

**MULTI-NMR-UNTERSUCHUNGEN  
VON ACHIRALEN UND CHIRALEN PHOSPHOR-  
UND STICKSTOFFVERBINDUNGEN MIT HILFE  
DER DIRHODIUMMETHODE**

Vom Fachbereich Chemie der  
Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
— Dr. rer. nat. —

genehmigte Dissertation

von

Diplom-Chemiker Damian Magiera  
geboren am 06.12.1969 in Hindenburg

Hannover 2003

Referent: Prof. Dr. Helmut Duddeck

Korreferent: Prof. Dr. Hartmut Meyer

Tag der Promotion: 11.11.2003

*Meinen Eltern*



## KURZFASSUNG

MAGIERA, DAMIAN

### **Multi-NMR-Untersuchungen von achiralen und chiralen Phosphor- und Stickstoffverbindungen mit Hilfe der Dirhodiummethode**

Chirale Erkennung durch Multikern-NMR-Spektroskopie in Gegenwart des enantiomerenreinen Dirhodiumkomplexes  $\text{Rh}_2[(R)\text{-}(+)\text{-MTPA}]_4$  (**Rh\***) wurde auf neue funktionelle Gruppen angewandt, nämlich Phosphinsulfide **1-11**, cyclische Phosphinchalkogenide **12-31** (X=O, S, Se), Phosphinoxide **28-35**, Phosphine **36-46**, sekundäre Phosphinoxide **47-52** und mesoionische Triazol- und Tetrazolverbindungen **53-60**. Die Untersuchungen umfassen  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Messungen an Verbindungen **1-52** und  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{14}\text{N}$ -,  $^{15}\text{N}$ - und  $^{17}\text{O}$ -NMR-spektroskopische Messungen an Verbindungen **53-60**. Für die Addukte der Phosphine **36-37** und **39-40** wurden zudem  $^{105}\text{Rh}$ -chemische Verschiebungen gemessen.

Als erstes wurde eine ausführliche Zuordnung der spektroskopischen Daten dieser Verbindungen als freie Liganden durchgeführt und deren Regio- und Stereochemie untersucht. Die spektroskopischen Daten werden im experimentellen Teil dieser Arbeit präsentiert.

Kinetik, Stabilität und Stöchiometrie von **Rh\***-Addukten mit einer Reihe von Liganden wurden untersucht.

Das Enantiomerenverhältnis all dieser Verbindungen kann einfach durch Hinzufügen von einem Moläquivalent des chiralen Hilfsreagenzes **Rh\*** und wiederholter NMR-spektroskopischer Messung dargestellt werden. Nach der Adduktbildung mit **Rh\*** werden Signalaufspaltungen auf Grund diastereomerer Wechselwirkungen erkennbar, und die Differenzierung der Enantiomeren chiraler Liganden lässt sich dann durch Integration der NMR-Signale einfach und mit hoher Präzision durchführen.

In ausgewählten Fällen wurde die Geometrie der Addukte diskutiert.

**Schlagerworte:** Chirale Erkennung; diastereomere Dirhodiumkomplexe; Phosphorderivate;  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{105}\text{Rh}$ -NMR.

## ABSTRACT

MAGIERA, DAMIAN

### **Multinuclear magnetic resonance study of achiral and chiral phosphorus and nitrogen derivatives with the dirhodium method**

Chiral discrimination by multinuclear magnetic resonance spectroscopy in the presence of the enantiopure dirhodium complex  $\text{Rh}_2[(R)\text{-}(+)\text{-MTPA}]_4$  (**Rh\***) was applied to new functional groups, namely phosphine sulfides **1-11**, cyclic phosphine chalcogenides **12-31** ( $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ), phosphine oxides **28-35**, phosphines **36-46**, secondary phosphine oxides **47-52** and mesoionic triazole and tetrazole derivatives **53-60**. The investigations cover  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopic measurements of compounds **1-52** as well as  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR spectroscopic measurements of compounds **53-60**. In addition,  $^{103}\text{Rh}$  chemical shifts of the adducts of the phosphines **36-37** and **39-40** were determined.

Full NMR spectral assignments of all compounds as free ligands were performed and their regio- and stereochemistry investigated. The respective spectral data are presented in the experimental part.

Kinetics, stabilities and stoichiometries of the **Rh\*** adducts were investigated for a number of selected ligands.

The enantiomeric ratio of any of these compounds can be monitored easily by adding one mole equivalent of the chiral auxiliary **Rh\*** and subsequent NMR inspection. After adduct formation with **Rh\***, signal splittings can be detected due to the diastereomeric interaction. Differentiation of the enantiomers of chiral ligands is performed by NMR signal integration, easily and with high accuracy.

In selected cases the geometry of adducts is discussed.

**Keywords:** Chiral discrimination; diastereomeric dirhodium complexes; phosphorus derivatives;  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  and  $^{103}\text{Rh}$  NMR.

## DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1998 bis Oktober 2003 im Institut für Organische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Helmut Duddeck angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle meinem Doktorvater Herrn Prof. Helmut Duddeck für die Überlassung dieses vielseitigen und interessanten Themas sowie seine fortwährende freundliche Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Hartmut Meyer danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Prof. Dr. K. M. Pietrusiewicz und Herrn Prof. Dr. J. Omelanczuk danke ich für das Überlassen der vielen wertvollen Substanzen.

Für die interessanten wie erfolgreichen Kooperationen danke ich zusätzlich Herrn Dr. W. Baumann, Herrn Dr. I. S. Podkorytov, Herrn Dr. J. Jazwiński, Herrn Dr. F. Potmischil und Herrn Dr. J. L. Jios.

Mein großer Dank gilt allen Personen des Arbeitskreises, ohne deren Hilfsbereitschaft diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre:

- Herrn Dr. Edgar Hofer für die vielen Hilfestellungen im praktischen Messbetrieb als auch für die vielen gewinnbringenden Diskussionen, welche wir geführt haben;
- den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Spektroskopieabteilung, insbesondere Frau Dagmar Körtje und Frau Monika Rettstadt, die mit ihrem persönlichen Engagement wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben;
- meinen ehemaligen Mitarbeitern Frau Dr. Claudia Meyer, Herrn Dr. Sven Rockitt, Herrn Dr. Shahid Malik und Herrn Dipl.-Chem. Stefan Moeller für die tolle Arbeitsatmosphäre im Labor;

Herrn Dipl.-Phys. Martin Schlüter und Herrn Dr. Sven Rockitt gilt mein Dank für die schnelle und ausführliche Korrektur der vorliegenden Arbeit.

Ganz „arg“ danke ich meiner Freundin Manuela für ihr Verständnis und ihre ständige Unterstützung, sowie für die gemeinsame Zeit.

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbständig durchgeführt und keine unerlaubte Hilfe in Anspruch genommen zu haben. Die aus fremden Quellen übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Hannover, den 08. Oktober 2003

## ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
$[\alpha]_{\lambda}^{\vartheta}$	spezifische Drehung bei der Wellenlänge $\lambda$ und der Messtemperatur $\vartheta$
Å	Ångström ( $1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$ )
ATR	<b>attenuated total reflection</b> (abgeschwächte <b>T</b> otal <b>r</b> eflektion)
$B_0$	statisches Magnetfeld eines NMR-Spektrometers
br	<b>b</b> reites Signal (im NMR-Spektrum)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^{13}\text{C}$ -Resonanzenmessung bei gleichzeitiger $^1\text{H}$ -Entkopplung
°C	Grad <b>C</b> elsius
CDA	<b>chiral derivatizing agent</b> (chirales Derivatisierungsreagenz)
CLSR	<b>chiral lanthanide shift reagent</b> (chirales Lanthanoid-Verschiebungsreagenz)
COSY	<b>c</b> orrelated <b>s</b> pectroscopy
CSA	<b>chiral solvating agent</b> (chirales Solvatationsreagenz)
d	<b>D</b> oublett
dd	<b>D</b> oublett von <b>D</b> oubletts
ddd	<b>D</b> oublett von <b>D</b> oubletts von <b>D</b> oubletts
ddq	<b>D</b> oublett von <b>D</b> oubletts von <b>Q</b> uartetts
DEPT	<b>d</b> istortionless <b>e</b> nhancement by <b>p</b> olarization <b>t</b> ransfer
DMF	<i>N,N</i> - <b>D</b> imethylformamid
dq	<b>D</b> oublett von <b>Q</b> uartetts
dt	<b>D</b> oublett von <b>T</b> ripletts
$\delta$	chemische Verschiebung [ppm], bezogen auf einen Standard (z.B. TMS)
$\Delta\delta$	Differenz der chemischen Verschiebung zur Originalverschiebung ohne Komplex $\Delta\delta = \delta(\text{Addukt}) - \delta(\text{freier Ligand})$ [ppm]
$\Delta\nu$	Dispersion (Betrag der Differenz der Verschiebungen der Adduktdiastereomerensignale) [Hz]
$\Delta\nu_{(R-S)}$	Dispersion: Differenz der Verschiebungen der Adduktdiastereomerensignale, $\Delta\nu_{(R-S)} = \delta(\mathbf{L}(R)\rightarrow\mathbf{Rh}^*(R)) - \delta(\mathbf{L}(L)\rightarrow\mathbf{Rh}^*(R))$ [Hz]
EA	<b>E</b> lementar <b>a</b> nalyse
e. e.	<b>e</b> nantiomeric <b>e</b> xcess (Enantiomerenüberschuss) = $\%(R) - \%(S)$
eq	Äquivalent
Et	<b>E</b> thyl
FAB	<b>f</b> ast <b>a</b> tom <b>b</b> ombardment
FID	<b>f</b> ree <b>i</b> nduction <b>d</b> ecay

fod	6,6,7,7,8,8,8-Heptafluor-2,2-dimethyloctan-3,5-dionat
g	<b>Gramm</b>
gs	<b>gradient-selected</b>
GB	<b>Gaussian broadening factor</b>
$\gamma$	Magnetogyrisches Verhältnis
$^1\text{H}\{^31\text{P}\}$	$^1\text{H}$ -Resonanzmessung bei gleichzeitiger $^{31}\text{P}$ -Entkopplung
HH-COSY	<b>Hydrogen-hydrogen correlation spectroscopy</b>
HMBC	<b>heteronuclear multiple-bond correlation</b>
HMQC	<b>heteronuclear multiple quantum coherence</b>
HOMO	<b>highest occupied molecular orbital</b>
HRMS	<b>high resolution mass spectrometry</b> (hochauflösende Massenspektrometrie)
HSAB	<b>hard and soft acids and bases</b>
HSQC	<b>heteronuclear single quantum coherence</b>
Hz	<b>Hertz</b> [ $\text{s}^{-1}$ ]
IR	<b>Infrarot</b> (-spektrum/-spektroskopie)
$^nJ(^L\text{X},^M\text{Y})$	Spin-Spin Kopplungskonstante $J$ über $n$ Bindungen mit den jeweiligen Kopplungspartnern $^L\text{X}$ , $^M\text{Y}$ [Hz]
$K$	<b>Kelvin</b>
$L$	<b>Ligand/Substrat</b>
LB	line <b>broadening factor</b>
<b>L : Rh*</b>	Konzentrationsverhältnis Ligand/Substrat zu Dirhodiumkomplex
<b>L→Rh*</b>	Ligand-Dirhodiumkomplex-Addukt (1:1)
<b>L→Rh*←L</b>	Ligand-Dirhodiumkomplex-Addukt (2:1)
LUMO	lowest <b>unoccupied molecular orbital</b>
$\lambda$	Wellenlänge
$m$	<b>Multi</b> plett (im NMR-Spektrum), <b>mittel</b> (im IR-Spektrum), <b>Milli</b> oder <b>Meter</b>
$m$	<b>Masse</b> oder <i>meta</i> -Position im Phenylrest
$M$	<b>Molarität</b>
Me	<b>Methyl</b>
MeOH	Methanol
min	<b>Minute</b> ( $n$ )
mol	<b>Mol</b> ( $6,02252 \cdot 10^{23}$ Teilchen)
MS	<b>Massenspektrum</b> bzw. <b>Massenspektrometrie</b>
MTPA-H	$\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ -trifluormethylphenyllessigsäure; Moshersäure
MTPA	$\alpha$ - <b>Methoxy-<math>\alpha</math>-trifluormethylphenylacetat</b>
NBA	<b>Nitrobenzylalkohol</b>

n.d.	nicht <b>d</b> etektierbar
nK	Zahl der Datenpunkte, der Speicherplätze ( $1K = 2^{10} = 1024$ )
NMR	<b>n</b> uclear <b>m</b> agnetic <b>r</b> esonance
NOE	<b>n</b> uclear <b>O</b> verhauser <b>e</b> nhancement (Kern-Overhauser-Effekt)
NS	<b>n</b> umber of <b>s</b> cans (Zahl der Akkumulationen eines NMR-Experimentes)
$\nu$	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]
OMe	Methoxy
<i>o</i>	<i>ortho</i> -Position im Phenylrest
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{31}\text{P}$ -Resonanzenmessung bei gleichzeitiger $^1\text{H}$ -Entkopplung
<i>p</i>	<i>para</i> -Position im Phenylrest
<b>P : Rh*</b>	Konzentrationsverhältnis Phosphin zu Dirhodiumkomplex
<b>P→Rh*</b>	Phosphin-Dirhodiumkomplex-Addukt (1:1)
Ph	<b>P</b> henyl
ppb	<b>p</b> arts <b>p</b> er <b>b</b> illion
ppm	<b>p</b> arts <b>p</b> er <b>m</b> illion
q	<b>Q</b> uartett
<i>r</i>	Atomabstand
<b>Rh*</b>	Dirhodiumkomplex $\text{Rh}_2[(R)\text{-}(+)\text{-MTPA}]_4$ („0:1“-Addukt)
<b>Rh-TFA</b>	Dirhodiumkomplex $\text{Rh}_2[\text{TFA}]_4$
RT	<b>R</b> aum <b>t</b> emperatur
s	<b>S</b> ingulett (im NMR-Spektrum), <b>s</b> tark (im IR-Spektrum) bzw. <b>S</b> ekunde
Sdp.	<b>S</b> iedepunkt
Smp.	<b>S</b> chmelzpunkt
t	<b>T</b> riplett
T	absolute <b>T</b> emperatur [K]
$T_1$	Spin-Gitter- oder longitudinale Relaxationszeit
TMS	<b>T</b> etramethylsilan
Torr	Millimeter Quecksilbersäule
$\vartheta$	Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]
UV	<b>u</b> ltraviolett
w	<b>w</b> enig intensiv
$W_{1/2}$	Signalhalbwertsbreite
$\xi$	Ionenladung ( $= n \cdot e$ )



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINFÜHRUNG</b>	<b>1</b>
1.1	CHIRALE ERKENNUNG DURCH NMR-SPEKTROSKOPIE: EIN WIDERSPRUCH?	2
1.1.1	Chirale Derivatisierungsreagenzien (CDA)	3
1.1.2	Chirale Solvatationsreagenzien (CSA)	4
1.1.2.1	Chirale Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien (CLSR)	5
1.1.2.2	Chirale Dirhodiumkomplexe	7
1.1.2.3	Geschichte der Dirhodiummethode	9
1.1.3	Bestimmung der Absolutkonfiguration mit Hilfe chiraler Hilfsstoffe	14
<b>2</b>	<b>AUFGABENSTELLUNG</b>	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>METHODISCHES</b>	<b>18</b>
3.1	NMR-STANDARDPROZEDUR DER DIRHODIUMMETHODE	18
<b>4</b>	<b>CHIRALE ERKENNUNG VERSCHIEDENER PHOSPHOR- UND STICKSTOFFVERBINDUNGEN MIT HILFE DER DIRHODIUMMETHODE</b>	<b>19</b>
4.1	CHIRALE PHOSPHINSULFIDE ALS ADDUKTLIGANDEN	19
4.1.1	Chirale Erkennung einiger racemischer Phosphinsulfidderivate	19
4.1.1.1	Adduktbildung mit $Rh^*$	19
4.1.1.2	Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$	22
4.1.1.3	Dispersionseffekte $\Delta\nu$ und chirale Erkennung	22
4.1.2	Vergleich zweier cyclischer schwefelhaltiger Phosphate <b>5</b> und <b>6</b>	24
4.1.2.1	Bestimmung der Strukturisomerie von <b>5</b> und <b>6</b>	24
4.1.2.2	Bestimmung der Relativkonfigurationen von <b>5</b> und <b>7</b>	25
4.1.2.3	Adduktbildung mit $Rh^*$ und Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$	28
4.1.2.4	Dispersionseffekte $\Delta\nu$ und chirale Erkennung	32
4.1.3	Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses optisch aktiver Phosphinsulfide	34
4.1.4	Abschließende Ergebnisse	38
4.2	CHIRALE PHOSPHOLENCHALKOGENIDE ALS ADDUKTLIGANDEN	39
4.2.1	Stereochemie der Phospholenderivate <b>22-26</b> und des Phospholanoxids <b>27</b>	40
4.2.2	Adduktbildung mit $Rh^*$ und Komplexierungsverschiebung $\Delta\delta$	42
4.2.3	Dispersion $\Delta\nu$ und chirale Erkennung	48
4.2.4	Abschließende Ergebnisse	51
4.3	CHIRALE MONO- UND BIFUNKTIONALE PHOSPHINOXIDE ALS ADDUKTLIGANDEN	53
4.3.1	Adduktbildung der monofunktionalen Phosphinoxide <b>28-31</b> mit $Rh^*$	54
4.3.1.1	Dispersionseffekte $\Delta\nu$ und chirale Erkennung	57
4.3.2	Adduktbildung der bifunktionalen Phosphinoxide <b>32-35</b> mit $Rh^*$	58
4.3.3	Abschließende Ergebnisse	62
4.4	CHIRALE UND ACHIRALE PHOSPHINE ALS ADDUKTLIGANDEN	63
4.4.1	Die Untersuchung des ortho-Anisyl-methylphenylphosphins ( <b>36</b> )	63

4.4.2	<i>Diskussion des Phosphor-Multiplettsystems</i> .....	65
4.4.2.1	Unterscheidung zwischen der Dispersion $\Delta\nu$ und den Kopplungskonstanten ${}^nJ({}^{103}\text{Rh}, {}^{31}\text{P})$ .....	67
4.4.2.1.1	${}^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen mit achiralen Adduktpartnern .....	67
4.4.2.1.1.1	Austausch des Adduktliganden durch achirale Phosphine .....	68
4.4.2.1.1.2	Austausch des Dirhodiumkomplexes <b>Rh*</b> durch den achiralen Dirhodiumkomplex <b>Rh-TFA</b> .....	69
4.4.2.1.1.3	Kombinationsmessungen der achiralen Liganden mit dem achiralen Dirhodiumkomplex <b>Rh-TFA</b> .....	69
4.4.2.1.2	Zusammenfassung der Ergebnisse der ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen .....	70
4.4.2.1.3	${}^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen bei unterschiedlicher Magnetfeldstärke.....	71
4.4.2.1.4	${}^{31}\text{P}$ -NMR-Messung des nichtracemischen <i>ortho</i> -Anisyl-methyl-phenylphosphins ( <b>36a</b> ) in Gegenwart des Dirhodiumkomplexes <b>Rh*</b> .....	71
4.4.2.1.5	${}^{103}\text{Rh}, {}^{31}\text{P}$ -Korrelation durch ein ${}^{31}\text{P}$ -detektiertes ${}^{103}\text{Rh}$ HMQC Experiment.....	72
4.4.3	<i>Diskussion der Adduktbildungsmodi</i> .....	73
4.4.3.1	Variation des molaren Mengenverhältnisses <b>L</b> : <b>Rh*</b> .....	74
4.4.3.1.1	NMR-Titrationsexperiment mit <b>37</b> und <b>38</b> in Gegenwart von <b>Rh*</b> .....	74
4.4.3.1.2	NMR-Titrationsexperiment mit <b>37</b> und <b>38</b> in Gegenwart von <b>Rh-TFA</b> .....	77
4.4.3.1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Titrationsexperimente.....	79
4.4.4	<i>Fortsetzung der Untersuchung des ortho-Anisyl-methylphenylphosphins (36)</i> .....	80
4.4.4.1	NMR-Titrationsexperiment mit dem racemischen <i>ortho</i> -Anisyl-methylphenylphosphin ( <b>36</b> ) in Gegenwart von <b>Rh*</b> .....	80
4.4.4.2	NMR-Titrationsexperiment mit dem nicht racemischen <i>ortho</i> -Anisyl-methylphenylphosphin ( <b>36a</b> ) in Gegenwart von <b>Rh*</b> .....	85
4.4.4.3	Bestimmung des Enantiomerenüberschusses (e. e.) von <b>36a</b> .....	87
4.4.4.4	Voraussagen über die mögliche Bestimmung der Absolutkonfiguration mit Hilfe der Dirhodiummethode.....	88
4.4.5	<i>Untersuchungen weiterer chiraler Phosphine 40-46</i> .....	89
4.4.5.1	Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ und Kopplungskonstanten ${}^nJ$ .....	98
4.4.5.2	Dispersionseffekte $\Delta\nu$ und chirale Erkennung.....	100
4.4.6	<i>Chirale Erkennung durch den <math>{}^{103}\text{Rh}</math>-Kern</i> .....	101
4.4.6.1	Bestimmung der Messparameter für das ${}^{31}\text{P}$ -detektierte ${}^{103}\text{Rh}$ HMQC-Experiment ( ${}^{31}\text{P}, {}^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -HMQC).....	102
4.4.6.2	Vorbereitungen der ( ${}^{31}\text{P}, {}^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -HMQC)-Messungen.....	104
4.4.6.3	Die Durchführung der ( ${}^{31}\text{P}, {}^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -HMQC)-Messungen .....	105
4.4.7	<i>Abschließende Ergebnisse</i> .....	107
4.5	CHIRALE SEKUNDÄRE PHOSPHINOXIDE ALS ADDUKTLIGANDEN .....	109
4.5.1	<i>Deuteriumaustausch und Isotopeneffekte</i> .....	109
4.5.2	<i>Das Tautomeriegleichgewicht der Verbindungen 47-52</i> .....	112
4.5.3	<i>Adduktbildung der sekundären Phosphinoxide 47-52 mit <b>Rh*</b></i> .....	113
4.5.4	<i>Umwandlung/Zersetzung des Dirhodiumkomplexes <b>Rh*</b></i> .....	119
4.5.5	<i>Abschließende Ergebnisse</i> .....	120
4.6	CHIRALE MESOIONISCHE STICKSTOFFVERBINDUNGEN ALS ADDUKTLIGANDEN .....	122
4.6.1	<i>Vorbereitung und Durchführung der NMR-Experimente</i> .....	123

4.6.2	NMR-Parameter der freien Liganden <b>53-60</b> .....	124
4.6.3	Chirale Erkennung durch Adduktbildung mit <b>Rh*</b> .....	130
4.6.4	Abschließende Ergebnisse.....	134
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>135</b>
<b>6</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>140</b>
6.1	ALLGEMEINE BEMERKUNGEN.....	140
6.1.1	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR).....	140
6.1.2	Infrarotspektroskopie (IR).....	142
6.1.3	Massenspektrometrie (MS, FAB-MS, HRMS).....	142
6.1.4	Software.....	142
6.1.5	Elementaranalysen (EA).....	143
6.1.6	Bestimmung der spezifischen Drehung.....	143
6.1.7	Schmelzpunkte (Smp.).....	143
6.1.8	Ultraschall-Experimente.....	143
6.1.9	Säulenchromatographie.....	143
6.1.10	Dünnschichtchromatographie.....	143
6.2	SYNTHESEN UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER DIRHODIUMKOMPLEXE.....	144
6.2.1	Tetrakis- $\mu$ -(acetato)-dirhodium(II), $[Rh_2(OCOCH_3)_4]$ .....	144
6.2.2	Tetrakis- $\mu$ -(trifluoracetato)-dirhodium(II), $[Rh_2(OCOCF_3)_4]$ , <b>Rh-TFA</b> .....	146
6.2.3	Natriumdirhodiumcarbonat, $Na_4Rh_2(CO_3)_4$ .....	147
6.2.4	Tetrakis- $\mu$ -[(R)-(+)- $\alpha$ -methoxy- $\alpha$ -trifluormethylphenylacetato]-dirhodium(II) $Rh_2[(R)-(+)-MTPA]_4$ , <b>Rh*</b> .....	148
6.3	PROBENVORBEREITUNG.....	150
6.4	WIEDERGEWINNUNG DER FREIEN LIGANDEN UND DIRHODIUMKOMPLEXE.....	152
6.5	SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER FREIEN LIGANDEN.....	153
6.5.1	Essigsäure-(P-isopropoxy)-(P-methoxy)-thiophosphorylmethylester ( <b>1</b> ).....	154
6.5.2	Ethyl-phosphonothionsäure-(O-ethylester)-(O-isopropylester) ( <b>2</b> ).....	155
6.5.3	Ethyl-phosphonothionsäure-(O-tert.-butylester)-(O-ethylester) ( <b>3</b> ).....	156
6.5.4	Tert.-Butylphenyl-S-methyl-phosphinodithionat ( <b>4</b> ).....	157
6.5.5	2-(O-Methyl)-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-sulfid ( <b>5 und 6</b> ).....	158
6.5.6	2-(S-Methyl)-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-oxid ( <b>7</b> ).....	160
6.5.7	Tert.-Butylphenylphosphinofluoridithionat ( <b>8</b> ).....	161
6.5.8	Tert.-Butylphenylphosphinochloridithionat ( <b>9</b> ).....	162
6.5.9	Tert.-Butylphenylphosphinobromidithionat ( <b>10</b> ).....	163
6.5.10	O,S-Diethyl-ethylphosphinodithionat ( <b>11</b> ).....	164
6.5.11	1-Phenyl-2-phospholen-I-oxid ( <b>12</b> ).....	165
6.5.12	1-Phenyl-2-phospholen-I-sulfid ( <b>13</b> ).....	166
6.5.13	1-Phenyl-2-phospholen-I-selenid ( <b>14</b> ).....	167
6.5.14	1-Ethoxy-2-phospholen-I-oxid ( <b>15</b> ).....	169
6.5.15	1-Phenyl-2-phospholen Boran ( <b>16</b> ).....	170

6.5.16	<i>2-Methyl-1-phenyl-3-phospholen-1-oxid (17)</i> .....	171
6.5.17	<i>2-Methyl-1-phenyl-3-phospholen-1-sulfid (18)</i> .....	172
6.5.18	<i>2-Methyl-1-phenyl-3-phospholen-1-selenid (19)</i> .....	173
6.5.19	<i>2-Isopropyl-1-phenyl-3-phospholen-1-oxid (20)</i> .....	174
6.5.20	<i>2-Methyl-1-phenyl-3-phospholen Boran (21)</i> .....	176
6.5.21	<i>2-Phenyl-2-phosphabicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-oxid (22)</i> .....	177
6.5.22	<i>2-Phenyl-2-phosphabicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-sulfid (23)</i> .....	179
6.5.23	<i>2-Phenyl-2-phosphabicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-selenid (24)</i> .....	181
6.5.24	<i>2-Phenyl-2-phosphabicyclo[3.3.0]oct-3-en Boran (25)</i> .....	183
6.5.25	<i>5-Methyl-2-phenyl-2-phosphabicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-oxid (26)</i> .....	185
6.5.26	<i>2-Phenyl-2-phosphabicyclo[3.3.0]octan-2-oxid (27)</i> .....	187
6.5.27	<i>P-Ethyl-phosphothionsäure-S-methylester-O-phenylester (28)</i> .....	189
6.5.28	<i>P-Benzyl-P-phenyl-P-vinyl-phosphinoxid (29)</i> .....	190
6.5.29	<i>P-Allyl-P-phenyl-P-vinyl-phosphinoxid (30)</i> .....	192
6.5.30	<i>P-tert.-Butyl-P-phenyl-P-vinyl-phosphinoxid (31)</i> .....	193
6.5.31	<i>1,2-bis-(P,P-Diphenyl-phosphinoyl)-propan (32)</i> .....	194
6.5.32	<i>2-(P-tert.-Butyl-P-phenyl-phosphinoyl)-3-(P-diphenyl-phosphinoyl)-propen (33)</i> .....	196
6.5.33	<i>2-(P-ortho-Anisyl-P-phenyl-phosphinoyl)-3-(P-diphenyl-phosphinoyl)-propen (34)</i> .....	198
6.5.34	<i>2-(P-(1-Naphthyl)-P-phenyl-phosphinoyl)-3-(P-diphenyl-phosphinoyl)-propen (35)</i> .....	200
6.5.35	<i>ortho-Anisyl-methyl-phenylphosphin (36)/(36a)</i> .....	202
6.5.36	<i>Triphenylphosphin (37)</i> .....	204
6.5.37	<i>Tris-m-Toluylphosphin (38)</i> .....	205
6.5.38	<i>Triphenylphosphit (39)</i> .....	206
6.5.39	<i>(N,N-Diethylamino)-methylphenylphosphin (40)</i> .....	207
6.5.40	<i>(O-Methyl)-methylphenylphosphit (41)</i> .....	208
6.5.41	<i>(O-Isopropyl)-methylphenylphosphit (42)</i> .....	209
6.5.42	<i>(O-Methyl)-methyl-(pentafluorophenyl)-phosphit (43)</i> .....	210
6.5.43	<i>(O-Isopropyl)-methyl-(pentafluorophenyl)-phosphit (44)</i> .....	211
6.5.44	<i>Methyl-(pentafluorophenyl)-chlorophosphin (45)</i> .....	212
6.5.45	<i>Tert.-Butyl-phenylchlorophosphin (46)</i> .....	213
6.5.46	<i>sek-Biphenylphosphinoxid (47)</i> .....	214
6.5.47	<i>sek-(ortho-Anisyl)-phenylphosphinoxid (48)</i> .....	215
6.5.48	<i>sek-(2-Methyl-naphth-1-yl)-phenylphosphinoxid (49)</i> .....	216
6.5.49	<i>sek-Benzylphenylphosphinoxid (50)</i> .....	218
6.5.50	<i>sek-(1-Naphthylmethyl)-phenylphosphinoxid (51)</i> .....	219
6.5.51	<i>sek-(2-Naphthylmethyl)-phenylphosphinoxid (52)</i> .....	221

<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>223</b>
-----------------------------------	------------

<b>MOLEKÜLVERZEICHNIS</b> .....	<b>228</b>
---------------------------------	------------

<b>LEBENS LAUF</b> .....	<b>231</b>
--------------------------	------------

# 1 Einführung

Ein wichtiges Aufgabenfeld der organischen Chemie ist es heute, strukturell komplexe Moleküle zu synthetisieren, die biologisch und pharmakologisch Aktivitäten aufweisen. Viele dieser als Naturstoffe bekannten Verbindungen werden zwar von der Natur mit einer beeindruckenden und unerreichten Leichtigkeit, Effizienz und Vielseitigkeit produziert, lassen sich aber aus ihren natürlichen Quellen nur in unzureichenden Mengen gewinnen, wodurch sie Ziele organischer Synthesen und Triebkraft für die Entwicklung neuer Synthesemethoden bilden.

Biologisch bzw. pharmakologisch aktive Verbindungen sind in der Regel chiral mit mindestens einem asymmetrischen Kohlenstoffatom und liegen meistens in einer enantiomeren- bzw. diastereomerenreinen Form vor. Da enantiomere Moleküle differenziert auf ihre chirale Umgebung reagieren, kann ihre Wechselwirkung mit dieser Umgebung, z.B. mit dem Menschen, einem Tier oder einer Pflanze, völlig unterschiedliche Auswirkungen haben. Es ist deshalb besonders wichtig diese Verbindungen enantiomerenrein zu produzieren, da bereits geringe Mengen des anderen Enantiomers, womöglich mit verschiedenartiger Aktivität, die gewünschte Wirkung mindern oder sogar verheerende Nebenwirkungen hervorrufen können (*Contergan*-Katastrophe).

Eine der größten Herausforderungen der organischen Synthese von Naturstoffen ist deshalb die Etablierung der korrekten Stereozentren im Zielmolekül. Zu den gängigen Arbeitsweisen zählen dabei beispielsweise die klassischen Methoden der Racematspaltung und der Verwendung der *Chiral Pool* als Quelle enantiomerenreiner Verbindungen sowie die neueren Methoden der asymmetrischen Synthese unter dem Einsatz chiraler Hilfsstoffe, bei denen ein Enantiomer überwiegend oder im Idealfall sogar ausschließlich erhalten wird<sup>1,2</sup>. Der Aufbau weiterer Stereozentren wird dann - in Abhängigkeit der bereits vorhandenen - durch diastereofaciale Differenzierung zu komplexeren Strukturen durchgeführt. Dieser schrittweise Aufbau komplexer Zielmoleküle erfordert eine ständige Kontrolle der an den Stereozentren beeinflussenden Reaktionsschritte durch Verwendung analytischer Messmethoden, die das Enantiomerenverhältnis der synthetisierten Produkte eindeutig bestimmen können. Einige der wichtigen Verfahrenstechniken zur Enantiomerenbestimmung (chiralen Erkennung) sind:

- Die Chromatographie<sup>3,4</sup>, unter Verwendung von achiralen und chiralen stationären Phasen<sup>3</sup>
- Chiroptische Methoden: Optische Rotationsdispersion (ORD)<sup>5</sup> und Circular dichroismus (CD)<sup>5</sup>
- Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit der Methodik der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie (NMR).

## 1.1 Chirale Erkennung durch NMR-Spektroskopie: ein Widerspruch?

Im Laufe der letzten 40 Jahre hat sich die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR) zu einem unentbehrlichen Mittel der Strukturaufklärung von Naturstoffen und Proteinen entwickelt.

Durch fortschreitende Entwicklung immer stärkerer Magnetfelder und komplexer Probenköpfe, immer ausgefeilterer Pulstechniken, die bis heute zur Anwendung ein- und mehrdimensionaler NMR-spektroskopischer Methoden und der Etablierung der inversen Messtechnik geführt haben, wächst die Bedeutung der NMR-Spektroskopie stetig an.

Die in den letzten Jahren gravierende Zunahme der Empfindlichkeit und Effektivität dieses Verfahrens wirkte sich nicht nur in einer Zeitersparnis und einem geringen Substanzbedarf aus, sondern auch in der Möglichkeit, die bis dahin nur schwer zugänglichen, NMR-unempfindlichen Kerne untersuchen zu können. Somit ist das Erlangen einer Fülle an Informationen über Konfiguration und Konformation selbst kompliziertester Strukturen möglich geworden.

Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie wird mittlerweile in der Chemie, Biochemie<sup>6</sup>, Biologie<sup>7</sup>, Physik und auch in der Medizin<sup>8</sup> genutzt.

Wie ist es möglich, dass die NMR-Spektroskopie zur chiralen Erkennung genutzt werden kann, obwohl sie eine achirale Analysemethode ist, in der die Signale von Enantiomerenpaaren isochron und somit ununterscheidbar sind?

So wie in der Chromatographie die achirale stationäre Phase durch eine chirale ersetzt wird, muss auch in der NMR-Spektroskopie die achirale Messumgebung in eine chirale überführt werden und zwar durch Zugabe chiraler Hilfsreagenzien. Diese Hilfsstoffe müssen jedoch enantiomerenrein sein und bilden mit dem chiralen, zu untersuchenden Substrat zwei diastereomere Verbindungen bzw. Komplexe, die sich dann in ihren physikalischen Eigenschaften voneinander unterscheiden. Im Falle der NMR-Spektroskopie erfahren die gleichen Atome des Substrates in den beiden Diastereoisomeren eine unterschiedliche elektronische Umgebung, was sich in der Veränderung der chemischen Verschiebung der entsprechenden NMR-Signale auswirkt.

Die den Beobachtungen von NMR-Signalen von Stereoisomeren zugrunde liegenden Prinzipien wurden bereits 1967 von K. MISLOW und M. RABAN<sup>9</sup> beschrieben. Im Jahre 1972 wurden dann diese Betrachtungen von V. PRELOG und G. HELMCHEN<sup>10</sup> um das Phänomen der Pseudoasymmetrie erweitert.

Eine wichtige Rolle zur Bildung der Addukte spielt hierbei die Affinität der im Substratmolekül enthaltenen funktionellen Gruppen zu den chiralen Hilfsstoffen, denn nicht alle funktionellen

Gruppen können mit den jeweiligen chiralen Hilfsmolekülen Addukte bilden. Zusätzlich ist bei den Diastereoisomeren die Stabilität wichtig, nach deren Kriterium dann die verwendeten Hilfsstoffe in Gruppen bzw. Verfahren eingeteilt werden:

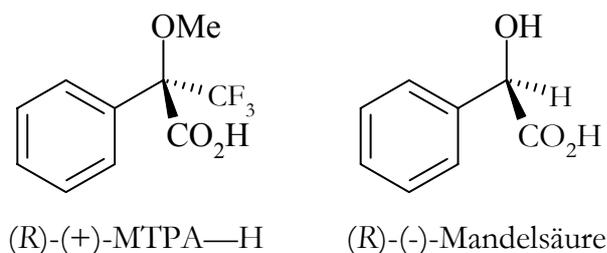
- Chirale Derivatisierungsreagenzien (CDA)
- Chirale Solvatationsreagenzien (CSA)
- Chirale Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien (CLSR)

Diese Verfahren werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

### 1.1.1 Chirale Derivatisierungsreagenzien (CDA)

Diese enantiomerenreinen Hilfsreagenzien werden mit den Substraten vor der Messung zu Diastereoisomeren synthetisiert. Dazu braucht sowohl das Substrat, als auch das CDA eine geeignete funktionelle Gruppe, die eine Reaktion, vorzugsweise Veresterung oder Amidbindung, miteinander eingehen. Die dadurch entstehende CDA-Substrat-Bindung ist kovalent. Nach diesen Reaktionsvorgaben lassen sich zwar einerseits chirale Säuren (z.B. als Säurechloride oder -anhydride) bestens als CDA für Alkohole oder Amine verwenden, andererseits bedingt dies auch eine Einschränkung, die viele andere chirale Substrate für diese Methode ausschließt.

H. S. Mosher *et al.*<sup>11, 12</sup> präsentierten 1969 ein Reagenz, die  $\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ -trifluormethylphenylessigsäure (MTPA-H; auch unter der Bezeichnung Moshersäure bekannt; Schema 1-1), das sich zur chiralen Erkennung von Aminen und Alkoholen sehr gut eignet.



Schema 1-1: Molekülstrukturen der (R)-(+)- $\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ -trifluormethylphenylessigsäure (Moshersäure) (links) und der (R)-(-)-Mandelsäure (rechts).

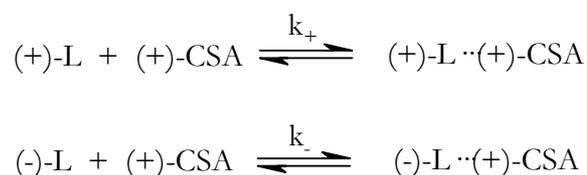
Dieses Reagenz stellte sich als sehr vorteilhaft dar, da es aufgrund des fehlenden  $\alpha$ -Protons während einer Veresterungsreaktion nicht racemisieren kann und es nur wenige klar definierte NMR-Signale aufweist. Im Falle sehr komplexer oder überlagerter Protonensignale des Substrats gibt es ebenfalls die Option der chiralen Erkennung durch Messung der <sup>19</sup>F-NMR-Spektren.

Im Jahre 1973 wurde von MOSHER<sup>13</sup> unter anderen auch die R(-)-Mandelsäure (Schema 1-1, rechts) als ein gutes CDA vorgestellt. Es folgten noch weitere Reagenzien<sup>14</sup>.

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist der zusätzliche Reaktionsschritt, der zur Bildung der Diastereomerenaddukte durchgeführt werden muss und der dabei benötigte Überschuss an CDA, um die eingesetzte Menge des Substrats möglichst vollständig abzureagieren zu lassen. Bei unvollständiger Reaktion wird das Diastereomer bevorzugt gebildet, welches die größere Gleichgewichtskonstante besitzt und verfälscht somit das ursprünglich im freien Liganden enthaltene Enantiomerenverhältnis.

### 1.1.2 Chirale Solvatationsreagenzien (CSA)

Chirale Solvatationsreagenzien<sup>15,16,17</sup> sind chirale Hilfsstoffe, die vor der Messung des Substrats/Liganden mit in das NMR-Proberöhrchen hinzugegeben werden, um mit ihm kurzlebige Assoziate zu bilden. Die hierfür geltenden Reaktionsgleichungen sind in (Schema 1-2) dargestellt.



Schema 1-2: Reaktionsgleichungen der beiden Ligand-Enantiomere mit dem enantiomerenreinem Solvatationsreagenz (CSA).

Die chemische Verschiebungen zweier vormals enantiotoper, und somit chemisch äquivalenter Atome, werden in den diastereomeren L $\cdots$ CSA-Addukten unterschiedlich, weil die Atome eine unterschiedliche relative Position zur anderen Substituenten und somit auch eine andere elektronische Umgebung haben, also diastereotop und damit anisochron werden. Die kurzzeitigen diastereomeren Interaktionen in Bezug auf die NMR-Skala des chiralen Liganden **L** mit dem enantiomerenreinen Solvatationsreagenz (CSA) führen zu gewichteten Mittelwerten der beobachteten chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{obs}}$  zwischen den NMR-Signalen der im Addukt vorliegenden und der freien Liganden.

$$(1) \quad \delta_{\text{obs}}[(+)\text{-L}] = p_+ \cdot \delta[(+)\text{-L}] + (1-p_+) \cdot \delta[(+)\text{-CSA} \cdots (+)\text{-L}]$$

$$(2) \quad \delta_{\text{obs}}[(-)\text{-L}] = p_- \cdot \delta[(-)\text{-L}] + (1-p_-) \cdot \delta[(+)\text{-CSA} \cdots (-)\text{-L}]$$

Durch den möglichen Unterschied der beiden Gleichgewichtskonstanten  $k_+$  und  $k_-$  wird auch das Reaktionsgleichgewicht der dynamischen Prozesse beeinflusst, was durch den partiellen Anteil  $p_+$  und  $p_-$  der Ligand-Enantiomere (+)-L und (-)-L dargestellt wird.

Die insgesamt resultierende Nichtäquivalenz  $\Delta\delta$  der beobachteten Diastereomerensignale ist demnach eine Funktion der Differenz der diastereomeren Addukte und der freien Liganden und deren partiellen Anteil (Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten).  $\Delta\delta$  kann mit folgender Formel beschrieben werden:

$$(3) \quad \Delta\delta = p_+ \cdot (\delta[(+)\text{-L}] - \delta[(+)\text{-CSA} \cdots (+)\text{-L}]) - p_- \cdot (\delta[(-)\text{-L}] - \delta[(+)\text{-CSA} \cdots (-)\text{-L}])$$

Zusätzlich können auch die Messtemperatur, das verwendete Lösungsmittel und die Konzentration der Messlösung die Differenz der chemischen Verschiebung  $\Delta\delta$  der Diastereomerensignale im NMR-Spektrum beeinflussen. Diese Effekte sind aber im Allgemeinen nicht sehr groß<sup>16, 17a</sup>. Unpolare und aprotische Lösungsmittel wie  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$  und  $\text{C}_6\text{D}_6$  werden dabei bevorzugt, da deren Konkurrenzverhalten bei der Wechselwirkung mit den CSA-Molekülen im Gegensatz zu polaren Lösungsmitteln (z.B.  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$  etc.) vernachlässigbar klein ist.

Im Falle eines Enantiomerenüberschusses des Liganden kann dieser selbst als ein chirales Solvationsreagenz fungieren, indem er mit sich selbst diastereomere Addukte bildet, die zur selbstinduzierten Anisochronie führen können<sup>18</sup>. Um dies zu verhindern, wird ein drei- bis fünf-facher Überschuss an CSA verwendet, der eine möglichst vollständige Komplexierung beider Ligand-Enantiomere gewährleistet und den Unterschied der beiden Gleichgewichtskonstanten  $k_+$  und  $k_-$  unbedeutend macht.

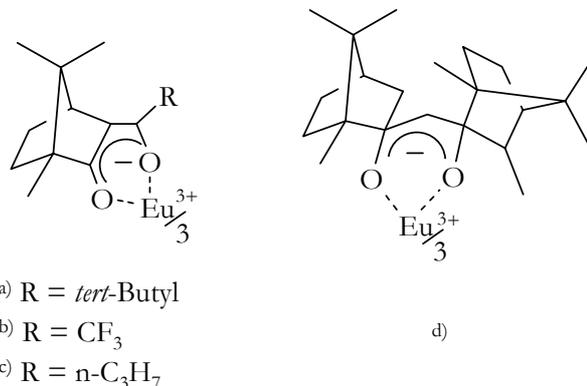
Zu den Verbindungen, die als CSA verwendet werden, gehören Carbonsäuren, Cyclodextrine, Kronenether und auch die von Pirkle *et al.*<sup>16</sup> untersuchten Perfluoralkylarylcarbinole und -amine. Die wohl bekanntesten Vertreter der chiralen Solvationsreagenzien sind dabei die Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien (CLSR), die im Folgenden näher beschrieben werden. Aber auch die chiralen Dirhodiumkomplexe, die den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden, gehören dazu.

### 1.1.2.1 Chirale Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien (CLSR)

Als chirale Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien (**chiral lanthanide shift reagent, CLSR**)<sup>19, 20</sup> werden Komplexe bezeichnet, die aus paramagnetischen, dreiwertigen Lanthanidionen ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  oder  $\text{Pr}^{3+}$ ) und den Anionen der  $\beta$ -Diketonen als Liganden bestehen. Diese sind meist Derivate des Camphers, wie in Schema 1-3 exemplarisch für Europium gezeigt wird.

Die CLSR mit Praseodym(III) und Ytterbium(III) als Lanthanoid-Ionen werden in Form von  $\text{Pr}(\text{tfc})_3$ ,  $\text{Yb}(\text{tfc})_3$ ,  $\text{Pr}(\text{hfb})_3$ ,  $\text{Yb}(\text{hfb})_3$  verwendet. Im Gegensatz zu Europiumkomplexen werden

mit Praseodymkomplexen diamagnetische Signalverschiebungen („Hochfeldverschiebungen“) erreicht.



Schema 1-3: Chirale Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien: a) Europium(III)-tris-(3-*tert*-butylhydroxymethylen-*d*-campherat) bzw. Europium(III)-tris-(pivaloyl-*d*-campherat), Eu(pvc)<sub>3</sub>; b) Europium(III)-tris-(3-heptafluorbutyryl-*d*-campherat), Eu(hfbc)<sub>3</sub> oder Eu(hfc)<sub>3</sub>; c) Europium(III)-tris-(3-(2,2,2-trifluor-1-hydroxyethyliden)-*d*-campherat), Eu(tfc)<sub>3</sub> bzw. Europium(III)-tris-(3-trifluoracetyl-*d*-campherat), Eu(facam)<sub>3</sub>; d) Europium(III)-tris-(*d,d*-dicamphoylemethanat), Eu(dcm)<sub>3</sub>.

Der Paramagnetismus dieser chiralen Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien sorgt einerseits für eine unerwünschte Signalverbreiterung in den NMR-Spektren, andererseits aber für beträchtliche Verschiebungen der NMR-Signale, die besonders bei der Komplexierung mit harten organischen Basen wie Alkoholen, Ketonen und Estern zu beobachten sind.

Die resultierende Differenz der chemischen Verschiebungen  $\Delta\delta$  zwischen den diastereomeren Adduktkomplexen, nach Zugabe paramagnetischer Reagenzien, und der freien Liganden lässt sich durch zwei Anteile beschreiben:

$$(4) \quad \Delta\delta = \Delta\delta_{\text{dia}} + \Delta\delta_{\text{para}}$$

Der diamagnetische Verschiebungsanteil  $\Delta\delta_{\text{dia}}$  beschreibt die Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen den diastereomeren Adduktkomplexen, nach Zugabe diamagnetischer Reagenzien, und der freien Liganden. Diese Verschiebungsdifferenzen lassen sich aus den in Abschnitt 1.1.2 bereits vorgestellten Gleichungen (1) und (2) herleiten:

$$(5) \quad \Delta\delta_{\text{dia}+} = \delta_{\text{obs}}[(+)\text{-L}] - \delta[(+)\text{-L}]$$

$$(6) \quad \Delta\delta_{\text{dia-}} = \delta_{\text{obs}}[(-)\text{-L}] - \delta[(-)\text{-L}]$$

Dieser Verschiebungsanteil  $\Delta\delta_{\text{dia}}$  wird also auch ohne paramagnetisches Reagenz beobachtet (siehe CSA-Methode Abschnitt 1.1.2), ist aber klein im Vergleich zu den paramagnetisch induzierten Verschiebungen  $\Delta\delta_{\text{para}}$ .

Der paramagnetische Verschiebungsanteil  $\Delta\delta_{\text{para}}$  setzt sich noch aus weiteren Anteilen zusammen, wie z.B. der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung  $\Delta\delta_{\text{kon}}$  und der Pseudokontakt- oder Dipol-Wechselwirkung  $\Delta\delta_{\text{dip}}$ <sup>21</sup>. Beide Anteile haben dabei eine unterschiedliche Abhängigkeit der Entfernung zwischen dem gemessenen Atom und dem paramagnetischen Ion<sup>22</sup>.

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist dabei die beträchtliche Verschiebung der Adduktsignale, die sich selbst bei molaren Mengenverhältnis von CLSR : L = 1 : 2 so intensiv miteinander vermischen können, dass die Lagen der Adduktsignale nicht mehr denen des freien Liganden eindeutig zugeordnet werden können. Aus diesem Grunde ist bei den meisten Messungen ein NMR-Titrationsexperiment erforderlich, bei dem schrittweise kleine Mengen an CSLR hinzugegeben und NMR-spektroskopisch untersucht werden. Zufällig isochrone oder überlagerte Peaks können dann innerhalb der Messserie aufgrund unterschiedlich ausgeprägter Verschiebung auseinander gezogen und häufig erst dadurch interpretierbar gemacht werden.

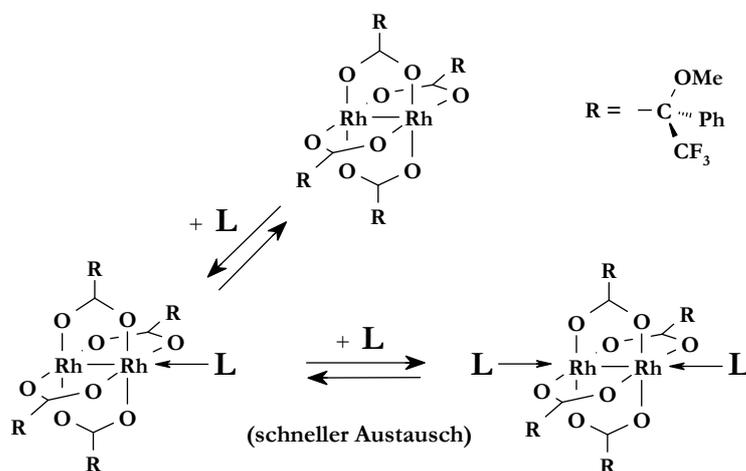
### 1.1.2.2 Chirale Dirhodiumkomplexe

Eine weitere Untergruppe der chiralen Solvatationsreagenzien (CSA) bildet der chirale, zweikernige Rhodiumkomplex  $\text{Rh}_2[(R)\text{-}(+)\text{-MTPA}]_4$ <sup>23,24,25</sup>. Diese Methode der chiralen Erkennung, in dieser Arbeit als Dirhodiummethode bezeichnet, wurde erstmals 1994 von K. WYPCHLO in ihrer Dissertation<sup>23</sup> vorgestellt.

Die Dirhodiummethode ist dabei nicht als ein Konkurrenzverfahren gegenüber dem vorher erwähnten CLSR-Verfahren einzustufen, sondern eher als eine Komplementärmethode. Die CLSR werden nämlich nach dem Säure-Base-Konzept nach G. N. LEWIS<sup>26</sup> zu den Lewis-Säuren gezählt, da sie elektrophil auf die freien Elektronenpaare bestimmter funktioneller Gruppen der zu untersuchenden Substrate reagieren. Dabei werden bevorzugt sauerstoffhaltige Gruppen angegriffen, wie Aldehyde, Ketone und Estern, die man nach dem HSAB-Prinzip („principle of hard and soft acids and bases“) nach R. G. PEARSON<sup>27</sup> zu den harten Basen hinzuzählen kann. CLSR werden demnach zu den harten Lewis-Säuren gezählt.

Der Dirhodiumkomplex  $\text{Rh}_2[(R)\text{-}(+)\text{-MTPA}]_4$  (**Rh\***) stellte sich dagegen im Laufe vieler Untersuchungen (siehe nächsten Abschnitt) als eine weiche Lewis-Säure heraus. Nach dem HSAB-Konzept lassen sich demnach am besten weiche Lewis-Basen als Liganden untersuchen, also Liganden, die sich der CLSR-Methode aufgrund ungünstiger Hart-Weich-Beziehungen des beteiligten Säure-Base-Paares entziehen.

Als zur Untergruppe der CSA gehörend existiert zwischen den Liganden **L** und dem Dirhodiumkomplex **Rh\*** ebenfalls ein kinetisch instabiles Gleichgewicht. Die Austauschprozesse zwischen den freien und den im Addukt gebundenen Liganden sind ebenfalls schnell bezüglich der NMR-Zeitskala, sodass sich lediglich Durchschnittssignale im NMR-Spektrum detektieren lassen.



Schema 1-4: Der Dirhodiumkomplex **Rh\*** und die schematische Darstellung der Adduktbildung mit beliebigen Liganden **L**.

Im Gegensatz zu den bereits im Abschnitt 1.1.2 beschriebenen CSA-Gleichgewichten (Schema 1-2 und Gleichungen (1) und (2)), kommt hier noch die Tatsache hinzu, dass es sich bei dem Dirhodiumkomplex **Rh\*** um ein divalentes Solvatisierungsreagenz handelt (Schema 1-4). Folglich stellen die beobachteten NMR-Signale der diastereomeren Addukte nicht nur die gemittelten Werte der Signale der freien Liganden und der 1:1-Addukte, sondern, bei entsprechenden molaren Mengenverhältnissen von **L** : **Rh\*** auch die der 2:1-Addukte.

Die durch Zugabe eines beliebigen Dirhodiumkomplexes erzeugte NMR-Signalverschiebung wird in dieser Arbeit als Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) bezeichnet, wobei die enthaltene Differenzbildung derart erfolgt, dass von der chemischen Verschiebung eines Liganden in Gegenwart des Dirhodiumkomplexes diejenige des freien Liganden subtrahiert wird;  $\Delta\delta = \delta(\text{Addukt}) - \delta(\text{freier Ligand})$  [ppm]. Bei Verwendung des chiralen Dirhodiumkomplexes  $\text{Rh}_2[(R)\text{-}(+)\text{-MTPA}]_4$  (**Rh\***) und einer bei der darauf folgenden Messung auftretenden Aufspaltung von NMR-Signalen auf Grund der Existenz zweier diastereomerer Addukte, wird diese Aufspaltung durch den Parameter der Dispersion  $\Delta\nu$  (in Hz) charakterisiert. Handelt es sich bei dem Liganden um ein nichtracemisches Gemisch, wird die Dispersion  $\Delta\nu_{(R-S)}$  folgendermaßen definiert, dass in Gegenwart von **Rh\*** die chemische Verschiebung des (S)-Liganden von derjenigen des (R)-Liganden subtrahiert wird;  $\Delta\nu_{(R-S)} = \delta(\text{L}(R)\rightarrow\text{Rh}^*(R)) - \delta(\text{L}(S)\rightarrow\text{Rh}^*(R))$  [Hz].

### 1.1.2.3 Geschichte der Dirhodiummethode

In den letzten Jahrzehnten wurde sehr intensiv an Dirhodium- und anderen zweikernigen Metallkomplexen<sup>28</sup> geforscht. Diese finden häufig in der homogenen Katalyse<sup>29</sup> und als Hilfsreagenzien bei der Chiralitätsbestimmung von Substanzen verschiedener funktioneller Gruppen durch Circular dichroismus<sup>30</sup> ihre Anwendung. Es sei hierbei noch anzumerken, dass Dirhodiumkomplexe sogar in der Medizin auf Interesse gestoßen sind<sup>31</sup>.

Es ist bekannt, dass Dirhodiumtetracarboxylate in der Lage sind, an den axialen Positionen Liganden mit Sauerstoff, Stickstoff sowie Olefine zu binden<sup>28a), 30c)</sup>. Als Beispiele seien Röntgenstrukturanalysen des Dirhodiumtetraacetats mit Wasser<sup>28a)</sup> und mit Caryophyllen<sup>30c)</sup> (Abbildung 1-1) dargestellt.

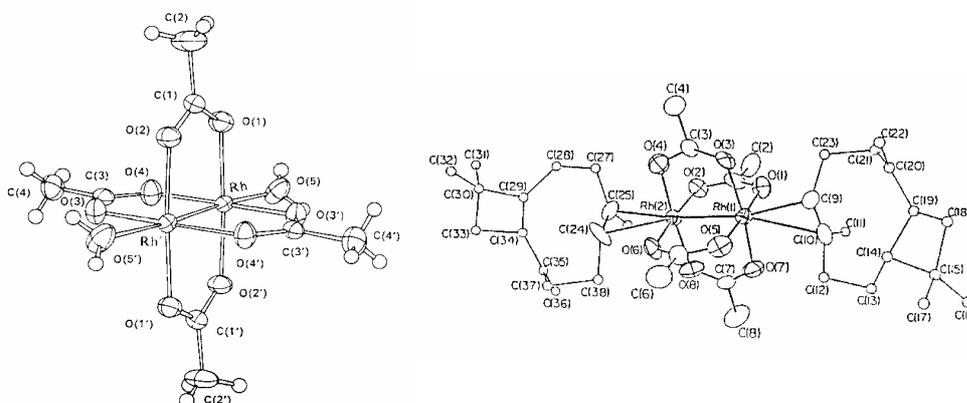
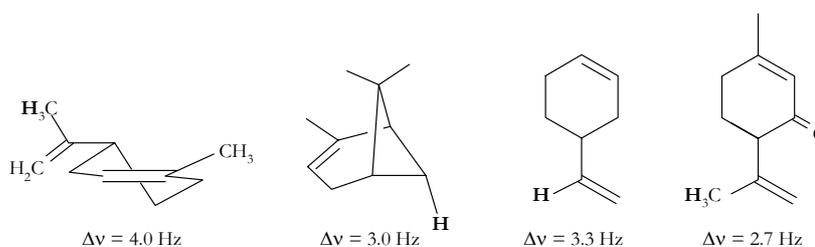


Abbildung 1-1: Röntgenstrukturanalysen des Dirhodiumtetraacetats mit Wasser (links) und Caryophyllen (rechts) als Liganden.

**1993-1995** – K. Wypchlo<sup>23-25</sup> stellte in ihrer Dissertation<sup>23</sup> die Dirhodiummethode vor. Sie ersetzte die Acetate des Dirhodiumtetraacetats durch das bereits von MOSHER<sup>11</sup> vorgestellte und als CDA bewährte Reagenz, die  $\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ -trifluormethylphenyllessigsäure (MTPA-H; auch unter der Bezeichnung Moshersäure bekannt, siehe Schema 1-1). Mit diesem chiralen Dirhodiumkomplex  $\text{Rh}_2[(R)\text{-}(+)\text{-MTPA}]_4$  (**Rh\***) lassen sich verschiedene funktionelle Gruppen auf chirale Erkennung hin erfolgreich untersuchen, bei denen CLSR keine oder nur wenig befriedigende Ergebnisse zeigen, nämlich Epoxide und Olefine (Schema 1-5).



Schema 1-5: Strukturen und Dispersionseffekte  $\Delta\nu$  ausgewählter Olefine.<sup>24</sup>

1996-1998 – S. HAMEED<sup>32</sup> erweiterte diese Methode auf andere funktionelle Gruppen<sup>33, 34, 35</sup> wie Nitrile (Abbildung 1-2), Selenide und Iodide.

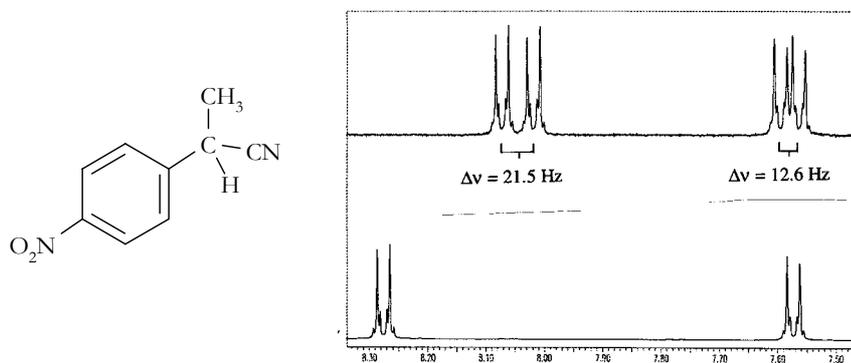
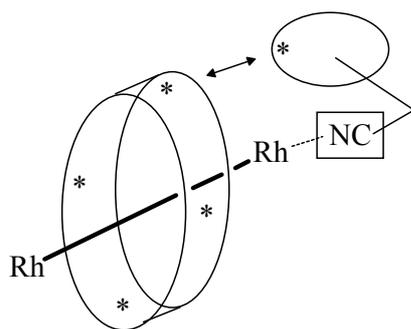


Abbildung 1-2: Struktur und Spektrenausschnitte eines ausgewählten racemischen Nitrilderivats. Der aromatische Teil der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in Gegenwart von **Rh\*** (oben) und als freier Ligand (unten); in CDCl<sub>3</sub> und bei Raumtemperatur.

Es wird überraschend festgestellt, dass bei der Untersuchung einer großen Serie an Nitrilen die Dispersion  $\Delta\nu$  der Protonensignale mit zunehmendem Abstand der Protonen zur Addukt-Bindungsstelle zunimmt. Dies steht im starken Gegensatz zu den Trends, die bei der CLSR-Methode beobachtet werden. Das Phänomen lässt sich dadurch erklären, dass die Dispersioneffekte jener Protonen am effektivsten ausgeprägt werden, die in der Nähe der Peripherie des Dirhodiumkomplexes sitzen, wo sich auch die Chiralitätszentren der Moshersäureanteile befinden und somit einer stärkeren diastereomeren Wechselwirkung unterliegen. Die Bindungsstelle liegt dagegen in der Verlängerung der Rh-Rh-Bindung und wird von der diastereomeren Wechselwirkung nur wenig beeinflusst (Schema 1-6).



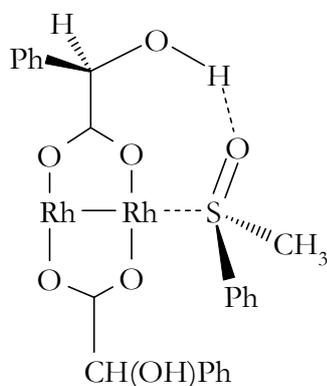
Schema 1-6: Schematische Darstellung des Bindungsmodus eines beliebigen Nitrilderivates mit **Rh\***; \* stellen die Bereiche der Chiralitätszentren des Systems dar; in CDCl<sub>3</sub> und bei Raumtemperatur.

Ein Nachteil der Dirhodiummethode liegt in der geringen Löslichkeit von **Rh\*** in CDCl<sub>3</sub>, die diese Methode damals auf Untersuchungen mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie beschränkte.

1999/2000 – C. Meyer<sup>36,37</sup> erweiterte diese Methode der chiralen Erkennung auf weitere funktionelle Gruppen (Sulfide, Sulfoxide und Ketone).

Des Weiteren ist es Meyer gelungen, die geringe Löslichkeit von **Rh\*** in  $\text{CDCl}_3$  durch Zugabe geringer Mengen polarer Additive (Aceton oder Methanol), auf das doppelte und mehr zu erhöhen. Die an den axialen Bindungsstellen anlagernden Additivmoleküle verbessern die Löslichkeit des Dirhodiumkomplexes in  $\text{CDCl}_3$ , behindern aber das Ligand-Dirhodium-Gleichgewicht (Schema 1-4) der zu untersuchenden Liganden trotz des Konkurrenzverhaltens nur unwesentlich. Damit ist die Möglichkeit eröffnet worden, mit befriedigendem Zeitaufwand, die Dirhodiummethode auch auf den  $^{13}\text{C}$ -Kern auszudehnen.

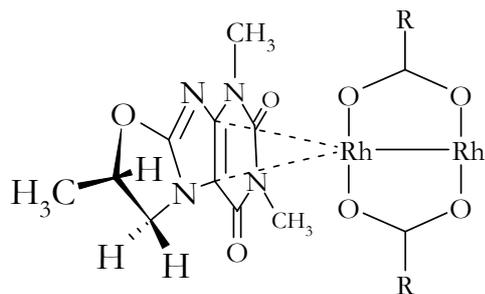
Es wurden weitere chirale Dirhodiumkomplexe synthetisiert und auf ihre Fähigkeit zur chiralen Erkennung untersucht. Das eindrucksvollste Ergebnis lieferte die Beobachtung des Systems, das aus dem Dirhodiumtetramandelat (die vier Mosher'säureliganden wurden durch Mandelsäure ersetzt) und Phenylmethylsulfoxid kombiniert wurde. Der  $\Delta\nu$ -Wert war viel größer als bei allen anderen durchgeführten Untersuchungen. Die wohl vernünftigste Erklärung liegt in der HOMO-LUMO-Interaktion zwischen **Rh\*** und dem Sulfoxid, wobei das HOMO des Phenylmethylsulfoxids tatsächlich das *n*-Orbital des Schwefels und nicht des Sauerstoffs ist, ergänzt durch die Ausbildung einer zusätzlichen Bindung (Schema 1-7).



Schema 1-7: Schematische Strukturdarstellung der Adduktbildung zwischen  $\text{Rh}_2(\text{mandelat})_4$  und Phenylmethylsulfoxid; HOMO-LUMO-Interaktion des  $\text{Rh} \cdots \text{S}$ -Segmentes und die  $\text{OH} \cdots \text{O}=\text{S}$ -Wasserstoffbrückenbindung; in  $\text{CDCl}_3$  und bei Raumtemperatur.

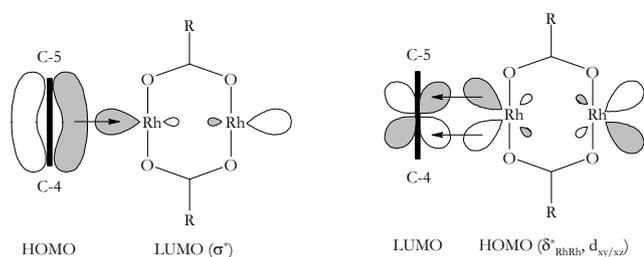
Die zwischen der Hydroxygruppe des Mandelsäureanteils und des Sauerstoffatoms der Sulfoxidgruppe auftretende Wasserstoffbrückenbindung schränkt die Beweglichkeit des Ligandmoleküls stark ein, verringert somit den Mittelungsgrad der beobachteten NMR-Signale, was wiederum zur Erhöhung deren Auflösung führt.

2000/2001 – S. ROCKITT<sup>38</sup> optimierte das molare Mengenverhältnis von Ligand : **Rh\*** auf 1 : 1 als auch das molare Mengenverhältnis von Additiv : **Rh\*** ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) auf ca. 2,4 : 1 durch aufwendige Titrationsexperimente. Die Dirhodiummethode wurde zusätzlich auf weitere funktionelle Gruppen (Thiophosphate<sup>39</sup>, Xanthine<sup>40, 41</sup> und Phosphinselenide) und auch auf die <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie ausgedehnt. Eine ausführliche Interpretation der Bindungsmodi<sup>41</sup> basierend auf HOMO-LUMO-Betrachtungen beweist eindeutig den nach dem HSAB-Konzept weichen Lewis-sauren Charakter des Dirhodiumkomplexes **Rh\***.



Schema 1-8: Schematische Darstellung der Seitenkomplexierung „side-on“ eines Xanthinderivates an **Rh\*** (lediglich zwei Acylatreste sind abgebildet); in  $\text{CDCl}_3$  und bei Raumtemperatur.

Die in Schema 1-8 dargestellte Seitenkomplexierung eines Xanthinderivates an **Rh\*** zeigt den bevorzugten Bindungsmodus des Systems in  $\text{CDCl}_3$  und bei Raumtemperatur. Im Gegensatz zu der CLSR-Methode, bei der die freien Elektronenpaare der harten Carbonyl-Sauerstoffatome des Xanthinliganden an der Adduktbildung beteiligt sind, wirkt in Gegenwart von **Rh\*** das weiche  $\pi$ -System des Liganden bei der Adduktbindung mit. Dabei handelt es sich um einen doppelten HOMO-LUMO-Kontakt mit einer Kohlenstoff→Rhodium- $\sigma$ -Bindung, die mit einer Rhodium→Kohlenstoff- $\pi$ -Rückbindung in ein antibindendes  $\pi^*$ -Molekülorbital der (C-4)-(C-5)-Doppelbindung einhergeht (Schema 1-9).



Schema 1-9: Schematische Darstellung der Seitenkomplexierung „side-on“ (links) sowie der Rückbindung (rechts) eines Xanthinderivates (mit einer (C-4)-(C-5)-Doppelbindung) an **Rh\***; in  $\text{CDCl}_3$  und bei Raumtemperatur.

Die Verwendung des <sup>77</sup>Se-Kerns als Messsonde zur chiralen Erkennung scheiterte daran, dass bei der untersuchten Verbindung bei Raumtemperatur die <sup>77</sup>Se-NMR-Signale sehr breit waren, wir vermuteten Koaleszenz.

2002 – M. S. Malik<sup>42,43,44</sup> knüpft an die von S. ROCKITT<sup>38</sup> begonnenen Erweiterung der Dirhodiummethode unter Verwendung des <sup>77</sup>Se-Kerns als Messsonde an, und untersucht weitere Phosphinselenide und Phenylselenenylalkane. Dabei wurde nicht nur der <sup>77</sup>Se-Kern mit Hilfe von Tieftemperatur-NMR-Messungen untersucht, sondern auch die Untersuchung der Stöchiometrie und der Thermodynamik der Adduktbildung miteinbezogen. Dabei ist es gelungen die verschiedenen Selenid-**Rh\***-Adduktspezies auszufrieren (Abbildung 1-3) und die zugrunde liegenden Austauschprozesse zu analysieren.

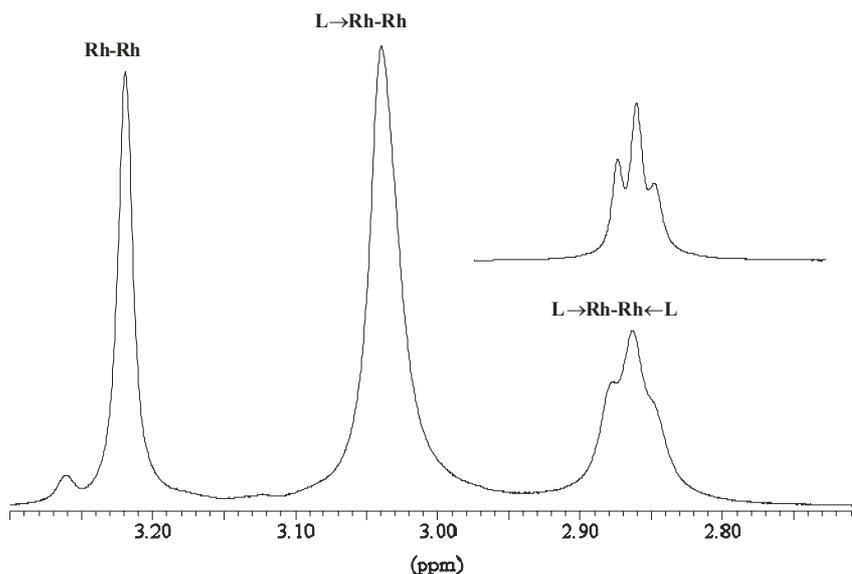


Abbildung 1-3: Ausschnitt eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums der Methoxysignale des Moshersäureanteils in **Rh\*** in Gegenwart eines Phenylselenenylalkanderivates als Liganden; freier **Rh\***-Komplex (links), 1:1-Addukt (Mitte) und 2:1-Addukt (rechts) in einem molaren Mengenverhältnis **L** : **Rh\*** von 1,3 : 1; das hinzugefügte Signal des 2:1-Adduktes wurde dem Resolution Enhancement unterworfen; in CDCl<sub>3</sub> und bei 215 K.

Zwei verschiedene Ligandaustausch-Mechanismen, „Switch“ und „Replacement“, sind identifiziert worden, deren Auftreten vom molaren Verhältnis der beiden Adduktbestandteile abhängig ist. „Switch“-Gleichgewichte treten bei molaren Mengenverhältnissen von 1:1 auf (Rhodium-Überschuss); an diesen Gleichgewichten sind 1:1- und 2:1-Addukte sowie noch freie **Rh\***-Komplexmoleküle beteiligt, die aus Gründen der begrifflichen Konsistenz auch „0:1-Addukte“ genannt werden können. Anders bei den „Replacement“-Gleichgewichten, die bei einem Ligandenüberschuss (molares Verhältnis > 2:1) existieren. Hier gibt es nur 2:1-Addukte sowie überschüssige Ligandmoleküle.

### 1.1.3 Bestimmung der Absolutkonfiguration mit Hilfe chiraler Hilfsstoffe

Im Laufe der letzten 30 Jahre gab es viele Forschergruppen, die sich mit der Bestimmung der Absolutkonfiguration mit Hilfe chiraler Hilfsstoffe beschäftigt haben.

MOSHER und DALE<sup>45</sup> publizierten im Jahre 1973 die Bestimmung der Absolutkonfiguration unter Verwendung des CDA-Verfahrens. Das auf chirale sekundäre Alkohole angewandte Verfahren basiert auf der Beobachtung der chemischen Verschiebungsdifferenzen, welche die diastereomeren Esterderivate der untersuchten Alkohole mit den CDA-Säuren (Mandel-, O-Methylmandel- und  $\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ -trifluormethylphenyllessigsäure) erfuhren.

Die MOSHER-Methode wurde in den nachfolgenden Jahren auf verschiedenen Aspekte und deren Grenzen hin untersucht. S. YAMAGUCHI<sup>46, 47</sup> kombinierte die von MOSHER initiierte Methode zur Vermessung der diastereomeren MTPA-Ester mit chiralen Verschiebungsreagenzien (CLSR) wie Eu(fod)<sub>3</sub>, um die NMR-Signale komplizierter Strukturen zu separieren. Dieses Verfahren wurde mit Erfolg auf Biaryl-derivate<sup>48</sup>, spirocyclische Alkohole<sup>49</sup> und bicyclische sekundäre Carbinole<sup>50</sup> angewendet.

H. KAKISAWA<sup>51, 52, 53</sup> verwendete die Mosher-Säure zur Bestimmung der Absolutkonfiguration mariner Terpenoide. Durch die hohe Auflösung eines 500 MHz-NMR-Gerätes und unter Zuhilfenahme der 2D-NMR-Spektroskopie gelang es ihm auch die kleinsten diastereomeren Effekte, z.B. diejenigen, die sich über ein ganzes Cholestangerüst erstrecken, <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch zu erfassen und die Bestimmung von Konfiguration und Konformation dieser Substanzen ohne Probleme durchzuführen.

Empirische Regeln, wie die Mosher-Regel, verlieren infolge des Fortschritts der Messtechnik zunehmend an Bedeutung, da sie letztlich doch nur auf sehr spezielle und einfache Systeme einigermaßen verlässliche Aussagen hinsichtlich der Konformation und Konfiguration liefern können. Außerdem erlaubt die immer ausgereifere Messtechnik den Einsatz von NMR-spektroskopisch unempfindlicheren Heterokernen als chirale Messsonden. Diese weisen durch ihren breiteren Bereich der chemischen Verschiebungen eine höhere Empfindlichkeit gegenüber der Änderung ihrer elektronischen Umgebung auf als sie von den Protonen her bekannt ist.

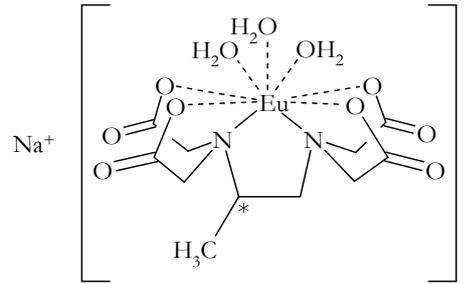
Noe<sup>54</sup> setzte in den 80er Jahren zur Bestimmung der Absolutkonfiguration die <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie ein, da der <sup>13</sup>C-Kern mit einem chemischen Verschiebungsbereich von ca. 230 ppm empfindlicher auf Änderungen seiner elektronischen Umgebung reagiert. Dabei wird in der Regel

eine stärkere Aufspaltung der Diastereomerensignale mit einer sauberen Basislinientrennung beobachtet. Auch andere Heterokerne,  $^{15}\text{N}$ <sup>55</sup> und  $^{31}\text{P}$ <sup>56,57</sup> (Bereich der chemischen Verschiebung von ca. 1000 ppm)<sup>58</sup> wurden zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit genutzt. Bei Beachtung hinreichend langer  $T_1$ -Relaxationszeiten (Spin-Gitter- oder longitudinale Relaxationszeiten) des jeweiligen Kerns gibt die Integration der Signale das Diastereomerenverhältnis korrekt wieder. Für die von MOSHER vorgestellten fluorierten Derivatisierungsreagenzien<sup>11,12</sup> (siehe Abschnitt 1.1.1) bietet sich zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses (e. e.) auch die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie an; als alleinige Sonde zur Bestimmung der Absolutkonfiguration ist sie aber unzuverlässig<sup>51</sup>.

Zur Bestimmung der Absolutkonfiguration mit Hilfe chiraler Solvationsreagenzien bedarf es nicht nur einer genauen Kenntnis der Absolutkonfiguration des CSA, sondern vor allen Dingen des Mechanismus der Adduktbildung. Die allgemeine Bedingung zur chiralen Erkennung sind Drei-Punkt-Wechselwirkungen<sup>16,59</sup> („three points of interaction“). Die Herkunft der Nichtäquivalenz der chemischen Verschiebung kann meistens aus dem konformativen Verhalten der diastereomeren Addukte gefolgert werden und dieses dann die Bestimmung der Absolutkonfiguration ermöglichen.

Die erste Anwendung der CSA-Methode basierte auf dem Amin (R)-(+)- $\alpha$ -Naphthylethylamin (1968) zur Untersuchung von Alkylarylcarbinolen<sup>60</sup>. PIRKLE gelang es auch hierfür eine schlüssige Erklärung von  $\pi$ -Wechselwirkungen der aromatischen Gruppen und Wasserstoffbrücken zwischen der Amino- und der Hydroxygruppe zu finden. Später wurde dieses Konzept jedoch revidiert. Eine Korrelation zwischen 1-Phenylethylamin und einer Reihe von  $\alpha$ -substituierten Propionsäureamiden zeigten SNATZKE *et al.*<sup>61</sup>.

Zur Bestimmung der Absolutkonfiguration durch CLSR fand man in den 80er Jahren spezielle Substanzgruppen wie z.B.  $\beta$ -Heteroarylalaninderivate<sup>62</sup> oder phenylsubstituierte Chalconepoxide<sup>63</sup>, die einige sichere Korrelationen aufwiesen. K. KABUTO und Mitarbeitern gelang es, das in wässriger Lösung einsetzbare CLSR (R)- oder (S)-[1-Methyl-1,2-propandiamintetraacetato]-europium(III) ( $\text{Na}^+[\text{Eu}(\text{R- oder N-pdta})(\text{H}_2\text{O})_3]$ ) zu entwickeln, das inzwischen zur Bestimmung der Absolutkonfiguration von  $\alpha$ -Aminosäuren und  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren<sup>64, 65, 66, 67</sup> eingesetzt werden kann (Schema 1-10).



Schema 1-10: Struktur des [1-Methyl-1,2-propandiaminetetraacetato]-europium(III) ( $\text{Na}^+[\text{Eu}(\text{R- oder } N\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_3]$ ).

Insgesamt gilt es aber festzustellen, dass die Bestimmung von Absolutkonfigurationen über NMR-Messungen schwierig und problematisch bleibt. Es werden nicht nur Substrate bekannter Konfiguration in enantiomerenreiner Form benötigt, sondern auch eine genügend große Anzahl an Substraten, um eine ausreichende Verlässlichkeit empirischen Regeln zu gewährleisten. Im Falle des Zustandekommens einer solchen Regel gilt diese dann nur in dem speziellen System der untersuchten Substanzklasse. Die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen lagen überwiegend als racemische Gemische vor, sodass man sich deshalb in den Ausnahmefällen nur auf die Bestimmung von Enantiomerenüberschüssen beschränkt hat.

## 2 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit knüpft an die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von S. ROCKITT<sup>38</sup> an, der die Bestimmung der Enantiomerenreinheit mit Hilfe der Dirhodiummethode (vgl. Abschnitt 1.1.2.3) auf einige Xanthin-, Phosphorthionat- und Selenidderivate ausgedehnt hat.

Es werden folglich die von S. ROCKITT<sup>38</sup> optimierten Bedingungen der Probenvorbereitung für diese Untersuchungen übernommen und, falls nicht anders erwähnt, als Standardverfahren bei allen Verbindungen angewendet.

Auf Anfragen mehrerer Synthetiker und derer Bereitstellung von Verbindungen soll die Effektivität der Dirhodiummethode vor allem auf weitere Phosphorverbindungsgruppen wie Phosphinsulfide **1-11**, Phospholen- und Phospholanchalkogenide **12-26** und **27**, mono- und bifunktionale Phosphoroxide **28-31** und **32-35**, Phosphine **36-46** und sekundäre Phosphinoxide **47-52** untersucht werden, aber auch auf Stickstoffverbindungen wie die chiralen mesoionischen Triazol- und Tetrazolderivate **53-60**.

Dabei sollen diese zum Teil noch nicht veröffentlichten Verbindungen zuerst mit Hilfe der NMR-Spektroskopie eindeutig zugeordnet und anschließend auf deren chirale Erkennung hin getestet werden. Die Untersuchungen umfassen die NMR-spektroskopischen Messungen des <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P- und des <sup>77</sup>Se-Kerns (letzterer falls vorhanden) bei allen Phosphorverbindungen **1-52** und die Messungen des <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>14</sup>N-, <sup>15</sup>N- und des <sup>17</sup>O-Kerns bei den Stickstoffverbindungen **53-60**.

## 3 Methodisches

### 3.1 NMR-Standardprozedur der Dirhodiummethode

Alle zu untersuchenden Substanzen wurden einer Standardprozedur unterworfen, die folgende präparative Bedingungen beinhaltet und NMR-Experimente mit einschloss:

- Die zu untersuchenden Substanzen wurden mit und ohne Komplexzusatz NMR-spektroskopisch untersucht, wobei die Lösungsmittelbedingungen so weit wie möglich konstant gehalten wurden (Substratkonzentration und Additivmenge).
- Zur chiralen Erkennung der zu untersuchenden Liganden **L** wurde das von S. ROCKITT<sup>38</sup> empfohlene molare Mengenverhältnis **L** : **Rh\*** von 1 : 1<sup>A</sup> übernommen.
- Es wurden folgende 1D- und 2D-NMR-Experimente benutzt: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-COSY, gs-HMBC, DEPT und gs-HMQC (bei 9,7 Tesla) bzw. gs-HSQC-EDIT (bei 11,74 Tesla). In schwierigeren Fällen der Signalzuordnung mussten Zusatzexperimente wie z.B. <sup>31</sup>P, NOE-Differenz-Spektroskopie sowie einige Entkopplungsexperimente (<sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P} oder selektive <sup>1</sup>H{<sup>1</sup>H}) angewendet werden. Alle Experimente sind mit Standard Bruker Software bzw. eigens im Arbeitskreis optimierten Pulsprogrammen durchgeführt worden.
- Je nach Dringlichkeit einer Messung bzw. der momentanen Messkapazität der Institutspektrometer wurde auf einem der beiden NMR-Geräte gemessen und anschließend der feldstärkeabhängige Parameter (die Dispersion  $\Delta\nu$ , in Hz) rechnerisch auf 11,74 Tesla angeglichen.

Abweichungen dieser Experimentreihe bzw. Messungen außerhalb des eigenen Institutes sind zusätzlich in den entsprechenden Abschnitten beschrieben.

Die genauen Bedingungen der Probenvorbereitung sind in dem entsprechenden Kapitel 6.3 dargestellt.

---

<sup>A</sup> Dieses Verhältnis entspricht einem experimentellem Optimum zwischen der eingesetzten Menge an dem zu vermessenem Liganden und der Ausprägung der  $\Delta\nu$ -Werte.

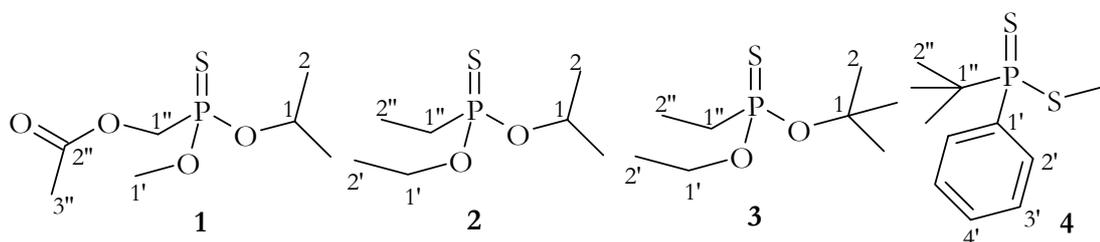
## 4 Chirale Erkennung verschiedener Phosphor- und Stickstoffverbindungen mit Hilfe der Dirhodiummethode

### 4.1 Chirale Phosphinsulfide als Adduktliganden

Die folgende Untersuchung der Phosphinsulfidderivate **1-11** mit Hilfe der Dirhodiummethode ist eine Erweiterung der bereits von S. ROCKITT<sup>38</sup> begonnenen und vorgestellten<sup>39</sup> Untersuchung an dieser Substanzklasse. Hierbei geht es aber nicht nur um die Feststellung des Potentials dieser Methode zur chiralen Erkennung an diesen Substanzen, sondern es wird auch auf spezielle Fragen zu bestimmten Verbindungen dieser Substanzgruppe eingegangen, z.B. die genaue Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses und mögliche Unterscheidbarkeit der einzelnen Enantiomere in den Dirhodiumaddukten. Die für diese Untersuchung zur Verfügung gestellten Substanzen und vorgelegten Fragestellungen stammten aus der gleichen Kooperation mit J. OMELANCZUK *et al.*<sup>68</sup>.

#### 4.1.1 Chirale Erkennung einiger racemischer Phosphinsulfidderivate

Es sollen die Phosphinsulfidderivate **1-4** auf ihre Eignung bei der chiralen Erkennung mit Hilfe der Dirhodiummethode hin untersucht werden (Schema 4-1).



Schema 4-1: Strukturen von Essigsäure-(*P*-isopropoxy)-(*P*-methoxy)-thiophosphorylmethylester (**1**), Ethyl-phosphonothionsäure-(*O*-ethylester)-(*O*-isopropylester) (**2**), Ethyl-phosphonothionsäure-(*O*-*tert.*-butylester)-(*O*-ethylester) (**3**) und *tert.*-Butylphenyl-*S*-methyl-phosphinodithionat (**4**).

Die Verbindungen **1-4** wurden der Standardprozedur, wie sie in dem Abschnitt 3.1 beschrieben ist, unterworfen. Die eindeutige Zuordnung der spektroskopischen Daten der freien Liganden **1-4** erfolgte unter Zuhilfenahme einiger Entkopplungsexperimente ( $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  und selektive  $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ ) und ist im experimentellen Teil im Abschnitt 6.5.1 bis 6.5.4 dokumentiert.

Beim nichtracemischen *tert.*-Butylphenyl-*S*-methyl-phosphinodithionat (**4**) ist im Abschnitt 4.1.3 noch zusätzlich die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses dargestellt.

##### 4.1.1.1 Adduktbildung mit Rh\*

Die in Gegenwart des Dirhodiumkomplexes **Rh\*** erhaltenen spektroskopischen Daten von **1-4** wurden eindeutig zugeordnet und in Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2 dokumentiert.

Tabelle 4-1:  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) und Kopplungskonstanten  $^J(^1\text{P}, \text{H})$  darunter in Klammern mit und ohne Dirhodiumkomplex **Rh\***, Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) der chiralen Phosphate **1-4**; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla.

	1	1→Rh*	2	1→Rh*	3	1→Rh*	4	1→Rh*	4→Rh*
	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\Delta\delta$
H-1	4,86 (10,4)	+0,30/+0,28 (9,6/9,6)	4,82 (11,0)	+0,32/+0,31 (10,1/10,1)	–	–	2,24 (13,2)	–	+0,20/+0,17 (13,1/13,1)
H-2a	1,34 (~0)	+0,07/+0,06 (~0/~0)	1,30 (~0)	+0,07/+0,02 (~0/~0)	1,54 (0,5)	+0,12/+0,09 (~0/~0)	–	–	–
H-2b	1,31 (~0)	+0,04/0,00 (~0/~0)	1,28 (~0)	+0,11/+0,10 (~0/~0)	–	–	–	–	–
H-1(a) bzw. H-3'	3,74 (13,6)	+0,07/+0,03 (13,7/13,9)	4,18 (10,2)	+0,21/+0,17 (9,1/9,1)	4,17 (10,2)	+0,29/+0,26 (10,2/10,3)	7,48 (~3,3)	–	n.d.
H-1b' bzw. H-4'	–	–	4,03 (9,1)	+0,19/+0,18 (9,4/9,4)	4,02 (10,2)	+0,21/+0,17 (10,2/10,3)	7,50 (~2,1)	–	-0,09/-0,11 (1,5/1,5)
H-2'	–	–	1,30 (~0)	-0,04/-0,01 (~0/~0)	1,32 (~0)	-0,05/-0,11 (~0/~0)	8,06 (12,5)	–	+0,29/+0,25 (12,5/12,5)
H-1(a)''	4,46 (5,5)	+0,26/+0,21 (5,5/5,5)	1,92 (16,1)	+0,2/+0,2 (15,7/15,7)	1,92 (0,9)	+0,22/+0,19 (~0/~0)	–	–	–
H-1b''	4,44 (5,6)	+0,22/+0,18 (3,4/3,4)	–	–	1,88 (0,6)	+0,22/+0,19 (~0/~0)	–	–	–
H-2'' bzw. H-3''	2,14 (~0)	-0,06/-0,07 (~0/~0)	1,17 (22,2)	-0,11/-0,12 (22,3/22,3)	1,16 (22,6)	-0,14/-0,15 (21,8/21,7)	1,23 (18,5)	–	+0,15/+0,15 (19,0/19,0)
P-1	87,0	+3,0 <sub>4</sub> /+2,9 <sub>6</sub>	100,7	+3,4/+3,3	93,1	+4,1/+3,8	112,8	–	+12,1 <sup>a)</sup>

a) Signalverbreiterung durch Koaleszenz (33,9 Hz Halbwertsbreite).

Tabelle 4-2:  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) und Kopplungskonstanten  $^nJ(^{31}\text{P}, \text{H})$  darunter in Klammern mit und ohne Dirhodiumkomplex **Rh\***, Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) der chiralen Phosphate **1-4**; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla.

	<b>1</b>		<b>1→Rh*</b>		<b>2</b>		<b>2→Rh*</b>		<b>3</b>		<b>3→Rh*</b>		<b>4</b>		<b>4→Rh*</b>	
	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$
C-1	72,6 (6,7)	+1,9 <sub>1</sub> /+1,8 <sub>9</sub> (7,4/7,4)	70,9 (7,2)	$2,8_3/2,7_5$ (7,9/7,7)	93,6 (10,4)	-7,9/-8,0 (11,0/11,1)	12,2 (12,2)	+0,6/+0,5 (2,9/2,9)								
C-2a	23,9 (3,6)	-0,1 <sub>4</sub> /-0,1 <sub>1</sub> <sup>b</sup> (3,6/3,6)	23,8 (3,6)	+0,2 <sub>4</sub> /0,2 <sub>1</sub> <sup>b</sup> (3,6/3,6)	30,3 (4,4)	+0,2/+0,1 (4,0/4,0)	-	-								
C-2b	23,5 (5,8)	+0,0 <sub>1</sub> /-0,0 <sub>1</sub> <sup>b</sup> (5,5/5,8)	23,6 (5,8)	+0,1 <sub>4</sub> /+0,1 <sub>2</sub> <sup>b</sup> (5,5/6,0)	-	-	-	-								
C-1'	52,9 (6,2)	+0,9/+0,8 (6,7/6,7)	61,9 (7,0)	+1,7/+1,6 (7,2/7,2)	62,4 (6,7)	+1,5/+1,4 (6,7/6,7)	130,6 (69,1)	n.d.								
C-2'	-	-	16,1 (7,2)	-0,1 <sub>6</sub> /-0,1 <sub>9</sub> (7,3/7,5)	16,2 (7,1)	-0,2 <sub>6</sub> /-0,3 <sub>4</sub> (7,7/7,7)	133,1 (9,6)	+0,8/+0,5 (9,7/9,6)								
C-3' bzw. C-3''	$20,6$ (~0)	$-0,1_7/-0,1_8$ (~0/~0)	-	-	-	-	128,0 (12,0)	+0,3/+0,2 (12,3/11,9)								
C-4'	-	-	-	-	-	-	131,6 (3,1)	+0,4/+0,3 (3,0/2,9)								
C-1''	63,0 (137,0)	-0,9 <sub>6</sub> /-1,0 <sub>2</sub> (130,8/130,8)	28,3 (114,2)	-1,4 <sub>1</sub> /-1,4 <sub>2</sub> (107,2/107,4)	30,3 (116,2)	-1,7/-1,8 (107,4/107,6)	38,6 (51,3)	+0,9/+0,9 (48,0/48,0)								
C-2''	169,8 (7,7)	+0,3 <sub>2</sub> /+0,3 <sub>0</sub> (7,0/7,2)	6,9 (5,3)	-0,5 <sub>7</sub> /-0,5 <sub>9</sub> (7,0/7,0)	7,2 (5,7)	-0,7 <sub>0</sub> /-0,6 <sub>8</sub> (8,0/8,0)	25,0 (1,9)	+0,3/+0,3 (1,7/1,7)								

a) Überschusskomponente (links) und Unterschusskomponente (rechts) des nichtracemischen Phosphats **4**.

b) Die Adduktisignale der diastereotopen Isopropyl-Methylgruppen können gegeneinander vertauscht sein.

#### 4.1.1.2 Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$

Die Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  stellt die Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der im  $\mathbf{L} \rightarrow \mathbf{Rh}^*$ -Addukt komplexierten Liganden und den Werten der chemischen Verschiebungen der freien Liganden  $\mathbf{L}$  dar.

