhalten. Die Verbindungen **40** - **42** sind in Wasser schlecht löslich, zeigen aber eine ausgezeichnete Löslichkeit in Methanol und Dichlormethan.



**40 - 42** und **44** sehr genau mit denen der entsprechenden ethylen-verbrückten Verbindungen (**9**, **10**, **13**, **20**) vergleichen. Die Einführung eines Methylen-Restes in die Brücke bewirkt bei allen trimethylen-verbrückten Verbindungen eine nahezu identische Tieffeldverschiebung ihrer Signale um  $\Delta\delta_P = -3.1$  bis  $-4.4$  ppm.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren von **40 - 44** belegen, daß die radikalisch initiierte Addition der sekundären Phosphane an 1-Allylimidazol regioselektiv unter Bildung der Anti-Markovnikov-Produkten abläuft. Alle Spektren weisen – neben den Signalen der Phenyl-, 3,5-Xylyl-, Cyclohexyl- und Imidazolyl-Gruppen – die typischen Signale von Trimethylen-Brücken (z.B. **40**: 4.01 (2 H, t), 2.02 (2 H, m), 1.90 (2 H, m) auf. Die Signalzuordnung erfolgte durch Analyse der zweidimensionalen HH-COSY-, CH-COSY- und Long-Range-CH-COSY-NMR-Spektren, sowie durch Integration der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale. Die Protonen der Trimethylen-Brücke bilden durch die zusätzliche Kopplung mit dem Phosphorkern ein AA'BB'MM'X-Spinsystem (X =  $^{31}\text{P}$ ). Durch den geringen Frequenzunterschied von  $\nu_A$  und  $\nu_B$  ist eine Auswertung nach 1. Ordnung nicht möglich ( $\Delta\nu_{AB} / J_{AB} \approx 6.5 < 10$ , für  $J_{AB} = 7$  Hz). Für die Trimethylen-Brücke von Ligand **40** ist eine iterative quantenmechanische Simulation des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums mit dem Programm gNMR durchgeführt worden. Das Ergebniss der Anpassung ist in Abbildung 4.16 dargestellt:



**Abbildung 4.16:** Experimentelles (positive Signale) und simuliertes (negative Signale) 400.1 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Trimethylen-Brücke von **40** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , GL-enhance)

Bei der Simulation ist berücksichtigt worden, daß geminale  $^2J_{HH}$ -Kopplungskonstanten in Alkylketten üblicherweise ein negatives Vorzeichen besitzen<sup>[61]</sup>. Die Tabelle 4.3.3.1 enthält die berechneten Daten des Spinsystems:

**Tabelle 4.3.3.1:  $^1H$ -NMR Daten der Trimethylenbrücke von **40****

| J [Hz]          | $\delta_H$ [ppm] | H <sub>A</sub> | H <sub>A'</sub> | H <sub>B</sub> | H <sub>B'</sub> | H <sub>M</sub> | H <sub>M'</sub> |
|-----------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| H <sub>A</sub>  | 1.902            |                |                 |                |                 |                |                 |
| H <sub>A'</sub> | 1.902            | -14.06         |                 |                |                 |                |                 |
| H <sub>B</sub>  | 2.016            | 10.35          | 5.55            |                |                 |                |                 |
| H <sub>B'</sub> | 2.016            | 5.55           | 10.35           | -13.62         |                 |                |                 |
| H <sub>M</sub>  | 4.005            | 6.68           | 7.23            | -0.55          | 0.02            |                |                 |
| H <sub>M'</sub> | 4.005            | 7.23           | 6.68            | 0.02           | -0.55           | -13.73         |                 |
| P <sub>X</sub>  |                  | 8.91           | 8.91            | 0.20           | 0.20            | 0.51           | 0.51            |

Aus der Größe der Kopplungskonstanten lassen sich Informationen über die bevorzugte Lösungsstruktur des Liganden ableiten:

Die Größe der vicinalen Kopplungskonstanten  $^3J_{HH}$  ist nach der Karplus-Kurve vom Diederwinkel der koppelnden Kerne abhängig<sup>[61]</sup>. Im vorliegenden Fall werden für die  $^3J_{HH}$ -Kopplungen der Protonen H<sub>A</sub> und H<sub>A'</sub> mit H<sub>M</sub> und H<sub>M'</sub> Werte um 7 Hz erhalten, die auch für frei drehbare C-C-Bindungen erwartet werden. Im Gegensatz dazu deuten die großen Unterschiede in den Kopplungskonstanten  $^3J_{AB}$  und  $^3J_{AB'}$  auf eine bevorzugte anti-Konformation von Ph<sub>2</sub>P- und CH<sub>2</sub>-Imidazolyl-Rest in Lösung hin. Hier macht sich der Einfluß der sterisch anspruchsvollen Diphenylphosphino-Gruppe deutlich bemerkbar.

Auch die  $^2J_{PH}$  Kopplungskonstanten zeigen eine Winkelabhängigkeit zwischen Proton und dem freien Elektronenpaar des Phosphors. Zum Elektronenpaar *cis*-ständige Protonen zeigen eine große, *trans*-ständige eine kleine Kopplungskonstante<sup>[81]</sup>. Die kleine geminale  $^2J_{PH}$ -Kopplung in **40** liefert einen Hinweis darauf, daß Rotamere mit *trans*-ständiger Anordnung des freien Elektronenpaares zu H<sub>B</sub> und H<sub>B'</sub> bevorzugt eingenommen werden. Diese These wird durch die große  $^3J_{PH}$ -Kopplung von 8.91 Hz weiter unterstützt.

Entsprechend ihrer Struktur und Symmetrie zeigen die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren von **40** - **44** zwischen 10 und 11 Signale, die teilweise durch Spin-Spin-Kopplung mit dem  $^{31}\text{P}$ -Atomkern in Dubletts aufgespalten sind. Die Signale der Phenyl-, 3,5-Xylyl-, Cyclohexyl- und Imidazolyl-Gruppen zeigen in ihren chemischen Verschiebungen und Dublettaufspaltungen ausgezeichnete Analogien mit den entsprechenden 1-Imidazolylethyl-Liganden (**9**, **10**, **13**, **20**). So ist der aromatische Teil des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **40** (Abbildung 4.17) mit dem Spektrum von **9** (Abbildung 4.4) beinahe identisch.

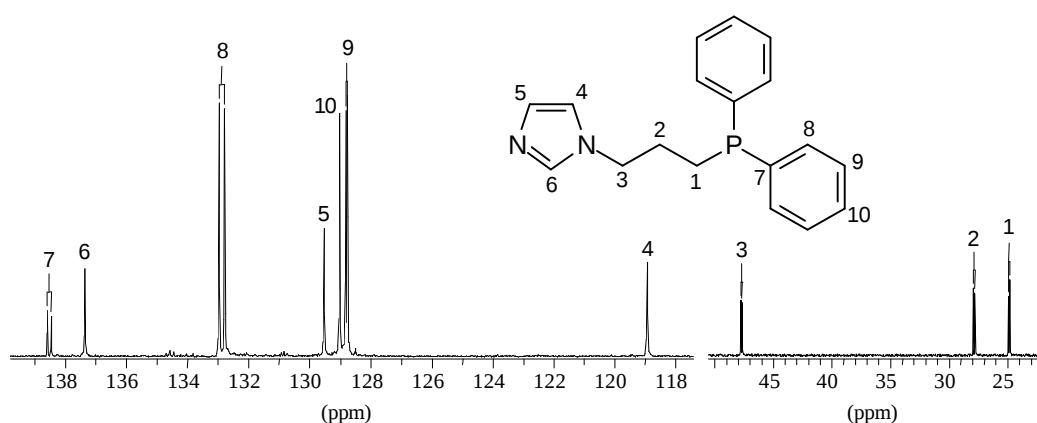
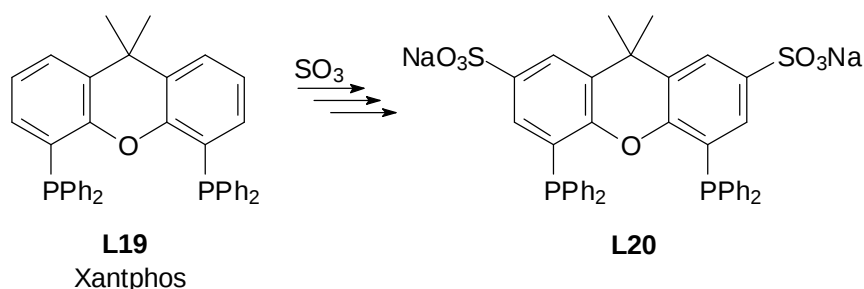


Abbildung 4.17: 100.6 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **40** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

Die Signale der Trimethylen-Brücken (C1 - C3) von **40** - **44** werden im Bereich von  $\delta_{\text{P}} = 18 - 50$  ppm beobachtet. Im Einklang mit der Struktur weisen alle Signale ähnliche Dublett-Aufspaltungen von 11 - 21 Hz auf, wobei die  $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten geringfügig größer sind als die entsprechenden  $^1J_{\text{PC}}$ - und  $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten. Nahezu identische Werte wurden von Mann<sup>[93]</sup> für vergleichbare tertiäre Phosphane gefunden.

## 5 Kationische amphiphile Diphosphanliganden mit Xanthen-Rückgrat

Der Phosphanligand Xantphos, der bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung länger-kettiger Olefine (1-Octen) neben einer hohen Aktivität auch eine hohe Selektivität zugunsten des linearen 1-Nonanals ( $n/i = 53.5$ ) und eine sehr geringe Isomerisierungs- und Hydrierungs-Aktivität (ca. 0.5 % Isomerisierung, 0.0 % Hydrierung) gezeigt hatte wurde bereits im Jahr 1995 von van Leeuwen et al. und Haenel et al. vorgestellt<sup>[114, 115]</sup>.



Die sehr hohe Selektivität und die geringe Isomerisierungs-Aktivität von Xantphos wird hauptsächlich auf das starre Ligandenrückgrat und den großen natürlichen Bißwinkel ( $\beta_n = 111.7^\circ$ ) zurückgeführt, der eine bisäquatoriale Koordination des Liganden am Übergangsmetall bewirkt. Eine äquatorial-axiale Koordination, wie sie von Liganden mit Bißwinkeln von ca.  $90^\circ$  bevorzugt wird, liefert eine schlechtere  $n/i$ -Selektivität. Zur Übertragung dieses Konzepts auf die wäßrige Zweiphasenkatalyse wurde ebenfalls von der Gruppe um van Leeuwen et al. ein anionischer Diphosphanligand (**L20**) durch Direktsulfonierung von Xantphos<sup>[116]</sup> dargestellt. Die Hydroformylierungsversuche von Propen und 1-Hexen mit **L20** im wäßrigen Zweiphasensystem ergaben gute Selektivitäten ( $n/i = 32.5$ ) zugunsten der linearen Aldehyde. Aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit von höheren Olefinen und der damit verbundenen Stofftransportlimitierung wurden beim C6-Olefin jedoch äußerst geringe Umsatzraten erzielt.

Ein erstes Beispiel zum Einsatz von Diphosphanliganden in ionische Flüssigkeiten für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen wurde von Brasse et al.<sup>[117]</sup> im Jahre 2000 vorgestellt. Nach ihren Erkenntnissen bildet der Rhodium-Komplex eines ionischen

Diphosphanliganden mit Cobaltocen-Rückgrat in [BMIM]PF<sub>6</sub> ein aktives, rezyklierbares katalytisches System mit hohen Linearselectivitäten ( $n/i = 16.2$ ).

Kationische Phosphane sind Gegenstand aktuellen Interesses<sup>[118, 119, 120]</sup>, seitdem in vergleichenden Katalyseversuchen festgestellt wurde, daß Komplexe kationischer Phosphanliganden vielfach höhere Aktivitäten als die Analoga mit anionischen Resten aufweisen. Die geringere Aktivität von Komplexen anionischer Phosphanliganden wird mit der Konkurrenz von Substrat und anionischer Gruppe um das elektrophile Metallzentrum erklärt. Als Konsequenz resultiert eine koordinative Absättigung des Metalls in Verbindung mit einem Aktivitätsverlust<sup>[1]</sup>.

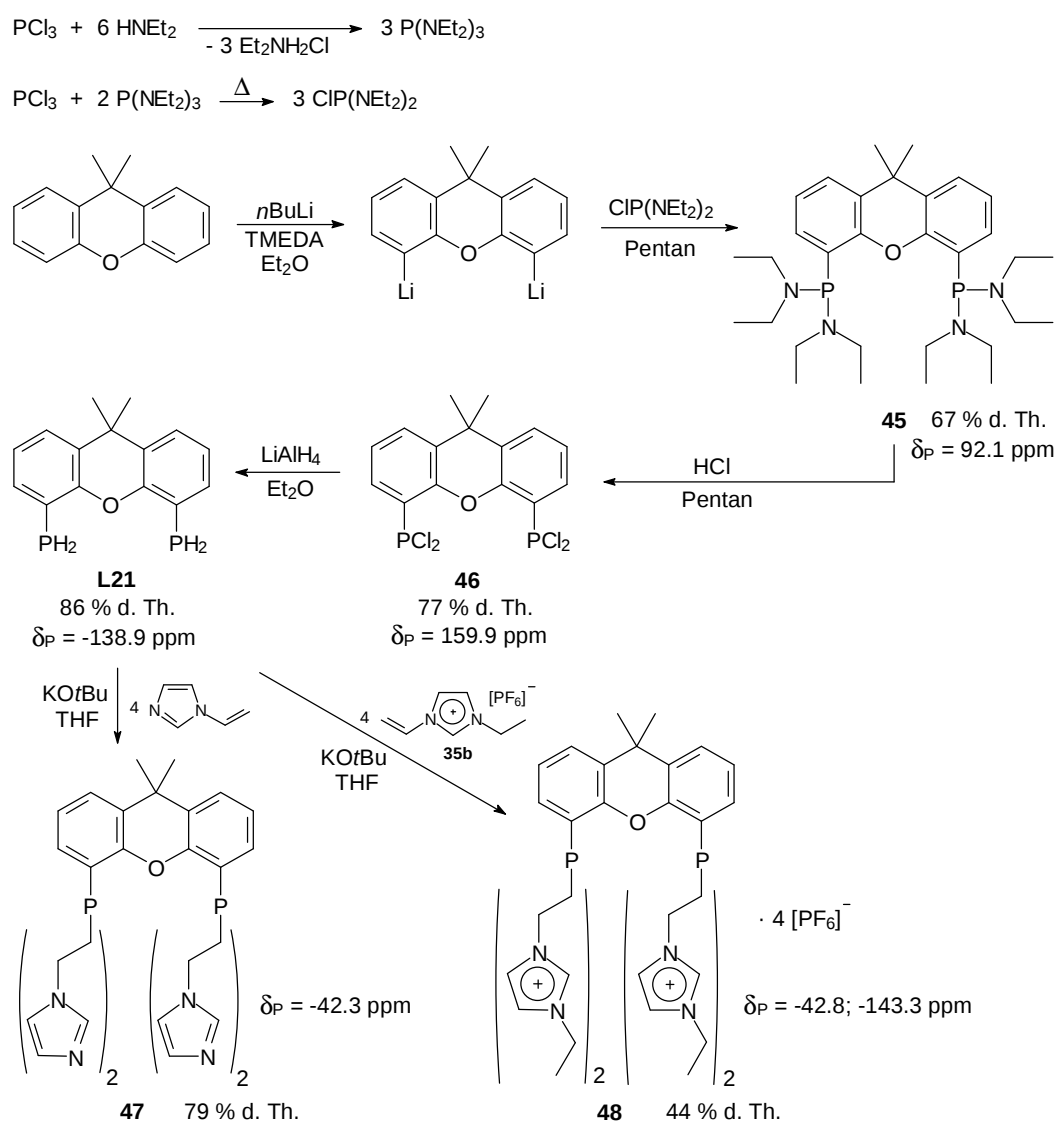
Die Entwicklung von Methoden zur Darstellung von bisher unbekannten kationischen Diphosphanliganden mit Xanthen-Rückgrat verspricht, neben einer guten Immobilisierung der Liganden in wäßrigen oder ionischen Phasen, auch eine Erhöhung der katalytischen Aktivität ihrer Komplexe. Ein weiterer Vorteil der kationischen Liganden besteht in der Möglichkeit die Löslichkeit der Liganden durch Variation der Anionen auf das jeweilige Reaktionsmedium abzustimmen.

## 5.1 Kationische und neutrale Xanthen-Diphosphane mit 1-Imidazolylethyl-Substituenten

Die in Kapitel 4 vorgestellten Syntheseverfahren haben sich bereits bei der Darstellung von Chelatliganden mit vier Imidazol- und Imidazolium-Resten (**18**, **19**, **25**, **39**) aus PH-funktionellen Di- und Triphosphanen bewährt. Für die Synthese der 9,9-Dimethylxanthen-Derivate bietet sich das disekundäre Phosphan **L21** an. **L21** kann durch Reaktion des in 4,5-Position dilithiierten 9,9-Dimethylxanthen-Gerüsts mit Chlorphosphonigsäurediethylester (CIP(OEt)<sub>2</sub>) und anschließender Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub>/(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl dargestellt werden<sup>[121, 122]</sup>. Weil der Reduktionsschritt nur mit mäßiger Ausbeute (< 33% d. Th.) verläuft<sup>[123]</sup>, ist nach einem alternativen Syntheseweg für **L21** gesucht worden. Das im folgenden (Schema 5.1) beschriebene Verfahren liefert **L21** mit einer Gesamtausbeute von 44 %:

### 5.1.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen 45, 46 und L21

9,9-Dimethylxanthen lässt sich durch Umsetzung mit 2,5 Äquivalenten *n*-Butyllithium/TMEDA innerhalb von 18 Stunden selektiv in 4,5-Position dilithieren<sup>[114, 115, 124]</sup> (Schema 5.1). Es wird eine äußerst feuchtigkeitsempfindliche, dunkelrot gefärbte Lösung erhalten. Ein Teil des dilithiierten Produktes fällt als farbloser Feststoff aus der Lösung aus. Diese Suspension wurde zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von Bis(diethylamino)chlorphosphan (CIP(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) getropft, auf Raumtemperatur erwärmt und einige Stunden gerührt. Nachdem alle flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert worden waren, konnte **45** durch Extraktion der Feststoffe mit *n*-Pentan von den Lithiumsalzen abgetrennt werden. Die nachfolgende Umkristallisation aus *n*-Pentan lieferte **45** in Form großer, monokliner Kristalle in 67%-iger Ausbeute.



Schema 5.1: Synthese der Diphosphanliganden 47 und 48

Das  $\text{CIP}(\text{NEt}_2)_2$  wurde durch Komproportionierung von  $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ <sup>[125]</sup> und  $\text{PCl}_3$  dargestellt. Im Gegensatz zur Literaturvorschrift<sup>[126]</sup> empfiehlt es sich die stöchiometrische Menge an  $\text{PCl}_3$  unverdünnt in das bis kurz unter dem Siedepunkt erhitzte  $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$  zu tropfen. Das Verfahren liefert dann direkt ein sehr reines Produkt.

Zur Darstellung von **46** wurde eine Lösung von **45** in *n*-Pentan mit einer etherischen Chlorwasserstofflösung umgesetzt. **46** ist in *n*-Pentan und Diethylether schlechter als **45** löslich und fällt zusammen mit den Ammoniumsalzen aus der Lösung aus. Durch Soxhlet-Extraktion mit *n*-Pentan ließ sich **46** von den Ammoniumsalzen abtrennen und wurde in 77%-iger Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten. Die Bildung des Tetrachlordiphosphans **46** ( $\delta_{\text{P}} = 159.9$  ppm) zeigt sich an einer Tieffeldverschiebung des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals um ca. 68 ppm gegenüber der Ausgangsverbindung.

Für die Reduktion von **46** zum diprimären Phosphan **L21** wurde eine Lösung von **46** bei 0 °C sehr langsam zu einer Lösung von  $\text{LiAlH}_4$  in Diethylether getropft und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde **L21** in 86%-iger Ausbeute erhalten. Die chemische Verschiebung des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals von **L21** liegt erwartungsgemäß im Hochfeldbereich des Spektrums bei  $\delta_{\text{P}} = -138.9$  ppm.

### 5.1.2 Darstellung der Liganden 47 und 48

Die Reaktionsbedingungen für die Addition von 1-Vinylimidazol oder 1-Ethyl-3-vinylimidazolium-hexafluorophosphat (**35b**) an unterschiedliche primäre, diprimäre und sekundäre Phosphane ist eingehend untersucht worden (Kapitel 4).

Durch Addition von 4 Äquivalenten 1-Vinylimidazol an das diprimäre Phosphan **L21** mit katalytischen Mengen an Kalium-*tert.*-butylat wurde **47** in hoher Ausbeute dargestellt. Für eine vollständige Umsetzung bei Raumtemperatur waren 6 Tage Reaktionszeit erforderlich. Durch die Substitution aller vier phosphorgebundenen Wasserstoffatome mit 1-Ethylimidazolyl-Resten wird im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **47** nur ein Singulett bei  $\delta_{\text{P}} = -42.3$  ppm beobachtet. Nach der Aufarbeitung konnte **47** in 79%-iger Ausbeute isoliert werden. Als Base sind 39 mol% Kalium-*tert.*-butylat (ca. 10 mol% / (PH)) eingesetzt worden. Bei Verwendung von geringeren Mengen an Kalium-*tert.*-butylat (20 mol%) werden bei gleicher Reaktionszeit Gemische aus zweifach, dreifach und vierfach substituierten Produkten

erhalten, die sich im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Signale von AX- und  $\text{A}_2$ -Spinsystemen ( $\text{A}, \text{X} = ^{31}\text{P}$ ) zu erkennen geben.

Hauptaugenmerk lag auf der Synthese des vierfach kationischen Diphosphans **48** mit Xanthen-Rückgrat, vier Imidazolium-Gruppen und Hexafluorophosphat-Anionen, das speziell für Anwendungen in  $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$  konzipiert wurde. Durch Reaktion von **L21** mit vier Äquivalenten **35b** und 68 mol% Kalium-*tert.*-butylat (17 mol% / (PH)) in THF gelingt die Darstellung von **48**. Für eine vollständige Umsetzung ist bei Raumtemperatur eine Reaktionszeit von 4 Tagen erforderlich, erkennbar im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum an einem Singulett bei  $\delta_{\text{P}} = -42.8$  ppm neben einem Septett des Anions bei  $\delta_{\text{P}} = -143.3$  ppm ( $^1J_{\text{PF}} = 708$  Hz). Die Ausbeute an **48** beträgt 44 % der Theorie. Im Gegensatz zu den anderen Liganden mit Imidazolylalkyl- oder Imidazoliumalkyl-Resten (z.B.: **47**) besitzt **48** eine deutlich niedrigere Löslichkeit in Dichlormethan. Das Imidazolium-hexafluorophosphat-Salz **48** ist erwartungsgemäß wasserunlöslich, besitzt aber eine gute Löslichkeit in Acetonitril.

### 5.1.3 Charakterisierung von **45**, **46**, **47** und **48**

Die in diesem Kapitel beschriebenen neu dargestellten Phosphane **45**, **46**, **47** und **48** wurden elementaranalytisch, massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Von **45** wurde zusätzlich eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

In den Massenspektren (EI) von **L21**, **45** und **46** konnte ein Signal des Molekülions nachgewiesen werden. Von **46** werden unter P-N-Bindungsspaltung zahlreiche charakteristische Fragmentationen detektiert. Das Massenspektrum von **47** zeigt unter anderem ein repräsentatives Fragmentation, das durch P-C-Bindungsspaltung unter Abspaltung eines  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2$ -Radikals entstanden ist. Der ionische Ligand **48** wird nur unter starker Zersetzung verdampft. Unter den zahlreichen Fragmenten finden sich viele charakteristische Bruchstücke mit ausreichender Intensität.

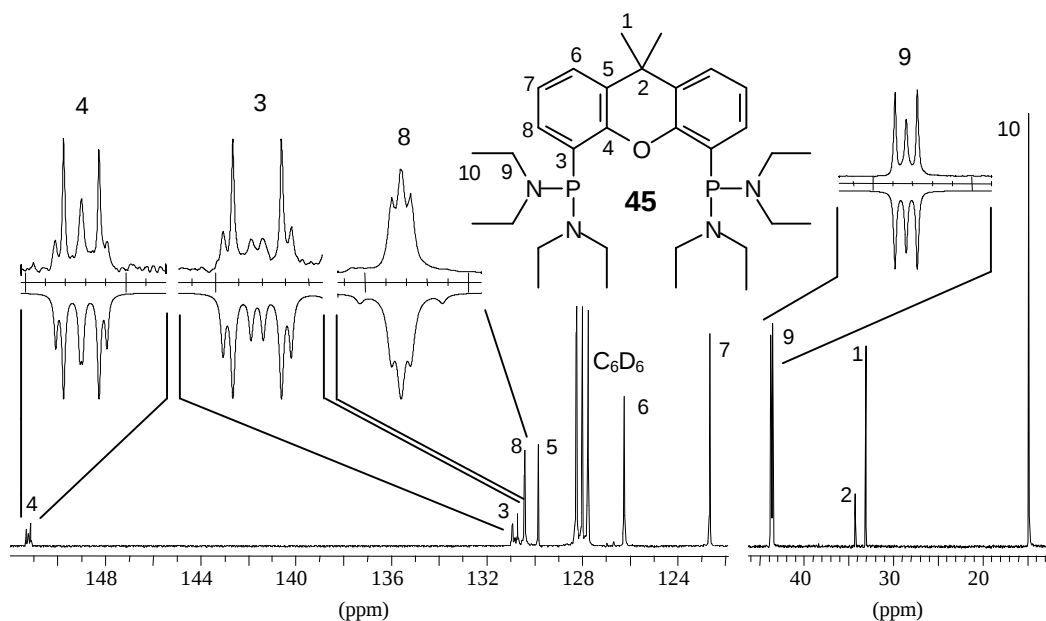
Durch die jeweils identische Substitution beider Phosphoratome treten in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **45** - **48** (vom Anion abgesehen) nur Singuletts auf. Die chemischen Verschiebungen der Signale von **45** und **46** liegen in der Nähe literaturbekannter Derivate des Phenylphosphans ( $\delta_{\text{P}}(\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2) = 95.6$  ppm;  $\delta_{\text{P}}(\text{PhPCl}_2) = 161.6$  ppm)<sup>[127]</sup>. Die

chemischen Verschiebungen der Signale von **47** und **48** weisen eine gute Übereinstimmung mit denen von **18** und **39** auf. Wie ein direkter Vergleich zwischen **47** und **48** zeigt, hat die positive Ladung der Imidazoliumgruppen, durch die Ethylen-Spacer, keinen großen Einfluß auf die chemischen Verschiebungen der Phosphorsignale.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **45** - **48** finden sich die charakteristischen Signale der aromatischen Protonen des 9,9-Dimethylxanthen-Gerüsts im Bereich von  $\delta_{\text{P}} = 7.0$  bis 8.0 ppm. Die Protonen bilden, durch die Spin-Spin-Kopplung mit den Phosphoratomkernen, den ABC-Teil eines ABCXX'-Spinsystems ( $X, X' = ^{31}\text{P}$ ). Bei symmetrischen Diphosphanen wird die Analyse der Spinsysteme durch die Unkenntnis der  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Spin-Kopplungskonstanten ( $J_{\text{PP}}$ ) erschwert, denn  $J_{\text{PP}}$  kann nicht direkt aus den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren entnommen werden ( $A_2$ -Spinsystem,  $A = ^{31}\text{P}$ ). Durch die Aufnahme von  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren wird die Kopplung der Protonen zu den Phosphoratomkernen unterdrückt. Wie sich herausstellt, weisen alle Protonen  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 7.4 bis 7.9 Hz auf, die ihre unmittelbare Nachbarschaft am aromatischen Ring belegen. In den 2D-Long-Range-CH-COSY-NMR-Spektren von **45** - **48** werden die Signale einer  $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung von H6 mit C2 gefunden, welche die Stellung der Phosphoratome am Gerüst weiter untermauern.

Im aromatischen Bereich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **47** und **48** werden zusätzlich die Signale der Imidazol- und Imidazolium-Ringe beobachtet. Weiterhin lassen sich die typischen Signale von P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Brücken beobachten (z.B. **48**:  $\approx 2.6$  ppm (8 H, m, A+B),  $\approx 4.3$  ppm (8 H, m, C+D); siehe auch Kapitel 4), die durch die prochiralen Phosphoratome, ABCD-Teile von ABCDXX'-Spinsystemen ( $X, X' = ^{31}\text{P}$ ) darstellen. Sie belegen, daß die Additionsreaktionen an die vinyllischen Doppelbindungen regioselektiv nach Anti-Markovnikov abgelaufen sind. Zusätzlich treten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **48** die Signale der terminalen Ethyl-Gruppen auf (1.42 ppm (12 H, t, 7.4 Hz); 4.10 ppm (8 H, q, 7.3 Hz)), welche keine durch die Phosphorkerne bedingten Aufspaltungen mehr zeigen.

Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **45** - **48** weisen erwartungsgemäß 6 aromatische (C3 - C8) und 2 aliphatische Signale (C1, C2) des 9,9-Dimethylxanthen-Rückgrates auf (Abbildung 5.1).



**Abbildung 5.1:** 100.6 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **45** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) mit Simulationen (positive Signale: experimentell; negative Signale: berechnet) mit Numerierungsschema

Für die Kohlenstoffatome der restlichen Substituenten von **45** (2 Signale: C9, C10), **47** (5 Signale) und **48** (7 Signale) werden jeweils einfache Signalsätze beobachtet. Das bedeutet, daß **45** - **48** in der NMR-Spektroskopie effektiv als  $\text{C}_{2v}$ -symmetrische Moleküle (anstatt  $\text{C}_s$ -Symmetrie) in Erscheinung treten und deutet auf ein – im Vergleich zur NMR-Zeitskala – schnelles Umklappen des mittleren 9,9-Dimethyl-9*H*-pyran-Ringes hin. Im Fall von **45** wird die Äquivalenz beider Ethyl-Gruppen der Diethylamino-Substituenten (prochiraler Phosphorkern) auf eine schnelle Rotation der Gruppen um die P-N-Einfachbindung bei gleichzeitiger Inversion des Stickstoffatoms zurückgeführt.

Für einige Kohlenstoffatome von **45** - **48** werden im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch die Spin-Spin-Kopplung mit den Phosphoratomen Spinsysteme höherer Ordnung mit sehr unterschiedlichem Aufspaltungsmuster beobachtet. Diese Kohlenstoffatome repräsentieren X-Teile von ABX-Spinsystemen (A,B =  $^{31}\text{P}$ ). Die Analyse der Spinsysteme läßt Rückschlüsse auf die in Lösung vorliegenden Rotamere zu.

### 5.1.3.1 Feinstrukturaufspaltungen der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Signale in symmetrischen Diphosphanen

Der X-Teil eines ABX-Spinsystems besteht aus bis zu sechs Linien (Abbildung 5.2), die symmetrisch zu  $\nu_X$  angeordnet sind. Die äußeren beiden Linien ( $f_9$  und  $f_{14}$ ) sind Interkombinationslinien mit niedriger Intensität die sich oftmals nicht beobachten lassen.

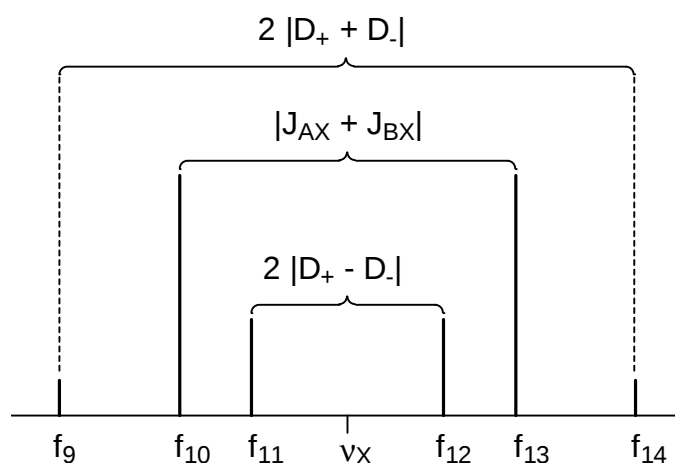


Abbildung 5.2: Theoretisches Spektrum des X-Teils eines ABX-Spinsystems

Die Abstände der Linien lassen sich durch die Größen  $D_+$ ,  $D_-$  und  $N$  beschreiben:

$$D_+ = \frac{1}{2} \sqrt{\left[ \nu_0 \delta_{AB} + \frac{(J_{AX} - J_{BX})}{2} \right]^2 + J_{AB}^2} \quad D_- = \frac{1}{2} \sqrt{\left[ \nu_0 \delta_{AB} - \frac{(J_{AX} - J_{BX})}{2} \right]^2 + J_{AB}^2}$$

$$N = |J_{AX} + J_{BX}| \quad \nu_0 \delta_{AB} = (\nu_0 \delta_A - \nu_0 \delta_B)$$

Ist die durch die Anwesenheit eines  $^{13}\text{C}$ -Atomkerns verursachte  $^{31}\text{P}$ -Isotopenverschiebung sehr klein ( $\nu_0 \delta_{AB} \rightarrow 0$ ) fallen die beiden mittleren Linien  $f_{11}$  und  $f_{12}$  zusammen. Im Fall sehr großer  $J_{AB}$ -Kopplungen ( $J_{AB} \gg \frac{1}{2} (J_{AX} - J_{BX})$ ) und kleiner Isotopenverschiebung werden Triplets höherer Ordnung (virtuelle Triplets) beobachtet. Der AB-Teil des Spinsystems erscheint im  $^{13}\text{C}$ -Satelliten-Spektrum des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums und kann oftmals nicht für

die Auswertung herangezogen werden. Für eine vollständige Analyse des Spinsystems müssen mindestens fünf Linien im X-Teil beobachtet werden.

In Abhängigkeit vom Erscheinungsbild der Aufspaltung sind die Kohlenstoffatome als X-Teile von AA'X- oder ABX-Spinsystemen behandelt worden. Für die  $^1J_{PC}$ -Kopplungskonstanten wurden in Übereinstimmung mit literaturbekannten Daten negative Vorzeichen festgelegt. Die Vorzeichen der Spin-Kopplungskonstanten  $J_{PP}$  beider  $^{31}\text{P}$ -Atomkerne können nicht ermittelt werden. Die Tabelle 5.3.4.1 enthält eine Zusammenstellung der gemessen und berechneten NMR-Daten aller dargestellten Liganden mit 9,9-Dimethylxanthen-Rückgrat einschließlich den literaturbekannten Daten von Xantphos (**L19**).

Die Winkelabhängigkeit der  $^2J_{PC}$ - und  $J_{PP}$ -Kopplungskonstanten liefert Hinweise auf die in Lösung vorliegenden Rotamere. Bei einer freien Rotation der  $\text{PR}_2$ -Reste um die P-C3-Bindung werden für die Kopplungskonstanten Mittelwerte aller Rotamere erhalten.

Die Größe der  $^2J_{PC}$ -Kopplungskonstanten ist von der Orientierung des freien Elektronenpaares des Phosphors zum koppelnden Kohlenstoffkern abhängig. Die Stellung wird durch den Diederwinkel  $\varphi$  zwischen dem freien Elektronenpaar und der C-C-Bindung definiert:

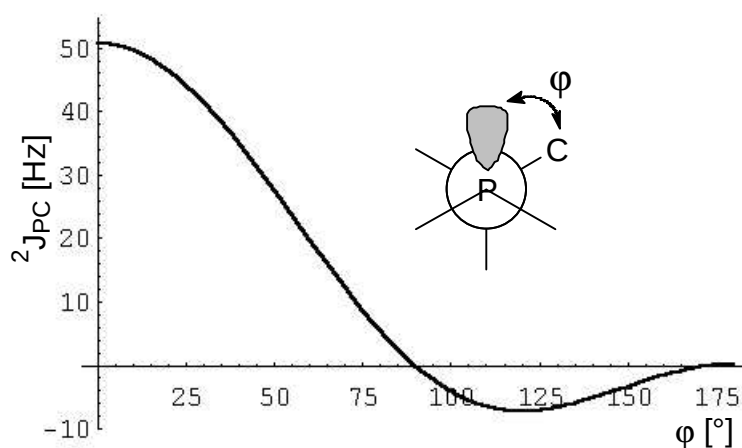
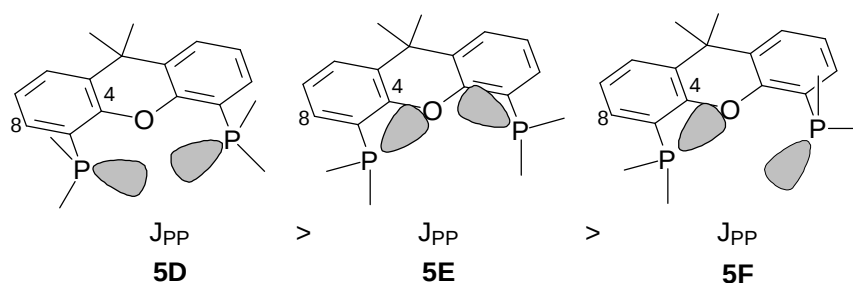


Abbildung 5.3: Abhängigkeit der Kopplungskonstanten  $^2J_{PC}$  vom Winkel  $\varphi$

Bei einer synperiplanaren Anordnung ( $\varphi = 0^\circ$ ) nimmt  $^2J_{PC}$  den Maximalwert an. Bei  $\varphi = 90$  und  $180^\circ$  ist  $^2J_{PC} \approx 0$ , zwischen 90 und  $180^\circ$  werden kleine, negative Werte gefunden<sup>[128, 129]</sup>. Auch wenn die in Abbildung 5.3 dargestellte Kurve streng genommen nur für das untersuchte System gilt, sollte sie sich zumindest qualitativ auf die hier dargestellten Verbindungen übertragen lassen.

Der Betrag der  $J_{PP}$ -Kopplungskonstanten ist von der Ausrichtung der freien Elektronenpaare beider Phosphoratome abhängig<sup>[114, 129]</sup>. Diese Kopplung ist im vorliegenden Fall eine Folge der räumlichen Nähe beider Elektronenpaare (sog. „through-space coupling“) und wird nicht mehr über die Bindungen der Atome vermittelt. Für das Xanthen-Gerüst liegen bisher keine detaillierten Untersuchungen vor, jedoch können einige allgemeine Hypothesen über die Kopplung beider Kerne gemacht werden:

Aufgrund des starren Ligandenrückgrates wird die Größe der Kopplung wesentlich von den unterschiedlichen Rotameren abhängig sein:



**Abbildung 5.4: Abhängigkeit der „through-space“-Kopplung von der Ausrichtung der Elektronenpaare**

Sind die freien Elektronenpaare zueinander ausgerichtet (Abbildung 5.4: **5D**), werden  $J_{PP}$ -Kopplungskonstanten generell große Werte als bei verdrehter (Abbildung 5.4: **5E**, **5F**) oder entgegengesetzter Anordnung annehmen<sup>[129]</sup>.

Die Analyse der Feinstrukturaufspaltungen einzelner Kohlenstoffsignale von **L21**, **45** und **47** (Tabelle 5.1.3.1, Tabelle 5.3.4.1) liefert im Vergleich zu Xantphos (27.3 Hz) deutlich kleinere  $J_{PP}$ -Kopplungskonstanten (9.2 - 12.5 Hz) und deutet auf eine schlechtere Ausrichtung der beiden freien Elektronenpaare hin. In den Festkörperstrukturen von Xantphos wird eine Anordnung gefunden in der durch  $\pi$ -Stapelung zweier Phenylringe die zueinander ausgerichteten freien Elektronenpaare der Phosphoratome (verzerrte Tetraedersymmetrie vorausgesetzt) auf derselben Seite des Xanthengerüsts zu liegen kommen (entspricht etwa Typ **5E**, Abbildung 5.4).

**Tabelle 5.1.3.1:  $J_{PC}$ ,  $J_{P'C}$ , und  $J_{PP}$ -Kopplungskonstanten von **L21**, **45** und **47****

| Verbindung      | $\delta_C^a)$ | $N^b)$ | $J_{PC}^b)$ | $J_{P'C}^b)$ | $\nu_0\delta_{PP}^b)$ | $J_{PP}^b)$ |
|-----------------|---------------|--------|-------------|--------------|-----------------------|-------------|
| <b>L21</b> , C3 | 118.0         | 12.4   | -13.3       | +0.7         | 1.6                   | 12.5        |
| <b>L21</b> , C8 | 134.0         | 12.4   | 13.2        | -0.7         | 1.3                   | 12.5        |
| <b>45</b> , C3  | 130.8         | 20.3   | -21.7       | +0.8         | 3.4                   | 9.2         |
| <b>45</b> , C4  | 151.2         | 17.8   | 18.0        | -0.2         | 1.0                   | 9.2         |
| <b>45</b> , C8  | 130.4         | 4.6    | 6.4         | -1.5         | 0.6                   | 9.2         |
| <b>45</b> , C9  | 43.6          | 22.9   | 18.8        | 3.6          | 1.3                   | 9.2         |
| <b>47</b> , C3  | 122.9         | 19.3   | -20.4       | +1.4         | 2.3                   | 12.3        |
| <b>47</b> , C4  | 152.3         | 17.3   | 18.4        | -1.8         | 1.7                   | 12.3        |
| <b>47</b> , C9  | 28.0          | 12.2   | -18.6       | +6.1         | 1.5                   | 12.3        |
| <b>47</b> , C10 | 44.4          | 23.4   | 21.4        | 1.4          | 1.2                   | 12.3        |

<sup>a)</sup> in ppm, <sup>b)</sup> in Hz

Erwartungsgemäß leisten die  $^1J_{PC}$  und  $^2J_{PC}$ -Kopplungen den weitaus größten Betrag zur Summe der Kopplungskonstanten  $N$  für die Kohlenstoffatome C3, C4 und C8. Mit Ausnahme von **L21** nehmen die geminalen  $^2J_{PC}$ -Kopplungen und Aufspaltungen ( $N$ ) von **45** - **48** (einschließlich Xantphos) zu den inneren C-Atomen (C4) deutlich größer Werte als zu den äußeren C-Atomen (C8) an. Unter Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit der  $^2J_{PC}$ -Kopplung folgt daraus, daß die Phosphane in Lösung bevorzugt Rotamere mit synclinaler bis synperiplanarer Anordnung der freien Elektronenpaare zur C3-C4-Bindung einnehmen. Das diprimäre Phosphan **L21**, das keine sterisch anspruchsvollen Gruppen an den Phosphoratomen trägt, zeigt ein entgegengesetztes Verhalten. Offensichtlich wird ein gemittelter Zustand, der durch eine freie Rotation der  $PH_2$ -Reste zustande kommt beobachtet.

Die im Vergleich zu Xantphos deutlich kleinere  $J_{PP}$ -Kopplung von **45** und **47** kann mit einer bevorzugten synclinalen Orientierung der freien Elektronenpaare beider Phosphoratome zur C3-C4-Bindung, aber zu unterschiedlichen Seiten des Xanthen-Gerüsts (Abbildung 5.4: Typ **5F**) erklärt werden.

### 5.1.4 Röntgenstrukturanalyse von 45

Die Umkristallisation von **45** aus *n*-Pentan lieferte monokline Kristalle deren Bruchstücke für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle wurden in einer Lindemann-Kapillare montiert und mit  $\beta$ -gefilterter  $\text{CuK}\alpha$ -Röntgenstrahlung gemessen. **45** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 5.5, Blickrichtung senkrecht zu der von P1, P2 und O aufgespannten Ebene). Die Absorptionskorrektur erfolgte durch Integration. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden gelöst und gegen  $F^2$  nach der Vollematrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Wasserstoffatome sind in geometrisch berechneten Positionen eingefügt worden. Ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden um 20% oder 50% (bei Methyl-Gruppen) höher als die isotropen Temperaturfaktoren der Atome an denen sie gebunden sind veranschlagt.

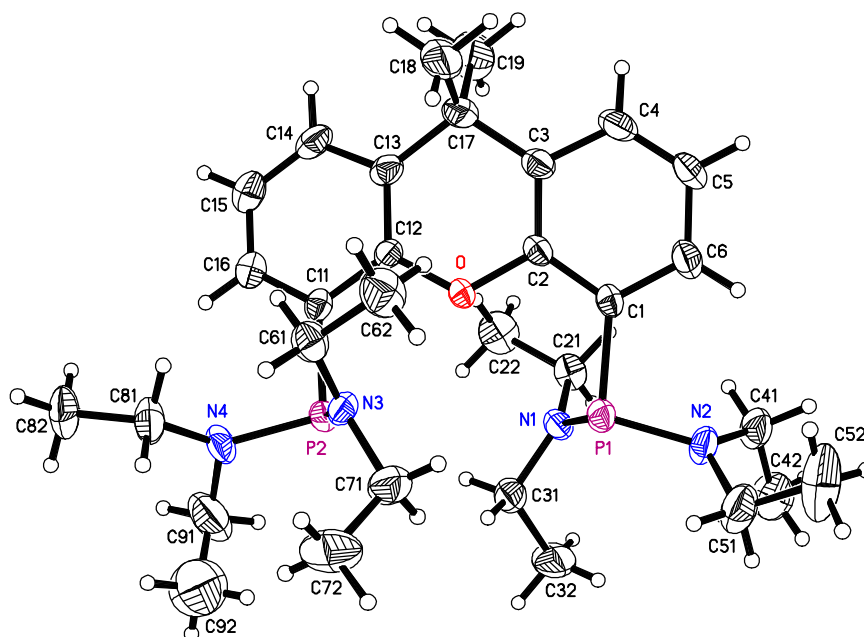


Abbildung 5.5: Festkörperstruktur von **45**, Schwingungsellipsoide mit 20 % Wahrscheinlichkeit

Das Xanthen-Rückgrat von **45** ist entlang der O-C17-Achse gefaltet und leicht verdreht, was sich in einem  $\text{P1-C1-C11-P2}$ -Dihedralwinkel von  $14.2^\circ$  äußert. Die Verdrehung kann mit der sterischen Abstoßung beider sperriger  $\text{P}(\text{NEt}_2)_2$ -Gruppen erklärt werden. Die von den Benzolringen aufgespannten Ebenen bilden einen Winkel von  $163.6(3)^\circ$  der die Faltung des Rückgrates am besten beschreibt. Dieser Wert ist deutlich größer als der für Xantphos gefundene Winkel von  $156.6^\circ$ . Durch die Verdrehung sind beide Benzolringe nicht mehr

volkommen planar aufgebaut; die größten Abweichungen von der Planarität besitzen die Atome C2 (0.031(4) Å) und C12 (0.044(4) Å). Für den mittleren 4*H*-Pyran-Ring wird eine Konformation gefunden, die zwischen einer leicht asymmetrisch abgeflachten Boot- und einer Twist-Boot-Konformation liegt. C2, C3, C12 und C13 bilden innerhalb von 0.084(2) Å eine Ebene mit einem Dihedralwinkel von 6.8(4)°. Das Sauerstoffatom und C17 sind um 0.137(7) und 0.205(10) Å aus dieser Ebene ausgelenkt. Eine Analyse des Ringsystems nach Cremer und Pople<sup>[130]</sup> bestätigt, daß die Ringkonformation ( $Q = 0.213$  Å;  $\theta = 82.5^\circ$ ;  $\varphi = 203.4^\circ$ ) nahe bei einer echten Twist-Boot-Konformation ( $\theta = 90.0^\circ$ ;  $\varphi = 210.0^\circ$ ) liegt.

Zur Verringerung ihrer sterischen Wechselwirkungen nehmen die Et<sub>2</sub>N-Gruppen Orientierungen zu unterschiedlichen Seiten des Xanthen-Gerüsts ein. Zwei der Diethylamino-Gruppen (Et<sub>2</sub>N1, Et<sub>2</sub>N3) ragen senkrecht zu beiden Seiten aus der Xanthen-Ebene heraus. Ihre N1-P1-C1-C2- und N3-P2-C11-C12-Torsionswinkel betragen 65.5(5) und 63.4(4)°. N2 und N4 liegen in der Ebene, was sich in den N2-P1-C1-C2- und N4-P2-C11-C12-Torsionswinkeln von 176.9(4) und 174.6(4)° äußert. Alle Stickstoffatome (N1 - N4) sind nahezu planar aufgebaut ( $\Sigma_{\text{N-Winkel}}$ : 359.8, 359.0, 359.5 und 356.5°). Die P-N Bindungslängen nehmen Werte zwischen 1.673(4) und 1.706(5) Å an.

**Tabelle 5.1.4.1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in 45**

|        |          |        |          |
|--------|----------|--------|----------|
| P1-C1  | 1.833(6) | P2-C11 | 1.831(6) |
| P1-N1  | 1.673(4) | P2-N3  | 1.678(5) |
| P1-N2  | 1.688(4) | P2-N4  | 1.706(5) |
| N1-C21 | 1.457(7) | N2-C41 | 1.476(8) |
| N1-C31 | 1.456(7) | N2-C51 | 1.463(7) |
| O-C2   | 1.393(6) | O-C12  | 1.387(6) |

**Tabelle 5.1.4.2: Ausgewählte Bindungswinkel (°) in 45**

|            |          |            |          |
|------------|----------|------------|----------|
| N1-P1-N2   | 108.6(2) | N3-P2-N4   | 108.9(2) |
| N1-P1-C1   | 99.1(2)  | N3-P2-C11  | 98.8(2)  |
| N2-P1-C1   | 102.0(3) | N4-P2-C11  | 100.6(3) |
| P1-N1-C21  | 126.5(4) | P1-N2-C41  | 126.0(4) |
| P1-N1-C31  | 117.8(4) | P1-N2-C51  | 117.5(4) |
| C21-N1-C31 | 115.5(5) | C41-N2-C51 | 115.4(5) |
| P1-C1-C2   | 121.0(4) | P2-C11-C12 | 120.7(4) |
| P1-C1-C6   | 122.5(5) | P2-C11-C16 | 123.2(5) |

Beide Phosphoratome (P1 und P2) besitzen eine verzerrte trigonal pyramidale Geometrie. Die vier C-P-N-Bindungswinkel liegen zwischen  $99.1(2)$  und  $102.0(3)^\circ$  und sind signifikant kleiner als die beiden N-P-N-Winkel von  $108.6(2)$  und  $108.9(2)^\circ$ . Die Winkelsummen an den P-Atomen betragen  $309.7$  und  $308.3^\circ$ . Sie entsprechen eher dem Wert des Triphenylphosphans ( $\Sigma_{\text{P-Winkel}} = 308.3^\circ$ )<sup>[131]</sup> als denen von Xantphos ( $\Sigma_{\text{P-Winkel}} = 303.9^\circ$ )<sup>[114]</sup>.

Der Abstand der Phosphoratome P1 und P2 beträgt  $4.408(2)$  Å und ist deutlich größer als der vergleichbare Abstand in Xantphos mit  $4.045(1)$  Å.

## 5.2 Kationische und neutrale Xanthen-Diphosphane mit 2-Imidazolyl-Substituenten

Der Ligand **2b** hatte sich in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen in ionischen Flüssigkeiten ([BMIM]PF<sub>6</sub>) als aktiver Ligand erwiesen (Kapitel 6.2). Im direkten Vergleich zu dem Standardliganden TPPTS hat **2b** eine bis zu 9-mal höhere Aktivität gezeigt und erreicht damit bereits technisch interessante Werte:

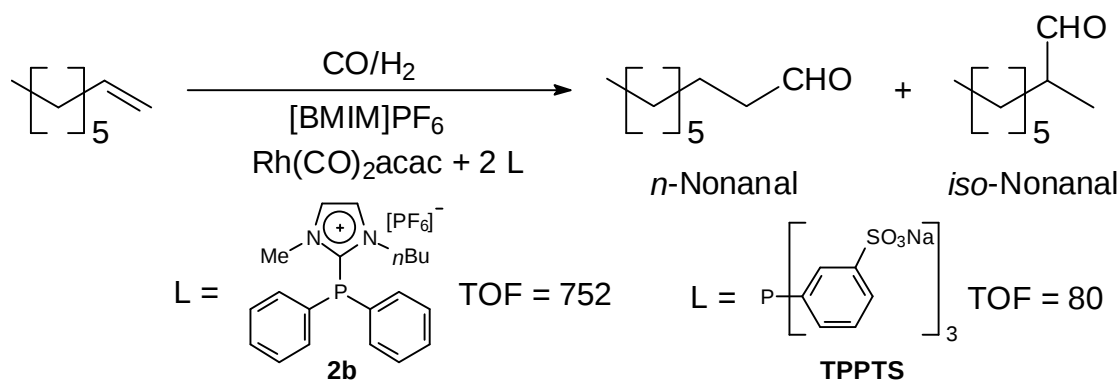


Abbildung 5.6: Hydroformylierung 1-Octen mit den Liganden **2b** und TPPTS

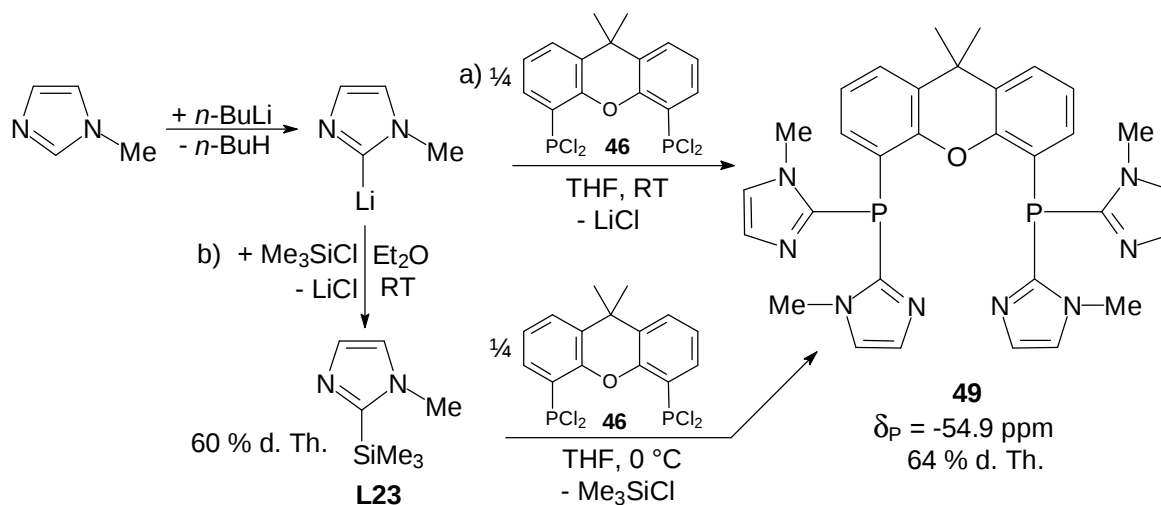
Die hohe Aktivität des Liganden wird hauptsächlich auf die am Phosphor gebundene 2-Imidazolium-Gruppe zurückgeführt. Eine Übertragung dieser Gruppen auf Liganden mit Xanthen-Rückgrat verspricht neben einer hohen Aktivität und eines hohen *n/i*-Verhältnisses auch eine gute Immobilisierung des Katalysatorkomplexes in der ionischen Flüssigkeit.

Für die Darstellung solcher Liganden bietet sich das bereits synthetisierte Tetrachlordiphosphan **46** als Ausgangssubstanz an. Reaktionen von Chlor- oder Dichlor-

phosphanen mit metallorganischen Verbindungen wie z.B. Grignard-Reagenzien oder Organolithium-Verbindungen sind bekannte und bequeme Methoden zur Darstellung tertiärer Phosphane.

### 5.2.1 Darstellung des Liganden 49

Im ersten Reaktionsschritt wurde 1-Methylimidazol mit einer stöchiometrischen Menge an *n*-Butyllithium in 2-Position metalliert (Schema 5.2). Die weitere Umsetzung mit  $\frac{1}{4}$  Äquivalent an **46** (Weg a) lieferte in glatter Reaktion das tetrasubstituierte Diphosphan **49**. Die Bildung von **49** konnte  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Aufgrund der überraschend guten Wasserlöslichkeit von **49** waren jedoch alle Versuche zur Abtrennung des Phosphans von dem bei der Reaktion entstandenen Lithiumchlorid mit drastischen Ausbeuteverlusten (< 20 % d. Th.) verbunden.



Schema 5.2: Synthese des neutralen Liganden **49**

Vergleichbare Probleme haben Moore et al.<sup>[45]</sup> bei der Darstellung von Tris(1-methylimidazol-2-yl)-phosphan aus 2-Lithium-1-methylimidazol und  $\text{PCl}_3$  beschrieben.

Eine alternative Darstellung von **49** zeigt Weg b. Hier wird das Problem der Abtrennung des Lithiumchlorids in geschickter Weise umgangen. Durch Reaktion des lithiierten 1-Methylimidazols mit Trimethylsilylchlorid wurde das Silan **L23** in guter Ausbeute (Literatur<sup>[132]</sup>.

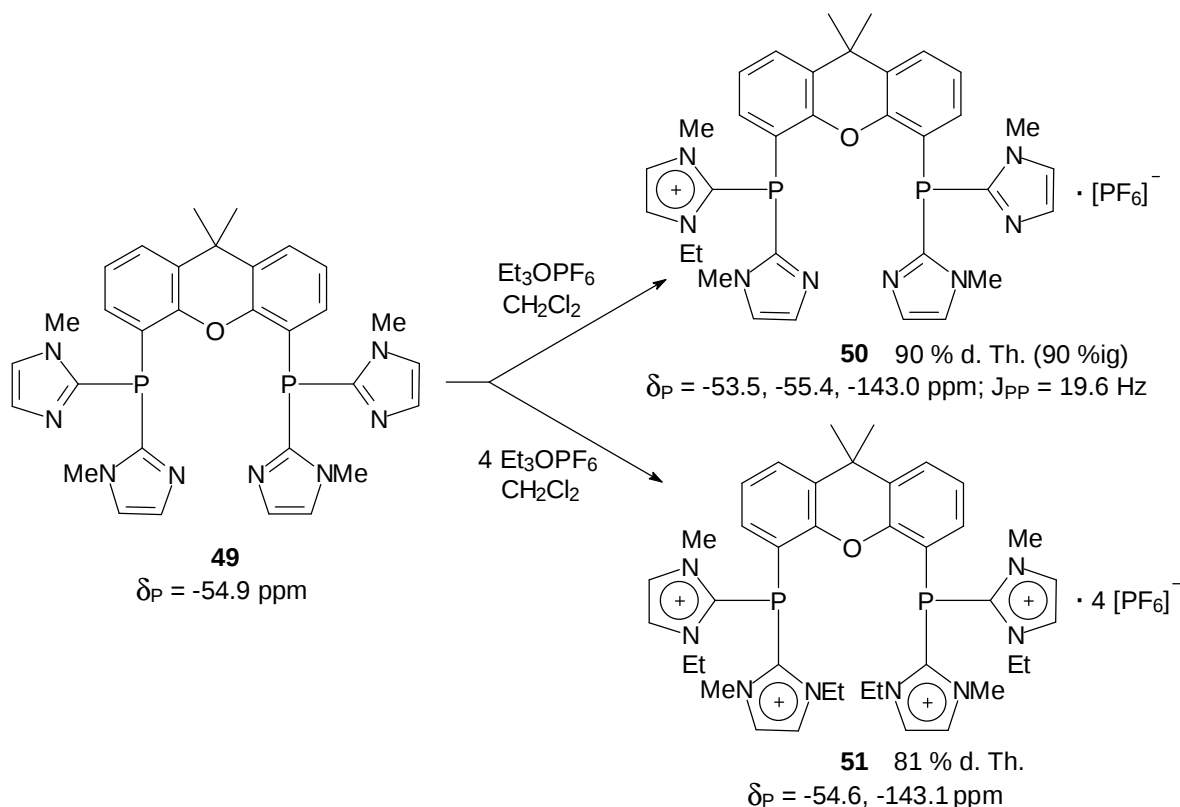
20 - 30 %) dargestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Einführung der Trimethylsilyl-Gruppe macht sich im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **L23** an einer Tieffeldverschiebung des C2-Signals nach  $\delta_{\text{C}} = 151.0$  ppm und dem Auftreten von  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten mit einer  $^1\text{J}_{\text{SiC}}$ -Kopplung von 82.4 Hz sowie dem Fehlen der H2-Resonanz im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bemerkbar. Das Lithiumchlorid wurde durch Filtration der Lösung abgetrennt und das Silan durch Vakuumdestillation gereinigt. Die anschließende Umsetzung von **L23** mit **46** zu **49** verläuft stark exotherm unter Freisetzung von Trimethylsilylchlorid, daß sich im Vakuum leicht abdestilliert läßt. Das Diphosphan **49** konnte in 64%-iger Ausbeute analysenrein isoliert werden. Durch die identische Substitution der beiden Phosphoratome wird im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **49** ein Singulett bei  $\delta_{\text{P}} = -54.9$  ppm beobachtet. Der Ligand **49** besitzt eine gute Löslichkeit in Methanol, während er in unpolaren oder wenig polaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Diethylether schlechter löslich ist. Die Darstellung von kationischen Diphosphanen kann durch Quarternisierung oder Protonierung der Imidazolyl-Reste von **49** erfolgen.

### 5.2.2 Synthese kationischer Diphosphate durch N-Quarternisierung (Umsetzung mit dem Meerwein-Salz $\text{Et}_3\text{OPF}_6$ )

Über die Reaktion von tetriären Phosphanen mit dem Meerwein-Salz  $\text{Et}_3\text{OPF}_6$  wurde erstmals im Kapitel 2.4 berichtet. Wie sich herausstellte konnte  $\text{Et}_3\text{OPF}_6$  zur selektiven N-Quarternisierung von Bis(1-Methylimidazol-2-yl)phenylphosphan unter Bildung des Imidazoliumhexafluorophosphat-Salzes **4** eingesetzt werden.

Zur Darstellung von **50** wurde eine Lösung von  $\text{Et}_3\text{OPF}_6$  in eine auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlte Lösung von **49** in Dichlormethan getropft, sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt und einige Stunden gerührt (Schema 5.3). Die Umsetzung lieferte zu über 90 % das monoquarternisierte Produkt **50**. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum finden sich weitere Signale denen aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen die Struktur der Ausgangsverbindung **49** sowie möglichen diquarternisierten Produkten zugewiesen werden, die nicht von **50** abgetrennt werden konnten. Eine Quarternisierung der Phosphoratome findet nicht statt. Durch die unsymmetrische Substitution der beiden Phosphoratome von **50** werden im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (AB-Spinsystem) zwei Dubletts bei  $\delta_{\text{P}} = -53.5$  und  $-55.4$  ppm beobachtet. Die Kopplung der beiden  $^{31}\text{P}$ -Atomkerne ist in diesem Fall leicht zugänglich. Für

**50** wird ein Wert von 19.6 Hz gefunden. Das Septett des  $\text{PF}_6^-$ -Anions liegt wie üblich bei  $\delta_{\text{P}} = -143.0$  ppm. Der Ligand **50** besitzt eine gute Löslichkeit in Dichlormethan.



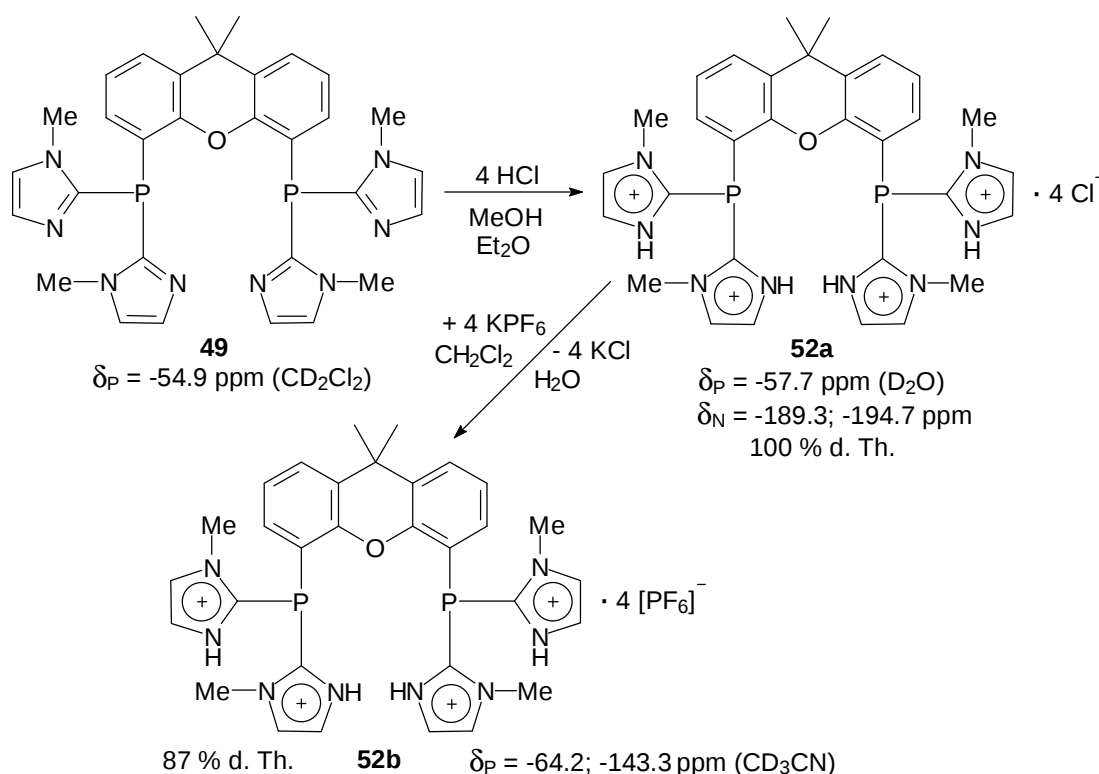
**Schema 5.3: Reaktion von 49 mit  $\text{Et}_3\text{OPF}_6$**

Die Synthese eines vierfach kationischen Diphosphans wäre von besonderem Interesse. Bei der Umsetzung von **49** mit vier Äquivalenten  $\text{Et}_3\text{OPF}_6$  in Dichlormethan fiel nach 24 Stunden Reaktionszeit ein farbloses Produkt aus der Lösung aus, das abfiltriert und mehrmals mit Dichlormethan gewaschen wurde. Nach der Trocknung im Hochvakuum wird **51** in 81%-iger Ausbeute erhalten. Durch die identische Substitution der beiden Phosphoratome ( $\text{A}_2$ -Spinsystem) wird im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **51** ein Singulett bei  $\delta_{\text{P}} = -54.6$  ppm beobachtet. Das Septett des  $\text{PF}_6^-$ -Anions liegt im üblichen Bereich. Die eindeutige Charakterisierung von **51** mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bereitete jedoch Schwierigkeiten. Aufgrund der Methyl- und Ethyl-Substituenten der Stickstoffatome in ortho-Position zu Phosphor ist die Rotation der heterocyclischen Ringe um die P-C-Bindungen sterisch erschwert. Dies führt zu breiten Signalgruppen deren Feinstruktur nicht mehr erkennbar ist. Dennoch lassen sich über DEPT- und 2D-Experimente auch diese Signale eindeutig zuordnen. Zusätzlich bestätigen die Untersuchungen der Massenspektrometrie die für **51** postulierte Struktur. **51** ist in den unpolaren Lösungsmitteln

Benzol, *n*-Pentan und *n*-Hexan unlöslich. Auch in Methanol ist **51** nur schlecht löslich, wohingegen es sich in Aceton und Acetonitril leicht auflösen lässt.

### 5.2.3 Synthese kationischer Diphosphate durch N-Protonierung

Die Synthese der Imidazoliumsalze durch Protonierung mit starken Säuren verläuft besser als die *N*-Quarternisierung mit Meerwein-Salzen. Zu einer Lösung des Diphosphans **49** in Methanol wurden 4 Äquivalente einer Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether getropft (Schema 5.4). Nachdem alle Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert worden waren erhält man das Imidazoliumsalz **52a** in quantitativer Ausbeute. Auch hier findet die Protonierung ausschließlich an den Stickstoffatomen statt, da diese im Vergleich zu den Phosphoratomen eine höhere Basizität aufweisen.



Schema 5.4: Synthese der kationischen Liganden **52a** und **52b**

Im Vergleich zur Ausgangsverbindung bewirkt die Bildung des Imidazolium-Salzes **52a** nur eine geringe Hochfeldverschiebung des <sup>31</sup>P-NMR-Signals von ca. 3 ppm. **52a** ist in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, *n*-Pentan, *n*-Hexan, Diethylether unlöslich. In den

polaren Lösungsmitteln Methanol, Ethanol und vor allem Wasser besitzt **52a** eine ganz hervorragende Löslichkeit. Dies war zu erwarten, da bereits der neutrale Ligand **49** in Wasser gelöst werden konnte. In wäßriger Lösung liegt **52a** in protonierter Form vor, was durch die Aufnahme eines refokussierten  $^{15}\text{N}$ -INEPT-NMR-Spektrums bewiesen werden konnte.

Die Löslichkeitseigenschaften des Liganden **52a** lassen sich durch einen Anionenaustausch gezielt verändern. Das gelingt durch Umsetzung von **52a** mit Kaliumhexafluorophosphat im Zweiphasensystem Dichlormethan/Wasser. **52b** ist in Wasser unlöslich und reichert sich in der organischen Phase an. Nach der Aufarbeitung wird **52b** in 87%-iger Ausbeute erhalten. Bemerkenswert ist die Hochfeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals nach  $\delta_{\text{P}} = -64.2$  ppm, die entweder auf eine unterschiedliche Wechselwirkung zwischen den Kationen und Anionen oder auf eine veränderte Wechselwirkung zwischen Kationen und Lösungsmittelmolekülen hindeutet.

#### 5.2.4 Charakterisierung der Liganden 49, 50, 51, 52a und 52b

Die Diphosphane **49** bis **52b** sind elementaranalytisch, massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch charakterisiert worden.

Das Elektronenstoß-Massenspektrum (EI) von **49** weist einen intensiven  $\text{M}^+$ -Peak auf. Unter P-C-Bindungsspaltung ( $\alpha$ -Spaltung) entstehen Fragmentationen, die durch Abspaltung von Methylimidazolyl-Radikalen aus dem Molekülion entstanden sind. **52a** und **52b** spalten unter identischen Meßbedingungen HCl oder  $\text{HPF}_6$  ab. Ihre Massenspektren zeigen die charakteristischen Peaks der neutralen Verbindung. Durch die großen Molekülmassen, die hohe Polarität und die daraus resultierende geringe Flüchtigkeit werden in den EI-Messenspektren von **50** und **51** nur Fragmentationen (z.B. Methylethylimidazolium-Kationen und deren Fragmentationen) beobachtet. Mit Hilfe der Elektronenspray-Methode (ESI) lassen sich auch die relativen Molekülmassen schwer flüchtiger Verbindungen bestimmen. So zeigt das Elektronenspray-Massenspektrum von **50** einen intensiven Peak des Kations (Feinmassenbestimmung:  $m/z = 623.256$ ; Theorie: 623.257). Besondere Bedeutung kommt dem ESI-Massenspektrum von **51** zu. Hier finden sich einfach und doppelt geladene Ionen, die durch Abspaltung von einem ( $\text{M}^+ - \text{PF}_6$ ;  $m/z = 1145.3$ ) und zwei ( $\text{M}^{2+} - 2 \text{PF}_6$ ;  $m/z = 500.2$ )  $\text{PF}_6$ -Anionen aus **51** entstanden sind.

Die Diphosphanliganden **49**, **50**, **51**, **52a** und **52b** zeigen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Signale im Bereich von -53.5 bis -64.2 ppm, die im Vergleich zu Xantphos deutlich zu hohem Feld verschoben sind. Diese deutliche Hochfeldverschiebung wurde bereits im Kapitel 2.5 (**L16**:  $\delta_{\text{P}} = -47.3$  ppm; **4**:  $\delta_{\text{P}} = -52.5$  ppm) als charakteristisch für Arylphosphane mit zwei 2-Imidazolyl-Substituenten beschrieben. Durch die unterschiedliche Substitution beider Phosphoratome wird für **50** ein Vierlinienmuster vom Typ eines AB-Spinsystems beobachtet. Die Spin-Spin-Kopplungskonstante beider Phosphoratomkerne von 19.6 Hz ist in diesem Fall leicht zugänglich. Für **49**, **51**, **52a** und **52b** werden Singulett (A<sub>2</sub>-Spinsysteme) beobachtet. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **50**, **51** und **52b** weisen zusätzlich das typische Septett des PF<sub>6</sub>-Anions bei ca. -143 ppm mit einer dem Gehalt entsprechenden Intensität auf.

Die Substitution der Chloratome durch vier 1-Methylimidazolyl-Substituenten macht sich in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **49**, **51**, **52a** und **52b** unter anderem durch das Auftreten eines von den anderen Signalen gut separierten Singulett ( $\delta_{\text{H}} = 3.5$  bis 3.9 ppm) der *N*-Methyl-Gruppen bemerkbar. Ein Intensitätsvergleich der Signale der *N*-Methyl und *C*-Methyl-Gruppen des 9,9-Dimethylxanthen-Rückgrades ( $\delta_{\text{C}} = 1.6$  bis 1.8 ppm) liefert wie erwartet ein Verhältnis von 2:1. Die Signale der 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Substituenten von **51** sind stark verbreitert. Diese Verbreiterung resultiert aus der gegenseitigen Hinderung der freien Rotation benachbarter Imidazolium-Gruppen um die P-C-Bindung. Hierbei handelt es sich um einen temperaturabhängigen dynamischen Prozeß, der durch eine Temperaturerhöhung erleichtert wird:

Durch die Aufnahme eines Hochtemperatur  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrums bei 75 °C konnten die breiten Signale der Ethyl-Gruppen in ein Triplett ( $\delta_{\text{H}} = 1.35$  ppm; 6.9 Hz) und ein Quartett ( $\delta_{\text{H}} = 4.30$  ppm; 7.1 Hz) aufgelöst werden. Die Quarternisierung nur eines 1-Methylimidazolyl-Substituenten (**50**) führt zu vier chemisch und magnetisch inäquivalenten *N*-Methylgruppen ( $\delta_{\text{H}} = 3.54, 3.54, 3.72, 3.85$  ppm), von denen zwei zufällig isochron sind. Die aromatischen Signale der Imidazol- und Xanthen-Reste von **49** - **52b** befinden sich im Bereich von  $\delta_{\text{H}} = 6.6$  bis 8.3 ppm. Diese können durch die Aufnahme von 2D-CH-COSY-NMR-Spektren den ihren direkt gebundenen Kohlenstoffatomen zugeordnet und daher eindeutig identifiziert werden.

Für die Liganden **49**, **51**, **52a** und **52b** wird in der NMR-Spektroskopie effektiv C<sub>2v</sub>-Symmetrie beobachtet. In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **49**, **52a** und **52b** werden 12 Signale beobachtet die teilweise durch eine Spin-Spin-Kopplung mit den  $^{31}\text{P}$ -Atomkernen in Sextetts, Quintetts oder Triplets höherer Ordnung aufgespalten sind. Diese  $^{13}\text{C}$ -Atomkerne repräsentieren X-Teile von ABX-Spinsystemen (A, B =  $^{31}\text{P}$ ). Durch die zusätzlichen *N*-Ethylgruppen werden im Spektrum von **51** insgesamt 14 Signale beobachtet. Alle Signale,

die von Atomen außerhalb der Xanthenebene von **51** stammen, sind aufgrund des oben beschriebenen dynamischen Prozesses verbreitert. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des asymmetrischen Liganden **50** (Symmetrie-Gruppe  $C_1$ ) werden 33 Signale beobachtet, die teilweise Duplett von Duplett, Duplett oder Triplet-Aufspaltungen aufweisen. Wegen der zum Teil dicht beieinander liegenden Signale waren NMR-Messungen bei unterschiedlichen Feldstärken notwendig, um zwischen Kopplungsphänomenen und chemischen Verschiebungen unterscheiden zu können. In Abbildung 5.7 ist das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des neutralen Liganden **49** abgebildet.

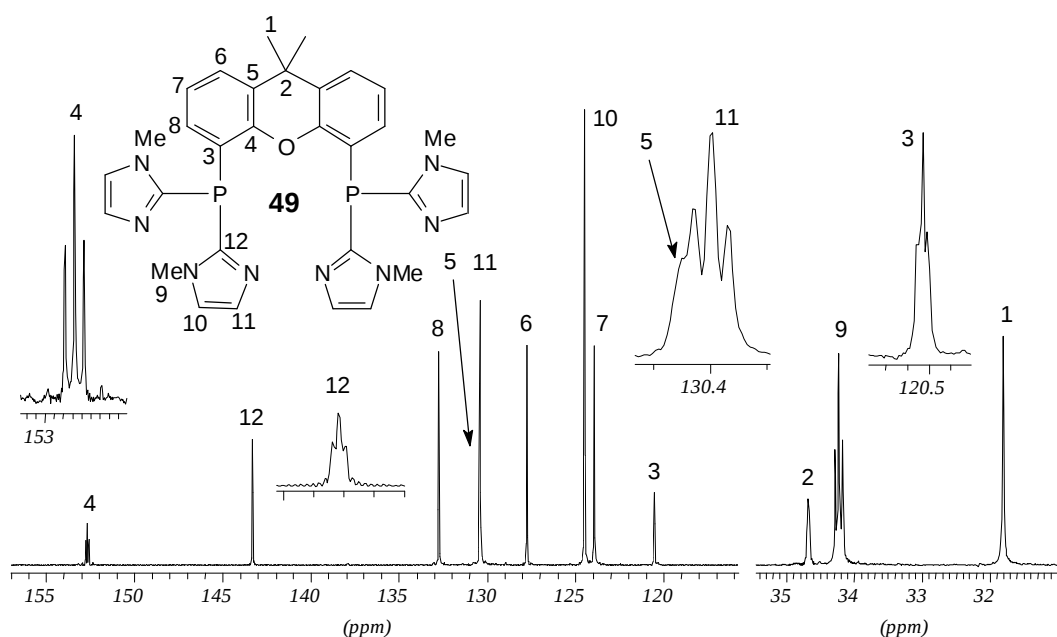


Abbildung 5.7: 100.6 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **49** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

Für das Rückgrat werden zwei aliphatische (C1 und C2) und sechs aromatische (C3 - C8) Signale beobachtet. Die 1-Methylimidazolyl-Reste liefern entsprechend der effektiven Molekülsymmetrie vier Signale mit charakteristischen chemischen Verschiebungen (C9 - C12). Die kleinen Multipllett-Aufspaltungen der zu Phosphor *ipso*-ständigen C-Atome C3 ( $N = 2.5$  Hz) und C12 ( $N = 2.1$  Hz) wurden auch schon für das Phenylphosphanderivat **L16** beschrieben und scheinen kennzeichnend für diese Verbindungsklasse zu sein. C4 und C9 besitzen eine Quintett-Feinstruktur mit sehr kleinen äußeren Interkombinationslinien. Aus den chemischen Verschiebungen und Signalintensitäten läßt sich eine  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Spin-Kopplungskonstante von 28.1 Hz berechnen. Sowohl *N*-Quarternisierung als auch *N*-Protonierung von **49** bewirken charakteristische Änderungen in den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten mit gemeinsamen Trends:

- Die Signale der *N*-Methyl-Gruppen (C9) werden um ca. 2 - 4 ppm zu tiefem Feld verschoben (Abbildung 5.8), so daß sie effektiv bei tieferen Feld als das Signal von C2 zu liegen kommen.

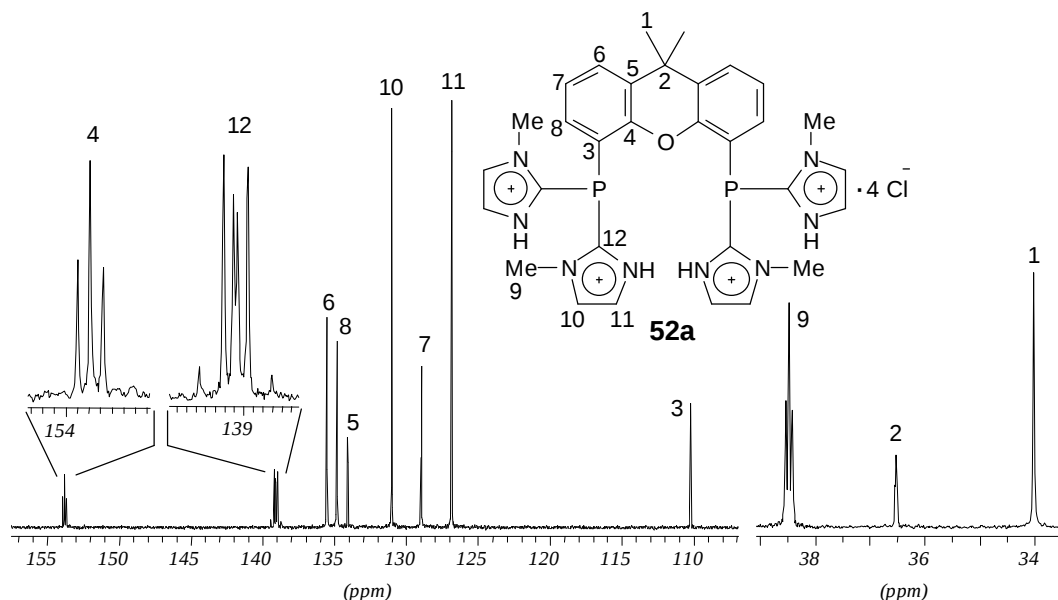


Abbildung 5.8: 100.6 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **52a** ( $\text{D}_2\text{O}$ )

- Dem entgegengesetzten Trend folgen die Signale der zu Phosphor *ipso*-ständigen  $^{13}\text{C}$ -Atome (C3) des Xanthen-Gerüsts, welche eine Hochfeldverschiebung von ca. 8 - 13 ppm (**51**:  $\delta_{\text{P}} = 107.8$  ppm; **52a**:  $\delta_{\text{P}} = 110.2$  ppm; **52b**:  $\delta_{\text{P}} = 112.2$  ppm) aufweisen. Für das monoquaternisierte Diphosphan **50** fällt diese Verschiebung etwas geringer aus ( $\delta_{\text{C3}} = 114.9$  ppm;  $\delta_{\text{C3}'} = 120.6$  ppm).
- Durch die Aufnahme von zweidimensionalen LR-CH-COSY-NMR-Spektren kann gezeigt werden, daß sich die Signalreihenfolge der  $^{13}\text{C}$ -Atome C10 und C11 umkehrt.
- Die Vergrößerung der Aufspaltung der C12-Signale (**52a+b**:  $N = 25.4 - 18.3$  Hz) ist offensichtlich für die kationischen Verbindungen sehr charakteristisch. Im Fall von **52a** wird durch die 5.7 Hz große  $^{31}\text{P}$ -Isotopenverschiebung ein gut aufgelöstes Sextett beobachtet, das auch zur Berechnung der  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Spinkopplungskonstanten von 35.4 Hz (gemessen:  $N = 25.4$  Hz; berechnet:  $^1J_{\text{PC}} = -25.7$  Hz,  $^7J_{\text{PC}} = +0.5$  Hz,  $\nu_0\delta_{\text{PP}} = 5.7$  Hz,  $J_{\text{PP}} = 35.4$  Hz) verwendet worden ist. Die Kopplungskonstante gibt

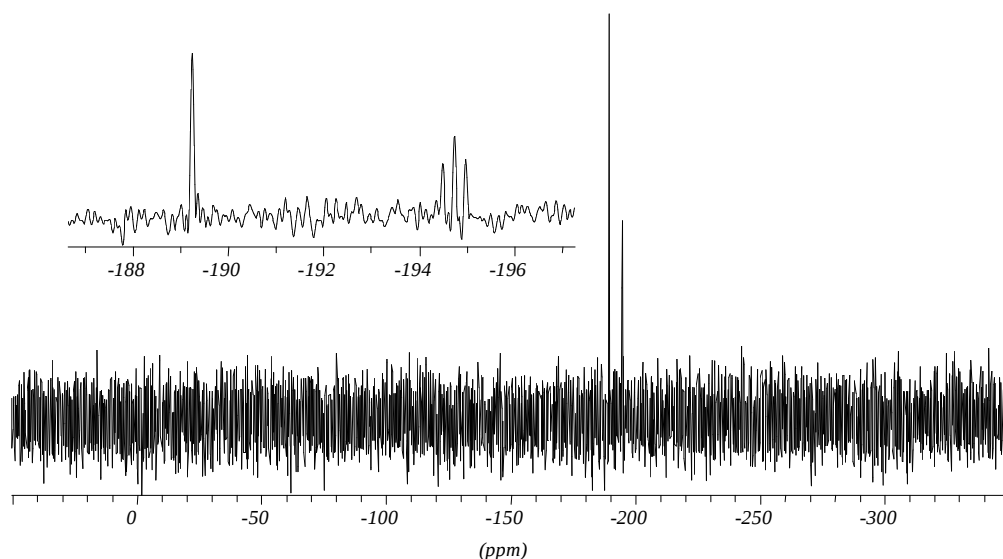
erneut einen Hinweis, daß die bevorzugte Orientierung der freien Elektronenpaare beider Phosphoratome aufeinander zugerichtet ist. Die stark unterschiedlichen Signalaufspaltungen der Kohlenstoffatome C4 ( $N = 22.4$  Hz) und C8 ( $N = 0.0$  Hz) unterstützen diese These.

**Tabelle 5.2.4.1:  $J_{PC}$ ,  $J_{P'C}$ , und  $J_{PP}$ -Kopplungskonstanten von **49** und **52a****

| Verbindung       | $\delta_C^{a)}$ | $N^{b)}$ | $J_{PC}^{b)}$ | $J_{P'C}^{b)}$ | $\nu_0 \delta_{PP}^{b)}$ | $J_{PP}^{b)}$ |
|------------------|-----------------|----------|---------------|----------------|--------------------------|---------------|
| <b>49</b> , C4   | 152.6           | 20.2     | 19.8          | 0.6            | 0.0                      | 28.1          |
| <b>49</b> , C9   | 34.2            | 11.0     | 11.8          | -0.8           | 0.0                      | 28.1          |
| <b>52a</b> , C12 | 139.1           | 25.4     | -25.7         | +0.5           | 5.7                      | 35.4          |

<sup>a)</sup> in ppm, <sup>b)</sup> in Hz

Die Aufnahme von  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren von Verbindungen mit Stickstoff-Atomen ist durch das niedrige magnetische Moment ( $-0.283 \mu_n$ ) und die geringe natürliche Häufigkeit (0.366 %) der  $^{15}\text{N}$ -Atomkerne erschwert. Die absolute Empfindlichkeit einer  $^{15}\text{N}$ -NMR-Messung ist daher um den Faktor  $\approx 260000$  geringer als die Empfindlichkeit der Messung eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums<sup>[133]</sup>. In den hier dargestellten Diphosphanen können die  $^{15}\text{N}$ -Kerne Bestandteile komplizierter Spinsysteme sein (Spin-Spin-Kopplung zu  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Atomkernen), wodurch deren Nachweis weiter erschwert wird. Von **52a** konnte ein  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppeltes, refokussiertes  $^{15}\text{N}$ -INEPT-NMR-Spektrum aufgenommen werden (Abbildung 5.9), aus dem sich Informationen über den Lösungszustand von **52a** in  $\text{D}_2\text{O}$  ableiten lassen:



**Abbildung 5.9:**  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppeltes refokussiertes 25.4 MHz  $^{15}\text{N}$ -INEPT-NMR-Spektrum von **52a** ( $\text{D}_2\text{O}$ )

Das Spektrum zeigt zwei Signale im Bereich von  $\delta_{\text{N}} = -189$  bis  $-195$  ppm mit einer Halbwertsbreite von 1.8 Hz. Durch die Spin-Spin-Kopplung mit den  $^{31}\text{P}$ -Atomkernen besitzt das Hochfeldsignal eine Triplet- oder Quintett-Feinstruktur (X-Teil eines ABX-Spinsystemes; A, B =  $^{31}\text{P}$ , X =  $^{15}\text{N}$ ), aus der die Summe der  $^{15}\text{N}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten  $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}}| = 14.0$  Hz entnommen werden kann. Die chemischen Verschiebungen der Signale liegen in einem Bereich, der für dialkylierte und protonierte monoalkylierte Imidazolium-Ringe beobachtet wurde (Kapitel 2.3 + Kapitel 4.2). Die Verbindung **52a** liegt also auch in wässriger Lösung in protonierter Form als Tetra-Kation vor.

### 5.3 Xanthen-Diphosphane mit Guanidinium- und Ammonium-Funktionalitäten

Kationischen Phosphanliganden mit Phenylguanidinium-Gruppen wurden ursprünglich wegen ihrer hohen Wasserlöslichkeit entwickelt. Sie konnten als Liganden in Palladium-katalysierten C-C-Kupplungsreaktion von Iodaromaten mit Alkinen (Castro-Stephens Reaktion)<sup>[134]</sup> und in der wässrigen zweiphasigen Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von 1-Hexen mit Erfolg eingesetzt werden<sup>[135]</sup>.

Im Vergleich zu Ammoniumsalzen liegen Guanidiniumsalze aufgrund ihrer höheren Basizität ( $\text{pK}_{\text{a}}(\text{Guanidiniumsulfat}) = 13.6$ <sup>[136]</sup>) über einen größeren pH-Wert-Bereich in der kationischen

Form vor. Die gesteigerte Basizität ist eine Folge der Delokalisierung der positiven Ladung (Y-Aromatizität) über die planare Struktur des Guanidinium-Ions<sup>[137, 138]</sup>.

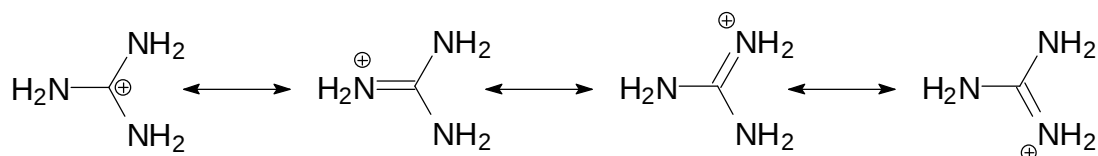


Abbildung 5.10: Delokalisierung der positiven Ladung im Guanidiniumkation

Nicht zuletzt durch die planare Struktur besitzt das Guanidiniumkation auch eine ideale Geometrie, um über Wasserstoffbrückenbindungen stabile Kation/Anion-Komplexe zu Oxoanionen verschiedener Elemente ( $\text{RCO}_2^-$ ,  $\text{R}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{RSO}_3^-$ ) auszubilden<sup>[139]</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum ersten mal untersucht, ob sich Guanidinium-Phosphane für die Immobilisierung von Übergangsmetall-Katalysatorkomplexen in ionischen Flüssigkeiten eignen. In Kooperation mit P. Wasserscheid (RWTH Aachen) konnte gezeigt werden<sup>[122]</sup>, daß der in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Ligand **L22** für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von 1-Octen in ionischen Flüssigkeiten geeignet ist (Kapitel 6.2.2).

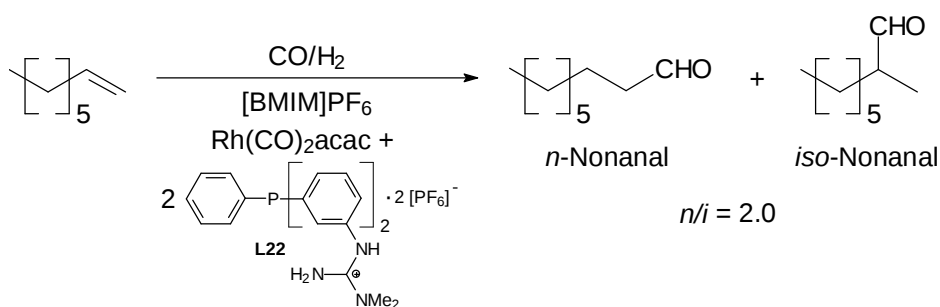
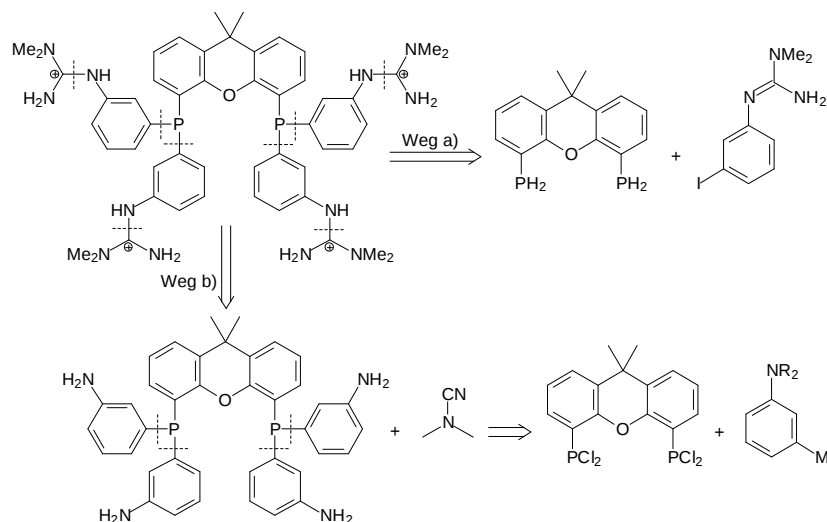


Abbildung 5.11: Hydroformylierung von 1-Octen mit Rh/L22

Der Ligand bewirkt eine gute Immobilisierung seines Rhodium-Komplexes in der ionischen Flüssigkeit. Das Verhältnis von linearem zu verzweigtem Produkt (n/iso) beträgt etwa 2.0; ein Wert der für mono-Phosphanliganden üblicherweise erhalten wird. Die Übertragung dieses neuen Immobilisierungskonzeptes auf Liganden vom Xantphos-Typ verspricht eine bessere Regioselektivität der Hydroformylierungsreaktion.

### 5.3.1 Retrosynthetische Analyse des Zielmoleküls

Retrosynthetisch betrachtet gibt es zwei sinnvolle Möglichkeiten das Zielmolekül zu synthetisieren:



**Schema 5.5: Retrosynthetische Bindungsspaltung des Zielmoleküls**

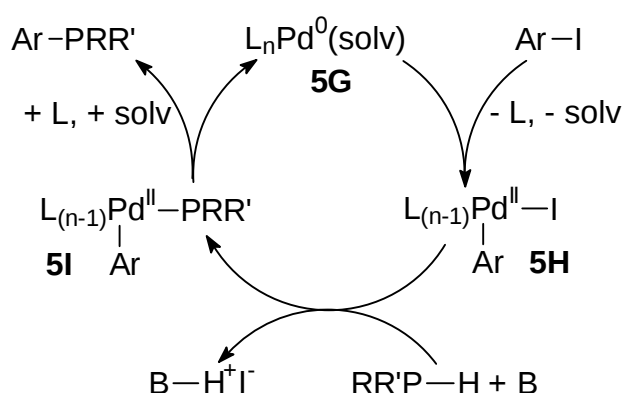
Der Weg a) beginnt mit der Spaltung der vier P-C-Bindungen, so daß im Schlüsselschritt der Synthese vier Phosphor-Kohlenstoff Bindungen geknüpft werden müssen. Dies kann mit einer von Stelzer et al. gefundene Methode unter Verwendung P-H funktioneller Phosphane und geeigneten Iodaromaten durchgeführt werden. Der Weg b) verläuft über zwei Stufen:

Zunächst werden die vier C-N-Bindungen im Guanidinium-Teil des Moleküls gespalten, so daß man zum Aminophenylderivat (Anilinderivat) gelangt. Anschließend werden dann im Aminophenylderivat die vier P-C-Bindungen gespalten. Im Unterschied zu Weg a) kann die Knüpfung der P-C-Bindungen durch Reaktion von Dichlorphosphanen mit metallorganischen Reagenzien durchgeführt werden. In diesem Fall muß für die NH<sub>2</sub>-Gruppe eine geeignete Schutzgruppe gefunden werden.

Vor- und Nachteile beider Synthesemöglichkeiten werden im folgenden Teil beschrieben.

### 5.3.2 Synthese durch Stelzer-Reaktion (Palladium-katalysierte P-C Kupplungsreaktion)

Von Stelzer et al.<sup>[140]</sup> wurde im Jahr 1996 eine neue elegante Methode zur Knüpfung von Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen vorgestellt, die auf der Palladium-katalysierten Kupplung von primären oder sekundären Phosphanen mit Brom- oder Iodaromaten beruht. In Schema 5.6 ist ein plausibler Mechanismus für diese Reaktion dargestellt:



R = Ph; R' = Ph, H; L = Phosphanligand; solv = Lsm.; B = Base

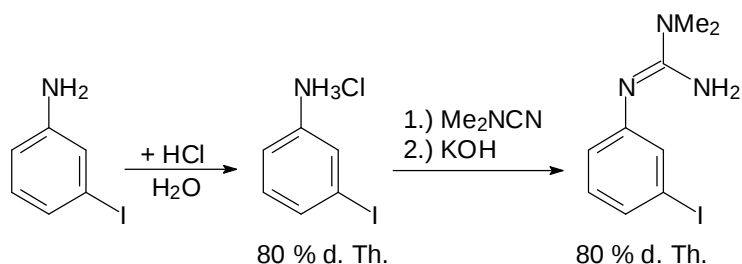
**Schema 5.6: Mechanismus der P-C Kupplungsreaktion**

Die Reaktion beginnt mit einer oxidativen Addition des Arylhalogeniden an den koordinativ ungesättigten Palladium(0)-Komplex **5G** unter Bildung des Komplexes **5H**. Im Anschluß erfolgt ein basenunterstützter Austausch des Iodids gegen das Phosphid-Anion. Aus dem neu gebildeten Komplex **5I** wird das Phosphan durch reduktive Eliminierung unter Regeneration des Katalysators **5G** freigesetzt.

Die Reaktion zeigt eine hohe Toleranz gegenüber einer Vielzahl verschiedenster Substituenten am Iodaromaten<sup>[140, 141]</sup>. Iodaromaten haben sich gegenüber vergleichbaren Bromaromaten als die deutlich reaktiveren Reaktionspartner erwiesen. Als Katalysatoren können eine ganze Reihe unterschiedlicher Palladiumkomplexe eingesetzt werden, z.B. Pd(OAc)<sub>2</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> oder Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (dba = Dibenzylidenacetone).

