Strategien zur Synthese C_2-symmetrischer, π-acider Phosphan-Liganden

I n a u g u r a l – D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Patricia Panne

aus Castrop-Rauxel

Köln 2004

Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. B. Hoge
Prof. Dr. D. Naumann

Tag der mündlichen Prüfung: 02.12.2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2001 bis August 2004 am Lehrstuhl II des Instituts für Anorganische Chemie der Universität zu Köln angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. Berthold Hoge für die interessante Themenstellung, die hervorragende Betreuung und seine immer vorhandene Hilfsbereitschaft.

Bei Herrn Prof. Dr. D. Naumann möchte ich mich für die großzügige Unterstützung und das stete Interesse am Fortgang dieser Arbeit vielmals bedanken.

Herrn Dr. W. Tyrra danke ich für die vielen wertvollen Anregungen.

Für die Durchsicht der Arbeit danke ich Herrn Dr. K. Glinka.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für ein zweijähriges Doktoranden-Stipendium.

Für die Aufnahme der ESI-Massenspektren danke ich Herrn Dr. M. Schäfer.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Institutes für Anorganische Chemie, die durch ihre Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für meine Eltern

Verwendete Abkürzungen I

1.0.0.0 Einleitung und Aufgabenstellung 1
2.0.0.0 Diskussion der Ergebnisse 7
2.1.0.0 Funktionelle Phosphanide 7
2.1.1.0 Versuche zur Generierung des Diphenoxyphosphanid-Ions 9
2.1.2.0 Synthese von 18-Krone-6-natriumdicyanphosphanid 11
2.1.2.1 Umsetzung von weißem Phosphor mit Kaliumcyanid 12
2.1.2.2 Umsetzung von Tricyanphosphan mit Cyaniden 13
2.1.2.3 Umsetzung von Tricyanphosphan mit Natriumdiethylphosphonat und 18-Krone-6 15
2.2.0.0 Darstellung eines funktionellen Ligandensystems 17
2.2.1.0 Versuche zur Derivatisierung chiraler Di(phosphanyl)-Derivate 21
2.3.0.0 Darstellung von Bis(perfluororganyl)phosphan-Liganden 24
2.3.1.0 Darstellung von 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(VI)** 24
2.3.1.0 Darstellung von 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(VIII)** 26
2.4.0.0 Diphosphan-Molybdän-Komplexe 29
2.5.0.0 Diphosphan-Eisen-Komplexe 39
2.5.1.0 Eisen-Komplexe von 1,4-Dideoxy-1,4-bis(dimethoxyphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(IV)** und 1,4-Dideoxy-1,4-bis(diphenoxyphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(V)** 41
2.5.2.0 Eisen-Komplexe von 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(VI)**, 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(VIII)** und (±)-*N,N'*-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-1,2-*trans*-diaminocyclohexan **(IX)** 46
3.0.0.0 Ausgangsverbindungen 53
3.1.0.0 Darstellung von Blausäure 54
3.2.0.0 Darstellung von Silbercyanid 54
3.3.0.0 Darstellung von Tricyanphosphan 55
3.4.0.0 Darstellung von Natriumdiethylphosphonat 55
3.5.0.0 Darstellung von 18-Krone-6-natriumdicyanphosphanid 56
3.6.0.0 Darstellung von 1,4-Dideoxy-1,4-diiodo-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(II)** 56
3.6.1.0 Darstellung von Diethyl-2,3-*O*-isopropyliden-L-tartrat 56

3.6.2.0 Darstellung von 2,3-*O*-Isopropyliden-L-threitol 57
3.6.3.0 Darstellung von 1,4-Ditosyl-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(I)** 57
3.6.4.0 Darstellung von 1,4-Dideoxy-1,4-diiodo-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(II)** 58
3.7.0.0 Darstellung von $[Mo(CO)_4NBD]$ 59
3.8.0.0 Darstellung von Dicarbonyl(chloro)(η^5-cyclopentadienyl)eisen 59
3.9.0.0 Darstellung von Bromo(dicarbonyl)(η^5-cyclopentadienyl)eisen 60
3.10.0.0 Darstellung von Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(iodo)eisen 60
3.11.0.0 Darstellung von Di(η^5-cyclopentadienyl)eisentetrafluoroborat 61
3.12.0.0 Darstellung von Acetonitril(dicarbonyl)(η^5-cyclopentadienyl)eisen-tetrafluoroborat 61
3.13.0.0 Darstellung von Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)eisen-tetrafluoroborat 62
4.0.0.0 Analyse- und Messmethoden 63
4.1.0.0 Kernresonanzspektren 63
4.2.0.0 Massenspektren 63
4.3.0.0 Infrarot- und Ramanspektren 64
4.4.0.0 Elementaranalysen 64
4.5.0.0 Röntgenstrukturanalyse 64
4.6.0.0 Drehwertbestimmung 64
5.0.0.0 Experimenteller Teil 66
5.1.0.0 Chirale, zweizähnige Phosphan-Liganden 66
5.1.1.0 1,4-Dideoxy-1,4-bis(dimethoxyphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(IV)** 66
5.1.2.0 Darstellung von 1,4-Dideoxy-1,4-bis(diphenoxyphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(V)** 68
5.1.3.0 Darstellung von 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(VI)** 70
5.1.4.0 Darstellung von 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(VIII)** 72
5.1.5.0 Darstellung von (±)-*N,N'*-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-1,2-*trans*-diaminocyclohexan **(IX)** 73
5.2.0.0 Diphosphan-Molybdän-Komplexe 75
5.2.1.0 Tetracarbonyl{1,4-Dideoxy-1,4-bis(dimethoxyphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol-*P,P'*}molybdän **(IVa)** 75

5.2.2.0 Tetracarbonyl{1,4-Dideoxy-1,4-bis(diphenoxyphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol-*P,P'*}molybdän **(Va)** 77
5.2.3.0 Molybdän-Komplexe von 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(pentafluorphenyl)-phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(VI)** 79
5.2.3.1 Tetracarbonyl{1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol-*P,P'*}molybdän **(VIa)** 79
5.2.3.2 μ-{1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol-1k*P*:2k*P'*}bis[pentacarbonylmolybdän] **(VIa')** 81
5.2.4.0 Versuch zur Darstellung von Tetracarbonyl{1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis-(tetrafluorpyridin-4-yl)-phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol-*P,P'*} molybdän **(VIIIa)** 83
5.2.5.0 Tetracarbonyl{(±)-*N,N'*-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-*trans*-1,2-diaminocyclo-hexan-*P,P'*}molybdän **(IXa)** 84
5.3.0.0 Diphosphan-Eisen-Komplexe 86
5.3.1.0 Carbonyl(η^5-cyclopentadienyl){1,4-Dideoxy-1,4-bis(dimethoxy-phosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol-*P,P'*}eisen(II)tetrafluoroborat **(IVb)** 86
5.3.2.0 Carbonyl(η^5-cyclopentadienyl){1,4-Dideoxy-1,4-bis(diphenoxy-phosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol-*P,P'*}eisen(II)tetrafluoroborat **(Vb)** 88
5.3.3.0 μ-{1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol-1κ*P*:2κ*P'*}bis[dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)eisen]-bis(tetrafluoroborat) **(VIb)** 90
5.3.4.0 μ-{1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol-1κ*P*:2κ*P'*}bis[dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)eisen]-bis(tetrafluoroborat) **(VIIIb)** 92
5.3.5.0 μ-{(±)-*N,N'*-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-*trans*-1,2-diaminocyclohexan-1k*P*:2k*P'*}bis[dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)eisen]-bis(tetrafluoroborat) **(IXb)** 94
6.0.0.0 Zusammenfassung und Ausblick 97
7.0.0.0 Literaturverzeichnis 103
8.0.0.0 Anhang: Nummerierungsschema der synthetisierten Verbindungen

Verwendete Abkürzungen

NMR-Spektroskopie:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
quin	Quintett
m	Multiplett

IR-Spektroskopie:

w	schwach
vw	sehr schwach
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
sh	Schulter

Restgruppen und Substanzen:

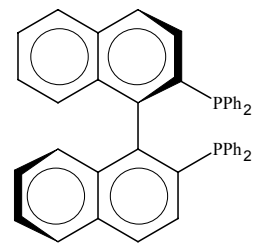
t-Bu	tertiär-Butyl
DMF	Dimethylformamid
Et	Ethyl
M	Metall
Me	Methyl
NBD	Norbonadien
Ph	Phenyl
i-Pr	iso-Propyl
R	organischer Rest
Tosyl	p-Toluolsulfonyl
Cp	Cyclopentadienyl
THF	Tetrahydrofuran
Py	Pyridin
Ar	Aryl

Allgemein:

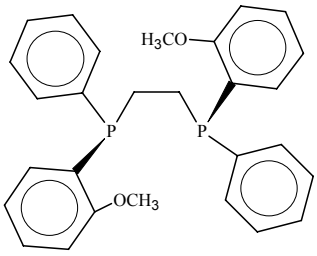
RT	Raumtemperatur
D	Donor-Ligand
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
o	*ortho*
m	*meta*
p	*para*
s	*symmetrisch*
B3PW91	Becke's drei Parameter Hybrid Funktional mit Perdew 86 wie im Programm-Paket Gaussian 98 implementiert [1]
6-311G	Basissatz wie im Programm-Paket Gaussian 98 implementiert [1]. Polarisationsfunktionen werden im Klammerausdruck aufgeführt.

1.0.0.0 Einleitung und Aufgabenstellung

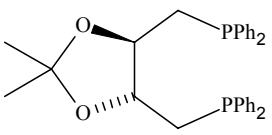
Die Synthese optisch aktiver organischer Verbindungen aus achiralen Substraten spielt eine immer größer werdende Rolle. In der enantioselektiven Katalyse wird meist ein chiraler Katalysator verwendet, mit dem es gelingt, ein chirales Produkt bevorzugt zu erhalten.
Es gibt zahllose Beispiele für die unterschiedlichen Eigenschaften enantiomerer Verbindungen. Beispielsweise riechen und schmecken Enantiomere oft unterschiedlich, was bei der Synthese von Duft- und Aromastoffen von großer Bedeutung ist. Auch bei der Synthese von Pharmazeutika ist fast immer nur die Bildung eines der beiden Enantiomere erwünscht. Die Rezeptorstellen im menschlichen Körper können nur mit Wirkstoffmolekülen der passenden Konfiguration wechselwirken, was zu ausgeprägten Unterschieden in der pharmakologischen Aktivität von Enantiomeren führt. Mit Hilfe der asymmetrischen Katalyse gelingt es heute, Reaktionen mit hoher Enantioselektivität zu führen, die die aufwendige und kostenintensive klassische Racemattrennung überflüssig macht. Bei den eingesetzten Katalysatoren handelt es sich zumeist um Übergangsmetall-Komplexe, die aus einem Metallzentrum und einem chiralen Liganden bestehen, der die asymmetrische Induktion liefert. Besonders häufig werden chelatisierende, C_2-symmetrische Diphosphane eingesetzt [2]. Das chirale Zentrum kann dabei direkt am Phosphoratom lokalisiert sein, oder aber auch an benachbarten Kohlenstoffatomen. In Abbildung 1-1 sind einige prominente Vertreter abgebildet, die Anwendung in der industriellen Synthese gefunden haben:



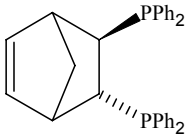
BINAP



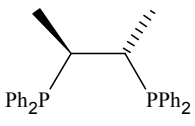
DIPAMP



DIOP



NORPHOS



CHIRAPHOS

Abb. 1-1: Zweizähnige, chirale Phosphan-Liganden

Im Rahmen der Synthese von L-Dopa, einem Antiparkinson-Mittel, erfolgte 1972 die erste kommerzielle Anwendung einer asymmetrischen Hydrierung mit einem DIPAMP-Rhodium-Komplex [3]. Einige Jahre später synthetisierten Noyori et al. BINAP, einen Liganden der heute in vielen großtechnischen Verfahren für unterschiedlichste Produkte Anwendung findet [4]. Wie Abbildung 1-1 erkennen lässt, wird bei den meisten Phosphan-Liganden lediglich das chirale Ligandenrückgrat variiert. Eine systematische Variation der am Phosphoratom gebundenen Substituenten an einem feststehenden Ligandengerüst ist in der Literatur kaum zu finden [5].

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Phosphor-Substituenten eines chiralen, zweizähnigen Phosphan-Liganden systematisch variiert und der elektronische Einfluss auf das katalytisch wirksame Metallatom untersucht werden.

Von besonderem Interesse ist hierbei der Einfluss stark elektronenziehender Substituenten, da hierdurch die π-Acidität der entsprechenden Phosphan-Liganden erhöht wird und das Redox-Verhalten entsprechender Komplexe beeinflusst werden kann. Insbesondere Perfluororganyl-Gruppen besitzen einen außerordentlichen Einfluss auf die Variation elektronischer Verhältnisse. Aufgrund der hohen Gruppenelektronegativität von Perfluororganyl-Gruppen besitzen diese einen ausgeprägten Elektronenzug bzw. starken –I-Effekt. Die Elektronegativität einer CF_3-Gruppe übertrifft beispielsweise die eines Chlor-Substituenten [6]. Die Anbindung einer CF_3-Gruppe an ein Phosphoratom führt folglich zu einer Verringerung der Elektronendichte am Phosphoratom und einer Abnahme der Lewis-Basizität. Im Gegenzug nimmt die Lewis-Acidität zu, wodurch, durch Addition nukleophiler Reagenzien, leicht Phosphoranide gebildet werden [7]. Perfluororganylphosphan-Derivate stellen aufgrund der erhöhten Acidität wichtige π-acide Komplex-Liganden dar, die hinsichtlich ihrer Komplexierungseigenschaften Carbonyl- oder Fluorphosphan-Liganden ähneln [8].

Durch stark elektronenziehende Substituenten wird die Elektronendichte am komplex gebundenen Metallatom reduziert. Daraus resultiert eine erhöhte Lewis-Acidität des Metall-Atoms, was diese Komplexe für Lewis-Säure-katalysierte Reaktionen, beispielsweise Diels-Alder-Reaktionen, interessant macht [9]. Wie neuere Ergebnisse zeigen, sind π-acide Liganden bei der Ruthenium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von fluorierten β-funktionalisierten Ketonen herkömmlichen Liganden, wie z. B. BINAP, deutlich überlegen [10]. Aus den beschriebenen Bindungsverhältnissen resultieren zwei wichtige, für die Katalyse bedeutende Effekte. Zum einen tritt im Vergleich zu Diphenylphosphan-Derivaten ein schwächerer trans-Effekt auf [11], d.h. zum Phosphan-Liganden trans-ständige Liganden

weisen einen kürzeren Metall-Liganden Abstand auf, was einer stärkeren trans-ständigen Bindung entspricht. Diesen Trend zeigen Komplexe vom Typ *cis*-$[MCl_2(Ph_2PCH_2CH_2P(CF_3)_2]$ mit M = Pt, Pd [12].

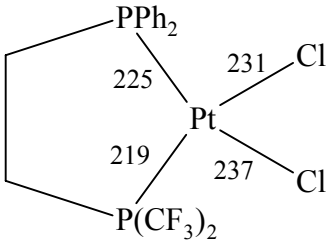
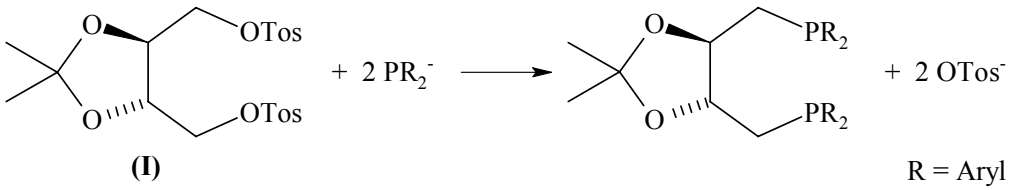


Abb. 1-2: Trans-Effekt der CF_3-Gruppe. Bindungslängen in ppm.