Die hier gemessenen  $\Delta\delta$ -Werte der Verbindungen **1-4** stehen in Übereinstimmung mit bisherigen Erkenntnissen, die im Zusammenhang mit anderen Liganden gemacht wurden<sup>23-25, 33-41</sup>. Im Falle des  $^1\text{H}$ -NMR-Kerns werden kleine  $\Delta\delta$ -Werte beobachtet ( $< |0,4|$  ppm), für den  $^{13}\text{C}$ -Kern ( $< |8,0|$  ppm) und  $^{31}\text{P}$ -Kern ( $< |13|$  ppm), vgl. Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2. Diese Tatsache entspricht unseren Erwartungen, wenn man den unterschiedlich großen chemischen Verschiebungsbereich der Kerne und folglich deren unterschiedlich starke Empfindlichkeit gegenüber Veränderungen ihrer elektronischer Umgebung berücksichtigt.

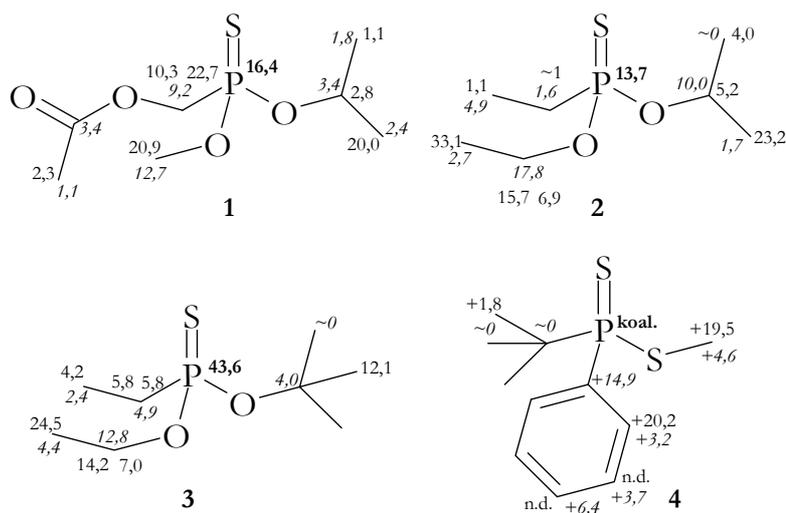
Bei anderen bisher untersuchten Substanzklassen findet man positive Verschiebungsdifferenzen ( $\Delta\delta$ ), wenn die betreffenden Atome relativ nahe der Komplexierungsstelle liegen. Sie lassen sich auf durch chemische Bindungen übertragene induktive Einflüsse zurückführen. Negative Werte sind an weiter entfernten Atomen anzutreffen und werden vermutlich durch Anisotropieeffekte der Moshersäurereste verursacht.

S. ROCKITT<sup>38</sup> stellte bereits bei seinen Untersuchungen fest, dass die Komplexierungsstelle von (P=S)-Verbindungen mit dem Dirhodiumkomplex  $\mathbf{Rh}^*$  der Schwefel ist. Die an der Adduktbildung wirkende HOMO-LUMO-Interaktion zwischen Komplex und Ligand wird im wesentlichen durch das nichtbindende Orbital des monovalenten Schwefelatoms als das HOMO bereitgestellt. Diese Interpretation wurde durch *ab initio* (HARTREE-FOCK STO-3G) und semiempirische (AM1) Berechnungen einiger strukturverwandter Phosphinsulfide unterstützt.

Unter Einbeziehung des Schwefels als der Komplexierungsstelle lässt sich der Trend des Vorzeichenwechsels der  $\Delta\delta$ -Werte auch auf unsere Struktursysteme anwenden.

#### 4.1.1.3 Dispersionseffekte $\Delta\nu$ und chirale Erkennung

Die Phosphinsulfide **1-4** bilden mit  $\mathbf{Rh}^*$  kinetisch instabile Komplexe. Folglich handelt es sich bei den beobachteten chemischen Verschiebungen um gewichtete Mittelwerte der korrespondierenden Verschiebungen sowohl der freien als auch der im Addukt vorliegenden Liganden. Die in Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2 aufgeführten und zur besseren Übersicht in Schema 4-2 dargestellten Dispersionseffekte  $\Delta\nu$  stellen Differenzen der Signale der Adduktdiastereomere dar, die aus einer nicht enantiomerenreinen Substanz in Gegenwart des Dirhodiumkomplexes  $\mathbf{Rh}^*$  entstehen und zur Signalverdoppelungen führen.



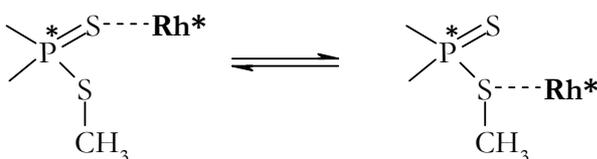
Schema 4-2:  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Dispersionseffekte  $\Delta\nu$  (in Hz) der Verbindungen **1-4**; Werte für den  $^{13}\text{C}$ -Kern wurden kursiv und für den  $^{31}\text{P}$ -Kern fett gekennzeichnet; koal.: nicht detektierbar aufgrund Koaleszenz; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla.

Die in Schema 4-2 dargestellten Dispersionseffekte  $\Delta\nu$  zeigen deutlich, dass für fast jeden Kern der vorliegenden Verbindungen chirale Erkennung möglich ist.

Dabei sind erstaunlich starke Unterschiede in den Dispersionseffekten  $\Delta\nu$  der im freien Liganden vorliegenden diastereotopen  $^1\text{H}$ -Kerne zu erkennen:

<b>1</b>	H-2	1,1 und 20,0 [Hz]	H-1''	10,3 und 22,7 [Hz]
<b>2</b>	H-2	4,0 und 23,2 [Hz]	H-1'	6,9 und 15,7 [Hz]
<b>3</b>	H-1'	7,0 und 14,2 [Hz]		

Als beste Sonde zur chiralen Erkennung bietet sich hierbei der  $^{31}\text{P}$ -Kern an, der  $\Delta\nu$ -Werte von ca. 14-44 Hz und immer scharfe Signale aufweist. Die bei Verbindung **4** auftretende Koaleszenz ist im Vergleich zu anderen Verbindungen der Substanzklasse sehr ungewöhnlich und deutet wahrscheinlich auf ein Konkurrenzgleichgewicht mit beiden Schwefelatomen als Komplexierungsstelle hin.

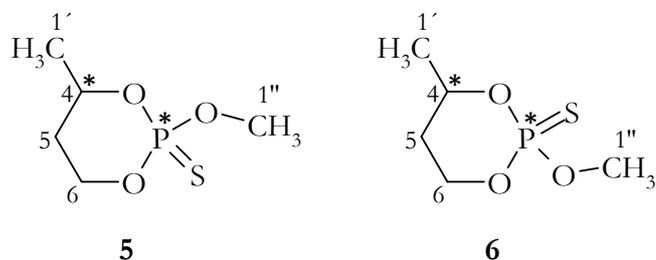


Schema 4-3: Schematische Darstellung des Konkurrenzgleichgewichtes der Adduktbildung von **4** mit  $\text{Rh}^*$ .

Verbindungen ähnlicher Struktur ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  und  $\text{O-CH}_3$  statt  $\text{X} = \text{S-CH}_3$ )<sup>38</sup> weisen bei gleichen Messbedingungen keine Koaleszenzverbreitungen auf.

#### 4.1.2 Vergleich zweier cyclischer schwefelhaltiger Phosphate 5 und 6

Zwei Substanzen der beschriebenen Substanzklasse wurden auf ihre Enantiomerenreinheit hin untersucht. Es sollte sich um zwei diastereomere Thionophosphate mit folgenden Molekülstrukturen handeln (Schema 4-4):



Schema 4-4: Strukturen zweier Diastereomere des 2-(O-Methyl)-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-sulfids (**5** und **6**).

Die beiden Sulfide wurden der Standardprozedur, wie sie in dem Abschnitt 3.1 beschrieben ist, unterworfen. Die eindeutige Zuordnung der spektroskopischen Daten der freien Liganden **5** und **6** erfolgte unter Zuhilfenahme der NOE-Differenz-Spektroskopie und wird im experimentellen Teil im Abschnitt 6.5.5 und 6.5.6 dokumentiert.

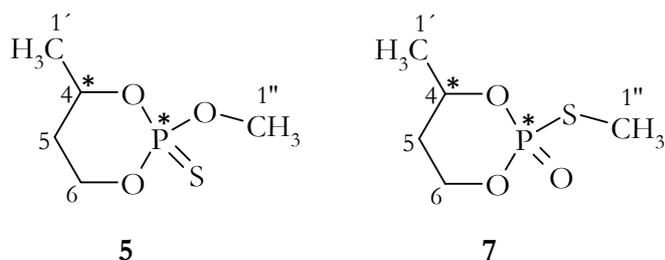
##### 4.1.2.1 Bestimmung der Strukturisomerie von 5 und 6

Ein Vergleich der NMR-Spektren beider Substanzen (siehe auch Tabelle 4-4 und Tabelle 4-5) lässt mit Ausnahme der Methoxygruppe und des Phosphoratoms nur geringfügige Unterschiede erkennen. Die gravierenden Unterschiede der genannten Ausnahmen werden in der Tabelle 4-3 festgehalten.

Tabelle 4-3: Unterschiede ausgewählter NMR-Signale der beiden Derivate **5** und **6**; chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm und Kopplungskonstanten  ${}^nJ({}^{31}\text{P},\text{X}-1'')$  in Hz; in  $\text{CDCl}_3$  und bei Raumtemperatur.

		<b>5</b>		<b>6</b>	
		$\delta$	${}^nJ({}^{31}\text{P},\text{X}-1'')$	$\delta$	${}^nJ({}^{31}\text{P},\text{X}-1'')$
${}^1\text{H-NMR}$	H-1''	3,78	13,6	2,35	14,7
${}^{13}\text{C-NMR}$	C-1''	54,0	5,0	11,0	3,8
${}^{31}\text{P-NMR}$	P-2	64,7	–	22,0	–

Durch den starken Unterschied der chemischen Verschiebungen  $\delta$  bei allen drei Kernen ist deutlich zu erkennen, dass es sich bei dem Isomer von **6** nicht um ein 2-(O-Methyl)-phosphorinan-2-sulfid-Derivat handeln kann, sondern um ein 2-(S-Methyl)-phosphorinan-2-oxid-Derivat **7**. Es liegen hier demnach keine Diastereomere, sondern Strukturisomere vor (Schema 4-5).



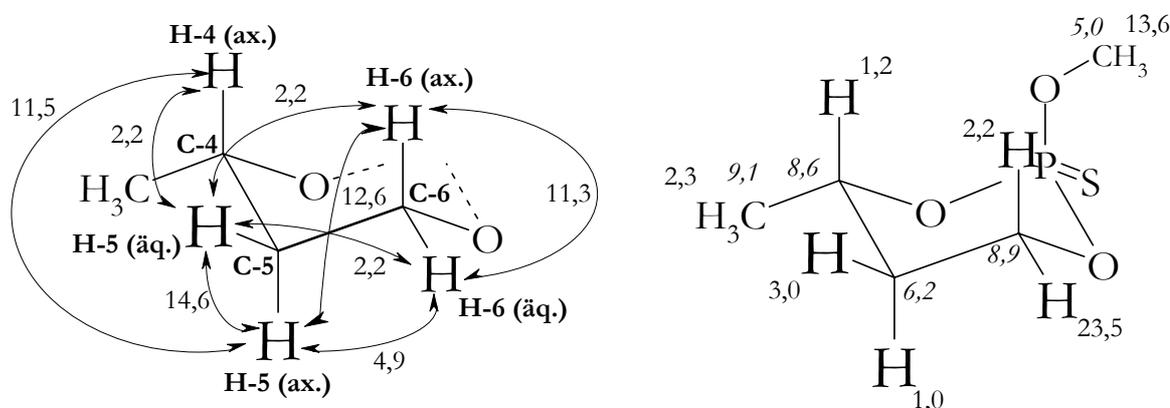
Schema 4-5: Die beiden Strukturisomere 2-(*O*-Methyl)-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-sulfid (**5**) und 2-(*S*-Methyl)-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-oxid (**7**).

Die Probe von Verbindung **5** enthält einen geringen Anteil eines Isomers, bei dem es sich tatsächlich um das Diastereomer **6** handelt. Es kann mit Hilfe der drei Kerne detektiert werden und es ergibt sich zu einem Mengenverhältnis **5** : **6** von ca. 9 : 1. Die Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses wurde entsprechend der in Abschnitt 4.1.3 durchgeführten Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses vollzogen. Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 4-4 und Tabelle 4-5 dargestellt.

In Verbindung **7** dagegen lässt sich ein weiteres Diastereomer nicht erkennen, wohl aber beide Diastereomere **5** und **6**, die in einem sehr geringen Anteil vorhanden sind (Mengenverhältnis von **7** : **5** : **6** entspricht 122 : 3,3 : 1) und nur durch die intensivitätsstärksten Signale der Methoxygruppe eindeutig zu bestimmen sind.

#### 4.1.2.2 Bestimmung der Relativkonfigurationen von **5** und **7**

Die Bestimmung der Relativkonfiguration des C-4-Zentrums beider Verbindungen wird durch Korrelation der aus den NMR-Spektren erhaltenen Kopplungskonstanten durchgeführt. Für das Derivat **5** werden in Schema 4-6 die benötigten Kopplungskonstanten (in Hz) exemplarisch dargestellt.



Schema 4-6: Schematische Darstellungen des 2-(*O*-Methyl)-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-sulfids (**5**) mit den  $^1\text{H},^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten (links) und  $^{31}\text{P},\text{X}$ -Kopplungskonstanten (rechts) in Hz; für  $\text{X} = ^{13}\text{C}$  sind die Werte kursiv dargestellt.

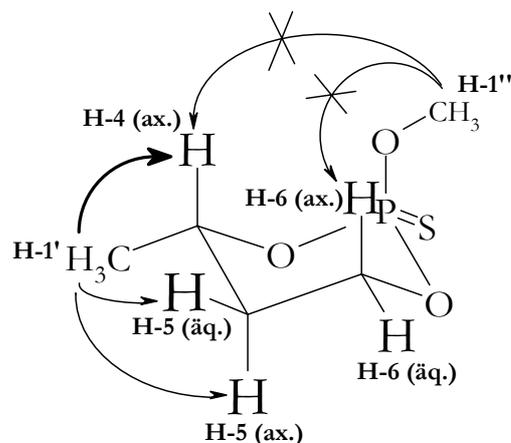
Das NMR-Signal des H-4-Protons, das nach 1. Ordnung ausgewertet werden kann, weist zwei stark unterschiedliche  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten von 11,5 Hz und 2,2 Hz auf (Schema 4-6, links). Laut der KARPLUS-Beziehung entsprechen diese Werte sehr gut den Kopplungen vicinaler Protonen mit den Torsionswinkeln von ca.  $180^\circ$  und ca.  $60^\circ$ , was wiederum in einem cyclohexan-analogen Struktursystem nur auf die axiale Substitutionsposition zutrifft. Als Vergleich kann die Position des H-5 (ax.) zu den beiden H-6-Protonen herangezogen werden, da diese Protonen in nahezu gleichen Torsionswinkeln zueinander stehen und Kopplungskonstanten gleicher Größenordnungen aufweisen. Als Gegenbeispiel sei auch noch das Signal des H-5 (äq.) zu erwähnen, das sogar zu allen drei Protonen [H-4, H-6 (ax.) und H-6 (äq.)] nahezu gleiche Kopplungskonstanten von 2,2 Hz aufweist, was auch auf einen nahezu gleichen Torsionswinkel von ca.  $60^\circ$  deutet und dessen äquatoriale Position verifiziert.

Ein weiterer Beweis für die axiale Position des H-4-Protons lässt sich auch anhand der  $^{31}\text{P}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten finden. Die in Oxaphosphirane äquatorial stehenden Protonen besitzen immer eine höhere Kopplungskonstante zum Phosphor als die axial stehenden<sup>69</sup>. Dabei liegen die Kopplungskonstanten  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H} \text{ (ax.)})$  im Bereich von 1-6 Hz und die  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H} \text{ (äq.)})$  im Bereich von 20-32 Hz.

Dies entspricht genau der Darstellung in Schema 4-6, rechts. H-4 mit  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H-4}) = 1,2 \text{ Hz}$  ist unverwechselbar in die axiale Position einzustufen, vergleichbar mit H-6 (ax.), im krassen Gegensatz zu dem H-6 (äq.) mit  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H-6 (äq.)})$  von 23,5 Hz.

Unter Zuhilfenahme der NOE-Differenz-Spektroskopie wurde weiterhin versucht die Relativkonfiguration der beiden Methylsignale zu bestimmen. Dabei wurden in der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie die Methylprotonen nacheinander selektiv entkoppelt und die Differenzspektren aufgenommen. Durch die Anwendung des Entkopplerpulses auf das selektierte NMR-Signal wird in der NOE-Differenz-Spektroskopie der Kern-Overhauser-Effekt ausgenutzt, der die Signalintensitäten der zu dem selektierten Proton in Dipol-Dipol-Wechselwirkung (DD) stehenden Nachbarprotonen ansteigern lässt. Durch anschließende Differenzbildung des neu aufgenommenen Spektrums mit dem nicht entkoppeltem Spektrum und Integration der Signale wird der Intensitätsgewinn der in DD-Wechselwirkung stehenden Signale erkennbar. Unbeeinflusste Protonensignale kompensieren sich zu Null und das selektierte Signal wird negativ (das Integral wird in der Praxis zu -100% kalibriert).

Diese Untersuchung führt bei beiden Verbindungen **5** und **7** zum gleichen Ergebnis, das im folgenden Schema 4-7 dargestellt wird:



Schema 4-7: Kern-Overhauser-Effekte in Verbindung **5**, gekennzeichnet mit Pfeilen. Durchgestrichene Pfeile weisen darauf hin, dass keine DD-Wechselwirkungen gefunden wurden.

In beiden Verbindungen weisen die H-1'-Protonen wie erwartet starke DD-Wechselwirkungen zu dem H-4-Protonen auf (vicinale Position), aber auch DD-Wechselwirkungen zu den beiden H-5-Protonen mit nahezu gleicher Intensität ist zu erkennen. Das Vorhandensein der (H-1')-(H-5(ax.))- und das Fehlen der (H-1')-(H-6(ax.))-Wechselwirkung lässt sich nur mit der äquatorialen Position der Methylgruppe begründen, was zum wiederholten Male die axiale Position von H-4 bestätigt.

Es konnten keine DD-Wechselwirkungen zwischen den H-1''-Protonen und den H-4(ax.)- bzw. den H-6(ax.)-Protonen gefunden werden. Dies ist aber kein Beweis dafür, dass die Methoxygruppe am Phosphor in der äquatorialen Position steht. Denn in der axialen Position ist jene die günstigste Konformation, bei der die Methylgruppe am Sauerstoff zu dem Ringsystem abgewandten Seite weist. Selbst bei einer ungehinderten Rotation um die P-O-Bindung verbleiben die H-1''-Protonen in nur einem verhältnismäßig kurzen Zeitintervall in der Nähe der H-4(ax.)- bzw. der H-6(ax.)-Protonen. Es ist deshalb durchaus erklärbar, dass Methoxysignale keine DD-Wechselwirkungen zu den genannten Protonen zeigen, wodurch sich die Bestimmung der Relativkonfiguration des P-2-Zentrums mit dieser Analysemethode nicht durchführen lässt.

Verbindungen **5** und **6** wurden bereits von ELIEL *et al.*<sup>70</sup> untersucht. Er fand bei axialer Position der Methoxygruppe einen  $\delta$ -Wert der <sup>31</sup>P-chemischen Verschiebung von 64,1 Hz und bei äquatorialer Position einen  $\delta$ -Wert von 66,1 Hz. Im Rahmen der Messungenauigkeiten der digitalen Auflösung und des Kalibrierungsstandards stimmt unser gemessener  $\delta$ -Wert der <sup>31</sup>P-chemischen

Verschiebung von 64,7 Hz für Verbindung **5** und von 67,6 Hz für Verbindung **6** gut überein, sodass wir die von ELIEL *et al.*<sup>70</sup> dargestellte Relativkonfiguration übernehmen (Schema 4-7).

Unter Betrachtung des sterischen Anspruchs der beteiligten funktionellen Gruppen (-S-Me und P=O) und der Bevorzugung eines cyclohexananalogen Ringsystems zur Lenkung eines sterisch anspruchsvollen Substituenten in die äquatoriale Position, liegt die Vermutung nahe, dass die in Verbindung **7** enthaltene P=O-Gruppe ebenfalls in der äquatorialen Position steht. Leider konnten keine Literaturangaben für Verbindung **7** gefunden werden und selbst seitens des Herstellers der Verbindung (J. OMELANCZUK *et al.*<sup>68</sup>) konnten bis zum Abschluss dieser Niederschrift keine klärenden Angaben geliefert werden.

#### 4.1.2.3 Adduktbildung mit Rh\* und Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$

Die in Gegenwart des Dirhodiumkomplexes **Rh\*** erhaltenen spektroskopischen Daten von **5-7** wurden eindeutig zugeordnet und in Tabelle 4-4 und Tabelle 4-5 dokumentiert.

Die hier dargestellten  $\Delta\delta$ -Werte der Verbindungen **5-7** stehen in Übereinstimmung mit bisherigen Erkenntnissen, die im Zusammenhang mit anderen Liganden gemacht wurden (vgl. Abschnitt 4.1.1.2). Im Falle des <sup>1</sup>H-NMR-Kerns werden kleine  $\Delta\delta$ -Werte beobachtet (< |0,6| ppm), für den <sup>13</sup>C-Kern (< |3,7| ppm) und <sup>31</sup>P-Kern (< |28,5| ppm), vgl. Tabelle 4-4 und Tabelle 4-5.

Tabelle 4-4:  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) und Kopplungskonstanten  $^nJ(^3\text{P},^1\text{H})$  in Klammern mit und ohne Dithiodiumkomplex **Rh\***, Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) und Dispersionsseffekte  $\Delta\nu$  (in Hz) der chiralen Phosphate **5-7**; das molare Mengenverhältnis von **5** : **6** liegt bei 10,9 : 1; in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla; n.d.: nicht detektierbar infolge Komplexität des Signals und/oder Überlappung.

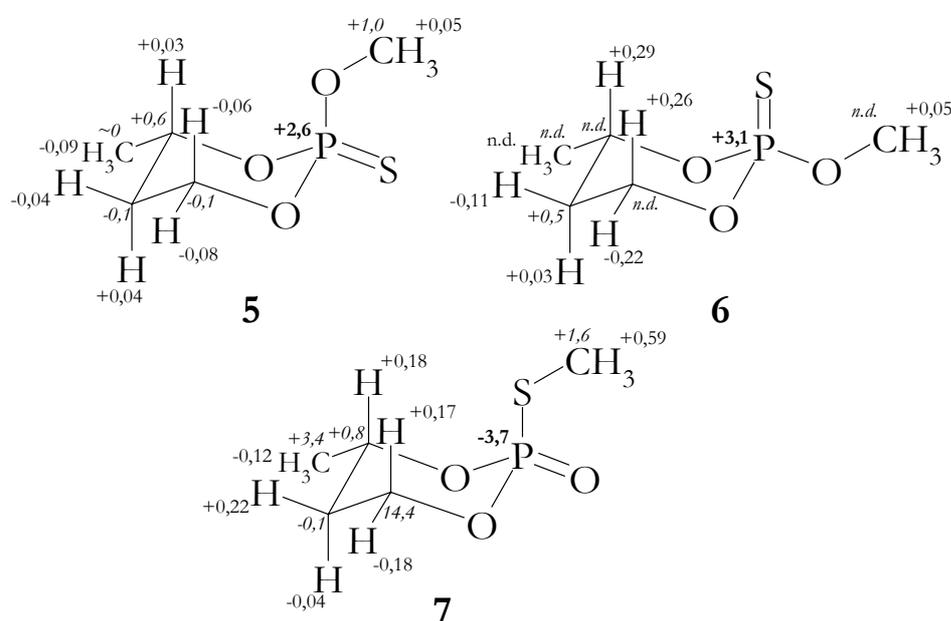
	<b>5</b>		<b>5</b> → <b>Rh*</b>		<b>6</b>		<b>6</b> → <b>Rh*</b>		<b>7</b>		<b>7</b> → <b>Rh*</b>			
	$\delta$	$^nJ(^3\text{P},^1\text{H})$	$\delta$	$^nJ(^3\text{P},^1\text{H})$	$\Delta\delta$	$\Delta\nu$	$\delta$	$^nJ(^3\text{P},^1\text{H})$	$\Delta\delta$	$\Delta\nu$	$\delta$	$^nJ(^3\text{P},^1\text{H})$	$\Delta\delta$	$\Delta\nu$
H-4 (ax.)	4,63 (1,2)	4,66/4,64 (1,9/1,9)	+0,03/+0,01	11,3	4,81 (4,4)	5,10/5,09 (~2,5/~2,5)	+0,29/+0,28	3,8	4,59 (2,2)	4,77/4,75 (2,1/2,1)	+0,18/+0,16	13,5		
H-5 (ax.)	2,08 (1,0)	2,12/2,11 (~0,8/~0,8)	+0,04/+0,03	1,9	1,97 (0,8)	2,00/2,00 (~0/~0)	+0,03/+0,03	~0	2,04 (0,7)	2,01/2,00 (~0/~0)	-0,03/-0,04	6,0		
H-5 (äq.)	1,75 (3,0)	1,71/1,70 (2,9/2,5)	-0,04/-0,05	3,3	1,86 (2,7)	1,75/1,75 (<3/<3)	-0,11/-0,11	~0	1,77 (2,3)	1,99/1,98 (2,2/2,2)	+0,22/+0,21	42,7		
H-6 (ax.)	4,39 (2,2)	4,36/4,33 (2,6/2,7)	-0,03/-0,06	16,2	4,55 (5,5)	4,81/4,78 (~2,6/~2,6)	+0,26/+0,23	16,2	4,39 (2,3)	4,56/4,51 (2,5/2,5)	+0,17/+0,12	24,4		
H-6 (äq.)	4,30 (23,5)	4,24/4,22 (22,6/22,6)	-0,06/-0,08	13,2	4,32 (n.d.)	4,18/4,10 (n.d./26,5)	-0,14/-0,22	38,2	4,38 (~25,5)	4,22/4,20 (26,2/26,1)	-0,16/-0,18	4,7		
H-1'	1,41 (2,3)	1,35/1,32 (2,2/2,2)	-0,06/-0,09	11,8	1,39 (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	1,40 (2,3)	1,30/1,28 (2,5/2,5)	-0,10/-0,12	13,5		
H-1''	3,78 (13,6)	3,83/3,82 (13,7/13,7)	+0,05/+0,04	3,8	3,86 (13,7)	3,91/3,89 (14,4/14,4)	+0,05/+0,03	10,4	2,35 (14,7)	2,94/2,93 (14,0/14,0)	+0,59/+0,58	4,5		

Tabelle 4-5:  $^{13}\text{C}$ - und  $^3\text{P}$ -chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) und Kopplungskonstanten  $^nJ(^3\text{P}, \text{H})$  in Klammern mit und ohne Dirhodiumkomplex **Rh\***. Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) und Dispersionsseffekte  $\Delta\nu$  (in Hz) der chiralen Phosphate **5-7**; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla; n.d.: nicht detektierbar infolge Komplexität des Signals und/oder Überlappung.

	<b>5</b>		<b>5→Rh*</b>		<b>6</b>		<b>6→Rh*</b>		<b>7</b>		<b>7→Rh*</b>	
	$\delta$ $^nJ(^3\text{P}, ^{13}\text{C})$	$\delta$ $^nJ(^3\text{P}, ^{13}\text{C})$	$\Delta\delta$ $\Delta\nu$	$\delta$ $^nJ(^3\text{P}, ^{13}\text{C})$	$\delta$ $^nJ(^3\text{P}, ^{13}\text{C})$	$\delta$ $^nJ(^3\text{P}, ^{13}\text{C})$	$\Delta\delta$ $\Delta\nu$	$\delta$ $^nJ(^3\text{P}, ^{13}\text{C})$	$\delta$ $^nJ(^3\text{P}, ^{13}\text{C})$	$\Delta\delta$ $\Delta\nu$	$\delta$ $^nJ(^3\text{P}, ^{13}\text{C})$	$\Delta\delta$ $\Delta\nu$
C-4	76,4 (8,6)	77,0/76,9 (8,4/8,4)	+0,6/+0,5 4,3	75,7 (5,8/5,8)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)	n.d. n.d.	77,4 (7,7/7,7)	78,2/78,1 (7,9/8,2)	+0,8/+0,7 15,3		
C-5	33,2 (6,2)	33,2/33,1 (6,5/6,5)	0/-0,1 ~0	33,5 (6,0/6,0)	34,0/34,0 (6,0/6,0)	+0,5/+0,5 ~0		33,3 (6,5/6,5)	33,3/33,2 (6,7/7,0)	0/-0,1 4,8		
C-6	67,5 (8,9)	67,5/67,4 (9,4/9,4)	0/-0,1 11,0	66,5 (5,5/5,5)	n.d. (n.d.)	n.d. n.d.		65,0 (7,0/7,0)	68,4/68,3 (7,2/6,7)	+3,4/+3,3 14,4		
C-1'	22,4 (9,1)	22,2/22,1 (8,6/8,6)	-0,2/-0,3 ~0	22,0 (8,4/8,4)	22,0/22,0 (~8,6/~8,6)	0/n.d. ~0		22,2 (9,1/9,1)	22,1/22,0 (+8,9/+8,9)	-0,1/-0,2 3,1		
C-1''	54,0 (5,0)	55,0/55,0 (5,0/5,5)	+1,0/+1,0 2,3	55,1 (5,8/5,8)	55,1/n.d. (n.d.)	+1,0/n.d. n.d.		11,0 (3,8/3,8)	12,6/12,5 (3,8/2,6)	+1,6/+1,5 13,9		
P-1	64,7 -	67,3/67,0 -	+2,6/+2,3 7,3	67,6 -	70,7/70,6 -	+3,1/+3,0 28,5		22,0 -	18,3/18,3 -	-3,7/-3,7 ~4 <sup>a)</sup>		

a) Starke Signalverbreiterung durch Koaleszenz; Halbwertsbreite des Signals beträgt 17,7 Hz.

Unter Einbeziehung des Schwefels als der Komplexierungsstelle lässt sich der in Abschnitt 4.1.1.2 beschriebene Trend des Vorzeichenwechsels der  $\Delta\delta$ -Werte nur bedingt auf unsere Struktursysteme erweitern. Die in Schema 4-8 dargestellten Komplexierungsverschiebungen  $\Delta\delta$  der Verbindungen **5** und **6** sind für die Atome P-2, H-1'' und C-1'' noch positiv, aber bereits Kerne gleicher Entfernung zum Schwefel wie die C-4 und C-6 in **5** bzw. die beiden H-6 Atome in **6** weisen alternierende Vorzeichen auf. Der Grund hierfür könnte in der großen Entfernung dieser Atome von drei Bindungen zur Bindungsstelle sein, sodass Anisotropieeffekte der Mosher-säurereste bereits ihren Einfluss auf diese ausüben können. Durch die Phosphatgruppe in den Molekülsystemen gibt es keine Atome über zwei Bindungen vom Schwefel entfernt, die man zum Vergleich hinzuziehen könnte.



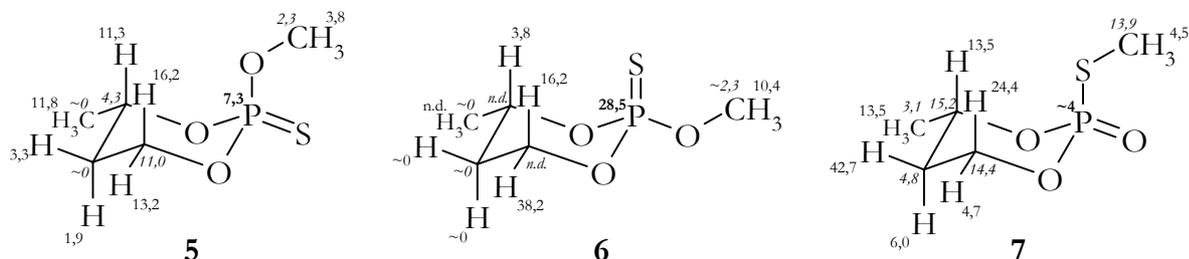
Schema 4-8:  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Komplexierungsverschiebungen  $\Delta\delta$  (in ppm) der Verbindungen **5-7**; Werte für den  $^{13}\text{C}$ -Kern wurden kursiv und für den  $^{31}\text{P}$ -Kern fett gekennzeichnet; n.d.: nicht detektierbar; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla.

Aufgrund des geringen molaren Mengenverhältnisses der Unterschusskomponente **7** zu **6** (1 : 10,9) sind viele Signale von **7** durch Überlappung mit den Signalen von **6** nicht detektierbar und fehlen somit in der Auswertung dieses Sachverhalts.

Bei Verbindung **7** muss auf die negative Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  des Phosphors von -3,7 Hz hingewiesen werden. Diese Besonderheit, die bis jetzt in keinen P=S-Verbindungen aufgetreten ist und auch in keinen der noch in weiteren Kapiteln dieser Arbeit untersuchten P=X-Verbindungen (X = Halogen) auftreten wird, tritt nur bei den Phosphinen auf, die im Abschnitt 4.4 untersucht werden, und da ist der Phosphor selbst die Komplexierungsstelle.

#### 4.1.2.4 Dispersionseffekte $\Delta v$ und chirale Erkennung

Die in Tabelle 4-4 und Tabelle 4-5 aufgeführten und zur besseren Übersicht in Schema 4-9 dargestellten Dispersionseffekte  $\Delta v$  zeigen deutlich, dass für die meisten Kerne der vorliegenden Verbindungen chirale Erkennung möglich ist.

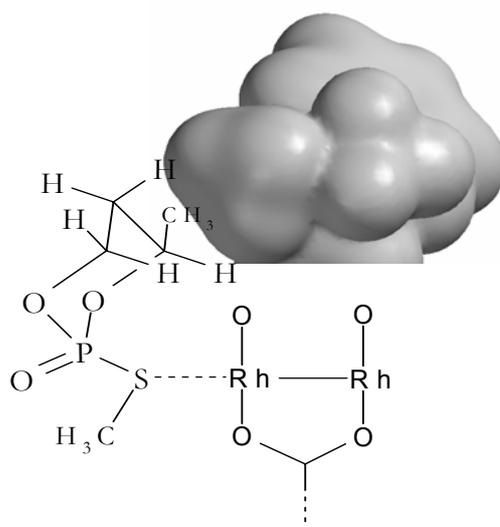


Schema 4-9:  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Dispersionseffekte  $\Delta v$  (in Hz) der Verbindungen **5-7**; Werte für den  $^{13}\text{C}$ -Kern wurden kursiv und für den  $^{31}\text{P}$ -Kern fett gekennzeichnet; n.d.: nicht detektierbar; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla.

Die Dispersionswerte  $\Delta v$  der H-4-, H-1'- und H-6-Protonen der Verbindung **5** (zur Kennzeichnung siehe Schema 4-7) liegen alle im Bereich von 11,3-16,2 Hz, was auf einen relativ gleichen Abstand zum Schwefel als der Adduktbindungsstelle und somit zum Wirkungsbereich der Mosher'säurereste des Dirhodiumkomplexes hindeutet. Die weiter entfernten H-5-Protonen mit den niedrigeren  $\Delta v$ -Werten von 1,9-3,3 Hz entsprechen den Erwartungen.

Auf Grund zu geringer Konzentration der Verbindung **6** in der Messprobe und der Überlappung mit den Signalen des Hauptbestandteils der Verbindung **5** konnten nur wenige Dispersionswerte  $\Delta v$  erkannt werden, die für eine genaue Adduktbindungsanalyse nicht ausreichen. Der hohe  $\Delta v$ -Wert des  $^{31}\text{P}$ -Kerns von 28,5 Hz (vergleichbar mit 7,3 Hz bei **5**) erhärtet aber die Annahme des Schwefels als Bindungsstelle mit einem elektrophilen Angriff des Dirhodiumkomplexes in der axialen Position. Der höhere sterische Anspruch in der axialen Bindung resultiert in der stärkeren Unterscheidbarkeit der Adduktdiastereomere.

In Verbindung **7** sind erstaunlich starke Unterschiede in den Dispersionseffekten  $\Delta v$  der im freien Liganden vorliegenden diastereotopen  $^1\text{H}$ -Kerne zu erkennen. Die  $\Delta v$ -Werte der Protonen der dem Schwefel zugewandten Molekülseite (siehe Schema 4-9) liegen im Bereich von 13,5-42,7 Hz und deren  $\Delta\delta$ -Werte sind alle positiv (+0,17 bis +0,22 ppm), die der abgewandten Seite dagegen liegen im Bereich von 4,7-6,0 Hz und besitzen alle negative  $\Delta\delta$ -Werte. Es kann hier also von einer Seitendifferenzierung des Adduktbildungsmechanismus gesprochen werden, bei dem **Rh\*** den elektrophilen Angriff in der axialen Position ausführt (Schema 4-10).



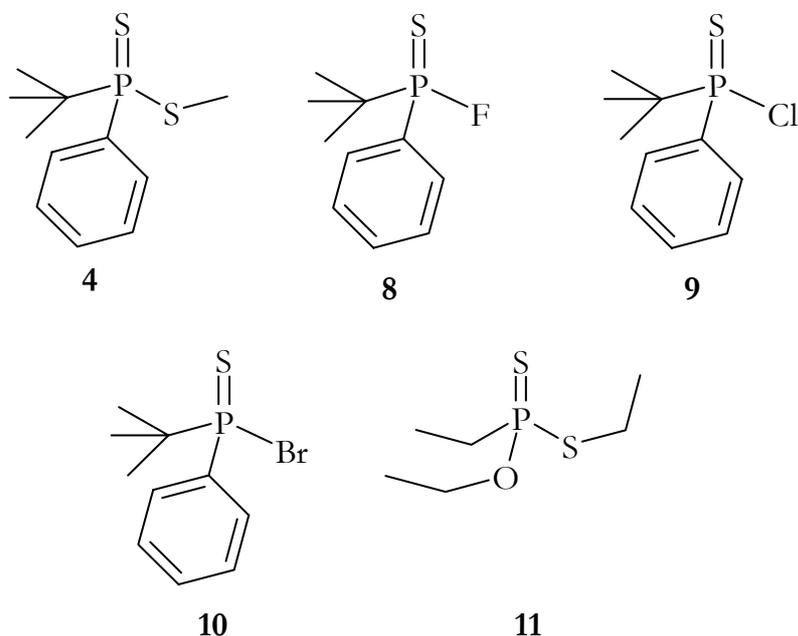
Schema 4-10: Schematische Darstellung der sterischen Wechselwirkung zwischen dem Ringsystem des 2-(*S*-Methyl)-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorin-2-oxids (**7**) und den Moshersäureresten des Dirhodiumkomplexes **Rh\***; aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur ein Moshersäureteil in der raumfüllenden Präsentation dargestellt.

Die bereits in Abschnitt 4.1.2.2 vorgeschlagene und in Schema 4-10 dargestellte äquatoriale Position der P=O-Gruppe lässt sich aber mit Hilfe der spektroskopischen Daten des **7**→**Rh\***-Adduktes nicht unbedingt bestätigen. Für die axiale Position des Schwefels spricht die Seitendifferenzierung der Adduktbildung mit Bevorzugung einer weichen Lewis-Base als Elektronendonator. Die P=O-Gruppe als harte Lewis-Base ist da weniger geeignet (siehe Abschnitt 4.2 und Abschnitt 4.3). Gegen eine P=O-Gruppe als Bindungsstelle spricht ebenfalls der negative  $\Delta\delta$ -Wert des  $^{31}\text{P}$ -Kerns, der bei allen P=O-Verbindungen (siehe Abschnitt 4.2 und Abschnitt 4.3) und selbst mit einem Schwefelatom am Phosphor gebunden (siehe Verbindung **28**) immer positiv bleibt. Ein negativer  $\Delta\delta$ -Wert des  $^{31}\text{P}$ -Kerns wurde aber bei P–S-Verbindungen ebenfalls noch nie beobachtet und das Koaleszenzphänomen des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals, auch wenn nicht so extrem, ist für eine P=O-Gruppe normal. Dieses könnte aber auch durch den hohen sterischen Anspruch der Adduktbildung mit daraus resultierender ungünstigen HOMO-LUMO-Überlappung herrühren.

Auf Grund all dieser Argumente kann die relative Konfiguration an P, die in Schema 4-9 angegeben ist, als die wahrscheinlichere angesehen werden.

### 4.1.3 Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses optisch aktiver Phosphinsulfide

Als nächstes soll das genaue Enantiomerenverhältnis mehrerer optisch aktiver Phosphor-thionatderivate bestimmt werden (Schema 4-11).



Schema 4-11: Strukturen von *tert.*-Butylphenyl-*S*-methylphosphinothionat (**4**), des *tert.*-Butylphenylphosphinofluorid-thionats (**8**), des *tert.*-Butylphenylphosphinochloridthionats (**9**) und des *tert.*-Butylphenylphosphinobromid-thionats (**10**) und *O,S*-Diethyl-ethylphosphonodithionats (**11**).

Verbindung **4** wurde bereits im Abschnitt 4.1.1 und die Verbindungen **8-11** wurden in racemischer Form bereits erfolgreich von S. ROCKITT<sup>38</sup> auf die chirale Erkennung mit Hilfe der Dirhodiummethode hin untersucht. Aus diesem Grunde wird auf eine wiederholte Aufnahme der spektroskopischen Daten der freien Liganden **8-11** verzichtet; vollständigshalber werden diese Daten aus der Dissertationsarbeit von S. ROCKITT<sup>38</sup> entnommen und dem experimentellen Teil (Abschnitt 6.5.7 bis 6.5.10) beigelegt.

Substanzen **8-11** wurden entsprechend dem Abschnitt 6.3 „Probenvorbereitung“ in Gegenwart des chiralen Dirhodiumkomplexes **Rh\*** gelöst und NMR-spektroskopisch an allen drei zur Verfügung stehenden Kernen (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C und <sup>31</sup>P) untersucht. Anschließend wurden ausgewählte Signale der aufgenommenen und prozessierten NMR-Spektren integriert und anhand der Werte das jeweilige Enantiomerenverhältnis bestimmt (Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2).

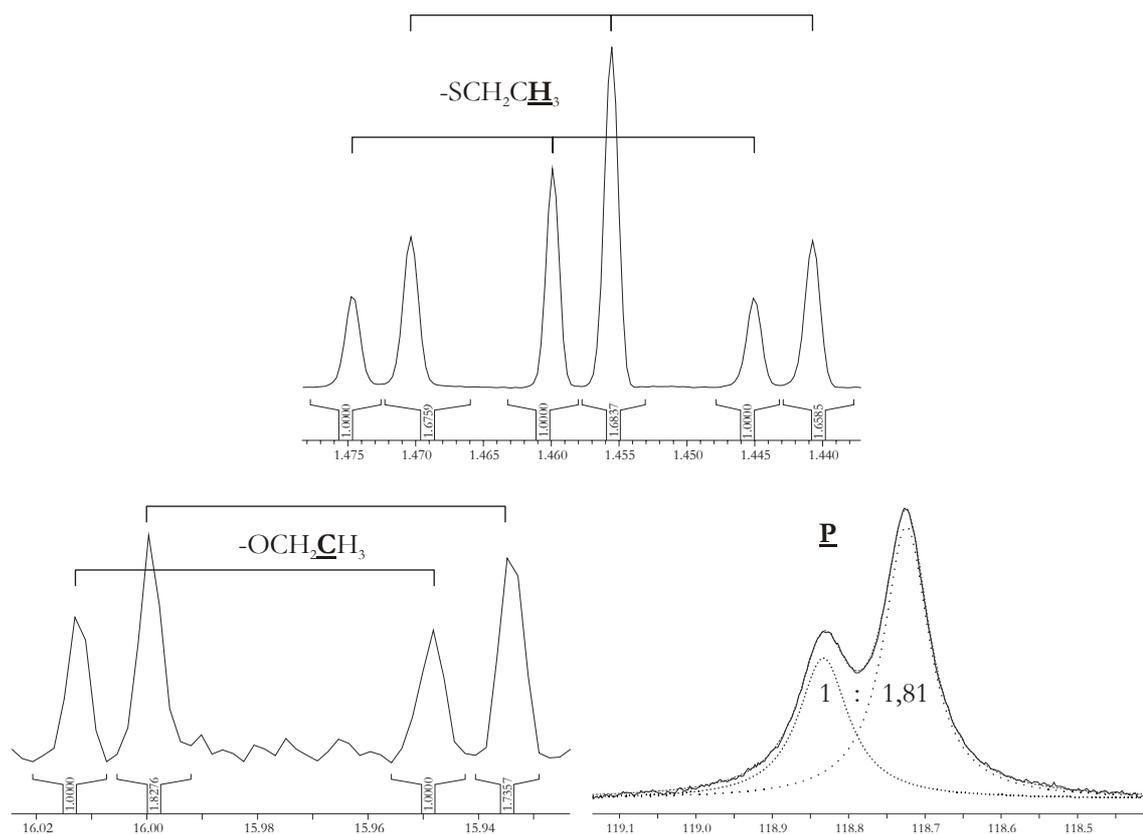


Abbildung 4-1: Ausgewählte NMR-Signale des *O,S*-Diethyl-ethylphosphonodithionats (**11**) in Gegenwart von **Rh\***;  $^1\text{H}$ -NMR-Signal von  $-\text{SCH}_2\text{CH}_3$  (oben) mit GB = 50% und LB = 1 Hz,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal von  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$  (links) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal (rechts) mit Dekonvolutions-Signalen (gepunktet); in  $\text{CDCl}_3$  und bei Raumtemperatur.

Das in Abbildung 4-1 oben dargestellte  $^1\text{H}$ -NMR-Signal ( $-\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ) des Phosphonodithionats **11** wurde aufgrund Überlappung der jeweiligen Aufspaltungspeaks dem „Resolution Enhancement“ (Lorentz-Gauss-Enhancement mit GB = 50% und LB = 1 Hz) unterworfen, um eine für die Integration wünschenswerte Grundlinientrennung zu erhalten. (Es sei erwähnt, dass dieses Verfahren die „wahren“ Intergrale nicht beeinflusst.) Die Integrationswerte der Teilsignale wurden unterhalb der Signale beigefügt. Jedes Teilsignalkonzept wurde auf das Signal des Enantiomers mit der geringeren Häufigkeit (linkes Teilsignal) kalibriert. Dadurch erkennt man dreimal das Enantiomerenverhältnis.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal ( $-\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ), in der Abbildung 4-1 links, besitzt bereits die gewünschte Grundlinientrennung und konnte ohne zusätzliche Signaloptimierung integriert werden. Die Kalibration erfolgte analog der Teilsignale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums.

Das stark überlappende  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal (Abbildung 4-1, rechts) ließ sich nicht bis zur Grundlinientrennung rechnerisch optimieren ohne eine extreme Abnahme des Signal-Rausch-Verhältnisses zu erzeugen. Aus diesem Grunde wurde die Dekonvolution angewendet, bei der zwei Signale so in den Überlappungsbereich gelegt und verändert werden, bis die Summe der

beiden Signale der Originalsignalform entspricht. Das daraus erhaltene Integrationsverhältnis der neuen Signale wurde im Spektrum hinzugefügt.

Das aus den drei Spektren erhaltene Integrationsverhältnis und somit das vorhandene Enantiomerenverhältnis der Substanz **11** wird auf  $1 : (1,67 \pm 0,02)$  bestimmt. Die in den Spektren auftretenden Abweichungen dieses Enantiomerenverhältnisses beruhen auf der unterschiedlichen Qualität der Spektren. Dabei wird das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als das mit der besten Qualität eingestuft und somit auch ein genaueres Ergebnis zugesprochen. Durch das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums sowie die relativ schlechte digitale Auflösung ist bei der Integration eine höhere Fehlerabweichung zu erwarten, die Methodik der Dekonvolution im Falle des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums ist am wenigsten genau.

Entsprechend dem Dithionat **11** wurden auch die Untersuchungen der Verbindungen **4** und **8-10** durchgeführt (Abbildung 4-2 exemplarisch für **9**).

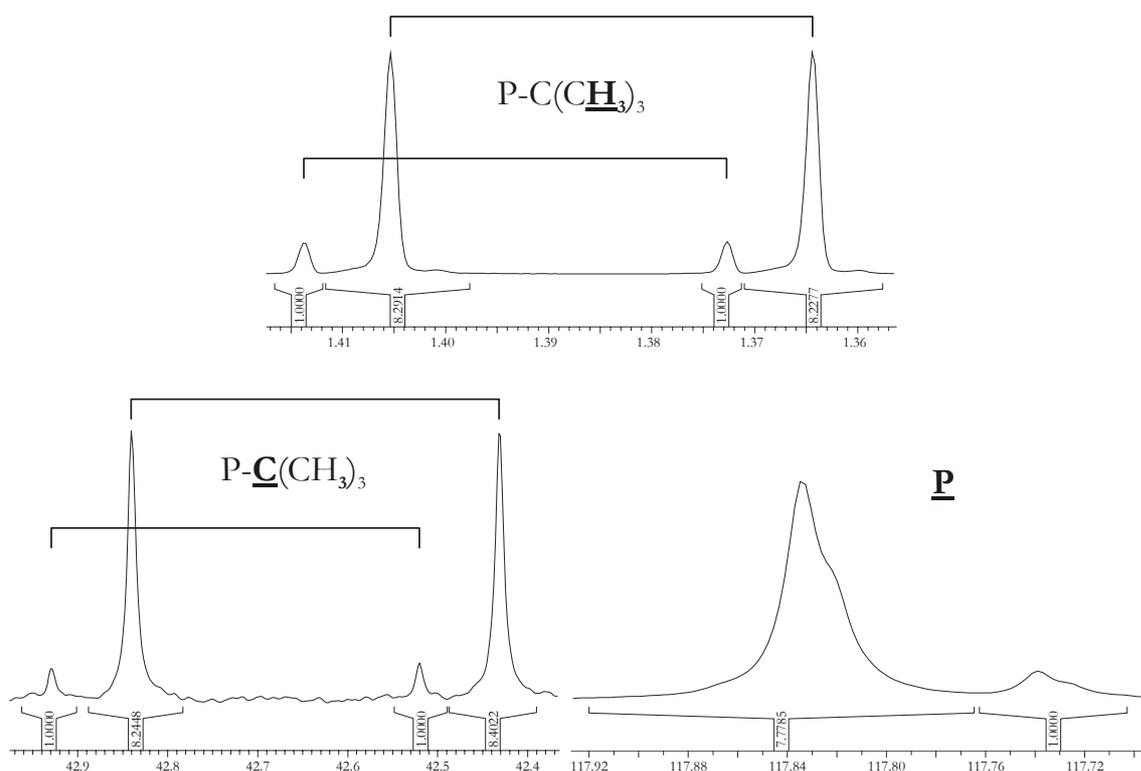


Abbildung 4-2: Ausgewählte NMR-Signale des *tert.*-Butylphenylphosphinochloridthionats (**9**) in Gegenwart von **Rh\***;  $^1\text{H}$ -NMR-Signal von  $\text{P-C}(\underline{\text{H}}\text{3})_3$  (oben) mit GB = 50% und LB = 1,3 Hz,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal von  $\text{P-C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$  (links) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal (rechts); in  $\text{CDCl}_3$  und bei Raumtemperatur.

Aus den drei NMR-Spektren ist wiederum eine erhebliche Ungenauigkeit des Enantiomerenverhältnisses zu erkennen. Aufgrund der besten Qualität des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums wird es auf  $1 : (8,25 \pm 0,05)$  festgelegt.

Damit wurden die Enantiomerenverhältnisse der Phosphorthionate **4** und **8-11** wie folgt bestimmt (Tabelle 4-6).

Tabelle 4-6: Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses der Phosphorthionate **4** und **8-11** aufgrund der NMR-Spektren. Zum Vergleich Drehwerte einiger Proben.

		Enantiomerenverhältnis				Enantiomerenverhältnis		
<b>4</b>	<sup>1</sup> H-NMR	1 : 1,01		<b>10</b>	<sup>1</sup> H-NMR	1 : 2,07	1 : (2,06 ± 0,02) (e.e. = 34,6% ± 0,2%)	
		1 : 1,03						
		1 : 1,02	1 : (1,02 ± 0,01) (e.e. = 1,0% ± 0,5%)			<sup>13</sup> C-NMR	1 : 1,80	
	<sup>13</sup> C-NMR	1 : 1,08					1 : 1,81	
	<sup>31</sup> P-NMR	n.d.				<sup>31</sup> P-NMR	1 : 2,05	
	$[\alpha]_D^{20}$	-81,5 (MeOH)			$[\alpha]_D^{20}$	-4,5 (MeOH)		
<b>8</b>	<sup>1</sup> H-NMR	1 : 1,05		<b>11</b>	<sup>1</sup> H-NMR	1 : 1,68		
		1 : 1,08	1 : (1,05 ± 0,02) (e.e. = 2,4% ± 1,0%)				1 : 1,68	
	<sup>13</sup> C-NMR	1 : 1,08					1 : 1,66	
	<sup>31</sup> P-NMR	1 : 1,05				<sup>13</sup> C-NMR	1 : 1,83	1 : (1,67 ± 0,02) (e.e. = 25,1% ± 0,6%)
		1 : 1,03					1 : 1,74	
	$[\alpha]_D^{21,7}$	-3,6 (MeOH)			<sup>31</sup> P-NMR	1 : 1,81		
<b>9</b>	<sup>1</sup> H-NMR	1 : 8,2 <sub>9</sub>						
		1 : 8,2 <sub>3</sub>						
		1 : 8,24	1 : (8,25 ± 0,05) (e.e. = 78,4% ± 0,1%)					
	<sup>13</sup> C-NMR	1 : 8,24						
		1 : 8,40						
	<sup>31</sup> P-NMR	1 : 7,7 <sub>8</sub>						
	$[\alpha]_D^{20}$	-10,9 (MeOH)						

Informationen über die Absolutkonfiguration der Phosphorthionate liegen nicht vor.

#### 4.1.4 Abschließende Ergebnisse

Die gemessenen  $\Delta\delta$ -Werte der Verbindungen **1-11** stehen in Übereinstimmung mit bisherigen Erkenntnissen<sup>23-25, 33-41</sup>, die im Zusammenhang mit anderen Liganden gemacht wurden.

Unter Einbeziehung des Schwefels als der Komplexierungsstelle lässt sich der Trend des Vorzeichenwechsels der  $\Delta\delta$ -Werte bei anderen bisher untersuchten Substanzklassen auch auf diese Struktursysteme anwenden.

Enantiotope Methylenprotonen in den freien Liganden **1-3** werden in den **L**→**Rh\***-Addukten zu diastereotopen Methylenprotonen mit erstaunlich starken Unterschieden in den Dispersionseffekten  $\Delta\nu$ .

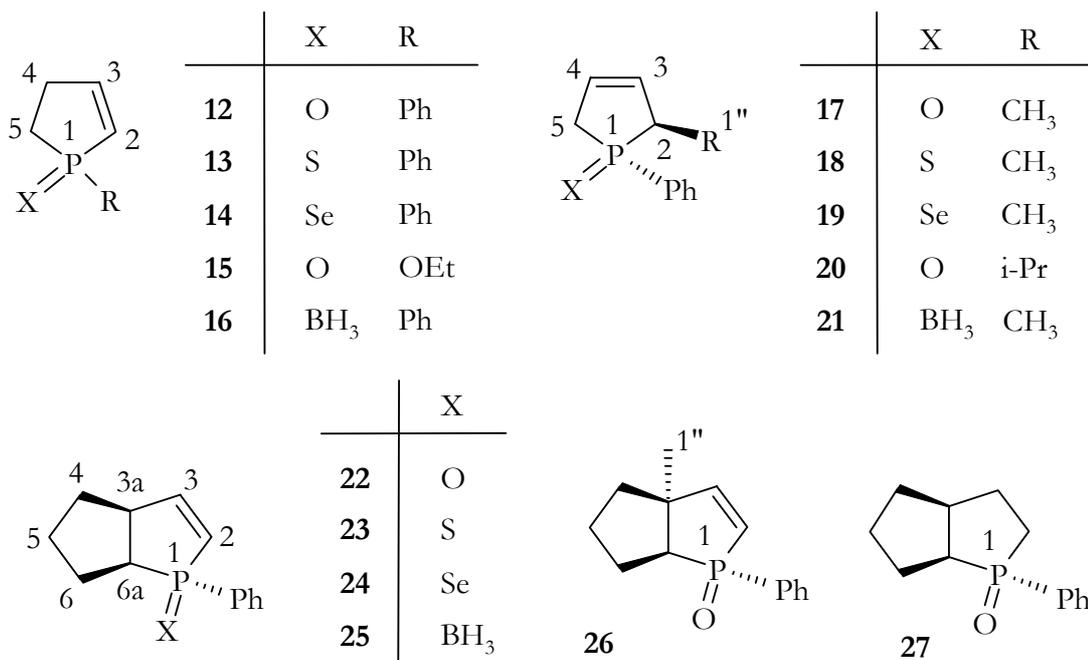
Der <sup>31</sup>P-Kern, der  $\Delta\nu$ -Werte von ca. 14-44 Hz und fast immer scharfe Signale aufweist, stellt sich als beste Sonde zur chiralen Erkennung heraus. Die bei Verbindung **4** auftretende Koaleszenz ist im Vergleich zu anderen Verbindungen der Substanzklasse sehr ungewöhnlich und deutet wahrscheinlich auf ein Konkurrenzgleichgewicht mit beiden Schwefelatomen als Komplexierungsstelle hin.

Die Bestimmung der Relativkonfiguration der cyclischen Phosphinsulfide **5-7** ist in Abwesenheit und Gegenwart von **Rh\*** ausführlich dargelegt worden.

Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses der untersuchten Phosphinsulfide **1-11** lässt sich mit Hilfe der Dirhodiummethode bis zu dem Grenzbereich von e.e. = 1,0% ± 0,5% (Verbindung **4**) wirkungsvoll einsetzen.

## 4.2 Chirale Phospholenchalkogenide als Adduktliganden

Die im vorigen Abschnitt 4.1 durchgeführte Untersuchung der Phosphinsulfidderivate **1-11** wird nun auf Phosphinchalkogenide (X= O, S und Se) erweitert. Für diese Untersuchung wurden die in Schema 4-12 dargestellten racemischen Substanzen **12-27** von K. M. PIETRUSIEWICZ *et al.*<sup>71</sup> zur Verfügung gestellt. Die Boranderivate **16**, **21** und **25**, obwohl keine Chalkogenide, sind auf Grund der Strukturverwandschaft mit in die Untersuchung aufgenommen worden.



Schema 4-12: Strukturen der racemischen Phospholenderivate **12-26** und des Phospholans **27**.

Die Verbindungen **12-27** wurden der Standardprozedur, wie sie in dem Abschnitt 3.1 beschrieben ist, unterworfen. Die spektroskopischen Daten der freien Liganden **12-27** können eindeutig zugeordnet werden und sind im experimentellen Teil im Abschnitt 6.5.11 bis 6.5.26 dokumentiert. Die Interpretation der Kopplungsmuster der <sup>1</sup>H-NMR-Signale auf Grund der skalaren Wechselwirkung zu den benachbarten <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-Kernen erweist sich dabei als sehr hilfreich: <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-Kopplungen können dabei durch 1D-Entkopplungsexperimente (<sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}) und selektive <sup>1</sup>H{<sup>1</sup>H}) separiert werden.

Abbildung 4-3 zeigt am Beispiel des 1-Phenyl-2-phospholen-1-selenids (**14**) die Interpretation der Kopplungsmuster der beiden H-5 Signale nach dem <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-Entkopplungsexperiment.

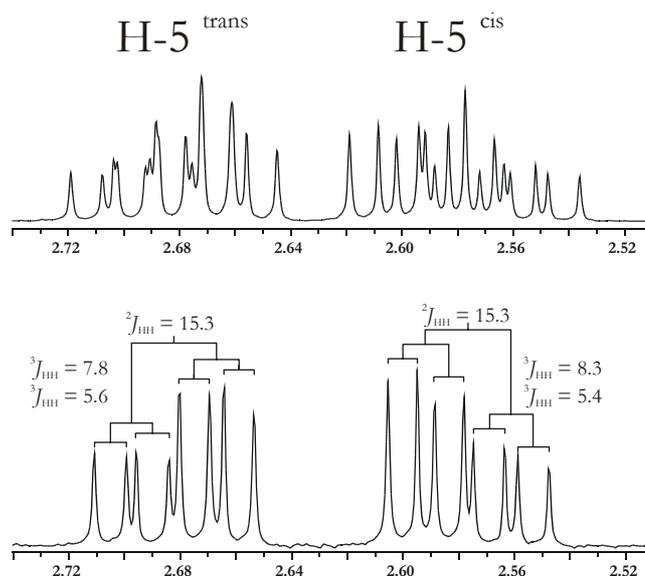


Abbildung 4-3: Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von H-5 (*trans* und *cis*) des 1-Phenyl-2-phospholen-1-selenids (**14**) (oben) und nach dem  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Entkopplungsexperiment (unten): in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla.

Alle chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Kerne als auch die  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten der gemessenen Substanzen liegen in Abhängigkeit des enthaltenen Chalkogenids in den jeweils erwarteten Bereichen<sup>69,72</sup>.

#### 4.2.1 Stereochemie der Phospholenderivate 22-26 und des Phospholanoxids 27

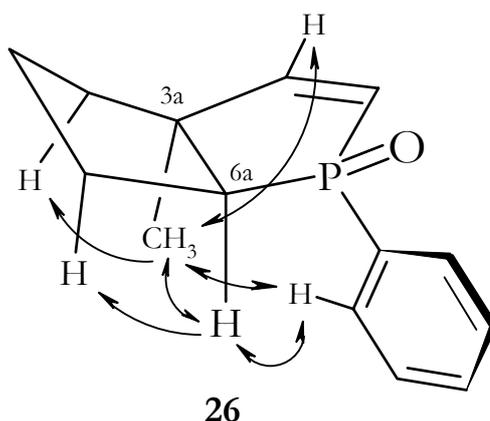
Die 2- und 3-Phospholencyclen sind mehr oder weniger planar, während das Phosphoratom tetraedrisch koordiniert ist<sup>73</sup>. Alle hier diskutierten Verbindungen **12-27** besitzen ein Chiralitätszentrum am Phosphoratom, Verbindungen **17-21** ein weiteres am Kohlenstoffatom C-2 und Verbindungen **22-27** besitzen zwei weitere Chiralitätszentren an den Kohlenstoffatomen C-3a und C-6a. Somit bestehen die Verbindungen **17-27** aus Diastereomeren und die Wasserstoffatome an deren Methylengruppen sind diastereotop und anisochron. Da alle Verbindungen racemisch in Bezug auf die Konfiguration des Phosphoratoms sind und die Verbindungen **17-27** synthesespezifisch diastereomerenrein vorliegen, ist die folgende Bestimmung der Stereochemie bezüglich der Konfiguration der C-Chiralitätszentren im Gegensatz zum P-Zentrum möglich, als auch eine eindeutige Zuordnung der diastereotopen Methylenprotonen.

$^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten über zwei Bindungen sind gute Sonden zur Bestimmung solcher Protonen<sup>73,74</sup>. Ein Vergleich der Absolutwerte der Kopplungskonstanten der H-5 Atome zeigt auch in der Tat, dass die Werte in der *cis*-Position bezüglich des Chalkogenatoms ( $\text{X}=\text{O}$ : 15-17 Hz;  $\text{X}=\text{S}$ : ca. 13 Hz;  $\text{X}=\text{Se}$ : ca. 12 Hz) größer sind als die Werte in der *trans*-Position ( $\text{X}=\text{O}$ : 6-7 Hz;  $\text{X}=\text{S}$ : ca. 7-8 Hz;  $\text{X}=\text{Se}$ : ca. 8 Hz). Dies lässt eine eindeutige Zuordnung dieser Protonen zu. Auf der anderen Seite stellt sich aber heraus, dass im Falle der *P*-Oxide ( $\text{X}=\text{O}$ ) die  $^1\text{H}$ -chemische

Verschiebung von *cis*-H-5 größer ist als von *trans*-H-5; diese Sequenz kehrt sich dann bei den *P*-Sulfiden und *P*-Seleniden (X=S und Se) um.

Die Stereochemie der 3-Phospholenderivate **17-21** kann in entsprechender Weise bestimmt werden: Die Kopplungskonstante über zwei Bindungen  $^2J(^{31}\text{P},\text{H}-2)$  entspricht ca. 6 Hz, was auf eine eindeutige *trans*-Orientierung schließen lässt; d.h. die Alkylgruppe ist immer *cis*-orientiert in Bezug auf das Chalkogenatom. Diese Untersuchung liefert die relative Konfiguration am C-2 in den Verbindungen **17-21**.

Die bicyclischen Verbindungen **22-27** beinhalten zusätzlich eine *cis*-Verknüpfung der beiden fünfgliedrigen Ringe. Dies wird durch die vicinale  $^1\text{H},^1\text{H}$ -Kopplungskonstante der Atome H-3a und H-6a bestätigt, die einen Wert von 8-10 Hz erreicht und damit auf den dazwischen liegenden Torsionswinkel von ca.  $0^\circ$  hinweist. Für die Verbindung **26** wurde die *cis*-Ringverknüpfung durch einen nahen NOE-Kontakt zwischen den Atomen H-1'' und H-6a bewiesen (Schema 4-13).



Schema 4-13: Beobachtete Kern-Overhauser-Effekte in Verbindung **26**, gekennzeichnet durch Doppelpfeile.

Als letztes ist für die komplette Zuordnung der relativen Konfiguration die stereochemische Beziehung zwischen den H-3a/H-6a Atomen und dem P-Atom notwendig. Diese kann für die Verbindungen **22-27** wiederum mit Hilfe der  $^2J(^{31}\text{P},\text{H}-6a)$ -Werte ermittelt werden, die nur 2-3 Hz betragen. Somit konnte bewiesen werden, dass das Chalkogenatom im Verhältnis zum H-6a Atom in *trans*-Position (*endo*) steht (siehe Schema 4-13).

Als weiteres Argument für die in Schema 4-12 dargestellte relative Konfiguration kann eine kürzlich durchgeführte Röntgenstrukturanalyse<sup>75</sup> der Verbindung **22** herangezogen werden, die unser Ergebnis bestätigt. Da Verbindungen **23-25** und **27** aus der Verbindung **22** synthetisiert wurden, sind deren stereochemische Eigenschaften analog.

#### 4.2.2 Adduktbildung mit Rh\* und Komplexierungsverschiebung $\Delta\delta$

Die in Gegenwart des Dirhodiumkomplexes **Rh\*** erhaltenen spektroskopischen Daten der Chalkogenidderivate **12-15**, **17-20**, **22-24** und **26-27** wurden eindeutig zugeordnet und in Tabelle 4-7 bis Tabelle 4-9 als auch in Schema 4-14 dokumentiert.

Einige  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der bicyclischen Verbindungen **22-27** überlappen dermaßen stark, dass eine eindeutige Zuordnung in einigen Fällen nicht gewährleistet werden kann. Dies wird in den Tabellen mit „n.d.“ (= nicht detektierbar) kenntlich gemacht.

Die freien Liganden der Boranderivate **16**, **21** und **25** dagegen führen bereits bei der Probenvorbereitung zu Zersetzung des Dirhodiumkomplexes **Rh\*** begleitet von einem rotbraunen bis braunen Ausfall des Zersetzungsproduktes aus der Lösung. Die Messung des jeweiligen **L**→**Rh\***-Adduktes wird dadurch unmöglich.

Die Zuordnung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale ist einfach, auch wenn die **L**→**Rh\***-Adduktssignale in der Regel durch Koaleszenzphänomene verbreitert sind. Speziell bei den P=O-Verbindungen ist die Verbreiterung so groß, dass sie die Bestimmung der Dispersion  $\Delta\nu$  unmöglich macht. Im Gegensatz dazu weisen die P=S- und P=Se-Derivate immer eine Signalaufspaltung auf (siehe Abbildung 4-4).

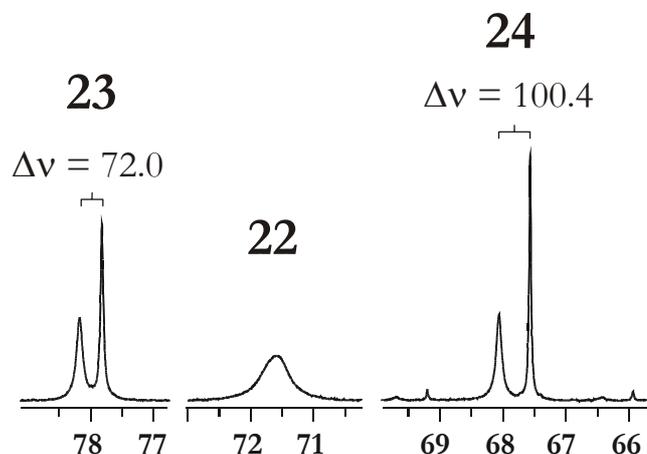


Abbildung 4-4:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale des 2-Phenyl-2-phosphabicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-oxids (**22**) mit  $W_{1/2}=100$  Hz, des 2-Phenyl-2-phosphabicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-sulfids (**23**) mit  $W_{1/2}=22,3/9,0$  Hz und des 2-Phenyl-2-phosphabicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-selenids (**24**) mit  $W_{1/2}=19,2/5,1$  Hz in Gegenwart von **Rh\***; aufgenommen und dargestellt unter identischen Bedingungen; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla.

Wie in Abbildung 4-4 zu sehen ist, kann die Auswirkung des Koaleszenzphänomens bei den beiden Adduktstereomerenpaaren **23**→**Rh\*** und **24**→**Rh\*** stark variieren.

Tabelle 4-7:  $^1\text{H}$ -Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) der cyclischen Phospholen- und Phospholanchalkogenide **12-15**, **17-20**, **22-24** und **26-27**, in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla; „n.d.“ bedeutet „nicht detektierbar“.

	12	13	14	15	17	18	19	20	22	23	24	26	27
H-2	+0,19	+0,19	+0,14	+0,20	+0,37	+0,33	+0,27	+0,42	+0,10	+0,16	+0,15	+0,12	+0,33 ( <i>cis</i> )
	+0,14	+0,09	+0,04	+0,19	+0,34	+0,31	+0,24	+0,42	+0,08	-0,04	-0,05	+0,10	n.d. ( <i>cis</i> )
H-3	-0,05	-0,05	-0,08	-0,03	+0,22	+0,04	+0,03	+0,10	-0,14	-0,18	-0,18	-0,11	n.d. ( <i>cis</i> )
	-0,06	-0,08	-0,09	-0,03	+0,18	+0,03	+0,01	+0,10	-0,16	-0,23	-0,21	-0,12	n.d. ( <i>cis</i> )
H-3a													+0,45 ( <i>trans</i> )
													n.d. ( <i>trans</i> )
H-4 <sup>cis</sup>	-0,05	~0	~ -0,15	-0,09	+0,08	-0,09	-0,11	+0,06	-0,06	-0,03	+0,04	-0,08	n.d.
	-0,10	n.d.	n.d.	-0,09	+0,01	-0,10	-0,12	+0,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
H-4 <sup>trans</sup>	+0,03	~ -0,1	~ -0,15	-0,09	-	-	-	-	n.d.	-0,06	+0,03	+0,06	-0,10
	-0,03	n.d.	n.d.	-0,09	-	-	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
H-5 <sup>cis</sup>	+0,43	+0,48	+0,39	+0,33	+0,43	+0,40	+0,35	+0,46	n.d.	-0,04	-0,14	+0,10	n.d.
	+0,41	+0,37	+0,26	+0,33	+0,37	+0,23	+0,15	+0,40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
H-5 <sup>trans</sup>	+0,09	+0,01	-0,06	+0,07	-0,01	+0,04	-0,04	+0,03	n.d.	+0,02	~0	-0,15	-0,06
	-0,02	-0,20	-0,30	+0,07	-0,10	-0,32	-0,38	-0,07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabelle 4-7: Fortsetzung.

	12	13	14	15	17	18	19	20	22	23	24	26	27
H-6 <sup>dis</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	+0,48 n.d.	+0,31 n.d.	+0,23 n.d.	+0,56 n.d.	+0,41 n.d.
H-6 <sup>trans</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	+0,09 n.d.	+0,05 n.d.	+0,04 n.d.	+0,11 n.d.	n.d. n.d.
H-6a	-	-	-	-	-	-	-	-	+0,34 n.d.	+0,25 n.d.	+0,20 n.d.	+0,34 n.d.	+0,26 n.d.
H-1''/H-1'	-	-	-	+0,19 <u>+0,19</u>	+0,19 +0,17	+0,19 +0,17	+0,15 +0,11	+0,11 +0,10	-	-	-	+0,10 +0,10	-
H-2a''/H-2'	-	-	-	<u>-0,09</u> <u>-0,10</u>	-	-	-	+0,12 +0,12	-	-	-	-	-
H-2b''	-	-	-	-	-	-	-	+0,10 +0,10	-	-	-	-	-
H <sup>ortho</sup>	+0,26 +0,25	+0,22 +0,19	+0,18 +0,15	-	+0,29 +0,25	+0,26 +0,15	+0,22 +0,12	+0,30 +0,25	+0,31 +0,26	+0,25 +0,15	+0,20 +0,14	+0,35 +0,29	+0,27 +0,24
H <sup>meta</sup>	-0,14 -0,14	-0,12 -0,14	-0,12 -0,14	-	-0,11 -0,12	-0,12 -0,15	-0,12 -0,15	-0,04 -0,14	-0,09 -0,11	-0,14 n.d.	-0,15 n.d.	-0,09 -0,11	-0,12 -0,14
H <sup>para</sup>	-0,09 -0,09	-0,09 -0,10	-0,07 -0,08	-	-0,04 -0,05	-0,09 -0,13	-0,08 -0,12	-0,04 -0,05	-0,03 -0,03	-0,10 n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	-0,06 n.d.

Tabelle 4-8:  $^{13}\text{C}$ -Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) der chiralen Phospholen- und Phospholanchalkogenide **12-15**, **17-20**, **22-24** und **26-27**, in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla; „coal“ bedeutet „Signalverbreiterung durch Koaleszenz“.

	12	13	14	15	17	18	19	20	22	23	24	26	27
C-2	-0,3 -0,4	-2,3 -2,4	$\sim$ -2,5 coal	-0,3 -0,3	-0,1 -0,2	$\sim$ +0,8 coal	+0,9 +0,6	0,0 -0,1	+0,2 +0,1	-1,9 -2,1	-1,8 -2,0	+0,3 +0,2	-0,9 -1,1
C-3	+0,8 +0,8	$\sim$ +1,7 coal	-1,8 coal	+0,8 +0,8	-0,5 -0,6	-1,0 -1,0	-0,8 -0,9	-0,5 -0,6	+0,3 +0,2	+0,6 +0,6	+0,4 +0,4	+0,4 0,0	+0,2 +0,1
C-3a	-	-	-	-	-	-	-	-	+0,1 +0,1	+0,8 +0,6	+0,9 +0,7	+0,1 +0,1	0,0 -0,1
C-4	+0,2 +0,2	+0,5 +0,4	+0,2 +0,1	+0,1 +0,1	+0,8 +0,8	+0,6 +0,5	+0,4 +0,3	+1,1 +1,1	-0,2 -0,2	-0,3 -0,4	-0,2 -0,3	0,0 0,0	0,0 0,0
C-5	-0,7 -0,8	-3,0 -3,1	$\sim$ -3,4 coal	-0,3 -0,3	-1,3 -1,3	$\sim$ -3,2 coal	$\sim$ -3,3 coal	-1,2 -1,3	-0,9 -0,9	0,0 -0,2	+0,1 -0,2	-0,4 -0,5	-0,3 -0,3
C-6	-	-	-	-	-	-	-	-	+0,7 +0,7	+0,4 +0,3	+0,2 +0,2	+0,7 +0,6	+0,5 +0,5
C-6a	-	-	-	-	-	-	-	-	+0,2 +0,1	+0,5 +0,2	+0,5 +0,2	+0,4 +0,4	+0,5 +0,5
C-1''/ <u>C-1'</u>	-	-	-	<u>+1,1</u> <u>+1,1</u>	+0,3 +0,3	-0,1 -0,3	-0,2 -0,4	+0,6 +0,6	-	-	-	+0,1 +0,1	-
C-2a''/ <u>C-2'</u>	-	-	-	<u>-0,3</u> <u>-0,3</u>	-	-	-	-0,6 <sup>a)</sup> -0,7 <sup>a)</sup>	-	-	-	-	-

a) Signale können miteinander vertauscht sein.

Tabelle 4-8: Fortsetzung.

	12	13	14	15	17	18	19	20	22	23	24	26	27
C-2b''	-	-	-	-	-	-	-	-0,6 <sup>a)</sup> -0,6 <sup>a)</sup>	-	-	-	-	-
C <sup>ipo</sup>	-0,9 -0,9	-2,1 -2,2	~ -2,0 coal	-	-0,9 -1,1	-3,0 -3,0	-2,2 -2,5	-0,9 -1,1	-1,1 -1,4	-1,9 -1,9	-2,4 -2,4	-1,2 -1,5	-1,1 -1,2
C <sup>ortho</sup>	+0,8 +0,8	+1,2 +1,1	+1,0 +0,9	-	+0,6 +0,5	+0,9 +0,8	+0,9 +0,8	+0,5 +0,5	+0,8 +0,7	+1,0 +0,8	+0,9 +0,8	+0,8 +0,8	+2,1 +2,1
C <sup>meta</sup>	-0,1 -0,1	+0,2 +0,1	+0,1 +0,1	-	-0,1 -0,1	+0,1 0,0	+0,2 +0,1	0,0 0,0	0,0 0,0	+0,1 +0,1	+0,2 +0,2	0,0 -0,1	-1,5 -1,5
C <sup>para</sup>	0,0 0,0	+0,3 +0,3	+0,4 +0,3	-	+0,2 +0,2	+0,4 +0,3	+0,4 +0,3	+0,2 +0,2	+0,2 +0,2	+0,3 +0,3	+0,3 +0,3	+0,2 +0,1	+0,2 +0,2

a) Signale können miteinander vertauscht sein.

Tabelle 4-9:  $^{31}\text{P}$ -chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) der Verbindungen **12-15**, **17-20**, **22-24** und **26-27** mit und ohne Dirhodiumkomplex **Rh\***; Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) der **L** $\rightarrow$ **Rh\***-Addukte sowie die Halbwertsbreite  $W_{1/2}$  (in Hz) der in Koaleszenz liegenden Signale; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla; „coal“ bedeutet „Signalverbreiterung durch Koaleszenz“.

	freier Ligand <b>L</b>	— <b>L</b> $\rightarrow$ <b>Rh*</b> (1:1) —	
	$\delta$ [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]	$W_{1/2}$ [Hz]
$^{31}\text{P}$ -NMR			
<b>12</b>	62,4	+11,7	51,8
<b>13</b>	65,7	+5,5 / +5,3	35,7 / 38,1
<b>14</b>	50,7	+3,2 / +3,0	10,6 / 14,3
<b>15</b>	75,7	+8,8	35,3
<b>17</b>	56,5	+11,8	98,7
<b>18</b>	61,7	+6,4 / +6,0	25,7 / 19,5
<b>19</b>	51,8	+4,0 / +3,7	17,6 / 15,7
<b>20</b>	55,4	+12,4	145
<b>22</b>	61,2	+10,4	100,9
<b>23</b>	73,8	+4,4 / +4,0	22,3 / 9,0
<b>24</b>	65,9	+2,1 / +1,7	19,2 / 5,1
<b>26</b>	63,3	+10,7 / +10,4	37,9 / 28,8
<b>27</b>	61,7	+11,6	100
$^{77}\text{Se}$ -NMR			
<b>14</b>	-283,9		coal
<b>19</b>	-393,3		coal
<b>24</b>	-384,8		coal

Die  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **14**, **19** und **24** in Gegenwart des Dirhodiumkomplexes **Rh\*** sind zwar gemessen worden, aber es sind keine Adduktsignale erkennbar, wahrscheinlich auf Grund auftretender Koaleszenz. Eine genaue Untersuchung der Dynamik der Adduktbildung selenhaltiger Verbindungen mit Hilfe der  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie wurde gesondert durchgeführt (siehe Abschnitt 1.1.2.3, Seite 13)

Wie bereits im Abschnitt 4.1 und Lit.<sup>39,43</sup> beschrieben, werden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne in unmittelbarer Nähe zu den  $\text{P}=\text{X}$  Gruppen (Adduktbindungsstelle) durch die Adduktbildung entschirmt (positive  $\Delta\delta$ -Werte). Für weiter weg liegende Atome nähern sich die  $\Delta\delta$ -Werte nahe zu Null an oder werden leicht negativ, was Anisotropieeffekten zugeschrieben werden kann, die durch die Moshersäurereste des Dirhodiumkomplexes hervorgerufen werden<sup>23-25, 32-44</sup>. Die meisten Kopplungskonstanten weisen keine signifikanten Veränderungen nach der Adduktbildung auf. Ausnahmen bilden die  $^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungen (entnommen aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren), bei denen Selen die Bindungsstelle ist; **14**: 715 Hz (freier Ligand) gegenüber 641/640 Hz (Addukt), **19**: 743

Hz (frei) gegenüber 676/673 Hz (Addukt), **24**: 725 Hz (frei) gegenüber 660/660 Hz (Addukt). Dies zeigt deutlich, dass die P-Se-Bindungsordnung durch die Komplexbildung stark in Richtung einer Bindungsschwächung beeinflusst wird.

Die  $^{31}\text{P}$ -Kerne sind in der Regel entschirmt. Für P=O liegt der  $\Delta\delta$ -Wert im Bereich von +9 ppm bis +12 ppm, für P=S im Bereich von +4 ppm bis +6 ppm und für P=Se im Bereich von +2 ppm bis +3 ppm. Dies ist ein zusätzlicher Hinweis darauf, dass es sich hierbei um das Chalkogenatom der P=X-Gruppe als die tatsächliche Bindungsstelle handelt. Unseren Erfahrungen zufolge werden schwere Kerne wie das Selen in Seleniden ( $\text{Ph-Se-R}$ )<sup>76</sup> oder Phosphinseleniden ( $\text{P=Se}$ )<sup>44</sup> oder sogar das Phosphor in Phosphinen (siehe Abschnitt 4.4) im Gegensatz dazu abgeschirmt. Die  $\text{X}\rightarrow\text{Rh}^*$ -Bindung ruft demzufolge eine beträchtliche Polarisation der P=X-Bindung hervor.

### 4.2.3 Dispersion $\Delta\nu$ und chirale Erkennung

Wie schon im Abschnitt 4.2.2 anhand der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale erwähnt kann man Dispersionen  $\Delta\nu$  an fast allen drei Kernen ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{31}\text{P}$ ) der Verbindungen **12-15**, **17-20**, **22-24** und **26-27** finden. Ausgewählte Signale (H-3 und C-3a) der Verbindung **23** sind beispielhaft in der Abbildung 4-5 dargestellt.

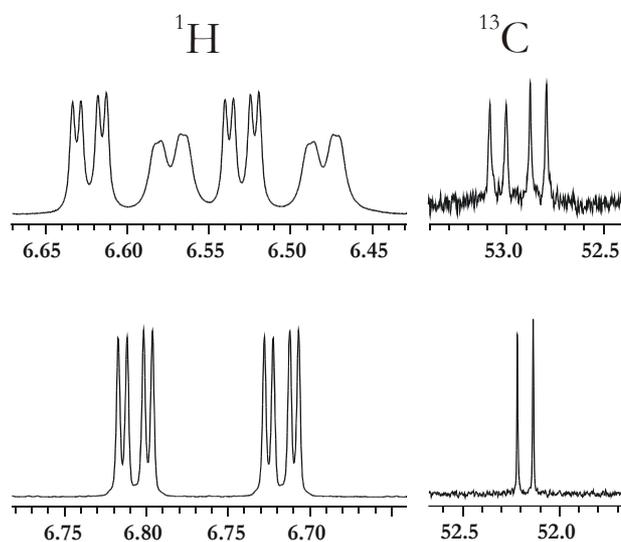
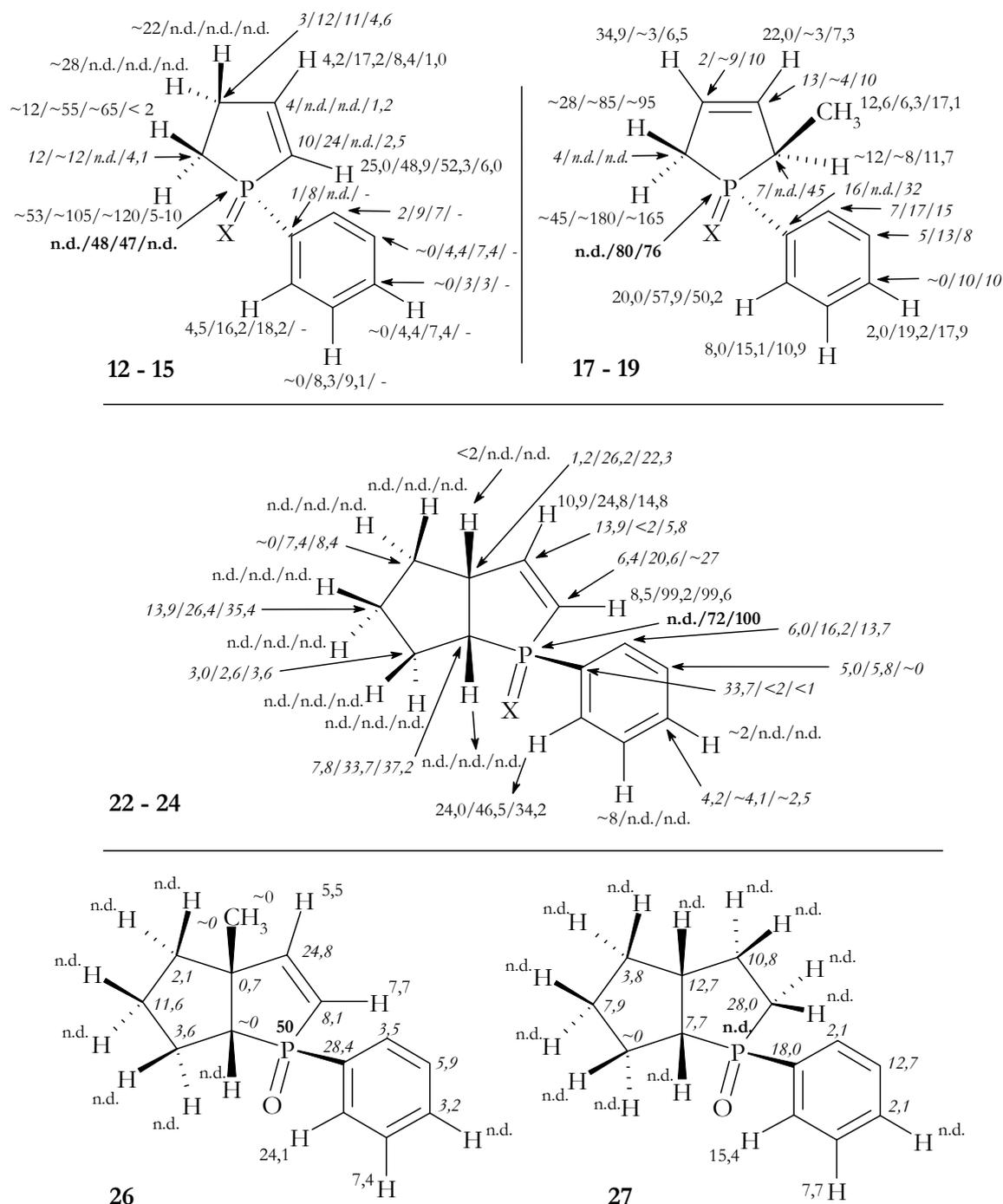


Abbildung 4-5: Ausgewählte NMR-Signale des 2-Phenyl-2-phosphabicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-sulfids (**23**) in Gegenwart von  $\text{Rh}^*$  (oben) als auch als freier Ligand (unten); H-3 (links) und C-3a (rechts); in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla.

Auch hier ist gut zu ersehen, dass die Auswirkung des Koaleszenzphänomens bei dem Addukt-diastereomerenpaar  $\text{23}\rightarrow\text{Rh}^*$  auch bei dem  $^1\text{H}$ -Kern stark variieren kann.

Die gesammelten Daten der  $\Delta\nu$ -Werte dieser Verbindungen sind in Schema 4-14 zusammengefasst. Die Werte der Verbindung **20** sind mit denen der Verbindung **17** identisch und werden deshalb aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

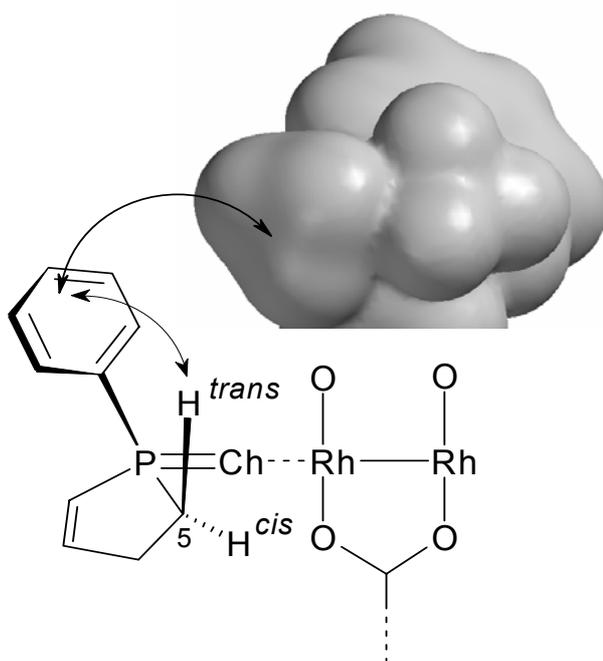


Schema 4-14: Dispersionen  $\Delta\nu$  (in Hz) der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, und des  $^{31}\text{P}$ -Kerns der Verbindungen **12-15**, **17-20**, **22-24** und **26-27**; die  $^{13}\text{C}$ -Werte wurden kursiv und die  $^{31}\text{P}$ -Werte fett geschrieben; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla; „n.d.“ bedeutet „nicht detektierbar“.

Ein Vergleich der  $\Delta\nu$ -Werte untereinander ruft besondere Aufmerksamkeit hervor. Es stellt sich heraus, dass die diastereomeren H-5-Protonen der Verbindungen **12-14** und **17-19** sehr

überraschende Dispersionen aufweisen: a) Grundsätzlich sind die  $\Delta\nu$ -Werte ausgesprochen groß; einige sogar größer als alle bis jetzt beobachteten  $\Delta\nu(^1\text{H})$ -Werten<sup>23-25, 32-44</sup>; b) dabei sind die Effekte an den *trans*-Protonen (in Bezug auf das Chalkogenatom) etwa doppelt so groß wie die an den *cis*-Protonen.

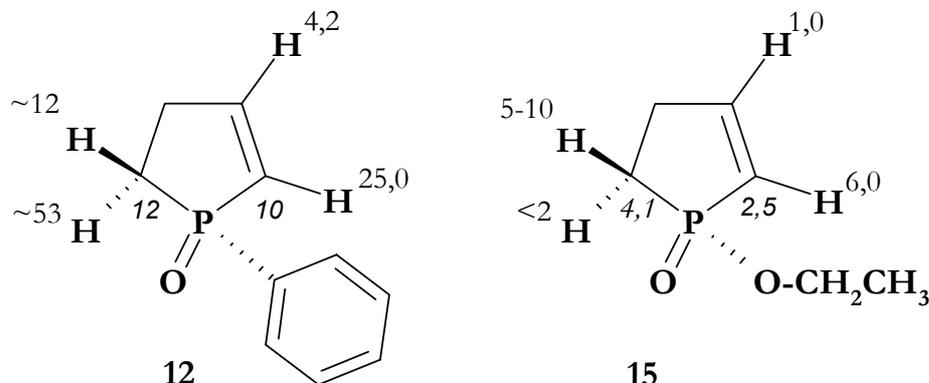
Wir können nicht ermitteln, ob es sich hierbei um einen direkten Anisotropieeffekt der Moshersäurereste, hervorgerufen durch die unterschiedliche räumliche Anordnung der beiden H-5 Atome handeln könnte. Wahrscheinlich handelt es sich eher um einen indirekten Ringstromeffekt (symbolisiert durch den gestrichelten Doppelpfeil in Schema 4-15), der durch die Reorientierung der am Phosphor sitzenden Phenylgruppe verursacht wird. Diese Reorientierung wird bei der Adduktbildung mit **Rh\*** durch sterische Wechselwirkung hervorgerufen (durchgezogener Doppelpfeil), die in den beiden Adduktdiastereomeren unterschiedlich ausfallen kann.



Schema 4-15: Schematische Darstellung der sterischen Wechselwirkung zwischen der Phenylgruppe des Phospholenchalkogenids **12-14** ( $X = \text{O}, \text{S}$  oder  $\text{Se}$ ) und den Moshersäureresten des Dirhodiumkomplexes **Rh\***; aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur ein Moshersäureteil in der raumfüllenden Präsentation dargestellt.

Diese Interpretation passt besser zu den ungewöhnlichen Extremwerten von  $\Delta\nu$ , die aus intramolekularen Anisotropieeffekten resultieren, deren beteiligte Gruppen viel näher zusammen sind und sich somit auch stärker beeinflussen können. Des Weiteren stützen auch unsere Messergebnisse diese Interpretation. Die analogen  $\Delta\nu$ -Werte des strukturverwandten 1-Ethoxy-

phospholen-1-oxids (**15**) sind viel kleiner als im 1-Phenyl-2-phospholen-1-oxid (**12**), was auf das Fehlen der Phenylgruppe in Verbindung **15** zurück zu führen ist (Schema 4-16).



Schema 4-16: Ausgewählte  $\Delta\nu$ -Werte (in Hz) der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne des 1-Phenyl-2-phospholen-1-oxids (**12**) und des 1-Ethoxyphospholen-1-oxids (**15**); die  $^{13}\text{C}$ -Werte werden kursiv dargestellt; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla.

#### 4.2.4 Abschließende Ergebnisse

Unter Verwendung verschiedener 1D- und 2D-NMR-Experimente einschließlich einiger Entkopplungstechniken lässt sich die relative Konfiguration als auch die vollständige Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Verbindungen **12-27** (als freie Liganden) bestimmen.

Für die meisten Kerne können die Komplexierungsverschiebungen  $\Delta\delta$  erkannt und in Abhängigkeit des Abstandes zum vorhandenen Chalkogenatom als auch deren chemischen Eigenschaft ( $\text{X}=\text{O}$ , S oder Se) interpretiert werden.

Die Häufigkeit der vorhandenen und charakterisierten diamagnetischen Dispersionseffekte  $\Delta\nu$  zeigt, dass die Unterscheidung der enantiomeren Liganden (chirale Erkennung) in allen Fällen sehr einfach ist, selbst wenn Koaleszenzeffekte die Erkennung der NMR-Signale der schwereren Kerne ( $^{31}\text{P}$  und  $^{77}\text{Se}$ ) in einzelnen Fällen unmöglich machen.