Die Darstellung des für die Reaktion geeigneten Iodaromaten erfolgte aus 3-Iodanilin, das mit halbkonzentrierter Salzsäure quantitativ in das Hydrochlorid überführt wurde. Eine Um-

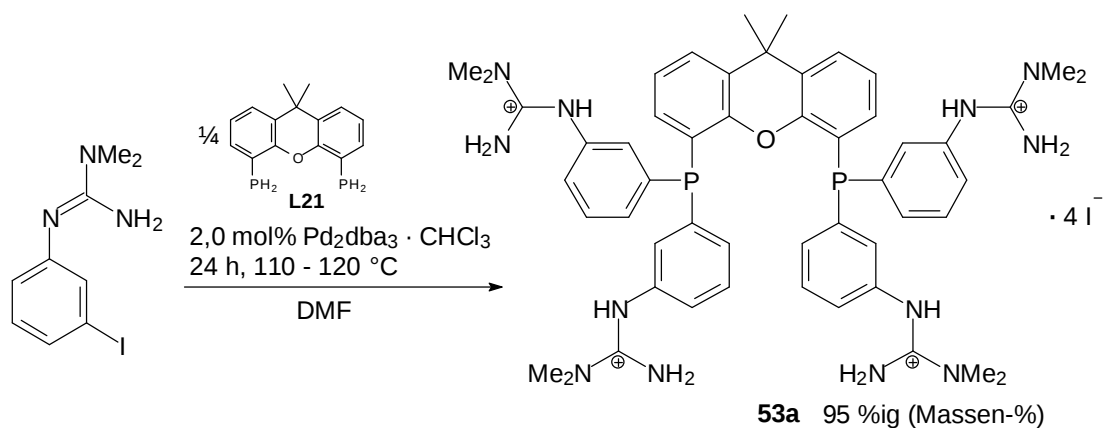
kristallisation aus verd. Salzsäure lieferte ein hochreines Produkt mit einer guten Ausbeute von 80 %.



**Schema 5.7: Synthese von *N,N*-Dimethyl-*N'*-(3-iodphenyl)guanidin**

Die Umsetzung des Iodaniliniumsalzes mit Dimethylcyanamid lieferte direkt das Guanidiniumsalz, welches durch stark basisches Aufarbeiten des Reaktionsansatzes in das freie Guanidin überführt wurde. Die Bildung der Guanidinbase ist im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem Signal der Dimethylaminogruppe am Tieffeldsignal des zentralen Guanidinkohlenstoffatoms bei  $\delta_{\text{C}} = 154.4$  ppm zu erkennen. Die Gesamtausbeute des Verfahrens beträgt 64 % *N,N*-Dimethyl-*N'*-(3-iodphenyl)guanidin.

Im letzten Reaktionsschritt wird dann das *N,N*-Dimethyl-*N'*-(3-iodphenyl)guanidin unter Palladium-Katalyse mit dem bereits dargestellten diprimären Phosphan **L21** umgesetzt (Schema 5.8). Die Zugabe einer Hilfsbase ist nicht notwendig, da das Guanidin selber basisch genug ist um das gebildete HI unter Bildung des gewünschten Guanidinium-Ions abzufangen.



**Schema 5.8: Pd-katalysierte Darstellung von 53a**

Als Katalysator sind 2.0 mol% Tris(benzyliden)dipalladium(0) Chloroform-Addukt eingesetzt worden. Bei geringeren Katalysatorkonzentrationen werden auch bei längeren Reaktionszeiten noch Gemische aus zwei- bis vierfach-substituierten Kupplungsprodukten erhalten.

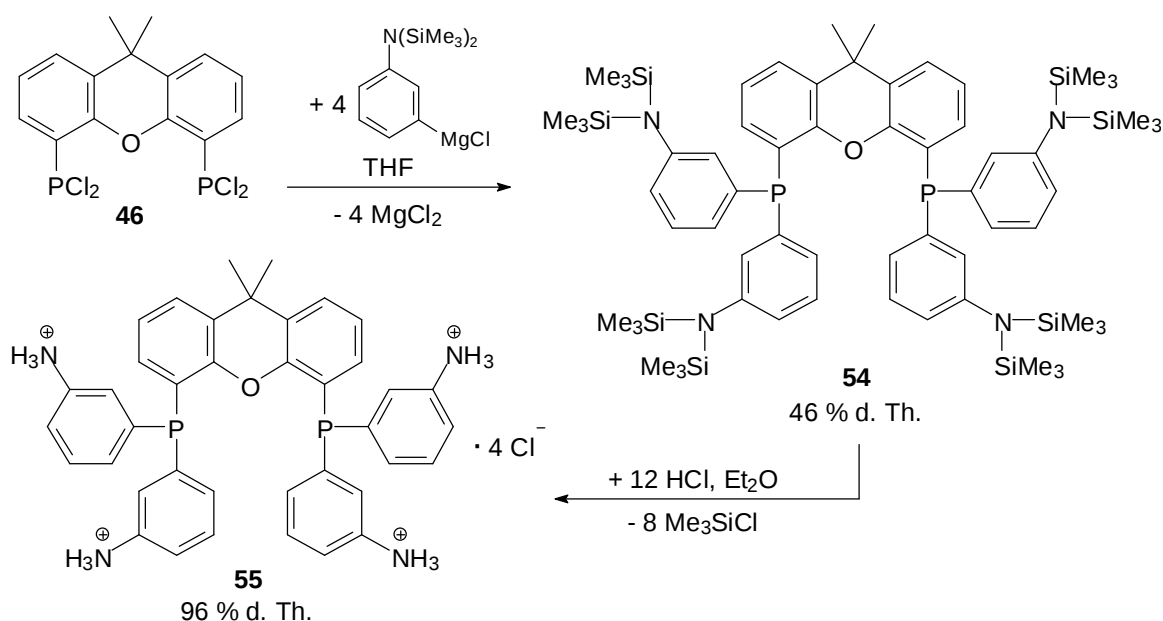
Es zeigte sich, daß die Reaktion bei Verwendung von  $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$  als Katalysator noch schleppender abläuft. Um das diprimären Phosphan **L21** vollständig in das ditertiäre Phosphan **53a** zu überführen, war letztlich ein Überschuß an Iodaromat (4.25 statt 4.00 Äquivalente) notwendig, der von **53a** nicht mehr vollständig abgetrennt werden konnte. Nach 24 Stunden Reaktionszeit war die Reaktion beendet. Die Bildung von **53a** zeigt sich im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $A_2$ -Spinsystem) an einem Singulett bei  $\delta_{\text{P}} = -15.9$  ppm. **53a** besitzt eine gute Löslichkeit in Methanol und Ethanol. In unpolaren Lösungsmitteln ist **53a** unlöslich.

### 5.3.3 Synthese durch Grignard-Reaktion

Die bei der Synthese des Zielmoleküls aufgetretenden Probleme waren Veranlassung nach einem alternativen Syntheseweg für das Zielmolekül zu suchen. Der Aufbau des Zielmoleküls nach Weg b) verläuft in drei Schritten:

#### 5.3.3.1 Synthese des Ammoniumphenyl-Xanthen-Diphosphans

Die Synthese des Zielmoleküls nach Weg b) beginnt mit der Knüpfung der vier P-C Bindungen durch Grignard-Reaktionen. Die Reaktion des Tetrachlordiphosphans **46** mit vier Äquivalenten des trimethylsilylgeschützten 3-Aminophenylmagnesiumchlorids in Tetrahydrofuran liefert das Diphosphan **54** in glatter Reaktion (Schema 5.9), leicht erkennbar an einer Hochfeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals um 177 ppm nach  $\delta_{\text{P}} = -16.6$  ppm. Zur Entfernung des Magnesiumchlorids wurde das Lösungsmittel gegen *n*-Hexan ausgetauscht und das unlösliche  $\text{MgCl}_2$  abfiltriert. Nach dem Abdestillieren des *n*-Hexans kann **54** durch Verreiben mit Diethylether zur Kristallisation gebracht werden. Die Ausbeute beträgt 46 % kristallines Produkt. Von den Kristallen konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden.



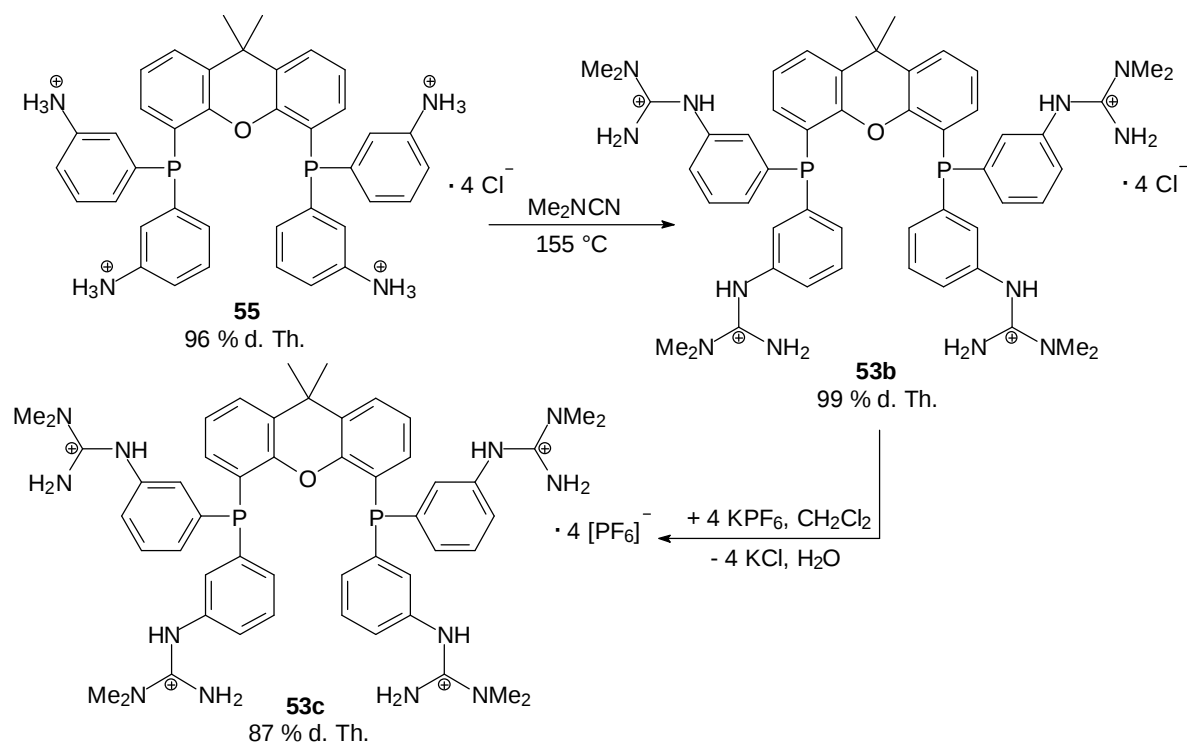
Schema 5.9: Synthese der Phosphane **54** und **55**

**54** besitzt eine ausgezeichnete Löslichkeit in *n*-Pentan und *n*-Hexan, die auf die Anwesenheit der acht Trimethylsilyl-Gruppen zurückgeführt werden kann. Eine gängige Methode zur Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppen ist die Umsetzung mit absolutem Methanol unter Abspaltung von Methyl-trimethylsilylether und Erhalt der freien Aminophenyl-Derivate. Die Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppen von **54** mit Methanol unter neutralen Bedingungen verläuft selbst unter Rückflußbedingungen nur sehr langsam (< 5 % Umsatz nach 5 Stunden).

Dagegen erfolgt die Reaktion von **54** mit etherischer Chlorwasserstofflösung spontan unter Ausfällung des Tetraammonium-Salzes **55**. Um eine vollständige Abspaltung aller Schutzgruppen sicherzustellen, wurde der Reaktionsansatz für kurze Zeit erwärmt. Das Trimethylsilylchlorid verbleibt in Lösung und das Produkt konnte durch Filtration abgetrennt werden. Die Umwandlung erfolgt quantitativ. Das Diphosphan **55** wurde mit einer Gesamtausbeute von 44 % erhalten. Die Abspaltung der Schutzgruppen ist im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **55** am Fehlen des großen Singuletts der Trimethylsilylgruppen (**54**:  $\delta_{\text{H}} = 0.08$  ppm, 72 H, s;  $\delta_{\text{C}} = 2.4$  ppm) zu erkennen. Für das zu Stickstoff *ipso*-ständige Kohlenstoffatom (**54**:  $\delta_{\text{CN}} = 148.2$  ppm; **55**:  $\delta_{\text{CN}} = 130.3$  ppm) wird eine Hochfeldverschiebung von ca. 18 ppm registriert. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **55** wird ein Singulett bei  $\delta_{\text{P}} = -16.0$  ppm beobachtet. Durch die vier kationischen Ammonium-Gruppen besitzt der Ligand **55** eine ganz ausgezeichnete Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln. In unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. Diethylether, *n*-Pentan oder *n*-Hexan ist **55** unlöslich.

### 5.3.3.2 Synthese der Guanidiniumphenyl-Xanthen-Diphosphate

Zur Darstellung des Guanidinium-Salzes wurde **55** mit einem Überschuß an Dimethylcyanamid versetzt. Diese Mischung wurde in ein auf 155 °C erwärmtes Ölbad eingetaucht. Sofort erfolgt eine heftige Umsetzung zum Tetraguanidiniumchlorid-Salz **53b** (Schema 5.10), das sich als glasartiger Feststoff im unteren Teil des Gefäßes sammelt. Um eine vollständige Reaktion aller vier Ammonium-Gruppen zu gewährleisten, wurde der Feststoff zerstoßen und für mehrere Stunden bei 155 °C mit Dimethylcyanamid gerührt. Das überschüssige Dimethylcyanamid konnte durch Abdekantieren und mehrmaliges Behandeln des Feststoffs mit Diethylether vollständig entfernt werden.

Schema 5.10: Synthese der Phosphane **53b** und **53c**

Erwartungsgemäß unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der Diphosphane **55** ( $\delta_{\text{P}} = -16.0 \text{ ppm}$ ) und **53b** ( $\delta_{\text{P}} = -15.9 \text{ ppm}$ ) im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur geringfügig voneinander. Deshalb muß die Charakterisierung von **53b** mit Hilfe der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie erfolgen. Für die Dimethylaminogruppe wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei  $3.11 \text{ ppm}$  beobachtet. Charakteristisch für Guanidinium-Salze ist auch chemische Verschiebung des zentralen C-Atoms der Guanidinium-Gruppe, die im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **53b** bei  $\delta_{\text{C}} = 157.2 \text{ ppm}$  beobachtet wird. **53b** besitzt ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie **55**. Sehr bemerkenswert ist wieder die hohe Wasserlöslichkeit.

Das Hexafluorophosphat **53c** läßt sich in einer Metathesereaktion durch Zugabe einer  $\text{KPF}_6$ -Lösung zu einer wäßrigen Lösung von **53b** im Zweiphasensystem Wasser/Dichlormethan gewinnen. **53b** konnte in 87%-iger Ausbeute isoliert werden. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum macht sich der Austausch des Anions durch das Auftauchen eines Septetts bei  $\delta_{\text{P}} = -143.3 \text{ ppm}$  ( $707 \text{ Hz}$ ) im Verhältnis 2:1 bemerkbar. Sowohl in Wasser als auch in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan und *n*-Hexan ist **53b** unlöslich. In Methanol, Dichlormethan und insbesondere in Acetonitril kann **53b** aufgelöst werden. Mit diesem Versuch konnte gezeigt werden, daß die Löslichkeit der Guanidinium-Salze in entscheidender Weise vom Anion bestimmt wird.

Im Nachhinein hat sich Weg b) als die günstigere Methode zur Darstellung der Guanidinium-Liganden erwiesen. Die Zielverbindung fällt ohne Verunreinigungen als Chloridsalz an, aus dem durch Anionenaustausch die Löslichkeit gezielt verändert werden kann. Auch in Hinblick auf die spätere Anwendung als Liganden in Übergangsmetallkomplexen sind nicht-kordinierende Anionen wünschenswert. Zusätzlich eröffnet der Syntheseweg b) den Zugang zu einem neuen Ligandentyp – den mit Ammonium-Gruppen funktionalisierten Xanthen-Diphosphanen.

### 5.3.4 Charakterisierung der Verbindungen **53a**, **53b**, **53c**, **54** und **55**

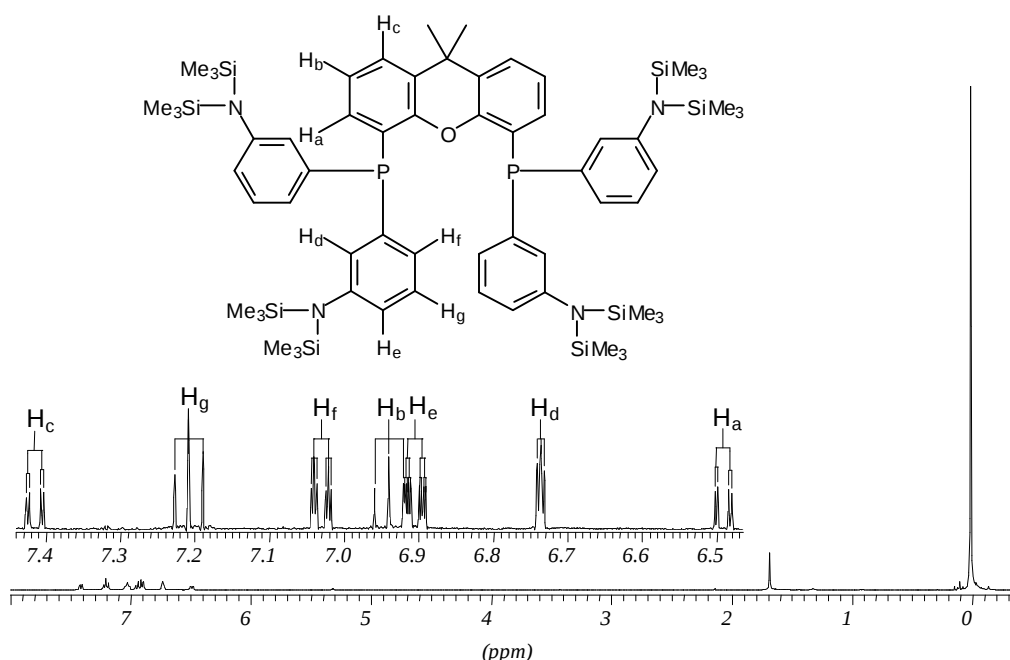
Die neuen Verbindungen **53a**, **53b**, **53c**, **54** und **55** wurden elementaranalytisch, massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Von **54** konnte zusätzlich eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

Für die Verbindung **53a** wird im Sekundärionen-Massenspektrum (SIMS) ein  $[M - 4 \text{ HI} + \text{H}]^+$ -Peak bei  $m/z = 919$  beobachtet. Im ESI-Massenspektrum von **53b** finden sich ebenfalls Peaks mit geringer Intensität bei  $m/z = 919.46$ . Eine höhere Intensität besitzen die Signale der doppelt und dreifach geladenen Ionen  $[M - 4 \text{ HCl} + 2 \text{ H}]^{2+}$  ( $m/z = 460.23$ ) und  $[M - 4 \text{ HCl} + 3 \text{ H}]^{3+}$  ( $m/z = 307.16$ ). Die Feinmassenbestimmung des  $[M - 4 \text{ HCl} + \text{H}]^+$ -Peaks von **53b** lieferte ein Masse-Ladungs-Verhältnis von 919.458 (Theorie ( $\text{C}_{51}\text{H}_{61}\text{N}_{12}\text{OP}_2$ ):  $m/z = 919.456$ ). Für **54** wurde im Elektronenstoß-Massenspektrum ein intensiver  $[M+\text{H}]^+$ -Peak beobachtet (Feinmassenbestimmung:  $m/z = 1215.561$ ; Theorie ( $\text{C}_{63}\text{H}_{101}\text{N}_4\text{OP}_2\text{Si}_8$ ):  $m/z = 1215.560$ ).

Die Diphosphate **53a** - **53c**, **54** und **55** besitzen durch die Einführung von jeweils vier identischen Substituenten effektiv  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie, welche sich im Erscheinungsbild aller NMR-Spektren wiederfindet:

So werden in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **53a** - **53c**, **54** und **55** jeweils Singulets ( $\text{A}_2$ -Spinsystem) in einem für Triarylphosphate typischen Bereich von  $\delta_{\text{P}} = -15.4$  bis  $-16.6$  ppm beobachtet. Ein Vergleich mit der für Xantphos gefundenen chemischen Verschiebung ( $\delta_{\text{P}} = -17.9$  ppm) zeigt die gute Übereinstimmung. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **53c** ist zusätzlich das doppelt so intensive Signal des  $\text{PF}_6^-$ -Anions ( $\delta_{\text{P}} = -143.3$ ;  $^1J_{\text{PF}} = 707$  Hz) zu sehen.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **53a** - **53c**, **54** und **55** werden für die jeweils vier identischen Substituenten an beiden Phosphoratomen einfache Signalsätze (effektiv  $C_{2v}$ -Symmetrie) beobachtet. Das ist auf ein, im Vergleich zur NMR-Zeitskala, schnelles umklappen des mittleren  $4H$ -Pyran-Ringes zurückzuführen. Die aromatischen Signale der Xanthen-Rückgrate und die der vier zweifach substituierten Benzolringe bilden getrennte Spinsysteme (ABCXX' und EFGHXX'; A, B, C, D, E, F, G, H =  $^1\text{H}$ ; X =  $^{31}\text{P}$ ) mit sich überlagernden Signalen im Bereich von  $\delta_{\text{H}} = 6.24 - 7.61$  ppm. Durch selektive  $^{31}\text{P}$ -Entkopplung lassen sich die Spinsysteme zu ABC- und EFGH-Spinsystemen vereinfachen, aus deren Analyse Informationen über das Substitutionsmuster der neu eingeführten Benzolringe gewonnen werden können. Abbildung 5.12 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **54** und in der oberen Spur das  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum des aromatischen Bereichs:

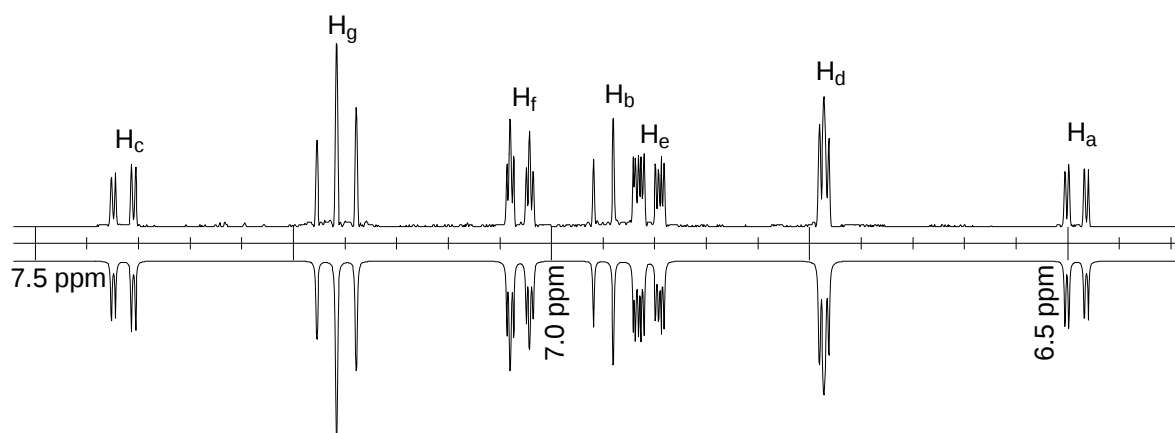


**Abbildung 5.12:** 400.1 MHz  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum (GL-enhance, obere Spur) von **54** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

Die Signale wurden durch Inegration und durch die Aufnahme eines 2D-HH-COSY-NMR-Spektrums dem jeweiligen Spinsystem zugeordnet. Das Signal von  $\text{H}_b$  zeigt durch die beiden benachbarten Protonen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_c$  praktisch eine Triplettaufspaltung von 7.63 Hz ( $^3J_{ab} = 7.53$ ;  $^3J_{bc} = 7.79$  Hz), welche die unmittelbare Nachbarschaft am Xanthen-Gerüst belegt.  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_c$  weisen zusätzlich eine gemeinsame  $^4J$ -Kopplung von 1.57 Hz auf.

Das Signal von  $\text{H}_g$  zeigt ebenfalls eine angenäherte Triplettaufspaltung von 7.63 Hz die sich in den Nachbarsignalen  $\text{H}_e$  ( $^3J_{eg} = 7.82$  Hz) und  $\text{H}_f$  ( $^3J_{fg} = 7.52$  Hz) wiederfindet. Durch die

zusätzlichen kleinen aber doch sehr unterschiedlichen  $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen zu  $\text{H}_d$  (2.18 Hz) und  $\text{H}_f$  (1.12 Hz) ist das Signal von  $\text{H}_e$  in ein gut aufgelöstes Dublett von Dublett von Dublett aufgespalten. Der deutliche Unterschied in den Kopplungskonstanten ist auf den Einfluß der *ortho*-ständigen Bis(trimethylsilylamino)-Gruppe zurückzuführen.  $\text{H}_d$  weist ein Aufspaltungsmuster auf, das nur in grober Näherung als Tripletts bezeichnet werden kann. Durch Simulation des Spinsystems (Abbildung 5.13) kann gezeigt werden, daß neben den beiden  $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen ( $^4J_{\text{de}} = 2.18 \text{ Hz}$ ;  $^4J_{\text{df}} = 1.51 \text{ Hz}$ ) zusätzlich noch eine  $^5J_{\text{dg}}$ -Kopplung von ca. 0.36 Hz das Erscheinungsbild des Signals mitbestimmt:

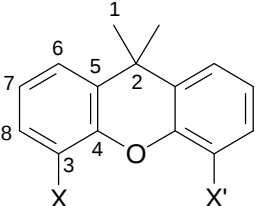


**Abbildung 5.13: experimentelles (positive Signale) und berechnetes (negative Signale) 400.1 MHz  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum (GL-enhance) der aromatischen Signale von **54** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )**

Die erfolgreiche Umsetzung von **54** zu **55** durch Hydrolyse der N-Si Bindungen macht sich  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch am Fehlen des intensiven Signals der Trimethylsilyl-Gruppen bei  $\delta_{\text{H}} = 0.01 \text{ ppm}$  bemerkbar. Die N-H Protonen tauschen mit dem Lösungsmittel  $\text{D}_2\text{O}$  aus und geben ein breites gemitteltes Signal bei  $\delta_{\text{H}} = 4.66 \text{ ppm}$ . Die Bildung der *N,N*-Dimethylguanidinium-Gruppen in **53a** - **53c** führt zu einem intensiven Singulett im Bereich von  $\delta_{\text{H}} = 3.03 - 3.14 \text{ ppm}$ . Die Integration der  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Signale gegen die  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -Signale des Rückgrates ergibt in allen Fällen ein Verhältnis von 4:1.

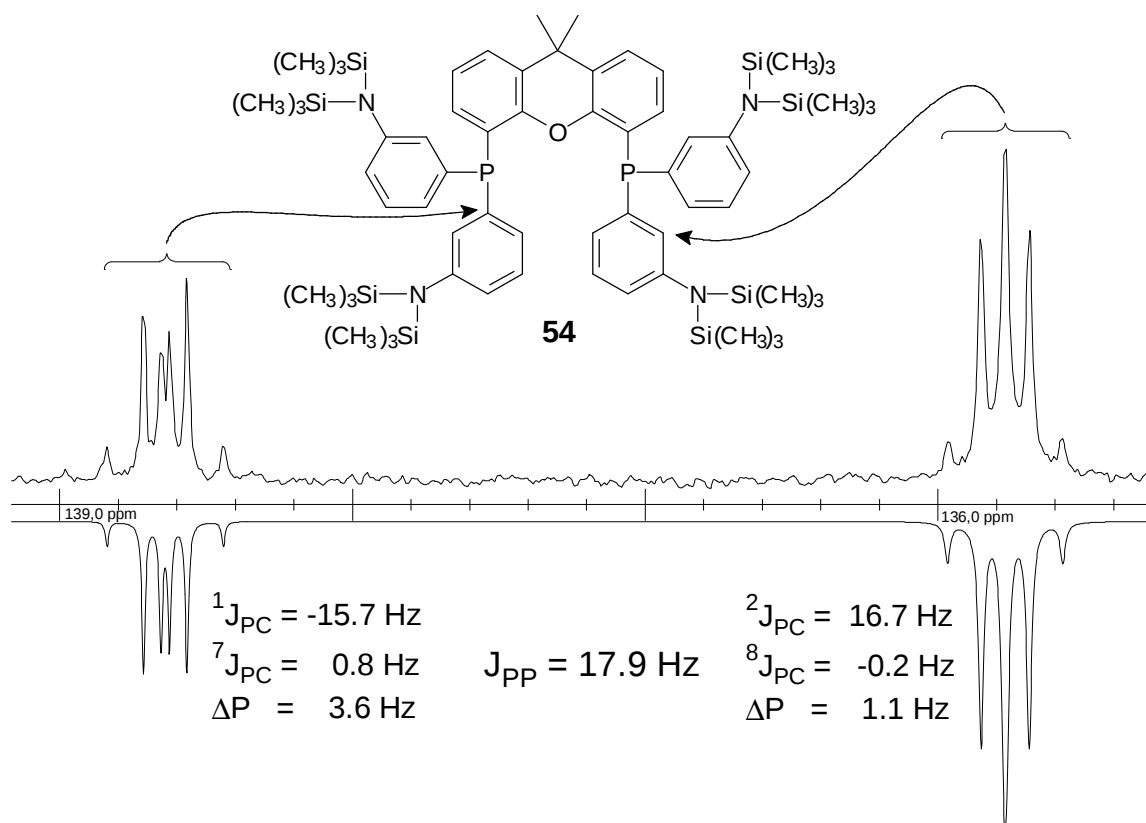
Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **53a** - **53c**, **54** und **55** zeigen 16 (**53a** - **53c**), 15 (**54**) oder 14 (**55**) Signale, die teilweise durch Spin-Spin-Kopplung mit den  $^{31}\text{P}$ -Atomkernen in Quintetts, Sextetts oder Tripletts höherer Ordnung aufgespalten sind. Eine Zusammenstellung der Signale der 9,9-Dimethylxanthen-Rückgrate findet sich in Tabelle 5.3.4.1.

Tabelle 5.3.4.1:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten der Verbindungen mit 9,9-Dimethylxanthen-Rückgrat

| <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="margin-left: 20px;"> <math>\text{X, X}' = \text{H, PR}_2, \text{PRR}'</math> </div> </div> |              |                          |                                                        |                                                                        |                                                        |                |                       |                                    |                    |                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------|-----------------------|------------------------------------|--------------------|----------------|
| Verbindung                                                                                                                                                                                                                                                           | $\delta$ C1  | $\delta$ C2 (N)          | $\delta$ C3 (N)                                        | $\delta$ C4 (N)                                                        | $\delta$ C5 (N)                                        | $\delta$ C6    | $\delta$ C7 (N)       | $\delta$ C8 (N)                    | $J_{\text{PP}}$    | $\delta$ P     |
| $\text{X} = \text{H}^{\text{a}}$                                                                                                                                                                                                                                     | 32,6         | 34,3                     | 116,6                                                  | 150,8                                                                  | 130,6                                                  | 126,6          | 123,5                 | 127,8                              |                    |                |
| <b>L19</b> <sup>a</sup> , R = Ph                                                                                                                                                                                                                                     | 31,6         | 34,8                     | 126,0 (19,1)                                           | 152,9 (19,1)                                                           | 130,5                                                  | 127,0          | 123,8                 | 132,4                              | 27,3 <sup>i)</sup> | -17,9          |
| <b>L21</b> <sup>a</sup> , R = H                                                                                                                                                                                                                                      | 32,4         | 34,8                     | 118,0 (12,4)                                           | 151,8 (7,8)                                                            | 130,2                                                  | 126,9          | 123,8 (4,6)           | 134,0 (12,4)                       | 12,5 <sup>i)</sup> | -138,9         |
| <b>45</b> <sup>b</sup> , R = NEt <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                        | 33,1         | 34,2 (3,0)               | 130,8 (20,3)                                           | 151,2 (17,8)                                                           | 129,8                                                  | 126,3          | 122,7                 | 130,4 (4,6)                        | 9,2 <sup>i)</sup>  | 92,1           |
| <b>46</b> <sup>a</sup> , R = Cl                                                                                                                                                                                                                                      | 32,3         | 34,6                     | 127,6 (63,4)                                           | 150,8 (26,4)                                                           | 130,7                                                  | 131,3          | 125,2                 | 129,5 (5,0)                        |                    | 159,9          |
| <b>47</b> <sup>a</sup>                                                                                                                                                                                                                                               | 32,3         | 34,6                     | 122,9 (19,3)                                           | 152,3 (17,3)                                                           | 130,6                                                  | 127,9          | 124,3                 | 129,2                              | 12,3 <sup>i)</sup> | -42,3          |
| <b>48</b> <sup>c</sup>                                                                                                                                                                                                                                               | 32,8         | 35,1                     | 122,5 (17,5)                                           | 152,5 (17,5)                                                           | 131,0                                                  | 129,3          | 125,3                 | 130,0                              |                    | -42,8          |
| <b>49</b> <sup>a</sup>                                                                                                                                                                                                                                               | 31,8         | 34,6 (3,2)               | 120,5 (5,0)                                            | 152,6 (20,2)                                                           | 130,4                                                  | 127,8          | 123,9                 | 132,7                              | 28,1 <sup>i)</sup> | -54,9          |
| <b>50</b> <sup>a</sup>                                                                                                                                                                                                                                               | 30,5<br>32,9 | 34,6 (1,8) <sup>g)</sup> | 114,9 (5,3) <sup>g)</sup><br>120,6 (5,6) <sup>g)</sup> | 152,5 (17,9; 1,3) <sup>g,h)</sup><br>152,0 (17,9; 1,3) <sup>g,h)</sup> | 131,6 (1,7) <sup>g)</sup><br>130,4 (2,1) <sup>g)</sup> | 130,0<br>128,1 | Zuordnung<br>unsicher | 131,7 (1,3) <sup>g)</sup><br>132,3 | 19,6               | -53,5<br>-55,4 |
| <b>51</b> <sup>d)</sup>                                                                                                                                                                                                                                              | 33,8         | 35,9                     | 107,8                                                  | 152,9 (23,2)                                                           | 133,4                                                  | 135,9          | 129,2                 | 135,4                              |                    | -54,6          |
| <b>52a</b> <sup>e)</sup>                                                                                                                                                                                                                                             | 34,0         | 36,5 (4,0)               | 110,2                                                  | 153,8 (22,4)                                                           | 134,1                                                  | 135,5          | 129,0                 | 134,8                              | 35,4 <sup>i)</sup> | -57,7          |
| <b>52b</b> <sup>c)</sup>                                                                                                                                                                                                                                             | 32,4         | 35,7 (4,0)               | 112,2                                                  | 153,3 (23,4)                                                           | 132,9 (4,0)                                            | 133,0          | 127,2                 | 134,5                              |                    | -64,2          |
| <b>53a</b> <sup>f)</sup>                                                                                                                                                                                                                                             | 32,3         | 35,6                     | 125,4 (19,3)                                           | 153,3 (19,3)                                                           | 131,5                                                  | 128,6          | 125,2                 | 133,1                              |                    | -15,9          |
| <b>53b</b> <sup>f)</sup>                                                                                                                                                                                                                                             | 32,3         | 35,6                     | 125,4 (18,3)                                           | 153,3 (19,3)                                                           | 131,6                                                  | 128,6          | 125,2                 | 133,1                              | 21,5 <sup>i)</sup> | -15,9          |
| <b>53c</b> <sup>c)</sup>                                                                                                                                                                                                                                             | 32,5         | 35,4                     | 124,4 (17,3)                                           | 152,9 (18,3)                                                           | 131,4                                                  | 129,0          | 125,2                 | 132,9                              | 22,8 <sup>i)</sup> | -15,4          |
| <b>54</b> <sup>b)</sup>                                                                                                                                                                                                                                              | 32,6         | 34,4                     | 127,1 (20,3)                                           | 152,3 (18,3)                                                           | 129,6                                                  | 126,8          | 123,5                 | 132,3                              | 17,9 <sup>i)</sup> | -16,6          |

<sup>a)</sup> CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>b)</sup> C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, <sup>c)</sup> CD<sub>3</sub>CN, <sup>d)</sup> d<sub>6</sub>-Aceton, <sup>e)</sup> D<sub>2</sub>O, <sup>f)</sup> d<sub>4</sub>-Methanol, <sup>g)</sup>  $J_{\text{PC}}$  in Hz, <sup>h)</sup>  $J_{\text{PC}}$  in Hz <sup>i)</sup> aus  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten berechnet (Hz), N =  $|J_{\text{PC}} + J_{\text{PC}}|$  in Hz

Die chemischen Verschiebungen der 9,9-Dimethylxanthen-Rückgrate stimmen gut mit den literaturbekannten Daten von Xantphos überein. Sehr Auffällig ist das unterschiedliche Kopplungsverhalten der  $^{31}\text{P}$ -Atomkerne mit den  $^{13}\text{C}$ -Atomkernen C4 (Multipllett,  $N = 15.2 - 20.3 \text{ Hz}$ ) und C8 (Singulett, keine Kopplung). Hierfür ist, wie bereits oben erwähnt, die unterschiedliche Orientierung der freien Elektronenpaare der Phosphoratome zur C3-C4- bzw. C3-C8-Bindung verantwortlich. Offensichtlich werden in allen Liganden (**53a** - **53c**, **54**, **55**) Rotamere (bzg. der P-C3 Achse) mit nach innen gerichteten freien Elektronenpaaren deutlich bevorzugt. Diese Ausrichtung hat wiederum einen Einfluß auf die Größe der  $J_{\text{PP}}$ -Kopplung (through-space coupling). Durch iterative Simulation der Aufspaltungsmuster (assignment iteration) geeigneter Signale (ABX-Spinsystem: A, B =  $^{31}\text{P}$ , X =  $^{13}\text{C}$ ) unter Berücksichtigung von Frequenz- und Intensitäts-Daten ließen sich die  $J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten von **53b**, **53c** und **54** berechnen (Tabelle 5.3.4.2).



**Abbildung 5.14:** Ausschnitt aus dem 100.6 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (oben) und dessen Simulation (unten) von **54** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )

Das Ergebnis dieser Simulationen ist für Verbindung **54** in Abbildung 5.14 dargestellt. Für die Vorzeichen der Kopplungskonstanten gilt die in Kapitel 5.1.3.1 getroffene Vereinbarung. Das Signal des zu Phosphor *ipso*-ständigen Kohlenstoffatoms ist durch die relativ große Isotopenverschiebung der Phosphoratome von  $\Delta P = \nu_0 |\delta(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) - \delta(^{31}\text{P}^{12}\text{C})| = 3.6 \text{ Hz}$  in ein

Sextett aufgespalten. Für das *ortho*-ständige Kohlenstoffatom fällt diese Verschiebung geringer aus, denn es wird lediglich eine geringe Verbreiterung des mittleren Peaks registriert. Der wesentliche Beitrag zum Abstand von  $f_{10}$  und  $f_{13}$  (Abbildung 5.2) wird vom jeweils näheren  $^{31}\text{P}$ -Atomkern geleistet. Die  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante von **54** ist mit 17.9 Hz deutlich kleiner als die vergleichbare von Xantphos ( $J_{\text{PP}} = 27.3$  Hz). Die Werte können mit einer synclinalen Orientierung der beiden freien Elektronenpaare zur C3-C4-Bindung zu unterschiedlichen Seiten des Xanthengerüsts erklärt werden. **53b** ( $J_{\text{PP}} = 21.5$  Hz;  $d_4$ -Methanol) und **53c** ( $J_{\text{PP}} = 22.8$  Hz;  $d_3$ -Acetonitril) besitzen wie erwartet sehr ähnliche Kopplungskonstanten.

**Tabelle 5.3.4.2:  $J_{\text{PC}}$ ,  $J_{\text{P'C}}$ , und  $J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten von **53b**, **53c**, **54****

| Verbindung       | $\delta_{\text{C}}^{\text{a)}$ | $N^{\text{b)}$ | $J_{\text{PC}}^{\text{b)}$ | $J_{\text{P'C}}^{\text{b)}$ | $\nu_0 \delta_{\text{PP}'}^{\text{b)}$ | $J_{\text{PP}}^{\text{b)}$ |
|------------------|--------------------------------|----------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|----------------------------|
| <b>53b</b> , C10 | 140.0                          | 14.2           | -16.1                      | +2.1                        | 2.9                                    | 21.5                       |
| <b>53c</b> , C10 | 139.8                          | 14.2           | -13.6                      | -0.3                        | 3.4                                    | 22.8                       |
| <b>53c</b> , C15 | 134.0                          | 23.4           | 23.7                       | 0.1                         | 1.3                                    | 22.8                       |
| <b>54</b> , C10  | 138.6                          | 15.3           | -15.7                      | +0.8                        | 3.6                                    | 17.9                       |
| <b>54</b> , C11  | 135.8                          | 17.3           | 16.7                       | -0.2                        | 1.1                                    | 17.9                       |

<sup>a)</sup> in ppm, <sup>b)</sup> in Hz

**55** liefert interessanterweise ein  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, das neben den Singulets nur Triplets höherer Ordnung enthält. Die wichtigen Interkombinationslinien besitzen eine zu geringe Intensität um sie vom Grundrauschen zu unterscheiden. Das von van Leeuwen et al. verwendete Simulationsverfahren dieser Triplets durch Abschätzung von Intensitätsdaten nicht beobachteter „Signale 2. Ordnung“<sup>[114]</sup>, wird hier nicht verwendet. Van Leeuwen et al. errechnen für Xantphos eine  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung von  $J_{\text{PP}} \geq 60$  Hz!

Für die vier zweifach substituierten Benzolringe von **53a** - **53c** (s. Abbildung 5.15), **54** und **55** werden insgesamt sechs Signale im aromatischen Bereich beobachtet.

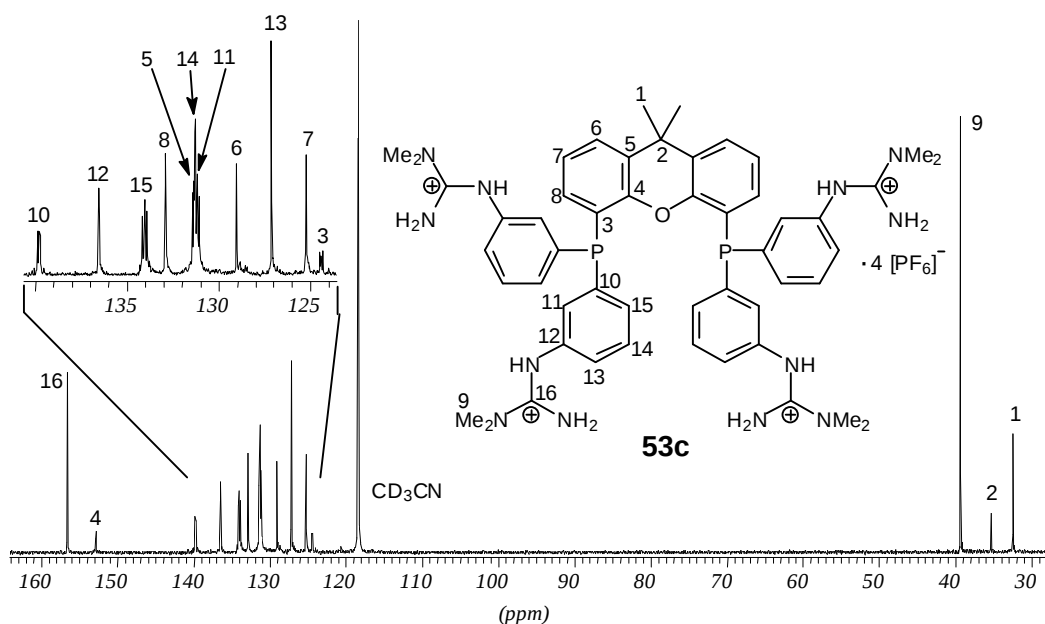


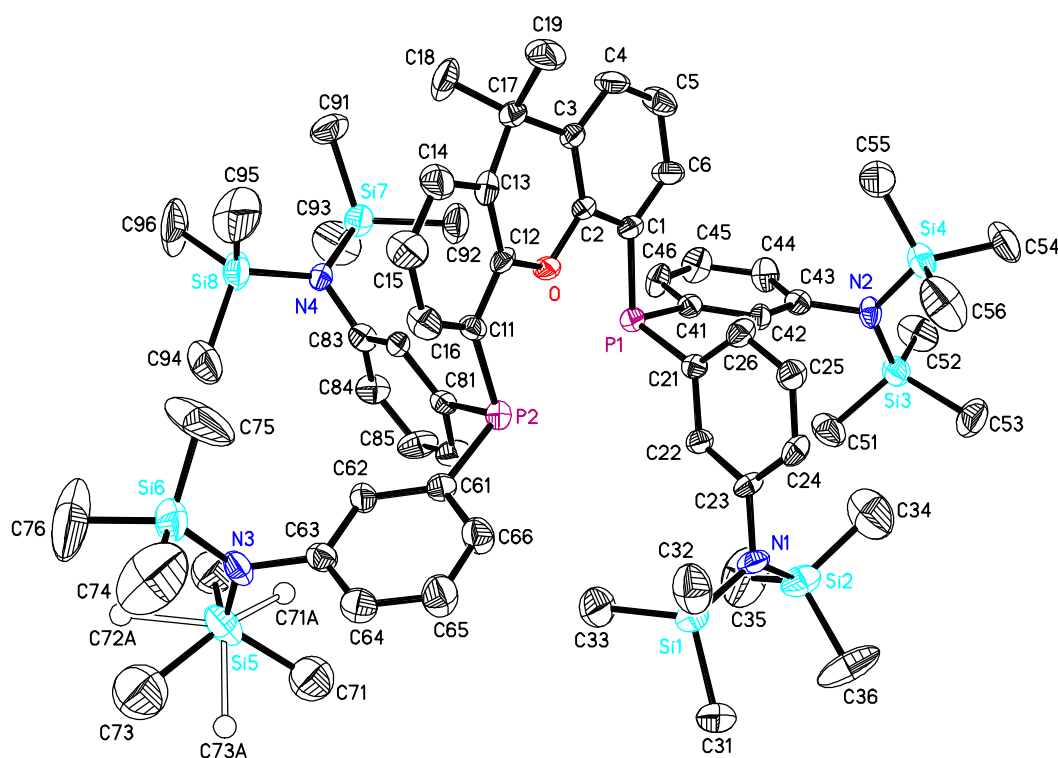
Abbildung 5.15: 100.6 MHz  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Liganden **53c** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )

Die Analyse der Feinstrukturen von C11 ( $N = 17.2 - 20.3$  Hz) und C15 ( $N = 22.4 - 26.4$  Hz) liefert für C15 generell geringfügig größere Werte für  $N$ . Die *meta*-ständigen Substituenten üben eher einen geringen Einfluß auf die Anordnung der Rotamere bzgl. der P-C10-Achse aus. Für die *N,N*-Dimethylguanidinium-Gruppen in **53a**, **53b** und **53c** ist neben dem intensiven Signal der *N*-Methylgruppen (C9) auch die chemische Verschiebung des Signals der zentralen  $^{13}\text{C}$ -Atomkerne (C16) charakteristisch, die mit  $\delta_{\text{C}} = 156.5 - 157.2$  ppm im typischen Bereich  $\text{sp}^2$ -hybridisierter Kohlenstoffatome liegt.

### 5.3.5 Röntgenstrukturanalyse von **54**

Durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Lösung von **54** in THF/Methanol wurden farblose, nadelförmige Kristalle erhalten. Ein geeigneter Kristall wurde in einer Lindemann-Kapillare montiert und mit monochromatischer  $\text{MoK}\alpha$ -Röntgenstrahlung gemessen. Die Absorptionskorrektur erfolgte durch Integration. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden gelöst und nach der Vollematrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  verfeinert. Die Kohlenstoffatome einer Trimethylsilylgruppe sind über zwei Lagen fehlgeordnet. Sie wurden isotrop mit individuellen Besetzungsfaktoren von 0.611(10) und 0.389(10) verfeinert. Die Wasserstoffatome sind in geometrisch berechneten Positionen eingefügt worden. Ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden um 20% oder 50% (bei Methyl-Gruppen) höher

veranschlagt, als die isotropen Temperaturfaktoren der Atome an denen sie gebunden sind. **54** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 5.16).



**Abbildung 5.16: Festkörperstruktur von 54, Schwingungsellipsoide mit 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die H-Atome wurden zu besseren Übersicht nicht abgebildet**

Das Xanthen-Rückgrat (C1 - C17, O) von **54** ist entlang der O-C17-Achse nur noch sehr leicht gefaltet, so daß die von seinen beiden Benzolringen aufgespannten Ebenen einen Winkel von  $171.8(3)^\circ$  bilden.

Die Anordnung der vier Bis(trimethylsilyl)aminophenyl-Gruppen ist mit der Anordnung der Bis(diethyl)amino-Substituenten in **45** vergleichbar. Zwei der Bis(trimethylsilyl)aminophenyl-Substituenten ragen senkrecht zu beiden Seiten aus dem Xanthen-Rückgrat heraus ( $\angle(\text{C21-P1-C1-C2}) = -83.0(6)^\circ$ ,  $\angle(\text{C81-P2-C11-C12}) = -72.4(6)^\circ$ ), während die beiden anderen in Richtung der Ebene ( $\angle(\text{C41-P1-C1-C2}) = 173.7(6)^\circ$ ,  $\angle(\text{C61-P2-C11-C12}) = -176.1(6)^\circ$ ) orientiert sind.

Die durchschnittliche P-C-Bindungslänge (1.839(7) Å) und der durchschnittliche C-P-C-Bindungswinkel (100.9(1.1)°) weichen nicht signifikant von den entsprechenden Werten des Triphenylphosphans (P-C: 1.831(3) Å,  $\angle$ C-P-C: 102.8(9)°) ab<sup>[131]</sup>. Einige ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel finden sich in Tabelle 5.3.5.1 und Tabelle 5.3.5.2.

**Tabelle 5.3.5.1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in 54**

|         |          |         |          |
|---------|----------|---------|----------|
| P1-C1   | 1.848(7) | P2-C11  | 1.840(7) |
| P1-C21  | 1.827(7) | P2-C61  | 1.836(7) |
| P1-C41  | 1.840(7) | P2-C81  | 1.840(7) |
| Si1-N1  | 1.755(6) | Si2-N1  | 1.749(6) |
| Si1-C31 | 1.858(7) | Si2-C34 | 1.847(9) |
| Si1-C32 | 1.865(8) | Si2-C35 | 1.809(8) |
| Si1-C33 | 1.857(7) | Si2-C36 | 1.833(8) |
| N1-C23  | 1.438(7) | N2-C43  | 1.443(8) |
| O-C2    | 1.391(7) | O-C12   | 1.359(7) |

**Tabelle 5.3.5.2: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel (°) in 54**

|                |           |                |          |
|----------------|-----------|----------------|----------|
| P1-C1-C2       | 120.2(7)  | C1-P1-C21      | 103.0(4) |
| C1-P1-C41      | 99.7(4)   | C21-P1-C41     | 100.6(4) |
| P2-C11-C12     | 116.54(7) | C11-P2-C61     | 100.7(4) |
| C11-P2-C81     | 100.5(4)  | C61-P2-C81     | 101.2(4) |
| Si1-N1-Si2     | 130.4(4)  | Si1-N1-C23     | 113.8(5) |
| Si2-N1-C23     | 113.9(5)  | Si3-N2-Si4     | 127.6(4) |
| Si3-N2-C43     | 116.8(4)  | Si4-N2-C43     | 115.6(4) |
| C1-P1-C21-C22  | 170.3(5)  | C1-P1-C41-C42  | 95.2(6)  |
| C11-P2-C61-C62 | 78.1(7)   | C11-P2-C81-C82 | -0.7(7)  |
| Si1-N1-C23-C22 | -86.3(8)  | Si2-N1-C23-C22 | 79.8(8)  |
| Si3-N2-C43-C42 | 115.0(6)  | Si4-N2-C43-C42 | -66.1(8) |

Die sechs aromatischen Ringe sind innerhalb von  $\pm 0.02$  Å planar. Drei der Ringe sind jeweils propellerartig um ein Phosphoratom (P1 oder P2) angeordnet. Wie die Neigungswinkel der Ringebeinen zu den von den *ipso*-C Atomen aufgespannten Ebenen (C1, C21, C41 und C11,

C61, C81) zeigen (C1-C6:  $43.8(2)^\circ$ ; C21-C26:  $57.1(3)^\circ$ ; C41-C46:  $54.1(3)^\circ$ ; C11-C12:  $42.8(3)^\circ$ ; C61-C66:  $66.3(3)^\circ$ ; C81-C86:  $46.6(4)^\circ$ ), ist die Drehrichtung aller Ringe identisch. Diese Art der Anordnung wird in vielen Strukturbestimmungen von Derivaten des Triphenylphosphans gefunden. Mit Ausnahme von N1 (0.130(6) Å Abstand von der von Si1, Si2 und C23 aufgespannten Ebene) sind alle Stickstoffatome (N2 - N4) planar von drei Substituenten umgeben. Die Trimethylsilyl-Gruppen sind entweder oberhalb oder unterhalb der jeweiligen aromatischen Ringe angeordnet. Durch die sterischen Wechselwirkungen benachbarter Trimethylsilyl-Gruppen sind alle Si-N-Si-Bindungswinkel ( $127.6(4)^\circ$  -  $131.4(4)^\circ$ ) gegenüber den Si-N-C-Winkeln ( $113.4(5)^\circ$  -  $116.8(4)^\circ$ ) aufgeweitet. Der mittleren N-C und N-Si Bindungslängen betragen 1.447(19) bzw. 1.736(11) Å. Der Abstand der Phosphoratome P1 und P2 beträgt 4.220(3) Å und ist geringfügig größer als der P-P Abstand von 4.045(1) Å in Xantphos.

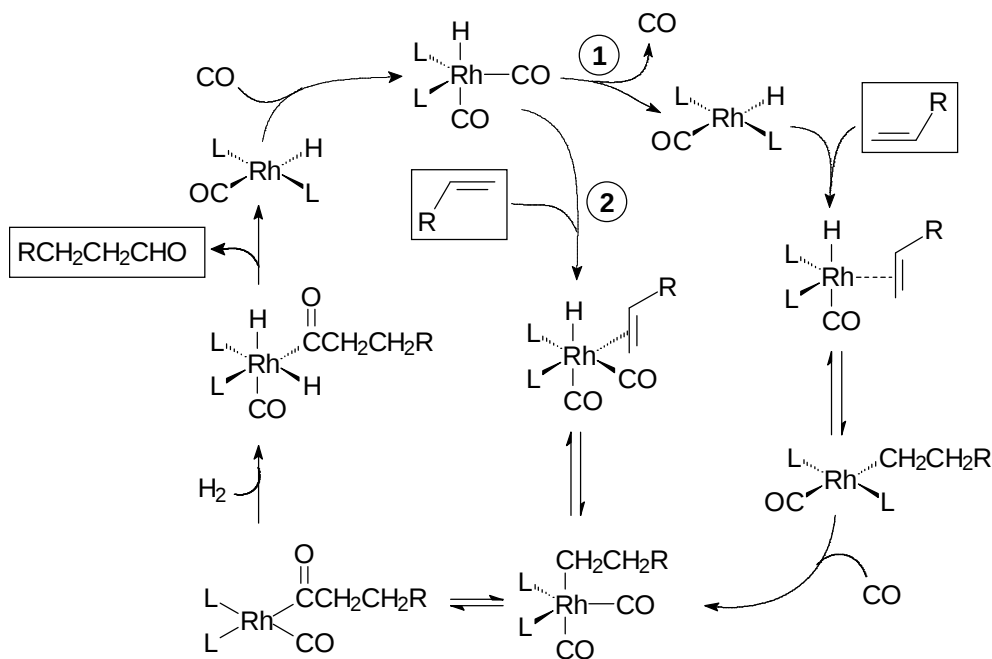
## 6 Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen in ionischen Flüssigkeiten

Die Implementierung eines Zweiphasenverfahrens zur Hydroformylierung höherer Olefine ist von großem Interesse. Das Rhône-Poulenc-Verfahren bleibt aufgrund der schlechten Löslichkeit höherer Olefine in der wässrigen Katalysatorphase auf niedere Olefine begrenzt. Von Chauvin et al. wurden erstmals bei Raumtemperatur flüssige ionische Flüssigkeiten ([BMIM]PF<sub>6</sub> und [EMIM]BF<sub>4</sub>) als polares Katalysatormedium für Hydroformylierungsreaktion eingesetzt. Die im Vergleich zur wässrigen Reaktionsführung höhere Löslichkeit von Olefinen und Synthesegas in ionischen Flüssigkeiten machen diese zu geeigneten Alternativlösungsmitteln für die Hydroformylierung. In Zusammenarbeit mit H. Waffenschmidt (RWTH Aachen) wurden erstmalig Untersuchungen zur Aktivität von Imidazolium- und Guanidinium-funktionalisierten Phosphan-Liganden in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt<sup>[122, 142]</sup>. Es ist eine interessante Fragestellung, ob die kationischen Gruppen ein Katalysatorleaching aus der ionischen Flüssigkeit verhindern können.

### 6.1 Mechanistische Aspekte des Hydroformylierungsprozesses

#### 6.1.1 Mechanismus der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung

Der HRh(CO)L<sub>2</sub>-Komplex wird als die katalytisch aktive Spezies im Hydroformylierungsprozeß angesehen<sup>[143]</sup>. Er entsteht durch Dissoziation aus dem fünffach koordinierten Komplex HRh(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub> der unter Reaktionsbedingungen mit dem eigentlichen Precursor HRh(CO)L<sub>3</sub> im Gleichgewicht steht. Der allgemein anerkannte Katalysezyklus (Schema 6.1) entspricht dem Anfang der sechziger Jahre von Heck und Breslow aufgestelltem Mechanismus<sup>[144]</sup> für die cobaltkatalysierte Variante.

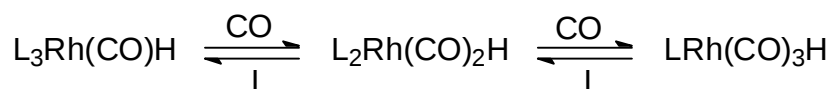


**Schema 6.1: Dissoziativer (1) und assoziativer (2) Mechanismus der Rh-katalysierten Hydroformylierung, L = Phosphan-Ligand (z.B. PPh<sub>3</sub>)**

Für die Reaktion wird ein dissoziativer (1) und ein assoziativer (2) Mechanismus diskutiert. Der erste Schritt des dissoziativen Mechanismus ist die Dissoziation eines CO-Liganden vom Präkatalysator unter Bildung des ungesättigten  $\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_2$ -Komplexes. Bei der Anlagerung des Olefins ( $\pi$ -Komplex) – spätestens jedoch bei der darauffolgenden Insertion zum  $\sigma$ -Alkylkomplex – wird die Regioselektivität der Addition der Formylgruppe zum *n*- oder *iso*-Aldehyd bestimmt. Die Koordination eines CO-Liganden führt zum  $\text{L}_2\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{alkyl})$ -Komplex, der sich durch migratorische Insertion von CO in den ungesättigten  $\text{L}_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{acyl})$ -Komplex umlagert. Nach der oxidativen Addition eines Wasserstoffmoleküls wird unter reduktiver Eliminierung des Aldehydes der  $\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_2$ -Komplex zurückgebildet. Der assoziative Mechanismus beginnt mit der Anlagerung des Olefins. Der gebildete hexakoordinierte  $\pi$ -Komplex lagert sich anschließend in den pentakoordinierten  $\text{L}_2\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{alkyl})$ -Komplex um. Die Produktbildung erfolgt im Weiteren analog dem dissoziativen Mechanismus.

Die in Schema 6.2 dargestellten Gleichgewichte sind dem katalytischen Zyklus vorgelagert. Sowohl Art und Konzentration des Liganden als auch der CO-Partialdruck beeinflussen die Lage der Gleichgewichte. Eine Erhöhung der Ligandenkonzentration und Verringerung des CO-Partialdruckes führen bevorzugt zur Bildung von Komplexen mit einer höheren Anzahl an Phosphanliganden. Dies bewirkt eine größere sterische Abschirmung des Metallzentrums

und begünstigt die Bildung der unverzweigten Alkyl- und Acylkomplexe, die zu linearen Reaktionsprodukten führen.

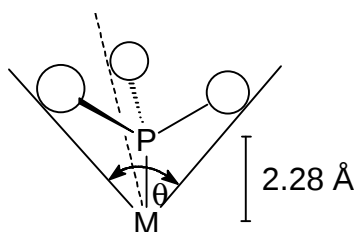


**Schema 6.2: Präformierungsgleichgewicht**

Hohe CO-Partialdrücke oder der Einsatz sterisch anspruchsvoller Phosphan- oder Trialkylphosphanliganden mit starkem  $\sigma$ -Donor-Charakter verschieben das Gleichgewicht in Richtung der CO reichen Komplexe<sup>[145]</sup>.

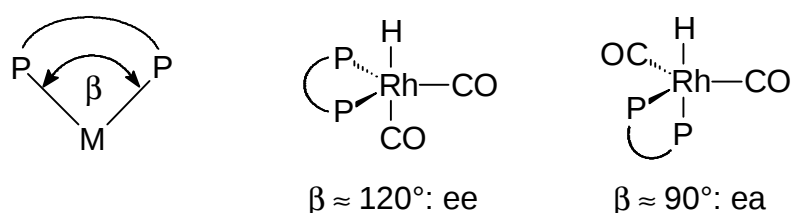
### 6.1.2 Ligandenkonzepte

Sowohl die elektronischen als auch die sterischen Eigenschaften von Phosphanliganden sind von entscheidender Bedeutung für die Aktivität und Selektivität ihrer Komplexe in katalytischen Reaktionen. Je nach Donor- oder Akzeptoreigenschaften kann der Ligand die Elektronendichte am Metall erhöhen oder erniedrigen und somit die Bindungsstärke des Substrats am Metall beeinflussen. Sterisch anspruchsvolle Liganden beeinflussen durch ihren Raumbedarf die maximale Anzahl und Anordnung der Koordinationsstellen am Metallatom. Tolman führte zur Beschreibung dieser Ligandeneigenschaften den sogenannten elektronischen Parameter  $\chi$  und den Kegelwinkel  $\theta$  ein<sup>[146, 147]</sup>.



**Abbildung 6.1: Kegelwinkel  $\theta$  nach Tolman für symmetrische Phosphane**

Zur Charakterisierung von Chelatliganden kommt dem Bißwinkel  $\beta$  eine große Bedeutung zu. Über den Einfluß des Bißwinkels auf die *n/i*-Selektivitäten in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung wurde erstmals von Casey et al.<sup>[148]</sup> berichtet.



**Abbildung 6.2: Bißwinkelabhängige Koordination von Diphosphanliganden**

Bißwinkel im Bereich um  $120^\circ$  begünstigen eine diäquatoriale Anordnung der Phosphoratome im trigonal-bipyramidalen Rh-Diphosphan-Komplex und die Bildung linearer Aldehyde. Liganden mit einem Bißwinkel im Bereich um  $90^\circ$  koordinieren bevorzugt axial-äquatorial wodurch die Selektivität zum linearen Produkt abnimmt. Der von Casey et al. eingeführte natürliche Bißwinkel  $\beta_n$  beruht auf Kraftfeldberechnungen. Er beschreibt den bevorzugten Chelatwinkel eines Liganden, der nur durch die Koordinationsphäre des Rückgrates und nicht durch den Valenzwinkel des Metalls bestimmt wird.

Erweitert wurden diese Erkenntnisse durch van Leeuwen mit dem Einsatz neuartiger Diphosphate mit Xanthen-Rückgraten und natürlichen Bißwinkeln zwischen  $100$  und  $131^\circ$ . Mit diesen Liganden wurde in der Hydroformylierung von 1-Octen  $n/i$ -Verhältnisse von bis zu  $80.5 : 1$  erhalten. Der Artikel von van Leeuwen et al.<sup>[149]</sup> vermittelt einen guten Überblick über die verschiedenen Konzepte der Ligandenentwicklung.

## 6.2 Hydroformylierung von 1-Octen unter Einsatz neuartiger kationischer Liganden

Die Hydroformylierungsexperimente wurden in mit Tropftrichtern (Druckausgleich) versehenen Stahlautoklaven bei  $100^\circ\text{C}$  und Drücken von 10 oder 30 bar Synthesegas ( $\text{CO}/\text{H}_2$ : 1/1) durchgeführt. Alle Katalysatorkomplexe sind in-situ durch Mischen von Ligand (0,04 mmol),  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$  (0.02 mmol) und Dichlormethan (5 ml) bzw.  $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$  (6.0 g) und anschließender 30-minütiger Präformation bei  $100^\circ\text{C}$  und 10 oder 30 bar Synthesegasdruck dargestellt worden. Durch Öffnen des Tropftrichterventils wurden 2.5 g 1-Octen (22.3 mmol) und 0.7 g Dibutylether (interner Standard) zur Katalysatorlösung gegeben. Während der Reaktion verbrauchtes Synthesegas wurde durch einen Druckkonstanthalter kontinuierlich nachgeführt. Bei einphasiger Reaktionsführung ist das

Reaktionsgemisch nach Abbruch der Reaktion ohne weitere Aufarbeitung gaschromatographisch analysiert worden. Bei zweiphasiger Reaktionsführung wurde die obere, organische Phase abgetrennt und gaschromatographisch analysiert. Die untere ionische Katalysatorphase ist in den Rezyklierungsversuchen erneut eingesetzt worden. Eine optische Beurteilung der organischen Produktphase lässt bereits erste Rückschlüsse auf ein mögliches Katalysatorleaching zu. Auch geringe Mengen an Rhodiumkomplexen machen sich bereits in einer Gelbfärbung der Produktphase bemerkbar.

### 6.2.1 Einsatz der einzähnigen Imidazolium-Phosphanliganden **2b**, **8** und **34**

Bei den Verbindungen **2b**, **8**, und **34** handelt es sich um einzähnige Phosphanliganden, die mit einer oder zwei Imidazolium-Gruppen (Abbildung 6.3) funktionalisiert worden sind. Im Gegensatz zum Liganden **8**, einem modifizierten Triphenylphosphan-Derivat befindet sich die kationische Gruppe in **2b** in unmittelbarer Nachbarschaft des Phosphoratoms und wird dessen elektronische Eigenschaften durch ihren -I-Effekt beeinflussen. Die Auswirkungen auf die Hydroformylierungsreaktion kann ein Aktivitätsvergleich der Liganden **2b** und **8** zeigen.

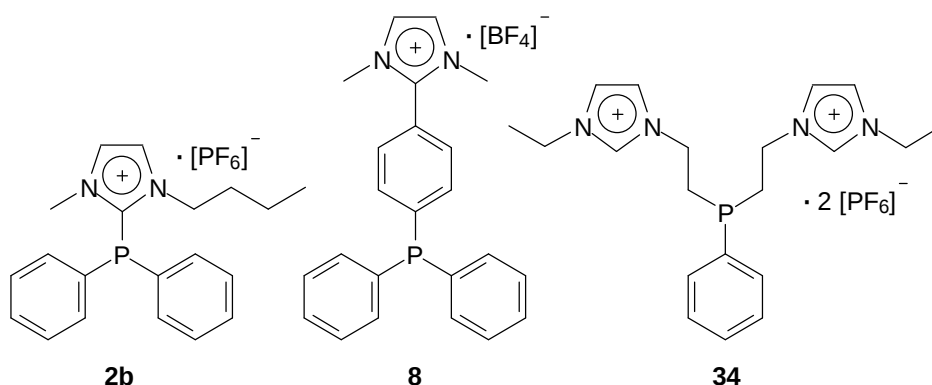


Abbildung 6.3: Strukturen der Phosphanliganden **2b**, **8** und **34**

Die Tabelle 6.2.1.1 stellt die Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Octen mit den Liganden **2b**, **8** und **34** den literaturbekannten Liganden Triphenylphosphan ( $\text{PPh}_3$ ) und TPPTS (**L5**) gegenüber. Die Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel erlaubt eine einphasige Reaktionsdurchführung. In allen Fällen betrug die Reaktionsdauer eine Stunde.

**Tabelle 6.2.1.1: Hydroformylierung von 1-Octen mit dem Katalysatorsystemen  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$  + Ligand**

| Ligand<br>(Zyklus)   | Lösungsmittel            | p ( $\text{CO}/\text{H}_2$ )<br>[bar] | Reaktion<br>n-phasig | TOF <sup>a</sup><br>[ $\text{h}^{-1}$ ] | n / i <sup>b</sup> |
|----------------------|--------------------------|---------------------------------------|----------------------|-----------------------------------------|--------------------|
| <b>2b</b> (1)        | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 10                                    | 1                    | 23                                      | 3.2                |
| <b>2b</b> (1)        | [BMIM]PF <sub>6</sub>    | 10                                    | 2                    | 31                                      | 3.0                |
| <b>2b</b> (1)        | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 30                                    | 1                    | 368                                     | 2.6                |
| <b>2b</b> (1)        | [BMIM]PF <sub>6</sub>    | 30                                    | 2                    | 552                                     | 1.1                |
| <b>8</b> (1)         | [BMIM]PF <sub>6</sub>    | 30                                    | 2                    | 51                                      | 2.8                |
| <b>34</b> (1)        | [BMIM]PF <sub>6</sub>    | 30                                    | 2                    | 32                                      | 2.8                |
| PPh <sub>3</sub> (1) | [BMIM]PF <sub>6</sub>    | 30                                    | 2                    | 680                                     | 2.8                |
| PPh <sub>3</sub> (3) | [BMIM]PF <sub>6</sub>    | 30                                    | 2                    | 100                                     | 2.7                |
| TPPTS (1)            | [BMIM]PF <sub>6</sub>    | 30                                    | 2                    | 80                                      | 2.8                |
| TPPTS (3)            | [BMIM]PF <sub>6</sub>    | 30                                    | 2                    | 78                                      | 2.6                |

$\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ ;  $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 1\text{ h}$ ; Ligand / Rh = 2; 1-Octen / Rh = 1000; <sup>a</sup>TOF in mol 1-Octen pro Rh pro Stunde; <sup>b</sup>n / i = *n*-Nonanal / *iso*-Nonanal; 5 ml Lösungsmittel

Triphenylphosphan zeigt in der Reaktion eine gute Aktivität. Aber nach den Ergebnissen der ICP-Analyse werden nach dem 1. Zyklus 53 % des eingesetzten Rhodiums in der intensiv gelb gefärbten organischen (nichtionischen) Phase gefunden. Offensichtlich findet ein wesentlicher Teil der Hydroformylierungsreaktion in der organischen Phase statt und erklärt die hohe Aktivität des Liganden. Mit fortschreitendem Reaktionsverlauf wird das eingesetzte Katalysatorsystem  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}/\text{PPh}_3$  beinahe vollständig mit der organischen Phase aus der ionischen Flüssigkeit ausgetragen. Eine Abtrennung des Katalysators durch Phasentrennung ist nicht möglich.

TPPTS bewirkt eine gute Immobilisierung des Katalysators in der ionischen Flüssigkeit (farblose organische Phase). Dies geht jedoch mit einem deutlichen Aktivitätsverlust einher, da die Reaktion ausschließlich in der ionischen Flüssigkeit oder an der Phasengrenzfläche stattfinden kann.

Das Katalysatorsystem mit Ligand **2b** weist im ionischen Lösungsmittel [BMIM]PF<sub>6</sub> gegenüber Dichlormethan (einphasige Reaktionsführung) eine erhöhte Reaktivität auf. Die Linearselectivität bei 30 bar Synthesegasdruck liegt jedoch etwas unterhalb der Selectivität eines typischen Monophosphanliganden. Eine Verringerung des Synthesegasdruckes führt zu höheren Selectivitäten auf Kosten einer Aktivitätsverminderung. In der zweiphasigen

Hydroformylierung zeigt Ligand **2b** eine viel höhere Aktivität als TPPTS. Im Vergleich zu Ligand **8** hat **2b** eine um den Faktor 10.8 höhere Aktivität. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Untersuchungen von Brasse et al.<sup>[117]</sup>. Die Autoren konnten zeigen, daß Liganden mit elektronenziehenden Substituenten (-I-Effekt) in unmittelbarer Nachbarschaft zu Phosphor eine deutlich erhöhte Aktivität aufweisen. Der Phenyl-Spacer zwischen Phosphor und Imidazolium-Gruppe schwächt den elektronischen Einfluß der positiven Ladung auf das Phosphoratom ab. Mit beiden Liganden (**2b**, **8**) wird eine ganz leicht gefärbte organische Phase erhalten. Die ICP-Analyse der organischen Phase von Ligand **2b** zeigt, daß – im Vergleich zu  $\text{PPh}_3$  – das Ausbluten des Katalysators durch die Einführung einer kationischen Gruppe bereits auf ca. 1.5 % des eingesetzten Rhodiums zurückgedrängt werden konnte. Das zweifach kationische Phosphan **34** zeigt zwar die niedrigste Aktivität jedoch bewirken die zwei Imidazolium-Gruppen eine gute Immobilisierung des Katalysators in der ionischen Phase (farblose organische Phase).

Mit dem Liganden **2b** wurden zusätzlich Rezyklierungsversuche bei 10 und 30 bar Synthesegasdruck durchgeführt (Tabelle 6.2.1.2).

**Tabelle 6.2.1.2: Rezyklierungsversuche mit  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$  + **2b** in  $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$**

| Ligand (Zyklus) | p ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ) = 30 bar |                    | p ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ) = 10 bar |                    |
|-----------------|---------------------------------------|--------------------|---------------------------------------|--------------------|
|                 | TOF <sup>a</sup> [ $\text{h}^{-1}$ ]  | n / i <sup>b</sup> | TOF <sup>a</sup> [ $\text{h}^{-1}$ ]  | n / i <sup>b</sup> |
| <b>2b</b> (1)   | 552                                   | 1.1                | 31                                    | 3.0                |
| <b>2b</b> (2)   | 752                                   | 1.3                | 48                                    | 2.8                |
| <b>2b</b> (3)   | 621                                   | 1.6                | 49                                    | 2.6                |
| <b>2b</b> (4)   | 404                                   | 1.8                | 38                                    | 2.5                |
| <b>2b</b> (5)   | 119                                   | 2.6                | 13                                    | 3.0                |
| <b>2b</b> (6)   | 41                                    | 3.0                |                                       |                    |
| <b>2b</b> (7)   | 52                                    | 2.8                |                                       |                    |

$\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ ;  $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 1\text{ h}$ ; Ligand / Rh = 2; 1-Octen / Rh = 1000; <sup>a</sup>TOF in mol 1-Octen pro Rh pro Stunde; <sup>b</sup>n / i = *n*-Nonanal / *iso*-Nonanal; 5 ml Lösungsmittel

Die ionische Katalysatorlösung kann mehrmals wieder eingesetzt werden. Nach einem kurzen Anstieg der Aktivität im ersten Rezyklierungsversuch (Zyklus 2) ist mit jedem weiteren Zyklus eine Abnahme der Aktivität erkennbar. Vermutlich durchläuft der Katalysatorkomplex eine längere Präformierungsphase und entfaltet erst später seine volle Aktivität. Der starke Abfall der Aktivität kann nicht alleine durch das geringe Ausbluten des Katalysators (im

1. Zyklus 1.5 %) erklärt werden. Zumal **2b** eine ausgezeichnete Löslichkeit von  $310 \text{ g kg}^{-1}$  bei  $45^\circ\text{C}$  in  $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$  besitzt. Eine eindeutige mechanistische Interpretation ist aufgrund des komplexen Reaktionsschemas (Hydroformylierung / Isomerisierung) und des begrenzten Datenmaterials nicht möglich. Das Vorliegen unterschiedlicher aktiver Spezies wird auch durch die signifikanten Variationen im  $n/i$ -Verhältnis nahe gelegt. Weiterhin ist mit dem Öffnen des Autoklaven nach jedem Zyklus Sauerstoff in die ionische Phase gelangt und kann eine Oxidation des Liganden bewirkt haben. Ein Öffnen des Autoklaven unter Inertgas-Atmosphäre war aus technischen Gründen nicht möglich.

Dennoch zeigen die Ergebnisse, daß die Anwesenheit nur einer Imidazolium-Gruppe nicht ausreichend zu sein scheint, um ein Ausbluten des Katalysators vollständig zu verhindern.

### 6.2.2 Einsatz des einzähnigen und zweizähnigen Guanidinium-Phosphanliganden **L22** und **53a**

Von den Guanidinium-modifizierten Phosphanliganden sind **L22** und **53a** in der Hydroformylierung eingesetzt worden. Die strukturelle Verwandtschaft beider Liganden ist aus Abbildung 6.4 ersichtlich. Der Ligand **L22** stellt ein mit zwei *N,N*-Dimethylguanidiniumphenyl-Gruppen substituiertes Derivat des Triphenylphosphans dar. **53a** ist ein Chelatligand vom Xantphos-Typ mit einem starrem Rückgrat und definiertem Bißwinkel, dessen Phenylreste ebenfalls mit *N,N*-Dimethylguanidinium-Gruppen funktionalisiert worden sind.

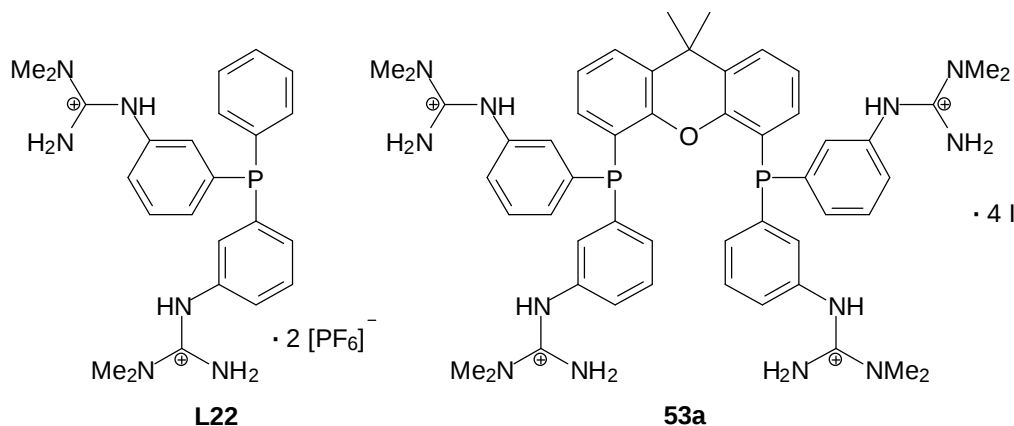


Abbildung 6.4: Strukturen der Phosphanliganden **L22** und **53a**

Die mit dem einzähnigen Liganden **L22** in [BMIM]PF<sub>6</sub> erreichten *n/i*-Verhältnisse (Tabelle 6.2.2.1) liegen wieder etwas unterhalb der Selektivitäten typischer einzähniger Phosphanliganden. Die Hydroformylierungsreaktion findet im Gegensatz zur Reaktion mit PPh<sub>3</sub> als Liganden vollständig in der ionischen Flüssigkeit statt, eine Färbung der organischen Produktphase war nicht zu beobachten. Der Rhodiumaustrag lag unterhalb der Nachweisgrenze (ICP: < 0.07 % des eingesetzten Rh) des Verfahrens.

**Tabelle 6.2.2.1: Rezyklierungsversuche mit Rh(CO)<sub>2</sub>acac + L22 in [BMIM]PF<sub>6</sub>**

| Ligand (Zyklus) | TOF <sup>a</sup> [h <sup>-1</sup> ] | <i>n</i> / <i>i</i> <sup>b</sup> |
|-----------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| <b>L22</b> (1)  | 276                                 | 2.0                              |
| <b>L22</b> (2)  | 313                                 | 0.9                              |
| <b>L22</b> (3)  | 330                                 | 1.7                              |
| <b>L22</b> (4)  | 309                                 | 1.8                              |
| <b>L22</b> (5)  | 242                                 | 1.8                              |

CO/H<sub>2</sub> = 1; p(CO/H<sub>2</sub>) = 30 bar; T = 100 °C; t = 1 h; Ligand / Rh = 2; 1-Octen / Rh = 1000; <sup>a</sup>TOF in mol 1-Octen pro Rh pro Stunde; <sup>b</sup>*n* / *i* = *n*-Nonanal / *iso*-Nonanal; 5 ml Lösungsmittel

Nach dem ersten Zyklen steigt die Aktivität leicht an. Möglicherweise durchläuft das katalytische System eine länger andauernde Präformierungsphase. Bei der Beurteilung von Zyklus 4 und 5 sollte berücksichtigt werden, daß die Phasentrennungen aus technischen Gründen nicht unter Schutzgas-Atmosphäre durchgeführt werden konnten. Weiterhin kommt es bei jedem Trennvorgang auch zu Verlusten an Katalysatorlösung. Die Rezyklierungsversuche zeigen, daß die ionische Katalysatorphase mehrmals wiederverwendet werden kann; auch nach ICP-Analyse war kein Ausbluten des Katalysators zu beobachten. Die Aktivität dieses Katalysatorsystems liegt deutlich über der mit TPPTS erreichbaren.

Der Chelatligand **53a** zeigt im Gegensatz zum einzähnigen Liganden **L22** über mehrere Zyklen sehr gute Selektivitäten zum linearen Aldehyd (Tabelle 6.2.2.2). Die Einführung der Guanidinium-Gruppen wirkt sich also nicht negativ auf den bekannten positiven Effekt des starren Xanthen-Rückgrates auf die Regioselektivität der Hydroformylierung aus. Bei geringeren Synthesegasdrücken werden auf Kosten geringerer Umsatzzahlen nur geringfügig höhere Linearselektivitäten beobachtet.

Tabelle 6.2.2.2: Rezyklierungsversuche mit  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$  + **53a** in  $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 

| Ligand (Zyklus) | p (CO/H <sub>2</sub> ) = 30 bar     |     |                    | p (CO/H <sub>2</sub> ) = 10 bar     |     |                    |
|-----------------|-------------------------------------|-----|--------------------|-------------------------------------|-----|--------------------|
|                 | TOF <sup>a</sup> [h <sup>-1</sup> ] | TON | n / i <sup>b</sup> | TOF <sup>a</sup> [h <sup>-1</sup> ] | TON | n / i <sup>b</sup> |
| <b>53a</b> (1)  | 15                                  | 119 | 19.1               | 14                                  | 110 | 20.8               |
| <b>53a</b> (2)  | 14                                  | 110 | 19.1               | 13                                  | 103 | 22.0               |
| <b>53a</b> (3)  | 30                                  | 241 | 20.9               | 21                                  | 167 | 21.4               |
| <b>53a</b> (4)  | 43                                  | 345 | 20.4               | 28                                  | 222 | 21.6               |
| <b>53a</b> (5)  | 52                                  | 418 | 21.3               | 30                                  | 239 | 21.9               |
| <b>53a</b> (6)  | 53                                  | 426 | 18.3               | 32                                  | 259 | 22.1               |
| <b>53a</b> (7)  | 58                                  | 465 | 18.0               | 34                                  | 269 | 21.6               |
| <b>53a</b> (8)  | 59                                  | 470 | 17.1               | 36                                  | 291 | 20.6               |
| <b>53a</b> (9)  | 59                                  | 475 | 13.8               | 39                                  | 309 | 19.9               |
| <b>53a</b> (10) | 54                                  | 431 | 12.7               | 27                                  | 219 | 15.8               |

CO/H<sub>2</sub> = 1; T = 120 °C; t = 8 h; Ligand / Rh = 2; 1-Octen / Rh = 1000; <sup>a</sup>TOF in mol 1-Octen pro Rh pro Stunde; <sup>b</sup>n / i = *n*-Nonanal / *iso*-Nonanal; 5 ml Lösungsmittel

Gegenüber Ligand **L22** ist die Aktivität des zweizähligen Liganden **53a** deutlich herabgesetzt. Sie nimmt nach den ersten Rezyklierungen kontinuierlich zu und erreicht nach Zyklus 5 einen gleichbleibenden Level. Bei der Beurteilung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß **53a** als Rohprodukt zur Hydroformylierung eingesetzt worden ist. Mit fortschreitender Rezyklierung werden mit der Produktphase auch die Verunreinigungen langsam ausgetragen. Das kann sich positiv auf die Aktivität des Katalysatorsystems auswirken. Die ionischen Katalysatorlösung kann mehrmals wiederverwendet werden. In Übereinstimmung mit den Rezyklierungs-Experimenten liegt das Ausbluten des Katalysators unterhalb der Nachweisgrenze. Nach 10 Zyklen (30 bar Synthesegasdruck) erreicht die akkumulierte Anzahl der umgesetzten Substratmoleküle pro Katalysatorzentrum 3500 Mol 1-Octen pro Mol Rhodium.

Die Ergebnisse lassen erkennen, daß mit der Funktionalisierung von Phosphanliganden mit Imidazolium- und Guanidinium-Gruppen sehr effiziente Methoden zur vollständigen Immobilisierung von Übergangsmetallkomplexen in ionischen Flüssigkeiten entwickelt worden sind. Dies ist nicht nur mit Blick auf die Hydroformylierungsreaktion, sondern auch für viele andere übergangsmetallkatalysierte Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten interessant.

## 7 Neue elektronenreiche Phosphane mit carboxylierten Cyclohexylsubstituenten

Phosphane mit Carbonsäurefunktionen werden als bifunktionale P,O-Chelatliganden in industriellen katalytischen Prozessen wie z.B. im SHOP-Prozeß („Shell Higher Olefin Prozeß“) in großem Umfang eingesetzt<sup>[150]</sup>. Einige dieser Chelatliganden (**7A** - **7C**) sind bereits seit längerem bekannt. Sie wurden entweder über nucleophile Phosphinierung<sup>[151]</sup> oder durch Stelzer-Reaktion<sup>[140]</sup> von Brom- und Iod-Aromaten mit primären oder sekundären Phosphanen dargestellt. Mit letzterer Methode werden mehrfach funktionalisierte aromatische Derivate (**7D**, **7E**) ebenfalls leicht zugänglich<sup>[141]</sup>.

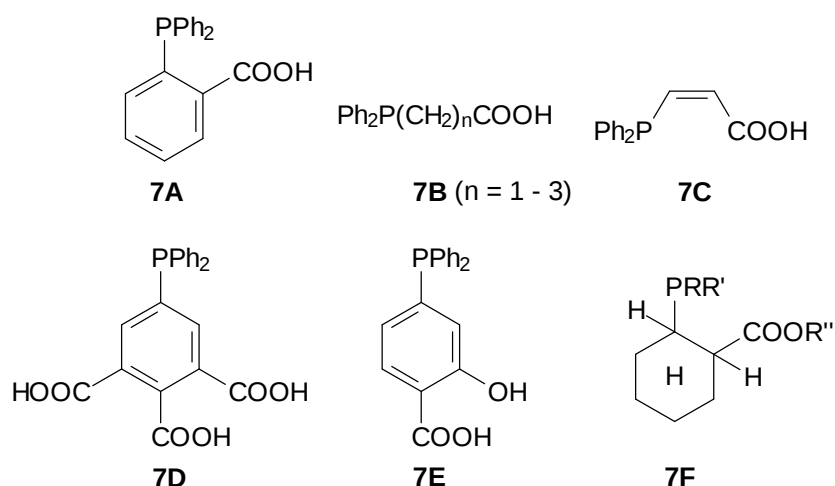
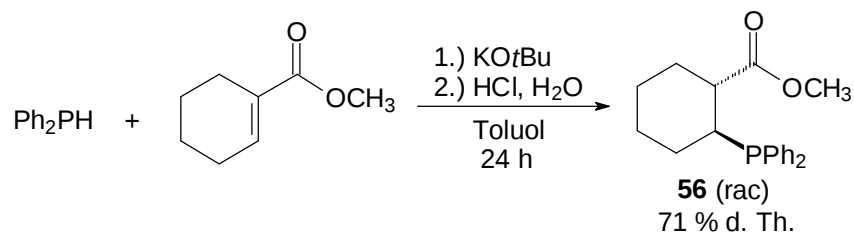


Abbildung 7.1: Phosphanliganden mit carboxylierten Substituenten

Phosphinocarbonsäuren mit einem Cyclohexanrückgrat (**7F**) stellen eine neue Klasse von Phosphanliganden dar, die ursprünglich wegen der guten Wasserlöslichkeit ihrer Alkalisalze und ihres sperrig substituierten, elektronenreichen Phosphoratoms in einer vorangegangenen eigenen Arbeit entwickelt worden sind<sup>[152]</sup>. Die gefundene Syntheseroute, Michael-Addition PH-funktioneller Phosphane an 1-Cyclohexencarbonsäuremethylester, liefert Produktgemische aus verschiedenen Stereoisomeren. Die Darstellung und die Möglichkeiten zur Auftrennung der Stereoisomere unter Einsatz zweier strukturell verwandter Trennreagentien werden im folgenden Teil beschrieben.

## 7.1 Darstellung monocarboxylierter Cyclohexylphosphane

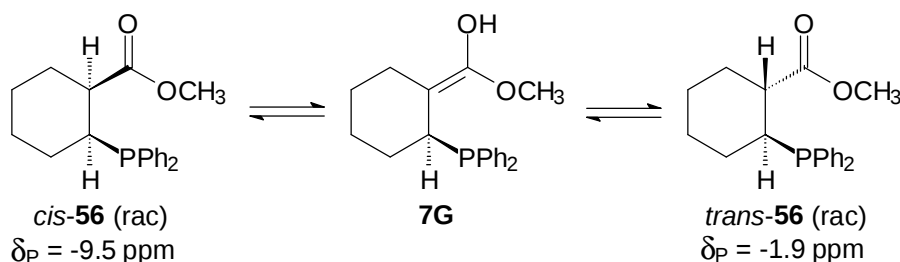
Die Darstellung des 2-Diphenylphosphino-1-cyclohexancarbonsäuremethylesters erfolgte durch basenkatalysierte Michael-Addition von Diphenylphosphan an 1-Cyclohexen-1-carbonsäuremethylester (Schema 7.1). Als Katalysator wurden 10 mol% Kalium-*tert.*-butylat eingesetzt.



**Schema 7.1: Synthese des Phosphans 56 (rac) durch Michael-Addition**

Unmittelbar nach Beendigung der Reaktion zwischen Diphenylphosphan und 1-Cyclohexen-1-carbonsäuremethylester werden im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Resonanzen bei  $\delta_{\text{P}} = -1.9$  und  $-9.5$  ppm in Verhältnis von 1 : 2 beobachtet. Bei einer Verlängerung der Reaktionszeit gewinnt das Signal bei  $-1.9$  ppm zulasten des Signals bei  $-9.5$  ppm immer mehr an Intensität. Nach 24 Stunden Reaktionszeit ist das Signal bei  $-9.5$  ppm beinahe vollständig verschwunden. Nach der Aufarbeitung der Reaktionsmischung mit verdünnter Salzsäure und der Umkristallisation des Rohproduktes aus Methanol wird im Produkt nur noch ein Signal bei  $\delta_{\text{P}} = -1.9$  ppm beobachtet. Das Verfahren liefert *trans*-**56** (rac) mit einer Ausbeute von 71 %.

Der Verlauf der Reaktion deutet darauf hin, daß sich primär das kinetisch kontrollierte *cis*-Produkt (*cis*-**56** (rac)) bildet:



**Schema 7.2: Isomerisierung von 56**

Bei längerer Reaktionsdauer (thermodynamische Kontrolle) lagert sich dann das kinetische Produkt (*cis*-**56** (rac)) in das thermodynamisch stabilere Endprodukt *trans*-**56** (rac) um. Diese Isomerisierung kann mit einer Enolisierung von **56** (basisches Milieu) unter der Bildung des Enolats **7G** erklärt werden. Nach der Aufarbeitung werden nur die beiden Enantiomere mit *trans*-ständigen Substituenten (NMR-Analyse) erhalten (Abbildung 7.2).

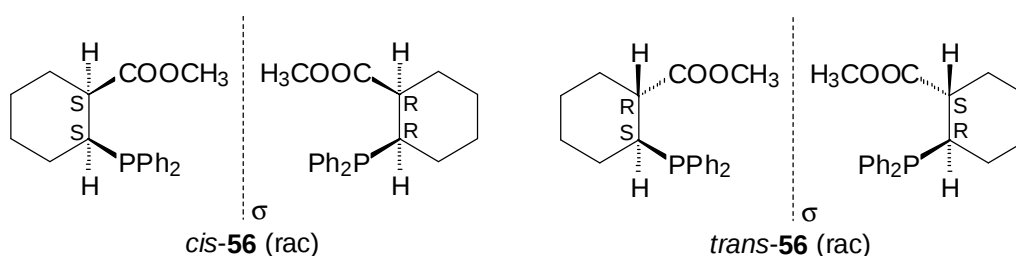
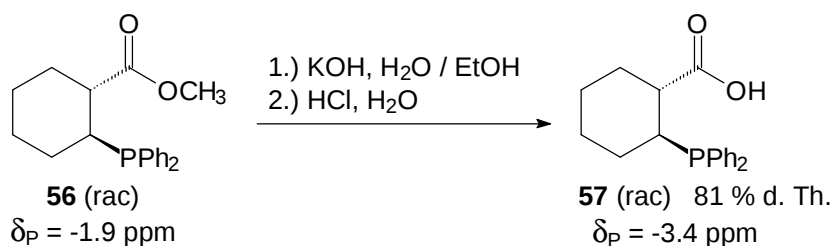


Abbildung 7.2: Stereoisomere von **56**

Die Darstellung der freien Carbonsäure **57** erfolgte durch Verseifung der Esterfunktion von **56** mit Kaliumhydroxid in einer Mischung aus Ethanol und Wasser:

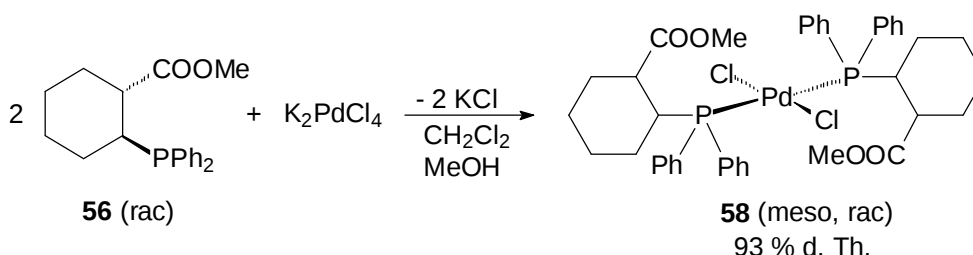


Schema 7.3: Synthese von **57** durch Esterhydrolyse

Nach beendeter Reaktion ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Kontrolle) wurden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum abdestilliert und die freie Säure durch Ansäuern einer wäßrigen Lösung des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Die Verbindung **57** fällt als racemisches Gemisch beider Enantiomere mit *trans*-ständigen Substituenten (NMR-Analyse, Röntgenstruktur) in 81%-iger Ausbeute an. Die Verseifung des Esters wird im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **57** am Fehlen der Signale der Methylgruppe bei  $\delta_{\text{H}} = 3.3$  und  $\delta_{\text{C}} = 51.1$  ppm erkannt.

## 7.2 Der Palladium(II)chlorid-Komplex von **56**

Die Umsetzung von Kaliumtetrachloropalladat mit zwei Äquivalenten an **56** (Racemat) liefert den Palladium(II)-Komplex **58**. Das entstandene Kaliumchlorid fällt im Verlauf der Reaktion aus und kann durch Filtration abgetrennt werden. Der Komplex wird nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel mit wenig Diethylether gewaschen und in 93%-iger Ausbeute isoliert.



**Schema 7.4: Synthese des Palladiumkomplexes **58****

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **58** zeigt zwei intensive Signale bei  $\delta_{\text{P}} = 28.8$  und  $29.0$  ppm und zusätzlich zwei sehr schwache Resonanzen bei  $\delta_{\text{P}} = 40.3$  und  $40.4$  ppm. Weil kein enantiomerenreiner Ligand eingesetzt wurde, fällt **58** als ein Gemisch aus *meso*-Form und Racemat an. Die Hochfeldsignale werden aufgrund der Koordinationsverschiebung von  $\Delta\delta_{\text{P}} \approx 30.8$  ppm der *meso*-Form (RS,SR) und dem Racemat (RS,RS; SR,SR) des *trans*-Isomeren zugeordnet, während die Signale bei  $\delta_{\text{P}} \approx 40$  ppm ( $\Delta\delta_{\text{P}} \approx 42.3$  ppm) von den *cis*-Isomeren stammen. Üblicherweise beträgt die Differenz der Koordinationsverschiebung der *cis*- und *trans*-Isomere in  $(\text{PR}_3)_2\text{PdCl}_2$ -Komplexen etwa 10 bis 15 ppm und ermöglicht bereits eine zuverlässige Unterscheidung<sup>[153]</sup>. Die *trans*-Struktur von **58** wird zusätzlich durch die Tripletts Feinstruktur einiger Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum unterstützt. Die Kohlenstoffatome repräsentieren die X-Teile von ABX-Spinsystemen (A, B =  $^{31}\text{P}$ , X =  $^{13}\text{C}$ ) die im Falle großer  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten – wie für *trans*- $(\text{PR}_3)_2\text{PdCl}_2$ -Komplexe üblich – als Triplets höherer Ordnung erscheinen<sup>[154]</sup>.