Das 1970 von Tolman entwickelte Konzept des Kegelwinkels [13] bietet die Möglichkeit, die Raumbeanspruchung verschiedener Liganden abzuschätzen. Der Kegelwinkel ist definiert als der Winkel eines zylindrischen Kegels, der von dem beanspruchten Volumen des betreffenden Liganden mit dem Metallatom eingeschlossen wird [14]. Wie ein Vergleich der Kegelwinkel zeigt, ist der räumliche Anspruch einer Ph_2P-Gruppe nur wenig größer als der einer $P(CF_3)_2$-Gruppe. Die Kegelwinkel von $HPPh_2$ und $MePPh_2$ sind mit 126° bzw. 136° kaum größer als die der entsprechenden CF_3-Derivate $HP(CF_3)_2$ und $MeP(CF_3)_3$ mit 120° bzw. 131° [15]. Dies zeigt, dass, obwohl der absolute räumliche Anspruch einer PPh_2-Gruppe größer ist als der einer $P(CF_3)_2$-Gruppe, die sterische Abschirmung des Metallzentrums eines Komplexes durch diese beiden Gruppen vergleichbar ist. Im Falle des in Abb. 1-2 abgebildeten Komplexes sollte durch den verkürzten P-Pt-Abstand die effektive Abschirmung des Metalls durch die $P(CF_3)_2$-Gruppe im Vergleich zur PPh_2-Gruppe sogar größer sein. Aus diesem Grunde sollte auch die CF_3-Gruppe eine stark asymmetrische Induktion in der Katalyse aufweisen.

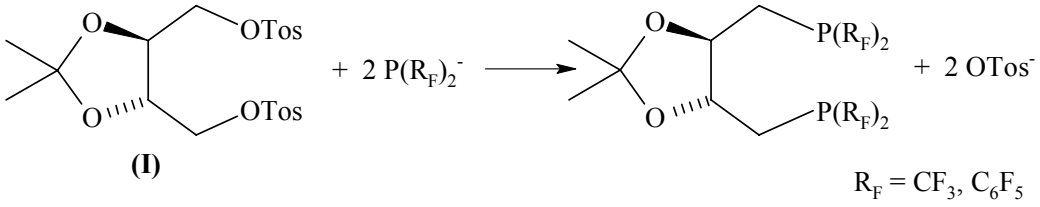
Zum zweiten wird durch die starke π-Rückbindung die Lewis-Acidität des Metalls erhöht, wodurch niedrige Oxidationsstufen begünstigt werden und die für die Katalyse wichtige reduktive Eliminierung favorisiert wird [16].

Der Aufbau chiraler zweizähniger Phosphan-Liganden erfolgt meist durch Umsetzung von chiralen 1,2-, 1,3- oder 1,4-Ditosylaten mit Diphenylphosphanid-Salzen, wie z.B. bei der Darstellung von DIOP (1,4-Dideoxy-1,4-bis(diphenylphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol, R = Ph) [17]:



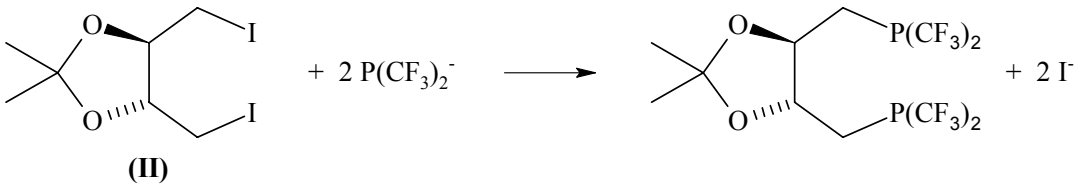
(Gl. 1-1)

Um diese Strategie auf die Synthese entsprechender perfluorierter, chiraler, zweizähniger Di(phosphan)-Liganden zu übertragen, sind geeignete Bis(perfluororganyl)phosphanid-Salze ($P(R_F)_2^-$) erforderlich:



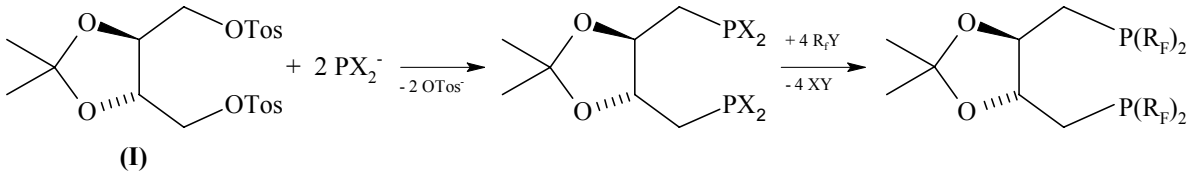
(Gl. 1-2)

Durch Umsetzung von $HP(CF_3)_2$ mit [K(18-Krone-6)]CN gelingt die Synthese von [K(18-Krone-6)]$P(CF_3)_2$ [18]. Es handelt sich um einen bei Raumtemperatur beständigen weißen Feststoff, der bis 140 °C stabil ist. Durch Umsetzung von Bis(trifluormethyl)phosphanid-Salzen mit einem Diiod-Derivat **(II)** in Gegenwart von Aceton eröffnet sich der Zugang zu Bis(trifluormethyl)phosphanyl-Derivaten [19]:



(Gl. 1-3)

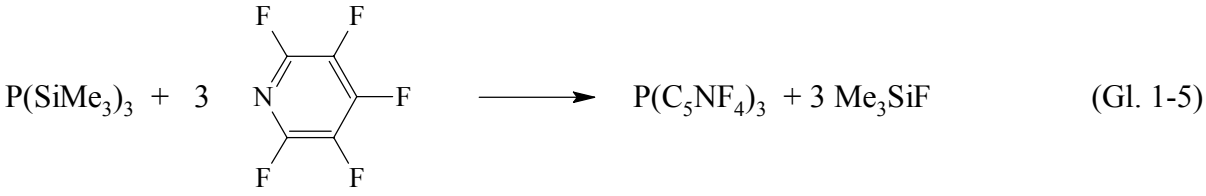
Die analoge Darstellung eines Bis(pentafluorphenyl)phosphanyl-Derivates ist bisher nicht gelungen, da bislang der Zugang zu geeigneten nukleophilen $P(C_6F_5)_2^-$-Synthonen fehlt [20].
Ein alternativer Zugang zu den beschriebenen perfluororganylierten Phosphan-Liganden wäre die Synthese eines funktionellen Ligandensystems - durch Umsetzung eines funktionellen Phosphanids PX_2^- mit chiralen Ditosylaten **(I)** - und die anschließende Derivatisierung der Substituenten an den Phosphoratomen.



(I)

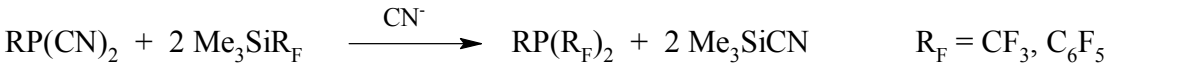
(Gl. 1-4)

Die in der Literatur am häufigsten verwendeten funktionellen Phosphanide PX_2^- beschränken sich auf drei Verbindungen, nämlich PH_2^- [21], $P(SiMe_3)_2^-$ [22] und $P(CN)_2^-$ [23].
Die Substitution der am Phosphoratom gebundenen $SiMe_3$- und CN-Gruppen durch die gewünschten Perfluororganyl-Gruppen sollte problemlos erfolgen. Wie Voruntersuchungen zeigen, liefert die Umsetzung von $P(SiMe_3)_3$ mit Pentafluorpyridin, C_5NF_5, $P(C_5NF_4)_3$ unter Bildung von Me_3SiF [24, 25].



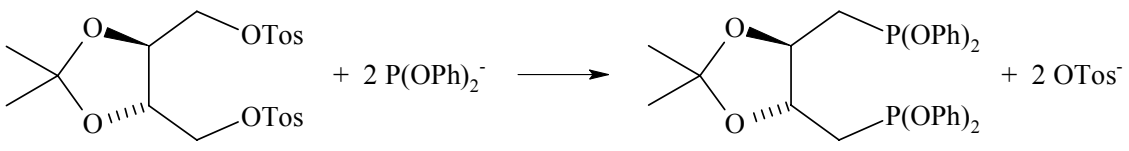
(Gl. 1-5)

Die Substitution von Cyanid-Gruppen durch Perfluororganyl-Gruppen gelingt durch Umsetzung mit Perfluororganylsilanen Me_3SiR_F [26].



(Gl. 1-6)

Neben diesen bekannten, funktionellen Phosphaniden wäre die Darstellung eines bisher unbekannten Diphenoxyphosphanid-Salzes $M[P(OPh)_2]$, analog der Darstellung von $M[P(CF_3)_2]$, durch Umsetzung von $HP(OPh)_2$ [27] mit Cyaniden (z. B. [K(18-Krone-6)]CN]) denkbar. Das durch Umsetzung von $P(OPh)_2^-$ mit **(I)** entstehende funktionelle Ligandensystem **(V)** sollte einen guten Ausgangspunkt für weitere Substitutionsreaktionen darstellen [28].



(I) **(V)**

(Gl. 1-7)

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die vorgestellten Phosphanid-Salze PX_2^- mit X = $SiMe_3$, OPh, CN synthetisiert und auf ihre Tauglichkeit für die Darstellung eines funktionellen Ligandensystems überprüft werden. Ausgehend von diesen funktionellen Ligandensystemen sollen die am Phosphoratom gebundenen Substituenten variiert werden, wobei perfluororganylierte Substituenten von besonderem Interesse sind (vgl. Gl. 1-4).

Um die π-Acidität der verschiedenen Liganden abzuschätzen, sollen anschließend verschiedene Carbonyl-Übergangsmetall-Komplexe synthetisiert werden. Anhand der Carbonyl-Schwingungsfrequenzen soll eine Aussage über die elektronischen Eigenschaften der Liganden getroffen werden.

Wie Untersuchungen an *cis*-$[Mo(CO)_4L_2]$-Komplexen mit verschiedenen Phosphan-Liganden L zeigen, steigen die Wellenzahlen der CO-Valenzschwingungen mit abnehmender Basizität der Phosphan-Liganden [29], so dass hiermit eine Möglichkeit gegeben ist, die π-Acidität der Liganden abzuschätzen.

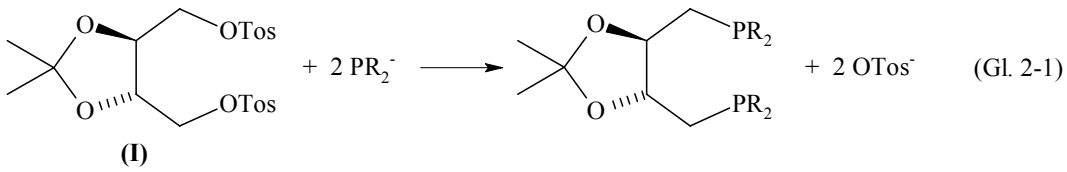
Tab. 1-1: Carbonyl-Absorptionen von *cis*-$[Mo(CO)_4L_2]$-Komplexen mit verschiedenen Phosphan-Liganden L [29]

cis-$[Mo(CO)_4L_2]$	ν(CO) $[cm^{-1}]$
$2\ PF_3$	2087
F_2P ⌒ PF_2	2074
$(F_3C)_2P$ ⌒ $P(CF_3)_2$	2065
Cl_2P ⌒ PCl_2	2061
$(F_5C_6)_2P$ ⌒ $P(C_6F_5)_2$	2041
$(MeO)_2P$ ⌒ $P(OMe)_2$	2033
Ph_2P ⌒ PPh_2	2020
Et_2P ⌒ PEt_2	2012

2.0.0.0 Diskussion der Ergebnisse

2.1.0.0 Funktionelle Phosphanide

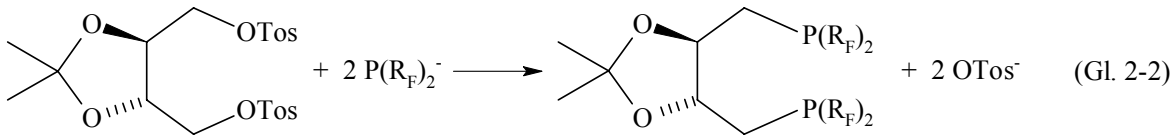
Der Aufbau chiraler zweizähniger Phosphan-Liganden erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von chiralen 1,2-, 1,3- und 1,4-Ditosylaten mit Diarylphosphanid-Salzen, wie z. B. die Darstellung von 1,4-Dideoxy-1,4-bis(diphenylphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol (DIOP, R = Ph) [17] zeigt:



(I) (Gl. 2-1)

Ungünstig ist hierbei, dass die Umsetzung nur bei Verwendung von Aryl-substituierten Phosphaniden gut verläuft. Die Synthese der entsprechenden Alkyl-Phosphane wird durch die zunehmende Basizität der Dialkylphosphanide insofern erschwert, als dass hierdurch Eliminierungsreaktionen begünstigt werden [30].

Ein möglicher Zugang zu perfluororganylierten Phosphan-Derivaten ist die Umsetzung eines Bis(perfluororganyl)phosphanids, $P(R_F)_2^-$, mit einem Ditosylat **(I)**[a]:

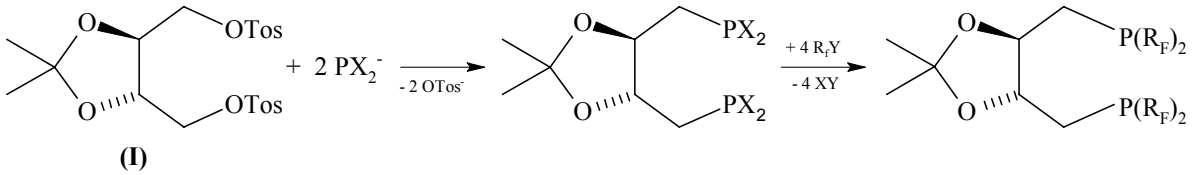


(I) (Gl. 2-2)

Während die Synthese von $P(CF_3)_2^-$-Salzen gelingt [18] und somit die Darstellung von 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(trifluormethyl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol zu realisieren ist [19] (vgl. Gl. 2-2), ist der analoge Schritt zur Darstellung eines Bis(pentafluorphenyl)-phosphanid-Derivats nicht durchführbar, da bislang kein präparativer Zugang zu einem geeigneten nukleophilen $P(C_6F_5)_2^-$-Synthon bekannt ist [20].

[a] Für das Nummerierungsschema der synthetisierten Verbindungen s. Anhang 8.0.0.0

Eine alternative Möglichkeit zur Darstellung von Bis(bis(perfluororganyl)phosphanyl))-Ligandensystemen stellt die Umsetzung von Ditosylaten **(I)** mit funktionellen Phosphaniden und anschließende Derivatisierung der Substituenten dar.



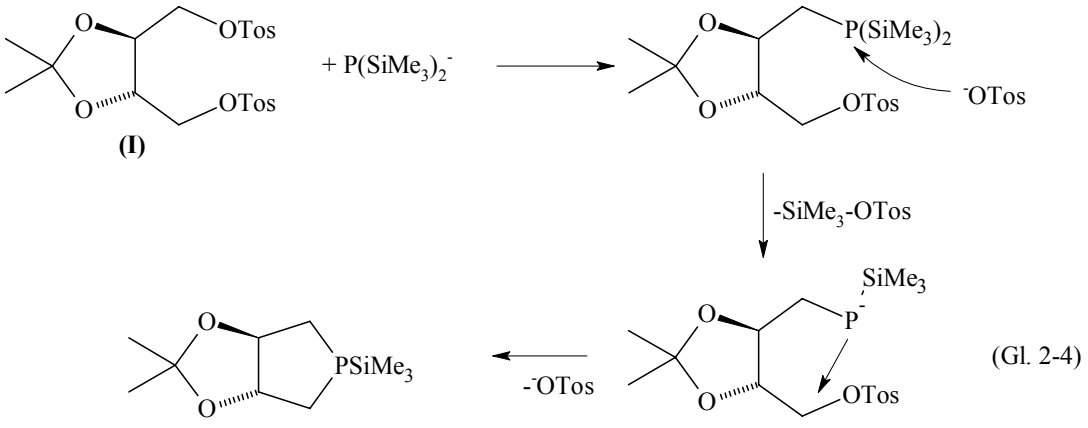
(I)

(Gl. 2-3)

Der Vorteil dieser Methode liegt im direkten Zugang zu einem funktionellen, chiralen, zweizähnigen Ligandensystem, von dem ausgehend die gewünschten elektronenarmen Liganden erhalten werden können. Des Weiteren sollten auf diesem Wege auch die oben erwähnten, schwer herstellbaren Alkyl-Derivate zugänglich sein.