Die meisten NMR-spektroskopischen Parameter ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten) weisen keine bedeutenden Unterschiede auf, wenn ein Chalkogenatom durch ein anderes ersetzt wird. Das gleiche gilt ebenfalls für die Komplexierungsverschiebungen  $\Delta\delta$  dieser Kerne. Für den  $^{31}\text{P}$ -Kern ist die Lage dagegen ganz anders: Es besteht keine klare Tendenz innerhalb der Chalkogenserie O-S-Se bezüglich der chemischen Verschiebung, die  $\Delta\delta$ -Werte dagegen nehmen innerhalb dieser Serie kontinuierlich ab. Auf der anderen Seite ist eine Zunahme der Dispersion  $\Delta\nu$  erkennbar (siehe Schema 4-14), obwohl auch da einige Ausnahmen bestehen. Unter Beachtung aller Effekte kann die größte Empfindlichkeit während dieser Untersuchung den Phosphinseleniden zugesprochen werden.

An einigen ausgewählten Protonensignalen werden größere Dispersionseffekte  $\Delta\nu$  beobachtet, als bei allen bisher untersuchten Substratmolekülen. Dieser Effekt wird durch spezielle intramolekulare Wechselwirkung (anisotrope Ringstromeffekte) erklärt.

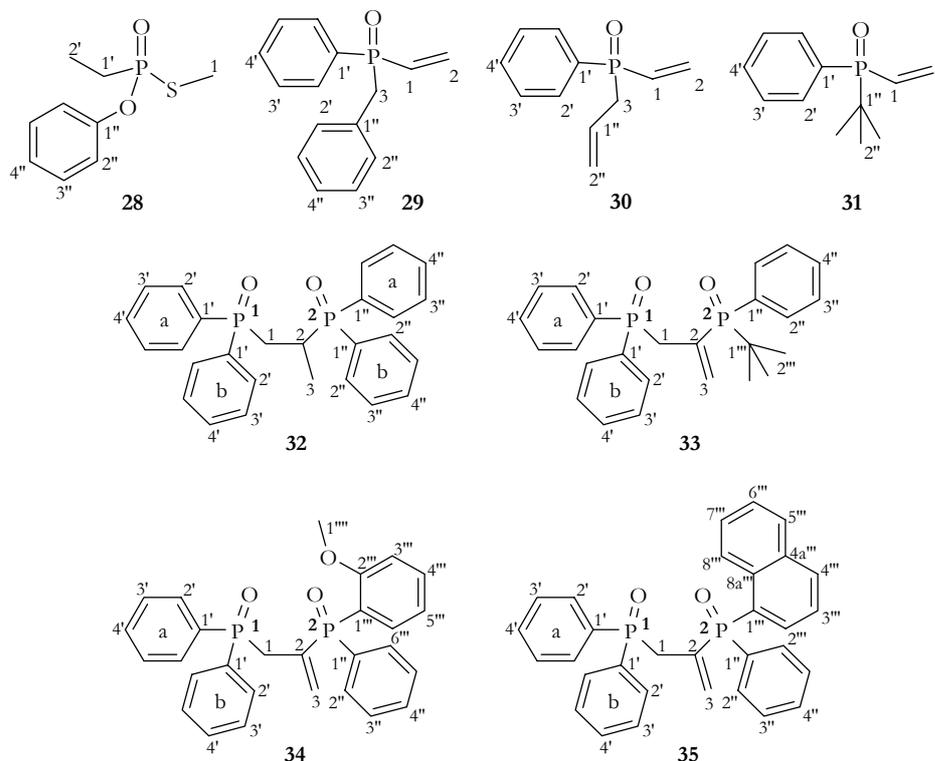
Phospholen Borane erweisen sich als gänzlich ungeeignet, was die Untersuchung der Chiralen Erkennung mit Hilfe der Dirhodiummethode betrifft. In Gegenwart beider Komponenten kommt es zu einer Zersetzung des chiralen Dirhodiumkomplexes **Rh\***.

Obwohl immer mindestens ein NMR-Kern existiert, mit dessen Hilfe die chirale Erkennung der Phosphoroxidverbindungen **12**, **15**, **17**, **22**, **26** und **27** erfolgreich durchgeführt werden kann, stellt sich die P=O-Gruppe als weniger geeignet für diese Untersuchungsmethode dar. Einige  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale neigen zu koaleszenzbedingten Signalverbreiterungen, während das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal permanent im Koaleszenzbereich auftritt und somit den  $^{31}\text{P}$ -Kern als chirale Sonde im Bereich der Raumtemperatur entwertet. Das Sauerstoffatom der P=O-Gruppe kann deshalb als eine verhältnismäßig harte Lewis-Base definiert werden, die keine gute HOMO-LUMO-Überlappung während der Adduktbildung ausführen kann.

### 4.3 Chirale mono- und bifunktionale Phosphinoxide als Adduktliganden

Die im Abschnitt 4.1.4 erhaltene Erkenntnis, dass cyclische Phosphinoxide schlechtere Liganden für die Adduktbildung mit **Rh\*** repräsentieren, wurde nun durch weitere Messungen untersucht. Die hierbei verwendeten chiralen Phosphinoxidliganden **28-35** sind nichtcyclisch, um einer möglichen strukturbedingten Neigung zur Koaleszenz durch das in Verbindungen **12-27** enthaltenen Ringsystem zu entgehen.

Die in Schema 4-17 dargestellte Verbindung **28** ist von J. OMELANCZUK *et al.*<sup>68</sup> zur Verfügung gestellt worden, die Verbindungen **29-35** stammen von K. M. PIETRUSIEWICZ *et al.*<sup>71</sup>.



Schema 4-17: Strukturen von *P*-Ethyl-phosphothionsäure-*S*-methylester-*O*-phenylester (**28**), *P*-Benzyl-*P*-phenyl-*P*-vinyl-phosphinoxid (**29**), *P*-Allyl-*P*-phenyl-*P*-vinyl-phosphinoxid (**30**) und *P*-*tert*-Butyl-*P*-phenyl-*P*-vinyl-phosphinoxid (**31**), 1,2-*bis*-(*P*-Diphenyl-phosphinoyl)-propan (**32**), 2-(*P*-*tert*-Butyl-*P*-phenyl-phosphinoyl)-3-(*P*-diphenyl-phosphinoyl)-propen (**33**), 2-(*P*-*ortho*-Anisyl-*P*-phenyl-phosphinoyl)-3-(*P*-diphenyl-phosphinoyl)-propen (**34**) und 2-(*P*-(1-Naphthyl)-*P*-phenyl-phosphinoyl)-3-(*P*-diphenyl-phosphinoyl)-propen (**35**).

Verbindung **31** stand sowohl racemisch als auch nahezu enantiomerenrein zu Verfügung,  $R(-)$  mit einem  $[\alpha]_D^{20}$ -Wert von  $-70^\circ$  und wurde für diese Untersuchung in ein Enantiomerenverhältnis von 2:1 (R:S) überführt. **33** ist optisch aktiv, aber mit einem unbekanntem Enantiomerenverhältnis. Die übrigen Phosphinoxide **28-30**, **32** und **34-35** sind racemisch. Die Phosphinoxide **28-35** wurden der Standardprozedur, wie sie in dem Abschnitt 3.1 beschrieben ist, unterworfen. Die eindeutige Zuordnung der spektroskopischen Daten der freien Liganden **28-35** ist im experimentellen Teil im Abschnitt 6.5.27 bis 6.5.34 dokumentiert.

Die vollständige Zuordnung der bifunktionalen Phosphinoxide **32-35** erweist sich trotz Verwendung von zusätzlichen Entkopplungsexperimenten als schwierig. Die zum Teil stark überlappten Aromatensignale sind entsprechend in den Tabellen gekennzeichnet.

Die genaue Zuordnung der beiden Phosphoratome stellte sich auf den ersten Blick nicht ganz einfach dar. Durch Schätzungen und die Verwendung von Inkrementenregeln wurde der  $^{31}\text{P}$ -1-Kern den abgeschirmten Werten zugeordnet, d.h.  $\delta(^{31}\text{P-1}) < \delta(^{31}\text{P-2})$ . Später wurde diese Zuordnung durch zusätzliche 2D-Experimente verifiziert.

#### 4.3.1 Adduktbildung der monofunktionalen Phosphinoxide **28-31** mit **Rh\***

Die in Gegenwart des Dirhodiumkomplexes **Rh\*** erhaltenen spektroskopischen Daten von **28-31** wurden eindeutig zugeordnet und in Tabelle 4-10 bis Tabelle 4-12 dokumentiert.

Einige aromatische Protonen überlappen stark und die *trans*-ständigen Olefinprotonen bilden Spinsysteme höherer Ordnung miteinander, sodass diese Parameter als „n.d.“ markiert wurden.

Tabelle 4-10:  $^{31}\text{P}$ -chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) mit und ohne Dirhodiumkomplex **Rh\***, Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) der chiralen Phosphinoxide **28-31**; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla.

	<b>28</b>	<b>28→Rh*</b>	<b>29</b>	<b>29→Rh*</b>	<b>30</b>	<b>30→Rh*</b>	<b>31</b>	<b>31→Rh*</b>
	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$
P-1	61,3	+0,9 [130] <sup>a)</sup>	27,9	+9,7 [70] <sup>a)</sup>	27,8	+9,0 [90] <sup>a)</sup>	38,6	+4,3 [80] <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Signalverbreiterung durch Koaleszenz; [Wert] = Signalhalbwertsbreite in Hz.

Die gewünschten Ergebnisse dieser Untersuchung sind sofort in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren erkennbar (siehe Tabelle 4-10). Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale sind durch Koaleszenzphänomene so stark verbreitert, dass die Signaldispersion  $\Delta\nu$  nicht erkennbar ist. Die Halbwertsbreiten aller Signale liegen im Bereich von 70-130 Hz. Verbindung **28** liegt dabei mit 130 Hz etwas außerhalb des Bereiches der Verbindungen **29-31**; bei einem Phosphothionsäure-*S*-methylester-Derivat können noch mögliche Nebenaddukte für die stärkere Signalverbreiterung eine Rolle spielen, die durch die Konkurrenzbindungstelle des Schwefels hervorgerufen werden können.

Die im Abschnitt 4.1.4 erwähnte Annahme, die Phosphinoxide zu den harten Lewis-Basen einzuordnen, hat sich hiermit erhärtet.

Die gemessenen Werte der Komplexierungsverschiebungen  $\Delta\delta$  aller drei Kerne liegen im erwarteten Bereich und dem Kern entsprechenden Größen (siehe Abschnitt 4.1.1.2).

Tabelle 4-11:  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) und Kopplungskonstanten  $^jJ(^1\text{P}, ^1\text{H})$  darunter in Klammern (in Hz) mit und ohne Dirhodiumkomplex **Rh\***, Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) der chiralen Phosphinoxide **28-31**; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla;

	<b>28</b>	<b>28</b> → <b>Rh*</b>	<b>29</b>	<b>29</b> → <b>Rh*</b>	<b>30</b>	<b>30</b> → <b>Rh*</b>	<b>31</b>	<b>31</b> → <b>Rh*</b>
	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$ <sup>a)</sup>
H-1	2,26 (12,9)	+0,42/+0,40 (11,9/11,8)	6,48 (26,9)	~+0,07 (n.d.)	6,50 (26,4)	~+0,06 (n.d.)	6,76 (28,1)	~+0,06 (n.d.)
H-2 (E)	–	–	6,22 (39,9)	-0,08/-0,09 (41,4/41,0)	6,26 (40,0)	-0,06/-0,09 (41,7/41,5)	6,36 (36,4)	-0,06/-0,09 (37,5/37,5)
H-2 (Z)	–	–	6,29 (21,2)	~+0,26 (n.d.)	6,32 (21,3)	~+0,10 (n.d.)	6,50 (19,8)	~+0,32 (n.d.)
H-3a bzw. <u>H-1'a</u>	2,20 (3,6)	+0,31/+0,31 (~3,5/~3,5)	3,41 (15,2)	+0,34/+0,34 (17,3/17,3)	2,89 (15,4)	+0,23/+0,23 (15,6/15,9)	–	–
H-3b bzw. <u>H-1'b</u>	2,17 (2,9)	+0,29/+0,28 (<3/<3)	3,40 (14,8)	+0,25/+0,22 (15,5/15,5)	2,89 (15,4)	+0,23/+0,23 (15,6/15,9)	–	–
H-2'	1,34 (22,5)	-0,05/-0,11 (23,2/23,2)	7,62 (11,5)	+0,19/+0,16 (11,8/11,8)	7,72 (11,5)	+0,13/+0,10 (~11,7/~12,0)	7,76 (10,1)	+0,24/+0,27 (~10/~10)
H-3'	–	–	7,44 (3,0)	+0,04/+0,02 (2,7/2,7)	7,49 (2,8)	-0,17/-0,19 (3,1/3,1)	7,47 (2,8)	n.d./-0,11 (n.d./2,9)
H-4'	–	–	7,52 (1,5)	-0,04/-0,06 (1,4/1,4)	7,52 (1,4)	-0,09/-0,11 (1,3/1,4)	7,53 (1,4)	-0,08/-0,04 (1,3/1,3)
H-2'' (E)	7,24 (~1,5)	+0,16/+0,11 (~1,5/~1,5)	7,09 (~2)	n.d.	5,20 (4,0)	~+0,30 (n.d.)	1,13 (15,1)	+1,4/+1,4 (15,4/15,4)
H-3'' bzw. <u>H-2'' (Z)</u>	7,34 (~0)	n.d.	~7,22 (~0)	n.d.	5,25 (4,9)	~0,95/~+0,95 (n.d.)	–	–
H-4'' bzw. <u>H-1''</u>	7,18 (~0)	-0,03/-0,03 (<1/<1)	~7,21 (~0)	n.d.	5,76 (5,5)	+0,30 (n.d.)	–	–

<sup>a)</sup> (R)-Enantiomer (links) und (S)-Enantiomer (rechts) des nichtracemischen Phosphinoxids **31**.

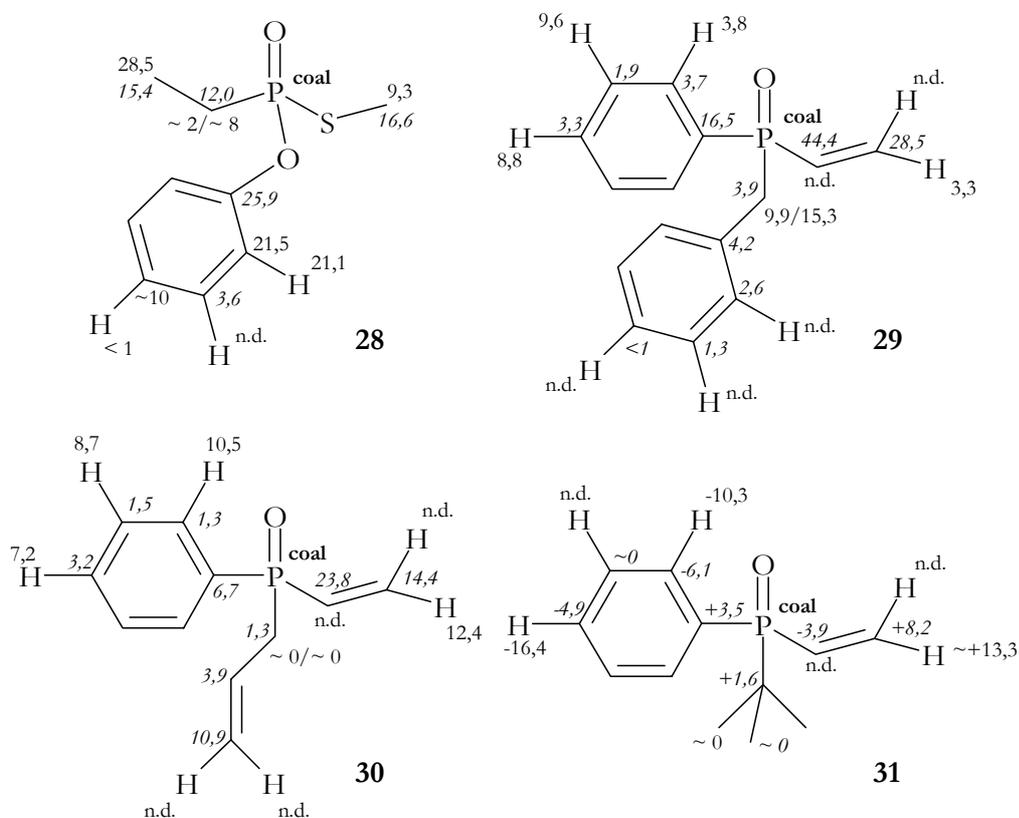
Tabelle 4-12:  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) und Kopplungskonstanten  $a$  ( $^{31}\text{P}$ , H) darunter in Klammern (in Hz) mit und ohne Dirhodiumkomplex **Rh\***, Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) der chiralen Phosphinoxide **28-31**; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla.

	<b>28</b>	<b>28→Rh*</b>	<b>29</b>	<b>29→Rh*</b>	<b>30</b>	<b>30→Rh*</b>	<b>31</b>	<b>31→Rh*</b>
	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta^a$
C-1	12,0 (3,6)	+1,1/+1,0 (1,9/2,0)	129,9 (94,3)	$\sim$ -1,4/-1,8 (n.d./95,5)	130,2 (94,3)	-1,0/-1,2 (95,5/95,5)	127,1 (87,5)	-1,6/-1,6 (89,1/89,3)
C-2	–	–	134,9 ( $\sim$ 0)	+1,5/+1,2 ( $\sim$ 0/ $\sim$ 0)	134,7 ( $\sim$ 0)	+1,2/+1,0 ( $\sim$ 0/ $\sim$ 0)	136,1 ( $\sim$ 1)	+1,8/+1,8 ( $\sim$ 0/ $\sim$ 0)
C-3	–	–	39,1 (67,2)	-0,2/-0,2 (67,3/67,1)	36,7 (69,6)	-0,1/-0,1 (68,2/68,2)	–	–
C-1'	26,0 (107,2)	-0,4/-0,5 (101,5/100,2)	131,5 (100,3)	-0,7/-0,6 (102,4/102,4)	131,7 (100,5)	-0,8/-0,9 (102,6/102,2)	130,7 (93,0)	-0,7/-0,8 (95,7/95,9)
C-2'	6,4 (6,3)	-0,9/-1,0 (7,7/7,7)	130,8 (9,1)	+0,63/+0,59 (9,4/9,5)	130,6 (9,1)	+0,6/+0,6 (9,3/9,6)	131,8 (8,1)	+0,3/+0,4 (8,6/8,6)
C-3'	–	–	128,5 (11,8)	+0,28/+0,26 (12,1/12,1)	128,7 (11,8)	-0,1/-0,1 (12,1/12,1)	128,2 (10,9)	$\sim$ 0/ $\sim$ 0 (11,3/11,3)
C-4'	–	–	131,9 (2,9)	+0,1/+0,1 (2,5/2,5)	131,9 (2,9)	+0,2/+0,1 (3,1/3,3)	131,5 (2,7)	+0,1/+0,1 (2,8/2,8)
C-1''	150,3 (10,3)	0,0/-0,3 (11,3/11,1)	131,2 (7,7)	+0,4/+0,5 (7,4/7,4)	127,0 (9,1)	-0,4/-0,4 (8,3/8,2)	32,5 (72,8)	+0,5/+0,5 (73,4/73,6)
C-2''	121,0 (4,8)	+0,9/+0,7 (3,8/4,0)	130,0 (5,3)	+0,7/+0,7 (5,5/5,6)	120,9 (12,0)	-1,5/-1,6 (11,1/10,8)	24,1 (1,0)	-0,2/-0,2 ( $\sim$ 0/ $\sim$ 0)
C-3''	129,7 (1,2)	+0,03/0,0 (0,8/1,1)	128,5 (2,9)	+0,28/+0,27 (2,8/2,8)	–	–	–	–
C-4''	125,3 (1,4)	+0,4/+0,3 ( $\sim$ 1/ $\sim$ 1)	126,9 (3,4)	+0,37/+0,28 (3,3/3,3)	–	–	–	–

a) (R)-Enantiomer (links) und (S)-Enantiomer (rechts) des nichtracemischen Phosphinoxids **31**.

### 4.3.1.1 Dispersionseffekte $\Delta\nu$ und chirale Erkennung

Die chirale Erkennung aller Verbindung ist sehr leicht, da für jede Verbindung mehrere Atome existieren, deren Dispersionswerte  $\Delta\nu$  gefunden werden können (Schema 4-18).



Schema 4-18: Dispersionen  $\Delta\nu$  (in Hz) der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, und des  $^{31}\text{P}$ -Kerns der Verbindungen **28-31**; die  $^{13}\text{C}$ -Werte wurden kursiv und die  $^{31}\text{P}$ -Werte fett geschrieben; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla; „n.d.“ bedeutet „nicht detektierbar“

Die in den Verbindungen **28-31** auftretenden  $\Delta\nu$ -Werte weisen zum Teil enorme Größen auf:  $^1\text{H}$ -NMR: 0-28,5 Hz und  $^{13}\text{C}$ : 0-44,4 Hz. Vor allem die Olefingruppe am  $\text{P}=\text{O}$  scheint stark durch die Adduktbildung polarisiert zu werden (hohe  $\Delta\nu$ -Werte des  $^{13}\text{C}$ -Kerns). Ansonsten sind keine besonderen Trends zu erkennen.

Die willkürlich auftretenden Vorzeichenwechsel der Dispersionswerte  $\Delta\nu$  der Verbindung **31** lassen ebenfalls keinen Trend erkennen, der zur Bestimmung der Absolutkonfiguration mit Hilfe der Dirhodiummethode benutzt werden könnte.

### 4.3.2 Adduktbildung der bifunktionalen Phosphinoxide 32-35 mit Rh\*

Die in Gegenwart des Dirhodiumkomplexes **Rh\*** erhaltenen spektroskopischen Daten von **32-35** wurden eindeutig zugeordnet und in Tabelle 4-13 bis Tabelle 4-16 dokumentiert.

Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren zeigen zwei unterschiedlich stark verbreiterte Signale. Die Halbwertsbreiten der Signale von 140-560 Hz sind deutlich größer als die von den monofunktionalen Phosphoroxiden (Tabelle 4-13).

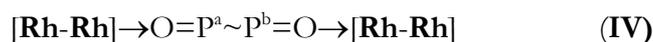
Tabelle 4-13: <sup>31</sup>P-chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) mit und ohne Dirhodiumkomplex **Rh\***, Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) der chiralen Phosphinoxide **32-35**; in CDCl<sub>3</sub>, bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla.

	<b>32</b>	<b>32→Rh*</b>	<b>33</b>	<b>33→Rh*</b>	<b>34</b>	<b>34→Rh*</b>	<b>35</b>	<b>35→Rh*</b>
	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$
P-1	32,5	+5,6 [~560] <sup>a)</sup>	32,7	+4,3 [~200] <sup>a)</sup>	~32,8 <sup>b)</sup>	+1,6 [~280] <sup>a)</sup>	32,5	+4,0 [~380] <sup>a)</sup>
P-2	39,0	+4,7 [~300] <sup>a)</sup>	42,9	+3,0 [~540] <sup>a)</sup>	~32,9 <sup>b)</sup>	+4,1 [~240] <sup>a)</sup>	38,7	+0,7 [~140] <sup>a)</sup>

a) Signalverbreiterung durch Koaleszenz; [Wert] = Signalhalbwidthsbreite in Hz

b) Spinsystem höherer Ordnung.

Dies liegt wahrscheinlich an der Existenz von zusätzlichen Addukttypen, die bei zwei bifunktionalen Reaktanden auftreten. Es sind demnach folgende Addukttypen möglich:



Schema 4-19: Konfiguration der vier möglichen Molekülspezies von **33** in Gegenwart von **Rh\***. Der chirale Dirhodiumkomplex **Rh\*** wird durch das Symbol "[Rh-Rh]" repräsentiert.

Sämtliche Signale der anderen Spektren (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR) sind durch Koaleszenz stark verbreitert, sodass man nur einige wenige Kerne zur Durchführung der chiralen Erkennung finden kann. Selbst die Aus diesem Grunde wurde hier auf eine erschöpfende Analyse aller Kerne verzichtet und das Augenmerk auf diejenigen Kerne gelegt, die eindeutig zugeordnet werden konnten.

Tabelle 4-14: <sup>1</sup>H-chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) mit und ohne Dirhodiumkomplex **Rh\***, Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) der chiralen Phosphinoxide **32-35**; in CDCl<sub>3</sub>, bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla; „n.d.“ bedeutet „nicht detektierbar“.

	<b>32</b>	<b>32→Rh*</b>	<b>33</b>	<b>33→Rh*</b>	<b>34</b>	<b>34→Rh*</b>	<b>35</b>	<b>35→Rh*</b>
	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$
H-1a	2,48	+0,29	3,40	+0,24	3,43	+0,36	3,65	+0,29
H-1b	2,56	+0,32	3,57	+0,46	3,43	+0,36	3,50	+0,19
H-2	2,99	+0,45	–	–	–	–	–	–
H-3	1,20	+0,26	1,16	+0,03	6,75 E 5,66 Z	+0,07 -0,11	6,82 E 5,40 Z	+0,23 -0,29
H-2'a	7,76-7,68	+0,17	7,83-7,72	+0,16	7,80	~+0,20	7,92	+0,08
H-2'b		+0,25		+0,08	7,77	+0,23	7,81	~0
H-3'a	7,47-7,37	-0,28	7,46-7,29	-0,30	7,45-7,36	n.d.	7,54-7,39	n.d.
H-3'b		-0,24		-0,32				
H-4'a	7,58-7,47	n.d.	7,50-7,35	-0,17	7,56-7,36	n.d.	7,56	n.d.
H-4'b		-0,14		-0,20			7,54-7,39	n.d.
H-2''a	7,76-7,68	-0,04	7,62	+0,11	7,60	~0	n.d.	n.d.
H-2''b		+0,08			7,60	~0		
H-3''a	7,47-7,37	-0,26	7,37	-0,18	7,56-7,36	n.d.	7,54-7,39	n.d.
H-3''b		-0,31						
H-4''a	7,58-7,47	n.d.	7,46	-0,09	7,45-7,36	n.d.	7,54-7,39	n.d.
H-4''b		-0,17						
H-2'''	–	–	–	–	–	–	8,38	+0,3
H-3'''	–	–	–	–	6,88	~0,12	7,37-7,29	~0
H-4'''	–	–	–	–	7,45-7,36	n.d.	7,89	+0,16
H-8'''	–	–	–	–	–	–	7,86	+0,05

Tabelle 4-15:  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) mit und ohne Dirhodiumkomplex **Rh\***, Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) der chiralen Phosphinoxide **32-35**;  $\Delta\text{V}^{(\text{Threshinus-Intensitas})}$ -Werte der Verbindung **33** in *runden* Klammern; in CDCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla; „n.d.“ bedeutet „nicht detektierbar“.

	<b>32</b>	<b>32→Rh*</b>	<b>33</b>	<b>33→Rh*</b>	<b>34</b>	<b>34→Rh*</b>	<b>35</b>	<b>35→Rh*</b>
	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$	$\delta$	$\Delta\delta$
C-1	28,8	+0,2/+0,1	31,0	-0,5	29,5	-0,2 -0,3	29,7	~+0,2
C-2	26,9	+0,1/-0,1	132,9	0,0	133,0	~+0,2	133,8	~0
C-3	13,6	-0,5/-0,6	132,3	+2,1	133,2	~0	134,4	+1,5
C-2'a	131,1	-0,1	131,0	+0,5	131,4	+0,3	131,2	+0,4
C-2'b	131,0	+0,1	130,9	+0,4	131,4	+0,3	130,9	+0,3
C-3'a	129,3	-0,8	128,3	-0,2	128,9		~128,8	~-0,2
C-3'b	129,2	-0,7	128,6	-0,7	128,9	-0,1	~128,7	~-0,2
C-4'a	131,9	n.d.	131,5	-0,4	n.d.	n.d.	132,0	+0,1
C-4'b	131,8	-0,3	131,8	-0,2	n.d.	n.d.	131,9	+0,2
C-1''	132,6	n.d.	n.d.	n.d.	118,7	+0,3	130,0	+0,3
C-2''a	131,5	-0,5	131,9	+0,4	n.d.	n.d.	132,2	n.d.
C-2''b	131,5	-0,5	131,9		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C-3''a	129,1	-0,6	128,1	+0,3	128,7	-0,2	~128,7	~-0,2
C-3''b	129,1	-0,6			n.d.		n.d.	
C-4''a	131,9	n.d.	131,6	-0,2	132,2	~0	132,3	n.d.
C-4''b	131,9	-0,2			132,2	~0	n.d.	n.d.
C-1'''	-	-	34,0	+0,4/+0,3 (-8,1)	131,2	+0,1	126,5	~0
C-2'''	-	-	25,2	0,0/-0,1 (+2,9)	161,5	-0,3	127,4	+0,1
C-3'''	-	-	-	-	111,7	-0,2	124,2	+0,1
C-4'''	-	-	-	-	135,2	+0,5	-	-

Es wird deutlich, dass bei einem kinetisch stark labilen Liganden und mit mehr als einer möglichen Bindungsstelle für die Adduktbildung mit **Rh\***, diese Methode der chiralen Erkennung bei Raumtemperatur an ihre Grenzen stößt. Um die Dynamik der Adduktbildungsmechanismen dieser Systeme zu erforschen, müssen daher veränderte Aufnahmebedingungen benutzt werden (einfachere, achirale Molekülsysteme und Tieftemperatur-NMR-Experimente). Diese wurden von Dipl. Chem. STEFAN MOELLER<sup>77</sup> durchgeführt und in einer gemeinsamen Arbeit publiziert<sup>78</sup>.

Demzufolge wird dem Sauerstoff in der P=O-Gruppe eine schwache Donoreigenschaft zugesprochen. Sein HOMO hat einen starken aromatischen  $\pi$ -Charakter, der nur schlecht mit dem LUMO des **Rh\*** überlappen kann. Im Gegensatz dazu sind die HOMOs der anderen Chalkogene (S und Se) die freien Elektronenpaare am S und Se.

Tieftemperaturmessungen von **32** und **33** haben außerdem bewiesen, dass die in Schema 4-19 dargestellten Addukttypen (**I**)-(**IV**) existent sind und ihre jeweiligen Konzentrationen von der Zusammensetzung der Gemische der Komponenten (**Rh\*** und **32** bzw. **33**) abhängig sind (siehe Abbildung 4-6 und Abbildung 4-7).

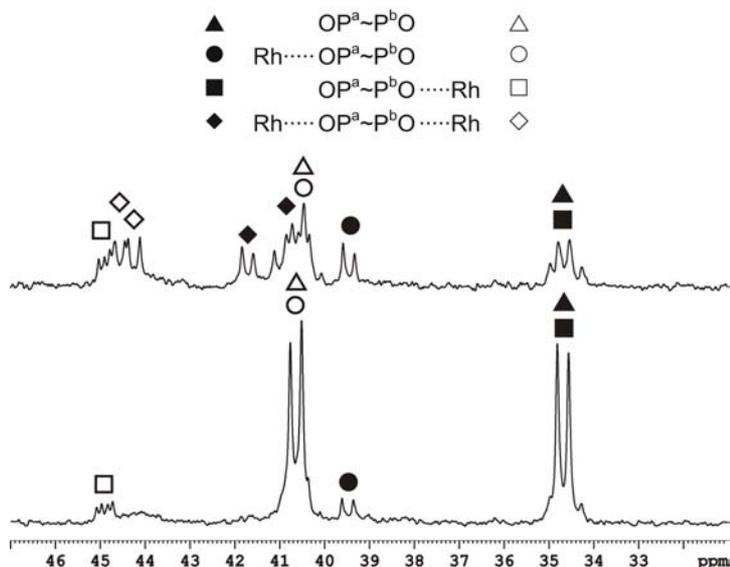


Abbildung 4-6: <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **32** in der Gegenwart von **Rh\***; molare Mengenverhältnis von **32** : **Rh\*** entspricht 0,5 : 1 (oben) und 2 : 1 (unten). Die Symbole markieren die Phosphorsignale der jeweiligen Addukttypen<sup>77, 78</sup>; in CDCl<sub>3</sub> und bei 213 K.

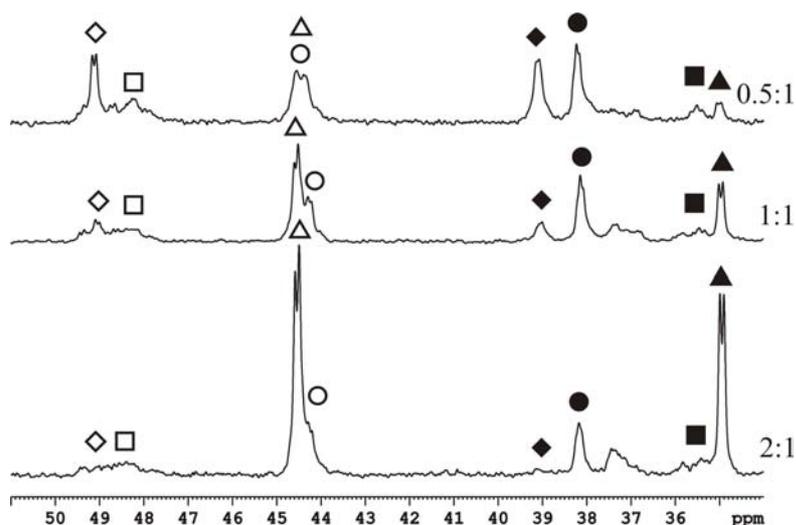


Abbildung 4-7:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **33** in der Gegenwart von **Rh\***; molare Mengenverhältnis von **33** : **Rh\*** entspricht 0,5 : 1 (oben), 1 : 1 (Mitte) und 2 : 1 (unten). Die Symbole markieren die Phosphorsignale der jeweiligen Addukttypen und sind identisch mit denen in Abbildung 4-6<sup>77,78</sup>; in  $\text{CDCl}_3$  und bei 213 K.

### 4.3.3 Abschließende Ergebnisse

Chirale Erkennung mit Hilfe der Dirhodiummethode lässt sich an den monofunktionalen Phosphinoxiden **28-31** erfolgreich anwenden, auch wenn der  $^{31}\text{P}$ -Kern durch auftretende Koaleszenz entwertet wird.

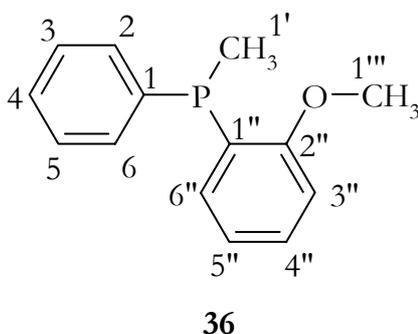
Die bifunktionalen Phosphinoxide **32-35** dagegen machen bereits als freie Liganden Schwierigkeiten in der Zuordnung ihrer spektroskopischen Daten durch starke Überlagerungen ihrer aromatischen Signale. Die Zuordnung der beiden Phosphoratome wurde anhand eines zusätzliche 2D-Experimentes verifiziert. In Gegenwart von **Rh\*** treten an allen drei Kernsorten Koaleszenzeffekte auf, die in dem Konkurrenzverhalten um die beiden  $\text{P}=\text{O}$ -Gruppen bei der Adduktbildung begründet sind. Die Entstehung zusätzlicher Addukttypen (**I**)-(IV) verstärkt die bereits erwähnten Effekte. Es können nur vereinzelte Dispersionen  $\Delta\nu$  erkannt werden, sodass weitere Tieftemperatur-NMR-Experimente für diese Molekülsysteme notwendig sind.

## 4.4 Chirale und achirale Phosphine als Adduktliganden

Chirale Phosphine werden in den Arbeitskreisen PIETRUSIEWICZ (Lublin und Warschau), OMELANCZUK (Łódź) und ihren Mitarbeitern synthetisiert, weil sie wichtige Zwischenverbindungen bei der Synthese zahlreicher phosphororganischer Substanzklassen mit potenziell pharmakologischer oder anderweitiger biologischer Wirkung sind. Zudem werden sie zunehmend als Liganden für Übergangsmetallkomplexe eingesetzt, die bei der homogen katalysierten asymmetrischen Synthese eine wichtige Rolle spielen.

### 4.4.1 Die Untersuchung des *ortho*-Anisyl-methylphenylphosphins (36)

Die von K. M. PIETRUSIEWICZ *et al.*<sup>71</sup> zur Verfügung gestellten Substanzen enthalten auch eine Verbindung, das racemische *ortho*-Anisyl-methylphenylphosphin (36), die ebenfalls zu einer neuen Substanzklasse in Bezug auf die Anwendung der Dirhodiummethode gehört.



Schema 4-20: Die Struktur des *ortho*-Anisyl-methylphenylphosphins (36).

Dieses Phosphinderivat **36** wird der Standardprozedur, wie sie im Abschnitt 3.1 beschrieben ist, unterworfen. Die eindeutige Zuordnung der spektroskopischen Daten des freien Liganden **36** erfolgt mühelos und wird im experimentellen Teil im Abschnitt 6.5.1 dokumentiert.

Bereits bei der Messung des freien Liganden **36** ist deutlich erkennbar, dass die Verbindung innerhalb weniger Stunden zu dem entsprechenden fünfwertigen Phosphinoxid abreagiert und somit beträchtliche Sauerstoffempfindlichkeit, sprich Oxidationsempfindlichkeit, aufweist. Dies setzt für weiterführende Untersuchungen einen erhöhten präparativen Aufwand voraus, da sowohl beim Wägevorgang (durch Luftsauerstoff bzw. Luftfeuchtigkeit) als auch im Lösungsmittel direkt (Luft- und Wasserspuren in  $\text{CDCl}_3$  und Aceton- $d_6$ ) die Substanz oxidieren kann. Da aber die Oxidation nicht zu schnell abläuft und man innerhalb der wenigen Stunden noch Spektren ausreichender bis sehr guter Qualität erhält, wird auf unpraktikable Trocknungsoperationen der Substrate und übermäßige Schutzgasbedingungen verzichtet. Um eine routinemäßige Anwendbarkeit der Dirhodiummethode zu untermauern, begnügt man sich mit den

üblichen praktischen Maßnahmen: der eingesetzte Dirhodiumkomplex wird laut Vorschrift bestens getrocknet, alle verwendeten Glasgeräte werden aus dem Trockenofen entnommen, und die deuterierten NMR-Lösungen werden nach Möglichkeiten aus frisch angebrochenen Behältern benutzt.

Die vollständige Zuordnung der NMR-Signale des Adduktcomplexes **36**→**Rh\***, vor allem des <sup>1</sup>H-Kernes (siehe Abbildung 4-8), erweist sich zunächst als schwierig, da starke Signalvervielfachungen auftreten, die auch die Signalbereiche des Complexes **Rh\*** betreffen. Dies lässt sich nicht nur auf die bereits erwähnte Oxidation des Phosphins **36** oder die erwartete Dispersion (siehe P-CH<sub>3</sub>-Bereich in Abbildung 4-8) zurückführen, sondern lässt auch eine zusätzliche Zersetzung des Adduktcomplexes vermuten.

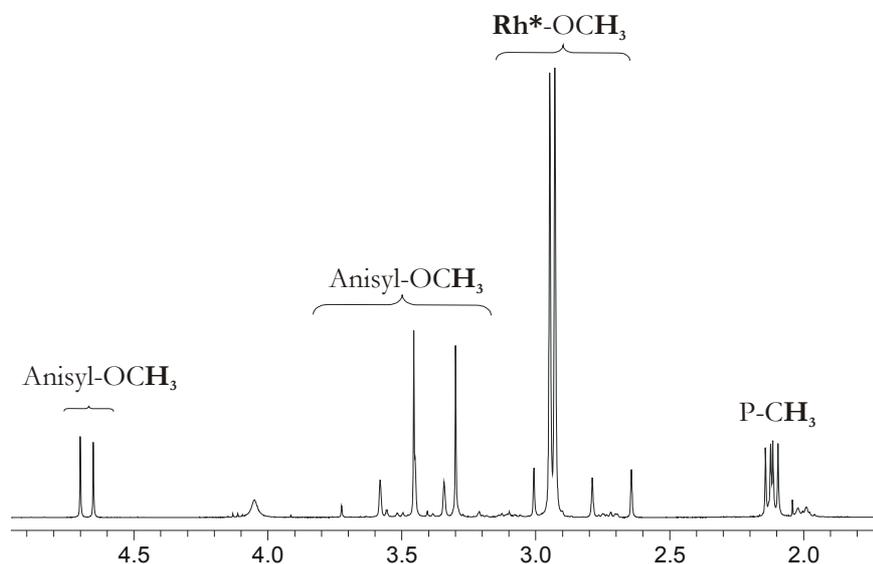


Abbildung 4-8: <sup>1</sup>H-Spektrenausschnitt des P-CH<sub>3</sub>-, P-OCH<sub>3</sub>- und O-CH<sub>3</sub>-Bereiches des Adduktcomplexes **36**→**Rh\***; in CDCl<sub>3</sub>, bei Raumtemperatur und 9,4 Tesla.

Eine Überraschung stellt hingegen das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum dar. Das Phosphorsignal bildet keine einfache Signalaufspaltung wie es fast alle zuvor vermessenen Substanzklassen in Anwesenheit des chiralen Dirhodiumtetracarboxylats **Rh\*** gezeigt haben, sondern weist eine kompliziertere Aufspaltung auf, welche einem ddd-System mit den Kopplungskonstanten von ~21,3 Hz, ~85,4 Hz und ~101,2 Hz sehr nahe kommt (Abbildung 4-9).

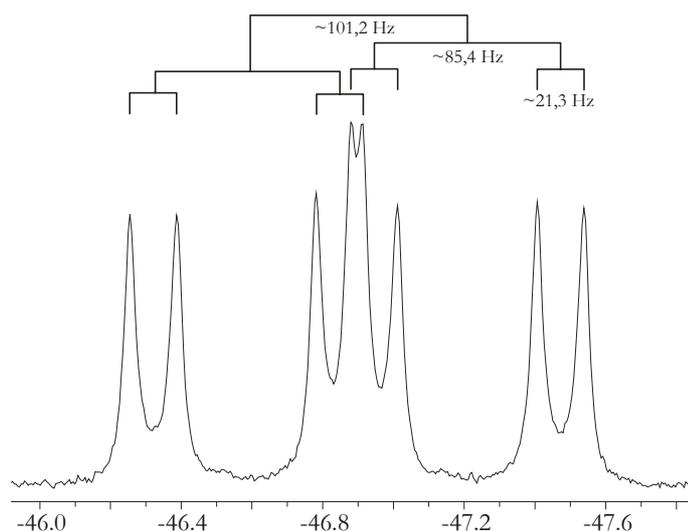


Abbildung 4-9:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Adduktcomplexes **36** $\rightarrow$ **Rh\***; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 9,4 Tesla.

Es zeigt sich, dass die Phosphine in Bezug auf die Dirhodiummethode einige bei ihrer erstmaligen Beobachtung noch unerwartete Besonderheiten aufweisen, welche erst geklärt werden müssen, bevor diese Substanzklasse in das standardmäßige Verfahren der chiralen Erkennung mit Hilfe dieser Methode aufgenommen werden kann.

Im Folgenden wird zuerst nur auf den  $^{31}\text{P}$ -Kern eingegangen, da die untersuchten Substanzen nur ein Phosphoratom pro Molekül aufweisen und somit  $^{31}\text{P},^{31}\text{P}$ -Wechselwirkungen außer Acht gelassen werden können. Anschließend gehen wir mit unseren neuen Erkenntnissen zu den  $^{13}\text{C}$ - und vor allem den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren über und erklären die dort auftretenden Phänomene.

#### 4.4.2 Diskussion des Phosphor-Multiplettsystems

Wie bereits im Abschnitt 1.1.2.2 erwähnt, bildet der Dirhodiumkomplex **Rh\*** mit all den zuvor untersuchten Substanzklassen **L** bei Raumtemperatur einen labilen Adduktcomplex **L** $\rightarrow$ **Rh\***, sodass für die Liganden **L**, die sich im Reaktionsgleichgewicht befinden (wie im Schema 1-4 dargestellt), nur die Durchschnitts-NMR-Signale beobachtet werden können (analog der CLSR Methode, siehe Abschnitt 1.1.2.1).

Bei der Verbindung **36** handelt es sich um ein racemisches Phosphin, welches bei 1 : 1-Stöchiometrie in der Adduktbildung mit dem enantiomerenreinem **Rh\*** zu zwei Diastereomeren reagiert und in der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zu zwei Singulettsignalen führen sollte. Die eine Signaldublettaufspaltung unseres ddd-Systems müsste demnach die Dispersion  $\Delta\nu$  darstellen, wie es auch in all den zuvor vermessenen Substanzklassen der Fall ist. Die beiden übrigen Aufspaltungen können dann nur die Kopplungskonstanten  $^1J(^{103}\text{Rh},^{31}\text{P})$  bzw.  $^2J(^{103}\text{Rh},^{31}\text{P})$  zu den beiden Rhodiumatomen  $^{103}\text{Rh}(1)$  bzw.  $^{103}\text{Rh}(2)$  sein.

Tabelle 4-16: NMR-relevante Parameter der in dieser Arbeit vorkommenden Kerne.

Isotop	Magneto- gyrisches Verhältnis $\gamma$ [ $10^7$ / Ts]	Kern- spin I	Natürliche Häufigkeit (%)	Relative Empfind- lichkeit des Kerns	Empfind- lichkeit des Kerns <sup>a)</sup>	Resonanzfrequenz $\nu_0$ (MHz) bei einem Feld von 11,744 Tesla
<sup>1</sup> H	26,752	1/2	99,99	1,000	1,000	500,00
<sup>11</sup> B	8,585	3/2	80,42	0,165	0,13	160,42
<sup>13</sup> C	6,728	1/2	1,10	0,016	$1,76 \cdot 10^{-4}$	125,72
<sup>15</sup> N	-2,713	1/2	0,37	0,001	$3,85 \cdot 10^{-6}$	50,66
<sup>17</sup> O	-3,628	5/2	0,04	0,029	$1,08 \cdot 10^{-5}$	67,78
<sup>19</sup> F	25,162	1/2	100	0,833	0,833	470,39
<sup>31</sup> P	10,839	1/2	100	0,066	0,066	202,40
<sup>77</sup> Se	5,125	1/2	7,6	0,007	$5,25 \cdot 10^{-4}$	95,34
<sup>103</sup> Rh	-0,847	1/2	100	$3,11 \cdot 10^{-5}$	$3,11 \cdot 10^{-5}$	15,74

<sup>a)</sup> Unter Berücksichtigung der natürlichen Häufigkeit und bezogen auf <sup>1</sup>H(=1).

Die natürliche Häufigkeit des <sup>13</sup>C-Kerns (siehe Tabelle 4-16) ist mit 1,1% zu gering, um solch starke Signalintensitäten aufzuweisen wie es hier der Fall ist (<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C-Kopplungen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum sind nur an den kleinen <sup>13</sup>C-Satelliten erkennbar). Der <sup>1</sup>H-Kern als Kopplungspartner kommt ebenfalls nicht in Frage, da wir es hier mit einem <sup>1</sup>H-entkoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zu tun haben [<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}].

Ein Blick auf die kernmagnetischen Eigenschaften des Rhodiumkerns (Tabelle 4-16) bestätigt unsere Annahme. <sup>103</sup>Rh mit dem Kernspin I = 1/2 und der natürlichen Isotopenhäufigkeit von 100% stellt sich als ein idealer Kopplungspartner für den Phosphorkern dar.

Zum ersten Mal sehen wir nun in der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie bereits bei Raumtemperatur Phosphin→**Rh\***-Addukte ohne Durchschnittssignale. Die <sup>31</sup>P-Signale sind doppelte Dubletts wegen der <sup>103</sup>Rh-Kopplung über eine und zwei Bindungen (Addukt **37**→**Rh\*** siehe Abbildung 4-10). Im Fall chiraler Phosphine wie z.B. der Verbindung **36** wird eine weitere Verdopplung angezeigt, verursacht durch die Dispersion  $\Delta\nu$  (siehe Abbildung 4-9). Phosphine bilden demnach stabile Addukt Komplexe mit **Rh\***, d.h. die Lebensdauer dieser Addukte muss lang sein im Verhältnis zu der NMR-Zeitskala.

Solch ungewöhnliches Verhalten von Phosphinliganden an Dirhodiumkomplexen wurde bereits von DRAGO *et al.*<sup>79</sup> erwähnt, der aber nur achirale Molekülsysteme untersuchte und in Toluol als Lösungsmittel.

Für unseren Fall der chiralen Erkennung ist es aber erforderlich, die Dispersion  $\Delta\nu$  von den Kopplungskonstanten  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  und  $^2J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  zu unterscheiden, um sie als Maß für die Effektivität der Dirhodiummethode zu bewerten. Dieses lässt sich nur durch weite Experimente bewerkstelligen.

#### 4.4.2.1 Unterscheidung zwischen der Dispersion $\Delta\nu$ und den Kopplungskonstanten

##### $^nJ(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$

Es gibt mehrere Möglichkeiten das Aufspaltungsmuster des Phosphorsignals in die Dispersion  $\Delta\nu$  und die beiden  $^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten eindeutig einzuordnen. Es wurden folgende Untersuchungen durchgeführt, um diese Problemstellung zu lösen, wobei die Beweiskraft unterschiedlich ist:

- Es wird versucht, die Bereiche von  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  und  $^2J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  rein empirisch zu ermitteln, indem achirale Adduktpartner gewählt und spektroskopisch vermessen werden, um auf diesem Wege die Dispersion  $\Delta\nu$  auszuschalten.

- Das Addukt **36**→**Rh\*** wird an zwei NMR-Geräten unterschiedlicher Magnetfeldstärke gemessen. Da nur die Kopplungskonstanten unabhängig gegenüber der Magnetfeldstärke sind, wird sich die Dispersion  $\Delta\nu$  entsprechend der Veränderung der Magnetfeldstärke proportional mit verändern.

- Es wird ein  $^{31}\text{P}$ -detektiertes  $^{103}\text{Rh}$ -HMQC Experiment durchgeführt, welches uns eine eindeutige Korrelation des Phosphorsignals zu den beiden Rhodiumatomen gibt.

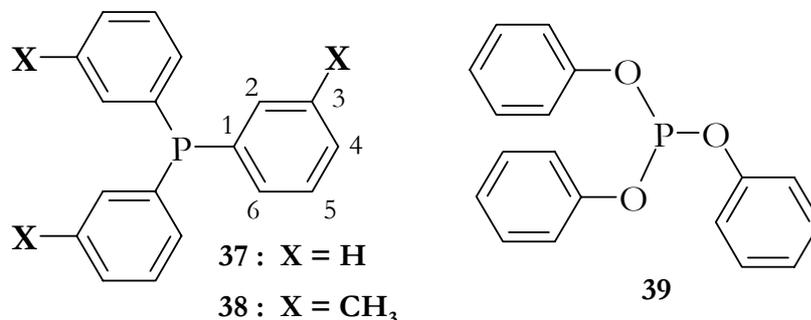
- Falls die Möglichkeit besteht ein nicht racemisches *ortho*-Anisyl-methylphenylphosphin (**36a**) zu erhalten, lassen sich die beiden Adduktdiastereomere auf Grund der unterschiedlichen Signalintensitäten unterscheiden, und die Differenz der chemischen Verschiebung beider Signalzentren ergäbe dann die gewünschte Dispersion  $\Delta\nu$  in Hz.

##### 4.4.2.1.1 $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen mit achiralen Adduktpartnern

Es gibt drei Möglichkeiten diese Untersuchung durchzuführen, der Austausch des Liganden durch ein achirales Phosphin, der Austausch des Dirhodiumkomplexes **Rh\*** durch einen achiralen Dirhodiumkomplex und schließlich den Ersatz beider Komponenten durch achirale Verbindungen. Zwar verringert man bei dieser Experimentaufzählung kontinuierlich den finanziellen Kostenfaktor dieser Untersuchungen, da chirale Verbindungen u.a. teuer sind (vor allem der Dirhodiumkomplex **Rh\***), wir entfernen uns dabei aber strukturell auch immer weiter von unserer Originalverbindung **36**→**Rh\***, was zur stärker werdenden Abweichungen in den

Kopplungskonstanten bzw. zu breiter werdenden Erwartungsbereichen führen kann, die sich im ungünstigen Fall stark überlappen können.

#### 4.4.2.1.1.1 Austausch des Adduktliganden durch achirale Phosphine



Schema 4-21: Strukturen achirale Substitutionsliganden: Triphenylphosphin (**37**), Tris-*m*-toluyl-phosphin (**38**) und Triphenylphosphit (**39**).

Die in Schema 4-21 dargestellten achiralen Phosphine werden der Standardprozedur (Abschnitt 3.1) unterzogen. Die eindeutige Zuordnung der spektroskopischen Daten sind in der Tabelle 4-19, Tabelle 4-20, Tabelle 4-23 und Tabelle 4-24 dokumentiert.

Da die <sup>1</sup>H-Signale des freien Triphenylphosphins (**37**) sich sehr stark überlappen, ein nahezu sauberes Singulett bilden, und die <sup>13</sup>C *ortho*- und *meta*-Signale der Verbindung auch nicht eindeutig zuzuordnen waren, wurde die Verbindung **38** zum Vergleich hinzugenommen, deren Struktur sich nicht zu stark von dem Triphenylphosphin unterscheidet, aber deren NMR Signale eindeutig zugeordnet werden können.

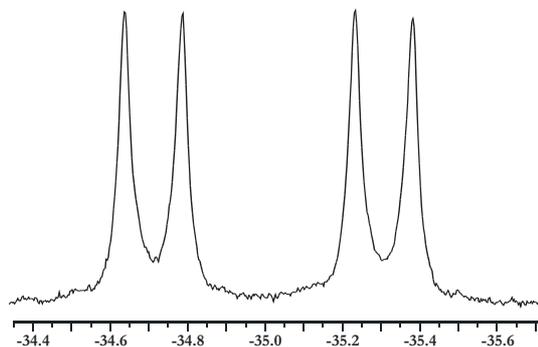
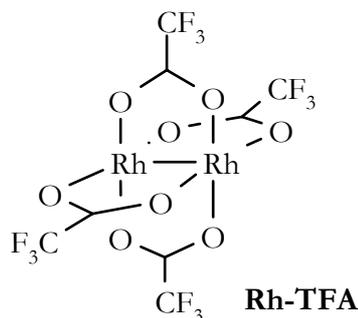


Abbildung 4-10: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Adduktes **37**→**Rh\***; in CDCl<sub>3</sub>, bei Raumtemperatur und 9,4 Tesla.

Die <sup>103</sup>Rh, <sup>31</sup>P-Kopplungskonstanten aus den gemessenen <sup>31</sup>P-NMR-Spektren werden zusammen mit den Werten der Messungen noch folgender Kapitel in der Tabelle 4-17 aufgelistet.

#### 4.4.2.1.1.2 Austausch des Dirhodiumkomplexes Rh\* durch den achiralen Dirhodiumkomplex Rh-TFA



Schema 4-22: Struktur des Tetrakis-[trifluoracetato]-dirhodium(II) **Rh-TFA**.

Das Phosphin **36** wird nun unter gleichen Bedingungen mit dem Dirhodiumkomplex **Rh-TFA** vermessen, wobei man sich für diese Untersuchungsreihe auf den  $^{31}\text{P}$ -Kern beschränkt. Die  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante aus dem gemessenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird in der Tabelle 4-17 aufgelistet.

#### 4.4.2.1.1.3 Kombinationsmessungen der achiralen Liganden mit dem achiralen Dirhodiumkomplex Rh-TFA

Um den empirischen Faktor dieser Untersuchung zu verstärken, werden hier noch zusätzliche Messungen der achiralen Liganden mit dem achiralen Dirhodiumkomplex **Rh-TFA** durchgeführt. Hierbei beschränkt man sich ebenfalls nur auf die Untersuchung des  $^{31}\text{P}$ -Kerns. Dies entspricht auch in etwa den Untersuchungen von DRAGO *et al.*<sup>79</sup>, sodass einige Ergebnisse dieser Arbeit übernommen werden können, um somit einen besseren Überblick über die Wertebereiche der  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  und  $^2J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  zu erhalten. Die  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten aus den gemessenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren werden zusammen mit den Werten der Messungen vorheriger Kapitel in der Tabelle 4-17 aufgelistet.

#### 4.4.2.1.2 Zusammenfassung der Ergebnisse der $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen

Die Ergebnisse der in den drei vorherigen Abschnitten erwähnten Untersuchungen werden in Tabelle 4-17 zusammengefasst.

Tabelle 4-17: Kopplungskonstanten  $^1J(^{103}\text{Rh},^{31}\text{P})$  und  $^2J(^{103}\text{Rh},^{31}\text{P})$  in Hz der vorgestellten Liganden in Gegenwart der Dirhodiumkomplexe **Rh\*** und **Rh-TFA**.

$^{31}\text{P}$ -NMR freier Ligand	Dirhodiumkomplexe	
	<b>Rh*</b>	<b>Rh-TFA</b>
<b>36</b>	$^1J = \sim 101,2$	$^1J = 98,8$
	$^2J = \sim 21,3$	$^2J = 10,3$
	$\Delta\nu = 85,4$ <sup>a)</sup>	
<b>37</b>	$^1J = 96,1$	$^1J = 93,7$
	$^2J = 23,3$	$^2J = 14,6$
<b>38</b>	$^1J = 96,3$	-
	$^2J = 23,1$	-
<b>39</b>	$^1J = 143,1$	$^1J = 146,3$
	$^2J = 25,3$	$^2J = 22,9$

<sup>a)</sup> Dispersion  $\Delta\nu$  in Hz bei Raumtemperatur und 9,4 Tesla.

Aus den aus  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren erhaltenen Kopplungskonstanten lassen sich gute Tendenzen für die entsprechenden Wertebereiche über eine und zwei Bindungen herauslesen. Die Kopplung über eine Bindung,  $^1J(^{103}\text{Rh},^{31}\text{P})$ , lässt sich demnach gut in den Bereich zwischen 93-147 Hz einordnen und die Kopplung über zwei Bindungen,  $^2J(^{103}\text{Rh},^{31}\text{P})$ , in den Bereich zwischen 20-25 Hz.

Triphenylphosphit (**39**) stellt hierbei ein Extrembeispiel dar, da es mit seinen drei Sauerstoffatomen als Bindungspartner und somit mit einer viel höheren Oxidationszahl (+III statt -III) eine ebenfalls viel größere  $^1J$ -Kopplungskonstante aufweist (143,1 Hz).

Die entsprechenden Addukte mit dem Dirhodiumkomplex **Rh-TFA** hingegen weisen etwas kleinere Kopplungskonstanten auf, vor allem aber die über zwei Bindungen  $^2J(^{103}\text{Rh},^{31}\text{P})$ .

Aus den erhaltenen Wertebereichen für die  $^1J(^{103}\text{Rh},^{31}\text{P})$  und  $^2J(^{103}\text{Rh},^{31}\text{P})$  lassen sich nun die für das chirale Phosphin **36** erhaltenen drei Werte von  $\sim 21,3$  Hz,  $\sim 85,4$  Hz und  $\sim 101,2$  Hz sehr gut einordnen und somit der übrig gebliebene Wert von 85,4 Hz als die Dispersion  $\Delta\nu$  festlegen (siehe Tabelle 4-17).

Diese Art der Wertezuordnung ist zwar gebräuchlich und legitim, aber als echter Beweis nicht standhaft und auch nicht zufrieden stellend. Aus diesem Grunde wurden noch weitere Untersuchungen durchgeführt, um dieses Ergebnis zu verifizieren.

#### 4.4.2.1.3 <sup>31</sup>P-NMR-Messungen bei unterschiedlicher Magnetfeldstärke

Das bei 9,4 Tesla gemessene Phosphin **36** wird nun auch bei 11,74 Tesla untersucht. Da sich diese Probe nach längerer Zeit bereits zersetzt hat (dazu mehr im Abschnitt 4.4.3.1.2) musste eine neue Probe mit gleichem Konzentrationsverhältnis von **36** zu **Rh\*** (1 : 1) vorbereitet werden. Die daraus erhaltenen spektroskopischen Daten wurden zum Vergleich mit den der vorherigen Messung bei 9,4 Tesla in der Tabelle 4-18 dargelegt.

Tabelle 4-18: Vergleich der Kopplungskonstanten  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  und  $^2J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  und der Dispersion  $\Delta\nu$  (in Hz) bei unterschiedlicher Magnetfeldstärke; in  $\text{CDCl}_3$  und bei Raumtemperatur.

<sup>31</sup> P-NMR		<b>36</b> → <b>Rh*</b>		
freier Ligand	$^nJ(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$ bei 9,4 Tesla		$^nJ(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$ bei 11,74 Tesla	
<b>36</b>	$^1J = 101,2$	$^1J = 101,2$	$^1J = 103,7^{\text{a}}$	$^1J = 101,6^{\text{a}}$
	$^2J = 21,3$	$^2J = 21,3$	$^2J = 20,7$	$^2J = 20,7$
	$\Delta\nu = 85,4$		$\Delta\nu = 104,5^{\text{a}}$	

<sup>a)</sup> Kann untereinander vertauscht sein.

Diese Untersuchung beweist eindeutig, dass die Signalaufspaltung von 85,4 Hz in dem <sup>31</sup>P-Spektrum des **36**→**Rh\*** Adduktes und bei der Magnetfeldstärke von 9,4 Tesla die Dispersion  $\Delta\nu$  darstellt. Die Kopplungskonstanten  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  und  $^2J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  bleiben wie vorher beschrieben im Rahmen der Messungenauigkeiten der Digitalauflösung und des Konzentrationsverhältnisses konstant, während die Dispersion  $\Delta\nu$  proportional mit der Vergrößerung der Magnetfeldstärke zunimmt. Der rechnerische Wert von  $\Delta\nu$  bei 11,74 Tesla müsste 106,8 Hz betragen und liegt mit 104,5 Hz noch gut innerhalb der Messungenauigkeiten. Allerdings befindet sich die Dispersion  $\Delta\nu$  bei der Magnetfeldstärke von 11,74 Tesla im Bereich der  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  Kopplungskonstante, wodurch dort eine eindeutige Trennung dieser beiden Parameter nicht möglich ist.

#### 4.4.2.1.4 <sup>31</sup>P-NMR-Messung des nichtracemischen *ortho*-Anisyl-methylphenylphosphins (**36a**) in Gegenwart des Dirhodiumkomplexes **Rh\***

Erfreulicherweise ist es K. M. PIETRUSIEWICZ<sup>71</sup> noch innerhalb dieser Arbeit gelungen, ein nichtracemisches *ortho*-Anisyl-methylphenylphosphin (**36a**) zu synthetisieren und zur weiteren Untersuchung bereit zu stellen. In diesem Phosphin liegt ein Überschuss des (S)-Enantiomers vor, dessen e.e.-Wert noch zu bestimmen ist. Diese Substanz wurde ebenfalls der Standard-

prozedur, wie sie im Kapitel 3.1 beschrieben ist, unterzogen. Mit den eindeutig zugeordneten spektroskopischen Daten werden die Tabelle 4-21 bis Tabelle 4-23 vervollständigt.

Das bei 11,74 Tesla gemessene  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 4-11) zeigt eine eindeutige Unterscheidung der beiden Addukt-diastereomere aufgrund ihrer unterschiedlichen Signalintensitäten.

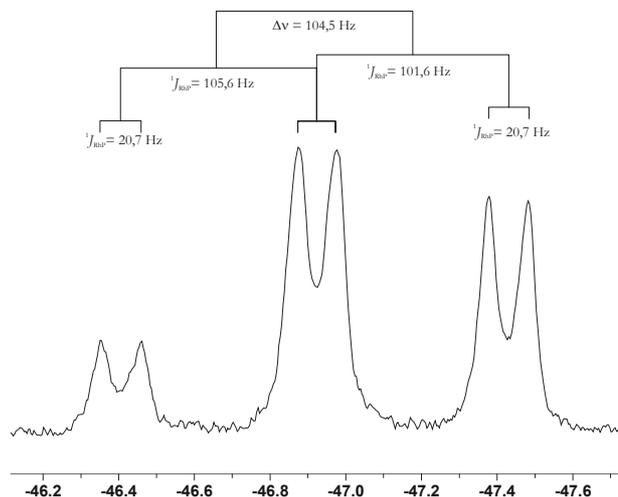


Abbildung 4-11:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Addukt-Komplexes **36a**→**Rh\***; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla.

Die aus der Abbildung zu erlesene Dispersion  $\Delta\nu$  von 104,5 Hz wurde bereits in der Tabelle 4-18 richtig zugeordnet.

#### 4.4.2.1.5 $^{103}\text{Rh}$ , $^{31}\text{P}$ -Korrelation durch ein $^{31}\text{P}$ -detektiertes $^{103}\text{Rh}$ HMQC Experiment

Da es sich bei den Phosphinaddukten **L**→**Rh\*** um stabile Verbindungen handelt, was die NMR-Zeitskala betrifft, bietet sich zum ersten Mal eine Gelegenheit an, den  $^{103}\text{Rh}$ -Kern indirekt zu messen, nämlich durch ein  $^{31}\text{P}$ -detektiertes  $^{103}\text{Rh}$  HMQC Experiment. Dieses Experiment, seine vorbereitenden Maßnahmen und weiteren Diskussionen werden ausführlich im Abschnitt 4.4.6 beschrieben. Hier sei vorweggenommen bemerkt, dass mit Hilfe der  $\delta,\delta$ -Korrelationssignale dieses 2D-Experimentes sich das aufgesplante  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal eines racemischen Phosphinadduktes **L**→**Rh\*** eindeutig in die beiden Addukt-diastereomere unterscheiden lässt. Als Beispiel dient hier ein Ausschnitt eines  $^{31}\text{P}$ -detektiertes  $^{103}\text{Rh}$  HMQC-Spektrums des **40**→**Rh\*** Adduktes (Abbildung 4-12).

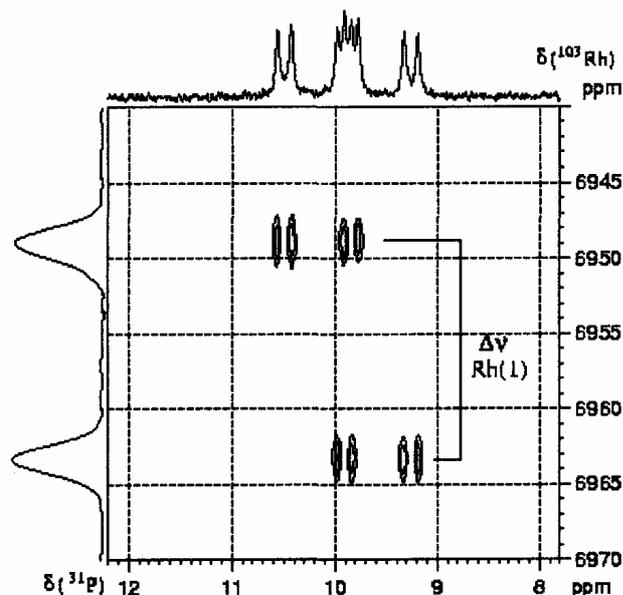


Abbildung 4-12: Ausschnitt des  $^{31}\text{P},^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$  HMQC Spektrums des Adduktes  $40 \rightarrow \text{Rh}^*$ ; in  $\text{CDCl}_3$ , bei ca. 298 K und 9,4 Tesla..

In Abbildung 4-12 sind in der Rhodium-Dimension (F1) die Signale der beiden diastereomeren Rh(1)-Atome dargestellt. Aus den Korrelationssignalen (Kreuzpeaks) der  $^{103}\text{Rh}$ -Signale zu dem  $^{31}\text{P}$ -Multiplettsignal lässt sich dieser tadellos in die beiden  $^{31}\text{P}$ -Diastereomerensignale auftrennen. Das Ergebnis  $\Delta\nu = 85,8 \text{ Hz}$  (bei 9,4 Tesla) stimmt sehr gut mit den vorherigen Untersuchungsergebnissen überein und verifiziert diese aufs Neue.

#### 4.4.3 Diskussion der Adduktbildungsmodi

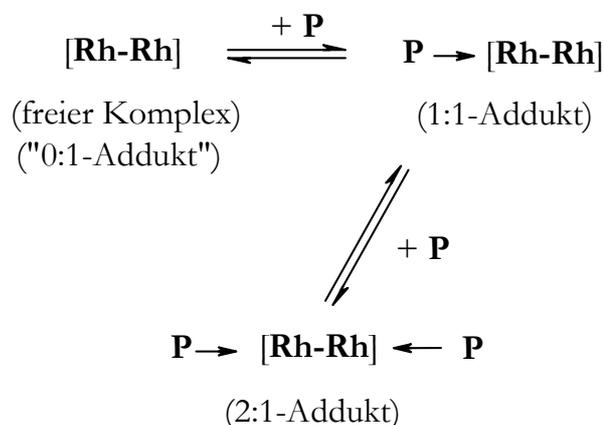
Das in dieser Arbeit standardmäßig verwendete molare Mengenverhältnis Ligand :  $\text{Rh}^*$  von 1 : 1 entstammt den von S. ROCKITT<sup>38</sup> optimierten Bedingungen der Probenvorbereitung. Dabei wurden Konzentrationsreihen Ligand :  $\text{Rh}^*$  von 40 : 1 bis hin zu 0,25 : 1 untersucht und das molare Verhältnis (1 : 1) als das Optimum im Verhältnis zur Ausprägung der  $\Delta\nu$ -Werte ermittelt. Hierbei ist man von labilen Ligand-Dirhodium-Adduktcomplexen ausgegangen, und die zu beobachteten NMR-Signale der Liganden entsprechen den Durchschnitts-NMR-Signalen, sowohl den im Reaktionsgleichgewicht befindlichen freien Liganden, als auch der Liganden im (1 : 1)- und/oder (2 : 1)-Addukt ( $\text{L} \rightarrow \text{Rh}^* \leftarrow \text{L}$ ), abhängig vom molaren Mengenverhältnis der Komponenten und der Komplexierungsstelle an dem Ligandmolekül (siehe Schema 1-4).

Im Gegenteil dazu sind Phosphine einzigartig in der Bildung von Addukten mit Dirhodium-complexen, deren Lebensspanne bei Raumtemperatur lang genug ist, um sie NMR-spektroskopisch individuell betrachten zu können („eingefrorenes Gleichgewicht“). Mehr noch, sie liefern  $^{31}\text{P}$ -Signalaufspaltungen aufgrund skalarer  $^{103}\text{Rh},^{31}\text{P}$ -Kopplungen.

#### 4.4.3.1 Variation des molaren Mengenverhältnisses $L : Rh^*$

Es stellt sich nun die Fragen, wie verhält sich unser Phosphin-Addukt-System in einem molaren Mengenverhältnis der beteiligten Komponenten, das von dem standardmäßig verwendeten Verhältnis von  $L : Rh^* = 1 : 1$  abweicht und welche Auswirkungen ergeben sich dadurch auf die Aufnahmen und Interpretationen der NMR-Spektren.

Aus diesem Grunde wurden NMR-Titrationsexperimente mit Variation des molaren Mengenverhältnisses der Phosphine **37-38** (Symbol **P** in Schema 4-23) und der Dirhodiumkomplexe **Rh\*** und **Rh-TFA** (Symbol **[Rh-Rh]** in Schema 4-23) durchgeführt und dabei die  $^1H$ - und  $^{31}P$ -Kerne beobachtet. Die kleine Messreihe der molaren Mengenverhältnisse erstreckte sich von 1:1 (Überschuss an Rhodiumbindungen), 2:1 (gleiche Anzahl an Rhodium- und Phosphorbindungen) zu 3:1 (Überschuss an Phosphorbindungen).



Schema 4-23: Das Reaktionsgleichgewicht der Adduktbildung des Dirhodiumkomplexes **[Rh-Rh]** mit beliebigen Phosphinliganden **P**.

Die Probenvorbereitung erfolgte dermaßen, das zur der standardmäßig entnommenen Menge an Dirhodiumstammlösung von 0,75 ml (Kapitel 6.3) die entsprechenden äquimolaren Mengen an Ligand nacheinander hinzugefügt und sofort  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch, bei Raumtemperatur, untersucht wurden.

##### 4.4.3.1.1 NMR-Titrationsexperiment mit **37** und **38** in Gegenwart von **Rh\***

Im Falle des Phosphins **37** erfolgt die Adduktbildung nacheinander<sup>80</sup>. Bei dem molaren Mengenverhältnis von 1 : 1 erscheint nur das  $^{31}P$ -Signal des 1:1-Adduktes ( $\delta = -35,5$ ) in Form eines Dublett von Dubletts (dd) aufgrund der  $^{103}Rh,^{31}P$ -Kopplungen über eine und zwei Bindungen (Abbildung 4-13, oben).

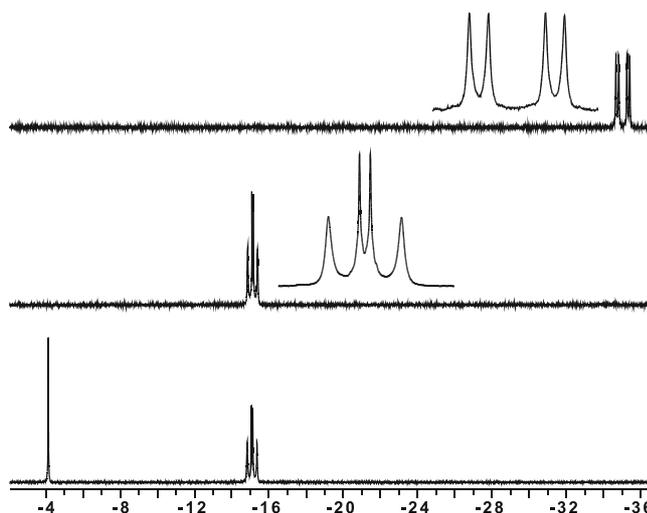


Abbildung 4-13:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale des Triphenylphosphins (**37**) in Gegenwart des Dirhodiumkomplexes **Rh\***; molares Mengenverhältnis von **37** : **Rh\*** ist 1:1 (oben), 2:1 (Mitte), und 3:1 (unten); Einfügungen stellen Spreizungen der Multipletts dar; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 9,4 Tesla.

Das zweite Moläquivalent von **37** wird für die Konvertierung des 1:1-Adduktes zum 2:1-Addukt benutzt (Abbildung 4-13, Mitte), dabei erscheint ein  $^{31}\text{P}$ -NMR Signal ( $\delta = -15,1$  mit  $J(\text{innen}) = 12,8 \text{ Hz}$  und  $J(\text{außen}) = 86,1 \text{ Hz}$ ), das dem **AA'**-Teil des **AA'XX'**-Spinsystems des 2:1-Adduktes entspricht (Abbildung 4-13)<sup>A</sup>. Das dritte Moläquivalent von **37** findet keine Rhodiumbindungsstellen mehr, sodass das Signal des freien Triphenylphosphins ( $\delta = -4,3$ ) als ein zusätzliches Singulett im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum erscheint (Abbildung 4-13, unten). Dieses Ergebnis ist bemerkenswert, da in diesem Komplexsystem in Abhängigkeit der Verfügbarkeit des Phosphins **37** eine starke Selektivität in der Adduktbildung besteht. Des Weiteren entspricht es auch früheren Berichten über andere Dirhodiumkomplexe alkylierter Carboxylate<sup>79</sup>, dass auch keine intramolekulare Umgruppierungen (Umlagerung der Liganden von der axialen in die äquatorialen Position; siehe weiter unten) in dem **Rh\***-Addukt auftreten.

Die Beobachtung des  $^1\text{H}$ -Kerns des entsprechenden Titrationsexperiments erweist sich als schwierig, denn das Triphenylphosphin **37** ist hierbei ein sehr ungünstiger Ligand. Seine rein aromatischen Protonensignale weisen breite Multipletts aus, die sich nicht nur selber stark überlappen, sondern auch von den Phenylsignalen des Dirhodiumkomplexes **Rh\*** stark überlagert werden. Dennoch lässt sich die konsekutive Bildung der einzelnen Addukte auch in den  $^1\text{H}$ -Spektren sehr gut verfolgen und zwar an dem Signal der Methoxygruppe des Dirhodiumkomplexes **Rh\***. Diesem  $^1\text{H}$ -NMR-Signal hat man sonst kaum Beachtung geschenkt, da man es bereits als zum „Hilfsreagenz gehörend“ in der Dirhodiummethode kannte und es bei früheren

<sup>A</sup> Da nur vier der zehn Linien eines des **AA'**-Teils des **AA'XX'**-Spinsystems erkennbar sind, kann keine exakte Zuordnung der Kopplungskonstanten unternommen werden.

Messungen mit labilen Addukten auch nur Durchschnitts-NMR-Signale lieferte und somit keine wichtigen Informationen zur chiralen Erkennung beitrug.

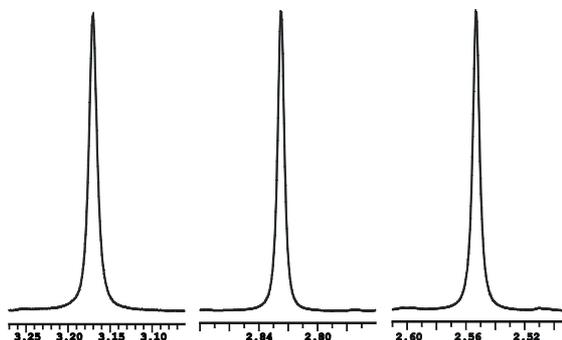


Abbildung 4-14: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrenauschnitte der Signale der Methoxygruppen des **Rh\***; molares Mengenverhältnis von **37** : **Rh\*** ist 0:1 (links), 1:1 (Mitte) und 2:1 (rechts); in CDCl<sub>3</sub>, bei Raumtemperatur und 9,4 Tesla..

In diesem Titrationsexperiment (Abbildung 4-14) wandert das O–CH<sub>3</sub>-Signal aber nicht einfach als Durchschnitts-NMR-Signal in der ppm-Skala auf Grund wechselnder Adduktbestandteilen. Entsprechend den Beobachtungen in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren erscheinen die Signale der neu gebildeten Addukte konsekutiv an festgelegten δ-Werten, 1:1-Addukt (δ = 2,82) und 2:1-Addukt (δ = 2,55) unter Verbrauch des Signals von **Rh\*** („0:1-Addukt“ mit δ = 3,19).

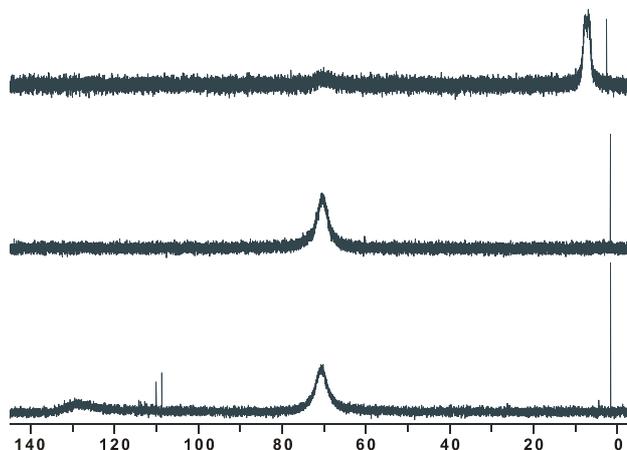


Abbildung 4-15: <sup>31</sup>P-NMR-Signale des Triphenylphosphits (**39**) in Gegenwart des Dirhodiumkomplexes **Rh\***; molares Mengenverhältnis von **39** : **Rh\*** ist 1:1 (oben), 2:1 (Mitte), und 3:1 (unten); in CDCl<sub>3</sub>, bei Raumtemperatur und 9,4 Tesla.

Die Situation für das Triphenylphosphit (**39**) als Ligand ist analog mit folgenden Ausnahmen:

- die NMR-Parameter von **39** unterscheiden sich natürlich von denen von **37**;
- es werden signifikante Signalverbreiterungen aufgrund von Koaleszenzphänomenen beobachtet (Abbildung 4-15); die Austauschrate der Addukte im Bildungsgleichgewicht (Schema 4-23) ist viel höher als für das Triphenylphosphin (**37**);
- die Selektivität in der Bildung der verschiedenen Addukte ist weniger ausgeprägt als bei **37**; der entsprechende Wert der freien Bildungsenthalpie  $\Delta\Delta G$  beträgt -3 bis -

3,5 kJ/mol, wie aus den Signalintensitäten der Abbildung 4-15 (oben, Überschuss der Rhodiumbindungsstellen) abgeschätzt wurde;

- d) das Singulett bei  $\delta = 3,0$  rührt von einer Verunreinigung her, die bereits im frischen, käuflich erworbenen Triphenylphosphit vorhanden war und es sind im Bereich von  $\delta \approx 110$  geringe Nebenprodukte aufgetreten, die auf beginnende Oxidation des Triphenylphosphits vermuten lassen.

#### 4.4.3.1.2 NMR-Titrationsexperiment mit **37** und **38** in Gegenwart von **Rh-TFA**

Als Vergleich zum **Rh\*** wurde auch **Rh-TFA** als Dirhodiumkomplex mit einem Titrationsexperiment untersucht. TELSER und DRAGO<sup>79b)</sup> führten ebenfalls analoge Experimente mit dem **Rh-TFA**-Komplex durch, aber nicht identische. Im Gegensatz zur unserer Probenvorbereitung (Abschnitt 4.4.3.1) stellten DRAGO *et al.*<sup>79b)</sup> ihre Proben durch tropfenweise Hinzufügen einer Phosphinlösung zur einer **Rh-TFA**-Lösung (beides in Toluol) her, bis das molare Mengenverhältnis von 2:1 erreicht wurde. Anschließend wurde das Solvens entfernt und das 2:1-Addukt umkristallisiert, bevor es bei der Tieftemperatur von 223 K NMR-spektroskopisch untersucht wurde<sup>79b)</sup>. Die Ergebnisse unserer Experimente weichen signifikant von denen mit **Rh\*** ab.

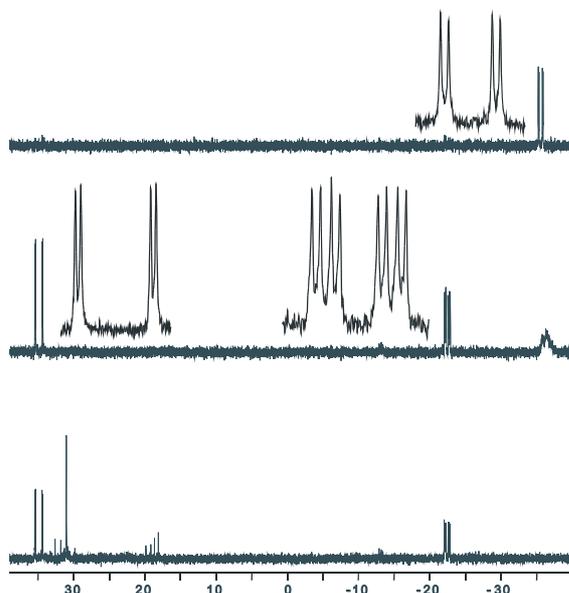
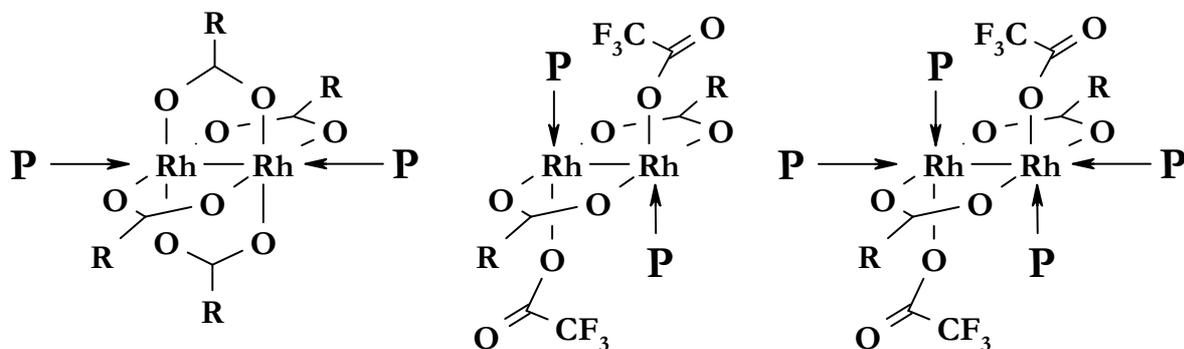


Abbildung 4-16: <sup>31</sup>P-NMR-Signale des Triphenylphosphins (**37**) in Gegenwart des Dirhodiumkomplexes **Rh-TFA**; molares Mengenverhältnis von **37** : **Rh-TFA** ist 1:1 (oben), 2:1 (Mitte), und 3:1 (unten); Einfügungen stellen Spreizungen der Multipletts dar; in CDCl<sub>3</sub>, bei Raumtemperatur und 9,4 Tesla.

Bei der Zugabe des Triphenylphosphins (**37**) zum **Rh-TFA** bis zum einem molaren Verhältnis von 1:1 (Abbildung 4-16, oben) wird das 1:1-Addukt ( $\delta = -35,6$ ) selektiv gebildet. Dies entspricht noch dem Experiment mit **Rh\*** als Dirhodiumkomplex. Die Zugabe weiterer Mengen an **37** jedoch weist unterschiedliche Auswirkungen auf (Abbildung 4-16, Mitte). Während noch geringe Mengen des 1:1-Adduktes vorhanden sind, erscheinen zwei neue Signale bei  $\delta(^{31}\text{P}) = -22,5$  mit

$^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P}) = 93,1 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P}) = 27,5 \text{ Hz}$  und  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 12,1 \text{ Hz}$  und bei  $\delta(^{31}\text{P}) = +34,9$  mit  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P}) = 165,2 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P}) \approx 0 \text{ Hz}$  und  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 11,9 \text{ Hz}$ . Diese Signale entsprechen sehr gut DRAGOS<sup>79,81</sup> Ergebnissen und unterstützen auch weiterhin seine Interpretationen durch Annahme der Existenz eines Klasse-II-Adduktes (Schema 4-24, Mitte) mit einem axial und äquatorial sitzendem Liganden (**ABXY**-Spinnsystem).



Schema 4-24: Nach DRAGO *et al.*<sup>3b)</sup> postulierte Adduktisomere; Klasse-I-Addukt (links), Klasse-II-Addukt (Mitte) und Klasse-III-Addukt (rechts); nur eines der sechs Isomere der Klasse-II- und III-Addukte wird hier dargestellt; in Toluol und bei 223 K.

DRAGOS drittes Signal bei  $\delta(^{31}\text{P}) = -15,1$  aber, welches zu dem eigentlichen 2:1-Addukt mit den zwei axial gebundenen Phosphinliganden (Klasse-I-Addukt) zugeordnet wird, fehlt in unserem Experiment; es kann aber vielleicht einem sehr schwachen Signal in unserem Spektrum bei  $\delta(^{31}\text{P}) \approx -13$  zugeordnet werden. Wenn letztendlich das dritte Moläquivalent des Triphenylphosphins hinzu gegeben wird (Abbildung 4-16, unten), verschwindet das Signal des 1:1-Adduktes vollständig unter Bildung des neuen Klasse-II-Adduktes.

Ein weiteres Signal erscheint bei  $\delta(^{31}\text{P}) \approx +31,0$  als ein Singulett, dessen chemische Verschiebung aber praktisch identisch mit dem, zu Testzwecken, separat hinzugefügten Triphenylphosphinoxid ( $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ ) war. Dieses Oxid wurde während des NMR-Experimentes durch Oxidation des Triphenylphosphins (**37**) an der Luft bzw. der Lösungsmittelfeuchtigkeit gebildet. Es ist bereits zuvor berichtet worden, dass Phosphine leicht zur Oxidation neigen, wenn sie an Rhodiumatomen komplexiert werden<sup>79</sup>.

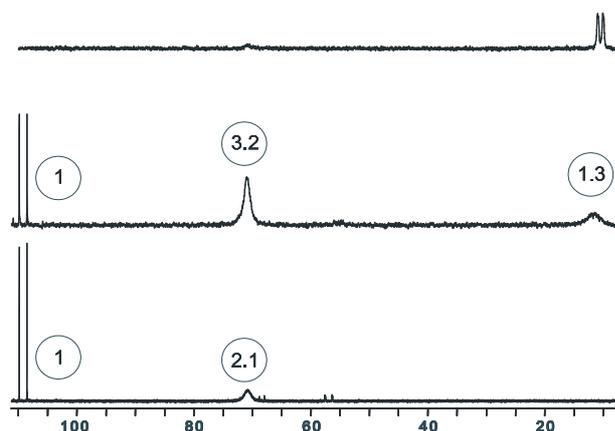


Abbildung 4-17:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale des Triphenylphosphits (**39**) in Gegenwart des Dirhodiumkomplexes **Rh-TFA**; molares Mengenverhältnis von **39** : **Rh-TFA** ist 1:1 (oben), 2:1 (Mitte), und 3:1 (unten); in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 9,4 Tesla.

Beim Triphenylphosphit (**39**) in Gegenwart von **Rh-TFA** ist wiederum ein schnelles dynamisches Gleichgewichtsverhalten zu sehen (Abbildung 4-17), bei dem die  $^{31}\text{P}$ -Signale des 1:1-Adduktes und des 2:1-Adduktes (Klasse-I) stark verbreitert sind und keine Signalaufspaltungen erkennen lassen (Abbildung 4-17, Mitte). Dies wird durch den schnellen intermolekularen Ligandenaustausch hervorgerufen. Die Zugabe des zweiten Moläquivalentes an **39** jedoch (Abbildung 4-17, Mitte) erzeugt ein neues Signal in Form eines scharfen Dubletts bei  $\delta(^{31}\text{P}) = +109,3$  mit  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P}) = 215,0$  Hz. Da sonst keine weiteren Veränderungen wie diese an anderen Signalen beobachtet werden, lässt die Existenz eines neues Signals mit nur einer solch großen  $^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P}$ -Kopplung auf den Bruch der Rh-Rh-Bindung schließen und der Bildung eines Monorhodiumkomplexes (vergleiche auch Lit.<sup>79b</sup>). Nach der Hinzugabe des dritten Moläquivalentes an **39** (Abbildung 4-17, unten) ist wie erwartet kein 1:1-Addukt mehr übrig geblieben und die relative Menge des Monorhodiumkomplexes ist gestiegen, wie man an den relativen Signalintensitäten (eingekreiste Werte) erkennen kann.

#### 4.4.3.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Titrationsexperimente

Die ersten Untersuchungen an achiralen Phosphinen mit Hilfe von NMR-Titrationsexperimenten machen deutlich, dass die Verwendung von **Rh\*** zur chiralen Erkennung, im Gegensatz zur **Rh-TFA**<sup>A</sup>, nicht durch das Auftauchen verschiedener isomerer Addukte benachteiligt wird, die eine unvorhersehbare Vielzahl an NMR-Signalen mit sich bringen können. Mit der weiteren Anwendung des standardmäßigen molaren Mengenverhältnisses **P** : **Rh\*** von 1:1 bleibt man ebenfalls auf der sicheren Seite, denn bei diesem Mengenverhältnis liegt das Gleichgewicht fast

<sup>A</sup> Mal davon abgesehen, dass der achirale **Rh-TFA**-Komplex aufgrund der fehlenden Chiralität gänzlich ungeeignet zur chiralen Erkennung mit Hilfe der Dirhodiummethode ist.

ausschließlich auf der Seite des 1:1-Adduktes und nur ein vernachlässigbar kleiner Anteil des 2:1-Adduktes liegt vor und das auch nur bei Verbindung **39**.

Die Beobachtung des  $^1\text{H}$ -Kerns der Titrationsexperimente erwies sich als wenig gewinnbringend, denn die untersuchten Liganden enthalten nur aromatische Protonen, die auf der  $\delta$ -Skala verhältnismäßig eng beieinander liegen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale sind durch die  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplung zusätzlich aufgespalten und bei Erscheinen von Addukten gar nicht mehr von den Signalen der freien Liganden zu unterscheiden. Beim **Rh\*** kommt noch die Überlappung mit den eigenen Phenylprotonen hinzu. Eine Ausnahme stellen die Methoxygruppen des **Rh\***-Komplexes dar, an denen man, analog der Signale in den  $^{31}\text{P}$ -Spektren, sehr gut die Bildung der Addukte in Abhängigkeit des molaren Mengenverhältnisses **P** : **Rh\*** mitverfolgen kann.

#### 4.4.4 Fortsetzung der Untersuchung des *ortho*-Anisyl-methylphenylphosphins (**36**)

Nachdem die Multipllettaufspaltung des  $^{31}\text{P}$ -Signals geklärt wurde, die daraus folgende Existenz von stabilen **P**→**Rh\***-Adduktsystemen resultierte und die damit einhergehende Bildung von verschiedenen Adduktspezies, bei unterschiedlichem molaren Mengenverhältnis **P** : **Rh\***, untersucht wurde, gehen wir nun zu der Ursprungssubstanz, dem *ortho*-Anisyl-methylphenylphosphin (**36**), zurück und setzen mit der im Abschnitt 4.4.1 begonnenen Untersuchung fort.

##### 4.4.4.1 NMR-Titrationsexperiment mit dem racemischen *ortho*-Anisyl-methylphenylphosphin (**36**) in Gegenwart von **Rh\***

Im Folgenden wurde ein NMR-Titrationsexperiment mit dem racemischen *ortho*-Anisyl-methylphenylphosphins (**36**) als Ligand in Gegenwart von **Rh\*** durchgeführt, um einerseits die oben gewonnenen Erkenntnisse auch auf nicht aromatische Protonen erweitern zu können und andererseits auch den Chiralitätsfaktor mit zu erfassen.

Die Probenvorbereitung erfolgte analog der bereits oben vorgestellten NMR-Titrationsexperimente (Abschnitt 4.4.3.1).

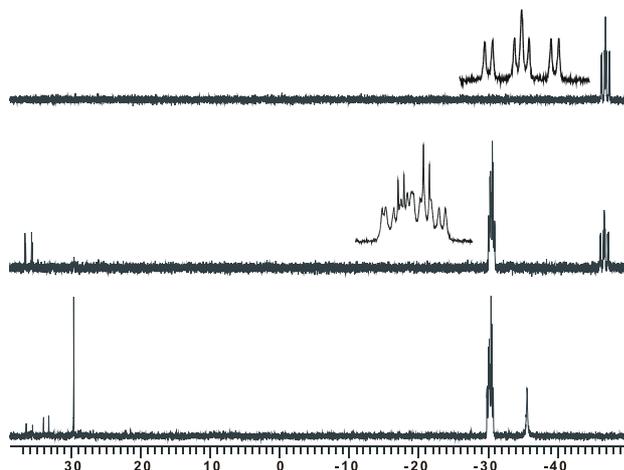


Abbildung 4-18:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale des racemischen *ortho*-Anisyl-methylphenylphosphins (**36**) in Gegenwart von  $\text{Rh}^*$ ; molares Mengenverhältnis von **36** :  $\text{Rh}^*$  ist 1:1 (oben), 2:1 (Mitte), und 3:1 (unten); Einfügungen stellen Spreizungen der Multipletts dar; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 9,4 Tesla.