### 7.2.1 Der Raumanpruch des Cyclohexylphosphans **56**

Zur Beurteilung des Raumanpruchs eines Liganden hatte Tolman den Kegelwinkel  $\theta_{\text{Tol}}$  eingeführt<sup>[146]</sup>. Immirzi und Musco verbesserten das Ligandenprofil-Konzept und berechneten

aus Röntgenstrukturdaten über eine Integralfunktion den Winkel  $\Omega$  eines nicht kreisförmigen Kegels<sup>[155]</sup>. Zusätzlich berechneten sie den Öffnungswinkel  $\theta$  eines kreisförmigen Kegels, der einen identischen Winkel  $\Omega$  aufweist. Die  $\theta$ -Parameter sind mit den Tolmanschen Winkeln  $\theta_{\text{Tol}}$  vergleichbar, fallen aber systematisch kleiner als diese aus. Nach den Untersuchungen von Bartik und Himmler<sup>[156]</sup> korreliert die chemische Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der *trans*-( $\text{PR}_3$ ) $_2$ PdCl $_2$ -Komplexe mit den aus den Röntgenstrukturdaten der Phosphanliganden gewonnenen Ligandenparametern  $\theta$ . Trägt man  $\theta$  gegen die chemische Verschiebung auf, wird ein linearer Zusammenhang ermittelt:

$$\theta = 0.474 \delta_{\text{P}}(\text{trans-L}_2\text{PdCl}_2) + 122.1$$

Aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **58** kann somit ein Wert von ca. 136° für  $\theta$  von **56** abgeschätzt werden:

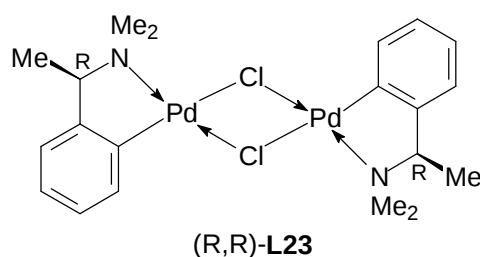
**Tabelle 7.2.1.1: Kegelwinkel einzähniger Phosphane**

| Ligand (L)               | $\delta_{\text{P}}(\text{trans-L}_2\text{PdCl}_2)$ [ppm] | $\theta_{\text{Tol}}$ [°] | $\theta$ [°] |
|--------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------|--------------|
| PMe $_3$                 | -11.5                                                    | 118                       | 117          |
| P( <i>n</i> -Pr) $_3$    | 9.2                                                      | 132                       | 126          |
| PPh $_3$                 | 13.3                                                     | 145                       | 128          |
| P( <i>o</i> -Tolyl) $_3$ | 22.2                                                     | 194                       | 133          |
| <b>56</b>                | 28.9                                                     | -                         | 136          |
| P( <i>i</i> -Pr) $_3$    | 35.7                                                     | 160                       | 139          |
| P(cyclo-Hex) $_3$        | 58.4                                                     | 179                       | 150          |

Ein Vergleich mit den Ligandenparametern von Triphenylphosphan zeigt, daß die carboxylierte Cyclohexylgruppe in **56** bereits zu einem deutlichen Anstieg des Raumbedarfs eines Liganden führt. Damit nimmt **56** eine Stellung zwischen P(*o*-Tolyl) $_3$  und P(*i*-Pr) $_3$  ein.

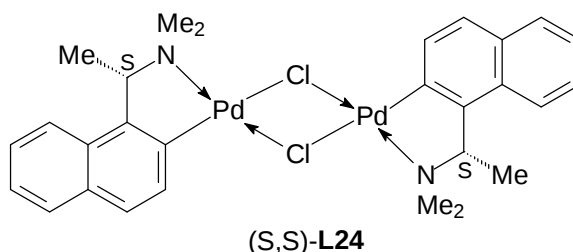
### 7.3 Enantiomerentrennung chiraler Phosphanliganden

Bereits im Jahre 1977 beschrieb Tani et al.<sup>[157]</sup> ein Verfahren zur Auftrennung racemischer Gemische von tertiären Phosphanen. Die Methode basiert auf die unterschiedliche Löslichkeit der diastereomeren Palladiumkomplexe der Phosphane. Später wurde die Methode auf eine Vielzahl an Liganden angewendet und hat sich mittlerweile zu einem Standardverfahren für die Enantiomerentrennung von Liganden entwickelt. Als Trennreagenz dienen die enantiomerenreinen zweikernigen Palladiumkomplexe (R,R)/(S,S)-**L23**, die aus (R)- oder (S)- $\alpha$ -Phenylethylamin leicht zugänglich sind.



Bei der Umsetzung der Komplexe mit dem Racemat eines Phosphanliganden werden Gemische diastereomerer Palladium(II)-Komplexe gebildet. Oftmals fällt ein Isomer direkt als schwerlösliches Salz an oder kann aus einem geeigneten Lösungsmittelgemisch fraktioniert kristallisiert werden.

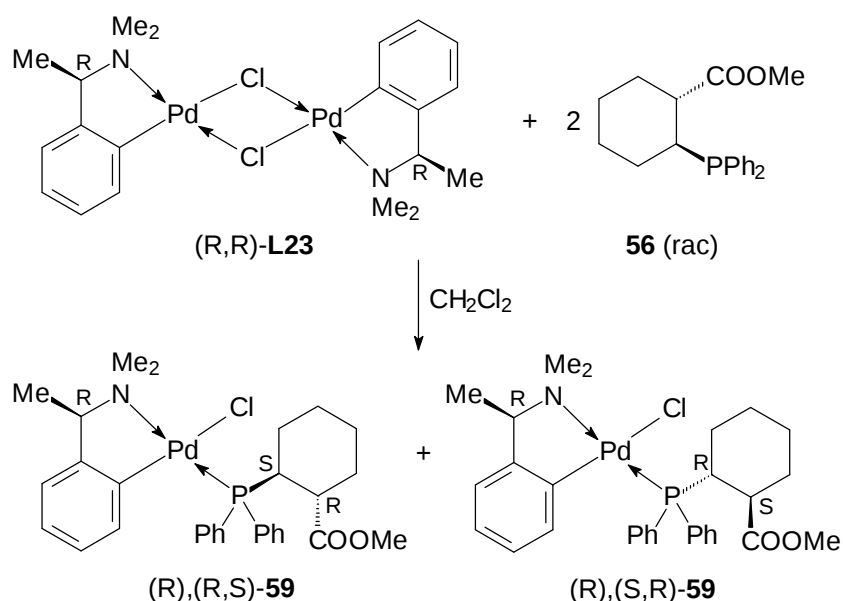
In jüngerer Zeit wurde öfters über Enantiomerentrennungen mit den zu **L23** strukturell verwandten Trennreagenzien (R,R)/(S,S)-**L24** berichtet<sup>[158, 159, 160]</sup>, die aus (R)- oder (S)- $\alpha$ -(1-Naphthyl)ethylamin ebenfalls leicht zugänglich sind.



Mit beiden Reagenzien wurden Versuche zur Enantiomerentrennung der Phosphanliganden (rac)-**56** und (rac)-**57** durchgeführt:

### 7.3.1 Versuch zur Enantiomerentrennung von (rac)-**56** mit dem Reagenz (R,R)-**L23**

Die Umsetzung des enantiomerenreinen Palladiumkomplexes (R,R)-**L23** mit zwei Äquivalenten racemischen Phosphans **56** in Dichlormethan bei Raumtemperatur liefert unter einer regioselektiv verlaufenden Spaltung der Brücke die diastereomeren Komplexverbindungen (R),(R,S)-**59** und (R),(S,R)-**59**:



Schema 7.5: Synthese der Palladiumkomplexe (R),(R,S)-**59** und (R),(S,R)-**59**

Beide Komplexe entstehen in äquimolaren Mengen. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Gemisches werden zwei gleich intensive Signale (Integration) bei  $\delta_{\text{P}} = 45.4$  und  $46.5$  ppm beobachtet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden die gelben Verbindungen mit wenig Diethylether gewaschen und mit 91%-iger Ausbeute isoliert.

Alle Versuche die Diastereomeren durch fraktionierte Kristallisation aus den verschiedensten Lösungsmitteln und Lösungsmittelmischungen zu trennen führten nicht zu dem gewünschten Erfolg. Nur durch mehrmaliges Verrühren der Kristalle mit Diethylether und einer nachfolgenden Kristallisation des Rückstandes aus Ethylacetat konnte eine geringfügige Anreicherung eines Diastereomers (Tabelle 7.3.1.1) erreicht werden.

**Tabelle 7.3.1.1: Diastereomerentrennung von 59**

|            | Diastereomer 1<br>$\delta_P = 45.4$ ppm | Diastereomer 2<br>$\delta_P = 46.5$ ppm | Ausbeute | de <sup>a</sup> |
|------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|----------|-----------------|
| Komplex    | 50.0 %                                  | 50.0 %                                  | 100.0 %  | 0.0 %           |
| Fraktion 1 | 40.1 %                                  | 59.9 %                                  | 11.7 %   | 19.8 %          |

<sup>a</sup>)  $\equiv$  theoretisch erreichbarer Enantiomerenüberschuß nach Abspaltung des Trennreagenzes

Die Ausbeute an angereichertem Komplex beträgt im günstigsten Fall gerade 11.7 % des eingesetzten Diastereomerengemisches mit einem Diastereomerenüberschuß von 19.8 %. Aufgrund der sehr geringen Ausbeute und des geringen Diastereomerenüberschusses ist dieses Verfahren für eine Enantiomerentrennung von (R,S)-**56** und (S,R)-**56** ungeeignet. Die Röntgenstrukturanalyse eines aus der „Fraktion 1“ stammenden Kristalls gibt eine Erklärung für das Versagen der fraktionierten Kristallisation.

### 7.3.1.1 Röntgenstrukturanalyse von 59

Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer konzentrierten Lösung des Palladiumkomplexes **59** in Ethylacetat konnten gelbe Kristalle erhalten werden, die den Ansprüchen einer Röntgenstrukturanalyse genügten. Ein geeigneter Kristall wurde auf einem Glasfaden montiert und mit Ni-gefilteter CuK $\alpha$ -Röntgenstrahlung bis 138° in 2 $\theta$  gemessen. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P2<sub>1</sub> (Nr. 4) mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden gelöst. Eine Bestimmung der absoluten Struktur unter Verwendung von Friedel-Paaren war einwandfreifrei möglich. Der Flack-Parameter<sup>[161, 162, 163]</sup> konvergierte zu  $x = 0.05(1)$ . In Abbildung 7.3 ist die asymmetrische Einheit mit beiden unabhängigen Molekülen dargestellt.

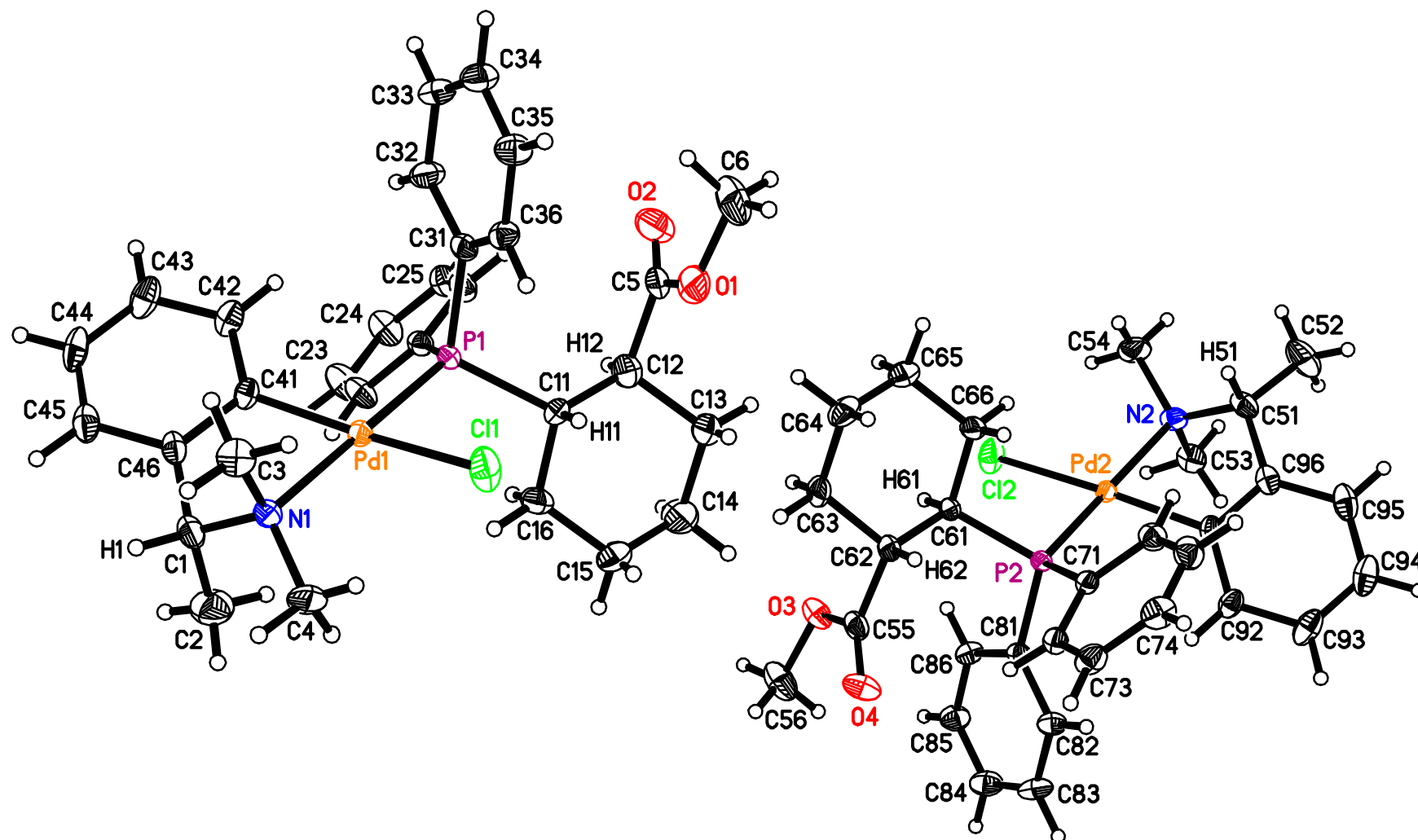
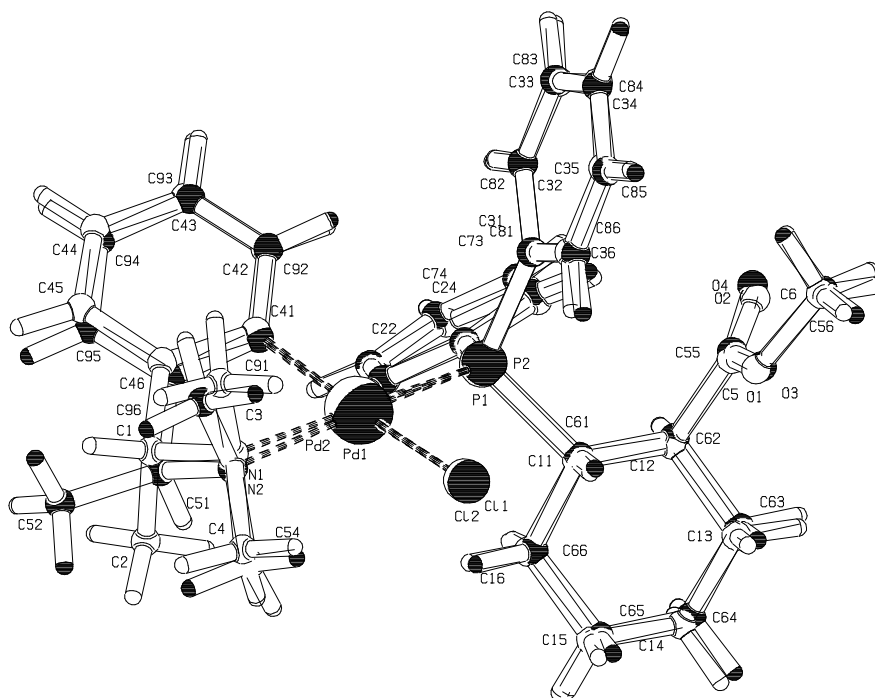


Abbildung 7.3: Festkörperstruktur von 59, Schwingungsellipsoide mit 20% Wahrscheinlichkeit

Die eingesetzten Diastereomere (R),(R,S)-**59** und (R),(S,R)-**59** kristallisieren im Verhältnis 1:1 gemeinsam aus. Der 5-gliedrige Ring liegt in beiden Komplexen in einer Briefumschlag-Konformation (Cremer-Pople-Analyse<sup>[130]</sup>: (R),(R,S)-**59**:  $Q = 0.42 \text{ \AA}$ ,  $\varphi = 6 \times 36^\circ + 3.3^\circ$ ; (R),(S,R)-**59**:  $Q = 0.50 \text{ \AA}$ ,  $\varphi = 1 \times 36^\circ - 1.8^\circ$ ) mit N1 und N2 als Spitze vor. Die Stickstoffatome ragen  $0.645(9) \text{ \AA}$  und  $0.761(10) \text{ \AA}$  aus den von den anderen Atomen definierten Ebenen heraus. Durch ein Umklappen des Ringes nimmt die benzyliche Methylgruppe (C52) in (R),(S,R)-**59** eine äquatoriale Position ein, die annähernd der Position des Wasserstoffatoms H1 in (R),(R,S)-**59** und umgekehrt entspricht. Entsprechendes gilt für die axialständigen Reste C2 und H51. Effektiv wird durch diese Bewegung eine Konformation erreicht ( $\delta$ -Konformer in (R),(R,S)-**59** und  $\lambda$ -Konformer in (R),(S,R)-**59**), die sehr nahe bei einer echten Ringinversion liegt. Die Folge ist, daß beide Moleküle durch ein Inversionszentrum beinahe vollständig ineinander überführt werden können. Eine Überlagerung (Abbildung 7.4) der Strukturen von (R),(R,S)-**59** und invertiertem (R),(S,R)-**59** verdeutlicht diesen Effekt:



**Abbildung 7.4:** Überlagerung von (R),(R,S)-**59** und invertiertem (R),(S,R)-**59**  $\equiv$  (S),(R,S)-**59**

Beide Komplexe sind im Kristall, einem racemischen Paar ähnlich angeordnet. In diesem Zusammenhang wird oftmals auch von einem Quasiracemat gesprochen. Die Flexibilität des 5-gliedrigen Ringes führt zur Kokristallisation der Diastereomere und somit zum Versagen

der Racematspaltung. Diese These wird durch die Untersuchungen von Alcock et al.<sup>[164]</sup> an strukturell verwandten Komplexen gestützt.

Beide Palladiumatome sind verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Die rms Abweichungen der koordinierten Atome von der Ebene sind im (R),(S,R)-Isomer mit 0.171 Å geringfügig größer als im (R),(R,S)-Isomer mit 0.130 Å. Einige ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 7.3.1.2 und Tabelle 7.3.1.3 aufgeführt. Sie entsprechen denen literaturbekannter Derivate<sup>[159, 165]</sup>. Die Phosphoratome sind – wie für solche Komplexe üblich – *trans*-ständig zu den Dimethylamino-Gruppen angeordnet.

**Tabelle 7.3.1.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in 59**

|         |           |         |           |
|---------|-----------|---------|-----------|
| Pd1-P1  | 2.268(2)  | Pd2-P2  | 2.257(2)  |
| Pd1-Cl1 | 2.399(2)  | Pd2-Cl2 | 2.406(2)  |
| Pd1-N1  | 2.157(5)  | Pd2-N2  | 2.174(5)  |
| Pd1-C41 | 2.005(6)  | Pd2-C91 | 2.001(7)  |
| P1-C11  | 1.883(7)  | P2-C61  | 1.853(6)  |
| P1-C21  | 1.831(7)  | P2-C71  | 1.825(6)  |
| P1-C31  | 1.823(7)  | P2-C81  | 1.806(6)  |
| N1-C1   | 1.483(9)  | N2-C51  | 1.510(10) |
| N1-C3   | 1.464(10) | N2-C53  | 1.484(9)  |
| N1-C4   | 1.492(9)  | N2-C54  | 1.488(9)  |
| C1-C2   | 1.534(11) | C51-C52 | 1.531(10) |
| C1-C46  | 1.502(10) | C51-C96 | 1.498(10) |
| C41-C46 | 1.407(9)  | C91-C96 | 1.358(9)  |

**Tabelle 7.3.1.3: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel (°) in 59**

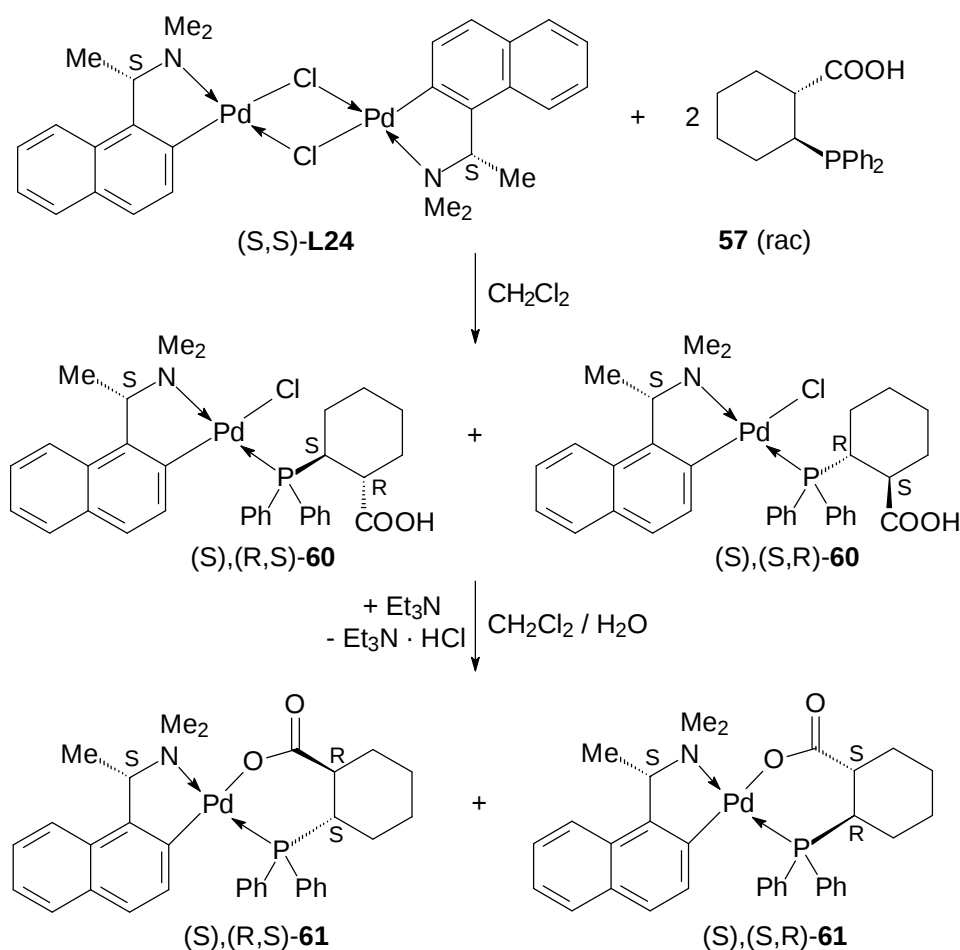
|             |          |             |          |
|-------------|----------|-------------|----------|
| P1-Pd1-Cl1  | 91.1(1)  | P2-Pd2-Cl2  | 91.8(1)  |
| P1-Pd1-C41  | 96.5(2)  | P2-Pd2-C91  | 95.8(2)  |
| P1-Pd1-N1   | 176.6(2) | P2-Pd2-N2   | 171.7(2) |
| N1-Pd1-Cl1  | 91.3(2)  | N2-Pd2-Cl2  | 93.3(2)  |
| N1-Pd1-C41  | 81.7(2)  | N2-Pd2-C91  | 80.4(2)  |
| Cl1-Pd1-C41 | 166.7(2) | Cl2-Pd2-C91 | 166.9(2) |

|                |           |                 |           |
|----------------|-----------|-----------------|-----------|
| Pd1-P1-C11     | 109.5(3)  | Pd2-P2-C61      | 108.9(2)  |
| Pd1-P1-C21     | 121.1(2)  | Pd2-P2-C71      | 119.6(2)  |
| Pd1-P1-C31     | 108.7(2)  | Pd2-P2-C81      | 109.0(2)  |
| P1-C11-C12-C5  | 59.3(1.1) | P2-C61-C62-C55  | -60.5(8)  |
| Pd1-C41-C46-C1 | -6.8(8)   | Pd2-C91-C96-C51 | 2.5(8)    |
| C2-C1-C46-C45  | 91.7(9)   | C52-C51-C96-C95 | 11.5(1.2) |
| H1-C1-C46-C45  | -28.0(7)  | H51-C51-C96-C95 | -107.0(7) |

Die Cyclohexylringe nehmen in beiden Diastereomeren eine leicht verzerrte Sesselkonformation mit äquatorialständigen Substituenten ein. Eine Analyse der Ringsysteme nach Cremer und Pople zeigt, daß  $Q$  ( $Q_{\text{Ring1}} = 0.56 \text{ \AA}$ ,  $Q_{\text{Ring2}} = 0.55 \text{ \AA}$ ) und  $\theta$  ( $\theta_{\text{Ring1}} = 7.3^\circ$ ,  $\theta_{\text{Ring2}} = 177.1^\circ$ ) bereits sehr nahe bei den Werten einer idealen Sesselkonformation ( $Q = 0.63 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 0$  oder  $180^\circ$  für  $r(\text{C-C}) = 1.54 \text{ \AA}$ ) liegen. Die P1-C11-C12-C15- und P2-C61-C62-C55-Torsionswinkel der äquatorialständigen Substituenten liegen vom Betrag her sehr nahe am Idealwert von  $60^\circ$ .

### 7.3.2 Versuch zur Enantiomerentrennung von (rac)-**57** mit dem Reagenz (S,S)-**L24**

Die Reaktion des zweikernigen Komplexes (S,S)-**L24** mit zwei Äquivalenten eines Racemats aus *trans*-**57** liefert unter einer regioselektiven Spaltung der Brücke die intensiv gelb-orange gefärbten Komplexe (S),(R,S)-**60** und (S),(S,R)-**60**. Eine Zugabe von Triethylamin zur Reaktionslösung führt zur Deprotonierung des Säure-Restes, gefolgt von einer spontanen Koordination des gebildeten Carboxylat-Anions.



**Schema 7.6: Synthese der Palladiumkomplexe (S),(R,S)-61 und (S),(S,R)-61**

Die Folge ist eine Aufhellung der Reaktionslösung weil die Komplexe (S),(R,S)-**61** und (S),(S,R)-**61** weit weniger intensiv als (S),(R,S)-**60** und (S),(S,R)-**60** gefärbt sind. (S),(R,S)-**61** und (S),(S,R)-**61** entstehen bei der Reaktion in äquimolaren Mengen. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signale gleicher Intensität bei  $\delta_{\text{P}} = 44.5$  und  $48.8$  ppm beobachtet. Das Triethylammoniumchlorid wurde durch Extraktion der Reaktionslösung mit Wasser abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum sind die schwach gelb gefärbten Komplexe (S),(R,S)-**61** und (S),(S,R)-**61** zur Abtrennung des restlichen Triethylamins mit wenig kaltem Diethylether gewaschen worden. (S),(R,S)-**61** und (S),(S,R)-**61** konnten in 90%-iger Ausbeute isoliert werden.

Für die Trennung der Komplexe (S),(R,S)-**61** und (S),(S,R)-**61** waren drei fraktionierte Kristallisationen aus einem Lösungsmittelgemisch von Dichlormethan und Diethylether (3.0 - 3.5 : 1.0) und eine abschließende Kristallisation aus einem Dichlormethan/Essigsäure-ethylester-Gemisch (1 : 1) notwendig (Tabelle 7.3.2.1):

Tabelle 7.3.2.1: Diastereomerentrennung von **61**

|            | (S),(R,S)- <b>61</b><br>$\delta_P = 48.8$ ppm | (S),(S,R)- <b>61</b><br>$\delta_P = 44.5$ ppm | Ausbeute<br>Komplex | de     | $[\alpha]_{20}^D$ |
|------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------|--------|-------------------|
| Komplex    | 50.0 %                                        | 50.0 %                                        | 100.0 %             | 0.0 %  | +98,7°            |
| Fraktion 1 | 81.1 %                                        | 18.9 %                                        | 52.9 %              | 62.2 % | +0,7°             |
| Fraktion 2 | 92.6 %                                        | 7.4 %                                         | 39.5 %              | 85.2 % | -35.2°            |
| Fraktion 3 | 96.8 %                                        | 3.2 %                                         | 30.4 %              | 93.6 % | -48.6°            |
| Fraktion 4 | 98.9 %                                        | 1.1 %                                         | 25.5 %              | 97.8 % | -55.8°            |

(S),(R,S)-**61** fällt nach der letzten Kristallisation in 98 % de ( $[\alpha]_{20}^D = -55.8^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )) mit einer Ausbeute von 51 % an. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte durch Röntgenstrukturanalyse eines aus der Fraktion 4 stammenden Kristalls. Das lösliche Diastereomer (S),(S,R)-**61** konnte mit 87 % de ( $[\alpha]_{20}^D = +234,4^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )) in 68%-iger Ausbeute isoliert werden.

Die Diastereomerenüberschüsse wurden NMR-spektroskopisch durch Integration der Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestimmt. Eine Auftragung der Zusammensetzungen gegen die Drehwerte liefert einen linearen Zusammenhang ( $[\alpha]_{20}^D = -3.137 [^\circ / \%] * [(S),(R,S)\text{-}\mathbf{61}] + 255.04^\circ$ ) mit einer guten Korrelation ( $r = -0,9999$ ). Durch Extrapolation der Daten lassen sich die Drehwerte der enantiomerenreinen Verbindungen zu  $[\alpha]_{20}^D = +255.0^\circ$  ((S),(S,R)-**61**) und  $[\alpha]_{20}^D = -58.6^\circ$  ((S),(R,S)-**61**) ermitteln.

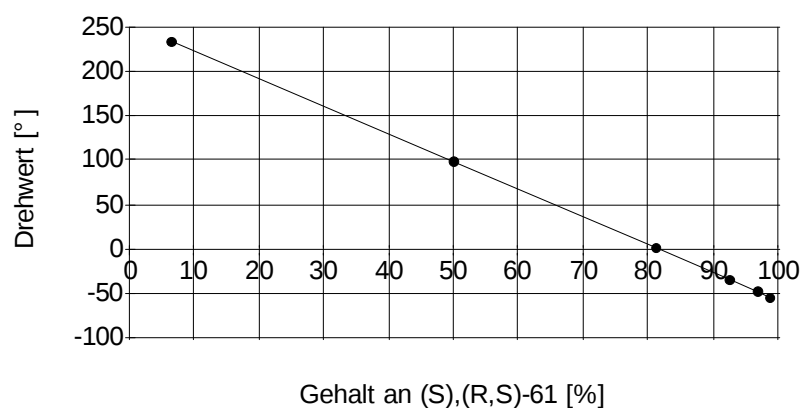


Abbildung 7.5: Auftragung des NMR-spektroskopisch ermittelten Gehaltes an (S),(R,S)-**61** ( $^{31}\text{P}$ -NMR) gegen den Drehwert

Zur Bestimmung höherer Diastereomerenreinheiten wird die NMR-Methode schnell an ihre Grenzen stoßen. Vor allem bei sehr großen Diastereomerenüberschüssen (> 98 % de) ist eine verlässliche Integration von Signalen geringer Intensität oft nicht mehr möglich.

Die Abspaltung und Isolierung der reinen chiralen Liganden (R,S)-**57** und (S,R)-**57** von ihren Palladiumkomplexen (**61**) war mit einfachen Methoden nicht zu erzielen. Zur Ligandenverdrängung wurden die Komplexe mit Ethylendiamin, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan oder Kaliumcyanid umgesetzt. Mit einem Überschuß an Ethylendiamin in Dichlormethan erfolgte keine Reaktion. Die Umsetzung mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan führte zur Bildung unterschiedlicher Palladiumkomplexe einschließlich der freien Liganden, die nicht voneinander getrennt werden konnten. Mit einem Überschuß an Kaliumcyanid kann der Phosphanligand quantitativ vom Komplex (S),(R,S)-**61** abgespalten werden. Der freie Ligand liegt in Form seines Carboxylates gemeinsam mit dem Palladiumsalz in der wäßrigen Phase vor. Ein Ausfällen des Liganden durch Ansäuern der wäßrigen Lösung war nicht möglich, da dies zur einer Rekoordination des Liganden führte.

#### 7.3.2.1 Röntgenstrukturanalyse von (S),(R,S)-**61**

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration des schwerer löslichen Diastereomers von **61** wurde ein geeigneter Kristall aus der 4. Kristallfraktion auf einem Glasfaden montiert und mit Ni-gefilteter CuK $\alpha$ -Röntgenstrahlung bis 138° in 2 $\theta$  gemessen. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P2<sub>1</sub> (Nr. 4) mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst, die Festlegung der absoluten Struktur erfolgte unter Berücksichtigung von Friedel-Paaren. Der Flack-Parameter konvergierte zu  $x = -0.02(1)$ . In Abbildung 7.6 und Abbildung 7.7 sind die kristallographisch unabhängigen Moleküle dargestellt:

Für beide Moleküle wurden in Übereinstimmung mit dem eingesetzten Reagenz (S,S)-**L24** identische absolute (S),(R,S) Konfigurationen ermittelt. Einige ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 7.3.2.2 und Tabelle 7.3.2.3 aufgeführt.

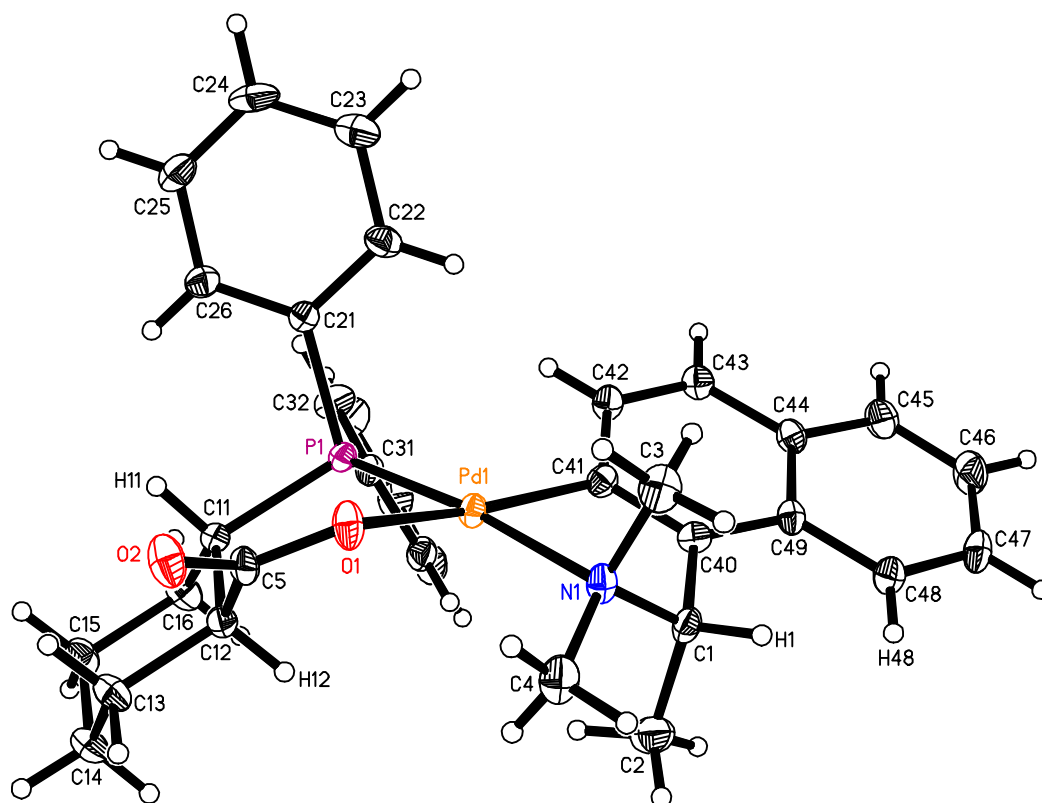


Abbildung 7.6: Struktur von (S),(R,S)-61 (Molekül 1), Schwingungsellipsoide mit 20% Wahrscheinlichkeit

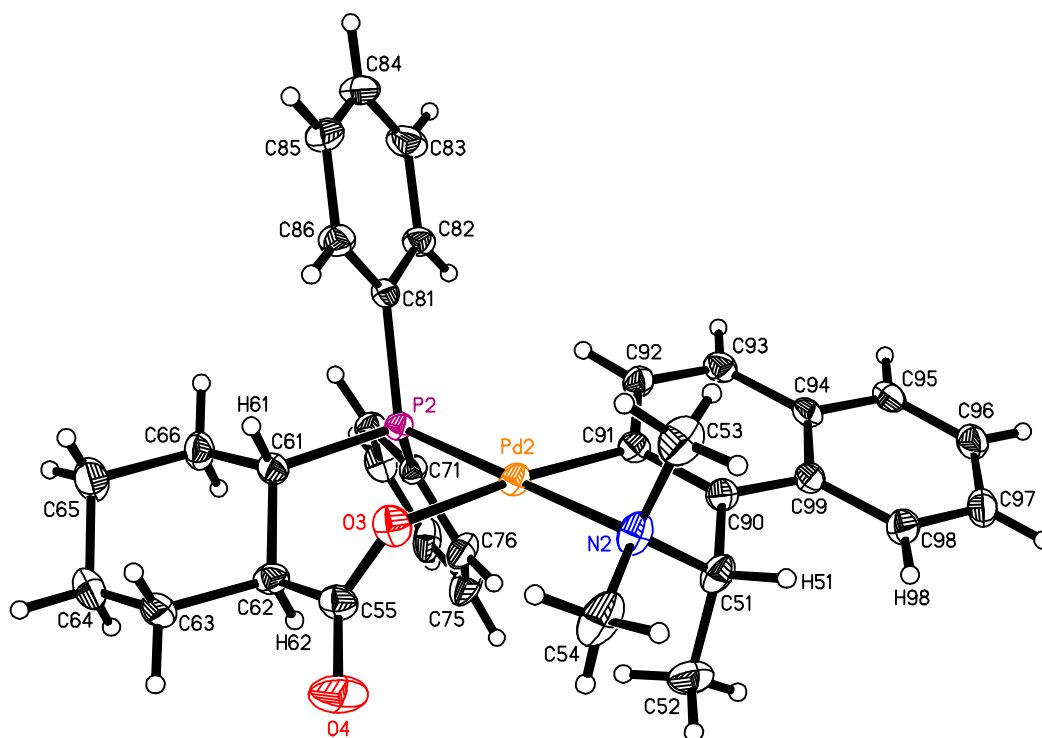


Abbildung 7.7: Struktur von (S),(R,S)-61 (Molekül 2), Schwingungsellipsoide mit 20% Wahrscheinlichkeit

Beide Palladiumatome sind verzerrt quadratisch planar koordiniert. Während in Molekül 1 die rms Abweichung der koordinierenden Atome von der Ebene 0.142 Å beträgt, ist das Palladiumatom in Molekül 2 planar von 4 Atomen (rms = 0.010 Å) umgeben. Dies wird durch eine Konformationsänderung des angrenzenden 6-gliedrigen Ringes bewirkt:

In Molekül 1 nimmt dieser Ring eine Konformation ein, die am besten als asymmetrisch abgeflachte Boot-Konformation (Cremer-Pople Analyse:  $Q = 0.92$  Å,  $\theta = 85.1^\circ$ ,  $\varphi = 7.1^\circ$ ) mit Pd1 und C12 als Bug und Heck beschrieben wird. In Molekül 2 nimmt der Ring ebenfalls eine Boot-Konformation ein ( $Q = 0.88$  Å,  $\theta = 83.9^\circ$ ,  $\varphi = 5 \times 60^\circ + 14.0^\circ$ ), die aber deutlich mehr in Richtung einer Schrauben-Boot-Konformation verzerrt ist; diesmal mit O3 und C61 als Bug und Heck.

Die Folge ist eine Rotation des Cyclohexyl- und des axialständigen Phenylringes um die beteiligten Phosphor-Kohlenstoffbindungen zur Vermeidung allzu großer sterischer Wechselwirkungen benachbarter Wasserstoffatome.

Die drastische Konformationsänderung der 6-Ringe hat keinen großen Einfluß auf die Bißwinkel P1-Pd1-O1 und P2-Pd2-O3 der Phosphanliganden, die im Mittel  $88.4(6)^\circ$  betragen. Auch die Pd-P- und Pd-O-Bindungslängen werden nicht beeinflusst.

**Tabelle 7.3.2.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in (S),(R,S)-61**

|         |           |         |           |
|---------|-----------|---------|-----------|
| Pd1-P1  | 2.236(2)  | Pd2-P2  | 2.236(2)  |
| Pd1-O1  | 2.105(5)  | Pd2-O3  | 2.109(6)  |
| Pd1-N1  | 2.123(6)  | Pd2-N2  | 2.124(7)  |
| Pd1-C41 | 2.022(7)  | Pd2-C91 | 1.990(8)  |
| P1-C11  | 1.880(7)  | P2-C61  | 1.858(8)  |
| P1-C21  | 1.822(7)  | P2-C71  | 1.811(8)  |
| P1-C31  | 1.835(8)  | P2-C81  | 1.827(8)  |
| N1-C1   | 1.505(9)  | N2-C51  | 1.516(12) |
| N1-C3   | 1.494(12) | N2-C53  | 1.484(14) |
| N1-C4   | 1.490(10) | N2-C54  | 1.492(13) |
| O1-C5   | 1.281(9)  | O3-C55  | 1.290(11) |
| O2-C5   | 1.199(9)  | O4-C55  | 1.228(11) |
| C1-C2   | 1.531(13) | C51-C52 | 1.522(14) |
| C1-C40  | 1.500(10) | C51-C90 | 1.520(12) |
| C5-C12  | 1.537(11) | C55-C62 | 1.527(13) |

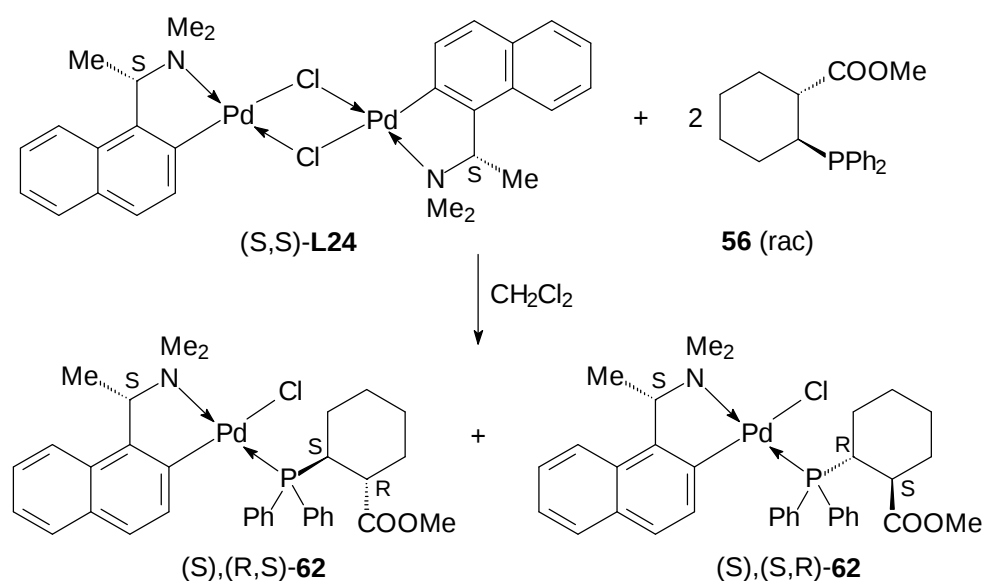
**Tabelle 7.3.2.3 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel (°) in (S),(R,S)-61**

|                |           |                 |            |
|----------------|-----------|-----------------|------------|
| P1-Pd1-O1      | 88.8(2)   | P2-Pd2-O3       | 88.0(2)    |
| P1-Pd1-C41     | 99.8(2)   | P2-Pd2-C91      | 98.9(3)    |
| P1-Pd1-N1      | 174.0(2)  | P2-Pd2-N2       | 179.6(2)   |
| N1-Pd1-O1      | 90.9(2)   | N2-Pd2-O3       | 92.5(3)    |
| N1-Pd1-C41     | 81.5(3)   | N2-Pd2-C91      | 80.7(3)    |
| O1-Pd1-C41     | 167.4(3)  | O3-Pd2-C91      | 173.1(3)   |
| Pd1-P1-C11     | 109.2(2)  | Pd2-P2-C61      | 108.8(3)   |
| Pd1-P1-C21     | 112.9(3)  | Pd2-P2-C71      | 116.1(3)   |
| Pd1-P1-C31     | 118.3(3)  | Pd2-P2-C81      | 114.3(3)   |
| Pd1-P1-C21-C26 | -150.1(6) | Pd2-P2-C81-C86  | -71.9(7)   |
| Pd1-P1-C11-C12 | 2.2(5)    | Pd2-P2-C61-C62  | -42.1(6)   |
| P1-C11-C12-C5  | 59.7(7)   | P2-C61-C62-C55  | 60.2(8)    |
| C2-C1-C40-C49  | -91.6(9)  | C52-C51-C90-C99 | -88.3(1.0) |

In beiden Fällen wird für die 5-gliedrigen Ringe eine  $\lambda$ -Briefumschlag-Konformation ( $Q_{\text{Ring1}} = 0.44 \text{ \AA}$ ,  $Q_{\text{Ring2}} = 0.47 \text{ \AA}$ ,  $\varphi_{\text{Ring1}} = 36^\circ + 4.8^\circ$ ,  $\varphi_{\text{Ring2}} = 36^\circ + 1.4^\circ$ ) mit N1 und N2 als Spitze gefunden. Zur Vermeidung von sterischen Wechselwirkungen mit den Wasserstoffatomen H48 und H98 der Naphthylringe sind die Methylgruppen C2 und C52 in axialer Position am 5-Ring angeordnet. Die Cyclohexylringe nehmen in beiden Molekülen eine Sesselkonformation ( $Q_{\text{Ring1}} = 0.57 \text{ \AA}$ ,  $Q_{\text{Ring2}} = 0.58 \text{ \AA}$ ,  $\theta_{\text{Ring1}} = 4.7^\circ$ ,  $\theta_{\text{Ring2}} = 3.9^\circ$ ) mit äquatorialständigen Substituenten ein.

### 7.3.3 Enantiomerentrennung von (rac)-56 mit dem Reagenz (S,S)-L24

Aufgrund der Probleme, die bei der Freisetzung der Carbonsäure (R,S)-57 aus seinem Palladiumkomplex (S),(R,S)-61 aufgetreten sind, wurde ein erneuter Versuch zur Trennung der Enantiomeren des Methylesters *trans*-56 durchgeführt, diesmal mit (S,S)-L24. Die Reaktion von zwei Äquivalenten *trans*-56 mit (S,S)-L24 führt zu den gelb gefärbten Palladiumkomplexen (S),(R,S)-62 und (S),(S,R)-62:



**Schema 7.7: Synthese der Palladiumkomplexe (S),(R,S)-62 und (S),(S,R)-62**

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden die Verbindungen (S),(R,S)-**62** und (S),(S,R)-**62** in quantitativer Ausbeute erhalten. Beide Komplexe werden in äquimolaren Mengen gebildet, erkennbar im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum an zwei Signalen gleicher Intensität bei  $\delta_{\text{P}} = 44.6$  und  $45.2$  ppm.

Durch dreifache Extraktion des Diastereomerengemisches mit wechselnden Mengen an Diethylether konnte die schlechter lösliche Komponente (S),(S,R)-**62** bis auf 97 % de angereichert werden. Zeitaufwendige Kristallisationen waren nicht erforderlich. Die Tabelle 7.3.3.1 gibt eine Übersicht über die erreichbaren Diastereomerenüberschüsse nach mehrfacher Extraktion:

**Tabelle 7.3.3.1: Diastereomerentrennung von 62**

|            | (S),(S,R)- <b>62</b><br>$\delta_{\text{P}} = 44.6$ ppm | (S),(R,S)- <b>62</b><br>$\delta_{\text{P}} = 45.2$ ppm | m( <b>62</b> ) /<br>m(Et <sub>2</sub> O) | Ausbeute<br>Komplex | de     |
|------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------|--------|
| Komplex    | 50.0 %                                                 | 50.0 %                                                 |                                          | 100.0 %             | 0.0 %  |
| Fraktion 1 | 93.5 %                                                 | 6.5 %                                                  | 1.0 / 4.5                                | 37.1 %              | 87.0 % |
| Fraktion 2 | 95.7 %                                                 | 4.3 %                                                  | 1.0 / 2.2                                | 34.8 %              | 91.4 % |
| Fraktion 3 | 98.4 %                                                 | 1.6 %                                                  | 1.0 / 3.0                                | 23.3 %              | 96.8 % |

Nach der letzten Extraktion wird bis auf 97 % de angereichertes (S),(S,R)-**62** ( $[\alpha]_{20}^D = -216,6^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )) in 47%-iger Ausbeute erhalten. Aus den löslichen Fraktionen kann weiteres (S),(S,R)-**62** mit hohen Diastereomerenüberschüssen gewonnen werden. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration von (S),(S,R)-**62** erfolgte durch Röntgenstrukturanalyse.

### 7.3.3.1 Röntgenstrukturanalyse von (S),(S,R)-**62** · $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Ein geeigneter Kristall von **62** wurde auf einem Glasfaden montiert und mit Ni-gefilteter  $\text{CuK}\alpha$ -Röntgenstrahlung bis  $138^\circ$  in  $2\theta$  gemessen. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19) mit einem Molekül (S),(S,R)-**62** und einem Dichlormethanmolekül in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur wurde nach der Patterson-Methode gelöst und gegen  $F^2$  nach der Vollematrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Der Flack-Parameter konvergierte zu  $x = 0.02(1)$ . Das im Kristall enthaltenen Dichlormethan ist über mehrere Positionen fehlgeordnet. Trotzdem war es anhand der Daten möglich, die absolute Konfiguration als (S),(S,R) festzulegen.

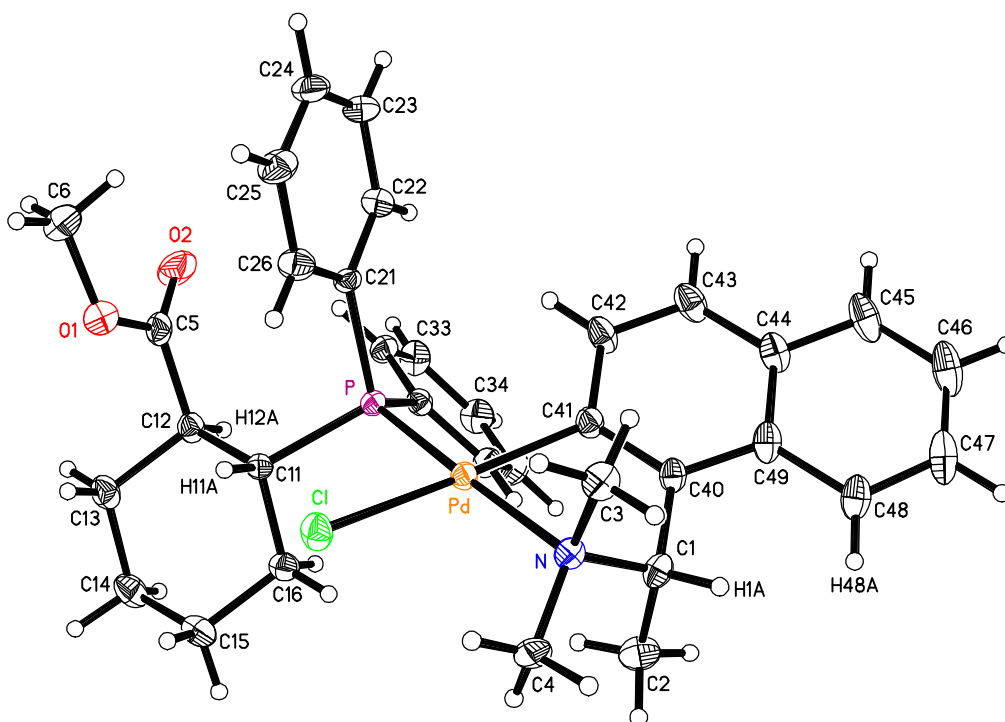


Abbildung 7.8: Struktur von (S),(S,R)-**62**, Schwingungsellipsoide mit 20% Wahrscheinlichkeit, das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Molekül wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet

Wie auch in der vorhergehenden Strukturbestimmung (siehe Kapitel 7.3.2.1) nimmt der 5-gliedrige Ring eine  $\lambda$ -Briefumschlag-Konformation ( $Q = 0.47 \text{ \AA}$ ,  $\varphi = 37.6^\circ$ ) mit Stickstoff an der Spitze ein. Zur Vermeidung von starken sterischen Wechselwirkungen mit dem Wasserstoffatom H48A ist die Methylgruppe C2 in axialer Position am Ring angeordnet. Das Palladiumatom ist verzerrt quadratisch planar koordiniert. Die rms Abweichung der koordinierenden Atome von der besten Ebene beträgt  $0.121 \text{ \AA}$ . Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel finden sich in Tabelle 7.3.3.2 und Tabelle 7.3.3.3.

**Tabelle 7.3.3.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in (S),(S,R)-62**

|       |           |        |           |
|-------|-----------|--------|-----------|
| Pd-P  | 2.272(2)  | Pd-Cl  | 2.414(2)  |
| Pd-N  | 2.162(6)  | Pd-C41 | 2.002(7)  |
| P-C11 | 1.855(7)  | P-C21  | 1.813(7)  |
| P-C31 | 1.833(7)  | N-C1   | 1.491(9)  |
| N-C3  | 1.493(10) | N-C4   | 1.478(10) |
| O1-C5 | 1.355(11) | O1-C6  | 1.433(12) |
| O2-C5 | 1.176(11) | C5-C12 | 1.511(12) |
| C1-C2 | 1.517(11) | C1-C40 | 1.507(11) |

**Tabelle 7.3.3.3: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel (°) in (S),(S,R)-62**

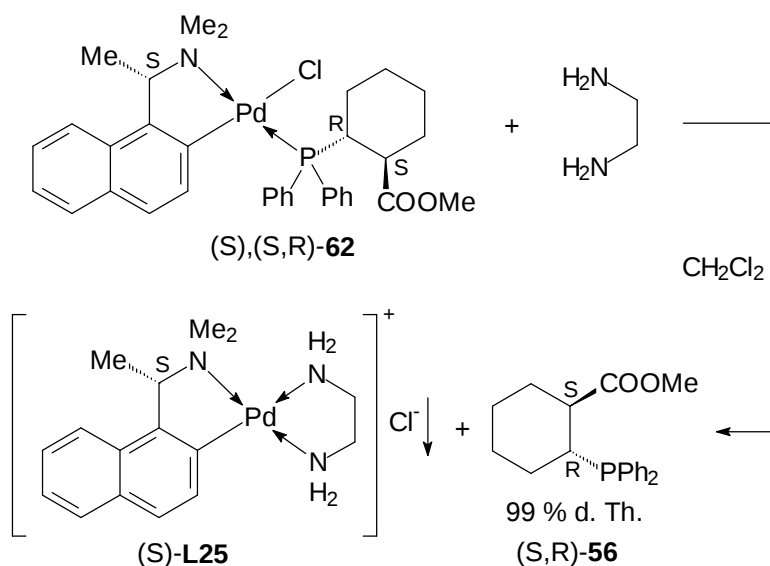
|               |          |               |          |
|---------------|----------|---------------|----------|
| P-Pd-Cl       | 93.2(1)  | P-Pd-C41      | 94.9(2)  |
| P-Pd-N        | 173.9(2) | Cl-Pd-N       | 92.1(2)  |
| Cl-Pd-C41     | 167.8(2) | N-Pd-C41      | 80.4(3)  |
| Pd-P-C11      | 110.1(2) | Pd-P-C21      | 108.3(2) |
| Pd-P-C31      | 118.2(2) | C11-P-C21     | 108.5(3) |
| C11-P-C31     | 102.5(3) | C21-P-C31     | 108.9(3) |
| Pd-N-C1       | 104.4(4) | C3-N-C4       | 107.4(6) |
| P-C11-C12-C5  | -57.1(8) | Pd-N-C1-C2    | -76.6(7) |
| C1-C40-C41-Pd | 5.5(9)   | C2-C1-C40-C49 | -93.1(9) |

Der Cyclohexylring liegt in einer Sessel-Konformation ( $Q = 0.57 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 176.6^\circ$ ) mit äquatorialständigen Substituenten vor. Der P-C11-C12-C5-Torsionswinkel ist vom Betrag her nur geringfügig kleiner als  $60^\circ$ . Der Cyclohexylring nimmt ein Rotamer ein, in der die

Esterfunktion direkt gegenüber einem Phenylring (C21 - C26) zu liegen kommt. Die Situation ist mit den beiden Strukturen von (R),(R,S)-**59** und (R),(S,R)-**59** vergleichbar. In allen drei Fällen werden sehr kleine „Torsionswinkel“ ( $\angle\text{C21-P} \cdots \text{C12-C5} = 4.5(5)^\circ$ ,  $\angle\text{C31-P1} \cdots \text{C12-C5} = 2.2(7)^\circ$ ,  $\angle\text{C81-P2} \cdots \text{C62-C55} = -0.8(5)^\circ$ ) gefunden.

### 7.3.3.2 Freisetzung des chiralen Liganden (S,R)-**56**

Die Abspaltung des Phosphans von seinem Palladiumkomplex gelingt unproblematisch durch Reaktion des Komplexes mit Ethylendiamin:



Schema 7.8: Freisetzung des chiralen Liganden (S,R)-**56**

Dazu wurde (S),(S,R)-**62** – in Dichlormethan gelöst – vorgelegt und mit einem ca. 3-fachen Überschuß an Ethylendiamin versetzt. Unmittelbar nach der Zugabe fiel (S)-**L25** als farbloser, gelartiger Niederschlag aus der Lösung aus. Die Lösung wurde kurz erwärmt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit hat sich das Phosphan (S,R)-**56** quantitativ vom Komplex abgespalten. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird nur das Singulett des freien Phosphans bei  $\delta_{\text{P}} = -1.9$  ppm beobachtet. Die chemische Verschiebung ist mit der des racemischen Phosphans (*trans*-**56**) identisch. Der Komplex (S)-**L25** läßt sich durch Filtration vollständig von (S,R)-**56** abtrennen. Nach dem Abdestillieren des Dichlormethans muß (S,R)-**56** noch für 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet werden um die restlichen Spuren des Ethylendiamins zu entfernen. Das freie Phosphan (S,R)-**56**

konnte analysenrein (97% ee,  $[\alpha]_{20}^D = -57.2^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )) in 99%-iger Ausbeute isoliert werden. Insgesamt liefert das Trennverfahren 46 % der theoretisch möglichen Ausbeute an (S,R)-**56**.

### 7.3.3.3 Bestimmung der Enantiomerenreinheit des Liganden (S,R)-**56** mittels HPLC und NMR-Spektroskopie

Theoretisch betrachtet sollte der Ligand (S,R)-**56** eine Enantiomerenreinheit von 97 % ee, entsprechend dem Diastereomerenüberschuß des Komplexes (S),(S,R)-**62** besitzen. Zur Überprüfung der Enantiomerenreinheit wurde eine kleine Menge des chiralen Liganden erneut mit dem Trennreagenz (S,S)-**L24** unter Rückbildung der Palladiumkomplexe umgesetzt und mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 7.9):

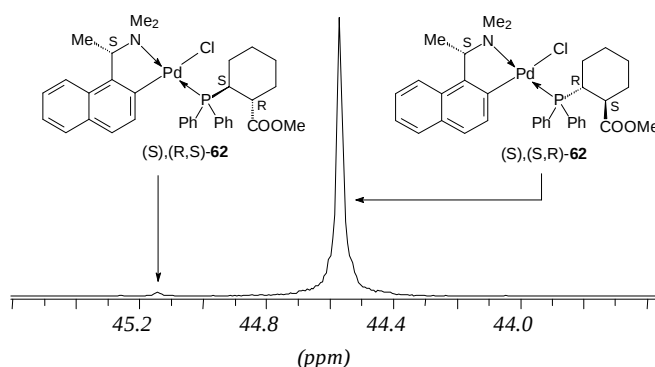


Abbildung 7.9:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von (S,R)-**56** nach Komplexierung mit (S,S)-**L24**

Im Spektrum sind die Signale der beiden diastereomeren Palladiumkomplexe gut voneinander zu unterscheiden. Die Integration der Signale ergibt ein Verhältnis von 1 / 64.4, was einem Enantiomerenüberschuß von 96.9 % (S,R)-**56** entspricht.

Zur genaueren Bestimmung der Enantiomerenreinheit von (S,R)-**56** ist eine HPLC-Analyse (stationäre Phase: Chiracel ODH, Fluß: 0.8 ml/min *n*-Heptan/Isopropanol (99:1), UV-Detektor (254 nm)) durchgeführt worden. Die Analyse ergab eine Enantiomerenreinheit für (S,R)-**56** von 97.2 % ee.

### 7.3.3.4 Charakterisierung von (S,R)-56

Der Ligand (S,R)-56 wurde elementaranalytisch, massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Seine analytischen Daten entsprechen denen von *trans*-56.

Im EI-Massenspektrum von (S,R)-56 wird ein Peak des Moleküllions ( $M^+$ :  $m/z = 326$ ) beobachtet. Der Basispeak ( $M^+ - CH_3$ :  $m/z = 311$ ) wird durch Abspaltung der Methylgruppe der Esterfunktion erhalten.

Das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von (S,R)-56 zeigt ein Singulett bei  $\delta_P = -1.9$  ppm. Ein gut vergleichbarer Wert für Cyclohexyldiphenylphosphan wird in der Literatur mit  $\delta_P = -3.9$  ppm<sup>[84]</sup> angegeben.

Das  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von (S,R)-56 zeigt 16 Signale, von denen 12 eine Dublettfeinstruktur besitzen. Für die diastereotopen Phenylringe werden erwartungsgemäß 8 Signale im Bereich zwischen 128 und 138 ppm beobachtet. Die Carbonylgruppe der Esterfunktion erscheint bei 175.1 ppm mit einer durch den  $^{31}P$ -Atomkern bedingten Aufspaltung von  $^3J_{PC} = 3.0$  Hz. Das Signal der Methylgruppe bei  $\delta_P = 51.0$  ppm zeigt keine Dublettaufspaltung mehr. Die 6 Signale der Cyclohexylgruppe im Bereich von 24 bis 47 ppm konnten mit Hilfe eines zweidimensionalen  $^1H$ -breitbandenkoppelten  $^{13}C$ -INADEQUATE-Spektrums eindeutig zugeordnet werden. Diese Zuordnung war die Grundlage für die Auswertung des  $^1H$ -NMR-Spektrums aus dem wichtige Erkenntnisse über die Stereochemie des Liganden gewonnen werden konnten:

Die diastereotopen Phenylreste bilden zwei unterschiedliche, AA'BB'C-Teile von AA'BB'CX-Spinsystemen (A, B, C =  $^1H$ , X =  $^{31}P$ ) deren Signale ( $\delta_H = 7.0 - 7.7$  ppm) sich im  $^1H$ -NMR-Spektrum von (S,R)-56 teilweise überlagern (Abbildung 7.10). Nur die Signale der *ortho*-Wasserstoffatome erscheinen getrennt bei  $\delta_H = 7.5$  und 7.6 ppm.

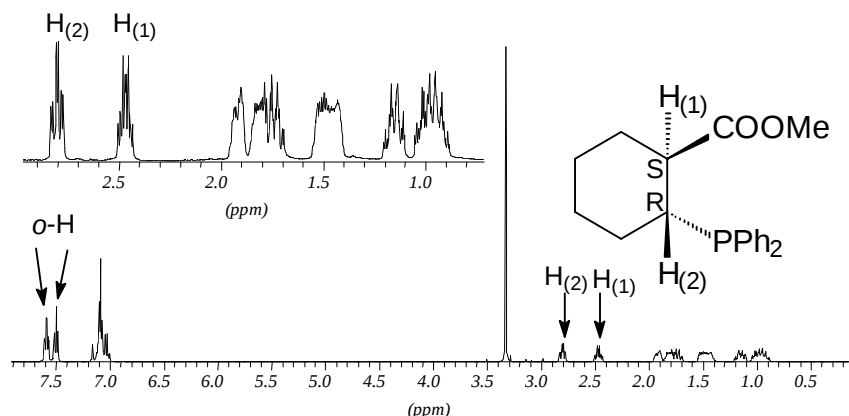


Abbildung 7.10: 400 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von (S,R)-56

Um weitere Informationen über die Stereochemie der Verbindung zu erhalten, wurde das  $^1\text{H}$ -NMR-Subspektrum des Cyclohexylgruppe detailliert ausgewertet:

Der vergrößerte Bereich (0.8 - 2.9 ppm) in Abbildung 7.10 zeigt die Protonenresonanzen des Cyclohexylringes. Sie repräsentieren den ABCDEFGHMN-Teil eines ABCDEFGHMNX-Spinsystems (A, B, C, D, E, F, G, H, M, N =  $^1\text{H}$ , X =  $^{31}\text{P}$ ). Die Signalzuordnung wurde anhand des HH-COSY-Spektrums (Abbildung 7.11) unter Nutzung der eindeutig identifizierten Signale von H(1) und H(2) als Bezugspunkt getroffen. Mit Hilfe des CH-COSY-Spektrums wurden zunächst die geminalen Protonenkopplungen eindeutig identifiziert.

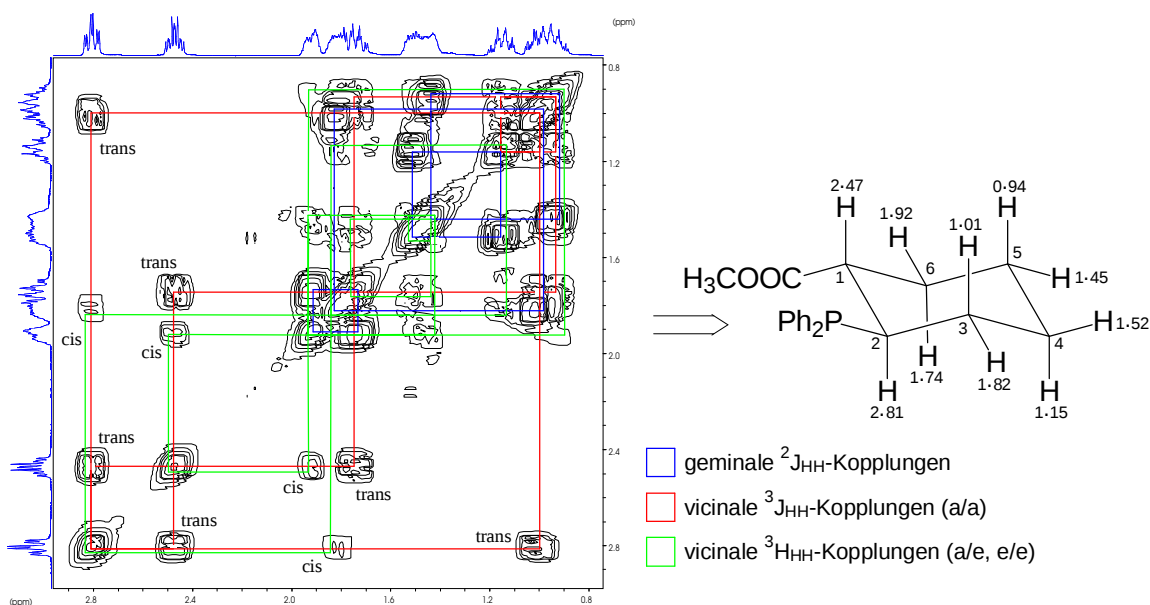


Abbildung 7.11: Signalzuordnung anhand des HH-COSY-NMR-Spektrum von (S,R)-56

Die trans-diaxialen (a/a) Protonenkopplungen ergeben neben den geminalen Kopplungen die intensivsten Signale im HH-COSY-Spektrum und können so von den vicinalen axial/äquatorial- (a/e) und diäquatorial-Kopplungen (e/e) unterschieden werden. Die gefundenen Signalzuordnungen sind ebenfalls in Abbildung 7.11 dargestellt.

Die stereochemische Information verbirgt sich hinter den winkelabhängigen Kopplungskonstanten, die für komplizierte Spinsysteme nur noch durch Simulation der NMR-Spektren zugänglich sind. Unter Verwendung der zu erwartenden Kopplungskonstanten von -10 bis -14 Hz für die geminalen Kopplungen und 3 bis 12 Hz für vicinale Kopplungen wurde zunächst das selektiv entkopplete  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum von **56** simuliert und die Parameter  $\delta_{\text{H}}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  und zweier Fernkopplungen ( $^4J_{\text{HH}}$ ) iterativ verändert, bis eine optimale Anpassung an das experimentelle Spektrum erreicht war. Ausgehend von den gewonnenen Daten wurde der Vorgang unter Einbeziehung der  $J_{\text{PH}}$ -Kopplungen mit dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **56** wiederholt. Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 7.12 dargestellt.

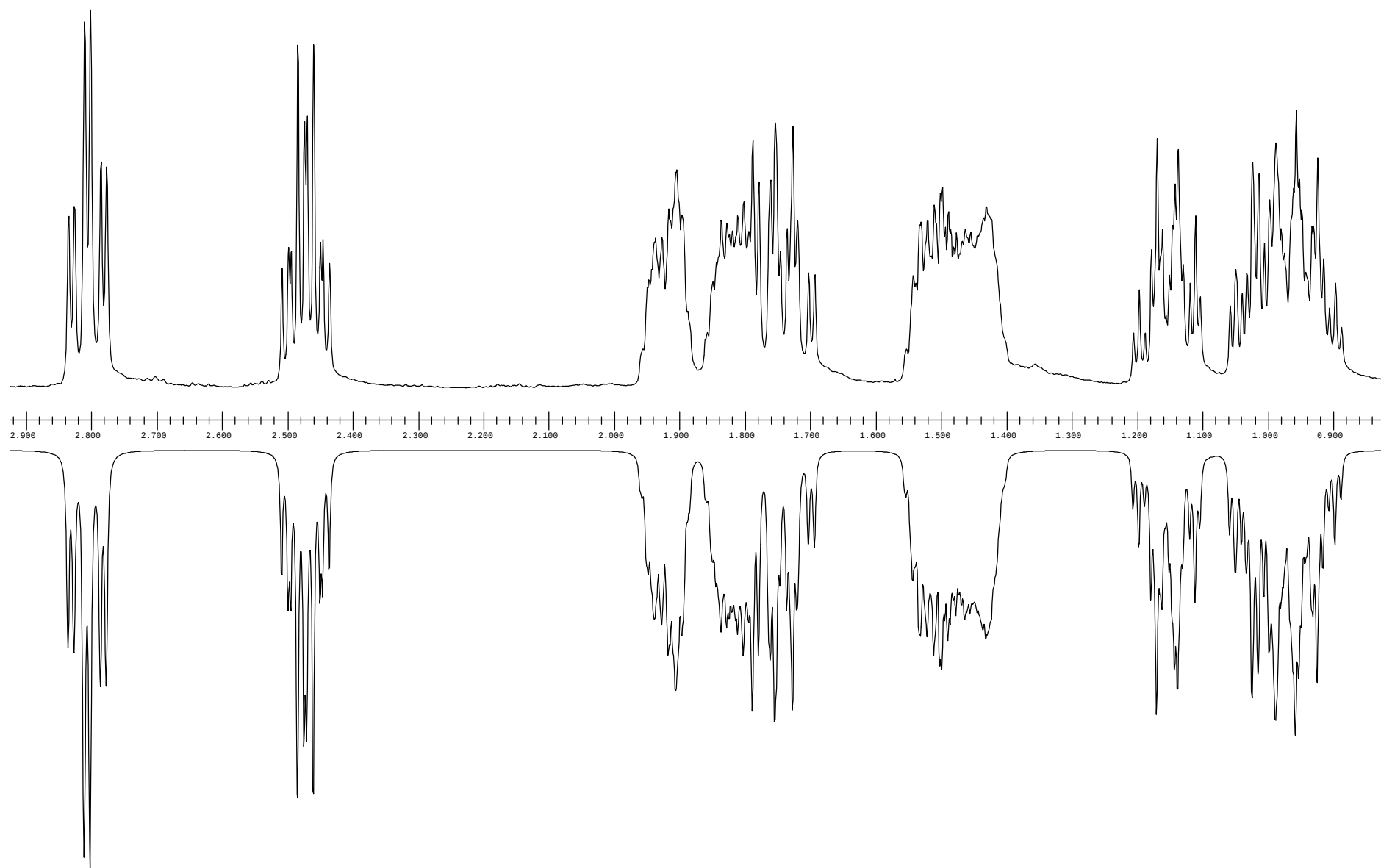
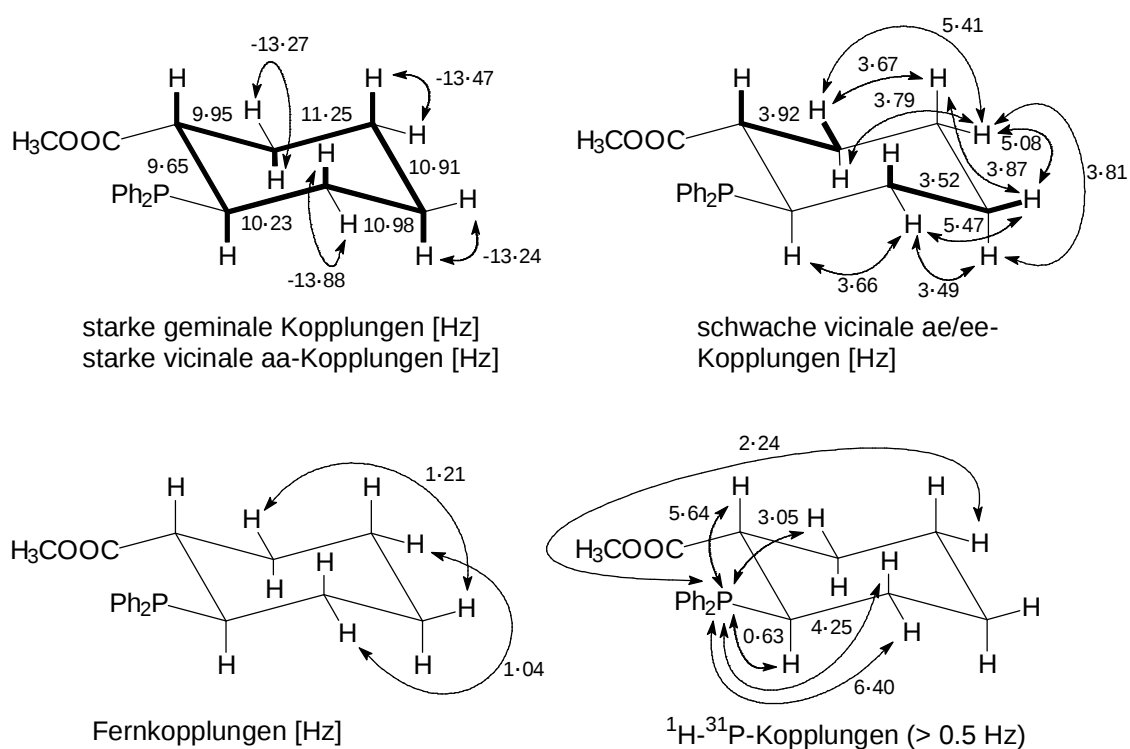


Abbildung 7.12: experimentelles (linke Seite) und simuliertes (rechte Seite)  
400.1 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 56 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )

Die ermittelten chemischen Verschiebungen der Protonensignale entsprechen im wesentlichen den in Abbildung 7.11 dargestellten. Abbildung 7.13 zeigt eine Zusammenstellung der gefundenen Kopplungskonstanten. Die geminalen Protonenkopplungen nehmen durchweg ähnliche Werte zwischen -13.2 und -13.9 Hz an. Die gefundenen Werte sind kennzeichnend für  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome mit H-C-H-Bindungswinkeln von  $\approx 109^\circ$ . Für Cyclohexan werden in der Literatur  $^2J_{HH}$ -Kopplungskonstanten von -11 bis -14 Hz angegeben.



**Abbildung 7.13: berechnete  $^1H$ - $^1H$ - und  $^1H$ - $^{31}P$ -Kopplungskonstanten von 56**

Die vicinalen Kopplungskonstanten zeigen die von Karplus gefundene Torsionswinkelabhängigkeit und eignen sich speziell für die Konformationsanalyse von Ringverbindungen. In Cyclohexanderivaten kann die  $^3J_{aa}$ -Kopplung (Torsionswinkel  $\approx 180^\circ$ ,  $^3J_{aa} \approx 10 - 16$  Hz) leicht von den kleineren  $^3J_{ae}$ - und  $^3J_{ee}$ -Kopplungen (Torsionswinkel  $\approx 60^\circ$ ,  $^3J_{ae} \approx ^3J_{ee} \approx 3 - 5$  Hz) unterschieden werden. Die vicinale Kopplungskonstante  $^3J(H(1),H(2))$  beträgt 9.65 Hz und entspricht einer diaxialen Protonenkopplung. Diphenylphosphino- und Estergruppe befinden sich somit in äquatorialen Positionen am Cyclohexylring. Für die

restlichen diaxialen Protonenkopplungen werden Werte von 9.9 bis 11.3 Hz gefunden. Von den (ae)- und (ee)-Kopplungen liegen die trans-Kopplungen im Bereich über 5 Hz (5.0 - 5.5 Hz), die cis-Kopplungen unter 4 Hz (3.4 - 4.0 Hz).

Auch ein Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren von **56** zeigt, daß die Protonensignale von H(1), H(3e), H(3a), H(5e), H(6e) zusätzliche Feinstrukturaufspaltungen durch  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungen besitzen. Die Werte der vicinalen  $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten liegen bei 4 - 7 Hz und werden üblicherweise für H-C-C-P-Diederwinkel von ca.  $60^\circ$  beobachtet.

Die kleine geminale  $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 0.63 Hz deutet darauf hin, daß sich das freie Elektronenpaar am Phosphoratom bevorzugt in anti-Stellung zum H(2)-Atom aufhält. Offensichtlich wird ein solches Rotamer (bezüglich der P-C-Achse) auch im gelösten Zustand deutlich favorisiert.

Die beste Möglichkeit die Güte der berechneten NMR-Daten zu überprüfen ist die Gegenüberstellung von simulierten und gemessenen Spektren bei unterschiedlichen Feldstärken. Beim Übergang von hohen zu niedrigeren Feldstärken (Spektren höherer Ordnung) können bereits kleine Fehler drastische Änderungen im Erscheinungsbild des Spektrums bewirken. Die Gegenüberstellung (Abbildung 7.14) eines bei 250.1 MHz gemessenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **56** und eines aus den bei 400.1 MHz ermittelten Daten berechneten 250.1 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums zeigt eine gute Übereinstimmung beider Spektren und bestätigt die ermittelten Werte.

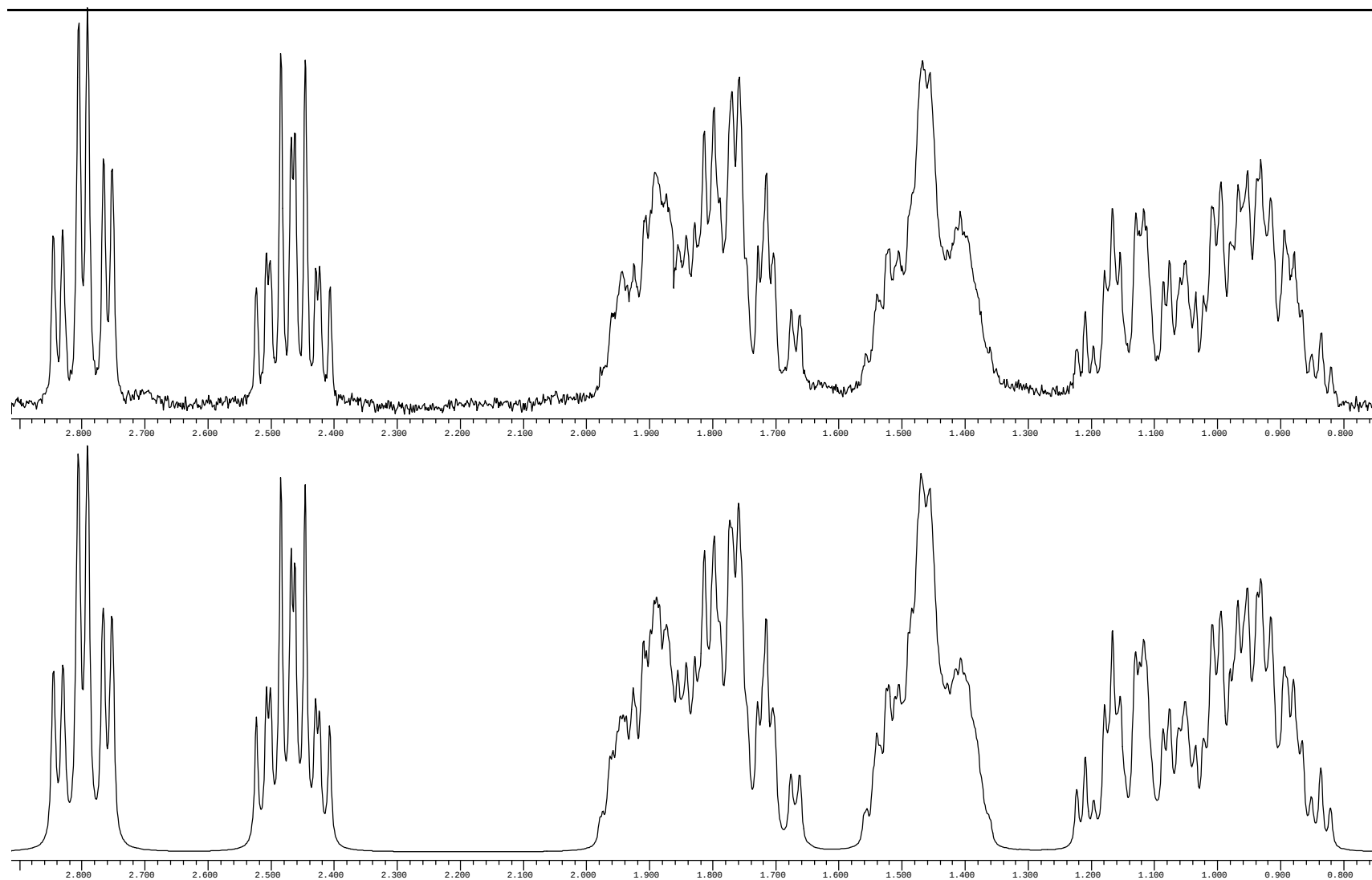
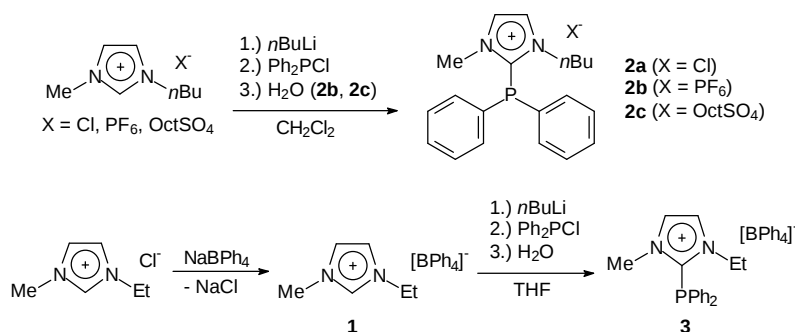


Abbildung 7.14: experimentelles (oben) und aus den 400.1-MHz-Daten berechnetes (unten) 250.1 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 56

## 8 Zusammenfassung

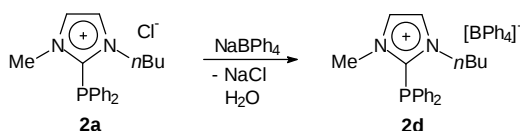
Das Ziel der Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Phosphanliganden mit ionischen oder stark polaren Gruppen für die Anwendung in polaren Medien, insbesondere den ionischen Flüssigkeiten. Ein Schwerpunkt lag auf der Synthese von Phosphanen mit Imidazol- und Imidazoliumgruppen, die bisher noch kaum systematisch untersucht worden sind.

Ausgehend von ionischen Flüssigkeiten wurde ein neuer Zugang zur Synthese von Phosphanen mit direkt an die P-Atome gebundene 2-Imidazoliumgruppierungen ausgearbeitet. Durch C2-Phosphinierung ausgewählter ionischer Flüssigkeiten wurden die Phosphane **2a** - **2c**, **3** dargestellt (Schema 8.1) und charakterisiert.



**Schema 8.1: C2-Phosphinierung von ionischen Flüssigkeiten**

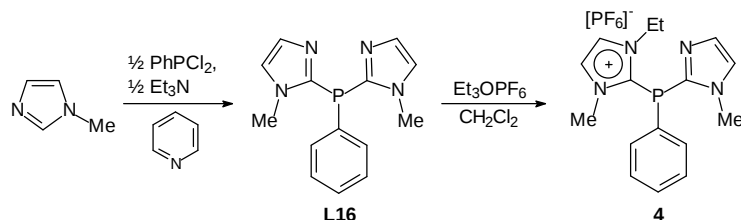
Die wäßrige Aufarbeitung der Reaktionslösungen ermöglichte eine quantitative Abtrennung der unerwünschten Chlorid-Salze und lieferte Liganden, deren Anionen mit den eingesetzten ionischen Flüssigkeiten übereinstimmen (**2b**, **2c**, **3**). Die Eignung des gut wasserlöslichen Phosphans **2a** als Vorstufe für die Synthese weiterer Phosphane dieses Typs durch Anionenaustausch wurde an einem ausgewählten Beispiel demonstriert (Schema 8.2):



**Schema 8.2: Synthese des Liganden 2d durch Anionenaustausch**

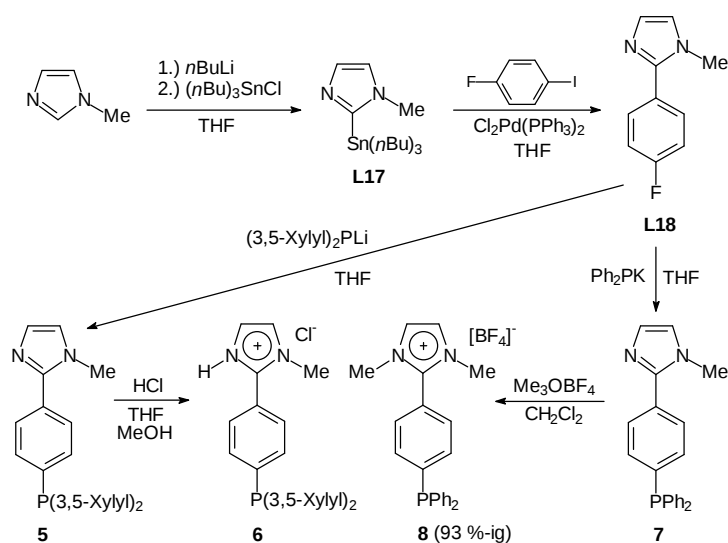
Einen weiteren Zugang zu Liganden dieses Typs stellt die selektive N-Quarternisierung von 2-Imidazolylphosphanen dar. Durch Reaktion von **L16** mit dem *Meerwein*-Salz

Triäthylxonium-hexafluorophosphat ( $\text{Et}_3\text{OPF}_6$ ) wurde der Ligand **4** dargestellt (Schema 8.3) und damit erstmals gezeigt, daß  $\text{Et}_3\text{OPF}_6$  zur selektiven N-Quarternisierung geeignet ist.



**Schema 8.3: Synthese des Liganden 4 durch selektive N-Quarternisierung**

Die Synthese von neuartigen Phosphanen mit peripheren 2-Imidazolgruppierungen, die durch *para*-Phenylenspacer von den P-Atomen getrennt sind, gelang durch nukleophile Phosphinierung von **L18** (Schema 8.4), das durch *Kosugi-Stille* Kopplung von **L17** mit 4-Fluoriodbenzol dargestellt wurde.

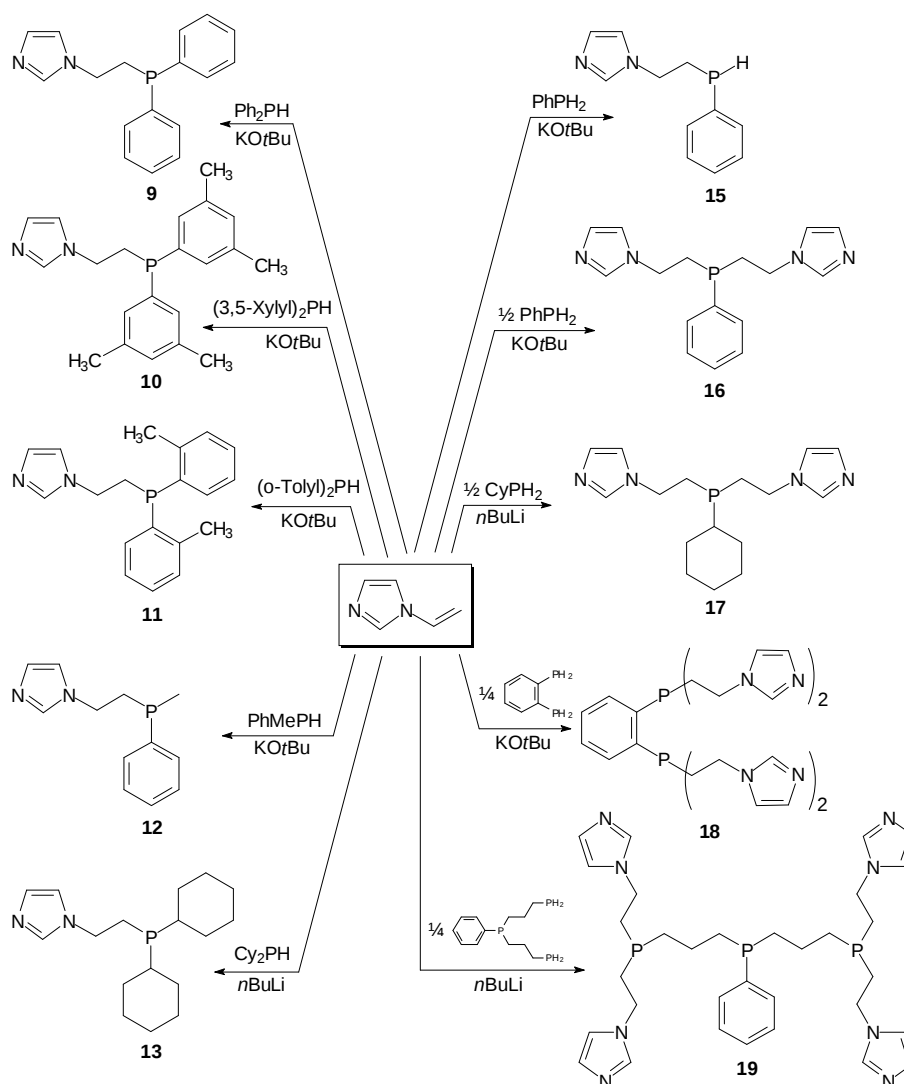


**Schema 8.4: Nukleophile Phosphinierung von 2-(4-Fluorphenyl)-1-methylimidazol**

Die Darstellung kationischer Spezies durch gezielte N-Protonierung gelang problemlos durch Reaktion der neutralen Verbindungen mit starken Säuren wie an der Umsetzung von **5** zu **6** gezeigt werden konnte. Hingegen verläuft die N-Quarternisierung von **7** mit Meerwein-Salz unselektiv, da gleichzeitig die Bildung von Phosphonium-Kationen als Nebenprodukte auftritt.

Von besonderem Interesse war die Entwicklung von effizienten Synthesestrategien zum Aufbau neuartiger Phosphanliganden mit über flexiblen  $(\text{CH}_2)$ -Brücken gebundenen

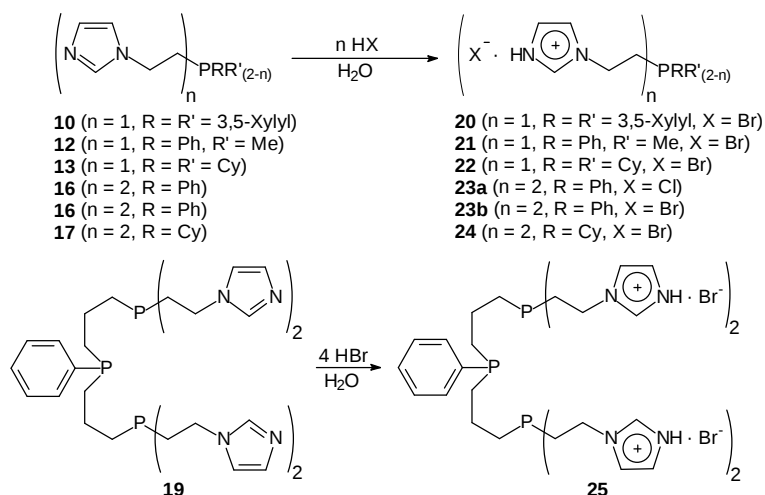
Imidazol- und Imidazoliumgruppen. Mit dem 1-Vinylimidazol wurde ein ideales Synthons für die Darstellung derartiger Phosphanliganden gefunden. Durch basische Katalyse mittels Kalium-*tert.*-butylat oder *n*-Butyllithium konnten PH-funktionelle Phosphane an die exocyclische Doppelbindung von 1-Vinylimidazol regioselektiv unter ausschließlicher Bildung der Anti-Markovnikov Produkte addiert werden (Schema 8.5).



**Schema 8.5: Addition PH-funktioneller Phosphane an 1-Vinylimidazol**

Die neue Methode wurde zur Synthese von tertiären Monophosphanliganden (**9 - 13**, **16**, **17**), einem sekundären Phosphan (**15**) und zur Darstellung von Di- (**18**) und Triphosphanliganden (**19**) eingesetzt. Durch die Einführung von Substituenten mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften wurden Phosphane mit unterschiedlichen Donoreigenschaften am P-Atom synthetisiert. Anhand der genauen Analyse des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **9** und **12** konnte auf eine bevorzugte *trans*-Konformation von Imidazol- und Diphenylphosphino-Gruppe an der zentralen Ethylenbrücke der gelösten Liganden

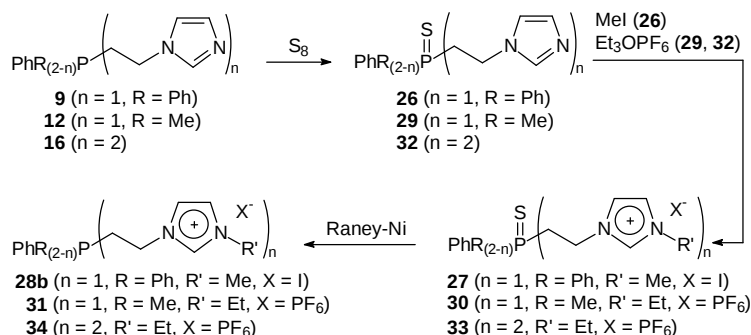
geschlossen werden. Durch Oxidation von **9** wurde das Phosphanoxid **14** synthetisiert und kristallographisch untersucht (MoK $\alpha$ , P-1), welches in der Festkörperstruktur ebenfalls eine *trans*-ständige Anordnung von Diphenylphosphanoxid- und 1-Imidazolylgruppe an der Ethylen-Brücke zeigte. Eine Auswahl an neutralen Liganden (**10**, **12**, **13**, **16** und **17**) wurden durch Umsetzung mit starken Säuren (HCl, HBr) in die amphiphilen Imidazoliumphosphane (**20** - **25**) überführt.



**Schema 8.6: Synthese der kationischen Phosphane 20 - 25**

Die Protonierung führt zu Ligandensystemen mit erhöhter Löslichkeit in Wasser und anderen polaren Lösungsmitteln. Somit kann die Verteilung dieser Phosphanliganden in Zweiphasensystemen zwischen polarer (Wasser, IL) und unpolarer organischer Phase über den pH-Wert gesteuert werden, was bei katalytischen Prozessen sowohl für die Reaktionsführung als auch für die Rückgewinnung der Katalysatorkomplexe von großer Bedeutung ist. Die N-Protonierung wurde durch die Aufnahme von  $^{15}\text{N}$ -INEPT-NMR-Spektren zusätzlich belegt.

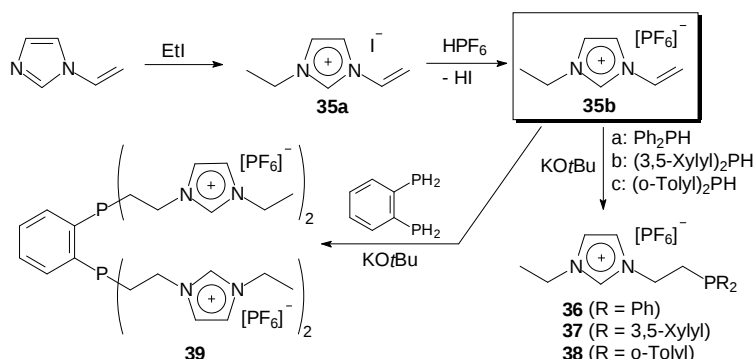
Bei den Versuchen, kationische Derivate durch N-Quarternisierung des neutralen Liganden **9** mit  $\text{Et}_3\text{OPF}_6$  oder  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  zu synthetisieren, wurden Gemische aus Imidazolium- und Phosphonium-Salzen unterschiedlicher Zusammensetzung erhalten. Unter optimierten Reaktionsbedingungen konnte ausgehend von **9** und Dimethylsulfat der entsprechende Ligand **28a** in 90%-iger Reinheit isoliert werden. Für eine selektive N-Quarternisierung waren beide Reagentien ( $\text{Et}_3\text{OPF}_6$ ,  $\text{Me}_2\text{SO}_4$ ) nicht geeignet. Deshalb wurde eine Schutzgruppensynthese entwickelt, die es zudem ermöglicht neben den Meerwein-Salzen auch die preisgünstigeren Alkylhalogenide (Methyliodid) einzusetzen (Schema 8.7):



**Schema 8.7: Schutzgruppensynthese kationischer N-Alkyl-Imidazoliummethylphosphane**

Im ersten Syntheseschritt wurden die P-Atome der Liganden **9**, **12** und **16** mit Schwefel geschützt (**26**, **29**, **32**) und mit MeI oder Et<sub>3</sub>OPF<sub>6</sub> in die N-quaternisierten Phosphansulfide (**27**, **30**, **33**) überführt. Die Entschützung mit Raney-Nickel lieferte die Phosphane **28b**, **31** und **34** in guten Ausbeuten. Die N-Quaternisierung wurde an einem ausgewählten Beispiel zusätzlich durch <sup>15</sup>N-INEPT-NMR-Spektroskopie belegt. Das Phosphansulfid **26** · ½ C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> konnte auch durch eine Röntgenstrukturanalyse (MoKα, P<sub>2</sub>1<sub>2</sub>2<sub>1</sub>) charakterisiert werden. Die asymmetrische Einheit wird von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen **26** mit anti-ständigen Diphenylphosphansulfid- und Imidazolgruppen sowie einem zusätzlichen Benzolmolekül aufgebaut.