Aus der Literatur sind verschiedene funktionelle Phosphanide bekannt, die für die hier gestellte Problemstellung in Frage kommen. Eine Möglichkeit wäre der Einsatz von PH_2^-, das seit langem bekannt ist und durch Umsetzung von PH_3 mit Alkalimetallen oder Metallamiden MNH_2 zugänglich ist [21, 31]. Aufgrund der hohen Toxizität dieser Verbindungen und der damit verbundenen speziellen apparativen Anforderungen wurde der Einsatz dieses Phosphanids jedoch nicht in Betracht gezogen.

Einen weiteren potentiellen Kandidaten stellt das $P(SiMe_3)_2^-$-Ion dar, dessen Synthese zwar in großem Maßstab möglich, jedoch auch nicht ungefährlich ist [22]. Bei der Handhabung ist große Vorsicht geboten, da diese Verbindung bei dem geringsten Luftkontakt zu brennen beginnt. Ein weiterer Nachteil ist die Hydrolyseempfindlichkeit, so dass ein weniger brisanter und besser handhabbarer Ausgangstoff wünschenswert wäre. Dennoch wurde untersucht, inwieweit $P(SiMe_3)_2^-$ für die oben genannte Reaktion geeignet ist (vgl. Gl. 2-3). Es zeigt sich, dass die gewünschte Substitution der Tosylat-Gruppe durch die $P(SiMe_3)_2$-Einheit zunächst stattfindet. Im Folgeschritt greift jedoch das abgespaltene Tosylat in den Reaktionsverlauf mit ein und bewirkt eine Cyclisierung.



(Gl. 2-4)

Dieser Reaktionsverlauf verdeutlicht, dass das $P(SiMe_3)_2^-$-Ion nicht für das beschriebene Vorhaben geeignet ist. Aufgrund der beschriebenen Probleme wurde versucht, ein neues, gut handhabbares Phosphanid zu synthetisieren.

2.1.1.0 Versuche zur Generierung des Diphenoxyphosphanid-Ions

Ein denkbares funktionelles Phosphanid mit dem die Synthesestrategie nach Gleichung 2-3 möglicherweise zu realisieren ist, ist das Diphenoxyphosphanid-Ion $P(OPh)_2^-$. Analog der Darstellung von [K(18-Krone-6)]$P(CF_3)_2$ [18] sollte durch Reaktion von Diphenoxyphosphan $HP(OPh)_2$ mit [K(18-Krone-6)]CN unter Bildung von Blausäure ein entsprechendes Diphenoxyphosphanid-Salz zugänglich sein.
Die Synthese von $P(OPh)_2Cl$ durch Reaktion von $P(OPh)_3$ und PCl_3 gelingt in Anlehnung an die Literaturvorschrift [32].

$$2\ P(OPh)_3 + PCl_3 \longrightarrow 3\ P(OPh)_2Cl \qquad \text{(Gl. 2-5)}$$

Probleme ergaben sich jedoch bei der anschließenden Reduktion (vgl. Gl. 2-6). $LiAlH_4$ erwies sich als ungeeignet, da als Hauptprodukt PH_3 entsteht. Bessere Ergebnisse wurden mit Me_3SnH bzw. Bu_3SnH erzielt, wobei ersteres zu bevorzugen ist, da sich in diesem Fall das Produkt leichter abtrennen lässt.

$$P(OPh)_2Cl \longrightarrow HP(OPh)_2 \qquad \text{(Gl. 2-6)}$$

Bei allen durchgeführten Versuchen ist zu beobachten, dass das gebildete $HP(OPh)_2$ langsam gemäß Gleichung 2-7 dismutiert [27].

$$3\ HP(OPh)_2 \longrightarrow 2\ P(OPh)_3 + PH_3 \qquad \text{(Gl. 2-7)}$$

Eine Variation der Lösungsmittel lieferte keine Verbesserung. Festzuhalten bleibt, dass die Reduktion in Dichlormethan und Diethylether schneller verläuft als in Hexan. Durch die verkürzte Reaktionszeit kann somit der Anteil der Dismutierungsprodukte (vgl. Gl. 2-7) reduziert werden, weshalb CH_2Cl_2 und Et_2O als Lösungsmittel zu bevorzugen sind. Versuche, das Produkt durch Destillation zu reinigen, blieben erfolglos. Aus diesen Gründen ist es nicht gelungen, $HP(OPh)_2$ in Substanz zu isolieren. Für die weiteren Untersuchungen wurde deshalb $HP(OPh)_2$ eingesetzt, das laut ^{31}P-NMR-Spektrum zusätzlich zwischen 10 und 40% $P(OPh)_3$ und etwa 10% $ClP(OPh)_2$ enthielt. Zur Generierung eines $P(OPh)_2^-$-Ions wurde $HP(OPh)_2$ bei -78 °C in Dichlormethan mit [K(18-Krone-6)]CN zur Reaktion gebracht.

$$HP(OPh)_2 \xrightarrow[-\ HCN]{\left[K(18\text{-Krone-6})\right]CN} \left[K(18\text{-Krone-6})\right]P(OPh)_2 \qquad \text{(Gl. 2-8)}$$

Das Gemisch wurde auf -50 °C erwärmt und NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^{31}P-NMR-Spektrum ist die Resonanz bei 153,4 ppm für $HP(OPh)_2$ nicht mehr zu detektieren. Stattdessen ist ein neues Signal bei -195,5 ppm zu beobachten. Es wurde zunächst angenommen, dass es sich dabei um das gewünschte Diphenoxyphosphanid handelt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum der abgetrennten salzartigen Verbindung zeigt jedoch keine Resonanz für die aromatischen Protonen. Ein Vergleich mit Literaturdaten belegt, dass nicht $P(OPh)_2^-$ sondern $P(CN)_2^-$ entstanden ist [23]. Wahrscheinlich ist, dass sich bei der Umsetzung von $HP(OPh)_2$ mit Cyaniden zunächst intermediär ein Phosphoranid bildet, das dann Phenol abspaltet. In einem weiteren Schritt kann dann $P(OPh)CN^-$ mit weiterem CN^- reagieren, so dass letztlich $P(CN)_2^-$ entsteht.

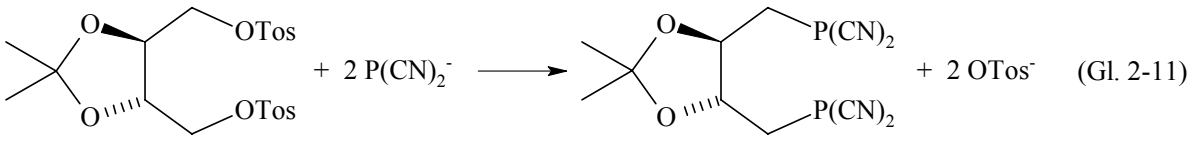
$$HP(OPh)_2 + CN^- \longrightarrow \left[HP(OPh)_2CN\right]^- \longrightarrow P(OPh)CN^- + PhOH \qquad \text{(Gl. 2-9)}$$

$$P(OPh)CN^- + CN^- \longrightarrow P(CN)_2^- + OPh^- \qquad \text{(Gl. 2-10)}$$

Diese Beobachtung führte zu der Entscheidung, die Synthese eines Diphenoxyphosphanid-Salzes aufzugeben und stattdessen die Synthese des hier entstandenen Dicyanphosphanid-Salzes auszuarbeiten.

2.1.2.0 Synthese von 18-Krone-6-natriumdicyanphosphanid

1977 gelang Schmidpeter et al. durch Umsetzung von Tricyanphosphan mit Dialkylphosphonaten (Me, Et) erstmals die Synthese eines Dicyanphosphanid-Salzes [23]. Es stellte sich heraus, dass weder das Triethylammonium- noch das Natriumsalz in Lösung haltbar sind. Dagegen kann das Salz des Kronenether-Natrium-Komplexes als Feststoff isoliert werden, das sowohl in Lösung als auch als Feststoff beständig ist. Das $P(CN)_2^-$-Ion kann einerseits als Nukleophil reagieren, wie beispielsweise Umsetzungen mit Alkylhalogeniden belegen [23]. Andererseits gelingt die sukzessive Substitution der CN-Gruppierungen durch nukleophile Reagenzien [33].
In Anlehnung an Gleichung 2-3 wäre es wünschenswert, durch Umsetzung von $P(CN)_2^-$ mit 1,4-Ditosyl-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(I)** das funktionelle Bis(dicyanphosphanyl)-Ligandensystem zu erhalten:



(I) (Gl. 2-11)

Die Frage, wie anschließend die Cyanid-Gruppen in Perfluororganyl-Gruppen überführt werden sollen, konnte im Rahmen der Diplomarbeit bereits geklärt werden. Cyanphosphane ($RP(CN)_2$, R_2PCN) reagieren mit Me_3SiR_F (R_F = CF_3, C_6F_5) unter Zugabe von katalytischen Mengen an Cyaniden zu den entsprechenden Perfluororganylphosphanen [26].

$$RP(CN)_2 + 2\ Me_3SiR_F \xrightarrow{CN^-} RP(R_F)_2 + 2\ Me_3SiCN \qquad R_F = CF_3, C_6F_5 \qquad \text{(Gl. 2-12)}$$

Zunächst musste allerdings eine praktikable Syntheseroute gefunden werden, um $P(CN)_2^-$-Salze zu synthetisieren.

2.1.2.1 Umsetzung von weißem Phosphor mit Kaliumcyanid

In der Literatur finden sich verschiedene Synthesemethoden für Dicyanphosphanid-Salze. Weißer Phosphor wird durch genügend starke Nukleophile unter Disproportionierung abgebaut. Durch Reaktion mit KCN in Gegenwart von 18-Krone-6 entsteht dabei das entsprechende Dicyanphosphanid und ein Polyphosphid, bevorzugt P_{15}^- [34]:

$$n/4\ P_4 + 2\ MCN \longrightarrow MP(CN)_2 + MP_{n-1} \qquad M = \left[K(18\text{-Krone-}6)\right] \qquad \text{(Gl. 2-13)}$$

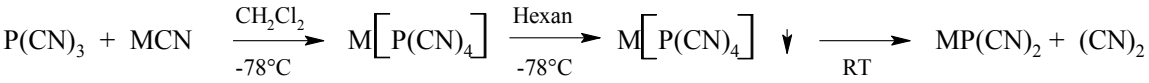
Wichtig ist, dass das verwendete Nukleophil in der Lage ist, die negative Ladung des Phosphanids zu stabilisieren, um eine Polymerisation der entstehenden Phosphanide zu unterbinden. Dass das Cyanid-Ion diese Eigenschaft besitzt, ist durch die Darstellung von $[Na(18\text{-Krone-}6)]P(CN)_2$ auf anderem Wege bereits gezeigt worden [23].

Für die präparative Darstellung ist es wichtig, dass es sich bei den entstehenden Polyphosphid MP_{n-1} um ein Polyphosphid mit $n > 16$ handelt, da ansonsten lösliche Polyphosphide entstehen, die nicht abzutrennen sind [34]. Obwohl bei der Darstellung ein genügend hoher Phosphorüberschuss eingesetzt wurde, war das Produkt durch geringe Mengen an Polyphosphiden verunreinigt, wie an der rötlich-braunen Farbe des Produktes zu erkennen war. Während im ^{31}P-NMR-Spektrum nur das Signal des $P(CN)_2^-$-Ions bei -193,3 ppm zu detektieren ist, ist im Raman-Spektrum bei 2053 cm^{-1} die Bande für ionogenes Cyanid zu beobachten. Dies ist äußerst störend, da Cyanid verglichen mit $P(CN)_2^-$ das eindeutig stärkere Nukleophil darstellt und alle Folgereaktionen stört. Neben dieser Verunreinigung sind die Brisanz der Reaktion und die schlechte Ausbeute als weitere Nachteile zu nennen. Die Darstellung von $P(CN)_2^-$-Salzen über Cyanid-Abbau von weißem Phosphor wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

2.1.2.2 Umsetzung von Tricyanphosphan mit Cyaniden

Eine weitere Möglichkeit das $P(CN)_2^-$-Anion zu erhalten, ist die Bildung und der anschließende Zerfall von $[P(CN)_4]^-$ in $P(CN)_2^-$ und $(CN)_2$ [35]. Durch Umsetzung von AgCN mit PCl_3 ist auf einfachem Wege der Zugang zu $P(CN)_3$ möglich [36], das als Ausgangssubstanz dient. Wird bei -78 °C $P(CN)_3$ mit [K(18-Krone-6)]CN zur Reaktion gebracht, bildet sich $[P(CN)_4]^-$. Das Signal bei -130,4 ppm im ^{31}P-NMR-Spektrum für $P(CN)_3$ ist nicht mehr zu detektieren und bei -240,7 ppm ist die Resonanz für das $[P(CN)_4]^-$-Ion zu beobachten.

Um [K(18-Krone-6)]$P(CN)_2$ zu isolieren, wurde zunächst versucht, das gebildete [K(18-Krone-6)][$P(CN)_4$] bei tiefen Temperaturen auszufällen und den Feststoff dann langsam auf Raumtemperatur zu erwärmen. Dabei sollte Dicyan abgespalten werden und [K(18-Krone-6)]$P(CN)_2$ zurückbleiben.



(Gl. 2-14)

M[$P(CN)_4$] lässt sich sowohl durch Zugabe von Pentan, Hexan oder auch Diethylether zu einer CH_2Cl_2-Lösung als gelber Feststoff bei -78 °C ausfällen. Der entstandene Feststoff wird bei tiefen Temperaturen getrocknet und dann langsam an der Vakuumlinie auf Raumtemperatur erwärmt. Es bildet sich wie vermutet das gewünschte $P(CN)_2^-$. Allerdings ist im ^{31}P-NMR-Spektrum neben dem $P(CN)_2^-$-Ion eine weitere Verbindung zu beobachten. Es handelt sich dabei um die literaturbekannte Verbindung $P_2C_{10}N_{10}^{2-}$ (s. Abb. 2-1) [35].

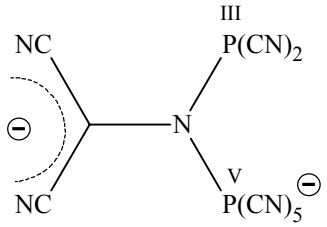


Abb. 2-1: Das $P_2C_{10}N_{10}^{2-}$-Anion

Im ^{31}P-NMR-Spekrum sind zwei Dubletts für das AB-System bei 20,4 ppm und -298,9 ppm zu erkennen, die ^{2}J(PP)-Kopplungskonstante beträgt 496 Hz. Gleichung 2-14 beschreibt also die Vorgänge insofern nicht zutreffend, als neben $P(CN)_2^-$ kein Dicyan gebildet wird.

$$3\left[P(CN)_4\right]^- \longrightarrow P(CN)_2^- + P_2(CN)_5^{2-} \qquad \text{(Gl. 2-15)}$$

Des Weiteren ist im Raman-Spektrum einer aufgereinigten Probe neben den beiden CN-Schwingungen des $P(CN)_2^-$-Ions (2120 und 2097 cm^{-1}) auch die Schwingung von ionogenem Cyanid zu sehen (2053 cm^{-1}). Dies deutet auf einen nicht vollständigen Umsatz der Cyanide hin, obwohl [K(18-Krone-6)]CN bei allen Versuchen in geringem Unterschuss eingesetzt worden ist.