Das chirale Phosphin **36** zeigt in dem NMR-Titrationsexperiment ein ähnliches Verhalten wie das Triphenylphosphin (**37**) (Abbildung 4-18). Bei dem molaren Mengenverhältnis von 1 : 1 erscheint nur das  $^{31}\text{P}$ -Signal des 1:1-Adduktes, welches nun aus den beiden 1:1-Addukt-diastereomerensignalen ( $\delta = -46,7$  und  $-47,2$ ) besteht und in Form zweier ineinander verschachtelter Dubletts von Dubletts, aufgrund der  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplungen über eine und zwei Bindungen, erscheint (siehe auch Abbildung 4-9 im Abschnitt 4.4.1). Dennoch scheint es so, dass der reine 2:1-Addukt erst vollständig gebildet wird, wenn das molare Mengenverhältnis **36** :  $\text{Rh}^*$  deutlich 2:1 übersteigt. Das NMR-Signal des 2:1-Adduktes sieht dabei sehr komplex aus, da es nun nicht analog zum Phosphin **37**, aus dem  $\text{AA}'$ -Teil eines  $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystems nur eines 2:1-Adduktisomers besteht, sondern aus der Überlappung der drei 2:1-Adduktdiastereomere (I), (II) und (III) (siehe Schema 4-26, weiter unten). Die Zugabe des zweiten Moläquivalents an **36** (Abbildung 4-18, Mitte) lässt noch einen kleinen Anteil des 1:1-Adduktes zurück und führt bereits zu der Bildung einer kleinen Menge eines Zersetzungsproduktes ( $\delta = +36,5$ , Dublett). Dieser ist wahrscheinlich ähnlich in der Struktur wie der Monorhodiumkomplex, der bereits bei der Abbildung 4-17 erwähnt wurde. Die Zugabe des dritten Moläquivalents an **36** (Abbildung 4-18, unten) endet schließlich mit dem 2:1-Addukt als Hauptbestandteil, einer geringen Menge des bereits oben erwähnten Zersetzungsproduktes, dem freien Ligand bei  $\delta = -34,3$  (Singulett) und dem auch bereits analog erwähnten Phosphinoxid des Liganden **36** bei  $\delta = +29,8$  (Singulett); langsam bildend durch Luftoxidation (siehe oben).

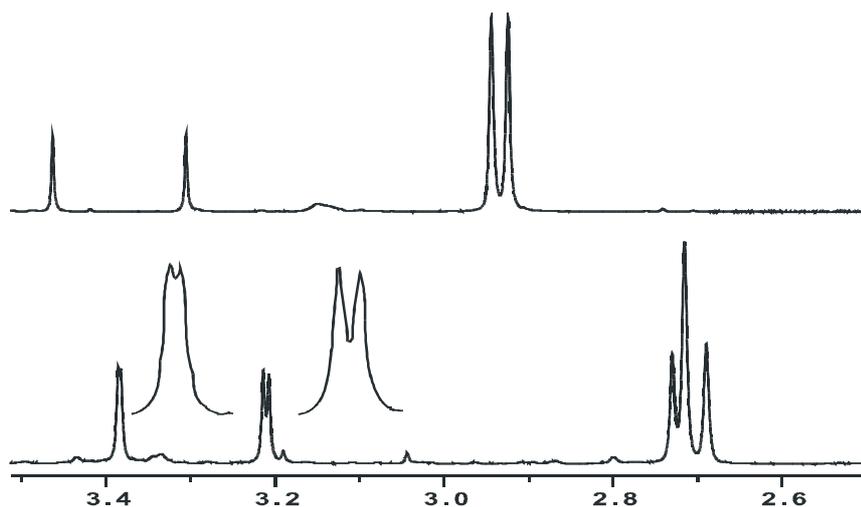


Abbildung 4-19: Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit den Signalen des racemischen *ortho*-Anisyl-methylphenylphosphins (**36**) in Gegenwart von **Rh\***; molares Mengenverhältnis von **36** : **Rh\*** ist 1:1 (oben) und 3:1 (unten); Einfügungen stellen Spreizungen der Signalaufspaltungen dar; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und bei 9,4 Tesla.

Die Beobachtung des  $^1\text{H}$ -Kerns während des NMR-Titrationsexperimentes verdient besonderer Aufmerksamkeit, denn die Spektren liefern viele wertvolle Informationen bezüglich der Stereochemie der Phosphin-Dirhodium-Addukte.

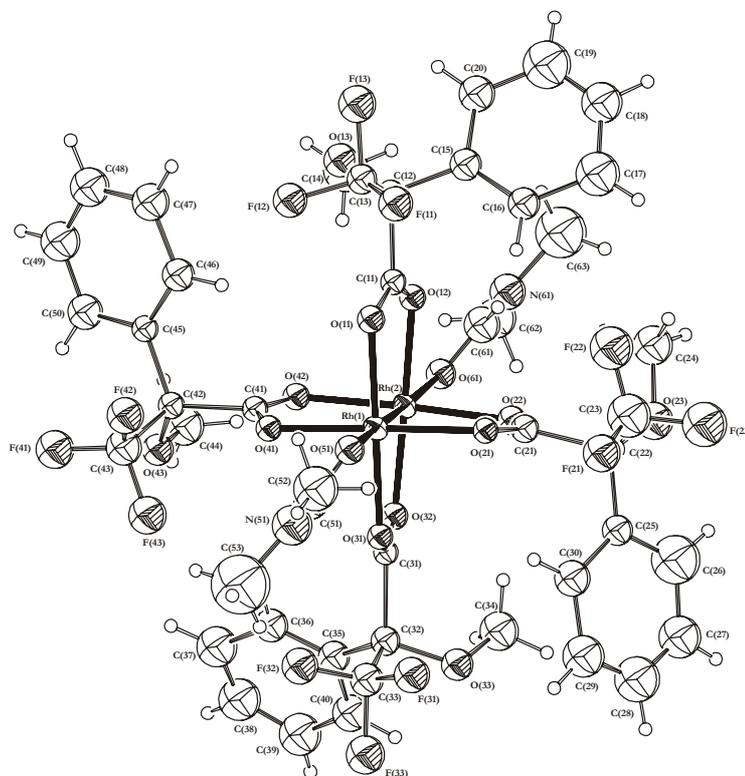
Wie in den entsprechenden  $^{31}\text{P}$ -Spektren zu sehen ist (Abbildung 4-18, oben), werden nur die 1:1-Addukte gebildet, wenn das molare Mengenverhältnis der Komponenten 1:1 vorherrscht (Abbildung 4-19, oben). Ebenso verhält es sich bei beiden achiralen Liganden **37** und **38**. Die Methoxysignale des Phosphins **36** (aus der Anisylgruppe) erscheinen als zwei Singulets bei  $\delta = 3,46$  und  $3,30$  (Abbildung 4-19, oben links) und stammen aus den beiden 1:1-Adduktdiastereomeren mit einer Dispersion  $\Delta\nu = 78,8$  Hz (bei 11,74 Tesla). Dieses ist ein ausgesprochen hoher Wert, der größte  $\Delta\nu$ -Wert, der je gemessen wurde. Die Methoxysignale des **Rh\***-Komplexes (aus der Moshersäuregruppe) spiegeln ebenfalls die Existenz der beiden 1:1-Adduktdiastereomeren wieder, durch die entsprechenden Signale bei  $\delta = 2,95$  und  $\delta = 2,93$  mit  $\Delta\nu = 9,9$  Hz (Abbildung 4-19, oben Mitte).

Bei einem molaren Mengenverhältnis von 3:1 (Abbildung 4-19, unten) finden wir ausschließlich die Signale der 2:1-Addukte; die Signale der 1:1-Addukte sind, durch deren Verbrauch, verschwunden und die Signale des freien Ligandes **36** liegen außerhalb der dargestellten  $^1\text{H}$ -Spektren. Die Methoxysignale des Phosphins **36** in den Adduktdiastereomeren (Abbildung 4-19, unten links) führen zu zwei Signalen bei  $\delta \approx 3,41$  und  $\delta \approx 3,24$ ; die Dispersion  $\Delta\nu$  ist sogar noch größer als bei den 1:1-Addukten (ca. 86 Hz). Die Dispersion entspricht der stark unterschiedlichen Wechselwirkung zwischen dem **Rh\***-Komplex (mit seinem ausschließlich

(*R*)-konfigurierten Moshersäureanteil) und den (*R*)- und (*S*)-konfigurierten Phosphinliganden **36**. Bei genauer Betrachtung aber ist zu sehen, dass jedes Signal doppelt erscheint (siehe Spreizungen in Abbildung 4-19, unten links); das Signal bei  $\delta = 3,41$  zeigt eine Aufspaltung von 1,4 Hz und das bei  $\delta = 3,24$  eine Aufspaltung von 3,1 Hz (bei 11,74 Tesla).

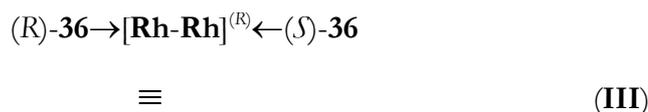
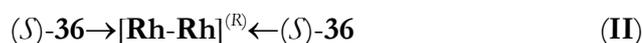
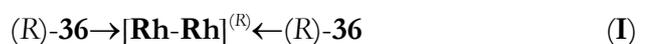
Die Erklärung dieses Phänomens ist, dass die Protonen in beiden Methoxygruppen nicht nur die diastereomere Wechselwirkung zwischen dem einen (*R*)-**36** und dem anderen (*S*)-**36** Molekül mit **Rh\*** wahrnehmen, sondern auch die  $^{31}\text{P}$ -Konfiguration des zweiten Phosphinliganden an der Rückseite des 2:1-Addukt-moleküles erkennen.

Zum ersten Mal finden wir hier einen zweiten Typ der chiralen Erkennung, bei dem die Chiralitätsinformationen von einem Ligandmolekül zum anderen hinüberwechseln. Es wird angenommen, dass die dazuführende Wechselwirkung durch die Veränderung des Konformationsgleichgewichtes des Moshersäureanteils von **Rh\*** entsteht, es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass die Wechselwirkung durch eine mögliche helikale  $\text{P}^*\text{-Rh-Rh-P}^*$ -Achse verläuft, die durch eine chirale Verdrillung des Dirhodiumtetraacetat-Käfiges entstanden sein könnte, wie sie bereits in Lit.<sup>41</sup> beobachtet wurde (siehe Schema 4-25).



Schema 4-25: Die von S. ROCKITT<sup>38</sup> durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zeigt die Struktur des **Rh\***-Komplexes mit axial gebundenem DMF als Liganden. Die Konformation der Liganden bewirkt die tetragonale Punktgruppensymmetrie 4. Gut erkennbar ist die dem Fragment innewohnende Chiralität, die auf die schaufelradähnliche Anordnung der Moshersäurereste zurückzuführen ist.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Methoxygruppen des **Rh\***-Komplexes (aus dem Moshersäureanteil) sehen im 2:1-Addukt ebenfalls komplexer als im 1:1-Addukt aus (Abbildung 4-19, unter rechts). Diese Protonen der Methoxygruppen, die wiederum von zwei chiralen Ligandmolekülen **36** flankiert sind, können deren individuelle Konfiguration gleichzeitig auf beiden Seiten erkennen.



Schema 4-26: Konfiguration der drei diastereomeren 2:1-Addukte von **Rh\*** mit **36** im statistischen Mengenverhältnis **(I) : (II) : (III)** von 1 : 1 : 2. Der chirale Dirhodiumkomplex **Rh\*** wird durch das Symbol "[Rh-Rh]" repräsentiert.

Die insgesamt drei denkbar verschiedenen 2:1-Adduktdiastereomere **(I)-(III)** (Schema 4-26) entsprechen auch den drei Methoxysignalen der Moshersäureanteile, die bei  $\delta$ -Werten von 2,76; 2,74 und 2,72 erscheinen (Abbildung 4-19, unten rechts). Da es sich hier um einen racemischen Phosphinligand **36** handelt und uns somit jede weitere Möglichkeiten einer eindeutigen Konfigurationszuordnung fehlt, können wir im Moment nur das Diastereomer **(III)** dem mittleren der drei Protonensignale ( $\delta = 2,74$ ) zuordnen. Dieses Signal weist nämlich die doppelte Intensität gegenüber den anderen zwei Signalen auf, was auch mit dem statistischen Mengenverhältnis der Diastereomeren **(I) : (II) : (III)** von 1 : 1 : 2 gleichkommt.

Zum zweiten Mal finden wir hier den zweiten Typ der chiralen Erkennung, bei dem diesmal aber die Chiralitätsinformationen beider Ligandmoleküle, von beiden Seiten her, erkannt werden. Hierbei sitzen die Messsonden nicht außen an den Positionen der axial gebundenen Liganden, sondern genau dazwischen, innerhalb des **Rh\***-Komplexes.

Somit wurde der Bildungsmechanismus der 1:1- und 2:1-Addukte der Phosphine in Gegenwart von **Rh\*** eindeutig geklärt und die Möglichkeit der chirale Erkennung am Beispiel des Phosphins **36** sowohl anhand des 1:1- als auch des 2:1-Adduktes bestätigt.

Das einzige, was zum Abschluss dieser Untersuchung fehlt, ist die eindeutige Zuordnung der (R)- und (S)-Enantiomere des Phosphins **36** (Bestimmung der Absolutkonfiguration), die aber nur mit Hilfe eines nichtracemischen Phosphins **36a** möglich wäre. Auf unsere Anfrage hin ist es K. M. PIETRUSIEWICZ<sup>71</sup> dann gelungen, ein nichtracemisches *ortho*-Anisyl-methylphenylphosphin (**36a**) zu synthetisieren und zur Verfügung zu stellen.

#### 4.4.4.2 NMR-Titrationsexperiment mit dem nicht racemischen *ortho*-Anisyl-methylphenylphosphin (**36a**) in Gegenwart von Rh\*

Das im vorigen Abschnitt durchgeführte NMR-Experiment wurde noch mal durchgeführt, diesmal mit dem nicht racemischen *ortho*-Anisyl-methylphenylphosphin (**36a**) als Liganden. Dieses Phosphin **36a** war optisch aktiv und mit dem (*S*)-Enantiomer angereichert..

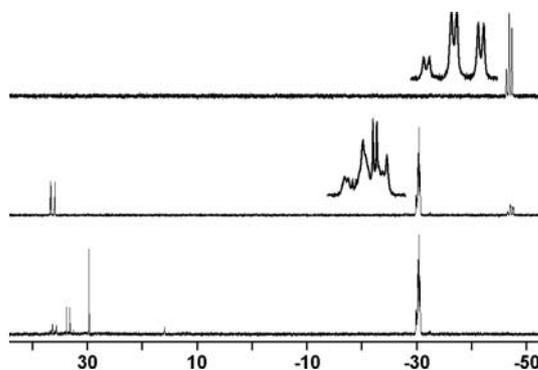


Abbildung 4-20:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale des nichtracemischen *ortho*-Anisyl-methylphenylphosphins (**36a**) in Gegenwart von Rh\*; molares Mengenverhältnis von **36a** : Rh\* ist 1:1 (oben), 2:1 (Mitte), und 3:1 (unten); Einfügungen stellen Spreizungen der Multipletts dar; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla.

Wie erwartet ist die Abbildung 4-20 fast identisch mit der Abbildung 4-18 des racemischen Phosphins **36** mit der Ausnahme, dass sich die beiden  $^{31}\text{P}$ -Diastereomersignale des 1:1-Adduktes (Abbildung 4-20, oben) auf Grund der Intensitätsdifferenz in die (*R*)- und (*S*)-Enantiomere zuordnen lassen ( $\delta = -46,7$  [*R*]-**36a** $\rightarrow$ [Rh-Rh] $^{(R)}$ ] und ( $\delta = -47,2$  [*S*]-**36a** $\rightarrow$ [Rh-Rh] $^{(R)}$ ]). An dem Signal des 2:1-Adduktes kann man deutliche Signalveränderungen im Vergleich zum racemischen Phosphin **36** erkennen (Abbildung 4-20, Mitte), dieser aber besteht immer noch aus der Überlappung der Signale der drei 2:1-Addukt-diastereomere (I) : (II) : (III), sodass eine eindeutige Diastereomerenzuordnung hier aussichtslos ist.

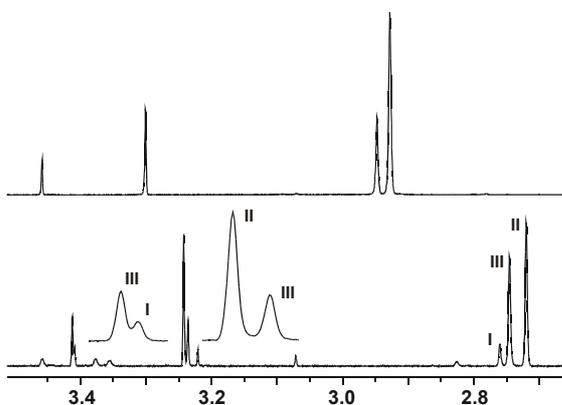


Abbildung 4-21: Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit den Signalen des nichtracemischen *ortho*-Anisyl-methylphenylphosphins (**36a**) in Gegenwart von Rh\*; molares Mengenverhältnis von **36a** : Rh\* ist 1:1 (oben) und 3:1 (unten); Einfügungen stellen Spreizungen der Signalaufspaltungen dar; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und bei 11,74 Tesla.

Wie erwartet ist auch die Abbildung 4-21 fast identisch mit der Abbildung 4-19, mit der Ausnahme der Signalintensitäten der einzelnen Adduktdiastereomere. Die in Abbildung 4-19 oben links erscheinenden  $^1\text{H}$ -Signale der Methoxygruppe des Phosphins **36a** werden den Diastereomeren  $\delta = 3,46$  [(*R*)-**36a**→[**Rh-Rh**]<sup>(*R*)</sup>] und  $\delta = 3,30$  [(*S*)-**36a**→[**Rh-Rh**]<sup>(*R*)</sup>] zugeordnet mit der Dispersion  $\Delta\nu$  [=  $\nu(\text{R}) - \nu(\text{S})$ ; bei 11,74 Tesla; 500,1 MHz] von +78,8 Hz. Die Methoxy-signale des **Rh\***-Komplexes entsprechen demnach den Adduktdiastereomeren  $\delta = 2,95$  [(*R*)-**36a**→[**Rh-Rh**]<sup>(*R*)</sup>] und  $\delta = 2,93$  [(*S*)-**36a**→[**Rh-Rh**]<sup>(*R*)</sup>] mit  $\Delta\nu = +9,9$  Hz. Wie auch in der Abbildung 4-19 unten zu sehen ist, konnten die Signale ebenfalls aufgrund ihrer Intensitäten den 2:1-Adduktdiastereomeren (**I**), (**II**) und (**III**) eindeutig zugeordnet werden.

Nach dieser vollständigen Aufklärung der Adduktbindungsmodi, chiralen Erkennung und Enantiomerentrennung dieses Phosphin-Dirhodium-Systems (**36a-Rh\***), können wir nun endlich auf das Spektrum in der Abbildung 4-8 eingehen, welches uns zu Anfang der Untersuchung dieses Systems noch einige Schwierigkeiten bereitete. Wir erweitern aber dabei gleich den Informationswert der Auswertung, indem wir das nicht racemische Phosphin **36a** als Ausgangsligand benutzen *und* das molare Mengenverhältnis **P** : **Rh\*** von 2:1 wählen. In diesem Verhältnis (siehe Abbildung 4-18, Mitte) sind nämlich alle Adduktspezies gleichzeitig vorhanden, sodass wir sie nun alle gemeinsam in einem Übersichtsspektrum zuordnen können.

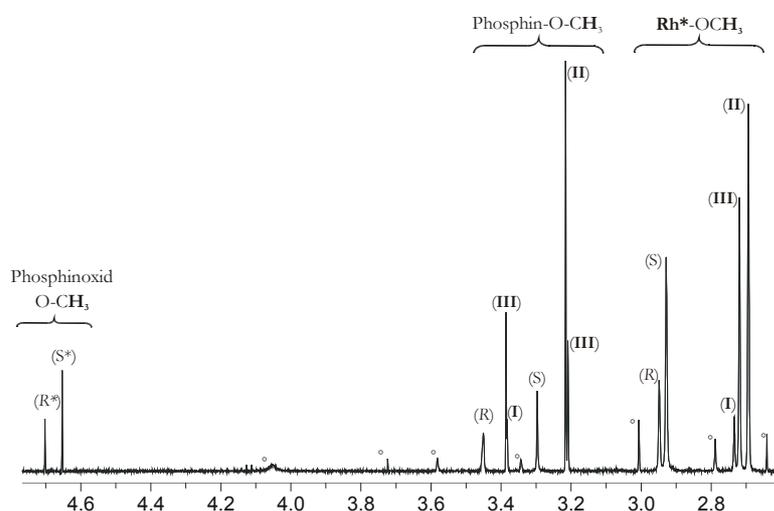


Abbildung 4-22: Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des nichtracemischen *ortho*-Anisyl-methylphenylphosphins (**36a**) in Gegenwart von **Rh\***; molares Mengenverhältnis von **36a** : **Rh\*** ist 2:1; 1:1-Addukte sind mit (*R*) oder (*S*) und 2:1-Addukte mit (**I**), (**II**) oder (**III**) gekennzeichnet (siehe dazu Schema 4-26); Verunreinigungen bzw. kleine Mengen an Zersetzungsprodukten sind mit „°“ markiert; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla.

Die vollständige Zuordnung aller Adduktspezies ist in Abbildung 4-22 dargestellt. Die Signale um  $\delta \approx 4,65$  werden hierbei den 1:1-Addukten der Methoxygruppen des entsprechenden Phosphinoxides zugeordnet, das sich, wie bereits erwähnt, sehr leicht durch Luftoxidation bildet. Da

Phosphoroxide mit **Rh\*** labile Addukt Komplexe bilden (siehe Kapitel 4.2) ist es eher wahrscheinlich, dass es sich hier um Durchschnittssignale der entsprechenden 1:1- und 2:1- Addukte handelt, die sich nur durch den unterschiedlichen Gehalt der beiden Oxidantimere unterscheiden, deshalb auch die Kennzeichnung (*R\**) und (*S\**) in Abbildung 4-22 links.

#### 4.4.4.3 Bestimmung des Enantiomerenüberschusses (e.e.) von 36a

Das für diese Arbeit zur Verfügung gestellte nichtracemische *ortho*-Anisyl-methylphenylphosphin (**36a**) wurde als das (*S*)-Enantiomer angereicherte deklariert, was auf Grund des Syntheseweges eindeutig war. Der mit Hilfe der Dirhodiummethode zu bestimmende Enantiomerenüberschuss lässt sich mit folgender allgemeinen Gleichung errechnen.

$$\text{e.e. [\%]} = \frac{E1-E2}{E1+E2} \cdot 100$$

Formel 4-1: Allgemeine Gleichung zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses; E1: Überschuss-Enantiomer; E2: Unterschuss-Enantiomer

Da die Integrationen von <sup>1</sup>H-NMR-Signalen den Mengenverhältnissen der in der Messprobe vorhandenen, NMR-spektroskopisch nicht isochronen Protonen entsprechen, kann man diese Gleichung folgendermaßen umformen.

$$\text{e.e. [\%]} = \frac{I^{(S)}-I^{(R)}}{I^{(S)}+I^{(R)}} \cdot 100$$

Formel 4-2: Gleichung zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses aus den <sup>1</sup>H-NMR-Signalen diastereomerer Protonen; I<sup>(S)</sup>: Integrationswert des <sup>1</sup>H-NMR-Signals des (*S*)-Enantiomers; I<sup>(R)</sup>: Integrationswert des <sup>1</sup>H-NMR-Signals des (*R*)-Enantiomers

Die in der Abbildung 4-21 oben bzw. Abbildung 4-22 dargestellten <sup>1</sup>H-NMR-Signale der 1:1-Addukte (**36a**→**Rh\***), werden nun integriert und anhand der Formel 4-2 berechnet. Dabei können sowohl die Signale der Methoxygruppen (Anisyl-O-CH<sub>3</sub>) als auch die Signale der **Rh\***-O-CH<sub>3</sub> verwendet werden, selbst die entsprechenden Signale der 2:1-Addukte lassen sich sehr gut für diese Integrationsbestimmung einbeziehen, vorausgesetzt die Signale überlappen sich nicht zu stark und man hat das statistische Verteilungsverhältnis der 2:1-Diastereomeren mitberücksichtigt. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mit Hilfe des <sup>31</sup>P-Kerns erfolgt analog und führt zum gleichen Ergebnis.

Die Integration der NMR-Signale erfolgte nach Bearbeitung der FIDs mit dem Programm WINNMR 6.1 der Firma BRUKER und brachte ein Integrationsverhältnis von (*S*) : (*R*) = 2,45 : 1 zu Tage, was einem e.e.-Wert von 42% entspricht.

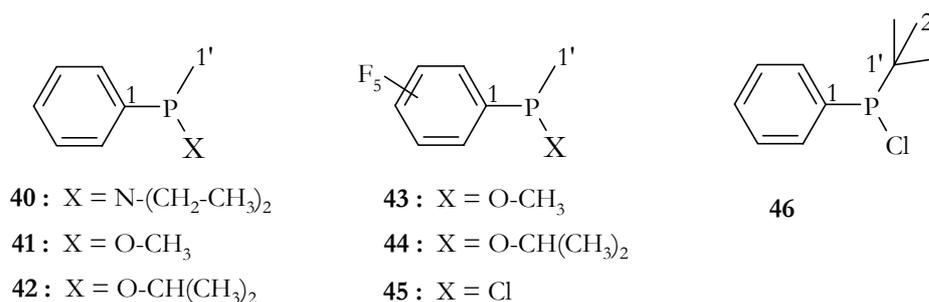
#### 4.4.4.4 Voraussagen über die mögliche Bestimmung der Absolutkonfiguration mit Hilfe der Dirhodiummethode

Die ausführliche Diskussion der spektroskopischen Daten aller Phosphine wird noch gesondert vorgenommen (siehe Abschnitt 4.4.5), nachdem noch weitere chirale Phosphine untersucht worden sind. Um eine Voraussage über mögliche Bestimmung der Absolutkonfiguration treffen zu können, werden Betrachtungen der spektroskopischen Daten des **36**→**Rh\***-Adduktes vorgenommen, und zwar die  $\Delta\nu$ -Werte des  $^1\text{H}$ -Kerns. Die Dispersion  $\Delta\nu$ , als ein Maß für die Effektivität der Dirhodiummethode, zeigt nämlich bei dem NMR-spektroskopisch empfindlichsten  $^1\text{H}$ -Kern die größten Werte und bei der vorgegebenen Definition von  $\Delta\nu_{(R,S)} = \delta((R)\text{-36a}\rightarrow\text{Rh}^{*(R)}) - \delta((S)\text{-36a}\rightarrow\text{Rh}^{*(R)})$  in Hz auch eine Abhängigkeit der Diastereomerensignale zueinander.

Es ist ausgesprochen auffallend, dass die in der Tabelle 4-21 aufgeführten  $\Delta\nu_{(R,S)}$ -Werte fast alle positiv sind (+10,3 Hz bis +78,8 Hz), mit den Protonen H-5''(-18,5 Hz) und dem benachbarten H-4'' (~0 Hz) als einzige Ausnahmen. Dies lässt die Vermutung zu, dass das Vorzeichen der  $^1\text{H}$ -Dispersionseffekte  $\Delta\nu_{(R,S)}$  hinweisend auf die Absolutkonfiguration von Phosphinen sein könnte und nach denen man womöglich auch empirische Regeln errichten könnte. Eine ähnliche Studie wurde bereits im Falle der Phenylselenenylmenthan-Verbindungen<sup>76</sup> durchgeführt, aber ohne Erfolg, da die entsprechenden Vorzeichen sehr verstreut waren und ohne eine sichtbare Tendenz. Auf der anderen Seite aber ist die Lebensspanne der Phosphinaddukte viel länger, so dass eine stabilere Verbindung zwischen den Phosphinmolekülen und dem **Rh\*** bestehen könnte.

Ohne eine genügend großen Anzahl an Verbindungen, die während dieser Arbeit nicht zur Verfügung stand, lässt sich eine solche empirische Studie nicht durchführen. Eine deutliche Voraussage über eine mögliche Bestimmung der Absolutkonfiguration mit Hilfe der Dirhodiummethode kann man, anhand nur dieses einen Beispiels, vorerst nicht treffen.

#### 4.4.5 Untersuchungen weiterer chiraler Phosphine 40-46



Schema 4-27: Strukturübersicht der chiralen Phosphinderivate **40-46**.

Zur Erweiterung der Untersuchung der chiralen Erkennung mit Hilfe der Dirhodiummethode an chiralen Phosphinen wurden freundlicherweise die in Schema 4-27 dargestellten Phosphinderivate **40-46** von J. OMELANCZUK<sup>71</sup> zur Verfügung gestellt.

Die racemischen Phosphine **40-46** wurden der Standardprozedur, wie sie in dem Kapitel 3.1 beschrieben ist, unterworfen. Die eindeutige Zuordnung der spektroskopischen Daten der freien Liganden erfolgte mühelos und wird im experimentellen Teil in den entsprechenden Abschnitten 6.5.39 bis 6.5.45 dokumentiert. Leider konnte die Signalmzuordnung bei einigen Phosphinen in Gegenwart des Dirhodiumkomplexes **Rh\***, aus verschiedenen Gründen, nicht durchgeführt werden. Verbindung **41** und **42** wiesen bereits als frei Liganden Verunreinigungen auf und konnten nur mit Hilfe der 2D-NMR-Spektroskopie noch eindeutig zugeordnet werden, aber in der Adduktform verursachten sie eine unüberschaubare Anzahl an Signalen, die eine Auswertung der Spektren aussichtslos machten. Eine Reinigung der Substanzen war durch zu geringe Mengen und der hohen Oxidationsneigung verwehrt geblieben. Die zwar relativ reinen Phosphinchloride **45** und **46** sind dagegen bereits in der Probenvorbereitung, beim ersten Kontakt mit der **Rh\***-Stammlösung, als rotbrauner Niederschlag ausgefallen und deren Konzentration in der restlichen Lösung war zu gering, um irgendwelche NMR-Signale eindeutig erkennen zu können.

Aus diesem Grunde konnten nur die spektroskopischen Daten der **40**-, **43**- und **44**→**Rh\***-Addukte eindeutig zugeordnet und in Tabelle 4-21 bis Tabelle 4-23 dargelegt werden.

Die Tabellen sind dermaßen aufgebaut, das in der ersten Spalte die Substanznummern und in der zweiten die Kennzeichnungen der einzelnen Atome eingetragen sind. In Spalte drei und vier folgen Eintragungen der chemischen Verschiebungen ( $\delta$ , in ppm) und der Kopplungskonstanten  $^nJ(^{31}\text{P},^m\text{X})$  des freien Liganden. Folgende Spalten beinhalten die spektroskopischen Daten der entsprechenden 1:1-Phosphin-Addukte **L**→**Rh\*** mit den Werten der chemischen Verschiebun-

gen ( $\delta$ , in ppm), der Kopplungskonstanten  ${}^nJ({}^{31}\text{P}, {}^m\text{X})$ , der Komplexierungsverschiebungen ( $\delta$ , in ppm) und bei chiralen Phosphinen auch der Dispersionen ( $\Delta\nu$ , in Hz).

Da sämtliche chirale Phosphine, außer Verbindung **36a**, in Form racemischer Gemische vorlagen, muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass folglich keine Möglichkeit bestand, einem einzelnen Diastereomer den entsprechenden  $\delta$ -Wert zuzuordnen. Daher werden in den Tabellen die betragsmäßig größeren  $\delta$ -Werte jedes Eintrags generell an der oberen Stelle aufgelistet, sofern sich überhaupt Unterschiede erkennen lassen. Beim nicht racemischen Phosphin **36a** werden die  $\Delta\nu$ -Werte gemäß der Definition  $\Delta\nu_{(R,S)} = \delta((R)\text{-36a} \rightarrow \text{Rh}^{*(R)}) - \delta((S)\text{-36a} \rightarrow \text{Rh}^{*(R)})$  in Hz mit Vorzeichen versehen.

Tabelle 4-19:  ${}^1\text{H}$ -chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) und Kopplungskonstanten  ${}^nJ({}^{31}\text{P}, {}^1\text{H})$  mit und ohne Dirhodiumkomplex **Rh\*** (in Hz), Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) der achiralen Phosphine **37-39**; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla; „n.d.“: nicht detektierbar infolge Komplexität des Signals und/oder Überlappung.

${}^1\text{H-NMR}$	freier Ligand <b>L</b>		<b>L</b> $\rightarrow$ <b>Rh*</b> (1:1)			
	$\delta$	${}^nJ({}^{31}\text{P}, {}^1\text{H})$	$\delta$	${}^nJ({}^{31}\text{P}, {}^1\text{H})$	$\Delta\delta$	
<b>37</b>	2/6	7,35-7,28	n.d.	7,59	${}^3J = 10,7$	$\approx +0,3$
	3/5	7,35-7,28	n.d.	$\approx 7,23$	n.d.	$\approx -0,1$
	4	7,35-7,28	n.d.	7,42	${}^5J = 0-2$	$\approx +0,1$
<b>38</b>	2	7,17	${}^3J = 8,5$	7,44	${}^3J = 11,1$	+0,27
	4	7,13	${}^5J \leq 1$	7,21	${}^5J \leq 1$	+0,08
	5	7,21	${}^4J = 1,5$	7,07	${}^4J = 2,3$	-0,14
	6	7,06	${}^3J = 7,4$	7,36	${}^3J = 9,1$	+0,30
	1'	2,29	${}^5J \leq 1$	2,18	${}^5J \leq 1$	-0,11
<b>39</b>	2/6	7,14	${}^4J < 1,0$	7,00	n.d.	n.d.
	3/5	7,31	${}^4J < 1,0$	bis	n.d.	n.d.
	4	7,12	${}^4J < 1,0$	7,25	n.d.	n.d.

Tabelle 4-20:  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) und Kopplungskonstanten  ${}^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  mit und ohne Dirhodiumkomplex **Rh\*** (in Hz), Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) der achiralen Phosphine **37-39**; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla; „n.d.“: nicht detektierbar infolge Komplexität des Signals und/oder Überlappung.

$^{13}\text{C}$ -NMR	freier Ligand <b>L</b>		<b>L</b> → <b>Rh*</b> (1:1)			
		$\delta$	${}^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$	$\delta$	${}^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$	$\Delta\delta$
<b>37</b>	1	137,3	${}^1J = 10,8$	130,2	${}^1J = 33,4$	-7,1
	2/6	133,7	${}^2J = 19,4$	134,4	${}^2J = 10,6$	+0,7
	3/5	128,5	${}^3J = 7,0$	128,9	${}^3J = 9,8$	+0,4
	4	128,7	${}^4J \leq 1$	130,6	${}^4J \leq 3$	+1,9
<b>38</b>	1	137,1	${}^1J = 9,8$	129,9	${}^1J = 33,3$	-7,2
	2	134,5	${}^2J = 22,3$	134,4	${}^2J = 10,8$	-0,1
	3	137,9	${}^3J = 7,7$	138,3	${}^3J = 9,8$	+0,4
	4	129,5	${}^4J \approx 0$	131,0	${}^4J = 2,6$	+0,5
	5	128,3	${}^3J = 6,5$	128,3	${}^3J = 10,3$	0,0
	6	130,7	${}^2J = 16,6$	131,2	${}^2J = 9,8$	+0,5
	1'	21,4	${}^4J \approx 0$	21,2	${}^4J \approx 0$	-0,2
<b>39</b>	1	151,6	${}^2J = 3,5$	151,1	${}^2J \approx 0$	-0,5
	2/6	120,7	${}^3J = 6,9$	120,5	${}^3J \approx 0$	-0,2
	3/5	129,7	${}^4J < 1,0$	129,1	${}^4J \approx 0$	-0,6
	4	124,2	${}^5J = 1,3$	124,7	${}^5J \approx 0$	+0,5

Tabelle 4-21:  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) und Kopplungskonstanten  $^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  mit und ohne Dirhodiumkomplex **Rh\*** (in Hz), Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) und Dispersionseffekte  $\Delta\nu$  (in Hz) der chiralen Phosphine **36a**, **40** und **43-44** in Betrag (Ausnahme ist die Verbindung **36a**, siehe <sup>a)</sup>); „n.d.“: nicht detektierbar infolge Komplexität des Signals und/oder Überlappung.;  $^nJ(^{19}\text{F}, ^1\text{H})$  sind in *runden* Klammern angegeben, Werte in *eckigen* Klammern beziehen sich auf  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla.

$^1\text{H}$ -NMR	freier Ligand <b>L</b>		<b>L</b> → <b>Rh*</b> (1:1)				
	$\delta$	$^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$	$\delta^{\text{a)}$	$^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})^{\text{a)}$	$\Delta\delta^{\text{a)}$	$\Delta\nu_{(\text{R,S})}^{\text{a)}$	
<b>36a</b>	1'	1,59	$^2J = 4,1$	2,13	$^2J = 9,9$	+0,54	+10,3
				2,11	$^2J = 10,7$	+0,52	
	2/6	7,45	$^3J = 7,6$	7,78	$^3J = 11,4$	+0,33	+16,3
				7,75	$^3J = 11,4$	+0,30	
	3/5	7,33	n.d.	~7,26	n.d.	-0,07	~+33,0
				~7,19	n.d.	-0,14	
	4	7,35	$^5J \approx 1,5$	7,38	$^5J = 1,8$	+0,03	+20,8
				7,34	$^5J = 1,9$	-0,01	
	3''	6,85	$^4J = 4,1$	6,87	$^4J = 3,6$	+0,02	+29,6
				6,81	$^4J = 3,9$	-0,04	
	4''	7,30	$^5J \approx 1,5$	7,50	$^5J = 1-2$	+0,20	~0
				7,50	$^5J = 1-2$	+0,20	
	5''	6,91	$^4J < 1$	6,98	$^4J \sim 1,1$	+0,07	-18,5
				7,01	$^4J \sim 1,1$	+0,10	
	6''	7,03	$^3J \approx 7,6$	7,90	$^3J = 12,3$	+0,87	+31,4
7,84				$^3J = 12,5$	+0,81		
1'''	3,78	$^5J < 1$	3,46	$^5J \approx 0$	-0,32	+78,8	
			3,30	$^5J \approx 0$	-0,48		
<b>Rh*-OCH<sub>3</sub></b>	3,17	-	2,95	-	-0,22	+9,9	
			2,93	-	-0,25		
<b>40</b>	1'	1,49	$^2J = 5,6$	1,99	$^2J = 9,7$	+0,50	1,7
	1''	3,02	$^3J = 9,7$	3,30	$^5J = 9,2$	+0,28	<1
				3,00	$^3J = 9,7$	+0,28	
	2''	1,08	$^4J \leq 0,5$	1,08	$^4J \leq 0,5$	0,00	<1
	2/6	7,37	$^3J \approx 10$	7,79	$^3J \approx 9$	+0,42	$\approx 9$
7,77				$^3J \approx 9$	+0,40		

<sup>a)</sup> Für alle Einträge des nicht racemischen Phosphins **36a** gilt: der obere Wert beschreibt das (R)- der untere das (S)-Enantiomer.

Tabelle 4-21: Fortsetzung.

<sup>1</sup> H-NMR		freier Ligand L		L→Rh* (1:1)				
		δ	<sup>n</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>1</sup> H)	δ	<sup>n</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>1</sup> H)	Δδ <sup>a)</sup>	Δv <sub>(R-S)</sub>	
<b>40</b>	3/5	7,32	<sup>4</sup> J ≈ 2	≈ 7,23	n.d.	≈ -0,09	n.d.	
	4	7,23	<sup>5</sup> J < 1	7,35	<sup>5</sup> J ≈ 1	+0,13	≈ 1	
	<b>Rh*-OCH<sub>3</sub></b>	3,17	-		2,99	-	-0,18	12,1
					2,97	-	-0,20	
<b>43</b>	1'	1,78	<sup>2</sup> J = 8,4 ( <sup>5</sup> J = 1,0)	2,36	<sup>2</sup> J = 8,5 ( <sup>5</sup> J = 2,5)	+0,58	≈ 0	
	1''	3,57	<sup>3</sup> J = 14,5	4,00	<sup>3</sup> J = 13,5	+0,43	8,1	
				3,99		+0,42		
	<b>Rh*-OCH<sub>3</sub></b>	3,17	-		3,07	-	-0,10	6,3
					3,05	-	-0,12	
	<b>44</b>	1'	1,73	<sup>2</sup> J = 8,6 ( <sup>5</sup> J = 0,7)	2,37	<sup>2</sup> J = 8,9 ( <sup>5</sup> J = 2,5)	+0,64	11,8
2,35					+0,62			
1''		4,04	<sup>3</sup> J = 9,6 ( <sup>6</sup> J = 0,5) [ <sup>3</sup> J = 6,2]	5,01	<sup>3</sup> J = 10,3	+0,97	23,9	
				4,96	<sup>3</sup> J = 10,3	+0,92		
					[ <sup>3</sup> J = 6,0]			
2a''		1,27	[ <sup>3</sup> J = 6,2] <sup>4</sup> J ≈ 0	1,33	[ <sup>3</sup> J = 6,2]	+0,06	24,7	
				1,28	[ <sup>3</sup> J = 6,2]	+0,01		
					[ <sup>3</sup> J = 6,2]			
2b''		1,16	[ <sup>3</sup> J = 6,2] <sup>4</sup> J ≈ 0	1,27	[ <sup>3</sup> J = 6,2]	+0,11	11,5	
				1,25	[ <sup>3</sup> J = 6,2]	+0,09		
				[ <sup>3</sup> J = 6,2]				
<b>Rh*-OCH<sub>3</sub></b>	3,17	-		3,06	-	-0,11	3,4	
				3,05	-	-0,12		

Tabelle 4-22:  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) und Kopplungskonstanten  ${}^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  mit und ohne Dirhodiumkomplex **Rh\*** (in Hz), Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) und Dispersionseffekte  $\Delta\nu$  (in Hz) der chiralen Phosphine **36a**, **40** und **43-44** in Betrag (Ausnahme ist die Verbindung **36a**, siehe <sup>a)</sup>); in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla; „n.d.“: nicht detektierbar infolge Komplexität des Signals und/oder Überlappung;  ${}^nJ(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$  sind in *runden* Klammern angegeben (in Hz).

$^{13}\text{C}$ -NMR		freier Ligand <b>L</b>		<b>L</b> → <b>Rh*</b> (1:1)			
		$\delta$	${}^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$	$\delta^{\text{a)}$	${}^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})^{\text{a)}$	$\Delta\delta^{\text{a)}$	$\Delta\nu_{(\text{R,S})}^{\text{a)}$
<b>36a</b>	1'	11,1	${}^1J = 13,2$	9,9	${}^1J = 22,1$	-1,2	-30,1
				10,1	${}^1J = 22,3$	-1,0	
	1	139,2	${}^1J \approx 11,2$	n.d.			
	2/6	132,5	${}^2J = 19,7$	131,5	${}^2J = 10,6$	-1,0	-4,7
				131,5	${}^2J = 10,3$	-1,0	
	3/5	128,3	${}^3J = 7,0$	128,1	${}^3J = 7,4$	-0,2	+9,5
				128,0	${}^3J = 7,9$	-0,3	
	4	128,4	${}^5J < 1$	129,5	${}^4J = 2,4$	+0,8	-1,3
				129,6	${}^4J = 2,6$	+0,9	
	1''	128,3	n.d.	118,8	${}^1J = 33,1$	-9,5	+27,8
				118,5	${}^1J = 34,5$	-9,8	
	2''	161,9	${}^2J = 13,4$	161,5	${}^2J = 0,5$	+0,6	-10,6
				161,6	${}^2J = 1,9$	+0,7	
	3''	110,2	${}^3J = 1,4$	111,5	${}^3J = 3,8$	+1,3	+10,7
				111,4	${}^3J = 4,1$	+1,2	
	4''	129,8	${}^5J < 2$	132,6	${}^4J = 2,2$	+2,8	+5,3
				132,6	${}^4J = 2,4$	+2,8	
	5''	120,9	${}^3J = 1,7$	120,8	${}^3J = 9,8$	-0,1	+1,5
				120,8	${}^3J = 9,4$	-0,1	
	6''	131,5	${}^2J = 3,4$	n.d.			
	1'''	55,5	${}^4J \approx 0$	55,1	${}^4J \approx 0$	-0,5	+25,9
				54,9	${}^4J \approx 0$	-0,7	
	<b>Rh*-OCH<sub>3</sub></b>	54,8	–	54,6	–	-0,2	+3,1
				54,6	–	-0,2	

<sup>a)</sup> Für alle Einträge des nicht racemischen Phosphins **36a** gilt: der obere Wert beschreibt das (R)- der untere das (S)-Enantiomer.

Tabelle 4-22: Fortsetzung.

$^{13}\text{C-NMR}$		freier Ligand <b>L</b>		<b>L</b> → <b>Rh*</b> (1:1)			
		$\delta$	$^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$	$\delta$	$^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$	$\Delta\delta$	$\Delta\nu_{(\text{R-S})}$
<b>40</b>	1'	14,1	$^1J = 18,2$	11,6	$^1J = 17,8$	-2,5	72,6
				11,1	$^1J = 15,6$	-3,0	
	1''	43,7	$^2J = 14,6$	41,8	$^2J = 2,9$	-1,9	28,4
				41,6	$^2J = 1,9$	-2,1	
	2''	15,2	$^3J = 3,1$	14,5	$^3J = 3,1$	-0,7	18,2
				14,4	$^3J = 3,1$	-0,8	
	1	144,5	$^1J = 14,6$	134,6	$^1J = 34,8$	-9,9	25,9
				134,4	$^1J = 36,7$	-10,1	
	2/6	129,5	$^2J = 16,1$	131,3	$^2J = 10,3$	+1,8	0,9
				131,2	$^2J = 10,3$	+1,7	
	3/5	128,0	$^3J = 4,1$	128,3	$^3J = 9,6$	+0,3	5,2
				128,3	$^3J = 9,4$	+0,3	
	4	127,2	$^4J = 1,0$	130,0	$^4J = 2,4$	+2,8	2,5
				130,0	$^4J = 2,6$	+2,8	
<b>Rh*-OCH<sub>3</sub></b>	54,8	-	54,6	-	-0,2	4,0	
			54,6	-	-0,2		
<b>43</b>	1'	17,4	$^1J = 16,7$ ( $^4J = 4,3$ )	14,5	$^1J = 16,0$	-2,9	5,8
				14,5	$^1J = 15,1$	-2,9	
	1	115,3	$^1J = 59,7$ ( $^2J = 22,3$ )	107,2	n.d.	-8,1	n.d.
	2/6	137,4	n.d. ( $^1J = 253,4$ )	137,7	n.d. ( $^1J \approx 247,6$ )	+0,3	n.d.
	3/5	147,0	$^3J = 10,6$ ( $^1J = 246,7$ )	146,5	n.d. ( $^1J \approx 251,5$ )	-0,5	n.d.
	4	142,2	$^4J \approx 0$ ( $^1J = 255,8$ ) ( $^2J = 13,4$ ) ( $^3J = 5,5$ )	142,8	n.d. ( $^1J \approx 264,1$ )	+0,6	n.d.
	1''	57,2	$^2J = 17,8$ ( $^2J = 0,7$ )	56,5	$^2J = 11,0$	-0,7	< 2,0
<b>Rh*-OCH<sub>3</sub></b>	54,8	-	54,6	-	-0,2	1,7	
			54,6	-	-0,2		

Tabelle 4-22: Fortsetzung.

$^{13}\text{C-NMR}$		freier Ligand <b>L</b>		<b>L</b> → <b>Rh*</b> (1:1)			
		$\delta$	$^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$	$\delta$	$^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$	$\Delta\delta$	$\Delta\nu_{(\text{R-})}$
<b>44</b>	1'	18,3	$^1J = 18,3$ $(^4J = 4,0)$	16,1 16,0	$^1J \approx 11,0$	-2,2 -2,3	< 7,0
	1	116,7	$^1J = 57,6$ $(^2J = 18,2)$	107,9	n.d. n.d.	-8,8	n.d.
	2/6	137,3	n.d. $(^1J = 253,4)$	137,6	n.d. $(^1J \approx 253,6)$	+0,3	n.d.
	3/5	147,0	$^3J = 10,6$ $(^1J = 246,8)$	146,6	n.d. $(^1J \approx 251,8)$	-0,4	n.d.
	4	142,1	$^4J \approx 0$ $(^1J = 255,5)$ $(^2J = 13,4)$ $(^3J = 5,5)$	142,8	n.d. $(^1J \approx 253,0)$ n.d. n.d.	+0,7	n.d.
	1''	74,3	$^2J = 20,9$	75,3	$^2J < 2,0$	+1,0	< 2,0
	2a''	24,0	$^3J = 6,7$	24,6	$^3J = 1,4$	+0,6	$\approx 0$
	2b''	23,8	$^3J = 5,5$	24,1	$^3J = 6,5$	+0,3	$\approx 0$
				24,1	$^3J = 6,7$	+0,3	$\approx 0$
	<b>Rh*-OCH<sub>3</sub></b>	54,8	-	54,6	-	-0,2	0,7
				54,6	-	-0,2	

Tabelle 4-23:  $^{31}\text{P}$ -chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm), Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm), Kopplungskonstanten  $^1J(^{103}\text{Rh},^{31}\text{P})$  und  $^2J(^{103}\text{Rh},^{31}\text{P})$  der Addukte mit Dirhodiumkomplexen (in Hz) und die Dispersion  $\Delta\nu$  (in Hz) der chiralen Phosphine **36a-40** und **43-44** in Betrag (Ausnahme ist die Verbindung **36a**, siehe <sup>a)</sup>);  $^nJ(^{31}\text{P},^{19}\text{F})$  sind in runden Klammern angegeben (in Hz); in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla.

$^{31}\text{P}$ -NMR	freier Ligand <b>L</b>	<b>L</b> → <b>Rh*</b> (1:1)				
		$\delta$	$\Delta\delta$	$^1J(^{103}\text{Rh},^{31}\text{P})$	$^2J(^{103}\text{Rh},^{31}\text{P})$	$\Delta\nu_{(\text{R-S})}$
<b>37</b>		-4,2	-31,1	96,1	23,3	–
<b>38</b>		-3,9	-31,1	96,3	23,1	–
<b>39</b>		129,2	-121,2	143,1	25,3	–
<b>36a</b> <sup>a)</sup>		-34,3	-12,4	105,7	22,2	+104,1
			-12,9	102,2	20,7	
<b>40</b>		49,9	-38,4	106,2	21,5	106,5
			-38,9	106,2	23,0	
<b>43</b>		119,1 ( $^3J = 32,5$ ) ( $^4J = 2,6$ )	-61,1	114,2	33,2	34,5
			-61,7	114,7	33,6	
<b>44</b>		106,3 ( $^3J = 36,4$ ) ( $^4J = 2,2$ )	-55,4	114,1	29,3	124,5
			-56,0	114,2	30,1	

<sup>a)</sup> Für alle Einträge des nicht racemischen Phosphins **36a** gilt: der obere Wert beschreibt den (R)- der untere den (S)-Enantiomer; bei 11,74 Tesla.

Tabelle 4-24:  $^{103}\text{Rh}$ -chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) der Addukte, Kopplungskonstanten  $^1J(^{103}\text{Rh},^{31}\text{P})$ ,  $^2J(^{103}\text{Rh},^{31}\text{P})$  und  $^5J(^{103}\text{Rh},^{19}\text{F})$  (in Hz) und die Dispersion  $\Delta\nu$  (in Hz) der Phosphine **37** und **40**.<sup>a)</sup>;  $^{19}\text{F}$ -chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) des Adduktes **37**→**Rh\***.<sup>b)</sup>

$^{103}\text{Rh}$ -NMR	<b>L</b> → <b>Rh(1)-Rh(2)</b>				$^{19}\text{F}$ -NMR		
		$\delta$	$^nJ(^{103}\text{Rh},^{31}\text{P})$	$^1J(^{103}\text{Rh},^{103}\text{Rh})$	$\Delta\nu$	$\delta$	$^5J(^{103}\text{Rh},^{19}\text{F})$
<b>37</b>	Rh-(1)	6963	96,1	~10	–	-72,0	≈0
	Rh-(2)	7455	23,3	~10	–		≈0
<b>40</b>	Rh-(1)	6949/6963	106,2/106,2	n.d.	182	<sup>c)</sup>	<sup>c)</sup>
	Rh-(2)	7153	21,5/23,0	n.d.	9	<sup>c)</sup>	<sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> In  $\text{CDCl}_3$  und einer geringen Menge Aceton- $d_6$  (vgl. Kapitel 3.1); Tetramethylsilan ( $\Delta\delta = 0$ ) als internen Standard und  $\mathcal{E}(^{103}\text{Rh}) = 3,16$  MHz; Dispersion ( $\Delta\nu$ , in Hz) der Adduktdiastereomere in Betrag; „n.d.“: nicht detektierbar infolge Komplexität des Signals und/oder Überlappung; bei Raumtemperatur und 9,4 Tesla.

<sup>b)</sup> In  $\text{CDCl}_3$  und einer geringen Menge Aceton- $d_6$  (vgl. Kapitel 3.1); chemische Verschiebungen (ppm) nach der Adduktbildung im molaren Mengenverhältnis von (1 : 1) relativ zu  $\text{CCl}_3\text{F}$  ( $\Delta\delta = 0$ ) als internen Standard; bei Raumtemperatur und 5,87 Tesla.

<sup>c)</sup> Wurde bei dieser Verbindung nicht gemessen.

#### 4.4.5.1 Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ und Kopplungskonstanten $^nJ$

Wie erwartet, werden die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen, auch bei der Bildung stabiler Addukte, kaum bis sehr wenig beeinflusst. Die meisten  $\Delta\delta$ -Werte (Differenzen der chemischen Verschiebungen zwischen den 1:1-Addukten und den freien Liganden,  $\Delta\delta = \delta(\text{Addukt}) - \delta(\text{freier Ligand})$ ), sind unter 1 ppm, ausgenommen einiger weniger  $^{13}\text{C}$ -Atome: die am Phosphor direkt gebundenen *ipso*-Kohlenstoffe (C-1) erfahren Abschirmungen von 7-10 ppm, während die Methyl-Kohlenstoffe **40** und **43-44** (C-1') und einige wenige weitere aliphatische und aromatische Kohlenstoffatome Abschirmungen in Bereichen zwischen 2-3 ppm (siehe Tabelle 4-19 bis Tabelle 4-22) zeigen. Es ist zu bemerken, dass Abschirmungen im Bereich der *para*-Kohlenstoffatome von bis zu 3,1 Hz zu beobachten war, was Aufschlüsse über die Änderung der induktiven Effekte des P-Atoms auf das Benzolsystem durch die Adduktbildung gibt.

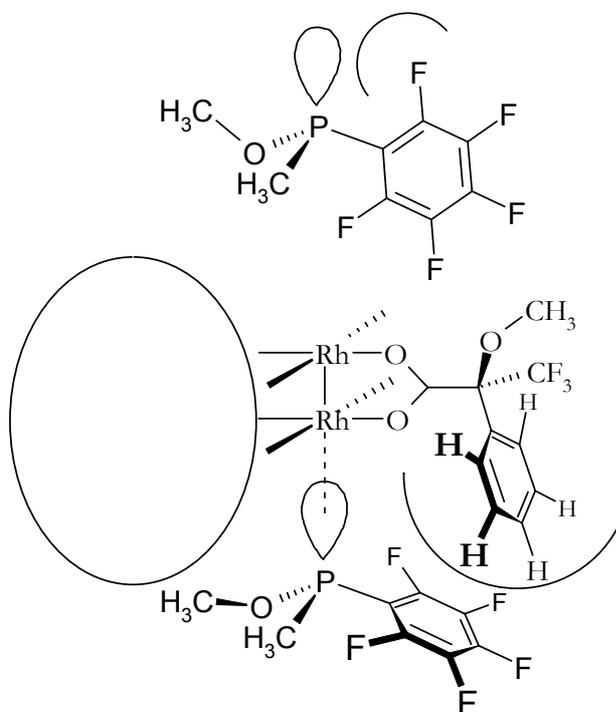
Phosphoratome werden beträchtlich abgeschirmt und die Art des Substituenten spielt dabei eine entscheidende Rolle. Die folgenden  $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ -Werte werden beobachtet: **36a**, -12,3 (R)/-12,9 (S); **37/38**, -31,1; **39**, -121,2; **40**; -38,4/-38,9; **43**, -61,1/-61,7; **44**, -55,4/-56,0. Es ist zwar eine offensichtliche Beziehung zwischen der Anzahl und Art der elektronegativen Substituenten am Phosphoratom zu verzeichnen, aber die Tendenz ist nicht unbedingt ersichtlich. Die Abschirmungseffekte des  $^{31}\text{P}$ -Kerns können aufgrund elektronischer Wechselwirkungen zwischen den Phosphoratomen und den elektropositiven Rhodium(II)-Atomen erklärt werden. Gleiche Tendenzen wurden bei den Selen-Komplexierungsverschiebungen  $\Delta\delta$  der Selenoether<sup>76</sup> und den Phosphinoseleniden<sup>43</sup> als Liganden gefunden.

Bedeutende Änderungen in den Kopplungskonstanten der beteiligten  $^{31}\text{P}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne sind wirklich selten. Nur die  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten der *ipso*-Kohlenstoffatome (C-1) über eine Bindung sind durch die Adduktbildung in der Regel auf den doppelten bis dreifachen Wert gestiegen. Die  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten der *ortho*-Kohlenstoffatome (C-2) über zwei Bindungen fallen dagegen in der Regel auf den halben Wert ab.

Die  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten über eine Bindung hängen von der Anzahl der direkt an das Phosphoratom gebundenen Heteroatome und deren Elektronegativität ab. Phosphine mit drei Kohlenstoffatomen als Substituenten (**36-38**) weisen Werte von ca. 100 Hz oder etwas darunter auf, ein Stickstoffatom **40** erhöht den Wert der Kopplungskonstanten auf 106 Hz und ein Sauerstoffatom (**43** und **44**) bis 114-115 Hz. Im Phosphit **39**, mit drei Sauerstoffatomen, ist die Kopplungskonstante 143 Hz groß. Im Gegensatz dazu sind die  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplungs-

konstanten über zwei Bindungen viel kleiner (20,8-33,6 Hz) und es lassen sich auch keine Abhängigkeiten bezüglich der Substituentenart feststellen.

In diesem Zusammenhang sollte bemerkt werden, dass die Kopplungskonstanten  $^4J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F})$  der freien Liganden **43** und **44** (2,6 Hz und 2,2 Hz) zur Triplettaufspaltungen der  $^{31}\text{P}$ -Signale führen (Werte in der Tabelle 4-21 und Tabelle 4-22 in Klammern). In den Addukten aber scheinen diese Kopplungen nicht mehr vorzuliegen ( $< 0,5$  Hz). Beide Aussagen, enorme Veränderungen der  $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ - als auch das Verschwinden der  $^4J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten könnten eine gemeinsame Ursache haben. AM1-Berechnungen der freien Liganden **43** und **44** weisen auf entspannte Konformationsisomere hin, in denen die Phenyl- als auch die Pentafluorophenylgruppe koplanar zur Ausrichtung des freien Elektronenpaares des Phosphoratoms steht; das HOMO dieses Phosphins siehe Schema 4-28 oben.



Schema 4-28: Bevorzugte Konformation des freien Phosphins **43** nach Berechnungen durch AM1 (oben) und erwartete Konformationsänderung während der Adduktbildung (unten).

Im Adduktsystem dagegen, steht ein ortho-H bzw. ein entsprechendes ortho-F in starker sterischer Hinderung mit dem Mosher-säureanteil von **Rh\*** (Adduktbildung erfolgt über das  $n_p$ -Orbital). Es wird also eine Rotation der Phenyl- bzw. Pentafluorophenylgruppe entlang der P,C-Bindung erwartet (siehe Schema 4-28, unten), durch die der lückenhaften Störung des Mosher-säureanteils ausgewichen wird. Durch diese Veränderung der Orientierung des  $n_p$ -Orbitals zum  $\pi$ -System werden die Kopplungsbedingungen negativ beeinflusst.

#### 4.4.5.2 Dispersionseffekte $\Delta\nu$ und chirale Erkennung

Die Dispersionswerte  $\Delta\nu$  sind die Differenzen der chemischen Verschiebungen (in Hz) der jeweiligen Atomsignale in den diastereomeren 1:1-Addukten. Die  $\Delta\nu$ -Werte sind magnetfeldabhängig und beziehen sich in dieser Arbeit auf  $B_0 = 11,74$  Tesla, was einem Feld von 500 MHz für den  $^1\text{H}$ -Kern entspricht. Messungen bei kleineren Feldern (9,4 Tesla) wurden rechnerisch auf 11,74 Tesla angeglichen.

Die  $\Delta\nu$ -Werte sind in dem Phosphin-**Rh\***-System häufig von großer Bedeutung, besonders bei dem  $^{31}\text{P}$ -Kern werden Signalaufspaltungen von bis zu ca. 120 Hz beobachtet (siehe Tabelle 4-23). Deshalb ist die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses der Phosphinliganden durch die Aufnahme von  $^{31}\text{P}$ -Spektren sehr einfach, auch wenn beachtet werden sollte, dass jedes Signal einem Dublett von Dubletts aufgrund der  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplungen entspricht.

Wie bereits bei den NMR-Titrationsexperimenten (siehe Abschnitt 4.4.3.1) beschrieben wurde, sind aromatische Protonen ungeeignet zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses, da starke Überlappungen mit den Protonen des Moshersäureanteils die Bestimmung sehr häufig unmöglich machen. Bei den starken Dispersionseffekten aber, die während der Untersuchung der drei Kerne  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{31}\text{P}$  gefunden wurden, (sogar bis zu +78,2 Hz im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **36a**, siehe Abbildung 4-21, oben) gibt es immer mindestens einen Kern, der für die Enantiomerenbestimmung geeignet ist (siehe Abbildung 4-23).

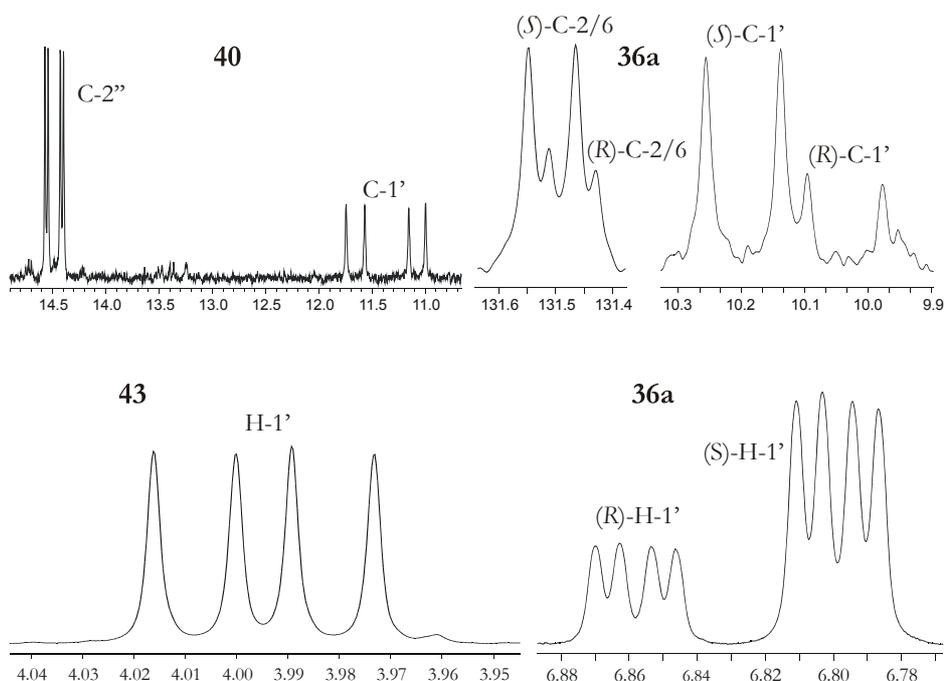


Abbildung 4-23: Ausgewählte NMR-Signale racemischer und nichtracemischer Phosphine in Gegenwart von **Rh\***; in  $\text{CDCl}_3$  und bei Raumtemperatur (bei unterschiedlicher Feldstärke gemessen).

#### 4.4.6 Chirale Erkennung durch den $^{103}\text{Rh}$ -Kern

Obwohl der  $^{103}\text{Rh}$ -Kern NMR-spektroskopisch einige vorteilhafte Eigenschaften besitzt (Kernspin  $I=1/2$  und eine natürliche Isotopenhäufigkeit von 100%, siehe Tabelle 4-16), ist eine direkte Messung dieses Kerns schwierig wegen der sehr geringen Messempfindlichkeit (nur 18% der Empfindlichkeit des  $^{13}\text{C}$ -Kerns) und einer üblicherweise langen Spin-Gitter Relaxationszeit<sup>82, 83, 84</sup>. Nur ein paar Arbeiten scheinen über die  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Spektroskopie zu existieren, die sich mit stereochemischen Problemen befassen, alle über Ein-Kern-Komplex-Systeme. Sie beinhalten Studien über katalytisch aktive Spezies, z.B. über diastereomere Enamid-Komplexe<sup>85</sup>, über deren stereoselektive Wasserstoffadditionsreaktionen<sup>86</sup>, oder über die Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung des Rhodiums  $\delta(^{103}\text{Rh})$  und Änderung der Ligandanordnung bei der Auswirkung katalytischer Prozesse<sup>88f+i)</sup>.

Bisher ist nur eine Arbeit veröffentlicht worden, die über die  $^{103}\text{Rh}$  chemische Verschiebung des Bis-(trimethylphosphit)-Adduktes des Dirhodiumtetraacetates berichtet ( $\delta = 6694$ )<sup>87</sup>. Mit unserem Dirhodiumsystem aber, ist eine direkte Messung des  $^{103}\text{Rh}$ -Kerns wegen der zu geringen Löslichkeit des Rhodiumkomplexes **Rh\*** in  $\text{CDCl}_3$  nicht möglich.

Wenn unsere Dirhodiumsysteme **L**→**Rh\*** mit Phosphinen als Liganden aber stabile Addukte bilden, die keine Durchschnitts-NMR-Signale aufweisen, sondern  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale, die sogar überdeutlich die  $^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P}$ -Kopplungen aufzeigen, so müsste es doch möglich sein mit Hilfe des  $^{31}\text{P}$ -Kerns, also durch inverse Techniken, die  $^{103}\text{Rh}$ -Kerne zu messen und zwar durch ein  $^{31}\text{P}$ -detektiertes  $^{103}\text{Rh}$  HMQC Experiment ( $^{31}\text{P}, ^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -HMQC).

Experimente dieser Art – oder analoge  $^1\text{H}$ -detektierte  $^{103}\text{Rh}$  HMQC Experimente – werden nicht sehr häufig beschrieben<sup>83, 84, 88</sup> da sie eine besondere Ausrüstung erfordern. Es gibt Hinweise, dass, wenn mehr als ein Heterokern mit 100% natürlicher Häufigkeit mit dem empfindlichen zu detektierenden Kern ( $^1\text{H}$  oder  $^{31}\text{P}$ ) koppelt, Tripel-Quanten-Effekte die Intensitäten und selbst die Positionen der 2D-Kreuzsignale modulieren könnten, weil alle betroffenen Kerne überall vertreten sind. Regeln, die für einfache AX-Spinsysteme gelten, könnten hier ihre Berechtigung verlieren<sup>89, 90</sup>. Deshalb müssen zuerst die korrekten Messparameter für das HMQC Experiment unseres AMX Spinsystems erster Ordnung ermittelt werden ( $A = ^{31}\text{P}$ ; M und X =  $^{103}\text{Rh}$ ).

#### 4.4.6.1 Bestimmung der Messparameter für das $^{31}\text{P}$ -detektierte $^{103}\text{Rh}$ HMQC-Experiment ( $^{31}\text{P}$ , $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -HMQC)

Die Bestimmung der Parameter<sup>91</sup> ist von I. S. PODKORYTOV<sup>92</sup>, St. Petersburg, Russland, durchgeführt worden.

Die folgende Diskussion gilt für das Standard Vier-Puls-HMQC Experiment, mit der  $\pi/2(^{31}\text{P}) - d_2 - \pi/2(^{103}\text{Rh}) - d_0/2 - \pi(^{31}\text{P}) - d_0/2 - \pi/2(^{103}\text{Rh}) - \text{Aufnahmepulssequenz}^{93}$  in ihrer einfachen als auch in der phasensensitiven (TPPI) Version. Das Verhalten des Drei-Spin-Systems  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}(1)$ - $^{103}\text{Rh}(2)$  mit  $J(\text{P},\text{Rh}(1)) = J_1$  and  $J(\text{P},\text{Rh}(2)) = J_2$  als Kopplungskonstanten wird unter dem Einfluss dieser Pulssequenz wie folgt beschrieben. Am Beginn der Entwicklungsperiode  $d_0$ , gerade nach dem ersten  $\pi/2(^{103}\text{Rh})$ -Puls ( $t = d_2$ ), wird der Zustand des Drei-Spin-Systems durch folgenden Dichteoperator beschrieben:

$$\sigma = (0Rb) + (1Rb_1) + (1Rb_2) + (2Rb) \quad (1)$$

wobei gilt

$$(0Rb) = P(\pi/2)f_0(d_2) \quad (2)$$

$$(1Rb_1) = -2P(0)Rb_1(\pi/2)f_1(d_2) \quad (3)$$

$$(1Rb_2) = -2P(0)Rb_2(\pi/2)f_2(d_2) \quad (4)$$

$$(2Rb) = -4P(\pi/2)Rb_1(\pi/2)Rb_2(\pi/2)f_{12}(d_2) \quad (5)$$

mit den Funktionsgleichungen

$$f_0(t) = \cos(\pi J_1 t) \cos(\pi J_2 t) \quad (6)$$

$$f_1(t) = \sin(\pi J_1 t) \cos(\pi J_2 t) \quad (7)$$

$$f_2(t) = \cos(\pi J_1 t) \sin(\pi J_2 t) \quad (8)$$

$$f_{12}(t) = \sin(\pi J_1 t) \sin(\pi J_2 t) \quad (9)$$

Die Frequenz der  $^{31}\text{P}$ -chemischen Verschiebung ist in den Gleichungen auf Null gesetzt und die Notation entspricht der Arbeit<sup>90</sup>:  $P(\varphi)$  und  $Rb_i(\varphi)$  bezeichnen die Phosphor- und Rhodiumatome,  $Rb(i)$  die Spinoperatoren der willkürlich gesetzten Phase  $\varphi$ .

Die Null-Spin- und Zwei-Spin-Rhodiumterme  $(0Rb)$  und  $(2Rb)$  werden bei kompletten Phasencyclen vollständig unterdrückt. Die Einser-Rhodiumterme  $(1Rb_1)$  und  $(1Rb_2)$  führen zu den

gewünschten 2D-Signalen mit der korrekten Rhodium-chemischen Verschiebung in der  $F_1$  Dimension. Die Intensitäten dieser Korrelationssignale werden durch die trigonometrischen Faktoren  $f_1(t)$  und  $f_2(t)$  bestimmt, siehe Gleichung (7) und (8) und Abbildung 4-24. Es ist wichtig zu bemerken, dass die Maxima der Funktionsgleichungen  $f_1(t)$  und  $f_2(t)$  nicht mit den Maxima der Funktionen  $\sin(\pi J_1 t)$  und  $\sin(\pi J_2 t)$  übereinstimmen. Sie können nicht von der Gleichung  $d_2 = (2J)^{-1}$  abgeleitet werden, wie es für das HMQC-Experiment üblich ist; dies könnte im ungünstigsten Fall zu einem kompletten Verlust der Signalintensität führen.

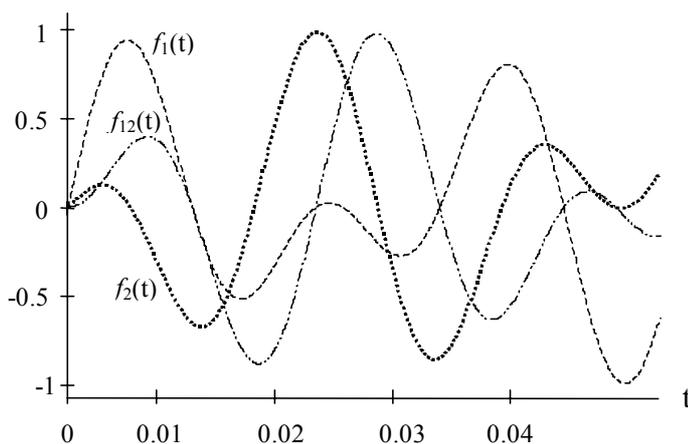


Abbildung 4-24: Zeitabhängigkeit der trigonometrischen Faktoren  $f_n(t)$ , siehe Gleichungen (7-9), in dem Drei-Spin-System  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}$ - $^{103}\text{Rh}$ , berechnet für die Kopplungskonstanten  $J_1 = 95,5$  Hz und  $J_2 = 21,6$  Hz (Werte anwendbar für das  $37 \rightarrow \text{Rh}^*$ -Addukt).

Die Werte der  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten von 95,5 Hz und 21,6 Hz in Abbildung 4-24 unterscheiden sich leicht von denen in Tabelle 4-24 wiedergegebenen Werten von 96,1 Hz und 23,3 Hz, durch Verwendung unterschiedlicher Probenansätze.

Homonukleare Kopplungen zwischen den Rhodiumatomen würden zu einer Signalaufspaltung durch die  $J(^{103}\text{Rh}, ^{103}\text{Rh})$ -Kopplungskonstante entlang der  $F_1$ -Dimension führen, einzig durch die  $(1Rb)$ -Korrelationssignale.

Für das gegebene Spinsystem wurden die Auswirkungen auf Veränderungen der experimentellen Parameter für die HMQC-Spektren, durch Simulationen mit dem NMR-SIM Programm (Bruker Rheinstetten) untersucht. In allen Fällen stimmen die Ergebnisse mit den durch die Gleichungen (1-9) vorhergesagten überein und sind mit den experimentellen Ergebnissen kompatibel.

#### 4.4.6.2 Vorbereitungen der ( $^{31}\text{P}$ , $^{103}\text{Rh}\{\text{H}\}$ -HMQC)-Messungen

Wie bereits vorher erwähnt, bedarf ein  $^{31}\text{P}$ -detektiertes  $^{103}\text{Rh}$  HMQC Experiment spezieller Anforderungen an die NMR-Hardware, die im Institut für Organische Chemie der Universität Hannover nicht zur Verfügung standen. Es wird ein spezieller Probenkopf benötigt, der zwei Messkanäle für die erforderliche Inverstechnik beansprucht und noch einen dritten Messkanal für die zusätzlich geforderte  $^1\text{H}$ -Entkopplung  $\{\text{H}\}$  besitzt. Deshalb wurden die folgenden Messungen von W. BAUMANN<sup>94</sup> in Rostock durchgeführt<sup>91</sup>, der die entsprechende NMR-Hardware und Erfahrung mit dem  $^{103}\text{Rh}$ -Kern besitzt.

Es wurden zuerst drei Phosphinverbindungen **37**, **39** und **40** nach Rostock geschickt, um zu testen, welche Ergebnisse diese Untersuchungen bringen würden. Mit den beiden achiralen Phosphinverbindungen **37** und **39** sollten zuerst die Messparameter überprüft und der mögliche Bereich der  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Signale erkundschaftet werden. Das chirale Phosphin **40**, welches vorsorglich ausgewählt wurde, weil es die geringste Tendenz zur Oxidation zeigte, sollte dann die ersten Vorstöße zur chiralen Erkennung mit der Dirhodiummethode und zwar mit dem  $^{103}\text{Rh}$ -Kern als Messsonde, ausführen. Leider konnte das eigentlich favorisierte racemische *ortho*-Anisylmethylphenylphosphin (**36**) nicht zur Untersuchung geschickt werden, da es zu diesem Zeitpunkt, mehrere Monate nach den ersten Untersuchungsmessungen, bereits vollständig durchoxidiert war und das nichtracemische *ortho*-Anisylmethylphenylphosphin (**36a**) erst viel später, zum Ende dieser Arbeit hin, erhalten wurde.

Die zu untersuchenden Substanzen wurden entsprechend der gewünschten gemessenen Adduktkonzentration und dem molaren Mengenverhältnis Ligand : **Rh\*** von 1 : 1 (siehe Kapitel 6.3) gewogen und unter Argon in Messgläschen verpackt. Die standardmäßig benutzte Menge an **Rh\***-Stammlösung von 0,75 ml (ebenfalls Kapitel 6.3) wurde abpipetiert und in separate Messgläschen unter Argon verschlossen. Die so vorbereiteten Proben wurden dann zur Untersuchung nach Rostock geschickt. Damit wurde W. BAUMANN<sup>94</sup> eine schnelle und sichere Probenvorbereitung gewährleistet, indem ihm ermöglicht wurde die Proben erst kurz vor der Untersuchung, durch Hinzufügen der Stammlösung zu dem zu untersuchenden Liganden, anzusetzen. Damit sollte verhindert werden, dass länger stehende Adduktlösungen die Messergebnisse, durch verfrühte Oxidationsbildung der Liganden bzw. der Bildung weiterer Adduktclassen<sup>79</sup> verfälschen.

#### 4.4.6.3 Die Durchführung der ( $^{31}\text{P}$ , $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -HMQC)-Messungen

Trotz der geringen Löslichkeit des Dirhodiumkomplexes **Rh\*** in  $\text{CDCl}_3$  gelang es dennoch sehr gut, Rhodiumsignale durch die  $^{31}\text{P}$ -detektierte  $^{103}\text{Rh}$  HMQC Spektroskopie zu erhalten.

Die Wahl des optimalen Warteparameters  $d_2$  entsprechend der Gleichungen (7) und (8) (siehe Abschnitt 4.4.6.1) würde sowohl die gewünschte Signalerkennung als auch Signalunterscheidung der entsprechenden Rh(1)- oder Rh(2)-Atome erlauben. Die Kopplungskonstanten  $^nJ(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  für das Addukt **37**→**Rh\*** benutzend (Abbildung 4-24), erhält man ein erstes Maximum für Rh(1) bei  $d_2 = 5$  ms,  $f_1(0,005)=0,940$ , während Rh(2) nicht erkennbar ist:  $f_2(0,021)=0,024$ . Die umgekehrte Situation erscheint bei  $d_2 = 21$  ms,  $f_1(0,021)=0,002$ ,  $f_2(0,021)=0,990$ , in der nur die Rh(2) Korrelationssignale beobachtet werden können. Die Vorhersage ist somit experimentell verifiziert worden.

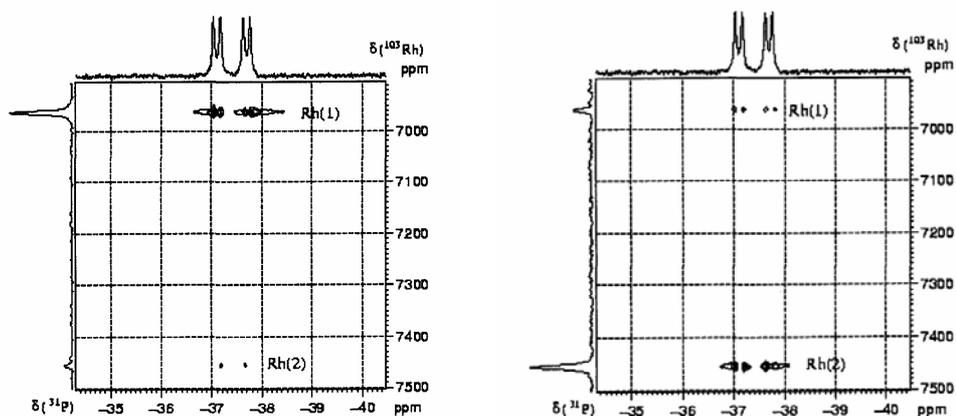


Abbildung 4-25:  $^{31}\text{P}$ ,  $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -HMQC Spektrum des Adduktes **37**→**Rh\***, in der Magnitudendarstellung (links). Warteparameter  $d_2 = 2,6$  ms für ein Signalmaximum des Kerns Rh(1):  $f_1(0,0026) = 0,692$ ,  $f_2(0,0026) = 0,125$  und (rechts) Warteparameter  $d_2 = 11,6$  ms für ein Signalmaximum des Kerns Rh(2):  $f_1(0,0116) = -0,234$ ,  $f_2(0,0116) = -0,671$ . Berechnet aus  $^1J_{\text{RhP}} = 95,5$  Hz und  $^2J_{\text{RhP}} = 21,7$  Hz; in  $\text{CDCl}_3$  bei ca. 298 K und bei 9,4 Tesla.

Abbildung 4-25 stellt zwei  $^{31}\text{P}$ ,  $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -HMQC Spektren des Adduktes **37**→**Rh\*** dar, die sehr deutlich die  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Korrelationen wiedergeben. Absichtlich wurden hier leicht veränderte Warteparameter  $d_2$  als die beiden erwähnten verwendet, da somit die Beobachtung beider Signale gleichzeitig ermöglicht wird, wenn auch mit entsprechend geringen Intensitäten.

Die Signale erscheinen wie erwartet in der  $F_2$ -Dimension ( $^{31}\text{P}$ ) als doppelte Dubletts, aufgespalten durch die Kopplungskonstanten  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  und  $^2J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$ . Eine zusätzliche Aufspaltung um ca. 10 Hz kann in der  $F_1$ -Dimension ( $^{103}\text{Rh}$ ) beobachtet werden, vorausgesetzt die digitale Auflösung ist ausreichend. Diese Aufspaltung wird der homonuklearen Kopplungskonstante  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{103}\text{Rh})$  zugesprochen, die als eine „passive Kopplungskonstante“ bezeichnet wird. Für das in Lit.<sup>87</sup> erwähnte symmetrische Phosphin-Addukt  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OAc})\text{-P}(\text{OMe})_3]_2$  wurde

diese Kopplung auf ca. 8 Hz bestimmt. Eine andere Ursache für diese Aufspaltung ist unwahrscheinlich, da der  $^1\text{H}$ -Kern entkoppelt ist und die Kopplung zum Fluoratom nicht erkennbar ist: das  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des  $\mathbf{37}\rightarrow\text{Rh}^*$ -Adduktes ist ein Singulett bei  $\delta = -72$  mit einer Halbwertsbreite von 3 Hz (der LB-Wert von 1 Hz ist hierbei bereits berücksichtigt).

Dagegen ist die Messung des zweiten achiralen Phosphins, des Triphenylphosphits ( $\mathbf{39}$ ), nicht erfolgreich gewesen, da sich die Probe schnell zersetzt hat (durch Luftoxidation und Bildung verschiedener Adduktdiastereomere), sodass man sofort zur Untersuchung des chiralen Phosphins  $\mathbf{40}$  übergegangen ist (Abbildung 4-26).

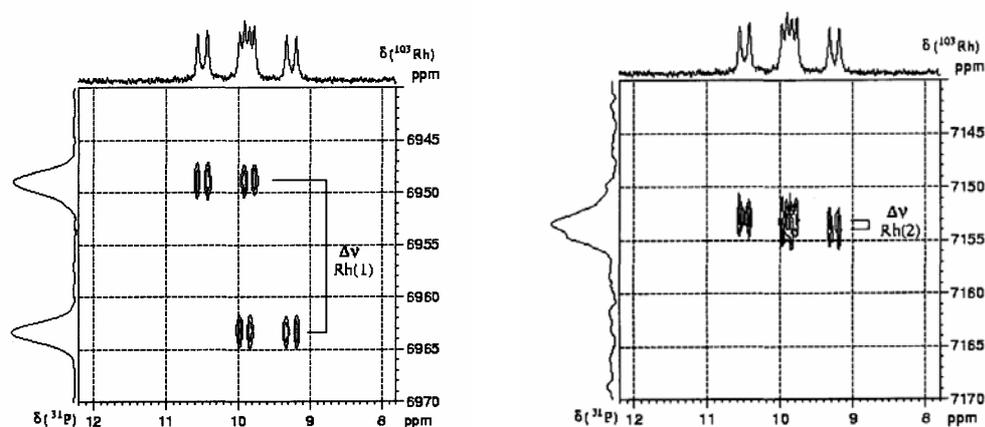


Abbildung 4-26: Ausschnitte des  $^{31}\text{P},^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -HMQC Spektrens des Adduktes  $\mathbf{40}\rightarrow\text{Rh}^*$  (links). Warteparameter  $d_2 = 4,5$  ms für ein Signalmaximum des Kerns Rh(1):  $f_1(0,0045) = 0,95$ ,  $f_2(0,0045) = 0,02$  und (rechts) Warteparameter  $d_2 = 19,0$  ms für ein Signalmaximum des Kerns Rh(2):  $f_1(0,019) = -0,001$ ,  $f_2(0,019) = 0,967$ . Berechnet aus  $^1J_{\text{RhP}} = 105,2$  Hz und  $^2J_{\text{RhP}} = 22,0$  Hz; die digitale Auflösung in der  $F_1$ -Dimension beträgt 2,9 Hz pro Punkt; in  $\text{CDCl}_3$ , bei ca. 298 K und bei 9,4 Tesla.

Wie in der Abbildung 4-26 zu erkennen ist, war diese Messung ein voller Erfolg. Die beiden Spektrenausschnitte zeigen nicht nur die  $\delta,\delta$ -Korrelationen des  $^{31}\text{P}$ -Signals zu den  $^{103}\text{Rh}$ -Signalen der beiden Rhodiumatome (1, links) und (2, rechts), die durch die Variation des Warteparameters optimiert wurden, sondern auch die Korrelationen der  $^{31}\text{P}$ -Diastereomerensignale zu den jeweiligen  $^{103}\text{Rh}$ -Diastereomerensignalen. Die Rhodiumatome spiegeln demnach ebenfalls den diastereomeren Charakter des  $\mathbf{40}\rightarrow\text{Rh}^*$ -Adduktes wieder. Das direkt gebundene Rhodiumatom [Rh(1)] zeigt für die beiden diastereomeren Addukte eine große Differenz der chemischen Verschiebung von 14 ppm, was der Dispersion  $\Delta\nu$  von  $182\text{ Hz}^A$  entspricht (Abbildung 4-26, links). Wie erwartet ist das weiter entfernte Rh(2) weniger empfindlich; die Korrelationssignale weisen eine geringe Dispersion von 9 Hz auf, während das entsprechende  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Signal in der  $F_1$ -Projektionsebene diesen Wert nicht mehr auflösen kann (Abbildung 4-26, rechts).

<sup>A</sup> Die auf 9,4 Tesla bezogenen  $\Delta\nu$  werden, aufgrund fehlender Vergleichsdaten in der  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Spektroskopie, nicht, wie bei all den anderen NMR-Kernen, auf 11,74 Tesla hochgerechnet.

Dieses Experiment beweist die Wirksamkeit der Dirhodiummethode, bei dem Phosphine, als Adduktliganden, den  $^{103}\text{Rh}$ -Kern als Messsonde zur chiralen Erkennung verwenden können. Auf Grund fehlender Messzeiten an dem NMR-Spektrometer in Rostock und Nichtvorhandensein von nichtracemischen Phosphingemischen zu diesem Zeitpunkt, musste die Untersuchung beendet werden, wird aber noch im gleichen Arbeitskreis an weiteren Molekülsystemen verfolgt.

#### 4.4.7 Abschließende Ergebnisse

Phosphine, als eine neue Substanzklasse zur chiralen Erkennung mit Hilfe der Dirhodiummethode, zeigen überraschend ein einzigartiges Verhalten auf. Im Gegensatz zu anderen Liganden<sup>23-25, 32-44, 77-78</sup> bilden Phosphine mit **Rh\*** Addukt Komplexe, die gegenüber der NMR-Zeitskala kinetisch stabil sind und bei Raumtemperatur verschiedene Adduktisomere separat erkennen lassen.

Als Ergebnis dieser Untersuchung kann festgehalten werden, dass das standardmäßig benutzte molare Mengenverhältnis **L : Rh\*** von 1:1 auch hier den optimalen Bedingungen der Probenvorbereitung bei der Benutzung der Dirhodiummethode entspricht. Bei diesem äquimolaren Mengenverhältnis nämlich, bilden sich die 1:1-Addukte überwiegend, beim Triphenylphosphin sogar ausschließlich.

2:1-Addukte können leicht durch Mischung des **Rh\*** mit zwei Moläquivalenten des Phosphinliganden hergestellt werden, aber das Risiko einer erhöhten Zersetzungsneigung kann dann nicht ausgeschlossen werden. Chirale Erkennung ist dabei ebenfalls möglich, aber es werden drei Diastereomere beobachtet statt der zwei 1:1-Adduktdiastereomere. Dies kann zum Erscheinen von drei  $^1\text{H}$ -Signalen der Methoxygruppen des Moshersäureanteils führen und sogar zu vier NMR-Signalen bei den Liganden. In solchen Fällen ist eine eindeutige Signalzuordnung unabdingbar, um eine sichere Bestimmung der Enantiomerenreinheit zu gewährleisten.

Die Benutzung von **Rh-TFA** in analogen Vergleichsexperimenten kann zur übermäßigen Bildung von anderen 2:1-Adduktisomeren (Klasse-**II**-Addukten) oder sogar zu 4:1-Addukten (Klasse-**III**-Addukten) führen und sogar Zersetzungsprodukte (Monorhodiumkomplexe) können auftreten, sobald das erste Moläquivalent des Phosphinliganden überstiegen wird.

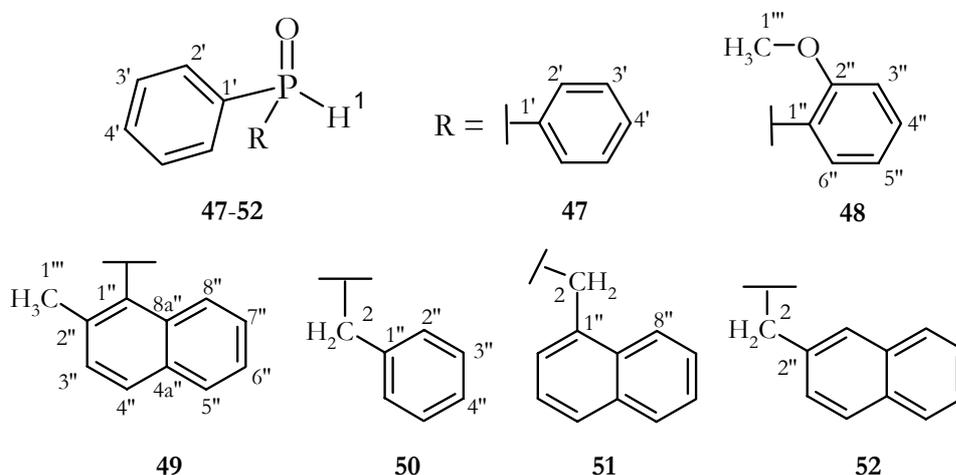
Die Anzahl der Heteroatome (N oder O), die in Phosphinliganden direkt am Phosphor gebunden sind, nehmen einen bedeutenden Einfluss auf die thermodynamischen Parameter in der Gleichgewichtsreaktion der Adduktbildung ein. So lange nur Kohlenstoffatome am Phosphor gebunden sind, ist die Energiedifferenz zwischen den 1:1- und 2:1-Addukten groß genug (zum Vorteil der 1:1-Addukte), um beide Addukte während des NMR-Titrationsexperimentes separat

entstehen zu lassen. Wenn aber der Phosphor mit drei Sauerstoffatomen substituiert ist, wird die Austauschrate in der Gleichgewichtseinstellung so hoch und die Energiebarriere so niedrig, dass Koaleszenzphänomene bei Raumtemperatur zu beobachten sind; entweder eine Temperaturerhöhung oder -erniedrigung wird zur weiteren Untersuchung notwendig sein. Mehr noch, „0:1“, 1:1- und 2:1-Addukte können gleichzeitig über ein breites Spektrum an molaren Mengenverhältnissen existieren.

Durch Komplexierung von **Rh\*** mit Phosphinen als Liganden wurde eine Methode entwickelt, Rhodiumsignale der jeweiligen Dirhodiumaddukte (AMX Spinsysteme) zum ersten Mal beobachten zu können; basierend auf  $^{31}\text{P}$ -detektierter  $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -HMQC-Spektroskopie. Es wurde gezeigt, dass nicht nur  $^{13}\text{C}$ - oder  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale, sondern auch  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Signale die Stereochemie der Addukt Komplexe mit chiralen Phosphinen als Liganden mit hoher Empfindlichkeit wiedergeben.

## 4.5 Chirale sekundäre Phosphinoxide als Adduktliganden

Chirale Phosphinoxide **47-52** wurden wie die Phosphine aus dem vorigen Abschnitt 4.4 von PIETRUSIEWICZ *et al.*<sup>71</sup> synthetisiert. Sie werden häufig als nützliche Vorstufen für Synthesen wichtiger phosphororganischer Verbindungen angesehen.



Schema 4-29: Strukturen der sekundären Phosphinoxide: Biphenylphosphinoxid (**47**), (*ortho*-Anisyl)-phenylphosphinoxid (**48**), (2-Methyl-naphth-1-yl)-phenylphosphinoxid (**49**), Benzylphenylphosphinoxid (**50**), (1-Naphthylmethyl)-phenylphosphinoxid (**51**) und (2-Naphthylmethyl)-phenylphosphinoxid (**52**).

Diese Verbindungen **47-52** wurden der Standardprozedur, wie sie in dem Abschnitt 3.1 beschrieben ist, unterworfen. Die eindeutige Zuordnung der spektroskopischen Daten der freien Liganden **47-52** ist im experimentellen Teil im Abschnitt 6.5.46 bis 6.5.51 dokumentiert.

### 4.5.1 Deuteriumaustausch und Isotopeneffekte

Bereits bei der Messung und Zuordnung der freien Liganden **47-52** wurde festgestellt, dass die charakteristische P-H-Bindung dieser Verbindungsklasse stark acid ist. Daher kommt es zum H/D-Austausch des P-H-Wasserstoffatoms der Verbindungen **47-52** mit den D-Atomen des deuterierten Acetons, das standardmäßig zur Löslichkeitsverbesserung des Dirhodiumkomplexes **Rh\*** der Messprobe zugesetzt wird. Dieser Austausch erfolgt über tautomere Hydroxyphosphine (siehe Abschnitt 6.3).

Als Beweis, dass tatsächlich der Aceton-d<sub>6</sub> die Deuteriumquelle ist, diente das entsprechende Experiment, in dem die gleiche Verbindung in CDCl<sub>3</sub> ohne Acetonzusatz gelöst wurde und selbst nach sieben Tagen keinen H/D-Austausch zeigte. In Gegenwart des Acetons-d<sub>6</sub> aber wurden bereits nach einigen Stunden Signalveränderungen sichtbar, die durch den H/D-Austausch hervorgerufen und für gewöhnlich nach ca. zwei Wochen abgeschlossen wurden.