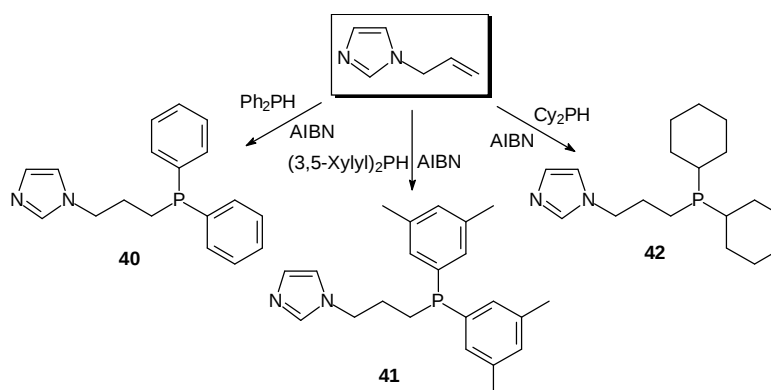
Zur Vermeidung des Einsatzes von Schutzgruppen ist nach einem alternativen Verfahren gesucht worden, das vor allem die einfache Darstellung komplexer Diphosphanliganden ermöglichen soll. Ausgehend von 1-Vinylimidazol wurde 1-Ethyl-3-vinylimidazolium-hexafluorophosphat (**35b**) synthetisiert, das einen direkten Zugang zu den kationischen Liganden ermöglichte (Schema 8.8):



**Schema 8.8: Addition PH-funktioneller Phosphane an 1-Ethyl-3-vinylimidazolium-hexafluorophosphat (35b)**

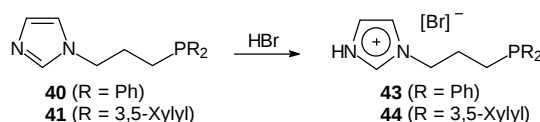
Durch Addition PH-funktioneller Phosphane an **35b** konnten die neuen kationischen Liganden **36** - **39** synthetisiert werden. Die Additionsreaktionen verlaufen regioselektiv unter ausschließlicher Bildung der Anti-Markovnikov Produkte, die in guten Ausbeuten erhalten wurden.

Zur Synthese von Phosphanliganden, deren Imidazol- oder Imidazoliumrest über längere Alkylketten mit den P-Atomen verbunden sind, wurde die Addition PH-funktioneller Phosphane an 1-Allylimidazol untersucht (Schema 8.9). Unter optimierten Bedingungen (radikalisch, lösungsmittelfrei) konnten die Liganden **40** – **42** in quantitativen Ausbeuten isoliert werden.



**Schema 8.9: Addition PH-funktioneller Phosphane an 1-Allylimidazol**

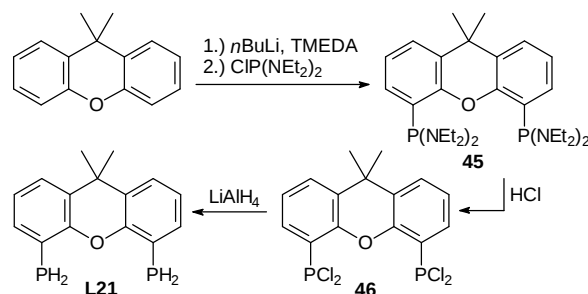
Eine genaue Analyse des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **40** ließ Rückschlüsse auf die in Lösung vorliegenden Rotamere zu. Die neutralen Phosphane **40** und **41** wurden in einer anschließenden Reaktion mit verd. HBr-Lösung in die kationischen Liganden **43** und **44** überführt (Schema 8.10).



**Schema 8.10: Synthese der kationischen Phosphane 43 und 44**

Ein spezieller Teil der Arbeit war der Synthese zweizähliger Phosphanliganden mit starrem 9,9-Dimethylxanthenrückgrat und resonanzstabilisierten kationischen Gruppen gewidmet. Ausgehend von der Stammverbindung 9,9-Dimethylxanthen konnten die Phosphane **45**, **46**

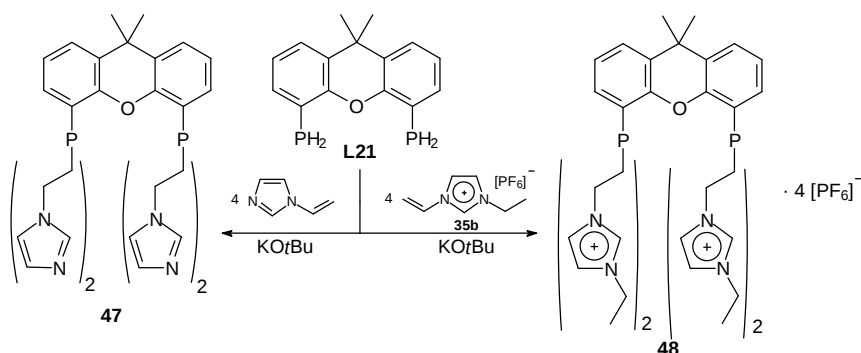
und **L21** dargestellt (Schema 8.11) und als Ausgangsverbindungen für weitere Reaktionen eingesetzt werden.



**Schema 8.11: Synthese von 45, 46 und L21 aus 9,9-Dimethylxanthen**

Das Phosphan **45** wurde ferner durch Röntgenstrukturanalyse ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\text{P2}_1/\text{c}$ ) charakterisiert. Der mittlere  $4H$ -Pyran-Ring von **45** liegt im Festkörper in einer angenäherten Twist-Boot-Konformation vor. Das Rückgrat ist entlang der Mittelachse mit einem Winkel von ca.  $163.6(3)^\circ$  gefaltet. Der Abstand der beiden Phosphoratome beträgt  $4.408(2) \text{ \AA}$ .

Die bereits entwickelten Synthesestrategien wurden zur Darstellung von Diphosphanliganden mit über flexiblen  $(\text{CH}_2)$ -Gruppen gebundenen Imidazolyl- und Imidazolium-Gruppen genutzt (Schema 8.12).

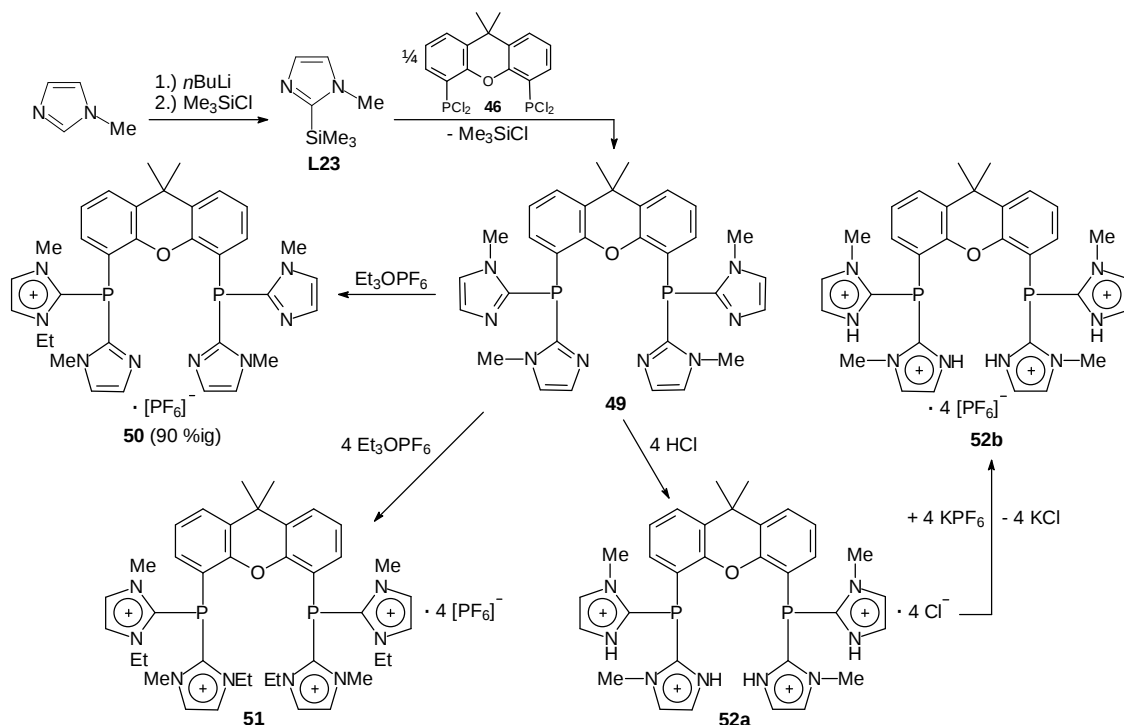


**Schema 8.12: Synthese der Diphosphanliganden 47 und 48**

Durch basenkatalysierte Addition von **L21** an 4 Äquivalente 1-Vinylimidazol oder **35b** konnten die Liganden **47** und **48** in guten Ausbeuten synthetisiert werden.

Die Reaktion von **46** mit 4 Äquivalenten 2-Lithium-1-methylimidazol führte in glatter Reaktion zum Phosphan **49**, jedoch verhinderte die gute Wasserlöslichkeit von **49** die Trennung von

Phosphan und Lithiumchlorid. Durch Reaktion von **46** mit dem Silan **L23** wurde das Trennproblem umgangen und **49** analysenrein isoliert (Schema 8.13).



**Schema 8.13: Synthese der Diphosphanliganden 49, 50, 51, 52a und 52b**

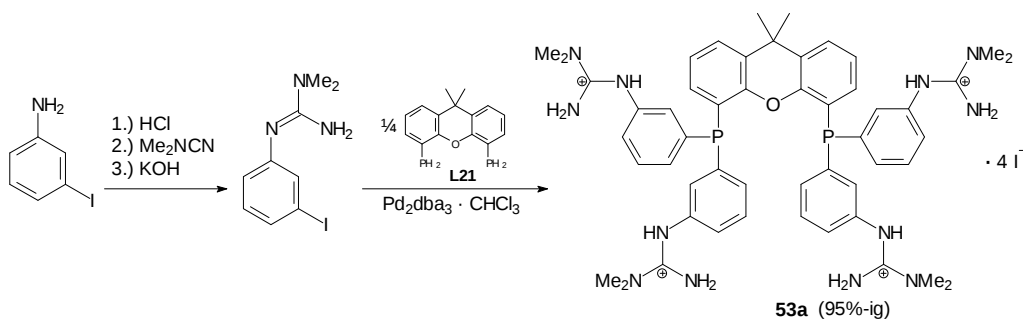
Die kationischen Diphosphanliganden **50** und **51** wurden durch Reaktion von **49** mit  $\text{Et}_3\text{OPF}_6$  synthetisiert. Jedoch lieferte die Reaktion von **49** mit einem Äquivalent  $\text{Et}_3\text{OPF}_6$  ein Gemisch aus nicht-, mono- und möglichen di-N-quarternisierten Produkten und Ligand **50** konnte letztlich nur mit 90%-iger Reinheit isoliert werden.

Die Synthese eines sehr gut wasserlöslichen kationischen Diphosphanliganden (**52a**) gelang durch Reaktion von **49** mit etherischer Chlorwasserstoffsäure. Durch einen nachfolgenden Anionenaustausch konnten die Löslichkeitseigenschaften des Liganden gezielt verändert werden (**52b**).

Die Synthese der Guanidiniumphosphate mit 9,9-Dimethylxanthenrückgrat erfolgte nach zwei alternativen Verfahren:

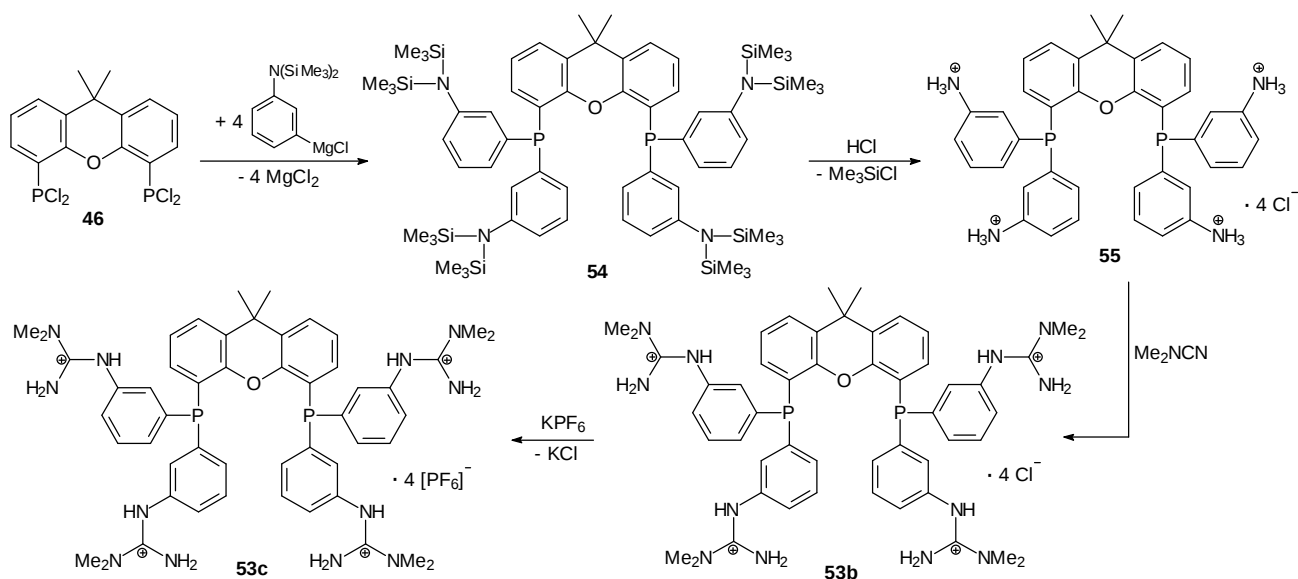
Durch *Stelzer*-Reaktion von **L21** mit *N,N*-Dimethyl-*N'*-(3-iodphenyl)guanidin wurde **53a** mit 95%-iger Reinheit (Massen-%) synthetisiert (Schema 8.14). Für eine vollständige Umsetzung war eine hohe Katalysator-Konzentration (2.0 mol %  $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ ) und ein Überschuß an

*N,N*-Dimethyl-*N'*-(3-iodphenyl)guanidin notwendig, der vom Produkt (**53a**) nicht mehr abgetrennt werden konnte.



Schema 8.14: Synthese des Diphosphanliganden **53a** durch Stelzer-Reaktion

Die alternative Syntheseroute (Schema 8.15) beginnt mit der Darstellung von **54** über eine Grignard-Reaktion des trimethylsilylgeschützten 3-Aminophenylmagnesiumchlorids mit **46**. Durch Reaktion von **54** mit etherischer Chlorwasserstofflösung wurden die Schutzgruppen abgespalten und der neuartige sehr gut wasserlösliche Diphosphanligand **55** in sehr hoher Ausbeute erhalten. Das Hydrochlorid **55** lässt sich mit Dimethylcyanamid quantitativ in das ebenfalls sehr gut wasserlösliche Guanidiniumphosphan **53b** überführen. Ein nachfolgender Anionenaustausch durch Metathesereaktion lieferte den Diphosphanliganden **53c** mit den gewünschten Hexafluorophosphat-Anionen.



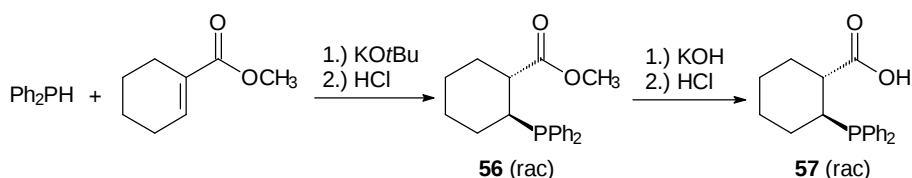
Schema 8.15: Synthese der Diphosphanliganden **54**, **55**, **53b** und **53c**

Bei einigen symmetrischen Diphosphanliganden konnte durch die Analyse ausgewählter  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale Rückschlüsse auf die in Lösung vorliegenden Rotamere gemacht werden. Die N-Protonierung von **52a** wurde zusätzlich durch  $^{15}\text{N}$ -INEPT-NMR-Spektroskopie bestätigt. Von Ligand **54** konnte eine Röntgenstrukturanalyse (MoK $\alpha$ , P-1) angefertigt werden. Im Festkörper ist das Rückgrat von **54** mit einem Winkel von  $171.8(3)^\circ$  nur noch sehr leicht gefaltet. Der Abstand der beiden Phosphoratome beträgt  $4.220(3)\text{\AA}$ .

Die Phosphane **2b**, **8**, **34**, **L22** und **53a** wurden als Katalysatorliganden in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen in  $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$  mit Erfolg eingesetzt. Der Ligand **2b**, mit einem elektronenziehenden Substituenten in unmittelbarer Nachbarschaft zu Phosphor, zeigt von allen Phosphanen die höchste Aktivität. Mit dem Chelatliganden **53a** werden im Gegensatz zu den einzähnigen Phosphanen über mehrere Zyklen sehr gute Selektivitäten zum linearen Aldehyd erreicht.

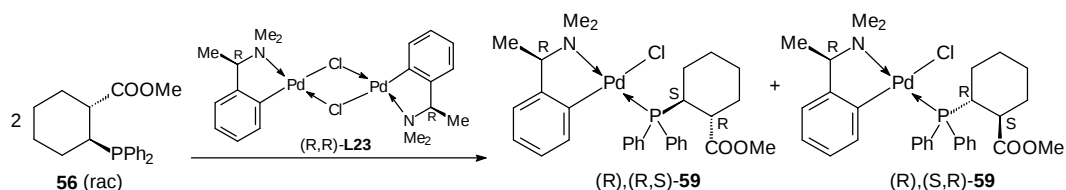
Die Ergebnisse der Katalysen lassen erkennen, daß mit der Funktionalisierung von Phosphanliganden mit Imidazolium- und Guanidinium-Gruppen sehr effiziente Methoden zur vollständigen Immobilisierung von Übergangsmetallkomplexen in ionischen Flüssigkeiten entwickelt worden sind.

Im letzten Teil der Arbeit werden Untersuchungen zur Racematspaltung carboxylierter Cyclohexylphosphane vorgestellt. Die Michael-Addition von  $\text{Ph}_2\text{PH}$  an 1-Cyclohexencarbonsäuremethylester lieferte die *trans*-Isomeren **56** (rac), die durch Esterhydrolyse in die freie Carbonsäure **57** (rac) überführt wurde (Schema 8.16). Aus dem Palladium(II)dichloro-Komplex von **56** (rac) konnten Aussagen über den Raumanpruch des freien Phosphans abgeleitet werden.



**Schema 8.16: Synthese der Phosphane **56** (rac) und **57** (rac)**

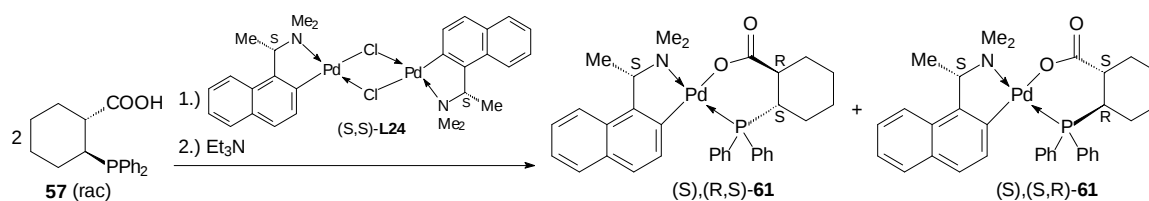
Die Reaktion des Phosphans **56** (rac) mit dem zweikernigen Palladiumkomplex (R,R)-**L23** (Schema 8.17) führte unter regioselektiver Spaltung der Brücke zu äquimolaren Mengen der diastereomeren Komplexe (R),(R,S)-**59** und (R),(S,R)-**59**.



**Schema 8.17: Synthese der Palladiumkomplexe (R),(R,S)-59 und (R),(S,R)-59**

Eine Trennung der Diastereomere durch fraktionierte Kristallisation führte nicht zum gewünschten Erfolg. Aus der Röntgenstrukturanalyse von **59** ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $P2_1$ ) konnte eine Erklärung für das Versagen der Diastereomerentrennung abgeleitet werden. Die Flexibilität des fünfgliedrigen Ringes ( $\delta$ -Komformer in (R),(R,S)-**59** und  $\lambda$ -Konformer in (R),(S,R)-**59**) führt zu Konformeren in der beide Moleküle durch ein Inversionszentrum beinahe vollständig ineinander überführt werden können. Dies ermöglicht eine Kokristallisation der Diastereomere als Quasiracemat und verhindert eine fraktionierte Kristallisation. Zur Vermeidung dieses Problems wurden die weiteren Enantiomerentrennungen mit dem zu (R,R)-**L23** strukturell verwandten Naphthyl-Reagenz (S,S)-**L24** durchgeführt.

Die Reaktion des zweikernigen Palladiumkomplexes (S,S)-**L24** mit zwei Äquivalenten **57** (rac) lieferte die diastereomeren Komplexe (S),(R,S)-**61** und (S),(S,R)-**61** (Schema 8.18):



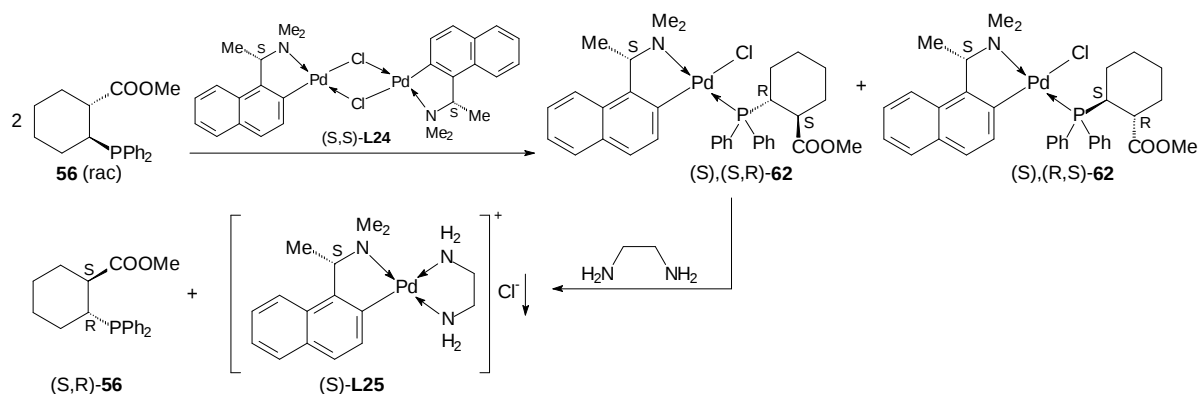
**Schema 8.18: Synthese der Palladiumkomplexe (S),(R,S)-61 und (S),(S,R)-61**

Durch mehrfache fraktionierte Kristallisationen konnte das unlösliche Diastereomer (S),(R,S)-**61** mit 98 % de ( $[\alpha]_{20}^D = -55.8^\circ$ ) vom löslichen Diastereomer (S),(S,R)-**61** mit 87 % de ( $[\alpha]_{20}^D = +234.4^\circ$ ) abgetrennt werden. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration von (S),(R,S)-**61** erfolgte durch Röntgenstrukturanalyse ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $P2_1$ ). (S),(R,S)-**61** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, deren 5-gliedrige Ringe in sterisch günstigen  $\lambda$ -Briefumschlag-Konformationen mit axialständigen C-Methylgruppen vorliegen.

Trotz unterschiedlicher Konformationen der Chelat-6-Ringe werden im Rahmen der Fehlerabweichungen identische Bißwinkel von  $88.0(2)^\circ$  und  $88.8(2)^\circ$  gefunden.

Die starke Koordinationsfähigkeit und die gute Wasserlöslichkeit seines Carboxylatsalzes verhinderten letztlich die Isolierung des enantiomerenreinen freien Liganden **57**.

Deshalb wurde ein erneuter Versuch mit dem Methylester **56** (rac) durchgeführt. Die Reaktion von (S,S)-**L24** mit zwei Äquivalenten **56** (rac) lieferte die diastereomeren Palladiumkomplexe (S),(S,R)-**62** und (S),(R,S)-**62** (Schema 8.19). Durch mehrfache Extraktion der Feststoffe mit Diethylether wurde das schwerer lösliche Diastereomer (S),(S,R)-**62** bis auf 97 % de angereichert.



Schema 8.19: Enantiomerentrennung von (rac)-56

Die absoluten Konfiguration von (S),(S,R)-**62** konnte durch Röntgenstrukturanalyse ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $P2_12_12_1$ ) eindeutig bestimmt werden. Der Cyclohexylring liegt in einer Sesselkonformation mit äquatorialständigen Substituenten vor. Für den 5-gliedrigen Ring wird – wie in der Strukturbestimmung von (S),(R,S)-**61** – eine  $\lambda$ -Briefumschlag-Konformation mit axialständiger C-Methylgruppe gefunden.

Die Freisetzung von reinem (S,R)-**56** erfolgte durch Reaktion von (S),(S,R)-**61** mit einem Überschuß an Ethylendiamin unter Ausfällung des unlöslichen Komplexes (S)-**L25**. Der chirale Ligand (S,R)-**56** wurde mit 97% ee ( $[\alpha]_{20}^D = -57.2^\circ$ ) isoliert. Durch detaillierte Analyse der NMR-Spektren gelang es, die experimentellen Spektren mit hinreichender Genauigkeit zu simulieren und die Stereochemie des gelösten Liganden zu ermitteln.

## 9 Experimenteller Teil

### 9.1 Arbeitsmethoden

Die nachfolgend beschriebenen Reaktionen wurden, falls erforderlich, unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre unter Zuhilfenahme der Schlenktechnik durchgeführt. Alle eingesetzten Chemikalien und Lösungsmittel wurden unter Anwendung von Standardmethoden gereinigt, getrocknet und mit trockenem Schutzgas gesättigt. Die eingesetzten Stoffe wurden als Handelschemikalien von den Firmen Aldrich, Fluka, Lancaster und Riedel-de Haën bezogen. 1-*n*-Butyl-3-methyl-imidazolium-chlorid, -hexafluorophosphat und -octylsulfat wurde freundlicherweise von Herrn Dr. P. Wasserscheid zur Verfügung gestellt. Die Palladium-Komplexe (R,R)-**L23** und (S,S)-**L24** wurden von Herrn Prof. Dr. S. B. Wild zur Verfügung gestellt.

### 9.2 Analytische Methoden

- **NMR-Spektroskopie**

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an folgenden Geräten:

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren:

|                   |             |            |
|-------------------|-------------|------------|
| Bruker Avance 250 | Meßfrequenz | 250.13 MHz |
| Bruker ARX 400    | Meßfrequenz | 400.13 MHz |

<sup>11</sup>B-NMR-Spektren:

|                   |             |           |
|-------------------|-------------|-----------|
| Bruker Avance 250 | Meßfrequenz | 80.25 MHz |
|-------------------|-------------|-----------|

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren:

|                   |             |            |
|-------------------|-------------|------------|
| Bruker Avance 250 | Meßfrequenz | 62.90 MHz  |
| Bruker ARX 400    | Meßfrequenz | 100.63 MHz |

<sup>15</sup>N-NMR-Spektren:

|                   |             |           |
|-------------------|-------------|-----------|
| Bruker Avance 250 | Meßfrequenz | 25.36 MHz |
|-------------------|-------------|-----------|

<sup>19</sup>F-NMR-Spektren:

|                   |             |            |
|-------------------|-------------|------------|
| Bruker Avance 250 | Meßfrequenz | 235.36 MHz |
| Bruker ARX 400    | Meßfrequenz | 376.46 MHz |

<sup>31</sup>P-NMR-Spektren:

|                   |             |            |
|-------------------|-------------|------------|
| Jeol FX 90 Q      | Meßfrequenz | 36.20 MHz  |
| Bruker Avance 250 | Meßfrequenz | 101.25 MHz |
| Bruker ARX 400    | Meßfrequenz | 161.98 MHz |

- **Massenspektrometrie**

Die EI-Massenspektren wurden von Frau Eva Smets an einem Varian MAT 311A (70 eV) aufgenommen. Die ESI-Massenspektren wurden von Herrn Blumenthal, Herrn Joppek und Herrn Klein an einem Bruker ESQ 3000 und Bruker ICR Spektrometer aufgenommen.

- **Elementaranalysen**

Die Elementaranalysen der neu dargestellten Verbindungen wurden von Herrn Dipl. Ing. R. Radon oder im mikroanalytischen Laboratorium I. Beller (Göttingen) durchgeführt.

- **Karl-Fischer-Titrationen**

Die Karl-Fischer-Titrationen wurden von der Firma Caldic Deutschland GmbH & Co, Düsseldorf, mit einem Mitsubishi Moisture Meter, Model CA-05 durchgeführt.

- **Kristallstrukturanalysen**

Die Datensammlung erfolgte an einem Vierkreisdiffraktometer P3 der Firma Siemens mit graphitmonochromatisierter MoK $\alpha$ - ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) oder nickelgefilterter CuK $\alpha$ -Röntgenstrahlung ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ). Die Gitterkonstanten wurden in einer Präzisionsbestimmung aus den Beugungswinkeln von 40 bis 48 genau zentrierten Reflexen nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Die Intensitätsdaten wurden im  $\omega$ -Scanmodus gemessen. Zur Intensitäts- und Orientierungskontrolle wurden 3 Standardreflexe

während der Messung periodisch (nach 100 Reflexen) vermessen. Die Absorptionskorrekturen erfolgte empirisch, durch Messung von  $\psi$ -Scans ( $10^\circ$  Schritte) von 5 bis  $10^\circ$  ausgewählten Reflexen oder über Integration durch Indizierung und Vermessen der Kristallflächen. Die Strukturen wurden nach direkten Methoden oder nach der Patterson-Methode mit anschließender Differenz-Fouriersynthese gelöst. Die Positionen der H-Atome wurden aus der Differenz-Fouriersynthese entnommen oder geometrisch berechnet. Bei der Verfeinerung wurde die Funktion  $\sum w |F_o - F_c|^2$  nach der Vollmatrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert.

Die R-Werte sind wie folgt definiert:

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

Für die Datenreduktion wurde das Programm XDISK<sup>[166]</sup> verwendet. Die Kristallstrukturen wurden mit dem Programm SHELXS-93<sup>[167]</sup> gelöst und mit SHELXL-93<sup>[168]</sup> oder SHELXL-97<sup>[169]</sup> verfeinert.

## 9.3 Synthese der Ausgangsverbindungen

### 9.3.1 Synthese der Phosphorverbindungen

#### Bis(diethylamino)chlorphosphan $(Et_2N)_2PCl$

123.7 g (500 mmol) Tris(diethylamino)phosphan werden bis kurz unter dem Siedepunkt erhitzt. Zum heißen Tris(diethylamino)phosphan werden 34.3 g (250 mmol) Phosphor-trichlorid hinzuge tropft, nochmals kurz erwärmt und dann abgekühlt. Das bereits in hoher Reinheit anfallende Rohprodukt wird durch Vakuumdestillation gereinigt.

Ausbeute: 152.7 g (97 % d. Th.)

**Bis(1-Methylimidazol-2-yl)phenylphosphan**      **(MeC<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh**      **L16**

Zu einer Mischung aus 4.11 g (50.1 mmol) 1-Methylimidazol, 5.06 g (50.0 mmol) Triethylamin und 40 ml Pyridin werden 4.47 g (25.0 mmol) Dichlorphenylphosphan tropfenweise zugesetzt und 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert und alle flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird aus Benzol durch Hinzugabe von *n*-Hexan umgefällt und mit Diethylether verrieben. Bis(1-Methylimidazol-2-yl)phenylphosphan fällt als farblose Substanz aus.

Ausbeute: 7.83 g (58 % d. Th.)

**Chlordicyclohexylphosphan und Dichlorcyclohexylphosphan****Cy<sub>2</sub>PCI und CyPCI<sub>2</sub>**

Zu 40.0 g (1.65 mol) Magnesium-Pulver in 200 ml Diethylether werden 10.0 ml (84 mmol) Cyclohexylchlorid und eine Spatelspitze Iod zugesetzt und bis zum Einsetzen der Reaktion erwärmt. Anschließend wird eine Lösung von 168.0 ml (1.42 mol) Cyclohexylchlorid in 120 ml Diethylether so schnell zugetropft, daß die Mischung ständig unter Rückfluß siedet. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für 90 Minuten unter Rückfluß erhitzt.

Die so bereitete Grignard-Lösung wird bei -15 °C zu einer Lösung von 65.0 ml (0.75 mol) Phosphortrichlorid in 1.5 l Diethylether getropft und anschließend für 90 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Der voluminöse Niederschlag wird abfiltriert und dreimal mit 500 ml Diethylether extrahiert. Die Etherextrakte werden mit dem Filtrat vereinigt. Man destilliert den Hauptanteil des Diethylethers unter Normaldruck ab und führt mit dem Rückstand eine fraktionierte Vakuumdestillation durch.

Sdp.: 60 - 65 °C (p = 0.01 mbar) Dichlorcyclohexylphosphan

Sdp.: 103 - 110 °C (p = 0.01 mbar) Chlordicyclohexylphosphan

Ausbeuten: 43.70 g (31 % d. Th.) Dichlorcyclohexylphosphan

76.01 g (44 % d. Th.) Chlordicyclohexylphosphan

**Cyclohexylphosphan****CyPH<sub>2</sub>**

Zu einer auf -10 °C abgekühlten Suspension von 8.0 g (211 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 700 ml Diethylether wird eine Lösung von 40.3 g (218 mmol) Dichlorcyclohexylphosphan

in 200 ml Diethylether getropft. Die Suspension wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 90 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden bei 0 °C 60 ml Wasser vorsichtig hinzugegeben. Die Etherphase wird abgetrennt und die Rückstände dreimal mit je 250 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden über 70 g Natriumsulfat getrocknet. Der Hauptanteil des Diethylethers wird abdestilliert und das Rohprodukt (Sdp.: 146 – 151 °C) durch fraktionierte Destillation über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne gereinigt.

Ausbeute: 17.5 g (69 % d. Th.)

### **Di(*tert.*-butyl)chlorphosphan** **(tBu)<sub>2</sub>PCl**

29.2 g (1.20 mol) Magnesium-Pulver in 200 ml Diethylether werden mit einer Spatelspitze Iod durch kurzes Erwärmen aktiviert. Zu der warmen Mischung wird eine Lösung aus 102.0 g (1.10 mol) *tert.*-Butylchlorid in 500 ml Diethylether so schnell zugetropft, daß die Mischung ständig unter Rückfluß siedet. Nach beendeter Zugabe wird die Mischung für eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Man tropft die so bereitete Grignard-Lösung bei 0 °C zu einer Lösung von 55.0 g (0.40 mol) Phosphortrichlorid in 200 ml Diethylether und erhitzt für 30 Minuten unter Rückflußsieden. Die ausgefallenen Magnesiumsalze werden abfiltriert und dreimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die Etherextrakte werden mit dem Filtrat vereinigt. Der Hauptanteil des Diethylethers wird unter Normaldruck abdestilliert. Die Isolierung des Produktes erfolgt durch fraktionierte Vakuumdestillation über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne (Sdp.: 60 - 70 °C, p = 0.01 mbar).

Ausbeute: 34.5 g (48% d. Th.)

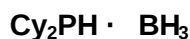
### **Dicyclohexylphosphan** **Cy<sub>2</sub>PH**

Zu einer Suspension von 13.0 g (343 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 800 ml Diethylether wird bei -10 °C eine Lösung von 68.0 g (292 mmol) Chlordicyclohexylphosphan in 200 ml Diethylether getropft. Die Suspension wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt für 150 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden bei 0 °C 120 ml Wasser vorsichtig zugetropft. Die Etherphase wird abdekantiert und die Rückstände zweimal mit je 250 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden über 50 g Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter Normaldruck abdestilliert und das Rohprodukt

durch fraktionierte Vakuumdestillation über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne (Sdp.: 80 - 84 °C, 0.01 mbar) gereinigt.

Ausbeute: 48,31 g (84 % d. Th.)

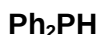
### **Dicyclohexylphosphan-Boran**



Zu 9.71 g (49 mmol) Dicyclohexylphosphan in 50 ml THF werden bei 0 °C innerhalb von 30 Minuten 50 ml einer 1.0 M (50 mmol) Boran-THF-Komplex Lösung getropft. Die Lösung wird für zwei Stunden bei 0° C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der farblose Rückstand aus 150 ml *n*-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 9.56 g (92 % d. Th.)

### **Diphenylphosphan**



In einem auf -40 °C abgekühlten Dreihalskolben (4 l) werden 2.5 l flüssiges Ammoniak eingefüllt und portionsweise 46.0 g (2.00 mol) Natrium hinzugegeben. Nach einer Stunde Rühren werden 262.0 g (1.00 mol) Triphenylphosphan hinzugegeben. Im Verlauf von zwei Stunden erfolgt ein Farbumschlag von blau nach rot. Nach einer weiteren Stunde gibt man 130.0 g (2.43 mol) Ammoniumchlorid hinzu. Der Ammoniak wird durch langsames Erwärmen auf Raumtemperatur entfernt und der verbleibende farblose Rückstand mit Diethylether (1 x 1 l, 2 x 300 ml) extrahiert. Man destilliert den Hauptanteil des Diethylethers unter Normaldruck ab und führt mit dem Rückstand eine fraktionierte Vakuumdestillation über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne durch (Sdp.: 110 °C, p = 0.01mbar).

Ausbeute: 153.2 g (82 % d. Th.)

### **Phenylmethylphosphan**



Im einem auf -40 °C gekühlten Dreihalskolben wird 1l Ammoniak eingefüllt und portionsweise 23.0 g (1.00 mol) Natrium hinzugefügt. Nach 45 Minuten werden 131.1 g (0.50 mol) Triphenylphosphan zugegeben und für eine Stunde gerührt. Anschließend werden 26.7 g (0.50 mol) Ammoniumchlorid hinzugegeben und eine weitere Stunde gerührt.

Nachdem 71.0 g (0.50 mol) Methyljodid langsam zugetropft wurden wird für eine weitere Stunde gerührt um dann erneut 23.0 g (1.00 mol) Natrium hinzuzugeben. Nach einer Stunde werden 53.5 g (1.00 mol) Ammoniumchlorid hinzugefügt. Nach dem Verdampfen des Ammoniaks wird der Rückstand mit Diethylether (1 x 500 ml, 2 x 250 ml) extrahiert. Der Diethylether wird abdestilliert und das Produkt anschließend über eine Vigreux-Kolonne (20 cm) fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 44.7 g (72 % d. Th.)

### Phenylphosphan

### $\text{PhPH}_2$

Zu einer auf 0 °C abgekühlten Suspension von 14.0 g (369 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 800 ml Diethylether wird im Verlauf von 140 Minuten eine Lösung von 100.0 g (559 mmol) Dichlorphenylphosphan in 200 ml Diethylether getropft. Die Suspension wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsansatz wird erneut auf 0 °C abgekühlt und vorsichtig mit 100 ml (1.20 mol) konzentrierter Salzsäure hydrolysiert. Die Etherphase wird abgegossen und der Rückstand dreimal mit je 250 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden über 50 g Natriumsulfat getrocknet. Man destilliert den Hauptanteil des Diethylethers über eine 50 cm lange Vigreux-Kolonne ab und führt mit dem Rückstand eine fraktionierte Destillation über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne durch.

Ausbeute: 43,0 g (70 % d. Th.)

### Tris(diethylamino)phosphan

### $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$

Zu 3.3 l (31.8 mol) Diethylamin in 4 l *n*-Hexan werden bei -78 °C 436 ml (5.0 mol) Phosphortrichlorid getropft. Im Zeitraum von 4 Stunden wird das Reaktionsgemisch unter starkem Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und die Amminiumsalze durch Zugabe von 2 l Wasser aufgelöst. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel über eine Kolonne unter Normaldruck abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Vakuumdestillation über eine Vigreux-Kolonne (30 cm) gereinigt (Sdp.: 40 - 50 °C, ca. 1 mbar).

Ausbeute: 980.0 g (79 % d. Th.)

### 9.3.2 Synthese der Iodaromaten

#### 3-Iodanilin-hydrochlorid $\text{IC}_6\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}$

49.81 g (227.4 mmol) 3-Iodanilin werden mit 200 ml (1.2 mol) halbkonzentrierter Salzsäure versetzt und für eine Stunde kräftig gerührt. Die ausgefallene Substanz wird abfiltriert und aus 300 ml Wasser unter Zusatz von 25 ml 35%-iger Salzsäure umkristallisiert und getrocknet.

Ausbeute: 46,70 g (80 % d. Th.)

#### N,N-Dimethyl-N'-(3-iodphenyl)guanidin $\text{IC}_6\text{H}_4\text{NHC}(\text{NH}_2)\text{NMe}_2$

Man versetzt 44.6 g (174 mmol) 3-Iodanilin-hydrochlorid mit 13.5 g (192 mmol) Dimethylcyanamid und taucht das Gemisch in ein auf 150 °C geheiztes Ölbad ein. Es erfolgt eine heftige Umsetzung zum Guanidiniumchlorid. Nach 2 Minuten werden unter weiterem Erhitzen 175 ml Wasser zugesetzt. Die gelbliche Flüssigkeit wird im Eisbad abgekühlt und von den Feststoffen abdekantiert. Nach fünfmaliger Extraktion mit 40 ml Diethylether wird die wäßrige Phase mit konzentrierter Kalilauge bis zum pH-Wert 12 versetzt (Eisbad). Die ausgefallene Guanidiniumbase wird abfiltriert, in 150 ml Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit 20 ml Wasser gewaschen. Nachdem die organische Phase über 15 g Natriumsulfat getrocknet wurde, wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach kurzer Zeit kristallisiert die Verbindung aus.

Ausbeute: 40.3 g (80 % d. Th.)

### 9.3.3 Synthese der Imidazole

#### 2-(4-Fluorphenyl)-1-methylimidazol $\text{MeC}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ L18

11.10 g (50.0 mmol) 4-Fluoriodbenzol, 18.56 g (50.0 mmol) 2-Tri-*n*-butylstannyl-1-methylimidazol und 0.70 g (1.0 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid werden in 60 ml THF gelöst und für 5 Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 85 ml Diethylether aufgenommen und dreimal mit jeweils 70 ml 2 M Salzsäure ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßrigen

Phasen werden mit 50 ml Diethylether gegengeschüttelt, mit verdünnter Natronlauge (25 - 30 g NaOH in 100 ml Wasser) neutralisiert und bei einem pH-Wert von 9 bis 10 dreimal mit jeweils 100 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml verdünnter Natronlauge (pH 9) gegengeschüttelt und über ca. 30 g Magnesiumsulfat-1-hydrat getrocknet. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Die Substanz kristallisiert nach einiger Zeit aus.

Ausbeute: 6.34 g (72 % d. Th.)

|                                |                 |          |           |
|--------------------------------|-----------------|----------|-----------|
| $C_{10}H_9FN_2$ (176.19 g/mol) | ber.: 68.17 % C | 5.15 % H | 15.90 % N |
|                                | gef.: 67.73 % C | 5.20 % H | 16.19 % N |

### 1-Methyl-2-trimethylsilylimidazol    $MeC_3H_2N_2SiMe_3$    L23

Zu 230 ml Diethylether werden 76.9 g (180 mmol) 15%-ige *n*-Butyllithium-Lösung gegeben. Bei 0 °C tropft man 14.8 g (180 mmol) 1-Methylimidazol hinzu und erhitzt für 30 Minuten unter Rückfluß. Anschließend werden 19.6 g (180 mmol) Trimethylsilylchlorid hinzugegeben und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird durch fraktionierte Vakuumdestillation über eine Kurzwegkolonne gereinigt.

Ausbeute: 16.7 g (60 % d. Th.)

### 2-Tri-*n*-butylstannyl-1-methylimidazol    $MeC_3H_2N_2Sn(nBu)_3$    L17

Zu 11.5 g (140 mmol) 1-Methylimidazol in 150 ml THF werden bei -55 °C innerhalb von 25 Minuten 59.8 g (140 mmol) einer 15%-igen *n*-Butyllithium-Lösung getropft. Die Lösung wird langsam auf -15 °C erwärmt und für eine Stunde gerührt. Bei -20 °C wird eine Lösung von 45.6 g (140 mmol) Tri-*n*-butylzinnchlorid in 100 ml Diethylether zügig zugetropft. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 Stunden gerührt. Nach der Abtrennung der Lithiumchlorids wird das Filtrat eingeeengt und der Rückstand durch fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt (Sdp.: 142 - 148 °C,  $p < 0.01$  mbar).

Ausbeute: 43.5 g (84 % d. Th.)

|                                    |                 |          |          |
|------------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{16}H_{32}N_2Sn$ (371.13 g/mol) | ber.: 51.78 % C | 8.69 % H | 7.55 % N |
|                                    | gef.: 51.78 % C | 8.58 % H | 7.41 % N |

### 9.3.4 Synthese der Imidazolium-Salze

#### 9.3.4.1 Methode A: Quarternisierung

##### 1-Ethyl-3-vinyl-imidazolium-iodid $\text{EtC}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{I}$ 35a

Zu einer Lösung von 20.0 g (212.5 mmol) 1-Vinylimidazol in 50 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung bestehend aus 26.0 ml (49.8 g, 319.3 mmol) Ethyliodid und 20 ml Dichlormethan. Die Lösung wird für 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend werden alle flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird aus 20 ml Methanol umkristallisiert; durch Einengen der Mutterlauge können weitere Kristallfraktionen gewonnen werden.

Ausbeute: 36.25 g (68 % d. Th.) farblose Kristalle, Schmp.: 104 - 107 °C

|                                                    |                 |          |           |
|----------------------------------------------------|-----------------|----------|-----------|
| $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2$ (250.08 g/mol) | ber.: 33.62 % C | 4.43 % H | 11.20 % N |
|                                                    | gef.: 33.60 % C | 4.27 % H | 11.31 % N |

##### 1-Methyl-3-vinyl-imidazolium-iodid $\text{MeC}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{I}$

Zu einer Lösung von 20.0 g (212.5 mmol) 1-Vinylimidazol in 80 ml Dichlormethan wird bei 0 °C eine Lösung bestehend aus 15.0 ml (33.2 g; 234.0 mmol) Methyliodid und 30 ml Dichlormethan langsam zugetropft. Die Lösung wird für 1 Stunde bei 0 °C gerührt, anschließend weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann für 1 Stunde unter leichtem Rückfluß erhitzt. Nach abdestillieren aller flüchtigen Anteile im Vakuum bleibt 1-Methyl-3-vinyl-imidazolium-iodid als leicht gelbliches Pulver zurück, das noch für 24 Stunden im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet wird.

Ausbeute: quantitativ, Schmp.: 72 - 74 °C

|                                                 |                 |          |           |
|-------------------------------------------------|-----------------|----------|-----------|
| $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2$ (236.06 g/mol) | ber.: 30.53 % C | 3.84 % H | 11.87 % N |
|                                                 | gef.: 30.38 % C | 3.70 % H | 11.89 % N |

#### 9.3.4.2 Methode B: Ionenaustausch

##### 1-*n*-Butyl-3-methyl-imidazolium-tetraphenylborat $[\text{BMIM}]\text{BPh}_4$ L12

3.03 g (17.4 mmol) 1-*n*-Butyl-3-methyl-imidazolium-chlorid werden in 300 ml Wasser gelöst, auf 0 °C abgekühlt und eine Lösung von 7.13 g (20.8 mmol) Natriumtetraphenylborat in

120 ml Wasser tropfenweise unter starkem Rühren hinzugefügt, wobei eine farblose Substanz ausfällt. Die Mischung wird für 45 Minuten bei 0 °C gerührt, die ausgefallene Substanz wird über eine Nutsche abfiltriert, zweimal mit je 50 ml kaltem Wasser gewaschen und im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet.

Ausbeute: 7.13 g (90 % d. Th.), Schmp.: 112 - 116 °C

|                                   |                 |          |          |
|-----------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{32}H_{35}BN_2$ (458.45 g/mol) | ber.: 83.84 % C | 7.69 % H | 6.11 % N |
|                                   | gef.: 84.12 % C | 8.41 % H | 6.04 % N |

### 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tetraphenylborat [EMIM]BPh<sub>4</sub> 1

3.16 g (21.6 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-chlorid werden in 300 ml Wasser gelöst, auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 8.85 g (25.9 mmol) Natriumtetraphenylborat in 120 ml Wasser versetzt, wobei eine farblose Substanz ausfällt. Die Mischung wird für eine Stunde im Eisbad gerührt. Anschließend wird die ausgefallene Substanz über eine Nutsche abfiltriert, zweimal mit je 25 ml Wasser gewaschen und für 15 Stunden im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet.

Ausbeute: 8.71 g (94% d. Th.), Schmp.: 175 - 178 °C

|                                   |                 |          |          |
|-----------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{30}H_{31}BN_2$ (430.40 g/mol) | ber.: 83.72 % C | 7.26 % H | 6.51 % N |
|                                   | gef.: 84.54 % C | 7.86 % H | 6.43 % N |

### 1-Ethyl-3-vinyl-imidazolium-hexafluorophosphat $EtC_3H_3N_2C_2H_3PF_6$ 35b

Zu einer auf 0 °C abgekühlten Lösung von 20.0 g (80.0 mmol) 1-Ethyl-3-vinyl-imidazolium-iodid (**35a**) in 200 ml Wasser wird eine Lösung aus 21.4 g (88.0 mmol) 60%-iger Hexafluorophosphorsäure und 30 ml Wasser langsam zugetropft, wobei **35b** als farblose Substanz ausfällt. Man rührt die Mischung für 30 Minuten bei 0 °C, saugt das ausgefallene Produkt ab, wäscht fünfmal mit je 10 ml kaltem Wasser neutral und trocknet das Produkt im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) bis zur Gewichtskonstanz (ca. 4 Stunden).

Ausbeute: 14.42 g (67 % d. Th.), Schmp.: 73 - 75 °C

|                                   |                 |          |           |
|-----------------------------------|-----------------|----------|-----------|
| $C_7H_{11}F_6N_2P$ (268.14 g/mol) | ber.: 31.36 % C | 4.13 % H | 10.45 % N |
|                                   | gef.: 31.41 % C | 3.64 % H | 10.47 % N |

## 9.4 Synthese der 2-Imidazolium-Phosphane

### 9.4.1 Methode A: C2-Phosphinierung von ionischen Flüssigkeiten

#### 9.4.1.1 Synthese von 2-Diphenylphosphino-1-*n*-butyl-3-methyl-imidazolium-chlorid **2a**

Eine Lösung von 2.68 g (15.3 mmol) 1-*n*-Butyl-3-methyl-imidazolium-chlorid in 60 ml Dichlormethan wird bei -78 °C im Zeitraum von 15 Minuten mit 6.55 g *n*-Butyllithium-Lösung (15 % in *n*-Hexan, 15.3 mmol) versetzt und für 45 Minuten gerührt. Zu dieser Lösung werden innerhalb von 30 Minuten 3.38 g (15.3 mmol) Diphenylchlorphosphan getropft. Die Lösung wird langsam auf 20 °C erwärmt (5- 6 Stunden) und das ausgefallene Lithiumchlorid mittels einer mit Filter (PTFE) versehenen Spritze abfiltriert. Nachdem die Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert wurden, bleibt **2a** als wachsartiger, farbloser Feststoff im Kolben zurück.

Ausbeute: 5.42 g (99 % d. Th.)

|                                     |                 |          |          |
|-------------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{20}H_{24}N_2PCl$ (358.85 g/mol) | ber.: 66.94 % C | 6.74 % H | 7.81 % N |
|                                     | gef.: 66.47 % C | 6.46 % H | 7.42 % N |

#### 9.4.1.2 Synthese von 2-Diphenylphosphino-1-*n*-butyl-3-methyl-imidazolium-hexafluorophosphat **2b**

Zu 10.24 g (36.0 mmol) 1-*n*-Butyl-3-methyl-imidazolium-hexafluorophosphat in 200 ml Dichlormethan werden bei -78 °C innerhalb von 25 Minuten 15.39 g *n*-Butyllithium-Lösung (15 % in *n*-Hexan, 36.0 mmol) getropft. Nachdem die Lösung für 45 Minuten bei -78 °C gerührt wurde, werden innerhalb von 20 Minuten 7.95 g (36.0 mmol) Diphenylchlorphosphan zugetropft. Die Lösung wird sehr langsam (5 – 6 Stunden) auf 20 °C erwärmt, 12 Stunden gerührt und anschließend dreimal mit je 20 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über 20 g Natriumsulfat getrocknet. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab und trocknet die leicht gelbliche, ölige Substanz im Hochvakuum. Nach einigen Wochen Lagerung wird die Verbindung fest.

Ausbeute: 14.2 g (84 % d. Th.)

|                                        |                 |          |          |           |
|----------------------------------------|-----------------|----------|----------|-----------|
| $C_{20}H_{24}N_2F_6P_2$ (468.36 g/mol) |                 |          |          |           |
|                                        | ber.: 51.29 % C | 5.16 % H | 5.98 % N | 24.34 % F |
|                                        | gef.: 51.35 % C | 5.02 % H | 5.96 % N | 24.57 % F |
|                                        |                 |          |          | 13.23 % P |
|                                        |                 |          |          | 13.30 % P |

#### 9.4.1.3 Synthese von 2-Diphenylphosphino-1-*n*-butyl-3-methyl-imidazolium-*n*-octylsulfat **2c**

4.29 g (12.3 mmol) sehr gut getrocknetes 1-*n*-Butyl-3-methyl-imidazolium-*n*-octylsulfat werden in 90 ml Dichlormethan gelöst, auf -78 °C abgekühlt und innerhalb von 10 Minuten 5.47 g *n*-Butyllithium-Lösung (15 % in *n*-Hexan, 12.8 mmol) hinzuge tropft. Diese Lösung wird für 45 Minuten bei -78 °C gerührt. Anschließend werden 2.72 g (12.3 mmol) Diphenylchlorphosphan innerhalb von 15 Minuten hinzuge tropft. Man erwärmt die Lösung langsam (5 - 6 Stunden) auf 20 °C und fügt unter starkem Rühren 40 ml Wasser hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit wenig Wasser extrahiert und über 10 g Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wird das Filtrat eingeeengt und farblose Rückstand im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet.

Ausbeute: 5.22 g (80 % d. Th.)

|                                       |                 |          |          |          |
|---------------------------------------|-----------------|----------|----------|----------|
| $C_{28}H_{41}N_2O_4PS$ (532.68 g/mol) | ber.: 63.14 % C | 7.76 % H | 5.26 % N | 6.02 % S |
|                                       | gef.: 63.97 % C | 8.50 % H | 5.06 % N | 5.69 % S |

#### 9.4.1.4 Synthese von 2-Diphenylphosphino-1-ethyl-3-methyl-imidazolium-tetraphenylborat **3**

1.65 g (3.8 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tetraphenylborat werden in 80 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf -60 °C abgekühlt, wobei das 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tetraphenylborat wieder ausfällt. Die Rührgeschwindigkeit muß so gewählt werden, daß möglichst kleine Partikel erhalten werden. Innerhalb von 2 Minuten tropft man 1.68 g *n*-Butyllithium-Lösung (15 % in *n*-Hexan, 3.9 mmol) hinzu, wobei eine vollkommen klare Lösung erhalten wird. Man kühlt die Lösung auf -70 °C ab und rührt für 30 Minuten bei dieser Temperatur. Anschließend werden tropfenweise 0.85 g (3.8 mmol) Diphenylchlorphosphan hinzugefügt und die Lösung langsam im Kühlbad erwärmt. Nach Hinzugabe von 20 ml Wasser und 20 ml gesättigte Kochsalzlösung wird kräftig gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, über 15 g Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es bleibt eine farblose Substanz im Kolben zurück die im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet wird.

Ausbeute: 1.96 g (83 % d. Th.)

|                                    |                 |          |          |
|------------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{42}H_{40}BN_2P$ (614.58 g/mol) | ber.: 82.08 % C | 6.56 % H | 4.56 % N |
|                                    | gef.: 82.40 % C | 6.36 % H | 4.09 % N |

## 9.4.2 Methode B: Ionentausch

### 9.4.2.1 Synthese von 2-Diphenylphosphino-1-*n*-butyl-3-methyl-imidazolium-tetraphenylborat **2d**

1.22 g (3.4 mmol) 2-Diphenylphosphino-1-*n*-butyl-3-methylimidazolium-chlorid (**2a**) werden in 100 ml Wasser gelöst und im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Zu der gut gerührten Lösung tropft man eine Lösung von 1.28 g (3.7 mmol) Natriumtetraphenylborat in 20 ml Wasser wobei eine farblose Substanz ausfällt. Die Mischung wird für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Anschließend wird die ausgefallene Substanz abfiltriert, zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen und für 12 Stunden im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.65 g (76 % d. Th.)

|                                    |                 |          |          |
|------------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{44}H_{44}BN_2P$ (642.63 g/mol) | ber.: 82,24 % C | 6,90 % H | 4,36 % N |
|                                    | gef.: 82,31 % C | 7,10 % H | 3,83 % N |

## 9.4.3 Methode C: Quarternisierung

### 9.4.3.1 Synthese des Phosphans **4**

Zu einer auf -78 °C abgekühlten Lösung von 0.84 g (3.14 mmol) Bis(1-Methylimidazol-2-yl)phenylphosphan (**L16**) in 25 ml Dichlormethan wird eine Lösung aus 0.78 g (3.14 mmol) Triethyloxonium-hexafluorophosphat und 5 ml Dichlormethan getropft. Die Lösung wird in 6 bis 7 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 12 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand für 24 Stunden im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet.

Ausbeute: quantitativ

|                                        |                 |          |           |
|----------------------------------------|-----------------|----------|-----------|
| $C_{16}H_{20}F_6N_4P_2$ (444.30 g/mol) | ber.: 43.25 % C | 4.54 % H | 12.61 % N |
|                                        | gef.: 42.13 % C | 4.40 % H | 11.94 % N |

## 9.5 Synthese der Imidazol-phosphane mit *p*-Phenylene-Spacer

### 9.5.1.1 Synthese von 1-Methyl-2-(4-bis-(3,5-xylyl)phosphino)phenylimidazol **5**

Zu einer auf -78 °C abgekühlten Lösung von 1.21 g (5.00 mmol) Bis-(3,5-xylyl)phosphan in 40 ml THF werden 2.14 g einer 15%-igen (5.01 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung getropft. Die Lösung wird kurz auf Raumtemperatur erwärmt, erneut auf -78 °C abgekühlt und eine Lösung von 0.88 g (5.00 mmol) 2-(4-Fluorphenyl)-1-methylimidazol (**L18**) hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 7 Tage bei 20 °C gerührt. Man destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in 20 ml Dichlormethan auf und extrahiert zweimal mit 8 ml kaltgesättigter Natriumchloridlösung. Die organische Phase wird abgetrennt, über 4 g Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird aus 10 ml Ethanol umkristallisiert. Eine Trocknung im Hochvakuum ( $p < 0,01$  mbar) ist erforderlich da die Substanz noch Ethanol enthält. 1-Methyl-2-(4-bis-(3,5-xylyl)phosphino)phenylimidazol wird in Form farbloser Kristalle erhalten.

Ausbeute: 1.05 g (53 % d. Th.)

|                                   |                 |          |          |
|-----------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{26}H_{27}N_2P$ (398.49 g/mol) | ber.: 78.37 % C | 6.83 % H | 7.03 % N |
|                                   | gef.: 77.92 % C | 7.03 % H | 6.95 % N |

### 9.5.1.2 Synthese von 1-Methyl-2-(4-bis-(3,5-xylyl)phosphino)phenylimidazol Hydrochlorid **6**

Zu einer Lösung von 0.728 g (1.83 mmol) 1-Methyl-2-(4-bis-(3,5-xylyl)phosphino)phenylimidazol (**5**) in 5 ml Methanol und 15 ml THF werden 0.92 ml (1.84 mmol) einer 2 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether gegeben. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 10 ml Diethylether verrührt. Der Diethylether wird erneut abdestilliert und Rückstand nochmals, diesmal mit 5 ml Diethylether verrührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Anteile wird 1-Methyl-2-(4-bis(3,5-xylyl)phosphino)phenylimidazol Hydrochlorid in Form eines farblosen Pulvers erhalten.

Ausbeute: quantitativ

|                                     |                 |          |          |
|-------------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{26}H_{28}ClN_2P$ (434.95 g/mol) | ber.: 71.80 % C | 6.49 % H | 6.44 % N |
|                                     | gef.: 71.70 % C | 6.42 % H | 6.01 % N |

### 9.5.1.3 Synthese von 1-Methyl-2-(4-diphenylphosphino)phenylimidazol 7

Zu 2.20 g (12.5 mmol) 2-(4-Fluorphenyl)-1-methylimidazol (**L18**) in 50 ml THF werden unter Eiskühlung 25.0 ml (12.5 mmol) einer 0.5 M Kaliumdiphenylphosphid-Lösung getropft. Man rührt die Lösung für 4 Tage bei Raumtemperatur, destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in 50 ml Dichlormethan auf, extrahiert zweimal mit 20 ml Wasser und trocknet die organische Phase über 5 g Natriumsulfat. Nach Filtration wird das Filtrat eingengt und Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 3.61 g (84 % d. Th.)

|                                   |                 |          |          |
|-----------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{22}H_{19}N_2P$ (342.38 g/mol) | ber.: 77.18 % C | 5.59 % H | 8.18 % N |
|                                   | gef.: 77.11 % C | 5.59 % H | 8.70 % N |

### 9.5.1.4 Synthese von 1,3-Dimethyl-2-(4-diphenylphosphino)phenylimidazolium-tetrafluoroborat 8

Zu einer Lösung von 1.00 g (2.92 mmol) **7** in 30 ml Dichlormethan wird bei -30 °C eine Suspension von 0.43 g (2.92 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in 10 ml Dichlormethan getropft und langsam auf 20 °C erwärmt. Man rührt für weitere zwei Stunden bei 20 °C und zieht anschließend alle flüchtigen Anteile im Vakuum ab. Der farblose feste Rückstand wird zweimal mit ca. 3 ml Diethylether gewaschen und anschließend für 12 Stunden im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.17 g (90 % d. Th.)

|                                       |                 |          |          |
|---------------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{23}H_{22}BF_4N_2P$ (444.22 g/mol) | ber.: 62.19 % C | 4.99 % H | 6.31 % N |
|                                       | gef.: 62.35 % C | 4.47 % H | 6.22 % N |

## 9.6 Synthese der Phosphane mit 1-Imidazolylethyl-Seitenkette

### 9.6.1 Synthese der neutralen Phosphane

#### 9.6.1.1 Synthese des tertiären Phosphans 9

Zu 9.31 g (50.0 mmol) Diphenylphosphan in 150 ml THF werden 0.50 g (5.3 mmol) Kalium-*tert.*-butylat gegeben. Innerhalb von 5 Minuten tropft man 4.71 g (50.0 mmol) 1-Vinylimidazol hinzu. Die rotorange Lösung wird für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, die rote Substanz in 150 ml Benzol aufgenommen und mit 20 ml Wasser versetzt, woraufhin die rote Farbe verschwindet. Die organische Phase wird abgetrennt und über 20 g Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein farbloses Öl im Kolben zurück, das solange mit 5 ml Diethylether verrührt wird, bis sich ein farbloser Feststoff bildet, der aus 25 ml Diethylether umkristallisiert wird.

Ausbeute: 9.14 g (65 % d. Th.)

|                                   |                 |          |          |
|-----------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{17}H_{17}N_2P$ (280.31 g/mol) | ber.: 72.84 % C | 6.11 % H | 9.99 % N |
|                                   | gef.: 72.74 % C | 6.08 % H | 9.55 % N |

#### 9.6.1.2 Synthese des tertiären Phosphans 10

Zu 0.25 g (2.2 mmol) Kalium-*tert.*-butylat werden 30 ml THF und 2.60 g (10.7 mmol) Bis-(3,5-xylyl)phosphan gegeben. Innerhalb von 5 Minuten gibt man 1.26 g (13.4 mmol) 1-Vinylimidazol hinzu. Die Lösung wird für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, die Substanz in 60 ml Dichlormethan aufgenommen und die Lösung zweimal mit 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung und 5 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, über 10 g Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und die Festsubstanz 24 Stunden im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet.

Ausbeute: 3.16 g (88 % d. Th.)

|                                   |                 |          |          |
|-----------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{21}H_{25}N_2P$ (336.42 g/mol) | ber.: 74.98 % C | 7.49 % H | 8.33 % N |
|                                   | gef.: 74.39 % C | 7.63 % H | 8.21 % N |

### 9.6.1.3 Synthese des tertiären Phosphans 11

Zu 0.25 g (2.2 mmol) Kalium-*tert.*-butylat werden 30 ml THF und 2.60 g (10.7 mmol) Bis-(*o*-tolyl)phosphan gegeben. Innerhalb von 5 Minuten werden 1.26 g (13.4 mmol) 1-Vinylimidazol hinzuge tropft. Die Lösung wird für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, die Substanz in 60 ml Dichlormethan aufgenommen und die Lösung zweimal mit 10 ml ges. Natriumchloridlösung und 5 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über 10 g Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und die Festschubstanz 24 Stunden im Hochvakuum ( $p < 0,01$  mbar) getrocknet. Die fest gewordene Substanz wird mit wenig kaltem *n*-Hexan nachgewaschen.

Ausb.: 3.16 g (88 % d. Th.)

|                                   |                 |          |          |
|-----------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{21}H_{25}N_2P$ (336.42 g/mol) | ber.: 74.98 % C | 7.49 % H | 8.33 % N |
|                                   | gef.: 74.39 % C | 7.63 % H | 8.21 % N |

### 9.6.1.4 Synthese des tertiären Phosphans 12

Zu 0.56 g (5.0 mmol) Kalium-*tert.*-butylat werden 60 ml THF und 6.21 g (50.0 mmol) Phenylmethylphosphan gegeben. Innerhalb von 3 Minuten tropft man 4.72 g (50.1 mmol) 1-Vinylimidazol hinzu und rührt die Lösung für 48 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend extrahiert man die organische Phase zweimal mit je 15 ml gesättigter Natriumchloridlösung und trocknet über 5 g Natriumsulfat. Nach Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet. **12** bleibt als farbloses Öl im Kolben zurück.

Ausbeute: 8.85 g (81 % d. Th.)

|                                   |                 |          |           |
|-----------------------------------|-----------------|----------|-----------|
| $C_{12}H_{15}N_2P$ (218.24 g/mol) | ber.: 66.04 % C | 6.93 % H | 12.84 % N |
|                                   | gef.: 66.28 % C | 7.13 % H | 12.96 % N |

### 9.6.1.5 Synthese des tertiären Phosphans 13

Zu einer auf -78 °C abgekühlten Lösung von 5.22 g (26.3 mmol) Dicyclohexylphosphan in 120 ml THF werden 11.70 g (27.4 mmol) 15%-ige *n*-Butyllithium-Lösung hinzuge tropft. Man entfernt das Kältebad, rührt die Lösung für 30 Minuten und kühlt wieder auf -78 °C ab. Anschließend wird eine Lösung aus 2.50 g (26.6 mmol) 1-Vinylimidazol und 2.5 ml THF hinzuge tropft, innerhalb von 4 bis 5 Stunden auf 20 °C erwärmt und für weitere 12 Stunden gerührt. Anschließend gibt man 2 ml Methanol, 20 ml ges. Natriumchlorid-Lösung und 15 ml Wasser hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt, nochmals mit 15 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über 20 g Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration werden alle flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert und das Produkt aus 15 ml *n*-Pentan umkristallisiert. Die farblosen Kristalle werden im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet.

Ausbeute: 4.29 g (56 % d. Th.)

|                                   |       |           |           |          |
|-----------------------------------|-------|-----------|-----------|----------|
| $C_{17}H_{29}N_2P$ (292.40 g/mol) | ber.: | 69.83 % C | 10.00 % H | 9.58 % N |
|                                   | gef.: | 69.83 % C | 10.31 % H | 9.44 % N |

### 9.6.1.6 Synthese des sekundären Phosphans 15

Zu 0.90 g (7.4 mmol) Kalium-*tert.*-butylat in 200 ml THF werden 8.73 g (79.3 mmol) Phenylphosphan gegeben. Im Zeitraum von 20 Minuten werden 7.46 g (79.3 mmol) 1-Vinylimidazol bei 20 °C hinzuge tropft. Die Lösung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, die rote Festsubstanz in 200 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 20 ml Wasser extrahiert, wodurch sie sich fast vollständig entfärbt. Nach Trocknung der Lösung über 30 g Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt im Vakuum ( $p < 0.01$  mbar) über eine Kolonne fraktionierend destilliert (Sdp.: 140 °C ( $p < 0.01$  mbar)).

Ausbeute: 6.46 g farblose Flüssigkeit (40% d. Th.)

|                                   |       |           |          |           |
|-----------------------------------|-------|-----------|----------|-----------|
| $C_{11}H_{13}N_2P$ (204.21 g/mol) | ber.: | 64.70 % C | 6.42 % H | 13.72 % N |
|                                   | gef.: | 65.02 % C | 6.51 % H | 13.60 % N |

### 9.6.1.7 Synthese des tertiären Phosphans 16

Zu 1.00 g (8.9 mmol) Kalium-*tert.*-butylat in 170 ml THF werden 5.40 g (49.0 mmol) Phenylphosphan gegeben und 9.42 g (100.1 mmol) 1-Vinylimidazol zügig hinzugetropft. Die Lösung wird für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend destilliert man alle flüchtigen Anteile im Vakuum ab, gibt 20 ml Benzol, 20 ml Wasser und 200 ml Dichlormethan zu. Die organische Phase wird abgetrennt und über 15 Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration werden alle flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert und das Produkt im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet.

Ausbeute: 11.33 g (77 % d. Th.)

|                                   |                 |          |           |           |
|-----------------------------------|-----------------|----------|-----------|-----------|
| $C_{16}H_{19}N_4P$ (298.33 g/mol) | ber.: 64.42 % C | 6.42 % H | 18.78 % N | 10.38 % P |
|                                   | gef.: 64.52 % C | 6.18 % H | 18.76 % N | 9.90 % P  |

### 9.6.1.8 Synthese des tertiären Phosphans 17

Zu 3.12 g (26.8 mmol) Cyclohexylphosphan in 120 ml THF werden bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  2.87 g (6.7 mmol) 15%-ige *n*-Butyllithium-Lösung hinzugefügt. Die Lösung wird für 5 Minuten gerührt und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Anschließend werden 5.06 g (53.7 mmol) 1-Vinylimidazol hinzugetropft. Die Lösung wird in 4 - 5 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 12 Stunden gerührt. Zur Lösung werden 2 ml Methanol hinzugefügt, kurz gerührt und danach alle flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 100 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 5 ml Wasser und 15 ml gesättigter Natriumchloridlösung extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, über 15 g Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. **17** bleibt als farblose, hochviskose Flüssigkeit im Kolben zurück.

Ausbeute: 7.25 g (89 % d. Th.)

|                                   |                 |          |           |
|-----------------------------------|-----------------|----------|-----------|
| $C_{16}H_{25}N_4P$ (304.38 g/mol) | ber.: 63.14 % C | 8.28 % H | 18.41 % N |
|                                   | gef.: 62.70 % C | 8.12 % H | 18.59 % N |

### 9.6.1.9 Synthese des ditertiären Phosphans **18**

1.58 g (14.1 mmol) Kalium-*tert.*-butylat und 4.65 g (32.7 mmol) 1,2-Diphosphinobenzol in 100 ml THF werden mit 13.25 g (140.8 mmol) 1-Vinylimidazol versetzt und für 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration werden alle flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit 20 ml Wasser versetzt und mit 20 ml Benzol und 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die wäßrigen Phase wird mit 20 g Natriumchlorid versetzt und mit 200 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Man trennt die organische Phase ab und trocknet sie über 12 g Natriumsulfat. Nach entfernen aller flüchtigen Anteile im Vakuum bleibt **18** als hochviskose Flüssigkeit im Kolben zurück, das für weitere 24 Stunden im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) bei 60 °C getrocknet wird.

Ausbeute: 9.58 g (52 % d. Th.)

|                                     |                 |          |
|-------------------------------------|-----------------|----------|
| $C_{26}H_{32}N_8P_2$ (518.54 g/mol) | ber.: 60.22 % C | 6.22 % H |
|                                     | gef.: 60.54 % C | 6.20 % H |

### 9.6.1.10 Synthese des tritertiären Phosphans **19**

Zu einer Lösung von 2.58 g (10.0 mmol) Bis(3-phosphinopropyl)phenylphosphan in 40 ml THF werden bei -60 °C 1.12 g (2.6 mmol) 15%-ige *n*-Butyllithium-Lösung gegeben. Die Lösung wird für 10 Minuten gerührt, auf -50 °C erwärmt und 3.84 g (40.8 mmol) 1-Vinylimidazol hinzugetropft. Man erwärmt die Lösung langsam auf Raumtemperatur (Dauer ca. 5 Stunden) und rührt für weitere zwei Tage. Anschließend extrahiert man mit 15 ml gesättigter Natriumchloridlösung, 5 ml Wasser und erneut mit 15 ml gesättigter Natriumchloridlösung. Die abgetrennte organische Phase wird über 5 g Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand zweimal mit jeweils 10 ml Diethylether gewaschen. **19** bleibt als reine, farblose, hochviskose Flüssigkeit im Kolben zurück die nochmals für 24 Stunden im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet wird.

Ausbeute: 4.76 g (75 % d. Th.)

|                                     |                 |          |
|-------------------------------------|-----------------|----------|
| $C_{32}H_{45}N_8P_3$ (634.68 g/mol) | ber.: 60.56 % C | 7.15 % H |
|                                     | gef.: 59.88 % C | 7.61 % H |

## 9.6.2 Synthese der Hydrochloride/bromide mit 1-Imidazoliummethyl-Seitenkette

### 9.6.2.1 Synthese der Hydrobromide 20, 21, 22, 24 und 25

Zu einer methanolischen Lösung der Phosphane **10** - **13**, **17** und **19** werden 3 ml Wasser und eine stöchiometrische Menge 3 M Bromwasserstoffsäure hinzuge tropft. Nach kurzem Rühren werden alle flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert, 5 ml Wasser hinzugefügt und erneut abdestilliert. Im Anschluß werden alle Substanzen im Hochvakuum bei 100 °C getrocknet.

**20:** Ansatz: 0.52 g (1.55 mmol) **10** in 5 ml Methanol  
 0.51 ml (1.55 mmol) 3 N HBr  
 Umkristallisation: aus 3 ml Ethanol  
 Ausbeute: 0.45 g farblose Kristalle (ca. 59 % d. Th.)  
 $C_{21}H_{26}BrN_2P$  (417.33 g/mol) ber.: 60.44 % C 6.28 % H 6.71 % N  
 gef.: 59.96 % C 6.83 % H 6.63 % N

**21:** Ansatz: 1.41 g (6.46 mmol) **12** in 5 ml Methanol  
 2.15 ml (6.50 mmol) 3 N HBr  
 Ausbeute: quantitativ  
 $C_{12}H_{16}BrN_2P$  (299.15 g/mol) ber.: 48.18 % C 5.39 % H 9.36 % N  
 gef.: 48.08 % C 5.75 % H 8.95 % N

**22:** Ansatz: 0.95 g (3.25 mmol) **13** in 5 ml Methanol  
 1.10 ml (3.30 mmol) 3 N HBr  
 Ausbeute: quantitativ  
 $C_{17}H_{30}BrN_2P$  (373.32 g/mol) ber.: 54.70 % C 8.10 % H 7.50 % N  
 gef.: 54.08 % C 8.42 % H 7.61 % N

**24:** Ansatz: 0.82 g (2.69 mmol) **17** in 5 ml Methanol  
 1.80 ml (5.40 mmol) 3 N HBr  
 Umkristallisation: aus 10 ml Ethanol  
 Ausbeute: 0.88 g farblose Kristalle (70 % d. Th.)  
 $C_{16}H_{27}Br_2N_4P$  (466.20 g/mol) ber.: 41.22 % C 5.84 % H 12.02 % N  
 gef.: 40.89 % C 6.04 % H 11.68 % N

**25:** Ansatz: 0.64 g (1.01 mmol) **19** in 5 ml Methanol  
 1.35 ml (4.05 mmol) 3 N HBr  
 Ausbeute: quantitativ  
 $C_{32}H_{49}Br_4N_8P_3$  (958.33 g/mol) ber.: 40.11 % C 5.15 % H 11.69 % N  
 gef.: 40.06 % C 5.21 % H 11.26 % N

### 9.6.2.2 Synthese des Hydrochlorids **23a**

0.50 g (1.68 mmol) **16** werden mit 3.5 ml 1 N (3.50 mmol) Salzsäure verrührt bis eine klare Lösung erhalten wird. Alle flüchtigen Anteile werden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet. Durch Umkristallisation aus Ethanol wird **23a** in Form farbloser Kristalle erhalten.

Ausbeute: 0.32 g (51 % d. Th.)

$C_{16}H_{21}Cl_2N_4P$  (371.25 g/mol) ber.: 51.76 % C 5.70 % H 15.09 % N  
 gef.: 51.21 % C 5.42 % H 14.94 % N

### 9.6.2.3 Synthese des Hydrobromids **23b**

1.35 g (12.0 mmol) Kalium-*tert.*-butylat und 8.75 g (79.5 mmol) Phenylphosphan werden in 200 ml THF gelöst, mit 14.97 g (159.0 mmol) 1-Vinylimidazol versetzt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das THF wird im Vakuum abdestilliert und der verbleibende Rückstand in 170 ml Dichlormethan aufgenommen. Die Dichlormethanphase wird zweimal mit je 10 ml Wasser extrahiert. Die wäßrigen Extrakte werden verworfen. Anschließend wird

die Dichlormethanphase zweimal mit je 80 ml 2 N (320 mmol) Bromwasserstoffsäure extrahiert. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit 50 ml Dichlormethan gewaschen. Man destilliert alle flüchtigen Anteile bei 60° C im Vakuum ab und trocknet den Rückstand für 48 Stunden im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar). Durch Umkristallisation aus 80 ml Ethanol und erneuter Trocknung der Substanz im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) wird **23b** in Form farbloser Kristalle erhalten.

Ausbeute: 18.43 g (50 % d. Th.)

|                                       |                 |          |           |
|---------------------------------------|-----------------|----------|-----------|
| $C_{16}H_{21}Br_2N_4P$ (460.15 g/mol) | ber.: 41.76 % C | 4.60 % H | 12.18 % N |
|                                       | gef.: 41.61 % C | 4.72 % H | 11.83 % N |

### 9.6.3 Synthese des Phosphanoxids 14

0.41 g (1.5 mmol) **9** werden in 1 ml Ethanol gelöst, mit einer Lösung von 0.2 ml (6.5 mmol) 30%-ige Wasserstoffperoxidlösung in 1 ml Wasser versetzt und 2 Stunden gerührt. Nach abziehen aller flüchtigen Anteile im Vakuum wird die Substanz im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet.

Ausbeute: quantitativ

|                                    |                 |          |
|------------------------------------|-----------------|----------|
| $C_{17}H_{17}N_2OP$ (296.31 g/mol) | ber.: 68.91 % C | 5.78 % H |
|                                    | gef.: 67.91 % C | 6.17 % H |

### 9.6.4 Synthese der Phosphansulfide 26, 29 und 32

Die Phosphane **9**, **12** und **16** werden in Toluol oder Benzol gelöst, mit der stöchiometrischen Menge an Schwefel versetzt, für kurze Zeit bei 20 °C gerührt und für 30 Minuten zum Sieden erhitzt. **26** wird nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum durch Umkristallisation aus 30 ml Benzol im Form farbloser Kristalle erhalten. Das in den Kristallen enthaltene Benzol kann durch Trocknung im Hochvakuum bei 80 °C ( $p < 0.01$  mbar) entfernt werden. **29** bleibt nach Filtration der Lösung und anschließendem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum, als hochviskose Flüssigkeit, im Kolben zurück. **32** fällt beim Abkühlen der Lösung in Form farbloser Kristalle aus und wird abfiltriert.

- 20:** Ansatz: 8.66 g (30.9 mmol) **9** in 40 ml Toluol  
 1.00 g (31.0 mmol) Schwefel  
 Ausbeute: 8.17 g (68 % d. Th. für  $C_{17}H_{17}N_2PS \cdot 0.5 C_6H_6$ )  
 $C_{17}H_{17}N_2PS \cdot 0.5 C_6H_6$  (390.48 g/mol)  
 ber.: 68.36 % C   5.74 % H   7.97 % N   9.12 % S  
 gef.: 67.26 % C   5.89 % H   8.17 % N   9.26 % S
- 29:** Ansatz: 3.220 g (14.75 mmol) **12** in 20 ml Benzol  
 0.473 g (14.75 mmol) Schwefel  
 Ausbeute: Quantitativ  
 $C_{12}H_{15}N_2PS$  (250.30 g/mol)  
 ber.: 57.58 % C   6.04 % H   11.19 % N   12.81 % S  
 gef.: 57.83 % C   6.08 % H   11.23 % N   12.95 % S
- 32:** Ansatz: 11.33 g (38.0 mmol) **16** in 80 ml Toluol  
 1.22 g (38.0 mmol) Schwefel  
 Ausbeute: 11.21 g (89 % d. Th.)  
 $C_{16}H_{19}N_4PS$  (330.39 g/mol)  
 ber.: 58.17 % C   5.80 % H   16.96 % N   9.37 % P   9.70 % S  
 gef.: 58.52 % C   5.75 % H   16.78 % N   9.20 % P   9.60 % S

## 9.6.5 Quarternisierung der Phosphansulfide **26**, **29** und **32**

### 9.6.5.1 Synthese des kationischen Phosphansulfids **27**

Zu einer Lösung von 3.47 g (11.1 mmol) **26** in 25 ml Acetonitril werden bei 0 °C 1.58 g (11.1 mmol) Methyljodid gegeben. Die Lösung wird innerhalb von 2 Stunden auf 20 °C erwärmt und weitere 24 Stunden gerührt. Alle flüchtigen Anteile werden im Vakuum abdestilliert und die Substanz wird für 12 Stunden im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet.

Ausbeute: quantitativ

$C_{18}H_{20}IN_2PS$  (454.31 g/mol)   ber.: 47.59 % C   4.44 % H   6.17 % N   7.06 % S  
 gef.: 47.43 % C   4.28 % H   6.54 % N   6.91 % S

### 9.6.5.2 Synthese der kationischen Phosphansulfide **30** und **33**

Die Phosphane **29** und **32** werden in Dichlormethan gelöst und bei -78 °C mit einer Lösung von Triethyloxonium-hexafluorophosphat in Dichlormethan versetzt. Im Zeitraum von 7 Stunden wird das Reaktionsgemisch langsam auf 20 °C erwärmt und für weitere 24 Stunden gerührt. **30** wird durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und anschließender Trocknung im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) rein erhalten. **33** fällt im Verlauf der Reaktion aus der Lösung aus und wird abfiltriert und getrocknet.

**30:** Ansatz: 1.60 g (6.40 mmol) **29** in 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 1.59 g (6.40 mmol) Et<sub>3</sub>OPF<sub>6</sub> in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 Ausbeute: quantitativ  
 C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S (424.32 g/mol)  
 ber.: 39.63 % C 4.75 % H 6.60 % N 7.56 % S  
 gef.: 39.57 % C 5.12 % H 6.37 % N 7.37 % S

**33:** Ansatz: 1.92 g (5.82 mmol) **32** in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 2.89 g (11.64 mmol) Et<sub>3</sub>OPF<sub>6</sub> in 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 Ausbeute: 3.23 g (82 % d. Th.)  
 C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>F<sub>12</sub>N<sub>4</sub>P<sub>3</sub>S (678.44 g/mol)  
 ber.: 35.41 % C 4.31 % H 33.60 % F 8.26 % N 13.70 % P 4.73 % S  
 gef.: 35.51 % C 4.34 % H 33.40 % F 8.31 % N 13.63 % P 4.71 % S

## 9.6.6 Reduktion der Phosphansulfide **27**, **30** und **33**

### 9.6.6.1 Darstellung der Raney-Nickel Aufschlammung

Da die zu reduzierenden Phosphansulfide in Wasser unlöslich sind, wird eine Aufschlammung von Raney-Nickel in Methanol hergestellt. Zur Bereitung der Aufschlammung wird käufliches, in Wasser suspendiertes Raney-Nickel durch Filtration über eine Fritte unter Schutzgas weitgehend vom Wasser befreit, dreimal mit Methanol gewaschen und anschließend in Methanol aufgeschlämmt. Es ist darauf zu achten, daß nicht trocken gesaugt wird und der Flüssigkeitsspiegel immer etwas über dem Raney-Nickel liegt.

### 9.6.6.2 Synthese der kationischen Phosphane **28b**, **31** und **34** durch Reduktion mit Raney-Nickel

Die Phosphansulfide **27**, **30** und **33** werden in Acetonitril gelöst, zu einer gut gerührten Aufschlämmung von Raney-Nickel in Methanol/Acetonitril getropft und für 4 Stunden gerührt. Anschließend wird die Lösung mit einer mit Filter (PTFE, 0,45 µm Porengröße) versehenen Spritze abfiltriert. Alle flüchtigen Anteile werden im Vakuum abdestilliert und die verbleibenden Substanzen für mindestens 24 Stunden im Hochvakuum ( $p < 0,01$  mbar) getrocknet.

|             |           |                                                   |          |          |          |
|-------------|-----------|---------------------------------------------------|----------|----------|----------|
| <b>28b:</b> | Ansatz:   | 4.90 g (10.8 mmol) <b>27</b> in 40 ml Acetonitril |          |          |          |
|             |           | 19.80 g Raney-Nickel in 100 ml Acetonitril        |          |          |          |
|             | Ausbeute: | 3.22 g (70 % d. Th.)                              |          |          |          |
|             |           | $C_{18}H_{20}IN_2P$ (422.25 g/mol)                |          |          |          |
|             |           | ber.: 51.20 % C                                   | 4.77 % H | 6.63 % N | 0.00 % S |
|             |           | gef.: 48.16 % C                                   | 4.44 % H | 6.58 % N | 0.00 % S |
|             |           |                                                   |          |          |          |
| <b>31:</b>  | Ansatz:   | 2.29 g (5,40 mmol) <b>30</b> in 5 ml Acetonitril  |          |          |          |
|             |           | 10.0 g Raney-Nickel in 50 ml Acetonitril          |          |          |          |
|             | Ausbeute: | 1.67 g (79 % d. Th.)                              |          |          |          |
|             |           | $C_{14}H_{20}F_6N_2P_2$ (392.26 g/mol)            |          |          |          |
|             |           | ber.: 42.87 % C                                   | 5.14 % H | 7.14 % N | 0.00 % S |
|             |           | gef.: 42.49 % C                                   | 5.31 % H | 6.89 % N | 0.00 % S |
|             |           |                                                   |          |          |          |
| <b>34:</b>  | Ansatz:   | 1.37 g (2.02 mmol) <b>33</b> in 10 ml Acetonitril |          |          |          |
|             |           | 15.0 g Raney-Nickel in 60 ml Acetonitril          |          |          |          |
|             | Ausbeute: | 1.10 g (84 % d. Th.)                              |          |          |          |
|             |           | $C_{20}H_{29}F_{12}N_4P_3$ (646.38 g/mol)         |          |          |          |
|             |           | ber.: 37.16 % C                                   | 4.52 % H | 8.67 % N | 0.00 % S |
|             |           | gef.: 37.03 % C                                   | 4.23 % H | 8.28 % N | 0.00 % S |

### 9.6.7 Synthese des kationischen Phosphans 28a durch Quarternisierung

Zu 1.40 g (5.00 mmol) **9** in 20 ml Acetonitril wird bei 0 °C eine Lösung von 0.63 g (5.00 mmol) Dimethylsulfat in 15 ml Acetonitril getropft, langsam auf 20 °C erwärmt und für 12 Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 20 ml Wasser aufgenommen und mit einer Lösung aus 2.45 g (15.0 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat in 20 ml Wasser versetzt wobei eine ölige Substanz ausfällt. Die wäßrige Lösung wird abdekantiert und die ölige Substanz zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen. Die Substanz wird bis auf einen geringen Rückstand in einer Mischung aus 20 ml Ethanol und 5 ml Dichlormethan aufgenommen. Diese Lösung wird auf 0° C abgekühlt, 5 Stunden kräftig gerührt und anschließend vom unlöslichen Rückstand abgetrennt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel im Vakuum wird eine hochviskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 1.05 g (48 % d. Th.), enthält ca. 10 % Phosphoniumsalz

$C_{18}H_{20}F_6N_2P_2$  (440.31 g/mol)

|                 |          |           |          |           |
|-----------------|----------|-----------|----------|-----------|
| ber.: 49.10 % C | 4.58 % H | 25.89 % F | 6.36 % N | 14.07 % P |
| gef.: 49.22 % C | 4.94 % H | 26.20 % F | 6.04 % N | 14.50 % P |

### 9.6.8 Direktsynthese der kationischen Phosphane mit 1-Imidazolium-ethyl-Seitenkette

#### 9.6.8.1 Synthese der kationischen Phosphane 28b, 36, 37 und 38

Zu den in THF gelösten Phosphanen wird Kalium-*tert.*-butylat und 1-Ethyl-3-vinylimidazolium-hexafluorophosphat (**35b**) oder 1-Methyl-3-vinylimidazolium-iodid gegeben. Die Reaktionsgemische werden für 4 Tage unter Lichtausschluß stark gerührt. Nach Beendigung der Reaktion werden 5 - 10 ml gesättigte Natriumchloridlösung zugesetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Alle flüchtigen Anteile werden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit wenig *n*-Hexan und eventuell nochmals mit einer Mischung aus *n*-Hexan und Dichlormethan gewaschen. Danach werden die Substanzen für mehrere Stunden im Hochvakuum bei 50 - 100 °C getrocknet.

- 28b:** Ansatz: 1.99 g (10.8 mmol) Diphenylphosphan in 20 ml THF  
0.11 g (0.98 mmol) Kalium-*tert.*-butylat  
2.52 g (10.8 mmol) 1-Methyl-3-vinyl-imidazolium-iodid  
Ausbeute: 3.45 g (77 % d. Th.)  
 $C_{18}H_{20}IN_2P$  (422.25 g/mol)  
ber.: 51.20 % C   4.77 % H   6.63 % N  
gef.: 51.22 % C   5.06 % H   6.61 % N
- 36:** Ansatz: 1.07 g (5.8 mmol) Diphenylphosphan in 10 ml THF  
0.12 g (1.1 mmol) Kalium-*tert.*-butylat  
1.54 g (5.8 mmol) 1-Ethyl-3-vinyl-imidazolium-hexafluorophosphat  
Ausbeute: 1.86 g (72 % d. Th.)  
 $C_{19}H_{22}F_6N_2P_2$  (454.34 g/mol)  
ber.: 50.23 % C   4.88 % H   6.17 % N  
gef.: 50.50 % C   4.82 % H   5.83 % N
- 37:** Ansatz: 1.25 g (5.2 mmol) Bis-(3,5-xylyl)phosphan in 10 ml THF  
0.12 g (1.1 mmol) Kalium-*tert.*-butylat  
1.38 g (5.2 mmol) 1-Ethyl-3-vinyl-imidazolium-hexafluorophosphat  
Ausbeute: 1.72 g (65 % d. Th.)  
 $C_{23}H_{30}F_6N_2P_2$  (510.44 g/mol)  
ber.: 54.12 % C   5.92 % H   5.49 % N  
gef.: 54.24 % C   5.75 % H   5.09 % N
- 38:** Ansatz: 0.82 g (3.8 mmol) Bis-(*o*-tolyl)phosphan in 10 ml THF  
0.12 g (1.1 mmol) Kalium-*tert.*-butylat  
1.03 g (3.8 mmol) 1-Ethyl-3-vinyl-imidazolium-hexafluorophosphat  
Ausbeute: 1.23 g (67 % d. Th.)  
 $C_{21}H_{26}F_6N_2P_2$  (482.39 g/mol)  
ber.: 52.29 % C   5.43 % H   5.81 % N  
gef.: 52.52 % C   5.42 % H   5.01 % N

### 9.6.8.2 Synthese des kationischen Diphosphans 39

0.42 g (2.96 mmol) 1,2-Diphosphinobenzol in 10 ml THF werden mit 0.20 g (1.78 mmol) Kalium-*tert.*-butylat und 3.17 g (11.84 mmol) 1-Ethyl-3-vinyl-imidazolium-hexafluorophosphat (**35b**) versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Ausschluß von Licht 4 Tage lang stark gerührt. Die untere Phase wird abgetrennt, mit gesättigter Natriumchloridlösung und viermal mit je 5 ml Wasser gewaschen wobei sich ein festes Produkt bildet. Das feste Produkt wird mit wenig *n*-Hexan und nochmals mit 5 ml Ethanol gewaschen, in Aceton aufgenommen und filtriert. Man destilliert alle flüchtigen Anteile im Vakuum ab und trocknet die Substanz für 24 Stunden im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar).

Ausbeute: 2.10 g (58 % d. Th.)

|                                            |                 |          |          |
|--------------------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{34}H_{52}F_{24}N_8P_6$ (1214.64 g/mol) | ber.: 33.62 % C | 4.32 % H | 9.23 % N |
|                                            | gef.: 33.85 % C | 4.10 % H | 9.37 % N |

## 9.7 Synthese der Phosphane mit Imidazolypropyl-Seitenkette

### 9.7.1 Synthese der neutralen Phosphane 40, 41, 42

Die Phosphane werden mit einem 1.5-fachen Überschuß an 1-Allylimidazol und 10 mol % AIBN versetzt und 4 Tage bei 70 - 75 °C gerührt. Die Reaktion wird  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei vollständiger Umsetzung der Phosphane werden alle flüchtigen Komponenten durch 24-stündiges Erhitzen auf 90 °C im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) unter kräftigem Rühren abdestilliert. Beim Erkalten erstarren die Phosphane zu glasartigen Feststoffen.

Ausbeute: quantitativ

|                    |                                     |
|--------------------|-------------------------------------|
| <b>40:</b> Ansatz: | 3.71 g (19.9 mmol) Diphenylphosphan |
|                    | 3.25 g (30.1 mmol) 1-Allylimidazol  |
|                    | 0.30 g (1.8 mmol) AIBN              |
|                    | $C_{18}H_{19}N_2P$ (294.34 g/mol)   |
|                    | ber.: 73.45 % C    6.51 % H         |
|                    | gef.: 73.28 % C    6.54 % H         |

- 41:** Ansatz: 4.27 g (17.6 mmol) Bis-(3,5-xylyl)phosphan  
2.66 g (24.6 mmol) 1-Allylimidazol  
0.30 g (1.8 mmol) AIBN  
 $C_{22}H_{27}N_2P$  (350.44 g/mol)  
ber.: 75.40 % C 7.77 % H  
gef.: 75.06 % C 7.50 % H
- 42:** Ansatz: 4.81 g (24.3 mmol) Dicyclohexylphosphan  
3.94 g (36.4 mmol) 1-Allylimidazol  
0.30 g (1.8 mmol) AIBN  
 $C_{18}H_{31}N_2P$  (306.43 g/mol)  
ber.: 70.55 % C 10.20 % H  
gef.: 70.16 % C 10.50 % H

### 9.7.2 Synthese der Hydrobromide 43 und 44

Zu einer methanolischen Lösung der Phosphane **40** und **41** werden 3 ml Wasser und eine stöchiometrische Menge 3 M Bromwasserstoffsäure hinzuge tropft. Nach kurzem Rühren werden alle flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert, 5 ml Wasser hinzugefügt und erneut abdestilliert. Im Anschluß werden alle Substanzen im Hochvakuum bei 100 °C getrocknet.

- 43:** Ansatz: 0.77 g (2.62 mmol) **40** in 5 ml Methanol  
0.90 ml (2.70 mmol) 3 N HBr  
Umkristallisation: aus 3 ml Ethanol  
Ausbeute: 0.44 g farblose Kristalle (45 % d. Th.)  
 $C_{18}H_{20}BrN_2P$  (375.25 g/mol)  
ber.: 57.61 % C 5.37 % H 7.47 % N  
gef.: 57.22 % C 5.61 % H 7.41 % N
- 44:** Ansatz: 0.95 g (2.71 mmol) **41** in 5 ml Methanol  
0.95 ml (2.85 mmol) 3 N HBr  
Umkristallisation: aus 5 ml Wasser

Ausbeute: 0.88 g farblose Kristalle (75 % d. Th.)