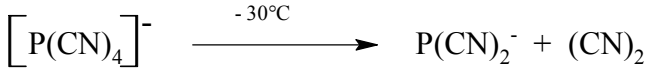
Um die Bildung des Nebenproduktes ($P_2C_{10}N_{10}^{2-}$) zu verhindern, wurde versucht, das entstandene $[P(CN)_4]^-$ zunächst in Lösung zu $P(CN)_2^-$ und $(CN)_2$ zu zersetzen und anschließend zu isolieren.

$$P(CN)_3 + CN^- \xrightarrow{-78°C} \left[P(CN)_4\right]^- \xrightarrow{-30°C} P(CN)_2^- + (CN)_2 \xrightarrow[-(CN)_2]{RT} P(CN)_2^-$$

(Gl. 2-16)

Wird $P(CN)_3$ mit [K(18-Krone-6)]CN in Acetonitril, THF oder Dichlormethan bei -78 °C bzw. -50 °C (AN) zu $[P(CN)_4]^-$ umgesetzt und anschließend für 1-2 Stunden auf -30 °C erwärmt, entsteht das $P(CN)_2^-$-Ion. Die Reaktionslösung kann anschließend auf Raumtemperatur erwärmt werden, ohne dass sich das $P(CN)_2^-$-Ion zersetzt oder Nebenprodukte detektiert werden. Wie sich herausstellte, handelt es sich hierbei jedoch um eine äußerst sensible Reaktion, deren Verlauf nicht reproduziert werden konnte. Entweder entstand $P_2C_{10}N_{10}^{2-}$ als Nebenprodukt, oder $[P(CN)_4]^-$ setzte sich bei -30 °C nicht vollständig zu $P(CN)_2^-$ um. Bei Erhöhung der Temperatur fand zwar eine vollständige Umsetzung von $[P(CN)_4]^-$ statt, allerdings entstand dabei auch wieder $P_2C_{10}N_{10}^{2-}$ als Nebenprodukt. Auch durch Zugabe von weiterem Cyanid bei -30 °C reagierte das $[P(CN)_4]^-$ nicht zu $P(CN)_2^-$ ab. Es ist zu vermuten, dass es sich um eine extrem temperaturempfindliche Reaktion handelt, bei der geringe, unvermeidliche Temperaturschwankungen im Reaktionsverlauf zu den beschriebenen Nebenreaktionen führen. Anzunehmen ist, dass auch die genaue Reaktionsdauer eine weitere, nicht unwesentliche Rolle spielt.

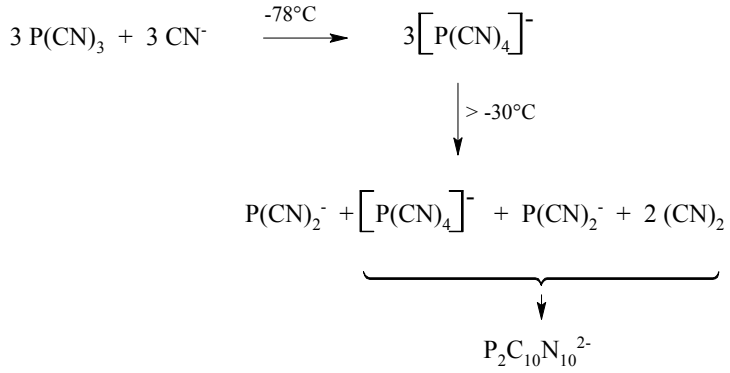
Gleichung 2-17 beschreibt folglich den Reaktionsverlauf unter „optimalen“ Bedingungen:



(Gl. 2-17)

Sind hingegen die Reaktionsparameter nicht genau passend, findet die in der Literatur beschriebene Disproportionierung statt (s. Gl. 2-15) [35].

Die Bildung des Dianions könnte dahingehend formuliert werden, dass $[P(CN)_4]^-$ zu $P(CN)_2^-$ und Dicyan reagiert und diese beiden Komponenten dann mit noch vorhandenem $[P(CN)_4]^-$ zu $P_2C_{10}N_{10}^{2-}$ reagieren.

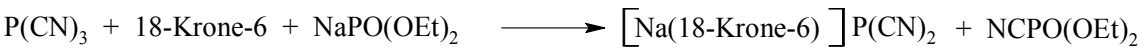


(Gl. 2-18)

Es handelt sich hierbei offensichtlich um ein sehr kompliziertes System, das nicht für die Synthese des $P(CN)_2^-$-Ions in großen Mengen und hinreichender Reinheit geeignet ist.

2.1.2.3 Umsetzung von Tricyanphosphan mit Natriumdiethylphosphonat und 18-Krone-6

Eine weitere, in der Literatur beschriebene Synthesemöglichkeit von $P(CN)_2^-$-Salzen ist die Umsetzung von $P(CN)_3$ mit Alkylphosphonaten unter Zugabe von 18-Krone-6 [23]. Das für diese Umsetzung benötigte Natriumdiethylphosphonat ist durch Umsetzung von Diethylphosphonsäure mit Natrium in THF zugänglich.



(Gl. 2-19)

Wie in der Literatur beschrieben, wurden $P(CN)_3$, 18-Krone-6 und $NaPO(OEt)_2$ in THF bei Raumtemperatur gelöst und auf -20 °C gekühlt. Dabei fällt das Produkt [Na(18-Krone-6)]$P(CN)_2$ als hellgelber Feststoff aus. Nachdem das Produkt im Vakuum getrocknet wurde, wird ein leicht hellgelber Feststoff erhalten. Die Elementaranalyse, das ^{31}P-NMR-Spektrum und das Raman-Spektrum zeigen, dass das Produkt in hoher Reinheit vorliegt und keine Verunreinigungen durch Cyanide aufweist, wie es in den vorangegangenen Synthesen immer der Fall war. Es hat sich als sinnvoll erwiesen, bei Ansätzen in größerem Maßstab $P(CN)_3$ und $NaPO(OEt)_2$ bei einer Temperatur von 0 °C zusammenzugeben, da die Mischung sehr heiß werden kann. Anschließend wird 18-Krone-6 zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Verbesserung der Ausbeuten ist es außerdem ratsam, das Produkt mit Diethylether auszufällen, da besonders bei großen Ansätzen das Produkt bei tiefen Temperaturen nicht vollständig ausfällt. Weiterhin ist es empfehlenswert, das Produkt anschließend mehrmals mit Diethylether zu waschen, um den entstandenen Phosphonsäureester $NCPO(OEt)_2$ gänzlich zu entfernen.

Nachdem ein Weg gefunden war, $P(CN)_2^-$-Salze in großem Maßstab herzustellen, erschien es vernünftig, den kostspieligen Weg der $P(CN)_3$-Synthese über AgCN und PCl_3 durch eine kostengünstigere Alternative zu ersetzten. Dies sollte durch Umsetzung von HCN mit PCl_3 unter Zugabe von NEt_3 erfolgen.

$$PCl_3 + 3\ HCN + 3\ NEt_3 \longrightarrow P(CN)_3 + 3\ NEt_3H^+Cl^- \qquad \text{(Gl. 2-20)}$$

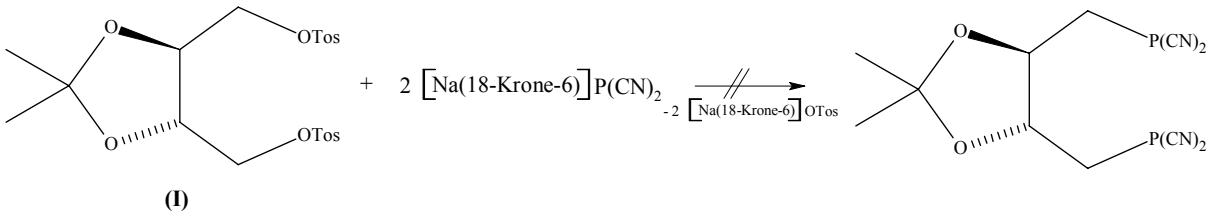
Die benötigte Blausäure wird durch Umsetzung von KCN mit Schwefelsäure erhalten. Die so gewonnene HCN ist durch geringe Mengen an Wasser verunreinigt, das die Folgereaktionen beeinträchtigt. Anfängliche Versuche, HCN mit Hilfe von $MgSO_4$ zu trocken, schlugen fehl, da beim Abkondensieren der Blausäure das Wasser nicht ausreichend durch $MgSO_4$ komplexiert wird. Dies wird ausgeschlossen, wenn P_4O_{10} als Trockenmittel verwendet wird.

Werden die drei benötigten Komponenten (vgl. Gl. 2-20) in THF bei tiefen Temperaturen zusammengegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt, bildet sich ein dicker flockiger weißer Niederschlag von Ammoniumsalzen. Die überstehende Lösung zeigt im ^{31}P-NMR-Spektrum nur ein Signal bei -130,4 ppm für $P(CN)_3$. Obwohl die Reaktion selektiv verlief, gelang es zunächst nicht, $P(CN)_3$ zu isolieren. Nach Filtration der Reaktionsmischung wurde das Filtrat im Vakuum eingeengt, wobei sich zunächst ein gelbes Öl bildete, das dann aber häufig schwarz wurde und nicht mehr vollständig in THF löslich war. Eine Ursache war sicherlich die anfangs nicht vollständig getrocknete HCN, da es sich bei $P(CN)_3$ um eine

äußerst hydrolyseempfindliche Verbindung handelt. Weiterhin scheint es von großer Wichtigkeit zu sein, etwas weniger Triethylamin zu verwenden (anfangs wurden HCN und NEt_3 im 10%igen Überschuss eingesetzt) als nötig und auf ausreichende Mengen Lösungsmittel zu achten. Wahrscheinlich ist überschüssiges NEt_3 für die Zersetzung des Produkts verantwortlich. Wird dies alles berücksichtigt, wird $P(CN)_3$ als farbloses Öl in guten Ausbeuten erhalten.

2.2.0.0 Darstellung eines funktionellen Ligandensystems

Voruntersuchungen haben gezeigt, dass $P(CN)_2^-$ mit EtOTos und EtI zu $EtP(CN)_2$ reagiert. Keinerlei Reaktion wurde jedoch bei der Umsetzung von $P(CN)_2^-$ mit 1,4-Ditosyl-2,3-*O*-isoprpyliden-L-threitol **(I)** beobachtet.



(I)

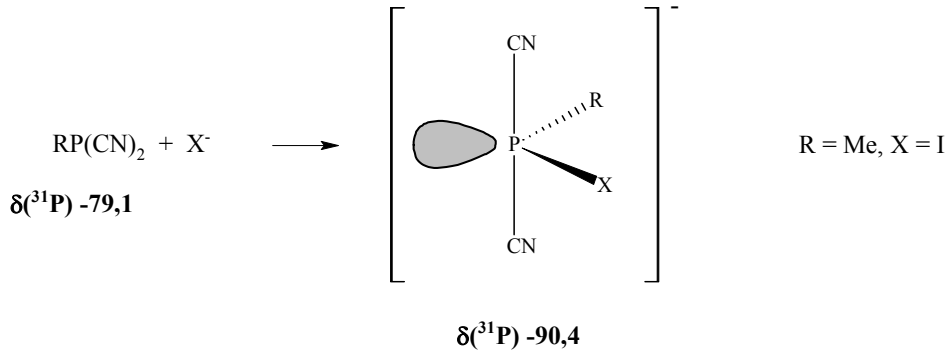
(Gl. 2-21)

Deshalb wurde durch Reaktion mit NaI in Aceton (Finkelstein-Reaktion) das Ditosylat **(I)** in die entsprechende Diiod-Verbindung **(II)** überführt [37]. Bei der anschließenden Reaktion von $P(CN)_2^-$ mit 1,4-Dideoxy-1,4-diiodo-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(II)** in THF werden im ^{31}P-NMR-Spektrum drei Signale beobachtet. Zum einen ist bei -193,3 ppm das Signal für überschüssiges $P(CN)_2^-$ zu sehen, zum anderen werden zwei weitere Signale bei -90 ppm und bei -70 ppm beobachtet. Die Intensität dieser beiden Signale variierte, und selbst bei gleichen Reaktionsbedingungen und gleicher Stöchiometrie wurden unterschiedliche Intensitätsverhältnisse gefunden. In der Regel stellte das Signal bei -90 ppm das Hauptsignal dar. Die Intensität der Resonanz bei -70 ppm war sehr schwach, in Ausnahmefällen war eine höhere Intensität zu beobachten. Durch Zugabe von Diethylether wurde überschüssiges $[Na(18\text{-Krone-6})]P(CN)_2$ ausgefällt und die überstehende Lösung ^{31}P-NMR-spektroskopisch untersucht. Hier fand sich das Signal bei -70 ppm, während für den Niederschlag die Resonanzen für $P(CN)_2^-$ (-193,3 ppm) und bei -90 ppm zu detektieren waren.

Die Resonanz bei -70 ppm wurde aufgrund des beobachteten Lösungsverhaltens und des Vergleichs mit Literaturdaten [38] dem gewünschten Bis(dicyanphosphanyl)-Liganden zugeordnet. Die erfolglosen Aufarbeitungsversuche und die geringen Ausbeuten legten jedoch nahe, dass die Reaktion nicht wie erwartet verlief.

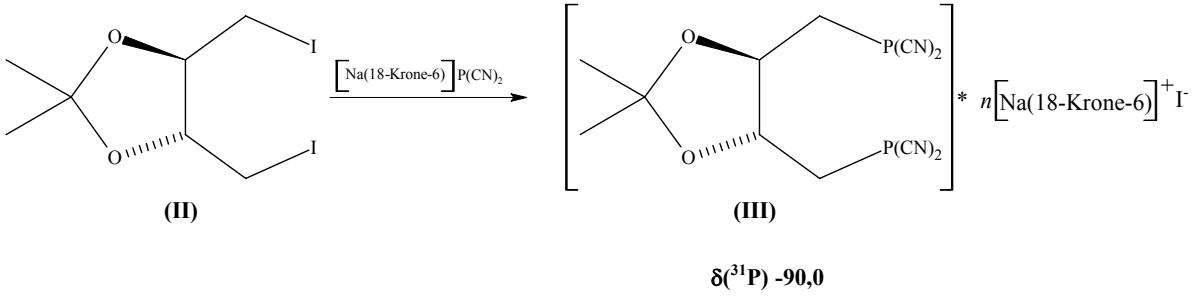
Eine in der Literatur häufig beschriebene Beobachtung ist die Bildung von Phosphoraniden bei Umsetzungen von Cyanphosphanen mit Halogeniden oder Pseudohalogeniden [39, 40].

Bei allen Umsetzungen wird für das entstandene Phosphoranid im ^{31}P-NMR-Spektrum ein deutlicher Hochfeldshift in Bezug auf das eingesetzte Phosphan beobachtet. Ein Vergleich der NMR-Daten von Phosphoraniden des Typs $[PR(CN)_2X]^-$ zeigt, dass die chemische Verschiebung für das Iodo-Phosphoranid (R = Me) (vgl. Gl. 2-22) bei -90,4 ppm liegt [38].



(Gl. 2-22)

Aufgrund dieser Übereinstimmung ist anzunehmen, dass bei der Reaktion von $P(CN)_2^-$ mit 1,4-Dideoxy-1,4-diiodo-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(II)** ein Iodo-Phosphoranid entsteht **(III)**.



(II) **(III)**

δ(31P) -90,0

(Gl. 2-23)

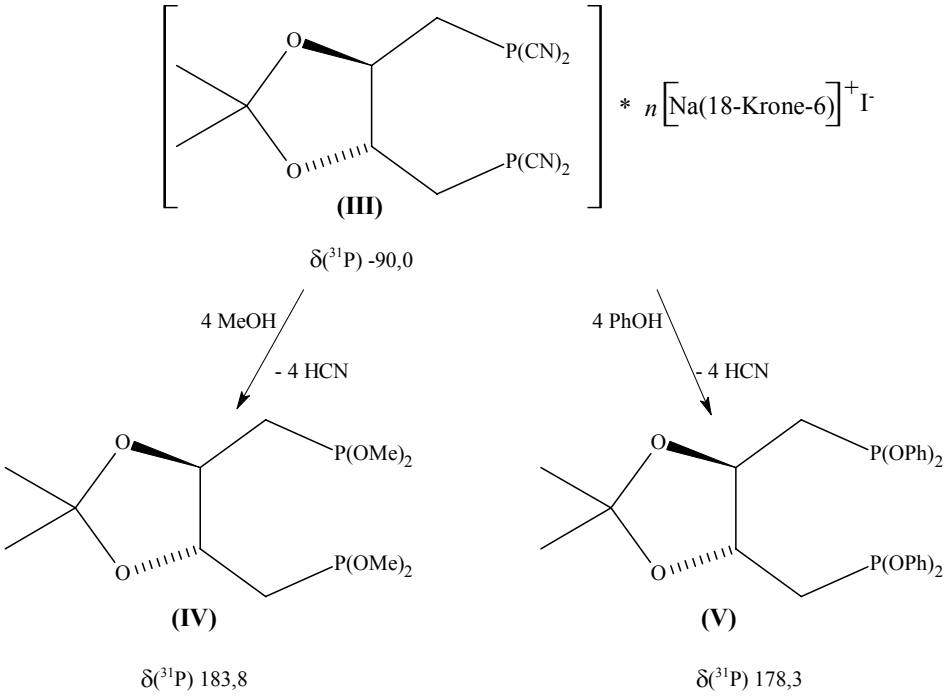
Ein weiteres Indiz für die Bildung einer salzartigen Verbindung ist die Unlöslichkeit in Ether, die für die meisten [M(18-Krone-6)]-Salze (M = Na, K) typisch ist. Unklar ist allerdings die genaue Zusammensetzung dieses Phosphoranids. Denkbar wäre einerseits, dass das Iodid-Ion verbrückend zwischen den beiden Phosphoratomen gebunden ist, andererseits könnte es sich

auch um ein einfaches bzw. zweifaches Phosphoranid handeln. Um dies zu klären, wurde $P(CN)_2^-$ mit 1,4-Dideoxy-1,4-diiodo-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(II)** im Verhältnis 2:1 in THF umgesetzt und bei -30 °C langsam Diethylether aufkondensiert. Es bilden sich reproduzierbar nach zwei Tagen farblose nadelförmige Kristalle, die extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Alle Versuche, diese Kristalle einer Röntgenstrukturanalyse zu unterziehen, schlugen aufgrund der äußerst großen Empfindlichkeit fehl. Selbst bei Arbeiten in einer Stickstoff-Handschuhbox war es nicht möglich, Kristalle für eine entsprechende Messung zu präparieren.