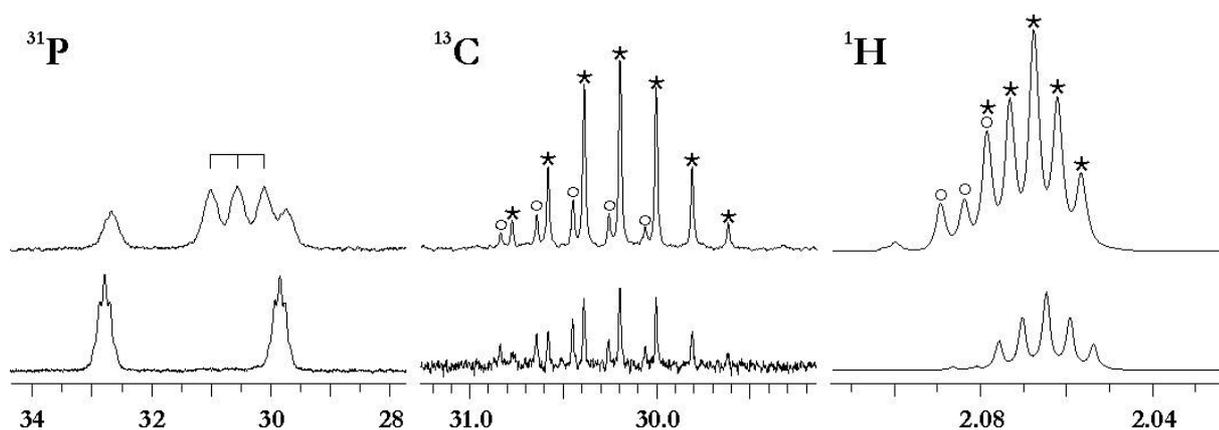


Abbildung 4-27:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale (links) des *sec*-Benzylphenylphosphinoxids (**50**) verglichen mit dem jeweiligen P-D-Isotopomer (oben, nach einigen Stunden);  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale (Mitte) und  $^1\text{H}$ -NMR-Signale (rechts) des deuterierten Acetonisotopomers; in 0,75 ml  $\text{CDCl}_3$  mit einem Tropfen Aceton- $\text{d}_6$ ; bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla.

Abbildung 4-27 stellt beispielhaft für Verbindung **50** die durch den H/D-Austausch hervorgerufenen Signalveränderungen in den verschiedenen NMR-Spektren dar; die Lösungen der anderen *sec*-Phosphinoxide zeigen analoge Effekte.

Abbildung 4-27, links: Der untere Spektrenausschnitt gibt den Zustand der Probe sofort nach deren Lösung in  $\text{CDCl}_3/\text{Aceton-}d_6$  wieder. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal des *sec*-Phosphinoxids **50** entspricht dem P-H-Fragment der Verbindung mit der großen Kopplungskonstanten von  $^1J(^{31}\text{P},^1\text{H}) = 475,9 \text{ Hz}$ . Nach wenigen Stunden wird ein zusätzliches Signal erkennbar, das eine Triplettsstruktur mit gleichintensiven Teilsignalen aufweist (Klammermarkierung im oberen Spektrenausschnitt) und einem  $^{31}\text{P}$ -Kern mit einer  $^{31}\text{P}$ ,D-Kopplung zuzuweisen ist ( $\text{D} \equiv ^2\text{H}$ ;  $I = 1$ ). Der Deuteriumisotopeneffekt der  $^{31}\text{P}$ -chemischen Verschiebung beläuft sich dabei auf  $^1\Delta^{31}\text{P}(\text{D}) = +650$  [in ppb;  $\pm 5$  ppb auf Grund der digitalen Auflösung]<sup>95</sup>. Mit der Kopplungskonstanten von  $^1J(^{31}\text{P},^2\text{H}) = 73,9 \text{ Hz}$  resultiert für das Verhältnis der beiden Kopplungskonstanten  $^1J(^{31}\text{P},^1\text{H})/^1J(^{31}\text{P},^2\text{H}) = 475,9 \text{ Hz}/73,9 \text{ Hz} = 6,44$ . Dieser Wert entspricht ebenfalls dem Verhältnis der magnetogyrischen Verhältnisse  $\gamma$  der beteiligten Wasserstoffisotope, was auf den vorherrschenden Fermi-Kontakt-Mechanismus<sup>96</sup> der Kopplungen hinweist.

Abbildung 4-27, Mitte: Ein neues Signalquintett des  $^{13}\text{C}$ -Methylsignals des Acetonmoleküls wird beobachtet, das der  $\text{CD}_2\text{H}$ -Gruppe (Signale markiert mit Kreisen) zugeordnet werden kann. Dieses kann deutlich vom „üblichen“  $\text{CD}_3$ -Septett des Aceton- $\text{d}_6$ -Moleküls (Signale markiert mit Sternchen) unterschieden werden. Der Deuteriumisotopeneffekt ist  $^1\Delta^{13}\text{C}(\text{D}) = +253 \pm 3$  [in ppb].

Abbildung 4-27, rechts: Der Deuteriumaustausch kann ebenfalls an dem  $^1\text{H}$ -NMR-Signal des Acetonisotopomers beobachtet werden. Neben dem „üblichen“ Signalquintett der  $\text{CD}_2\text{H}$ -Gruppe ( $^1\text{H}$ -Restanteil des käuflichen Aceton- $\text{d}_6$ , Signale markiert mit Sternchen) kann ebenfalls eine Tripletstruktur mit gleichintensiven Teilsignalen erkannt werden, die von dem neu entstandenen  $\text{CDH}_2$ -Anteil des Acetons- $\text{d}_4$  her stammt ( $\text{CDH}_2\text{-CO-CD}_3$ , Signal markiert mit Kreisen). Der Deuteriumisotopeneffekt entspricht  $^2\Delta^1\text{H}(\text{D}) = +16 \pm 1$  [in ppb]. Das Signal des symmetrischen  $\text{d}_4$ -Isotopomers  $\text{CD}_2\text{H-CO-CD}_2\text{H}$  ist isochron mit dem des Isotopomers des Aceton- $\text{d}_5$ -Moleküls.

Die folgende Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit des H/D-Austauschprozesses soll uns ein Maß geben, inwieweit dieser Effekt die nachfolgenden Messungen zur Enantiomerenbestimmung stören kann.

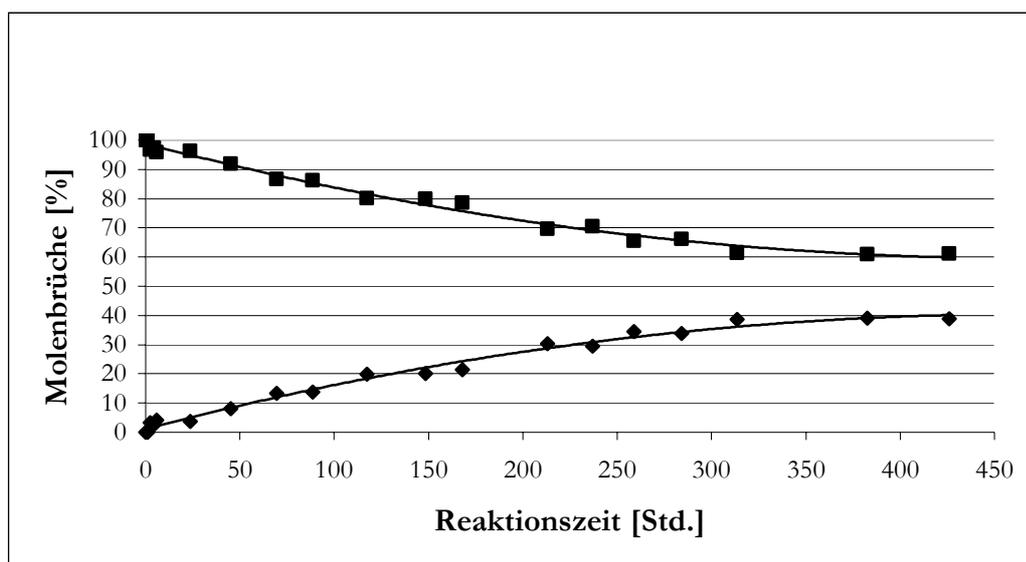


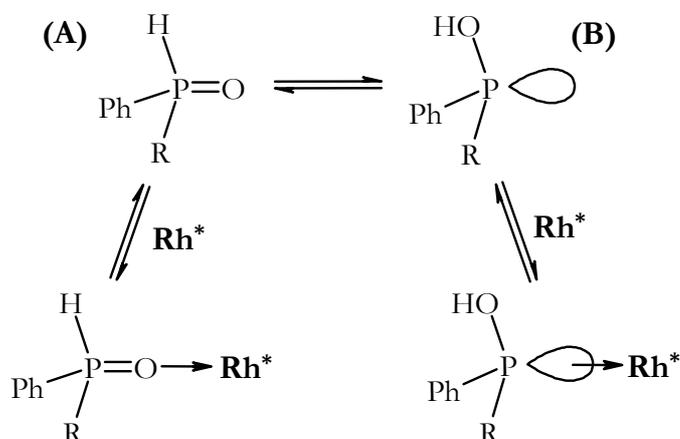
Abbildung 4-28: Grafische Darstellung der Molenbrüche der Verbindung **50** der an der H/D-Austauschreaktion beteiligten Reaktanden (P-H-Gruppe, ■, in %) und (P-D-Gruppe, ◆, in %) im Verhältnis zur Reaktionszeit (in Std.).

Die in Abbildung 4-28 dargestellten Grafen der Molenbrüche der H/D-Isotopomere im Verhältnis zur Reaktionszeit machen deutlich, dass der H/D-Austausch viel zu langsam erfolgt, als dass er bei den weiteren Untersuchungen stören könnte. Erst nach ca. 50 Stunden ( $\sim 2$  Tagen) ist ein Zuwachs der P-D-Komponente von ca. 10% zu erwarten. Selbst mit langandauernden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen ist die Untersuchung der chiralen Erkennung in Gegenwart von **Rh\*** innerhalb dieser Zeit abgeschlossen.

Nur sehr wenige  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Verbindungen **47-52** weisen Isotopeneffekte auf.

#### 4.5.2 Das Tautomeriegleichgewicht der Verbindungen 47-52

Die zweite Eigenschaft, die bereits bei der Messung der freien Liganden **47-52** beobachtet wurde, ist die Existenz der Tautomerie, die diese Verbindungsklasse charakterisiert (Schema 4-30).



Schema 4-30: Tautomerie- und Adduktgleichgewichte der sekundären Phosphinoxide **47-52** als freie Liganden und in Gegenwart von **Rh\***; in  $\text{CDCl}_3/\text{Aceton-d}_6$  und bei Raumtemperatur.

Sekundäre Phosphinoxide **47-52** können unter den hier verwendeten Lösungsmittelbedingungen ( $\text{CDCl}_3/\text{Aceton-d}_6$ ) in zwei tautomeren Formen (**A** und **B**) existieren, mit einer schnellen Gleichgewichtseinstellung, da die Umformung der Tautomere durch die Wanderung eines aciden Protons erfolgt. Es ist im vorigen Abschnitt erwähnt worden, dass es gerade die hohe Acidität der Tautomeren **A** und **B** ist, die die Ursache des dort diskutierten H/D-Austausches darstellt.

Das Tautomerenverhältnis der Verbindungen **47-52** lässt sich leicht durch Integration der entsprechenden Signale bestimmen, besonders der  $^{31}\text{P}$ -Kern ist dafür sehr geeignet (Tabelle 4-25).

Tabelle 4-25: Molenbrüche der Tautomeren **A** und **B** (in %) von **47-52** in Abwesenheit und Gegenwart von **Rh\***, bestimmt mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale; in  $\text{CDCl}_3 + (\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ; die Buchstaben **A** und **B** verweisen auf die beiden in Schema 4-30 definierten Tautomerenformen. Messbedingungen siehe Abschnitt 6.3.

	freier Ligand <b>L</b>		<b>L</b> → <b>Rh*</b> (1:1)	
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
<b>47</b>	80	20	40	60
<b>48</b>	100	0	0	100
<b>49</b>	98	2	24	76
<b>50</b>	95	5	0	100
<b>51</b>	98	2	26	74
<b>52</b>	100	0	60	40

In Abwesenheit von **Rh\*** bildet das *sec*-Phosphinoxid **A** in den meisten Fällen das Haupttautomer, wenn nicht gar das einzige, das durch das  $^{31}\text{P}$ -gekoppelte H-1-Signal identifiziert werden kann [ $^1J(^{31}\text{P},^1\text{H}) = 475\text{-}500\text{ Hz}$ ]. Auf der anderen Seite ist es gerade das Hydroxyphosphin **B**, welches in Gegenwart von äquimolaren Mengen **Rh\*** vorherrscht und ebenfalls leicht durch das Erscheinen der  $^{31}\text{P}$ -Multipllettstruktur, auf Grund der  $^{103}\text{Rh},^{31}\text{P}$ -Kopplungen, identifiziert werden kann; entsprechende Multipllettsignale wurden bereits bei den Phosphinen (Abschnitt 4.4) beobachtet und charakterisiert. Scheinbar ist es die Adduktbildungsenergie der **P**→**Rh\***-Addukte, die das Tautomeriegleichgewicht von **A** auf **B** verschiebt. Dieses Verhalten wurde bereits bei anderen Metallkomplexen<sup>97</sup> beobachtet.

Es muss hierbei vermerkt werden, dass sich das erwähnte Tautomeriegleichgewicht nach wiederholten Experimenten als stark mediumabhängig (Substratkonzentration, Aceton- $\text{d}_6$ -Zusatz, usw.) von der jeweiligen Messprobe erwiesen hat und beim Neuansetzen einer Messprobe stark von der vorherigen variieren kann. Aus diesem Grunde wurden die in Tabelle 4-25 aufgelisteten Werte alle unter gleichen Bedingungen (siehe Abschnitt 6.3) bestimmt.

#### 4.5.3 Adduktbildung der sekundären Phosphinoxide 47-52 mit Rh\*

Die in Gegenwart des Dirhodiumkomplexes **Rh\*** erhaltenen spektroskopischen Daten von **47-52** wurden eindeutig zugeordnet und in Tabelle 4-25 und Tabelle 4-26 dokumentiert. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren weisen starke Überlappungen der aromatischen Kerne der diastereomeren Addukte mit den Signalen der Mosheräurereste des Dirhodiumkomplexes auf, und das gleiche gilt für die diastereotopen Methylenprotonen. Aus diesem Grunde wurde hier auf eine erschöpfende Analyse aller Kerne verzichtet und das Augenmerk auf diejenigen Kerne gelegt, die eindeutig zugeordnet werden konnten.

Der  $^{31}\text{P}$ -Kern stellt hierbei den idealen Parameter zur Auswertung der Komplexierungsverschiebungen  $\Delta\delta$  und der Dispersionseffekte  $\Delta\nu$  dar (Tabelle 4-26). Jedoch gibt es auch Fälle (Verbindung **48**, **50** oder **52**), bei denen das Tautomeriegleichgewicht so stark auf einer Seite liegt, dass das zweite Tautomer sowohl bei den freien Liganden als auch bei den Addukten nicht gefunden werden kann.

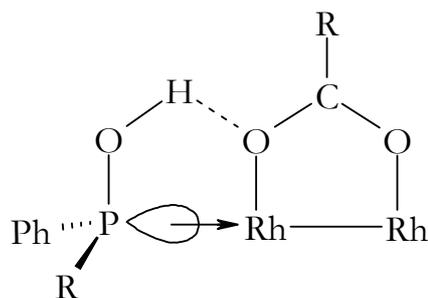
Tabelle 4-26: <sup>31</sup>P-chemische Verschiebungen  $\delta$  (in ppm), Komplexierungsverschiebungen  $\Delta\delta$  (in ppm) in Gegenwart von **Rh\*** im molaren Verhältnis von 1:1, Dispersionseffekte  $\Delta\nu$  (in Hz) und <sup>103</sup>Rh,<sup>31</sup>P-Kopplungskonstanten (in Hz); die Buchstaben **A** and **B** verweisen auf die beiden in Schema 4-30 definierten Tautomeren; in CDCl<sub>3</sub>, bei Raumtemperatur und 11,74 Tesla.

	freier Ligand <b>L</b>	<b>L</b> → <b>Rh*</b> (1:1-Addukt)			
	$\delta$ [ppm]	$\delta$ [ppm]	$\Delta\delta$	$\Delta\nu$ [Hz]	<sup>n</sup> J( <sup>103</sup> Rh, <sup>31</sup> P) <sup>a)</sup>
<b>47A</b>	22,8	40,3	+17,5	–	–
<b>47B</b>	32,4	38,5	+6,1	–	106,7 21,1
<b>48A</b>	15,8	–	–	–	–
<b>48B</b>	–	37,4/36,5	–	128,9	108,3/107,5 22,1/22,1
<b>49A</b>	12,4	~18,9	~+6,5	– <sup>b)</sup>	–
<b>49B</b>	39,6	52,9/52,0	+13,3/+12,4	139,4	103,6/102,8 22,9/22,2
<b>50A</b>	31,0	–	–	–	–
<b>50B</b>	44,2	49,2/48,9	+5,0/+4,7	45,5	106,7/107,5 19,0/19,0
<b>51A</b>	29,6	38,9/38,4	+9,3/+8,8	71,2	–
<b>51B</b>	43,0	50,8/50,1	+7,8/+7,1	79,9	108,3/106,7 17,4/19,8
<b>52A</b>	30,6	41,2/40,5	+10,6/+9,9	102,0	–
<b>52B</b>	–	49,4/48,7	–	47,3	107,4/107,4 17,4/17,4

a) Obere(r) Wert(e): Kopplung über eine Bindung, untere(r) Wert(e): Kopplung über zwei Bindungen.

b) Keine Erkennung von Signaldispersionen auf Grund von Signalverbreiterungen (wahrscheinlich Koaleszenz).

Die Komplexierungsverschiebungen der sekundären Phosphinoxide (Tautomer **A**) sind positiv (Tabelle 4-26). Dies entspricht den bisherigen Erfahrungen, da das Sauerstoffatom die Adduktbindungsstelle in diesem Molekül darstellt (siehe Abschnitt 4.2 und 4.3). Die  $\Delta\delta$ -Werte der Hydroxyphosphine (Tautomer **B**) sind aber ebenfalls positiv; ein überraschender Gegensatz zu den vorher beobachteten  $\Delta\delta$ -Werten analoger Experimente mit anderen Phosphinen (Abschnitt 4.4) und Seleniden<sup>43,44</sup>. Das Vorhandensein einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung im Vergleich zum freien Hydroxyphosphin, die zu einer Veränderung der Elektronendichteverteilung am Phosphoratom führt (Schema 4-31), könnte eine mögliche Erklärung dieser Beobachtung sein.



Schema 4-31: Schematische Darstellung der Adduktbildung der *seki*-Phosphinoxide mit **Rh\***. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung schränken die Beweglichkeit des Liganden ein und verändern die Elektronendichteverteilung am Phosphoratom. Aus Übersichtlichkeitsgründen wird nur ein Säurerestteil von **Rh\*** angezeigt.

Die Komplezierungsverschiebungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Kerne, die eindeutig zugeordnet werden konnten, können in der Tabelle 4-27 ersehen werden. Die  $\Delta\delta$ -Werte sind klein oder nahezu Null, ein Verhalten, das bereits bei anderen vorherigen Substanzklassen<sup>23-25, 32-44, 77-78</sup> beobachtet wurde. Einige Kopplungskonstanten ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  oder  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ ) wurden in den Addukten entscheidend vergrößert, entsprechend den bereits erwähnten vorherigen Beobachtungen an anderen Substanzklassen. Dieses kann den veränderten elektronischen Eigenschaften des Phosphoratoms in der Adduktbindung zugewiesen werden. Auf der anderen Seite aber betrachten wir auch zwei unterschiedliche Tautomere, die grundsätzlich unterschiedliche Kopplungskonstanten aufweisen sollten.

Chiralitätsphänomene können an allen sechs Ligandmolekülen beobachtet werden. Während die Verbindungen **48-52** chiral und in racemischer Form untersucht wurden, ist das Diphenylphosphinoxid (**47**) prochiral. Die entsprechenden Atome der beiden Phenylgruppen sind enantiotop und deshalb isochron. In den diastereomeren 1:1-Addukten werden dagegen die entsprechenden Atompaaire (die beiden *ipso*-Kohlenstoffatome oder die beiden *ortho*- $^1\text{H}$ -Atompaaire) diastereotop und weisen unterschiedliche chemische Verschiebungen auf.

Tabelle 4-27:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) mit und ohne Dirhodiumkomplex **Rh\***, Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) und Dispersion  $\Delta\nu$  (in Hz) der sekundären Phosphinoxide **47-52**. Die Buchstaben **A** und **B** verweisen auf die beiden in Schema 4-30 definierten Tautomeren; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 9,7 Tesla.

	$^1\text{H}$				$^{13}\text{C}$			
	$\delta$	$\Delta\delta$	$\Delta\nu$		$\delta$	$\Delta\delta$	$\Delta\nu$	
47A <sup>a)</sup>	H-1	8,34	+0,27					
	H-2'	7,88/7,84	+0,18/+0,14	15-16				
47B <sup>a)</sup>	H-2'	7,99/795	+0,29/+0,25	16,4	C-1'	133,3/133,0	+2,0/+1,7	24,9
					C-2'	130,6/130,5	-0,1/-0,2	13,3
					C-3'	128,6/128,4	-0,3/-0,5	14,1
					C-4'	131,1/131,0	-1,5/-1,6	9,1
48B <sup>b)</sup>	H-1'''	3,46/3,46	<sup>b)</sup>	1,5	C-1'''	55,4 <sup>c)</sup>	<sup>b)</sup>	<1,0
					C-2'''	161,0/160,9	<sup>b)</sup>	10,6
	H-3'''	6,82/6,81	<sup>b)</sup>	3-4	C-3'''	111,2/111,1	<sup>b)</sup>	11,6
	H-5'''	7,32/7,32	<sup>b)</sup>	<1,0	C-5'''	121,3/121,3	<sup>b)</sup>	<1,0
	H-6'''	8,07/8,04	<sup>b)</sup>	11,9	C-6'''	131,4/131,3	<sup>b)</sup>	13,6
49A	H-1	9,14/9,06	+0,22/+0,14	33,7	C-1'''	123,5/123,5	+0,2/+0,1	~4,0
					C-2'''	142,7/142,6	+0,7/+0,6	12,2
					C-3'''	130,4 <sup>c)</sup>	+0,8/+0,8	<2,0
					C-8a'''	134,2	+0,2/+0,2	<2,0

a) Signalaufspaltung durch Paare enantiotoper Kerne in den beiden Phenylgruppen des freien Liganden, diese Kerne werden in den 1:1-Addukten diastereotop.

b) Es sind keine  $\Delta\delta$ -Werte des Tautomers **A** und  $\Delta\nu$ -Werte des Tautomers **B**, auf Grund Verschiebung des Tautomerengleichgewichtes zu einer Seite hin, erkennbar (Vergleiche Tabelle 4-25).

c) Signalverbreiterung auf Grund von Koaleszenz.

Tabelle 4-27: Fortsetzung.

		<sup>1</sup> H			<sup>13</sup> C			
		δ	Δδ	Δν		δ	Δδ	Δν
49A	H-8''	8,46 <sup>e)</sup>	- <sup>b)</sup>	<2,0				
	H-1'''	2,68/2,66	-0,07/-0,09	6,9	C-1'''	23,6/23,0	+1,6/+1,0	7,1
49B	H-2'	8,02/7,98	- <sup>b)</sup>	15,8				
					C-1''	125,4 <sup>e)</sup>	- <sup>b)</sup>	<2,0
					C-2''	145,2/145,1	- <sup>b)</sup>	3,5
					C-3''	130,4 <sup>e)</sup>	- <sup>b)</sup>	<2,0
					C-4''	133,3 <sup>e)</sup>	- <sup>b)</sup>	<2,0
	H-4''	7,85/7,80	- <sup>b)</sup>	22,0				
	H-5''	7,73/7,69	- <sup>b)</sup>	16,3				
	H-8''	8,66 <sup>e)</sup>	- <sup>b)</sup>	<2,0				
					C-8a''	134,5 <sup>e)</sup>	- <sup>b)</sup>	<2,0
	H-1'''	2,83 <sup>e)</sup>	+0,08	- <sup>c)</sup>	C-1'''	24,3/24,3	+3,3/+3,3	3,8
50B <sup>b)</sup>					C-2	40,0/39,6	- <sup>b)</sup>	35,7
	H-2''	6,62/6,55	- <sup>b)</sup>	27,0	C-2''	130,1/130,0	- <sup>b)</sup>	11,7
51B <sup>b)</sup>	H-2	4,31/4,02	- <sup>b)</sup>	~28/~7				
52B <sup>b)</sup>					C-2	39,0/38,8	- <sup>b)</sup>	12,8

a) Signalaufspaltung durch Paare enantiotoper Kerne in den beiden Phenylgruppen des freien Liganden; diese Kerne werden in den 1:1-Addukten diastereotop.

b) Es sind keine Δδ-Werte des Tautomers **A** und Δν-Werte des Tautomers **B**, auf Grund Verschiebung des Tautomerengleichgewichtes zu einer Seite hin, erkennbar (Vergleiche Tabelle 4-25).

c) Signalverbreiterung auf Grund von Koaleszenz.

Die  $^{31}\text{P}$ -Dispersionseffekte sind sehr groß (47-140 Hz), sodass die chirale Erkennung der Liganden und deren Enantiomerenbestimmung sehr einfach ist (Abbildung 4-29). Selbst einige  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale eignen sich für diese Untersuchung (siehe Tabelle 4-27).

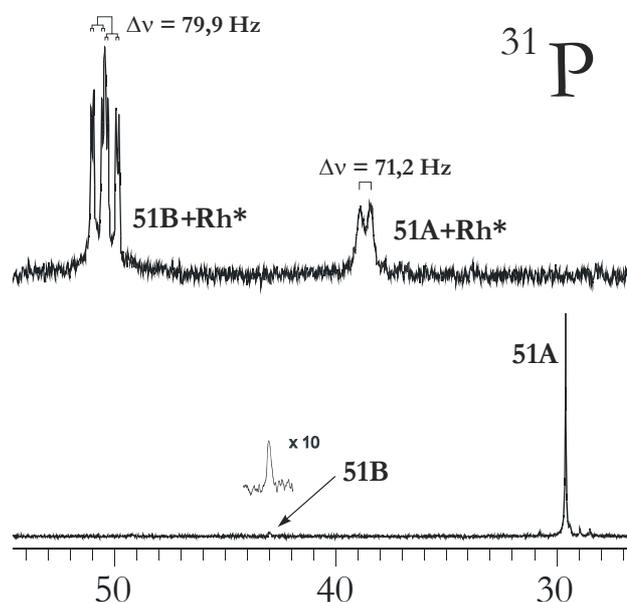


Abbildung 4-29:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrenausschnitte zeigen die Signale der beiden Tautomere **51A** und **51B** als freie Liganden (unten) und in Gegenwart von **Rh\*** (oben); molares Mengenverhältnis von **51** : **Rh\*** entspricht 1 : 1; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 9,4 Tesla.

Das in Abbildung 4-29 dargestellte Beispiel der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Verbindung **51** zeigt deutlich, dass durch einfache Signalintegration das Tautomerengleichgewicht dieser Verbindung sowohl mit (oben) und ohne **Rh\*** (unten) einfach bestimmt werden kann. Ebenso ist die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses durch Integration der Adduktteilsignale (oben) möglich. In diesem Beispiel wird das „zwitterhafte“ Verhalten dieser Substanzklasse eindrucksvoll dargestellt. Das Phosphinoxid (Tautomer **A**) bildet ein verbreitertes Adduktensignal mit nur einer erkennbaren Dispersion  $\Delta v$ , was dem Charakter der labilen Addukte der tert.-Phosphoroxide (Abschnitt 4.2 und 4.3) widerspiegelt. Das Hydroxyphosphin dagegen (Tautomer **B**) weist ein komplexeres Signalmuster auf, das auf das Vorhandensein der  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplungen zurückzuführen ist und dem Charakter der stabilen Adduktbildung der Phosphine (Abschnitt 4.4) entspricht.

Die Existenz der diastereomeren Addukte lässt sich anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Methoxygruppen der Moshersäurereste von **Rh\*** nachweisen (Abbildung 4-30).

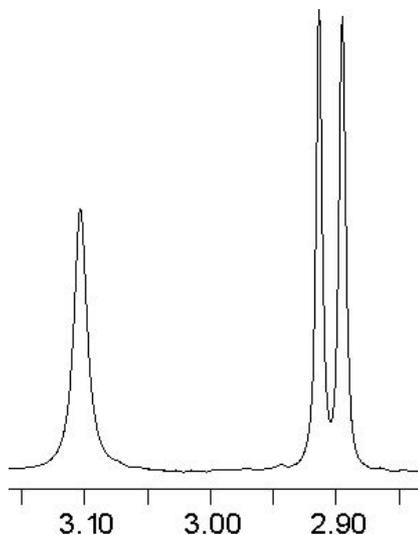


Abbildung 4-30: Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums mit den Signalen der Methoxygruppe des Moshersäurerests von **Rh\***; links: freies **Rh\***, rechts: im 1:1-Addukt. Molares Verhältnis von **49** : **Rh\*** = 1 : 1; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 9,4 Tesla.

Abbildung 4-30 präsentiert das Signal des freien **Rh\*** (links) und die Signale der beiden diastereomeren 1:1-Addukte der Verbindung **49** (rechts). Die Adduktsignale erscheinen mit gleicher Intensität, da es sich bei **49** um ein Racemat handelt.

Die Größe der  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten über eine Bindung in Phosphin-Dirhodiumkomplexen ist von der Anzahl der am Phosphor sitzenden Heteroatome, als auch von deren Elektronegativität<sup>98</sup> abhängig. Die Werte, die hier bei den Hydroxyphosphinen **47-52** beobachtet werden (Tabelle 4-26), liegen zwischen 106 Hz und 109 Hz und passen gut zu der Serie der Triorganylphosphine (96-106 Hz), Phosphinen mit zwei Organyl- und einer Aminogruppe (~106 Hz) oder einer Alkoxygruppe (114-115 Hz) und dem Triphenoxyphosphin (~143 Hz)<sup>98</sup>. Das gleiche gilt auch für die  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten über zwei Bindungen.

#### 4.5.4 Umwandlung/Zersetzung des Dirhodiumkomplexes **Rh\***

Es ist bekannt, dass die Addukte des Tetrakis- $\mu$ -(trifluoracetato)-dirhodium(II)-Komplexes **Rh-TFA** die Neigung zur Umwandlung in weitere Addukte besitzen<sup>79</sup>, deren Phosphinliganden in der äquatorialen Position stehen. Auf der anderen Seite bleiben die entsprechenden **Rh\***-Addukte über einen langen Zeitraum stabil<sup>98</sup>. Alle **Rh\***-Addukte der Hydroxyphosphine **47B-52B** neigen zur Umwandlung bzw. Zersetzung (siehe Abbildung 4-31), was mit Sicherheit auf die Acidität der Liganden zurückzuführen ist.

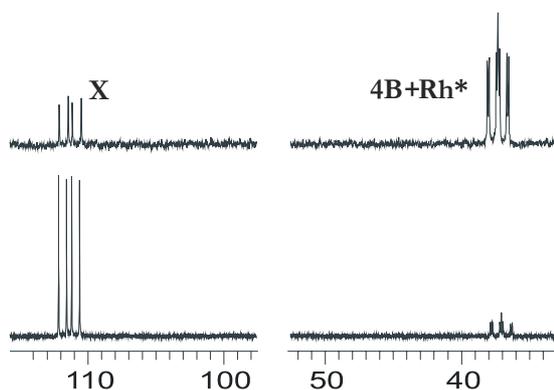


Abbildung 4-31:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der Verbindung **50B** im molaren Verhältnis von **50B** : **Rh\*** = 1 : 1; oben: Nach einer Stunde, unten: Nach einem Monat; in  $\text{CDCl}_3$ , bei Raumtemperatur und 9,4 Tesla.

Anhand der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Abbildung 4-31 wird deutlich, dass sich ein neues Produkt **X** mit dem Signal bei  $\delta = 111\text{-}112$  bildet, welches aus zwei Dubletts besteht. Es kann vorerst nur angenommen werden, dass es sich hierbei um zwei diastereomere Monorhodiumkomplexe handelt, deren Struktur zu untersuchen ist. Nach mehr als einem Monat wandelt sich das 1:1-Addukt vollständig in **X** um.

#### 4.5.5 Abschließende Ergebnisse

Die Verbindungen **47-52** liegen in einem Tautomeriegleichgewicht vor, dessen Tautomer **A** (sekundäres Phosphinoxid) und **B** (Hydroxyphosphin) sehr leicht anhand ihrer  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale identifiziert und zugeordnet werden können. Vorteilhaft ist dabei die Tatsache, dass die **Rh\***-Addukte des Tautomers **B** in Bezug auf die NMR-Zeitskala kinetisch stabil sind, sodass sie durch  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplungen über eine und zwei Bindungen aufgespalten werden. Dies ist bei Tautomer **A** nicht der Fall.

Es erfolgt ein H/D-Austausch zwischen dem aciden Proton der P-H-Gruppe in **A** bzw. P-OH-Gruppe in **B** und dem Aceton- $\text{d}_6$ . Dieser findet allerdings nur sehr langsam statt (mehrere Tage) und stört die Untersuchungen zur chiralen Erkennung nicht.

Die  $^{31}\text{P}$ -Komplexierungsverschiebungen  $\Delta\delta$  der Hydroxyphosphine **B** sind positiv (Entschirmung). Eine Beobachtung, die im scharfen Gegensatz zu dem im Abschnitt 4.4 untersuchten tertiären Phosphine steht. Ein Strukturmodell, das die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung einbezieht, wird als mögliche Erklärung vorgeschlagen.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der 1:1-Addukte der chiralen Phosphinoxide **48-52** sind gut erkennbar und lassen sich für diese Substanzklasse leicht zur Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse verwenden, selbst wenn sie fast ausschließlich in Form der Hydroxyphosphine in den Addukten vorliegen.

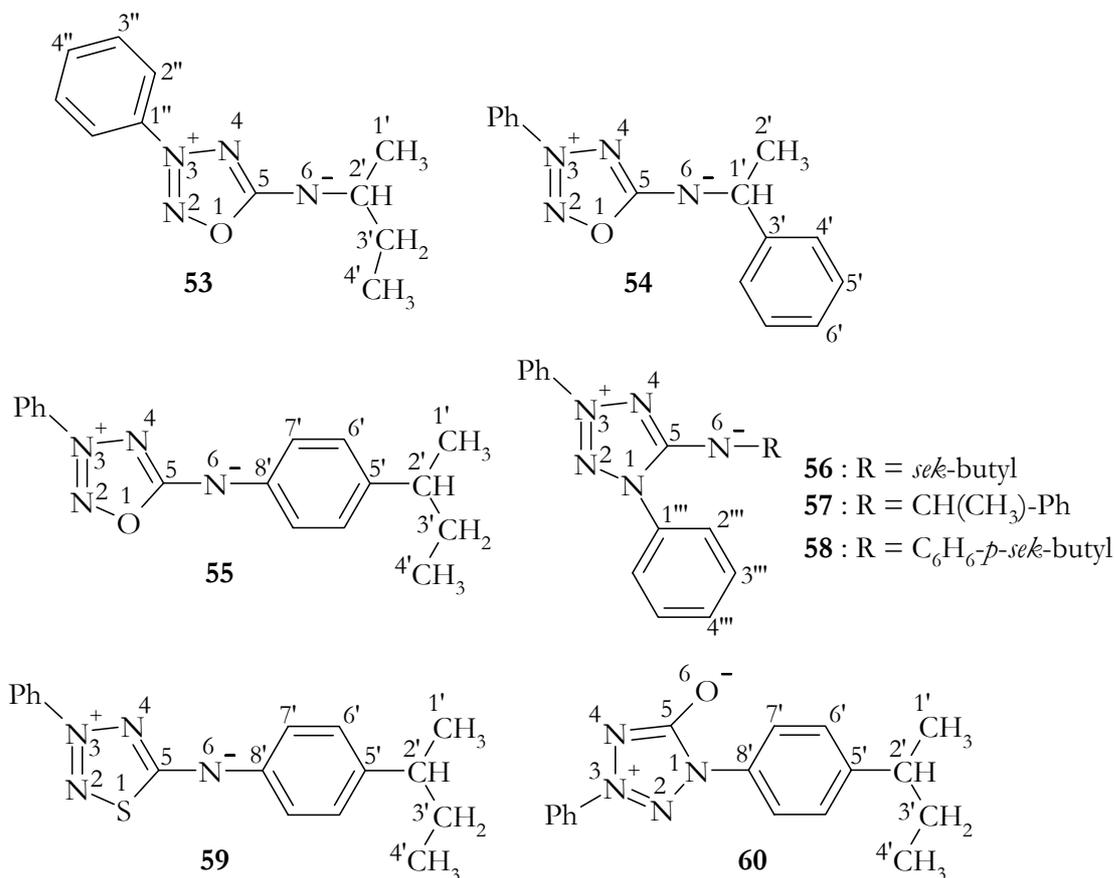
Enantiotope Kerne im prochiralen Diphenylphosphinoxid **47** werden im 1:1-Addukt diastereotop und können durch deren unterschiedliche chemische Verschiebungen getrennt beobachtet werden.

Die entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen Methoxysignale der Moshersäurereste, die ebenfalls Dispersionen der 1:1-Addukte wiedergeben und als chirale Sonden verwendet werden können.

Umwandlungen oder Zersetzungen der in den 1:1-Addukten komplexierten Liganden gehen langsam aber vollständig vonstatten, wenn die  $\text{CDCl}_3/\text{Aceton-d}_6$ -Lösungen über mehrere Tage oder Monate aufbewahrt werden. Die stabilen Produkte sind wahrscheinlich Monorhodiumkomplexe der Hydroxyphosphine oder Umlagerungsprodukte.

## 4.6 Chirale mesoionische Stickstoffverbindungen als Adduktliganden

Chirale mesoionische Stickstoffverbindungen werden im Arbeitskreis JAŻWIŃSKI (ehemals Prof. L. STEFANIAK), Warschau, und Mitarbeitern synthetisiert<sup>99</sup>. Die Synthesen der Verbindungen **53-60** erfolgten in Warschau in Analogie zu bereits bekannten Prozeduren<sup>100</sup>. Einzelheiten sind in der gemeinsamen Publikation<sup>101</sup> beschrieben.



Schema 4-32: Strukturen der mesoionischen Tri- und Tetrazole: 5-(4-*sec*-Butylamin)-3-phenyl-1,2,3,4-oxatriazol (**53**), 5-( $\alpha$ -Methylbenzylamin)-3-phenyl-1,2,3,4-oxatriazol (**54**), 5-(4-*sec*-Butylanilin)-3-phenyl-1,2,3,4-oxatriazol (**55**), 5-(*sec*-Butylamin)-1,3-diphenyl-1,2,3,4-tetrazol (**56**), 5-( $\alpha$ -Methylbenzylamin)-1,3-diphenyl-1,2,3,4-tetrazol (**57**), 5-(4-*sec*-Butylanilin)-1,3-diphenyl-1,2,3,4-tetrazol (**58**), 5-(4-*sec*-Butylanilin)-3-phenyl-1,2,3,4-thiatriazol (**59**), 1-(4-*sec*-Butylphenyl)-3-phenyl-1,2,3,4-tetrazolium-5-olat (**60**).

Die in Schema 4-32 dargestellten Tri- und Tetrazole **53-60** wurden bereits mehrfach intensiv diskutiert<sup>102</sup>. Neben ihrer strukturellen Besonderheiten fanden einige von ihnen wegen ihrer pharmakologischen Aktivität besonderes Interesse<sup>103</sup>. Ähnlich wie bei den Phosphinen (Abschnitt 4.4) ist eine Enantiomerenuntersuchung mit Hilfe der chiralen Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien nicht geglückt, was auf einen weichen Lewis-Säure-Charakter (HSAB-Konzept) der Verbindungen **53-60** schließen lässt. Daher erscheint es sinnvoll, die Eignung der Dirhodiummethode bei der chiralen Erkennung der Tri- und Tetrazole **53-60** (Schema 4-32) zu untersuchen.

#### 4.6.1 Vorbereitung und Durchführung der NMR-Experimente

Die NMR-Messungen an den Verbindungen **53-60** erfolgten in Warschau<sup>101</sup> – zum Teil unter Mitarbeit des Autors dieser Dissertation während eines Studienaufenthalts in Warschau –, wodurch die im Vergleich zu Abschnitt 6.3 leicht abweichenden Aufnahmebedingungen hier gesondert dargelegt werden. Die NMR-Messungen wurden an Spektrometern vom Typ BRUKER DRX-500 oder DPX-400 durchgeführt. <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR-, <sup>1</sup>H-NOE- und COSY-, HMQC-, HSQC- sowie HMBC-Experimente wurden mit Standardsoftware von Bruker entweder mit einem inversen 5 mm Dual-<sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C- oder einem inversen 5 mm Tripel-Breitband Probenkopf (DRX-500) bzw. einem 5 mm QNP-Probenkopf mit Gradient (DPX-400) durchgeführt. Für die NMR-Experimente wurden die Liganden in 0,7 ml CDCl<sub>3</sub> gelöst, sodass sie in einer Konzentration von 6 mmol l<sup>-1</sup> vorlagen, also in identischer Konzentration wie in den Experimenten zur chiralen Erkennung (s. u.). Als Referenzsignal für die chemische Verschiebung diente im Falle von Protonenspektren das Signal des Tetramethylsilans (TMS,  $\delta = 0$ ) bzw. im Falle von <sup>13</sup>C-NMR-Messungen der mittlere Peak des Lösungsmittels CDCl<sub>3</sub> ( $\delta = 77,0$ ). Die digitale Auflösung betrug bei <sup>1</sup>H-NMR-Spektren 0,1 Hz/Datenpunkt und bei <sup>13</sup>C-NMR-Spektren 0,53 Hz/Datenpunkt (Spektrenaufnahme an dem Spektrometer DRX-500). Bei Verwendung des Spektrometers DPX-400 ließen sich digitale Auflösungen von 0,24 Hz/Datenpunkt in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und 1,53 Hz/Datenpunkt in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erreichen.

<sup>14</sup>N-NMR-Spektren wurden bei einer Messfrequenz von 36,136 MHz mit einem 5 mm Breitbandprobenkopf gemessen; wobei als typisches Relaxationsdelay 1 ms mit einer Akquisitionsperiode von 0,2 s gewählt wurde. Es wurde eine spektrale Auflösung von 2,7 Hz/Datenpunkt erreicht, der Pulswinkel betrug 90°. Es wurden ca. 2.500 Scans akkumuliert.

Zur *direkten* Messung von <sup>15</sup>N-NMR-Spektren wurde ein 10 mm <sup>15</sup>N-Probenkopf verwendet. Die Messfrequenz betrug dabei 50,689 MHz mit einem Relaxationsdelay zwischen 2-3 s und einer Akquisitionsdauer von 1,5 s. Der Pulswinkel betrug 30° und in Abhängigkeit von der Probenkonzentration wurden zwischen 300-10.000 Scans akkumuliert. Die Konzentrationen der gesättigten Lösungen bewegten sich im Bereich zwischen 0,3 M-1 M. Als Relaxationsreagenz wurde der Messlösung ca. 1% Cr(acac)<sub>3</sub> pro Mol Substratmolekül hinzugefügt. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf reines Nitromethan ( $\delta = 0$ ) als externen Standard.

Für die Durchführung zweidimensionaler  $^{15}\text{N}, ^1\text{H}$ -NMR-Experimente wurden inverse Gradiententechniken herangezogen, die mit einem inversen Dreifach-Breitbandprobenkopf (5 mm) erfolgten, welcher mit Gradientenspulen ausgestattet war. Typische Parameter einer solchen Messung sind eine 2048 x 32- (2048 x 128-) Matrix zur Ermittlung der  $^{15}\text{N}, ^1\text{H}$ -Korrelationsspektren mit einer Akquisitionsdauer von 0,16 s, einem Relaxationsdelay von 1,5 s sowie einer Akkumulation von 900-2000 Scans. Die spektrale Auflösung in der F1-Domäne ( $^{15}\text{N}$ ) bewegt sich im Bereich zwischen 4 Hz bis 7 Hz/Datenpunkt, je nach verwendeter  $^{15}\text{N}$ -Sweepweite. Als Standardmessmethode wurden HMQC-Techniken eingesetzt.

Die  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren wurden bei 67,818 MHz mit einem breitbandigen 10 mm Probenkopf, einem Relaxationsdelay von 1 ms, einer Akquisitionszeit von 0,02 s (spektrale Auflösung 13 Hz/Datenpunkt), einem Pulswinkel von  $90^\circ$  und ca. 7000 Scans aufgenommen. Das Lösungsmittelsignal wurde als zweite Referenzierungsmöglichkeit herangezogen ( $\delta_{\text{Aceton}} = 573,4$  im Vergleich zum Signal nichtdeuterierten Wassers  $\delta_{\text{Wasser}} = 0$ ).

Für die Experimente zur chiralen Erkennung wurden 45,2 mg (0,04 mmol) **Rh\*** und ein Moläquivalent des jeweiligen Liganden (je nach molarer Masse zwischen 12-15 mg) in 0,7 ml  $\text{CDCl}_3$  gelöst, dem zur Löslichkeitssteigerung des Dirhodiumkomplexes 7  $\mu\text{l}$  (ein Tropfen) Aceton- $d_6$  zugesetzt wurden.

Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ - (500,1 MHz),  $^{13}\text{C}$ - (125,8 MHz) und  $^{15}\text{N}$ -NMR- (50,7 MHz) Spektren wurden mittels des Spektrometers Bruker DRX-500 angefertigt. Die Temperaturen wurden im Bereich von 253 bis 318 K variiert und vom Instrumentenbrett der NMR-Konsole abgelesen. Maßnahmen zur genaueren Ermittlung der Temperatur wurden nicht ergriffen.

#### 4.6.2 NMR-Parameter der freien Liganden 53-60

Die Verbindungen **53-60** werden entsprechend dem vorherigen Abschnitt 4.6.1 gemessen und die aufgenommenen NMR-Daten in Tabelle 4-28 sowie Tabelle 4-29 zusammenfassend dargestellt. Die Signalzuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale basiert auf  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungsmustern, NOE-Kontaktwechselwirkungen wie auch auf COSY-, HSQC-, HMQC- und HMBC-Spektren. Die sich daraus ergebenden Zuordnungen stimmen mit denjenigen überein, welche bereits von ähnlichen Verbindungen veröffentlicht wurden<sup>102</sup>. Einige NMR-Spektren der Oxatriazole wurden temperaturabhängig aufgenommen, da ein Gleichgewicht zweier Rotamere besteht, sodass sich bei Raumtemperatur Koaleszenzeffekte bemerkbar machen. Bei niedrigeren Temperaturen lassen sich dann beide Rotamere separat nachweisen.

Tabelle 4-28: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten der mesoionischen Tri- und Tetrazole **53-60**, zum Teil bei unterschiedlicher Temperatur<sup>a)</sup>; <sup>13</sup>C-NMR-Daten in eckigen Klammern; „n.d.“: nicht detektierbar.

	C-5	N-1-Gruppe	N-3-Phenyl	C-5-Gruppe	Lösungsmittel, Temperatur
<b>53</b>	[160,6] [164,2]		(1'') [134,3] (2'') 7,99 [120,7; 120,8] (3'') 7,51 [129,8] (4'') 7,58 [133,1; 133,2]	(1') 1,13 [21,5; 21,7] (2') 3,49 [53,7; 55,9] (3') 1,48 [31,3; 31,4] (4') 0,87 [11,2]	CDCl <sub>3</sub> , 318K ( <sup>1</sup> H) CDCl <sub>3</sub> , 253K ( <sup>13</sup> C)
	[170,1] [170,2]		(1'') [132,1; 132,3] (2'') 8,19; 8,22 [121,8; 121,9] (3'') 7,80 [130,9] (4'') 7,92 [136,6; 136,7]	(1') 1,41 [18,9; 19,2] (2') 3,98 [55,0; 56,2] (3') 1,55 [28,5; 28,7] (4') 1,01 [9,9] (NH) 8,88; 9,14	CDCl <sub>3</sub> /CF <sub>3</sub> COOH, 263K
<b>54</b>	[160,9] [164,8]		(1'') [134,2] (2'') 8,07 [120,8; 120,9] (3'') 7,60 [129,9] (4'') 7,67 [133,1; 133,2]	(1') 4,72 [56,2; 58,1] (2') 1,47 [25,1; 25,2] (3') [145,9] (4') 7,50 [126,4] (5') 7,33 [128,3] (6') 7,23 [126,6; 126,7]	CDCl <sub>3</sub> , 318K ( <sup>1</sup> H) CDCl <sub>3</sub> , 253K ( <sup>13</sup> C)
	[169,9]		(1'') [132,0] (2'') 8,12 [121,7; 121,8] (3'') 7,75 [130,9] (4'') 7,91 [136,7]	(1') 4,97; 5,04 [57,3] (2') 1,74 [21,1] (3') [138,5] (4') 7,38 <sup>b)</sup> [126,0; 126,1] (5') 7,38 <sup>b)</sup> [129,1] (6') 7,38 <sup>b)</sup> [129,1; 129,3] (NH) 9,45; 9,73	CDCl <sub>3</sub> /CF <sub>3</sub> COOH, 253K
<b>55</b>	[160,0] [163,5]		(1'') [134,0] (2'') 8,12 [120,8; 120,9] (3'') 7,63 [129,9] (4'') 7,70 [133,5; 133,6]	(1') 1,25 [22,0] (2') 2,59 [40,9] (3') 1,59 [31,1] (4') 0,84 [12,4] (5') [141,8; 142,7] (6') 7,16; 7,18 [127,3; 127,4] (7') 7,31; 7,36 [122,5; 122,7] (8') [142,3; 142,9]	CDCl <sub>3</sub> , 253K
	[168,6] [168,9]		(1'') [132,0; 132,2] (2'') 8,25; 8,28 [121,9; 122,0] (3'') 7,81 [131,0] (4'') 7,96 [136,9]	(1') 1,25 [21,7] (2') 2,66 [41,2; 41,3] (3') 1,66 [30,9] (4') 0,82 [12,1] (5') [129,6; 130,4] (6') 7,34 [120,2; 121,1] (7') 7,43 [128,6; 128,7] (8') [148,0; 148,9] (NH) 11,12; 11,26	CDCl <sub>3</sub> /CF <sub>3</sub> COOH, 253K
<b>56</b>	[154,8]	(1''') [135,7] (2''') 8,36 [119,5] (3''') 7,54 [129,0] (4''') 7,35 [126,7]	(1'') [136,0] (2'') 8,11 [120,2] (3'') 7,67 <sup>b)</sup> [129,9] (4'') 7,67 <sup>b)</sup> [131,3]	(1') 1,11 [21,4] (2') 3,57 [54,3] (3') 1,47 [31,5] (4') 0,91 [11,1]	DMSO-d <sub>6</sub> , 303K
	[156,9]	(1''') <sup>c)</sup> (2''') 7,76 <sup>b), c)</sup> (3''') 7,76 <sup>b), c)</sup> (4''') 7,76 <sup>b), c)</sup>	(1'') <sup>c)</sup> (2'') 8,17 <sup>b)</sup> [120,9] (3'') 7,76 <sup>b), c)</sup> (4'') 7,76 <sup>b), c)</sup>	(1') 1,26 [19,4] (2') 3,79 [53,4] (3') 1,28; 1,66 [28,3] (4') 0,92 [10,6] (NH) 8,47	DMSO-d <sub>6</sub> /CF <sub>3</sub> COOH, 303K

<sup>a)</sup> In ppm; bezüglich der verwendeten Lösungsmittel und Kalibrierung vgl. Abschnitt 4.6.1; die Zuordnungen der Signale von C-5' und C-8' können vertauscht sein, falls angedeutet. <sup>b)</sup> Nicht aufgelöstes Multiplett. <sup>c)</sup> Wegen Überlappung nicht eindeutig identifizierbares <sup>1</sup>H-Signal.

Tabelle 4-28: Fortsetzung.

	C-5	N-1-Gruppe	N-3-Phenyl	C-5-Gruppe	Lösungsmittel, Temperatur
57	[155,1]	(1 <sup>'''</sup> ) [135,5] (2 <sup>'''</sup> ) 8,41 [119,7] (3 <sup>'''</sup> ) 7,57 [129,1] (4 <sup>'''</sup> ) 7,39 [127,0]	(1 <sup>''</sup> ) [135,9] (2 <sup>''</sup> ) 8,10 [120,1] (3 <sup>''</sup> ) 7,66 <sup>b)</sup> [129,9] (4 <sup>''</sup> ) 7,66 <sup>b)</sup> [131,3]	(1 <sup>'</sup> ) 4,82 [56,9] (2 <sup>'</sup> ) 1,42 [25,3] (3 <sup>'</sup> ) [148,3] (4 <sup>'</sup> ) 7,49 [126,3] (5 <sup>'</sup> ) 7,28 [127,8] (6 <sup>'</sup> ) 7,15 [125,7]	DMSO-d <sub>6</sub> , 303K
	n.d.	(1 <sup>'''</sup> ) <sup>c)</sup> (2 <sup>'''</sup> ) 7,8 <sup>b)</sup> , <sup>c)</sup> (3 <sup>'''</sup> ) 7,8 <sup>b)</sup> , <sup>c)</sup> (4 <sup>'''</sup> ) 7,8 <sup>b)</sup> [132,4]	(1 <sup>''</sup> ) <sup>c)</sup> (2 <sup>''</sup> ) 8,12 [120,9] (3 <sup>''</sup> ) 7,8 <sup>b)</sup> , <sup>c)</sup> (4 <sup>''</sup> ) 7,8 <sup>b)</sup> [133,1]	(1 <sup>'</sup> ) 5,05 [54,8] (2 <sup>'</sup> ) 1,60 [22,0] (3 <sup>'</sup> ) [142,4] (4 <sup>'</sup> ) 7,50 [126,6] (5 <sup>'</sup> ) 7,36 [128,6] (6 <sup>'</sup> ) 7,26 [127,2] (NH) 9,19	DMSO-d <sub>6</sub> /CF <sub>3</sub> COOH, 303K
58	[154,3]	(1 <sup>'''</sup> ) [135,4] (2 <sup>'''</sup> ) 8,37 [121,3] (3 <sup>'''</sup> ) 7,53 [129,2] (4 <sup>'''</sup> ) 7,40 [127,9]	(1 <sup>''</sup> ) [136,4] (2 <sup>''</sup> ) 8,17 [120,2] (3 <sup>''</sup> ) 7,58 [129,6] (4 <sup>''</sup> ) 7,58 [131,2]	(1 <sup>'</sup> ) 1,25 [22,0] (2 <sup>'</sup> ) 2,57 [41,1] (3 <sup>'</sup> ) 1,60 [31,4] (4 <sup>'</sup> ) 0,84 [12,3] (5 <sup>'</sup> ) [140,1] (6 <sup>'</sup> ) 7,13 [127,2] (7 <sup>'</sup> ) 7,45 [122,5] (8 <sup>'</sup> ) [146,3]	CDCl <sub>3</sub> , 303K
	[155,3]	(1 <sup>'''</sup> ) <sup>c)</sup> (2 <sup>'''</sup> ) 7,75 <sup>b)</sup> , <sup>c)</sup> (3 <sup>'''</sup> ) 7,75 <sup>b)</sup> , <sup>c)</sup> (4 <sup>'''</sup> ) 7,75 <sup>b)</sup> , <sup>c)</sup>	(1 <sup>''</sup> ) <sup>c)</sup> (2 <sup>''</sup> ) 8,20 [120,7] (3 <sup>''</sup> ) 7,75 <sup>b)</sup> , <sup>c)</sup> (4 <sup>''</sup> ) 7,75 <sup>b)</sup> , <sup>c)</sup>	(1 <sup>'</sup> ) 1,24 [21,5] (2 <sup>'</sup> ) 2,63 [41,3] (3 <sup>'</sup> ) 1,60 [31,1] (4 <sup>'</sup> ) 0,83 [11,9] (5 <sup>'</sup> ) <sup>c)</sup> (6 <sup>'</sup> ) 7,25 [128,4] (7 <sup>'</sup> ) 7,36 [120,8] (8 <sup>'</sup> ) <sup>c)</sup> (NH) 8,60	CDCl <sub>3</sub> /CF <sub>3</sub> COOH, 303K
59	[167,8]		(1 <sup>''</sup> ) [140,7] (2 <sup>''</sup> ) 8,28 [122,0] (3 <sup>''</sup> ) 7,56 [129,5] (4 <sup>''</sup> ) 7,59 [131,1]	(1 <sup>'</sup> ) 1,25 [21,8] (2 <sup>'</sup> ) 2,61 [41,3] (3 <sup>'</sup> ) 1,61 [31,3] (4 <sup>'</sup> ) 0,85 [12,3] (5 <sup>'</sup> ) [143,7] (6 <sup>'</sup> ) 7,22 [128,3] (7 <sup>'</sup> ) 7,03 [120,0] (8 <sup>'</sup> ) [148,6]	CDCl <sub>3</sub> , 303K
	[179,1] [179,1]		(1 <sup>''</sup> ) [139,6; 139,7] (2 <sup>''</sup> ) 8,25; 8,30 [122,5] (3 <sup>''</sup> ) 7,68 [130,7] (4 <sup>''</sup> ) 7,80 [135,1; 135,4]	(1 <sup>'</sup> ) 1,21 [21,6; 21,8] (2 <sup>'</sup> ) 2,62 [41,4; 41,5] (3 <sup>'</sup> ) 1,56 [30,9; 31,1] (4 <sup>'</sup> ) 0,77 [12,0; 12,1] (5 <sup>'</sup> ) [134,1; 134,2] (6 <sup>'</sup> ) 7,28; 7,35 [128,5; 130,0] (7 <sup>'</sup> ) 7,22; 7,46 [120,1; 120,8] (8 <sup>'</sup> ) [147,5; 150,2] (NH) 135,1; 135,4	CDCl <sub>3</sub> /CF <sub>3</sub> COOH, 256K

<sup>a)</sup> In ppm; bezüglich der verwendeten Lösungsmittel und Kalibrierung vgl. Abschnitt 4.6.1; die Zuordnungen der Signale von C-5' und C-8' können vertauscht sein, falls angedeutet. <sup>b)</sup> Nicht aufgelöstes Multiplett. <sup>c)</sup> Wegen Überlappung nicht eindeutig identifizierbares <sup>1</sup>H-Signal.

Tabelle 4-28: Fortsetzung.

	C-5	N-1-Gruppe	N-3-Phenyl	C-5-Gruppe	Lösungsmittel, Temperatur
<b>60</b>	[159,5]	(1') 1,27 [21,7] (2') 2,68 [41,5] (3') 1,63 [31,1] (4') 0,84 [12,1] (5') [148,7] (6') 7,34 [128,1] (7') 8,00 [120,7] (8') [132,0]	(1'') [136,6] (2'') 8,15 [119,9] (3'') 7,59 <sup>b)</sup> [129,8] (4'') 7,59 <sup>b)</sup> [131,3]		

<sup>a)</sup> In ppm; bezüglich der verwendeten Lösungsmittel und Kalibrierung vgl. Abschnitt 4.6.1; die Zuordnungen der Signale von C-5' und C-8' können vertauscht sein, falls angedeutet. <sup>b)</sup> Nicht aufgelöstes Multiplett.

Tabelle 4-29:  $^{14}\text{N}$ -,  $^{15}\text{N}$ - und  $^{17}\text{O}$ -chemische Verschiebungen (in ppm)<sup>a)</sup> und Linienbreiten (in Hz)<sup>b)</sup> einiger der mesoionischen Verbindungen<sup>a)</sup>.

	O-1	N-2	N-3	N-4	N-6	Messbedingungen
<b>53</b>	304 [900]	-18,7 -24,9 [1770]	-73,4 -74,5 [100]	-143,2 -150,9 [1200]	-199,4 -207,0 [720]	Aceton-d <sub>6</sub> , 303K ( $^{14}\text{N}$ , $^{17}\text{O}$ -NMR) Aceton-d <sub>6</sub> , 253K ( $^{15}\text{N}$ -NMR)
<b>53-H<sup>+</sup></b>		-2,6 (-3,5)	-68,3 (-67,9)	-141,4 (-138,3)	-283,4 (-281)	Aceton-d <sub>6</sub> /CF <sub>3</sub> COOH, 253K
<b>54</b>	308 [900]	-23,5 (-17,2) [1980]	-74,2 (-73,0) [130]	-150,3 (-142,6) [1310]	-210,0 (-202,1) [860]	Aceton-d <sub>6</sub> , 303K ( $^{14}\text{N}$ , $^{17}\text{O}$ -NMR) Aceton-d <sub>6</sub> , 253K ( $^{15}\text{N}$ -NMR)
<b>54-H<sup>+</sup></b>		-2,3 (-2,9)	-68,6 (-67,7)	-140,9 (-137,7)	-276,1 (-280,8)	Aceton-d <sub>6</sub> /CF <sub>3</sub> COOH, 253K
<b>55</b>	315 [1000]	-22,3 (-17,0) [2650]	-72,9 (-73,4) [146]	-148,6 (-138,7) [2600]	-215,2 (-207,0) [1530]	Aceton-d <sub>6</sub> , 303K ( $^{14}\text{N}$ , $^{17}\text{O}$ -NMR) Aceton-d <sub>6</sub> , 253K ( $^{15}\text{N}$ -NMR)
<b>55-H<sup>+</sup></b>		-3,4	-67,7 (-68,1)	-139,0	-280,1 (-280,2)	Aceton-d <sub>6</sub> /CF <sub>3</sub> COOH, 253K
<b>56</b>	-181,2	-61,2	-106,6 [500]	-127,6	-217,3	Aceton-d <sub>6</sub> , 303K ( $^{15}\text{N}$ -NMR) CDCl <sub>3</sub> , 303K ( $^{14}\text{N}$ -NMR)
<b>56-H<sup>+</sup></b>	-167,6	-37,2	-99,2	-118,7	-303,1	Aceton-d <sub>6</sub> /CF <sub>3</sub> COOH, 303K
<b>57</b>	-180,2	-59,4	-106,7 [550]	-127,8	-223,7 <sup>c)</sup>	DMSO-d <sub>6</sub> , 303K ( $^{15}\text{N}$ -NMR) CDCl <sub>3</sub> , 303K ( $^{14}\text{N}$ -NMR)
<b>57-H<sup>+</sup></b>	-168,3	-37,6	-101,6	-119,5	-300,3 <sup>d)</sup>	Aceton-d <sub>6</sub> /CF <sub>3</sub> COOH, 303K
<b>58</b>	-173,7	-57,7 [2000]	-106,4 [900]	-125,0	-227,2	Aceton-d <sub>6</sub> , 303K
<b>58-H<sup>+</sup></b>	-164,4	-37,3	-99,3	-115,9	<sup>e)</sup>	Aceton-d <sub>6</sub> /CF <sub>3</sub> COOH, 303K
<b>59</b>		-71,1	-77,1 [120]	-92,2	-147,7	CDCl <sub>3</sub> , 303K
<b>60</b>	-163,2 <sup>f)</sup> [1500]	-53,8 [3000]	-109,9 <sup>f)</sup> [420]	-122,1	—	Aceton-d <sub>6</sub> , 303K

a)  $^{15}\text{N}$ -chemische Verschiebungen (in ppm) in Bezug auf reines CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> als externen Standard [ $\delta(^{15}\text{N}) = 0$  ppm].  $^{17}\text{O}$ -chemische Verschiebungen (in ppm) beziehen sich auf den Lösungsmittelpeak von Aceton-d<sub>6</sub> bei  $\delta(^{17}\text{O}) = 573,4$  ppm unter Berücksichtigung des als externen Standard verwendeten Wassers, für das  $\delta(^{17}\text{O}) = 0$  ppm angenommen wurde. Die chemischen Verschiebungen einer Nebenkomponente sind in Klammern angegeben.

b) Werte in eckigen Klammern sind die Halbwertsbreiten von  $^{14}\text{N}$ - ( $^{17}\text{O}$ -) Signalen.

c)  $^1J(^{15}\text{N},^1\text{H}) = 91$  Hz im gekoppelten  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum.

d)  $^1J(^{15}\text{N},^1\text{H}) = 93$  Hz im gekoppelten  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum.

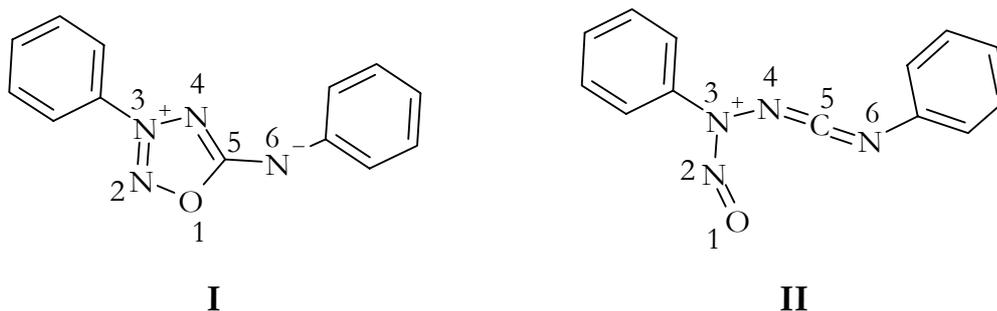
e) Kein Signal nachweisbar nach 10.000 Scans.

f) Die Signalzuordnungen erfolgten mittels  $^{15}\text{N}$ , $^1\text{H}$ -Korrelationsspektroskopie.

Es ist zu betonen, dass einzig und allein die NMR-spektroskopischen Daten der Heterokerne  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$  und  $^{17}\text{O}$  einen sicheren Beweis für die Struktur und Bindungssituation in diesen mesoionischen Molekülen liefern. Einige Anmerkungen zu den Tabellendaten, insbesondere derjenigen hinsichtlich  $^{15}\text{N}$  (Tabelle 4-29) sind an dieser Stelle angebracht:

Bei tiefer Temperatur (253 K) lassen sich für die Oxatriazole zwei Sätze von Signalen mit vergleichbarer Intensität beobachten, die sich auf die Anwesenheit zweier unterschiedlicher Rotamere bezogen auf die (C-5)—(N-6)-Bindung zurückführen lassen<sup>100a)</sup>. Wie sich in seiner chemischen Verschiebung widerspiegelt, erfolgt am heterocyclischen Stickstoffatom (N-6) eine Protonierung: N-6 wird durch Protonierung um 60-80 ppm abgeschirmt, N-2 hingegen wird um ca. 20 ppm entschirmt; der letztgenannte Effekt ist schon seit längerem für Thiatriazole bekannt<sup>102b)</sup>.

Die  $^{14}\text{N}$ -Linienbreiten der meisten Signale liegen im Bereich zwischen 700-3000 Hz oder gar darüber. Die einzige Ausnahme bilden die Signale des positiv geladenen Stickstoffatoms N-3 in den Oxatriazolen **53-55**. Bei diesen werden Linienbreiten von ca. 100 Hz beobachtet.



Schema 4-33: Cyclische (**I**) und offenkettige Form (**II**) der Oxatriazole **53-55**.

Die  $^{17}\text{O}$ -chemischen Verschiebungen der Oxatriazole **53-55** liegen im Bereich zwischen  $\delta = 304-315$ . Damit wird unter Beweis gestellt, dass diese Substanzklasse die cyclische Form **I** annimmt (Schema 4-33). Zum Vergleich sei angemerkt, dass die  $^{17}\text{O}$ -chemischen Verschiebungen strukturverwandter Isoxazole  $\delta = 350-356$  betragen<sup>104</sup>. Damit lässt sich die Ringöffnung zu einer Struktur mit *N*-Nitroso- und Carbodiimid-Gruppen **II** ausschließen, da man dann Werte im Bereich  $\delta(^{17}\text{O}) = 650-700$  zu erwarten hätte<sup>105</sup>. Die  $^{15}\text{N}$ -chemischen Verschiebungen des Stickstoffatoms N-2 im Bereich um  $\delta = -20$  weisen ebenfalls auf ein großes Übergewicht der cyclischen Form **I** hin, da ja das Stickstoffatom N-2 der *N*-Nitrosogruppen eine starke Entschirmung erfährt ( $\delta = +155$  bis  $+200$ )<sup>106</sup>. Dieser Sachverhalt überrascht, da AM1-Rechnungen diverser Oxatriazole eine starke Bevorzugung der offenkettigen Form **II** (Schema 4-33) mit einer langen (O-1)  $\cdots$  (C-5)-Entfernung nahe legen, wobei die Energiedifferenz ungefähr  $167 \text{ kJ mol}^{-1}$  beträgt.

Besondere Beachtung verdient die Tatsache, dass eine Röntgenstrukturuntersuchung<sup>107</sup> eine ungewöhnlich große (O-1)—(C-5)-Entfernung von 1,415 Å hervorbrachte. Eine vorsichtige Deutung dieses scheinbar widersprüchlichen Ergebnisses geht davon aus, dass beide Formen **I** und **II** im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen und der wechselseitige Übergang durch eine relativ hohe Energiebarriere erschwert wird. Die Synthese liefert zunächst die cyclische Form **I**, die sich langsam in die offenkettige Form **II** umwandelt. Letztere ist instabil und zersetzt sich an der Luft, bei Tageslicht und Raumtemperatur innerhalb eines Tages zu einem dunkelbraunen Öl. Aus diesem Grunde ließen sich zu keinem Zeitpunkt irgendwelche Nitrosospezies beobachten. Eine ähnliche Situation wurde im Falle eines am Stickstoffatom N-6 unsubstituierten Oxatriazols<sup>108</sup> und für analoge mesoionische Verbindungen, in denen das Stickstoffatom N-4 durch Kohlenstoff ersetzt ist (Sydnonimine)<sup>109</sup>, beobachtet.

#### 4.6.3 Chirale Erkennung durch Adduktbildung mit Rh\*

Sämtliche Experimente zur chiralen Erkennung wurden unter Verwendung (1:1)-molarer Gemische der Liganden **53-60** mit **Rh\*** durchgeführt. Dieses Vorgehen sollte sicherstellen, dass vornehmlich (1:1)-Addukte vorliegen und andere Spezies vernachlässigt werden können (Abschnitt 4.4.3.1.3)<sup>110</sup>. Einige der Signale überlappen jedoch einander, insbesondere mit denen der aromatischen Wasserstoffatome der Moshersäureresten. Es gibt aber auch Fälle, in denen die Signale wegen starker Kopplungseffekte sehr komplex sind (Subspektren höherer Ordnung), sodass sich die exakte Lage des jeweiligen Signals nicht mit hinreichender Genauigkeit ermitteln lässt. In derartigen Fällen wurde von einer Interpretation der  $\Delta\delta$ - und  $\Delta\nu$ -Werte abgesehen.

In den Addukten aus **Rh\*** und den Liganden **53-59** ist das Stickstoffatom N-6 als diejenige Position anzusehen, welche die Bindung zu **Rh\*** bewerkstelligt. Dies wurde für eine Anzahl Modellverbindungen anhand <sup>15</sup>N- aber auch <sup>1</sup>H- sowie <sup>13</sup>C-chemischer Verschiebungseffekte gezeigt, die sich auf die Adduktbildung zurückführen lassen<sup>111</sup>, und steht im Einklang mit der Beobachtung, dass die Addukte rote Farbe annehmen<sup>112</sup>. Im Gegensatz dazu ist das Addukt der Verbindung **60** grün gefärbt, ein starker Hinweis darauf, dass hier die Anbindung an **Rh\*** über das Sauerstoffatom O-6 erfolgt<sup>106</sup>.

Die Zuordnung der Adduktensignale erfolgte nach demselben Vorgehen wie im Falle der freien Liganden und ist in der Tabelle 4-30 dokumentiert.

Tabelle 4-30: <sup>1</sup>H-chemische Verschiebungen  $\Delta\delta$  (in ppm) und Dispersionseffekte  $\Delta\nu$  (in Hz, in eckigen Klammern) der Liganden **53-60** in Gegenwart einer äquimolaren Menge **Rh\***, bei 9,2 Tesla und 9,74 Tesla.<sup>a)</sup>

	<b>53→Rh*</b>	<b>54→Rh*</b>	<b>55→Rh*</b>	<b>56→Rh*</b>	<b>57→Rh*</b>	<b>58→Rh*</b>	<b>59→Rh*</b>	<b>60→Rh*</b>
<b>1'</b>	+0,39/+0,34 [1,6,3]	+0,74 [5-10] <sup>b)</sup>	-0,06/-0,08 [4,8]	+0,06/+0,05 [2,7]	+0,06 (R) <sup>c)</sup> /+0,06 (S) <sup>c)</sup> [2,1]	-0,19/-0,20 [4,4]	-0,06/-0,07 [1,1]	-0,03/-0,04 [0,8]
<b>2'</b>	+0,66/+0,66 [ca. 8] <sup>b)</sup>	+0,44 (R) <sup>c)</sup> /+0,48 (S) <sup>c)</sup> [14,2]	-0,06 [2,0]	+0,03/+0,03 [—] <sup>d)</sup>	+0,10 (R) <sup>c)</sup> /+0,07 (S) <sup>c)</sup> [10,9]	-0,23/-0,23 [—] <sup>d)</sup>	-0,05/-0,05	-0,04/-0,04 [—] <sup>d)</sup>
<b>3'</b> <sup>e)</sup>	~+0,4/~+0,4 [n.d.] <sup>d)</sup> ~+0,6 <sub>s</sub> /~+0,7 [ca. 29]		-0,05/-0,05 [n.d.] <sup>d)</sup> -0,05/-0,05 [n.d.] <sup>d)</sup>	+0,13/+0,13 [n.d.] <sup>d)</sup> +0,04/+0,04 [n.d.] <sup>d)</sup>		+0,18/+0,18 +0,18/+0,18 [n.d.] <sup>d)</sup>	-0,05/-0,05 [n.d.] <sup>d)</sup> -0,05/-0,05 [n.d.] <sup>d)</sup>	-0,03/-0,04 [1,8]
<b>4'</b>	-0,06/0,02 [28,4]	+0,17 (R) <sup>c)</sup> /+0,14 (S) <sup>c)</sup> [12,7]	-0,01/-0,01 [~0,5]	-0,02/-0,03 [3,5]	-0,14 (R) <sup>c)</sup> /-0,09 (S) <sup>c)</sup> [20,8]	-0,11/-0,12 [~1]	-0,02/+0,02 [—] <sup>d)</sup>	-0,01 <sub>s</sub> /-0,02 [0,9]
<b>6'</b>			-0,12/-0,12 [—] <sup>d)</sup>			-0,42/-0,42 [—] <sup>d)</sup>		-0,13/-0,13 [1,3]
<b>7'</b>			+0,16/+0,16 [—] <sup>d)</sup>					+0,13/+0,13 [—] <sup>d)</sup>
<b>2''</b>		-0,21 (S) <sup>c)</sup> /-0,23 (R) <sup>c)</sup> [7,3]		-0,01/-0,02 [ca. 4]	-0,04 (R) <sup>c)</sup> /-0,06 (S) <sup>c)</sup> [8,5]			-0,09/-0,09 [—] <sup>d)</sup>
<b>3''</b>								-0,07/-0,07 [n.d.] <sup>d)</sup>
<b>4''</b>								-0,05/-0,05 [n.d.] <sup>d)</sup>
<b>2'''</b>				-0,06/+0,07 [6,2]		-0,29 <sub>s</sub> /-0,30 [—] <sup>d)</sup>		

a) Die Angabe erfolgt *nur* für Signale, deren Zuordnung gesichert ist. Positive  $\Delta\delta$ -Werte entsprechen einer Entschirmung.

b) Dispersion, abgeschätzt mittels der Linienbreite.

c) Zwei diastereotope <sup>1</sup>H-Signale.

d) „n.d.“: wegen Signallüberlappung oder Komplexität nicht detektierbar; „—“: das Signal zeigt keine sichtbare Dispersion.

e) Die stereochemische Zuordnung erfolgte anhand eines Vergleichs der Experimente, bei denen der Ligand einerseits in Form des racemischen Gemisches und andererseits als *reines* Enantiomer eingesetzt wurde. In Fällen, in denen eine stereochemische Zuordnung unmöglich ist, entspricht der links stehende Eintrag dem entschirmten und der rechte dem abgeschirmten Proton innerhalb eines Signalpaares mit Dispersionseffekt.

Bei Verwendung racemischer Gemische der Liganden lassen sich keinerlei Aussagen darüber machen, welcher Satz von Signalen auf welches Enantiomer zurückzuführen ist. Deshalb wurden im Falle der Verbindungen **54** und **57** zusätzlich zu den racemischen Gemischen die *reinen* Enantiomere (*R*)-**54** und (*S*)-**57** untersucht, sodass in den Spektren des racemischen Gemischs eine eindeutige Signalzuordnung erfolgen konnte. Dies ist für einige  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Verbindung **57** in Abbildung 4-32 gezeigt.

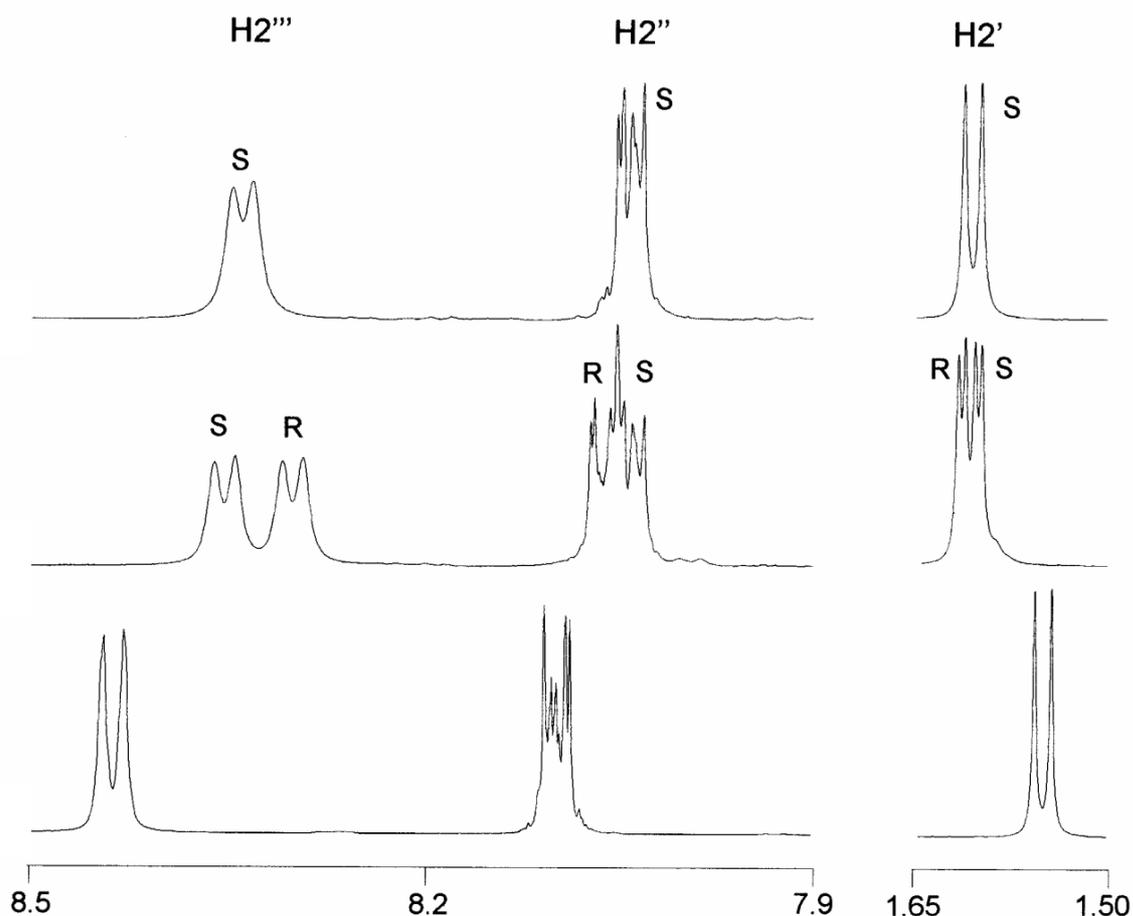


Abbildung 4-32: Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Gemischs aus Verbindung **57** mit **Rh\***; (unten) reiner Ligand **57**; (Mitte) (1:1)-molares Gemisch aus **Rh\*** und racemischem Gemisch der Verbindung **57**; (oben) (1:1)-molares Gemisch aus **Rh\*** und der enantiomerenreinen Verbindung (*S*)-**57**; die im oberen Teil der Abbildung angegebenen Signalzuordnungen gelten für alle gezeigten Spuren.

Aus derartigen Spektren lassen sich problemlos auf Adduktbildung zurückgehende Verschiebungseffekte ( $\Delta\delta$ ) und Dispersionseffekte ( $\Delta\nu$ ) ermitteln. Ebenso lassen sich Entschirmungseffekte ( $\Delta\delta > 0$ ) heranziehen, um die Komplexierungsstelle des Ligandmoleküls zu ermitteln. Leider ließen sich die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der an das Stickstoffatom N-6 angrenzenden Kohlenstoffatome nicht mit Sicherheit aus den Spektren der Addukte der Verbindungen **53-59** erkennen. Im Falle der Verbindung **60** jedoch gestaltete sich die Lage besser. Hier zeigte das auf das

Kohlenstoffatom C-5 zurückgehende Signal, welches *direkt* an das als Komplexierungsstelle fungierende Sauerstoffatom O-6 gebunden ist, einen starken Entschirmungseffekt von 2,5 ppm.

Induktive  $\Delta\delta(^1\text{H})$ -Entschirmungseffekte beobachtet man bei nahe an der Komplexierungsstelle (N-6 in den Verbindungen **53-59** bzw. O-6 in Verbindung **60**) gelegenen Wasserstoffatomen; sofern die chiralen Gruppierungen (*sec*-Butyl bzw.  $\alpha$ -Phenylethyl) *direkt* an das Stickstoffatom N-6 gebunden sind, liegen die Werte im Bereich zwischen +0,3 ppm und +0,7 ppm. Diese Regel findet man jedoch nur bei den Oxatriazolen **53-55** bestätigt, wohingegen die Tetrazole **56-58** ebenso wie das Thiatriazol **59** schwache induktive Effekte zwischen 0,05 ppm und 0,2 ppm aufweisen. Möglicherweise ist das auf die Tatsache zurückzuführen, dass infolge des größeren räumlichen Anspruchs der *N*-Phenylgruppierung oder des Schwefelatoms geringere Adduktbildungs-konstanten resultieren, was dazu führt, dass die (N-6)  $\cdots$  (Rh)-Kontakt- und Induktionswechselwirkungen schwächer sind. Im Falle des Oxatriazols **55** mit seiner weit von der Komplexierungsstelle entfernt gelegenen *sec*-Butylgruppe, zeigen lediglich die *ortho*- und *meta*-Protonen H-2'/6' und H-3'/5' einen signifikanten Effekt (+0,12 ppm bis +0,16 ppm). Weitere, eher nicht generalisierbare Effekte innerhalb dieser Verbindungsklasse lassen sich aus Tabelle 4-30 ersehen.

Ähnlich gelagert sind die Verhältnisse für Verbindung **60**, bei der sich für keines der Protonen nennenswerte induktive Effekte beobachten lassen, da sie alle zu weit entfernt von der Komplexierungsstelle O-6 liegen (bezogen auf die Anzahl der dazwischen liegenden Bindungen).

$^1\text{H}$ -Dispersionseffekte  $\Delta\nu$  offenbaren sich in Form von Signalverdopplung infolge Vorhandenseins zweier diastereomerer Addukte (vgl. Abbildung 4-32). Im allgemeinen zeigen diejenigen Kerne derartige Effekte, die von der Komplexierungsstelle weit entfernt sind, weil sie in direktem Kontakt mit den anisotropen Moshersäureresten stehen<sup>32-35</sup>. Bei den mesoionischen Verbindungen **53-60** sind bemerkenswerte  $\Delta\nu$ -Werte zwischen 2 Hz und 10 Hz (bei 400 MHz) – gelegentlich sogar bis zu 30 Hz – hauptsächlich für die  $^1\text{H}$ -Signale der chiralen Reste zu beobachten.

Als repräsentative Beispiele wurden die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **58-60** aufgenommen. Dabei lagen die Dispersionen im Bereich von 1-6 Hz (100,6 MHz). Wie zu erwarten, werden die deutlichsten Effekte für die aliphatischen Butylketten beobachtet, d.h. also für diejenigen Stellen, die den chiralen anisotropen Moshersäureresten am nächsten kommen können.

#### 4.6.4 Abschließende Ergebnisse

Die Signalzuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale basiert auf  $^1\text{H}$ , $^1\text{H}$ -Kopplungsmustern, NOE-Kontaktwechselwirkungen wie auch auf COSY-, HSQC-, HMQC- und HMBC-Spektren.

Einige NMR-Spektren der Oxatriazole wurden temperaturabhängig aufgenommen, da ein Gleichgewicht zweier Rotamere besteht, sodass sich bei Raumtemperatur Koaleszenzeffekte bemerkbar machen. Bei niedrigeren Temperaturen lassen sich dann beide Rotamere separat nachweisen.

Durch NMR-spektroskopische Daten der Heterokerne  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$  und  $^{17}\text{O}$  konnte die Struktur und Bindungssituation in diesen mesoionischen Molekülen eindeutig bewiesen werden.

Liganden **53-59** führen zur Adduktbildung mit **Rh\*** durch das Stickstoffatom N-6 als Bindungsstelle, während Verbindung **60** die Anbindung an **Rh\*** über das Sauerstoffatom O-6 vollzieht.

Bei allen Verbindungen **53-60** sind bemerkenswerte  $\Delta\nu$ -Werte hauptsächlich für die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der chiralen Reste zu beobachten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für jede der mesoionischen Verbindungen eine Unterscheidbarkeit der Enantiomere gegeben ist, sodass sich die Dirhodiummethode bezogen auf diese Verbindungsklasse erneut als anwendbar herausgestellt hat.

## 5 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit als Dirhodiummethode bezeichnete Methode der chiralen Erkennung wurde erstmals 1994 von K. WYPCHLO in ihrer Dissertation<sup>23</sup> vorgestellt. Das hierbei verwendete chirale Solvatationsreagenz (CSA) ist der chirale, zweikernige und diamagnetische Rhodiumkomplex  $\text{Rh}_2[(R)\text{-}(+)\text{-MTPA}]_4$  (**Rh\***)<sup>23-25</sup>. Durch Zugabe von **Rh\*** in das NMR-Proberöhrchen vor der Messung des Substrat/Liganden **L** werden kurzlebige Assoziate gebildet. Die in der chemischen Verschiebung vormals isochronen NMR-Signale enantiotoper und somit chemisch äquivalenter Atome des freien Liganden **L** werden in den diastereomeren **L**→**Rh\***-Addukten diastereotop und damit anisochron. Auf Grund der kurzzeitigen diastereomeren Interaktionen in Bezug auf die NMR-Skala des chiralen Liganden **L** mit **Rh\***, sind die beobachteten NMR-Signale gewichtete Mittelwerte der chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{obs}}$  zwischen den NMR-Signalen der im Addukt vorliegenden und der freien Liganden. Die durch die Zugabe von **Rh\*** erzeugte NMR-Signalverschiebung wird in dieser Arbeit als Komplexierungsverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) bezeichnet, die aus der Differenz der chemischen Verschiebung der im **L**→**Rh\***-Addukt komplexierten Liganden und der chemischen Verschiebung des freien Liganden gebildet wird. Es werden in der Regel nur geringe  $\Delta\delta$ -Werte beobachtet, was für die Spektrenauswertung im allgemeinen sehr günstig ist, da beträchtliche Verschiebungen der Adduktssignale häufig zusätzliche NMR-Titrationsexperimente für die eindeutige Signalzuordnung erfordern (siehe chirale Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien, CLSR). Die Dirhodiummethode ist jedoch kein Konkurrenzverfahren zur Anwendung der CLSR, sondern eher als eine Komplementärmethode zu betrachten. CLSR sind nämlich nach dem HSAB-Prinzip nach R. G. PEARSON<sup>27</sup> zu den harten Lewis-Säuren zu zählen, während der Dirhodiumkomplex **Rh\*** sich im Laufe vieler Untersuchungen<sup>23-25, 32-44, 77-78</sup> als eine weiche LEWIS-Säure herausgestellt hat.

Es wurden <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchungen zur chiralen Erkennung enantiomerer Verbindungen mit neuen funktionellen Gruppen in Anwesenheit des Dirhodiumkomplexes **Rh\*** durchgeführt (Dirhodiummethode). Signaldispersionen  $\Delta\nu$  (Differenz der beiden diastereomeren Adduktssignale) folgender Substanzklassen wurden beobachtet und interpretiert:

1. Die Untersuchungen von Phosphinsulfiden (P=S) **1-11** stellten die Fortführung einer früheren Arbeit<sup>39</sup> dar (Abschnitt 4.1, ab S. 19). Zusätzlich zur chiralen Erkennung, die sich an allen Verbindungen dieser Verbindungsklasse durch signifikante Signaldispersionen  $\Delta\nu$  darstellte, konnten die Stukturisomerie, die Relativkonfigurationen und die Struktur- und Diastereomerenverhältnisse der in den gemessenen Proben enthaltenen Verbindungen **5-7**

bestimmt werden. Die genaue Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses optisch aktiver (P=S)-Verbindungen **4** und **8-10** konnte sehr gut an allen drei zur Verfügung stehenden Kernen ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{31}\text{P}$ ) bis in Grenzbereiche der Enantiomerenverhältnisse mit hoher Präzision durchgeführt werden.

2. Durch die Verwendung der Verbindungen **12-27** als Liganden wurde die Untersuchung des Potentials der Dirhodiummethode auf Chalkogenserien (O, S und Se) erweitert (Abschnitt 4.2, ab S. 39). Die Komplexierungsverschiebungen  $\Delta\delta$ , die für die meisten Kerne erkannt und in Abhängigkeit des Abstandes zum vorhandenen Chalkogenatom als auch deren chemischen Eigenschaft (X=O, S oder Se) interpretiert werden konnten, weisen keine bedeutenden Unterschiede auf, wenn ein Chalkogenatom durch ein anderes ersetzt wird. Die Häufigkeit der vorhandenen Dispersionseffekte  $\Delta\nu$  zeigt, dass die Unterscheidung der enantiomeren Liganden (chirale Erkennung) in allen Fällen sehr einfach ist. Unter Beachtung aller Effekte kann die größte Empfindlichkeit während dieser Untersuchung den Phosphinseleniden zugesprochen werden, dagegen stellen sich die Phosphinoxide als weniger geeignet dar. Einige  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale in diesen Verbindungen neigen zu koaleszenzbedingten Signalverbreiterungen, während das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal permanent im Koaleszenzbereich auftritt und somit den  $^{31}\text{P}$ -Kern als chirale Sonde, im Bereich der Raumtemperatur, entwertet.

Die Borane der strukturverwandten Verbindungen führten in Gegenwart von **Rh\*** sofort zu dessen Zersetzung und entzogen sich somit einer weiteren Untersuchung.

3. Zusätzliche Messungen von mono- und bifunktionalen nichtcyclischen Phosphinoxiden **28-35** (Abschnitt 4.3, ab S. 53) bestätigen die Ergebnisse des vorherigen Abschnittes. Das Sauerstoffatom der P=O-Gruppe muss deshalb als eine verhältnismäßig harte Lewis-Base definiert werden, die keine gute HOMO-LUMO-Überlappung während der Adduktbildung ausführen kann. Die daraus resultierenden Signalverbreiterungen an einigen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernen und allen  $^{31}\text{P}$ -Kernen durch Koaleszenz werden durch das Hinzufügen einer zweiten (P=O)-Gruppe **32-35** und somit dem Auftreten einer größeren Anzahl an Addukttypen (**I**)-(IV) noch verstärkt. Eine klarheitbringende Adduktbildungsanalyse dieser Molekülsysteme, die nur mit Hilfe zusätzlicher Tieftemperatur-NMR-Experimente<sup>78</sup> erreicht werden konnte, wurde gesondert durchgeführt.

4. Die nächste Substanzklasse der Phosphine **36-46** (Abschnitt 4.4, ab S. 63) zeigte in Gegenwart von **Rh\*** eine überraschende Ligandeneigenschaft; Phosphine bilden mit **Rh\*** stabile Addukt Komplexe. Zum ersten Mal werden in der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie bereits bei Raumtemperatur Phosphin $\rightarrow$ **Rh\*** Addukte ohne Durchschnittssignale beobachtet. Die  $^{31}\text{P}$ -Signale sind doppelte Dubletts auf Grund der vorhandenen  $^{103}\text{Rh},^{31}\text{P}$ -Kopplung über eine und zwei Bindungen. Im Falle chiraler Phosphine wird eine weitere Verdopplung angezeigt, verursacht durch die Dispersionseffekte  $\Delta\nu$ , die Werte von 34-124 Hz annehmen können. Die Lebensdauer dieser Addukte ist demnach lang im Verhältnis zu der NMR-Zeitskala (die Addukte liegen auf der Tieftemperaturseite der Koaleszenz), sodass sie NMR-spektroskopisch individuell betrachtet werden können („eingefrorenes Gleichgewicht“). Die damit einhergehende Bildung von verschiedenen Adduktspesies bei unterschiedlichen molaren Mengenverhältnissen Phosphin : **Rh\*** ergab die Notwendigkeit der Diskussion der Adduktbindungsmodi auf der Basis von NMR-Titrationsexperimenten, damit Erfahrungen für die Optimierung des einzusetzenden Phosphin-**Rh\***-Verhältnisses gesammelt werden konnten. Das bereits standardmäßig eingesetzte molare Mengenverhältnis Ligand : **Rh\*** von ca. 1:1 erwies sich als optimal, denn bei diesem Mengenverhältnis liegt das Gleichgewicht fast ausschließlich auf der Seite des 1:1-Adduktes und nur ein vernachlässigbar kleiner Anteil des 2:1-Adduktes liegt vor, und das auch nur bei Verbindung **39**.

Die Beobachtung des  $^1\text{H}$ -Kerns während des NMR-Titrationsexperimentes liefert sowohl bei den Phosphinsignalen als auch den von **Rh\*** Chiralitätsinformationen, die zu denen aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren äquivalent sind. Zum ersten Mal wird hier aber ein zweiter Typ der chiralen Erkennung gefunden, der sich bei den 2:1-Addukten in zweifacher Weise auswirkt. Zum einen kann **Rh\*** die Chiralitätsinformationen beider Ligandmoleküle – von beiden Seiten her – erkennen, zum anderen kann das Hinüberwechseln der Chiralitätsinformationen von einem Ligandmolekül zum anderen erkannt werden.

Die Mehrheit der positiven  $^1\text{H}-\Delta\nu_{(R,S)}$ -Werte der Verbindung **36a** lässt Hoffnung auf die Errichtung von empirischen Regeln zu, nach denen die Absolutkonfiguration von Phosphinen bestimmt werden könnte. Eine Voraussage, ob die Bestimmung der Absolutkonfiguration auch anderer Phosphine möglich ist, kann aber anhand nur dieses einen Beispiels vorerst noch nicht gemacht werden.