$C_{22}H_{28}BrN_2P$  (431.36 g/mol)

ber.: 61.26 % C    6.54 % H    6.49 % N

gef.: 61.65 % C    7.32 % H    6.39 % N

## 9.8 Synthese von Phosphanen mit 9,9-Dimethylxanthen-Rückgrat

### 9.8.1 Synthese von 9,9-Dimethyl-4,5-diphosphinoxanthen L21

Zu einer auf 0 ° C abgekühlten Suspension von 0.50 g (13.2 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 300 ml Diethylether und zusätzlichen 35 ml (35.0 mmol) einer 1.0 M Lithiumaluminiumhydrid-Diethylether Lösung wird im Verlauf von 90 Minuten eine Lösung von 9.36 g (22.7 mmol) **46** in 60 ml THF hinzuge tropft. Nach der Zugabe wird die Suspension für weitere 12 Stunden bei 20 ° C gerührt. Anschließend wird mit 25 ml Wasser und 40 ml ges. Natriumhydroxid-Lösung hydrolysiert. Man trennt die organische Phase ab und trocknet sie über 20 g Natriumsulfat. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand für 24 Stunden in Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet. 9,9-Dimethyl-4,5-diphosphinoxanthen wird als farblose, hochviskose Flüssigkeit erhalten, die nach 3 bis 4 Tagen Lagerung auskristallisiert.

Ausbeute: 5.33 g (86 % d. Th.)

$C_{15}H_{16}OP_2$  (274.24 g/mol)

ber.: 65.70 % C    5.88 % H

gef.: 66.21 % C    6.20 % H

### 9.8.2 Synthese des Diphosphans 45

Zu einer Lösung von 15.77 g (75.0 mmol) 9,9-Dimethylxanthen und 21.79 g (187.5 mmol) 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (TMEDA) in 150 ml Diethylether werden bei -60 °C innerhalb einer Stunde 80.08 g (187.5 mmol) 15%-ige *n*-Butyllithium-Lösung zugetropft. Die Lösung wird langsam auf 20 ° C erwärmt (Dauer: 4 – 5 Stunden) und weitere 12 Stunden gerührt wobei eine dunkelrot gefärbte Lösung mit einem farblosen Feststoff erhalten wird. Diese Suspension wird innerhalb von 60 Minuten zu einer auf -78° C abgekühlten Lösung von

39.51 g (187.5 mmol) Bis(diethylamino)chlorphosphan in 150 ml *n*-Pentan getropft. Die Reaktionsmischung wird im Verlauf von 4 bis 5 Stunden auf 20 °C erwärmt und für weitere 12 Stunden gerührt. Man destilliert alle flüchtigen Anteile im Vakuum ab und trocknet die erhaltenen Feststoffe für 24 Stunden im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar). Anschließend werden die Feststoffe mit 500 ml *n*-Pentan und nochmals mit 100 ml *n*-Pentan extrahiert. Die Extrakte werden vereinigt und das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Durch Umkristallisation aus 40 ml *n*-Pentan können bis zu 1 cm große, farblose, monokline Kristalle von **45** erhalten werden. Durch Einengen der Mutterlauge läßt sich weitere Substanz gewinnen.

Ausbeute: 27.88 g (67 % d. Th.)

|                                      |                 |          |           |
|--------------------------------------|-----------------|----------|-----------|
| $C_{31}H_{52}N_4OP_2$ (558.73 g/mol) | ber.: 66.64 % C | 9.38 % H | 10.03 % N |
|                                      | gef.: 66.64 % C | 9.57 % H | 10.17 % N |

### 9.8.3 Synthese des Tetrachlordiphosphans **46**

Zu einer Lösung von 32.68 g (58.5 mmol) **45** in 600 ml *n*-Pentan tropft man bei 0 °C innerhalb von 45 Minuten 248 ml (496 mmol) einer 2 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether und rührt für weitere 2 Stunden bei 20 °C. Anschließend werden alle flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert und die verbleibenden Feststoffe für 12 Stunden im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet, bevor die Feststoffe in einer Soxlet-Apparatur unter Verwendung einer aus Glasfasern bestehenden Extraktionshülse, die zuvor 24 Stunden bei 150 °C getrocknet wurde, einer dreitägigen Extraktion mit 800 ml *n*-Pentan unterzogen werden. Nachdem das *n*-Pentan im Vakuum abdestilliert wurde bleibt **46** als staubtrockener, farbloser Rückstand im Kolben zurück.

Ausbeute: 18.48 g (77 % d. Th.)

|                                       |                 |          |          |
|---------------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{15}H_{12}Cl_4OP_2$ (412.02 g/mol) | ber.: 43.73 % C | 2.94 % H | 0.00 % N |
|                                       | gef.: 43.96 % C | 3.17 % H | 0.00 % N |

### 9.8.4 Synthese des ditertiären Phosphans 47

0.76 g (2.77 mmol) 9,9-Dimethyl-4,5-diphosphinoxanthen und 0.12 g (1.07 mmol) Kalium-*tert.*-butylat werden in 10 ml THF gelöst, mit 1.05 g (11.1 mmol) 1-Vinylimidazol versetzt und für 6 Tage bei 20 °C gerührt. Danach wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Zum Rückstand werden 1 ml Wasser, 4 ml gesättigte Natriumchloridlösung und 30 ml Dichlormethan hinzugefügt und gut gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 5 ml gesättigter Natriumchloridlösung extrahiert und über 4 g Natriumsulfat getrocknet. Man destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab, wäscht den Rückstand mit wenig *n*-Hexan und trocknet ihn im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) bei 60 °C.

Ausbeute: 1.42 g (79 % d. Th.)

|                                      |                 |          |
|--------------------------------------|-----------------|----------|
| $C_{35}H_{40}N_8OP_2$ (650.70 g/mol) | ber.: 64.60 % C | 6.20 % H |
|                                      | gef.: 64.65 % C | 6.12 % H |

### 9.8.5 Synthese des kationischen Diphosphans 48

Zu 0.71 g (2.61 mmol) 9,9-Dimethyl-4,5-diphosphinoxanthen und 0.20 g (1.78 mmol) Kalium-*tert.*-butylat in 15 ml THF werden 2.80 g (10.44 mmol) 1-Ethyl-3-vinylimidazolium-hexafluorophosphat (**35b**) hinzugefügt. Die Mischung wird unter Ausschluß von Licht 4 Tage kräftig gerührt. Anschließend wird die untere Phase abgetrennt und mit 20 ml Dichlormethan versetzt. Man wäscht beide Phasen dreimal mit je 5 ml Wasser (3 Phasen-System), nimmt die untere Phase in 25 ml Acetonitril auf, wäscht erneut mit 5 ml Wasser und trocknet die organische Phase über 3 g Natriumsulfat. Nach Filtration werden alle flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert. **48** wird als ganz schwach gelb-braun gefärbtes Pulver rein erhalten.

Ausbeute: 1.55 g (44 % d. Th.)

|                                             |                 |          |          |
|---------------------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{43}H_{60}F_{24}N_8OP_6$ (1346.81 g/mol) | ber.: 38.35 % C | 4.49 % H | 8.32 % N |
|                                             | gef.: 38.93 % C | 3.81 % H | 8.39 % N |

### 9.8.6 Synthese des Diphosphans 49

Zu einer auf 0 ° C gekühlten Lösung von 5.06 g (12.28 mmol) **46** in 45 ml THF werden im Zeitraum von 3 Minuten 7.59 g (49.22 mmol) 1-Methyl-2-trimethylsilylimidazol getropft und für weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem alle flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert wurden, wird der verbleibende Rückstand wieder mit 45 ml THF versetzt und kurz zum Sieden erhitzt. Man engt die Lösung auf die Hälfte ein und rührt für eine Stunde bei Raumtemperatur. Die ausgefallene farblose Substanz wird abfiltriert, zweimal mit jeweils 4 ml kaltem THF nachgewaschen und im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet.

Ausbeute: 4.64 g (64 % d. Th.)

|                                      |                 |          |           |
|--------------------------------------|-----------------|----------|-----------|
| $C_{31}H_{32}N_8OP_2$ (594.60 g/mol) | ber.: 62.62 % C | 5.42 % H | 18.85 % N |
|                                      | gef.: 62.49 % C | 5.48 % H | 18.79 % N |

### 9.8.7 Synthese des kationischen Diphosphans 50

Eine Lösung von 0.567 g (2.285 mmol)  $Et_3OPF_6$  in 15 ml Dichlormethan wird zu einer auf -50 ° C abgekühlten Lösung von 1.358 g (2.284 mmol) **49** in 30 ml Dichlormethan getropft und im Verlauf von 12 Stunden auf 20 ° C erwärmt. Nach weiteren 5 Stunden Rühren werden alle flüchtigem Anteile im Vakuum abdestilliert. Der farblose Rückstand wird für eine Stunde im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet.

Ausbeute: quantitativ, Reinheit ca. 90 % (NMR)

|                                         |                 |          |           |
|-----------------------------------------|-----------------|----------|-----------|
| $C_{33}H_{37}F_6N_8OP_3$ (768.62 g/mol) | ber.: 51.57 % C | 4.85 % H | 14.58 % N |
|                                         | gef.: 50.72 % C | 4.98 % H | 14.29 % N |

### 9.8.8 Synthese des kationischen Diphosphans 51

Eine Lösung von 0.845 g (3.406 mmol)  $\text{Et}_3\text{OPF}_6$  in 10 ml Dichlormethan wird zu einer auf  $-50^\circ\text{C}$  abgekühlten Lösung von 0.500 g (0.841 mmol) **49** in 10 ml Dichlormethan getropft. In einem Zeitraum von 12 Stunden wird die Lösung auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt und für weitere 48 Stunden gerührt. Der ausgefallene farblose Feststoff wird abfiltriert, gründlich mit Dichlormethan gewaschen und für 12 Stunden im Hochvakuum ( $p < 0.01\text{ mbar}$ ) getrocknet.

Ausbeute: 0.884 g (81 % d. Th.)

|                                                                                |                 |          |          |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $\text{C}_{39}\text{H}_{52}\text{F}_{24}\text{N}_8\text{OP}_6$ (1290.70 g/mol) | ber.: 36.29 % C | 4.06 % H | 8.68 % N |
|                                                                                | gef.: 36.29 % C | 4.07 % H | 8.81 % N |

### 9.8.9 Synthese des kationischen Diphosphans 52a

Zu einer Lösung von 0.942 g (1.584 mmol) **49** in 3 ml Methanol werden 5 ml Diethylether und 3.17 ml (6.34 mmol) einer 2 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether getropft. Nach erfolgter Zugabe wird kurz zum Sieden erhitzt und alle flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert. Es werden nochmals 5 ml Diethylether hinzugefügt und abermals alle flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert. **52a** bleibt als farblose Festsubstanz im Kolben zurück.

Ausbeute: quantitativ

|                                                                             |                 |          |           |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------|-----------|
| $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{OP}_2$ (740.44 g/mol) | ber.: 50,29 % C | 4,90 % H | 15,13 % N |
|                                                                             | gef.: 49.92 % C | 5.24 % H | 14.79 % N |

### 9.8.10 Synthese des kationischen Diphosphans 52b

Eine Lösung von 0.470 g (0.635 mmol) **52a** in 10 ml Wasser wird tropfenweise mit einer Lösung von 0.561 g (3.049 mmol) Kaliumhexafluorophosphat in 12 ml Wasser versetzt. Anschließend werden 70 ml Dichlormethan hinzugefügt und kräftig gerührt. Man trennt die organische Phase ab, wäscht mit 5 ml Wasser und trocknet über 3 g Natriumsulfat. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der farblose Feststoff im Hochvakuum ( $p < 0.01\text{ mbar}$ ) getrocknet.

Ausbeute: 0.651 g (87 % d. Th.)

|                                             |                 |          |          |
|---------------------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{31}H_{36}F_{24}N_8OP_6$ (1178.48 g/mol) | ber.: 31.59 % C | 3.08 % H | 9.51 % N |
|                                             | gef.: 31.14 % C | 2.96 % H | 9.23 % N |

### 9.8.11 Synthese des kationischen Diphosphans 53a

1.27 g (4.63 mmol) 9,9-Dimethyl-4,5-diphosphinoxanthen, 5.70 g (19.7 mmol) N,N-Dimethyl-N'-(3-iodphenyl)guanidin und 393 mg (0.38 mmol) Trisbenzylidenacetondipalladium(0) Chlorform-Addukt werden in 25 ml Dimethylformamid gelöst und für 24 Stunden auf 110 - 120 °C erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im siedenden Wasserbad unter vermindertem Druck abdestilliert und der gelbbraune Rückstand im Hochvakuum ( $p < 0,01$  mbar) getrocknet.

Ausbeute: quantitativ

$C_{51}H_{64}I_4N_{12}OP_2$  (1430.71 g/mol)

### 9.8.12 Synthese des kationischen Diphosphans 53b

Eine Mischung aus 0.871 g (1.11 mmol) **55** und 2.00 g (28.59 mmol) Dimethylcyanamid wird in ein auf 155 °C geheiztes Ölbad eingetaucht. Es erfolgt eine heftige Umsetzung zum Guanidiniumchlorid, daß sich als Feststoff am Gefäßboden absetzt. Der Feststoff wird fein zermahlen und für weitere 3 Stunden mit dem überschüssigen Dimethylcyanamid bei 155 °C gerührt. Anschließend wird das überschüssige Dimethylcyanamid abdekantiert und der Feststoff mehrmals mit Diethylether gewaschen, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.176 g (99 % d. Th.)

|                                              |                 |          |           |
|----------------------------------------------|-----------------|----------|-----------|
| $C_{51}H_{64}Cl_4N_{12}OP_2$ (1064.91 g/mol) | ber.: 57.52 % C | 6.06 % H | 15.78 % N |
|                                              | gef.: 57.69 % C | 6.21 % H | 15.33 % N |

### 9.8.13 Synthese des kationischen Diphosphans 53c

0.591 g (0.555 mmol) **53b** werden in 10 ml Wasser gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0.400 g (2.454 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat in 5 ml Wasser versetzt. Anschließend werden 70 ml Dichlormethan hinzugefügt und stark gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 5 ml Wasser gewaschen und über 3 g Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und die Substanz mit Diethylether verrieben. Nachdem alle flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert wurden, wird der Rückstand im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet.

Ausbeute: 0.552 g (66 % d. Th.)

|                                                |                 |          |           |
|------------------------------------------------|-----------------|----------|-----------|
| $C_{51}H_{64}F_{24}N_{12}OP_6$ (1502.95 g/mol) | ber.: 40.76 % C | 4.29 % H | 11.18 % N |
|                                                | gef.: 40.79 % C | 4.21 % H | 10.75 % N |

### 9.8.14 Synthese des Diphosphans 54

Zu einer Lösung von 4.12 g (10 mmol) **46** in 80 ml THF tropft man bei 0 °C 40 ml (40 mmol) einer 1.0 M Lösung von 3-[Bis(trimethylsilyl)amino]phenylmagnesiumchlorid in THF. Der Reaktionsansatz wird für 6 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert und die Feststoffe im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet. Man verrührt die Feststoffe mit 200 ml *n*-Hexan um das darin enthaltene Produkt zu lösen. Die Magnesium-Salze werden abfiltriert und die Lösung kurz mit 30 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abdekantiert, über 25 g Natriumsulfat getrocknet und alle flüchtigen Anteile aus dem Dekantat durch Destillation im Vakuum entfernt. Das Verrühren des Produktes mit 10 ml Diethylether führt zur Bildung farbloser Kristalle.

Ausbeute: 5.53 g (46 % d. Th.)

|                                            |                 |          |          |
|--------------------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{63}H_{100}N_4OP_2Si_8$ (1216.14 g/mol) | ber.: 62.22 % C | 8.29 % H | 4.61 % N |
|                                            | gef.: 62.33 % C | 8.01 % H | 4.43 % N |

### 9.8.15 Synthese des kationischen Diphosphans 55

3.73 g (3.07 mmol) **54** werden in 50 ml Diethylether gelöst. Bei 0 °C gibt man 18.60 ml (37.20 mmol) einer 2.0 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether hinzu, rührt für 10 Minuten, erhitzt kurz zum Sieden und läßt erkalten. Die ausgefallenen farblosen Kristalle werden abfiltriert, zweimal mit jeweils 20 ml Diethylether gewaschen und im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet.

Ausbeute: 2.31 g (96 % d. Th.)

|                                          |                 |          |          |
|------------------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{39}H_{40}Cl_4N_4OP_2$ (784.53 g/mol) | ber.: 59.71 % C | 5.14 % H | 7.14 % N |
|                                          | gef.: 59.51 % C | 5.25 % H | 6.84 % N |

## 9.9 Synthese der carboxylierten Cyclohexylphosphane und ihrer Komplexverbindungen

### 9.9.1 Synthese von 2-Diphenylphosphino-1-cyclohexancarbonsäuremethylester **56** (rac)

Zu 14.3 g (77.0 mmol) Diphenylphosphan in 100 ml Toluol und 0.90 g (8.0 mmol) Kalium-*tert.*-butylat werden bei 0 °C 11.2 g (80.0 mmol) 1-Cyclohexen-1-carbonsäuremethylester getropft. Die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 24 Stunden gerührt. Anschließend setzt man 20 ml Wasser zu und neutralisiert den Reaktionsansatz mit 16.0 ml (8.0 mmol) 0.5 M Salzsäure. Die organische Phase wird abgetrennt, über 10 g Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand aus 120 ml Methanol umkristallisiert, abfiltriert, mit 20 ml Methanol gewaschen und im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet.

Ausbeute: 17.4 g (69 % d. Th.)

|                                   |                 |          |
|-----------------------------------|-----------------|----------|
| $C_{20}H_{23}O_2P$ (326.38 g/mol) | ber.: 73.60 % C | 7.10 % H |
|                                   | gef.: 73.69 % C | 6.95 % H |

### 9.9.2 Synthese von 2-Diphenylphosphino-1-cyclohexancarbonsäure **57** (rac)

1.96 g (6.0 mmol) des Esters **56** (rac) und 0.70 g (10.6 mmol) 85%-iges Kaliumhydroxid werden in 50 ml Ethanol und 15 ml Wasser gelöst und für 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 40 ml Wasser aufgenommen und filtriert. Die freie Säure wird durch Zugabe von 0.5 M Salzsäure (stark sauer, pH 1 - 2) ausgefällt, abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen und im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet. Bei Bedarf kann aus Methanol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 1.51 g (81 % d. Th.)

|                                   |                 |          |
|-----------------------------------|-----------------|----------|
| $C_{19}H_{21}O_2P$ (312.35 g/mol) | ber.: 73.06 % C | 6.78 % H |
|                                   | gef.: 73.18 % C | 6.97 % H |

### 9.9.3 Synthese des Palladium(II)dichloro-Komplexes **58**

0.653 g (2.00 mmol) des Phosphans **56** (rac) und 0.326 g (1.00 mmol) Kaliumtetrachloropalladat werden vorgelegt und mit 30 ml Dichlormethan und 10 ml Methanol versetzt. Die Mischung wird für fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert und die Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der gelbe Rückstand wird mit wenig Diethylether verrührt, abfiltriert und im Hochvakuum ( $p < 0.01$  mbar) getrocknet.

Ausbeute: 0.771 g (93 % d. Th.)

|                                           |                 |          |
|-------------------------------------------|-----------------|----------|
| $C_{40}H_{46}Cl_2O_4P_2Pd$ (830.08 g/mol) | ber.: 57.88 % C | 5.59 % H |
|                                           | gef.: 57.52 % C | 5.54 % H |

### 9.9.4 Synthese der Palladiumkomplexe (R),(R,S)-**59** und (R),(S,R)-**59**

Eine Lösung von 2.90 g (5.00 mmol) der Komplexverbindung (R,R)-**L23** und 3.29 g (10.08 mmol) des Phosphans **56** (rac) in 25 ml Dichlormethan wird für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der

gelbe Rückstand wird mit 10 ml Diethylether verrührt, abfiltriert, mit 10 ml Diethylether nachgewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.59 g (91 % d. Th.)

|                                        |                 |          |          |
|----------------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{30}H_{37}ClNO_2PPd$ (616.48 g/mol) | ber.: 58.45 % C | 6.05 % H | 2.27 % N |
|                                        | gef.: 58.62 % C | 6.02 % H | 2.21 % N |

### 9.9.5 Synthese der Palladiumkomplexe (S),(R,S)-61 und (S),(S,R)-61

6.70 g (8.76 mmol) der Komplexverbindung (S,S)-**L24** und 5.61 g (17.95 mmol) des Phosphans **57** (rac) werden in 120 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 Minuten werden 2.36 g Triethylamin hinzugefügt und weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 250 ml Dichlormethan versetzt, dreimal mit jeweils 80 ml Wasser extrahiert, über 15 g Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Anschließend werden alle flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert. Der leicht gelbliche Rückstand wird mit 25 ml Diethylether verrührt, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 9.74 g (90 % d. Th.)

|                                      |                 |          |          |
|--------------------------------------|-----------------|----------|----------|
| $C_{33}H_{36}NO_2PPd$ (616.05 g/mol) | ber.: 64.34 % C | 5.89 % H | 2.27 % N |
|                                      | gef.: 64.13 % C | 5.57 % H | 2.30 % N |

### 9.9.6 Diastereomerentrennung von (S),(R,S)-61 und (S),(S,R)-61

9.50 g (15.4 mmol) des Diastereomerengemisches aus (S),(R,S)-**61** und (S),(S,R)-**61** werden in 60 ml Dichlormethan und 100 ml Diethylether gelöst, filtriert und mit zusätzlichen 150 ml Diethylether versetzt. Nach zwei Tagen werden die Kristalle (1. Fraktion: 5.03 g) abfiltriert. Die Lösung wird auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt und mit 20 ml Diethylether versetzt. Am folgenden Tag wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es werden 3.25 g (5.28 mmol) (S),(S,R)-**61** mit 87 % de als gelbliches Pulver erhalten. Die erste Kristallfraktion wird in 32 ml Dichlormethan gelöst und mit 100 ml Diethylether versetzt. Nach 24 Stunden werden die ausgefallenen Kristalle (2. Fraktion: 3.75 g) abfiltriert, in 23 ml Dichlormethan gelöst und mit 82 ml Diethylether versetzt. Nach 24 Stunden werden die Kristalle abfiltriert (3. Fraktion: 2.83 g) und aus einem Dichlormethan/Essigsäureethylester-

Gemisch (1:1) umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 2.42 g (3.93 mmol) (S),(R,S)-**61** mit 98 % de als hellgelbes Pulver erhalten.

Ausbeuten: 3.25 g (S),(S,R)-**61** ( $[\alpha]_{20}^D = +234.4^\circ$  (c = 1.0, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 87 % de) 68 % d. Th.

2.42 g (S),(R,S)-**61** ( $[\alpha]_{20}^D = -55.8^\circ$  (c = 1.0, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 98 % de) 51 % d. Th.

### 9.9.7 Synthese der Palladiumkomplexe (S),(R,S)-**62** und (S),(S,R)-**62**

Eine Lösung von 6.12 g (8.00 mmol) der Komplexverbindung (S,S)-**L24** und 5.22 g (16.00 mmol) des Phosphans **56** (rac) in 100 ml Dichlormethan wird für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der gelbe Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: quantitativ

|                                                                      |                 |          |          |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------|----------|----------|
| C <sub>34</sub> H <sub>39</sub> ClNO <sub>2</sub> PPd (666.54 g/mol) | ber.: 61.27 % C | 5.90 % H | 2.10 % N |
|                                                                      | gef.: 61.05 % C | 5.98 % H | 2.07 % N |

### 9.9.8 Diastereomerentrennung von (S),(R,S)-**62** und (S),(S,R)-**62**

10.23 g des Diastereomerengemisches aus (S),(R,S)-**62** und (S),(S,R)-**62** werden mit 65 ml Diethylether versetzt, kurz erhitzt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die unlöslichen Kristalle werden abfiltriert (3.80 g), mit 12 ml Diethylether versetzt, für 5 Stunden gerührt, erneut abfiltriert und zweimal mit 1.5 ml Diethylether nachgewaschen (3.56 g kristallines Produkt). Die abfiltrierte Festsubstanz wird mit 15 ml Diethylether versetzt und für 24 Stunden gerührt. Anschließend werden die unlöslichen Kristalle abermals abfiltriert, mit 3 ml Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 2.38 g (3.57 mmol) (S),(S,R)-**62** mit 97 % de als gelbliches Pulver erhalten.

Ausbeute: 2.38 g (S),(S,R)-**61** ( $[\alpha]_{20}^D = -216.6^\circ$  (c = 1.0, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 97 % de) 47 % d. Th.

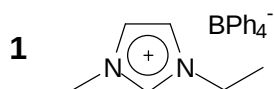
### 9.9.9 Freisetzung des chiralen Liganden (S,R)-56

Eine Lösung von 1.22 g (1.83 mmol) des Palladiumkomplexes (S),(S,R)-**62** wird tropfenweise mit 0.40 ml (5.98 mmol) Ethylendiamin versetzt, kurz erwärmt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird der ausgefallene Feststoff durch Filtration vollständig entfernt. Alle flüchtigen Anteile werden im Vakuum abdestilliert. Der farblose Rückstand wird für 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

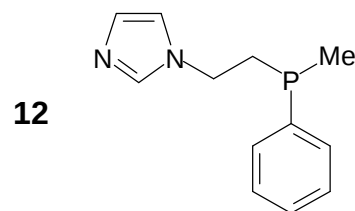
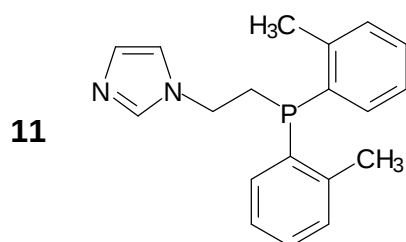
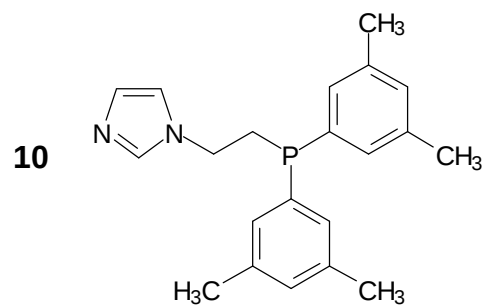
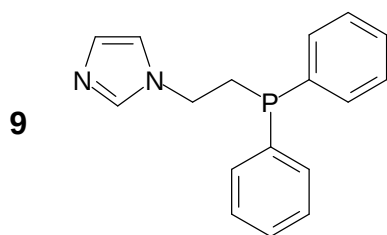
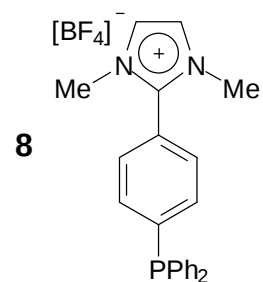
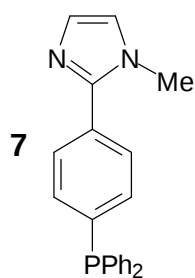
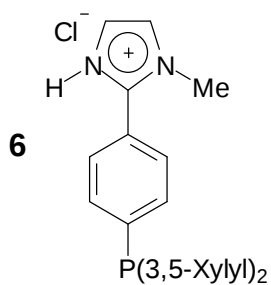
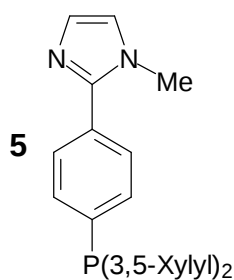
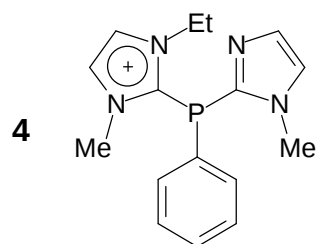
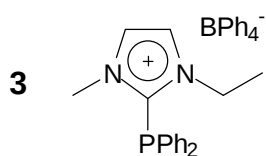
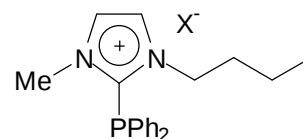
Ausbeute: 0.59 g (S,R)-**56** ( $[\alpha]_{20}^D = -57.2^\circ$  (c = 1.0, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 97 % ee) 99 % d. Th.

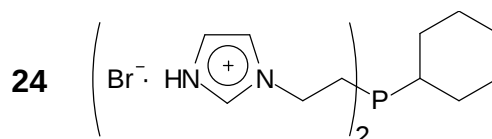
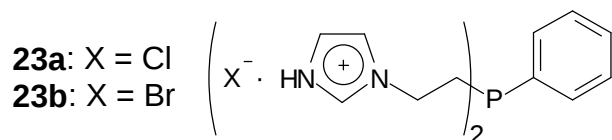
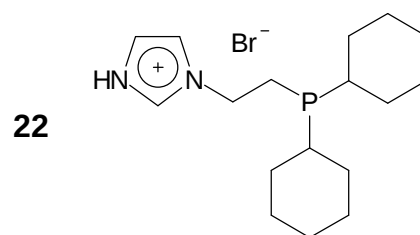
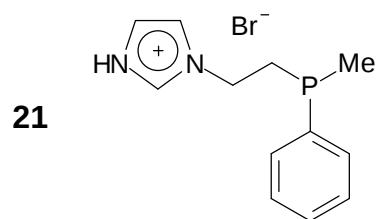
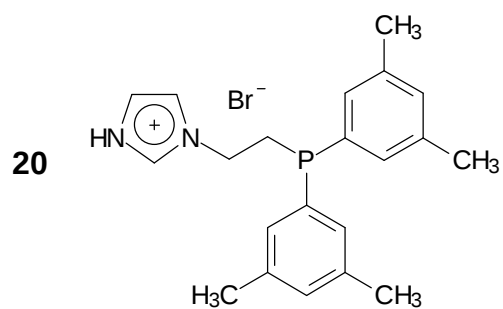
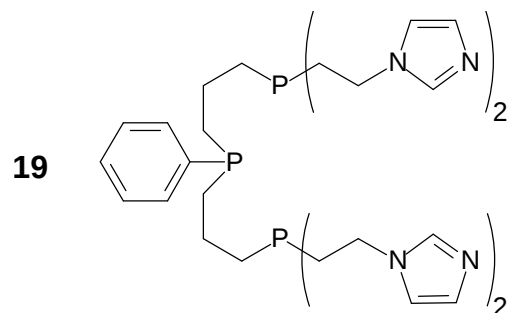
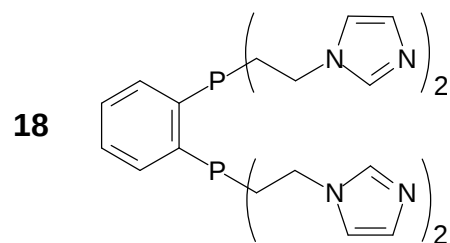
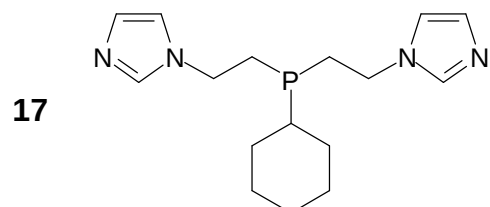
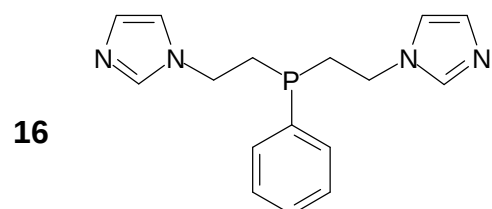
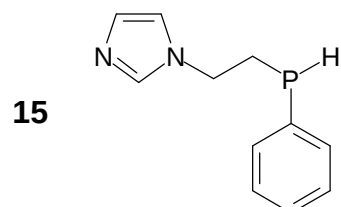
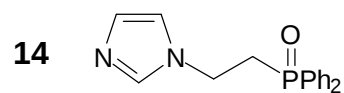
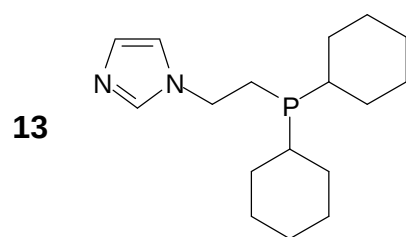
C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>P (326.38 g/mol)

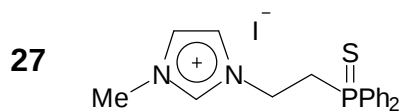
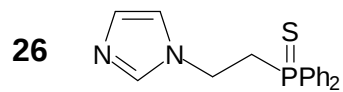
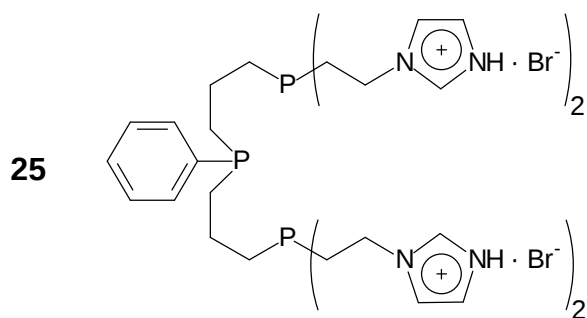
## 10 Verzeichnis der Verbindungen



**2a:** X = Cl  
**2b:** X = PF<sub>6</sub>  
**2c:** X = OctSO<sub>4</sub>  
**2d:** X = BPh<sub>4</sub>

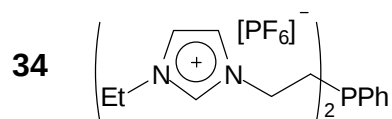
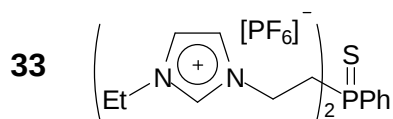
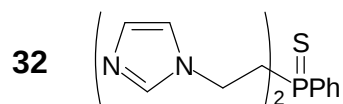
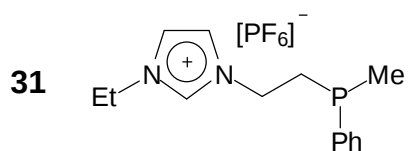
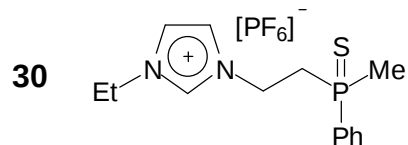
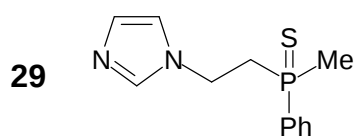
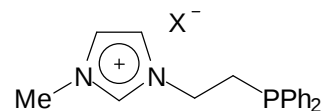






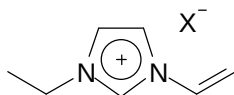
**28a:** X = PF<sub>6</sub><sup>-</sup>

**28b:** X = I



**35a:** X = I

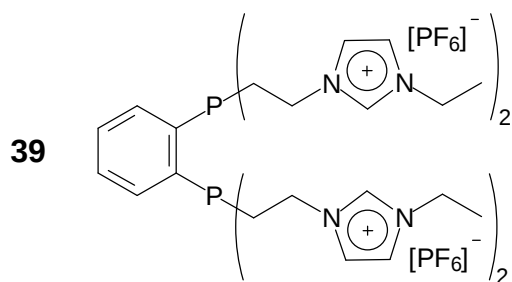
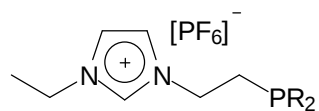
**35b:** X = PF<sub>6</sub><sup>-</sup>



**36:** R = Ph

**37:** R = (3,5-Xylyl)

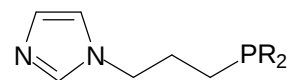
**38:** R = (o-Tolyl)



**40:** R = Ph

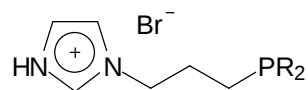
**41:** R = (3,5-Xylyl)

**42:** R = Cy

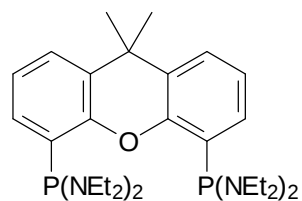


**43:** R = Ph

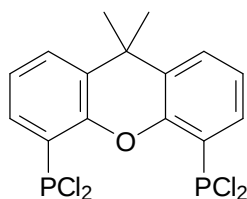
**44:** R = (3,5-Xylyl)



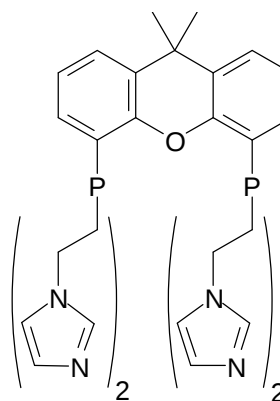
**45**



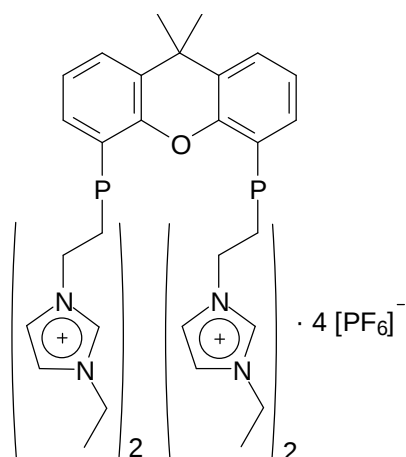
46



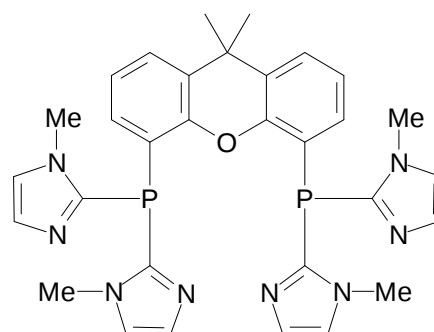
47



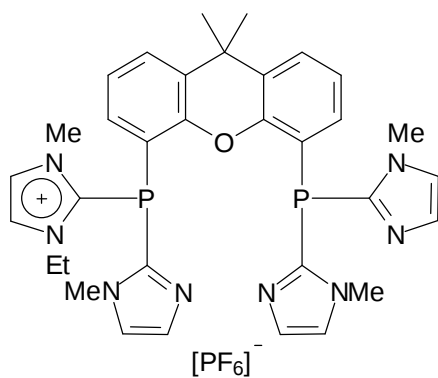
48



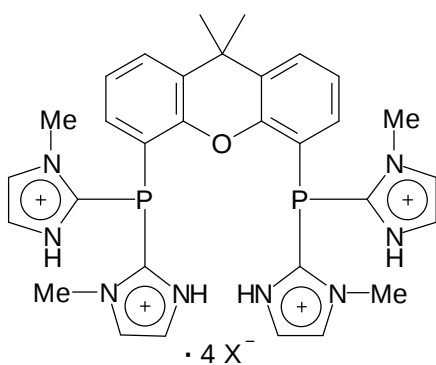
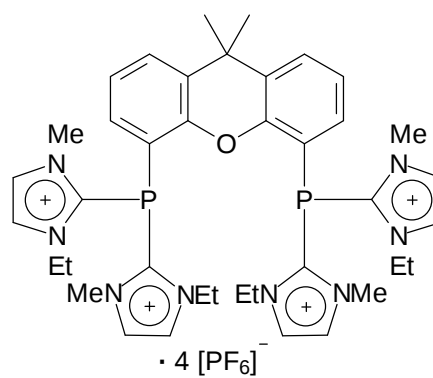
49



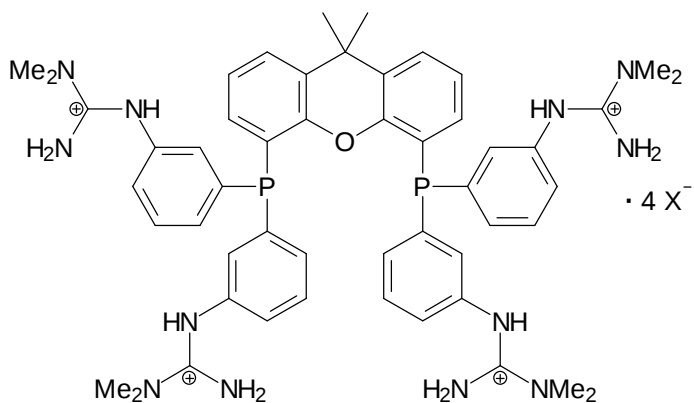
50



51



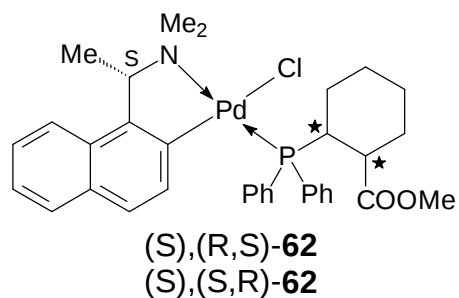
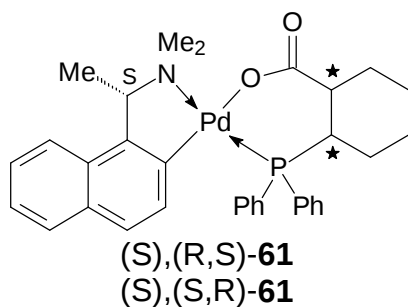
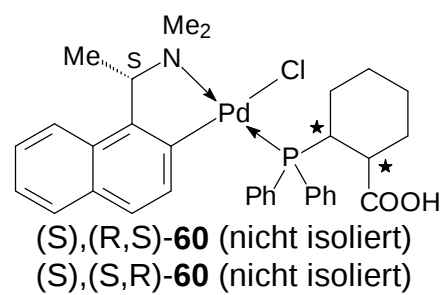
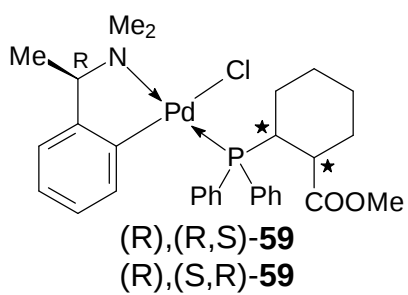
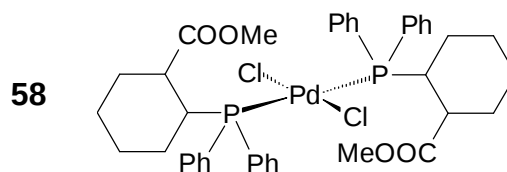
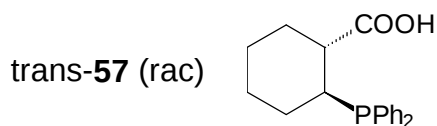
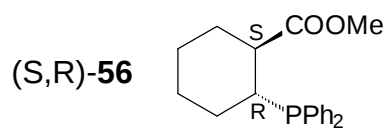
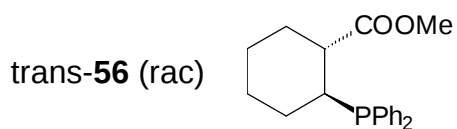
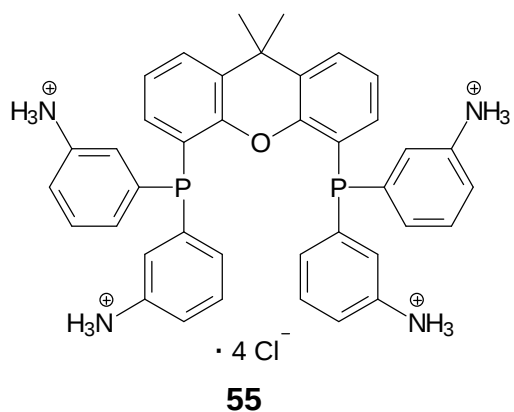
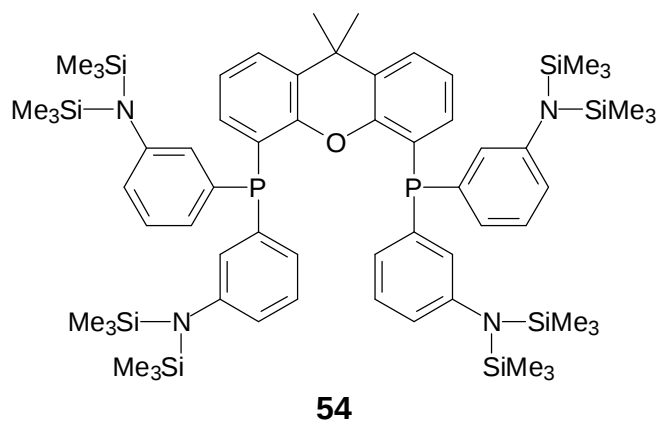
52a: X = Cl

52b: X = PF<sub>6</sub>

53a: X = I

53b: X = Cl

53c: X = PF<sub>6</sub>



## 11 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.*, 1993, **105**, 1588 – 1609.
- <sup>2</sup> B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Organomet. Catalysis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 2004, 2nd Edition.
- <sup>3</sup> B. Cornils, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 1709 – 1711.
- <sup>4</sup> R. T. Smith, M. C. Baird, *Trans. Met. Chem.*, 1981, **6**, 197 – 198.
- <sup>5</sup> R. T. Smith, M. C. Baird, *Inorg. Chim. Acta*, 1982, **62**, 135 – 139.
- <sup>6</sup> G. Peiffer, S. Chhan, A. Bendayan, B. Waegell, J.-P. Zahra, *J. Molec. Catal.*, 1990, **59**, 1 – 9.
- <sup>7</sup> B. Mohr, D. M. Lynn, R. H. Grubbs, *Organometallics*, 1996, **15**, 4317 – 4325.
- <sup>8</sup> R. T. Smith, R. K. Ungar, L. J. Sanderson, M. C. Baird, *Organometallics*, 1983, **2**, 1138 – 1144.
- <sup>9</sup> M. K. Markiewicz, M. C. Baird, *Inorg. Chim. Acta*, 1986, **113**, 95 – 99.
- <sup>10</sup> S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1958, 276.
- <sup>11</sup> E. G. Kuntz, Fr. Pat. 2314910 (20.06.1975), Rhône-Poulenc Industries.
- <sup>12</sup> E. G. Kuntz, *Chemtech*, 1987, 570 – 575.
- <sup>13</sup> B. Cornils, E. Wiebus, *Chemtech*, 1995, 33 – 38.
- <sup>14</sup> G. Protzmann, K.-D. Wiese, *DGMK-Konferenz „Synthesis Gas Chemistry“*, Dresden 2000.
- <sup>15</sup> O.-A. Neumüller, *Römpps Chemie-Lexikon*, Franckh'sche Verlagshandlung, W. Keller & Co., Stuttgart, 1988, 8. Auflage, Band 6, 4604 – 4607.
- <sup>16</sup> A. Buhling, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. W. Elgersma, *J. Molec. Catal. A: Chemical*, 1997, **116**, 297 – 308.
- <sup>17</sup> Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1715 – 1716.
- <sup>18</sup> Y. Chauvin, S. Einloft, H. Olivier, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34**, 1149 – 1155.
- <sup>19</sup> J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 965 – 967.
- <sup>20</sup> J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. De Long, D. Haworth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 299 – 300.
- <sup>21</sup> P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. De Souza, J. Dupont, *Polyhedron*, 1996, **15**, 1217 – 1219.
- <sup>22</sup> Y. Chauvin, L. Mußmann, H. Olivier, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 2941 – 2943.
- <sup>23</sup> Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, *Chemtech*, 1995, 26 – 30.
- <sup>24</sup> K. R. Seddon, *Kinetics and Catalysis*, 1996, **37**, 693 – 697.
- <sup>25</sup> K. R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1997, **68**, 351 – 356.
- <sup>26</sup> P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.*, 2000, **112**, 3927 – 3945.
- <sup>27</sup> S. Sugden, H. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, 1929, 1291 – 1298.
- <sup>28</sup> I.-M. Herfort, H. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.*, 1991, 27 – 31.
- <sup>29</sup> F. H. Hurley, T. P. Wier Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 1951, **98**, 207 – 212.

- 30 G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8716 – 8719.
- 31 H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 3264 – 3265.
- 32 J. Robinson, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 323 – 327.
- 33 J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 1263 – 1264.
- 34 T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, P. D. Armitage, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2099 – 2100.
- 35 D. Appleby, C. L. Hussey, K. R. Seddon, J. E. Trup, *Nature*, 1986, **323**, 614 – 616.
- 36 J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 480 – 483.
- 37 S. E. Fry, N. J. Pienta, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 6399 – 6400.
- 38 J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, G. A. Broker, W. R. Pitner, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Green Chemistry*, 2002, **4**, 407 – 413.
- 39 P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 1168 – 1178.
- 40 T. Welton, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2071 – 2083.
- 41 L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature*, 1999, **399**, 28 – 29.
- 42 D. Camper, P. Scovazzo, C. Koval, R. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**, 3049 – 3054.
- 43 W. Leitner, *Chem. Unserer Zeit*, 2003, **37**, 32 – 38.
- 44 W. Leitner, *Pure Appl. Chem.*, 2004, **76**, 635 – 644.
- 45 S. S. Moore, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.*, 1982, **47**, 1489 – 1493.
- 46 C. Kimblin, G. Parkin, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 6912 – 6913.
- 47 C. Kimblin, W. E. Allen, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1813 – 1815.
- 48 C. Kimblin, V. J. Murphy, G. Parkin, *Chem. Commun.*, 1996, 235 – 236.
- 49 A. A. Tolmachev, A. A. Yurchenko, A. B. Rozhenko, M. G. Semenova, *Zhurnal Obshchei Khimii*, 1993, **63**, 1911 – 1913.
- 50 N. Kuhn, J. Fahl, D. Bläser, R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1999, **625**, 729 – 734.
- 51 N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis*, 1993, 561 – 562.
- 52 J. Dupont, P. A. Z. Suarez, R. F. De Souza, R. A. Burrow, J.-P. Kintzinger, *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 2377 – 2381.
- 53 O.-A. Neumüller, *Römpps Chemie-Lexikon*, Franckh'sche Verlagshandlung, W. Keller & Co., Stuttgart, 1983, 8. Auflage, Band 3, 2045.
- 54 P. Haake, L. P. Bausher, W. B. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1113 – 1119.
- 55 R. R. Sauers, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 149 – 152.
- 56 A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 361 – 363.
- 57 A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 5530 – 5534.

- 58 S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1993, Band 3, 6 – 11.
- 59 S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1993, Band 3, 84.
- 60 S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1993, Band 3, 147.
- 61 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1991, 4. Auflage, 105.
- 62 S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1993, Band 3, 143 – 145.
- 63 A. A. Tolmachev, A. A. Yurchenko, M. G. Semenova, N. G. Feshchenko, *Zhurnal Obshchei Khimii*, 1993, **63**, 714 – 716.
- 64 S. J. Coote, G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, *Synlett*, 1993, 509 – 510.
- 65 O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **475**, 99 – 111.
- 66 F. Bitterer, O. Herd, A. Hessler, M. Kühnel, K. Rettig, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, S. Nagel, N. Rösch, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 4103 – 4113.
- 67 K. C. Molloy, P. C. Waterfield, M. F. Mahon, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **365**, 61 – 73.
- 68 M. Kosugi, Y. Shimizu, T. Migita, *J. Organomet. Chem.*, 1977, **129**, C36 – C38.
- 69 D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 4992 – 4998.
- 70 T. R. Bailey, *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27**, 4407 – 4410.
- 71 M. E. Campos, R. Jimenez, F. Martinez, H. Salgado, *Heterocycles*, 1995, **40**, 841 – 849.
- 72 L. H. Sarett, D. R. Hoff, D. W. Henry, US Pat. 3682949 (08.08.1972).
- 73 Merck and Co., NL Pat. 6605106 (17.10.1966).
- 74 H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1984, 199.
- 75 H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1984, 532.
- 76 S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1993, Band 3, 135 – 140.
- 77 W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.*, 1996, **2**, 1627 – 1636.
- 78 K. Issleib, R. Kümmel, *J. Organomet. Chem.*, 1965, **3**, 84 – 91.
- 79 S. O. Grim, A. W. Yankowsky, *J. Org. Chem.*, 1977, **42**, 1236 – 1239.
- 80 D. M. Grant, B. V. Cheney, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 5315 – 5318.
- 81 S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1993, Band 3, 127.
- 82 M. D. Gordon, L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 15 – 23.
- 83 M. D. Gordon, L. D. Quin, *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 1690 – 1694.

- 84 J. Schraml, M. Capka, V. Blechta, *Magn. Res. Chem.*, 1992, **30**, 544 – 547.
- 85 J. A. Thomas, T. A. Hamor, *Acta Cryst.*, 1993, **C49**, 355 – 357.
- 86 F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1987, S1 – S19.
- 87 J. Bernstein, R. E. Davies, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 1689 – 1708.
- 88 R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5063 – 5070.
- 89 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 441 – 451.
- 90 L. D. Quin in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, Herausgeber: J. G. Verkade, L. D. Quin, VCH Publishers Inc., Deerfield Beach, Florida, 1987, Band 8, 414.
- 91 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1991, 4. Auflage, 149 – 150.
- 92 J.-R. Llinas, E.-J. Vincent, G. Peiffer, *J. Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, 3209 – 3224.
- 93 B. E. Mann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1972, **1**, 30 – 34.
- 94 M. J. El Ghomari, R. Mokhlisse, C. Laurence, J.-Y. Le Questel, M. Berthelot, *J. Phys. Org. Chem.*, 1997, **10**, 669 – 674.
- 95 T. Allman, R. G. Goel, *Can. J. Chem.*, 1982, **60**, 716 – 722.
- 96 C. A. Streuli, *Anal. Chem.*, 1960, **32**, 985 – 987.
- 97 M. Alei, Jr., L. O. Morgan, W. E. Wageman, T. W. Whaley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 2881 – 2887.
- 98 M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark, J. R. Van Wazer, *P<sup>31</sup> Nuclear Magnetic Resonance*, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1967, Vol. 5, 362 – 364.
- 99 G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Interscience Inc., New York, London, Sydney, Toronto, 1972, Vol. 4, 25 – 27.
- 100 S. R. Gilbertson, X. Wang, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 434 – 435.
- 101 P. W. Coddington, K. A. Kerr, *Acta Cryst.*, 1978, **B34**, 3785 – 3787.
- 102 P. G. Eller, P. W. R. Corfield, *Chem. Commun.*, 1971, 105 – 106.
- 103 C. J. Wilkins, K. Hagen, L. Hedberg, Q. Shen, K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 6352 – 6358.
- 104 B. Ziemer, A. Rabis, H.-U. Steinberger, *Acta Cryst.*, 2000, **C56**, e58 – e59.
- 105 R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1267 – 1268.
- 106 Y.-J. Kim, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 5757 – 5761.
- 107 D. Enders, K. Breuer, J. Runsink, J. H. Teles, *Liebigs Ann.*, 1996, 2019 – 2028.
- 108 R. Faust, B. Böbelt, *Chem. Commun.*, 2000, 919 – 920.
- 109 A. Fürstner, H. Krause, L. Ackermann, C. W. Lehmann, *Chem. Commun.*, 2001, 2240 – 2241.
- 110 A. R. Stiles, F. F. Rust, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3282 – 3284.
- 111 M. M. Rauhut, H. A. Currier, A. M. Semsel, V. P. Wystrach, *J. Org. Chem.*, 1961, **26**, 5138 – 5145.

- 112 A. Heßler, *Dissertation*, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, 1996.
- 113 S. O. Grim, W. McFarlane, E. F. Davidoff, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 781 - 784.
- 114 M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics*, 1995, **14**, 3081 – 3089.
- 115 S. Hillebrand, J. Bruckmann, C. Krüger, M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 75 – 78.
- 116 M. Schreuder Goedheijt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Molec. Catal. A: Chemical*, 1998, **134**, 243 – 249.
- 117 C. C. Brasse, U. Englert, A. Salzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *Organometallics*, 2000, **19**, 3818 – 3823.
- 118 A. Heßler, S. Kucken, O. Stelzer, J. Blotevogel-Baltronat, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **501**, 293 – 302.
- 119 A. Heßler, K. W. Kottsieper, S. Schenk, M. Tepper, O. Stelzer, *Z. Naturforsch.*, 2001, **627**, 1151 – 1156.
- 120 A. Heßler, S. Kucken, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **553**, 39 – 52.
- 121 P. Dierkes, S. Ramdeehul, L. Barloy, A. De Cian, J. Fischer, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. A. Osborn, *Angew. Chem.*, 1998, **110**, 3299 – 3301.
- 122 P. Wasserscheid, H. Waffenschmidt, P. Machnitzki, K. W. Kottsieper, O. Stelzer, *Chem. Commun.*, 2001, 451 – 452.
- 123 P. Machnitzki, private Kommunikation
- 124 L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bregman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 11616 – 11626.
- 125 C. Stuebe, H. P. Lankelma, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 976 – 977.
- 126 J. R. Van Wazer, L. Maier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 811 – 814.
- 127 M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark, J. R. Van Wazer, *P<sup>31</sup> Nuclear Magnetic Resonance*, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1967, Band 5, 241 + 273.
- 128 S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1993, Band 3, 140 – 143.
- 129 R. H. Contreras, J. E. Peralta, *Prog. NMR Spectrosc.*, 2000, **37**, 321 – 425.
- 130 D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 1354 – 1358.
- 131 B. J. Dunne, A. G. Orpen, *Acta. Cryst.*, 1991, **C47**, 345 – 347.
- 132 F. H. Pinkerton, S. F. Thames, *J. Heterocycl. Chem.*, 1972, **9**, 67 – 72.
- 133 G. J. Martin, M. L. Martin, J.-P. Gouesnard, *<sup>15</sup>N-NMR Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981, 3.
- 134 A. Heßler, O. Stelzer, H. Dibowski, K. Worm, F. P. Schmidtchen, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 2362 – 2369.
- 135 A. Heßler, M. Tepper, O. Stelzer, F. P. Schmidtchen, H. Dibowski, H. Bahrmann, M. Riedel, DE 19701245 (23.07.1998), Hoechst AG.
- 136 P. J. Taylor, A. R. Wait, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1986, 1765 – 1770.
- 137 P. Grund, *J. Chem. Educ.*, 1972, **49**, 100 – 103.

- 138 T. Ohwada, A. Itai, T. Ohta, K. Shudo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 7036 – 7041.
- 139 D. A. Baldwin, L. Denner, T. J. Egan, A. J. Markwell, *Acta Cryst.*, 1986, **C42**, 1197 – 1199.
- 140 O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **522**, 69 – 76.
- 141 D. J. Brauer, M. Hingst, K. W. Kottsieper, C. Liek, T. Nickel, M. Tepper, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **645**, 14 – 26.
- 142 H. Waffenschmidt, *Dissertation*, RWTH Aachen, 2000.
- 143 F. H. Jardine, *Polyhedron*, 1982, **1**, 569 – 605.
- 144 R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 4023 – 4027.
- 145 A. A. Oswald, D. E. Hendricksen, R. V. Kastrup, E. J. Mozeleski, *Adv. Chem. Ser.*, 1992, 395.
- 146 C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2956 – 2965.
- 147 C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2953 – 2956.
- 148 C. P. Casey, G. T. Whiteker, *Isr. J. Chem.*, 1990, **30**, 299 – 304.
- 149 P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 2741 – 2769.
- 150 M. Peuckert, W. Keim, *Organometallics*, 1983, **2**, 594 – 597.
- 151 M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 73 – 82.
- 152 K. W. Kottsieper, *Diplomarbeit*, Bergische Universität Wuppertal, 1999.
- 153 S. O. Grim, R. L. Keiter, *Inorg. Chim. Acta*, 1970, **4**, 56 – 60.
- 154 G. Baliman, H. Motschi, P. S. Pregosin, *Inorg. Chim. Acta*, 1977, **23**, 191 – 197.
- 155 A. Immirzi, A. Musco, *Inorg. Chim. Acta*, 1977, **25**, L41 – L42.
- 156 T. Bartik, T. Himmler, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **293**, 343 – 351.
- 157 K. Tani, L. D. Brown, J. Ahmed, J. A. Ibers, M. Yokota, A. Nakamura, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 7876 – 7886.
- 158 M. Pabel, A. C. Willis, S. B. Wild, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1995, **6**, 2369 – 2374.
- 159 M. Pabel, A. C. Willis, S. B. Wild, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 1244 – 1249.
- 160 X. Liu, K. F. Mok, P.-H. Leung, *Organometallics*, 2001, **20**, 3918 – 3926.
- 161 H. D. Flack, *Acta Cryst.*, 1983, **A39**, 876 – 881.
- 162 G. Bernardinelli, H. D. Flack, *Acta Cryst.*, 1985, **A41**, 500 – 511.
- 163 H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Acta Cryst.*, 1999, **A55**, 908 – 915.
- 164 N. W. Alcock, D. I. Hulmes, J. M. Brown, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 395 – 397.
- 165 D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, S. Roßenbach, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 1748 – 1755.
- 166 Siemens, XDISK/PC, Version 4.27, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- 167 G. M. Sheldrick, SHELXS-93, Universität Göttingen, 1993.
- 168 G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993.

- 
- <sup>169</sup> G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Version 97-1, Universität Göttingen, 1997.



## A NMR-spektroskopische Daten

### A1 <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Daten

**Tabelle A1.1:** <sup>31</sup>P-NMR- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 2a - 62;  
chemische Verschiebungen in [ppm] bezogen auf 85 %ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (extern)

| Verbindung   | δ <sub>P</sub> / ppm | Kopplungskonstanten / Hz           |
|--------------|----------------------|------------------------------------|
| <b>2a</b> a  | -27,3                | <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 711 |
| <b>2a</b> b  | -27,7                |                                    |
| <b>2b</b> a  | -26,1      -143,1    |                                    |
| <b>2c</b> a  | -26,9                |                                    |
| <b>2d</b> a  | -26,2                |                                    |
| <b>3</b> a   | -26,2                | <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 711 |
| <b>4</b> a   | -52,5      -143,1    |                                    |
| <b>5</b> a   | -4,0                 |                                    |
| <b>6</b> c   | -3,9                 |                                    |
| <b>7</b> a   | -4,3                 |                                    |
| <b>8</b> a   | -3,1                 | <sup>1</sup> J <sub>PH</sub> = 209 |
| <b>9</b> a   | -20,7                |                                    |
| <b>9</b> d   | -20,3                |                                    |
| <b>10</b> a  | -20,9                |                                    |
| <b>11</b> a  | -41,9                |                                    |
| <b>11</b> d  | -42,0                | <sup>4</sup> J <sub>PP</sub> = 0,9 |
| <b>12</b> a  | -38,4                |                                    |
| <b>13</b> a  | -8,0                 |                                    |
| <b>14</b> a  | +28,2                |                                    |
| <b>15</b> d  | -60,6                |                                    |
| <b>16</b> a  | -33,1                | <sup>4</sup> J <sub>PP</sub> = 1,3 |
| <b>17</b> a  | -23,8                |                                    |
| <b>18</b> a  | -41,9                |                                    |
| <b>19</b> a  | -25,4      -36,3     |                                    |
| <b>20</b> c  | -20,4                |                                    |
| <b>21</b> c  | -38,8                | <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 711 |
| <b>22</b> c  | -8,8                 |                                    |
| <b>23a</b> b | -32,0                |                                    |
| <b>23b</b> b | -32,1                |                                    |
| <b>24</b> b  | -26,8                |                                    |
| <b>25</b> c  | -25,1      -38,5     | <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 711 |
| <b>26</b> a  | +39,5                |                                    |
| <b>27</b> a  | +39,7                |                                    |
| <b>28a</b> a | -20,4      -143,0    |                                    |
| <b>28b</b> a | -20,4                |                                    |

|                                                                                                                                                                                                                                                 |              |        |        |                                                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------|--------|------------------------------------------------------------|
| <b>29</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>a</sup> | +37,2  |        |                                                            |
| <b>30</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>a</sup> | +37,1  | -143,0 | <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 712                         |
| <b>31</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>a</sup> | -38,4  | -143,0 | <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 712                         |
| <b>32</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>c</sup> | +41,3  |        |                                                            |
| <b>33</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>e</sup> | +39,7  | -143,0 | <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 709                         |
| <b>34</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>f</sup> | -32,8  | -143,2 | <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 708                         |
| <b>35b</b>                                                                                                                                                                                                                                      | <sup>a</sup> |        | -143,1 | <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 711                         |
| <b>36</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>a</sup> | -20,3  | -142,9 | <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 712                         |
| <b>37</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>a</sup> | -20,5  | -142,8 | <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 712                         |
| <b>38</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>a</sup> | -41,8  | -143,0 | <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 711                         |
| <b>39</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>e</sup> | -42,6  | -143,0 | <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 711                         |
| <b>40</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>a</sup> | -16,3  |        |                                                            |
| <b>41</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>a</sup> | -16,9  |        |                                                            |
| <b>42</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>a</sup> | -4,9   |        |                                                            |
| <b>43</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>c</sup> | -16,5  |        |                                                            |
| <b>44</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>c</sup> | -17,0  |        |                                                            |
| <b>45</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>d</sup> | +92,1  |        |                                                            |
| <b>46</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>a</sup> | +159,9 |        |                                                            |
| <b>47</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>a</sup> | -42,3  |        |                                                            |
| <b>48</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>a</sup> | -42,8  | -143,3 | <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 708                         |
| <b>49</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>a</sup> | -54,9  |        |                                                            |
| <b>50</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>a</sup> | -53,5  | -143,0 | <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 711; J <sub>PP</sub> = 19,6 |
|                                                                                                                                                                                                                                                 |              | -55,4  |        |                                                            |
| <b>51</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>e</sup> | -54,6  | -143,1 | <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 709                         |
| <b>52a</b>                                                                                                                                                                                                                                      | <sup>b</sup> | -57,7  |        |                                                            |
| <b>52b</b>                                                                                                                                                                                                                                      | <sup>f</sup> | -64,2  | -143,3 | <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 706                         |
| <b>53a</b>                                                                                                                                                                                                                                      | <sup>c</sup> | -15,9  |        |                                                            |
| <b>53b</b>                                                                                                                                                                                                                                      | <sup>c</sup> | -15,9  |        |                                                            |
| <b>53c</b>                                                                                                                                                                                                                                      | <sup>f</sup> | -15,4  | -143,3 | <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 708                         |
| <b>54</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>d</sup> | -16,6  |        |                                                            |
| <b>55</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>b</sup> | -16,0  |        |                                                            |
| (S,R)- <b>56</b>                                                                                                                                                                                                                                | <sup>d</sup> | -1.86  |        |                                                            |
| (trans)- <b>57</b>                                                                                                                                                                                                                              | <sup>d</sup> | -3.36  |        |                                                            |
| <b>58</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>a</sup> | 28.79  | 28.96  |                                                            |
| <b>59</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>a</sup> | 45.36  | 46.53  |                                                            |
| <b>60</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <sup>a</sup> | 41.98  | 44.00  |                                                            |
| (S),(S,R)- <b>61</b>                                                                                                                                                                                                                            | <sup>a</sup> | 44.52  |        |                                                            |
| (S),(R,S)- <b>61</b>                                                                                                                                                                                                                            | <sup>a</sup> | 48.79  |        |                                                            |
| (S),(S,R)- <b>62</b>                                                                                                                                                                                                                            | <sup>a</sup> | 44.57  |        |                                                            |
| Lösungsmittel: <sup>a</sup> CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , <sup>b</sup> D <sub>2</sub> O, <sup>c</sup> CD <sub>3</sub> OD, <sup>d</sup> C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , <sup>e</sup> d <sub>6</sub> -Aceton, <sup>f</sup> CD <sub>3</sub> CN |              |        |        |                                                            |

**A2  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{11}\text{B}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-,  $^{15}\text{N}$ -NMR,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR, und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 1 - 62, L18**

**Tabelle A2.1: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 1**

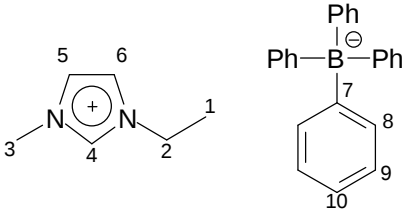
| 1                                                                                                 |                 |                                   |     | <i>d</i> <sub>6</sub> -Aceton |                                                                               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|-----|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| <div></div>      |                 |                                   |     |                               |                                                                               |
|                                                                                                   | δ <sub>H</sub>  | <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> [Hz] |     | δ <sub>C</sub>                | <sup>n</sup> J <sub>BC</sub> [Hz]                                             |
| H1                                                                                                | 1.33 (t)        | 7.4                               | C1  | 16.15 (s)                     | <sup>1</sup> J <sub>BC</sub> = 49.5<br><br><sup>3</sup> J <sub>BC</sub> = 2.7 |
| H2                                                                                                | 3.92 (q)        | 7.4                               | C2  | 46.14 (s)                     |                                                                               |
| H3                                                                                                | 3.52 (s)        |                                   | C3  | 37.00 (s)                     |                                                                               |
| H4                                                                                                | 7.55 (s, breit) |                                   | C4  | 137.04 (s)                    |                                                                               |
| H5                                                                                                | 7.16 (s, breit) |                                   | C5  | 125.08 (s)                    |                                                                               |
| H6                                                                                                | 7.26 (s, breit) |                                   | C6  | 123.23 (s)                    |                                                                               |
| H8                                                                                                | 7.38 (m)        |                                   | C7  | 165.59 (q)                    |                                                                               |
| H9                                                                                                | 6.94 (m)        |                                   | C8  | 137.51 (s)                    |                                                                               |
| H10                                                                                               | 6.77 (m)        |                                   | C9  | 126.87 (q)                    |                                                                               |
|                                                                                                   |                 |                                   | C10 | 123.06 (s)                    |                                                                               |
| <sup>11</sup> B{ <sup>1</sup> H}-NMR ( <i>d</i> <sub>6</sub> -Aceton): δ <sub>B</sub> = -6.83 ppm |                 |                                   |     |                               |                                                                               |

Tabelle A2.2: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 2a (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

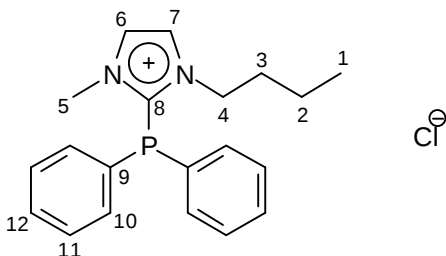
| 2a                                                                                            |                     |                                                                                                        | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------|
| <div></div> |                     |                                                                                                        |                                 |                     |                                                                   |
|                                                                                               | $\delta_{\text{H}}$ | $^n\text{J}_{\text{XH}}$ [Hz]                                                                          |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^n\text{J}_{\text{PC}}$ [Hz]                                     |
| H1                                                                                            | 0.76 (t)            | $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.4$<br><br>$^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.6$<br>$^4\text{J}_{\text{PH}} = 1.5$ | C1                              | 13.26 (s)           | $^4\text{J}_{\text{PC}} = 2.0$<br>$^3\text{J}_{\text{PC}} = 12.8$ |
| H2                                                                                            | 1.15 (m)            |                                                                                                        | C2                              | 19.49 (s)           |                                                                   |
| H3                                                                                            | 1.59 (m)            |                                                                                                        | C3                              | 33.12 (d)           |                                                                   |
| H4                                                                                            | 4.39 (dt)           |                                                                                                        | C4                              | 50.38 (d)           |                                                                   |
| H5                                                                                            | 3.62 (s)            |                                                                                                        | C5                              | 37.96 (d)           | $^3\text{J}_{\text{PC}} = 4.8$                                    |
| H6                                                                                            | 8.68 (m)            |                                                                                                        | C6                              | 128.88 (s)          |                                                                   |
| H7                                                                                            | 8.36 (m)            |                                                                                                        | C7                              | 126.11 (s)          |                                                                   |
| H10                                                                                           | 7.31 (m)            |                                                                                                        | C8                              | 142.04 (d)          | $^1\text{J}_{\text{PC}} = 52.1$                                   |
| H11                                                                                           | 7.47 (m)            |                                                                                                        | C9                              | 128.01 (d)          | $^1\text{J}_{\text{PC}} = 6.4$                                    |
| H12                                                                                           | 7.47 (m)            |                                                                                                        | C10                             | 132.72 (d)          | $^2\text{J}_{\text{PC}} = 20.0$                                   |
|                                                                                               |                     |                                                                                                        | C11                             | 129.99 (d)          | $^3\text{J}_{\text{PC}} = 9.2$                                    |
|                                                                                               |                     |                                                                                                        | C12                             | 130.95 (s)          |                                                                   |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -27.25$ ppm  |                     |                                                                                                        |                                 |                     |                                                                   |

Tabelle A2.3: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 2a (D<sub>2</sub>O)

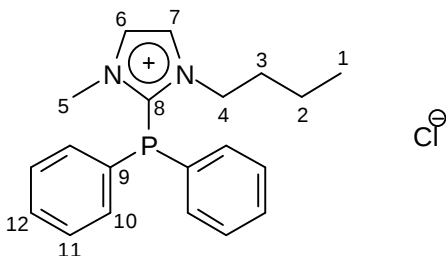
| 2a                                                                                            |                     |                                                                                                            |     | D <sub>2</sub> O    |                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---------------------|-----------------------------------------------------|
| <div></div> |                     |                                                                                                            |     |                     |                                                     |
|                                                                                               | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{XH}}$ [Hz]                                                                                     |     | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]                              |
| H1                                                                                            | 0.58 (t)            | $^3J_{\text{HH}} = 7.4$                                                                                    | C1  | 14.99 (s)           | $^4J_{\text{PC}} = 1.8$<br>$^3J_{\text{PC}} = 12.2$ |
| H2                                                                                            | 0.95 (m)            |                                                                                                            | C2  | 21.12 (s)           |                                                     |
| H3                                                                                            | 1.42 (m)            |                                                                                                            | C3  | 34.45 (d)           |                                                     |
| H4                                                                                            | 4.11 (dt)           |                                                                                                            | C4  | 52.29 (d)           |                                                     |
|                                                                                               |                     | $^4J_{\text{PH}} = 1.4$                                                                                    |     |                     |                                                     |
| H5                                                                                            | 3.38 (s)            | $^3J_{\text{HH}} = 7.6$<br>$^4J_{\text{PH}} = 1.4$                                                         | C5  | 39.63 (d)           | $^3J_{\text{PC}} = 5.1$                             |
| H6                                                                                            | 7.61 (m)            |                                                                                                            | C6  | 129.72 (s)          |                                                     |
| H7                                                                                            | 7.70 (m)            |                                                                                                            | C7  | 127.51 (s)          |                                                     |
| H10                                                                                           | 7.20 (m)            |                                                                                                            | C8  | 144.14 (d)          |                                                     |
| H11                                                                                           | 7.34 (m)            | $^1J_{\text{PC}} = 50.9$<br>$^1J_{\text{PC}} = 5.1$<br>$^2J_{\text{PC}} = 20.3$<br>$^3J_{\text{PC}} = 7.1$ | C9  | 129.93 (d)          |                                                     |
| H12                                                                                           | 7.39 (m)            |                                                                                                            | C10 | 134.76 (d)          |                                                     |
|                                                                                               |                     |                                                                                                            | C11 | 132.07 (d)          |                                                     |
|                                                                                               |                     |                                                                                                            | C12 | 133.12 (s)          |                                                     |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D <sub>2</sub> O): $\delta = -27.69$ ppm                  |                     |                                                                                                            |     |                     |                                                     |

Tabelle A2.4: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 2b

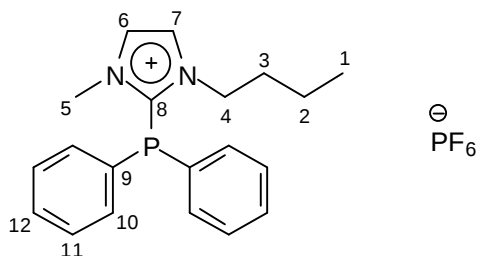
| 2b                                                                                                                                           |                     |                                                                                   | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------|
| <div></div>                                                |                     |                                                                                   |                                 |                     |                          |
|                                                                                                                                              | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{XH}}$ [Hz]                                                            |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                                                                           | 0.80 (t)            | $^3J_{\text{HH}} = 7.6$<br><br>$^3J_{\text{HH}} = 7.8$<br>$^4J_{\text{PH}} = 1.7$ | C1                              | 13.11 (s)           | $^3J_{\text{PC}} = 12.2$ |
| H2                                                                                                                                           | 1.18 (m)            |                                                                                   | C2                              | 19.24 (s)           |                          |
| H3                                                                                                                                           | 1.60 (m)            |                                                                                   | C3                              | 32.57 (s)           |                          |
| H4                                                                                                                                           | 4.29 (dt)           |                                                                                   | C4                              | 50.32 (d)           |                          |
| H5                                                                                                                                           | 3.54 (s)            |                                                                                   | C5                              | 37.58 (d)           | $^3J_{\text{PC}} = 5.1$  |
| H6                                                                                                                                           | 7.59 (m)            |                                                                                   | C6                              | 127.53 (s)          |                          |
| H7                                                                                                                                           | 7.65 (m)            |                                                                                   | C7                              | 125.20 (s)          |                          |
| H10                                                                                                                                          | 7.39 (m)            |                                                                                   | C8                              | 142.67 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 53.9$ |
| H11                                                                                                                                          | 7.54 (m)            |                                                                                   | C9                              | 127.78 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 6.1$  |
| H12                                                                                                                                          | 7.54 (m)            |                                                                                   | C10                             | 132.71 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 20.4$ |
|                                                                                                                                              |                     |                                                                                   | C11                             | 130.04 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 7.1$  |
|                                                                                                                                              |                     |                                                                                   | C12                             | 130.97 (s)          |                          |
| $^{15}\text{N}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -185.80$ ppm; -200.56 ppm                                                 |                     |                                                                                   |                                 |                     |                          |
| $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -72.83$ ppm (d, $^1J_{\text{PF}} = 711$ Hz)                 |                     |                                                                                   |                                 |                     |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -26.11$ ppm; -143.05 ppm (sept, $^1J_{\text{PF}} = 711$ Hz) |                     |                                                                                   |                                 |                     |                          |

Tabelle A2.5: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 2c

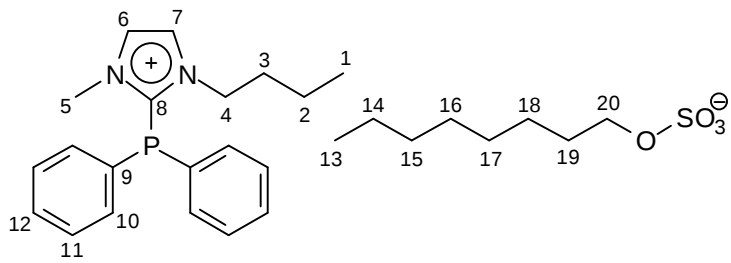
| 2c                                                                                             |                     |                                                                               | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                                                                                                            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|              |                     |                                                                               |                                 |                     |                                                                                                            |
|                                                                                                | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{XH}}$ [Hz]                                                        |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]                                                                                     |
| H1                                                                                             | 0.79 (t)            | $^3J_{\text{HH}} = 7.4$<br>$^3J_{\text{HH}} = 8.0$<br>$^4J_{\text{PH}} = 2.0$ | C1                              | 13.33 (s)           | $^4J_{\text{PC}} = 2.0$<br>$^3J_{\text{PC}} = 13.2$                                                        |
| H2                                                                                             | 1.18 (m)            |                                                                               | C2                              | 19.59 (s)           |                                                                                                            |
| H3                                                                                             | 1.60 (m)            |                                                                               | C3                              | 33.13 (d)           |                                                                                                            |
| H4                                                                                             | 4.34 (dt)           |                                                                               | C4                              | 50.58 (d)           |                                                                                                            |
| H5                                                                                             | 3.57 (s)            | $^3J_{\text{HH}} = 6.9$                                                       | C5                              | 38.01 (d)           | $^3J_{\text{PC}} = 5.1$                                                                                    |
| H6                                                                                             | 8.06 (m)            |                                                                               | C6                              | 128.63 (s)          |                                                                                                            |
| H7                                                                                             | 7.96 (m)            |                                                                               | C7                              | 126.03 (s)          |                                                                                                            |
| H10                                                                                            | 7.34 (m)            |                                                                               | C8                              | 142.56 (d)          |                                                                                                            |
| H11                                                                                            | 7.51 (m)            |                                                                               | C9                              | 128.00 (d)          |                                                                                                            |
| H12                                                                                            | 7.50 (m)            |                                                                               | C10                             | 132.84 (d)          |                                                                                                            |
| H13                                                                                            | 0.86 (t)            |                                                                               | C11                             | 130.15 (d)          |                                                                                                            |
| H14 - H17                                                                                      | 1.24 - 1.28         |                                                                               | C12                             | 131.12 (s)          |                                                                                                            |
| H18                                                                                            | 1.27 (m)            |                                                                               | C13                             | 14.05 (s)           |                                                                                                            |
| H19                                                                                            | 1.57 (m)            |                                                                               | C14 - C17                       | 22.82 (s)           |                                                                                                            |
| H20                                                                                            | 3.87 (t)            | $^3J_{\text{HH}} = 6.9$                                                       |                                 | 29.43 (s)           | $^1J_{\text{PC}} = 52.9$<br>$^1J_{\text{PC}} = 7.1$<br>$^2J_{\text{PC}} = 19.3$<br>$^3J_{\text{PC}} = 7.1$ |
|                                                                                                |                     |                                                                               |                                 | 29.56 (s)           |                                                                                                            |
|                                                                                                |                     |                                                                               |                                 | 32.01 (s)           |                                                                                                            |
|                                                                                                |                     |                                                                               | C18                             | 26.19 (s)           |                                                                                                            |
|                                                                                                |                     |                                                                               | C19                             | 29.87 (s)           |                                                                                                            |
|                                                                                                |                     |                                                                               | C20                             | 67.09 (s)           |                                                                                                            |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -26.89$ ppm |                     |                                                                               |                                 |                     |                                                                                                            |

Tabelle A2.6: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 2d

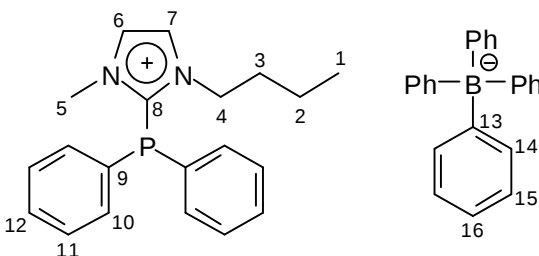
| 2d                                                                                                                                                                                                                |                     | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |               |                     |                                                                                                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------------|---------------|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <div></div>                                                                                                                     |                     |                                 |               |                     |                                                                                                            |
|                                                                                                                                                                                                                   | $\delta_{\text{H}}$ | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz]          |               | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{XC}}$ [Hz]                                                                                     |
| H1                                                                                                                                                                                                                | 0.86 (t)            | 7.1                             | C1            | 13.36 (s)           | $^3J_{\text{PC}} = 12.2$<br>$^3J_{\text{PC}} = 6.1$                                                        |
| H2                                                                                                                                                                                                                | 1.13 (m)            | 7.6                             | C2            | 19.61 (s)           |                                                                                                            |
| H3                                                                                                                                                                                                                | 1.43 (m)            |                                 | C3            | 32.81 (s)           |                                                                                                            |
| H4                                                                                                                                                                                                                | 3.89 (t)            |                                 | C4            | 50.44 (d)           |                                                                                                            |
| H5                                                                                                                                                                                                                | 2.98 (s)            |                                 | C5            | 37.63 (d)           |                                                                                                            |
| H6                                                                                                                                                                                                                | 6.17 (s, breit)     |                                 | C6            | 127.33 (s)          | $^1J_{\text{PC}} = 55.9$<br>$^1J_{\text{PC}} = 6.1$<br>$^2J_{\text{PC}} = 20.3$<br>$^3J_{\text{PC}} = 7.1$ |
| H7                                                                                                                                                                                                                | 6.35 (s, breit)     |                                 | C7            | 124.86 (s)          |                                                                                                            |
| H10                                                                                                                                                                                                               | 7.28 (m)            |                                 | C8            | 142.66 (d)          |                                                                                                            |
| H11                                                                                                                                                                                                               | 7.54 (m)            |                                 | C9            | 127.58 (d)          |                                                                                                            |
| H12                                                                                                                                                                                                               | 7.56 (m)            |                                 | C10           | 132.84 (d)          |                                                                                                            |
| H14                                                                                                                                                                                                               | 7.46 (m)            |                                 | C11           | 130.32 (d)          | $^1J_{\text{BC}} = 49.2$<br>$^1J_{\text{BC}} = 16.4$<br>$^3J_{\text{BC}} = 2.7$                            |
| H15                                                                                                                                                                                                               | 7.07 (m)            |                                 | C12           | 131.46 (s)          |                                                                                                            |
| H16                                                                                                                                                                                                               | 6.92 (m)            |                                 | C13           | 164.29 (q)          |                                                                                                            |
|                                                                                                                                                                                                                   |                     | C13                             | 164.29 (sept) |                     |                                                                                                            |
|                                                                                                                                                                                                                   |                     | C14                             | 136.22 (s)    |                     |                                                                                                            |
|                                                                                                                                                                                                                   |                     | C15                             | 126.04 (q)    |                     |                                                                                                            |
|                                                                                                                                                                                                                   |                     | C16                             | 122.20 (s)    |                     |                                                                                                            |
| $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta_{\text{B}} = -6.80$ ppm<br>$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta_{\text{P}} = -26.16$ ppm |                     |                                 |               |                     |                                                                                                            |

Tabelle A2.7: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 3

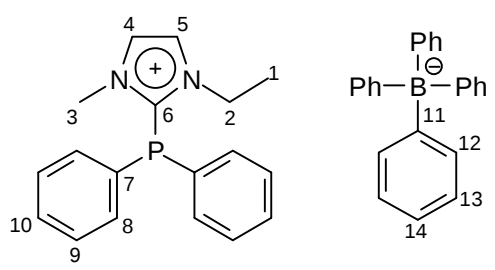
|                                                                                                |                     |                                                    |                                 |                     |                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------|
| 3                                                                                              |                     |                                                    | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                          |
| <div></div>  |                     |                                                    |                                 |                     |                          |
|                                                                                                | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{XH}}$ [Hz]                             |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{XC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                             | 1.08 (t)            | $^3J_{\text{HH}} = 7.4$                            | C1                              | 15.90 (s)           | $^3J_{\text{PC}} = 13.2$ |
| H2                                                                                             | 3.88 (dq)           | $^3J_{\text{HH}} = 7.3$<br>$^4J_{\text{PH}} = 1.5$ | C2                              | 45.87 (d)           |                          |
| H3                                                                                             | 3.00 (s)            |                                                    | C3                              | 37.54 (d)           |                          |
| H4                                                                                             | 6.18 (m)            |                                                    | C4                              | 127.36 (s)          | $^3J_{\text{PC}} = 6.1$  |
| H5                                                                                             | 6.36 (m)            |                                                    | C5                              | 124.36 (s)          |                          |
| H8                                                                                             | 7.30 (m)            |                                                    | C6                              | 142.45 (d)          |                          |
| H9                                                                                             | 7.56 (m)            |                                                    | C7                              | 127.54 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 54.9$ |
| H10                                                                                            | 7.58 (m)            |                                                    | C8                              | 132.82 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 6.1$  |
| H12                                                                                            | 7.50 (m)            |                                                    | C9                              | 130.30 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 20.3$ |
| H13                                                                                            | 7.09 (m)            |                                                    | C10                             | 131.44 (s)          | $^3J_{\text{PC}} = 7.1$  |
| H14                                                                                            | 6.94 (m)            |                                                    | C11                             | 164.27 (q)          | $^1J_{\text{BC}} = 49.2$ |
|                                                                                                |                     |                                                    | C11                             | 164.27 (sept)       | $^1J_{\text{BC}} = 16.6$ |
|                                                                                                |                     |                                                    | C12                             | 136.17 (s)          | $^3J_{\text{BC}} = 2.7$  |
|                                                                                                |                     |                                                    | C13                             | 126.08 (q)          |                          |
|                                                                                                |                     |                                                    | C14                             | 122.22 (s)          |                          |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -26.19$ ppm |                     |                                                    |                                 |                     |                          |

Tabelle A2.8: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 4

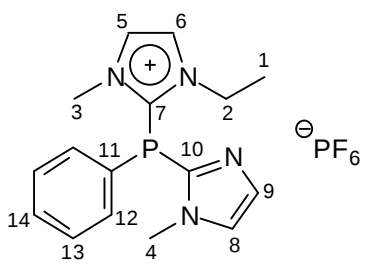
|                                                                                                                          |                     |                   |                                 |                     |                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------|
| 4                                                                                                                        |                     |                   | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                          |
| <div></div>                             |                     |                   |                                 |                     |                          |
|                                                                                                                          | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                                                       | 1.30 (m, breit)     |                   | C1                              | 15.87 (s)           |                          |
| H2                                                                                                                       | 4.46 (m, breit)     |                   | C2                              | 46.34 (d)           | $^3J_{\text{PC}} = 12.4$ |
| H3                                                                                                                       | 3.79 (s, breit)     |                   | C3                              | 38.20 (d)           | $^3J_{\text{PC}} = 6.0$  |
| H4                                                                                                                       | 3.91 (s, breit)     |                   | C4                              | 34.60 (d)           | $^3J_{\text{PC}} = 13.8$ |
| H5, H6, H8,<br>H9, H12 - H14                                                                                             | 7.20 - 7.60         |                   | C5                              | 127.48 (s)          |                          |
|                                                                                                                          |                     |                   | C6                              | 124.40 (s)          |                          |
|                                                                                                                          |                     |                   | C7                              | 141.86 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 41.4$ |
|                                                                                                                          |                     |                   | C8                              | 126.60 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 1.8$  |
|                                                                                                                          |                     |                   | C9                              | 132.52 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 3.7$  |
|                                                                                                                          |                     |                   | C10                             | 136.67 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 15.6$ |
|                                                                                                                          |                     |                   | C11                             | 127.46 (s)          |                          |
|                                                                                                                          |                     |                   | C12                             | 132.28 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 19.3$ |
|                                                                                                                          |                     |                   | C13                             | 129.99 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 7.4$  |
|                                                                                                                          |                     |                   | C14                             | 131.05 (s)          |                          |
| $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -73.07$ ppm (d, 711 Hz)                 |                     |                   |                                 |                     |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -52.49$ ppm; -143.12 ppm (sept, 711 Hz) |                     |                   |                                 |                     |                          |

Tabelle A2.9: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 5

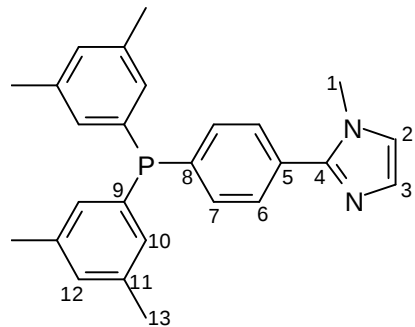
|                                                                                               |                     |                        |                                 |                     |                                                                                                                                                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5                                                                                             |                     |                        | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                                                                                                                                                                    |
| <div></div> |                     |                        |                                 |                     |                                                                                                                                                                    |
|                                                                                               | $\delta_{\text{H}}$ | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz] |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]                                                                                                                                             |
| H1                                                                                            | 3.75 (s)            | 1.2                    | C1                              | 34.79 (s)           | $^3J_{\text{PC}} = 7.1$<br>$^2J_{\text{PC}} = 19.3$<br>$^1J_{\text{PC}} = 13.2$<br>$^1J_{\text{PC}} = 11.2$<br>$^2J_{\text{PC}} = 20.3$<br>$^3J_{\text{PC}} = 7.1$ |
| H2                                                                                            | 7.00 (d)            |                        | C2                              | 123.07 (s)          |                                                                                                                                                                    |
| H3                                                                                            | 7.12 (d)            |                        | C3                              | 128.73 (s)          |                                                                                                                                                                    |
| H6                                                                                            | 7.68 (m)            |                        | C4                              | 147.45 (s)          |                                                                                                                                                                    |
| H7                                                                                            | 7.47 (m)            |                        | C5                              | 131.26 (s)          |                                                                                                                                                                    |
| H10                                                                                           | 7.09 (m)            |                        | C6                              | 128.52 (d)          |                                                                                                                                                                    |
| H12                                                                                           | 7.06 (m)            |                        | C7                              | 133.85 (d)          |                                                                                                                                                                    |
| H13                                                                                           | 2.33 (s)            |                        | C8                              | 138.89 (d)          |                                                                                                                                                                    |
|                                                                                               |                     | C9                     | 137.08 (d)                      |                     |                                                                                                                                                                    |
|                                                                                               |                     | C10                    | 131.86 (d)                      |                     |                                                                                                                                                                    |
|                                                                                               |                     | C11                    | 138.37 (d)                      |                     |                                                                                                                                                                    |
|                                                                                               |                     | C12                    | 130.98 (s)                      |                     |                                                                                                                                                                    |
|                                                                                               |                     | C13                    | 21.36 (s)                       |                     |                                                                                                                                                                    |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -3.95$ ppm   |                     |                        |                                 |                     |                                                                                                                                                                    |

Tabelle A2.10: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 6

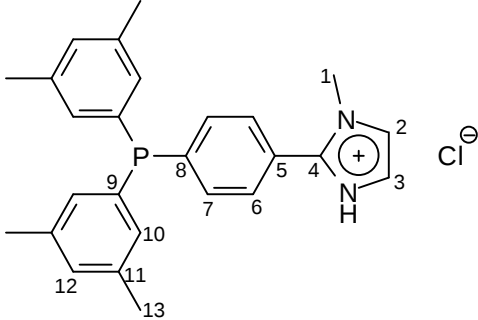
| 6                                                                                             |                     |                         |            | CD <sub>3</sub> OD  |                                                                                                                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------|------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <div></div> |                     |                         |            |                     |                                                                                                                                                                   |
|                                                                                               | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{XH}}$ [Hz]  |            | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]                                                                                                                                            |
| H1                                                                                            | 3.88 (s)            | $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ | C1         | 36.32 (s)           | $^3J_{\text{PC}} = 6.1$<br>$^2J_{\text{PC}} = 18.3$<br>$^1J_{\text{PC}} = 15.3$<br>$^1J_{\text{PC}} = 8.1$<br>$^2J_{\text{PC}} = 20.3$<br>$^3J_{\text{PC}} = 7.1$ |
| H2                                                                                            | 7.60 (d)            |                         | C2         | 125.88 (s)          |                                                                                                                                                                   |
| H3                                                                                            | 7.57 (d)            |                         | C3         | 120.59 (s)          |                                                                                                                                                                   |
| H6                                                                                            | 7.65 (m)            |                         | C4         | 145.59 (s)          |                                                                                                                                                                   |
| H7                                                                                            | 7.43 (m)            |                         | C5         | 123.59 (s)          |                                                                                                                                                                   |
| H10                                                                                           | 6.87 (d)            | $^3J_{\text{PH}} = 8.1$ | C6         | 129.98 (d)          |                                                                                                                                                                   |
| H12                                                                                           | 6.98 (s)            |                         | C7         | 134.87 (d)          |                                                                                                                                                                   |
| H13                                                                                           | 2.16 (s)            |                         | C8         | 145.17 (d)          |                                                                                                                                                                   |
| NH                                                                                            | 4.72 (s)            |                         | C9         | 136.44 (d)          |                                                                                                                                                                   |
|                                                                                               |                     |                         | C10        | 132.49 (d)          |                                                                                                                                                                   |
|                                                                                               |                     | C11                     | 139.57 (d) |                     |                                                                                                                                                                   |
|                                                                                               |                     | C12                     | 132.10 (s) |                     |                                                                                                                                                                   |
|                                                                                               |                     | C13                     | 21.33 (s)  |                     |                                                                                                                                                                   |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>3</sub> OD): $\delta = -3.92$ ppm               |                     |                         |            |                     |                                                                                                                                                                   |

Tabelle A2.11: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 7

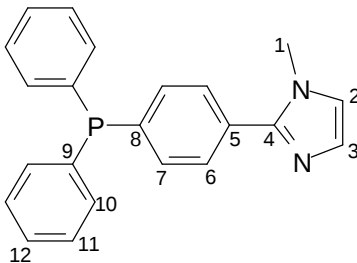
| 7                                                                                            |                     |                        | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                                                                                                                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <div></div> |                     |                        |                                 |                     |                                                                                                                                                                    |
|                                                                                              | $\delta_{\text{H}}$ | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz] |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]                                                                                                                                             |
| H1                                                                                           | 3.73 (s)            | 1.0                    | C1                              | 34.82 (s)           | $^3J_{\text{PC}} = 7.1$<br>$^2J_{\text{PC}} = 19.3$<br>$^1J_{\text{PC}} = 12.2$<br>$^1J_{\text{PC}} = 11.2$<br>$^2J_{\text{PC}} = 20.3$<br>$^3J_{\text{PC}} = 7.1$ |
| H2                                                                                           | 7.00 (d)            |                        | C2                              | 123.10 (s)          |                                                                                                                                                                    |
| H3                                                                                           | 7.10 (d)            |                        | C3                              | 128.74 (s)          |                                                                                                                                                                    |
| H6                                                                                           | 7.66 (m)            |                        | C4                              | 147.35 (s)          |                                                                                                                                                                    |
| H7                                                                                           | 7.44 (m)            |                        | C5                              | 131.56 (s)          |                                                                                                                                                                    |
| H10 - H12                                                                                    | 7.38 - 7.42         |                        | C6                              | 128.66 (d)          |                                                                                                                                                                    |
|                                                                                              |                     |                        | C7                              | 133.91 (d)          |                                                                                                                                                                    |
|                                                                                              |                     |                        | C8                              | 138.23 (d)          |                                                                                                                                                                    |
|                                                                                              |                     |                        | C9                              | 137.37 (d)          |                                                                                                                                                                    |
|                                                                                              |                     |                        | C10                             | 134.10 (d)          |                                                                                                                                                                    |
|                                                                                              |                     |                        | C11                             | 128.89 (d)          |                                                                                                                                                                    |
|                                                                                              |                     |                        | C12                             | 129.20 (s)          |                                                                                                                                                                    |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -4.34$ ppm  |                     |                        |                                 |                     |                                                                                                                                                                    |