Ein weiteren Hinweis für die Bildung von Phosphoraniden ist die Tatsache, dass das bei der Reaktion von **(II)** mit $P(CN)_2^-$-Salzen gebildete Produkt **(III)** weder durch Reaktion mit Me_3SiCF_3 noch mit $Me_3SiC_6F_5$ zu derivatisieren ist. Für eine weitere Derivatisierung ist es daher unumgänglich, das Phosphoranid-Derivat **(III)** in ein Phosphan-Derivat zu überführen.

Die Frage, die sich nun stellte, war, wie dieses Phosphoranid **(III)** in das entsprechende Bis(dicyanphosphanyl)-Ligandensystem überführt werden kann. Die chemische Verschiebung dieser Verbindung sollte bei tieferem Feld liegen, d.h. die Resonanz bei -70 ppm könnte von dieser Verbindung stammen. Es stellte sich heraus, dass weder durch weiteres Rühren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur (4 Tage) noch durch Erwärmen auf 50°C eine Veränderung im ^{31}P-NMR-Spektrum zu beobachten ist. Da HgI_2 mit Iodid leicht das Tetraiodomercurat(II) $[HgI_4]^{2-}$ bildet, wurde HgI_2 zu der Reaktionslösung gegeben, in der Hoffnung, das Iodid von dem Phosphoranid **(III)** zu abstrahieren. Wie das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigte, liegt das Phosphoranid **(III)** jedoch unverändert vor.

Da es auf diesem Wege nicht gelang, das entstandene Phosphoranid **(III)** in das gewünschte Bis(dicyanphosphanyl)-Ligandensystem zu überführen, wurde versucht, die Cyanid-Gruppen zu substituieren und so zu einem anderen funktionellen Ligandensystem zu gelangen. Da von Anfang an die Synthese eines Bis(diphenoxyphosphanyl)-Ligandensystems durch Umsetzung von **(I)** bzw. **(II)** mit Diphenoxyphosphanid-Salzen geplant war, wurde das Phosphoranid **(III)** mit Phenol umgesetzt. Während der Zugabe von Phenol ist die Resonanz bei -90 ppm nicht mehr zu beobachten und gleichzeitig ist ein neues Signal bei 178,3 ppm zu detektieren. Die gleiche Beobachtung wird bei Zugabe von Methanol gemacht, hier wird eine neue Resonanz bei 183,8 ppm beobachtet. Die chemischen Verschiebungen sprechen für die Bildung von Phosphoniten $RP(OR)_2$, die durch Abspaltung von HCN entstanden sind.



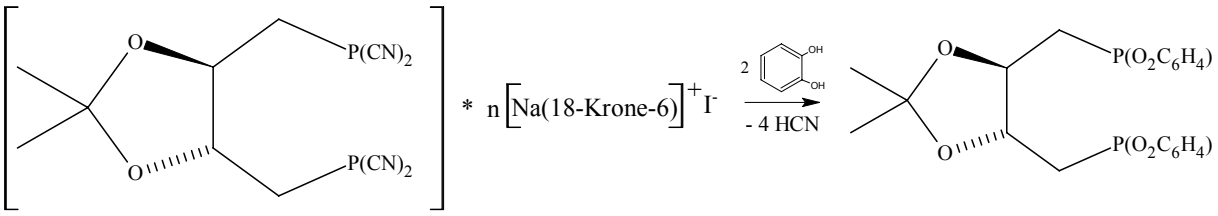
(Gl. 2-24)

Durch Zugabe von Hexan lassen sich die überschüssigen Salze ausfällen und abtrennen. Nach dem Einengen der Hexanphase im Vakuum wird das Produkt als farbloses Öl erhalten. Im ^{1}H-NMR-Spektrum sind noch Spuren von Kronenether zu erkennen, der aber leicht durch Umsetzung mit NaI in Aceton in das entsprechende [Na(18-Krone-6)]I-Salz überführt werden kann und danach nicht mehr in Hexan löslich ist.

Durch Zugabe von Methanol oder auch Phenol ist es also möglich, das zunächst gebildete Phosphoranid **(III)** in isolierbare neue Verbindungen zu überführen. Von besonderer Bedeutung ist dabei, dass mit der Synthese des Phenyl-Derivats **(V)** der Zugang zu einem funktionellen Ligandensystem gelungen ist, dessen Herstellung von Anfang an angestrebt wurde (s. 2.1.1.0). Weiterhin handelt es sich bei dieser Verbindung um einen neuen, chiralen, elektronenziehenden Liganden, der in hoher Reinheit und in großen Mengen zugänglich ist. Aufgrund der nur mäßigen Hydrolyseempfindlichkeit ist diese Verbindung ein hervorragender Ausgangspunkt für die anschließenden Substitutionsreaktionen der Phenoxy-Gruppen durch Perfluororganyl-Gruppen.

2.2.1.0 Versuche zur Derivatisierung chiraler Di(phosphanyl)-Derivate

Wie oben beschrieben, sind durch die Umsetzung des nach Gleichung 2-23 zugänglichen Phosphoranid-Derivates **(III)** mit Methanol und Phenol erstmals chirale, zweizähnige Phosphonit-Derivate (**IV** bzw. **V**) zugänglich. D.h. es sind chirale Phosphan-Liganden mit demselben Gerüst, aber unterschiedlichen Substituenten am Phosphoratom synthetisiert worden. Diese Syntheseroute beinhaltet insofern ein enormes Potenzial, als dass auf diesem Wege die Möglichkeit besteht, unter Beibehaltung des Ligandengerüsts die Substituenten gezielt zu variieren. Dies sollte durch Zugabe verschiedener Alkohole zur Phosphoranid-Lösung **(III)** erfolgen. Untersucht wurden Nitrophenol, Pentafluorphenol und Brenzcatechin.
Wie sich herausstellt, verläuft die Reaktion mit Nitrophenol nicht selektiv. Im ^{31}P-NMR-Spektrum sind neben einem Signal bei 187,8 ppm, das wahrscheinlich dem Produkt zugeordnet werden kann, viele weitere nicht zuzuordnende Signale zu beobachten. Der Versuch wurde mit sorgfältig getrocknetem Nitrophenol wiederholt, aber auch dies brachte keine Verbesserung. Aufgrund der vielen Nebenprodukte wurde die Synthese nicht weiter verfolgt. Möglicherweise greift die Nitro-Gruppierung in den Reaktionsverlauf ein.
Da das Hauptinteresse in der Synthese elektronenarmer Liganden liegt, wurde anstatt Phenol Pentafluorphenol verwendet. Zu der THF-Lösung des Phosphoranids **(III)** wurde Pentafluorphenol unverdünnt im Überschuss zugegeben. Nach 3StundenRühren bei RT zeigt das ^{19}F-NMR-Spektrum breite Signale des Edukts sowie neue Signale bei -156,6, -160,0 und -168,9 ppm, die eventuell dem Produkt zuzuordnen sind, die allerdings nur von sehr geringer Intensität sind. Im ^{31}P-NMR-Spektrum liegt das Hauptsignal bei -70,1 ppm. Weitere Signale liegen bei -89,6, -84,9, -22,8 ($NCPO(OEt)_2$, Verunreinigung aus $P(CN)_2^-$), -12,4, 15,2 und 130,9 ppm. Die Reaktionslösung wurde weitere drei Tage bei RT gerührt, wobei im ^{19}F-NMR-Spektrum die Signale unverändert blieben und im ^{31}P-NMR-Spektrum weiterhin das Hauptsignal bei -70,1 ppm zu beobachten ist. Die anderen Signale sind immer noch zu sehen, jedoch mit geringerer Intensität. Es wurde Hexan zur Reaktionslösung gegeben, wobei ein oranger schleimiger Niederschlag gebildet wird. Die Hexanphase wurde eingeengt und NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt die Signale von C_6F_5OH und Resonanzen bei -156,6 und -168,9 ppm mit sehr geringer Intensität. Das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt Signale bei -70,1 und 15,2 ppm im Verhältnis 1:0,3. Der Versuch wurde daraufhin abgebrochen, weitere Untersuchungen wurden nicht durchgeführt.
Durch Zugabe von Brenzcatechin zur Phosphoranid-Lösung **(III)** wurde versucht, ein cyclisches Phosphonit zu synthetisieren.



(III)

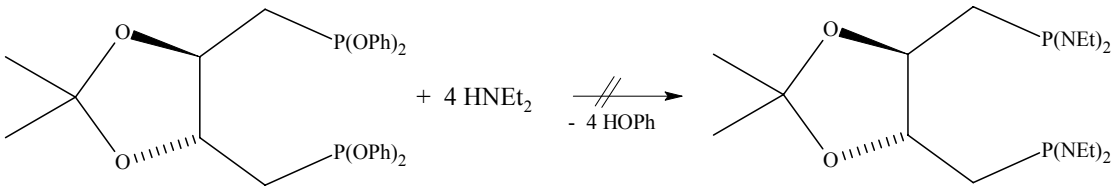
(Gl. 2-25)

Nach Zugabe von Brenzcatechin zur Reaktionslösung wird nur ein neues Signal bei 204,5 ppm detektiert, das für die Bildung des Produkts spricht. Wird nun, analog der Darstellung des Diphenylphosphonits **(V)**, Hexan zur Reaktionslösung gegeben, um die überschüssigen Salze auszufällen, und die Hexanphase eingeengt, so sind im ^{31}P-NMR-Spektrum neben dem Signal bei 204,5 ppm weitere, vorher nicht vorhandene Signale zu beobachten. Die Hauptzahl der Signale tritt im Bereich von -80 ppm bis +70 ppm auf. Ein weiteres Signal findet sich bei -156,7 ppm. Völlig unklar ist, warum nach Zugabe von Hexan diese Zersetzungsprodukte auftreten. Das gleiche wird beobachtet, wenn anstelle von Hexan Diethylether verwendet wird. Untersuchungen des Niederschlags zeigen, dass dieser auch nicht das Produkt enthält, sondern nur Nebenprodukte. Aufgrund dieser vielen Nebenprodukte und dem unerklärlichen Reaktionsverlauf wurden keine weiteren Versuche zur Darstellung des cyclischen Phosphonits unternommen.

Nachdem mit keinem der drei verwendeten Alkohole ein neuer Ligand hergestellt werden konnte, wurde versucht, durch Reaktion mit Diethylamin einen Aminophosphan-Liganden zu synthetisieren.

Wird das Phosphoranid-Derivat **(III)** mit Diethylamin versetzt, sind zwei Hauptsignale bei 24,4 und 27,4 ppm im ^{31}P-NMR-Spektrum zu beobachten. Bei beiden handelt es sich um Dubletts. Die Kopplungskonstanten betragen 33 bzw. 47 Hz. Zugabe von weiterem Diethylamin bringt keine Veränderung. Nachdem durch Zugabe von Hexan die Salze ausgefällt wurden und die abgetrennte Hexan-Phase eingeengt wurde, bleibt ein gelbes Öl zurück. Die Elementaranalyse weist einen zu niedrigen Stickstoffgehalt für das Produkt auf. Da der Stickstoffgehalt des Aminophosphan-Liganden geringer ist als der des Bis(dicyanphosphanyl)-Derivates, ist es ausgeschlossen, dass nur eine teilweise Substitution der Cyanid-Gruppen durch Diethylamino-Gruppen erfolgt ist. Vielmehr ist anzunehmen, dass ein unbekanntes Zersetzungsprodukt entstanden ist. Obwohl das eingesetzte Diethylamin getrocknet wurde, ist Hydrolyse nicht auszuschließen. Weiterhin wäre es denkbar, dass das entstehende HCN in den Reaktionsverlauf eingreift.

Um dies auszuschließen, wurde das Diphenylphosphonit **(V)** mit Diethylamin in THF umgesetzt. Selbst nach 4 Tagen war im ^{31}P-NMR-Spektrum keine Veränderung zu beobachten.



(V)

(Gl. 2-26)

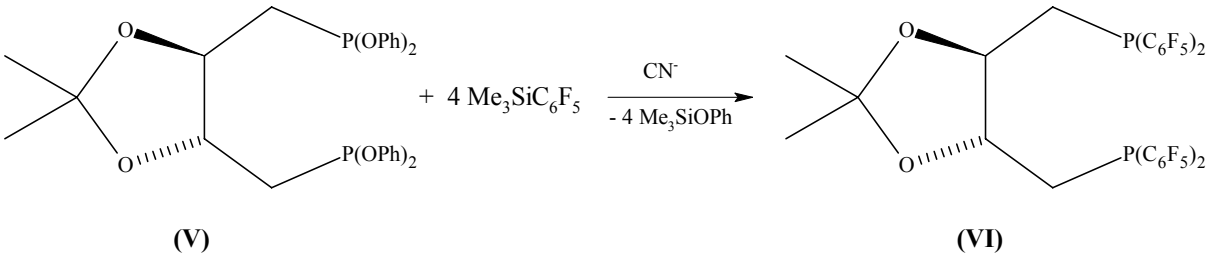
Außerdem wurde versucht, durch Umsetzung des Diphenylphosphonits **(V)** mit Me_3SiNEt_2 in THF den gewünschten Aminophosphan-Liganden zu erhalten. Zunächst wurde der Ligand mit dem Silan in THF bei RT zwei Tage gerührt. Nachdem keine Reaktion stattfand, wurde die Reaktionslösung auf -78 °C gekühlt und zur Aktivierung des Silans [K(18-Krone-6)]CN zugegeben und langsam auf RT erwärmt. Die Reaktionslösung zeigt im ^{31}P-NMR Signale im Bereich von 0 bis 30 ppm. Dabei handelt es sich höchstwahrscheinlich um Zersetzungsprodukte von **(V)**, da das eingesetzte Silan vorher nicht aufgereinigt wurde. Eine weitere Signalgruppe liegt bei 138 ppm, hierbei handelt es sich um zwei Dubletts (137,3 ppm J(PP) 25 Hz, 138,1 ppm, J(PP) 20 Hz). Wird zu der Lösung Hexan gegeben, fällt ein gelber Niederschlag aus und in der Hexanlösung finden sich nur noch die beiden Dubletts bei 137,3 und 138,1 ppm. Die Elementaranalyse der bis zur Trockene eingeengten Hexan-Phase weist auch hier wieder einen zu niedrigen Stickstoffgehalt für das gewünschte Produkt auf.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ausgehend von der Phosphoranid-Reaktionslösung **(III)** durch Umsetzung mit Phenol und Methanol zwei neue Liganden (**IV** und **V**) hergestellt werden können. Zugabe von Nitrophenol, Pentafluorphenol, Brenzcatechin und Diethylamin führten unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht zu einheitlichen Produkten.