Die Eigenschaft der stabilen Phosphin-**Rh\***-Komplexe gab uns die Möglichkeit, das Potential der chiralen Erkennung mit Hilfe der Dirhodiummethode auf einen bisher noch

unerreichbaren Kern auszuweiten. Mit Hilfe des  $^{31}\text{P}$ -Kerns ist die Messung der  $^{103}\text{Rh}$ -Kerne durch inverse Techniken möglich geworden und zwar durch ein  $^{31}\text{P}$ -detektiertes  $^{103}\text{Rh}$  HMQC-Experiment ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -HMQC). Es wurde gezeigt, dass auch der  $^{103}\text{Rh}$ -Kern die Stereochemie der Addukt Komplexe mit chiralen Phosphinen als Liganden mit hoher Empfindlichkeit wiedergeben kann.

- Die Verhalten der sekundären Phosphinoxide **47-52** (Abschnitt 4.5, ab S. 109) konnten erst dann sinnvoll interpretiert werden, nachdem die Charakterisierung der Phosphoroxide und Phosphine durchgeführt und deren Eigenschaften in Gegenwart von **Rh\*** erkannt werden konnten. Sekundäre Phosphinoxide **47-52** befinden sich unter den üblichen Messbedingungen in einem Tautomerengleichgewicht (*sek*-Phosphinoxid $\leftrightarrow$ Hydroxyphosphin), das zwar in der Regel stark auf der Phosphinoxid-Seite steht, aber auch mediumabhängig ist. Das in Gegenwart von **Rh\*** gebildete Adduktgleichgewicht enthält deshalb sowohl die labilen **P=O $\rightarrow$ Rh\***- als auch die stabilen **P $\rightarrow$ Rh\***-Addukt Komplexe, nun bevorzugt auf der Hydroxyphosphin-Seite liegend. Trotz starker Signalüberlappungen durch die Anwesenheit der verschiedenen Addukt Komplexe und das Auftreten von Koaleszenzeffekten ist die chirale Erkennung aller Verbindungen durch ausreichende Anzahl an signifikanten Dispersionswerten  $\Delta\nu$  möglich.
- Auf Grund einer Kooperationsgemeinschaft hatte sich die Möglichkeit ergeben, das Potential der Dirhodiummethode auch im Zusammenhang mit mesoionischen Stickstoffverbindungen **53-60** zu untersuchen. Mit Hilfe der NMR-spektroskopischen Daten der Heterokerne  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$  und  $^{17}\text{O}$  konnte die Struktur und Bindungssituation in diesen mesoionischen Molekülen und **L $\rightarrow$ Rh\***-Addukten bewiesen werden. Bei allen Verbindungen **53-60** konnte die Unterscheidbarkeit der Enantiomeren sicher gestellt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Dirhodiummethode für fast alle untersuchten Verbindungen (mit Ausnahme der Borane) eine exzellente Wahl zur Unterscheidung von Enantiomeren als auch Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses darstellt.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht (1-7 der anhängenden Publikationsliste), ebenso wie Arbeiten, die mit dem Thema dieser Dissertation direkt nicht in Verbindung standen, aber im Rahmen von verschiedenen Kooperationen während dieser Zeit durchgeführt wurden (8-10 der Liste).

## Publikationen:

1. *Chiral Discrimination of Organophosphorous Compounds by Multinuclear Magnetic Resonance in the Presence of a Chiral Dirhodium Complex.*  
S. ROCKITT, D. MAGIERA, J. OMELANCHUK, H. DUDDECK:  
Phosphorous, Sulfur and Silicon Related Elements. **2002**, 177, 2079-2080.
2. *Chiral Phospholene and Phospholane Chalcogenides – Stereochemistry and Chiral Recognition by Multinuclear NMR Spectroscopy of their  $Rh_2[(R)-MTPA]_4$  Adducts.*  
D. MAGIERA, S. MOELLER, Z. DRZAZGA, Z. PAKULSKI, K. M. PIETRUSIEWICZ,  
H. DUDDECK:  
*Chirality*, **2003**, 15, 391-399.
3. *Adducts of  $Rh_2(MTPA)_4$  with Phosphine Chalkogenides and Bis(Phosphine Oxides) – Nature of Binding and Ligand Exchange.*  
T. GÁTI, S. ANDRÁS, G. TÓTH, A. SZMIGIELSKA, A. M. MAJ, K. M. PIETRUSIEWICZ,  
D. MAGIERA, S. MOELLER, H. DUDDECK:  
Eingereicht zur Veröffentlichung in Eur. J. Inorg. Chem..
4. *Stable  $Rh_2(MTPA)_4 \leftarrow$  Phosphine Adducts – The First Example of P-Chirality Recognition by  $^{103}Rh$  NMR Signals.*  
D. MAGIERA, W. BAUMANN, I. S. PODKORYTOV, J. OMELANCZUK, H. DUDDECK:  
Eur. J. Inorg. Chem. **2002**, 3253-3257.
5. *Phosphine- $Rh_2[(R)-MTPA]_4$  - Adducts in Solution - Characterisation by NMR Spectroscopy and Chiral Discrimination.*  
D. MAGIERA, J. OMELANCZUK, K. DZIUBA, K. M. PIETRUSIEWICZ, H. DUDDECK:  
Organometallics, **2003**, 22, 2464-2471.
6. *Secondary Phosphine Oxides – Tautomerism and Chiral Recognition by Multinuclear NMR Spectroscopy of their  $Rh_2[(R)-MTPA]_4$  Adducts.*  
D. MAGIERA, A. SZMIGIELSKA, K. M. PIETRUSIEWICZ, H. DUDDECK:  
*Chirality*, im Druck.
7. *Multinuclear Magnetic Resonance Study of Chiral Mesoionic Oxa- and Thiatriazole and Tetrazole Derivatives – Adducts with Dirhodium Complexes and Chiral Recognition.*  
J. JAŻWIŃSKI, Z. ROZWADOWSKI, D. MAGIERA, H. DUDDECK:  
Magn. Reson. Chem. **2003**, 41, 315-323.
8. *Saturated Amine Oxides. Part 4 – Steric and Electric Field Effects on the  $^{17}O$  NMR Chemical Shifts of Saturated Azaheterocyclic Amine Oxid.*  
F. POTMISCHIL, D. MAGIERA, H. DUDDECK, J. BUDDRUS:  
Magn. Reson. Chem. **2001**, 39, 593-599.
9. *Multinuclear ( $^1H$ ,  $^{13}C$  and  $^{15}N$ ) Magnetic Resonance Spectroscopy and Substituent Effects of N-Phenoxyethylamines.*  
J. L. JIOS, G. P. ROMANELLI, J. C. AUTINO, D. MAGIERA, H. DUDDECK:  
Z. Naturforsch. **2002**, 57b, 226-232.
10. *Structure Determination of Zinc Complexes of Iminodiacetamide Ionophores in Solution and in the Solid State.*  
G. TÓTH, B. BALÁZS, G. HORVÁTH, D. MAGIERA, H. DUDDECK, I. BITTER:  
Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. **2002**, 43, 145-148.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Bemerkungen

#### 6.1.1 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)

Die in dieser Arbeit durchgeführten NMR-Untersuchungen wurden mittels der in Tabelle 6-1 aufgeführten Spektrometer durchgeführt.

Sofern nicht anders angegeben erfolgten alle NMR-Untersuchungen bei Raumtemperatur und in 5 mm-Röhrchen. Messlösungen waren ca. 0,04-0,06 molar, in  $\text{CDCl}_3$  und mit Tetramethylsilan (TMS,  $\delta = 0$ ) als internen Standard für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne. Standards für die untersuchten Heterokerne sind in der Tabelle 6-1 aufgelistet. Die digitale Auflösung betrug 0,27 Hz/Punkt in den  $^1\text{H}$ -, 0,48 Hz in den  $^{13}\text{C}$ -, 0,43 Hz in den  $^{31}\text{P}$ - und 0,17 Hz in den  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in (ppm) angegeben. Die Signalform wird mit Hilfe der Multiplizität der Signale durch folgende Abkürzungen wiedergegeben:

s = Singulett; d = Dublett; t = Triplett; q = Quartett, sept = Septett; m = Multipllett; br = breites Signal; und deren unzählige Kombinationsmöglichkeiten, z.B. dd = Dublett von Dubletts; ddd = Dublett von Dubletts von Dubletts; dt = Dublett von Triplett, dq = Dublett von Quartetts usw..

Kopplungskonstanten werden in der Schreibweise „ ${}^nJ(^l\text{X}, {}^m\text{Y}) = \text{Wert Hz}$ “ dargestellt.

Der Betrag von Kopplungskonstanten (Wert) über n Bindungen ( ${}^nJ$ ) ist in Hertz (Hz) angegeben. Die Kopplungspartner werden dabei in Klammerausdrücken genannt. Reicht die Angabe der Bindungslänge n für eine eindeutige Zuordnung der Kopplungspartner nicht aus, so werden diese explizit in den Klammerausdrücken gekennzeichnet ( ${}^l\text{X}-2, {}^m\text{Y}-3$ ).

Auch wenn die Benennung der untersuchten Substanzen auf den IUPAC-Regeln basiert, ist die Bezifferung der einzelnen Atompositionen dieser Substanzen nicht zwangsläufig, durch die IUPAC-Nomenklatur vorgeschriebenen Zählweise, geschehen. Dies zu wissen ist von großer Wichtigkeit, da die Bezifferung in dieser Arbeit zwecks Zuordnung zu den Signalen in den NMR-Spektren erfolgte, um somit eine bessere Vergleichbarkeit der spektroskopischen Daten dieser Liganden untereinander anzustreben.

Tabelle 6-1: Bei den NMR-Untersuchungen verwendete Spektrometer (Ort der NMR-Untersuchungen).

Gerätebezeichnung	Feldstärke $B_0$ [Tesla]	Resonanzfrequenz											
		$^1\text{H}$ [MHz] <sup>A</sup>	$^{13}\text{C}$ [MHz] <sup>A</sup>	$^{14}\text{N}$ [MHz] <sup>B</sup>	$^{15}\text{N}$ [MHz] <sup>B</sup>	$^{17}\text{O}$ [MHz] <sup>C</sup>	$^{19}\text{F}$ [MHz] <sup>E</sup>	$^{31}\text{P}$ [MHz] <sup>E</sup>	$^{77}\text{Se}$ [MHz] <sup>F</sup>	$^{103}\text{Rh}$ [MHz] <sup>G</sup>			
BRUKER AVANCE-200 <sup>a)</sup> (Hannover)	4,70	200	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ
BRUKER AVANCE-400 <sup>b)</sup> (Hannover)	9,40	400	100,577	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	161,923	76,27	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ
BRUKER AVANCE-500 <sup>c)</sup> (Hannover)	11,74	500	125,721	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	202,404	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ
BRUKER ARX-400 <sup>d)</sup> (Rostock)	9,40	400	100,577	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	161,923	76,27	ϑ	ϑ	ϑ	15,737
BRUKER AC-250 (Rostock)	5,87	250	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	235,4	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ
BRUKER DRX-500 <sup>e)</sup> (Warschau)	11,74	500	125,721 <sup>H</sup>	36,118	50,664	67,784	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ
BRUKER DPX-400 <sup>f)</sup> (Warschau)	9,40	400	100,577 <sup>H</sup>	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ	ϑ

<sup>a)</sup> DPX 200; Probenkopf: 5 mm DUL  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -D Z3225/039.  
<sup>b)</sup> DPX 400; Probenkopf: 5 mm QNP  $^1\text{H}/^{77}\text{Se}/^{13}\text{C}/^{31}\text{P}$  Z-grad.  
<sup>c)</sup> DRX 500; Probenkopf: 5 mm Multinuclear inverse Z-grad.  
<sup>d)</sup> ARX 400; Probenkopf: 5 mm triple-resonance Multinuclear inverse Z-grad.  
<sup>e)</sup> DRX 500; Probenkopf: 5 mm Dual- $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  invers bzw. 5 mm Tripel-Breitband invers.  
<sup>f)</sup> DPX 400; Probenkopf: 5 mm QNP  $^1\text{H}/^{77}\text{Se}/^{13}\text{C}/^{31}\text{P}$  Z-grad.  
<sup>g)</sup> Auf dem Gerät wurde dieser Kern nicht gemessen.

A Interner Standard ( $\delta = 0$ ): Tetramethylsilan (TMS).  
 B Externer Standard ( $\delta = 0$ ): reines Nitromethan.  
 C Interner Standard ( $\delta = 0$ ): Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und ( $\delta = 573,4$ ): Aceton.  
 D Externer Standard ( $\delta = 0$ ):  $\text{CCl}_3\text{F}$ .  
 E Externer Standard ( $\delta = 0$ ): wässrige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%).  
 F Externer Standard ( $\delta = 0$ ): Diphenyldiselenid (Ph-Se-Se-Ph).  
 G Externer Standard ( $\delta = 0$ ): Rh, bestimmt aus TMS = 400,13 MHz und  $\Xi(^{103}\text{Rh}) = 3,16$  MHz.  
 H Interner Standard ( $\delta = 77$ ): Deuteriochloroform ( $\text{CDCl}_3$ ).

### 6.1.2 Infrarotspektroskopie (IR)

IR-Spektren wurden direkt an der Substanz mittels eines FT-IR Spektrometers Vector 22 der Firma BRUKER, in dem eine ATR-Einheit (Golden Gate) installiert ist, bei Raumtemperatur vermessen. Der IR-Strahl, der beim herkömmlichen Verfahren durch die zuvor vorbereitete Probe (in KBr, Chloroform oder als Kapillar-Film) geschickt wird, wird beim Golden-Gate-Verfahren zunächst über eine Transferoptik mittels eines Diamant-ATR-Kristalls fokussiert und anschließend an der Grenzschicht Kristall/Probe reflektiert. Schließlich gelangt er wieder aufgeweitet zum Detektor. Um an der Grenzschicht Kristall/Probe erhöhte Eindringtiefen des IR-Strahls in die Probe und damit eine genügend hohe Absorption zu erreichen, wird die Probe bei der Messung mittels einer Anpressvorrichtung an den ATR-Kristall gepresst. Vorteile dieser Messmethode sind die einfachere Probenvorbereitung und kein Verbrauch von KBr, Chloroform und NaCl-Küvetten bei gleicher Spektrenqualität und nur geringem Substanzverbrauch (ca. 5 mg).

Die Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  der charakteristischen Banden sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Die Abkürzungen für die Intensitäten der Banden lauten wie folgt: s = stark; m = mittel; w = wenig intensiv.

Die Erstellung, Bearbeitung und Auswertung der Spektren erfolgte eigenhändig mit dem Programm Opus NT, Version 2.05 der Firma BRUKER.

### 6.1.3 Massenspektrometrie (MS, FAB-MS, HRMS)

Die massenspektrometrischen Analysen erfolgten an einem Gerät des Typs MAT 312 der Firma FINNIGAN bei einem Ionisierungspotential von 70 eV. Hocho aufgelöste Massenspektren wurden mit einem Gerät vom Typ Autospec der Firma VG durchgeführt.

Angegeben sind jeweils neben den Messtemperaturen die Massepeaks (genauer: das Masse/Ladungs-Verhältnis,  $m/z$ ) und in Klammern dahinter die auf den Basispeak (= 100%) bezogene Intensität in Prozent. FAB-MS-Spektren der Dirhodiumkomplexe wurden bei Raumtemperatur in einer Milchsäure-Matrix (Molmasse  $90,08 \text{ g mol}^{-1}$ ) bzw. in einer 2-Nitrobenzylalkohol-Matrix (2-NBA) gemessen.

### 6.1.4 Software

Alle NMR-Spektren wurden mit dem BRUKER-Programm XWINNMR erstellt und mit diesem bzw. dem Programm WINNMR 6.1 der Firma BRUKER weiter bearbeitet.

Die Erstellung und Auswertung der IR-Spektren erfolgte mit dem Programm Opus NT, Version 2.05 der Firma BRUKER.

Die experimentellen Parameter des  $^{31}\text{P}$ -detektiertes  $^{103}\text{Rh}$  HMQC Experimentes wurden durch Simulationen mit dem NMR-SIM Programm (Bruker Rheinstetten) untersucht und bestätigt.

Für sämtliche *semiempirischen* (AM1) und *ab initio*-Berechnungen (HARTREE-FOCK 3-21G, HARTREE-FOCK STO-3G) wurde das PC-basierte Programmpaket PC Spartan Pro, Version 1.0.3 des Herstellers CHEMCAD verwendet.

#### **6.1.5 Elementaranalysen (EA)**

Die Elementaranalysen wurden mit einem Gerät des Typs Elementar Vario EL der Firma ELEMENTAR ANALYSEGERÄTE GmbH gemessen.

#### **6.1.6 Bestimmung der spezifischen Drehung**

Die spezifische Drehung  $[\alpha]_{\lambda}^{\vartheta}$  wurde mit einem Polarimeter PERKIN-ELMER 341 gemessen. Die benutzte Wellenlänge  $\lambda$ , die Messtemperatur  $\vartheta$ , das Lösungsmittel und die Konzentration der Messsubstanz sind jeweils angegeben.

#### **6.1.7 Schmelzpunkte (Smp.)**

Schmelzpunkte wurden mit Hilfe einer GALLENKAMP-Apparatur MPD350.BM2.5 bestimmt und sind nicht korrigiert.

#### **6.1.8 Ultraschall-Experimente**

Um den Lösungsvorgang des Dirhodiumkomplexes zu unterstützen und zu beschleunigen, wurde Ultraschall mit dem Gerät T 460/H der Firma OMNILAB mit einer HF-Frequenz von 35 kHz appliziert.

#### **6.1.9 Säulenchromatographie**

Die präparative Säulenchromatographie wurde mit Silicagel der Firma J. T. BAKER (30-60  $\mu\text{m}$  Korndurchmesser) bei schwachem Überdruck durchgeführt.

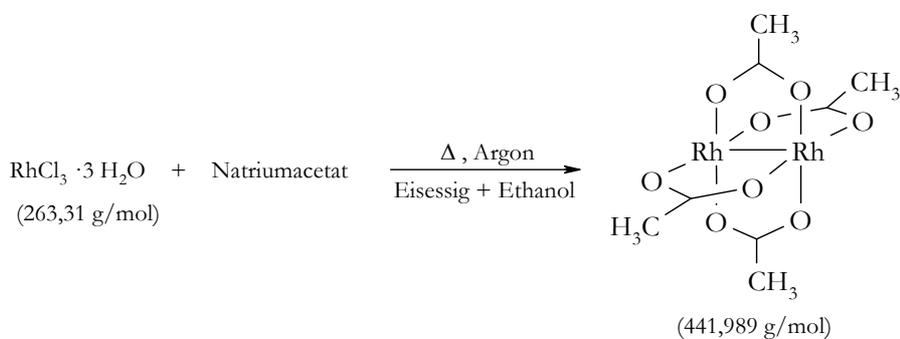
#### **6.1.10 Dünnschichtchromatographie**

Analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit Aluminium-Fertigplatten 60 F<sub>254</sub> der Firma E. MERCK (Schichtdicke 0,2 mm) durchgeführt. Die Detektion erfolgte mittels einer UV-Lampe bei 254 nm bzw. durch Anfärben mit Cer-(IV)-sulfat/Molybdätosphorsäure-Lösung sowie Vanillintauchreagenz und anschließendem Erhitzen auf ca. 160°C.

## 6.2 Synthesen und spektroskopische Daten der Dirhodiumkomplexe

Die Synthesen und die spektroskopischen Daten der Dirhodiumkomplexe wurden bereits von ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises in ihren Arbeiten<sup>23, 32, 36, 38, 42</sup> beschrieben. Zum einen werden diese hier noch mal vollständigshalber erwähnt und übernommen, zum anderen wurden einige Synthesenvorschriften optimiert und einige spektroskopische Daten gemäß den neu verwendeten Umgebungsvariablen, z.B. andere Konzentrationen und höhere Feldstärken, aktualisiert.

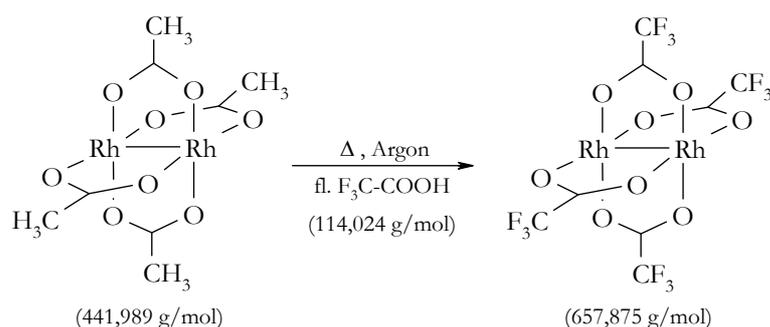
### 6.2.1 Tetrakis- $\mu$ -(acetato)-dirhodium(II), $[\text{Rh}_2(\text{OCOCH}_3)_4]^{113}$



1 g (3,79 mmol) Rhodiumtrichlorid-Trihydrat und 2 g (14,7 mmol) Natriumacetat werden mit 20 ml Eisessig und 20 ml absolutem Ethanol versetzt. Die Suspension wird eine Stunde unter Argon und unter Rückfluss zu mildem Sieden erhitzt. Die anfängliche rote Lösung färbt sich schnell ins blau-grün und ein grüner Niederschlag fällt aus. Die Reaktionsmischung wird in einem Eisbad abgekühlt, mit einem Büchnertrichter abfiltriert und in ca. 600 ml Methanol unter Siedehitze gelöst. Nach einer Reinigungsfiltration bei Siedehitze wird die Lösung auf ca. 200 ml eingeengt, abgekühlt und über Nacht ins Eisfach gestellt. Eine erneute, eisgekühlte Filtration ergibt ein blaugrünes kristallines Pulver  $[\text{Rh}_2(\text{OCOCH}_3)_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Eine über Nacht erfolgte Trocknung bei 50°C und Ölpumpenvakuum ergibt 0,603 mg des smaragdgrünen Produktes  $[\text{Rh}_2(\text{OCOCH}_3)_4]$ , was einer Ausbeute von 72% entspricht.

<b>Status</b>	: smaragdgrüne Kristalle	$C_8H_{12}O_8Rh_2$	441,99 g mol <sup>-1</sup>
<b>Smp.</b>	: 205°C		
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	: 500 MHz, 10 mg [Rh <sub>2</sub> (OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ], CDCl <sub>3</sub> /TMS + 10 µl Aceton-d <sub>6</sub> , δ = 1,96 (s, 12H, CH <sub>3</sub> ).		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	: 126 MHz, 10 mg [Rh <sub>2</sub> (OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ], CDCl <sub>3</sub> /TMS + 10 µl Aceton-d <sub>6</sub> , δ = 23,7 (s, CH <sub>3</sub> ); 191,5 (s, C=O).		
<b>IR</b>	: ATR: [cm <sup>-1</sup> ] ν̃ = 1638 (w); 1571 (s, COO <sup>-</sup> ); 1435 (m, CH <sub>3</sub> ); 1410 (s, COO <sup>-</sup> ); 1351 (m, COO <sup>-</sup> ); 1046 (m); 1030 (m); 698 (s).		
<b>FAB-MS</b>	: RT, Messung erfolgte in einer Milchsäure-Matrix m/z = 532 (3%, [M+CH <sub>3</sub> CH(OH)CO <sub>2</sub> H] <sup>+</sup> ); 465 (5%, [M+Na] <sup>+</sup> ); 443 (36%, [M+H] <sup>+</sup> ); 442 (39%, M <sup>+</sup> ); 397 (44%, [M-CHO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ); 382 (9%, [M-CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H] <sup>+</sup> ); 379 (16%); 325 (45%); 307 (43%); 289 (6%); 235 (100%); 217 (23%).		
<b>X-Ray-Diff.:</b>	r (Rh-Rh) = 2,387 Å		
<b>EA</b>	: ber.: C 21,74% H 2,74% gef.: C 21,80% H 2,85%		

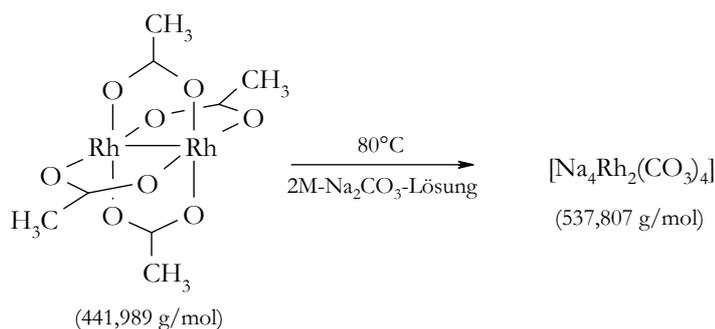
## 6.2.2 Tetrakis- $\mu$ -(trifluoracetato)-dirhodium(II), $[\text{Rh}_2(\text{OCOCF}_3)_4]^{114}$ , Rh-TFA



Eine Lösung aus 2 g (4,53 mmol) Tetrakis- $\mu$ -(acetato)-dirhodium(II),  $[\text{Rh}_2(\text{OCOCH}_3)_4]$  und 20 ml Trifluoressigsäure wird eine Stunde lang über einer Argonatmosphäre unter Rückfluss erhitzt. Nachdem das Solvens unter reduziertem Druck entfernt wird (aus der blau-grünen Reaktionslösung bleibt ein schwarzer Rückstand übrig), erfolgt die Reinigung mittels Säulenchromatographie mit Petrolether/Diethylether/Methanol als Laufmittel im Verhältnis 4 : 2 : 1. Das Methanoladdukt wird nach dem Entfernen des Solvens im Ölpumpenvakuum über mehrere Tage bei 100°C getrocknet. Diese Darstellungsmethode liefert ein hellgrünes, solvensfreies  $[\text{Rh}_2(\text{OCOCF}_3)_4]$  mit einer Ausbeute von 2,85 g  $\equiv$  95,6%.

<b>Status</b>	: hellgrünes Pulver	$\text{C}_8\text{O}_8\text{F}_{12}\text{Rh}_2$	$657,88 \text{ g mol}^{-1}$
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b>	: 100 MHz, 14,8 mg $[\text{Rh}_2(\text{OCOCF}_3)_4]$ , $\text{CDCl}_3/\text{TMS} + 3 \mu\text{l}$ Aceton- $\text{d}_6$ , $\delta = 111,6$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 285,6 \text{ Hz}$ , $\text{CF}_3$ ); 177,0 (q, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 40,9 \text{ Hz}$ , $\text{C=O}$ ).		
<b>IR</b>	: ATR: $[\text{cm}^{-1}]$ $\tilde{\nu} = 3574$ (w); 3480 (w); 1639 (s); 1463 (m); 1156 (s, br., C-F); 1047 (w); 861 (s); 785 (s); 736 (s); 649 (w); 607 (w).		
<b>EA</b>	: ber.: C 14,61% H 0,00% gef.: C 14,67% H 0,28%		

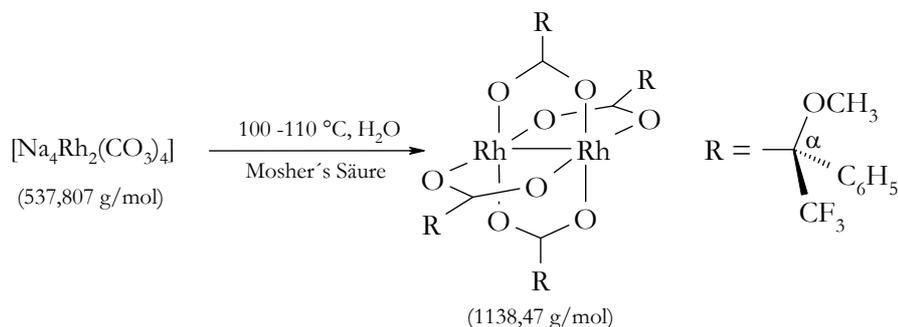
### 6.2.3 Natriumdirhodiumcarbonat, $\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4$ <sup>115</sup>



1,02 g (2,31 mmol) Tetrakis- $\mu$ -(acetato)-dirhodium(II)  $[\text{Rh}_2(\text{OCOCH}_3)_4]$  werden in 40 ml 2 M Natriumcarbonat-Lösung gelöst und 20 min bei 80°C erwärmt. Dabei erfolgt ein Farbwechsel von grün nach blau-violett. Nach dem Erkalten der Suspension und anschließender Filtration wird das Filtrat mit je 25 ml eisgekühltem Wasser, Methanol und Diethylether gewaschen. Man trocknet die Substanz bei 50°C im Ölpumpenvakuum und erhält 0,945 g (1,76 mmol) eines blau-violetten Pulvers der Formel  $\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 2\frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH}$ , was einer Ausbeute von 76% entspricht.

<b>Status</b>	:	blau-violettes Pulver	$\text{C}_4\text{Na}_4\text{O}_{12}\text{Rh}_2 \cdot 2\frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH}$	$617,91 \text{ g mol}^{-1}$
<b>IR</b>	:	ATR: $[\text{cm}^{-1}]$ $\tilde{\nu} = 3303$ (w, O-H); 1692 (w); 1479 (m, $\text{CH}_3$ ); 1440 (s, Carbonat); 1413 (s, O-H); 1365 (m, $\text{CH}_3$ ); 1066 (m, C-O); 835 (m); 765 (w); 725 (w).		
<b>FAB-MS</b>	:	RT, Messung erfolgte in einer Milchsäure-Matrix $m/z = 708$ (4% $[\text{M}+\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}]^+$ ); 641 (1%, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ); 619 (21%, $[\text{M}+\text{H}]^+$ ); 618 (27%, $\text{M}^+$ ); 585 (8%, $[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}]^+$ ); 535 (8%); 513 (14%); 491 (12%); 463 (9%); 441 (14%); 419 (12%); 401 (13%); 369 (11%); 347 (16%); 329 (42%); 307 (7%); 279 (26%); 257 (100%); 235 (22%); 207 (33%); 185 (96%); 163 (49%); 146 (14%); 135 (25%).		
<b>X-Ray-Diff.:</b>		$r(\text{Rh-Rh}) = 2,378 \text{ \AA}$		
<b>EA</b>	:	ber.: C 12,63%; H 1,63%. gef.: C 12,70%; H 1,74%.		

**6.2.4 Tetrakis- $\mu$ -[(*R*)-(+)- $\alpha$ -methoxy- $\alpha$ -trifluormethylphenylacetato]-dirhodium(II),  
 $\text{Rh}_2[(R)\text{-}(+)\text{-MTPA}]_4^{23}$ ,  $\text{Rh}^*$**



Eine Mischung aus 571 mg (1,06 mmol) Natriumdirhodiumcarbonat und 2 g (8,5 mmol; 8 eq, e. e. = 97%) (*R*)-(+)- $\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ -trifluormethylphenylelessigsäure wird in 15 ml Wasser unter Argon über 1,5 Stunden bei 100-110°C unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich von blau-violett nach blaugrün unter Bildung eines klebrigen Feststoffes. Nach Beendigung der Reaktion und dem Erkalten der Reaktionsmischung unter Eisbad wird die überstehende, fast farblose, wässrige Lösung abdekantiert und in dem nächsten Ansatz eingesetzt. Ein zweiter Ansatz wird unter gleichen Bedingungen durchgeführt, nur statt des benutzten Wassers von 15 ml wird die abdekantierte, wässrige Lösung eingesetzt. Die Aufarbeitung der übrig gebliebenen Feststoffe beider Reaktionen wird gemeinsam fortgesetzt durch die Aufnahme in 250 ml Methylchlorid und Entfernung überschüssiger Säure durch je zweimaliger Extraktion mit 30 ml 2 M Natriumcarbonat-Lösung, Wasser und Natriumchlorid-Lösung. Anschließend wird die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und mit dem Rotationsverdampfer abdestilliert. Die säulenchromatographische Reinigung wird mit einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus Methylchlorid/Essigsäureethylester im Verhältnis 9 : 1, durchgeführt. Bei unvollständig abgeschlossenen Reaktionen kann man bereits bei der Säulenchromatographie zwei blaugüne Trennschichten erkennen, die erste Schicht entspricht die des unvollständig abreagierten Natriumdirhodiumcarbonats  $[\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4]$ . Nach dem Entfernen des Lösungsmittels mit Hilfe eines Rotationsverdampfers wird der Komplex drei mal in 30 ml Benzol gelöst und wieder getrocknet. Diese Maßnahme dient zur Entfernung der an dem Dirhodiumkomplex stark komplexierenden Essigsäureethylestermoleküle, durch Ausnutzung des niedrig siedenden Essigsäureethylester-Benzol-Acetrops. Zum Schluss wird das Reaktionsprodukt unter Ölpumpenvakuum gesetzt und auf 105-115°C erhitzt. Hierbei ist Vorsicht geboten, denn das Produkt hat eine hohe Neigung zum Aufschäumen. Eine Trockenzeit von drei bis fünf Tagen weist NMR-spektroskopisch keinerlei Spuren von Essigsäureethylester bzw. Benzol mehr auf. Diese Darstellungsmethode liefert 2,08 g eines grünen pulverartigen Produktes  $\text{Rh}_2[(R)\text{-}(+)\text{-MTPA}]_4$ , was einer Ausbeute von 86% entspricht.

<b>Status</b>	: grünes Pulver	$C_{40}H_{32}F_{12}O_{12}Rh_2$	1138,48 g mol <sup>-1</sup>
<b>Smp.</b>	: Zersetzung oberhalb von 206°C		
$[\alpha]_D^{20}$	: +192,6° (c = 0,52 g/100 ml CHCl <sub>3</sub> )		
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	: 500 MHz, 48,6 mg Rh <sub>2</sub> [(R)-(+)-MTPA] <sub>4</sub> , CDCl <sub>3</sub> /TMS + 7,5 µl Aceton-d <sub>6</sub> , <sup>a)</sup> δ = 3,17 (s, 12H, OCH <sub>3</sub> ); 7,11 (m, 8H, <i>m</i> -CH, Ph); 7,20 (m, 4H, <i>p</i> -CH, Ph); 7,27 (m, 8H, <i>o</i> -CH, Ph).		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	: 126 MHz, 48,6 mg Rh <sub>2</sub> [(R)-(+)-MTPA] <sub>4</sub> , CDCl <sub>3</sub> /TMS + 7,5 µl Aceton-d <sub>6</sub> , <sup>a)</sup> δ = 54,8 (s, OCH <sub>3</sub> ); 84,5 (q, <sup>2</sup> J( <sup>19</sup> F, <sup>13</sup> C) = 27,1 Hz, C*, quartär); 123,9 (q, <sup>1</sup> J( <sup>19</sup> F, <sup>13</sup> C) = 288,1 Hz, CF <sub>3</sub> ); 127,6 und 128,1 (s, <i>o</i> -/ <i>m</i> -C, Ph); 129,3 (s, <i>p</i> -C, Ph); 131,7 (s, <i>ipso</i> -C, Ph); 186,0 (s, C=O).		
<b>IR</b>	: ATR: [cm <sup>-1</sup> ] ν̃ = 3055 (w, Ph-H); 2956 (m, C-H); 2864 (m, OCH <sub>3</sub> ); 1614 (s, Carboxylat); 1536 (w); 1494 (m, aromat. C=C); 1451 (m, CH <sub>3</sub> ); 1392 (s, Carboxylat); 1322 (w); 1266 (m); 1159 (s, C-O-C); 1123 (m); 1083 (s); 1018 (s); 963 (m); 923 (m); 816 (s); 779 (m); 767 (s, monosubst. Aromat); 738 (m); 722 (m); 708 (s, monosubst. Aromat); 677 (s); 657 (s).		
<b>FAB-MS</b>	: RT, Messung erfolgte in einer 2-Nitrobenzylalkohol-Matrix m/z = 1291 (52%, [M+O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH] <sup>+</sup> ); 1259 (82%); 1161 (49%, [M+Na] <sup>+</sup> ); 1139 (48%, [M+H] <sup>+</sup> ); 1138 (100%, M <sup>+</sup> ); 1058 (96%); 964 (32%); 905 (58%); 731 (13%); 628 (20%); 549 (30%); 481 (31%); 454 (40%); 395 (27%); 365 (45%); 295 (55%); 245 (36%).		
<b>HRMS</b>	: C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> F <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Rh <sub>2</sub> = M <sup>+</sup>	ber.: 1137,981222	gef.: 1137,981201
<b>X-Ray-Diff.:</b>	r(Rh-Rh) = 2,3884(15) Å sowie r(Rh-Rh) = 2,3882(14) Å <sup>b)</sup>		
<b>EA</b>	: ber.: C 42,20%; H 1,83%. gef.: C 42,24%; H 2,89%.		

<sup>a)</sup> Messprobe der Stammlösung.

<sup>b)</sup> Umkristallisiert aus DMF; der so erhaltene Komplex ist zu formulieren als Rh<sub>2</sub>[(R)-(+)-MTPA]<sub>4</sub> · 2 DMF. Der Komplex beinhaltet zwei Rh<sub>2</sub>[(R)-(+)-MTPA]<sub>4</sub>-Fragmente, die unterschiedliche Punktgruppensymmetrie aufweisen.

### 6.3 Probenvorbereitung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen bezogen sich hauptsächlich auf die kernmagnetische Resonanzspektroskopie der vorhandenen  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Kerne. Um auch den spektroskopisch vergleichbar unempfindlichen  $^{13}\text{C}$ -Kern mit akzeptablem zeitlichen Messaufwand untersuchen zu können, muss eine möglichst hohe Konzentration an Dirhodiumkomplex  $\text{Rh}_2[(\text{R})-(+)\text{-MTPA}]_4$  verwendet werden. Aus diesem Grunde sind, wie bereits im Kapitel 3.1 erwähnt, die von S. ROCKITT<sup>38</sup> optimierten Bedingungen der Probenvorbereitung übernommen worden. Diese beinhalten die Erstellung einer Stammlösung des Dirhodiumkomplexes **Rh\*** aus 648 mg **Rh\*** in 10 ml  $\text{CDCl}_3$  mit einem Zusatz eines polaren Additivs in Form von 100  $\mu\text{l}$  Aceton- $\text{d}_6^{\text{A}}$ , was eine fast gesättigte Lösung mit einer Komplexkonzentration von 0,057 mol/l ergibt. Die Zuhilfenahme eines Ultraschallbades bei der Erstellung der Stammlösung wird dringend empfohlen, da hier knapp unter dem Sättigungspunkt der Lösung gearbeitet wird und es sonst sehr lange dauert, bis sich der feste Komplex gelöst hat. Die für die NMR-Magneten optimierte Flüssigkeitshöhe in den Proberöhrchen von ca. 5 cm entspricht einer Lösungsmenge von ca. 0,75 ml, was wiederum eine gemessene Komplexmenge von 48,6 mg bzw. 0,042 mmol mit 7,5  $\mu\text{l}$  Aceton- $\text{d}_6$  pro Messröhrchen entspricht. Zur chiralen Erkennung der zu untersuchenden Liganden wurde ebenfalls, sofern nicht anders angegeben, das von S. ROCKITT<sup>38</sup> empfohlene molare Mengenverhältnis Ligand : **Rh\*** von 1 : 1<sup>B</sup> übernommen.

Die Untersuchungen mit dem achiralen **Rh-TFA**-Komplex wurden ebenfalls nach dem Ansatz einer Stammlösung durchgeführt. Diese beinhaltet 198 mg des Dirhodiumkomplexes **Rh-TFA** in 10 ml  $\text{CDCl}_3$  gelöst, versetzt mit 40  $\mu\text{l}$  Aceton- $\text{d}_6$  als polares Additiv. Dies entspricht einer Lösung mit einer Komplexkonzentration von 0,030 mol/l und daraus ergibt sich eine tatsächlich gemessene Komplexmenge von 14,8 mg bzw. 0,023 mmol mit 3,0  $\mu\text{l}$  Aceton- $\text{d}_6$  pro Messröhrchen. Zur Untersuchung der chiralen Erkennung der Phosphinliganden bzw. der Titrationsversuche wurde ebenfalls, sofern nicht anders angegeben, das von S. ROCKITT<sup>38</sup> empfohlene molare Mengenverhältnis Ligand : **Rh\*** von 1 : 1<sup>C</sup> übernommen.

---

<sup>A</sup> Die hierbei verwendete Acetonmenge entspricht dem experimentellen Optimum zwischen der gewünschten Erhöhung der Komplexlöslichkeit in  $\text{CDCl}_3$  durch kontinuierliche Erhöhung der Aceton- $\text{d}_6$ -Konzentration und der damit einhergehenden kontinuierlichen Abnahme der Dispersion  $\Delta\nu$ . Sie liegt bei einem molaren Mengenverhältnis Aceton- $\text{d}_6$  : **Rh\***  $\approx$  2,4 : 1. Beide Rhodiumseiten des **Rh\***-Komplexes sind von Aceton- $\text{d}_6$ -Molekülen als Liganden besetzt.

<sup>B</sup> Dieses Verhältnis entspricht ebenfalls einem experimentellem Optimum zwischen der eingesetzten Menge an dem zu vermessenem Liganden und der Ausprägung der  $\Delta\nu$ -Werte.

<sup>C</sup> Dieses Verhältnis entspricht ebenfalls einem experimentellem Optimum zwischen der eingesetzten Menge an dem zu vermessenem Liganden und der Ausprägung der  $\Delta\nu$ -Werte.

Entsprechend dieses Mengenverhältnisses wurde der zu untersuchende Ligand abgewogen, mit der entsprechenden Menge der Stammlösung versetzt und, so weit es möglich war, möglichst gleich NMR-spektroskopisch vermessen. Vor allem bei den Phosphinen **36-46** und den sekundären Phosphinoxiden **47-52** war diese Maßnahme zwingend erforderlich, da diese Substanzen leicht zur Oxidation und zur Bildung weiterer Adduktclassen neigten.

Es sei an dieser Stelle vermerkt, dass auf unpraktikable Trocknungs- und Reinigungsoperationen der erhaltenen Substanzen verzichtet und nur die üblichen Labormaßnahmen verwendet wurden, um eine routinemäßige Anwendbarkeit der Dirhodiummethode zu untermauern. Der eingesetzte Dirhodiumkomplex wurde laut Vorschrift bestmöglich getrocknet, alle verwendeten Glasgeräte wurden aus dem Trockenofen entnommen, und die deuterierten NMR-Lösungen nach Möglichkeit aus zuvor noch nicht geöffneten Behältern benutzt.

Die so vorbereiteten Messlösungen bedürfen dann für die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Messungen ausreichender bis guter Qualität eine Akkumulationen von 0,5 K bis 1 K Messdurchläufen (NS = 0,5-1 K), was einem Zeitaufwand von einer halben bis 1,25 Stunden entspricht. Für den spektroskopisch unempfindlichen  $^{13}\text{C}$ -Kern dagegen wurde der Einsatz von 1 K bis 20 K Akkumulationen, entsprechend einer Messdauer von 1,25 bis 18 Stunden, benötigt. Häufig waren die intensitätsschwachen Signale der quartärer C-Atome dennoch stark mit Rauschen überlagert, vor allem dann, wenn die Signale durch die  $^{31}\text{P}$ -Kopplung aufgespaltet und deren Intensitäten somit zusätzlich verringert wurden.

## 6.4 Wiedergewinnung der freien Liganden und Dirhodiumkomplexe

Wie in der Arbeit von S. ROCKITT<sup>38</sup> wurde auch in dieser Arbeit ein großer Wert auf die routinemäßige Anwendbarkeit der Dirhodiummethode gelegt. Aus diesem Grunde wurde die Probenvorbereitung so weit wie möglich einfach und praktikabel durchgeführt, als auch die Wiedergewinnung der Komponenten erstrebt.

Da die zu Verfügung gestellten Substanzen in der Regel in ausreichenden Mengen vorhanden waren und sonst auch nicht weiter benötigt wurden, ist hierbei der Augenmerk hauptsächlich auf die Wiedergewinnung des verhältnismäßig teureren Dirhodiumkomplexes gelegt worden. Das recyceln der Addukt-Liganden dagegen ist nur exemplarisch in einigen Fällen durchgeführt worden bzw. dort, wo der Ligand zur weiteren Untersuchungen benötigt wurde.

Hierzu wurden die Messlösungen vom Lösungsmittel befreit, in Methanol aufgenommen und ca. 20 min unter Rückfluss erhitzt. Durch die anschließende säulenchromatographische Reinigung mit einer kleinen Säule und einem geeigneten Lösungsmittelgemisch (meist bestehend aus Diethylether/Petrolether) konnten sehr gut mono- und bifunktionale Phosphoroxide und Phospholen- und Phospholanchalkogenide zurück gewonnen werden. Phosphine und die sekundären Phosphinoxide neigten in der Regel spätestens nach 12 Stunden zur Bildung von Zersetzungsprodukten, was sich auch durch das Annehmen einer schmutzig braunen Farbe bemerkbar machte. Hierbei konnten weder die Liganden noch der eingesetzte Dirhodiumkomplex mit Hilfe dieser Methode aus der Messlösung isoliert werden. Das gleiche galt auch für alle Messlösungen, die den **Rh-TFA**-Komplex beinhalteten. Bei denen hatte auch bereits DRAGO *et. al.*<sup>79</sup> festgestellt, dass der **Rh-TFA**-Komplex mit Phosphin-Liganden Addukte verschiedener Klassen bildet bis hin zur Monorhodiumkomplexen durch Aufspaltung der Rh-Rh-Bindung.

Selbst bei den beiden zersetzungsstabilsten Addukten **37**→**Rh\*** und **40**→**Rh\*** konnten die Komponenten nicht isoliert werden. Dies lässt sich nur durch die Stabilität der Adduktbindung erklären, die den Austausch der Phosphin-Liganden durch die Methanol-Liganden verhindert und die Wiedergewinnung des Dirhodiumkomplexes scheitern lässt.

Wurde der Ligand aber von der Säule gewaschen, so ließ sich die säulenchromatographische Reinigung des Dirhodiumkomplexes  $\text{Rh}_2[(R)\text{-}(+)\text{-MTPA}]_4$  durch einen Wechsel des Lösungsmittelgemisches bestehend aus Essigsäureethylester/Dichlormethan (1 : 9) sehr leicht fortsetzen. Die weitere Aufarbeitung des Dirhodiumkomplexes bis hin zur Trocknung entspricht genau der im Abschnitt 6.2.4 enthaltenen Synthesevorschrift.

## 6.5 Spektroskopische Daten der freien Liganden

Die in den folgenden Abschnitten aufgelisteten Liganden wurden entweder käuflich erworben (Verbindungen **37-39**) oder für die dargestellten Untersuchungen von verschiedenen Arbeitskreisen zur Verfügung gestellt worden; Substanzen **1-11**, **28** und **40-46** von J. OMELANCZUK *et al.*<sup>68</sup>, **12-27**, **29-35**, **36/36a** und **47-52** von K. M. PIETRUSIEWICZ *et al.*<sup>71</sup> und Verbindungen **53-60** von J. JAŻWIŃSKI *et al.*<sup>99</sup>. Deshalb wird statt der Synthesevorschriften nur auf die jeweiligen Publikationen verwiesen. Einige ausgewählte spektroskopische Daten der freien Liganden werden bereits im theoretischen Teil im Vergleich mit denjenigen Daten dargestellt, die unter Zugabe der Dirhodiumkomplexe erhalten wurden.

Eine wichtige Voraussetzung für das Thema dieser Arbeit, der Erweiterung der chiralen Erkennung mit Hilfe der Dirhodiummethode auf neue Substanzklassen, ist aber zuerst die eindeutige Zuordnung der zu untersuchenden freien Liganden im nahezu gleichen Lösungsmittelmedium (gleiche Additivkonzentration), wie sie während der Adduktbildung vorherrscht. Aus diesem Grunde werden hier die vollständigen spektroskopischen Daten der eingesetzten freien Liganden **1-52** aufgelistet<sup>A</sup>, um so einerseits deren Reinheitsgrad darzulegen und andererseits, als ein übersichtliches Nachschlagewerk für ein schnelles Auffinden dieser Daten zu dienen.

Die spektroskopische Daten der mesoionischen Stickstoffverbindungen **53-60** werden bereits in der Tabelle 4-28 und Tabelle 4-29 vollständig präsentiert, wodurch auf deren wiederholte Auflistung in folgenden Abschnitten verzichtet wird.

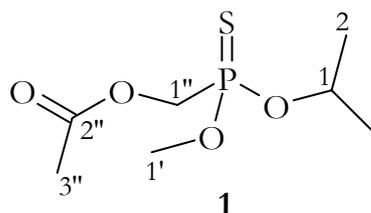
Wie bereits im Kapitel 3.1 erwähnt, wurden für die eindeutige Zuordnung der freien Liganden standardmäßig folgende 1D- und 2D-NMR-Experimente benutzt:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ ,  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, gs-HMBC, DEPT und gs-HMQC (bei 9,7 Tesla) bzw. gs-HSQC-EDIT (bei 11,74 Tesla). In schwierigeren Fällen der Signalzuordnung mussten Zusatzexperimente wie z.B.  $^{31}\text{P}$ , NOE-Differenz-Spektroskopie sowie einige Entkopplungsexperimente ( $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  oder selektive  $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ ) angewendet werden. Alle Experimente sind mit Standard Bruker Software durchgeführt worden.

Zur eingehenden Interpretation der Daten, insbesondere auch jene der Phosphorverbindungen, wurde Lit. <sup>69, 116, 117</sup> herangezogen.

---

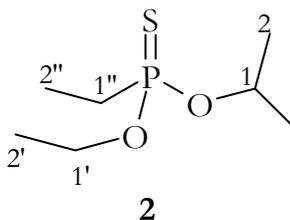
<sup>A</sup> Auch diejenigen freien Liganden werden aufgelistet, deren Versuch der chiralen Erkennung mit Hilfe der Dirhodiummethode aus verschiedenen Gründen misslungen ist.

### 6.5.1 Essigsäure-(*P*-isopropoxy)-(*P*-methoxy)-thiophosphorylmethylester (1)



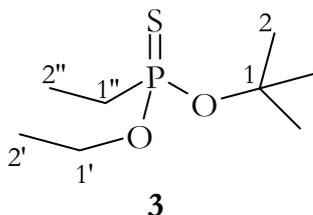
<b>Status</b>	: farblose Flüssigkeit	$C_7H_{15}O_4PS$	$226,23 \text{ g mol}^{-1}$
<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b>	500,1 MHz, 33 mg, $CDCl_3/TMS + 15 \mu\text{l Aceton-}d_6$ $\delta = 4,86$ (dsept, $^3J(^{31}P, ^1H) = 10,4 \text{ Hz}$ , $^3J(^1H-1, ^1H-2) = 6,2 \text{ Hz}$ , 1H, H-1); $4,46$ (dd, $^2J(^{31}P, ^1H) = 5,5 \text{ Hz}$ , $^2J(^1H-1'', ^1H-1'') = \sim 14,0 \text{ Hz}$ , 1H, H-1a''); $4,44$ (dd, $^2J(^{31}P, ^1H) = 5,6 \text{ Hz}$ , $^2J(^1H-1'', ^1H-1'') = \sim 14,0 \text{ Hz}$ , 1H, H-1b''); $3,74$ (d, $^3J(^{31}P, ^1H) = 13,6 \text{ Hz}$ , 3H, H-1'); $2,14$ (d, $^5J(^{31}P, ^1H) = \sim 0 \text{ Hz}$ , 3H, H-3''); $1,34$ (dd, $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0 \text{ Hz}$ , $^3J(^1H-1, ^1H-2) = 6,2 \text{ Hz}$ , 3H, H-2a); $1,31$ (dd, $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0 \text{ Hz}$ , $^3J(^1H-1, ^1H-2) = 6,2 \text{ Hz}$ , 3H, H-2b).		
<b><math>^{13}C-NMR</math></b>	125,8 MHz, 33 mg, $CDCl_3/TMS + 15 \mu\text{l Aceton-}d_6$ $\delta = 169,8$ (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 7,7 \text{ Hz}$ , C-2''); $72,6$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 6,7 \text{ Hz}$ , C-1); $63,0$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 137,0 \text{ Hz}$ , C-1''); $52,9$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 6,2 \text{ Hz}$ , C-1'); $23,9$ (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 3,6 \text{ Hz}$ , C-2a); $23,5$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 5,8 \text{ Hz}$ , C-2b); $20,6$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 0 \text{ Hz}$ , C-3'').		
<b><math>^{31}P-NMR</math></b>	202,5 MHz, 33 mg, $CDCl_3/TMS + 15 \mu\text{l Aceton-}d_6$ $\delta = 87,0$ (s, P-1).		
<b>IR</b>	ATR: $[cm^{-1}]$ $\tilde{\nu} = 2980$ (m, C-H); 2936 (w, C-H); 1751 (s); 1455 (w); 1371 (m); 1309 (w); 1209 (s); 1178 (m); 1142 (w); 1105 (m); 1034 (s); 979 (s); 916 (m); 891 (m); 812 (s); 769 (s); 642 (m); 626 (m); 606 (m).		
<b>MS</b>	70 eV, RT $m/\tilde{\nu} = 226$ (5%, $M^+$ ); 211 (24%, $[M-CH_3]^+$ ); 195 (17%, $[M-O-CH_3]^+$ ); 183 (39%, $[M-CH_3-CO]^+$ ); 167 (100%, $[M-O-CH(CH_3)_2]^+$ ); 153 (21%, $[M-CH_2-$ $O(CO)-CH_3]^+$ ); 73 (11%, $[CH_2-O(CO)-CH_3]^+$ ).		
<b>EA</b>	ber.: C 37,16%; H 6,68%. gef.: C 37,20%; H 6,91%.		

## 6.5.2 Ethyl-phosphonothionsäure-(*O*-ethylester)-(*O*-isopropylester) (2)



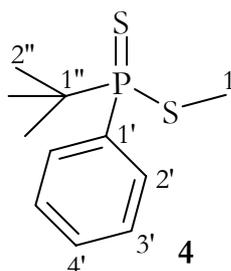
<b>Status</b>	:	farblose Flüssigkeit	$C_7H_{17}O_2PS$	$196,25 \text{ g mol}^{-1}$
<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b>	:	500,1 MHz, 29 mg, $CDCl_3/TMS + 15 \mu\text{l Aceton-}d_6$ $\delta = 4,82$ (dsept, $^3J(^{31}P, ^1H) = 11,0 \text{ Hz}$ , $^3J(^1H-1, ^1H-2) = 6,2 \text{ Hz}$ , 1H, H-1); $4,18$ (ddq, $^3J(^{31}P, ^1H) = 10,2 \text{ Hz}$ , $^2J(^1H-1'', ^1H-1'') = 10,2 \text{ Hz}$ , $^3J(^1H-1', ^1H-2') = 7,1 \text{ Hz}$ , 1H, H-1a"); $4,03$ (ddq, $^3J(^{31}P, ^1H) = 9,1 \text{ Hz}$ , $^2J(^1H-1'', ^1H-1'') = 10,2 \text{ Hz}$ , $^3J(^1H-1', ^1H-2') = 7,0 \text{ Hz}$ , 1H, H-1b"); $1,92$ (dq, $^2J(^{31}P, ^1H) = 16,1 \text{ Hz}$ , $^3J(^1H-1'', ^1H-2'') = 7,6 \text{ Hz}$ , 2H, H-1"); $1,30$ (dt, $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0 \text{ Hz}$ , $^3J(^1H-1', ^1H-2') = 7,1 \text{ Hz}$ , 3H, H-2"); $1,30$ (dd, $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0 \text{ Hz}$ , $^3J(^1H-1, ^1H-2) = 6,2 \text{ Hz}$ , 3H, H-2a); $1,28$ (dd, $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0 \text{ Hz}$ , $^3J(^1H-1, ^1H-2) = 6,2 \text{ Hz}$ , 3H, H-2b); $1,17$ (dt, $^3J(^{31}P, ^1H) = 22,2 \text{ Hz}$ , $^3J(^1H-1'', ^1H-2'') = 7,6 \text{ Hz}$ , 3H, H-2").		
<b><math>^{13}C-NMR</math></b>	:	125,8 MHz, 29 mg, $CDCl_3/TMS + 15 \mu\text{l Aceton-}d_6$ $\delta = 70,9$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 7,2 \text{ Hz}$ , C-1); $61,9$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 7,0 \text{ Hz}$ , C-1"); $28,3$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 114,2 \text{ Hz}$ , C-1"); $23,8$ (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 3,6 \text{ Hz}$ , C-2a); $23,6$ (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 5,8 \text{ Hz}$ , C-2b); $16,1$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 7,2 \text{ Hz}$ , C-2"); $6,9$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 5,3 \text{ Hz}$ , C-2").		
<b><math>^{31}P-NMR</math></b>	:	202,5 MHz, 29 mg, $CDCl_3/TMS + 15 \mu\text{l Aceton-}d_6$ $\delta = 100,7$ (s, P-1).		
<b>IR</b>	:	ATR: $[\text{cm}^{-1}]$ $\tilde{\nu} = 2977$ (m, C-H); 2937 (w, C-H); 1454 (w); 1384 (m); 1374 (m); 1269 (w); 1234 (w); 1177 (w); 1161 (w); 1141 (w); 1107 (m); 1049 (m); 1030 (m); 979 (s); 951 (s); 887 (m); 792 (s); 771 (s); 746 (s); 719 (m); 593 (w).		
<b>MS</b>	:	70 eV, RT $m/\tilde{\nu} = 197$ (8%, $M^+ + H$ ); 196 (100%, $M^+$ ); 181 (6%); 155 (78%); 154 (39%); 138 (23%); 137 (28%); 127 (61%); 126 (63%); 110 (78%); 109 (72%); 98 (27%); 97 (22%); 94 (19%); 93 (85%); 82 (11%); 81 (21%); 65 (36%, $C_5H_5^+$ ).		
<b>EA</b>	:	ber.: C 42,84%; H 8,73%. gef.: C 42,86%; H 8,85%.		

### 6.5.3 Ethyl-phosphonothionsäure-(*O*-*tert*-butylester)-(*O*-ethylester) (3)



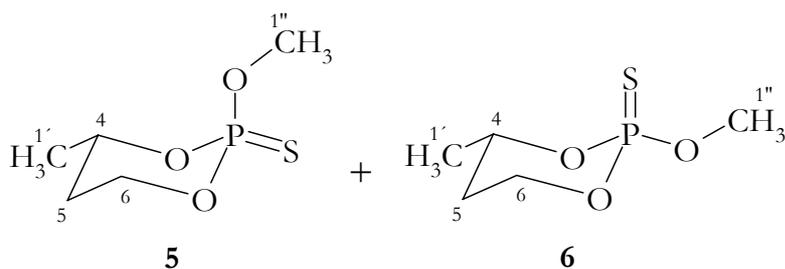
<b>Status</b>	: farblose Flüssigkeit	$C_8H_{19}O_2PS$	$210,28 \text{ g mol}^{-1}$
<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b>	<p>400,1 MHz, 21 mg, <math>CDCl_3/TMS + 15 \mu\text{l}</math> Aceton-<math>d_6</math></p> <p><math>\delta = 4,17</math> (ddq, <math>^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 10,2 \text{ Hz}</math>, <math>^2J(^1\text{H-1}', ^1\text{H-1}') = \sim 19,8 \text{ Hz}</math>, <math>^3J(^1\text{H-1}', ^1\text{H-2}') = 7,2 \text{ Hz}</math>, 1H, H-1a');  <math>4,02</math> (ddq, <math>^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 10,2 \text{ Hz}</math>, <math>^2J(^1\text{H-1}', ^1\text{H-1}') = \sim 19,8 \text{ Hz}</math>, <math>^3J(^1\text{H-1}', ^1\text{H-2}') = 7,2 \text{ Hz}</math>, 1H, H-1b');  <math>1,92</math> (ddq, <math>^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 0,9 \text{ Hz}</math>, <math>^2J(^1\text{H-1}'', ^1\text{H-1}'') = \sim 15,9 \text{ Hz}</math>, <math>^3J(^1\text{H-1}'', ^1\text{H-2}'') = 7,6 \text{ Hz}</math>, 1H, H-1a'');  <math>1,88</math> (ddq, <math>^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 0,6 \text{ Hz}</math>, <math>^2J(^1\text{H-1}'', ^1\text{H-1}'') = \sim 15,9 \text{ Hz}</math>, <math>^3J(^1\text{H-1}'', ^1\text{H-2}'') = 7,6 \text{ Hz}</math>, 1H, H-1b'');  <math>1,54</math> (s, <math>^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 0,5 \text{ Hz}</math>, 9H, H-2);  <math>1,32</math> (dt, <math>^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 0,4 \text{ Hz}</math>, <math>^3J(^1\text{H-1}', ^1\text{H-2}') = 7,6 \text{ Hz}</math>, 3H, H-2');  <math>1,16</math> (dt, <math>^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 22,6 \text{ Hz}</math>, <math>^3J(^1\text{H-1}'', ^1\text{H-2}'') = 7,6 \text{ Hz}</math>, 3H, H-2'').</p>		
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b>	<p>100,6 MHz, 21 mg, <math>CDCl_3/TMS + 15 \mu\text{l}</math> Aceton-<math>d_6</math></p> <p><math>\delta = 93,6</math> (d, <math>^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 10,4 \text{ Hz}</math>, C-1);  <math>62,4</math> (d, <math>^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 6,7 \text{ Hz}</math>, C-1');  <math>30,3</math> (d, <math>^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 116,2 \text{ Hz}</math>, C-1'');  <math>30,3</math> (d, <math>^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 4,4 \text{ Hz}</math>, C-2);  <math>16,2</math> (d, <math>^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 7,1 \text{ Hz}</math>, C-2');  <math>7,2</math> (d, <math>^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,7 \text{ Hz}</math>, C-2'').</p>		
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b>	<p>162,0 MHz, 21 mg, <math>CDCl_3/TMS + 15 \mu\text{l}</math> Aceton-<math>d_6</math></p> <p><math>\delta = 93,1</math> (s, P-1).</p>		
<b>IR</b>	<p>ATR: <math>[\text{cm}^{-1}]</math></p> <p><math>\tilde{\nu} = 2978</math> (m, C-H); 2937 (w, C-H); 1460 (w); 1392 (w); 1368 (m); 1250 (w); 1170 (m); 1097 (w); 1052 (m); 1033 (m); 980 (s); 948 (s); 918 (m); 822 (m); 781 (s); 761 (s); 741 (s); 677 (m); 582 (m).</p>		
<b>MS</b>	<p>70 eV, RT</p> <p><math>m/z = 210</math> (7%, <math>M^+</math>); 195 (16%); 156 (9%); 155 (90%); 154 (100%); 137 (34%); 128 (6%); 127 (50%); 126 (83%); 111 (5%); 110 (90%); 109 (49%); 98 (28%); 97 (13%); 93 (59%); 81 (14%); 65 (25%, <math>C_5H_5^+</math>).</p>		
<b>EA</b>	<p>ber.: C 45,70%; H 9,11%.  gef.: C 45,77%; H 9,42%.</p>		

#### 6.5.4 *Tert.*-Butylphenyl-*S*-methyl-phosphinodithionat (4)



<b>Status</b>	:	weißer Feststoff	$C_{11}H_{17}PS_2$	244,36 g mol <sup>-1</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	:	500,1 MHz, 24 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 10 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 8,06$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = 12,5$ Hz, 2H, H-2''); $7,50$ (m, $^5J(^{31}P, ^1H) = \sim 2,1$ Hz, 1H, H-4'); $7,48$ (m, $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 3,3$ Hz, 2H, H-3'); $2,24$ (d, $^3J(^{31}P, ^1H) = 13,2$ Hz, 3H, H-1); $1,23$ (d, $^3J(^{31}P, ^1H) = 18,5$ Hz, 9H, H-2'').		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	:	125,8 MHz, 24 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 10 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 133,1$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 9,6$ Hz, C-2'); $131,6$ (d, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 3,1$ Hz, C-4'); $130,6$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 69,1$ Hz, C-1'); $128,0$ (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 12,0$ Hz, C-3'); $38,6$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 51,3$ Hz, C-1''); $25,0$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 1,9$ Hz, C-2''); $12,2$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 12,2$ Hz, C-1).		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	:	202,5 MHz, 24 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 10 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 96,1$ (s, P-1).		
<b>IR</b>	:	ATR: [cm <sup>-1</sup> ] $\tilde{\nu} = 3052$ (w, Ph-H); 2966 (m, C-H); 2912 (w, C-H); 2865 (w, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 1582 (w, arom. C=C); 1470 (m, arom. C=C); 1433 (m); 1417 (m); 1391 (m); 1360 (m); 1260 (m); 1176 (m); 1090 (s); 1014 (m); 999 (m); 976 (m); 956 (m); 807 (m); 749 (s); 707 (s); 694 (s); 673 (s); 616 (m); 592 (s); 522 (s).		
<b>MS</b>	:	70 eV, RT $m/z = 244$ (22%, M <sup>+</sup> ); 189 (10%); 188 (100%); 187 (14%); 173 (7%); 156 (9%); 155 (61%); 142 (7%); 140 (42%); 139 (10%); 109 (10%); 107 (11%); 91 (6%); 77 (13%, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ).		
<b>EA</b>	:	ber.: C 54,07%; H 7,01%. gef.: C 54,31%; H 7,36%.		

### 6.5.5 2-(*O*-Methyl)-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-sulfid (5 und 6)<sup>70</sup>



<b>Status</b>	: gelbes Öl	$C_5H_{11}O_3PS$	$182,18 \text{ g mol}^{-1}$
---------------	-------------	------------------	-----------------------------

**<sup>1</sup>H-NMR** : 500,1 MHz, 45 mg,  $CDCl_3/TMS$  + 15  $\mu$ l Aceton- $d_6$

- $\delta$  (5) = 4,63 (dddq,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 1,2 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-4, ^1H-1') = 6,3 \text{ Hz}$ ,  
 $^3J(^1H-4, ^1H-5 \text{ (ax.)}) = 11,5 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-4, ^1H-5 \text{ (äq.)}) = 2,2 \text{ Hz}$ ,  
 1H, H-4 (ax.);  
 4,39 (dddd,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 2,2 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^1H, ^1H) = 11,3 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-5 \text{ (ax.)}$ ,  
 $^1H-6) = 12,6 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-5 \text{ (äq.)}, ^1H-6) = 2,2 \text{ Hz}$ , 1H, H-6 (ax.);  
 4,30 (dddd,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 23,5 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^1H, ^1H) = 11,3 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-5 \text{ (ax.)}$ ,  
 $^1H-6) = 4,9 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-5 \text{ (äq.)}, ^1H-6) = 2,2 \text{ Hz}$ , 1H, H-6 (äq.);  
 3,78 (d,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 13,6 \text{ Hz}$ , 3H, H-1'');  
 2,08 (dddd,  $^4J(^{31}P, ^1H) = 1,0 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^1H, ^1H) = 14,6 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-5$ ,  
 $^1H-6 \text{ (äq.)}) = 4,9 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-5, ^1H-6 \text{ (ax.)}) = 12,6 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-5$ ,  
 $^1H-4 \text{ (ax.)}) = 11,5 \text{ Hz}$ , 1H, H-5 (ax.);  
 1,75 (dddd,  $^4J(^{31}P, ^1H) = 3,0 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^1H, ^1H) = 14,6 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-5$ ,  
 $^1H-6 \text{ (äq.)}) = 2,2 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-5, ^1H-6 \text{ (ax.)}) = 2,2 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-5$ ,  
 $^1H-4 \text{ (ax.)}) = 2,2 \text{ Hz}$ , 1H, H-5 (äq.);  
 1,41 (dd,  $^4J(^{31}P, ^1H) = 2,3 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-4, ^1H-1') = 6,3 \text{ Hz}$ , 3H, H-1').
- $\delta$  (6) = 4,81 (dddq,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 4,4 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-4, ^1H-1') = 6,3 \text{ Hz}$ ,  
 $^3J(^1H-4, ^1H-5 \text{ (ax.)}) = 10,4 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-4, ^1H-5 \text{ (äq.)}) = 2,7 \text{ Hz}$ ,  
 1H, H-4 (ax.);  
 4,55 (dddd,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 5,5 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^1H, ^1H) = 11,5 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-5 \text{ (ax.)}$ ,  
 $^1H-6) = 11,5 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-5 \text{ (äq.)}, ^1H-6) = 3,0 \text{ Hz}$ , 1H, H-6 (ax.);  
 4,32 (dddd,  $^3J(^{31}P, ^1H) = \text{n.d.}$ ,  $^2J(^1H, ^1H) = \text{n.d.}$ ,  $^3J(^1H-5 \text{ (ax.)}$ ,  $^1H-6) =$   
 $4,7 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-5 \text{ (äq.)}, ^1H-6) = 2,7 \text{ Hz}$ , 1H, H-6 (äq.);  
 3,86 (d,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 13,6 \text{ Hz}$ , 3H, H-1'');  
 1,97 (dddd,  $^4J(^{31}P, ^1H) = 0,8 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^1H, ^1H) = 14,6 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-5$ ,  
 $^1H-6 \text{ (äq.)}) = 4,7 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-5, ^1H-6 \text{ (ax.)}) = 11,5 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-5$ ,  
 $^1H-4 \text{ (ax.)}) = 10,4 \text{ Hz}$ , 1H, H-5 (ax.);  
 1,86 (dddd,  $^4J(^{31}P, ^1H) = 2,7 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^1H, ^1H) = 14,6 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-5$ ,  
 $^1H-6 \text{ (äq.)}) = 2,7 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-5, ^1H-6 \text{ (ax.)}) = 2,7 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-5$ ,  
 $^1H-4 \text{ (ax.)}) = 2,7 \text{ Hz}$ , 1H, H-5 (äq.);  
 1,39 (dd,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \text{n.d.}$ ,  $^3J(^1H-4, ^1H-1') = 6,3 \text{ Hz}$ , 3H, H-1').

**<sup>13</sup>C-NMR :** 125,8 MHz, 45 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>

δ (**5**) = 76,4 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 8,6 Hz, C-4);  
67,5 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 8,9 Hz, C-6);  
54,0 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 5,0 Hz, C-1'');  
33,2 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 6,2 Hz, C-5);  
22,4 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 9,1 Hz, C-1').

δ (**6**) = 75,7 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 5,8 Hz, C-4);  
66,5 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 5,5 Hz, C-6);  
55,1 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 5,8 Hz, C-1'');  
33,5 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 6,0 Hz, C-5);  
22,0 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 8,4 Hz, C-1').

**<sup>31</sup>P-NMR :** 202,5 MHz, 45 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>

δ (**5**) = 64,7 (s, P-2); gefunden in Lit.<sup>70</sup> δ = 64,1.

δ (**6**) = 67,6 (s, P-2); gefunden in Lit.<sup>70</sup> δ = 66,1.

**IR :** ATR: [cm<sup>-1</sup>], **5 : 6** wie 9 : 1

$\tilde{\nu}$  = 2980 (w, C-H); 2949 (w, C-H); 1443 (w); 1388 (w); 1339 (w); 1315 (w);  
1250 (w); 1225 (w); 1179 (w); 1157 (m); 1134 (w); 1064 (m); 1024 (s); 983  
(s); 955 (s); 934 (s); 890 (s); 853 (m); 816 (s); 800 (s); 670 (s); 564 (m).

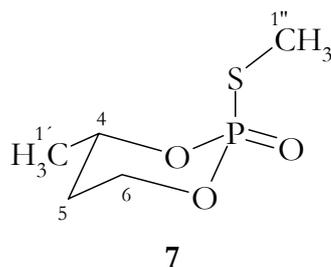
**MS :** 70 eV, RT, **5 : 6** wie 9 : 1

$m/z$  = 182 (63%, M<sup>+</sup>); 167 (19%, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 155 (7%); 151 (100%, [M-O-  
CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 150 (7%, [M-S]<sup>+</sup>); 109 (12%); 96 (14%, [PS-OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 73 (6%);  
67 (22%), 64 (11%, [M-S-OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

**EA :** ber.: C 32,97%; H 6,06%.  
gef.: C 33,31%; H 7,16%.

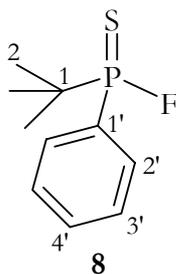
---

### 6.5.6 2-(*S*-Methyl)-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-oxid (7)



<b>Status</b>	: gelbes Öl	$C_5H_{11}O_3PS$	182,18 g mol <sup>-1</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	500,1 MHz, 43 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub>		
	$\delta = 4,59$ (dddq, $^3J(^{31}P, ^1H) = 2,2$ Hz, $^3J(^1H-4, ^1H-1'') = 6,3$ Hz, $^3J(^1H-4, ^1H-5$ (ax.)) = 11,3 Hz, $^3J(^1H-4, ^1H-5$ (äq.)) = 2,2 Hz, 1H, H-4 (ax.)); $4,39$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = n.d.$ , $^2J(^1H, ^1H) = \sim 11,5$ Hz, $^3J(^1H-5$ (ax.), $^1H-6) = 4-5$ Hz, $^3J(^1H-5$ (äq.), $^1H-6) = 2,2$ Hz, 1H, H-6 (ax.)); $4,34$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = n.d.$ , $^2J(^1H, ^1H) = 11,5$ Hz, $^3J(^1H-5$ (ax.), $^1H-6) = \sim 5,4$ Hz, $^3J(^1H-5$ (äq.), $^1H-6) = 2,2$ Hz, 1H, H-6 (äq.)); $2,35$ (d, $^3J(^{31}P, ^1H) = 14,7$ Hz, 3H, H-1''); $2,04$ (dddd, $^4J(^{31}P, ^1H) = 0,7$ Hz, $^2J(^1H, ^1H) = 14,8$ Hz, $^3J(^1H-5, ^1H-6$ (äq.)) = 7,1 Hz, $^3J(^1H-5, ^1H-6$ (ax.)) = 10,2 Hz, $^3J(^1H-5, ^1H-4$ (ax.)) = 11,3 Hz, 1H, H-5 (ax.)); $1,77$ (dddd, $^4J(^{31}P, ^1H) = 2,3$ Hz, $^2J(^1H, ^1H) = 14,8$ Hz, $^3J(^1H-5, ^1H-6$ (äq.)) = 2,2 Hz, $^3J(^1H-5, ^1H-6$ (ax.)) = 2,2 Hz, $^3J(^1H-5, ^1H-4$ (ax.)) = 2,2 Hz, 1H, H-5 (äq.)); $1,40$ (dd, $^4J(^{31}P, ^1H) = 2,3$ Hz, $^3J(^1H-4, ^1H-1'') = 6,3$ Hz, 3H, H-1').		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	125,8 MHz, 43 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub>		
	$\delta = 77,4$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 7,7$ Hz, C-4); $65,0$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 7,0$ Hz, C-6); $33,3$ (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 6,5$ Hz, C-5); $22,2$ (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 9,1$ Hz, C-1''); $11,0$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 3,8$ Hz, C-1'').		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	202,5 MHz, 43 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub>		
	$\delta = 22,0$ (s, P-2).		
<b>IR</b>	ATR: [cm <sup>-1</sup> ]		
	$\tilde{\nu} = 2980$ (w, C–H); 2934 (w, C–H); 1472 (w); 1441 (w); 1388 (w); 1322 (w); 1268 (s, P=O Valenz); 1157 (m); 1135 (w); 1062 (s); 1032 (s); 985 (s); 966 (s); 944 (s); 890 (s); 850 (m); 801 (s); 744 (s); 696 (m); 594 (s).		
<b>MS</b>	70 eV, RT		
	$m/\bar{z} = 182$ (24%, M <sup>+</sup> ); 167 (12%, [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ); 166 (5%, [M-O] <sup>+</sup> ); 135 (100%, [M-S-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ); 109 (16%); 96 (21%, [PO-SCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ); 73 (11%); 67 (25%), 64 (15%, [M-O-SCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ).		
<b>EA</b>	ber.: C 32,97%; H 6,06%. gef.: C 33,16%; H 6,73%.		

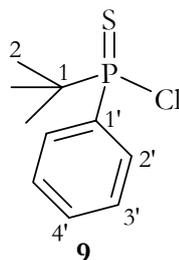
### 6.5.7 *Tert.*-Butylphenylphosphinofluoridthionat (8)



<b>Status</b>	:	gelbes Öl	$C_{10}H_{14}FPS$	$216,26 \text{ g mol}^{-1}$
<b>Sdp.</b>	:	100°C/0,8 mbar		
<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b>	:	400 MHz, 66,5 mg, $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ $\delta = 1,23$ (dd, $^3J(\text{PCCH}) = 18,1 \text{ Hz}$ , $^4J(\text{FPCCH}) = 0,5 \text{ Hz}$ , 9H, $\text{CH}_3$ ); $7,50$ (m, $^4J(\text{PCCCH}) = 3,6 \text{ Hz}$ , 2H, <i>m</i> -CH, Ph); $7,58$ (m, $^5J(\text{PCCCCH}) = 2,0 \text{ Hz}$ , 1H, <i>p</i> -CH, Ph); $7,83$ (m, $^3J(\text{PCCH}) = 12,0 \text{ Hz}$ , 2H, <i>o</i> -CH, Ph).		
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b>	:	100 MHz, 66,5 mg, $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ $\delta = 24,5$ (d, $^2J(\text{PCC}) = 1,3 \text{ Hz}$ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); $37,7$ (dd, $^1J(\text{PC}) = 69,4 \text{ Hz}$ , $^2J(\text{FPC}) = 15,5 \text{ Hz}$ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); $128,3$ (d, $^3J(\text{PCCC}) = 12,7 \text{ Hz}$ , <i>m</i> -C, Ph); $129,8$ (dd, $^1J(\text{PC}) = 96,4 \text{ Hz}$ , $^2J(\text{FPC}) = 18,3 \text{ Hz}$ , <i>ipso</i> -C, Ph); $132,2$ (dd, $^2J(\text{PCC}) = 10,6 \text{ Hz}$ , $^3J(\text{FPCC}) = 1,6 \text{ Hz}$ , <i>o</i> -C, Ph); $132,6$ (dd, $^4J(\text{PCCCC}) = 3,0 \text{ Hz}$ , $^5J(\text{FPCCCC}) = 0,9 \text{ Hz}$ , <i>p</i> -C, Ph).		
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b>	:	162 MHz, 66,5 mg, $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ $\delta = 130,5$ (d, $^1J(\text{FP}) = 1044,7 \text{ Hz}$ ).		
<b>IR</b>	:	ATR $\tilde{\nu} = 3060$ (w, Ph-H); 2958 (m, C-H); 2869 (m, C-H); 1475 (m, arom. C=C); 1461 (m); 1437 (m, P-Ph); 1396 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1365 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1313 (m); 1213 (m); 1188 (m); 1115 (s, P-Ph); 1009 (m, P-Ph); 999 (m); 888 (m); 815 (s, P=S); 736 (s, monosubst. Aromat); 695 $\text{cm}^{-1}$ (s, monosubst. Aromat).		
<b>MS</b>	:	70 eV, RT $m/z = 216$ (52%, $\text{M}^+$ ); 198 (35%); 185 (8%); 170 (74%); 160 (40%, $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$ ); 154 (9%); 142 (100%); 141 (16%, $[\text{M}-\text{F}]^+$ ); 139 (6%, $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$ ); 138 (25%); 137 (40%); 127 (42%); 126 (21%); 120 (6%, $[\text{M}-\text{F}]^+$ ); 109 (86%, $[\text{M}-\text{S}]^+$ ); 107 (11%, $[\text{M}-\text{S}]^+$ ); 100 (28%); 94 (28%); 82 (6%, $[\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$ ); 81 (25%); 77 (28%, $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ); 72 (56%); 65 (6%, $\text{C}_5\text{H}_5^+$ ).		
<b>EA</b>	:	ber.: C 55,54%; H 6,53%. gef.: C 55,72%; H 6,87%.		

Tabelle übernommen aus der Dissertationsarbeit von S. ROCKITT<sup>38</sup>.

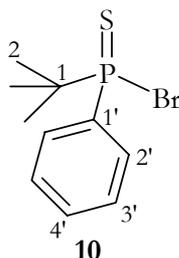
### 6.5.8 *Tert.*-Butylphenylphosphinochloridthionat (9)



<b>Status</b>	: weiße Nadeln	$C_{10}H_{14}ClPS$	$232,71 \text{ g mol}^{-1}$
<b>Smp.</b>	: 72,5-73,5°C		
<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b>	: 400 MHz, 55,1 mg, $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ $\delta = 1,28$ (d, $^3J(\text{PCCH}) = 20,5 \text{ Hz}$ , 9H, $\text{CH}_3$ ); $7,52$ (m, $^4J(\text{PCCCCH}) = 4,0 \text{ Hz}$ , 2H, <i>m</i> -CH, Ph); $7,57$ (m, $^5J(\text{PCCCCCH}) = 2,3 \text{ Hz}$ , 1H, <i>p</i> -CH, Ph); $8,03$ (m, $^3J(\text{PCCH}) = 13,1 \text{ Hz}$ , 2H, <i>o</i> -CH, Ph).		
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b>	: 100 MHz, 55,1 mg, $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ $\delta = 24,6$ (d, $^2J(\text{PCC}) = 2,5 \text{ Hz}$ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); $42,5$ (d, $^1J(\text{PC}) = 54,1 \text{ Hz}$ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); $128,1$ (d, $^3J(\text{PCCC}) = 12,9 \text{ Hz}$ , <i>m</i> -C, Ph); $131,2$ (d, $^1J(\text{PC}) = 79,2 \text{ Hz}$ , <i>ipso</i> -C, Ph); $132,4$ (d, $^4J(\text{PCCCC}) = 3,2 \text{ Hz}$ , <i>p</i> -C, Ph); $133,0$ (d, $^2J(\text{PCC}) = 10,6 \text{ Hz}$ , <i>o</i> -C, Ph).		
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b>	: 162 MHz, 55,1 mg, $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ $\delta = 115,9$ (s).		
<b>IR</b>	: ATR: $[\text{cm}^{-1}]$ $\tilde{\nu} = 3056$ (w, Ph-H); $2974$ (m, C-H); $2928$ (w, C-H); $2867$ (w, $\text{CH}_3$ ); $1587$ (w, arom. C=C); $1475$ (m, arom. C=C); $1456$ (m); $1435$ (m, P-Ph); $1391$ (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); $1364$ (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); $1339$ (m); $1310$ (m); $1285$ (w); $1188$ (m); $1101$ (s, P-Ph); $1014$ (m, P-Ph); $999$ (m); $970$ (m); $939$ (m); $847$ (w); $806$ (m); $744$ (m, P=S); $722$ (s, monosubst. Aromat); $681 \text{ cm}^{-1}$ (s, monosubst. Aromat).		
<b>MS</b>	: 70 eV, RT $m/\bar{z} = 234$ (32%, $[\text{M}+2]^+$ ); $232$ (87%, $\text{M}^+$ ); $197$ (5%, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ); $178$ (37%); $176$ (100%); $175$ (5%, $[\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$ ); $145$ (16%); $143$ (46%); $140$ (10%, $[\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$ , $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ); $109$ (4%); $108$ (4%, $[\text{M}-\text{S}]^+$ ); $107$ (16%); $119$ (17%); $91$ (3%, $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ); $78$ (16%, $\text{C}_6\text{H}_6^+$ ); $77$ (21%, $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ); $65$ (3%, $\text{C}_5\text{H}_5^+$ ).		
<b>EA</b>	: ber.: C 51,61%; H 6,06%. gef.: C 51,90%; H 6,58%.		

Tabelle übernommen aus der Dissertationsarbeit von S. ROCKITT<sup>38</sup>.

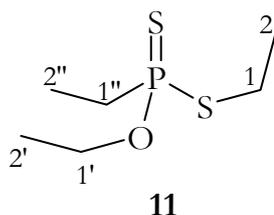
### 6.5.9 *Tert.*-Butylphenylphosphinobromidthionat (10)



<b>Status</b>	:	weißer Feststoff	$C_{10}H_{14}BrPS$	277,16 g mol <sup>-1</sup>
<b>Smp.</b>	:	83-85°C		
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	:	400 MHz, 66,5 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS $\delta = 1,29$ (d, $^3J(\mathbf{PCCH}) = 21,2$ Hz, 9H, $\mathbf{CH}_3$ ); $7,51$ (m, $^4J(\mathbf{PCCCH}) = 4,0$ Hz, 2H, <i>m</i> - $\mathbf{CH}$ , Ph); $7,55$ (m, $^5J(\mathbf{PCCCCCH}) = 2,4$ Hz, 1H, <i>p</i> - $\mathbf{CH}$ , Ph); $8,07$ (m, $^3J(\mathbf{PCCH}) = 13,3$ Hz, 2H, <i>o</i> - $\mathbf{CH}$ , Ph).		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	:	100 MHz, 66,5 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS $\delta = 24,9$ (d, $^2J(\mathbf{PCC}) = 2,6$ Hz, C( $\mathbf{CH}_3$ ) <sub>3</sub> ); $43,7$ (d, $^1J(\mathbf{PC}) = 47,8$ Hz, C( $\mathbf{CH}_3$ ) <sub>3</sub> ); $128,0$ (d, $^3J(\mathbf{PCCC}) = 12,8$ Hz, <i>m</i> - $\mathbf{C}$ , Ph); $131,3$ (d, $^1J(\mathbf{PC}) = 71,4$ Hz, <i>ipso</i> - $\mathbf{C}$ , Ph); $132,4$ (d, $^4J(\mathbf{PCCCC}) = 3,2$ Hz, <i>p</i> - $\mathbf{C}$ , Ph); $133,3$ (d, $^2J(\mathbf{PCC}) = 10,5$ Hz, <i>o</i> - $\mathbf{C}$ , Ph).		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	:	162 MHz, 66,5 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS $\delta = 110,5$ (s).		
<b>IR</b>	:	ATR: [cm <sup>-1</sup> ] $\tilde{\nu} = 3055$ (w, Ph-H); 2972 (m, CH <sub>3</sub> ); 2926 (w, CH <sub>3</sub> ); 2866 (w, CH <sub>3</sub> ); 1586 (w, arom. C=C); 1474 (m, arom. C=C); 1456 (m); 1434 (m, P-Ph); 1390 (m, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 1362 (m, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 1336 (m); 1309 (m); 1285 (w); 1184 (m); 1163 (m); 1097 (s, P-Ph); 1011 (m, P-Ph); 999 (m); 970 (m); 938 (m); 847 (w); 802 (m); 743 (m, P=S); 719 (s, monosubst. Aromat); 677 cm <sup>-1</sup> (s, monosubst. Aromat).		
<b>MS</b>	:	70 eV, RT $m/z = 278$ (42%, [M+2] <sup>+</sup> ); 276 (38%, M <sup>+</sup> ); 222 (76%); 220 (73%); 219 (3%, [M-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ); 197 (9%, [M-Br] <sup>+</sup> ); 189 (6%); 187 (7%, [220-SH] <sup>+</sup> ); 141 (100%, [M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Br] <sup>+</sup> ); 107 (13%, [141-H <sub>2</sub> S] <sup>+</sup> ); 91 (2%, C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> ); 77 (14%, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ); 65 (2%, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ).		
<b>EA</b>	:	ber.: C 43,34%; H 5,09%. gef.: C 43,57%; H 5,22%.		

Tabelle übernommen aus der Dissertationsarbeit von S. ROCKITT<sup>38</sup>.

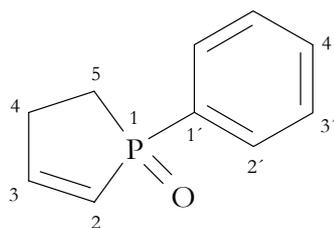
### 6.5.10 *O,S*-Diethyl-ethylphosphonodithionat (11)



<b>Status</b>	: gelbliche Flüssigkeit	$C_6H_{15}OPS_2$	198,29 g mol <sup>-1</sup>
<b>Sdp.</b>	: 45-47°C/0,27 mbar		
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	: 500 MHz, 91 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS		
	$\delta = 1,25$ (dt, $^3J(\text{PCCH}) = 24,0$ Hz, 3H, P-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ); $1,31$ (t, 3H, O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ); $1,33$ (t, 3H, S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ); $2,18$ (dq, $^2J(\text{PCH}) = 14,4$ Hz, 2H, P-CH <sub>2</sub> ); $2,88$ (dq, $^3J(\text{PSCH}) = 14,3$ Hz, 2H, S-CH <sub>2</sub> ); $3,98$ (ddq, $^3J(\text{POCH}) = 10,0$ Hz, 1H, O-CH <sub>2</sub> ); $4,17$ (ddq, $^3J(\text{POCH}) = 10,0$ Hz, 1H, O-CH <sub>2</sub> ).		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	: 100 MHz, 62,0 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS		
	$\delta = 7,0$ (d, $^2J(\text{PCC}) = 4,7$ Hz, P-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ); $15,9$ (d, $^3J(\text{POCC}) = 8,4$ Hz, O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ); $16,4$ (d, $^3J(\text{PSCC}) = 4,6$ Hz, S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ); $28,1$ (d, $^2J(\text{PSC}) = 3,9$ Hz, S-CH <sub>2</sub> ); $32,6$ (d, $^1J(\text{PC}) = 85,6$ Hz, P-CH <sub>2</sub> ); $61,0$ (d, $^2J(\text{POC}) = 7,4$ Hz, O-CH <sub>2</sub> ).		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	: 162 MHz, 62,0 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS		
	$\delta = 112,8$ (s).		
<b>IR</b>	: ATR: [cm <sup>-1</sup> ]		
	$\tilde{\nu} = 2981$ (m, Alkyl); 2929 (m, Alkyl); 1454 (m); 1389 (m); 1263 (m, P-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ); 1227 (w, P-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ); 1190 (m); 1158 (w, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -OP); 1097 (w); 1040 (m); 1017 (s, P-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ); 947 (s, P-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ); 787 (s, P=S); 731 cm <sup>-1</sup> (s).		
<b>MS</b>	: 70 eV, RT		
	$m/\bar{z} = 198$ (47%, M <sup>+</sup> ); 182 (14%); 170 (87%); 169 (4%, [M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> ); 154 (10%, [169-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ); 153 (7%, [M-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> ); 142 (11%); 141 (17%); 138 (28%, [153-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ); 137 (43%, [M-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> , [169-S]); 124 (6%, [169-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> , [153-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> ); 121 (11%, [153-S] <sup>+</sup> ); 111 (10%, [140-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> ); 109 (100%, [124-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ); 108 (6%, [137-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> ); 92 (10%, [153-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> , [137-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> , [124-S] <sup>+</sup> , [121-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> ); 79 (10%, [111-S] <sup>+</sup> , [108-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> ).		
<b>EA</b>	: bet.: C 36,34%; H 7,62%.		
	gef.: C 36,45%; H 7,93%.		

Tabelle übernommen aus der Dissertationsarbeit von S. ROCKITT<sup>58</sup>.

### 6.5.11 1-Phenyl-2-phospholen-1-oxid (12)<sup>118, 119</sup>



12

---

**Status** : farblose Flüssigkeit  $C_{10}H_{11}OP$  178,17 g mol<sup>-1</sup>

---

**<sup>1</sup>H-NMR** : 500,1 MHz, 51 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  = 7,67 (m, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 12,3 Hz, 2H, H-2');  
 7,53 (m, <sup>5</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 1,6 Hz, 1H, H-4');  
 7,48 (m, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 2,9 Hz, 2H, H-3');  
 7,14 (ddt, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 43,1 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-2, <sup>1</sup>H-3) = 8,3 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-3, <sup>1</sup>H-4) = 2,8 Hz, 1H, H-3);  
 6,32 (ddt, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 25,1 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-2, <sup>1</sup>H-3) = 8,3 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H-2, <sup>1</sup>H-4) = 2,3 Hz, 1H, H-2);  
 2,97 (m, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = ~7 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 18,8 Hz, 1H, H-4 (cis));  
 2,76 (m, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = ~10 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 18,8 Hz, 1H, H-4 (trans));  
 2,18 (m, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = ~17 Hz, 1H, H-5 (cis));  
 2,14 (m, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = ~8 Hz, 1H, H-5 (trans)).

**<sup>13</sup>C-NMR** : 125,8 MHz, 51 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  = 152,8 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 24,2 Hz, C-3); 128,6 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 12,0 Hz, C-3');  
 133,4 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 98,1 Hz, C-1'); 126,6 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 93,3 Hz, C-2);  
 131,8 (d, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 2,9 Hz, C-4'); 30,1 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 10,3 Hz, C-4);  
 130,5 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 10,6 Hz, C-2'); 25,5 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 72,0 Hz, C-5).

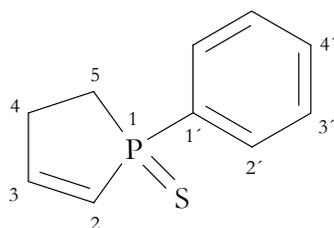
**<sup>31</sup>P-NMR** : 202,5 MHz, 51 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  = 62,4 (s, P-1).

**IR** : ATR: [cm<sup>-1</sup>]  
 $\tilde{\nu}$  = 3053 (w, Ph-H); 2920 (w, C-H); 1656 (w); 1580 (m, arom. C=C); 1484 (w, arom. C=C); 1437 (m); 1406 (w); 1327 (m); 1164 (s, P=O); 1114 (s); 1096 (m); 1069 (m); 1027 (w); 996 (m); 921 (m); 892 (w); 849 (m); 747 (s); 694 (s); 674 (s); 646 (s); 538 (m).

**MS** : 70 eV, RT  
 $m/z$  = 178 (66%, M<sup>+</sup>); 163 (3%); 150 (100%, M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); 129 (13%); 116 (7%);  
 107 (4%); 94 (7%); 85 (6%); 77 (20%, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>); 65 (2%, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**EA** : ber.: C 67,41%; H 6,22%.  
 gef.: C 67,52%; H 6,53%.