Tabelle A2.12: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 8

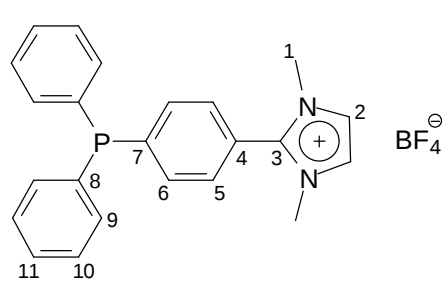
|                                                                                                                                                 |                     |                        |                                 |                     |                          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------|
| 8                                                                                                                                               |                     |                        | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                          |
| <div></div>                                                   |                     |                        |                                 |                     |                          |
|                                                                                                                                                 | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz] |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                                                                              | 3.74 (s)            |                        | C1                              | 36.26 (s)           |                          |
| H2                                                                                                                                              | 7.52 (s)            |                        | C2                              | 123.75 (s)          |                          |
| H5                                                                                                                                              | 7.50 (m)            |                        | C3                              | 144.82 (s)          |                          |
| H6                                                                                                                                              | 7.55 (m)            |                        | C4                              | 120.60 (s)          |                          |
| H9 - H11                                                                                                                                        | 7.38 - 7.44         |                        | C5                              | 130.16 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 6.1$  |
|                                                                                                                                                 |                     |                        | C6                              | 134.39 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 18.3$ |
|                                                                                                                                                 |                     |                        | C7                              | 145.23 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 17.3$ |
|                                                                                                                                                 |                     |                        | C8                              | 135.86 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 11.2$ |
|                                                                                                                                                 |                     |                        | C9                              | 134.33 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 20.3$ |
|                                                                                                                                                 |                     |                        | C10                             | 129.14 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 7.1$  |
|                                                                                                                                                 |                     |                        | C11                             | 129.77 (s)          |                          |
| $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -152.81$ ppm (q. $^1J(^{11}\text{B}, ^{19}\text{F}) = 1.1$ Hz) |                     |                        |                                 |                     |                          |
| $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -152.76$ (breit. $^{10}\text{B}$ -Isotopomer)                  |                     |                        |                                 |                     |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -3.08$ ppm                                                     |                     |                        |                                 |                     |                          |

Tabelle A2.13: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 9 (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

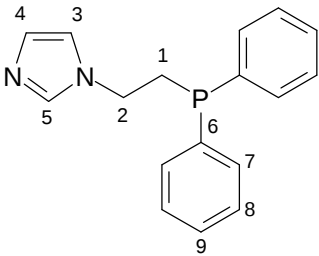
|                                                                                                                                 |                     |                        |    |                               |                          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|----|-------------------------------|--------------------------|
| 9                                                                                                                               |                     |                        |    | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |                          |
|                                                |                     |                        |    |                               |                          |
|                                                                                                                                 | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz] |    | $\delta_{\text{C}}$           | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                                                              | 2.12 (m)            |                        | C1 | 30.51 (d)                     | $^1J_{\text{PC}} = 16.3$ |
| H2                                                                                                                              | 3.49 (m)            |                        | C2 | 43.76 (d)                     | $^2J_{\text{PC}} = 25.4$ |
| H3                                                                                                                              | 6.51 (s, breit)     |                        | C3 | 118.50 (s)                    |                          |
| H4                                                                                                                              | 7.17 (s, breit)     |                        | C4 | 130.04 (s)                    |                          |
| H5                                                                                                                              | 7.19 (s, breit)     |                        | C5 | 137.05 (s)                    |                          |
| H7                                                                                                                              | 7.29 (m)            |                        | C6 | 137.94 (d)                    | $^1J_{\text{PC}} = 14.2$ |
| H8                                                                                                                              | 7.10 (m)            |                        | C7 | 132.96 (d)                    | $^2J_{\text{PC}} = 19.3$ |
| H9                                                                                                                              | 7.10 (m)            |                        | C8 | 128.89 (d)                    | $^3J_{\text{PC}} = 7.1$  |
|                                                                                                                                 |                     |                        | C9 | 129.11 (s)                    |                          |
| $^{15}\text{N}$ -NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): $\delta = -120.58$ ppm (t, $^2J_{\text{NH}} = 10.9$ Hz); -210.57 ppm (m) |                     |                        |    |                               |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): $\delta = -20.32$ ppm                                      |                     |                        |    |                               |                          |

Tabelle A2.14: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 9 (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

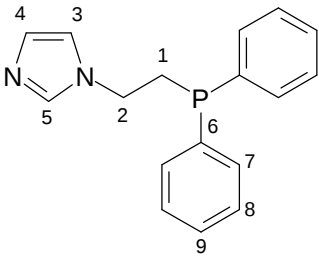
|                                                                                              |                     |                        |                                 |                     |                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------|
| 9                                                                                            |                     |                        | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                          |
|             |                     |                        |                                 |                     |                          |
|                                                                                              | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz] |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                           | 2.58 (m)            |                        | C1                              | 30.46 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 14.2$ |
| H2                                                                                           | 4.04 (m)            |                        | C2                              | 44.14 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 24.2$ |
| H3                                                                                           | 6.96 (m)            |                        | C3                              | 118.76 (s)          |                          |
| H4                                                                                           | 7.03 (m)            |                        | C4                              | 129.46 (s)          |                          |
| H5                                                                                           | 7.44 (m)            |                        | C5                              | 136.97 (s)          |                          |
| H7                                                                                           | 7.49 (m)            |                        | C6                              | 137.46 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 12.2$ |
| H8                                                                                           | 7.40 (m)            |                        | C7                              | 132.80 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 19.3$ |
| H9                                                                                           | 7.40 (m)            |                        | C8                              | 128.86 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 7.1$  |
|                                                                                              |                     |                        | C9                              | 129.20 (s)          |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -20.68$ ppm |                     |                        |                                 |                     |                          |

Tabelle A2.15: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 10

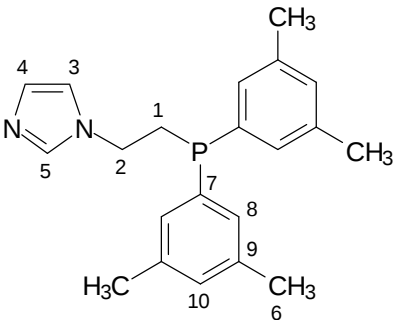
| 10                                                                                           |                     |                         | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------|
| <div></div> |                     |                         |                                 |                     |                          |
|                                                                                              | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{XH}}$ [Hz]  |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                           | 2.63 (m)            | $^3J_{\text{PH}} = 8.1$ | C1                              | 30.43 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 15.3$ |
| H2                                                                                           | 4.09 (m)            |                         | C2                              | 44.40 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 25.4$ |
| H3                                                                                           | 7.01 (s, breit)     |                         | C3                              | 118.85 (s)          |                          |
| H4                                                                                           | 7.08 (s, breit)     |                         | C4                              | 129.48 (s)          |                          |
| H5                                                                                           | 7.50 (s, breit)     |                         | C5                              | 137.05 (s)          |                          |
| H6                                                                                           | 2.37 (s)            |                         | C6                              | 21.28 (s)           |                          |
| H8                                                                                           | 7.19 (d, breit)     |                         | C7                              | 137.39 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 12.2$ |
| H10                                                                                          | 7.06 (s, breit)     |                         | C8                              | 130.53 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 20.3$ |
|                                                                                              |                     |                         | C9                              | 138.35 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 8.1$  |
|                                                                                              |                     |                         | C10                             | 130.97 (s)          |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -20.86$ ppm |                     |                         |                                 |                     |                          |

Tabelle A2.16: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 11

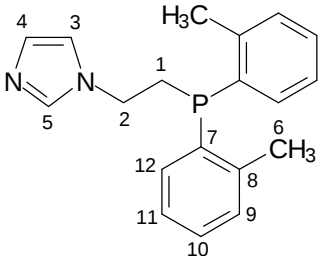
| 11                                                                                           |                     |                        | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------|
| <div></div> |                     |                        |                                 |                     |                          |
|                                                                                              | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz] |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                           | 2.53 (m)            |                        | C1                              | 29.50 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 15.3$ |
| H2                                                                                           | 4.07 (m)            |                        | C2                              | 44.40 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 26.4$ |
| H3                                                                                           | 6.98 (s, breit)     |                        | C3                              | 118.89 (s)          |                          |
| H4                                                                                           | 7.03 (s, breit)     |                        | C4                              | 129.39 (s)          |                          |
| H5                                                                                           | 7.49 (s, breit)     |                        | C5                              | 137.05 (s)          |                          |
| H6                                                                                           | 2.46 (s)            |                        | C6                              | 21.23 (d)           | $^3J_{\text{PC}} = 22.4$ |
| H9 - H12                                                                                     | 7.18 - 7.33         |                        | C7                              | 135.70 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 13.2$ |
|                                                                                              |                     |                        | C8                              | 142.71 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 26.4$ |
|                                                                                              |                     |                        | C9                              | 130.56 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 5.1$  |
|                                                                                              |                     |                        | C10 -                           | 126.57 (s)          |                          |
|                                                                                              |                     |                        | C12                             | 129.15 (s)          |                          |
|                                                                                              |                     |                        |                                 | 131.19 (s)          |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -41.87$ ppm |                     |                        |                                 |                     |                          |

Tabelle A2.17: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 12

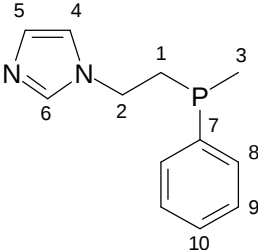
| 12                                                                                           |                     |                         | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------|
| <div></div> |                     |                         |                                 |                     |                          |
|                                                                                              | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{XH}}$ [Hz]  |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1a                                                                                          | 2.11 (m)            | $^2J_{\text{PH}} = 3.1$ | C1                              | 32.66 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 15.3$ |
| H1b                                                                                          | 2.16 (m)            |                         | C2                              | 44.12 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 19.3$ |
| H2a+b                                                                                        | 3.97 (m)            |                         | C3                              | 11.17 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 14.2$ |
| H3                                                                                           | 1.31 (d)            |                         | C4                              | 118.68 (s)          | $^1J_{\text{PC}} = 14.2$ |
| H4                                                                                           | 6.93 (s, breit)     |                         | C5                              | 129.28 (s)          |                          |
| H5                                                                                           | 7.02 (s, breit)     |                         | C6                              | 136.80 (s)          |                          |
| H6                                                                                           | 7.44 (s, breit)     |                         | C7                              | 138.99 (d)          |                          |
| H8                                                                                           | 7.53 (m)            |                         | C8                              | 131.53 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 19.3$ |
| H9                                                                                           | 7.39 (m)            |                         | C9                              | 128.65 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 7.1$  |
| H10                                                                                          | 7.39 (m)            |                         | C10                             | 128.93 (s)          |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -38.42$ ppm |                     |                         |                                 |                     |                          |

Tabelle A2.18: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 13

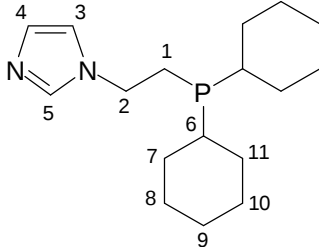
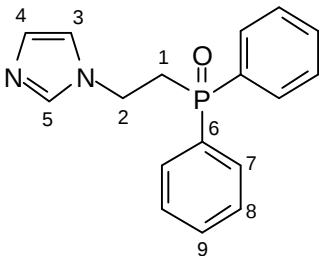
| 13                                                                                           |                     |                   |     | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------|-----|---------------------------------|--------------------------|
| <div></div> |                     |                   |     |                                 |                          |
|                                                                                              | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ |     | $\delta_{\text{C}}$             | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                           | 1.81 (m)            |                   | C1  | 24.18 (d)                       | $^1J_{\text{PC}} = 20.3$ |
| H2                                                                                           | 4.01 (m)            |                   | C2  | 46.93 (d)                       | $^2J_{\text{PC}} = 32.6$ |
| H3                                                                                           | 6.96 (s)            |                   | C3  | 118.72 (s)                      |                          |
| H4                                                                                           | 6.96 (s)            |                   | C4  | 129.23 (s)                      |                          |
| H5                                                                                           | 7.46 (s)            |                   | C5  | 136.87 (s)                      |                          |
| H6                                                                                           | 1.54 (m)            |                   | C6  | 33.32 (d)                       | $^1J_{\text{PC}} = 13.2$ |
| H7a+e                                                                                        | 1.11 (m), 1.75 (m)  |                   | C7  | 30.36 (d)                       | $^2J_{\text{PC}} = 15.3$ |
| H8a+e                                                                                        | 1.22 (m), 1.74 (m)  |                   | C8  | 27.45 (d)                       | $^3J_{\text{PC}} = 11.2$ |
| H9a+e                                                                                        | 1.23 (m), 1.70 (m)  |                   | C9  | 26.66 (s)                       |                          |
| H10a+e                                                                                       | 1.22 (m), 1.74 (m)  |                   | C10 | 27.36 (d)                       | $^3J_{\text{PC}} = 7.1$  |
| H11a+e                                                                                       | 1.13 (m), 1.70 (m)  |                   | C11 | 29.03 (d)                       | $^2J_{\text{PC}} = 8.1$  |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -7.98$ ppm  |                     |                   |     |                                 |                          |

Tabelle A2.19: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 14

|                                                                                             |                     |                        |    |                                 |                          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|----|---------------------------------|--------------------------|
| 14                                                                                          |                     |                        |    | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                          |
|            |                     |                        |    |                                 |                          |
|                                                                                             | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz] |    | $\delta_{\text{C}}$             | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                          | 2.76 (m)            |                        | C1 | 32.53 (d)                       | $^1J_{\text{PC}} = 69.2$ |
| H2                                                                                          | 4.27 (m)            |                        | C2 | 40.65 (s)                       |                          |
| H3                                                                                          | 6.90 (s, breit)     |                        | C3 | 118.91 (s)                      |                          |
| H4                                                                                          | 6.90 (s, breit)     |                        | C4 | 129.70 (s)                      |                          |
| H5                                                                                          | 7.40 (s, breit)     |                        | C5 | 137.21 (s)                      |                          |
| H7                                                                                          | 7.72 (m)            |                        | C6 | 132.83 (d)                      | $^1J_{\text{PC}} = 99.7$ |
| H8                                                                                          | 7.50 (m)            |                        | C7 | 130.84 (d)                      | $^2J_{\text{PC}} = 10.2$ |
| H9                                                                                          | 7.55 (m)            |                        | C8 | 129.21 (d)                      | $^3J_{\text{PC}} = 12.2$ |
|                                                                                             |                     |                        | C9 | 132.43 (d)                      | $^4J_{\text{PC}} = 3.1$  |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = 28.21$ ppm |                     |                        |    |                                 |                          |

**Tabelle A2.20: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 15**

15

C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

|     | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{XH}}$ [Hz]                                                          |    | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]                                                          |
|-----|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------|----|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| H1a | 1.61 (m)            | $^3J_{\text{HH}} = 5.1$<br>$^3J_{\text{HH}} = 8.8$<br>$^1J_{\text{PH}} = 209.2$ | C1 | 25.04 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 17.3$                                                        |
| H1b | 1.72 (m)            |                                                                                 | C2 | 45.10 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 8.1$                                                         |
| H2a | 3.28 (m)            |                                                                                 | C3 | 118.22 (s)          | $^1J_{\text{PC}} = 12.2$<br>$^2J_{\text{PC}} = 15.3$<br>$^3J_{\text{PC}} = 5.1$ |
| H2b | 3.35 (m)            |                                                                                 | C4 | 130.06 (s)          |                                                                                 |
| H3  | 6.42 (s, breit)     |                                                                                 | C5 | 137.00              |                                                                                 |
| H4  | 7.15 (s, breit)     |                                                                                 | C6 | 134.11 (d)          |                                                                                 |
| H5  | 7.25 (s, breit)     |                                                                                 | C7 | 133.64 (d)          |                                                                                 |
| H7  | 7.23 (m)            |                                                                                 | C8 | 128.86 (d)          |                                                                                 |
| H8  | 7.12 (m)            |                                                                                 | C9 | 128.63 (s)          |                                                                                 |
| H9  | 7.12 (m)            |                                                                                 |    |                     |                                                                                 |
| PH  | 3.84 (ddd)          |                                                                                 |    |                     |                                                                                 |

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -60.58$  ppm

Tabelle A2.21: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 16

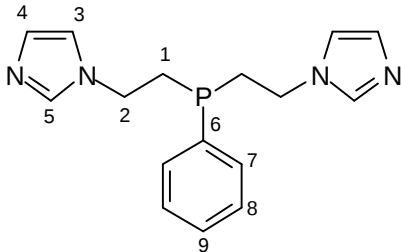
|                                                                                                                                   |                     |                        |    |                                 |                          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|----|---------------------------------|--------------------------|
| 16                                                                                                                                |                     |                        |    | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                          |
|                                                  |                     |                        |    |                                 |                          |
|                                                                                                                                   | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz] |    | $\delta_{\text{C}}$             | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1a                                                                                                                               | 2.06 (m)            |                        | C1 | 29.82 (d)                       | $^1J_{\text{PC}} = 14.2$ |
| H1b                                                                                                                               | 2.14 (m)            |                        | C2 | 43.75 (d)                       | $^2J_{\text{PC}} = 21.4$ |
| H2a+b                                                                                                                             | 3.90 (m)            |                        | C3 | 118.60 (s)                      |                          |
| H3                                                                                                                                | 6.90 (s, breit)     |                        | C4 | 128.87 (s)                      |                          |
| H4                                                                                                                                | 6.93 (s, breit)     |                        | C5 | 136.64 (s)                      |                          |
| H5                                                                                                                                | 7.39 (m)            |                        | C6 | 135.35 (d)                      | $^1J_{\text{PC}} = 14.2$ |
| H7                                                                                                                                | 7.53 (m)            |                        | C7 | 132.40 (d)                      | $^2J_{\text{PC}} = 20.3$ |
| H8                                                                                                                                | 7.39 (m)            |                        | C8 | 128.71 (d)                      | $^3J_{\text{PC}} = 7.1$  |
| H9                                                                                                                                | 7.39 (m)            |                        | C9 | 129.62 (s)                      |                          |
| $^{15}\text{N}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -123.95$ ppm (t, $^2J_{\text{NH}} = 10.8$ Hz); -209.66 ppm (m) |                     |                        |    |                                 |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -33.08$ ppm                                      |                     |                        |    |                                 |                          |

Tabelle A2.22: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 17

| 17                                                                                           |                     |                   | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------|
|                                                                                              |                     |                   |                                 |                     |                          |
|                                                                                              | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1a                                                                                          | 1.66 (m)            |                   | C1                              | 26.38 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 18.3$ |
| H1b                                                                                          | 1.86 (m)            |                   | C2                              | 44.91 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 24.4$ |
| H2a+b                                                                                        | 3.96 (m)            |                   | C3                              | 118.62 (s)          |                          |
| H3                                                                                           | 6.93 (m)            |                   | C4                              | 129.10 (s)          |                          |
| H4                                                                                           | 6.93 (m)            |                   | C5                              | 136.71 (s)          |                          |
| H5                                                                                           | 7.42 (s)            |                   | C6                              | 34.84 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 10.2$ |
| H6                                                                                           | 1.34 (m)            |                   | C7                              | 29.01 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 11.2$ |
| H7a+e                                                                                        | 1.07 (m), 1.70 (m)  |                   | C8                              | 26.90 (d)           | $^3J_{\text{PC}} = 10.2$ |
| H8a+e                                                                                        | 1.20 (m), 1.72 (m)  |                   | C9                              | 26.22 (s)           |                          |
| H9a+e                                                                                        | 1.18 (m), 1.64 (m)  |                   |                                 |                     |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -23.75$ ppm |                     |                   |                                 |                     |                          |

Tabelle A2.23: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 18

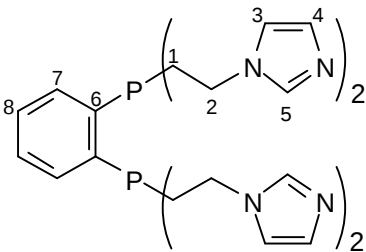
|                                                                                                |                     |                   |                                 |                     |          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------|----------|
| 18                                                                                             |                     |                   | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |          |
|               |                     |                   |                                 |                     |          |
|                                                                                                | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | N [Hz]   |
| H1a                                                                                            | 2.07 (m)            |                   | C1                              | 29.91 (tho)         | N = 10.2 |
| H1b                                                                                            | 2.18 (m)            |                   | C2                              | 44.25 (tho)         | N = 23.4 |
| H2a+b                                                                                          | 3.97 (m)            |                   | C3                              | 118.79 (s)          |          |
| H3                                                                                             | 6.91 (s, breit)     |                   | C4                              | 129.49 (s)          |          |
| H4                                                                                             | 6.94 (s, breit)     |                   | C5                              | 136.97 (s)          |          |
| H5                                                                                             | 7.40 (s, breit)     |                   | C6                              | 142.12 (tho)        | N = 20.4 |
| H7, H8                                                                                         | 7.45 - 7.52         |                   | C7                              | 130.42 (tho)        | N = 6.2  |
|                                                                                                |                     |                   | C8                              | 130.25 (s)          |          |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta$ = -41.92 ppm |                     |                   |                                 |                     |          |

Tabelle A2.24: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 19

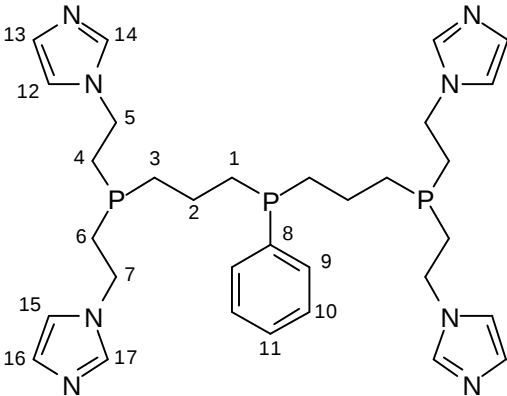
|                                                                                                                                                  |                     |                   |                                 |                     |                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------|
| 19                                                                                                                                               |                     |                   | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                          |
|                                                                |                     |                   |                                 |                     |                          |
|                                                                                                                                                  | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1a+b                                                                                                                                            | 1.72 (m)            |                   | C1                              | 29.90 (dd)          | $J_{\text{PC}} = 12.6$   |
| H2a+b                                                                                                                                            | 1.42 (m)            |                   | C2                              | 22.66 (dd)          | $J_{\text{PC}} = 10.8$   |
| H3a+b                                                                                                                                            |                     |                   |                                 |                     | $^2J_{\text{PC}} = 14.0$ |
| H4a+b                                                                                                                                            | 1.72 (m)            |                   | C3                              | 28.55 (dd)          | $^2J_{\text{PC}} = 15.0$ |
| H6a+b                                                                                                                                            |                     |                   |                                 |                     | $J_{\text{PC}} = 12.5$   |
| H5a+b                                                                                                                                            | 3.91 (m)            |                   | C4, C6                          | 29.26 (d)           | $J_{\text{PC}} = 11.2$   |
| H7a+b                                                                                                                                            |                     |                   |                                 | 29.34 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 16.5$ |
| H9                                                                                                                                               | 7.50 (m)            |                   | C5, C7                          | 44.82 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 16.1$ |
| H10, H11                                                                                                                                         | 7.32 (m)            |                   | C8                              | 138.71 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 21.6$ |
| H12, H15                                                                                                                                         | 6.88 (s, breit)     |                   | C9                              | 132.97 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 16.1$ |
|                                                                                                                                                  | 6.90 (s, breit)     |                   |                                 |                     | $^2J_{\text{PC}} = 19.3$ |
| H13, H16                                                                                                                                         | 6.95 (s, breit)     |                   | C10                             | 128.91 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 6.9$  |
| H14, H17                                                                                                                                         | 7.39 (s, breit)     |                   | C11                             | 129.46 (s)          |                          |
|                                                                                                                                                  | 7.40 (s, breit)     |                   |                                 |                     |                          |
|                                                                                                                                                  |                     |                   | C12, C15                        | 119.15 (s, breit)   |                          |
|                                                                                                                                                  |                     |                   | C13, C16                        | 129.64 (s, breit)   |                          |
|                                                                                                                                                  |                     |                   | C14, C17                        | 137.19 (s, breit)   |                          |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -25.38$ ppm (t); $-36.32$ ppm (d); $^4J_{\text{PP}} = 0.9$ Hz |                     |                   |                                 |                     |                          |

Tabelle A2.25: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 20

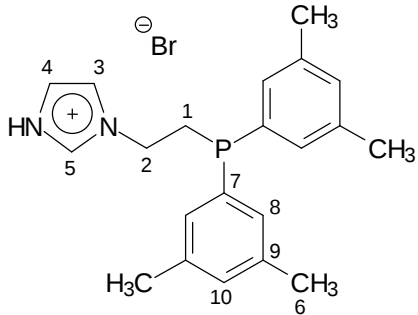
| 20                                                                                            |                     |                         | CD <sub>3</sub> OD |                     |                          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|
| <div></div> |                     |                         |                    |                     |                          |
|                                                                                               | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{XH}}$ [Hz]  |                    | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                            | 2.64 (m)            | $^3J_{\text{PH}} = 8.6$ | C1                 | 29.22 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 15.3$ |
| H2                                                                                            | 4.37 (m)            |                         | C2                 | 48.22 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 22.2$ |
| H3                                                                                            | 7.43 (s, breit)     |                         | C3                 | 122.82 (s)          |                          |
| H4                                                                                            | 7.31 (s, breit)     |                         | C4                 | 121.38 (s)          |                          |
| H5                                                                                            | 8.65 (s, breit)     |                         | C5                 | 135.85 (s)          |                          |
| H6                                                                                            | 2.16 (s)            |                         | C6                 | 21.31 (s)           |                          |
| H8                                                                                            | 6.95 (d, breit)     |                         | C7                 | 137.45 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 10.2$ |
| H10                                                                                           | 6.89 (s, breit)     |                         | C8                 | 131.11 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 19.3$ |
|                                                                                               |                     |                         | C9                 | 139.37 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 8.1$  |
|                                                                                               |                     |                         | C10                | 131.80 (s)          |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>3</sub> OD): $\delta = -20.41$ ppm                |                     |                         |                    |                     |                          |

Tabelle A2.26: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 21

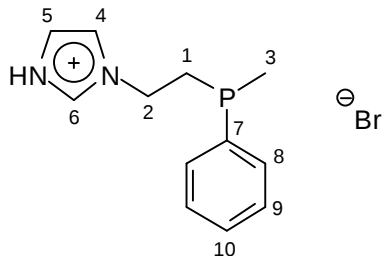
| 21                                                                                           |                     |                         | CD <sub>3</sub> OD |                     |                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|
| <div></div> |                     |                         |                    |                     |                          |
|                                                                                              | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{XH}}$ [Hz]  |                    | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1a                                                                                          | 2.28 (m)            | $^2J_{\text{PH}} = 3.1$ | C1                 | 31.57 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 15.3$ |
| H1b                                                                                          | 2.32 (m)            |                         | C2                 | 47.91 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 18.3$ |
| H2a+b                                                                                        | 4.34 (m)            |                         | C3                 | 11.40 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 12.2$ |
| H3                                                                                           | 1.35 (d)            |                         | C4                 | 122.96 (s)          |                          |
| H4                                                                                           | 7.60 (s, breit)     |                         | C5                 | 121.00 (s)          |                          |
| H5                                                                                           | 7.43 (s, breit)     |                         | C6                 | 135.72 (s)          |                          |
| H6                                                                                           | 8.91 (s, breit)     |                         | C7                 | 138.98 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 11.2$ |
| H8                                                                                           | 7.48 (m)            |                         | C8                 | 132.53 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 19.3$ |
| H9                                                                                           | 7.33 (m)            |                         | C9                 | 129.68 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 7.1$  |
| H10                                                                                          | 7.33 (m)            |                         | C10                | 130.09 (s)          |                          |
| NH                                                                                           | 4.92 (s, breit)     |                         |                    |                     |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>3</sub> OD): $\delta = -38.76$ ppm               |                     |                         |                    |                     |                          |

Tabelle A2.27: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 22

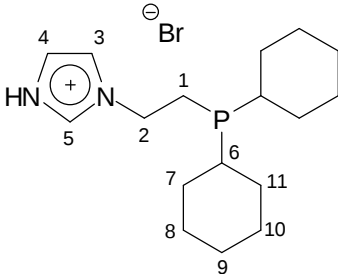
| 22                                                                                           |                    | CD <sub>3</sub> OD           |          |                |                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------------------|----------|----------------|-------------------------------------|
| <div></div> |                    |                              |          |                |                                     |
|                                                                                              | δ <sub>H</sub>     | <sup>n</sup> J <sub>HH</sub> |          | δ <sub>C</sub> | <sup>n</sup> J <sub>PC</sub> [Hz]   |
| H1                                                                                           | 2.01 (m)           |                              | C1       | 23.83 (d)      | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 16.5 |
| H2                                                                                           | 4.29 (m)           |                              | C2       | 48.27 (d)      | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 27.6 |
| H3                                                                                           | 7.39 (s, breit)    |                              | C3       | 121.27 (s)     |                                     |
| H4                                                                                           | 7.25 (s, breit)    |                              | C4       | 126.27 (s)     |                                     |
| H5                                                                                           | 8.17 (s, breit)    |                              | C5       | 137.24 (s)     |                                     |
| H6                                                                                           | 1.65 (m)           |                              | C6       | 33.77 (d)      | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 8.7  |
| H7a+e                                                                                        | 1.22 (m), 1.81 (m) |                              | C7       | 30.84 (d)      | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 13.3 |
| H8a+e                                                                                        | 1.32 (m), 1.86 (m) |                              | C8       | 27.99 (d)      | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 11.5 |
| H9a+e                                                                                        | 1.34 (m), 1.82 (m) |                              | C9       | 27.20 (s)      |                                     |
| H10a+e,                                                                                      | 1.26 - 1.86        |                              | C10, C11 | 27.90 (d)      | J <sub>PC</sub> = 8.3               |
| 48                                                                                           |                    |                              |          | 29.66 (d)      | J <sub>PC</sub> = 7.4               |
| H11a+e                                                                                       |                    |                              |          |                |                                     |
| NH                                                                                           | 4.78 (s, breit)    |                              |          |                |                                     |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>3</sub> OD): δ = -8.80 ppm                     |                    |                              |          |                |                                     |

Tabelle A2.28: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 23a

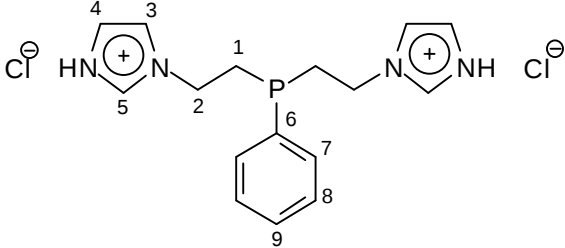
| 23a                                                                                |                     |                        | D <sub>2</sub> O |                     |                          |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|------------------|---------------------|--------------------------|
|  |                     |                        |                  |                     |                          |
|                                                                                    | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz] |                  | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1a                                                                                | 2.34 (m)            |                        | C1               | 29.95 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 10.2$ |
| H1b                                                                                | 2.56 (m)            |                        | C2               | 49.09 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 18.3$ |
| H2a                                                                                | 4.30 (m)            |                        | C3               | 123.79 (s)          |                          |
| H2b                                                                                | 4.37 (m)            |                        | C4               | 122.01 (s)          |                          |
| H3                                                                                 | 7.30 (m)            |                        | C5               | 136.37 (s)          |                          |
| H4                                                                                 | 7.17 (s, breit)     |                        | C6               | 135.09 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 9.2$  |
| H5                                                                                 | 8.47 (s, breit)     |                        | C7               | 135.20 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 21.4$ |
| H7                                                                                 | 7.41 (m)            |                        | C8               | 131.23 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 8.1$  |
| H8                                                                                 | 7.30 (m)            |                        | C9               | 132.87 (s)          |                          |
| H9                                                                                 | 7.41 (m)            |                        |                  |                     |                          |
| NH                                                                                 | 4.65 (s, breit)     |                        |                  |                     |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D <sub>2</sub> O): $\delta = -31.99$ ppm       |                     |                        |                  |                     |                          |

Tabelle A2.29: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 23b

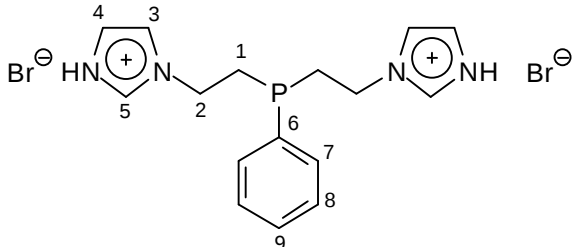
|                                                                                    |                     |                        |    |                     |                          |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|----|---------------------|--------------------------|
| 23b                                                                                |                     |                        |    | D <sub>2</sub> O    |                          |
|  |                     |                        |    |                     |                          |
|                                                                                    | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz] |    | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1a                                                                                | 2.42 (m)            |                        | C1 | 30.03 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 10.2$ |
| H1b                                                                                | 2.57 (m)            |                        | C2 | 49.20 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 18.3$ |
| H2a                                                                                | 4.33 (m)            |                        | C3 | 123.98 (s)          |                          |
| H2b                                                                                | 4.40 (m)            |                        | C4 | 122.10 (s)          |                          |
| H3                                                                                 | 7.38 (m)            |                        | C5 | 136.48 (s)          |                          |
| H4                                                                                 | 7.25 (s, breit)     |                        | C6 | 135.36 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 10.2$ |
| H5                                                                                 | 8.57 (s, breit)     |                        | C7 | 135.25 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 20.3$ |
| H7                                                                                 | 7.47 (m)            |                        | C8 | 131.35 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 8.1$  |
| H8                                                                                 | 7.35 (m)            |                        | C9 | 132.85 (s)          |                          |
| H9                                                                                 | 7.40 (m)            |                        |    |                     |                          |
| NH                                                                                 | 4.64 (s, breit)     |                        |    |                     |                          |
| <sup>15</sup> N-NMR (D <sub>2</sub> O): $\delta = -201.81$ ppm; $-212.35$ ppm      |                     |                        |    |                     |                          |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (D <sub>2</sub> O): $\delta = -32.11$ ppm     |                     |                        |    |                     |                          |

Tabelle A2.30: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 24

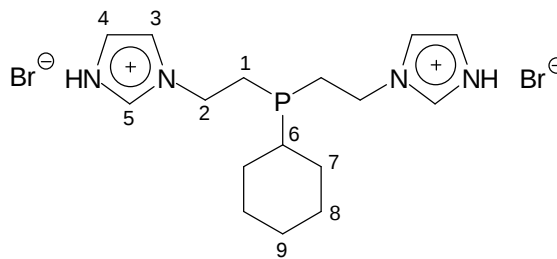
|                                                                                    |                     |                   |                  |                     |                          |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------|------------------|---------------------|--------------------------|
| 24                                                                                 |                     |                   | D <sub>2</sub> O |                     |                          |
|  |                     |                   |                  |                     |                          |
|                                                                                    | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ |                  | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1a                                                                                | 2.04 (m)            |                   | C1               | 26.66 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 13.2$ |
| H1b                                                                                | 2.14 (m)            |                   | C2               | 48.78 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 21.4$ |
| H2a+b                                                                              | 4.31 (m)            |                   | C3               | 123.51 (s)          |                          |
| H3                                                                                 | 7.47 (s)            |                   | C4               | 124.86 (s)          |                          |
| H4                                                                                 | 7.35 (s)            |                   | C5               | 137.67 (s)          |                          |
| H5                                                                                 | 8.48 (s)            |                   | C6               | 35.98 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 5.1$  |
| H6                                                                                 | 1.53 (m)            |                   | C7               | 30.98 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 10.2$ |
| H7a+e                                                                              | 1.10 (m), 1.72 (m)  |                   | C8               | 28.84 (d)           | $^3J_{\text{PC}} = 11.2$ |
| H8a+e                                                                              | 1.21 (m), 1.72 (m)  |                   | C9               | 28.23 (s)           |                          |
| H9a+e                                                                              | 1.21 (m), 1.63 (m)  |                   |                  |                     |                          |
| NH                                                                                 | 4.66 (s, breit)     |                   |                  |                     |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D <sub>2</sub> O): $\delta = -26.77$ ppm       |                     |                   |                  |                     |                          |

Tabelle A2.31: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 25

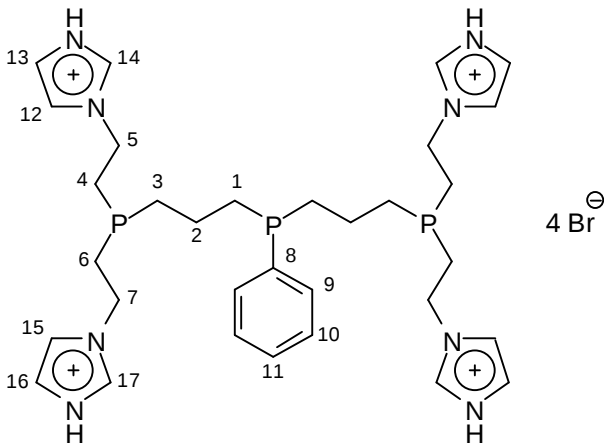
|                                                                                                                                   |                     |                  |                    |                     |                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------|--------------------|---------------------|---------------------------|
| 25                                                                                                                                |                     |                  | CD <sub>3</sub> OD |                     |                           |
| <div></div>                                     |                     |                  |                    |                     |                           |
|                                                                                                                                   | $\delta_{\text{H}}$ | $J_{\text{HH}}$  |                    | $\delta_{\text{C}}$ | $^n J_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1a+b                                                                                                                             | 1.81 (m)            | 1.5 Hz<br>1.5 Hz | C1                 | 29.64 (dd)          | $J_{\text{PC}} = 11.3$    |
| H2a+b                                                                                                                             | 1.42 (m)            |                  | C2                 | 22.96 (dd)          | $J_{\text{PC}} = 9.3$     |
| H3a+b                                                                                                                             | 1.56 (m)            |                  | C3                 | 28.15 (dd)          | $^2 J_{\text{PC}} = 14.0$ |
| H4a+b                                                                                                                             | 1.98 (m)            |                  | C4, C6             | 28.39 (d)           | $^2 J_{\text{PC}} = 14.0$ |
| H6a+b                                                                                                                             |                     |                  |                    | 28.46 (d)           | $J_{\text{PC}} = 11.1$    |
| H5a+b                                                                                                                             | 4.24 (m)            |                  | C5, C7             | 46.86 (d)           | $J_{\text{PC}} = 11.1$    |
| H7a+b                                                                                                                             |                     |                  |                    | 46.88 (d)           | $^1 J_{\text{PC}} = 15.3$ |
| H9                                                                                                                                | 7.52 (m)            |                  | C8                 | 138.29 (d)          | $^1 J_{\text{PC}} = 14.2$ |
| H10                                                                                                                               | 7.35 (m)            |                  | C9                 | 133.67 (d)          | $^2 J_{\text{PC}} = 21.4$ |
| H11                                                                                                                               | 7.35 (m)            |                  | C10                | 129.57 (d)          | $^2 J_{\text{PC}} = 21.4$ |
| H12, H15                                                                                                                          | 7.41 (t, breit)     |                  | C11                | 130.29 (s)          | $^1 J_{\text{PC}} = 12.2$ |
|                                                                                                                                   | 7.43 (t, breit)     |                  |                    |                     | $^2 J_{\text{PC}} = 18.3$ |
| H13, H16                                                                                                                          | 7.28 (s, breit)     |                  | C12, C15           | 121.99 (s)          | $^3 J_{\text{PC}} = 7.1$  |
|                                                                                                                                   | 7.29 (s, breit)     |                  |                    | 122.02 (s)          |                           |
| H14, H17                                                                                                                          | 8.41 (s, breit)     |                  | C13, C16           | 124.07 (s)          |                           |
|                                                                                                                                   | 8.44 (s, breit)     |                  | 124.09 (s)         |                     |                           |
| NH                                                                                                                                | 4.68 (s, breit)     | C14, C17         | 136.60 (s, breit)  |                     |                           |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>3</sub> OD): $\delta$ = -25.11 ppm (t); -38.54 ppm (d); $^4 J_{\text{PP}}$ = 1.4 Hz |                     |                  |                    |                     |                           |

Tabelle A2.32: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 26

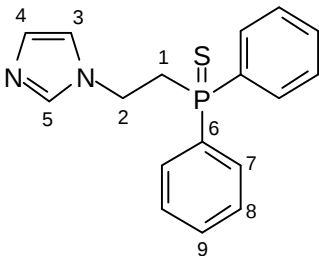
|                                                                                             |                     |                        |    |                                 |                          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|----|---------------------------------|--------------------------|
| 26                                                                                          |                     |                        |    | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                          |
|            |                     |                        |    |                                 |                          |
|                                                                                             | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz] |    | $\delta_{\text{C}}$             | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                          | 2.96 (m)            |                        | C1 | 34.48 (d)                       | $^1J_{\text{PC}} = 54.9$ |
| H2                                                                                          | 4.34 (m)            |                        | C2 | 41.25 (s)                       |                          |
| H3                                                                                          | 6.89 (s, breit)     |                        | C3 | 118.84 (s)                      |                          |
| H4                                                                                          | 6.89 (s, breit)     |                        | C4 | 129.71 (s)                      |                          |
| H5                                                                                          | 7.39 (s, breit)     |                        | C5 | 137.23 (s)                      |                          |
| H7                                                                                          | 7.83 (m)            |                        | C6 | 132.33 (d)                      | $^1J_{\text{PC}} = 81.4$ |
| H8                                                                                          | 7.49 (m)            |                        | C7 | 131.06 (d)                      | $^2J_{\text{PC}} = 10.2$ |
| H9                                                                                          | 7.53 (m)            |                        | C8 | 129.06 (d)                      | $^3J_{\text{PC}} = 12.2$ |
|                                                                                             |                     |                        | C9 | 132.06 (d)                      | $^4J_{\text{PC}} = 3.1$  |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = 39.50$ ppm |                     |                        |    |                                 |                          |

Tabelle A2.33: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 27

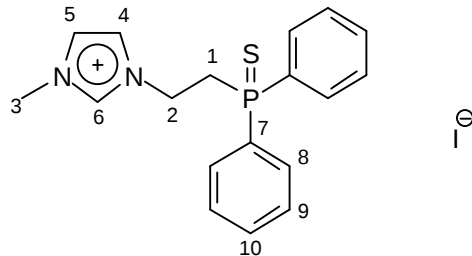
|                                                                                               |                     |                        |     |                                 |                          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|-----|---------------------------------|--------------------------|
| 27                                                                                            |                     |                        |     | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                          |
| <div></div> |                     |                        |     |                                 |                          |
|                                                                                               | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz] |     | $\delta_{\text{C}}$             | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                            | 3.49 (m)            |                        | C1  | 32.72 (d)                       | $^1J_{\text{PC}} = 55.1$ |
| H2                                                                                            | 4.75 (m)            |                        | C2  | 44.74 (d)                       | $^2J_{\text{PC}} = 1.3$  |
| H3                                                                                            | 3.75 (s)            |                        | C3  | 36.68 (s)                       |                          |
| H4                                                                                            | 7.53 (s, breit)     |                        | C4  | 123.38 (s)                      |                          |
| H5                                                                                            | 7.00 (s, breit)     |                        | C5  | 122.64 (s)                      |                          |
| H6                                                                                            | 9.79 (s, breit)     |                        | C6  | 137.31 (s)                      |                          |
| H8                                                                                            | 7.95 (m)            |                        | C7  | 131.50 (d)                      | $^1J_{\text{PC}} = 81.8$ |
| H9                                                                                            | 7.44 (m)            |                        | C8  | 131.19 (d)                      | $^2J_{\text{PC}} = 11.0$ |
| H10                                                                                           | 7.48 (m)            |                        | C9  | 128.88 (d)                      | $^3J_{\text{PC}} = 12.3$ |
|                                                                                               |                     |                        | C10 | 132.03 (d)                      | $^4J_{\text{PC}} = 3.0$  |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = 39.69$ ppm   |                     |                        |     |                                 |                          |

Tabelle A2.34: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 28a

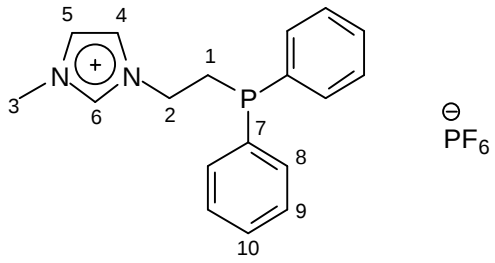
| 28a                                                                                                                                  |                     |                        |     | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|-----|---------------------------------|--------------------------|
| <div></div>                                        |                     |                        |     |                                 |                          |
|                                                                                                                                      | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz] |     | $\delta_{\text{C}}$             | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                                                                   | 2.68 (m)            |                        | C1  | 28.73 (d)                       | $^1J_{\text{PC}} = 16.3$ |
| H2                                                                                                                                   | 4.29 (m)            |                        | C2  | 48.02 (d)                       | $^2J_{\text{PC}} = 24.4$ |
| H3                                                                                                                                   | 3.78 (s)            |                        | C3  | 36.33 (s)                       |                          |
| H4                                                                                                                                   | 7.23 (m)            |                        | C4  | 122.46 (s)                      |                          |
| H5                                                                                                                                   | 7.15 (m)            |                        | C5  | 123.76 (s)                      |                          |
| H6                                                                                                                                   | 8.61 (s, breit)     |                        | C6  | 136.31 (s)                      |                          |
| H8                                                                                                                                   | 7.44 (m)            |                        | C7  | 136.57 (d)                      | $^1J_{\text{PC}} = 12.2$ |
| H9                                                                                                                                   | 7.36 (m)            |                        | C8  | 132.89 (d)                      | $^2J_{\text{PC}} = 19.3$ |
| H10                                                                                                                                  | 7.36 (m)            |                        | C9  | 129.07 (d)                      | $^3J_{\text{PC}} = 7.1$  |
|                                                                                                                                      |                     |                        | C10 | 129.58 (s)                      |                          |
| $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -72.41$ (d, $^1J_{\text{PF}} = 711$ Hz)             |                     |                        |     |                                 |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -20.36; -142.99$ (sept, $^1J_{\text{PF}} = 711$ Hz) |                     |                        |     |                                 |                          |

Tabelle A2.35: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 28b

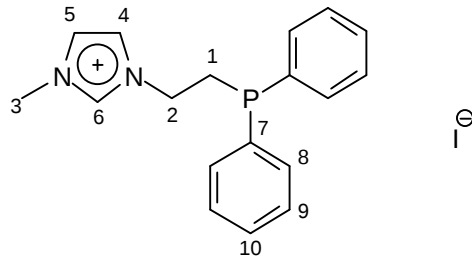
|                                                                                                    |                     |                        |                                 |                     |                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------|
| 28b                                                                                                |                     |                        | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                          |
|                  |                     |                        |                                 |                     |                          |
|                                                                                                    | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz] |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                                 | 2.78 (m)            |                        | C1                              | 28.59 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 15.3$ |
| H2                                                                                                 | 4.38 (m)            |                        | C2                              | 47.46 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 24.4$ |
| H3                                                                                                 | 3.87 (s)            |                        | C3                              | 36.59 (s)           |                          |
| H4                                                                                                 | 7.48 (s, breit)     |                        | C4                              | 122.14 (s)          |                          |
| H5                                                                                                 | 7.38 (s, breit)     |                        | C5                              | 123.25 (s)          |                          |
| H6                                                                                                 | 9.76 (s, breit)     |                        | C6                              | 136.39 (s)          |                          |
| H8                                                                                                 | 7.45 (m)            |                        | C7                              | 136.20 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 12.2$ |
| H9                                                                                                 | 7.31 (m)            |                        | C8                              | 132.59 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 19.3$ |
| H10                                                                                                | 7.31 (m)            |                        | C9                              | 128.54 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 7.1$  |
|                                                                                                    |                     |                        | C10                             | 128.99 (s)          |                          |
| $^{15}\text{N}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -202.5$ ppm (m); -214.2 ppm (m) |                     |                        |                                 |                     |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -20.36$ ppm       |                     |                        |                                 |                     |                          |

Tabelle A2.36: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 29

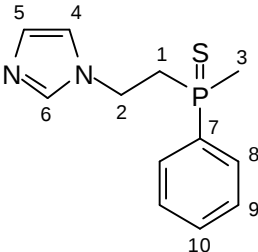
| 29                                                                                           |                     |                          | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------|
| <div></div> |                     |                          |                                 |                     |                          |
|                                                                                              | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{XH}}$ [Hz]   |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1a                                                                                          | 2.53 (m)            | $^2J_{\text{PH}} = 13.2$ | C1                              | 35.90 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 52.9$ |
| H1b                                                                                          | 2.60 (m)            |                          | C2                              | 41.10 (s)           | $^1J_{\text{PC}} = 57.0$ |
| H2a                                                                                          | 4.14 (m)            |                          | C3                              | 21.16 (d)           |                          |
| H2b                                                                                          | 4.40 (m)            |                          | C4                              | 118.75 (s)          |                          |
| H3                                                                                           | 1.82 (d)            |                          | C5                              | 129.46 (s)          |                          |
| H4                                                                                           | 6.91 (s, breit)     |                          | C6                              | 137.17 (s)          | $^1J_{\text{PC}} = 79.3$ |
| H5                                                                                           | 6.89 (s, breit)     |                          | C7                              | 131.84 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 11.2$ |
| H6                                                                                           | 7.43 (s, breit)     |                          | C8                              | 130.37 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 12.2$ |
| H8                                                                                           | 7.85 (m)            |                          | C9                              | 128.81 (d)          | $^4J_{\text{PC}} = 3.1$  |
| H9                                                                                           | 7.49 (m)            |                          | C10                             | 131.90 (d)          |                          |
| H10                                                                                          | 7.51                |                          |                                 |                     |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = 37.19$ ppm  |                     |                          |                                 |                     |                          |

Tabelle A2.37: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 30

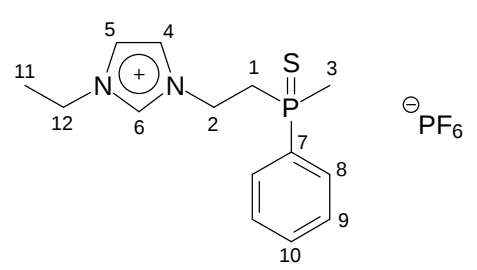
|                                                                                                                                                   |                 |                                     |     |                |                                     |                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-----|----------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| 30                                                                                                                                                |                 |                                     |     |                |                                     | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
| <div></div>                                                     |                 |                                     |     |                |                                     |                                 |
|                                                                                                                                                   | δ <sub>H</sub>  | <sup>n</sup> J <sub>XH</sub> [Hz]   |     | δ <sub>C</sub> | <sup>n</sup> J <sub>PC</sub> [Hz]   |                                 |
| H1a                                                                                                                                               | 2.69 (m)        | <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> = 13.2 | C1  | 33.55 (d)      | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 52.9 |                                 |
| H1b                                                                                                                                               | 2.90 (m)        |                                     | C2  | 44.70 (s)      | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 58.0 |                                 |
| H2a+b                                                                                                                                             | 4.52 (m)        |                                     | C3  | 21.57 (d)      |                                     |                                 |
| H3                                                                                                                                                | 1.96 (d)        |                                     | C4  | 122.72 (s)     |                                     |                                 |
| H4                                                                                                                                                | 7.27 (m, breit) |                                     | C5  | 121.94 (s)     | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 78.3 |                                 |
| H5                                                                                                                                                | 7.10 (m, breit) |                                     | C6  | 135.12 (s)     |                                     |                                 |
| H6                                                                                                                                                | 8.37 (s, breit) |                                     | C7  | 131.15 (d)     | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 11.2 |                                 |
| H8                                                                                                                                                | 7.84 (m)        |                                     | C8  | 130.52 (d)     | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 12.2 |                                 |
| H9                                                                                                                                                | 7.48 (m)        |                                     | C9  | 128.96 (d)     | <sup>4</sup> J <sub>PC</sub> = 3.1  |                                 |
| H10                                                                                                                                               | 7.54 (m)        |                                     | C10 | 132.24 (d)     |                                     |                                 |
| H11                                                                                                                                               | 1.42 (t)        | <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.4  | C11 | 14.69 (s)      |                                     |                                 |
| H12a+b                                                                                                                                            | 4.04 (q)        | <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.3  | C12 | 45.38 (s)      |                                     |                                 |
| <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): δ = -72.06 ppm (d, <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 711 Hz)                |                 |                                     |     |                |                                     |                                 |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): δ = 37.08 ppm; -142.97 ppm (sept, <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 711 Hz) |                 |                                     |     |                |                                     |                                 |

Tabelle A2.38: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 31

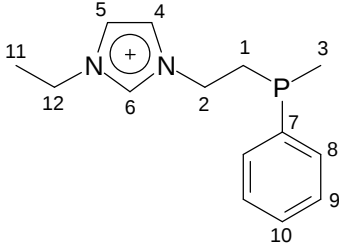
|                                                                                                                            |                     |                         |                         |                                 |                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| 31                                                                                                                         |                     |                         |                         | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                          |
| <div></div>                               |                     |                         |                         |                                 |                          |
|                                                                                                                            | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{XH}}$ [Hz]  |                         | $\delta_{\text{C}}$             | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1a                                                                                                                        | 2.23 (m)            | $^2J_{\text{PH}} = 2.5$ | C1                      | 30.66 (d)                       | $^1J_{\text{PC}} = 17.3$ |
| H1b                                                                                                                        | 2.31 (m)            |                         | C2                      | 47.73 (d)                       | $^2J_{\text{PC}} = 19.3$ |
| H2a+b                                                                                                                      | 4.21 (m)            |                         | C3                      | 10.89 (d)                       | $^1J_{\text{PC}} = 13.2$ |
| H3                                                                                                                         | 1.38 (d)            |                         | C4                      | 122.47 (s)                      |                          |
| H4                                                                                                                         | 7.28 (m, breit)     |                         | C5                      | 122.19 (s)                      |                          |
| H5                                                                                                                         | 7.26 (m, breit)     |                         | C6                      | 134.63 (s)                      |                          |
| H6                                                                                                                         | 8.40 (s, breit)     | $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ | C7                      | 138.03 (d)                      | $^1J_{\text{PC}} = 13.2$ |
| H8                                                                                                                         | 7.50 (m)            |                         | C8                      | 131.69 (d)                      | $^2J_{\text{PC}} = 18.3$ |
| H9                                                                                                                         | 7.37 (m)            |                         | C9                      | 128.91 (d)                      | $^3J_{\text{PC}} = 6.1$  |
| H10                                                                                                                        | 7.37 (m)            |                         | C10                     | 129.35 (s)                      |                          |
| H11                                                                                                                        | 1.47 (t)            |                         | C11                     | 14.84 (s)                       |                          |
| H12a+b                                                                                                                     | 4.13 (q)            |                         | $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ | C12                             | 45.42 (s)                |
| <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -72.13$ ppm (d, 711 Hz)                 |                     |                         |                         |                                 |                          |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -38.37$ ppm; -142.96 ppm (sept, 711 Hz) |                     |                         |                         |                                 |                          |

Tabelle A2.39: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 32

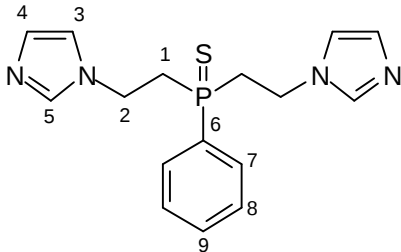
|                                                                                   |                     |                        |                    |                     |                          |                          |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|--------------------------|
| 32                                                                                |                     |                        | CD <sub>3</sub> OD |                     |                          |                          |
|  |                     |                        |                    |                     |                          |                          |
|                                                                                   | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz] |                    | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |                          |
| H1a                                                                               | 2.49 (m)            |                        | C1                 | 34.83 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 52.9$ |                          |
| H1b                                                                               | 2.73 (m)            |                        | C2                 | 41.86 (s)           |                          |                          |
| H2a                                                                               | 4.16 (m)            |                        | C3                 | 120.36 (s)          |                          |                          |
| H2b                                                                               | 4.32 (m)            |                        | C4                 | 129.17 (s)          |                          |                          |
| H3                                                                                | 6.96 (m)            |                        | C5                 | 138.44 (s)          |                          |                          |
| H4                                                                                | 6.75 (m)            |                        | C6                 | 130.85 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 77.3$ |                          |
| H5                                                                                | 7.50 (m)            |                        | C7                 | 131.78 (d)          |                          | $^2J_{\text{PC}} = 11.2$ |
| H7                                                                                | 7.82 (m)            |                        | C8                 | 129.81 (d)          |                          |                          |
| H8                                                                                | 7.42 (m)            |                        | C9                 | 133.06 (d)          |                          | $^4J_{\text{PC}} = 3.1$  |
| H9                                                                                | 7.48 (m)            |                        |                    |                     |                          |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>3</sub> OD): $\delta = 41.25$ ppm     |                     |                        |                    |                     |                          |                          |

Tabelle A2.40: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 33

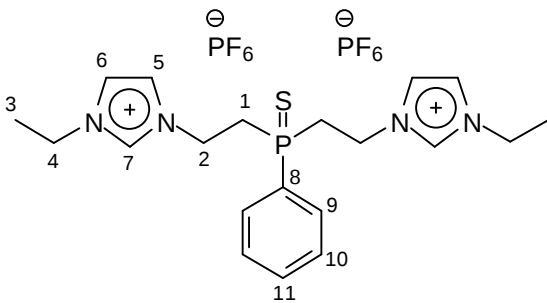
| 33                                                                                                                                          |                     |                        |     | <i>d</i> <sub>6</sub> -Aceton |                          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|-----|-------------------------------|--------------------------|
| <div></div>                                               |                     |                        |     |                               |                          |
|                                                                                                                                             | $\delta_{\text{H}}$ | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz] |     | $\delta_{\text{C}}$           | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1a                                                                                                                                         | 2.95 (m)            | 7.4                    | C1  | 33.79 (d)                     | $^1J_{\text{PC}} = 54.9$ |
| H1b                                                                                                                                         | 3.17 (m)            |                        | C2  | 45.39 (s)                     |                          |
| H2a+b                                                                                                                                       | 4.63 (m)            |                        | C3  | 15.93 (s)                     |                          |
| H3                                                                                                                                          | 1.44 (t)            |                        | C4  | 46.37 (s)                     |                          |
| H4a                                                                                                                                         | 4.190 (m)           |                        | C5  | 124.13 (s)                    | $^1J_{\text{PC}} = 76.3$ |
| H4b                                                                                                                                         | 4.194 (m)           |                        | C6  | 123.66 (s)                    |                          |
| H5                                                                                                                                          | 7.57 (m)            |                        | C7  | 137.93 (s)                    |                          |
| H6                                                                                                                                          | 7.47 (m)            |                        | C8  | 130.66 (d)                    | $^2J_{\text{PC}} = 11.2$ |
| H7                                                                                                                                          | 8.81 (s, breit)     |                        | C9  | 132.31 (d)                    |                          |
| H9                                                                                                                                          | 7.87 (m)            |                        | C10 | 130.39 (d)                    | $^3J_{\text{PC}} = 12.2$ |
| H10                                                                                                                                         | 7.50 (m)            |                        | C11 | 133.93 (d)                    | $^4J_{\text{PC}} = 3.1$  |
| H11                                                                                                                                         | 7.59 (m)            |                        |     |                               |                          |
| $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( <i>d</i> <sub>6</sub> -Aceton): $\delta = -72.55$ ppm (d, $^1J_{\text{PF}} = 709$ Hz)                  |                     |                        |     |                               |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( <i>d</i> <sub>6</sub> -Aceton): $\delta = 39.74$ ppm; $-143.02$ ppm (sept, $^1J_{\text{PF}} = 709$ Hz) |                     |                        |     |                               |                          |

Tabelle A2.41: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 34

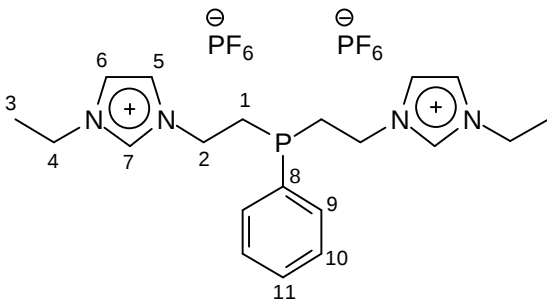
|                                                                                                                                                                                                                                                  |                     |                        |                    |                     |                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|
| 34                                                                                                                                                                                                                                               |                     |                        | CD <sub>3</sub> CN |                     |                          |
|                                                                                                                                                                |                     |                        |                    |                     |                          |
|                                                                                                                                                                                                                                                  | $\delta_{\text{H}}$ | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz] |                    | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1a                                                                                                                                                                                                                                              | 2.35 (m)            | 7.4                    | C1                 | 28.85 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 14.2$ |
| H1b                                                                                                                                                                                                                                              | 2.40 (m)            |                        | C2                 | 48.16 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 23.4$ |
| H2a+b                                                                                                                                                                                                                                            | 4.19 (m)            |                        | C3                 | 15.30 (s)           |                          |
| H3                                                                                                                                                                                                                                               | 1.40 (t)            |                        | C4                 | 45.98 (s)           |                          |
| H4a+b                                                                                                                                                                                                                                            | 4.07 (q)            |                        | C5                 | 123.36 (s)          |                          |
| H5                                                                                                                                                                                                                                               | 7.31 (m)            |                        | C6                 | 123.09 (s)          |                          |
| H6                                                                                                                                                                                                                                               | 7.27 (m)            | 7.4                    | C7                 | 135.90 (s)          |                          |
| H7                                                                                                                                                                                                                                               | 8.36 (s, breit)     |                        | C8                 | 135.41 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 13.2$ |
| H9                                                                                                                                                                                                                                               | 7.52 (m)            |                        | C9                 | 133.80 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 21.4$ |
| H10                                                                                                                                                                                                                                              | 7.39 (m)            |                        | C10                | 130.02 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 8.1$  |
| H11                                                                                                                                                                                                                                              | 7.39 (m)            |                        | C11                | 131.23 (s)          |                          |
| $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>3</sub> CN): $\delta$ = -72.67 ppm (d, $^1J_{\text{PF}}$ = 708 Hz)<br>$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>3</sub> CN): $\delta$ = -32.77 ppm; -143.21 ppm (sept, $^1J_{\text{PF}}$ = 708 Hz) |                     |                        |                    |                     |                          |

Tabelle A2.42: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 35a

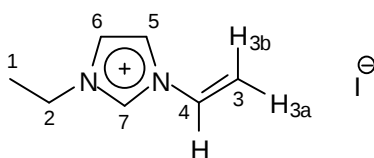
| 35a                                                                                          |                     |                          | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------|------------------------|
| <div></div> |                     |                          |                                 |                     |                        |
|                                                                                              | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]   |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{XC}}$ [Hz] |
| H1                                                                                           | 1.53 (t)            | $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  | C1                              | 15.20               |                        |
| H2                                                                                           | 4.40 (q)            | $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  | C2                              | 45.39               |                        |
| H3a                                                                                          | 5.34 (dd)           | $^2J_{\text{HH}} = 2.5$  | C3                              | 109.62              |                        |
|                                                                                              |                     | $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  |                                 |                     |                        |
| H3b                                                                                          | 6.01 (dd)           | $^2J_{\text{HH}} = 3.1$  | C4                              | 127.86              |                        |
|                                                                                              |                     | $^3J_{\text{HH}} = 15.8$ |                                 |                     |                        |
| H4                                                                                           | 7.38 (dd)           | $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  | C5                              | 119.50              |                        |
|                                                                                              |                     | $^3J_{\text{HH}} = 15.8$ |                                 |                     |                        |
| H5                                                                                           | 7.97 (s, breit)     |                          | C6                              | 122.54              |                        |
| H6                                                                                           | 7.76 (s, breit)     |                          | C7                              | 134.33              |                        |
| H7                                                                                           | 10.30 (s, breit)    |                          |                                 |                     |                        |

Tabelle A2.43: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 35b

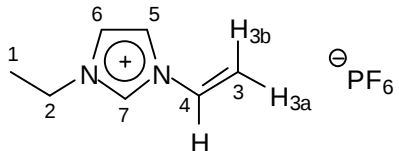
| 35b                                                                                                            |                     |                                                     | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------|------------------------|
|                               |                     |                                                     |                                 |                     |                        |
|                                                                                                                | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]                              |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{XC}}$ [Hz] |
| H1                                                                                                             | 1.53 (t)            | $^3J_{\text{HH}} = 7.1$                             | C1                              | 14.79               |                        |
| H2                                                                                                             | 4.25 (q)            | $^3J_{\text{HH}} = 7.5$                             | C2                              | 45.91               |                        |
| H3a                                                                                                            | 5.40 (dd)           | $^2J_{\text{HH}} = 3.1$<br>$^3J_{\text{HH}} = 8.7$  | C3                              | 110.19              |                        |
| H3b                                                                                                            | 5.77 (dd)           | $^2J_{\text{HH}} = 3.1$<br>$^3J_{\text{HH}} = 15.8$ | C4                              | 128.25              |                        |
| H4                                                                                                             | 7.04 (dd)           | $^3J_{\text{HH}} = 8.9$<br>$^3J_{\text{HH}} = 15.5$ | C5                              | 119.79              |                        |
| H5                                                                                                             | 7.59 (s, breit)     |                                                     | C6                              | 122.96              |                        |
| H6                                                                                                             | 7.43 (s, breit)     |                                                     | C7                              | 133.78              |                        |
| H7                                                                                                             | 8.68 (s, breit)     |                                                     |                                 |                     |                        |
| <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -72.45$ ppm (d, 711 Hz)     |                     |                                                     |                                 |                     |                        |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -143.08$ ppm (sept, 711 Hz) |                     |                                                     |                                 |                     |                        |

Tabelle A2.44: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 36

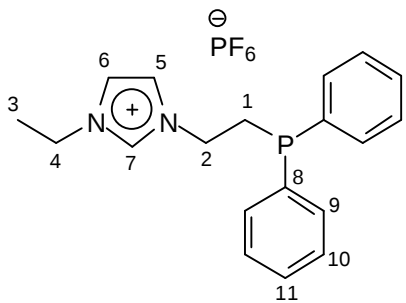
| 36                                                                                                                       |                     |                                                      |     | CD <sub>2</sub> Cl  |                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------------------|-----|---------------------|---------------------------|
| <div></div>                             |                     |                                                      |     |                     |                           |
|                                                                                                                          | $\delta_{\text{H}}$ | $J_{\text{HH}}$ [Hz]                                 |     | $\delta_{\text{C}}$ | $^n J_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                                                       | 2.69 (m)            | $^3 J_{\text{HH}} = 7.4$<br>$^3 J_{\text{HH}} = 7.5$ | C1  | 28.58 (d)           | $^1 J_{\text{PC}} = 16.3$ |
| H2                                                                                                                       | 4.30 (m)            |                                                      | C2  | 48.00 (d)           | $^2 J_{\text{PC}} = 24.4$ |
| H3                                                                                                                       | 1.46 (t)            |                                                      | C3  | 14.86 (s)           |                           |
| H4                                                                                                                       | 4.10 (q)            |                                                      | C4  | 45.44 (s)           |                           |
| H5                                                                                                                       | 7.25 (t, breit)     | 1.8                                                  | C5  | 122.59 (s)          |                           |
| H6                                                                                                                       | 7.21 (t, breit)     | 1.8                                                  | C6  | 122.20 (s)          |                           |
| H7                                                                                                                       | 8.45 (s, breit)     |                                                      | C7  | 134.74 (s)          |                           |
| H9                                                                                                                       | 7.46 (m)            |                                                      | C8  | 136.56 (d)          | $^1 J_{\text{PC}} = 11.2$ |
| H10                                                                                                                      | 7.37 (m)            |                                                      | C9  | 132.83 (d)          | $^2 J_{\text{PC}} = 19.3$ |
| H11                                                                                                                      | 7.37 (m)            |                                                      | C10 | 129.06 (d)          | $^3 J_{\text{PC}} = 7.1$  |
|                                                                                                                          |                     |                                                      | C11 | 129.55 (s)          |                           |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -20.26$ ppm; -142.90 ppm (sept, 712 Hz) |                     |                                                      |     |                     |                           |

Tabelle A2.45: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 37

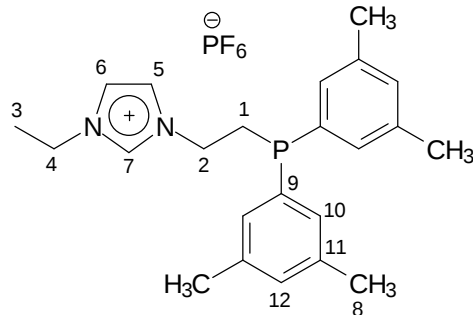
| 37                                                                                                                  |                 |                                                                                        |     | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                                     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|---------------------------------|-------------------------------------|
| <div></div>                       |                 |                                                                                        |     |                                 |                                     |
|                                                                                                                     | δ <sub>H</sub>  | J <sub>XH</sub> [Hz]                                                                   |     | δ <sub>C</sub>                  | <sup>n</sup> J <sub>PC</sub> [Hz]   |
| H1                                                                                                                  | 2.76 (m)        | <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.4<br><sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.5<br>1.8<br>1.8 | C1  | 28.30 (d)                       | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 16.3 |
| H2                                                                                                                  | 4.37 (m)        |                                                                                        | C2  | 48.14 (d)                       | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 24.4 |
| H3                                                                                                                  | 1.53 (t)        |                                                                                        | C3  | 14.85 (s)                       |                                     |
| H4                                                                                                                  | 4.17 (q)        |                                                                                        | C4  | 45.37 (s)                       |                                     |
| H5                                                                                                                  | 7.35 (t, breit) |                                                                                        | C5  | 122.67 (s)                      |                                     |
| H6                                                                                                                  | 7.33 (t, breit) |                                                                                        | C6  | 122.13 (s)                      |                                     |
| H7                                                                                                                  | 8.51 (s, breit) | <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 8.1                                                     | C7  | 134.85 (s)                      |                                     |
| H8                                                                                                                  | 2.35 (m)        |                                                                                        | C8  | 21.12 (s)                       |                                     |
| H10                                                                                                                 | 7.17 (d, breit) |                                                                                        | C9  | 136.49 (d)                      | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 12.2 |
| H12                                                                                                                 | 7.05 (s, breit) |                                                                                        | C10 | 130.49 (d)                      | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 19.3 |
|                                                                                                                     |                 |                                                                                        | C11 | 138.58 (d)                      | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 7.1  |
|                                                                                                                     |                 |                                                                                        | C12 | 131.27 (s)                      |                                     |
| <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): δ = -72.17 ppm (d, 711 Hz)                 |                 |                                                                                        |     |                                 |                                     |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): δ = -20.48 ppm; -142.75 ppm (sept, 711 Hz) |                 |                                                                                        |     |                                 |                                     |

Tabelle A2.46: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 38

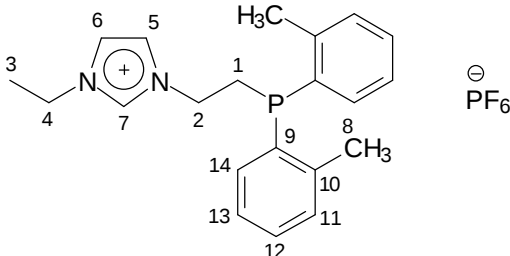
|                                                                                                                          |                     |                        |                                 |                     |                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------|
| 38                                                                                                                       |                     |                        | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                          |
| <div></div>                            |                     |                        |                                 |                     |                          |
|                                                                                                                          | $\delta_{\text{H}}$ | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz] |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                                                       | 2.62 (m)            | 7.4                    | C1                              | 27.57 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 17.3$ |
| H2                                                                                                                       | 4.31 (m)            |                        | C2                              | 48.13 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 26.4$ |
| H3                                                                                                                       | 1.48 (t)            | 7.5                    | C3                              | 15.00 (s)           | $^3J_{\text{PC}} = 22.4$ |
| H4                                                                                                                       | 4.14 (q)            |                        | C4                              | 45.63 (s)           |                          |
| H5                                                                                                                       | 7.27 (m)            |                        | C5                              | 122.59 (s)          | $^1J_{\text{PC}} = 12.2$ |
| H6                                                                                                                       | 7.27 (m)            |                        | C6                              | 122.30 (s)          |                          |
| H7                                                                                                                       | 8.50 (s, breit)     |                        | C7                              | 134.90 (s)          | $^2J_{\text{PC}} = 26.4$ |
| H8                                                                                                                       | 2.43 (s, breit)     |                        | C8                              | 21.12 (d)           |                          |
| H11                                                                                                                      | 7.21                |                        | C9                              | 134.67 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 12.2$ |
| H12 - H14                                                                                                                | 7.10 - 7.30         |                        | C10                             | 142.69 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 26.4$ |
|                                                                                                                          |                     |                        | C11                             | 130.68 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 5.1$  |
|                                                                                                                          |                     |                        | C12 -                           | 126.78 (s)          |                          |
|                                                                                                                          |                     |                        | C14                             | 129.47 (s)          |                          |
|                                                                                                                          |                     |                        |                                 | 131.33 (s)          |                          |
| $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta$ = -72.84 ppm (d, 711 Hz)                 |                     |                        |                                 |                     |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta$ = -41.77 ppm; -143.03 ppm (sept, 711 Hz) |                     |                        |                                 |                     |                          |

Tabelle A2.47: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 39

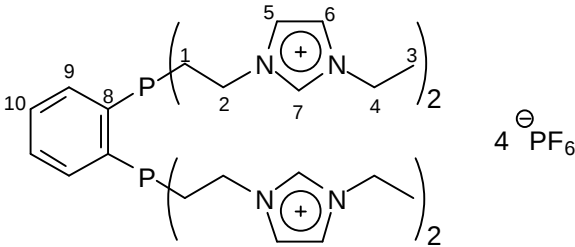
|                                                                                                                  |                     |                        |     |                     |          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|-----|---------------------|----------|
| 39                                                                                                               |                     | d <sub>6</sub> -Aceton |     |                     |          |
| <div></div>                    |                     |                        |     |                     |          |
|                                                                                                                  | $\delta_{\text{H}}$ | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz] |     | $\delta_{\text{C}}$ | N [Hz]   |
| H1a+b                                                                                                            | 2.63 (m)            | 7.4                    | C1  | 28.93 (tho)         | N = 9.8  |
| H2a+b                                                                                                            | 4.45 (m)            |                        | C2  | 48.47 (tho)         | N = 27.2 |
| H3                                                                                                               | 1.51 (t)            |                        | C3  | 16.01 (s)           |          |
| H4a+b                                                                                                            | 4.30 (q)            | 7.3                    | C4  | 46.42 (s)           |          |
| H5                                                                                                               | 7.69 (m)            |                        | C5  | 124.09 (s)          |          |
| H6                                                                                                               | 7.66 (m)            |                        | C6  | 123.68 (s)          |          |
| H7                                                                                                               | 8.84 (s, breit)     |                        | C7  | 136.95 (s)          |          |
| H9                                                                                                               | 7.73 (m)            |                        | C8  | 142.19 (tho)        | N = 21.2 |
| H10                                                                                                              | 7.50 (m)            |                        | C9  | 132.28 (tho)        | N = 5.6  |
|                                                                                                                  |                     |                        | C10 | 132.06 (s)          |          |
| <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H}-NMR (d <sub>6</sub> -Aceton): $\delta$ = -72.30 ppm (d, 711 Hz)                 |                     |                        |     |                     |          |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (d <sub>6</sub> -Aceton): $\delta$ = -42.63 ppm; -142.99 ppm (sept, 711 Hz) |                     |                        |     |                     |          |

Tabelle A2.48: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 40

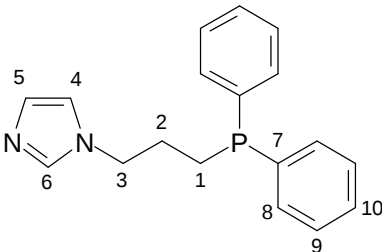
|                                                                                              |                     |                                 |     |                     |                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------------|-----|---------------------|--------------------------|
| 40                                                                                           |                     | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |     |                     |                          |
| <div></div> |                     |                                 |     |                     |                          |
|                                                                                              | $\delta_{\text{H}}$ | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz]          |     | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                           | 2.01 (m)            | 6.9                             | C1  | 24.86 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 12.2$ |
| H2                                                                                           | 1.91 (m)            |                                 | C2  | 27.86 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 18.3$ |
| H3                                                                                           | 4.01 (t)            |                                 | C3  | 47.71 (d)           | $^3J_{\text{PC}} = 13.2$ |
| H4                                                                                           | 6.90 (s, breit)     |                                 | C4  | 118.93 (s)          |                          |
| H5                                                                                           | 7.02 (s, breit)     |                                 | C5  | 129.53 (s)          |                          |
| H6                                                                                           | 7.43                |                                 | C6  | 137.35 (s)          |                          |
| H8                                                                                           | 7.42 (m)            |                                 | C7  | 138.51 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 13.2$ |
| H9, H10                                                                                      | 7.30 - 7.40         |                                 | C8  | 132.87 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 18.3$ |
|                                                                                              |                     |                                 | C9  | 128.79 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 6.1$  |
|                                                                                              |                     |                                 | C10 | 129.01 (s)          |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -16.25$ ppm |                     |                                 |     |                     |                          |

Tabelle A2.49: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 41

|                                                                                                |                     |                                |                                 |                     |                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| 41                                                                                             |                     |                                | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                                 |
| <div></div>                                                                                    |                     |                                |                                 |                     |                                 |
|                                                                                                | $\delta_{\text{H}}$ | $^n\text{J}_{\text{XH}}$ [Hz]  |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^n\text{J}_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                             | 1.98 (m)            | $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6$ | C1                              | 24.56 (d)           | $^1\text{J}_{\text{PC}} = 12.4$ |
| H2                                                                                             | 1.88 (m)            |                                | C2                              | 27.94 (d)           | $^2\text{J}_{\text{PC}} = 17.9$ |
| H3                                                                                             | 4.01 (t)            |                                | C3                              | 47.81 (d)           | $^3\text{J}_{\text{PC}} = 14.2$ |
| H4                                                                                             | 2.29 (s)            |                                | C4                              | 21.28 (s)           |                                 |
| H5                                                                                             | 6.89 (s, breit)     | $^3\text{J}_{\text{PH}} = 8.7$ | C5                              | 118.94 (s)          |                                 |
| H6                                                                                             | 7.01 (s, breit)     |                                | C6                              | 129.46 (s)          |                                 |
| H7                                                                                             | 7.42 (s, breit)     |                                | C7                              | 137.40 (s)          | $^1\text{J}_{\text{PC}} = 12.4$ |
| H9                                                                                             | 7.02 (d, breit)     |                                | C8                              | 138.17 (d)          | $^2\text{J}_{\text{PC}} = 18.8$ |
| H11                                                                                            | 6.98 (s, breit)     |                                | C9                              | 130.48 (d)          | $^3\text{J}_{\text{PC}} = 6.9$  |
|                                                                                                |                     |                                | C10                             | 138.25 (d)          |                                 |
|                                                                                                |                     |                                | C11                             | 130.73 (s)          |                                 |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -16.90$ ppm |                     |                                |                                 |                     |                                 |

Tabelle A2.50: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 42

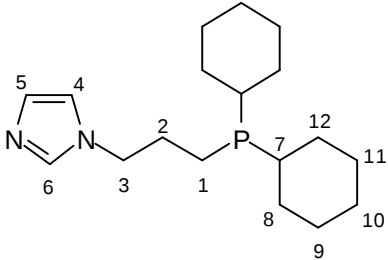
|                                                                                             |                     |                        |                                 |                     |                          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------|
| 42                                                                                          |                     |                        | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                          |
|            |                     |                        |                                 |                     |                          |
|                                                                                             | $\delta_{\text{H}}$ | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz] |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                          | 1.30 (m)            | 7.1                    | C1                              | 18.22 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 19.3$ |
| H2                                                                                          | 1.89 (m)            |                        | C2                              | 30.33 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 20.3$ |
| H3                                                                                          | 3.98 (t)            |                        | C3                              | 48.04 (d)           | $^3J_{\text{PC}} = 14.2$ |
| H4                                                                                          | 6.92 (s, breit)     |                        | C4                              | 118.94 (s)          |                          |
| H5                                                                                          | 6.97 (s, breit)     |                        | C5                              | 129.38 (s)          |                          |
| H6                                                                                          | 7.42 (s, breit)     |                        | C6                              | 137.35 (s)          |                          |
| H7                                                                                          | 1.49 (m)            |                        | C7                              | 33.65 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 13.2$ |
| H8a+b                                                                                       | 1.13 (m), 1.74 (m)  |                        | C8                              | 30.65 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 14.2$ |
| H9a+b                                                                                       | 1.20 (m), 1.74 (m)  |                        | C9                              | 27.63 (d)           | $^3J_{\text{PC}} = 11.2$ |
| H10a+b                                                                                      | 1.22 (m), 1.70 (m)  |                        | C10                             | 26.82 (s)           |                          |
| H11a+b                                                                                      | 1.20 (m), 1.74 (m)  |                        | C11                             | 27.54 (d)           | $^3J_{\text{PC}} = 7.1$  |
| H12a+b                                                                                      | 1.12 (m), 1.66 (m)  |                        | C12                             | 29.27 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 7.1$  |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -4.91$ ppm |                     |                        |                                 |                     |                          |

Tabelle A2.51: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 43

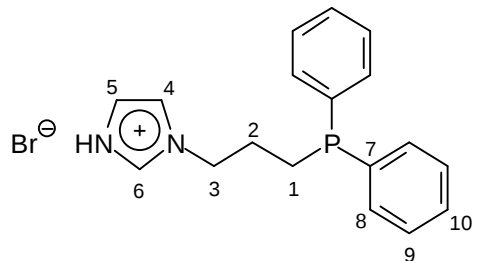
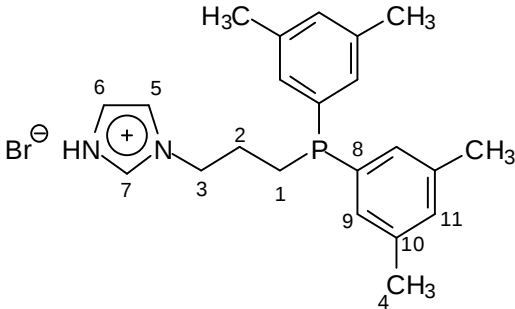
|                                                                                    |                     |                        |                    |                     |                          |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|
| 43                                                                                 |                     |                        | CD <sub>3</sub> OD |                     |                          |
|  |                     |                        |                    |                     |                          |
|                                                                                    | $\delta_{\text{H}}$ | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz] |                    | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                 | 1.89 (m)            | 6.9                    | C1                 | 25.12 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 11.2$ |
| H2                                                                                 | 1.76 (m)            |                        | C2                 | 28.25 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 17.3$ |
| H3                                                                                 | 4.03 (t, breit)     |                        | C3                 | 49.57 (d)           | $^3J_{\text{PC}} = 13.2$ |
| H4                                                                                 | 7.07 (s, breit)     |                        | C4                 | 121.90 (s)          |                          |
| H5                                                                                 | 7.11 (s, breit)     |                        | C5                 | 121.11 (s)          |                          |
| H6                                                                                 | 7.94 (s, breit)     |                        | C6                 | 135.06 (s)          |                          |
| H8 - H10                                                                           | 7.20                |                        | C7                 | 138.84 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 11.2$ |
| NH/HDO                                                                             | 4.69 (s, breit)     |                        | C8                 | 133.72 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 19.3$ |
|                                                                                    |                     |                        | C9                 | 129.89 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 6.1$  |
|                                                                                    |                     |                        | C10                | 130.27 (s)          |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>3</sub> OD): $\delta = -16.50$ ppm     |                     |                        |                    |                     |                          |

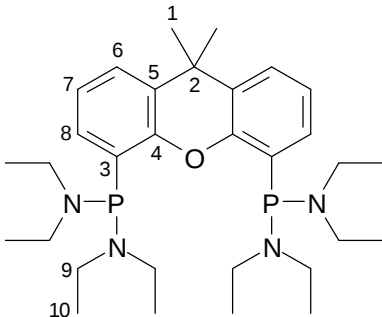
Tabelle A2.52: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 44

|                                                                                               |                     |                         |                    |                     |                          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|
| 44                                                                                            |                     |                         | CD <sub>3</sub> OD |                     |                          |
| <div></div> |                     |                         |                    |                     |                          |
|                                                                                               | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{XH}}$ [Hz]  |                    | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                            | 1.87 (m)            | $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ | C1                 | 24.12 (d)           | $^1J_{\text{PC}} = 11.5$ |
| H2                                                                                            | 1.76 (m)            |                         | C2                 | 27.47 (d)           | $^2J_{\text{PC}} = 17.9$ |
| H3                                                                                            | 4.02 (t)            |                         | C3                 | 48.58 (d)           | $^3J_{\text{PC}} = 14.2$ |
| H4                                                                                            | 2.06 (s)            |                         | C4                 | 20.66 (s)           |                          |
| H5                                                                                            | 7.05 (s)            |                         | C5                 | 121.67 (s)          |                          |
| H6                                                                                            | 7.10 (s)            | $^3J_{\text{PH}} = 7.6$ | C6                 | 123.68 (s)          |                          |
| H7                                                                                            | 7.96 (s)            |                         | C7                 | 136.81 (s)          |                          |
| H9                                                                                            | 6.87 (d)            |                         | C8                 | 137.93 (d)          | $^1J_{\text{PC}} = 11.0$ |
| H11                                                                                           | 6.77 (s)            |                         | C9                 | 130.35 (d)          | $^2J_{\text{PC}} = 18.4$ |
| HN/HD                                                                                         | 4.69 (s, breit)     |                         | C10                | 138.26 (d)          | $^3J_{\text{PC}} = 6.9$  |
|                                                                                               |                     |                         | C11                | 130.71 (s)          |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD <sub>3</sub> OD): $\delta = -17.03$ ppm                |                     |                         |                    |                     |                          |

**Tabelle A2.53: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 45**

45

C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>



|     | $\delta_{\text{H}}$ | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz] |     | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}} / \text{N}$ [Hz] |
|-----|---------------------|------------------------|-----|---------------------|-----------------------------------|
| H1  | 1.55 (s)            |                        | C1  | 33.08 (s)           |                                   |
| H6  | 7.23 (d, breit)     | 7.6                    | C2  | 34.21 (t)           | $^4J_{\text{PC}} = 1.5$           |
| H7  | 7.06 (t)            | 7.6                    | C3  | 130.76 (sext)       | N = 20.3                          |
| H8  | 7.57 (m)            |                        | C4  | 151.15 (quint)      | N = 17.8                          |
| H9a | 3.16 (m)            |                        | C5  | 129.79 (s)          |                                   |
| H9b | 3.22 (m)            |                        | C6  | 126.25 (s, breit)   |                                   |
| H10 | 1.07 (t)            | 6.9                    | C7  | 122.67 (s)          |                                   |
|     |                     |                        | C8  | 130.42 (tho)        | N = 4.6                           |
|     |                     |                        | C9  | 43.61 (tho)         | N = 22.9                          |
|     |                     |                        | C10 | 14.80 (tho)         | N = 4.6                           |

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 92.12 ppm

**Tabelle A2.54: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 46**

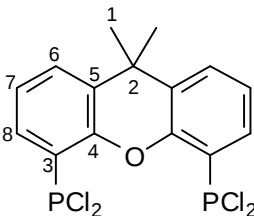
|                                                                                                |            |                                 |    |                  |                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|---------------------------------|----|------------------|---------------------|
| 46                                                                                             |            | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |    |                  |                     |
| <div></div>   |            |                                 |    |                  |                     |
|                                                                                                | $\delta_H$ | $^nJ_{HH}$ [Hz]                 |    | $\delta_C$       | N [Hz]              |
| H1                                                                                             | 1.68 (s)   | $^3J_{HH} = 7.6$                | C1 | 32.31 (s)        | 63.1<br>26.4<br>5.0 |
| H6                                                                                             | 7.68 (dd)  |                                 | C2 | 34.59 (s, breit) |                     |
|                                                                                                |            | $^4J_{HH} = 1.5$                |    |                  |                     |
| H7                                                                                             | 7.36 (t)   | $^3J_{HH} = 7.9$                | C3 | 127.62 (tho)     |                     |
| H8                                                                                             | 7.94 (m)   |                                 | C4 | 150.84 (tho)     |                     |
|                                                                                                |            |                                 | C5 | 130.70 (s)       |                     |
|                                                                                                |            |                                 | C6 | 131.33 (s)       |                     |
|                                                                                                |            |                                 | C7 | 125.19 (s)       |                     |
|                                                                                                |            |                                 | C8 | 129.52 (tho)     |                     |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = 159.92$ ppm |            |                                 |    |                  |                     |

Tabelle A2.55: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 47

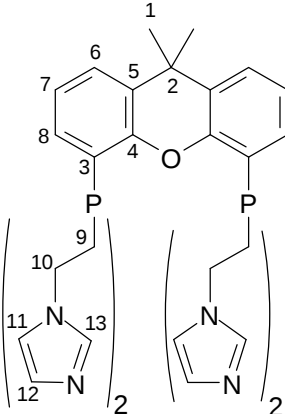
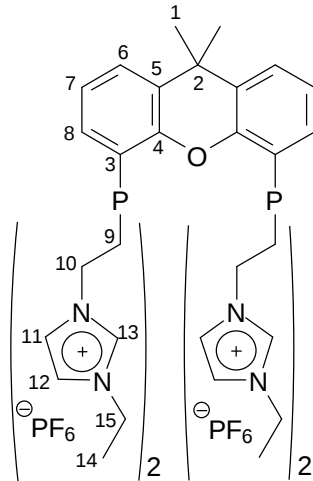
|                                                                                                |                                 |                        |     |                     |        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------|-----|---------------------|--------|
| 47                                                                                             | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                        |     |                     |        |
|               |                                 |                        |     |                     |        |
|                                                                                                | $\delta_{\text{H}}$             | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz] |     | $\delta_{\text{C}}$ | N [Hz] |
| H1                                                                                             | 1.66 (s)                        |                        | C1  | 32.28 (s)           |        |
| H6                                                                                             | 7.53 (d)                        | 7.6                    | C2  | 34.58 (s)           |        |
| H7                                                                                             | 7.21 (t)                        | 7.4                    | C3  | 122.91 (quint)      | 19.3   |
| H8                                                                                             | 7.29 (m)                        |                        | C4  | 152.27 (quint)      | 17.3   |
| H9a+b                                                                                          | 2.32 (m)                        |                        | C5  | 130.56 (s)          |        |
| H10a+b                                                                                         | 4.05 (m)                        |                        | C6  | 127.88 (s)          |        |
| H11                                                                                            | 6.93 (s, breit)                 |                        | C7  | 124.27 (s)          |        |
| H12                                                                                            | 6.95 (s, breit)                 |                        | C8  | 129.17 (s)          |        |
| H13                                                                                            | 7.42 (s, breit)                 |                        | C9  | 28.02 (quint)       | 12.2   |
|                                                                                                |                                 |                        | C10 | 44.44 (quint)       | 23.4   |
|                                                                                                |                                 |                        | C11 | 118.86 (s)          |        |
|                                                                                                |                                 |                        | C12 | 129.47 (s)          |        |
|                                                                                                |                                 |                        | C13 | 137.01 (s)          |        |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta$ = -42.31 ppm |                                 |                        |     |                     |        |

Tabelle A2.56: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 48

48

CD<sub>3</sub>CN



|        | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]                             |     | $\delta_{\text{C}}$ | N [Hz] |
|--------|---------------------|----------------------------------------------------|-----|---------------------|--------|
| H1     | 1.64 (s)            |                                                    | C1  | 32.75 (s)           |        |
| H6     | 7.60 (dd)           | $^3J_{\text{HH}} = 7.6$<br>$^4J_{\text{HH}} = 1.5$ | C2  | 35.12 (s)           |        |
| H7     | 7.23 (t)            | $^3J_{\text{HH}} = 7.6$                            | C3  | 122.54 (quint)      | 17.5   |
| H8     | 7.36 (m)            |                                                    | C4  | 152.49 (quint)      | 17.5   |
| H9a+b  | 2.58 (m)            |                                                    | C5  | 131.01 (s)          |        |
| H10a+b | 4.32 (m)            |                                                    | C6  | 129.26 (s)          |        |
| H11    | 7.39 (m)            |                                                    | C7  | 125.29 (s)          |        |
| H12    | 7.33 (m)            |                                                    | C8  | 130.04 (s)          |        |
| H13    | 8.44 (s, breit)     |                                                    | C9  | 26.26 (quint)       | 12.2   |
| H14    | 1.42 (t)            | $^3J_{\text{HH}} = 7.4$                            | C10 | 48.05 (quint)       | 26.7   |
| H15a+b | 4.10 (q)            | $^3J_{\text{HH}} = 7.3$                            | C11 | 123.24 (s)          |        |
|        |                     |                                                    | C12 | 123.04 (s)          |        |
|        |                     |                                                    | C13 | 135.89 (s)          |        |
|        |                     |                                                    | C14 | 15.29 (s)           |        |
|        |                     |                                                    | C15 | 45.91 (s)           |        |

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = -72.78$  ppm (d, 708 Hz)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = -42.81$  ppm; -143.25 ppm (sept, 708 Hz)

Tabelle A2.57: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 49

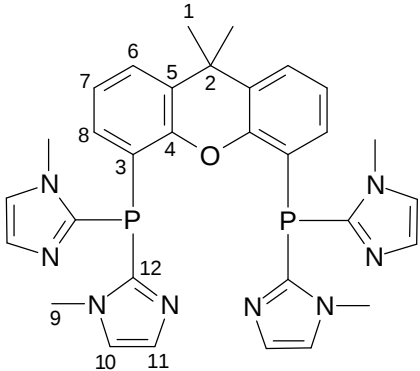
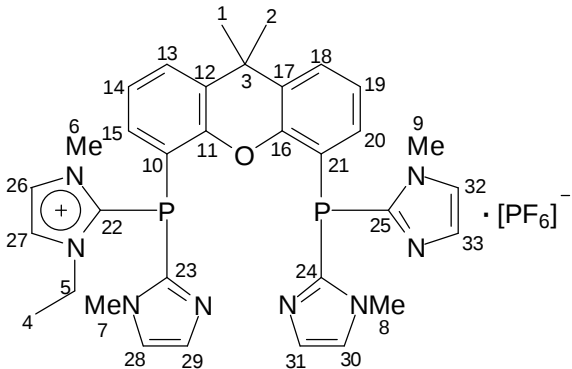
|                                                                                                |                     |                                                    |                                 |                     |                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| 49                                                                                             |                     |                                                    | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |                                   |
|              |                     |                                                    |                                 |                     |                                   |
|                                                                                                | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]                             |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}} / \text{N}$ [Hz] |
| H1                                                                                             | 1.70 (s)            | $^3J_{\text{HH}} = 7.6$<br>$^4J_{\text{HH}} = 1.5$ | C1                              | 31.76 (s)           | $^4J_{\text{PC}} = 1.6$           |
| H6                                                                                             | 7.53 (dd)           |                                                    | C2                              | 34.64 (t)           |                                   |
| H7                                                                                             | 7.10 (t)            | $^3J_{\text{HH}} = 7.6$                            | C3                              | 120.45 (tho)        | N = 5.0                           |
| H8                                                                                             | 6.85 (ddm)          | $^3J_{\text{HH}} = 7.6$<br>$^3J_{\text{HH}} = 1.4$ | C4                              | 152.62 (quint)      | N = 20.2                          |
| H9                                                                                             | 3.61 (s)            |                                                    | C5                              | 130.41 (s)          | N = 11.0                          |
| H10                                                                                            | 7.10 (s, breit)     |                                                    | C6                              | 127.77 (s)          |                                   |
| H11                                                                                            | 7.13 (s, breit)     |                                                    | C7                              | 123.92 (s)          |                                   |
|                                                                                                |                     |                                                    | C8                              | 132.70 (s)          |                                   |
|                                                                                                |                     |                                                    | C9                              | 34.22 (quint)       |                                   |
|                                                                                                |                     |                                                    | C10                             | 124.47 (s)          |                                   |
|                                                                                                |                     |                                                    | C11                             | 130.38 (tho)        | N = 5.6                           |
|                                                                                                |                     |                                                    | C12                             | 143.25 (tho)        | N = 4.2                           |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = -54.92$ ppm |                     |                                                    |                                 |                     |                                   |