2.3.0.0 Darstellung von Bis(perfluororganyl)phosphan-Liganden

2.3.1.0 Darstellung von 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol (VI)

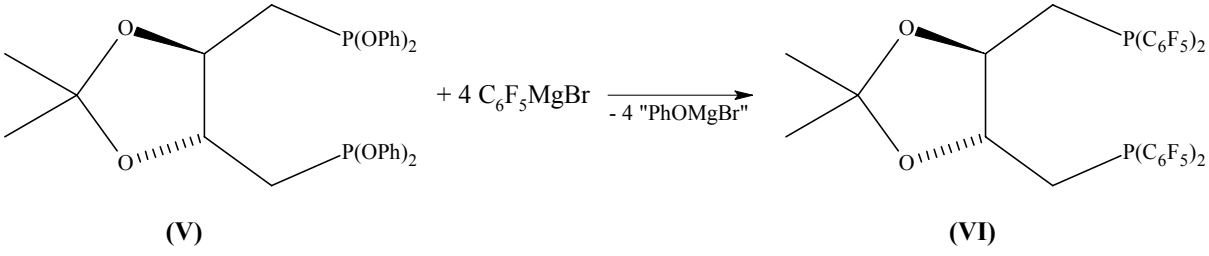
Ausgangspunkt für die Synthese von Bis(perfluororganyl)phosphan-Liganden ist das in Abschnitt 2.2.0.0 hergestellte funktionelle Diphenylphosphonit **(V)**. Durch Reaktion mit $Me_3SiC_6F_5$ sollten die Phenoxy-Gruppen gegen Pentafluorphenyl-Gruppen ausgetauscht werden [41].



(V) **(VI)**

(Gl. 2-27)

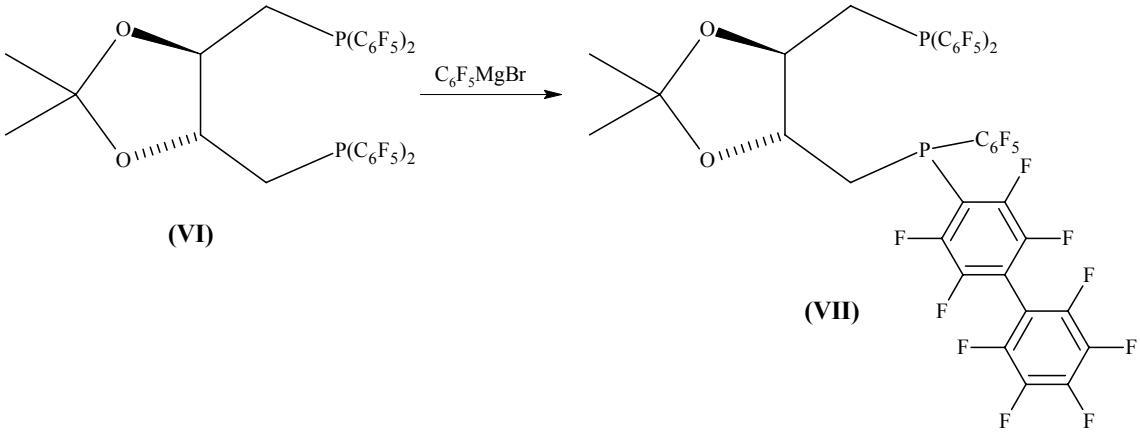
Das Diphenylphosphonit **(V)** wurde in Acetonitril gelöst, das Gemisch auf -40 °C gekühlt und $Me_3SiC_6F_5$ zugegeben. Zur Aktivierung des Silans wurden katalytische Mengen an [K(18-Krone-6)]CN zugegeben und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Im ^{19}F-NMR-Spektrum sind nur die Resonanzen für C_6F_5H zu beobachten. Die Reaktionsbedingungen wurden nicht modifiziert, da Voruntersuchungen zeigten, dass C_6F_5MgBr direkt mit dem Diphenylphosphonit-Derivat **(V)** reagiert. Da die Darstellung von $Me_3SiC_6F_5$ durch Umsetzung von Me_3SiCl mit C_6F_5MgBr erfolgt, kann so zusätzlich ein Reaktionsschritt eingespart werden.



(V) **(VI)**

(Gl. 2-28)

Wie sich herausstellte, ist die Reaktion stark lösungsmittelabhängig. Zunächst wurde die Reaktion in Diethylether durchgeführt, da die Umsetzung von C_6F_5Br mit Magnesium in Diethylether durchgeführt wurde. Es wurde festgestellt, dass in Diethylether keinerlei Reaktion stattfindet. Aus diesem Grund wurde die Reaktion in THF durchgeführt, wobei C_6F_5MgBr weiterhin als Diethylether-Lösung zugegeben wurde. Die zugegebene Menge an C_6F_5MgBr erfolgte im Überschuss, was jedoch Nebenreaktionen zur Folge hatte. Durch einen nukleophilen Angriff einer Pentafluorphenyl-Gruppe an das *para*-Fluoratom einer am Phosphoratom gebundenen C_6F_5-Gruppe entsteht das Biphenyl-Derivat **(VII)** als Nebenprodukt.



(Gl. 2-29)

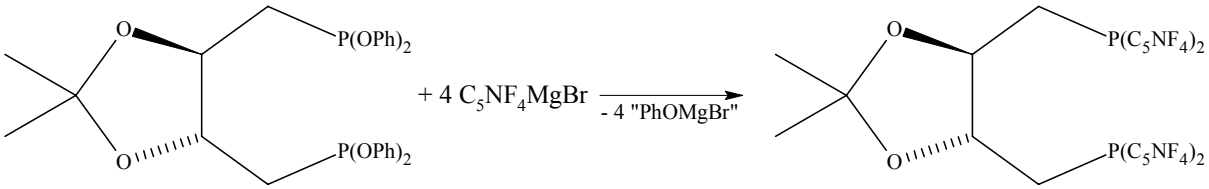
Eine Oligomerisierung des Grignard-Reagenz, C_6F_5MgBr, wie sie teilweise bei der Darstellung von C_6F_5MgCl beobachtet wird [42], ist auszuschließen.

Neben den drei Signal-Gruppen für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Fluoratome im ^{19}F-NMR-Spektrum bei -129,9, -160,1/-160,4 und -149,4/-149,7 ppm für Ligand **(VI)** ist noch ein weiteres Multiplett bei -136,9 ppm zu beobachten, das der C_6F_4-Einheit zuzuordnen ist. Es wurde versucht, diese Nebenreaktion durch Variation der Reaktionstemperatur zu unterbinden. Die Reaktion wurde bei -30 °C durchgeführt, allerdings fand hier kein Umsatz statt. Bei 0 °C reagieren die beiden Komponenten miteinander, jedoch ist keine signifikante Verbesserung des Reaktionsverlaufes zu beobachten. Als sehr viel effektiver erweist es sich, den Überschuss an C_6F_5MgBr nicht zu hoch zu wählen (1:5), den Reaktionsverlauf sehr genau ^{19}F-NMR-spektroskopisch zu verfolgen und die Reaktion bei vollständiger Umsetzung des Diphenylphosphonits **(V)** zu stoppen. Die Bildung des Nonafluorbiphenylphosphan-Derivats **(VII)** wird so auf weniger als 1% reduziert. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch in Hexan aufgenommen und wässrig aufgearbeitet. Nachdem das

Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert wurde, liegt das Rohprodukt als braunes Öl vor. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Hexan, kann das Produkt als gelber Feststoff erhalten werden. Dies ist jedoch mit großen Ausbeuteverlusten verbunden, so dass es effektiver ist, das Produkt säulenchromatographisch zu reinigen. Es wurde eine Kieselgel-Säule und ein Essigester-Hexan-Gemisch als Laufmittel im Verhältnis 1:20 verwendet. Die Verunreinigungen verbleiben auf der Säule. Weitere Nebenprodukte sind nicht zu ermitteln, so dass keine aufwendige Trennung von einzelnen Fraktionen nötig ist. Ligand **(VI)** wird so als analysenreiner, hellgelber Feststoff erhalten, der nochmals aus Methanol umkristallisiert wird.

2.3.1.0 Darstellung von 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(tetrafluorpyridin-4-yl)-phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol (VIII)

Eine Möglichkeit, die oben beschriebene Bildung des Nonafluorbiphenylphosphan-Derivates **(VII)** zu unterbinden (vgl. Gl. 2-29), besteht in dem Austausch der *para*-orientierten CF-Einheit durch ein isolobales Stickstoffatom. Dazu wird zunächst Bromtetrafluorpyridin mit Magnesium zu der entsprechenden Grignard-Verbindung umgesetzt und mit dem Diphenyl-phosphonit **(V)**, analog der Darstellung von **(VI)**, in THF umgesetzt.



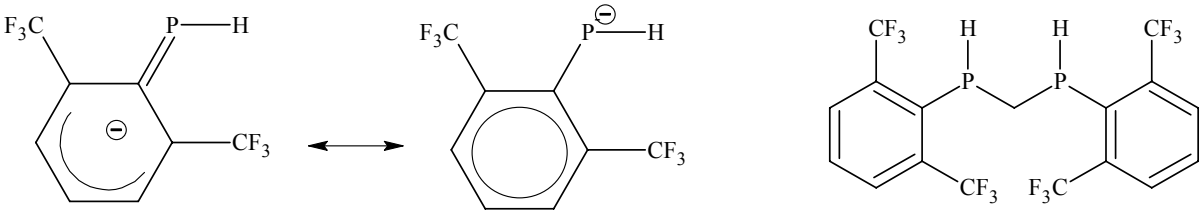
(V) **(VIII)**

(Gl. 2-30)

Die Reaktion läuft selektiv zu dem gewünschten Pyridin-Derivat **(VIII)**. Eine Nebenreaktion wie oben beschrieben (vgl. Gl. 2-29) ist nicht zu beobachten. Nach einer anschließenden säulenchromatographischen Reinigung wird das Produkt **(VIII)** in Form von hellgelben, analysenreinen Kristallen erhalten.

Nach der erstmaligen Synthese von chiralen zweizähnigen Bis(pentafluorphenyl)phosphan- und Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan-Derivaten **(VI)** und **(VIII)**, stellt sich die Frage der elektronischen Differenzierung dieser Verbindungen.

Wie quantenmechanische Rechnungen bestätigen, wird die elektronenziehende Wirkung einer Pentafluorphenyl-Gruppe durch den sukzessiven Austausch einer CF-Einheit durch ein isolobales Stickstoffatom erhöht [19].
Eine Möglichkeit, die elektronenziehende Wirkung eines aromatischen Substituenten auf das Phosphoratom abzuschätzen, ist die Untersuchung des Phosphor-Kohlenstoff-Abstandes in entsprechenden Arylphosphanid-Ionen, $ArPH^-$. In dem von Bertrand et al. synthetisierten 2,6-Bis(trifluormethyl)phenylphosphanid-Ion ist die P-C-Bindungslänge im Vergleich zu der in einem entsprechenden Diphosphanylmethan-Derivat um mehr als 7 pm verkürzt [43]. Dies spricht für die stark elektronenziehende Wirkung einer 2,6-Bis(trifluormethyl)phenyl-Gruppe.

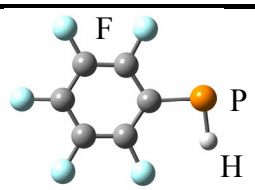
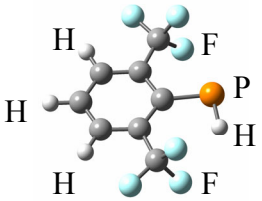
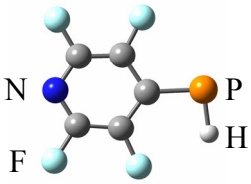
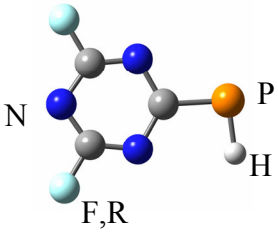


$d(PC_{aryl})$ 179,3 pm $d(PC_{aryl})$ 186,9 pm

Abb. 2-2: 2,6-Bis(trifluormethyl)phenyl-Phosphor-Derivate

Der auf B3PW91/6-311G(3d,p)-Niveau theoretisch ermittelte Wert des P-C-Abstandes von 178,1 pm stimmt mit dem experimentell bestimmten von 179,3 pm gut überein. Auf gleichem theoretischem Niveau wurden nun P-C-Bindungslängen verschieden substituierter Arlyphosphanid-Derivate berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst:

Tab.: 2-1: P-C-Abstand in Arylphosphaniden [19]

	d(PC) B3PW91/6-311G(3d,p)	d(PC) Exp.
	180,2 pm	
	178,1 pm	179,3 pm
	177,8 pm	
	175,8 pm (R = CH_3) 175,7 pm (R = OCH_3) 174,7 pm (R = F) 174,2 pm (R = CF_3)	

Deutlich erkennbar ist, dass selbst nicht fluorierte *s*-Triazinyl-Substituenten deutlich stärker elektronenziehend sind als die Pentafluorphenyl-Gruppe. Auch die Tetrafluorpyridin-Gruppe weist einen deutlich stärkeren elektronenziehenden Effekt auf.

Um nun den elektronischen Einfluss der synthetisierten π-aciden, zweizähnigen Liganden auf Übergangsmetallatome zu beschreiben, sind entsprechende Carbonyl-Übergangsmetall-Komplexe synthetisiert worden.

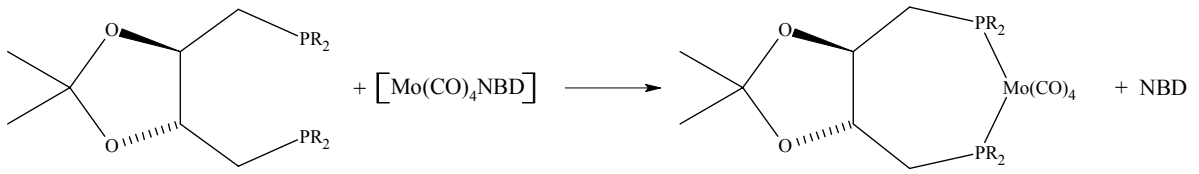
2.4.0.0 Diphosphan-Molybdän-Komplexe

Eine Möglichkeit, den elektronischen Einfluss zweizähniger Phosphan-Liganden auf Übergangsmetalle abzuschätzen, ist die Darstellung und anschließende schwingungspektroskopische Untersuchung von *cis*-$[Mo(CO)_4L_2]$-Komplexen [44, 45]. Untersuchungen zeigen, dass die Wellenzahl der Carbonyl-Valenzschwingung dieser Komplexe mit abnehmender Basizität der Phosphan-Liganden ansteigt [29].

Tab. 2-2: Carbonyl-Schwingungsfrequenzen von *cis*-$[Mo(CO)_4L_2]$-Komplexen

cis-$\left[Mo(CO)_4L_2\right]$	$\nu(CO)\ \left[cm^{-1}\right]$
$2\ PF_3$	2087
F_2P PF_2	2074
$(F_3C)_2P$ $P(CF_3)_2$	2065
Cl_2P PCl_2	2061
$(F_5C_6)_2P$ $P(C_6F_5)_2$	2041
$(MeO)_2P$ $P(OMe)_2$	2033
Ph_2P PPh_2	2020
Et_2P PEt_2	2012

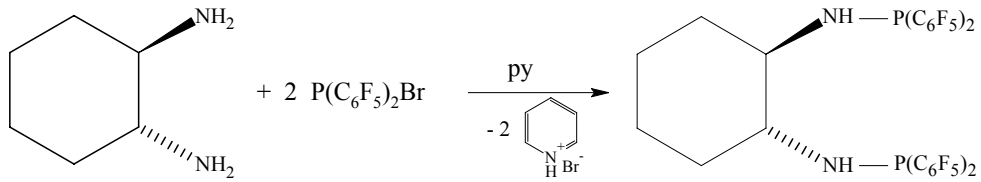
Aufgrund der zunehmenden π-Acidität der Phosphan-Liganden wird die π-Rückbindung in das π*-Orbital des CO-Liganden vermindert und die CO-Bindungsstärke nimmt zu, so dass die Frequenz der CO-Valenzschwingung als ein Maß der π-Acidität der Phosphan-Liganden angesehen werden kann. Für eine eingehende, quantenmechanische Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Übergangsmetall-Phosphan-Komplexen sei auf [46] verwiesen.
Eine gängige Methode *cis*-$[Mo(CO)_4L_2]$-Komplexe zu synthetisieren, ist die Umsetzung des entsprechenden Liganden (2L bzw. L_2) mit $[Mo(CO)_4NBD]$ [47].