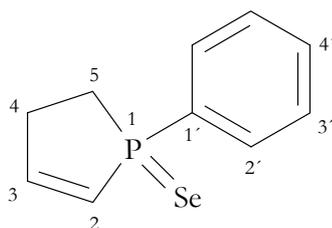
### 6.5.12 1-Phenyl-2-phospholen-1-sulfid (13)<sup>120</sup>



13

<b>Status</b>	: gelbe Flüssigkeit	$C_{10}H_{11}PS$	$194,24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b>	500,1 MHz, 101 mg, $\text{CDCl}_3/\text{TMS} + 15 \mu\text{l}$ Aceton- $d_6$ $\delta = 7,67$ (m, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 12,3 \text{ Hz}$ , 2H, H-2'); $7,53$ (m, $^5J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 1,6 \text{ Hz}$ , 1H, H-4'); $7,48$ (m, $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 2,9 \text{ Hz}$ , 2H, H-3'); $6,93$ (ddt, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 44,6 \text{ Hz}$ , $^3J(^1\text{H-2}, ^1\text{H-3}) = 7,9 \text{ Hz}$ , $^3J(^1\text{H-3}, ^1\text{H-4}) = 2,8 \text{ Hz}$ , 1H, H-3); $6,20$ (ddt, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 29,0 \text{ Hz}$ , $^3J(^1\text{H-2}, ^1\text{H-3}) = 7,9 \text{ Hz}$ , $^4J(^1\text{H-2}, ^1\text{H-4}) = 2,2 \text{ Hz}$ , 1H, H-2); $3,03$ (m, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = \sim 8 \text{ Hz}$ , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 18,8 \text{ Hz}$ , 1H, H-4 (trans)); $2,89$ (m, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = \sim 9 \text{ Hz}$ , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 18,8 \text{ Hz}$ , 1H, H-4 (cis)); $2,50$ (m, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 7,9 \text{ Hz}$ , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 15,4 \text{ Hz}$ , $^3J(^1\text{H-4 (trans)}, ^1\text{H-5 (trans)})$ $= 8,9 \text{ Hz}$ , $^3J(^1\text{H-4 (cis)}, ^1\text{H-5 (trans)}) = 4,2 \text{ Hz}$ , 1H, H-5 (trans)); $2,36$ (m, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 13,7 \text{ Hz}$ , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 15,4 \text{ Hz}$ , $^3J(^1\text{H-4 (cis)}, ^1\text{H-5 (cis)})$ $= 9,4 \text{ Hz}$ , $^3J(^1\text{H-4 (trans)}, ^1\text{H-5 (cis)}) = 4,4 \text{ Hz}$ , 1H, H-5 (cis)).		
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b>	125,8 MHz, 101 mg, $\text{CDCl}_3/\text{TMS} + 15 \mu\text{l}$ Aceton- $d_6$ $\delta = 149,5$ (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 20,4 \text{ Hz}$ , C-3); $128,5$ (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 12,5 \text{ Hz}$ , C-3'); $133,1$ (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 76,5 \text{ Hz}$ , C-1'); $127,1$ (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 77,0 \text{ Hz}$ , C-2); $131,6$ (d, $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3,1 \text{ Hz}$ , C-4'); $32,5$ (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 57,6 \text{ Hz}$ , C-5); $130,7$ (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 11,5 \text{ Hz}$ , C-2'); $31,9$ (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 7,7 \text{ Hz}$ , C-4).		
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b>	202,5 MHz, 101 mg, $\text{CDCl}_3/\text{TMS} + 15 \mu\text{l}$ Aceton- $d_6$ $\delta = 65,7$ (s, P-1).		
<b>IR</b>	ATR: $[\text{cm}^{-1}]$ $\tilde{\nu} = 3050$ (w, Ph-H); 2917 (w, C-H); 2850 (w, C-H); 1578 (m, arom. C=C); 1482 (w, arom. C=C); 1435 (m); 1406 (w); 1317 (w); 1175 (w); 1102 (m); 1069 (w); 1026 (w); 994 (m); 970 (m); 922 (m); 892 (w); 839 (w); 741 (m); 712 (s); 689 (m); 675 (m); 648 (m); 613 (m); 510 (w).		
<b>MS</b>	70 eV, RT $m/z = 194$ (100%, $\text{M}^+$ ); 179 (3%); 161 (43%); 140 (41%); 133 (14%); 128 (9%); 116 (3%); 110 (11%); 107 (13%); 85 (16%); 77 (7%, $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ); 65 (3%, $\text{C}_5\text{H}_5^+$ ).		
<b>EA</b>	ber.: C 61,84%; H 5,71%. gef.: C 61,87%; H 5,95%.		

### 6.5.13 1-Phenyl-2-phospholen-1-selenid (14)<sup>121</sup>



14

---

<b>Status</b>	: gelbe Kristalle	$C_{10}H_{11}PSe$	241,13 g mol <sup>-1</sup>
---------------	-------------------	-------------------	----------------------------

---

**<sup>1</sup>H-NMR** : 500,1 MHz, 62 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  = 7,87 (m, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 14,0 Hz, 2H, H-2<sup>o</sup>);  
 7,49 (m, <sup>5</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 2,3 Hz, 1H, H-4<sup>o</sup>);  
 7,48 (m, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 2,9 Hz, 2H, H-3<sup>o</sup>);  
 6,85 (ddt, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 44,4 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-2, <sup>1</sup>H-3) = 7,7 Hz,  
<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-3, <sup>1</sup>H-4) = 2,3 Hz, 1H, H-3);  
 6,26 (ddt, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 30,6 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-2, <sup>1</sup>H-3) = 7,7 Hz,  
<sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H-2, <sup>1</sup>H-4) = 2,3 Hz, 1H, H-2);  
 ~3,0 (m, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = ~9,3 Hz, 1H, H-4 (trans));  
 ~3,0 (m, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = ~9,3 Hz, 1H, H-4 (cis));  
 2,68 (m, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 8,4 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 15,3 Hz,  
<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-4 (trans), <sup>1</sup>H-5 (trans)) = 7,8 Hz,  
<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-4 (cis), <sup>1</sup>H-5 (trans)) = 5,6 Hz, 1H, H-5 (trans));  
 2,58 (m, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 12,5 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 15,3 Hz,  
<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-4 (cis), <sup>1</sup>H-5 (cis)) = 8,3 Hz,  
<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-4 (trans), <sup>1</sup>H-5 (cis)) = 5,4 Hz, 1H, H-5 (cis)).

**<sup>13</sup>C-NMR** : 125,8 MHz, 62 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  = 149,0 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 18,7 Hz, C-3);  
 133,8 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 67,2 Hz, C-1<sup>o</sup>);  
 131,7 (d, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 3,1 Hz, C-4<sup>o</sup>);  
 131,3 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 11,5 Hz, C-2<sup>o</sup>);  
 128,6 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 12,5 Hz, C-3<sup>o</sup>);  
 126,6 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 69,3 Hz, C-2);  
 33,4 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 50,9 Hz, C-5);  
 32,6 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 6,9 Hz, C-4).

**<sup>31</sup>P-NMR** : 202,5 MHz, 62 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  = 50,7 (s, <sup>1</sup>J(<sup>77</sup>Se, <sup>31</sup>P) = 716 Hz, P-1).

**<sup>77</sup>Se-NMR**: 76,3 MHz, 62 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  = -284 (d, <sup>1</sup>J(<sup>77</sup>Se, <sup>31</sup>P) = 714 Hz, Se-1<sup>o</sup>).

**IR** : ATR: [cm<sup>-1</sup>]  
 $\tilde{\nu}$  = 3047 (w, Ph-H); 2917 (w, C-H); 2849 (w, C-H); 1577 (m, arom. C=C);  
1482 (w, arom. C=C); 1434 (m); 1406 (w); 1307 (w); 1292 (w); 1173 (w);  
1098 (m); 1069 (w); 1026 (w); 993 (m); 968 (m); 922 (m); 892 (w); 836 (w);  
743 (m); 704 (s); 688 (s); 674 (s); 642 (m); 578 (m); 506 (w).

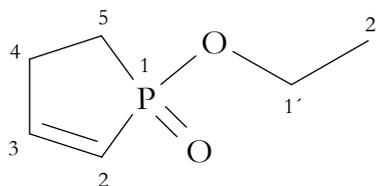
**MS** : 70 eV, RT  
 $m/z$  = 242 (60%, M<sup>+</sup> mit <sup>80</sup>Se); 240 (34%, M<sup>+</sup> mit <sup>78</sup>Se); 194 (15%); 188 (12%);  
162 (23%, M<sup>+</sup>-Se); 161 (100%, M<sup>+</sup>-Se,-H); 133 (22%); 128 (18%); 115  
(9%); 107 (19%); 91 (6%, Tropylium<sup>+</sup>); 83 (15%); 77 (7%, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>); 65  
(3%, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**HRMS** : C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>PSe = M<sup>+</sup> ber.: 241.9764 gef.: 241.9763

**EA** : ber.: C 49,81%; H 4,60%.  
gef.: C 50,03%; H 4,90%.

---

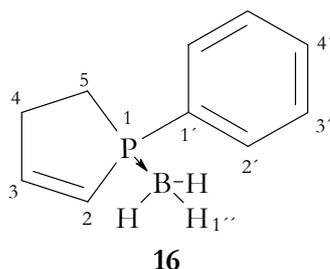
### 6.5.14 1-Ethoxy-2-phosphen-1-oxid (15)



**15**

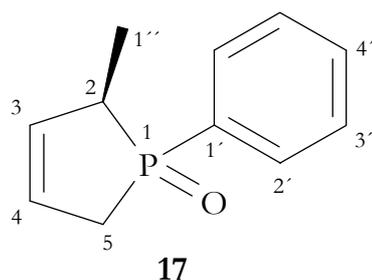
<b>Status</b>	: farblose Flüssigkeit	$C_6H_{11}O_2P$	146,13 g mol <sup>-1</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	500,1 MHz, 39 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 7,00$ (ddd, $^3J(^{31}P, ^1H) = 49,0$ Hz, $^3J(^1H-2, ^1H-3) = 8,6$ Hz, $^3J(^1H-3, ^1H-4) = 2,9$ Hz, 1H, H-3); $6,21$ (ddd, $^2J(^{31}P, ^1H) = 23,6$ Hz, $^3J(^1H-2, ^1H-3) = 8,6$ Hz, $^4J(^1H-2, ^1H-4) = 2,3$ Hz, 1H, H-2); $4,11$ (m, $^3J(^1H, ^1H) = 7,1$ Hz, 2H, H-1'); $2,69$ (m, 1H, H-4 cis); $2,63$ (m, 1H, H-4 trans); $1,89$ (m, 1H, H-5 cis); $1,89$ (m, 1H, H-5 cis); $1,35$ (t, $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 7,1$ Hz, 3H, H-2').		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	125,8 MHz, 39 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 151,8$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 31,4$ Hz, C-3); $123,9$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 121,2$ Hz, C-2); $61,1$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 6,3$ Hz, C-1'); $27,2$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 15,1$ Hz, C-4); $20,5$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 96,0$ Hz, C-5); $16,7$ (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 5,8$ Hz, C-2').		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	202,5 MHz, 39 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 75,7$ (s, P-1).		
<b>IR</b>	ATR: [cm <sup>-1</sup> ] $\tilde{\nu} = 2979$ (m, C-H); 2934 (w, C-H); 1583 (m); 1439 (m); 1392 (w); 1330 (m); 1208 (s); 1098 (w); 1029 (s); 997 (m); 949 (s); 892 (w); 862 (m); 789 (m); 748 (m); 717 (w); 682 (w).		
<b>MS</b>	70 eV, RT $m/z = 146$ (26%, M <sup>+</sup> ); 131 (7%, [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ); 117 (36%, [M <sup>+</sup> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ]); 101 (100%, [M <sup>+</sup> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ]); 93 (7%); 85 (5%); 77 (26%, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ); 65 (15%, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ).		
<b>EA</b>	ber.: C 49,32%; H 7,59%. gef.: C 49,44%; H 7,73%.		

### 6.5.15 1-Phenyl-2-phospholen Boran (16)



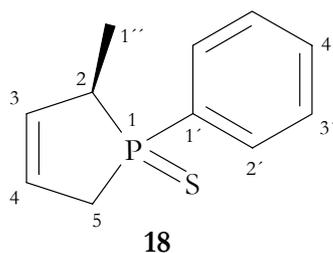
<b>Status</b>	: weißer Feststoff	$C_{10}H_{14}BP$	176,00 g mol <sup>-1</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	500,1 MHz, 40 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 7,67$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = 10,8$ Hz, 2H, H-2'); $7,49$ (m, $^5J(^{31}P, ^1H) = 1,6$ Hz, 1H, H-4'); $7,44$ (m, $^4J(^{31}P, ^1H) = 2,2$ Hz, 2H, H-3'); $6,88$ (ddt, $^3J(^{31}P, ^1H) = 32,8$ Hz, $^3J(^1H-2, ^1H-3) = 7,8$ Hz, $^3J(^1H-3, ^1H-4) = 2,7$ Hz, 1H, H-3); $6,12$ (ddt, $^2J(^{31}P, ^1H) = 31,8$ Hz, $^3J(^1H-2, ^1H-3) = 7,8$ Hz, $^3J(^1H-2, ^1H-4) = 2,3$ Hz, 1H, H-2); $2,90$ (m, 2H, H-4); $2,29$ (m, 1H, H-5); $2,12$ (m, 1H, H-5); $0,91$ (q, $^1J(^{11}B, ^1H) = 96,0$ Hz, $^2J(^{31}P, ^1H) = 12,3$ Hz, 3H, H-1'').		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	125,8 MHz, 40 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 149,8$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 9,6$ Hz, C-3); $128,8$ (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 9,8$ Hz, C-3'); $131,8$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 9,8$ Hz, C-2'); $122,8$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 51,1$ Hz, C-2); $131,4$ (d, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,4$ Hz, C-4'); $33,3$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 1,0$ Hz, C-4); $130,5$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 46,8$ Hz, C-1'); $23,8$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 38,9$ Hz, C-5).		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	202,5 MHz, 40 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 44,4$ (q, $^1J_{PB} = 54,5$ Hz, P-1).		
<b>IR</b>	ATR: [cm <sup>-1</sup> ] $\tilde{\nu} = 3063$ (w, Ph-H); 2914 (w, C-H); 2840 (w, C-H); 2370 (m); 2341 (m); 2249 (w); 1577 (w, arom. C=C); 1483 (w, arom. C=C); 1437 (m); 1413 (w); 1317 (w); 1289 (w); 1190 (w); 1134 (m); 1107 (m); 1059 (m); 1026 (w); 997 (m); 975 (m); 928 (m); 894 (w); 844 (w); 772 (w); 737 (s); 690 (s); 642 (m); 611 (m); 522 (w).		
<b>MS</b>	70 eV, RT $m/\tilde{x} = 175$ (9%, M <sup>+</sup> -H); 162 (100%, M <sup>+</sup> -BH <sub>3</sub> ); 147 (7%); 134 (12%); 108 (9%); 85 (12%); 77 (2%, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ); 65 (2%, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ).		
<b>EA</b>	ber.: C 68,24%; H 8,02%. gef.: C 68,28%; H 8,32%.		

6.5.16 2-Methyl-1-phenyl-3-phospholen-1-oxid (17)<sup>122</sup>



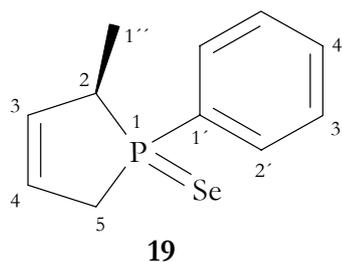
<b>Status</b>	: farblose Flüssigkeit	$C_{11}H_{13}OP$	192,20 g mol <sup>-1</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	500,1 MHz, 39 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 7,76$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = 11,4$ Hz, 2H, H-2'); $7,54$ (m, $^5J(^{31}P, ^1H) = 1,5$ Hz, 1H, H-4'); $7,48$ (m, $^4J(^{31}P, ^1H) = 2,8$ Hz, 2H, H-3'); $6,00$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = n.d.$ , 1H, H-3), isochron mit H-4; $6,00$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = n.d.$ , 1H, H-4), isochron mit H-3; $2,82$ (m, $^2J(^{31}P, ^1H) = 16,9$ Hz, 1H, H-5 (cis)); $2,77$ (m, $^2J(^{31}P, ^1H) = 6,1$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 7,5$ Hz, 1H, H-2); $2,72$ (m, $^2J(^{31}P, ^1H) = 6,0$ Hz, 1H, H-5 (trans)); $1,38$ (dd, $^3J(^{31}P, ^1H) = 15,0$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 7,5$ Hz, 3H, H-1'').		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	125,8 MHz, 39 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 135,3$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 14,4$ Hz, C-3); $125,9$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 10,8$ Hz, C-4); $133,7$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 90,2$ Hz, C-1'); $37,8$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 68,9$ Hz, C-2); $131,9$ (d, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,9$ Hz, C-4'); $33,3$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 65,7$ Hz, C-5); $129,8$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 9,4$ Hz, C-2'); $13,1$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 3,6$ Hz, C-1'). $128,7$ (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 11,5$ Hz, C-3');		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	202,5 MHz, 39 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 56,5$ (s, P-1).		
<b>IR</b>	ATR: [cm <sup>-1</sup> ] $\tilde{\nu} = 3053$ (w, Ph-H); 2967 (w, C-H); 2928 (w, C-H); 2870 (w, C-H); 1717 (w); 1613 (w); 1437 (m, arom. C=C); 1402 (w); 1311 (w); 1282 (w); 1235 (m); 1213 (m); 1181 (m, P=O); 1112 (m); 1070 (m); 1027 (w); 997 (m); 947 (w); 846 (w); 810 (w); 746 (m); 719 (m); 694 (s); 638 (m); 555 (s); 519 (w).		
<b>MS</b>	70 eV, RT $m/z = 192$ (100%, M <sup>+</sup> ); 177 (7%, M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> ); 164 (4%); 150 (1%); 141 (1%); 125 (44%); 115 (3%); 96 (3%); 91 (3%, Tropylium <sup>+</sup> ); 82 (14%); 77 (20%, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ); 68 (71); 65 (3%, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ).		
<b>EA</b>	ber.: C 68,74%; H 6,82%. gef.: C 68,79%; H 6,97%.		

### 6.5.17 2-Methyl-1-phenyl-3-phospholen-1-sulfid (18)<sup>122</sup>



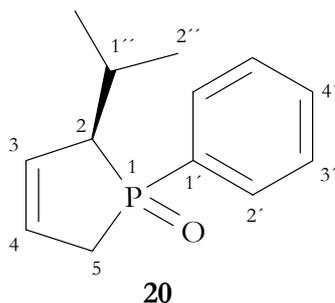
<b>Status</b>	: farblose Flüssigkeit	$C_{11}H_{13}PS$	208,26 g mol <sup>-1</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	500,1 MHz, 38 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 7,91$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = 12,1$ Hz, 2H, H-2'); $7,52$ (m, $^5J(^{31}P, ^1H) = 2,0$ Hz, 1H, H-4'); $7,46$ (m, $^4J(^{31}P, ^1H) = 2,8$ Hz, 2H, H-3'); $6,01$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) =$ n.d., 1H, H-3), isochron mit H-4; $6,01$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) =$ n.d., 1H, H-4), isochron mit H-3; $3,14$ (m, $^2J(^{31}P, ^1H) = 7,4$ Hz, 1H, H-5 (trans)); $2,98$ (m, $^2J(^{31}P, ^1H) = 6,5$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 7,4$ Hz, 1H, H-2); $2,95$ (m, $^2J(^{31}P, ^1H) = 12,5$ Hz, 1H, H-5 (cis)); $1,37$ (dd, $^3J(^{31}P, ^1H) = 18,3$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 7,4$ Hz, 3H, H-1'').		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	125,8 MHz, 38 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 135,8$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 12,5$ Hz, C-3); $126,6$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 7,9$ Hz, C-4); $133,9$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 72,2$ Hz, C-1'); $41,3$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 53,3$ Hz, C-2); $131,6$ (d, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 3,1$ Hz, C-4'); $40,8$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 53,3$ Hz, C-5); $130,1$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 10,1$ Hz, C-2'); $15,5$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 0,6$ Hz, C-1''). $128,6$ (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 11,8$ Hz, C-3');		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	202,5 MHz, 38 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 61,7$ (s, P-1).		
<b>IR</b>	ATR: [cm <sup>-1</sup> ] $\tilde{\nu} = 3050$ (w, Ph-H); 2965 (w, C-H); 2922 (w, C-H); 2864 (w, C-H); 1616 (w); 1484 (w, arom. C=C); 1435 (m, arom. C=C); 1403 (w); 1374 (w); 1340 (w); 1309 (w); 1279 (w); 1225 (w); 1107 (m); 1070 (w); 998 (w); 948 (w); 856 (w); 798 (w); 745 (m); 723 (m); 710 (m); 690 (m); 633 (m); 614 (m); 523 (m).		
<b>MS</b>	70 eV, RT $m/z = 208$ (100%, M <sup>+</sup> ); 189 (8%); 175 (33%); 162 (6%); 140 (71%); 107 (24%); 91 (4%, Tropylium <sup>+</sup> ); 82 (28%); 81 (19%); 77 (14%, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ); 67 (22%); 65 (5%, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ).		
<b>EA</b>	ber.: C 63,44%; H 6,29%. gef.: C 63,49%; H 6,73%.		

6.5.18 2-Methyl-1-phenyl-3-phospholen-1-selenid (19)<sup>123</sup>



<b>Status</b>	: farblose Flüssigkeit	$C_{11}H_{13}PSe$	255,16 g mol <sup>-1</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	: 500,1 MHz, 37 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS		
	$\delta = 7,93$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = 12,8$ Hz, 2H, H-2'); $7,50$ (m, $^5J(^{31}P, ^1H) = 2,2$ Hz, 1H, H-4'); $7,46$ (m, $^4J(^{31}P, ^1H) = 3,1$ Hz, 2H, H-3'); $5,99$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = n.d.$ , 1H, H-3), isochron mit H-4; $5,99$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = n.d.$ , 1H, H-4), isochron mit H-3; $3,32$ (m, $^2J(^{31}P, ^1H) = 7,6$ Hz, 1H, H-5 (trans)); $3,12$ (m, $^2J(^{31}P, ^1H) = 11,2$ Hz, 1H, H-5 (cis)); $3,07$ (m, $^2J(^{31}P, ^1H) = 5,6$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 7,4$ Hz, 1H, H-2); $1,37$ (dd, $^3J(^{31}P, ^1H) = 19,6$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 7,4$ Hz, 3H, H-1'').		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	: 125,8 MHz, 37 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS		
	$\delta = 135,8$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 11,5$ Hz, C-3); $127,1$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 6,5$ Hz, C-4); $132,5$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 63,8$ Hz, C-1'); $42,0$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 47,0$ Hz, C-5); $131,7$ (d, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 3,1$ Hz, C-4'); $41,5$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 46,1$ Hz, C-2); $130,7$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 10,1$ Hz, C-2'); $17,3$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 0$ Hz, C-1''). $128,6$ (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 11,5$ Hz, C-3'');		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	: 202,5 MHz, 62 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 $\mu$ l Aceton-d <sub>6</sub>		
	$\delta = 51,8$ (s, $^1J(^{77}Se, ^{31}P) = 743$ Hz, P-1).		
<b><sup>77</sup>Se-NMR</b>	: 76,3 MHz, 62 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 $\mu$ l Aceton-d <sub>6</sub>		
	$\delta = -389$ (d, $^1J(^{77}Se, ^{31}P) = 741$ Hz, Se-1'').		
<b>IR</b>	: ATR: [cm <sup>-1</sup> ]		
	$\tilde{\nu} = 3047$ (w, Ph-H); 2963 (w, C-H); 2919 (w, C-H); 2862 (w, C-H); 1616 (w); 1483 (w, arom. C=C); 1435 (m, arom. C=C); 1403 (w); 1338 (w); 1277 (w); 1186 (w); 1104 (m); 744 (m); 710 (m); 686 (s); 623 (m); 579 (m); 509 (s).		
<b>MS</b>	: 70 eV, RT		
	$m/z = 256$ (76%, M <sup>+</sup> mit <sup>80</sup> Se); 254 (38%, M <sup>+</sup> mit <sup>78</sup> Se); 188 (68%); 186 (34%); 175 (100%, M <sup>+</sup> -Se,-H); 161 (9%); 147 (6%); 128 (7%); 111 (27%); 91 (11%, Tropylium <sup>+</sup> ); 77 (11%, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ); 67 (9%); 65 (4%, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ).		
<b>HRMS</b>	: $C_{11}H_{13}P^{80}Se = M^+$	ber.: 255.9920	gef.: 255.9926
<b>EA</b>	: ber.: C 51,78%; H 5,14%.		
	: gef.: C 51,83%; H 5,37%.		

### 6.5.19 2-Isopropyl-1-phenyl-3-phospholen-1-oxid<sup>122</sup>




---

<b>Status</b>	: farblose Flüssigkeit	$C_{13}H_{17}OP$	220,25 g mol <sup>-1</sup>
---------------	------------------------	------------------	----------------------------

---

**<sup>1</sup>H-NMR :** 500,1 MHz, 43 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>

$\delta = 7,75$  (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 11,3$  Hz, 2H, H-2<sup>o</sup>);  
 $7,52$  (m,  $^5J(^{31}P, ^1H) = 1,5$  Hz, 1H, H-4<sup>o</sup>);  
 $7,47$  (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = 2,8$  Hz, 2H, H-3<sup>o</sup>);  
 $6,09$  (dddt,  $^3J(^{31}P, ^1H) = \sim 28,3$  Hz,  $^3J(^1H-3, ^1H-4) = \sim 7,7$  Hz,  
 $^3J(^1H-4, ^1H-5) = \sim 7,7$  Hz,  $^4J(^1H-2, ^1H-4) = \sim 1,9$  Hz, 1H, H-4);  
 $6,07$  (dddt,  $^3J(^{31}P, ^1H) = \sim 28,9$  Hz,  $^3J(^1H-3, ^1H-4) = \sim 7,7$  Hz,  
 $^3J(^1H-2, ^1H-3) = \sim 2,7$  Hz,  $^4J(^1H-3, ^1H-5) = \sim 1,9$  Hz, 1H, H-3);  
 $2,77$  (m,  $^2J(^{31}P, ^1H) = \sim 15,2$  Hz,  $^2J(^1H, ^1H) = \sim 18,7$  Hz,  
 $^3J(^1H-4, ^1H-5$  (cis)) =  $\sim 2,5$  Hz,  $^4J(^1H-3, ^1H-5$  (cis)) =  $\sim 1,9$  Hz,  
 $^4J(^1H-2, ^1H-5$  (cis)) =  $\sim 2,0$  Hz, 1H, H-5 (cis));  
 $2,70$  (m,  $^2J(^{31}P, ^1H) = \sim 6,5$  Hz,  $^2J(^1H, ^1H) = \sim 18,7$  Hz,  
 $^3J(^1H-4, ^1H-5$  (trans)) =  $\sim 2,9$  Hz,  $^4J(^1H-3, ^1H-5$  (trans)) =  $\sim 1,9$  Hz,  
 $^4J(^1H-2, ^1H-5$  (trans)) =  $\sim 1,0$  Hz, 1H, H-5 (trans));  
 $2,53$  (m,  $^2J(^{31}P, ^1H) = \sim 6,5$  Hz,  $^3J(^1H-2, ^1H-1'') = \sim 6,7$  Hz,  
 $^2J(^1H, ^1H) = \sim 18,7$  Hz,  $^3J(^1H-2, ^1H-3) = \sim 2,6$  Hz,  
 $^4J(^1H-2, ^1H-4) = \sim 1,9$  Hz,  $^4J(^1H-2, ^1H-5$  (cis)) =  $\sim 2,1$  Hz,  
 $^4J(^1H-2, ^1H-5$  (trans)) =  $\sim 1,0$  Hz, 1H, H-2);  
 $2,31$  (ddsept,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 11,0$  Hz,  $^3J(^1H-1'', ^1H-2) = 6,9$  Hz,  
 $^3J(^1H-1'', ^1H-2'') = 6,9$  Hz, 1H, H-1'');  
 $1,10$  (d,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0$  Hz,  $^3J(^1H-1'', ^1H-2'') = 6,9$  Hz, 3H, H-2a'');  
 $1,10$  (d,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0$  Hz,  $^3J(^1H-1'', ^1H-2'') = 6,7$  Hz, 3H, H-2b'').

**<sup>13</sup>C-NMR :** 125,8 MHz, 23 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>

$\delta = 134,8$  (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 89,7$  Hz, C-1<sup>o</sup>);  
 $131,9$  (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 15,1$  Hz, C-3);  
 $131,7$  (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,9$  Hz, C-4<sup>o</sup>);  
 $129,6$  (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 9,4$  Hz, C-2<sup>o</sup>);  
 $128,6$  (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 11,5$  Hz, C-3<sup>o</sup>);  
 $127,4$  (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 11,0$  Hz, C-4);  
 $50,4$  (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 67,6$  Hz, C-2);  
 $34,1$  (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 66,0$  Hz, C-5);  
 $28,4$  (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 2,4$  Hz, C-1'');  
 $22,3$  (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 7,0$  Hz, C-2a'');  
 $20,5$  (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 6,7$  Hz, C-2b'').

**<sup>31</sup>P-NMR** : 202,5 MHz, 43 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
δ = 55,4 (s, P-1).

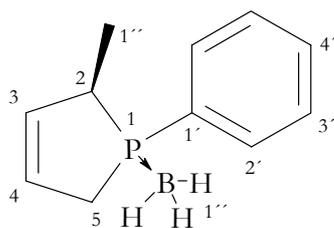
**IR** : ATR: [cm<sup>-1</sup>]  
ν̃ = 3049 (w, Ph-H); 2957 (m, C-H); 2870 (w, C-H); 1613 (w); 1469 (w, arom. C=C); 1437 (m, arom. C=C); 1403 (w); 1384 (w); 1366 (w); 1312 (w); 1231 (m); 1186 (s, P=O); 1112 (m); 1069 (m); 1027 (w); 999 (w); 954 (w); 931 (w); 852 (m); 745 (m); 732 (m); 694 (s); 650 (s); 586 (m); 586 (s); 513 (w).

**MS** : 70 eV, RT  
m/z = 220 (6%, M<sup>+</sup>); 205 (8%, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>); 178 (100%); 162 (3%); 150 (4%); 129 (4%); 95 (7%); 81 (9%); 77 (4%, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>); 65 (5%, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**EA** : ber.: C 70,89%; H 7,78%.  
gef.: C 70,91%; H 7,95%.

---

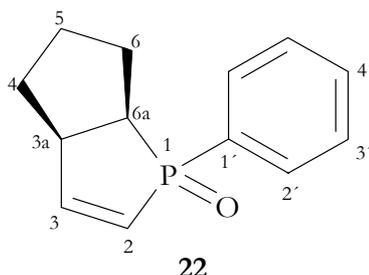
### 6.5.20 2-Methyl-1-phenyl-3-phospholen Boran (21)



21

<b>Status</b>	: weißer Feststoff	$C_{11}H_{17}BP$	190,03 g mol <sup>-1</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	500,1 MHz, 22 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 7,75$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = 10,3$ Hz, 2H, H-2'); $7,49$ (m, $^5J(^{31}P, ^1H) = 1,5$ Hz, 1H, H-4'); $7,43$ (m, $^4J(^{31}P, ^1H) = 2,1$ Hz, 2H, H-3'); $5,96$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = \sim 20,2$ Hz, 1H, H-3), isochron mit H-4; $5,96$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = \sim 20,2$ Hz, 1H, H-4), isochron mit H-3; $3,04$ (m, $^2J(^{31}P, ^1H) = \sim 7,6$ Hz, $^3J(^1H-1'', ^1H-2) = 7,4$ Hz, 1H, H-2); $2,92$ (m, $^2J(^{31}P, ^1H) = < 3,0$ Hz, $^2J(^1H, ^1H) = \sim 18,3$ Hz, 1H, H-5 (trans)); $2,82$ (m, $^2J(^{31}P, ^1H) = \sim 9,3$ Hz, $^2J(^1H, ^1H) = \sim 18,3$ Hz, 1H, H-5 (cis)); $1,37$ (dd, $^3J(^{31}P, ^1H) = 16,6$ Hz, $^3J(^1H-1'', ^1H-2) = 7,4$ Hz, 3H, H-1''); $0,70$ (q, $^1J(^{11}B, ^1H) = 97,1$ Hz, $^2J(^{31}P, ^1H) = 13,0$ Hz, 3H, H-1'').		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	125,8 MHz, 22 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 136,1$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 4,8$ Hz, C-3/4); $126,8$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 1,0$ Hz, C-3/4); $131,7$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 48,2$ Hz, C-1'); $39,8$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 34,8$ Hz, C-2); $131,4$ (d, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,4$ Hz, C-4'); $33,0$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 35,8$ Hz, C-5); $131,2$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 8,9$ Hz, C-2'); $16,1$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 5,0$ Hz, C-1''); $128,8$ (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 9,6$ Hz, C-3');		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	202,5 MHz, 22 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 33,3$ (q, $^1J_{PB} = 53,3$ Hz, P-1).		
<b>IR</b>	ATR: [cm <sup>-1</sup> ] $\tilde{\nu} = 3053$ (w, Ph-H); 2967 (w, C-H); 2927 (w, C-H); 2870 (w, C-H); 2369 (m); 2339 (m); 2251 (w); 1620 (w); 1486 (w, arom. C=C); 1450 (w); 1436 (m); 1409 (w); 1378 (w); 1338 (w); 1231 (w); 1209 (w); 1133 (m); 1112 (m); 1062 (m); 999 (m); 945 (w); 899 (w); 865 (w); 808 (w); 740 (m); 691 (s); 637 (m); 611 (m); 557 (w).		
<b>MS</b>	70 eV, RT $m/z = 190$ (23%, M <sup>+</sup> ); 176 (100%, M <sup>+</sup> -BH <sub>3</sub> ); 161 (30%, M <sup>+</sup> -BH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> ); 147 (5%); 133 (7%); 119 (5%); 107 (14%); 99 (7%); 91 (5%, Tropylium <sup>+</sup> ); 89 (6%); 83 (6%); 77 (5%, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ); 67 (5%); 65 (3%, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ).		
<b>EA</b>	ber.: C 69,53%; H 8,49%. gef.: C 69,83%; H 9,06%.		

6.5.21 2-Phenyl-2-phosphabicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-oxid (**22**)<sup>122</sup>



<b>Status</b>	weißer Feststoff	$C_{13}H_{15}OP$	$218,24 \text{ g mol}^{-1}$
---------------	------------------	------------------	-----------------------------

**<sup>1</sup>H-NMR** : 500,1 MHz, 48 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>

$\delta = 7,64$  (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 11,8 \text{ Hz}$ , 2H, H-2);  
 $7,48$  (m,  $^5J(^{31}P, ^1H) = 1,7 \text{ Hz}$ , 1H, H-4');  
 $7,43$  (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = 2,7 \text{ Hz}$ , 2H, H-3');  
 $6,92$  (ddd,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 43,9 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-2, ^1H-3) = 8,2 \text{ Hz}$ ,  
 $^3J(^1H-3, ^1H-3a) = 7,4 \text{ Hz}$ , 1H, H-3);  
 $6,20$  (ddd,  $^2J(^{31}P, ^1H) = 23,9 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-2, ^1H-3) = 8,2 \text{ Hz}$ ,  
 $^4J(^1H-2, ^1H-3a) = 2,2 \text{ Hz}$ , 1H, H-2);  
 $3,47$  (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = \sim 9,3 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-3a, ^1H-6a) = \sim 10,2 \text{ Hz}$ ,  
 $^3J(^1H-3a, ^1H-4 \text{ (cis)}) = \sim 11,8 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-3a, ^1H-3) = \sim 2,7 \text{ Hz}$ ,  
 $^3J(^1H-3a, ^1H-2) = \sim 2,2 \text{ Hz}$ , 1H, H-3a);  
 $2,49$  (m,  $^2J(^{31}P, ^1H) = 2,9 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-6a, ^1H-6 \text{ (trans)}) = 8,0 \text{ Hz}$ ,  
 $^3J(^1H-6a, ^1H-3a) = 10,2 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1H-6a, ^1H-6 \text{ (cis)}) = 4,1 \text{ Hz}$ , 1H, H-6a);  
 $2,38$  (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 15,2 \text{ Hz}$ , 1H, H-6 (cis));  
 $1,87$  (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0 \text{ Hz}$ , 1H, H-4 (cis));  
 $1,78$  (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = \text{n.d.}$ , 1H, H-6 (trans));  
 $1,70$  (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \text{n.d.}$ , 1H, H-4 (trans));  
 $\sim 1,67$  (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \text{n.d.}$ , 1H, H-5 (cis));  
 $\sim 1,65$  (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0 \text{ Hz}$ , 1H, H-5 (trans)).

**<sup>13</sup>C-NMR** : 125,8 MHz, 48 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>

$\delta = 154,9$  (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 25,4 \text{ Hz}$ , C-3);  
 $134,3$  (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 96,5 \text{ Hz}$ , C-1');  
 $131,5$  (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,9 \text{ Hz}$ , C-4');  
 $130,3$  (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 10,3 \text{ Hz}$ , C-2');  
 $128,5$  (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 11,8 \text{ Hz}$ , C-3');  
 $125,8$  (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 90,9 \text{ Hz}$ , C-2);  
 $50,0$  (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 12,2 \text{ Hz}$ , C-3a);  
 $39,2$  (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 71,5 \text{ Hz}$ , C-6a);  
 $32,8$  (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 1,0 \text{ Hz}$ , C-4);  
 $26,3$  (d,  $^nJ(^{31}P, ^{13}C) = 2,6 \text{ Hz}$ , C-5/6)<sup>a</sup>);  
 $26,3$  (d,  $^nJ(^{31}P, ^{13}C) = 4,3 \text{ Hz}$ , C-5/6)<sup>a</sup>).

**<sup>31</sup>P-NMR** : 202,5 MHz, 48 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>

$\delta = 61,2$  (s, P-1).

**IR** : ATR: [cm<sup>-1</sup>]  
 $\tilde{\nu}$  = 3059 (w, Ph-H); 3026 (w, Ph-H); 2961 (m, C-H); 2902 (m, C-H); 2866 (m, C-H); 1577 (m, arom. C=C); 1438 (m, arom. C=C); 1331 (m); 1310 (w); 1286 (w); 1185 (s, P=O); 1112 (m); 1065 (m); 1015 (m); 999 (w); 935 (m); 895 (m); 867 (w); 832 (m); 801 (m); 769 (m); 745 (m); 724 (s); 712 (m); 692 (s); 670 (m); 612 (m); 579 (m); 542 (w); 518 (s).

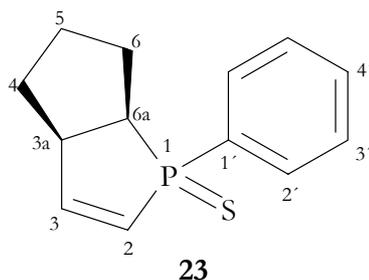
**MS** : 70 eV, RT  
 $m/z$  = 218 (53%, M<sup>+</sup>); 203 (3%); 190 (20%); 177 (100%, M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>); 165 (1%); 152 (3%); 141 (3%, M<sup>+</sup>-Phenyl); 125 (13%); 115 (4%); 100 (5%); 91 (9%, Tropylium<sup>+</sup>); 77 (12%, Phenyl<sup>+</sup>); 65 (4%, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**EA** : ber.: C 71,55%; H 6,93%.  
gef.: C 71,59%; H 7,16%.

---

a) Die C-5 und C-6 Signale können gegeneinander vertauscht sein.

6.5.22 2-Phenyl-2-phosphabicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-sulfid (23)<sup>122</sup>



<b>Status</b>	: farblose Flüssigkeit	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> PS	234,30 g mol <sup>-1</sup>
---------------	------------------------	------------------------------------	----------------------------

**<sup>1</sup>H-NMR** : 500,1 MHz, 40 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>

$\delta = 7,82$  (m,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 13,3$  Hz, 2H, H-2');  
 $7,47$  (m,  $^5J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 2,1$  Hz, 1H, H-4');  
 $7,45$  (m,  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 2,6$  Hz, 2H, H-3');  
 $6,76$  (ddd,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 44,7$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-2, ^1\text{H}-3) = 7,8$  Hz,  
 $^3J(^1\text{H}-3, ^1\text{H}-3a) = 2,7$  Hz, 1H, H-3);  
 $6,09$  (ddd,  $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 27,7$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-2, ^1\text{H}-3) = 7,8$  Hz,  
 $^4J(^1\text{H}-2, ^1\text{H}-3a) = 2,3$  Hz, 1H, H-2);  
 $3,68$  (m,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 8,9$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-3a, ^1\text{H}-6a) = \sim 8,2$  Hz,  
 $^3J(^1\text{H}-3a, ^1\text{H}-4$  (cis)) = 2-3 Hz,  $^3J(^1\text{H}-3a, ^1\text{H}-4$  (trans)) = 8-9 Hz,  
 $^3J(^1\text{H}-3a, ^1\text{H}-3) = 2-3$  Hz,  $^4J(^1\text{H}-3a, ^1\text{H}-2) = 2-3$  Hz, 1H, H-3a);  
 $2,64$  (m,  $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 3,0$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-6a, ^1\text{H}-6$  (trans)) =  $\sim 9,9$  Hz,  
 $^3J(^1\text{H}-6a, ^1\text{H}-3a) = \sim 8,2$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-6a, ^1\text{H}-6$  (cis)) = 3,8 Hz, 1H, H-6a);  
 $2,49$  (m,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = \sim 19,7$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 13-14$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-6$  (cis),  $^1\text{H}-6a) =$   
 $3,8$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-6$  (cis),  $^1\text{H}-5$  (trans)) =  $\sim 5,2$  Hz, 1H, H-6 (cis));  
 $\sim 1,89$  (m,  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = \sim 0$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = \sim 11,8$  Hz,  
 $^3J(^1\text{H}-4$  (cis),  $^1\text{H}-5$  (cis)) =  $\sim 9,1$  Hz,  
 $^3J(^1\text{H}-4$  (cis),  $^1\text{H}-5$  (trans)) =  $\sim 6,0$  Hz, 1H, H-4 (cis));  
 $\sim 1,81$  (m,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = \sim 22,8$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = \sim 13,2$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-6$  (trans),  
 $^1\text{H}-6a) = \sim 9,7$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-6$  (trans),  $^1\text{H}-5$  (trans)) =  $\sim 9,7$  Hz,  
 $^3J(^1\text{H}-6$  (trans),  $^1\text{H}-5$  (cis)) =  $\sim 6,0$  Hz, 1H, H-6 (trans));  
 $\sim 1,69$  (m,  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = \text{n.d.}$ , 1H, H-4 (trans));  
 $\sim 1,67$  (m,  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = \sim 0$  Hz, 1H, H-5 (cis));  
 $\sim 1,61$  (m,  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = \sim 0$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = \sim 12,4$  Hz,  
 $^3J(^1\text{H}-5$  (trans),  $^1\text{H}-6$  (cis)) =  $\sim 6,0$  Hz,  
 $^3J(^1\text{H}-5$  (trans),  $^1\text{H}-6$  (trans)) =  $\sim 9,9$  Hz, 1H, H-5 (trans)).

**<sup>13</sup>C-NMR** : 125,8 MHz, 40 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>

$\delta = 152,2$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 21,4$  Hz, C-3);  
 $134,1$  (d,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 76,5$  Hz, C-1');  
 $131,3$  (d,  $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2,9$  Hz, C-4');  
 $130,6$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 11,0$  Hz, C-2');  
 $128,5$  (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 12,2$  Hz, C-3');  
 $127,0$  (d,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 75,8$  Hz, C-2);  
 $52,2$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 10,3$  Hz, C-3a);  
 $42,6$  (d,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 54,0$  Hz, C-6a);  
 $32,8$  (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 0,5$  Hz, C-4);  
 $28,8$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = \sim 0$  Hz, C-6);  
 $26,1$  (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3,4$  Hz, C-5).

**<sup>31</sup>P-NMR** : 202,5 MHz, 40 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
δ = 73,8 (s, P-1).

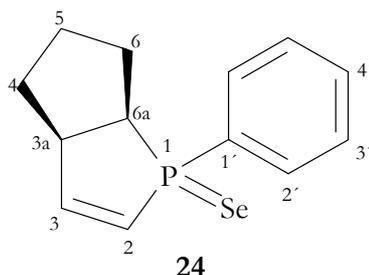
**IR** : ATR: [cm<sup>-1</sup>]  
ν̃ = 3050 (w, Ph-H); 2948 (w, C-H); 2863 (w, C-H); 1579 (m, arom. C=C);  
1481 (w, arom. C=C); 1465 (w); 1435 (m); 1327 (w); 1307 (w); 1285 (w);  
1181 (w); 1158 (w); 1102 (m); 1062 (w); 1027 (w); 998 (w); 964 (w); 933  
(w); 892 (w); 863 (w); 824 (w); 767 (m); 742 (m); 714 (s); 690 (s); 625 (m);  
614 (m); 590 (m); 572 (m); 526 (w).

**MS** : 70 eV, RT  
m/z = 234 (100%, M<sup>+</sup>); 219 (2%); 201 (23%); 193 (34%, M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>); 173 (11%);  
161 (9%); 141 (7%); 133 (8%); 128 (8%); 109 (12%); 93 (61%); 91 (18%,  
Tropylium<sup>+</sup>); 79 (12%); 77 (11%, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>); 65 (6%, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**EA** : ber.: C 66,64%; H 6,45%.  
gef.: C 66,70%; H 6,84%.

---

6.5.23 2-Phenyl-2-phosphabicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-selenid (24)<sup>123</sup>



<b>Status</b>	gelbe Flüssigkeit	$C_{13}H_{15}PSe$	281,20 g mol <sup>-1</sup>
---------------	-------------------	-------------------	----------------------------

**<sup>1</sup>H-NMR :** 500,1 MHz, 51 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta = 7,85$  (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 10,5$  Hz, 2H, H-2);  
 $7,46$  (m,  $^5J(^{31}P, ^1H) = 2,6$  Hz, 1H, H-3');  
 $7,45$  (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = 2,5$  Hz, 2H, H-4');  
 $6,72$  (ddd,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 44,3$  Hz,  $^3J(^1H-2, ^1H-3) = 7,7$  Hz,  
 $^3J(^1H-3, ^1H-3a) = 2,7$  Hz, 1H, H-3);  
 $6,13$  (ddd,  $^2J(^{31}P, ^1H) = 29,3$  Hz,  $^3J(^1H-2, ^1H-3) = 7,7$  Hz,  
 $^4J(^1H-2, ^1H-3a) = 2,3$  Hz, 1H, H-2);  
 $3,82$  (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 8,5$  Hz,  $^3J(^1H-3a, ^1H-6a) = \sim 8,3$  Hz,  
 $^3J(^1H-3a, ^1H-4$  (trans)) =  $\sim 8,3$  Hz,  $^3J(^1H-3a, ^1H-3) = 2,5-3$  Hz,  
 $^4J(^1H-3a, ^1H-2) = 2,5-3$  Hz, 1H, H-3a);  
 $2,70$  (m,  $^2J(^{31}P, ^1H) = 2,2$  Hz,  $^3J(^1H-6a, ^1H-6$  (trans)) = 9,9 Hz,  
 $^3J(^1H-6a, ^1H-3a) = 9,0$  Hz,  $^3J(^1H-6a, ^1H-6$  (cis)) = 3,8 Hz, 1H, H-6a);  
 $2,49$  (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) =$  n.d., 1H, H-6 (cis));  
 $\sim 1,91$  (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0$  Hz,  $^2J(^1H, ^1H) = \sim 12,4$  Hz,  $^3J(^1H-4$  (cis),  $^1H-5$   
(cis)) =  $\sim 9,5$  Hz,  $^3J(^1H-4$  (cis),  $^1H-5$  (trans)) =  $\sim 6,3$  Hz, 1H, H-4 (cis));  
 $\sim 1,83$  (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = \sim 23,3$  Hz,  $^2J(^1H, ^1H) = \sim 13,2$  Hz,  $^3J(^1H-6$  (trans),  
 $^1H-6a) = \sim 9,6$  Hz,  $^3J(^1H-6$  (trans),  $^1H-5$  (trans)) =  $\sim 9,6$  Hz,  
 $^3J(^1H-6$  (trans),  $^1H-5$  (cis)) =  $\sim 6,3$  Hz, 1H, H-6 (trans));  
 $\sim 1,69$  (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0$  Hz, 1H, H-4 (trans));  
 $\sim 1,66$  (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0$  Hz, 1H, H-5 (cis));  
 $\sim 1,62$  (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0$  Hz,  $^2J(^1H, ^1H) = \sim 12,6$  Hz,  $^3J(^1H-5$  (trans),  $^1H-6$   
(cis)) =  $\sim 6,3$  Hz,  $^3J(^1H-5$  (trans),  $^1H-6$  (trans)) =  $\sim 9,7$  Hz,  
1H, H-5 (trans)).

**<sup>13</sup>C-NMR :** 125,8 MHz, 51 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>

$\delta = 152,2$  (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 19,4$  Hz, C-3);  
 $132,8$  (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 67,9$  Hz, C-1');  
 $131,4$  (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 3,1$  Hz, C-4');  
 $131,2$  (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 11,0$  Hz, C-2');  
 $128,5$  (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 12,2$  Hz, C-3');  
 $126,3$  (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 68,1$  Hz, C-2);  
 $52,7$  (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 9,4$  Hz, C-3a);  
 $42,3$  (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 47,0$  Hz, C-6a);  
 $32,4$  (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 0$  Hz, C-4);  
 $30,7$  (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 1,2$  Hz, C-6);  
 $26,0$  (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 3,4$  Hz, C-5).

**<sup>31</sup>P-NMR** : 202,5 MHz, 51 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
δ = 65,9 (s, <sup>1</sup>J(<sup>77</sup>Se, <sup>31</sup>P) = 725 Hz, P-1).

**<sup>77</sup>Se-NMR**: 76,3 MHz, 51 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
δ = -344 (d, <sup>1</sup>J(<sup>77</sup>Se, <sup>31</sup>P) = 724 Hz, Se-1<sup>''</sup>).

**IR** : ATR: [cm<sup>-1</sup>]  
ν̃ = 3048 (w, Ph-H); 2947 (m, C-H); 2862 (w, C-H); 1576 (m, arom. C=C);  
1479 (w, arom. C=C); 1435 (m); 1327 (w); 1306 (w); 1283 (w); 1181 (w);  
1158 (w); 1121 (w); 1096 (m); 1063 (w); 1026 (w); 997 (w); 964 (w); 932  
(w); 891 (w); 864 (w); 822 (w); 799 (w); 764 (w); 744 (s); 714 (s); 689 (s);  
673 (s); 609 (m); 574 (m); 535 (s).

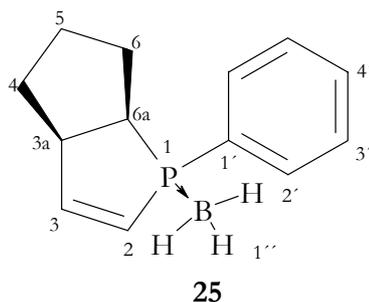
**MS** : 70 eV, RT  
m/z = 283 (57%, M<sup>+</sup>+1 mit <sup>80</sup>Se); 281 (35%, M<sup>+</sup>+1 mit <sup>78</sup>Se); 202 (67%, M<sup>+</sup>-Se);  
201 (100%, M<sup>+</sup>-Se,-H); 173 (12%); 161 (41%, M<sup>+</sup>-Se,-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>); 133 (14%);  
128 (15%); 115 (10%); 111 (11%); 109 (25%); 107 (21%); 97 (19%); 93  
(59%); 91 (35%, Tropylium<sup>+</sup>); 79 (11%); 77 (11%, Phenyl<sup>+</sup>).

**HRMS** : C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>P<sup>80</sup>Se = M<sup>+</sup> ber.: 282.0077 gef.: 282.0087

**EA** : ber.: C 55,53%; H 5,38%.  
gef.: C 55,55%; H 5,79%.

---

### 6.5.24 2-Phenyl-2-phosphabicyclo[3.3.0]oct-3-en Boran (25)




---

<b>Status</b>	: weißer Feststoff	$C_{13}H_{18}BP$	216,07 g mol <sup>-1</sup>
---------------	--------------------	------------------	----------------------------

---

**<sup>1</sup>H-NMR** : 500,1 MHz, 47 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>

$\delta$  = 7,66 (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 10,6$  Hz, 2H, H-2<sup>o</sup>);  
7,46 (m,  $^5J(^{31}P, ^1H) = 1,7$  Hz, 1H, H-4<sup>o</sup>);  
7,42 (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = 2,1$  Hz, 2H, H-3<sup>o</sup>);  
6,70 (ddd,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 32,8$  Hz,  $^3J(^1H-2, ^1H-3) = 7,7$  Hz,  
 $^3J(^1H-3, ^1H-3a) = 2,5$  Hz, 1H, H-3);  
5,97 (ddd,  $^2J(^{31}P, ^1H) = 30,7$  Hz,  $^3J(^1H-2, ^1H-3) = 7,7$  Hz,  
 $^4J(^1H-2, ^1H-3a) = 2,5$  Hz, 1H, H-3);  
3,75 (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = \sim 2,5$  Hz,  $^3J(^1H-3a, ^1H-6a) = \sim 8,2$  Hz,  
 $^3J(^1H-3a, ^1H-4$  (cis)) =  $\sim 8,3$  Hz,  $^3J(^1H-3a, ^1H-3) = \sim 3,0$  Hz,  
 $^3J(^1H-3a, ^1H-2) = \sim 2,5$  Hz, 1H, H-3a);  
2,62 (m,  $^2J(^{31}P, ^1H) = 6,5$  Hz,  $^3J(^1H-6a, ^1H-6$  (trans)) = 9,9 Hz,  
 $^3J(^1H-6a, ^1H-3a) = 8,2$  Hz,  $^3J(^1H-6a, ^1H-6$  (cis)) = 4,7 Hz, 1H, H-6a);  
2,24 (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 15,9$  Hz, 1H, H-6 (cis));  
1,83 (m, 2H, H-4 (cis) und H-6 (trans));  
1,62 (m, 3H, H-4 (trans), H-5 (cis) und H-5 (trans));  
0,84 (dq,  $^1J(^{11}B, ^1H) = 96,8$  Hz,  $^2J(^{31}P, ^1H-1'') = \sim 12,8$  Hz, 3H, H-1'').

**<sup>13</sup>C-NMR** : 125,8 MHz, 47 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>

$\delta$  = 153,6 (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 9,6$  Hz, C-3);  
131,6 (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 9,4$  Hz, C-2<sup>o</sup>);  
131,6 (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 48,7$  Hz, C-1<sup>o</sup>);  
131,1 (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,4$  Hz, C-4<sup>o</sup>);  
127,7 (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 9,6$  Hz, C-3<sup>o</sup>);  
122,2 (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 49,7$  Hz, C-2);  
53,6 (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 2,9$  Hz, C-3a);  
39,9 (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 37,4$  Hz, C-6a);  
31,9 (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 2,2$  Hz, C-4);  
29,0 (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 6,2$  Hz, C-6);  
26,1 (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 3,4$  Hz, C-5).

**<sup>31</sup>P-NMR** : 202,5 MHz, 40 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>

$\delta$  = 55,2 (q,  $^1J_{PB} = 54,7$  Hz, P-1).

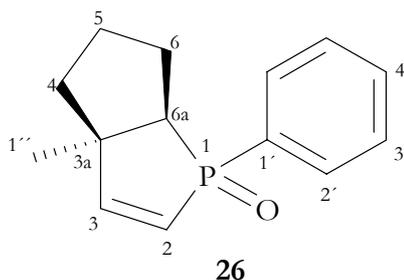
**IR** : ATR: [cm<sup>-1</sup>]  
 $\tilde{\nu}$  = 3055 (w, Ph-H); 3011 (w, Ph-H); 2952 (m, C-H); 2866 (m, C-H); 2374 (s); 2337 (m); 2250 (w); 1582 (m, arom. C=C); 1485 (w, arom. C=C); 1436 (m); 1330 (w); 1310 (w); 1288 (w); 1130 (m); 1107 (m); 1055 (s); 999 (m); 933 (w); 893 (w); 863 (w); 829 (m); 803 (w); 770 (m); 740 (s); 692 (s); 677 (s); 625 (m); 614 (m); 582 (m); 571 (s).

**MS** : 70 eV, RT  
 $m/z$  = 215 (3%, M<sup>+</sup>-H); 213 (6%); 203 (15%); 202 (100%, M<sup>+</sup>-BH<sub>3</sub>); 173 (6%); 161 (34%, M<sup>+</sup>-BH<sub>3</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>); 133 (6%); 109 (5%); 97 (6%); 91 (7%, Tropylium<sup>+</sup>); 77 (5%, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>); 65 (2%, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**EA** : ber.: C 72,26%; H 8,40%.  
gef.: C 72,30%; H 8,74%.

---

6.5.25 5-Methyl-2-phenyl-2-phosphabicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-oxid (26)<sup>122</sup>



<b>Status</b>	: farbloses Öl	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> OP	232,26 g mol <sup>-1</sup>
---------------	----------------	------------------------------------	----------------------------

**<sup>1</sup>H-NMR** : 500,1 MHz, 42 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>

$\delta = 7,67$  (m,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 11,9$  Hz, 2H, H-2');  
 $7,51$  (m,  $^5J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = \sim 1,5$  Hz, 1H, H-4');  
 $7,47$  (m,  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 2,6$  Hz, 2H, H-3');  
 $6,84$  (m,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 45,6$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-2, ^1\text{H}-3) = 8,1$  Hz, 1H, H-3);  
 $6,11$  (m,  $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 23,1$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-2, ^1\text{H}-3) = 8,1$  Hz, 1H, H-2);  
 $2,40$  (m,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = \sim 15,0$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 12,9$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-6$  (cis),  $^1\text{H}-6a) = \sim 3,0$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-6$  (cis),  $^1\text{H}-5$  (trans)) = 3-3,5 Hz, 1H, H-6 (cis));  
 $2,04$  (m,  $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 2,3$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-6a, ^1\text{H}-6$  (trans)) =  $\sim 10,2$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-6a, ^1\text{H}-6$  (cis)) = 2,9 Hz, 1H, H-6a);  
 $\sim 1,86$  (m,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = \sim 10,2$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = \sim 12,9$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-6$  (trans),  $^1\text{H}-6a) = \sim 10,3$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-6$  (trans),  $^1\text{H}-5$  (trans)) =  $\sim 10,3$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-6$  (trans),  $^1\text{H}-5$  (cis)) =  $\sim 6,0$  Hz, 1H, H-6 (trans));  
 $\sim 1,79$  (m,  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = \sim 0$  Hz, 1H, H-4 (cis));  
 $\sim 1,75$  (m,  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = \sim 3,3$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 12,1$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-5$  (cis),  $^1\text{H}-4$  (trans)) =  $\sim 6,0$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-5$  (cis),  $^1\text{H}-6$  (trans)) =  $\sim 6,0$  Hz,  $^1\text{H}, \text{H}-5$  (cis));  
 $1,68$  (m,  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = \sim 0$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 12,1$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-5$  (trans),  $^1\text{H}-4$  (trans)) =  $\sim 10,2$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-5$  (trans),  $^1\text{H}-6$  (cis)) = 3-3,5 Hz,  $^3J(^1\text{H}-5$  (trans),  $^1\text{H}-6$  (trans)) =  $\sim 10,3$  Hz, 1H, H-5 (trans));  
 $1,57$  (m,  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = \sim 0$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = \sim 11,8$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-4$  (trans),  $^1\text{H}-5$  (trans)) =  $\sim 10,4$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-4$  (trans),  $^1\text{H}-5$  (cis)) =  $\sim 6,0$  Hz,  $^1\text{H}, \text{H}-4$  (trans));  
 $1,36$  (m,  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = \sim 0$  Hz, 1H, H-1'').

**<sup>13</sup>C-NMR** : 125,8 MHz, 42 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>

$\delta = 160,5$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 24,0$  Hz, C-3);  
 $134,3$  (d,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 96,0$  Hz, C-1');  
 $131,6$  (d,  $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2,9$  Hz, C-4');  
 $130,4$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 10,3$  Hz, C-2');  
 $128,6$  (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 11,8$  Hz, C-3');  
 $123,2$  (d,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 89,5$  Hz, C-2);  
 $56,9$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 12,5$  Hz, C-3a);  
 $46,2$  (d,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 70,3$  Hz, C-6a);  
 $40,9$  (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = \sim 0$  Hz, C-4);  
 $27,3$  (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 4,8$  Hz, C-1'');  
 $27,0$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2,9$  Hz, C-6);  
 $26,7$  (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2,2$  Hz, C-5).

**<sup>31</sup>P-NMR** : 202,5 MHz, 42 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
δ = 63,3 (s, P-1).

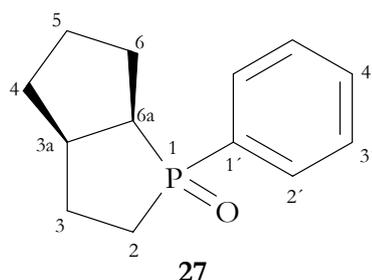
**IR** : ATR: [cm<sup>-1</sup>]  
ν̄ = 3053 (w, Ph-H); 2951 (m, C-H); 2863 (w, C-H); 1582 (w, arom. C=C);  
1482 (w, arom. C=C); 1436 (m); 1375 (w); 1330 (w); 1309 (w); 1239 (w);  
1183 (s, P=O); 1111 (s); 1068 (m); 1026 (w); 998 (w); 981 (w); 929 (w); 858  
(w); 825 (m); 795 (w); 746 (s); 717 (s); 694 (s); 641 (w); 612 (m); 589 (w);  
566 (m); 548 (w); 528 (s).

**MS** : 70 eV, RT  
m/z = 232 (39%, M<sup>+</sup>); 217 (7%, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>); 204 (20%); 192 (14%); 191 (100%);  
177 (4%); 161 (2%); 152 (4%); 149 (9%); 140 (4%); 128 (4%); 125 (7%);  
109 (8%); 93 (8%); 91 (10%, Tropylium<sup>+</sup>); 86 (31%); 84 (46%); 79 (8%);  
77 (10%, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>); 65 (4%, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**EA** : ber.: C 72,40%; H 7,38%.  
gef.: C 72,56%; H 7,65%.

---

6.5.26 2-Phenyl-2-phosphabicyclo[3.3.0]octan-2-oxid (27)<sup>122</sup>



<b>Status</b>	: farbloses Öl	$C_{13}H_{17}OP$	220,25 g mol <sup>-1</sup>
---------------	----------------	------------------	----------------------------

**<sup>1</sup>H-NMR** : 500,1 MHz, 40 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  = 7,74 (m, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 11,1 Hz, 2H, H-2<sup>o</sup>);  
 7,52 (m, <sup>5</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = ~1,5 Hz, 1H, H-4<sup>o</sup>);  
 7,48 (m, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 2,6 Hz, 2H, H-3<sup>o</sup>);  
 2,80 (m, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 11,8 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-3a, <sup>1</sup>H-6a) = 9,6 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-3a, <sup>1</sup>H-3 (trans)) = ~12,6 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-3a, <sup>1</sup>H-4 (cis)) = 6,9 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-3a, <sup>1</sup>H-3 (cis)) = 6,9 Hz, 1H, H-3a);  
 2,48 (m, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 2,6 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-6a, <sup>1</sup>H-6 (trans)) = 9,6 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-6a, <sup>1</sup>H-3a) = 9,6 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-6a, <sup>1</sup>H-6 (cis)) = 6,0 Hz, 1H, H-6a);  
 2,27 (m, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 16,9 Hz, 1H, H-6 (cis));  
 2,11 (m, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 14,8 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-2, <sup>1</sup>H-3) = ~7,0 Hz, 1H, H-2);  
 2,04 (m, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = ~7,0 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = ~13,5 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-3 (trans), <sup>1</sup>H-2 (cis)) = ~6,6 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-3 (trans), <sup>1</sup>H-3a) = ~12,6 Hz, 1H, H-3 (trans));  
 1,93 (m, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = ~6,3 Hz, 1H, H-2 (trans));  
 1,89-1,80 (m, 4H, H-3 (cis), H-4 (cis), H-5 (cis) und H-6 (trans));  
 1,69 (m, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = ~0 Hz, 1H, H-5 (trans));  
 1,55 (m, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = ~0 Hz, 1H, H-4 (trans)).

**<sup>13</sup>C-NMR** : 125,8 MHz, 40 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  = 134,3 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 88,3 Hz, C-1<sup>o</sup>);  
 131,5 (d, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 2,6 Hz, C-4<sup>o</sup>);  
 130,1 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 9,4 Hz, C-3<sup>o</sup>);  
 128,6 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 11,3 Hz, C-2<sup>o</sup>);  
 45,3 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 9,8 Hz, C-3a);  
 41,3 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 68,6 Hz, C-6a);  
 33,4 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 3,8 Hz, C-4);  
 29,2 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 65,7 Hz, C-2);  
 27,7 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 10,1 Hz, C-3);  
 27,2 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 5,0 Hz, C-5);  
 25,8 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 2,9 Hz, C-6).

**<sup>31</sup>P-NMR** : 202,5 MHz, 40 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  = 61,7 (s, P-1).

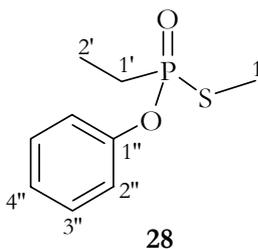
**IR** : ATR: [cm<sup>-1</sup>]  
 $\tilde{\nu}$  = 3057 (w, Ph-H); 2949 (m, C-H); 2916 (m, C-H); 2861 (m, C-H); 1437 (m, arom. C=C); 1407 (w); 1263 (w); 1182 (s, P=O); 1148 (m); 1115 (m); 1068 (m); 997 (m); 926 (m); 876 (m); 834 (m); 777 (w); 752 (m); 720 (s); 696 (s); 667 (m); 580 (m); 530 (s).

**MS** : 70 eV, RT  
 $m/z$  = 220 (35%, M<sup>+</sup>); 208 (5%); 192 (25%); 179 (100%, M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>); 176 (16%); 154 (9%); 140 (19%); 125 (22%); 107 (4%); 91 (7%, Tropylium<sup>+</sup>); 77 (11%, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>); 67 (15%); 65 (3%, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**EA** : ber.: C 70,89%; H 7,78%.  
gef.: C 70,97%; H 8,04%.

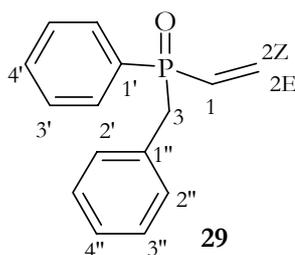
---

### 6.5.27 *P*-Ethyl-phosphothionsäure-*S*-methylester-*O*-phenylester (28)



<b>Status</b>	: farbloses Öl	$C_9H_{13}O_2PS$	216,24 g mol <sup>-1</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	500,1 MHz, 35 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 7,34$ (m, $^5J(^{31}P, ^1H) = \sim 0$ Hz, 2H, H-3''); $7,24$ (m, $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 1,5$ Hz, 2H, H-2''); $7,18$ (m, $^6J(^{31}P, ^1H) = \sim 0$ Hz, 1H, H-4''); $2,26$ (d, $^3J(^{31}P, ^1H) = 12,9$ Hz, 3H, H-1); $2,20$ (dq, $^2J(^{31}P, ^1H) = 3,6$ Hz, $^3J(^1H-1', ^1H-2') = 7,7$ Hz, 1H, H-1a'); $2,17$ (dq, $^2J(^{31}P, ^1H) = 2,9$ Hz, $^3J(^1H-1', ^1H-2') = 7,7$ Hz, 1H, H-1b'); $1,34$ (dt, $^3J(^{31}P, ^1H) = 22,5$ Hz, $^3J(^1H-1', ^1H-2') = 7,6$ Hz, 3H, H-2').		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	125,8 MHz, 35 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 150,3$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 10,3$ Hz, C-1''); $129,7$ (d, $^5J(^{31}P, ^{13}C) = 1,2$ Hz, C-3''); $125,3$ (d, $^6J(^{31}P, ^{13}C) = 1,4$ Hz, C-4''); $121,0$ (d, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 4,8$ Hz, C-2''); $26,0$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 107,2$ Hz, C-1'); $12,0$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 3,6$ Hz, C-1); $6,4$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 6,3$ Hz, C-2').		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	202,5 MHz, 35 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 61,3$ (s, P-1).		
<b>IR</b>	ATR: [cm <sup>-1</sup> ] $\tilde{\nu} = 3053$ (w, Ph-H); 2979 (w, C-H); 2940 (w, C-H); 2884 (w, C-H); 1592 (m); 1489 (m); 1474 (m); 1457 (w); 1234 (m); 1187 (s); 1162 (s); 1071 (w); 1021 (m); 974 (m); 918 (s); 814 (w); 752 (s); 718 (m); 689 (s); 615 (w); 586 (m).		
<b>MS</b>	70 eV, RT $m/\tilde{\nu} = 216$ (28%, M <sup>+</sup> ); 201 (4%, [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ); 187 (17%, [M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> ); 169 (100%, M <sup>+</sup> -S-CH <sub>3</sub> ); 139 (13%, [M-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> ); 123 (11%, [M-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> ); 140 (19%); 107 (4%); 93 (9%, Oxa-Tropylium <sup>+</sup> ); 77 (11%, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ); 65 (3%, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ).		
<b>EA</b>	ber.: C 49,99%; H 6,06%. gef.: C 50,02%; H 6,09%.		

### 6.5.28 *P*-Benzyl-*P*-phenyl-*P*-vinyl-phosphinoxid (29)



<b>Status</b>	: weißer Feststoff	$C_{15}H_{15}OP$	242,26 g mol <sup>-1</sup>
---------------	--------------------	------------------	----------------------------

**<sup>1</sup>H-NMR** : 500,1 MHz, 21 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta = 7,62$  (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 11,5$  Hz, 2H, H-2');  
 $7,52$  (m,  $^5J(^{31}P, ^1H) = 1,5$  Hz, 1H, H-4');  
 $7,44$  (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = 3,0$  Hz, 2H, H-3');  
 $\sim 7,22$  (m,  $^5J(^{31}P, ^1H) = \sim 0$  Hz, 2H, H-3'');  
 $\sim 7,21$  (m,  $^6J(^{31}P, ^1H) = \sim 0$  Hz, 1H, H-4'');  
 $7,09$  (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 2$  Hz, 2H, H-2'');  
 $6,48$  (ddd,  $^2J(^{31}P, ^1H) = 26,9$  Hz,  $^3J(^1H-1, ^1H-2 Z) = 18,6$  Hz,  
 $^3J(^1H-1, ^1H-2 E) = 12,6$  Hz, 1H, H-1);  
 $6,29$  (ddd,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 21,2$  Hz,  $^3J(^1H-1, ^1H-2 Z) = 18,6$  Hz,  
 $^2J(^1H-2, ^1H-2) = 1,7$  Hz, 1H, H-2 Z);  
 $6,22$  (ddd,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 39,9$  Hz,  $^3J(^1H-1, ^1H-2 E) = 12,6$  Hz,  
 $^2J(^1H-2, ^1H-2) = 1,7$  Hz, 1H, H-2 E);  
 $3,41$  (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 15,2$  Hz,  $^2J(^1H-3a, ^1H-3b) = 4,8$  Hz, 1H, H-3a);  
 $3,40$  (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 14,8$  Hz,  $^2J(^1H-3a, ^1H-3b) = 4,8$  Hz, 1H, H-3b).

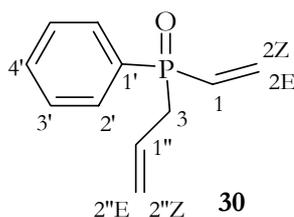
**<sup>13</sup>C-NMR** : 125,8 MHz, 21 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta = 134,9$  (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 0$  Hz, C-2);  
 $131,9$  (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,9$  Hz, C-4');  
 $131,5$  (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 100,3$  Hz, C-1');  
 $131,2$  (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 7,7$  Hz, C-1'');  
 $130,8$  (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 9,1$  Hz, C-2'');  
 $130,0$  (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 5,3$  Hz, C-2'');  
 $129,9$  (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 94,3$  Hz, C-1);  
 $128,5$  (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 11,8$  Hz, C-3');  
 $128,5$  (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,9$  Hz, C-3'');  
 $126,9$  (d,  $^5J(^{31}P, ^{13}C) = 3,4$  Hz, C-4'');  
 $39,1$  (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 67,2$  Hz, C-3).

**<sup>31</sup>P-NMR** : 202,5 MHz, 21 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta = 27,9$  (s, P-1).

<b>IR</b>	:	ATR: [cm <sup>-1</sup> ] $\tilde{\nu}$ = 3055 (w, Ph-H); 2996 (w, C-H); 2906 (w, C-H); 1603 (m); 1497 (m); 1455 (m); 1436 (m); 1393 (m); 1320 (w); 1231 (m); 1181 (s, P=O Valenz); 1129 (m); 1107 (s); 1088 (m); 997 (m); 973 (m); 916 (w); 834 (m); 813 (m); 779 (m); 752 (s); 720 (s); 696 (s); 666 (m); 618 (s).
<b>MS</b>	:	70 eV, RT $m/z$ = 243 (23%, [M+H] <sup>+</sup> ); 242 (81%, M <sup>+</sup> ); 241 (52%, [M-H] <sup>+</sup> ); 214 (17%, [M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> ); 166 (20%, [243-Ph] <sup>+</sup> ); 153 (18%); 151 (100%, [M-Tropylium] <sup>+</sup> ); 133 (28%); 125 (21%); 121 (17%); 117 (24%); 109 (18%); 105 (18%); 104 (42%); 103 (17%); 92 (19%); 91 (48%, Tropylium <sup>+</sup> ); 79 (19%); 78 (17%); 77 (19%, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ); 65 (41%, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ).
<b>EA</b>	:	ber.: C 74,37%; H 6,24%. gef.: C 74,46%; H 6,43%.

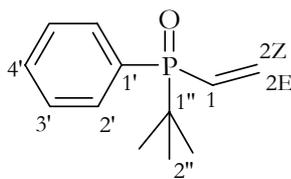
---

### 6.5.29 *P*-Allyl-*P*-phenyl-*P*-vinyl-phosphinoxid (30)



<b>Status</b>	:	$C_{11}H_{13}OP$	192,20 g mol <sup>-1</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	:	500,1 MHz, 23 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 μl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 7,72$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = 11,5$ Hz, 2H, H-2'); $7,52$ (m, $^5J(^{31}P, ^1H) = 1,4$ Hz, 1H, H-4'); $7,49$ (m, $^4J(^{31}P, ^1H) = 2,8$ Hz, 2H, H-3'); $6,50$ (ddd, $^2J(^{31}P, ^1H) = 26,4$ Hz, $^3J(^1H-1, ^1H-2 Z) = 18,6$ Hz, $^3J(^1H-1, ^1H-2 E) = 12,5$ Hz, 1H, H-1); $6,32$ (ddd, $^3J(^{31}P, ^1H) = 21,3$ Hz, $^3J(^1H-1, ^1H-2 Z) = 18,6$ Hz, $^2J(^1H-2, ^1H-2) = 1,8$ Hz, 1H, H-2 Z); $6,26$ (ddd, $^3J(^{31}P, ^1H) = 40,0$ Hz, $^3J(^1H-1, ^1H-2 E) = 12,6$ Hz, $^2J(^1H-2, ^1H-2) = 1,8$ Hz, 1H, H-2 E); $5,76$ (dddd, $^3J(^{31}P, ^1H) = 5,5$ Hz, $^3J(^1H-3'', ^1H-1'') = 7,5$ Hz, $^3J(^1H-1'', ^1H-2'') Z) = 17,0$ Hz, $^3J(^1H-1'', ^1H-2'') E) = 10,1$ Hz, 1H, H-1''); $5,20$ (m, $^4J(^{31}P, ^1H) = 4,0$ Hz, $^2J(^1H, ^1H) = 1,1$ Hz, $^3J(^1H-1'', ^1H-2'') E) = 10,1$ Hz, $^4J(^1H-3, ^1H-2'') E) = \sim 1$ Hz, 1H, H-2'' E); $5,15$ (m, $^4J(^{31}P, ^1H) = 4,9$ Hz, $^2J(^1H, ^1H) = 1,1$ Hz, $^3J(^1H-1'', ^1H-2'') Z) = 17,1$ Hz, $^4J(^1H-3, ^1H-2'') E) = \sim 1$ Hz, 1H, H-2'' Z); $2,89$ (m, $^2J(^{31}P, ^1H) = 15,4$ Hz, $^3J(^1H-3, ^1H-1'') = 7,5$ Hz, $^4J(^1H-3, ^1H-2'') = \sim 1$ Hz, 2H, H-3).	
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	:	125,8 MHz, 23 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 μl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 134,7$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 0$ Hz, C-2); $128,7$ (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 11,8$ Hz, C-3'); $131,9$ (d, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,9$ Hz, C-4'); $127,0$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 9,1$ Hz, C-2''); $131,7$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 100,5$ Hz, C-1'); $120,9$ (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 12,0$ Hz, C-3''); $130,6$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 9,1$ Hz, C-2'); $36,7$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 69,6$ Hz, C-1''). $130,2$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 94,3$ Hz, C-1);	
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	:	202,5 MHz, 23 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 μl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 27,8$ (s, P-1).	
<b>IR</b>	:	ATR: [cm <sup>-1</sup> ] $\tilde{\nu} = 3056$ (w, Ph-H); 2987 (w, C-H); 2904 (w, C-H); 1636 (m); 1488 (w); 1437 (m); 1420 (w); 1392 (m); 1312 (w); 1198 (m); 1165 (s, P=O Valenz); 1113 (s); 1070 (m); 986 (m); 919 (m); 832 (m); 745 (m); 722 (s); 695 (s); 612 (s).	
<b>MS</b>	:	70 eV, RT $m/\tilde{\nu} = 193$ (20%, [M+H] <sup>+</sup> ); 192 (75%, M <sup>+</sup> ); 191 (46%, [M-H] <sup>+</sup> ); 164 (14%, [M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> ); 151 (32%, [M-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> ); 125 (21%, [PO+Ph+H] <sup>+</sup> ); 116 (100%, [193-Ph] <sup>+</sup> ); 79 (13%); 78 (12%); 77 (26%, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ); 65 (36%, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ).	
<b>EA</b>	:	ber.: C 68,74%; H 6,82%. gef.: C 68,76%; H 6,98%.	

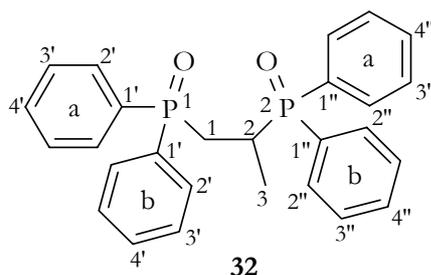
6.5.30 *P*-*tert*-Butyl-*P*-phenyl-*P*-vinyl-phosphinoxid (31)



31

<b>Status</b>	:	weißes Pulver	$C_{12}H_{17}OP$	208,24 g mol <sup>-1</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	:	400,1 MHz, 8 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 7,5 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 7,76$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = 10,1$ Hz, 2H, H-2'); $7,53$ (m, $^5J(^{31}P, ^1H) = 1,4$ Hz, 1H, H-4'); $7,47$ (m, $^4J(^1H, ^1H) = 2,8$ Hz, 2H, H-3'); $6,76$ (ddd, $^2J(^{31}P, ^1H) = 28,1$ Hz, $^3J(^1H-1, ^1H-2 Z) = 18,6$ Hz, $^3J(^1H-1, ^1H-2 E) = 12,7$ Hz, 1H, H-1); $6,50$ (ddd, $^3J(^{31}P, ^1H) = 19,8$ Hz, $^3J(^1H-1, ^1H-2 Z) = 18,6$ Hz, $^2J(^1H-2, ^1H-2) = 1,8$ Hz, 1H, H-2 Z); $6,36$ (ddd, $^3J(^{31}P, ^1H) = 36,4$ Hz, $^3J(^1H-1, ^1H-2 E) = 12,7$ Hz, $^2J(^1H-2, ^1H-2) = 1,8$ Hz, 1H, H-2 E); $1,13$ (d, $^3J(^{31}P, ^1H) = 15,1$ Hz, 1H, H-2'').		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	:	100,6 MHz, 8 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 7,5 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 136,1$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 1$ Hz, C-2); $131,8$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 8,1$ Hz, C-2'); $131,5$ (d, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,7$ Hz, C-4'); $130,7$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 93,0$ Hz, C-1'); $128,2$ (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 10,9$ Hz, C-3'); $127,1$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 87,5$ Hz, C-1); $32,5$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 72,8$ Hz, C-1''); $24,1$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 1,0$ Hz, C-2'').		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	:	162,0 MHz, 8 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 7,5 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 38,7$ (s, P-1).		
<b>IR</b>	:	ATR: [cm <sup>-1</sup> ] $\tilde{\nu} = 3052$ (w, Ph-H); 3017 (w, Ph-H); 2968 (m, C-H); 2868 (w, C-H); 1474 (m); 1438 (m); 1385 (m); 1361 (w); 1217 (w); 1168 (s, P=O Valenz); 1111 (m); 1072 (w); 1022 (m); 971 (m); 941 (w); 815 (m); 730 (s); 705 (s); 637 (s); 588 (m).		
<b>MS</b>	:	70 eV, RT $m/z = 208$ (35%, M <sup>+</sup> ); 193 (6%, [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ); 152 (100%, [M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> ); 134 (19%); 125 (11%); 119 (5%); 105 (46%); 77 (6%, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ).		
<b>EA</b>	:	ber.: C 69,21%; H 8,23%. gef.: C 69,26%; H 8,64%.		

### 6.5.31 1,2-bis-(*P,P*-Diphenyl-phosphinoyl)-propan (32)

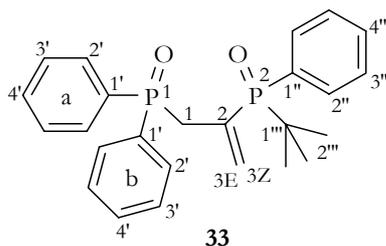


<b>Status</b>	: weißes Pulver	$C_{27}H_{26}O_2P_2$	444,45 g mol <sup>-1</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	400,1 MHz, 19 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 7,76-7,68$ (m, 8H, H-2'a/2'b/2''a/2''b); $7,58-7,47$ (m, 4H, H-4'a/4'b/4''a/4''b); $7,47-7,37$ (m, 8H, H-3'a/3'b/3''a/3''b); 2,99 (m, 1H, H-2); 2,56 (m, 2H, H-1a); 2,48 (m, 2H, H-1b); 1,20 (dd, $^3J(^{31}P, ^1H) = 16,9$ Hz, $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 7,2$ Hz, 3H, H-3).		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	100,6 MHz, 19 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 133,4$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 98,3$ Hz, C-1''a) <sup>a</sup> ); 132,6 (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 99,5$ Hz, C-1''b) <sup>a</sup> ); 131,9 (d, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 3,1$ Hz, C-4''a) <sup>b</sup> ); 131,9 (d, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 3,1$ Hz, C-4''b) <sup>b</sup> ); 131,9 (d, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,8$ Hz, C-4'a) <sup>b</sup> ); 131,8 (d, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,8$ Hz, C-4'b) <sup>b</sup> ); 131,5 (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 8,6$ Hz, C-2''a) <sup>c</sup> ); 131,5 (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 8,9$ Hz, C-2''b) <sup>c</sup> ); 131,1 (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 97$ Hz, C-1'a) <sup>d</sup> ); 131,1 (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 9,6$ Hz, C-2'a) <sup>e</sup> ); 131,0 (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 96$ Hz, C-1'b) <sup>d</sup> ); 131,0 (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 9,6$ Hz, C-2'b) <sup>e</sup> ); 129,3 (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 11,3$ Hz, C-3'a) <sup>f</sup> ); 129,2 (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 11,7$ Hz, C-3'b) <sup>f</sup> ); 129,1 (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 11,9$ Hz, C-3''a) <sup>f</sup> ); 129,1 (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 11,4$ Hz, C-3''b) <sup>f</sup> ); 28,8 (dd, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 69,2$ Hz, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 1,7$ Hz, C-1); 26,9 (dd, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 70,5$ Hz, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 4,0$ Hz, C-2); 13,6 (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 3,2$ Hz, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 0,9$ Hz, C-3).		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	162,0 MHz, 19 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS + 15 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 39,0$ (d, $^3J(^{31}P, ^{31}P) = 49$ Hz, P-2); 32,5 (d, $^3J(^{31}P, ^{31}P) = 49$ Hz, P-1).		

- IR** : ATR: [cm<sup>-1</sup>]  
 $\tilde{\nu}$  = 3056 (m, Ph-H); 3026 (w, Ph-H); 2982 (w, C-H); 2934 (w, C-H); 1590 (w, arom. C=C); 1486 (w, arom. C=C); 1437 (m); 1408 (w); 1333 (w); 1228 (w); 1182 (s); 1168 (s); 1119 (s); 1100 (m); 1083 (m); 1072 (m); 1027 (w); 997 (w); 931 (w); 860 (w); 805 (m); 768 (m); 722 (s); 694 (s).
- MS** : 70 eV, RT  
 $m/z$  = 444 (12%, M<sup>+</sup>); 402 (11%); 368 (27%); 352 (16%); 325 (23%); 262 (20%); 244 (33%); 243 (100%); 202 (23%); 201 (52%); 185 (15%); 183 (13%); 173 (11%); 154 (12%); 125 (12%); 108 (12%); 95 (11%); 77 (15%, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).
- EA** : ber.: C 72,97%; H 5,90%.  
gef.: C 73,06%; H 6,15%.
- 

a)-f) Signale mit gleichen Indizes können gegeneinander vertauscht sein.

6.5.32 2-(*P*-*tert*-Butyl-*P*-phenyl-phosphinoyl)-3-(*P*-diphenyl-phosphinoyl)-propen (33)



Status	: weißes Pulver	$C_{25}H_{30}O_2P_2$	424,46 g mol <sup>-1</sup>
--------	-----------------	----------------------	----------------------------

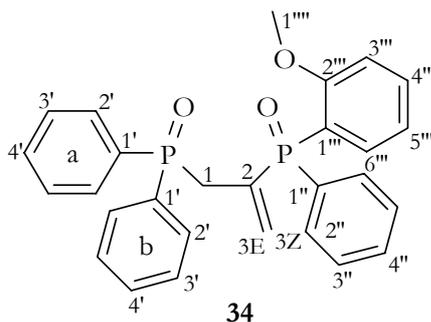
**<sup>1</sup>H-NMR :** 400,1 MHz, 18 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta = 7,83$  (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 11,7$  Hz, 2H, H-2'a);  
 $7,72$  (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 11,7$  Hz, 2H, H-2'b);  
 $7,62$  (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 10,3$  Hz, 2H, H-2'');  
 $\sim 7,47$  (m, 2H, H-3'a);  
 $\sim 7,47$  (m, 1H, H-4'a);  
 $\sim 7,47$  (m, 1H, H-4'');  
 $\sim 7,36$  (m, 2H, H-3'');  
 $\sim 7,36$  (m, 1H, H-4'b);  
 $7,29$  (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = 3,0$  Hz, 1H, H-3'b);  
 $6,79$  (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 39,9$  Hz,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 3,4$  Hz,  
 $^2J(^1H, ^1H) = \sim 1,5$  Hz,  $^4J(^1H, ^1H-1 b) = \sim 1,5$  Hz, 1H, H-3 E);  
 $6,04$  (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 17,2$  Hz,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 3,8$  Hz,  $^2J(^1H, ^1H) = \sim 1,5$  Hz,  
 $^4J(^1H, ^1H-1 a) = \sim 1$  Hz, 1H, H-3 Z);  
 $3,58$  (m,  $^2J(^{31}P, ^1H) = 12,3$  Hz,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 8,1$  Hz,  $^2J(^1H, ^1H) = 16,2$  Hz,  
 $^4J(^1H, ^1H-3 Z/E) < 1$  Hz, 1H, H-1a);  
 $3,40$  (m,  $^2J(^{31}P, ^1H) = 14,8$  Hz,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 8,5$  Hz,  $^2J(^1H, ^1H) = 16,2$  Hz,  
 $^4J(^1H, ^1H-3 Z) = \sim 1,5$  Hz,  $^4J(^1H, ^1H-3 E) = \sim 1$  Hz, 1H, H-1b);  
 $1,16$  (d,  $^3J(^{31}P-2, ^1H) = 14,9$  Hz,  $^6J(^{31}P-1, ^1H) = \sim 0$  Hz, 9H, H-2''').

**<sup>13</sup>C-NMR :** 100,6 MHz, 18 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta = 133,0$  (dd,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 80,6$  Hz,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 7,9$  Hz, C-2);  
 $132,8$  (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 77$  Hz, C-1'a)<sup>a</sup>);  
 $132,4$  (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 6,9$  Hz,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 8,4$  Hz, C-3);  
 $132,0$  (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 8,4$  Hz, C-2'');  
 $131,8$  (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 77$  Hz, C-1'b)<sup>a</sup>);  
 $131,8$  (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,8$  Hz, C-4'')<sup>b</sup>);  
 $131,7$  (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,8$  Hz, C-4'a)<sup>b</sup>);  
 $131,5$  (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,8$  Hz, C-4'b)<sup>b</sup>);  
 $131,1$  (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 8,2$  Hz, C-2'a)<sup>c</sup>);  
 $131,0$  (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 8,2$  Hz, C-2'b)<sup>c</sup>);  
 $128,6$  (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 11,9$  Hz, C-3'a)<sup>d</sup>);  
 $128,4$  (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 12,1$  Hz, C-3'b)<sup>d</sup>);  
 $128,2$  (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 10,9$  Hz, C-3'')<sup>d</sup>);  
 $34,1$  (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 69,2$  Hz, C-1''');  
 $31,0$  (dd,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 66,7$  Hz,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 7,5$  Hz, C-1);  
 $25,2$  (s,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 0$  Hz, C-2''').

- <sup>31</sup>P-NMR** : 162,0 MHz, 18 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta = 42,9$  (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 18$  Hz, P-2);  
32,7 (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 18$  Hz, P-1).
- IR** : ATR: [cm<sup>-1</sup>]  
 $\tilde{\nu} = 3061$  (w, Ph-H); 3025 (w, Ph-H); 2982 (w, C-H); 2966 (w, C-H); 2886  
(m, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1590 (w, arom. C=C); 1473 (w); 1438 (m); 1404 (w); 1331  
(w); 1247 (w); 1212 (m); 1182 (m); 1143 (s); 1119 (m); 1096 (m); 1073 (m);  
998 (w); 950 (m); 834 (w); 812 (w); 751 (m); 723 (s); 699 (s); 681 (s).
- MS** : 70 eV, RT  
 $m/z = 422$  (7%, M<sup>+</sup>); 366 (71%); 365 (60%); 345 (19%); 325 (17%); 289 (34%);  
262 (9%); 242 (20%); 241 (20%); 226 (22%); 221 (14%); 211 (10%); 202  
(15%); 201 (100%); 185 (19%); 183 (21%); 154 (8%); 147 (14%); 125  
(13%); 91 (6%); 77 (11%, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).
- EA** : ber.: C 70,74%; H 7,12%.  
gef.: C 70,76%; H 7,19%.
- 

a)-d) Signale mit gleichen Indizes können gegeneinander vertauscht sein.

6.5.33 2-(*P-ortho*-Anisyl-*P*-phenyl-phosphinoyl)-3-(*P*-diphenyl-phosphinoyl)-propen (34)



<b>Status</b>	: weißes Pulver	$C_{28}H_{26}O_3P_2$	472,47 g mol <sup>-1</sup>
---------------	-----------------	----------------------	----------------------------

**<sup>1</sup>H-NMR** : 400,1 MHz, 23 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>

$\delta$  = 7,80 (m, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 11,8 Hz, 2H, H-2'a);  
 7,77 (m, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 11,8 Hz, 2H, H-2'b);  
 7,60 (m, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 12,2 Hz, 2H, H-2'');  
 7,54-7,45 (m, 6H, H-2''/3''/4''/6'');  
 7,45-7,36 (m, 5H, H-3'a/3'b/4'');  
 6,99 (m, <sup>4</sup>*J*(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 0,8 Hz, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = ~7,5 Hz,  
<sup>4</sup>*J*(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 2,0 Hz, 1H, H-5''');  
 6,88 (m, <sup>4</sup>*J*(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 5,8 Hz, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 8,2 Hz, 1H, H-3''');  
 6,75 (m, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 41,7 Hz, <sup>4</sup>*J*(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = ~1,5 Hz, <sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = ~1,5 Hz,  
<sup>4</sup>*J*(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-1 b) = <1 Hz, 1H, H-3 E);  
 5,66 (m, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 19,1 Hz, <sup>4</sup>*J*(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = <1,5 Hz, <sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = <1,5 Hz,  
<sup>4</sup>*J*(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-1 b) = <1,5 Hz, 1H, H-3 Z);  
 3,58 (s, <sup>5</sup>*J*(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = ~0 Hz, 3H, H-1''');  
 3,43 (m, 2H, H-1a/b) höhere Ordnung.

**<sup>13</sup>C-NMR** : 100,6 MHz, 23 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>

$\delta$  = 161,5 (<sup>a</sup>) 1,9 Hz und 3,0 Hz, C-2''');  
 135,2 (<sup>a</sup>) 4,4 Hz und 7,7 Hz, C-4''');  
 134,9 (<sup>a</sup>) ~0 Hz und 1,5 Hz, C-6'');  
 134,2 (<sup>a</sup>) 90,0 Hz und 117,5 Hz, C-1');  
 133,2 (<sup>a</sup>) ~0 Hz und 8,4 Hz, C-3);  
 133,0 (<sup>a</sup>) 96,6 Hz und 117,9 Hz, C-2);  
 132,2 (<sup>a</sup>) 5,6 Hz und 10,2 Hz, C-4'');  
 132,1 (n.d. C-?);  
 131,4 (<sup>a</sup>) 0,9 Hz und 3,3 Hz, C-2'a)<sup>b</sup>);  
 131,4 (<sup>a</sup>) 0,9 Hz und 3,3 Hz, C-2'b)<sup>b</sup>);  
 131,2 (<sup>a</sup>) 106,0 Hz und 118,9 Hz, C-1'');  
 129,0 (<sup>a</sup>) 6,5 Hz und 12,1 Hz, C-3'a)<sup>c</sup>);  
 129,0 (<sup>a</sup>) 6,5 Hz und 11,9 Hz, C-3'b)<sup>c</sup>);  
 128,7 (<sup>a</sup>) 6,9 Hz und 12,3 Hz, C-3'')<sup>c</sup>);  
 121,3 (<sup>a</sup>) 6,5 Hz und 11,9 Hz, C-5''');  
 118,3 (<sup>a</sup>) 102,9 Hz und 115,0 Hz, C-1'');  
 111,7 (<sup>a</sup>) 3,8 Hz und 6,3 Hz, C-3''');  
 55,6 (s, <sup>4</sup>*J*(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = ~0 Hz, C-1''');  
 29,5 (<sup>a</sup>) 27,5 Hz und 78,2 Hz, C-1).

**<sup>31</sup>P-NMR** : 162,0 MHz, 23 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
δ = ~32,9 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>31</sup>P) = ~26 Hz, P-2), Spinsystem höherer Ordnung;  
~32,8 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>31</sup>P) = ~26 Hz, P-1), Spinsystem höherer Ordnung.

**IR** : ATR: [cm<sup>-1</sup>]  
ν̄ = 3054 (w, Ph-H); 3015 (w, Ph-H); 2976 (w, C-H); 2927 (w, C-H); 2840 (m, O-CH<sub>3</sub>); 1588 (m, arom. C=C); 1478 (m, arom. C=C); 1462 (m); 1435 (m); 1305 (w); 1276 (m); 1246 (m); 1191 (m); 1160 (s); 1108 (m); 1076 (m); 1014 (m); 950 (m); 829 (w); 741 (m); 723 (m); 693 (s).

**MS** : 70 eV, RT  
m/z = 472 (26%, M<sup>+</sup>); 441 (16%); 396 (21%); 395 (53%); 356 (17%); 350 (17%); 272 (24%); 271 (100%); 254 (20%); 242 (19%); 241 (28%); 231 (16%); 224 (19%); 215 (18%); 214 (15%); 202 (19%); 201 (62%); 199 (16%); 184 (19%); 141 (16%); 91 (21%); 77 (16%, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

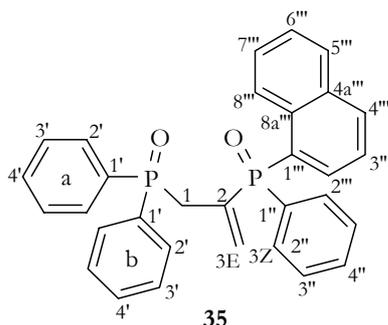
**EA** : ber.: C 71,18%; H 5,55%.  
gef.: C 71,21%; H 5,73%.