Tabelle A2.58: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 50

| 50                                                                                 |                |                                   | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                |                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------|-------------------------------------|
|  |                |                                   |                                 |                |                                     |
|                                                                                    | δ <sub>H</sub> | <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> [Hz] |                                 | δ <sub>C</sub> | <sup>n</sup> J <sub>PC</sub> [Hz]   |
| H1                                                                                 | 1.63 (s)       | 7.3                               | C1                              | 32.88 (s)      | <sup>4</sup> J <sub>PC</sub> = 1.8  |
| H2                                                                                 | 1.74 (s)       |                                   | C2                              | 30.45 (s)      |                                     |
| H4                                                                                 | 1.14 (t)       |                                   | C3                              | 34.62 (t)      |                                     |
| H5a                                                                                | 4.35 (m)       |                                   | C4                              | 15.42 (s)      |                                     |
| H5b                                                                                | 4.63 (m)       |                                   | C5                              | 46.02 (dd)     |                                     |
| H6                                                                                 | 3.72 (s)       |                                   | C6                              | 37.78 (dd)     | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 10.7 |
| H7                                                                                 | 3.85 (s)       | 7.6                               | C7                              | 34.54 (d)      | <sup>9</sup> J <sub>PC</sub> = 4.6  |
| H8                                                                                 | 3.54 (s)       |                                   | C8, C9                          | 34.28 (d)      | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 6.4  |
| H9                                                                                 | 3.54 (s)       |                                   | C10                             | 114.94 (d)     | <sup>9</sup> J <sub>PC</sub> = 2.9  |
| H13                                                                                | 7.68 (d)       |                                   | C11                             | 152.49 (dd)    | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 8.6  |
| H14                                                                                | 7.21 (t)       |                                   | C12                             | 131.61 (d)     | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 9.5  |
| H15                                                                                | 6.71 (m)       |                                   | C13                             | 130.03 (s)     | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 11.2 |
| H18                                                                                | 7.56 (d)       | 7.6                               | C14, C19, C30, C32              | 124.78 (s)     | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 5.3  |
| H19                                                                                | 7.12           |                                   | C15                             | 124.97 (s)     | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 17.9 |
| H20                                                                                | 6.79 (m)       |                                   | C16                             | 125.14 (s)     | <sup>4</sup> J <sub>PC</sub> = 1.3  |
|                                                                                    |                |                                   |                                 | 125.49 (s)     | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 1.7  |
|                                                                                    |                |                                   |                                 | 131.73 (d)     | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 1.3  |
|                                                                                    |                |                                   |                                 | 151.99 (dd)    | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 17.9 |
|                                                                                    |                |                                   |                                 |                | <sup>4</sup> J <sub>PC</sub> = 1.3  |

|                                                                                                                                |             |  |          |             |                   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|--|----------|-------------|-------------------|
| H26                                                                                                                            | 7.44 (s)    |  | C17      | 130.42 (d)  | $^3J_{PC} = 2.1$  |
| H27                                                                                                                            | 7.50 (s)    |  | C18      | 128.14 (s)  |                   |
| H28                                                                                                                            | 7.34 (s)    |  | C20      | 132.34 (s)  |                   |
| H29                                                                                                                            | 7.26 (s)    |  | C21      | 120.64 (d)  | $^1J_{PC} = 5.6$  |
| H30 - H33                                                                                                                      | 7.07 - 7.18 |  | C22      | 142.06 (d)  | $^1J_{PC} = 42.7$ |
|                                                                                                                                |             |  | C23      | 137.47 (dd) | $^1J_{PC} = 12.0$ |
|                                                                                                                                |             |  |          |             | $^7J_{PC} = 1.0$  |
|                                                                                                                                |             |  | C24      | 142.11 (d)  | $^1J_{PC} = 6.6$  |
|                                                                                                                                |             |  | C25      | 141.69 (d)  | $^1J_{PC} = 8.7$  |
|                                                                                                                                |             |  | C26      | 127.00 (s)  |                   |
|                                                                                                                                |             |  | C27      | 123.92 (s)  |                   |
|                                                                                                                                |             |  | C28      | 126.36 (d)  | $^3J_{PC} = 1.8$  |
|                                                                                                                                |             |  | C29      | 132.78 (d)  | $^3J_{PC} = 3.2$  |
|                                                                                                                                |             |  | C31, C33 | 130.06 (d)  | $^3J_{PC} = 10.6$ |
|                                                                                                                                |             |  |          | 130.70 (d)  | $^3J_{PC} = 6.6$  |
| $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): $\delta = -72.82$ ppm (d, 711 Hz)                             |             |  |          |             |                   |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): $\delta = -53.54$ ppm (d, 19.6 Hz); $-55.37$ ppm (d, 19.6 Hz) |             |  |          |             |                   |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): $\delta = -143.00$ ppm (sept, 711 Hz)                         |             |  |          |             |                   |

Tabelle A2.59: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 51

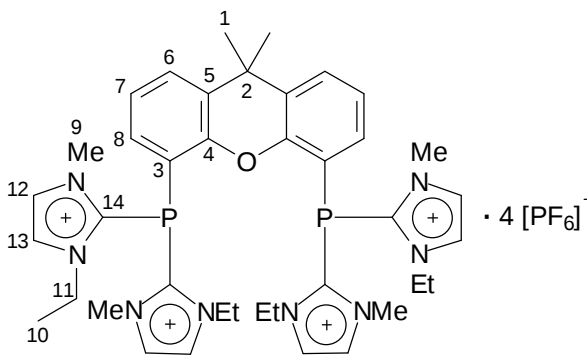
|                                                                                                                         |                 |                                   |     |                |                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|-----|----------------|----------------------------------------------------|
| 51                                                                                                                      |                 | d <sub>6</sub> -Aceton            |     |                |                                                    |
|                                       |                 |                                   |     |                |                                                    |
|                                                                                                                         | δ <sub>H</sub>  | <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> [Hz] |     | δ <sub>C</sub> | <sup>n</sup> J <sub>PC</sub> / N [Hz]              |
| H1                                                                                                                      | 1.82 (s, breit) |                                   | C1  | 33.78 (breit)  | <sup>4</sup> J <sub>PC</sub> = 2.5<br><br>N = 23.2 |
| H6                                                                                                                      | 8.15 (d)        | 8.0                               | C2  | 35.89 (t)      |                                                    |
| H7                                                                                                                      | 7.49 (t)        | 7.8                               | C3  | 107.77 (s)     |                                                    |
| H8                                                                                                                      | 7.27 (m)        |                                   | C4  | 152.92 (tho)   |                                                    |
| H9                                                                                                                      | 3.84 (breit)    |                                   | C5  | 133.36 (s)     |                                                    |
| H10                                                                                                                     | 1.35 (m, breit) |                                   | C6  | 135.93 (s)     |                                                    |
| H11                                                                                                                     | 4.30 (m, breit) |                                   | C7  | 129.17 (s)     |                                                    |
| H12                                                                                                                     | 8.10 (breit)    |                                   | C8  | 135.41 (s)     |                                                    |
| H13                                                                                                                     | 8.23 (breit)    |                                   | C9  | 38.97 (breit)  |                                                    |
|                                                                                                                         |                 |                                   | C10 | 16.01 (breit)  |                                                    |
|                                                                                                                         |                 |                                   | C11 | 47.62 (breit)  |                                                    |
|                                                                                                                         |                 |                                   | C12 | 132.07 (breit) |                                                    |
|                                                                                                                         |                 |                                   | C13 | 128.45 (breit) |                                                    |
|                                                                                                                         |                 |                                   | C14 | 135.39 (breit) |                                                    |
| <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): δ = -72.56 ppm (d, 709 Hz)                     |                 |                                   |     |                |                                                    |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): δ = -54.58 ppm (s); -143.15 ppm (sept, 708 Hz) |                 |                                   |     |                |                                                    |

Tabelle A2.60: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 52a

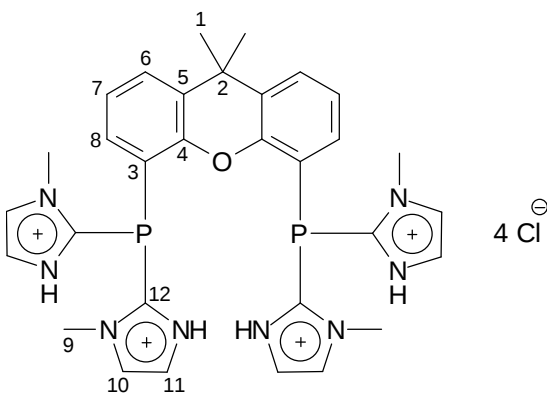
| 52a                                                                                                                 |                     |                        | D <sub>2</sub> O |                     |                                     |  |  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|------------------|---------------------|-------------------------------------|--|--|
|                                   |                     |                        |                  |                     |                                     |  |  |
|                                                                                                                     | $\delta_{\text{H}}$ | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz] |                  | $\delta_{\text{C}}$ | $^nJ_{\text{PC}} / \text{N}$ [Hz]   |  |  |
| H1                                                                                                                  | 1.66 (s)            | 8.1                    | C1               | 34.01 (s)           | $^4J_{\text{PC}} = 2.0$<br>N = 22.4 |  |  |
| H6                                                                                                                  | 7.89 (d)            |                        | C2               | 36.53 (t)           |                                     |  |  |
| H7                                                                                                                  | 7.31 (t)            | 7.9                    | C3               | 110.20 (s)          |                                     |  |  |
| H8                                                                                                                  | 6.78 (m)            |                        | C4               | 153.79 (tho)        |                                     |  |  |
| H9                                                                                                                  | 3.87 (s)            |                        | C5               | 134.07 (s)          | N = 12.2                            |  |  |
| H10                                                                                                                 | 7.84 (s, breit)     |                        | C6               | 135.54 (s)          |                                     |  |  |
| H11                                                                                                                 | 7.69 (s, breit)     |                        | C7               | 128.96 (s)          |                                     |  |  |
| NH                                                                                                                  | 4.67 (s)            |                        | C8               | 134.82 (s)          |                                     |  |  |
|                                                                                                                     |                     |                        | C9               | 38.48 (tho)         | N = 25.4                            |  |  |
|                                                                                                                     |                     |                        | C10              | 131.05 (s)          |                                     |  |  |
|                                                                                                                     |                     |                        | C11              | 126.86 (s)          |                                     |  |  |
|                                                                                                                     |                     |                        | C12              | 139.08 (sext)       |                                     |  |  |
| $^{15}\text{N}$ -NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta$ = -189.25 ppm (s); -194.74 ppm (tho, N = 14.0 Hz) |                     |                        |                  |                     |                                     |  |  |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D <sub>2</sub> O): $\delta$ = -57.69 ppm                                        |                     |                        |                  |                     |                                     |  |  |

Tabelle A2.61: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 52b

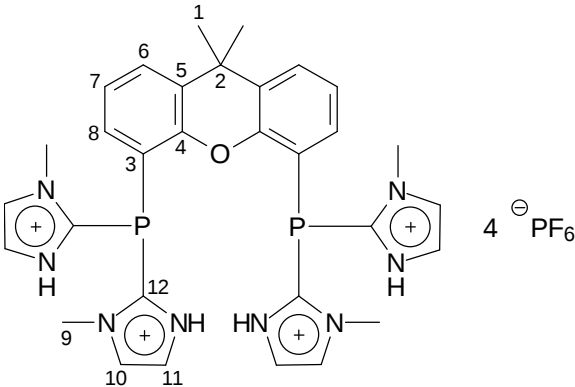
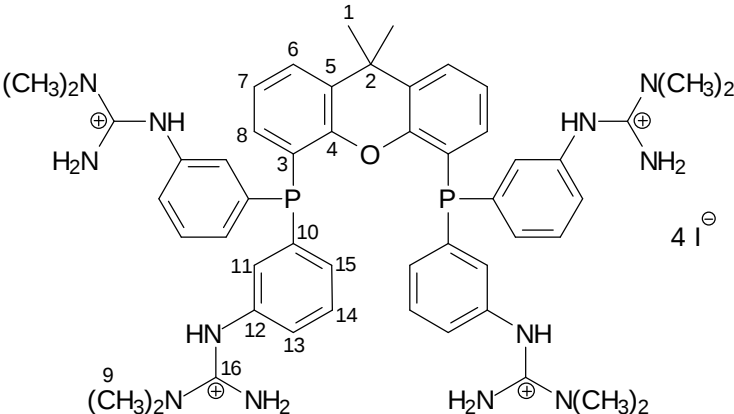
|                                                                                                              |                     |                                                      |                    |                     |                                    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------------------|--------------------|---------------------|------------------------------------|
| 52b                                                                                                          |                     |                                                      | CD <sub>3</sub> CN |                     |                                    |
|                            |                     |                                                      |                    |                     |                                    |
|                                                                                                              | $\delta_{\text{H}}$ | $^n J_{\text{HH}}$ [Hz]                              |                    | $\delta_{\text{C}}$ | $^n J_{\text{PC}} / \text{N}$ [Hz] |
| H1                                                                                                           | 1.71 (s)            |                                                      | C1                 | 32.36 (s)           |                                    |
| H6                                                                                                           | 7.84 (dd)           | $^3 J_{\text{HH}} = 7.9$<br>$^4 J_{\text{HH}} = 1.3$ | C2                 | 35.70 (t)           | $^4 J_{\text{PC}} = 2.0$           |
| H7                                                                                                           | 7.29 (t)            | $^3 J_{\text{HH}} = 7.6$                             | C3                 | 112.24 (s)          |                                    |
| H8                                                                                                           | 6.95 (m)            |                                                      | C4                 | 153.30 (quint)      | N = 23.4                           |
| H9                                                                                                           | 3.79 (s)            |                                                      | C5                 | 132.87 (tho)        | N = 4.0                            |
| H10                                                                                                          | 7.62 (d)            | $^3 J_{\text{HH}} = 2.0$                             | C6                 | 133.04 (s)          |                                    |
| H11                                                                                                          | 7.58 (d)            | $^3 J_{\text{HH}} = 1.5$                             | C7                 | 127.20 (s)          |                                    |
| NH                                                                                                           | 10.15 (breit)       |                                                      | C8                 | 134.45 (s)          |                                    |
|                                                                                                              |                     |                                                      | C9                 | 36.78 (tho)         | N = 14.2                           |
|                                                                                                              |                     |                                                      | C10                | 128.87 (s)          |                                    |
|                                                                                                              |                     |                                                      | C11                | 126.20 (s)          |                                    |
|                                                                                                              |                     |                                                      | C12                | 140.25 (quint)      | N = 18.3                           |
| <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>3</sub> CN): $\delta$ = -72.99 ppm (d, 706 Hz)                 |                     |                                                      |                    |                     |                                    |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>3</sub> CN): $\delta$ = -64.20 ppm; -143.32 ppm (sept, 706 Hz) |                     |                                                      |                    |                     |                                    |

Tabelle A2.62: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 53a

|                                                                                    |                     |                        |                    |                     |              |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|--------------------|---------------------|--------------|
| 53a                                                                                |                     |                        | CD <sub>3</sub> OD |                     |              |
|  |                     |                        |                    |                     |              |
|                                                                                    | $\delta_{\text{H}}$ | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz] |                    | $\delta_{\text{C}}$ | N [Hz]       |
| H1                                                                                 | 1.65 (s)            | 7.8                    | C1                 | 32.34 (s)           | 19.3         |
| H6                                                                                 | 7.57 (m)            |                        | C2                 | 35.56 (s)           |              |
| H7                                                                                 | 7.07 (t)            |                        | C3                 | 125.37 (sext)       |              |
| H8                                                                                 | 6.67 (m)            |                        | C4                 | 153.27 (quint)      |              |
| H9                                                                                 | 3.14 (s)            |                        | C5                 | 131.52 (s)          |              |
| H11                                                                                | 7.09 (m)            | 7.8                    | C6                 | 128.61 (s)          | 19.3         |
| H13                                                                                | 7.27 (m)            |                        | C7                 | 125.23 (s)          |              |
| H14                                                                                | 7.43 (t)            |                        | C8                 | 133.14 (s)          |              |
| H15                                                                                | 7.17 (m)            |                        | C9                 | 39.20 (s)           |              |
| NH                                                                                 | 4.84 (breit)        |                        |                    | C10                 | 139.89 (tho) |
|                                                                                    |                     |                        | C11                | 130.58 (quint)      | 19.3         |
|                                                                                    |                     |                        | C12                | 139.20 (tho)        | 7.1          |
|                                                                                    |                     |                        | C13                | 126.17 (s)          | 7.1          |
|                                                                                    |                     |                        | C14                | 131.08 (tho)        |              |
|                                                                                    |                     |                        | C15                | 133.06 (quint)      |              |
|                                                                                    |                     |                        | C16                | 157.08 (s)          | 24.4         |

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = -15.94 ppm

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = -15.94 ppm

Tabelle A2.63: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 53b

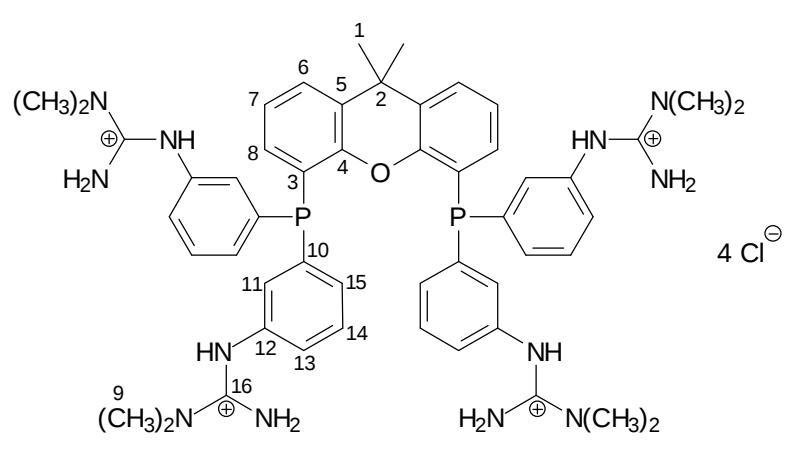
|                                                                                    |                     |                                                                               |                    |                     |        |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------|--------|
| 53b                                                                                |                     |                                                                               | CD <sub>3</sub> OD |                     |        |
|  |                     |                                                                               |                    |                     |        |
|                                                                                    | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]                                                        |                    | $\delta_{\text{C}}$ | N [Hz] |
| H1                                                                                 | 1.66 (s)            | $^3J_{\text{HH}} = 7.9$<br>$^4J_{\text{HH}} = 1.5$<br>$^3J_{\text{HH}} = 7.6$ | C1                 | 32.27 (s)           | 18.3   |
| H6                                                                                 | 7.58 (dd)           |                                                                               | C2                 | 35.56 (s)           |        |
| H7                                                                                 | 7.09 (t)            |                                                                               | C3                 | 125.36 (sext)       |        |
| H8                                                                                 | 6.70 (m)            |                                                                               | C4                 | 153.28 (quint)      |        |
| H9                                                                                 | 3.11 (s)            |                                                                               | C5                 | 131.56 (s)          |        |
| H11                                                                                | 7.15 (m)            | $^3J_{\text{HH}} = 7.8$                                                       | C6                 | 128.63 (s)          | 19.3   |
| H13                                                                                | 7.32 (m)            |                                                                               | C7                 | 125.24 (s)          |        |
| H14                                                                                | 7.47 (t)            |                                                                               | C8                 | 133.11 (s)          |        |
| H15                                                                                | 7.20 (m)            |                                                                               | C9                 | 39.37 (s)           |        |
| NH                                                                                 | 4.86 (breit)        |                                                                               | C10                | 139.97 (quint)      |        |
|                                                                                    |                     |                                                                               | C11                | 130.46 (quint)      |        |
|                                                                                    |                     |                                                                               | C12                | 137.99 (tho)        |        |
|                                                                                    |                     |                                                                               | C13                | 125.99 (s)          |        |
|                                                                                    |                     |                                                                               | C14                | 131.09 (tho)        | 7.2    |
|                                                                                    |                     |                                                                               | C15                | 133.36 (quint)      | 22.4   |
|                                                                                    |                     |                                                                               | C16                | 157.19 (s)          |        |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>3</sub> OD): $\delta = -15.89$ ppm   |                     |                                                                               |                    |                     |        |

Tabelle A2.64: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 53c

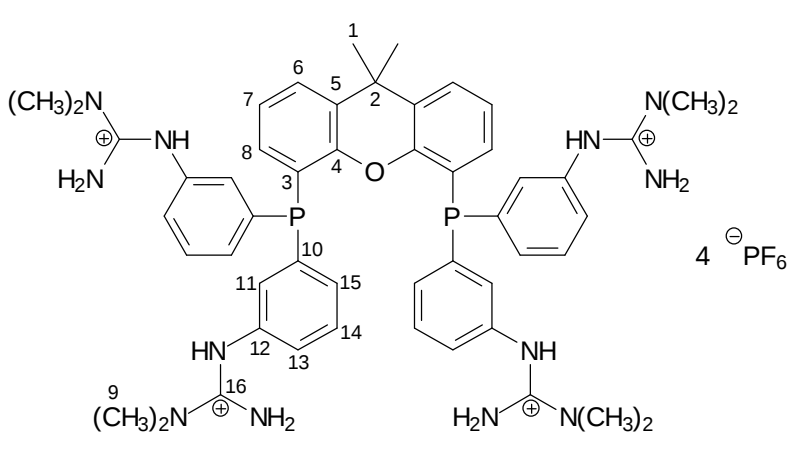
|                                                                                                              |                     |                        |                    |                     |        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|--------------------|---------------------|--------|
| 53c                                                                                                          |                     |                        | CD <sub>3</sub> CN |                     |        |
|                            |                     |                        |                    |                     |        |
|                                                                                                              | $\delta_{\text{H}}$ | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz] |                    | $\delta_{\text{C}}$ | N [Hz] |
| H1                                                                                                           | 1.67 (s)            |                        | C1                 | 32.49 (s)           |        |
| H6                                                                                                           | 7.61 (d, breit)     | 7.6                    | C2                 | 35.36 (s)           |        |
| H7                                                                                                           | 7.09 (t, breit)     | 7.6                    | C3                 | 124.38 (sext)       | 17.3   |
| H8                                                                                                           | 6.62 (m)            |                        | C4                 | 152.85 (quint)      | 18.3   |
| H9                                                                                                           | 3.03 (s)            |                        | C5                 | 131.43 (s)          |        |
| H11                                                                                                          | 7.03 (m)            |                        | C6                 | 129.04 (s)          |        |
| H13                                                                                                          | 7.25 (m)            |                        | C7                 | 125.24 (s)          |        |
| H14                                                                                                          | 7.46 (m)            |                        | C8                 | 132.90 (s)          |        |
| H15                                                                                                          | 7.19 (m)            |                        | C9                 | 39.35 (s)           |        |
| NH                                                                                                           | 6.00 (breit)        |                        | C10                | 139.78 (quint)      | 14.2   |
|                                                                                                              |                     |                        | C11                | 131.18 (quint)      | 19.3   |
|                                                                                                              |                     |                        | C12                | 136.53 (tho)        | 7.2    |
|                                                                                                              |                     |                        | C13                | 127.12 (s)          |        |
|                                                                                                              |                     |                        | C14                | 131.31 (tho)        | 8.2    |
|                                                                                                              |                     |                        | C15                | 134.04 (quint)      | 23.4   |
|                                                                                                              |                     |                        | C16                | 156.53 (s)          |        |
| <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>3</sub> CN): $\delta$ = -73.06 ppm (d, 708 Hz)                 |                     |                        |                    |                     |        |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>3</sub> CN): $\delta$ = -15.37 ppm; -143.31 ppm (sept, 708 Hz) |                     |                        |                    |                     |        |

Tabelle A2.65: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 54 (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

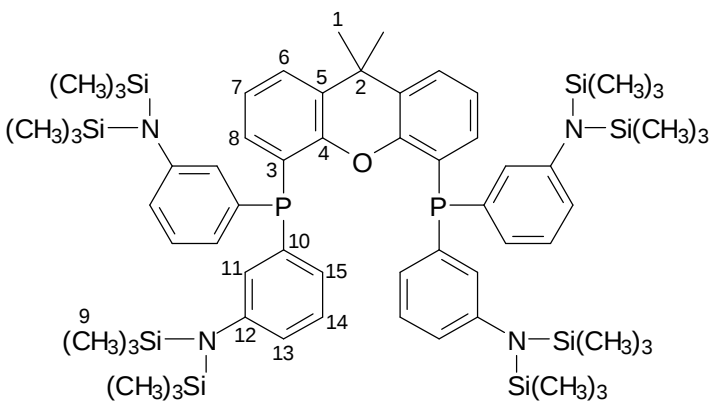
|                                                                                              |            |                  |                               |                |        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------------|-------------------------------|----------------|--------|
| 54                                                                                           |            |                  | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |                |        |
|            |            |                  |                               |                |        |
|                                                                                              | $\delta_H$ | $^nJ_{HH}$ [Hz]  |                               | $\delta_C$     | N [Hz] |
| H1                                                                                           | 1.49 (s)   |                  | C1                            | 32.64 (s)      |        |
| H6                                                                                           | 7.14 (dd)  | $^3J_{HH} = 7.6$ | C2                            | 34.38 (s)      |        |
|                                                                                              |            | $^4J_{HH} = 1.5$ |                               |                |        |
| H7                                                                                           | 6.85 (t)   | $^3J_{HH} = 7.4$ | C3                            | 127.08 (sext)  | 20.3   |
| H8                                                                                           | 6.76 (m)   |                  | C4                            | 152.26 (quint) | 18.3   |
| H9                                                                                           | 0.08 (s)   |                  | C5                            | 129.60 (s)     |        |
| H11                                                                                          | 6.99 (m)   |                  | C6                            | 126.78 (s)     |        |
| H13                                                                                          | 6.86 (m)   |                  | C7                            | 123.53 (s)     |        |
| H14                                                                                          | 7.11 (t)   | $^3J_{HH} = 7.6$ | C8                            | 132.30 (s)     |        |
| H15                                                                                          | 7.26 (m)   |                  | C9                            | 2.42 (s)       |        |
|                                                                                              |            |                  | C10                           | 138.64 (sext)  | 15.3   |
|                                                                                              |            |                  | C11                           | 135.77 (quint) | 17.3   |
|                                                                                              |            |                  | C12                           | 148.17 (tho)   | 6.2    |
|                                                                                              |            |                  | C13                           | 130.30 (s)     |        |
|                                                                                              |            |                  | C14                           | 128.73 (tho)   | 9.2    |
|                                                                                              |            |                  | C15                           | 130.45 (quint) | 26.4   |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): $\delta = -16.60$ ppm |            |                  |                               |                |        |

Tabelle A2.66: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 54 (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

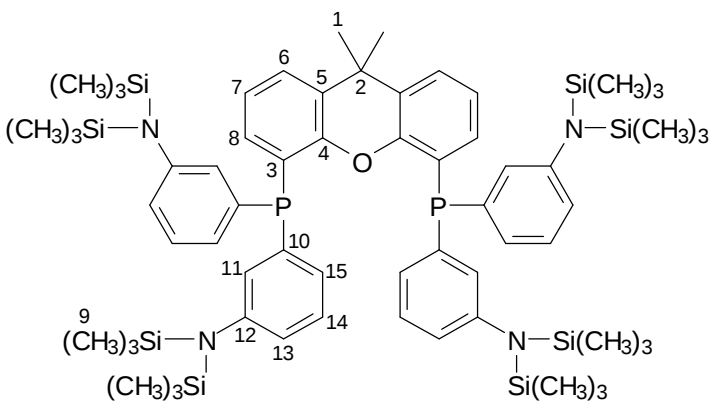
|                                                                                                |                     |                                                                               |                |                     |                                                                                |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 54                                                                                             |                     | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                               |                |                     |                                                                                |
|              |                     |                                                                               |                |                     |                                                                                |
|                                                                                                | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]                                                        |                | $\delta_{\text{C}}$ | N [Hz]                                                                         |
| H1                                                                                             | 1.69 (s)            | $^3J_{\text{HH}} = 7.6$<br>$^4J_{\text{HH}} = 1.5$<br>$^3J_{\text{HH}} = 7.6$ | C1             | 33.00 (s)           | 20.3<br>18.3<br><br><br><br><br><br><br>14.2<br>16.3<br>5.0<br><br>8.2<br>25.4 |
| H6                                                                                             | 7.41 (dd)           |                                                                               | C2             | 34.62 (s)           |                                                                                |
| H7                                                                                             | 6.94 (t)            |                                                                               | C3             | 126.78 (sext)       |                                                                                |
| H8                                                                                             | 6.49 (m)            |                                                                               | C4             | 152.17 (quint)      |                                                                                |
| H9                                                                                             | 0.01 (s)            |                                                                               | C5             | 129.76 (s)          |                                                                                |
| H11                                                                                            | 6.74 (m)            | C6                                                                            | 126.98 (s)     |                     |                                                                                |
| H13                                                                                            | 6.91 (m)            | C7                                                                            | 123.45 (s)     |                     |                                                                                |
| H14                                                                                            | 7.21 (m)            | C8                                                                            | 132.35 (s)     |                     |                                                                                |
| H15                                                                                            | 7.03 (m)            | C9                                                                            | 2.38 (s)       |                     |                                                                                |
|                                                                                                |                     | C10                                                                           | 138.37 (sext)  |                     |                                                                                |
|                                                                                                |                     | C11                                                                           | 135.71 (quint) |                     |                                                                                |
|                                                                                                |                     | C12                                                                           | 148.38 (tho)   |                     |                                                                                |
|                                                                                                |                     | C13                                                                           | 130.45 (s)     |                     |                                                                                |
|                                                                                                |                     | C14                                                                           | 128.58 (tho)   |                     |                                                                                |
|                                                                                                |                     | C15                                                                           | 130.18 (quint) |                     |                                                                                |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta$ = -17.09 ppm |                     |                                                                               |                |                     |                                                                                |

Tabelle A2.67: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung 55

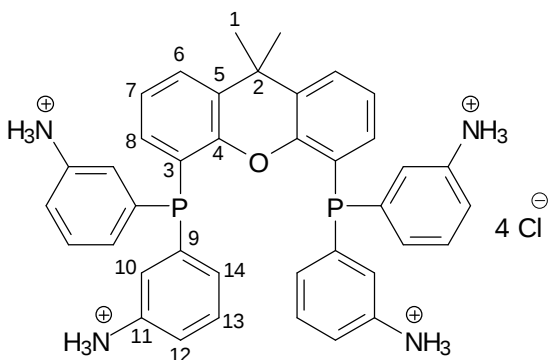
|                                                                                               |                     |                        |                  |                     |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|------------------|---------------------|--------|
| 55                                                                                            |                     |                        | D <sub>2</sub> O |                     |        |
| <div></div> |                     |                        |                  |                     |        |
|                                                                                               | $\delta_{\text{H}}$ | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz] |                  | $\delta_{\text{C}}$ | N [Hz] |
| H1                                                                                            | 1.17 (s)            |                        | C1               | 30.96 (s)           |        |
| H6                                                                                            | 7.06 (d)            | 7.6                    | C2               | 33.96 (s)           |        |
| H7                                                                                            | 6.71 (t)            | 7.6                    | C3               | 122.04 (tho)        | 15.2   |
| H8                                                                                            | 6.24 (d, breit)     | 7.6                    | C4               | 151.78 (tho)        | 19.4   |
| H10                                                                                           | 6.94 (s, breit)     |                        | C5               | 130.37 (s)          |        |
| H12                                                                                           | 7.22 (d)            | 7.6                    | C6               | 127.63 (s)          |        |
| H13                                                                                           | 7.11 (t)            | 7.6                    | C7               | 124.49 (s)          |        |
| H14                                                                                           | 6.90 (m)            |                        | C8               | 131.54 (s)          |        |
| NH                                                                                            | 4.66 (s, breit)     |                        | C9               | 138.38 (tho)        | 13.2   |
|                                                                                               |                     |                        | C10              | 127.29 (tho)        | 17.2   |
|                                                                                               |                     |                        | C11              | 130.32 (tho)        | 6.2    |
|                                                                                               |                     |                        | C12              | 123.69 (s)          |        |
|                                                                                               |                     |                        | C13              | 130.11 (tho)        | 8.2    |
|                                                                                               |                     |                        | C14              | 133.92 (tho)        | 24.4   |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (D <sub>2</sub> O): $\delta$ = -16.03 ppm                |                     |                        |                  |                     |        |

Tabelle A2.68: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung (S,R)-56

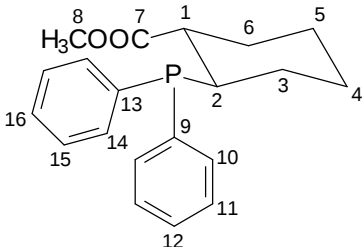
| (S,R)-56                                                                                     |                |                                   | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |                |                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------------|
| <div></div> |                |                                   |                               |                |                                     |
|                                                                                              | δ <sub>H</sub> | <sup>n</sup> J <sub>HH</sub> [Hz] |                               | δ <sub>C</sub> | <sup>n</sup> J <sub>PC</sub> [Hz]   |
| H1a                                                                                          | 2.47 (m)       |                                   | C1                            | 46.42 (d)      | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 19.3 |
| H2a                                                                                          | 2.81 (m)       |                                   | C2                            | 36.18 (d)      | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 16.3 |
| H3a                                                                                          | 1.01 (m)       |                                   | C3                            | 27.28 (d)      | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 4.1  |
| H3e                                                                                          | 1.82 (m)       |                                   | C4                            | 25.59 (d)      | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 4.1  |
| H4a                                                                                          | 1.15 (m)       |                                   | C5                            | 24.94 (s)      |                                     |
| H4e                                                                                          | 1.52 (m)       |                                   | C6                            | 30.05 (d)      | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 9.2  |
| H5a                                                                                          | 0.94 (m)       |                                   | C7                            | 175.13 (d)     | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 3.0  |
| H5e                                                                                          | 1.45 (m)       |                                   | C8                            | 51.04 (s)      |                                     |
| H6a                                                                                          | 1.74 (m)       |                                   | C9                            | 137.28 (d)     | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 14.2 |
| H6e                                                                                          | 1.92 (m)       |                                   | C10                           | 133.03 (d)     | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 17.2 |
| H8                                                                                           | 3.32 (s)       |                                   | C11, C15                      | 128.46 (d)     | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 7.6  |
|                                                                                              |                |                                   |                               | 128.60 (d)     | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 5.7  |
| H10                                                                                          | 7.50 (m)       |                                   | C12                           | 128.19 (s)     |                                     |
| H14                                                                                          | 7.58 (m)       |                                   | C13                           | 136.42 (d)     | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 17.3 |
| H <sub>arom</sub>                                                                            | 7.00 - 7.15    |                                   | C14                           | 135.21 (d)     | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 21.0 |
|                                                                                              |                |                                   | C16                           | 129.21 (s)     |                                     |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ = -1.86 ppm         |                |                                   |                               |                |                                     |

Tabelle A2.69: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung trans-57

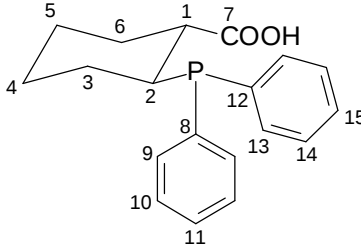
|                                                                                           |                     |                        |                               |                          |                          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| trans-57                                                                                  |                     |                        | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |                          |                          |
|          |                     |                        |                               |                          |                          |
|                                                                                           | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz] |                               | $\delta_{\text{C}}$      | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1a                                                                                       | 2.47 (m)            |                        | C1                            | 45.71 (d)                | $^2J_{\text{PC}} = 19.3$ |
| H2a                                                                                       | 2.86 (m)            |                        | C2                            | 35.51 (d)                | $^1J_{\text{PC}} = 15.3$ |
| H3a                                                                                       | 1.02 (m)            |                        | C3                            | 26.70 (d)                | $^2J_{\text{PC}} = 5.1$  |
| H3e                                                                                       | 1.80 (m)            |                        | C4                            | 24.99 (d)                | $^3J_{\text{PC}} = 4.1$  |
| H4a                                                                                       | 1.14 (m)            |                        | C5                            | 24.62 (s)                |                          |
| H4e                                                                                       | 1.55 (m)            |                        | C6                            | 29.19 (d)                | $^3J_{\text{PC}} = 9.2$  |
| H5a                                                                                       | 0.98 (m)            |                        | C7                            | 182.40 (d)               | $^3J_{\text{PC}} = 5.1$  |
| H5e                                                                                       | 1.44 (m)            |                        | C8                            | 137.12 (d)               | $^1J_{\text{PC}} = 14.2$ |
| H6a                                                                                       | 1.72 (m)            |                        | C9                            | 133.11 (d)               | $^2J_{\text{PC}} = 18.3$ |
| H6e                                                                                       | 1.95 (m)            |                        | C10, C14                      | 128.51 (d)               | $^3J_{\text{PC}} = 7.1$  |
|                                                                                           |                     |                        |                               | 128.66 (d)               | $^3J_{\text{PC}} = 6.1$  |
| COOH                                                                                      | 11.9 (breit)        |                        | C11                           | 128.39 (s)               |                          |
| H9                                                                                        | 7.50 (m)            | C12                    | 136.29 (d)                    | $^1J_{\text{PC}} = 17.3$ |                          |
| H13                                                                                       | 7.58 (m)            | C13                    | 135.15 (d)                    | $^2J_{\text{PC}} = 21.4$ |                          |
| H <sub>arom</sub>                                                                         | 7.00 - 7.15         | C15                    | 129.24 (s)                    |                          |                          |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): $\delta = -3.36$ ppm |                     |                        |                               |                          |                          |

Tabelle A2.70: NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 58 (meso, rac)

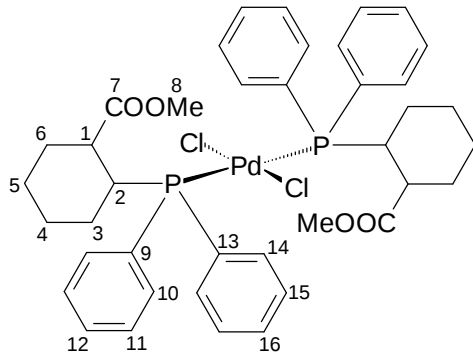
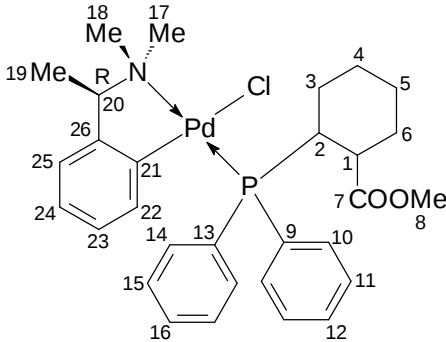
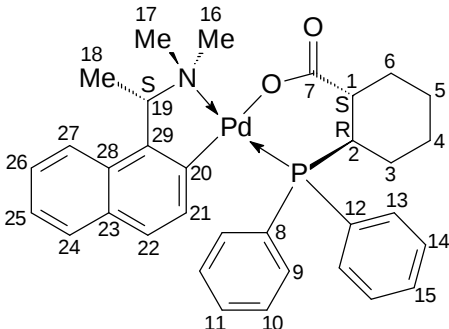
| 58 (meso, rac)                                                                                       |                     |                        | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                     |        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------|--------|
| <div></div>        |                     |                        |                                 |                     |        |
|                                                                                                      | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{HH}}$ [Hz] |                                 | $\delta_{\text{C}}$ | N [Hz] |
| H1                                                                                                   | 2.40 (m)            |                        | C1                              | 44.25 (tho)         | 2.8    |
| H2                                                                                                   | 3.45 (m)            |                        | C2                              | 44.36 (tho)         | 2.8    |
| H3 - H6                                                                                              | 0.80 - 2.42         |                        | C3, C4, C6                      | 33.93 (tho)         | 22.4   |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 33.94 (tho)         | 24.0   |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 25.93 (tho)         | 15.2   |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 26.00 (tho)         | 14.8   |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 28.49 (tho)         | 5.0    |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 28.62 (tho)         | 5.0    |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 31.22 (tho)         | 7.6    |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 31.28 (tho)         | 7.6    |
| H8                                                                                                   | 3.03 (s)            |                        | C5                              | 24.72 (s)           |        |
|                                                                                                      | 3.08 (s)            |                        |                                 | 24.80 (s)           |        |
| H10, H14                                                                                             | 7.71 (m)            |                        | C7                              | 174.39 (s)          |        |
|                                                                                                      | 7.96 (m)            |                        |                                 | 174.49 (s)          |        |
| H <sub>arom</sub>                                                                                    | 7.29 - 7.65         |                        | C8                              | 51.24 (s)           |        |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 51.28 (s)           |        |
|                                                                                                      |                     |                        | C9, C13                         | 125.35 (tho)        | 46.2   |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 125.45 (tho)        | 45.8   |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 128.85 (tho)        | 39.2   |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 128.88 (tho)        | 39.2   |
|                                                                                                      |                     |                        | C10, C14                        | 133.64 (tho)        | 11.2   |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 133.69 (tho)        | 11.6   |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 136.70 (tho)        | 12.8   |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 136.74 (tho)        | 12.8   |
|                                                                                                      |                     |                        | C11, C15                        | 127.88 (tho)        | 10.6   |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 127.91 (tho)        | 10.6   |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 127.96 (tho)        | 10.2   |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 127.98 (tho)        | 9.6    |
|                                                                                                      |                     |                        | C12, C16                        | 130.10 (s)          |        |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 130.18 (s)          |        |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 131.06 (s)          |        |
|                                                                                                      |                     |                        |                                 | 131.06 (s)          |        |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta$ = 28.79, 28.96 ppm |                     |                        |                                 |                     |        |

Tabelle A2.71: NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen (R),(R,S)-59 und (R),(S,R)-59

| (R),(R,S)-59; (R),(S,R)-59                                                         |                |                                    |          | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------------------------|----------|---------------------------------|-------------------------------------|
|  |                |                                    |          |                                 |                                     |
|                                                                                    | δ <sub>H</sub> | <sup>n</sup> J <sub>XH</sub> [Hz]  |          | δ <sub>C</sub>                  | <sup>n</sup> J <sub>PC</sub> [Hz]   |
| H1                                                                                 | 2.60 (m)       |                                    | C1       | 45.06 (d)                       | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 5.5  |
|                                                                                    | 2.31 (m)       |                                    |          | 44.99 (d)                       | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 7.8  |
| H2                                                                                 | 3.69 (m)       |                                    | C2       | 39.08 (d)                       | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 25.3 |
|                                                                                    | 3.84 (m)       |                                    |          | 38.82 (d)                       | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 25.3 |
| H3                                                                                 | 2.59 (m)       |                                    | C3       | 29.38 (d)                       | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 6.1  |
|                                                                                    | 1.00 (m)       |                                    |          | 29.80 (d)                       | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 7.1  |
|                                                                                    | 2.87 (m)       |                                    |          |                                 |                                     |
|                                                                                    | 0.78 (m)       |                                    |          |                                 |                                     |
| H4 - H6                                                                            | 0.90 - 1.80    |                                    | C4       | 26.12 (d)                       | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 14.9 |
|                                                                                    |                |                                    |          | 26.13 (d)                       | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 15.8 |
| H10, H14                                                                           | 8.00 - 8.22    |                                    | C5       | 24.86 (d)                       | <sup>4</sup> J <sub>PC</sub> = 1.5  |
|                                                                                    |                |                                    |          | 24.98 (d)                       | <sup>4</sup> J <sub>PC</sub> = 1.7  |
| H11, H15                                                                           | 7.37 - 7.44    |                                    | C6       | 31.85 (d)                       | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 7.5  |
|                                                                                    |                |                                    |          | 31.86 (d)                       | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 7.1  |
| H12, H16                                                                           | 7.43 - 7.47    |                                    | C7       | 174.86 (d)                      | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 3.1  |
|                                                                                    |                |                                    |          | 174.54 (d)                      | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 2.0  |
| H17, H18                                                                           | 2.98 (d)       | <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 2.5 | C8       | 51.28 (s)                       |                                     |
|                                                                                    | 2.52 (d)       | <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 1.5 |          | 51.20 (s)                       |                                     |
|                                                                                    | 2.45 (d)       | <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 2.0 |          |                                 |                                     |
|                                                                                    | 2.82 (d)       | <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 3.6 |          |                                 |                                     |
| H19                                                                                | 1.53 (d)       | <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.6 | C9, C13  | 125.80 (d)                      | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 43.7 |
|                                                                                    | 1.91 (d)       | <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.6 |          | 129.61 (d)                      | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 39.7 |
|                                                                                    |                |                                    |          | 124.23 (d)                      | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 45.5 |
|                                                                                    |                |                                    |          | 129.46 (d)                      | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 36.6 |
| H20                                                                                | 4.34 (dq)      | <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.7 | C10, C14 | 137.29 (d)                      | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 11.2 |
|                                                                                    |                | <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 1.9 |          | 134.60 (d)                      | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 10.2 |
|                                                                                    | 3.52 (dq)      | <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.4 |          | 137.94 (d)                      | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 11.2 |
|                                                                                    |                | <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 5.3 |          | 133.75 (d)                      | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 10.2 |
| H22                                                                                | 6.31 (m)       |                                    | C11, C15 | 127.76 (d)                      | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 10.6 |
|                                                                                    | 6.31 (m)       |                                    |          | 128.16 (d)                      | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 10.2 |
|                                                                                    |                |                                    |          | 127.66 (d)                      | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 10.6 |
|                                                                                    |                |                                    |          | 128.32 (d)                      | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 10.2 |

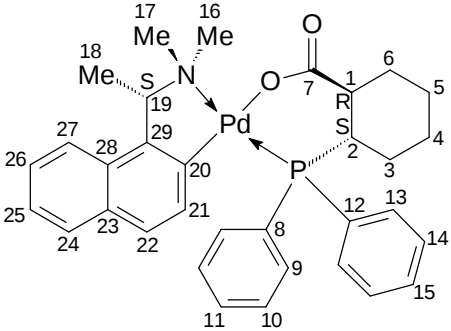
|                                                                                              |                      |  |          |                                                      |                                                                              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|--|----------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| H23                                                                                          | 6.39 (m)<br>6.39 (m) |  | C12, C16 | 130.32 (d)<br>131.06 (d)<br>130.19 (d)<br>131.35 (d) | $^4J_{PC} = 3.1$<br>$^4J_{PC} = 3.1$<br>$^4J_{PC} = 2.0$<br>$^4J_{PC} = 3.1$ |
| H24                                                                                          | 6.80 (m)<br>6.39 (m) |  | C17, C18 | 49.19 (d)<br>50.57 (d)<br>43.06 (d)<br>47.71 (d)     | $^3J_{PC} = 2.0$<br>$^3J_{PC} = 3.1$<br>$^3J_{PC} = 3.1$<br>$^3J_{PC} = 2.0$ |
| H25                                                                                          | 6.83 (m)<br>6.95 (m) |  | C19      | 14.44 (s)<br>24.44 (s)                               |                                                                              |
|                                                                                              |                      |  | C20      | 73.61 (d)<br>76.20 (d)                               | $^3J_{PC} = 3.1$<br>$^3J_{PC} = 3.1$                                         |
|                                                                                              |                      |  | C21      | 152.44 (s)<br>150.08 (s)                             |                                                                              |
|                                                                                              |                      |  | C22      | 136.19 (d)<br>136.52 (d)                             | $^3J_{PC} = 11.2$<br>$^3J_{PC} = 11.2$                                       |
|                                                                                              |                      |  | C23      | 125.44 (d)<br>124.98 (d)                             | $^4J_{PC} = 6.1$<br>$^4J_{PC} = 6.1$                                         |
|                                                                                              |                      |  | C24      | 123.88 (s)<br>124.01 (s)                             |                                                                              |
|                                                                                              |                      |  | C25      | 122.96 (s)<br>122.16 (s)                             |                                                                              |
|                                                                                              |                      |  | C26      | 152.90 (d)<br>155.09 (d)                             | $^3J_{PC} = 2.0$<br>$^3J_{PC} = 2.0$                                         |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): $\delta = 46.53, 45.36$ ppm |                      |  |          |                                                      |                                                                              |

Tabelle A2.72: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung (S),(S,R)-61

|                                                                                      |                     |                        |         |                                 |                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|---------|---------------------------------|--------------------------|
| (S),(S,R)-61                                                                         |                     |                        |         | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                          |
|  |                     |                        |         |                                 |                          |
|                                                                                      | $\delta_{\text{H}}$ | $^nJ_{\text{XH}}$ [Hz] |         | $\delta_{\text{C}}$             | $^nJ_{\text{PC}}$ [Hz]   |
| H1                                                                                   | 1.83 (m)            |                        | C1      | 47.30 (s)                       | $^1J_{\text{PC}} = 27.5$ |
| H2                                                                                   | 2.83 (m)            |                        | C2      | 40.60 (d)                       |                          |
| H3 - H5                                                                              | 1.15 - 1.76         |                        | C3 - C5 | 26.66 (s)                       |                          |
|                                                                                      |                     |                        |         | 26.89 (d)                       | $J_{\text{PC}} = 8.1$    |
|                                                                                      |                     |                        |         | 27.57 (d)                       | $J_{\text{PC}} = 8.1$    |

|                                                                                       |           |                  |         |            |                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------------|---------|------------|-------------------|
| H6a+e                                                                                 | 1.48 (m)  |                  | C6      | 33.83 (d)  | $^3J_{PC} = 13.2$ |
|                                                                                       | 2.38 (m)  |                  |         |            |                   |
| H9                                                                                    | 8.31 (m)  |                  | C7      | 181.16 (d) | $^3J_{PC} = 3.1$  |
| H10                                                                                   | 7.65 (m)  |                  | C8, C12 | 124.12 (d) | $^1J_{PC} = 42.7$ |
|                                                                                       |           |                  |         | 129.65 (d) | $^1J_{PC} = 47.8$ |
| H11                                                                                   | 7.72 (m)  |                  | C9      | 137.45 (d) | $^2J_{PC} = 13.2$ |
| H13                                                                                   | 7.84 (m)  |                  | C10     | 129.26 (d) | $^3J_{PC} = 10.2$ |
| H14                                                                                   | 7.35 (m)  |                  | C11     | 132.70 (d) | $^4J_{PC} = 2.0$  |
| H15                                                                                   | 7.35 (m)  |                  | C13     | 132.37 (d) | $^2J_{PC} = 10.2$ |
| H16                                                                                   | 2.92 (d)  | $^4J_{PH} = 3.6$ | C14     | 128.82 (d) | $^3J_{PC} = 10.2$ |
| H17                                                                                   | 2.83 (s)  |                  | C15     | 130.48 (d) | $^4J_{PC} = 3.1$  |
| H18                                                                                   | 1.83 (d)  | $^3J_{HH} = 6.6$ | C16     | 45.45 (d)  | $^3J_{PC} = 2.0$  |
| H19                                                                                   | 4.36 (dq) | $^3J_{HH} = 6.4$ | C17     | 50.91 (d)  | $^3J_{PC} = 3.1$  |
|                                                                                       |           | $^4J_{PH} = 6.1$ |         |            |                   |
| H21                                                                                   | 6.70 (dd) | $^3J_{HH} = 8.6$ | C18     | 23.75 (s)  |                   |
|                                                                                       |           | $^4J_{PH} = 5.6$ |         |            |                   |
| H22                                                                                   | 6.97 (d)  | $^3J_{HH} = 8.1$ | C19     | 71.23 (d)  | $^3J_{PC} = 3.1$  |
| H24                                                                                   | 7.58 (d)  | $^3J_{HH} = 8.1$ | C20     | 145.84 (s) |                   |
| H25                                                                                   | 7.27 (m)  |                  | C21     | 136.01 (d) | $^3J_{PC} = 12.2$ |
| H26                                                                                   | 7.36 (m)  |                  | C22     | 125.09 (d) | $^4J_{PC} = 5.1$  |
| H27                                                                                   | 7.66 (m)  |                  | C23     | 131.35 (s) |                   |
|                                                                                       |           |                  | C24     | 128.69 (s) |                   |
|                                                                                       |           |                  | C25     | 124.20 (s) |                   |
|                                                                                       |           |                  | C26     | 125.87 (s) |                   |
|                                                                                       |           |                  | C27     | 123.21 (s) |                   |
|                                                                                       |           |                  | C28     | 128.99 (s) |                   |
|                                                                                       |           |                  | C29     | 149.84 (d) | $^3J_{PC} = 2.1$  |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): $\delta = 44.52$ ppm |           |                  |         |            |                   |

Tabelle A2.73: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung (S),(R,S)-61

| (S),(R,S)-61                                                                       |                |                                    | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                |                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------------------------|---------------------------------|----------------|-------------------------------------|
|  |                |                                    |                                 |                |                                     |
|                                                                                    | δ <sub>H</sub> | <sup>n</sup> J <sub>XH</sub> [Hz]  |                                 | δ <sub>C</sub> | <sup>n</sup> J <sub>PC</sub> [Hz]   |
| H1                                                                                 | 2.46 (m)       |                                    | C1                              | 50.33 (d)      | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 5.1  |
| H2                                                                                 | 2.46 (m)       |                                    | C2                              | 39.98 (d)      | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 28.5 |
| H3 - H6                                                                            | 1.07 - 2.17    |                                    | C3 - C6                         | 25.53 (s)      |                                     |
|                                                                                    |                |                                    |                                 | 27.00 (d)      | J <sub>PC</sub> = 9.2               |
|                                                                                    |                |                                    |                                 | 31.57 (d)      | J <sub>PC</sub> = 4.1               |
|                                                                                    |                |                                    |                                 | 32.09 (d)      | J <sub>PC</sub> = 13.2              |
| H9                                                                                 | 8.18 (m)       |                                    | C7                              | 179.18 (d)     | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 3.1  |
| H10                                                                                | 7.61 (m)       |                                    | C8                              | 130.01 (d)     | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 44.8 |
| H11                                                                                | 7.62 (m)       |                                    | C9                              | 134.72 (d)     | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 12.2 |
| H13                                                                                | 7.64 (m)       |                                    | C10                             | 129.43 (d)     | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 10.2 |
| H14                                                                                | 7.28 (m)       |                                    | C11                             | 131.61 (d)     | <sup>4</sup> J <sub>PC</sub> = 3.1  |
| H15                                                                                | 7.41 (m)       |                                    | C12                             | 127.74 (d)     | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 43.7 |
| H16                                                                                | 2.84 (d)       | <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 3.1 | C13                             | 135.73 (d)     | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 12.2 |
| H17                                                                                | 2.77 (d)       | <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 1.5 | C14                             | 128.28 (d)     | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 11.2 |
| H18                                                                                | 1.98 (d)       | <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.6 | C15                             | 131.28 (d)     | <sup>4</sup> J <sub>PC</sub> = 2.0  |
| H19                                                                                | 4.40 (dq)      | <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.4 | C16                             | 46.08 (d)      | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 2.0  |
|                                                                                    |                | <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 6.1 |                                 |                |                                     |
| H21                                                                                | 6.47 (dd)      | <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.5 | C17                             | 51.20 (d)      | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 2.0  |
|                                                                                    |                | <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 5.2 |                                 |                |                                     |
| H22                                                                                | 6.87 (d)       | <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.5 | C18                             | 23.95 (s)      |                                     |
| H24                                                                                | 7.56 (d)       | <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.9 | C19                             | 71.59 (d)      | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 3.1  |
| H25                                                                                | 7.28 (m)       |                                    | C20                             | 146.60 (s)     |                                     |
| H26                                                                                | 7.38 (m)       |                                    | C21                             | 136.45 (d)     | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 10.2 |
| H27                                                                                | 7.70 (d)       | <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.6 | C22                             | 124.51 (d)     | <sup>4</sup> J <sub>PC</sub> = 5.1  |
|                                                                                    |                |                                    | C23                             | 131.46 (s)     |                                     |

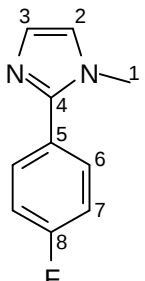
|                                                                                       |  |  |     |            |                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--|--|-----|------------|------------------|
|                                                                                       |  |  | C24 | 128.73 (s) |                  |
|                                                                                       |  |  | C25 | 124.26 (s) |                  |
|                                                                                       |  |  | C26 | 125.85 (s) |                  |
|                                                                                       |  |  | C27 | 123.34 (s) |                  |
|                                                                                       |  |  | C28 | 129.11 (s) |                  |
|                                                                                       |  |  | C29 | 150.33 (d) | $^3J_{PC} = 2.0$ |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): $\delta = 48.79$ ppm |  |  |     |            |                  |

Tabelle A2.74: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung (S),(S,R)-62

| (S),(S,R)-62 |                |                                   | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                |                                     |
|--------------|----------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------|-------------------------------------|
| <div></div>  |                |                                   |                                 |                |                                     |
|              | δ <sub>H</sub> | <sup>n</sup> J <sub>XH</sub> [Hz] |                                 | δ <sub>C</sub> | <sup>n</sup> J <sub>PC</sub> [Hz]   |
| H1           | 2.29 (m)       |                                   | C1                              | 45.03 (d)      | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 8.1  |
| H2           | 3.90 (m)       |                                   | C2                              | 38.86 (d)      | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 25.4 |
| H3a          | 0.78 (m)       |                                   | C3                              | 29.93 (d)      | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 7.1  |
| H3e          | 3.01 (m)       |                                   | C4                              | 26.19 (d)      | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 15.3 |
| H4a          | 1.53 (m)       |                                   | C5                              | 25.02 (s)      |                                     |
| H4e          | 1.70 (m)       |                                   | C6                              | 31.90 (d)      | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 7.1  |
| H5a          | 0.89 (m)       |                                   | C7                              | 174.55 (d)     | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 2.0  |
| H5e          | 1.63 (m)       |                                   | C8                              | 51.24 (s)      |                                     |
| H6a+e        | 1.61 (m)       |                                   | C9, C13                         | 123.77 (d)     | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 43.7 |
|              | 1.71 (m)       |                                   |                                 | 129.37 (d)     | <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 36.6 |
| H8           | 2.97 (s)       |                                   | C10                             | 137.95 (d)     | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 12.2 |
| H10          | 7.99 (m)       |                                   | C11                             | 127.77 (d)     | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 10.2 |
| H11          | 7.30 (m)       |                                   | C12                             | 131.45 (d)     | <sup>4</sup> J <sub>PC</sub> = 2.9  |
| H12          | 7.44 (m)       |                                   | C14                             | 133.68 (d)     | <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 10.2 |
| H14          | 8.31 (m)       |                                   | C15                             | 128.47 (d)     | <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 10.2 |
| H15          | 7.51 (m)       |                                   | C16                             | 130.27 (d)     | <sup>4</sup> J <sub>PC</sub> = 3.1  |
| H16          | 7.49 (m)       |                                   | C17                             | 48.37 (s)      |                                     |

|                                                                                       |           |                                      |     |            |                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------|-----|------------|-------------------|
| H17                                                                                   | 2.96 (s)  |                                      | C18 | 50.99 (d)  | $^3J_{PC} = 3.1$  |
| H18                                                                                   | 2.52 (s)  |                                      | C19 | 23.51 (s)  |                   |
| H19                                                                                   | 2.11 (d)  | $^3J_{HH} = 6.2$                     | C20 | 73.11 (d)  | $^3J_{PC} = 3.1$  |
| H20                                                                                   | 4.32 (dq) | $^3J_{HH} = 6.3$<br>$^4J_{PH} = 6.0$ | C21 | 150.12 (s) |                   |
| H22                                                                                   | 6.58 (dd) | $^3J_{HH} = 8.5$<br>$^4J_{PH} = 6.4$ | C22 | 134.95 (d) | $^3J_{PC} = 11.2$ |
| H23                                                                                   | 6.93 (d)  | $^3J_{HH} = 8.6$                     | C23 | 124.49 (d) | $^4J_{PC} = 5.1$  |
| H25                                                                                   | 7.58 (d)  | $^3J_{HH} = 7.6$                     | C24 | 131.43 (s) |                   |
| H26                                                                                   | 7.28 (m)  |                                      | C25 | 128.73 (s) |                   |
| H27                                                                                   | 7.37 (m)  |                                      | C26 | 124.23 (s) |                   |
| H28                                                                                   | 7.72 (d)  | $^3J_{HH} = 8.1$                     | C27 | 125.88 (s) |                   |
|                                                                                       |           |                                      | C28 | 123.55 (s) |                   |
|                                                                                       |           |                                      | C29 | 129.02 (s) |                   |
|                                                                                       |           |                                      | C30 | 149.02 (d) | $^3J_{PC} = 2.0$  |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): $\delta = 44.57$ ppm |           |                                      |     |            |                   |

Tabelle A2.75: NMR-spektroskopische Daten der Verbindung L18

| L18                                                                                            |                |                                   |    | CDCl <sub>3</sub> |                                      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------|----|-------------------|--------------------------------------|
| <div></div> |                |                                   |    |                   |                                      |
|                                                                                                | δ <sub>H</sub> | <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> [Hz] |    | δ <sub>C</sub>    | <sup>n</sup> J <sub>FC</sub> [Hz]    |
| H1                                                                                             | 3.53 (s)       |                                   | C1 | 33.86 (s)         |                                      |
| H2                                                                                             | 6.79 (d)       | 1.0                               | C2 | 122.02 (s)        |                                      |
| H3                                                                                             | 6.94 (d)       | 1.0                               | C3 | 127.82 (s)        |                                      |
| H6                                                                                             | 7.45 (m)       |                                   | C4 | 146.33 (s)        |                                      |
| H7                                                                                             | 6.97 (m)       |                                   | C5 | 126.49 (d)        | <sup>4</sup> J <sub>FC</sub> = 3.1   |
|                                                                                                |                |                                   | C6 | 130.00 (d)        | <sup>3</sup> J <sub>FC</sub> = 8.1   |
|                                                                                                |                |                                   | C7 | 115.03 (d)        | <sup>2</sup> J <sub>FC</sub> = 22.4  |
|                                                                                                |                |                                   | C8 | 162.37 (d)        | <sup>1</sup> J <sub>FC</sub> = 249.2 |
| <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H}-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ = -113.13 ppm                     |                |                                   |    |                   |                                      |



## B Massenspektrometrische Daten

### B1 Elektronenspray-massenspektrometrische Daten (ESI) der Verbindungen 8, 50, 51, 53b, 54, 55, 58, 59, 61, 62

| Verbindung | Summenformel                                                                     | Molare Masse<br>[g/mol] | m/z    | Molekulation /<br>Fragmentation        | Feinmassenbestimmung |          |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------|----------------------------------------|----------------------|----------|
|            |                                                                                  |                         |        |                                        | Theorie              | m/z      |
| <b>8</b>   | C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> P                 | 444.22                  | 357.1  | [M - BF <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>    |                      |          |
| <b>50</b>  | C <sub>33</sub> H <sub>37</sub> F <sub>6</sub> N <sub>8</sub> OP <sub>3</sub>    | 768.62                  | 623.3  | [M - PF <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>    | 623.257              | 623.256  |
| <b>51</b>  | C <sub>39</sub> H <sub>52</sub> F <sub>24</sub> N <sub>8</sub> OP <sub>6</sub>   | 1290.70                 | 1145.3 | [M - PF <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>    |                      |          |
|            |                                                                                  |                         | 500.2  | [M - 2 PF <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> |                      |          |
| <b>53b</b> | C <sub>51</sub> H <sub>64</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>12</sub> OP <sub>2</sub>  | 1064.91                 | 919.46 | [M - 4 HCl + H] <sup>+</sup>           | 919.456              | 919.458  |
|            |                                                                                  |                         | 460.23 | [M - 4 HCl + 2 H] <sup>2+</sup>        |                      |          |
|            |                                                                                  |                         | 307.16 | [M - 4 HCl + 3 H] <sup>3+</sup>        |                      |          |
| <b>54</b>  | C <sub>63</sub> H <sub>100</sub> N <sub>4</sub> OP <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>  | 1216.14                 |        | [M + H] <sup>+</sup>                   | 1215.560             | 1215.561 |
| <b>58</b>  | C <sub>40</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd | 830.08                  | 793.2  | [M - Cl] <sup>+</sup>                  | 793.159              | 793.159  |
| <b>59</b>  | C <sub>30</sub> H <sub>37</sub> ClNO <sub>2</sub> PPd                            | 616.48                  | 580.2  | [M - Cl] <sup>+</sup>                  | 580.160              | 580.160  |
| <b>61</b>  | C <sub>33</sub> H <sub>36</sub> NO <sub>2</sub> PPd                              | 616.05                  | 616.2  | [M + H] <sup>+</sup>                   | 616.160              | 616.159  |
| <b>62</b>  | C <sub>34</sub> H <sub>39</sub> ClNO <sub>2</sub> PPd                            | 666.54                  | 630.2  | [M - Cl] <sup>+</sup>                  | 630.175              | 630.175  |

## B2 Elektronenstoß-massenspektrometrische Daten (EI) der Verbindungen 1 – 57

| 1: C <sub>30</sub> H <sub>31</sub> BN <sub>2</sub> (430.40 g/mol) |               |                                                                                                                |
|-------------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                               | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                                                   |
| 352                                                               | 16.7          | M <sup>+</sup> - C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                                                                 |
| 275                                                               | 31.0          | M <sup>+</sup> - C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 |
| 242                                                               | 8.7           | Ph <sub>3</sub> <sup>11</sup> B <sup>+</sup>                                                                   |
| 197                                                               | 74.6          | M <sup>+</sup> - C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |
| 165                                                               | 9.7           | Ph <sub>2</sub> <sup>11</sup> B <sup>+</sup>                                                                   |
| 164                                                               | 14.4          | Ph <sub>2</sub> <sup>11</sup> B <sup>+</sup> - H                                                               |
| 121                                                               | 13.2          | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> <sup>11</sup> BN <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                      |
| 111                                                               | 9.1           | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                                     |
| 78                                                                | 100.0         | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>                                                                     |
| 77                                                                | 17.2          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>                                                                     |
| 52                                                                | 18.0          | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>                                                                     |
| 51                                                                | 13.9          | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>                                                                     |

| 2a: C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>2</sub> P (358.85 g/mol) |               |                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                   | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                        |
| 323                                                                   | 1.5           | M <sup>+</sup> - Cl                                                 |
| 322                                                                   | 1.8           | M <sup>+</sup> - HCl                                                |
| 308                                                                   | 35.0          | M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> Cl                                 |
| 280                                                                   | 4.1           | M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> Cl - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |
| 279                                                                   | 3.9           | M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> Cl - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| 266                                                                   | 8.9           | M <sup>+</sup> - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl                   |
| 251                                                                   | 7.4           | C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> P <sup>+</sup>       |
| 222                                                                   | 24.1          | Ph <sub>2</sub> P <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup>                     |
| 220                                                                   | 78.4          | Ph <sub>2</sub> P <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>                     |
| 185                                                                   | 31.4          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup>                                      |
| 184                                                                   | 25.7          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup> - H                                  |
| 183                                                                   | 95.1          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup> - 2 H                                |
| 154                                                                   | 100.0         | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup>                        |
| 145                                                                   | 9.8           | PhP <sup>37</sup> Cl                                                |
| 143                                                                   | 29.5          | PhP <sup>35</sup> Cl                                                |
| 137                                                                   | 12.1          | C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>          |
| 123                                                                   | 16.1          | C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>          |
| 108                                                                   | 28.6          | PhP <sup>+</sup>                                                    |
| 107                                                                   | 40.9          | PhP <sup>+</sup> - H                                                |
| 96                                                                    | 80.8          | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>           |
| 95                                                                    | 58.9          | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>           |

|    |      |               |
|----|------|---------------|
| 83 | 16.6 | $C_4H_7N_2^+$ |
| 82 | 49.9 | $C_4H_6N_2^+$ |
| 78 | 5.6  | $C_6H_6^+$    |
| 77 | 17.5 | $C_6H_5^+$    |
| 69 | 3.6  | $C_3H_5N_2^+$ |
| 68 | 4.2  | $C_3H_4N_2^+$ |
| 56 | 9.5  | $C_4H_8^+$    |
| 55 | 14.9 | $C_4H_7^+$    |
| 52 | 10.2 | $CH_3^{37}Cl$ |
| 50 | 36.0 | $CH_3^{35}Cl$ |
| 42 | 28.8 | $C_2H_4N^+$   |
| 41 | 19.9 | $C_2H_3N^+$   |

| <b>2b: C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P (468.36 g/mol)</b> |               |                              |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------|
| m/z                                                                               | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen |
| 448                                                                               | 5.0           | $M^+ - HF$                   |
| 429                                                                               | 13.9          | $M^+ - HF - F$               |
| 370                                                                               | 44.4          | $M^+ - 3 HF - 2 F$           |
| 323                                                                               | 29.9          | $M^+ - PF_6$                 |
| 322                                                                               | 85.4          | $M^+ - PF_5 - HF$            |
| 321                                                                               | 51.4          | $M^+ - PF_5 - HF - H$        |
| 308                                                                               | 5.4           | $M^+ - PF_5 - CH_3F$         |
| 293                                                                               | 12.3          | $M^+ - PF_6 - C_2H_6$        |
| 281                                                                               | 27.2          | $M^+ - PF_6 - C_3H_6$        |
| 280                                                                               | 100.0         | $M^+ - PF_5 - C_3H_7F$       |
| 266                                                                               | 39.5          | $M^+ - PF_5 - C_4H_9F$       |
| 245                                                                               | 49.2          | $C_{14}H_{18}N_2P^+$         |
| 204                                                                               | 77.4          | $C_{11}H_{13}N_2P^+$         |
| 203                                                                               | 76.6          | $C_{11}H_{12}N_2P^+$         |
| 189                                                                               | 65.9          | $C_{10}H_{10}N_2P^+$         |
| 185                                                                               | 79.0          | $Ph_2P^+$                    |
| 183                                                                               | 97.5          | $Ph_2P^+ - 2 H$              |
| 154                                                                               | 68.0          | $C_{12}H_{10}^+$             |
| 137                                                                               | 42.1          | $C_8H_{13}N_2^+$             |
| 108                                                                               | 89.2          | $PhP^+$                      |
| 107                                                                               | 48.5          | $PhP^+ - H / PF_4^+$         |
| 97                                                                                | 70.4          | $C_5H_9N_2^+$                |
| 96                                                                                | 39.0          | $C_5H_8N_2^+$                |
| 95                                                                                | 96.9          | $C_5H_7N_2^+$                |
| 83                                                                                | 17.8          | $C_7H_7N_2^+$                |
| 82                                                                                | 55.4          | $C_4H_6N_2^+$                |
| 77                                                                                | 56.3          | $C_6H_5^+$                   |
| 54                                                                                | 40.9          | $C_4H_6^+$                   |
| 51                                                                                | 37.7          | $C_4H_3^+$                   |
| 42                                                                                | 89.2          | $C_2H_4N^+$                  |
| 41                                                                                | 18.0          | $C_2H_3N^+$                  |

| <b>2c: C<sub>28</sub>H<sub>41</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PS (532.68 g/mol)</b> |               |                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                                | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                                     |
| 387                                                                                | 9.4           | M <sup>+</sup> - 2 O - C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>                                            |
| 386                                                                                | 36.0          | M <sup>+</sup> - O - C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> OH                                           |
| 323                                                                                | 40.6          | M <sup>+</sup> - C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> S                                 |
| 308                                                                                | 9.5           | M <sup>+</sup> - C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> S - CH <sub>3</sub>               |
| 280                                                                                | 10.2          | M <sup>+</sup> - C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> S - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> |
| 266                                                                                | 7.3           | M <sup>+</sup> - C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> S - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> |
| 202                                                                                | 21.2          | Ph <sub>2</sub> POH                                                                              |
| 201                                                                                | 99.6          | Ph <sub>2</sub> PO                                                                               |
| 185                                                                                | 19.6          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup>                                                                   |
| 183                                                                                | 40.0          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup> - 2 H                                                             |
| 139                                                                                | 33.5          | C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                       |
| 112                                                                                | 71.9          | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>                                                      |
| 96                                                                                 | 27.8          | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                        |
| 95                                                                                 | 23.9          | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                        |
| 84                                                                                 | 77.2          | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>                                                      |
| 83                                                                                 | 60.6          | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>                                                      |
| 77                                                                                 | 14.4          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>                                                       |
| 71                                                                                 | 71.8          | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>                                                      |
| 70                                                                                 | 90.1          | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup>                                                      |
| 69                                                                                 | 55.8          | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>                                                       |
| 68                                                                                 | 21.6          | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>                                                       |
| 57                                                                                 | 100.0         | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>                                                       |
| 56                                                                                 | 42.0          | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>                                                       |
| 55                                                                                 | 78.1          | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>                                                       |
| 43                                                                                 | 87.4          | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>                                                       |
| 42                                                                                 | 46.5          | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sup>+</sup>                                                     |

| <b>2d: C<sub>44</sub>H<sub>44</sub>BN<sub>2</sub>P (642.63 g/mol)</b> |               |                                                                                                                |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                   | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                                                   |
| 564                                                                   | 0.4           | M <sup>+</sup> - C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                                                                 |
| 492                                                                   | 4.8           | M <sup>+</sup> - C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - CH <sub>3</sub>               |
| 409                                                                   | 1.4           | M <sup>+</sup> - C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |
| 323                                                                   | 32.3          | M <sup>+</sup> - BPh <sub>4</sub>                                                                              |
| 308                                                                   | 9.0           | M <sup>+</sup> - BPh <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>                                                            |
| 280                                                                   | 10.7          | M <sup>+</sup> - BPh <sub>4</sub> - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                              |
| 242                                                                   | 46.3          | Ph <sub>3</sub> <sup>11</sup> B <sup>+</sup>                                                                   |
| 241                                                                   | 15.5          | Ph <sub>3</sub> <sup>10</sup> B <sup>+</sup>                                                                   |
| 185                                                                   | 21.7          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup>                                                                                 |
| 183                                                                   | 38.8          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup> - 2 H                                                                           |
| 165                                                                   | 66.5          | Ph <sub>2</sub> <sup>11</sup> B <sup>+</sup>                                                                   |

|     |       |                                           |
|-----|-------|-------------------------------------------|
| 164 | 100.0 | $\text{Ph}_2^{11}\text{B}^+ - \text{H}$   |
| 163 | 67.5  | $\text{Ph}_2^{11}\text{B}^+ - 2 \text{H}$ |
| 154 | 16.3  | $\text{C}_{12}\text{H}_{10}^+$            |
| 139 | 12.1  | $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2^+$     |
| 137 | 10.0  | $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2^+$     |
| 108 | 19.1  | $\text{PhP}^+$                            |
| 96  | 28.1  | $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2^+$        |
| 95  | 26.7  | $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2^+$        |
| 82  | 17.1  | $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2^+$        |
| 78  | 99.9  | $\text{C}_6\text{H}_6^+$                  |
| 77  | 21.5  | $\text{C}_6\text{H}_5^+$                  |
| 52  | 23.8  | $\text{C}_4\text{H}_4^+$                  |
| 51  | 23.4  | $\text{C}_4\text{H}_3^+$                  |
| 42  | 27.6  | $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$          |

| 3: $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{BN}_2\text{P}$ (614.58 g/mol) |               |                                                                                   |
|-------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                               | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentationen                                                    |
| 536                                                               | 2.4           | $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_6$                                               |
| 459                                                               | 4.3           | $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_6\text{H}_5$                        |
| 381                                                               | 10.1          | $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_6$ |
| 295                                                               | 33.5          | $\text{M}^+ - \text{BPh}_4$                                                       |
| 280                                                               | 6.0           | $\text{M}^+ - \text{BPh}_4 - \text{CH}_3$                                         |
| 266                                                               | 29.0          | $\text{M}^+ - \text{BPh}_4 - \text{C}_2\text{H}_5$                                |
| 242                                                               | 65.8          | $\text{Ph}_3^{11}\text{B}^+$                                                      |
| 241                                                               | 21.2          | $\text{Ph}_3^{10}\text{B}^+$                                                      |
| 217                                                               | 11.7          | $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{P}^+$                                  |
| 189                                                               | 12.4          | $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{P}^+$                                  |
| 185                                                               | 25.0          | $\text{Ph}_2\text{P}^+$                                                           |
| 183                                                               | 51.6          | $\text{Ph}_2\text{P}^+ - 2 \text{H}$                                              |
| 165                                                               | 77.3          | $\text{Ph}_2^{11}\text{B}^+$                                                      |
| 164                                                               | 100.0         | $\text{Ph}_2^{11}\text{B}^+ - \text{H}$                                           |
| 154                                                               | 18.7          | $\text{C}_{12}\text{H}_{10}^+$                                                    |
| 108                                                               | 26.6          | $\text{PhP}^+$                                                                    |
| 96                                                                | 4.1           | $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2^+$                                                |
| 95                                                                | 3.2           | $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2^+$                                                |
| 82                                                                | 26.8          | $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2^+$                                                |
| 78                                                                | 48.2          | $\text{C}_6\text{H}_6^+$                                                          |
| 77                                                                | 61.1          | $\text{C}_6\text{H}_5^+$                                                          |
| 52                                                                | 30.8          | $\text{C}_4\text{H}_4^+$                                                          |
| 51                                                                | 29.4          | $\text{C}_4\text{H}_3^+$                                                          |
| 42                                                                | 14.9          | $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$                                                  |

| 4: C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> (444.30 g/mol) |               |                                                                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                                            | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                                       |
| 270                                                                                            | 37.1          | M <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - PF <sub>6</sub>                                   |
| 207                                                                                            | 45.6          | M <sup>+</sup> - C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - CH <sub>3</sub> - PF <sub>6</sub>                 |
| 193                                                                                            | 61.4          | M <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - PF <sub>6</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   |
| 189                                                                                            | 82.4          | M <sup>+</sup> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> - PF <sub>6</sub>                   |
| 188                                                                                            | 100.0         | M <sup>+</sup> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> - PF <sub>6</sub> - H               |
| 173                                                                                            | 12.3          | M <sup>+</sup> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> - PF <sub>6</sub> - CH <sub>3</sub> |
| 107                                                                                            | 15.0          | PF <sub>4</sub> <sup>+</sup>                                                                       |
| 82                                                                                             | 41.6          | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                          |
| 77                                                                                             | 48.2          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>                                                         |

| 5: C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> P (398.49 g/mol) |               |                                                                                      |
|--------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                         |
| 399                                                                | 84.3          | M <sup>+</sup> + H                                                                   |
| 398                                                                | 100.0         | M <sup>+</sup>                                                                       |
| 397                                                                | 65.8          | M <sup>+</sup> - H                                                                   |
| 293                                                                | 20.4          | M <sup>+</sup> - C <sub>8</sub> H <sub>9</sub>                                       |
| 278                                                                | 9.7           | M <sup>+</sup> - C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> - CH <sub>3</sub>                     |
| 277                                                                | 11.0          | M <sup>+</sup> - C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> - CH <sub>3</sub> - H                 |
| 261                                                                | 13.8          | M <sup>+</sup> - C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> - 2 CH <sub>3</sub> - 2 H             |
| 241                                                                | 6.5           | M <sup>+</sup> - C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub>                       |
| 225                                                                | 4.2           | M <sup>+</sup> - C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> - H |
| 211                                                                | 7.6           | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> P <sup>+</sup>                                       |
| 188                                                                | 24.2          | M <sup>+</sup> - 2 C <sub>8</sub> H <sub>9</sub>                                     |
| 157                                                                | 22.1          | C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                           |
| 136                                                                | 8.1           | C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> P <sup>+</sup>                                         |
| 105                                                                | 3.1           | C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>                                           |
| 92                                                                 | 13.6          | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>                                           |

| 6: C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>2</sub> P (434.95 g/mol) |               |                                                                                |
|----------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                  | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                   |
| 399                                                                  | 46.7          | M <sup>+</sup> - Cl                                                            |
| 398                                                                  | 100.0         | M <sup>+</sup> - HCl                                                           |
| 397                                                                  | 34.3          | M <sup>+</sup> - HCl - H                                                       |
| 293                                                                  | 11.1          | M <sup>+</sup> - HCl - C <sub>8</sub> H <sub>9</sub>                           |
| 277                                                                  | 5.8           | M <sup>+</sup> - HCl - C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> - CH <sub>3</sub> - H     |
| 261                                                                  | 7.6           | M <sup>+</sup> - HCl - C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> - 2 CH <sub>3</sub> - 2 H |
| 241                                                                  | 3.4           | M <sup>+</sup> - HCl - C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub>           |
| 211                                                                  | 4.2           | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> P <sup>+</sup>                                 |
| 188                                                                  | 13.2          | M <sup>+</sup> - HCl - 2 C <sub>8</sub> H <sub>9</sub>                         |

|     |       |                                       |
|-----|-------|---------------------------------------|
| 157 | 11.5  | $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2^+$ |
| 136 | 4.1   | $\text{C}_8\text{H}_9\text{P}^+$      |
| 92  | 6.1   | $\text{C}_7\text{H}_8^+$              |
| 38  | 38.9  | $\text{H}^{37}\text{Cl}^+$            |
| 36  | 100.0 | $\text{H}^{35}\text{Cl}^+$            |

| 7: $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{P}$ (342.38 g/mol) |               |                                       |
|------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------|
| m/z                                                              | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen          |
| 343                                                              | 13.4          | $\text{M}^+ + \text{H}$               |
| 342                                                              | 100.0         | $\text{M}^+$                          |
| 341                                                              | 25.4          | $\text{M}^+ - \text{H}$               |
| 184                                                              | 7.5           | $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{P}^+$   |
| 183                                                              | 8.4           | $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}^+$   |
| 157                                                              | 14.4          | $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2^+$ |
| 108                                                              | 8.1           | $\text{PhP}^+$                        |
| 77                                                               | 9.3           | $\text{C}_6\text{H}_5^+$              |
| 42                                                               | 8.6           | $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$      |
| 40                                                               | 21.0          | $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+$      |

| 9: $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{P}$ (280.31 g/mol) |               |                                               |
|------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------|
| m/z                                                              | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                  |
| 281                                                              | 42.6          | $\text{M}^+ + \text{H}$                       |
| 280                                                              | 100.0         | $\text{M}^+$                                  |
| 279                                                              | 91.8          | $\text{M}^+ - \text{H}$                       |
| 252                                                              | 43.4          | $\text{M}^+ - \text{H} - \text{HCN}$          |
| 199                                                              | 68.2          | $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2$ |
| 185                                                              | 93.8          | $\text{Ph}_2\text{P}^+$                       |
| 183                                                              | 40.5          | $\text{Ph}_2\text{P}^+ - 2 \text{H}$          |
| 182                                                              | 51.2          | $\text{Ph}_2\text{P}^+ - 3 \text{H}$          |
| 121                                                              | 98.9          | $\text{C}_7\text{H}_6\text{P}^+$              |
| 108                                                              | 58.4          | $\text{PhP}^+$                                |
| 107                                                              | 29.4          | $\text{PhP}^+ - \text{H}$                     |
| 95                                                               | 28.5          | $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2^+$            |
| 81                                                               | 4.5           | $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2^+$            |
| 78                                                               | 7.7           | $\text{C}_6\text{H}_6^+$                      |
| 77                                                               | 21.0          | $\text{C}_6\text{H}_5^+$                      |
| 51                                                               | 5.9           | $\text{C}_4\text{H}_3^+$                      |
| 41                                                               | 8.6           | $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$              |

| <b>10: C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>P (336.42 g/mol)</b> |               |                                                                                               |
|----------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                  | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                                  |
| 336                                                                  | 99.1          | M <sup>+</sup>                                                                                |
| 308                                                                  | 45.0          | M <sup>+</sup> - 2 CH <sub>2</sub>                                                            |
| 255                                                                  | 76.4          | M <sup>+</sup> - C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>                                 |
| 241                                                                  | 100.0         | M <sup>+</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub>                                 |
| 225                                                                  | 13.1          | M <sup>+</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>               |
| 211                                                                  | 17.4          | M <sup>+</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> - 2 CH <sub>3</sub>             |
| 149                                                                  | 60.6          | M <sup>+</sup> - C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> - C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> |
| 136                                                                  | 36.3          | C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> P <sup>+</sup>                                                  |
| 105                                                                  | 19.7          | C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>                                                    |
| 95                                                                   | 27.4          | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                     |
| 92                                                                   | 14.4          | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>                                                    |
| 91                                                                   | 15.9          | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>                                                    |
| 81                                                                   | 2.8           | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                     |
| 68                                                                   | 2.7           | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                     |
| 41                                                                   | 4.0           | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>                                                  |

| <b>11: C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>P (308.36 g/mol)</b> |               |                                                               |
|----------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                  | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                  |
| 308                                                                  | 100.0         | M <sup>+</sup>                                                |
| 293                                                                  | 13.6          | M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub>                              |
| 241                                                                  | 20.5          | M <sup>+</sup> - C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> |
| 227                                                                  | 28.6          | M <sup>+</sup> - C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> |
| 213                                                                  | 25.9          | M <sup>+</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> |
| 211                                                                  | 10.7          | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> P <sup>+</sup>                |
| 197                                                                  | 17.0          | C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> P <sup>+</sup>                |
| 122                                                                  | 66.8          | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> P <sup>+</sup>                  |
| 91                                                                   | 29.6          | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>                    |
| 78                                                                   | 72.3          | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>                    |
| 68                                                                   | 10.6          | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>     |
| 41                                                                   | 9.0           | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>                  |

| <b>12: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>P (218.24 g/mol)</b> |               |                                                               |
|----------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                  | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                  |
| 218                                                                  | 100.0         | M <sup>+</sup>                                                |
| 217                                                                  | 67.7          | M <sup>+</sup> - H                                            |
| 190                                                                  | 56.0          | M <sup>+</sup> - H - HCN                                      |
| 137                                                                  | 27.2          | M <sup>+</sup> - C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> |
| 123                                                                  | 66.9          | M <sup>+</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> |
| 109                                                                  | 64.3          | PhPH <sup>+</sup>                                             |

|    |      |                                    |
|----|------|------------------------------------|
| 95 | 12.8 | $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2^+$ |
| 78 | 6.2  | $\text{C}_6\text{H}_6^+$           |
| 77 | 9.4  | $\text{C}_6\text{H}_5^+$           |
| 68 | 71.7 | $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2^+$ |
| 41 | 38.6 | $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$   |

| <b>13: C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>P (292.40 g/mol)</b> |               |                                                                         |
|----------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                  | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                            |
| 292                                                                  | 65.6          | $\text{M}^+$                                                            |
| 291                                                                  | 46.3          | $\text{M}^+ - \text{H}$                                                 |
| 237                                                                  | 7.7           | $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$                                     |
| 224                                                                  | 25.8          | $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$                           |
| 210                                                                  | 59.4          | $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$                           |
| 209                                                                  | 25.3          | $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$                                  |
| 198                                                                  | 7.5           | $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PH}^+$                                |
| 142                                                                  | 97.2          | $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$ |
| 128                                                                  | 26.1          | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PCH}_2^+$                                 |
| 127                                                                  | 64.9          | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PCH}_2^+ - \text{H}$                      |
| 114                                                                  | 27.5          | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{P}^+$                                     |
| 95                                                                   | 80.5          | $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2^+$                                      |
| 83                                                                   | 52.5          | $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$                                             |
| 81                                                                   | 36.3          | $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2^+$                                      |
| 68                                                                   | 52.3          | $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2^+$                                      |
| 55                                                                   | 100.0         | $\text{C}_4\text{H}_7^+$                                                |
| 41                                                                   | 54.3          | $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$                                        |

| <b>14: C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>OP (296.31 g/mol)</b> |               |                                               |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------|
| m/z                                                                   | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                  |
| 296                                                                   | 9.3           | $\text{M}^+$                                  |
| 280                                                                   | 10.1          | $\text{M}^+ - \text{O}$                       |
| 215                                                                   | 12.4          | $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2$ |
| 202                                                                   | 39.1          | $\text{Ph}_2\text{POH}^+$                     |
| 201                                                                   | 47.4          | $\text{Ph}_2\text{PO}^+$                      |
| 185                                                                   | 8.6           | $\text{Ph}_2\text{P}^+$                       |
| 183                                                                   | 16.9          | $\text{Ph}_2\text{P}^+ - 2 \text{H}$          |
| 152                                                                   | 5.2           | $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4^+$ |
| 125                                                                   | 11.9          | $\text{PhPOH}^+$                              |
| 108                                                                   | 9.8           | $\text{PhP}^+$                                |
| 107                                                                   | 6.4           | $\text{PhP}^+ - \text{H}$                     |
| 95                                                                    | 100.0         | $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2^+$            |
| 78                                                                    | 15.4          | $\text{C}_6\text{H}_6^+$                      |
| 77                                                                    | 43.4          | $\text{C}_6\text{H}_5^+$                      |
| 68                                                                    | 13.5          | $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2^+$            |
| 51                                                                    | 17.6          | $\text{C}_4\text{H}_3^+$                      |

| <b>15: C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>P (204.21 g/mol)</b> |               |                                                           |
|----------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------------------|
| m/z                                                                  | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                              |
| 205                                                                  | 23.5          | M <sup>+</sup> + H                                        |
| 204                                                                  | 13.3          | M <sup>+</sup>                                            |
| 176                                                                  | 7.6           | M <sup>+</sup> - H - HCN                                  |
| 137                                                                  | 3.8           | PhHPCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>          |
| 136                                                                  | 5.2           | PhHPCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> - H      |
| 109                                                                  | 31.9          | PhPH <sup>+</sup>                                         |
| 108                                                                  | 35.4          | PhP <sup>+</sup>                                          |
| 107                                                                  | 11.0          | PhP <sup>+</sup> - H                                      |
| 68                                                                   | 100.0         | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> |
| 41                                                                   | 92.9          | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>              |

| <b>16: C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>P</b> |               |                                                                         |
|-------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                   | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                            |
| 298                                                   | 100.0         | M <sup>+</sup>                                                          |
| 203                                                   | 71.7          | M <sup>+</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub>           |
| 175                                                   | 51.3          | M <sup>+</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> - HCN - H |
| 109                                                   | 30.1          | Ph <sub>2</sub> PH <sup>+</sup>                                         |
| 108                                                   | 16.8          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup>                                          |
| 107                                                   | 12.4          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup> - H                                      |
| 95                                                    | 12.2          | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>               |
| 81                                                    | 17.3          | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>               |
| 68                                                    | 12.0          | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>               |

| <b>17: C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>P (304.38 g/mol)</b> |               |                                                                                                |
|----------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                  | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                                   |
| 304                                                                  | 100.0         | M <sup>+</sup>                                                                                 |
| 303                                                                  | 49.0          | M <sup>+</sup> - H                                                                             |
| 237                                                                  | 15.9          | M <sup>+</sup> - C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>                                  |
| 223                                                                  | 11.0          | M <sup>+</sup> - C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>                                  |
| 221                                                                  | 14.0          | M <sup>+</sup> - C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                                                |
| 209                                                                  | 31.9          | M <sup>+</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub>                                  |
| 193                                                                  | 12.5          | M <sup>+</sup> - C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> - HCN - H                                      |
| 181                                                                  | 11.9          | M <sup>+</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> - HCN - H                        |
| 169                                                                  | 10.0          | M <sup>+</sup> - 2 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> - H                            |
| 154                                                                  | 20.0          | M <sup>+</sup> - C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> - C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> |
| 141                                                                  | 33.9          | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> - H               |
| 127                                                                  | 57.8          | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> PCH <sub>2</sub> <sup>+</sup> - H                               |
| 126                                                                  | 73.0          | M <sup>+</sup> - C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> |

|     |      |                                   |
|-----|------|-----------------------------------|
| 125 | 83.6 | $M^+ - C_6H_{11} - C_5H_7N_2 - H$ |
| 113 | 22.8 | $C_6H_{11}P^+ - H$                |
| 95  | 61.5 | $C_5H_7N_2^+$                     |
| 83  | 31.2 | $C_6H_{11}^+$                     |
| 82  | 19.6 | $C_6H_{10}^+$                     |
| 81  | 13.4 | $C_4H_5N_2^+$                     |
| 69  | 62.2 | $C_5H_9^+$                        |
| 55  | 76.8 | $C_4H_7^+$                        |
| 41  | 43.0 | $C_2H_3N^+$                       |

| <b>18: C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>P<sub>2</sub> (518.54 g/mol)</b> |               |                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------|
| m/z                                                                              | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen        |
| 423                                                                              | 17.4          | $M^+ - C_5H_7N_2$                   |
| 355                                                                              | 13.3          | $M^+ - C_5H_7N_2 - C_3H_4N_2$       |
| 327                                                                              | 14.6          | $M^+ - 2 C_5H_7N_2 - H$             |
| 287                                                                              | 4.3           | $M^+ - C_5H_7N_2 - 2 C_3H_4N_2$     |
| 259                                                                              | 15.2          | $M^+ - 2 C_5H_7N_2 - C_3H_4N_2 - H$ |
| 231                                                                              | 10.5          | $M^+ - 3 C_5H_7N_2 - 2 H$           |
| 194                                                                              | 8.9           | $C_{10}H_{12}P_2^+$                 |
| 165                                                                              | 9.8           | $M^+ - 3 C_5H_7N_2 - C_3H_4N_2$     |
| 95                                                                               | 30.0          | $C_5H_7N_2^+$                       |
| 68                                                                               | 100.0         | $C_3H_4N_2^+$                       |
| 41                                                                               | 88.2          | $C_2H_3N^+$                         |

| <b>19: C<sub>32</sub>H<sub>45</sub>N<sub>8</sub>P<sub>3</sub> (634.68 g/mol)</b> |               |                                            |
|----------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------|
| m/z                                                                              | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen               |
| 539                                                                              | 27.2          | $M^+ - C_5H_7N_2$                          |
| 471                                                                              | 13.5          | $M^+ - C_5H_7N_2 - C_3H_4N_2$              |
| 443                                                                              | 4.7           | $M^+ - 2 C_5H_7N_2 - H$                    |
| 371                                                                              | 20.7          | $M^+ - (CH_2)_3P(C_5H_7N_2)_2$             |
| 303                                                                              | 6.8           | $M^+ - (CH_2)_3P(C_5H_7N_2)_2 - C_3H_4N_2$ |
| 276                                                                              | 5.6           | $M^+ - (CH_2)_3P(C_5H_7N_2)_2 - C_5H_7N_2$ |
| 263                                                                              | 6.0           | $(CH_2)_3P(C_5H_7N_2)_2^+$                 |
| 235                                                                              | 6.8           | $CH_2P(C_5H_7N_2)_2^+$                     |
| 182                                                                              | 27.7          | $C_9H_{15}N_2P^+$                          |
| 139                                                                              | 9.0           | $C_6H_8N_2P^+$                             |
| 125                                                                              | 17.0          | $C_5H_6N_2P^+$                             |
| 109                                                                              | 9.5           | $PhPH^+$                                   |
| 95                                                                               | 31.0          | $C_5H_7N_2^+$                              |
| 68                                                                               | 100.0         | $C_3H_4N_2^+$                              |
| 41                                                                               | 70.7          | $C_2H_3N^+$                                |

| <b>20: C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>BrN<sub>2</sub>P (417.33 g/mol)</b> |               |                                                                                                     |
|------------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                    | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                                        |
| 336                                                                    | 56.4          | M <sup>+</sup> - HBr                                                                                |
| 335                                                                    | 31.1          | M <sup>+</sup> - HBr - H                                                                            |
| 308                                                                    | 13.3          | M <sup>+</sup> - HBr - H - HCN                                                                      |
| 255                                                                    | 17.6          | M <sup>+</sup> - HBr - C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>                                 |
| 241                                                                    | 48.2          | M <sup>+</sup> - HBr - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub>                                 |
| 225                                                                    | 4.9           | M <sup>+</sup> - HBr - C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>               |
| 211                                                                    | 4.5           | M <sup>+</sup> - HBr - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> - 2 CH <sub>3</sub>             |
| 149                                                                    | 22.3          | M <sup>+</sup> - HBr - C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> - C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> |
| 136                                                                    | 12.6          | C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> P <sup>+</sup>                                                        |
| 105                                                                    | 7.0           | C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>                                                          |
| 95                                                                     | 9.7           | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                           |
| 92                                                                     | 5.1           | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>                                                          |
| 91                                                                     | 6.8           | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>                                                          |
| 82                                                                     | 94.6          | H <sup>81</sup> Br <sup>+</sup>                                                                     |
| 81                                                                     | 20.3          | <sup>81</sup> Br <sup>+</sup>                                                                       |
| 80                                                                     | 100.0         | H <sup>79</sup> Br <sup>+</sup>                                                                     |
| 79                                                                     | 20.2          | <sup>79</sup> Br <sup>+</sup>                                                                       |

| <b>21: C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>BrN<sub>2</sub>P (299.15 g/mol)</b> |               |                                                                     |
|------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                    | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                        |
| 218                                                                    | 100.0         | M <sup>+</sup> - HBr                                                |
| 217                                                                    | 88.6          | M <sup>+</sup> - HBr - H                                            |
| 190                                                                    | 91.4          | M <sup>+</sup> - HBr - H - HCN                                      |
| 137                                                                    | 37.3          | M <sup>+</sup> - HBr - C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> |
| 123                                                                    | 90.6          | M <sup>+</sup> - HBr - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> |
| 109                                                                    | 86.6          | PhPH <sup>+</sup>                                                   |
| 95                                                                     | 22.6          | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>           |
| 82                                                                     | 83.7          | H <sup>81</sup> Br <sup>+</sup>                                     |
| 81                                                                     | 5.7           | <sup>81</sup> Br <sup>+</sup>                                       |
| 80                                                                     | 85.9          | H <sup>79</sup> Br <sup>+</sup>                                     |
| 79                                                                     | 14.6          | <sup>79</sup> Br <sup>+</sup>                                       |
| 78                                                                     | 13.2          | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>                          |
| 77                                                                     | 23.1          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>                          |
| 68                                                                     | 27.9          | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>           |
| 41                                                                     | 21.1          | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>                        |

| <b>22: C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>BrN<sub>2</sub>P (373.32 g/mol)</b> |               |                                                                                           |
|------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                    | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                              |
| 292                                                                    | 64.7          | M <sup>+</sup> - HBr                                                                      |
| 291                                                                    | 38.0          | M <sup>+</sup> - HBr - H                                                                  |
| 264                                                                    | 2.4           | M <sup>+</sup> - HBr - H - HCN                                                            |
| 237                                                                    | 7.6           | M <sup>+</sup> - HBr - C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>                                      |
| 225                                                                    | 9.4           | M <sup>+</sup> - HBr - C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>                       |
| 211                                                                    | 15.6          | M <sup>+</sup> - HBr - C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>                       |
| 210                                                                    | 58.6          | M <sup>+</sup> - HBr - H - C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>                   |
| 209                                                                    | 23.2          | M <sup>+</sup> - HBr - C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                                     |
| 198                                                                    | 7.0           | (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> PH <sup>+</sup>                            |
| 181                                                                    | 16.3          | M <sup>+</sup> - HBr - H - HCN - C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                           |
| 143                                                                    | 6.8           | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> P <sup>+</sup>                                             |
| 128                                                                    | 33.6          | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> PCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>                              |
| 127                                                                    | 96.7          | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> PCH <sub>2</sub> <sup>+</sup> - H                          |
| 115                                                                    | 9.7           | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> PH <sup>+</sup>                                            |
| 95                                                                     | 100.0         | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                 |
| 83                                                                     | 19.8          | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>                                               |
| 82                                                                     | 37.6          | H <sup>81</sup> Br <sup>+</sup>                                                           |
| 81                                                                     | 17.3          | <sup>81</sup> Br <sup>+</sup> / C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> |
| 80                                                                     | 39.6          | H <sup>79</sup> Br <sup>+</sup>                                                           |
| 79                                                                     | 8.8           | <sup>79</sup> Br <sup>+</sup>                                                             |
| 69                                                                     | 48.1          | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                 |
| 55                                                                     | 44.8          | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>                                                |
| 41                                                                     | 19.6          | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>                                              |