R = OMe, OPh, C_6F_5, C_5NF_4

(Gl. 2-31)

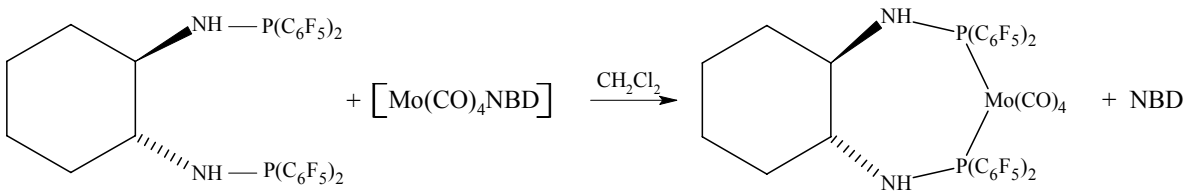
Wegen der aufwendigen Synthese der in 2.2.0.0 und 2.3.0.0 hergestellten Liganden **(IV)**, **(V)**, **(VI)** und **(VIII)** erschien es sinnvoll, die Reaktion zunächst mit einem leicht zugänglichen Liganden durchzuführen und zu optimieren. In einer Einstufen-Reaktion gelingt durch Umsetzung von $P(C_6F_5)_2Br$ mit (±)-*trans*-1,2-Diaminocyclohexan in Anwesenheit von Pyridin die Synthese von Ligand **(IX)**,



(IX)

(Gl. 2-32)

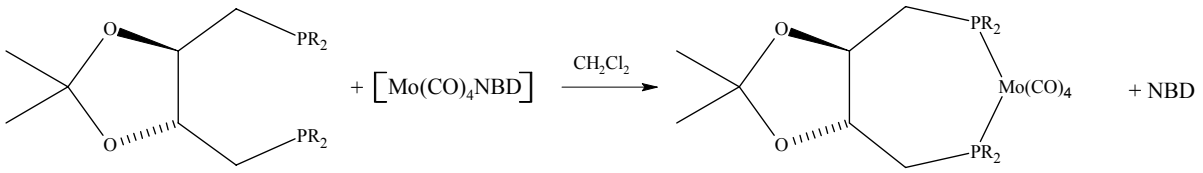
bei dem es sich um einen neuen chiralen zweizähnigen Di(phosphanyl)-Liganden handelt.
Ligand **(IX)** wurde bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 mit $[Mo(CO)_4NBD]$ umgesetzt. Dabei wird die Reaktionslösung langsam trübe, und nach 48 Stunden bildet sich ein weißer Niederschlag. Es handelt sich dabei um den gewünschten Komplex **(IXa)**, der nach mehrmaligem Waschen mit CH_2Cl_2 analysenrein als weißer Feststoff vorliegt. Die höchste CO-Valenzschwingung liegt bei 2037 cm^{-1}.



(IX) **(IXa)**

(Gl. 2-33)

Auf gleichem Wege wurde versucht, die Molybdän-Komplexe der Liganden **(IV)** und **(V)** herzustellen. Werden die beiden Liganden mit $[Mo(CO)_4NBD]$ im Verhältnis 1:1 in CH_2Cl_2 umgesetzt, sind nach 3 Stunden Reaktionszeit die Signale für die Edukte **(IV)** und **(V)** bei 183,8 bzw. 178,3 ppm im ^{31}P-NMR-Spektrum nicht mehr zu beobachten. Allerdings bildet sich kein Niederschlag und die anfangs gelbe Lösung wird etwas dunkler. Die neuen Hauptsignale liegen im ^{31}P-NMR-Spektrum bei 192,2 bzw. 190,4 ppm und sind den Komplexen **(IVa)** und **(Va)** zuzuordnen.

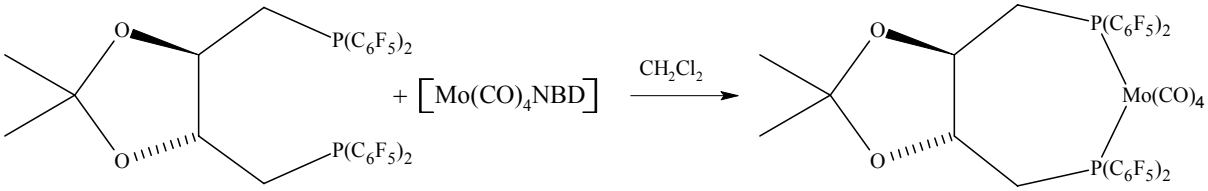


R = OMe **(IV)**
R = OPh **(V)**

R = OMe **(IVa)**
R = OPh **(Va)**

(Gl. 2-34)

Weitere wenig intensive Signale finden sich bei beiden Umsetzungen bei 194 bzw. 193 ppm.
Bei allen durchgeführten Versuchen mit $[Mo(CO)_4NBD]$ fällt auf, dass die Verbindung in Lösung über längere Zeit nicht stabil zu sein scheint. Erkennbar ist dies an der zunehmenden Dunkelfärbung der Reaktionsmischung. Anzunehmen ist, dass die Zersetzungsprodukte mit einem geringen Teil der Liganden zu den oben erwähnten Nebenprodukten (193 bzw 194 ppm) reagieren.
Wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen, bleibt ein unlöslicher Feststoff zurück, während die Hexan-Phase gelb gefärbt ist. Im Gegensatz zu Komplex **(IX)** handelt es sich bei den Rückständen nicht um die Komplexe, sondern um die Nebenprodukte mit der chemischen Verschiebung bei 194 bzw. 193 ppm im ^{31}P-NMR-Spektrum (s.o.). Komplexe **(IVa)** und **(Va)** sind beide in Hexan löslich und liegen nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als gelbes Öl bzw. als weißer, leicht klebriger Feststoff vor. Während Komplex **(Va)** analysenrein vorliegt, sind im Massenspektrum von Komplex **(IVa)** noch geringe Mengen von $[Mo(CO)_4NBD]$ erkennbar. Die höchste CO-Valenzschwingung liegt im Falle des Dimethylphosphonit-Komplexes **(IVa)** bei 2031 cm^{-1}, im Falle des Diphenylphosphonit-Komplexes **(Va)** bei 2040 cm^{-1}.
Ligand **(VI)** wurde analog im Verhältnis 1:1 mit $[Mo(CO)_4NBD]$ in Dichlormethan umgesetzt. Im Unterschied zu den vorher beschriebenen Versuchen ist hier eine deutlich längere Reaktionszeit notwendig, um Komplex **(VIa)** zu erhalten.



(VI) **(VIa)**

(Gl. 2-35)

Im ^{31}P-NMR-Spektrum ist nach 8 Stunden ein neues Signal bei -1,6 ppm zu beobachten. Die Resonanzen im ^{19}F-NMR-Spektrum für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Fluoratome sind im Vergleich zu dem freien Liganden **(VI)** deutlich aufgespalten, was auf eine stärkere Differenzierung der diastereotopen C_6F_5-Gruppen in Komplex **(VIa)** hindeutet.

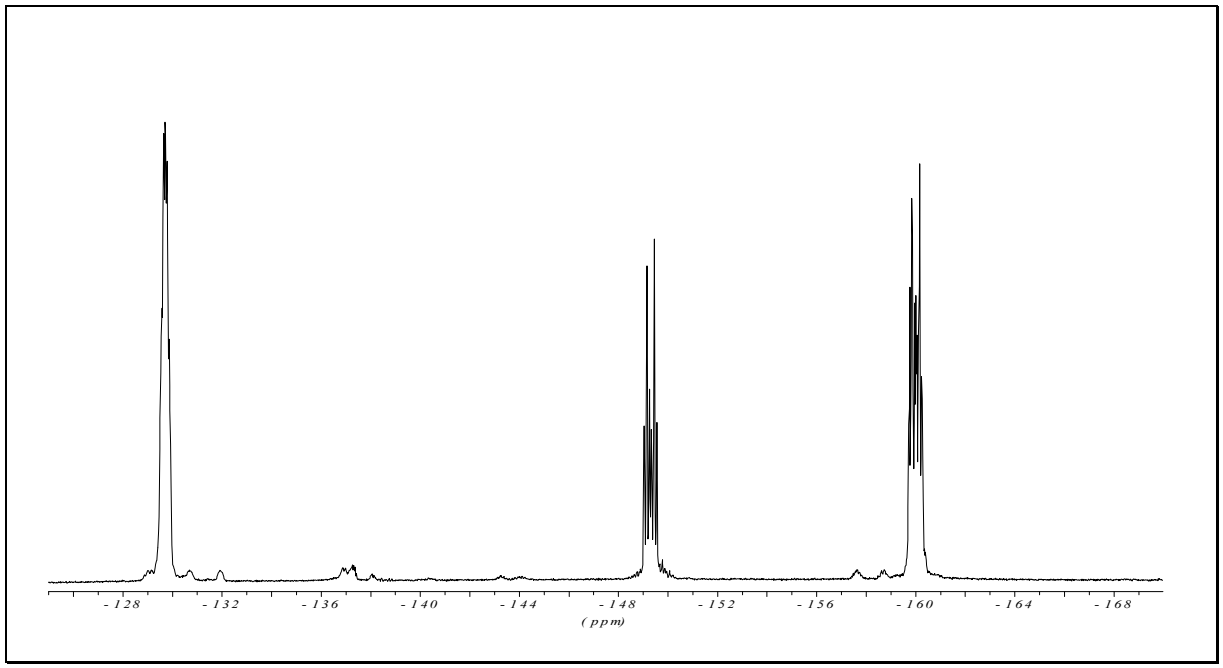


Abb. 2-3: ^{19}F-NMR-Spektrum von **(VI)**

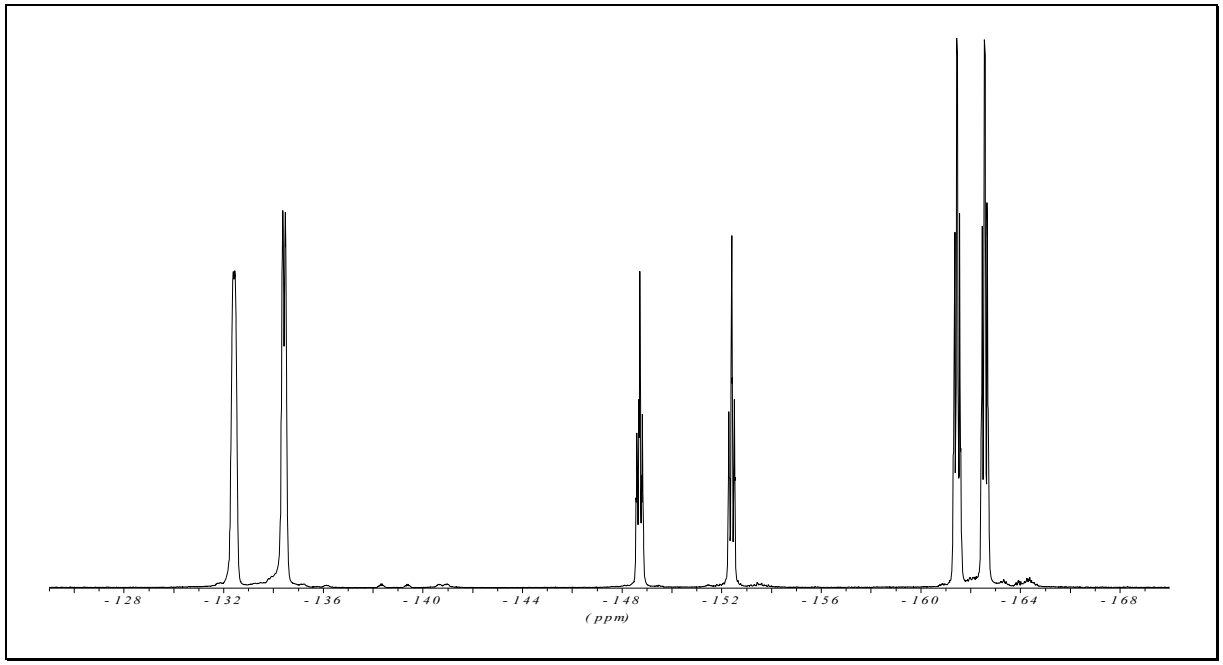


Abb. 2-4: ^{19}F-NMR-Spektrum von **(VIa)**

Wie schon oben angesprochen, zersetzt sich [Mo(CO)$_4$NBD] mit fortschreitender Reaktionszeit, was bei dieser Reaktion deutlich an der dunkelbraunen Farbe der Reaktionsmischung zu erkennen ist. Folglich liegt ein Teil des Liganden **(VI)** noch unkomplexiert vor. Es hat sich als nicht empfehlenswert herausgestellt, durch weitere Zugabe von [Mo(CO)$_4$NBD] den Umsatz zu vervollständigen, da sich hierbei ein weiterer Komplex mit Ligand **(VI)** bildet:

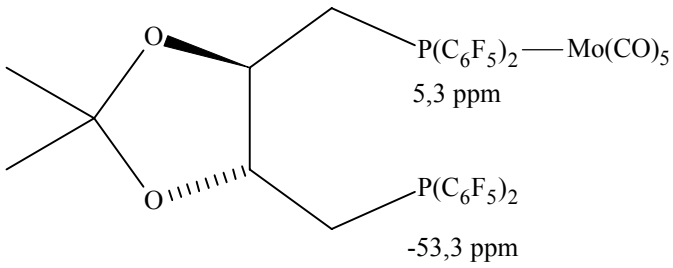
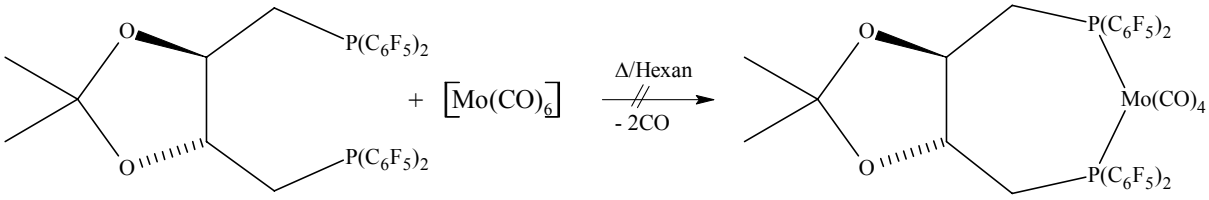


Abb. 2-5: Einkerniger Molybdän-Komplex von Ligand **(VI)**

Erkennbar ist dies im ^{31}P-NMR-Spektrum: Bei 5,3 ppm ist die Resonanz für das am Molybdänatom gebundene Phosphoratom zu erkennen und bei -53,3 ppm das Quintett für das unkomplexierte Phosphoratom (^{3}J(PF) 30 Hz). Durch weitere Zugabe von [Mo(CO)$_4$NBD] werden immer mehr Zersetzungsprodukte gebildet, die sich nur schwer aus dem Reaktionsgemisch entfernen lassen. Daher ist es von Vorteil, die Reaktion im Verhältnis 1:1

zu führen und die Reaktionsmischung, nachdem sich der Hauptteil des Liganden umgesetzt hat, einzuengen und den Rückstand mit Hexan zu extrahieren. Wie sich herausstellt, ist Komplex **(VIa)** nicht in Hexan löslich, hingegen Ligand **(VI)** schon. Auf diese Weise kann nicht abreagierter Ligand **(VI)** durch Extraktion mit Hexan abgetrennt werden. Komplex **(VIa)** wird so analysenrein als weißer Feststoff erhalten. Die höchste CO-Valenzschwingung der Verbindung liegt bei 2042 cm^{-1}.

Aufgrund der anfänglichen Schwierigkeiten, die Zersetzungsprodukte und die entstandenen Nebenprodukte abzutrennen, die bei der Darstellung von Komplex **(VIa)** mit $[Mo(CO)_4NBD]$ auftraten, wurde parallel versucht, diesen Komplex durch Reaktion mit $[Mo(CO)_6]$ herzustellen [29].