---

a) Spinsysteme höherer Ordnung, deshalb Angabe der Signalaufspaltung innen und außen.

b)-c) Signale mit gleichen Indizes können gegeneinander vertauscht sein.

6.5.34 2-(*P*-(1-Naphthyl)-*P*-phenyl-phosphinoyl)-3-(*P*-diphenyl-phosphinoyl)-propen (35)



Status	: weißes Pulver	$C_{31}H_{26}O_2P_2$	492,50 g mol <sup>-1</sup>
--------	-----------------	----------------------	----------------------------

**<sup>1</sup>H-NMR** : 400,1 MHz, 8 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 7,5 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta = 8,38$  (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = \sim 1$  Hz,  $^3J(^1H, ^1H) = 8,5$  Hz, 1H, H-2''');  
 7,98 (m,  $^3J(^1H, ^1H) = 5,8$  Hz, 1H, H-4''');  
 7,92 (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 11,8$  Hz, 2H, H-2'a);  
 7,86 (m,  $^3J(^1H, ^1H) = 8,3$  Hz, 1H, H-8''');  
 7,81 (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 11,8$  Hz, 2H, H-2'b);  
 7,64 (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 11,9$  Hz, 2H, H-2'');  
 7,56 (m,  $^5J(^{31}P, ^1H) = 1,4$  Hz, 1H, H-4'a);  
 7,54-7,39 (m, 9H, H-3'a/3'b/4'b/3''/4''/6'''/7''');  
 7,37-7,29 (m, 3H, H-3'''/5'''/8''');  
 6,82 (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 44,2$  Hz,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 2$  Hz,  $^2J(^1H, ^1H) = \sim 1,5$  Hz,  
 $^4J(^1H, ^1H-1 b) = \sim 1,5$  Hz, 1H, H-3 E);  
 5,40 (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 21,6$  Hz,  $^4J(^{31}P, ^1H) = 2,8$  Hz, 1H, H-3 Z);  
 3,65 (m,  $^2J(^{31}P, ^1H) = 12,1$  Hz,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 9,2$  Hz,  
 $^2J(^1H, ^1H) = 16,6$  Hz, 1H, H-1a);  
 3,50 (m,  $^2J(^{31}P, ^1H) = 13,9$  Hz,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 7,5$  Hz,  
 $^2J(^1H, ^1H) = 16,6$  Hz, 1H, H-1b).

**<sup>13</sup>C-NMR** : 100,6 MHz, 8 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 7,5 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta = 134,4$  (dd,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 8$  Hz, C-3);  
 133,8 (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 25,4$  Hz,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 8,9$  Hz, C-2);  
 133,6 (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 6,8$  Hz, C-4''');  
 133,5 (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 9,5$  Hz, C-8''a);  
 133,5 (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 5,5$  Hz, C-4a''');  
 132,5 (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 100$  Hz, C-1'a);  
 132,3 (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,8$  Hz, C-4'');  
 132,2 (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 9,7$  Hz, C-2'');  
 132,1 (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 100,9$  Hz, C-1'b);  
 132,0 (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,8$  Hz, C-4'a);  
 131,9 (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,8$  Hz, C-4'b);  
 131,2 (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 9,6$  Hz, C-2'a);  
 130,9 (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 9,6$  Hz, C-2'b);

128,8 (d,  ${}^2/4J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 1,5 \text{ Hz, C-8}''''/5''''$ );  
 128,8 (d,  ${}^3J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 11,2 \text{ Hz, C-3}''\text{a})^{\text{a)}$ );  
 128,7 (d,  ${}^3J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 7,0 \text{ Hz, C-3}''\text{b})^{\text{a)}$ );  
 128,6 (d,  ${}^3J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 11,0 \text{ Hz, C-3}''\text{b})^{\text{a)}$ );  
 127,4 (d,  ${}^2J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 5,3 \text{ Hz, C-2}''$ );  
 127,3 (s,  ${}^nJ({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = \sim 0 \text{ Hz, C-?}$ );  
 126,6 (s,  ${}^nJ({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = \sim 0 \text{ Hz, C-?}$ );  
 126,5 (d,  ${}^1J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 102,4 \text{ Hz, C-1}''$ );  
 124,2 (d,  ${}^3J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 14,6 \text{ Hz, C-3}''$ );  
 29,7 (dd,  ${}^1J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 66,7 \text{ Hz, } {}^2J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 9,0 \text{ Hz, C-1}$ ).

**${}^{31}\text{P-NMR}$**  : 162,0 MHz, 8 mg,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS} + 7,5 \mu\text{l Aceton-d}_6$

$\delta = 38$  (d,  ${}^3J({}^{31}\text{P}, {}^{31}\text{P}) = 23 \text{ Hz, P-2}$ );

33 (d,  ${}^3J({}^{31}\text{P}, {}^{31}\text{P}) = 23 \text{ Hz, P-1}$ ).

**IR** : ATR:  $[\text{cm}^{-1}]$

$\tilde{\nu} = 3057$  (m, Ph-H); 3025 (w, Ph-H); 2980 (w, C-H); 1591 (w, arom. C=C);  
 1484 (w, arom. C=C); 1436 (m); 1405 (w); 1336 (w); 1230 (w); 1184 (s);  
 1165 (s); 1117 (s); 1103 (m); 1081 (m); 1075 (m); 996 (w); 805 (m); 768  
 (m); 718 (s); 697 (s).

**MS** : 70 eV, RT

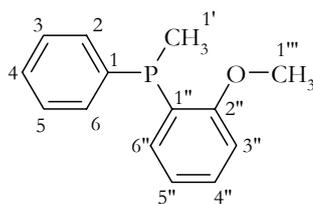
$m/z = 494$  (12%,  $\text{M}^+$ ); 417 (15%); 367 (18%); 340 (23%); 224 (19%); 183 (13%);  
 173 (11%); 154 (12%); 141 (16%); 77 (16%,  $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ).

**EA** : ber.: C 75,60%; H 5,32%.  
 gef.: C 75,61%; H 5,61%.

---

<sup>a)</sup> Signale mit gleichen Indizes können gegeneinander vertauscht sein.

6.5.35 *ortho*-Anisyl-methyl-phenylphosphin (**36**)/(**36a**)<sup>124, 125</sup>



**36/36a**

---

**Status** : weißer Feststoff  $C_{14}H_{15}OP$  230,25 g mol<sup>-1</sup>

---

**Smp.** : 46-47<sup>0</sup>C (45-46<sup>0</sup>C)<sup>124</sup>.

**Sdp.** : 104-110 <sup>0</sup>C/0,2 Torr.

**[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>** : **36a** : -38,2<sup>o</sup> (c 1,15; methanol), e.e. ~42%, (S : R = 2,45 : 1)

**<sup>1</sup>H-NMR** : 500 MHz, 8,6 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 10  $\mu$ l Aceton-d<sub>6</sub>

$\delta$  = 7,45 (m, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 7,6 Hz, 2H, H-2/6);  
 7,35 (m, <sup>5</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = ~1,5 Hz, 1H, H-4);  
 7,33 (m, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = n.d., 2H, H-3/5);  
 7,30 (m, <sup>5</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = ~1,5 Hz, 1H, H-4'');  
 7,03 (m, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = ~7,6 Hz, 1H, H-6'');  
 6,91 (dd, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = <1 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 7,4 Hz, 1H, H-5'');  
 6,85 (dd, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 4,1 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 8,1 Hz, 1H, H-3'');  
 3,79 (s, <sup>5</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = <1 Hz, 3H, H-1''');  
 1,59 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 4,1 Hz, 3H, H-1').

**<sup>13</sup>C-NMR** : 126 MHz, 8,6 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 10  $\mu$ l Aceton-d<sub>6</sub>

$\delta$  = 161,9 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 13,4 Hz, C-2'');  
 139,2 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = ~11,2 Hz, C-1);  
 132,5 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 19,7 Hz, C-2/6);  
 131,5 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 3,4 Hz, C-6'');  
 129,8 (d, <sup>5</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = <2 Hz, C-4'');  
 128,4 (s, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = <1 Hz, C-4);  
 128,3 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 7,0 Hz, C-3/5);  
 128,3 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = n.d., C-1'');  
 120,9 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 1,7 Hz, C-5'');  
 110,2 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 1,4 Hz, C-3'');  
 55,5 (d, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 0,7 Hz, C-1''');  
 11,1 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 13,2 Hz, C-1').

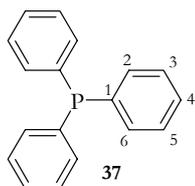
**<sup>31</sup>P-NMR** : 202 MHz, 8,6 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 10  $\mu$ l Aceton-d<sub>6</sub>

$\delta$  = -34,3 (s br, P-1).

<b>IR</b>	:	ATR: [cm <sup>-1</sup> ] $\tilde{\nu}$ = 3062 (w, Ph-H); 2964 (w, C-H); 1584 (m, arom. C=C); 1464 (s, arom. C=C); 1429 (s); 1288 (m); 1270 (m); 1237 (s, C-O-C); 1131 (m); 1071 (m, C-O-C); 874 (s); 792 (m); 748 (s).
<b>MS</b>	:	70 eV, RT $m/\tilde{x}$ = 231 (53%, M <sup>+</sup> +1); 230 (100%, M <sup>+</sup> ); 229 (99,9%, M <sup>+</sup> -1); 211 (19%); 199 (71%); 197 (79%); 183 (63%); 165 (12%); 151 (15%); 139 (22%); 137 (30%); 124 (24%); 121 (23%); 109 (14%); 107 (18%, <i>ortho</i> -Anisyl <sup>+</sup> ); 91 (49%, Tropylium <sup>+</sup> ); 77 (18%, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ); 65 (6%, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ).
<b>ESMS</b>	:	MeCN-H <sub>2</sub> O C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> OP = [M <sup>+</sup> +H]                      ber.: 231,0939      gef.: 231,0850
<b>EA</b>	:	ber.: C 73,03%;    H 6,57%. gef.: C 73,96%;    H 6,95%.

---

### 6.5.36 Triphenylphosphin (37)



---

<b>Status</b>	:	weiße Plättchen	$C_{18}H_{15}P$	$262,29 \text{ g mol}^{-1}$
---------------	---	-----------------	-----------------	-----------------------------

---

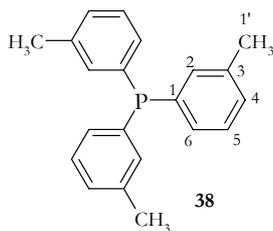
**$^1\text{H-NMR}$**  : 500 MHz, 30 mg,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$  + 15  $\mu\text{l}$  Aceton- $d_6$   
 $\delta = 7,28\text{-}7,35$  (m, 5H, H-2 bis H-6).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  : 126 MHz, 30 mg,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$  + 15  $\mu\text{l}$  Aceton- $d_6$   
 $\delta = 137,3$  (d,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 10,8 \text{ Hz}$ , C-1);  
 $133,7$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 19,4 \text{ Hz}$ , C-2/6);  
 $128,7$  (s,  $^5J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = <1 \text{ Hz}$ , C-4);  
 $128,5$  (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 7,0 \text{ Hz}$ , C-3/5).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  : 202 MHz, 30 mg,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$  + 15  $\mu\text{l}$  Aceton- $d_6$   
 $\delta = -4,2$  (s, P-1).

---

### 6.5.37 *Tris-m*-Toluyolphosphin (38)




---

<b>Status</b>	: weißer Feststoff	$C_{21}H_{21}P$	$304,38 \text{ g mol}^{-1}$
---------------	--------------------	-----------------	-----------------------------

---

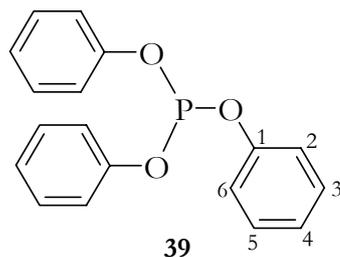
**$^1\text{H-NMR}$**  : 500 MHz, 32 mg,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS} + 15 \mu\text{l Aceton-d}_6$   
 $\delta = 7,21$  (ddd,  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 1,5 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,6 \text{ Hz}$ , 1H, H-5);  
 $7,17$  (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 8,5 \text{ Hz}$ , 1H, H-2);  
 $7,13$  (d,  $^5J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = <1 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,6 \text{ Hz}$ , 1H, H-4);  
 $7,06$  (dd,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 7,4 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,4 \text{ Hz}$ , 1H, H-6);  
 $2,29$  (s br,  $^5J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = <1 \text{ Hz}$ , 9H, H-1').

**$^{13}\text{C-NMR}$**  : 126 MHz, 32 mg,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS} + 15 \mu\text{l Aceton-d}_6$   
 $\delta = 137,9$  (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 7,7 \text{ Hz}$ , C-3);  
 $137,1$  (d,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 9,1 \text{ Hz}$ , C-1);  
 $134,5$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 22,3 \text{ Hz}$ , C-2);  
 $130,7$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 16,6 \text{ Hz}$ , C-6);  
 $129,5$  (s,  $^5J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = \sim 0 \text{ Hz}$ , C-4);  
 $128,3$  (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 6,5 \text{ Hz}$ , C-5);  
 $21,4$  (s,  $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = \sim 0 \text{ Hz}$ , C-1').

**$^{31}\text{P-NMR}$**  : 202 MHz, 32 mg,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS} + 15 \mu\text{l Aceton-d}_6$   
 $\delta = -3,9$  (s, P-1).

---

### 6.5.38 Triphenylphosphit (39)



---

**Status** : farblose Flüssigkeit  $C_{18}H_{15}O_3P$  310,29 g mol<sup>-1</sup>

---

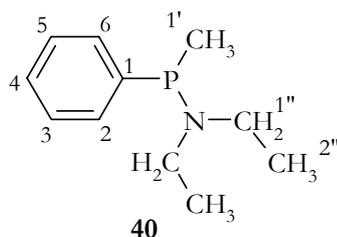
**<sup>1</sup>H-NMR** : 400 MHz, 56 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta = 7,31$  (m,  $^5J(^{31}P, ^1H) = <1$  Hz, 2H, H-3/5);  
 $7,14$  (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = <1$  Hz, 2H, H-2/6);  
 $7,12$  (m,  $^6J(^{31}P, ^1H) = <1$  Hz, 1H, H-4).

**<sup>13</sup>C-NMR** : 101 MHz, 56 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta = 151,6$  (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 3,5$  Hz, C-1);  
 $129,7$  (s,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = <1$  Hz, C-3/5);  
 $124,2$  (d,  $^5J(^{31}P, ^{13}C) = 1,3$  Hz, C-4);  
 $120,7$  (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 6,9$  Hz, C-2/6).

**<sup>31</sup>P-NMR** : 202 MHz, 30 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS + 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta = 129,2$  (s, P-1).

---

6.5.39 (N,N-Diethylamino)-methylphenylphosphin (40)<sup>126, 127</sup>




---

**Status** : leicht gelbliches Öl  $C_{11}H_{18}NP$  195,25 g mol<sup>-1</sup>

---

**Sdp.** : 100 °C/0,2 Torr<sup>126</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** : 500 MHz, 30 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  = 7,37 (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = \sim 10$  Hz, 2H, H-2/6);  
 7,32 (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 2$  Hz, 2H, H-3/5);  
 7,22 (m,  $^5J(^{31}P, ^1H) = < 1$  Hz, 1H, H-4);  
 3,02 (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 9,7$  Hz,  $^3J(^1H, ^1H) = 7,1$  Hz, 3H, H-1'', diastereotop);  
 3,00 (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 9,7$  Hz,  $^3J(^1H, ^1H) = 7,1$  Hz, 3H, H-1'', diastereotop);  
 1,49 (s br,  $^2J(^{31}P, ^1H) = 5,6$  Hz, 3H, H-1');  
 1,05 (t,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0$  Hz,  $^3J(^1H, ^1H) = 7,1$  Hz, 6H, H-2'').

**<sup>13</sup>C-NMR** : 126 MHz, 30 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  = 144,5 (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 14,6$  Hz, C-1);  
 129,5 (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 16,1$  Hz, C-2/6);  
 128,0 (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 4,1$  Hz, C-3/5);  
 127,2 (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 1,0$  Hz, C-4);  
 43,7 (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 14,6$  Hz, C-1'');  
 15,2 (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 3,1$  Hz, C-2'');  
 14,1 (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 18,2$  Hz, C-1').

**<sup>31</sup>P-NMR** : 202 MHz, 30 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 15 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  = 49,9 (s, P-1).

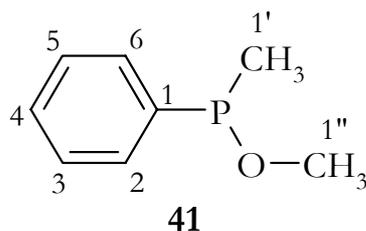
**IR** : ATR: [cm<sup>-1</sup>]  
 $\tilde{\nu}$  = 3070 (w, Ph-H); 3053 (w, Ph-H); 2963 (m, C-H); 2929 (w, C-H); 2857 (w, C-H); 1586 (w, arom. C=C); 1479 (w, arom. C=C); 1462 (w); 1451 (w); 1420 (w); 1373 (m); 1344 (w); 1292 (w); 1182 (s); 1093 (w); 1071 (w); 1055 (w); 1022 (s); 923 (m); 858 (m); 788 (m); 740 (s); 694 (s); 637 (m); 505 (w).

**MS** : 70 eV, RT  
 $m/z$  = 196 (9%, M<sup>+</sup>+1); 195 (67%, M<sup>+</sup>); 180 (100%, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>); 166 (9%); 152 (41%); 140 (54%); 125 (68%); 123 (72%); 121 (35%); 109 (80%); 107 (24%); 104 (21%); 91 (15%, Tropylium<sup>+</sup>); 77 (30%, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>); 72 (20%); 70 (17%); 65 (7%, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**EA** : ber.: C 67,67%; H 9,29%; N 7,17%.  
 gef.: C 67,75%; H 10,01%; N 7,25%.

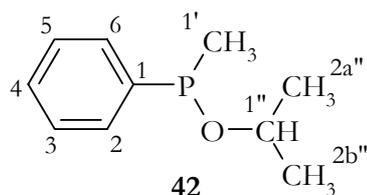
---

### 6.5.40 (O-Methyl)-methylphenylphosphit (41)<sup>123</sup>



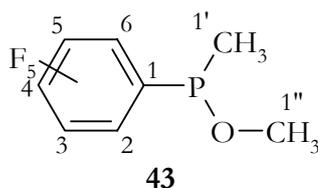
<b>Status</b>	: farbloses Öl	$C_8H_{11}OP$	$154,15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	400 MHz, 42 mg, $CDCl_3/TMS+ 30 \mu\text{l Aceton-}d_6$ $\delta = 7,53$ (m, $^4J(^{31}P, ^1H) = 7,0 \text{ Hz}$ , 2H, H-2/6); $7,40$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = \sim 6,9 \text{ Hz}$ , 2H, H-3/5); $\sim 7,40$ (m, $^5J(^{31}P, ^1H) = \text{n.d.}$ , 1H, H-4); $3,50$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = 13,3 \text{ Hz}$ , 3H, H-1'"); $1,50$ (d, $^2J(^{31}P, ^1H) = 5,8 \text{ Hz}$ , 3H, H-1').		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	126 MHz, 42 mg, $CDCl_3/TMS+ 30 \mu\text{l Aceton-}d_6$ $\delta = 132,4$ (d, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 3,1 \text{ Hz}$ , C-4); $131,3$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 10,2 \text{ Hz}$ , C-1); $129,2$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 20,5 \text{ Hz}$ , C-2/6); $128,3$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 6,3 \text{ Hz}$ , C-3/5); $55,7$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 14,4 \text{ Hz}$ , C-1'"); $19,5$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 18,8 \text{ Hz}$ , C-1').		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	162 MHz, 34 mg, $CDCl_3/TMS+ 30 \mu\text{l Aceton-}d_6$ $\delta = 120,2$ (s, P-1).		
<b>IR</b>	ATR: $[\text{cm}^{-1}]$ $\tilde{\nu} = 3053$ (w, Ph-H); 2969 (w, C-H); 2929 (w, C-H); 2825 (w, O-CH <sub>3</sub> ); 1482 (w, arom. C=C); 1468 (w); 1434 (m); 1416 (m); 1278 (w); 1204 (w); 1177 (w); 1098 (m); 1040 (s, C-O-C); 999 (m); 977 (w); 864 (s); 741 (s); 720 (s); 694 (s); 511 (m).		
<b>MS</b>	70 eV, RT $m/\tilde{z} = 155$ (12%, $M^+ + 1$ ); 154 (53%, $M^+$ ); 139 (100%, $M^+ - CH_3$ ); 121 (8%); 109 (59%); 91 (11%, Tropylium <sup>+</sup> ); 77 (32%, $C_6H_5^+$ ).		
<b>EA</b>	ber.: C 62,33%; H 7,19%. gef.: C 61,76%; H 8,30%. (zu stark verunreinigt)		

### 6.5.41 (O-Isopropyl)-methylphenylphosphit (42)<sup>123</sup>



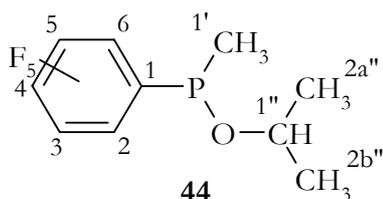
<b>Status</b>	: farbloses Öl	$C_{10}H_{15}OP$	$182,20 \text{ g mol}^{-1}$
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	400 MHz, 24 mg, $CDCl_3/TMS+ 30 \mu\text{l Aceton-}d_6$ $\delta = 7,54 \text{ (m, } ^3J(^{31}P, ^1H) = \sim 8 \text{ Hz, 2H, H-2/6)}$ ; $7,37 \text{ (m, } ^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 7 \text{ Hz, 2H, H-3/5)}$ ; $\sim 7,37 \text{ (m, } ^5J(^{31}P, ^1H) = \text{n.d., 1H, H-4)}$ ; $4,00 \text{ (dsept, } ^3J(^{31}P, ^1H) = 9,3 \text{ Hz, } ^3J(^1H, ^1H) = 6,2 \text{ Hz, 3H, H-1'')}$ ; $1,44 \text{ (d, } ^2J(^{31}P, ^1H) = 5,9 \text{ Hz, 3H, H-1')}$ ; $1,28 \text{ (d, } ^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0 \text{ Hz, } ^3J(^1H, ^1H) = 6,2 \text{ Hz, 3H, H-2b''), diastereotop)}$ ; $1,21 \text{ (d, } ^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0 \text{ Hz, } ^3J(^1H, ^1H) = 6,2 \text{ Hz, 3H, H-2a''), diastereotop)}$ .		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	126 MHz, 24 mg, $CDCl_3/TMS+ 30 \mu\text{l Aceton-}d_6$ $\delta = 132,5 \text{ (d, } ^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,9 \text{ Hz, C-4)}$ ; $131,3 \text{ (d, } ^1J(^{31}P, ^{13}C) = 10,2 \text{ Hz, C-1)}$ ; $129,0 \text{ (d, } ^2J(^{31}P, ^{13}C) = 20,7 \text{ Hz, C-2/6)}$ ; $128,3 \text{ (d, } ^1J(^{31}P, ^{13}C) = 6,7 \text{ Hz, C-3/5)}$ ; $73,0 \text{ (d, } ^2J(^{31}P, ^{13}C) = 18,4 \text{ Hz, C-1'')}$ ; $24,4 \text{ (d, } ^3J(^{31}P, ^{13}C) = 5,4 \text{ Hz, C-2b''), diastereotop)}$ ; $24,3 \text{ (d, } ^3J(^{31}P, ^{13}C) = 5,8 \text{ Hz, C-2a''), diastereotop)}$ ; $21,3 \text{ (d, } ^1J(^{31}P, ^{13}C) = 16,7 \text{ Hz, C-1'}$ .		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	162 MHz, 24 mg, $CDCl_3/TMS+ 30 \mu\text{l Aceton-}d_6$ $\delta = 109,2 \text{ (s, P-1)}$ .		
<b>IR</b>	ATR: $[cm^{-1}]$ $\tilde{\nu} = 3054 \text{ (w, Ph-H)}$ ; $2970 \text{ (m, C-H)}$ ; $2929 \text{ (w, C-H)}$ ; $1434 \text{ (m, arom. C=C)}$ ; $1415 \text{ (w)}$ ; $1381 \text{ (m)}$ ; $1369 \text{ (m)}$ ; $1345 \text{ (w)}$ ; $1277 \text{ (w)}$ ; $1172 \text{ (w)}$ ; $1114 \text{ (s, C-O-C)}$ ; $963 \text{ (s)}$ ; $859 \text{ (s)}$ ; $733 \text{ (s)}$ ; $695 \text{ (s)}$ .		
<b>MS</b>	70 eV, RT $m/z = 182 \text{ (16\%, M}^+)$ ; $154 \text{ (9\%)}$ ; $141 \text{ (17\%)}$ ; $140 \text{ (90\%)}$ ; $139 \text{ (40\%)}$ ; $125 \text{ (100\%)}$ ; $123 \text{ (13\%, M}^+ \text{-Isopropyl,-O)}$ ; $121 \text{ (10\%)}$ ; $109 \text{ (12\%)}$ ; $107 \text{ (7\%)}$ ; $91 \text{ (10\%, Tropylium}^+)$ ; $77 \text{ (28\%, C}_6\text{H}_5^+)$ .		
<b>EA</b>	ber.: C 65,92%; H 8,30%. gef.: C 64,26%; H 9,70%. (verunreinigt)		

6.5.42 (O-Methyl)-methyl-(pentafluorophenyl)-phosphit (43)<sup>123</sup>



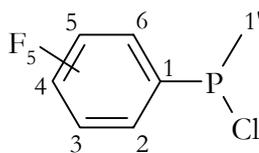
<b>Status</b>	: farbloses Öl	$C_8H_6F_5OP$	244,10 g mol <sup>-1</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	500 MHz, 42 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 30 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 3,57$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = 14,5$ Hz, 3H, H-1''); $1,78$ (dt, $^2J(^{31}P, ^1H) = 8,4$ Hz, $^5J(^{19}F, ^1H) = 1,0$ Hz, 3H, H-1').		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	126 MHz, 42 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 30 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 147,0$ (m, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 10,6$ Hz, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 246,7$ Hz, C-3/5); $142,2$ (m, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 0$ Hz, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 255,8$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 13,4$ Hz, $^3J(^{19}F, ^{13}C) = 5,5$ Hz, C-4); $137,4$ (m, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = \text{n.d.}$ , $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 253,4$ Hz, C-2/6); $115,3$ (m, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 59,7$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 22,3$ Hz, C-1); $57,2$ (dt, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 17,8$ Hz, $^5J(^{19}F, ^{13}C) = 0,7$ Hz, C-1''); $17,4$ (dt, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 16,7$ Hz, $^4J(^{19}F, ^{13}C) = 4,3$ Hz, C-1').		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	202 MHz, 42 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 30 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 119,1$ (tt, $^3J(^{31}P, ^{19}F) = 32,5$ Hz, $^4J(^{31}P, ^{19}F) = 2,6$ Hz, $^5J(^{31}P, ^{19}F) = \sim 0$ Hz, P-1).		
<b>IR</b>	ATR: [cm <sup>-1</sup> ] $\tilde{\nu} = 2938$ (w, C-H); 2835 (w, O-CH <sub>3</sub> ); 1638 (m); 1514 (s, arom. C=C); 1463 (s, arom. C=C); 1421 (m); 1378 (m); 1285 (m); 1179 (w); 1137 (w); 1082 (s, C-O-C); 1037 (s, C-O-C); 972 (s); 892 (m); 872 (m); 823 (m); 758 (w); 733 (m); 695 (m); 628 (w); 584 (w).		
<b>MS</b>	70 eV, RT $m/z = 244$ (100%, M <sup>+</sup> ); 229 (92%, M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> ); 211 (14%); 199 (74%); 181 (6%); 163 (15%); 148 (11%); 143 (11%); 117 (10%); 111 (19%); 110 (15%); 93 (15%); 81 (33%); 77 (10%, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ); 69 (20%); 65 (8%, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ).		
<b>ESMS</b>	MeCN-H <sub>2</sub> O $C_8H_7F_5OP = [M^+ + 1]$ ber.: 245.0155 gef.: 245.0166		
<b>EA</b>	ber.: C 39,36%; H 2,48%. gef.: C 39,56%; H 2,98%.		

6.5.43 (O-Isopropyl)-methyl-(pentafluorophenyl)-phosphit (44)<sup>123</sup>



<b>Status</b>	: farbloses Öl	$C_{10}H_{10}F_5OP$	272,16 g mol <sup>-1</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	500 MHz, 44 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 30 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 4,04$ (dtsept, $^3J(^{31}P, ^1H) = 9,6$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 6,2$ Hz, $^6J(^{19}F, ^1H) = 0,5$ Hz, 3H, H-1''); 1,73 (dt, $^2J(^{31}P, ^1H) = 8,6$ Hz, $^5J(^{19}F, ^1H) = 0,7$ Hz, 3H, H-1'); 1,27 (d, $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 6,2$ Hz, 3H, H-2b'', diastereotop); 1,16 (d, $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 6,2$ Hz, 3H, H-2a'', diastereotop).		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	126 MHz, 44 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 30 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 147,0$ (m, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 10,6$ Hz, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 246,8$ Hz, C-3/5); 142,1 (m, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 0$ Hz, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 255,5$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 13,4$ Hz, $^3J(^{19}F, ^{13}C) = 5,5$ Hz, C-4); 137,3 (m, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = \text{n.d.}$ , $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 253,4$ Hz, C-2/6); 116,7 (m, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 57,6$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 18,2$ Hz, C-1); 74,3 (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 20,9$ Hz, C-1''); 24,0 (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 6,7$ Hz, C-2b'', diastereotop); 23,8 (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 5,5$ Hz, C-2a'', diastereotop); 18,3 (dt, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 18,3$ Hz, $^4J(^{19}F, ^{13}C) = 4,0$ Hz, C-1').		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	202 MHz, 44 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 30 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 106,3$ (tt, $^3J(^{31}P, ^{19}F) = 36,4$ Hz, $^4J(^{31}P, ^{19}F) = 2,2$ Hz, $^5J(^{31}P, ^{19}F) = \sim 0$ Hz, P-1).		
<b>IR</b>	ATR: [cm <sup>-1</sup> ] $\tilde{\nu} = 2976$ (m, C-H); 2881 (w, C-H); 1638 (m); 1513 (s, arom. C=C); 1466 (s, arom. C=C); 1422 (m); 1381 (m); 1347 (w); 1285 (m); 1175 (w); 1136 (w); 1111 (m); 1082 (s, C-O-C); 1017 (w); 963 (s); 893 (m); 865 (s); 824 (m); 757 (w); 735 (m); 697 (m); 627 (w).		
<b>MS</b>	70 eV, RT $m/z = 272$ (4%, M <sup>+</sup> ); 252 (5%); 231 (12%); 230 (99,7%); 215 (100%); 213 (16%, M <sup>+</sup> -Isopropyl -O); 211 (13%); 181 (3%); 163 (4%); 148 (5%); 143 (5%); 110 (4%); 81 (5%); 69 (7%); 67 (20%); 65 (4%, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ).		
<b>EA</b>	ber.: C 44,13%; H 3,70%. gef.: C 44,47%; H 4,13%.		

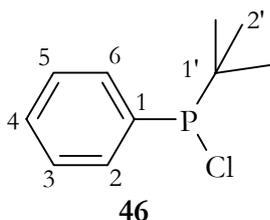
### 6.5.44 Methyl-(pentafluorophenyl)-chlorophosphin (45)



45

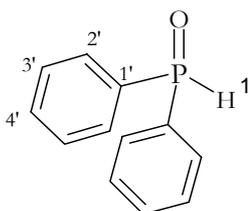
<b>Status</b>	: farbloses Öl	$C_7H_3ClF_5P$	248,52 g mol <sup>-1</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	: 500 MHz, 41 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 30 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 2,14$ (dt, $^2J(^{31}P, ^1H) = 13,0$ Hz, $^5J(^{19}F, ^1H) = 0,7$ Hz, 3H, H-1').		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	: 126 MHz, 41 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 30 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 149,3$ (m, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 10,8$ Hz, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 250,5$ Hz, C-3/5); 144,6 (m, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 0$ Hz, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 259,1$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 13,4$ Hz, $^3J(^{19}F, ^{13}C) = 5,6$ Hz, C-4); 138,6 (m, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = \text{n.d.}$ , $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 255,5$ Hz, C-2/6); 112,9 (m, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 64,1$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 20,2$ Hz, C-1); 19,0 (dt, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 28,6$ Hz, $^4J(^{19}F, ^{13}C) = 5,6$ Hz, C-1').		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	: 202 MHz, 41 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 30 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 69,6$ (t, $^3J(^{31}P, ^{19}F) = 46,8$ Hz, $^4J(^{31}P, ^{19}F) = \sim 3$ Hz, P-1).		
<b>IR</b>	: ATR: [cm <sup>-1</sup> ] $\tilde{\nu} = 1640$ (m); 1516 (s, arom. C=C); 1469 (s, arom. C=C); 1422 (m); 1411 (m); 1384 (m); 1290 (m); 1257 (w); 1199 (w); 1142 (w); 1087 (s); 1017 (w); 977 (s); 900 (m); 870 (m); 835 (m); 771 (w); 752 (w); 727 (w); 693 (m); 630 (w); 586 (w).		
<b>MS</b>	: 70 eV, RT $m/\tilde{\nu} = 230$ (100%, M <sup>+</sup> -HF); 215 (76%, M <sup>+</sup> -HF,-CH <sub>3</sub> ); 168 (12%); 157 (10%); 148 (17%); 140 (17%); 139 (11%); 125 (18%); 117 (12%); 99 (14%); 77 (10%, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ); 69 (12%); 67 (28%).		
<b>EA</b>	: ber.: C 33,83%; H 1,22%. gef.: C 34,14%; H 2,53%. (verunreinigt)		

### 6.5.45 *Tert.*-Butyl-phenylchlorophosphin (46)



<b>Status</b>	:	farbloses Öl	$C_{10}H_{14}ClP$	200,65 g mol <sup>-1</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	:	400 MHz, 33 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 30 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 7,88$ (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = 11,9$ Hz, 2H, H-2/6); $7,61$ (m, $^5J(^{31}P, ^1H) = 1,5$ Hz, 1H, H-4); $7,53$ (m, $^4J(^{31}P, ^1H) = 4,0$ Hz, 2H, H-3/5); $1,26$ (d, $^3J(^{31}P, ^1H) = 19,0$ Hz, 9H, H-2').		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	:	100 MHz, 33 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 30 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 131,2$ (d, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,9$ Hz, C-4); $130,9$ (d, $^5J(^{31}P, ^{13}C) = 10,0$ Hz, C-3/5); $128,6$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 102,1$ Hz, C-1); $126,7$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 12,8$ Hz, C-2/6); $37,6$ (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 78,0$ Hz, C-1'); $22,4$ (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 1,0$ Hz, C-2').		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	:	162 MHz, 33 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 30 µl Aceton-d <sub>6</sub> $\delta = 108,9$ (s, P-1).		
<b>IR</b>	:	ATR: [cm <sup>-1</sup> ] $\tilde{\nu} = 3065$ (w, Ph-H); 2941 (m, C-H); 2897 (m, C-H); 2862 (m); 1472 (m); 1461 (m); 1433 (m); 1413 (w); 1391 (w); 1362 (m); 1327 (w); 1308 (w); 1236 (w); 1180 (m); 1157 (w); 1094 (m); 1070 (w); 1000 (w); 802 (w); 742 (s); 694 (s); 650 (m); 550 (m).		
<b>MS</b>	:	70 eV, RT $m/z = 202$ (18%, M <sup>+</sup> - <sup>37</sup> Cl); 200 (70%, M <sup>+</sup> - <sup>35</sup> Cl); 165 (12%); 145 (23%); 144 (30%); 143 (56%); 109 (42%); 108 (57%); 107 (100%); 91 (10%, Tropylium <sup>+</sup> ); 83 (13%); 81 (17%); 77 (24%, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ); 65 (7%, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ).		
<b>EA</b>	:	ber.: C 59,86%; H 7,03%. gef.: C 58,24%; H 6,05%. (verunreinigt)		

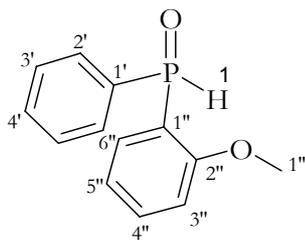
### 6.5.46 *sek*-Biphenylphosphinoxid (47)



47

<b>Status</b>	: weißer Feststoff	$C_{12}H_{11}OP$	202,19 g mol <sup>-1</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	500 MHz, 32 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 30 µl Aceton-d <sub>6</sub>		
	$\delta$ (47A, 80%) = 8,07 (m, $^1J(^{31}P, ^1H) = 481,4$ Hz, 1H, H-1); 7,70 (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = 13,7$ Hz, 2H, H-2'); 7,56 (m, $^5J(^{31}P, ^1H) = 1,8$ Hz, 1H, H-4'); 7,49 (m, $^4J(^{31}P, ^1H) = 3,0$ Hz, 2H, H-3').		
	$\delta$ (47B, 20%) = 7,74 (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = 12,5$ Hz, 2H, H-2'); 7,43 (m, $^5J(^{31}P, ^1H) = 1,5$ Hz, 1H, H-4'); 7,33 (m, $^4J(^{31}P, ^1H) = 3,4$ Hz, 2H, H-3'); 7,08 (s, $^2J(^{31}P, ^1H) =$ n.d. Hz, 1H, H-1), Signal enthält H <sub>2</sub> O.		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	126 MHz, 32 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 30 µl Aceton-d <sub>6</sub>		
	$\delta$ (47A, 80%) = 132,6 (d, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,9$ Hz, C-4'); 131,3 (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 101,7$ Hz, C-1'); 130,7 (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 11,5$ Hz, C-2'); 128,9 (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 12,7$ Hz, C-3').		
	$\delta$ (47B, 20%) = 132,1 (d, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,9$ Hz, C-4'); 131,6 (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 10,1$ Hz, C-1'); 131,3 (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 10,6$ Hz, C-2'); 128,2 (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 13,4$ Hz, C-3').		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	202 MHz, 32 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 30 µl Aceton-d <sub>6</sub>		
	$\delta$ (47A, 80%) = 22,8 (s, P-1).		
	$\delta$ (47B, 20%) = 32,4 (s, P-1).		
<b>IR</b>	ATR: [cm <sup>-1</sup> ]		
	$\tilde{\nu} = 3077$ (w, Ph-H); 3056 (w, Ph-H); 1645 (m, br.); 1589 (m); 1484 (m); 1437 (s); 1314 (w); 1175 (s); 1153 (m); 1120 (s); 1069 (m); 1027 (m); 942 (s, br., P-OH Valenz); 863 (m); 753 (m); 725 (s); 689 (s).		
<b>MS</b>	70 eV, RT		
	$m/z = 203$ (5%, [M+H] <sup>+</sup> ); 202 (15%, M <sup>+</sup> ); 201 (11%, [M-H] <sup>+</sup> ); 185 (100%, [M-H-O] <sup>+</sup> ); 125 (34%, [M-Ph] <sup>+</sup> ); 77 (19%, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ); 65 (8%, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ).		
	ber.: C 71,28%; H 5,48%.		
	gef.: C 71,22%; H 6,56%.		

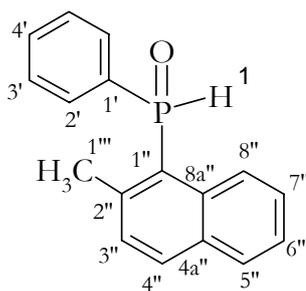
6.5.47 *sek-(ortho-Anisyl)-phenylphosphinoxid (48)*



48

<b>Status</b>	: weißer Feststoff	$C_{13}H_{13}O_2P$	232,22 g mol <sup>-1</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	400 MHz, 11 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 10 µl Aceton-d <sub>6</sub>		
	$\delta$ (48A, 100%) = 8,18 (m, $^1J(^{31}P, ^1H) = 499,7$ Hz, 1H, H-1); 7,80 (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = \sim 14,3$ Hz, 1H, H-6''); 7,74 (m, $^3J(^{31}P, ^1H) = 14,1$ Hz, 2H, H-2''); $\sim 7,55$ (m, $^5J(^{31}P, ^1H) = \sim 2,0$ Hz, 1H, H-4''); $\sim 7,52$ (m, $^5J(^{31}P, ^1H) =$ n.d. Hz, 1H, H-4''); 7,46 (m, $^4J(^{31}P, ^1H) = 2,9$ Hz, 2H, H-3''); 7,11 (m, $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 1,9$ Hz, 1H, H-5''); 6,92 (m, $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 5,7$ Hz, 1H, H-3''); 3,79 (s, $^5J(^{31}P, ^1H) = \sim 0$ Hz, 3H, H-1''').		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	100 MHz, 11 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 10 µl Aceton-d <sub>6</sub>		
	$\delta$ (48A, 100%) = 160,7 (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 3,6$ Hz, C-2''); 134,5 (d, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 1,9$ Hz, C-4''); 133,1 (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 7,1$ Hz, C-6''); 132,1 (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 104,6$ Hz, C-1'); 132,1 (d, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 3,1$ Hz, C-4''); 130,5 (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 11,7$ Hz, C-2''); 128,5 (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 13,0$ Hz, C-3''); 121,2 (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 12,1$ Hz, C-5''); 119,4 (d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 101,6$ Hz, C-1''); 110,8 (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 6,1$ Hz, C-3''); 55,6 (s, $^4J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 0$ Hz, C-1''').		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	162 MHz, 11 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 310 µl Aceton-d <sub>6</sub>		
	$\delta$ (48A, 100%) = 15,8 (s, P-1).		
<b>IR</b>	ATR: [cm <sup>-1</sup> ]		
	$\tilde{\nu} = 3056$ (w, Ph-H); 3010 (w, Ph-H); 2938 (w, C-H); 2838 (w, -OCH <sub>3</sub> ); 2339 (m); 1588 (m); 1478 (m); 1461 (m); 1432 (m); 1277 (m); 1243 (m); 1182 (s); 1143 (m); 1115 (m); 1079 (m); 1021 (m); 960 (m); 934 (s); 769 (s); 759 (s).		
<b>MS</b>	70 eV, RT		
	$m/z \approx 232$ (55%, M <sup>+</sup> ); 215 (41%); 214 (42%); 213 (53%); 203 (44%); 202 (39%); 201 (100%); 199 (56%); 197 (40%); 196 (52%); 183 (39%); 140 (42%).		
<b>EA</b>	ber.: C 67,24%; H 5,64%. gef.: C 67,28%; H 5,92%.		

6.5.48 *sek*-(2-Methyl-naphth-1-yl)-phenylphosphinoxid (49)



49

---

Status : weißer Feststoff  $C_{17}H_{15}OP$  266,28 g mol<sup>-1</sup>

---

**<sup>1</sup>H-NMR :** 400 MHz, 11 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 10 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  (49A, 98%) = 8,92 (d,  $^1J(^{31}P, ^1H) = 489,9$  Hz, 1H, H-1);  
 8,51 (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \text{n.d.}$  Hz, 1H, H-8'');  
 7,96 (dd,  $^5J(^{31}P, ^1H) < 1,5$  Hz,  $^3J(^1H, ^1H) = 8,4$  Hz, 1H, H-4'');  
 7,84 (m,  $^5J(^{31}P, ^1H) = \text{n.d.}$ , 1H, H-5'');  
 7,67 (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 13,7$  Hz, 2H, H-2'');  
 7,51 (m,  $^5J(^{31}P, ^1H) = 1,9$  Hz, 1H, H-4'');  
 7,47 (m,  $^5J(^{31}P, ^1H) = \text{n.d.}$  Hz, 1H, H-6'');  
 7,46 (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \text{n.d.}$  Hz, 1H, H-7'');  
 7,44 (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = 7,8$  Hz, 2H, H-3'');  
 7,37 (dd,  $^4J(^{31}P, ^1H) = 4,5$  Hz,  $^3J(^1H, ^1H) = 8,4$  Hz, 1H, H-3'');  
 2,75 (s,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0$  Hz, 3H, H-1'').

**<sup>13</sup>C-NMR :** 100 MHz, 11 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 10 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  (49A, 98%) = 142,0 (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 9,8$  Hz, C-2'');  
 134,0 (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 8,8$  Hz, C-8a'');  
 133,4 (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,7$  Hz, C-4'');  
 132,3 (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 8,6$  Hz, C-4a'');  
 132,2 (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,9$  Hz, C-4'');  
 132,0 (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 99,9$  Hz, C-1'');  
 130,7 (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 11,5$  Hz, C-2'');  
 129,6 (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 11,7$  Hz, C-3'');  
 129,0 (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 12,8$  Hz, C-3'');  
 127,7 (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 0$  Hz, C-5'');  
 127,7 (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 0$  Hz, C-7'');  
 125,9 (d,  $^5J(^{31}P, ^{13}C) = \sim 0$  Hz, C-6'');  
 125,3 (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 8,8$  Hz, C-8'');  
 123,3 (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 100,8$  Hz, C-1'');  
 22,0 (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 10,7$  Hz, C-1''').

**<sup>31</sup>P-NMR :** 162 MHz, 11 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 10 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  (49A, 98%) = 12,4 (s, P-1).  
 $\delta$  (49B, 2%) = 39,6 (s, P-1).

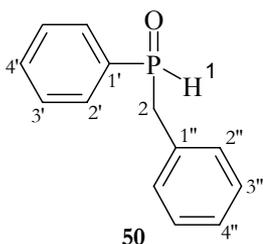
**IR** : ATR: [cm<sup>-1</sup>]  
 $\tilde{\nu}$  = 3035 (w, Ph-H); 3021 (w, Ph-H); 2947 (w, C-H); 2921 (w, C-H); 1586 (m); 1488 (m); 1471 (m); 1447 (m); 1432 (m); 1277 (m); 1243 (m); 1115 (m); 1079 (m); 1039 (w); 1021 (m); 960 (m); 937 (s); 765 (s); 752 (s); 696 (s).

**MS** : 70 eV, RT  
 $m/z$  = 267 (23%, [M+H]<sup>+</sup>); 266 (58%, M<sup>+</sup>); 265 (100%, [M-H]<sup>+</sup>); 247 (24%); 233 (17%); 216 (20%); 215 (21%); 202 (22%); 187 (19%); 173 (18%); 142 (28%); 141 (28%); 139 (18%); 115 (36%); 91 (22%).

**EA** : ber.: C 76,68%; H 5,68%.  
gef.: C 76,63%; H 5,89%.

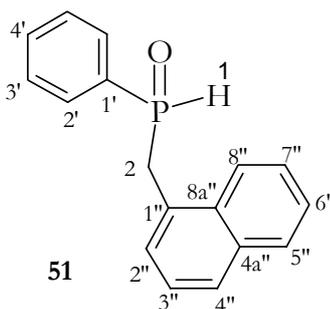
---

### 6.5.49 *sek*-Benzylphenylphosphinoxid (50)



<b>Status</b>	: weißer Feststoff	$C_{13}H_{13}OP$	216,22 g mol <sup>-1</sup>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	: 400 MHz, 9 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 10 µl Aceton-d <sub>6</sub>		
	$\delta$ (50A, 95%) = 7,47 (m, <sup>5</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>1</sup> H) = 1,9 Hz, 1H, H-4'); 7,42 (m, <sup>3</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>1</sup> H) = 12,9 Hz, 2H, H-2'); 7,41 (dm, <sup>1</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>1</sup> H) = 475,7 Hz, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) = ~4 Hz, 1H, H-1); 7,38 (m, <sup>4</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>1</sup> H) = 7,0 Hz, 2H, H-3'); ~7,19 (m, <sup>5</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>1</sup> H) = <2 Hz, 2H, H-3''); ~7,19 (m, <sup>6</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>1</sup> H) = n.d. 1H, H-4''); 6,98 (m, <sup>4</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>1</sup> H) = 5,2 Hz, 2H, H-2''); 3,50 (ddd, <sup>2</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>1</sup> H) = 17,2 Hz, <sup>2</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) = 14,7 Hz, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) = 2,8 Hz, 1H, H-2a, diastereotop); 3,37 (ddd, <sup>2</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>1</sup> H) = 15,2 Hz, <sup>2</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) = 14,7 Hz, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) = 4,1 Hz, 1H, H-2b, diastereotop).		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	: 100 MHz, 9 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 10 µl Aceton-d <sub>6</sub>		
	$\delta$ (50A, 95%) = 132,7 (d, <sup>4</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>13</sup> C) = 2,7 Hz, C-4'); 132,1 (d, <sup>2</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>13</sup> C) = 8,4 Hz, C-1''); 130,2 (d, <sup>2</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>13</sup> C) = 10,7 Hz, C-2'); 129,8 (d, <sup>3</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>13</sup> C) = 5,8 Hz, C-2''); 128,9 (d, <sup>4</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>13</sup> C) = 3,8 Hz, C-3''); 128,8 (d, <sup>1</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>13</sup> C) = 99,5 Hz, C-1'); 128,8 (d, <sup>3</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>13</sup> C) = 12,7 Hz, C-3'); 127,3 (d, <sup>5</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>13</sup> C) = 3,6 Hz, C-4''); 38,6 (d, <sup>1</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>13</sup> C) = 62,7 Hz, C-2).		
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	: 162 MHz, 9 mg, CDCl <sub>3</sub> /TMS+ 10 µl Aceton-d <sub>6</sub>		
	$\delta$ (50A, 95%) = 31,0 (s, P-1). $\delta$ (50B, 5%) = 44,2 (s, P-1).		
<b>IR</b>	: ATR: [cm <sup>-1</sup> ]		
	$\tilde{\nu}$ = 3237 (w, br., O–H); 3062 (w, Ph–H); 3035 (w, Ph–H); 2938 (w, C–H); 2902 (w, C–H); 1601 (w); 1495 (w); 1436 (m); 1412 (w); 1368 (w); 1164 (m); 1130 (m); 1092 (m); 1040 (m); 1000 (w); 818 (m); 773 (m); 746 (s); 694 (s).		
<b>MS</b>	: 70 eV, RT		
	$m/z$ = 217 (26%, [M+H] <sup>+</sup> ); 216 (80%, M <sup>+</sup> ); 215 (37%, [M-H] <sup>+</sup> ); 167 (21%); 126 (22%); 125 (83%); 92 (41%); 91 (100%, Tropylium <sup>+</sup> ); 77 (23%, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ).		
<b>EA</b>	: ber.:	C 72,22%;	H 6,06%.
	gef.:	C 72,35%;	H 6,34%.

### 6.5.50 *sek*-(1-Naphthylmethyl)-phenylphosphinoxid (51)




---

**Status** : weißer Feststoff  $C_{17}H_{15}OP$  266,28 g mol<sup>-1</sup>

---

**<sup>1</sup>H-NMR** : 400 MHz, 14 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 10 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  (51A, 98%) = 7,91 (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) =$  n.d. Hz, 1H, H-8'');  
 7,85 (m,  $^5J(^{31}P, ^1H) =$  n.d., 1H, H-5'');  
 7,77 (ddd,  $^5J(^{31}P, ^1H) = <1$  Hz,  $^3J(^1H, ^1H) = 8,4$  Hz, 1H, H-4'');  
 7,52 (ddd,  $^1J(^{31}P, ^1H) = 478,1$  Hz,  $^3J(^1H, ^1H) = 4,6$  Hz,  
 $^3J(^1H, ^1H) = 2,5$  Hz, 1H, H-1);  
 7,50 (m,  $^5J(^{31}P, ^1H) = 1,9$  Hz, 1H, H-4');  
 7,49 (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) =$  n.d. Hz, 1H, H-7'');  
 7,47 (m,  $^5J(^{31}P, ^1H) =$  n.d. Hz, 1H, H-6'');  
 7,43 (m,  $^3J(^{31}P, ^1H) = 12,9$  Hz, 2H, H-2'');  
 7,37 (m,  $^4J(^{31}P, ^1H) = 7,4$  Hz, 2H, H-3'');  
 7,34 (dm,  $^4J(^{31}P, ^1H) = \sim 0,8$  Hz, 1H, H-3'');  
 7,15 (dd,  $^4J(^{31}P, ^1H) = 3,1$  Hz,  $^3J(^1H, ^1H) = 6,9$  Hz, 1H, H-2'');  
 4,01 (ddd,  $^2J(^{31}P, ^1H) = 18,3$  Hz,  $^2J(^1H, ^1H) = 14,8$  Hz,  
 $^3J(^1H, ^1H) = 2,5$  Hz, 1H, H-2a, diastereotop);  
 3,78 (ddd,  $^2J(^{31}P, ^1H) = 15,2$  Hz,  $^2J(^1H, ^1H) = 15,2$  Hz,  
 $^3J(^1H, ^1H) = 4,6$  Hz, 1H, H-2b, diastereotop).

**<sup>13</sup>C-NMR** : 100 MHz, 14 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 10 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  (51A, 98%) = 133,9 (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 2,7$  Hz, C-1'');  
 132,6 (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 2,9$  Hz, C-4');  
 131,8 (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 4,2$  Hz, C-8a'');  
 130,0 (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 96,1$  Hz, C-1');  
 130,0 (d,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 10,7$  Hz, C-2'');  
 128,9 (d,  $^5J(^{31}P, ^{13}C) = 0,8$  Hz, C-5'');  
 128,6 (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 12,7$  Hz, C-3'');  
 128,5 (d,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 7,1$  Hz, C-2'');  
 128,1 (d,  $^5J(^{31}P, ^{13}C) = 4,0$  Hz, C-4'');  
 126,8 (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 7,9$  Hz, C-4a'');  
 126,5 (d,  $^5J(^{31}P, ^{13}C) = 0,8$  Hz, C-7'');  
 125,9 (d,  $^6J(^{31}P, ^{13}C) = 0,6$  Hz, C-6'');  
 125,4 (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 3,8$  Hz, C-3'');  
 123,3 (d,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 1,3$  Hz, C-8'');  
 35,9 (d,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 99,9$  Hz, C-2).

**<sup>31</sup>P-NMR** : 162 MHz, 14 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 10 μl Aceton-d<sub>6</sub>  
δ (**51A**, 98%) = 29,6 (s, P-1).

δ (**51B**, 2%) = 43,0 (s, P-1).

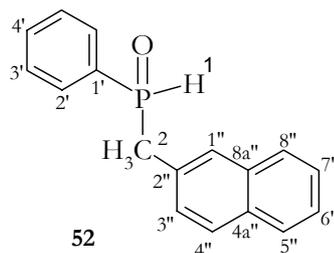
**IR** : ATR: [cm<sup>-1</sup>]  
ν̄ = 3040 (w, Ph-H); 2908 (w, C-H); 2344 (m); 1593 (m); 1511 (w); 1438 (m);  
1395 (m); 1268 (w); 1177 (s, br.); 1116 (s); 950 (s, br.); 874 (m); 769 (s); 739  
(s); 728 (s); 705 (m); 690 (s); 637 (m); 592 (m).

**MS** : 70 eV, RT  
 $m/z$  = 267 (12%, [M+H]<sup>+</sup>); 266 (24%, M<sup>+</sup>); 265 (15%, [M-H]<sup>+</sup>); 142 (23%); 141  
(100%); 125 (9%); 115 (18%).

**EA** : ber.: C 76,68%; H 5,68%.  
gef.: C 76,62%; H 5,80%.

---

### 6.5.51 *sek*-(2-Naphthylmethyl)-phenylphosphinoxid (52)



<b>Status</b>	: weißer Feststoff	$C_{17}H_{15}OP$	266,28 g mol <sup>-1</sup>
---------------	--------------------	------------------	----------------------------

**<sup>1</sup>H-NMR** : 400 MHz, 14 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 10 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  (52A, 100%) = 7,81-7,70 (m, 2H, H-5''/8'');  
 7,74 (dd, <sup>5</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = <1 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 8,4 Hz, 1H, H-4'');  
 7,55 (dm, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 475,8 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 3,9 Hz,  
<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 3,1 Hz, 1H, H-1);  
 ~7,55 (m, <sup>5</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 1,6 Hz, 1H, H-4'');  
 ~7,54 (m, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = ~13 Hz, 2H, H-2'');  
 7,47 (d, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 1,5 Hz, 1H, H-1'');  
 7,47-7,42 (m, 2H, H-6''/7'');  
 ~7,44 (m, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = n.d., 2H, H-3'');  
 7,16 (dm, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = ~1,6 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 8,4 Hz, 1H, H-3'');  
 3,64 (ddd, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 17,3 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 14,6 Hz,  
<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 3,1 Hz, 1H, H-2a, diastereotop);  
 3,53 (ddd, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = ~14,9 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 14,6 Hz,  
<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 3,9 Hz, 1H, H-2b, diastereotop).

**<sup>13</sup>C-NMR** : 100 MHz, 14 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 10 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  (52A, 100%) = 133,4 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 3,3 Hz, C-2'');  
 132,7 (d, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 2,9 Hz, C-4'');  
 132,4 (d, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 2,5 Hz, C-8a'');  
 130,1 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 10,7 Hz, C-2'');  
 129,8 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 98,0 Hz, C-1'');  
 128,7 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 12,7 Hz, C-3'');  
 128,6 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 7,6 Hz, C-3'');  
 127,7-127,5 (d, C-1''/4''/4a''/5''/8'');  
 126,4 (d, <sup>5</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 1,3 Hz, C-7'');  
 126,0 (d, <sup>7</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 1,7 Hz, C-6'');  
 38,8 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 62,7 Hz, C-2).

**<sup>31</sup>P-NMR** : 162 MHz, 14 mg, CDCl<sub>3</sub>/TMS+ 310 µl Aceton-d<sub>6</sub>  
 $\delta$  (52A, 100%) = 30,6 (s, P-1).

**IR** : ATR: [cm<sup>-1</sup>]  
 $\tilde{\nu}$  = 3053 (w, Ph-H); 2927 (w, C-H); 2323 (w); 1596 (w); 1436 (w); 1362 (w);  
 1229 (w); 1190 (m); 1112 (m); 961 (m); 898 (m); 861 (m); 826 (s); 773 (w);  
 742 (s); 705 (s); 690 (s); 639 (w).

**MS** : 70 eV, RT  
 $m/z = 267$  (13%,  $[M+H]^+$ );  $266$  (31%,  $M^+$ );  $265$  (13%,  $[M-H]^+$ );  $143$  (14%);  $142$  (63%);  $141$  (100%, Naphthylmethyl $^+$ );  $139$  (15%);  $125$  (17%,  $[M$ -Naphthylmethyl $^+$ );  $116$  (12%);  $115$  (49).

**EA** : ber.: C 76,68%; H 5,68%.  
gef.: C 76,73%; H 5,93%.

---

## LITERATURVERZEICHNIS

- <sup>1</sup> H. J. ROTH, C. E. MÜLLER, G. FOLKERS: *Stereochemie & Arzneistoffe*, Wiss. Verlagsges., Stuttgart **1998**.
- <sup>2</sup> K. C. NICOLAOU, E. J. SORENSEN: *Classics in Total Synthesis, Targets, Strategies, Methods*, VCH, Weinheim **1996**.
- <sup>3</sup> W. H. PIRKLE, J. FINN: *Separation of enantiomers by liquid chromatographic methods* in J. D. MORRISON (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Academic Press, New York **1983**, *1*, 87-124 (Kap. 6).
- <sup>4</sup> V. SCHURIG: *Gas chromatographic methods* in J. D. MORRISON (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Academic Press, New York **1983**, *1*, 59-86 (Kap. 5).
- <sup>5</sup> a) G. SNATZKE: *Optical rotatory dispersion and circular dichroism in organic chemistry*. Heyden & Son Limited, London **1967**;  
b) G. SNATZKE: *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 15-26;  
c) G. SNATZKE: *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 380-393;  
d) G. SNATZKE: *Chemie in Unserer Zeit* **1981**, *15*, 78-87;  
e) G. SNATZKE: *Chemie in Unserer Zeit* **1982**, *16*, 160-168;  
f) K. MISLOW: *Einführung in die Stereochemie*. 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim **1967**, 144-145.
- <sup>6</sup> K. WÜTHRICH: *NMR of proteins and nucleic acids*. John Wiley & Sons, New York **1987**.
- <sup>7</sup> a) K. O'NEILL, C. P. RICHARDS: *Biological <sup>31</sup>P NMR spectroscopy* in G. A. WEBB (Hrsg.): *Annual reports on NMR spectroscopy*, **1980**, *10A*, 133-236;  
b) O. JARDETZKY, G. C. K. ROBERTS: *NMR in molecular biology*. Academic Press, New York, **1981**;  
c) R. G. SHULMAN: *Biological applications of magnetic resonance*. Academic Press, New York **1979**.
- <sup>8</sup> a) P. C. LAUTERBUR: *Nature* **1973**, *242*, 190-191;  
b) R. DAMADIAN: *NMR in medicine* in P. DIEHL, E. FLOCK, R. KOSFELD (Hrsg.): *NMR basic principles and progress*, Springer, Berlin **1981**;  
c) D. G. GADIAN: *Nuclear magnetic resonance and its application to living systems*. Clarendon Press, Oxford **1982**;  
d) A. M. GRONENBORN, K. ROTH: *Chemie in Unserer Zeit* **1982**, *16*, 1-12;  
e) K. H. HAUSER, H. R. KALBITZER: *NMR für Mediziner und Biologen. Strukturbestimmung, Bildgebung, In-vivo-Spektroskopie*. Springer, Berlin **1990**.
- <sup>9</sup> K. MISLOW, M. RABAN: *Stereoisomeric Relationships of Groups in Molecules* in N. L. ALLINGER, E. L. ELIEL (Hrsg.): *Topics in Stereochemistry*, John Wiley & Sons, New York **1967**, *1*, 1-38.
- <sup>10</sup> V. PRELOG, G. HELMCHEN: *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 2581-2598.
- <sup>11</sup> H. S. MOSHER, J. A. DALE: *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3732-3739.
- <sup>12</sup> J. A. DALE, D. L. DULL, H. S. MOSHER: *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2543-2549.
- <sup>13</sup> J. A. DALE, H. S. MOSHER: *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512-519.
- <sup>14</sup> R. ROTHCHILD: *Enantiomer* **2000**, *5*, 457-471.
- <sup>15</sup> L. RINALDI: *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1982**, *15*, 291-352.
- <sup>16</sup> W. H. PIRKLE, D. J. HOOVER: *NMR chiral solvating agents* in N. L. ALLINGER, E. L. ELIEL (Hrsg.): *Topics in Stereochemistry*, John Wiley & Sons, New York **1982**, *13*, 263-313.
- <sup>17</sup> a) G. R. WEISMAN: *Nuclear magnetic resonance analysis using chiral solvating agents* in J. D. MORRISON (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*. Academic Press, New York **1983**, *1*, 153-171 (Kap. 8);  
b) D. PARKER: *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1441-1457.
- <sup>18</sup> D. MÜLLER: Dissertation, Ruhr-Universität Bochum **1993**.
- <sup>19</sup> V. SCHURIG: *Kontakte* (Darmstadt), **1985**, *2*, 22-36.
- <sup>20</sup> G. R. SULLIVAN: *Chiral Lanthanide Shift Reagents* in: *Topics in Stereochemistry* in N. L. ALLINGER, E. L. ELIEL (Hrsg.) Bd. 10, Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons **1978**, 287.
- <sup>21</sup> K. E. SCHWARZHANS: *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 975-982.
- <sup>22</sup> H. HUBER, C. PASCUAL: *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 913-915.
- <sup>23</sup> K. WYPCHLO: Dissertation, Universität Hannover **1994**.

- 24 K. WYPCHLO, H. DUDDECK: *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 27-30.
- 25 K. WYPCHLO, H. DUDDECK: *Chirality* **1997**, *9*, 601-603.
- 26 a) W. B. JENSEN: *The Lewis acid-base concepts: An overview*. John Wiley & Sons, New York **1980**;  
 b) R. J. GILLESPIE: *Proton acids, Lewis acids, hard acids, soft acids and superacids* in E. F. CALDIN, V. GOLD: *Proton transfer reactions*, Chapman and Hall, London **1975**.
- 27 a) R. G. PEARSON: *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539;  
 b) R. G. PEARSON, J. SONGSTAD: *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1827-1836;  
 c) T. L. HO: *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 1-20;  
 d) R. G. PEARSON: *Surr. Prog. Chem.* **1969**, *5*, 1-52;  
 e) R. G. PEARSON: *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581-587;  
 f) R. G. PEARSON: *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 643-648;  
 g) R. G. PEARSON: *Hard and soft acids and bases*. Dowden, Hutchinson & Rors, Stroudsburg (Pennsylvania) **1973**.
- 28 a) F.A. COTTON, R.A. WALTON: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2<sup>nd</sup> Edition, Clarendon Press, Oxford **1993**;  
 b) E. B. BOYAR, S. D. ROBINSON: *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *50*, 109-208.
- 29 a) C. MERTIS, M. KRAVARITTOY, M. CHORIANOPOULOU, S. KOINIS, N. PSAROUDAKIS: *Top. Mol. Organ. Engineer.* **1994**, *11*, 321-329;  
 b) M. P. DOYLE, M. A. MCKERVEY, T. YE: *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds: From Cyclopropanes to Ylides*, Wiley, New York, **1998**;  
 c) A. ENDRES, G. MAAS: *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3999-4005.
- 30 Einige Beispiele:  
 a) G. SNATZKE, U. WAGNER, H. P. WOLFF: *Tetrahedron* **1981**, *37*, 349-361;  
 b) M. GERARDS, G. SNATZKE: *Tetrahedron: Asymm.* **1990**, *1*, 221-236;  
 c) F. A. COTTON, L. R. FALVELLO, M. GERARDS, G. SNATZKE: *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8979-8980;  
 d) J. FRELEK, W. J. SZCZEPEK: *Tetrahedron: Asymm.* **1999**, *10*, 1507-1520.
- 31 M. J. CLARKE, F. ZHU, D. R. FRASCA: *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2511-2533.
- 32 S. HAMEED: Dissertation, Quaid-i-Azam University, Pakistan **1997**.
- 33 H. DUDDECK, K. WYPCHLO, C. MEYER, S. HAMEED UND R. AHMAD: *VI Encontro de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear*, Rio de Janeiro, Brazil **1997**, 481.
- 34 S. HAMEED, R. AHMAD UND H. DUDDECK: *Heteroatom Chem.* **1998**, *9*, 471474.
- 35 S. HAMEED, R. AHMAD, H. DUDDECK: *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, S47-S53.
- 36 C. MEYER: Dissertation, Universität Hannover **1999**.
- 37 C. MEYER, H. DUDDECK: *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38*, 29-32.
- 38 S. ROCKITT: Dissertation, Universität Hannover **2001**.
- 39 S. ROCKITT, H. DUDDECK, J. OMELANCZUK: *Chirality* **2001**, *13*, 214-223.
- 40 S. ROCKITT, H. DUDDECK, A. DRABCZYNSKA, K. KIEC-KONONOWICZ: *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3489-3496.
- 41 S. ROCKITT, R. WARTCHOW, H. DUDDECK, A. DRABCZYNSKA, K. KIEC-KONONOWICZ: *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 319-324.
- 42 S. MALIK: Dissertation, Universität Hannover **2002**.
- 43 S. MALIK, H. DUDDECK, J. OMELANCZUK, M. I. CHOUDHARY: *Chirality* **2002**, *14*, 407-411.
- 44 H. DUDDECK, S. MALIK, T. GÁTI, G. TÓTH, M. I. CHOUDHARY: *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 153-156.
- 45 J. A. DALE, H. S. MOSHER: *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512-519.
- 46 S. YAMAGUCHI: *Nuclear magnetic resonance analysis using chiral derivatives* in J. D. MORRISON (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Academic Press, New York **1983**, 125-152 (Kap. 7).
- 47 S. YAMAGUCHI, F. YASUHARA, K. KABUTO: *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1363-1367.
- 48 K. KABUTO, F. YASUHARA, S. YAMAGUCHI: *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 659-662.
- 49 K. KABUTO, F. YASUHARA, S. YAMAGUCHI: *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5801-5804.

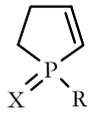
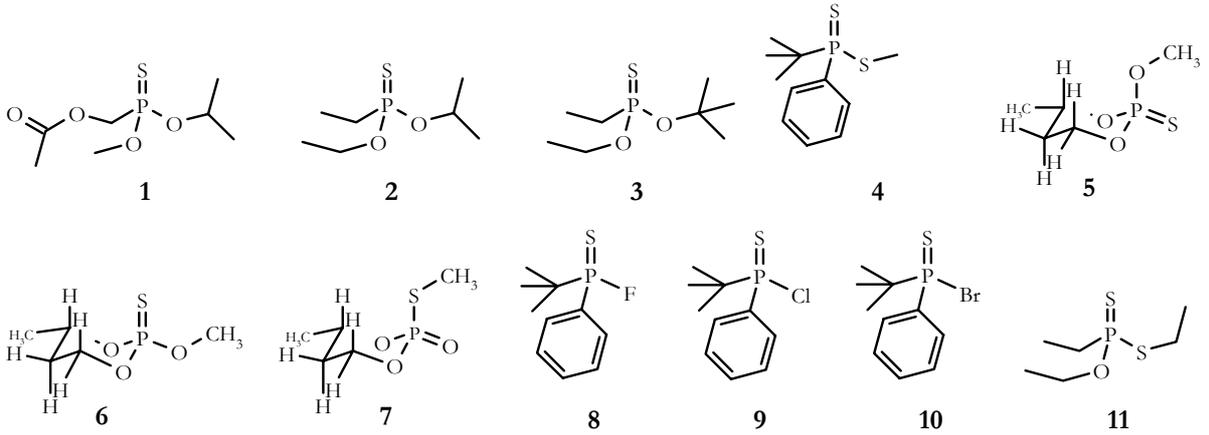
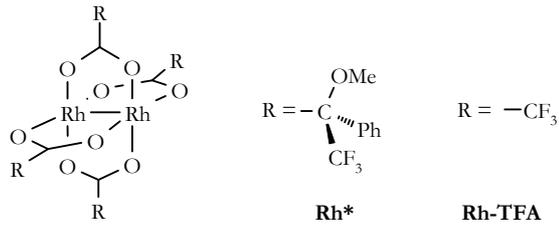
- 50 N. KALYANAM, D. A. LIGHTNER: *Tetrahedron Lett.* **1979**, *5*, 415-418.
- 51 I. OHTANI, T. KUSUMI, Y. KASHMAN, H. KAKISAWA: *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4092-4096.
- 52 T. KUSUMI, I. OHTANI, Y. INOUE, H. KAKISAWA: *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4731-4734.
- 53 I. OHTANI, T. KUSUMI, M. O. ISHITSUKA, H. KAKISAWA: *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3147-3150.
- 54 CH. R. NOE, M. KNOLLMÜLLER, G. STEINBAUER, E. JANGG, H. VÖLLENKLE: *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1231-1239.
- 55 R. DYLLICK-BREZZINGER, J. D. ROBERTS: *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1166-1167.
- 56 R. C. ANDERSON, M. J. SHAPIRO: *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1304-1305.
- 57 A. ALEXAKIS, S. MUTTI, J. F. NORMANT, P. MANGENY: *Tetrahedron* **1990**, *1*, 437-440.
- 58 K. L. HOUSE, M. J. O'CONNOR, L. A. SILKS III, R. B. DUNLAP, J. D. ODOM: *Chirality* **1994**, *6*, 196-201.
- 59 A. G. OGSTON: *Nature (London)* **1948**, *162*, 963.
- 60 W. H. PIRKLE, T. G. BURLINGAME, S. D. BEARE: *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5849-5852.
- 61 G. SNATZKE, J. E. FOX, M. M. EL-ABADELAH: *Org. Magn. Reson.* **1973**, *5*, 413-417.
- 62 C. CATTIVIELA, M. D. DIAZ DE VILLEGAS, J. I. GARCIA, J. A. MAYORAL, E. MELENDEZ: *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 479-482.
- 63 M.-T. LANGIN-LANTERI, C. FONBONEE, J. HUET, M. PETIT-RAMEL: *Magn. Reson. Chem.* **1987**, *25*, 216-218.
- 64 K. KABUTO, Y. SASAKI: *Chem. Lett.* **1989**, 385-388.
- 65 K. KABUTO, Y. SASAKI: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 316-319.
- 66 K. KABUTO, Y. SASAKI: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 670-671.
- 67 K. KABUTO, Y. SASAKI: *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1031-1034.
- 68 Centre of Molecular and Macromolecular Science, Łódź, Poland.
- 69 S. BERGER, S. BRAUN, H.-O. KALINOWSKI: *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 3, <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart · New York **1993**.
- 70 E. L. ELIEL, S. CHANDRASEKARAN, L. E. CARPENTER, J. G. VERKADE: *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6651-6661.
- 71 Maria Curie-Skłodowska University, Department of Organic Chemistry, Lublin, Poland oder Polish Academy of Sciences, Institute of Organic Chemistry, Warsaw, Poland.
- 72 R. R. GUPTA, M. JAIN, P. PARDASANI, R. T. PARDASANI, A. PELTER: *Nuclear magnetic resonance (NMR) data. Landolt-Börnstein vol. III/35 subvol. B: Chemical shifts and coupling constants for boron-11 and phosphorus-31*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **1997**.
- 73 L. D. QUIN: *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus: Systems Based on the Phosphorus-Carbon Bond*, Wiley-Interscience, New York, Chichester, Brisbane, Toronto **1981**.
- 74 J. G. VERKADE, L. D. QUIN (eds.): *Phosphorus-31 spectroscopy in stereochemical analysis*, VCH Publishers, Deerfield Beach **1987**.
- 75 Z. PAKULSKI, K. M. PIETRUSIEWICZ, R. LUBORADSKI: **2002**, in Vorbereitung.
- 76 S. MALIK, S. MOELLER, G. TÓTH, T. GÁTI, M. I. CHOUDHARY, H. DUDDECK: *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 1017-1019.
- 77 Hannover University, Institute of Organic Chemistry, Schneiderberg 1B, D-30167 Hannover, Germany.
- 78 T. GÁTI, S. ANDRÁS, G. TÓTH, A. SZMIGIELSKA, A. M. MAJ, K. M. PIETRUSIEWICZ, D. MAGIERA, S. MOELLER, H. DUDDECK: Eingereicht zur Veröffentlichung in *Eur. J. Inorg. Chem.*
- 79 a) J. TELSER, R. S. DRAGO: *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2599-2606;  
b) J. TELSER, R. S. DRAGO: *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2989-2992.
- 80 Dies entspricht einem scharfen Gegensatz zum Verhalten von selenhaltigen Verbindungen als Liganden, bei denen sich der freie **Rh\***-Komplex ("0:1-Addukt"), der 1:1- und 2:1-Addukt schnell zu einem dynamischen Gleichgewicht einstellen: Z. ROZWADOWSKI, S. MALIK, G. TÓTH, T. GÁTI, H. DUDDECK: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 375-379.
- 81 G. S. GIROLAMI, V. V. MAINZ, R. A. ANDERSEN: *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 805-810.

- 82 C. BREVARD AND P. GRANGER: *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, Wiley & Sons, Toronto **1981**, 158.
- 83 B. E. MANN: in *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, P. S. Pregosin (ed.), Elsevier Science Publishers, Amsterdam **1991**, 177-215.
- 84 W. v. PHILIPSBORN: *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 95.
- 85 T. OHKUMA, R. NOYORI: *Chemtracts: Org. Chem.* **1993**, *6*, 325-331.
- 86 B. R. BENDER, M. KOLLER, D. NANZ, W. VON PHILIPSBORN: *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5889-5990.
- 87 E. B. BOYAR AND S. D. ROBINSON: *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *64*, L193-L194.
- 88 Einige Beispiele:
- a) C. BREVARD, R. SCHIMPF: *J. Magn. Reson.* **1982**, *47*, 528-534;
- b) C. J. ELSEVIER, J. M. ERNSTING, W. G. J. DE LANGE, G. J. WIM: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 585-586;
- c) J. M. ERNSTING, C. J. ELSEVIER, W. G. J. DE LANGE, K. TIMMER: *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, S118-S124;
- d) C. J. ELSEVIER, B. KOWALL, H. KRAGTEN: *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4836-4839;
- e) L. CARLTON: *Magn. Reson. Chem.* **1997**, *35*, 153-158;
- f) K. ANGERMUND, W. BAUMANN, E. DINJUS, R. FORNIKA, H. GÖRLS, M. KESSLER, C. KRÜGER, W. LEITNER, F. LUTZ: *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 755-764;
- g) N. FEIKEN, P. PREGOSIN, G. TRABESINGER: *Organometallics* **1998**, *17*, 4510-4518;
- h) J. G. DONKERVORT, M. BÜHL, J. M. ERNSTING, C. J. ELSEVIER: *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 27-33;
- i) M. BÜHL, W. BAUMANN, R. KADYROV, A. BÖRNER: *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 811;
- j) W. LEITNER, M. BÜHL, R. FORNIKA, C. SIX, W. BAUMANN, E. DINJUS, M. KESSLER, C. KRÜGER, A. RUFINSKA: *Organometallics* **1999**, *18*, 1196-1206.
- 89 a) D. NANZ, W. VON PHILIPSBORN: *J. Magn. Reson.* **1991**, *92*, 560-571;
- b) H. RÜEGGER, D. MOSKAU: *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 11-15.
- 90 B. T. HEATON, J. A. IGGO, I. S. PODKORYTOV, D. J. SMAWFIELD, S. P. TUNIK AND R. WHYMAN: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1917-1920.
- 91 D. MAGIERA, W. BAUMANN, I. S. PODKORYTOV, J. OMELANCZUK AND H. DUDDECK: *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 3253-3257.
- 92 S. V. Lebedev Central Synthetic Rubber Research Institute, Gapsalskaya 1, St. Petersburg 198035, Russia.
- 93 A. BAX, R. H. GRIFFEY, B. L. HAWKINS: *J. Magn. Reson.* **1983**, *55*, 301-315.
- 94 Institute of Organic Catalysis Research at Rostock University, Buchbinderstr. 5-6, D-18055 Rostock, Germany.
- 95 Zur Definition der Isotopeneffekte siehe:  
P. E. HANSEN: *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38*, 1-10.  
Zusätzliche Arbeiten:
- a) S. BOLVIG, P. E. HANSEN: *Curr. Org. Chem.* **2000**, *4*, 19-54;
- b) A. K. JAMESON, C. J. JAMESON: *J. Magn.* **1978**, *32*, 455-457;
- c) E. FLUCK, H. BUEGER, U. GOETZE: *Z. Naturforsch. B* **1967**, *22*, 912-915.
- 96 a) R. E. WASYLISHEN: *Ann. Rep. NMR. Spectrosc. Webb GA ed.* **1977**, *7*, 245-291, Academic Press, London, New York, San Francisco;
- b) P. D. ELLIS, R. DITCHFIELD: *Top. Carbon-13 NMR Spectroscopy.* **1976**, *2*, 434-476, Wiley-Interscience, New York.
- 97 a) P. W. N. M. VAN LEEUWEN, C. F. ROOBEEK, J. H. G. FRIJNS, A. G. ORPEN: *Organometallics* **1990**, *9*, 1211-1222;
- b) T. GHAFAR, A. W. PARKINS: *J. Mol. Catal. A* **2000**, *160*, 249-261.
- 98 D. MAGIERA, J. OMELANCZUK, K. DZIUBA, K. M. PIETRUSIEWICZ, H. DUDDECK: *Organometallics*, **2003**, *22*, 2464-2471.
- 99 Polish Academy of Sciences, Institute of Organic Chemistry, ul. Kasprzaka 44/52, PL-91-224 Warsaw, Poland.
- 100 a) R. N. HANLEY, W. D. OLLIS, C. A. RAMSDEN: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1979**, 736-740;
- b) J. JAŻWIŃSKI, O STASZEWSKA-KRAJEWSKA: *J. Mol. Struc.* **2002**, *602-603*, 269-274;
- c) J. JAŻWIŃSKI, B. KAMIENSKI, O STASZEWSKA-KRAJEWSKA, G. A. WEBB: *J. Mol. Struc.* **2003**, *646*, 1-9;
- d) J. JAŻWIŃSKI, O STASZEWSKA-KRAJEWSKA, J. W. WIENCH, L. STEFANIAK, S. ARAKI, G. A. WEBB: *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38*, 617-626.
- 101 J. JAŻWIŃSKI, Z. ROZWADOWSKI, D. MAGIERA, H. DUDDECK: *Magn. Reson. Chem.* **2003**, *41*, 315-323.

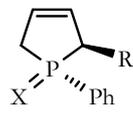
- 102 a) L. STEFANIAK, J. JAŻWIŃSKI: *Chem. Heterocycl. Comp.* **1995**, *31*, 1027;  
 b) J. JAŻWIŃSKI: *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.* **1998**, *46*, 79-90;  
 c) J. JAŻWIŃSKI: *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.* **2000**, *48*, 35-46 sowie die dort zitierten Quellen.
- 103 a) T. LAHTEENMAKI, E. SIEVI, H. VAPAATALO: *Brit. J. Pharmacol.* **1998**, *125*, 402-408;  
 b) O. KOSONEN, H. KANKAANRANTA, U. MALO-RANTA, E. MOILANEN: *Eur. J. Pharmacol.* **1999**, *382*, 111-117.
- 104 D. W. BOYKIN (Hrsg.), *170 NMR Spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, **1991**, 194.
- 105 D. W. BOYKIN (Hrsg.), *170 NMR Spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, **1991**, 240.
- 106 M. WITANOWSKI, L. STEFANIAK, G. A. WEBB: *Nitrogen NMR Spectroscopy in Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Academic Press, London **1986**, *18*, 1-761.
- 107 T. OTTERSEN, C. CHRISTOPHERSEN, S. TREPPENDAHL: *Acta Chem. Scand. A* **1975**, *29*, 45-50.
- 108 W. BOCIAN, J. JAŻWIŃSKI, L. STEFANIAK, G. A. WEBB: *Chem. Heterocycl. Comp.* **1995**, *31*, 103.
- 109 a.) L. STEFANIAK: *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2571-2575;  
 b.) W. BOCIAN, J. JAŻWIŃSKI, O. STASZEWSKA, J. W. WIENCH, L. STEFANIAK, G. A. WEBB: *Chem. Heterocycl. Comp.* **1996**, *32*, 1581.
- 110 E. B. BOYAR, S. D. ROBINSON: *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *50*, 109-208.
- 111 J. JAŻWIŃSKI, H. DUDDECK: in Vorbereitung.
- 112 S. A. JOHNSON, H. R. HUNT, H. M. NEUMANN: *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 960-962.
- 113 G. A. REMPEL, P. LEGZDINS, H. SMITH, G. WILKINSON: *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 90-91.
- 114 S. A. JOHNSON, H. R. HUNT, H. M. NEUMANN: *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 960-962.
- 115 a) G. H. P. ROOS, M. A. MCKERVEY: *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 1751-1756;  
 b) C. R. WILSON, H. TAUBE: *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 405-409.
- 116 a) M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 5. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart · New York **1995**;  
 b) H.-O. KALINOWSKI, S. BERGER, S. BRAUN: *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart · New York **1984**.
- 117 a) IRSCOT — *Infrared structural correlation tables and data cards, Table 11, Phosphorus compounds*. Heyden & Son Limited, London;  
 b) L. C. THOMAS, R. A. CHITTENDEN: *Spectrochim. Acta* **1964**, *20*, 489-502;  
 c) R. A. CHITTENDEN, L. C. THOMAS: *Spectrochim. Acta* **1964**, *20*, 1679-1696;  
 d) L. C. THOMAS, R. A. CHITTENDEN: *Spectrochim. Acta* **1965**, *21*, 1905-1914.
- 118 L. D. QUIN: *The heterocyclic chemistry of phosphorus: systems based on the phosphorus-carbon bond*. Wiley-Interscience, New York, Chichester, Brisbane, Toronto **1981**.
- 119 L. D. QUIN: *Trivalent phosphorus compounds as dienophiles in 1,4-Cycloaddition reactions, the Diels-Alder reaction in heterocyclic syntheses*, J. HAMER (ed). Organic Chemistry, A Series of Monographs, Academic Press, New York, **1967**, *8*, 47-96.
- 120 A. BRANDI, S. CICCHI, A. GOTI, M. KOPROWSKI, K. M. PIETRUSIEWICZ: *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1315-1318.
- 121 M. ZABŁOCKA, A. IGAU, N. CÉNAÇ, B. DONNADIEU, F. DAHAN, J. P. MAJORAL, K. M. PIETRUSIEWICZ: *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8083-8089.
- 122 Z. PAKULSKI, R. KWIATOSZ, K. M. PIETRUSIEWICZ: *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5469-5472.
- 123 D. MAGIERA, S. MOELLER, Z. DRZAZGA, Z. PAKULSKI, K. M. PIETRUSIEWICZ, H. DUDDECK: *Chirality*, **2003**, *15*, 391-399.
- 124 F. G. MANN, B. P. TONG, V. P. WYSTRACH: *J. Chem. Soc.* **1963**, 1155-1166.
- 125 W. S. KNOWLES, M. SABACKY, B. D. VINEYARD: Homogeneous Catalysis II, *Adv. Chem. Ser.*; **1974**, 274-282. No. 132, 274. Monsanto, US 4005127; *Chem. Abstr.* **1977**, *86*, 190-463.
- 126 H. J. BESTMANN, J. LIENERT, E. HEID: *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3875-3879.
- 127 L. MAIER: *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 2667-2676.



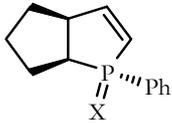
# MOLEKÜLVERZEICHNIS



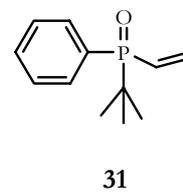
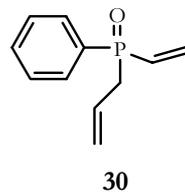
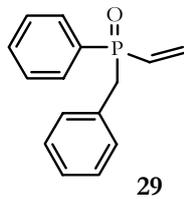
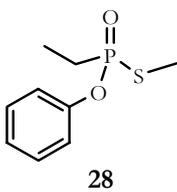
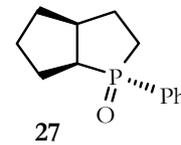
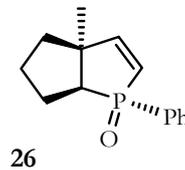
	X	R
<b>12</b>	O	Ph
<b>13</b>	S	Ph
<b>14</b>	Se	Ph
<b>15</b>	O	OEt
<b>16</b>	BH <sub>3</sub>	Ph

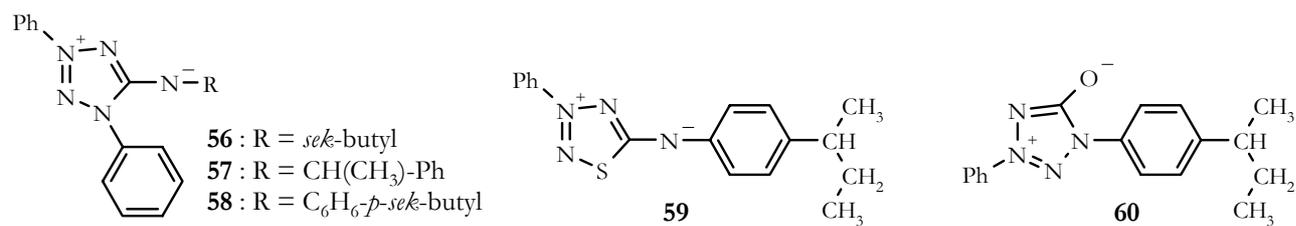
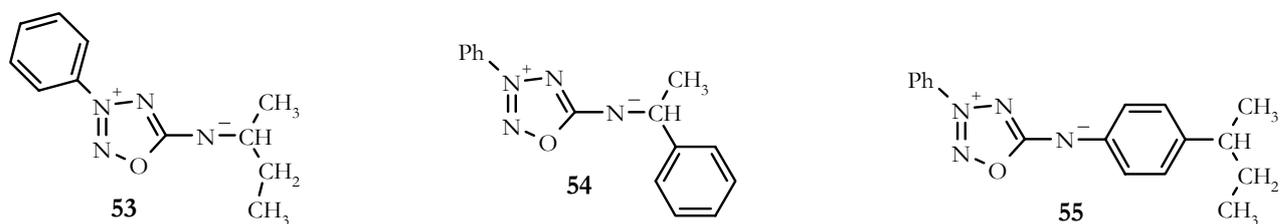
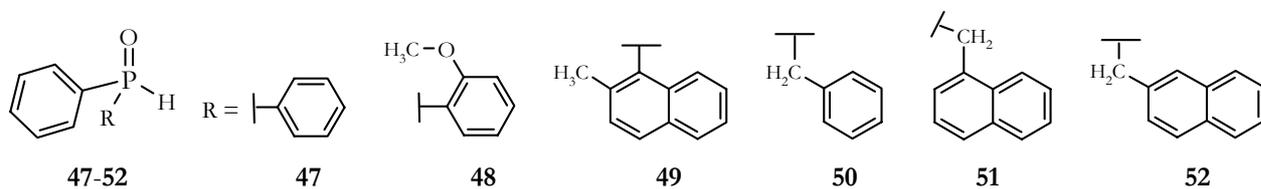
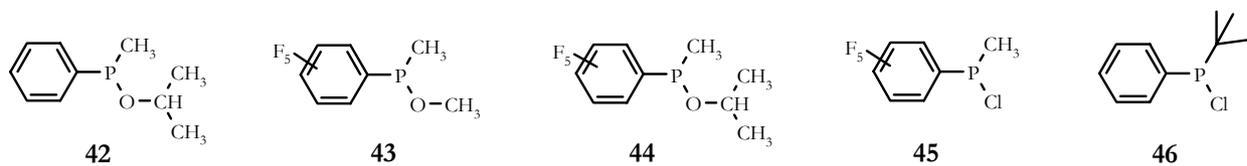
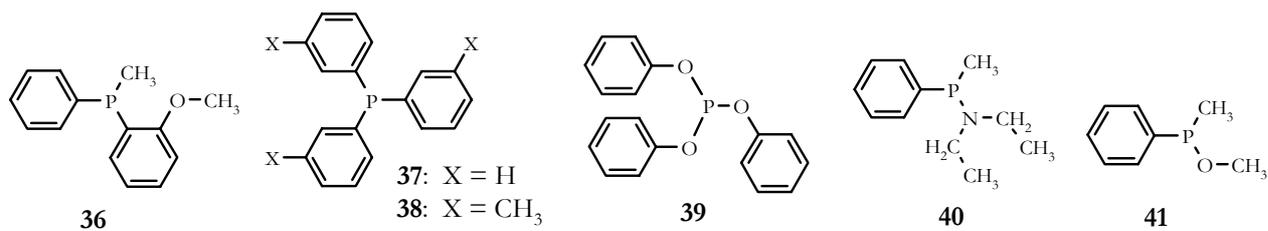
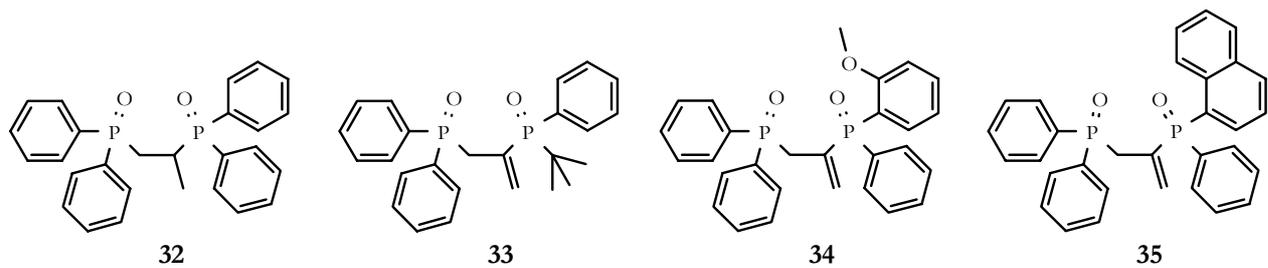


	X	R
<b>17</b>	O	CH <sub>3</sub>
<b>18</b>	S	CH <sub>3</sub>
<b>19</b>	Se	CH <sub>3</sub>
<b>20</b>	O	i-Pr
<b>21</b>	BH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>



	X
<b>22</b>	O
<b>23</b>	S
<b>24</b>	Se
<b>25</b>	BH <sub>3</sub>





## LEBENS LAUF

### **Persönliche Daten**

Name	Damian Magiera
Geburtsdatum	06. Dezember 1969
Geburtsort	Hindenburg
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

### **Schul Ausbildung**

1976 bis 1980	Marcelego-Nowotki-Schule in Hindenburg
20.06.1980	Umsiedlung aus Polen in die Bundesrepublik Deutschland
1980 bis 1981	Grundschule Goetheplatz in Hannover
1981 bis 1983	Orientierungsstufe Misburg in Hannover
1983 bis 1990	Gymnasium Misburg in Hannover
Mai 1990	Allgemeine Hochschulreife

### **Wehrdienst**

Oktober 1990 bis September 1991	Grundausbildung bei der Panzeraufklärungs-Ausbildungs- Kompanie 3/11 in Munster; Spezialausbildung bei der Nachschubkompanie 330 in Celle
------------------------------------	---

### **Hochschulausbildung**

Oktober 1991	Immatrikulation für das Fach Chemie (Diplom) an der Universität Hannover
Februar 1994	Diplomchemiker-Vorprüfung
April 1997	Diplomchemiker-Hauptprüfung
Mai 1997 bis Dezember 1997	Diplomarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Helmut Duddeck am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover mit dem Thema „Synthese und spektroskopische Untersuchung chiraler Stickstoff-Heterocyclen mit Phenylselenenyl-Substituenten“

Januar 1998 bis  
November 2003

Dissertation bei Herrn Prof. Dr. Helmut Duddeck am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover mit dem Thema „Multi-NMR-Untersuchungen von achiralen und chiralen Phosphor- und Stickstoffverbindungen mit Hilfe der Dirhodiummethode“

### **Berufliche Tätigkeiten**

Februar 1998 bis  
Januar 2002

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover:

- NMR-spektroskopische Messungen innerhalb diverser Forschungsprojekte der Arbeitsgruppen des Institutes;
- Betreuung von Studenten in den Übungen und Klausuren zur Vorlesung „Spektroskopische Methoden“;
- Betreuung von Studenten in den Übungen zur Vorlesung „PC-Anwendungen in der Chemie“;
- Betreuung von ausländischen Gästen im chemischen Labor und Einweisung in den Institutsbetrieb;
- Administration mehrerer Rechner (Win9x bis Windows XP):
  - Betreuung eines WinNMR Servers
  - Hard- *und* Softwaresupport einschließlich der Nutzereinarbeitung/-unterweisung im Bereich eines Elementaranalysegerätes und zweier IR-Geräte;

Mai-Juni 1998

- Forschungsaufenthalt in Polen am Institute of Organic Chemistry of the Polish Academy of Sciences in Warschau bei Prof. Chmielewski;

November-Dezember 1999

- Forschungsaufenthalt in Polen am Institute of Organic Chemistry of the Polish Academy of Sciences in Warschau bei Dr. Schilf.

Hannover, den 08. Oktober 2003