| <b>23b: C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>P (460.15 g/mol)</b> |               |                                                                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                                 | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                            |
| 298                                                                                 | 1.1           | M <sup>+</sup> - 2 HBr                                                  |
| 203                                                                                 | 1.6           | M <sup>+</sup> - 2 HBr - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub>   |
| 162                                                                                 | 33.9          | M <sup>+</sup> - 2 HBr - 2 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> |
| 108                                                                                 | 13.3          | PhP <sup>+</sup>                                                        |
| 107                                                                                 | 10.4          | PhP <sup>+</sup> - H                                                    |
| 82                                                                                  | 78.3          | H <sup>81</sup> Br <sup>+</sup>                                         |
| 81                                                                                  | 29.3          | <sup>81</sup> Br <sup>+</sup>                                           |
| 80                                                                                  | 71.4          | H <sup>79</sup> Br <sup>+</sup>                                         |
| 79                                                                                  | 24.3          | <sup>79</sup> Br <sup>+</sup>                                           |
| 78                                                                                  | 12.9          | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>                              |
| 68                                                                                  | 100.0         | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>               |
| 51                                                                                  | 7.5           | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>                              |
| 41                                                                                  | 98.9          | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>                            |

| <b>24: C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>P (466.20 g/mol)</b> |               |                                                                                                            |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                                | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                                               |
| 304                                                                                | 35.5          | M <sup>+</sup> - 2 HBr                                                                                     |
| 303                                                                                | 20.2          | M <sup>+</sup> - 2 HBr - H                                                                                 |
| 237                                                                                | 5.2           | M <sup>+</sup> - 2 HBr - C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>                                      |
| 223                                                                                | 4.2           | M <sup>+</sup> - 2 HBr - C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>                                      |
| 221                                                                                | 7.1           | M <sup>+</sup> - 2 HBr - C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                                                    |
| 209                                                                                | 13.3          | M <sup>+</sup> - 2 HBr - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub>                                      |
| 193                                                                                | 5.2           | M <sup>+</sup> - 2 HBr - H - C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> - HCN                                          |
| 181                                                                                | 5.0           | M <sup>+</sup> - 2 HBr - H - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> - HCN                            |
| 141                                                                                | 15.2          | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> - H                           |
| 127                                                                                | 23.1          | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> PCH <sub>2</sub> <sup>+</sup> - H                                           |
| 126                                                                                | 20.5          | M <sup>+</sup> - 2 HBr - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>     |
| 125                                                                                | 33.3          | M <sup>+</sup> - 2 HBr - H - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> |
| 113                                                                                | 12.0          | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> P <sup>+</sup> - H                                                          |
| 95                                                                                 | 12.2          | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                                  |
| 82                                                                                 | 93.8          | H <sup>81</sup> Br <sup>+</sup>                                                                            |
| 81                                                                                 | 21.0          | <sup>81</sup> Br <sup>+</sup>                                                                              |
| 80                                                                                 | 100.0         | H <sup>79</sup> Br <sup>+</sup>                                                                            |
| 79                                                                                 | 21.5          | <sup>79</sup> Br <sup>+</sup>                                                                              |
| 69                                                                                 | 29.5          | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                                  |
| 68                                                                                 | 54.0          | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                                  |
| 55                                                                                 | 17.3          | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>                                                                 |
| 41                                                                                 | 29.6          | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>                                                               |

| <b>25: C<sub>32</sub>H<sub>49</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>8</sub>P<sub>3</sub> (958.33 g/mol)</b> |               |                                                               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                                            | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                  |
| 196                                                                                            | 8.6           | C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> P <sup>+</sup> |
| 182                                                                                            | 19.6          | C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> P <sup>+</sup>  |
| 150                                                                                            | 5.8           | C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> P <sup>+</sup>                 |
| 139                                                                                            | 10.7          | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> P <sup>+</sup>   |
| 123                                                                                            | 10.3          | PhPCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>                               |
| 109                                                                                            | 28.3          | PhPH <sup>+</sup>                                             |
| 108                                                                                            | 23.0          | PhP <sup>+</sup>                                              |
| 82                                                                                             | 95.8          | H <sup>81</sup> Br <sup>+</sup>                               |
| 81                                                                                             | 22.7          | <sup>81</sup> Br <sup>+</sup>                                 |
| 80                                                                                             | 100.0         | H <sup>79</sup> Br <sup>+</sup>                               |
| 79                                                                                             | 23.8          | <sup>79</sup> Br <sup>+</sup>                                 |
| 77                                                                                             | 13.4          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>                    |
| 68                                                                                             | 18.9          | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>     |
| 41                                                                                             | 36.8          | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>                  |

| <b>26: C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>PS (312.37 g/mol)</b> |               |                                                           |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------------------|
| m/z                                                                   | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                              |
| 312                                                                   | 8.7           | M <sup>+</sup>                                            |
| 280                                                                   | 2.3           | M <sup>+</sup> - S                                        |
| 279                                                                   | 2.0           | M <sup>+</sup> - SH                                       |
| 218                                                                   | 10.7          | Ph <sub>2</sub> PSH <sup>+</sup>                          |
| 185                                                                   | 10.2          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup>                            |
| 183                                                                   | 11.8          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup> - 2 H                      |
| 140                                                                   | 8.6           | PhPS <sup>+</sup>                                         |
| 139                                                                   | 7.6           | PhPS <sup>+</sup> - H                                     |
| 121                                                                   | 3.9           | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> P <sup>+</sup>              |
| 108                                                                   | 5.4           | PhP <sup>+</sup>                                          |
| 107                                                                   | 4.6           | PhP <sup>+</sup> - H                                      |
| 95                                                                    | 94.9          | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> |
| 78                                                                    | 100.0         | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>                |
| 77                                                                    | 17.7          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>                |
| 63                                                                    | 6.5           | PS <sup>+</sup>                                           |
| 52                                                                    | 14.3          | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>                |
| 51                                                                    | 18.0          | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>                |

| <b>27: C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>IN<sub>2</sub>PS (454.31 g/mol)</b> |               |                                                                    |
|------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                    | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                       |
| 312                                                                    | 39.4          | M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> I                                 |
| 280                                                                    | 5.8           | M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> I - S                             |
| 279                                                                    | 5.5           | M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> I - S - H                         |
| 244                                                                    | 36.3          | Ph <sub>2</sub> PSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> - H |
| 218                                                                    | 57.3          | Ph <sub>2</sub> PSH <sup>+</sup>                                   |
| 199                                                                    | 3.9           | Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>                      |
| 185                                                                    | 63.0          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup>                                     |
| 183                                                                    | 60.5          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup> - 2 H                               |
| 142                                                                    | 100.0         | CH <sub>3</sub> I <sup>+</sup>                                     |
| 140                                                                    | 41.9          | PhPS <sup>+</sup>                                                  |
| 139                                                                    | 35.7          | PhPS <sup>+</sup> - H                                              |
| 128                                                                    | 14.4          | HI <sup>+</sup>                                                    |
| 127                                                                    | 56.1          | I <sup>+</sup>                                                     |
| 121                                                                    | 13.6          | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> P <sup>+</sup>                       |
| 108                                                                    | 18.2          | PhP <sup>+</sup>                                                   |
| 107                                                                    | 19.4          | PhP <sup>+</sup> - H                                               |
| 95                                                                     | 94.7          | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>          |
| 82                                                                     | 31.0          | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>          |
| 77                                                                     | 23.5          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>                         |
| 63                                                                     | 36.9          | PS <sup>+</sup>                                                    |
| 51                                                                     | 13.7          | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>                         |
| 42                                                                     | 11.8          | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sup>+</sup>                       |

| <b>28a:</b> C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (440.31 g/mol) |               |                                                                           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                                                     | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                              |
| 398                                                                                                     | 37.4          | M <sup>+</sup> - 2 HF - 2 H                                               |
| 370                                                                                                     | 9.0           | M <sup>+</sup> - HPF <sub>2</sub>                                         |
| 289                                                                                                     | 26.0          | M <sup>+</sup> - 2 HF - CH <sub>3</sub> F - C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |
| 275                                                                                                     | 15.3          | M <sup>+</sup> - C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - PF <sub>3</sub>          |
| 212                                                                                                     | 12.0          | Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> - H         |
| 200                                                                                                     | 26.6          | Ph <sub>2</sub> PCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>                             |
| 185                                                                                                     | 53.7          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup>                                            |
| 183                                                                                                     | 100.0         | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup> - 2 H                                      |
| 108                                                                                                     | 75.9          | PhP <sup>+</sup>                                                          |
| 107                                                                                                     | 81.6          | PhP <sup>+</sup> - H / PF <sub>4</sub> <sup>+</sup>                       |
| 78                                                                                                      | 14.7          | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>                                |
| 77                                                                                                      | 13.6          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>                                |
| 51                                                                                                      | 13.6          | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>                                |

| <b>28b:</b> C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> IN <sub>2</sub> P (422.25 g/mol) |               |                                                               |
|------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                          | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                  |
| 280                                                                          | 38.9          | M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> I                            |
| 279                                                                          | 19.9          | M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> I - H                        |
| 252                                                                          | 8.9           | M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> I - HCN - H                  |
| 214                                                                          | 6.4           | Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> |
| 199                                                                          | 8.9           | Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>                 |
| 185                                                                          | 29.5          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup>                                |
| 183                                                                          | 32.9          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup> - 2 H                          |
| 121                                                                          | 35.7          | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> P <sup>+</sup>                  |
| 108                                                                          | 20.4          | PhP <sup>+</sup>                                              |
| 107                                                                          | 11.1          | PhP <sup>+</sup> - H                                          |
| 95                                                                           | 9.2           | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>     |
| 82                                                                           | 100.0         | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>     |
| 81                                                                           | 17.9          | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>     |
| 54                                                                           | 21.7          | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>                    |
| 42                                                                           | 31.9          | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sup>+</sup>                  |

| <b>29:</b> C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> PS (250.30 g/mol) |               |                                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                         | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                  |
| 250                                                                         | 80.8          | M <sup>+</sup>                                                |
| 217                                                                         | 5.9           | M <sup>+</sup> - SH                                           |
| 190                                                                         | 3.1           | M <sup>+</sup> - SH - HCN                                     |
| 156                                                                         | 44.2          | M <sup>+</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> |

|     |       |                    |
|-----|-------|--------------------|
| 141 | 29.2  | $M^+ - S - C_6H_5$ |
| 123 | 17.3  | $PhPCH_3^+$        |
| 109 | 12.4  | $PhPH^+$           |
| 107 | 6.8   | $PhP^+ - H$        |
| 95  | 100.0 | $C_5H_7N_2^+$      |
| 78  | 28.6  | $C_6H_6^+$         |
| 77  | 15.7  | $C_6H_5^+$         |
| 68  | 10.6  | $C_3H_4N_2^+$      |
| 63  | 20.7  | $PS^+$             |
| 51  | 9.1   | $C_4H_3^+$         |
| 41  | 11.2  | $C_2H_3N^+$        |

| <b>30:</b> $C_{14}H_{20}F_6N_2P_2S$ (424.32 g/mol) |               |                                    |
|----------------------------------------------------|---------------|------------------------------------|
| m/z                                                | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen       |
| 250                                                | 17.3          | $M^+ - C_2H_5 - PF_6$              |
| 183                                                | 92.8          | $M^+ - C_5H_8N_2 - PF_6$           |
| 156                                                | 21.0          | $M^+ - C_7H_{11}N_2 - PF_6$        |
| 155                                                | 18.6          | $M^+ - C_7H_{12}N_2 - PF_6$        |
| 141                                                | 12.7          | $M^+ - C_2H_5 - PF_6 - S - C_6H_5$ |
| 123                                                | 15.6          | $PhPCH_3^+$                        |
| 109                                                | 7.0           | $PhPH^+$                           |
| 107                                                | 11.6          | $PhP^+ - H / PF_4^+$               |
| 95                                                 | 100.0         | $C_5H_7N_2^+$                      |
| 81                                                 | 11.1          | $C_4H_5N_2^+$                      |
| 78                                                 | 11.9          | $C_6H_6^+$                         |
| 68                                                 | 9.6           | $C_3H_4N_2^+$                      |
| 63                                                 | 20.4          | $PS^+$                             |
| 41                                                 | 8.2           | $C_2H_3N^+$                        |

| <b>31:</b> $C_{14}H_{20}F_6N_2P_2$ (392.26 g/mol) |               |                               |
|---------------------------------------------------|---------------|-------------------------------|
| m/z                                               | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen  |
| 246                                               | 28.0          | $M^+ - PF_5 - HF$             |
| 151                                               | 15.9          | $M^+ - PF_5 - HF - C_5H_8N_2$ |
| 124                                               | 40.1          | $C_7H_{12}N_2^+$              |
| 123                                               | 70.2          | $PhPCH_3^+$                   |
| 109                                               | 51.2          | $PhPH^+$                      |
| 107                                               | 100.0         | $PhP^+ - H / PF_4^+$          |
| 96                                                | 40.9          | $C_5H_8N_2^+$                 |
| 88                                                | 23.7          | $PF_3^+$                      |
| 78                                                | 26.2          | $C_6H_6^+$                    |
| 77                                                | 46.2          | $C_6H_5^+$                    |
| 41                                                | 20.1          | $C_2H_3N^+$                   |

| <b>32: C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>PS (330.39 g/mol)</b> |               |                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                   | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                      |
| 330                                                                   | 12.3          | M <sup>+</sup>                                                    |
| 298                                                                   | 2.0           | M <sup>+</sup> - S                                                |
| 236                                                                   | 26.7          | M <sup>+</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub>     |
| 203                                                                   | 3.2           | M <sup>+</sup> - S - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> |
| 140                                                                   | 8.1           | PhPS <sup>+</sup>                                                 |
| 109                                                                   | 8.1           | PhPH <sup>+</sup>                                                 |
| 108                                                                   | 5.0           | PhP <sup>+</sup>                                                  |
| 96                                                                    | 100.0         | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>         |
| 95                                                                    | 61.3          | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>         |
| 81                                                                    | 15.6          | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>         |
| 68                                                                    | 33.3          | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>         |
| 63                                                                    | 16.6          | PS <sup>+</sup>                                                   |
| 54                                                                    | 7.2           | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>                        |
| 41                                                                    | 8.2           | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>                      |

| <b>33: C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>F<sub>12</sub>N<sub>4</sub>P<sub>3</sub>S (678.44 g/mol)</b> |               |                                                                                                                                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                                             | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                                                                      |
| 425                                                                                             | 0.6           | M <sup>+</sup> - 2 PF <sub>5</sub> - H                                                                                            |
| 394                                                                                             | 0.5           | M <sup>+</sup> - 2 PF <sub>5</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - 2H                                                           |
| 362                                                                                             | 2.2           | M <sup>+</sup> - 2 PF <sub>5</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - 2 H - S                                                      |
| 231                                                                                             | 6.6           | M <sup>+</sup> - 2 PF <sub>6</sub> - S - C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>                                            |
| 194                                                                                             | 10.0          | M <sup>+</sup> - 2 PF <sub>6</sub> - 2 C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub>                                               |
| 167                                                                                             | 5.9           | M <sup>+</sup> - 2 PF <sub>6</sub> - C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> - C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> |
| 123                                                                                             | 64.4          | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                                                        |
| 107                                                                                             | 100.0         | PhP <sup>+</sup> - H / PF <sub>4</sub> <sup>+</sup>                                                                               |
| 96                                                                                              | 40.3          | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                                                         |
| 88                                                                                              | 13.1          | PF <sub>3</sub> <sup>+</sup>                                                                                                      |
| 81                                                                                              | 30.0          | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                                                         |
| 77                                                                                              | 14.0          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>                                                                                        |
| 68                                                                                              | 19.8          | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                                                         |
| 63                                                                                              | 21.0          | PS <sup>+</sup>                                                                                                                   |
| 54                                                                                              | 31.6          | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>                                                                                        |
| 41                                                                                              | 31.4          | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>                                                                                      |

| <b>34: C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>F<sub>12</sub>N<sub>4</sub>P<sub>3</sub> (646.38 g/mol)</b> |               |                                                                                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                                            | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                                                       |
| 298                                                                                            | 1.6           | M <sup>+</sup> - 2 PF <sub>6</sub> - 2 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                               |
| 244                                                                                            | 8.7           | M <sup>+</sup> - 2 PF <sub>6</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> - 2 H                           |
| 216                                                                                            | 5.1           | M <sup>+</sup> - 2 PF <sub>6</sub> - C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub>               |
| 203                                                                                            | 2.4           | M <sup>+</sup> - 2 PF <sub>6</sub> - C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| 183                                                                                            | 10.0          | M <sup>+</sup> - 2 PF <sub>6</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>  |
| 162                                                                                            | 41.7          | M <sup>+</sup> - 2 PF <sub>6</sub> - 2 C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub>                                |
| 108                                                                                            | 30.5          | PhP <sup>+</sup>                                                                                                   |
| 107                                                                                            | 100.0         | PhP <sup>+</sup> - H / PF <sub>4</sub> <sup>+</sup>                                                                |
| 96                                                                                             | 23.1          | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                                          |
| 88                                                                                             | 25.6          | PF <sub>3</sub> <sup>+</sup>                                                                                       |
| 81                                                                                             | 15.7          | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                                          |
| 78                                                                                             | 16.9          | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>                                                                         |
| 77                                                                                             | 15.1          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>                                                                         |
| 68                                                                                             | 10.7          | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                                          |
| 51                                                                                             | 7.7           | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>                                                                         |
| 41                                                                                             | 10.1          | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>                                                                       |

| <b>35a: C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>IN<sub>2</sub> (250.08 g/mol)</b> |               |                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                  | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                       |
| 156                                                                  | 100.0         | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I <sup>+</sup>                     |
| 128                                                                  | 21.0          | HI <sup>+</sup>                                                    |
| 127                                                                  | 16.0          | I <sup>+</sup>                                                     |
| 96                                                                   | 24.3          | M <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> I                   |
| 94                                                                   | 93.2          | M <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I                   |
| 81                                                                   | 13.6          | M <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> I - CH <sub>3</sub> |
| 68                                                                   | 11.8          | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>          |
| 67                                                                   | 25.9          | C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>          |
| 41                                                                   | 79.1          | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>                       |

| <b>35b: C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P (268.14 g/mol)</b> |               |                                                                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                               | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                     |
| 229                                                                               | 8.2           | M <sup>+</sup> - HF - H                                          |
| 122                                                                               | 37.8          | M <sup>+</sup> - PF <sub>5</sub> - HF                            |
| 107                                                                               | 100.0         | PF <sub>4</sub> <sup>+</sup>                                     |
| 96                                                                                | 71.1          | M <sup>+</sup> - PF <sub>6</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> |
| 94                                                                                | 76.6          | M <sup>+</sup> - PF <sub>6</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| 88                                                                                | 28.2          | PF <sub>3</sub> <sup>+</sup>                                     |
| 81                                                                                | 52.5          | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>        |
| 69                                                                                | 35.3          | PF <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                     |
| 68                                                                                | 35.1          | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>        |
| 67                                                                                | 48.1          | C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>        |
| 41                                                                                | 66.2          | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>                     |

| <b>36: C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (454.34 g/mol)</b> |               |                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                                           | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                        |
| 212                                                                                           | 17.9          | M <sup>+</sup> - H - C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> - PF <sub>6</sub> |
| 185                                                                                           | 27.2          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup>                                                      |
| 183                                                                                           | 48.4          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup> - 2 H                                                |
| 152                                                                                           | 5.3           | C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>                                         |
| 108                                                                                           | 33.4          | PhP <sup>+</sup>                                                                    |
| 107                                                                                           | 21.3          | PhP <sup>+</sup> - H                                                                |
| 96                                                                                            | 100.0         | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                           |
| 81                                                                                            | 87.3          | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                           |
| 68                                                                                            | 57.7          | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                           |
| 54                                                                                            | 29.9          | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>                                          |
| 41                                                                                            | 64.9          | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>                                        |

| <b>37: C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (510.44 g/mol)</b> |               |                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                                           | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                        |
| 268                                                                                           | 71.4          | M <sup>+</sup> - H - C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> - PF <sub>6</sub> |
| 242                                                                                           | 39.6          | (C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> PH <sup>+</sup>                       |
| 136                                                                                           | 70.8          | C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> P <sup>+</sup>                                        |
| 105                                                                                           | 12.2          | C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>                                          |
| 96                                                                                            | 64.5          | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                           |
| 81                                                                                            | 37.8          | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                           |
| 68                                                                                            | 21.6          | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                           |
| 42                                                                                            | 100.0         | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sup>+</sup>                                        |
| 41                                                                                            | 61.1          | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>                                        |

| <b>38: C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (482.39 g/mol)</b> |               |                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                                           | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                        |
| 240                                                                                           | 56.9          | M <sup>+</sup> - H - C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> - PF <sub>6</sub> |
| 225                                                                                           | 32.7          | C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> P <sup>+</sup>                                      |
| 214                                                                                           | 25.4          | (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> PH <sup>+</sup>                       |
| 197                                                                                           | 15.6          | C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> P <sup>+</sup>                                      |
| 122                                                                                           | 25.5          | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> P <sup>+</sup>                                        |
| 96                                                                                            | 68.5          | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                           |
| 78                                                                                            | 49.1          | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>                                          |
| 68                                                                                            | 20.2          | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                           |
| 54                                                                                            | 8.8           | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>                                          |
| 42                                                                                            | 100.0         | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sup>+</sup>                                        |
| 41                                                                                            | 82.15         | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>                                        |

| <b>39: C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>F<sub>24</sub>N<sub>8</sub>P<sub>6</sub> (1214.64 g/mol)</b> |               |                                                             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                                             | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                |
| 194                                                                                             | 12.3          | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> P <sub>2</sub> <sup>+</sup> |
| 166                                                                                             | 9.1           | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> P <sub>2</sub> <sup>+</sup>   |
| 107                                                                                             | 40.0          | PF <sub>4</sub> <sup>+</sup>                                |
| 96                                                                                              | 100.0         | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>   |
| 88                                                                                              | 10.7          | PF <sub>3</sub> <sup>+</sup>                                |
| 68                                                                                              | 34.8          | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>   |
| 54                                                                                              | 18.8          | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>                  |
| 41                                                                                              | 37.1          | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>                |

| <b>40: C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>P (294.34 g/mol)</b> |               |                                                               |
|----------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                  | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                  |
| 294                                                                  | 84.5          | M <sup>+</sup>                                                |
| 293                                                                  | 83.5          | M <sup>+</sup> - H                                            |
| 253                                                                  | 5.8           | M <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N              |
| 226                                                                  | 6.9           | M <sup>+</sup> - C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> |
| 211                                                                  | 10.8          | M <sup>+</sup> - C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> |
| 200                                                                  | 68.4          | M <sup>+</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> |
| 199                                                                  | 100.0         | M <sup>+</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> |
| 185                                                                  | 31.6          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup>                                |
| 183                                                                  | 72.3          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup> - 2 H                          |
| 121                                                                  | 19.8          | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> P <sup>+</sup>                  |
| 109                                                                  | 9.8           | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>     |

|     |      |                                                           |
|-----|------|-----------------------------------------------------------|
| 108 | 26.7 | PhP <sup>+</sup>                                          |
| 95  | 24.0 | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> |
| 81  | 6.9  | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> |
| 78  | 5.8  | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>                |
| 77  | 6.6  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>                |
| 41  | 6.9  | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>              |

| <b>41: C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>P (350.44 g/mol)</b> |               |                                                                                   |
|----------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                  | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                      |
| 350                                                                  | 100.0         | M <sup>+</sup>                                                                    |
| 349                                                                  | 72.7          | M <sup>+</sup> - H                                                                |
| 309                                                                  | 5.9           | M <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N                                  |
| 282                                                                  | 8.3           | M <sup>+</sup> - C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>                     |
| 267                                                                  | 10.4          | M <sup>+</sup> - C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub>                     |
| 256                                                                  | 81.0          | M <sup>+</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>                     |
| 255                                                                  | 86.5          | M <sup>+</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub>                     |
| 241                                                                  | 68.3          | M <sup>+</sup> - C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub>                     |
| 239                                                                  | 7.5           | C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> P <sup>+</sup>                                    |
| 225                                                                  | 6.8           | M <sup>+</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> - 2 CH <sub>3</sub> |
| 211                                                                  | 9.4           | M <sup>+</sup> - C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> - 2 CH <sub>3</sub> |
| 136                                                                  | 10.6          | C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> P <sup>+</sup>                                      |
| 109                                                                  | 5.2           | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                         |
| 105                                                                  | 10.0          | C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>                                        |
| 95                                                                   | 6.2           | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                         |
| 92                                                                   | 6.4           | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>                                        |
| 91                                                                   | 10.2          | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>                                        |
| 81                                                                   | 3.2           | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                         |
| 41                                                                   | 3.7           | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>                                      |

| <b>42: C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>P (306.43 g/mol)</b> |               |                                                                                                |
|----------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                  | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                                   |
| 306                                                                  | 63.1          | M <sup>+</sup>                                                                                 |
| 305                                                                  | 68.0          | M <sup>+</sup> - H                                                                             |
| 225                                                                  | 39.1          | M <sup>+</sup> - C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>                                  |
| 224                                                                  | 50.6          | M <sup>+</sup> - C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>                                  |
| 223                                                                  | 50.8          | M <sup>+</sup> - C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                                                |
| 212                                                                  | 17.2          | M <sup>+</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>                                  |
| 197                                                                  | 11.3          | (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> P <sup>+</sup>                                  |
| 141                                                                  | 61.1          | M <sup>+</sup> - C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> - C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> |
| 130                                                                  | 100.0         | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> PHCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>                                  |
| 109                                                                  | 62.1          | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                      |
| 95                                                                   | 13.9          | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                      |
| 83                                                                   | 36.6          | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>                                                    |

|    |      |                                    |
|----|------|------------------------------------|
| 81 | 19.4 | $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2^+$ |
| 69 | 12.7 | $\text{C}_5\text{H}_9^+$           |
| 67 | 9.0  | $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2^+$ |
| 55 | 47.0 | $\text{C}_4\text{H}_4^+$           |
| 41 | 26.2 | $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$   |

| <b>43:</b> $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BrN}_2\text{P}$ (375.25 g/mol) |               |                                                            |
|----------------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                        | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                               |
| 294                                                                        | 81.6          | $\text{M}^+ - \text{HBr}$                                  |
| 293                                                                        | 89.8          | $\text{M}^+ - \text{HBr} - \text{H}$                       |
| 226                                                                        | 8.0           | $\text{M}^+ - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ |
| 199                                                                        | 100.0         | $\text{M}^+ - \text{HBr} - \text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2$ |
| 185                                                                        | 21.2          | $\text{Ph}_2\text{P}^+$                                    |
| 183                                                                        | 57.6          | $\text{Ph}_2\text{P}^+ - 2 \text{H}$                       |
| 108                                                                        | 18.1          | $\text{PhP}^+$                                             |
| 95                                                                         | 23.2          | $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2^+$                         |
| 82                                                                         | 43.5          | $\text{H}^{81}\text{Br}^+$                                 |
| 81                                                                         | 11.3          | $^{81}\text{Br}^+$                                         |
| 80                                                                         | 46.5          | $\text{H}^{79}\text{Br}^+$                                 |
| 79                                                                         | 10.0          | $^{79}\text{Br}^+$                                         |
| 78                                                                         | 2.6           | $\text{C}_6\text{H}_6^+$                                   |
| 77                                                                         | 2.8           | $\text{C}_6\text{H}_5^+$                                   |
| 54                                                                         | 3.2           | $\text{C}_4\text{H}_6^+$                                   |
| 41                                                                         | 5.5           | $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$                           |

| <b>44:</b> $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{BrN}_2\text{P}$ (431.36 g/mol) |               |                                                                            |
|----------------------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                        | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                               |
| 350                                                                        | 100.0         | $\text{M}^+ - \text{HBr}$                                                  |
| 349                                                                        | 77.3          | $\text{M}^+ - \text{HBr} - \text{H}$                                       |
| 282                                                                        | 6.6           | $\text{M}^+ - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$                 |
| 256                                                                        | 96.5          | $\text{M}^+ - \text{HBr} - \text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$                 |
| 255                                                                        | 95.5          | $\text{M}^+ - \text{HBr} - \text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2$                 |
| 241                                                                        | 74.7          | $\text{M}^+ - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2$                 |
| 239                                                                        | 6.7           | $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{P}^+$                                     |
| 225                                                                        | 5.6           | $\text{M}^+ - \text{HBr} - \text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2 - 2 \text{CH}_3$ |
| 211                                                                        | 11.2          | $\text{M}^+ - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2 - 2 \text{CH}_3$ |
| 136                                                                        | 11.3          | $\text{C}_8\text{H}_9\text{P}^+$                                           |
| 109                                                                        | 5.3           | $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2^+$                                         |
| 105                                                                        | 12.7          | $\text{C}_8\text{H}_9^+$                                                   |
| 95                                                                         | 8.9           | $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2^+$                                         |
| 92                                                                         | 10.0          | $\text{C}_7\text{H}_8^+$                                                   |
| 91                                                                         | 11.0          | $\text{C}_7\text{H}_7^+$                                                   |
| 82                                                                         | 56.1          | $\text{H}^{81}\text{Br}^+$                                                 |

|    |      |                                  |
|----|------|----------------------------------|
| 81 | 13.6 | $^{81}\text{Br}^+$               |
| 80 | 58.6 | $\text{H}^{79}\text{Br}^+$       |
| 79 | 16.3 | $^{79}\text{Br}^+$               |
| 41 | 6.4  | $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$ |

| <b>45:</b> $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{OP}_2$ (558.73 g/mol) |               |                                                                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                         | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                                  |
| 558                                                                         | 1.9           | $\text{M}^+$                                                                                  |
| 487                                                                         | 83.1          | $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{N}$                                                   |
| 416                                                                         | 38.3          | $\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_9\text{N}$                                                 |
| 343                                                                         | 86.1          | $\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{N} - \text{C}_4\text{H}_9\text{N}$               |
| 273                                                                         | 34.4          | $\text{M}^+ - 3 \text{C}_4\text{H}_9\text{N} - \text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}$               |
| 258                                                                         | 9.6           | $\text{M}^+ - 3 \text{C}_4\text{H}_9\text{N} - \text{C}_4\text{H}_{10}\text{N} - \text{CH}_3$ |
| 244                                                                         | 23.9          | $\text{M}^+ - 4 \text{C}_4\text{H}_9\text{N} - 2 \text{CH}_3$                                 |
| 207                                                                         | 4.0           | $\text{M}^+ - 2 \text{P}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)_2 - \text{H}$                    |
| 104                                                                         | 2.1           | $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NPH}^+$                                                      |
| 72                                                                          | 100.0         | $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}^+$                                                           |
| 58                                                                          | 13.1          | $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$                                                              |

| <b>46:</b> $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{OP}_2$ (412.02 g/mol); $\text{C}_{15}\text{H}_{12}^{35}\text{Cl}_4\text{OP}_2$ (410.08 g/mol) |               |                                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                                                                                                  | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                                    |
| 410                                                                                                                                                  | 8.2           | $\text{M}^+$                                                                                    |
| 395                                                                                                                                                  | 55.3          | $\text{M}^+ - \text{CH}_3$                                                                      |
| 360                                                                                                                                                  | 16.8          | $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - ^{35}\text{Cl}$                                                     |
| 294                                                                                                                                                  | 8.0           | $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{P}^{35}\text{Cl}_2$                                           |
| 259                                                                                                                                                  | 5.3           | $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{P}^{35}\text{Cl}_2 - ^{35}\text{Cl}$                          |
| 223                                                                                                                                                  | 10.4          | $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{P}^{35}\text{Cl}_2 - ^{35}\text{Cl} - \text{H}^{35}\text{Cl}$ |
| 207                                                                                                                                                  | 8.8           | $\text{M}^+ - 2 \text{P}^{35}\text{Cl}_2 - \text{H}$                                            |
| 176                                                                                                                                                  | 3.8           | $\text{C}_6\text{H}_3\text{P}^{35}\text{Cl}_2^+$                                                |
| 36                                                                                                                                                   | 100.0         | $\text{H}^{35}\text{Cl}^+$                                                                      |

| <b>47:</b> $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{OP}_2$ (650.70 g/mol) |               |                                                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                         | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                               |
| 555                                                                         | 80.4          | $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2$                                              |
| 487                                                                         | 76.3          | $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2 - \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$             |
| 459                                                                         | 27.1          | $\text{M}^+ - 2 \text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2 - \text{H}$                                 |
| 391                                                                         | 36.2          | $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{OP}$                                            |
| 365                                                                         | 19.5          | $\text{M}^+ - 3 \text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2$                                            |
| 348                                                                         | 11.6          | $\text{M}^+ - (\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2\text{P} - \text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2$ |

|     |       |                     |
|-----|-------|---------------------|
| 270 | 6.0   | $M^+ - 4 C_5H_7N_2$ |
| 96  | 30.8  | $C_5H_8N_2^+$       |
| 95  | 31.7  | $C_5H_7N_2^+$       |
| 81  | 16.2  | $C_4H_5N_2^+$       |
| 69  | 39.0  | $C_3H_5N_2^+$       |
| 68  | 100.0 | $C_3H_4N_2^+$       |
| 41  | 95.3  | $C_2H_3N^+$         |

| <b>48:</b> $C_{43}H_{60}F_{24}N_8OP_6$ (1346.81 g/mol) |               |                                                   |
|--------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------|
| m/z                                                    | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                      |
| 378                                                    | 20.7          | $M^+ - 4 PF_6 - (C_7H_{12}N_2)_2P - C_6H_9N_2$    |
| 363                                                    | 3.9           | $M^+ - 4 PF_6 - (C_7H_{12}N_2)_2P - C_7H_{12}N_2$ |
| 326                                                    | 17.8          | $M^+ - 4 PF_6 - 2 C_7H_{12}N_2 - 2 C_5H_8N_2$     |
| 298                                                    | 7.0           | $M^+ - 4 PF_6 - 3 C_7H_{12}N_2 - C_5H_8N_2$       |
| 270                                                    | 7.4           | $M^+ - 4 PF_6 - 4 C_7H_{12}N_2$                   |
| 107                                                    | 50.4          | $PF_4^+$                                          |
| 96                                                     | 100.0         | $C_5H_8N_2^+$                                     |
| 88                                                     | 34.7          | $PF_3^+$                                          |
| 81                                                     | 91.5          | $C_4H_5N_2^+$                                     |
| 68                                                     | 79.6          | $C_3H_4N_2^+$                                     |
| 54                                                     | 80.2          | $C_4H_6^+$                                        |
| 41                                                     | 35.7          | $C_2H_3N^+$                                       |

| <b>49:</b> $C_{31}H_{32}N_8OP_2$ (594.60 g/mol) |               |                                  |
|-------------------------------------------------|---------------|----------------------------------|
| m/z                                             | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen     |
| 594                                             | 100.0         | $M^+$                            |
| 579                                             | 3.3           | $M^+ - CH_3$                     |
| 513                                             | 28.9          | $M^+ - C_4H_5N_2$                |
| 497                                             | 16.8          | $M^+ - CH_3 - C_4H_5N_2 - H$     |
| 432                                             | 59.9          | $M^+ - 2 C_4H_5N_2$              |
| 417                                             | 31.0          | $M^+ - 2 C_4H_5N_2 - CH_3$       |
| 401                                             | 13.0          | $M^+ - C_8H_{10}N_4P$            |
| 385                                             | 3.6           | $M^+ - C_8H_{10}N_4P - CH_3 - H$ |
| 351                                             | 3.4           | $M^+ - 3 C_4H_5N_2$              |
| 297                                             | 9.2           | $C_{15}H_{14}N_4OP^+$            |
| 208                                             | 2.3           | $M^+ - 2 C_8H_{10}N_4P$          |
| 194                                             | 3.3           | $C_8H_{10}N_4PH^+$               |
| 193                                             | 3.2           | $C_8H_{10}N_4P^+$                |
| 42                                              | 2.5           | $C_2H_4N^+$                      |

| <b>52a: C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>8</sub>OP<sub>2</sub> (740.44 g /mol)</b> |               |                                                                                                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                                               | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                                   |
| 594                                                                                               | 1.2           | M <sup>+</sup> - 4 HCl                                                                         |
| 513                                                                                               | 3.5           | M <sup>+</sup> - 4 HCl - C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>                          |
| 497                                                                                               | 3.0           | M <sup>+</sup> - 4 HCl - CH <sub>3</sub> - C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> - H    |
| 432                                                                                               | 11.4          | M <sup>+</sup> - 4 HCl - 2 C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>                        |
| 417                                                                                               | 10.2          | M <sup>+</sup> - 4 HCl - 2 C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>      |
| 401                                                                                               | 3.9           | M <sup>+</sup> - 4 HCl - C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> P                       |
| 385                                                                                               | 1.4           | M <sup>+</sup> - 4 HCl - C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> P - CH <sub>3</sub> - H |
| 351                                                                                               | 1.4           | M <sup>+</sup> - 4 HCl - 3 C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>                        |
| 335                                                                                               | 3.1           | M <sup>+</sup> - 4 HCl - 3 C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> - H  |
| 82                                                                                                | 100.0         | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                      |
| 81                                                                                                | 57.3          | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                      |
| 54                                                                                                | 78.2          | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sup>+</sup>                                                   |
| 42                                                                                                | 92.2          | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sup>+</sup>                                                   |
| 41                                                                                                | 65.6          | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>                                                   |

| <b>52b: C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>F<sub>24</sub>N<sub>8</sub>OP<sub>6</sub> (1178.48 g /mol)</b> |               |                                                                                                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                                                | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                                             |
| 594                                                                                                | 9.7           | M <sup>+</sup> - 4 HPF <sub>6</sub>                                                                      |
| 513                                                                                                | 4.3           | M <sup>+</sup> - 4 HPF <sub>6</sub> - C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>                       |
| 497                                                                                                | 3.5           | M <sup>+</sup> - 4 HPF <sub>6</sub> - CH <sub>3</sub> - C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> - H |
| 432                                                                                                | 10.1          | M <sup>+</sup> - 4 HPF <sub>6</sub> - 2 C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>                     |
| 417                                                                                                | 5.9           | M <sup>+</sup> - 4 HPF <sub>6</sub> - 2 C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>   |
| 401                                                                                                | 5.6           | M <sup>+</sup> - 4 HPF <sub>6</sub> - C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> P                    |
| 193                                                                                                | 8.1           | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> P <sup>+</sup>                                             |
| 179                                                                                                | 4.3           | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> P <sup>+</sup>                                              |
| 126                                                                                                | 2.0           | PF <sub>5</sub> <sup>+</sup>                                                                             |
| 107                                                                                                | 81.1          | PF <sub>4</sub> <sup>+</sup>                                                                             |
| 88                                                                                                 | 7.3           | PF <sub>3</sub> <sup>+</sup>                                                                             |
| 82                                                                                                 | 100.0         | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                                |
| 54                                                                                                 | 24.6          | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sup>+</sup>                                                             |
| 42                                                                                                 | 30.7          | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sup>+</sup>                                                             |
| 41                                                                                                 | 16.7          | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>                                                             |

| <b>55: C<sub>39</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>OP<sub>2</sub> (784.53 g/mol)</b> |               |                                                                                                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                                                                             | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                                                                               |
| 639                                                                                             | 88.8          | M <sup>+</sup> + H – 4 HCl                                                                                 |
| 638                                                                                             | 100.0         | M <sup>+</sup> - 4 HCl                                                                                     |
| 622                                                                                             | 13.0          | M <sup>+</sup> - 4 HCl – NH <sub>2</sub>                                                                   |
| 546                                                                                             | 17.2          | M <sup>+</sup> - 4 HCl – C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>                                     |
| 530                                                                                             | 18.8          | M <sup>+</sup> - 4 HCl – NH <sub>2</sub> – C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>                   |
| 423                                                                                             | 3.5           | M <sup>+</sup> - 4 HCl – (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> P                   |
| 407                                                                                             | 7.8           | M <sup>+</sup> - 4 HCl – NH <sub>2</sub> – (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> P |
| 215                                                                                             | 7.2           | (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> P <sup>+</sup>                               |
| 213                                                                                             | 27.6          | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> P <sup>+</sup>                                              |
| 122                                                                                             | 5.7           | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> P <sup>+</sup> - H                                           |
| 93                                                                                              | 3.8           | C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sup>+</sup>                                                               |
| 36                                                                                              | 13.7          | H <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>                                                                            |

| <b>(S,R)-56: C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>P (326.38 g/mol)</b> |               |                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------|
| m/z                                                                        | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen                       |
| 326                                                                        | 35.2          | M <sup>+</sup>                                     |
| 311                                                                        | 100.0         | M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub>                   |
| 267                                                                        | 13.1          | M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> – CO <sub>2</sub> |
| 186                                                                        | 36.7          | Ph <sub>2</sub> PH <sup>+</sup>                    |
| 185                                                                        | 23.7          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup>                     |
| 183                                                                        | 48.5          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup> - 2 H               |
| 109                                                                        | 48.6          | PhPH <sup>+</sup>                                  |
| 108                                                                        | 81.6          | PhP <sup>+</sup>                                   |
| 81                                                                         | 43.5          | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>         |

| <b>57 (rac): C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>P (312.35 g/mol)</b> |               |                                            |
|----------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------|
| m/z                                                                        | rel. Int. [%] | Molekülionen / Fragmentionen               |
| 312                                                                        | 53.8          | M <sup>+</sup>                             |
| 267                                                                        | 18.2          | M <sup>+</sup> - COOH                      |
| 186                                                                        | 91.4          | Ph <sub>2</sub> PH <sup>+</sup>            |
| 185                                                                        | 15.5          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup>             |
| 183                                                                        | 33.6          | Ph <sub>2</sub> P <sup>+</sup> - 2 H       |
| 108                                                                        | 100.0         | PhP <sup>+</sup>                           |
| 81                                                                         | 19.7          | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> |



## C Kristallographische Daten

### C1 Kristallographische Daten zur Struktur von 14

#### Kristall- und Verfeinerungsdaten von 14

|                                                            |                                                                     |
|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Kristallsystem                                             | triklin                                                             |
| Raumgruppe                                                 | P-1 (No. 2)                                                         |
| a [Å]                                                      | 5.8272(12)                                                          |
| b [Å]                                                      | 11.431(2)                                                           |
| c [Å]                                                      | 12.302(3)                                                           |
| $\alpha$ [°]                                               | 84.56(3)                                                            |
| $\beta$ [°]                                                | 84.40(3)                                                            |
| $\gamma$ [°]                                               | 79.46(3)                                                            |
| Volumen [Å <sup>3</sup> ]                                  | 799.3(3)                                                            |
| Z                                                          | 2                                                                   |
| Temperatur [K]                                             | 293(2)                                                              |
| Dichte (berechnet) [Mg/m <sup>3</sup> ]                    | 1.231                                                               |
| Strahlung                                                  | MoK $\alpha$                                                        |
| Wellenlänge [Å]                                            | 0.71073                                                             |
| Monochromator                                              | Graphit                                                             |
| Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]           | 0.172                                                               |
| F(000)                                                     | 312                                                                 |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                           | 0.61 x 0.34 x 0.32                                                  |
| Scan-Technik                                               | $\omega$                                                            |
| 2 $\theta$ -Meßbereich                                     | 3.34 - 50.00                                                        |
| hkl-Indexbereich                                           | 0 $\leq$ h $\leq$ 6, -13 $\leq$ k $\leq$ 13, -14 $\leq$ l $\leq$ 14 |
| gemessene Reflexe                                          | 3102                                                                |
| unabhängige Reflexe                                        | 2799                                                                |
| R <sub>int</sub>                                           | 0.0161                                                              |
| beobachtete Reflexe                                        | 1943                                                                |
| Absorptionskorrektur                                       | -                                                                   |
| Max./Min. Transmission                                     | -                                                                   |
| Strukturlösung                                             | direkte Methoden                                                    |
| Daten / Restraints / Parameter                             | 2798 / 0 / 260                                                      |
| GooF (S)                                                   | 1.043                                                               |
| R1 / wR2                                                   | 0.0442 / 0.0855                                                     |
| R1 (alle Daten) / wR2 (alle Daten)                         | 0.0808 / 0.1257                                                     |
| Max./Min. Restelektronendichte [e $\cdot$ Å <sup>3</sup> ] | 0.168 / -0.188                                                      |
| Extinktionsparameter                                       | -                                                                   |
| Flack Parameter ( $x$ )                                    | -                                                                   |

**Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von 14**

| Atom  | x       | y        | z       | $U_{\text{eq}}$ |
|-------|---------|----------|---------|-----------------|
| P     | 4694(1) | 6667(1)  | 6651(1) | 43(1)           |
| O     | 7203(3) | 6366(2)  | 6846(2) | 60(1)           |
| N(1)  | 2097(3) | 4256(2)  | 8864(2) | 40(1)           |
| C(1)  | 3018(4) | 5535(2)  | 7200(2) | 41(1)           |
| N(2)  | -913(4) | 3338(2)  | 9336(2) | 61(1)           |
| C(2)  | 3452(5) | 5168(3)  | 8392(2) | 48(1)           |
| C(3)  | -176(4) | 4246(3)  | 8770(2) | 54(1)           |
| C(4)  | 1014(5) | 2738(3)  | 9827(2) | 55(1)           |
| C(5)  | 2869(5) | 3284(2)  | 9549(2) | 51(1)           |
| C(11) | 4161(4) | 6942(2)  | 5218(2) | 46(1)           |
| C(12) | 2326(5) | 6594(3)  | 4771(2) | 61(1)           |
| C(13) | 1996(6) | 6852(3)  | 3663(3) | 71(1)           |
| C(14) | 3474(6) | 7446(3)  | 3006(3) | 72(1)           |
| C(15) | 5291(7) | 7794(3)  | 3431(3) | 81(1)           |
| C(16) | 5654(6) | 7542(3)  | 4536(3) | 68(1)           |
| C(21) | 3244(4) | 8005(2)  | 7280(2) | 46(1)           |
| C(22) | 1021(5) | 8570(3)  | 7059(3) | 68(1)           |
| C(23) | -54(6)  | 9581(3)  | 7567(3) | 79(1)           |
| C(24) | 1064(7) | 10030(3) | 8306(3) | 77(1)           |
| C(25) | 3232(8) | 9468(3)  | 8555(3) | 83(1)           |
| C(26) | 4342(6) | 8462(3)  | 8047(2) | 65(1)           |

**Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Wasserstoffatome von 14**

| Atom  | x         | y        | z         | $U_{\text{eq}}$ |
|-------|-----------|----------|-----------|-----------------|
| H(1A) | 1413(41)  | 5851(19) | 7130(17)  | 42(6)           |
| H(1B) | 3476(39)  | 4889(22) | 6795(18)  | 44(7)           |
| H(2A) | 5131(45)  | 4780(21) | 8454(19)  | 56(7)           |
| H(2B) | 3004(45)  | 5861(25) | 8807(22)  | 65(9)           |
| H(3)  | -1078(43) | 4846(23) | 8384(20)  | 57(8)           |
| H(4)  | 932(43)   | 2063(23) | 10272(21) | 59(8)           |
| H(5)  | 4339(44)  | 3116(21) | 9693(20)  | 52(8)           |
| H(12) | 1286(51)  | 6176(27) | 5214(24)  | 81(10)          |
| H(13) | 728(60)   | 6630(31) | 3370(28)  | 108(13)         |
| H(14) | 3147(49)  | 7626(26) | 2260(25)  | 81(10)          |
| H(15) | 6404(59)  | 8143(32) | 3016(29)  | 105(12)         |
| H(16) | 6814(45)  | 7805(23) | 4862(21)  | 62(9)           |

---

|       |           |           |          |         |
|-------|-----------|-----------|----------|---------|
| H(22) | 265(53)   | 8279(28)  | 6567(25) | 86(11)  |
| H(23) | -1587(59) | 9968(31)  | 7375(27) | 103(12) |
| H(24) | 285(50)   | 10730(28) | 8643(24) | 82(10)  |
| H(25) | 3868(58)  | 9819(31)  | 9027(28) | 100(12) |
| H(26) | 5825(49)  | 8092(25)  | 8145(22) | 68(9)   |

---

## C2 Kristallographische Daten zur Struktur von 26

### Kristall und Verfeinerungsdaten von 26

|                                                                 |                                                                      |
|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Kristallsystem                                                  | orthorhombisch                                                       |
| Raumgruppe                                                      | P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (No. 19)               |
| a [Å]                                                           | 9.3904(14)                                                           |
| b [Å]                                                           | 16.321(3)                                                            |
| c [Å]                                                           | 24.335(4)                                                            |
| $\alpha$ [°]                                                    | 90                                                                   |
| $\beta$ [°]                                                     | 90                                                                   |
| $\gamma$ [°]                                                    | 90                                                                   |
| Volumen [Å <sup>3</sup> ]                                       | 3729.6(11)                                                           |
| Z                                                               | 4                                                                    |
| Temperatur [K]                                                  | 294(2)                                                               |
| Dichte (berechnet) [Mg/m <sup>3</sup> ]                         | 1.252                                                                |
| Strahlung                                                       | MoK $\alpha$                                                         |
| Wellenlänge [Å]                                                 | 0.71073                                                              |
| Monochromator                                                   | Graphit                                                              |
| Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                | 0.262                                                                |
| F(000)                                                          | 1480                                                                 |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                                | 0.80 x 0.23 x 0.23                                                   |
| Scan-Technik                                                    | $\omega$                                                             |
| 2 $\theta$ -Meßbereich                                          | 4.18 - 40.00                                                         |
| hkl-Indexbereich                                                | -9 $\leq$ h $\leq$ 9, -15 $\leq$ k $\leq$ 15, -23 $\leq$ l $\leq$ 23 |
| gemessene Reflexe                                               | 4013                                                                 |
| unabhängige Reflexe                                             | 3474                                                                 |
| R <sub>int</sub>                                                | 0.0333                                                               |
| beobachtete Reflexe                                             | 1866                                                                 |
| Absorptionskorrektur                                            | empirisch                                                            |
| Max./Min. Transmission                                          | 0.2534 / 0.2425                                                      |
| Strukturlösung                                                  | direkte Methoden                                                     |
| Daten / Restraints / Parameter                                  | 3474 / 0 / 433                                                       |
| GooF (S)                                                        | 0.738                                                                |
| R1 / wR2                                                        | 0.0410 / 0.0584                                                      |
| R1 (alle Daten) / wR2 (alle Daten)                              | 0.0916 / 0.0664                                                      |
| Max./Min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>3</sup> ] | 0.282 / -0.199                                                       |
| Extinktionsparameter                                            | -                                                                    |
| Flack Parameter ( $x$ )                                         | 0.10(12)                                                             |

**Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von 26**

| Atom  | x         | y        | z       | $U_{\text{eq}}$ |
|-------|-----------|----------|---------|-----------------|
| S(1)  | 3012(2)   | 7946(1)  | 6566(1) | 85(1)           |
| S(2)  | -382(2)   | 15321(1) | 6901(1) | 74(1)           |
| P(1)  | 1498(2)   | 8585(1)  | 6230(1) | 61(1)           |
| P(2)  | 1016(2)   | 14689(1) | 6504(1) | 47(1)           |
| N(1)  | 3181(11)  | 10795(4) | 6659(3) | 83(3)           |
| N(2)  | 3438(10)  | 12116(4) | 6652(3) | 84(3)           |
| N(3)  | -1034(6)  | 12469(3) | 6467(3) | 50(2)           |
| N(4)  | -1172(8)  | 11138(4) | 6312(3) | 63(2)           |
| C(1)  | 1895(7)   | 9694(4)  | 6232(3) | 79(3)           |
| C(2)  | 2398(11)  | 9992(5)  | 6731(3) | 127(4)          |
| C(3)  | 2563(9)   | 11507(8) | 6696(3) | 81(3)           |
| C(4)  | 4696(11)  | 11767(7) | 6576(4) | 77(3)           |
| C(5)  | 4576(11)  | 10944(8) | 6589(4) | 83(3)           |
| C(11) | 1243(12)  | 8395(5)  | 5502(3) | 58(2)           |
| C(12) | 165(10)   | 8786(5)  | 5209(5) | 81(3)           |
| C(13) | 36(10)    | 8653(6)  | 4654(5) | 84(3)           |
| C(14) | 974(13)   | 8158(6)  | 4384(4) | 102(4)          |
| C(15) | 2041(11)  | 7781(6)  | 4667(5) | 103(4)          |
| C(16) | 2161(10)  | 7887(6)  | 5230(5) | 84(3)           |
| C(21) | -242(7)   | 8436(5)  | 6539(3) | 48(2)           |
| C(22) | -1250(10) | 9050(5)  | 6592(3) | 70(2)           |
| C(23) | -2542(10) | 8860(6)  | 6822(3) | 70(3)           |
| C(24) | -2910(9)  | 8077(6)  | 6986(3) | 71(3)           |
| C(25) | -1928(11) | 7483(5)  | 6916(3) | 70(3)           |
| C(26) | -604(9)   | 7632(5)  | 6707(3) | 61(3)           |
| C(31) | 719(6)    | 13591(3) | 6565(3) | 52(2)           |
| C(32) | -769(7)   | 13348(4) | 6359(3) | 69(2)           |
| C(33) | -907(8)   | 11862(6) | 6100(3) | 63(2)           |
| C(34) | -1465(8)  | 11306(6) | 6853(4) | 64(2)           |
| C(35) | -1382(8)  | 12122(6) | 6956(3) | 61(2)           |
| C(41) | 2820(7)   | 14861(5) | 6728(3) | 41(2)           |
| C(42) | 3259(9)   | 15660(5) | 6790(3) | 64(3)           |
| C(43) | 4657(10)  | 15833(5) | 6946(3) | 81(3)           |
| C(44) | 5605(9)   | 15207(6) | 7023(3) | 76(3)           |
| C(45) | 5164(9)   | 14405(5) | 6975(3) | 72(3)           |
| C(46) | 3794(8)   | 14229(4) | 6818(3) | 53(2)           |
| C(51) | 1066(8)   | 14924(5) | 5774(3) | 42(2)           |

---

|       |          |          |         |        |
|-------|----------|----------|---------|--------|
| C(52) | 1954(9)  | 14493(5) | 5425(4) | 76(3)  |
| C(53) | 2039(11) | 14699(6) | 4878(5) | 93(3)  |
| C(54) | 1248(13) | 15345(8) | 4673(4) | 112(5) |
| C(55) | 391(12)  | 15763(6) | 5014(5) | 111(4) |
| C(56) | 277(8)   | 15563(5) | 5560(4) | 73(3)  |
| C(61) | 698(9)   | 11672(8) | 4427(4) | 87(3)  |
| C(62) | 1102(12) | 10869(7) | 4467(4) | 92(3)  |
| C(63) | 2158(12) | 10679(6) | 4845(5) | 87(3)  |
| C(64) | 2777(10) | 11271(9) | 5162(4) | 92(3)  |
| C(65) | 2344(13) | 12070(7) | 5115(4) | 94(3)  |
| C(66) | 1289(13) | 12269(6) | 4744(5) | 87(3)  |

---

**C3 Kristallographische Daten zur Struktur von 45****Kristall- und Verfeinerungsdaten von 45**

|                                                            |                                                                     |
|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Kristallsystem                                             | monoklin                                                            |
| Raumgruppe                                                 | P2 <sub>1</sub> /c (No. 14)                                         |
| a [Å]                                                      | 18.895(3)                                                           |
| b [Å]                                                      | 11.5693(11)                                                         |
| c [Å]                                                      | 15.630(3)                                                           |
| $\alpha$ [°]                                               | 90                                                                  |
| $\beta$ [°]                                                | 100.990(13)                                                         |
| $\gamma$ [°]                                               | 90                                                                  |
| Volumen [Å <sup>3</sup> ]                                  | 3354.0(9)                                                           |
| Z                                                          | 4                                                                   |
| Temperatur [K]                                             | 293(2)                                                              |
| Dichte (berechnet) [Mg/m <sup>3</sup> ]                    | 1.106                                                               |
| Strahlung                                                  | CuK $\alpha$                                                        |
| Wellenlänge [Å]                                            | 1.54184                                                             |
| Monochromator                                              | Ni-Filter                                                           |
| Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]           | 1.381                                                               |
| F(000)                                                     | 1216                                                                |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                           | 0.40 x 0.24 x 0.16                                                  |
| Scan-Technik                                               | $\omega$                                                            |
| 2 $\theta$ -Meßbereich                                     | 4.76 - 113.98                                                       |
| hkl-Indexbereich                                           | -20 $\leq$ h $\leq$ 20, -12 $\leq$ k $\leq$ 0, 0 $\leq$ l $\leq$ 17 |
| gemessene Reflexe                                          | 4724                                                                |
| unabhängige Reflexe                                        | 4520                                                                |
| R <sub>int</sub>                                           | 0.0960                                                              |
| beobachtete Reflexe                                        | 2135                                                                |
| Absorptionskorrektur                                       | Integration                                                         |
| Max./Min. Transmission                                     | 0.8155 / 0.6880                                                     |
| Strukturlösung                                             | direkte Methoden                                                    |
| Daten / Restraints / Parameter                             | 4511 / 2 / 344                                                      |
| GooF (S)                                                   | 0.856                                                               |
| R1 / wR2                                                   | 0.0751 / 0.1809                                                     |
| R1 (alle Daten) / wR2 (alle Daten)                         | 0.1377 / 0.2198                                                     |
| Max./Min. Restelektronendichte [e $\cdot$ Å <sup>3</sup> ] | 0.498 / -0.250                                                      |
| Extinktionsparameter                                       | 0.0012(3)                                                           |
| Flack Parameter ( $x$ )                                    | -                                                                   |

**Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von 45**

| Atom  | x       | y         | z       | $U_{\text{eq}}$ |
|-------|---------|-----------|---------|-----------------|
| P(1)  | 8410(1) | 241(1)    | 2628(1) | 64(1)           |
| P(2)  | 7401(1) | -3007(1)  | 1534(1) | 69(1)           |
| O     | 6963(2) | -806(3)   | 2211(2) | 62(1)           |
| N(1)  | 8262(2) | 259(4)    | 1539(3) | 64(1)           |
| N(2)  | 9010(3) | 1289(4)   | 3007(3) | 80(2)           |
| N(3)  | 7517(2) | -3226(4)  | 2614(3) | 65(1)           |
| N(4)  | 7236(3) | -4303(4)  | 1014(3) | 85(2)           |
| C(1)  | 7559(3) | 884(4)    | 2794(3) | 60(1)           |
| C(2)  | 6906(3) | 312(4)    | 2523(3) | 57(1)           |
| C(3)  | 6234(3) | 765(5)    | 2567(4) | 69(2)           |
| C(4)  | 6233(4) | 1854(6)   | 2963(5) | 93(2)           |
| C(5)  | 6860(4) | 2399(6)   | 3298(5) | 103(2)          |
| C(6)  | 7529(4) | 1938(5)   | 3206(4) | 88(2)           |
| C(11) | 6491(3) | -2395(5)  | 1354(3) | 58(1)           |
| C(12) | 6357(3) | -1347(5)  | 1739(3) | 56(1)           |
| C(13) | 5674(3) | -876(5)   | 1665(4) | 69(2)           |
| C(14) | 5122(3) | -1437(6)  | 1097(4) | 86(2)           |
| C(15) | 5250(4) | -2408(7)  | 653(4)  | 94(2)           |
| C(16) | 5917(3) | -2873(5)  | 795(4)  | 77(2)           |
| C(17) | 5533(3) | 151(5)    | 2224(5) | 88(2)           |
| C(18) | 5227(5) | -323(7)   | 3009(6) | 151(4)          |
| C(19) | 4999(4) | 1004(7)   | 1664(7) | 186(5)          |
| C(21) | 7831(3) | 1101(5)   | 970(4)  | 81(2)           |
| C(22) | 7188(4) | 620(7)    | 358(4)  | 114(3)          |
| C(31) | 8640(3) | -587(5)   | 1102(4) | 85(2)           |
| C(32) | 9322(4) | -166(7)   | 845(6)  | 130(3)          |
| C(41) | 9050(4) | 2442(6)   | 2615(5) | 99(2)           |
| C(42) | 9648(5) | 2651(7)   | 2157(6) | 147(3)          |
| C(51) | 9628(4) | 969(7)    | 3681(5) | 120(3)          |
| C(52) | 9724(6) | 1651(9)   | 4493(6) | 191(5)          |
| C(61) | 6987(3) | -3556(5)  | 3113(4) | 78(2)           |
| C(62) | 6945(4) | -2788(7)  | 3874(4) | 114(3)          |
| C(71) | 8271(4) | -3235(6)  | 3086(5) | 108(2)          |
| C(72) | 8572(4) | -4407(8)  | 3323(6) | 143(3)          |
| C(81) | 6873(4) | -5258(6)  | 1383(4) | 101(2)          |
| C(82) | 6455(5) | -6071(6)  | 694(6)  | 141(3)          |
| C(91) | 7710(6) | -4568(8)  | 343(7)  | 163(4)          |
| C(92) | 8260(7) | -5252(12) | 759(9)  | 220(6)          |

**C4 Kristallographische Daten zur Struktur von 54****Kristall- und Verfeinerungsdaten von 54**

|                                                      |                                                            |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Kristallsystem                                       | triklin                                                    |
| Raumgruppe                                           | P-1 (No. 2)                                                |
| a [Å]                                                | 14.642(3)                                                  |
| b [Å]                                                | 17.364(4)                                                  |
| c [Å]                                                | 18.073(5)                                                  |
| $\alpha$ [°]                                         | 110.19(2)                                                  |
| $\beta$ [°]                                          | 107.89(2)                                                  |
| $\gamma$ [°]                                         | 101.50(2)                                                  |
| Volumen [Å <sup>3</sup> ]                            | 3857(2)                                                    |
| Z                                                    | 2                                                          |
| Temperatur [K]                                       | 292(2)                                                     |
| Dichte (berechnet) [Mg/m <sup>3</sup> ]              | 1.047                                                      |
| Strahlung                                            | MoK $\alpha$                                               |
| Wellenlänge [Å]                                      | 0.71073                                                    |
| Monochromator                                        | Graphit                                                    |
| Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]     | 0.218                                                      |
| F(000)                                               | 1312                                                       |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                     | 0.55 x 0.16 x 0.14                                         |
| Scan-Technik                                         | $\omega$                                                   |
| 2 $\theta$ -Meßbereich                               | 4.06 - 40.02                                               |
| hkl-Indexbereich                                     | $0 \leq h \leq 14, -16 \leq k \leq 16, -17 \leq l \leq 16$ |
| gemessene Reflexe                                    | 7563                                                       |
| unabhängige Reflexe                                  | 7185                                                       |
| $R_{\text{int}}$                                     | 0.0377                                                     |
| beobachtete Reflexe                                  | 2673                                                       |
| Absorptionskorrektur                                 | Integration                                                |
| Max./Min. Transmission                               | 0.9759 / 0.9575                                            |
| Strukturlösung                                       | direkte Methoden                                           |
| Daten / Restraints / Parameter                       | 7175 / 0 / 701                                             |
| GooF (S)                                             | 0.720                                                      |
| R1 / wR2                                             | 0.0520 / 0.0840                                            |
| R1 (alle Daten) / wR2 (alle Daten)                   | 0.1600 / 0.1090                                            |
| Max./Min. Restelektronendichte [e· Å <sup>-3</sup> ] | 0.265 / -0.176                                             |
| Extinktionsparameter                                 | -                                                          |
| Flack Parameter ( $x$ )                              | -                                                          |

**Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von 54**

| Atom  | x        | y       | z       | $U_{\text{eq}}$ |
|-------|----------|---------|---------|-----------------|
| P(1)  | 2866(2)  | 2659(1) | 5031(1) | 57(1)           |
| P(2)  | 6053(2)  | 3224(1) | 6105(1) | 63(1)           |
| Si(1) | 5453(2)  | 2391(2) | 2989(2) | 111(1)          |
| Si(2) | 3124(2)  | 1702(2) | 1681(2) | 105(1)          |
| Si(3) | -1037(2) | 1426(2) | 1404(1) | 89(1)           |
| Si(4) | -329(2)  | 3368(2) | 2722(2) | 94(1)           |
| Si(5) | 8956(2)  | 1201(2) | 6765(2) | 125(1)          |
| Si(6) | 10080(2) | 3030(2) | 8395(2) | 128(1)          |
| Si(7) | 3512(2)  | 1651(2) | 7829(2) | 82(1)           |
| Si(8) | 5824(2)  | 2018(2) | 8821(2) | 111(1)          |
| O     | 4591(5)  | 3862(3) | 6633(3) | 60(1)           |
| N(1)  | 4204(4)  | 2411(4) | 2630(4) | 75(2)           |
| N(2)  | -435(4)  | 2282(3) | 2430(3) | 68(2)           |
| N(3)  | 9269(4)  | 2314(4) | 7333(4) | 83(2)           |
| N(4)  | 4740(4)  | 1769(3) | 7915(3) | 62(2)           |
| C(1)  | 2863(7)  | 3589(4) | 5922(5) | 56(2)           |
| C(2)  | 3740(7)  | 4085(5) | 6671(5) | 50(2)           |
| C(3)  | 3779(6)  | 4732(5) | 7403(5) | 55(2)           |
| C(4)  | 2867(8)  | 4877(5) | 7357(6) | 83(3)           |
| C(5)  | 1984(6)  | 4418(6) | 6621(7) | 88(3)           |
| C(6)  | 1967(6)  | 3764(5) | 5899(5) | 77(2)           |
| C(11) | 6359(7)  | 4144(4) | 7139(4) | 56(2)           |
| C(12) | 5534(7)  | 4356(5) | 7278(5) | 55(2)           |
| C(13) | 5648(7)  | 5018(6) | 8030(6) | 64(2)           |
| C(14) | 6655(9)  | 5507(5) | 8674(6) | 98(3)           |
| C(15) | 7461(7)  | 5312(6) | 8528(6) | 104(3)          |
| C(16) | 7325(6)  | 4643(6) | 7782(6) | 81(3)           |
| C(17) | 4750(7)  | 5212(5) | 8238(5) | 65(2)           |
| C(18) | 4625(5)  | 4868(5) | 8897(4) | 119(3)          |
| C(19) | 4950(5)  | 6200(4) | 8615(4) | 106(3)          |
| C(21) | 3389(5)  | 3180(6) | 4458(4) | 51(2)           |
| C(22) | 3644(5)  | 2672(4) | 3816(5) | 59(2)           |
| C(23) | 3979(5)  | 2962(6) | 3301(5) | 63(2)           |
| C(24) | 4087(5)  | 3823(6) | 3453(5) | 71(2)           |
| C(25) | 3867(5)  | 4352(5) | 4087(6) | 74(2)           |
| C(26) | 3510(5)  | 4031(6) | 4583(4) | 67(2)           |
| C(31) | 5788(7)  | 1886(7) | 2066(6) | 218(6)          |

---

|        |           |          |          |         |
|--------|-----------|----------|----------|---------|
| C(32)  | 6365(6)   | 3527(5)  | 3709(5)  | 139(3)  |
| C(33)  | 5589(7)   | 1720(5)  | 3597(5)  | 152(4)  |
| C(34)  | 2155(7)   | 2238(6)  | 1545(5)  | 201(5)  |
| C(35)  | 2560(8)   | 690(5)   | 1708(6)  | 214(5)  |
| C(36)  | 3394(7)   | 1488(6)  | 717(5)   | 209(5)  |
| C(41)  | 1499(5)   | 2204(4)  | 4308(5)  | 54(2)   |
| C(42)  | 1053(7)   | 2386(4)  | 3622(5)  | 58(2)   |
| C(43)  | 19(8)     | 2073(5)  | 3133(5)  | 61(2)   |
| C(44)  | -609(6)   | 1564(5)  | 3353(5)  | 85(3)   |
| C(45)  | -180(8)   | 1347(5)  | 4028(6)  | 94(3)   |
| C(46)  | 871(7)    | 1663(5)  | 4504(5)  | 78(3)   |
| C(51)  | -523(6)   | 530(4)   | 1376(4)  | 125(3)  |
| C(52)  | -2443(5)  | 966(5)   | 1065(5)  | 132(3)  |
| C(53)  | -815(7)   | 1812(5)  | 603(4)   | 145(4)  |
| C(54)  | -1460(6)  | 3459(5)  | 1976(5)  | 145(4)  |
| C(55)  | -224(7)   | 3884(5)  | 3825(5)  | 181(5)  |
| C(56)  | 818(6)    | 3977(5)  | 2671(6)  | 182(4)  |
| C(61)  | 7325(5)   | 3148(5)  | 6254(5)  | 62(2)   |
| C(62)  | 7805(7)   | 2767(4)  | 6746(4)  | 68(2)   |
| C(63)  | 8761(7)   | 2717(5)  | 6808(5)  | 67(2)   |
| C(64)  | 9247(6)   | 3081(5)  | 6410(6)  | 86(3)   |
| C(65)  | 8782(8)   | 3468(6)  | 5917(6)  | 113(3)  |
| C(66)  | 7832(7)   | 3490(5)  | 5855(5)  | 88(3)   |
| C(71)  | 8357(12)  | 869(9)   | 5569(9)  | 157(8)  |
| C(72)  | 7906(12)  | 530(9)   | 6889(10) | 155(8)  |
| C(73)  | 10105(14) | 870(11)  | 7050(13) | 229(10) |
| C(71A) | 7567(26)  | 683(20)  | 6176(22) | 269(19) |
| C(72A) | 9396(22)  | 718(16)  | 7567(17) | 205(15) |
| C(73A) | 9775(15)  | 1006(12) | 6177(13) | 109(10) |
| C(74)  | 11320(8)  | 3613(7)  | 8466(6)  | 281(7)  |
| C(75)  | 9547(9)   | 3761(9)  | 8893(6)  | 426(14) |
| C(76)  | 10422(11) | 2412(9)  | 9042(7)  | 348(9)  |
| C(81)  | 5478(5)   | 2301(5)  | 6289(5)  | 52(2)   |
| C(82)  | 5366(5)   | 2378(5)  | 7043(4)  | 56(2)   |
| C(83)  | 4893(6)   | 1665(6)  | 7145(5)  | 61(2)   |
| C(84)  | 4533(6)   | 854(6)   | 6465(7)  | 81(3)   |
| C(85)  | 4610(6)   | 765(5)   | 5694(6)  | 95(3)   |
| C(86)  | 5082(6)   | 1480(6)  | 5606(5)  | 80(3)   |
| C(91)  | 3502(6)   | 2355(5)  | 8871(4)  | 130(3)  |
| C(92)  | 2872(5)   | 2007(5)  | 6998(4)  | 130(3)  |
| C(93)  | 2785(6)   | 515(5)   | 7531(6)  | 169(4)  |

---

|       |         |         |         |        |
|-------|---------|---------|---------|--------|
| C(94) | 6748(6) | 1594(6) | 8463(6) | 188(5) |
| C(95) | 6465(7) | 3223(6) | 9491(5) | 203(5) |
| C(96) | 5480(7) | 1538(7) | 9505(6) | 223(6) |

---

**C5 Kristallographische Daten zur Struktur von 59****Kristall und Verfeinerungsdaten von 59**

|                                                                 |                                                                        |
|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Kristallsystem                                                  | monoklin                                                               |
| Raumgruppe                                                      | P2 <sub>1</sub> (No. 4)                                                |
| a [Å]                                                           | 9.939(3)                                                               |
| b [Å]                                                           | 27.059(5)                                                              |
| c [Å]                                                           | 11.476(3)                                                              |
| $\alpha$ [°]                                                    | 90                                                                     |
| $\beta$ [°]                                                     | 105.91(2)                                                              |
| $\gamma$ [°]                                                    | 90                                                                     |
| Volumen [Å <sup>3</sup> ]                                       | 2967.9(12)                                                             |
| Z                                                               | 4                                                                      |
| Temperatur [K]                                                  | 294(2)                                                                 |
| Dichte (berechnet) [Mg/m <sup>3</sup> ]                         | 1.380                                                                  |
| Strahlung                                                       | CuK $\alpha$                                                           |
| Wellenlänge [Å]                                                 | 1.54184                                                                |
| Monochromator                                                   | Ni-Filter                                                              |
| Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                | 6.580                                                                  |
| F(000)                                                          | 1272                                                                   |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                                | 0.80 x 0.64 x 0.42                                                     |
| Scan-Technik                                                    | $\omega$                                                               |
| 2 $\theta$ -Meßbereich                                          | 6.54 - 138.08                                                          |
| hkl-Indexbereich                                                | -11 $\leq$ h $\leq$ 12, -32 $\leq$ k $\leq$ 29, -13 $\leq$ l $\leq$ 13 |
| gemessene Reflexe                                               | 10340                                                                  |
| unabhängige Reflexe                                             | 9583                                                                   |
| R <sub>int</sub>                                                | 0.0547                                                                 |
| beobachtete Reflexe                                             | 9382                                                                   |
| Absorptionskorrektur                                            | Integration                                                            |
| Max./Min. Transmission                                          | 0.2282 / 0.0681                                                        |
| Strukturlösung                                                  | direkte Methoden                                                       |
| Daten / Restraints / Parameter                                  | 9573 / 1 / 657                                                         |
| GooF (S)                                                        | 1.034                                                                  |
| R1 / wR2                                                        | 0.0474 / 0.1262                                                        |
| R1 (alle Daten) / wR2 (alle Daten)                              | 0.0485 / 0.1298                                                        |
| Max./Min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>3</sup> ] | 0.916 / -0.777                                                         |
| Extinktionsparameter                                            | -                                                                      |
| Flack Parameter ( $x$ )                                         | 0.05(1)                                                                |

**Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von 59**

| Atom  | x         | y        | z         | $U_{\text{eq}}$ |
|-------|-----------|----------|-----------|-----------------|
| Pd(1) | 12588(1)  | -806(1)  | 12591(1)  | 39(1)           |
| Pd(2) | 2322(1)   | 2076(1)  | 2494(1)   | 37(1)           |
| P(1)  | 12256(2)  | -535(1)  | 10663(1)  | 37(1)           |
| P(2)  | 2697(2)   | 1819(1)  | 4428(1)   | 35(1)           |
| Cl(1) | 10328(2)  | -1191(1) | 12065(2)  | 86(1)           |
| Cl(2) | 4594(2)   | 2456(1)  | 2936(2)   | 76(1)           |
| O(1)  | 9161(7)   | -1054(4) | 7893(5)   | 97(3)           |
| O(2)  | 10507(8)  | -596(3)  | 7126(6)   | 93(2)           |
| O(3)  | 5885(6)   | 2249(2)  | 7201(4)   | 63(1)           |
| O(4)  | 4405(7)   | 1833(3)  | 7982(5)   | 77(2)           |
| N(1)  | 12950(6)  | -1020(2) | 14462(5)  | 46(1)           |
| N(2)  | 1878(6)   | 2213(2)  | 559(5)    | 49(1)           |
| C(1)  | 14073(8)  | -689(3)  | 15159(6)  | 56(2)           |
| C(2)  | 13513(11) | -181(4)  | 15394(10) | 96(3)           |
| C(3)  | 13441(10) | -1533(3) | 14565(9)  | 67(2)           |
| C(4)  | 11694(10) | -1007(4) | 14936(8)  | 82(3)           |
| C(5)  | 9928(9)   | -639(4)  | 7805(8)   | 68(2)           |
| C(6)  | 9119(14)  | -1436(5) | 6964(9)   | 105(4)          |
| C(11) | 10370(7)  | -353(3)  | 10013(7)  | 56(2)           |
| C(12) | 9820(10)  | -229(4)  | 8720(7)   | 71(2)           |
| C(13) | 8227(11)  | -106(6)  | 8444(9)   | 124(5)          |
| C(14) | 8062(15)  | 327(8)   | 9308(12)  | 181(10)         |
| C(15) | 8601(11)  | 217(5)   | 10531(10) | 110(4)          |
| C(16) | 10108(10) | 58(4)    | 10840(7)  | 70(2)           |
| C(21) | 13187(7)  | 8(2)     | 10329(5)  | 42(1)           |
| C(22) | 13821(9)  | 333(3)   | 11229(6)  | 56(2)           |
| C(23) | 14487(11) | 753(3)   | 10946(8)  | 78(3)           |
| C(24) | 14487(10) | 850(3)   | 9789(7)   | 68(2)           |
| C(25) | 13836(8)  | 528(3)   | 8887(6)   | 57(2)           |
| C(26) | 13191(8)  | 115(3)   | 9137(6)   | 57(2)           |
| C(31) | 12679(7)  | -1035(3) | 9759(6)   | 46(2)           |
| C(32) | 13865(8)  | -1030(3) | 9325(7)   | 62(2)           |
| C(33) | 14154(9)  | -1439(4) | 8709(8)   | 71(2)           |
| C(34) | 13362(10) | -1854(3) | 8564(8)   | 70(2)           |
| C(35) | 12242(9)  | -1866(3) | 9035(8)   | 61(2)           |
| C(36) | 11917(7)  | -1461(2) | 9648(6)   | 48(2)           |
| C(41) | 14631(7)  | -641(2)  | 13166(6)  | 44(1)           |
| C(42) | 15613(7)  | -602(3)  | 12511(7)  | 57(2)           |
| C(43) | 17024(8)  | -553(3)  | 13092(9)  | 68(2)           |

---

|       |          |         |          |        |
|-------|----------|---------|----------|--------|
| C(44) | 17486(8) | -537(3) | 14320(9) | 70(2)  |
| C(45) | 16587(8) | -584(3) | 15009(8) | 63(2)  |
| C(46) | 15119(7) | -635(2) | 14438(6) | 49(2)  |
| C(51) | 805(9)   | 1820(3) | 30(6)    | 58(2)  |
| C(52) | 246(13)  | 1854(5) | -1351(7) | 106(3) |
| C(53) | 1306(9)  | 2719(3) | 272(7)   | 59(2)  |
| C(54) | 3152(9)  | 2178(4) | 119(7)   | 76(3)  |
| C(55) | 5045(8)  | 1872(3) | 7263(6)  | 52(2)  |
| C(56) | 5978(13) | 2640(4) | 8106(8)  | 89(3)  |
| C(61) | 4546(7)  | 1623(3) | 5012(5)  | 42(1)  |
| C(62) | 5101(7)  | 1474(3) | 6333(6)  | 45(1)  |
| C(63) | 6626(7)  | 1289(3) | 6598(6)  | 57(2)  |
| C(64) | 6787(9)  | 869(3)  | 5771(8)  | 71(2)  |
| C(65) | 6275(9)  | 1021(4) | 4480(8)  | 73(2)  |
| C(66) | 4785(8)  | 1205(3) | 4184(6)  | 56(2)  |
| C(71) | 1720(6)  | 1291(2) | 4762(5)  | 39(1)  |
| C(72) | 1700(7)  | 1185(2) | 5939(6)  | 42(1)  |
| C(73) | 967(8)   | 787(3)  | 6192(7)  | 61(2)  |
| C(74) | 301(9)   | 468(3)  | 5265(8)  | 66(2)  |
| C(75) | 333(8)   | 564(3)  | 4109(8)  | 65(2)  |
| C(76) | 1045(8)  | 967(3)  | 3834(7)  | 53(2)  |
| C(81) | 2347(7)  | 2324(2) | 5331(5)  | 37(1)  |
| C(82) | 1213(8)  | 2344(3) | 5824(6)  | 50(2)  |
| C(83) | 967(9)   | 2764(3) | 6429(7)  | 63(2)  |
| C(84) | 1852(9)  | 3156(3) | 6555(7)  | 62(2)  |
| C(85) | 2952(9)  | 3152(3) | 6088(7)  | 58(2)  |
| C(86) | 3220(8)  | 2743(2) | 5481(7)  | 47(2)  |
| C(91) | 280(7)   | 1913(2) | 1983(5)  | 44(2)  |
| C(92) | -654(6)  | 1952(3) | 2676(6)  | 52(2)  |
| C(93) | -2071(7) | 1890(3) | 2178(8)  | 67(2)  |
| C(94) | -2572(9) | 1786(4) | 962(10)  | 77(3)  |
| C(95) | -1649(9) | 1752(3) | 264(8)   | 67(2)  |
| C(96) | -214(7)  | 1815(3) | 780(6)   | 49(2)  |

---

**C6 Kristallographische Daten zur Struktur von (S),(R,S)-61****Kristall- und Verfeinerungsdaten von (S),(R,S)-61**

|                                                                 |                                                                        |
|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Kristallsystem                                                  | monoklin                                                               |
| Raumgruppe                                                      | P2 <sub>1</sub> (No. 4)                                                |
| a [Å]                                                           | 14.587(3)                                                              |
| b [Å]                                                           | 10.731(2)                                                              |
| c [Å]                                                           | 18.860(5)                                                              |
| $\alpha$ [°]                                                    | 90                                                                     |
| $\beta$ [°]                                                     | 98.89(2)                                                               |
| $\gamma$ [°]                                                    | 90                                                                     |
| Volumen [Å <sup>3</sup> ]                                       | 2916.8(10)                                                             |
| Z                                                               | 4                                                                      |
| Temperatur [K]                                                  | 294(2)                                                                 |
| Dichte (berechnet) [Mg/m <sup>3</sup> ]                         | 1.403                                                                  |
| Strahlung                                                       | CuK $\alpha$                                                           |
| Wellenlänge [Å]                                                 | 1.54184                                                                |
| Monochromator                                                   | Ni-Filter                                                              |
| Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                | 5.876                                                                  |
| F(000)                                                          | 1272                                                                   |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                                | 0.50 x 0.22 x 0.21                                                     |
| Scan-Technik                                                    | $\omega$                                                               |
| 2 $\theta$ -Meßbereich                                          | 4.74 - 138.10                                                          |
| hkl-Indexbereich                                                | -15 $\leq$ h $\leq$ 17, -12 $\leq$ k $\leq$ 11, -22 $\leq$ l $\leq$ 22 |
| gemessene Reflexe                                               | 11488                                                                  |
| unabhängige Reflexe                                             | 9415                                                                   |
| R <sub>int</sub>                                                | 0.0526                                                                 |
| beobachtete Reflexe                                             | 9096                                                                   |
| Absorptionskorrektur                                            | Integration                                                            |
| Max./Min. Transmission                                          | 0.5375 / 0.2374                                                        |
| Strukturlösung                                                  | direkte Methoden                                                       |
| Daten / Restraints / Parameter                                  | 9415 / 1 / 692                                                         |
| GooF (S)                                                        | 1.092                                                                  |
| R1 / wR2                                                        | 0.0644 / 0.1680                                                        |
| R1 (alle Daten) / wR2 (alle Daten)                              | 0.0658 / 0.1700                                                        |
| Max./Min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>3</sup> ] | 0.770 / -0.765                                                         |
| Extinktionsparameter                                            | 0.0017(2)                                                              |
| Flack Parameter ( $x$ )                                         | -0.02(1)                                                               |

**Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von (S),(R,S)-61**

| Atom  | x        | y         | z       | $U_{\text{eq}}$ |
|-------|----------|-----------|---------|-----------------|
| Pd(1) | 522(1)   | 6149(1)   | 6722(1) | 34(1)           |
| Pd(2) | 5567(1)  | 5552(1)   | 8380(1) | 40(1)           |
| P(1)  | -83(1)   | 8054(2)   | 6521(1) | 31(1)           |
| P(2)  | 5794(1)  | 3513(2)   | 8235(1) | 35(1)           |
| O(1)  | 647(4)   | 6035(6)   | 5626(3) | 49(1)           |
| O(2)  | 866(5)   | 6782(6)   | 4592(3) | 57(2)           |
| O(3)  | 6008(5)  | 5293(6)   | 9489(3) | 55(2)           |
| O(4)  | 7456(6)  | 5732(8)   | 9959(5) | 90(3)           |
| N(1)  | 1235(5)  | 4431(6)   | 6929(3) | 38(1)           |
| N(2)  | 5346(6)  | 7489(7)   | 8509(4) | 52(2)           |
| C(1)  | 1598(5)  | 4442(7)   | 7720(4) | 40(2)           |
| C(2)  | 2484(6)  | 5216(12)  | 7906(5) | 64(3)           |
| C(3)  | 549(7)   | 3391(10)  | 6793(5) | 57(2)           |
| C(4)  | 1984(7)  | 4242(9)   | 6484(5) | 59(3)           |
| C(5)  | 908(5)   | 6892(7)   | 5229(3) | 35(2)           |
| C(11) | 555(5)   | 8899(7)   | 5873(4) | 33(1)           |
| C(12) | 1304(5)  | 8082(7)   | 5613(4) | 35(2)           |
| C(13) | 1831(6)  | 8826(9)   | 5107(5) | 49(2)           |
| C(14) | 2248(6)  | 10019(9)  | 5452(5) | 50(2)           |
| C(15) | 1477(6)  | 10824(8)  | 5659(5) | 53(2)           |
| C(16) | 954(6)   | 10133(8)  | 6179(5) | 50(2)           |
| C(21) | -1295(5) | 8025(7)   | 6103(4) | 33(1)           |
| C(22) | -1855(6) | 7049(8)   | 6280(5) | 47(2)           |
| C(23) | -2791(6) | 7033(11)  | 5994(6) | 61(3)           |
| C(24) | -3162(6) | 7954(12)  | 5533(6) | 64(3)           |
| C(25) | -2616(6) | 8916(10)  | 5359(5) | 57(2)           |
| C(26) | -1680(5) | 8966(8)   | 5650(4) | 45(2)           |
| C(31) | -64(5)   | 9112(8)   | 7288(4) | 38(2)           |
| C(32) | -774(6)  | 9954(9)   | 7332(5) | 53(2)           |
| C(33) | -711(8)  | 10812(11) | 7885(5) | 70(3)           |
| C(34) | 57(8)    | 10828(9)  | 8399(5) | 65(3)           |
| C(35) | 760(8)   | 10000(11) | 8371(4) | 61(3)           |
| C(36) | 707(6)   | 9125(9)   | 7824(4) | 48(2)           |
| C(40) | 839(5)   | 4957(7)   | 8088(4) | 35(2)           |
| C(41) | 285(5)   | 5878(7)   | 7739(4) | 37(2)           |
| C(42) | -456(5)  | 6375(7)   | 8054(4) | 41(2)           |
| C(43) | -627(5)  | 5949(8)   | 8691(4) | 42(2)           |
| C(44) | -62(5)   | 5026(8)   | 9085(4) | 40(2)           |
| C(45) | -202(7)  | 4616(10)  | 9772(5) | 54(2)           |

---

|       |          |          |          |       |
|-------|----------|----------|----------|-------|
| C(46) | 358(8)   | 3742(11) | 10135(5) | 64(3) |
| C(47) | 1095(7)  | 3234(9)  | 9837(5)  | 53(2) |
| C(48) | 1268(6)  | 3625(8)  | 9175(4)  | 46(2) |
| C(49) | 698(5)   | 4528(7)  | 8770(4)  | 38(2) |
| C(51) | 5607(7)  | 8099(8)  | 7843(5)  | 53(2) |
| C(52) | 6652(8)  | 8206(11) | 7867(7)  | 72(3) |
| C(53) | 4343(8)  | 7712(11) | 8514(7)  | 74(3) |
| C(54) | 5872(11) | 8029(10) | 9180(6)  | 83(4) |
| C(55) | 6876(6)  | 5014(9)  | 9643(4)  | 51(2) |
| C(61) | 6411(6)  | 2863(8)  | 9090(4)  | 45(2) |
| C(62) | 7192(6)  | 3719(8)  | 9448(4)  | 47(2) |
| C(63) | 7661(7)  | 3101(11) | 10153(5) | 64(3) |
| C(64) | 7989(9)  | 1799(13) | 10047(7) | 83(4) |
| C(65) | 7186(10) | 970(12)  | 9729(7)  | 84(4) |
| C(66) | 6736(8)  | 1532(9)  | 9002(5)  | 60(2) |
| C(71) | 6491(5)  | 3093(7)  | 7555(4)  | 40(2) |
| C(72) | 6496(6)  | 1887(8)  | 7260(5)  | 49(2) |
| C(73) | 7065(7)  | 1601(10) | 6763(5)  | 57(2) |
| C(74) | 7676(8)  | 2477(11) | 6569(6)  | 68(3) |
| C(75) | 7692(8)  | 3631(11) | 6868(7)  | 74(3) |
| C(76) | 7099(7)  | 3961(9)  | 7350(6)  | 59(2) |
| C(81) | 4730(5)  | 2590(8)  | 8076(4)  | 39(2) |
| C(82) | 4362(6)  | 2091(8)  | 7425(5)  | 47(2) |
| C(83) | 3530(7)  | 1401(10) | 7343(7)  | 70(3) |
| C(84) | 3084(6)  | 1210(12) | 7911(7)  | 72(3) |
| C(85) | 3418(7)  | 1701(12) | 8556(7)  | 71(3) |
| C(86) | 4244(6)  | 2402(10) | 8653(5)  | 54(2) |
| C(90) | 5190(6)  | 7276(8)  | 7220(5)  | 45(2) |
| C(91) | 5156(5)  | 6016(8)  | 7358(4)  | 41(2) |
| C(92) | 4796(6)  | 5222(8)  | 6776(5)  | 47(2) |
| C(93) | 4509(6)  | 5681(9)  | 6106(4)  | 49(2) |
| C(94) | 4544(5)  | 6962(8)  | 5950(5)  | 46(2) |
| C(95) | 4246(6)  | 7442(10) | 5255(5)  | 53(2) |
| C(96) | 4304(7)  | 8663(11) | 5112(6)  | 62(3) |
| C(97) | 4649(7)  | 9490(11) | 5671(6)  | 65(3) |
| C(98) | 4940(6)  | 9056(9)  | 6350(6)  | 57(2) |
| C(99) | 4897(5)  | 7767(8)  | 6528(5)  | 45(2) |

---

**C7 Kristallographische Daten zur Struktur von (S),(S,R)-62****Kristall- und Verfeinerungsdaten von (S),(S,R)-62**

|                                                                 |                                                                        |
|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Kristallsystem                                                  | orthorhombisch                                                         |
| Raumgruppe                                                      | P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (No. 19)                 |
| a [Å]                                                           | 9.5583(14)                                                             |
| b [Å]                                                           | 12.620(2)                                                              |
| c [Å]                                                           | 28.510(5)                                                              |
| $\alpha$ [°]                                                    | 90                                                                     |
| $\beta$ [°]                                                     | 90                                                                     |
| $\gamma$ [°]                                                    | 90                                                                     |
| Volumen [Å <sup>3</sup> ]                                       | 3438.9(9)                                                              |
| Z                                                               | 4                                                                      |
| Temperatur [K]                                                  | 294(2)                                                                 |
| Dichte (berechnet) [Mg/m <sup>3</sup> ]                         | 1.451                                                                  |
| Strahlung                                                       | CuK $\alpha$                                                           |
| Wellenlänge [Å]                                                 | 1.54184                                                                |
| Monochromator                                                   | Ni-Filter                                                              |
| Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                | 7.183                                                                  |
| F(000)                                                          | 1544                                                                   |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                                | 0.53 x 0.23 x 0.20                                                     |
| Scan-Technik                                                    | $\omega$                                                               |
| 2 $\theta$ -Meßbereich                                          | 6.20 - 137.96                                                          |
| hkl-Indexbereich                                                | -11 $\leq$ h $\leq$ 10, -13 $\leq$ k $\leq$ 15, -31 $\leq$ l $\leq$ 34 |
| gemessene Reflexe                                               | 6282                                                                   |
| unabhängige Reflexe                                             | 5611                                                                   |
| R <sub>int</sub>                                                | 0.0382                                                                 |
| beobachtete Reflexe                                             | 5350                                                                   |
| Absorptionskorrektur                                            | Integration                                                            |
| Max./Min. Transmission                                          | 0.3541 / 0.1527                                                        |
| Strukturlösung                                                  | Patterson Methode                                                      |
| Daten / Restraints / Parameter                                  | 5611 / 0 / 393                                                         |
| GooF (S)                                                        | 1.112                                                                  |
| R1 / wR2                                                        | 0.0598 / 0.1536                                                        |
| R1 (alle Daten) / wR2 (alle Daten)                              | 0.0621 / 0.1559                                                        |
| Max./Min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>3</sup> ] | 0.748 / -0.529                                                         |
| Extinktionsparameter                                            | 0.0040(11)                                                             |
| Flack Parameter ( $x$ )                                         | 0.02(1)                                                                |

**Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von (S),(S,R)-62**

| Atom  | x         | y        | z       | $U_{\text{eq}}$ |
|-------|-----------|----------|---------|-----------------|
| Pd    | 3350(1)   | 10487(1) | 6551(1) | 34(1)           |
| Cl    | 3915(2)   | 9654(2)  | 7289(1) | 51(1)           |
| P     | 2250(2)   | 9022(1)  | 6270(1) | 33(1)           |
| N     | 4448(7)   | 11922(5) | 6742(2) | 39(1)           |
| O(1)  | 734(7)    | 6571(6)  | 6988(2) | 64(2)           |
| O(2)  | -6(8)     | 6448(7)  | 6251(3) | 80(2)           |
| C(1)  | 4831(9)   | 12415(6) | 6285(3) | 44(2)           |
| C(2)  | 6066(10)  | 11871(8) | 6052(3) | 60(2)           |
| C(3)  | 3448(10)  | 12626(7) | 6996(3) | 52(2)           |
| C(4)  | 5688(9)   | 11783(7) | 7046(3) | 50(2)           |
| C(5)  | 921(9)    | 6570(6)  | 6517(3) | 49(2)           |
| C(6)  | -670(12)  | 6412(10) | 7150(5) | 83(3)           |
| C(11) | 3075(7)   | 7809(5)  | 6512(2) | 36(1)           |
| C(12) | 2443(9)   | 6719(6)  | 6390(3) | 42(2)           |
| C(13) | 3332(10)  | 5837(6)  | 6623(3) | 54(2)           |
| C(14) | 4870(10)  | 5881(7)  | 6491(4) | 61(2)           |
| C(15) | 5471(9)   | 6960(7)  | 6592(3) | 56(2)           |
| C(16) | 4603(8)   | 7826(6)  | 6362(3) | 45(2)           |
| C(21) | 441(7)    | 9062(5)  | 6460(2) | 35(1)           |
| C(22) | -710(9)   | 9121(7)  | 6168(3) | 53(2)           |
| C(23) | -2050(9)  | 9238(8)  | 6350(4) | 63(3)           |
| C(24) | -2257(9)  | 9287(7)  | 6828(4) | 63(2)           |
| C(25) | -1126(10) | 9236(7)  | 7124(4) | 60(2)           |
| C(26) | 217(9)    | 9129(7)  | 6948(3) | 52(2)           |
| C(31) | 2301(8)   | 8776(5)  | 5637(2) | 37(2)           |
| C(32) | 1435(8)   | 8042(6)  | 5420(3) | 45(2)           |
| C(33) | 1598(12)  | 7824(7)  | 4943(3) | 57(2)           |
| C(34) | 2621(11)  | 8322(8)  | 4687(3) | 63(2)           |
| C(35) | 3482(11)  | 9052(8)  | 4903(3) | 60(2)           |
| C(36) | 3313(9)   | 9280(6)  | 5370(3) | 47(2)           |
| C(40) | 3556(9)   | 12333(5) | 5976(2) | 41(2)           |
| C(41) | 2735(8)   | 11431(6) | 6026(3) | 42(2)           |
| C(42) | 1478(10)  | 11360(6) | 5762(3) | 55(2)           |
| C(43) | 1089(11)  | 12153(7) | 5464(3) | 60(2)           |
| C(44) | 1910(11)  | 13064(6) | 5399(3) | 53(2)           |
| C(45) | 1490(15)  | 13899(7) | 5102(3) | 70(3)           |
| C(46) | 2319(16)  | 14758(7) | 5034(3) | 82(4)           |
| C(47) | 3575(16)  | 14823(7) | 5257(3) | 78(3)           |
| C(48) | 4051(12)  | 14042(7) | 5554(3) | 59(2)           |

---

|       |          |           |          |         |
|-------|----------|-----------|----------|---------|
| C(49) | 3191(11) | 13141(5)  | 5647(2)  | 49(2)   |
| C(50) | -502(26) | 13769(18) | 6319(10) | 196(13) |
| Cl(2) | -1985(9) | 14220(6)  | 6105(4)  | 277(6)  |
| Cl(3) | -660(8)  | 13001(10) | 6800(3)  | 247(5)  |

---



## Lebenslauf

**Name:** Konstantin Walter Kottsieper  
**Geburtsdatum:** 1. Januar 1968  
**Geburtsort:** Wuppertal  
**Familienstand:** ledig

### Schulbildung

1974 - 1978 Grundschole Hammesberger Weg, Wuppertal  
1978 - 1989 Gymnasium SiegesstraÙe, Wuppertal  
Allgemeine Hochschulreife  
1989 - 1990 Wehrdienst

### Studium

10/1990 Beginn des Chemiestudiums an der BU Wuppertal  
1993 Diplomvorprüfungen in *Anorganischer Chemie, Organischer Chemie, Physikalischer Chemie und Physik*  
04-05/1998 Diplomprüfungen in *Anorganischer Chemie, Organischer Chemie, Physikalischer Chemie und Analytischer Chemie*  
05/1998 - 01/1999 Anfertigung der Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. O. Stelzer, Thema: „*Synthese hydrophiler elektronenreicher Phosphane und deren Koordinationschemie*“  
02/1999 Abschluß des Diplomprüfungsverfahrens mit der Note „sehr gut“ als Jahrgangsbester des Fachbereichs (Buchpreis)

### Promotion

03/1999 – 02/2003 Beginn der Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. Othmar Stelzer, Thema: „*Amphiphile Phosphane für die Anwendung in neuen polaren Medien*“  
07/2003 – 04/2004 Aufnahme an das Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr in den Arbeitskreis von Prof. Dr. Walter Leitner  
ab 05/2004 Wiss. Ang. an der RWTH Aachen im Arbeitskreis von Prof. Dr. Walter Leitner