(VI) **(VIa)**

(Gl. 2-36)

Dazu wurde Ligand **(VI)** mit $[Mo(CO)_6]$ im Überschuss in Hexan unter Rückfluss gerührt. Nach 48 Stunden ist ein dunkler Rückstand entstanden, die überstehende Lösung ist jedoch farblos. Im ^{31}P-NMR-Spektrum ist ein neues Signal bei 7,2 ppm zu sehen. Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt, dass die *ortho*- und *meta*-Resonanzen der Pentafluorphenyl-Gruppe im Vergleich zum freien Liganden **(VI)** deutlich aufgespalten sind, nicht jedoch die *para*-Resonanz, wie bei Komplex **(VIa)**.

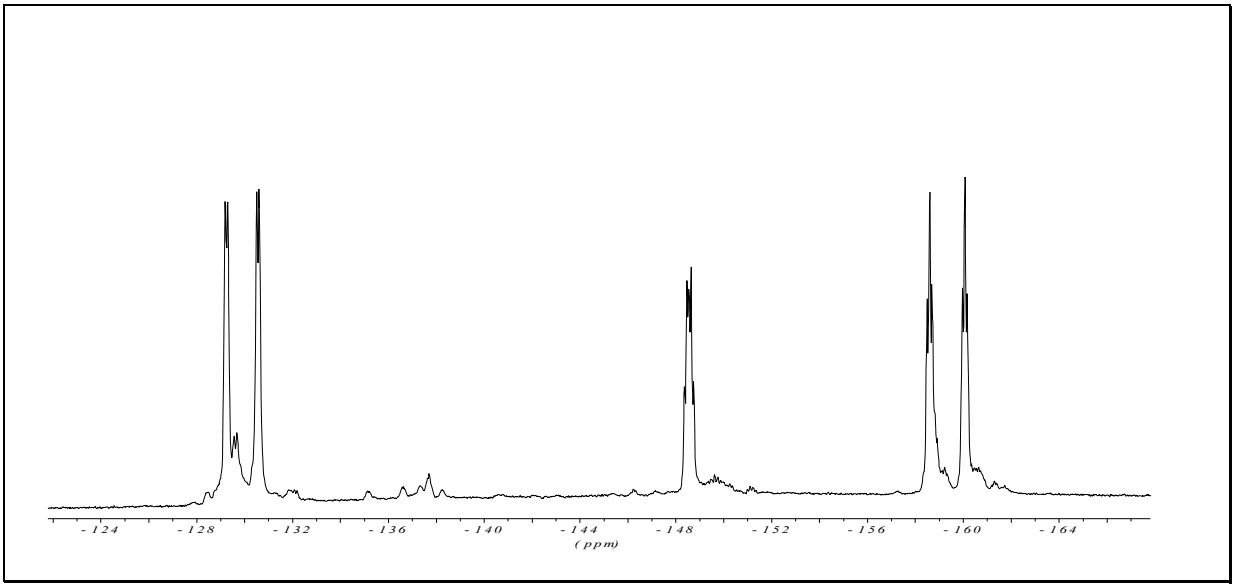
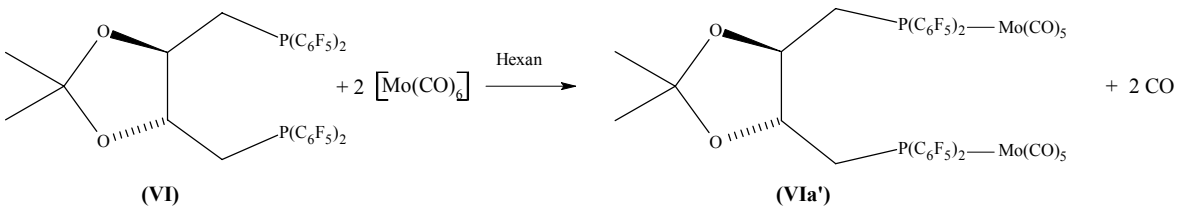


Abb. 2-6: ^{19}F-NMR-Spektrum von **(VIa')**

Die gleichen Beobachtungen werden auch gemacht, wenn die Reaktionsmischung nicht unter Rückfluss gerührt wird, sondern mit einer Quecksilberdampf-Lampe bestrahlt wird.

Analog der Darstellung von [Mo(CO)$_4$NBD] (vgl. 3.7.0.0) wurde [Mo(CO)$_6$] in Acetonitril unter Rückfluss gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand ([Mo(CO)$_3$(NCCH$_3$)$_3$]) in Hexan aufgenommen. Zu dieser Suspension wurde Ligand **(VI)** zugegeben und 2 Stunden bei 80 °C gerührt. Die Annahme, so Komplex **(VIa)** zu erhalten, erwies sich als falsch, denn auch hier werden im ^{19}F- und ^{31}P-NMR-Spektrum die gleichen Signale beobachtet, wie sie bereits bei den Umsetzungen mit [Mo(CO)$_6$] detektiert wurden. Der zweikernige Komplex **(VIa')** konnte isoliert und eindeutig charakterisiert werden.



(VI) **(VIa')**

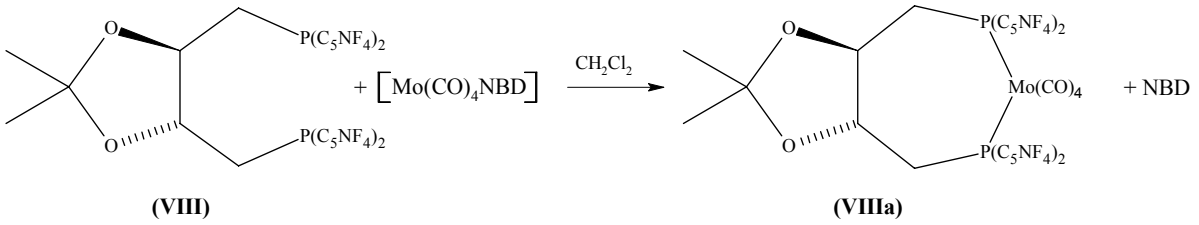
(Gl. 2-37)

Die Elementaranalyse spricht zweifelsfrei für Komplex **(VIa')**. Des Weiteren stimmen im ^{13}C-NMR-Spektrum die Intensitäten der Resonanzen für die axialen und äquatorialen Carbonyl-Gruppen (1:4) überein. Ganz charakteristisch für einen Pentacarbonylmolybdän-Komplex ist die CO-Valenzschwingung bei 2083 cm^{-1} [48].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch Umsetzung von Ligand **(VI)** mit [Mo(CO)$_4$NBD] Komplex **(VIa)** erhalten wird, wobei darauf zu achten ist, [Mo(CO)$_4$NBD]

nicht im Überschuss einzusetzen. Die Reaktion von **(VI)** mit $[Mo(CO)_6]$ in Hexan/Acetonitril unter Rückfluss oder Belichtung führt zu Komplex **(VIa')**. Untersuchungen, den isolierten Komplex **(VIa')** thermisch oder durch Belichtung in Komplex **(VIa)** zu überführen, wurden nicht unternommen.

Zuletzt wurde versucht, mit dem Liganden **(VIII)** einen Molybdäntetracarbonyl-Komplex **(VIIIa)** herzustellen, um anhand der CO-Schwingung die Vermutung zu verifizieren, dass es sich hierbei um einen stärker elektronenziehenden Liganden als bei Ligand **(VI)** handelt (vgl. 2.3.1.0).



(VIII) **(VIIIa)**

(Gl. 2-38)

Leider ist es nicht gelungen, Komplex **(VIIIa)** sauber zu isolieren. Ein Grund dafür ist die außerordentlich lange Reaktionszeit. Wird Ligand **(VIII)** mit $[Mo(CO)_4NBD]$ im Verhältnis 1:1 in CH_2Cl_2 umgesetzt, ist selbst nach 48 Stunden nur ein sehr geringer Umsatz zu beobachten. Aus diesem Grund wurde weiteres $[Mo(CO)_4NBD]$ zugegeben. Wie das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt, ist nach weiteren 8 Stunden Reaktionszeit 50% von Ligand **(VIII)** umgesetzt und es sind zwei neue, deutlich aufgespaltene Signale für die *ortho*- bzw. *meta*-Fluoratome zu beobachten. Daneben sind noch weitere wenig intensive Signale zu erkennen. Im ^{31}P-NMR-Spektrum sind Signale bei 6,6 ppm (Hauptsignal), bei 10,3 ppm (Dublett) und 14,0 ppm (schwach, Multiplett) zu sehen. Unter dem Signal bei -49,9 ppm für Ligand **(VIII)** liegt noch ein weiteres Signal. Die Reaktionslösung wurde eingeengt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Es bleibt ein bräunlicher Feststoff zurück, der IR-spektroskopisch untersucht wurde. Die beiden höchsten CO-Valenzschwingungsbanden liegen bei 2047 (intensiver) und 2084 cm^{-1}. Der Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Essigester/Hexan 1:10). Die Untersuchung der verschiedenen Fraktionen zeigte, dass die ersten Fraktionen die Verbindung mit der Resonanz bei 10,3 ppm im ^{31}P-NMR-Spektrum enthalten. Das IR-Spektrum zeigt CO-Schwingungsbanden bei 2084 cm^{-1} und 2041 cm^{-1}, die fast gleich intensiv sind. Die anderen Fraktionen enthalten die Verbindung mit einem ^{31}P-NMR-Signal bei 6,6 ppm und wenig von der Verbindung bei 10,3 ppm. Im IR-Spektrum sind zwei Banden bei 2047 cm^{-1} 2085 cm^{-1} zu detektieren. Letztere ist allerdings

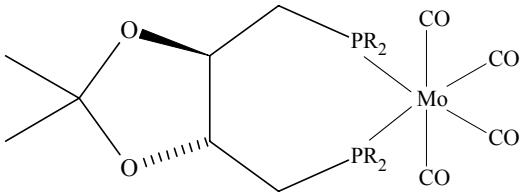
nur halb so intensiv. Sehr wahrscheinlich ist, dass zum einen Komplex **(VIIIa)** entstanden ist, mit der Resonanz von 6,6 ppm im ^{31}P-NMR-Spektrum und der CO-Valenzschwingungsbande bei 2047 cm^{-1}. Zum anderen entsteht, aufgrund des eingesetzten Überschusses an $[Mo(CO)_4NBD]$ vermutlich ein zu **(VIa')** analoger zweikerniger Komplex, der dem Signal bei 10,6 ppm und der CO-Schwingung bei 2084 cm^{-1} zuzuordnen ist. Da auch unter dem Quintett von **(VIII)** im ^{31}P-NMR-Spektrum ein weiteres Signal liegt, kann davon ausgegangen werden, dass auch in sehr geringem Maße eine „Monosubstitution" stattfindet (vgl. Abb. 2-5, S. 33), d.h. Bildung eines einkernigen Komplexes. Das würde die Resonanz bei 14,0 ppm im ^{31}P-NMR-Spektrum erklären, die dann dem am Molybdänatom gebundenen Phosphoratom zugeordnet werden könnte. Um diese Vermutungen zu verifizieren, wurde versucht, die einzelnen Verbindungen mittels präparativer Dünnschichtchromatographie zu isolieren (Laufmittel Essigester/Hexan 1:10). Die Analyse der verschiedenen Fraktionen ergab, dass überall nur freier Ligand **(VIII)** vorliegt. Wahrscheinlich ist, dass die einmal gebildeten Komplexe nicht stabil genug sind und sich auf der DC-Platte zersetzen.

Da es nicht gelungen ist, Komplex **(VIIIa)** sauber zu erhalten und zu analysieren, kann die CO-Valenzschwingung bei 2047 cm^{-1} diesem Komplex nur mit hinreichender, aber nicht mit absoluter Sicherheit zugeordnet werden.

Da das für die Synthese von Ligand **(VIII)** benötigte Bromtetrafluorpyridin nicht mehr kommerziell erhältlich ist, stand nur eine geringe Menge an Bromtetrafluorpyridin aus Restbeständen zur Verfügung. Daher konnte Ligand **(VIII)** nicht in großem Maßstab hergestellt werden und folglich alle nachfolgenden Reaktionen nicht beliebig oft durchgeführt und variiert werden.

In Tabelle 2-3 sind die CO-Schwingungsfrequenzen der isolierten Komplexe **(IVa)**, **(Va)**, **(VIa)**, des Bis(bis(trifluormethyl)phosphanyl))-Derivates [19] und des DIOP-Derivates (R = Ph/Ar) [49] nochmals vergleichend gegenübergestellt:

Tab. 2-3: Abstufende π-Acidität von Di(phosphanyl)-Liganden in Korrelation zur höchsten CO-Schwingungsfrequenz in *cis*-$[Mo(CO)_4L_2]$-Komplexen [19, 29]

cis-$[Mo(CO)_4L_2]$	ν(CO) $[cm^{-1}]$	R	ν(CO) $[cm^{-1}]$
$2\ PF_3$	2087		
F_2P PF_2	2074	CF_3	2073
$(F_3C)_2P$ $P(CF_3)_2$	2065		
Cl_2P PCl_2	2061	C_5NF_4	2047 **(VIIIa)**
$(F_5C_6)_2P$ $P(C_6F_5)_2$	2041	C_6F_5	2042 **(VIa)**
		OPh	2040 **(Va)**
$(MeO)_2P$ $P(OMe)_2$	2033	OMe	2031 **(IVa)**
Ph_2P PPh_2	2020	Ph/Ar[a]	2014-2018
Et_2P PEt_2	2012		

[a]Ar = *o*-MeO-C_6H_4, *o*-Me_2N-C_6H_4, *o*-$(MeO)_2$-C_6H_3 [49]

Das Ansteigen der CO-Schwingungsfrequenz ausgehend von Komplex **(IVa)** über Komplex **(Va)** zu Komplex **(VIa)** zeigt, dass in dieser Reihenfolge die π-Acidität der Phosphan-Liganden ansteigt. Der geringe Unterschied der CO-Schwingungsfrequenzen zwischen den Komplexen **(Va)** und **(VIa)** macht deutlich, dass es sich bei Ligand **(V)** tatsächlich um einen vergleichbar stark elektronenziehenden Liganden handelt wie bei Ligand **(VI)**. Die CO-Schwingungsfrequenz von 2047 cm^{-1} des Komplexes **(VIIIa)** würde den erwarteten Trend bestätigen, dass die π-Acidität entsprechender Aryl-Phosphane durch den Austausch einer CF-Einheit durch ein isolobales Stickstoffatom gesteigert wird [19]. Da es nicht gelungen ist, diesen Komplex **(VIIIa)** zu isolieren, muss dieser Wert allerdings mit Vorsicht betrachtet werden. Deutlich erkennbar ist auch, dass keiner der hier synthetisierten Liganden an die hohe π-Acidität des CF_3-Derivates heranreicht. Eine lückenlose elektronische Abstufung wäre eventuell mit den in 2.3.1.0 angesprochenen *s*-Triazinyl-Substituenten möglich.

2.5.0.0 Diphosphan-Eisen-Komplexe

Im Unterschied zu den in 2.4.0.0 vorgestellten Diphosphan-Molybdän-Komplexen finden Diphosphan-Eisen-Komplexe direkten Einsatz in der asymmetrischen Katalyse [50]. Während die Lewis-Säure $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2(THF)]BF_4$ eine Vielzahl von Reaktionen katalysiert [51], unter anderem auch Diels-Alder-Reaktionen [52], erweist sich der Komplex $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)(PPh_3)(THF)]BF_4$, aufgrund der verringerten Lewis-Acidität, als ineffektiv bei Diels-Alder-Reaktionen [53]. Wird in einem solchen Komplex das Triphenylphosphan PPh_3 durch das π-acide Trimethylphosphit $P(OMe)_3$ ersetzt, ist hingegen eine katalytische Aktivität zu beobachten [53].

Aus diesem Grund sollen mit den vorgestellten Liganden **(IV)**, **(V)**, **(VI)**, **(VIII)** und **(IX)** Eisen-Komplexe des Typs $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)L_2]^+$ (L_2 = zweizähnige Phosphan-Liganden **(IV)**, **(V)**, **(VI)**, **(VIII)** und **(IX)**) synthetisiert werden, da es sich bei diesen Komplexen um potente Katalysatoren für Diels-Alder-Reaktionen handeln sollte.

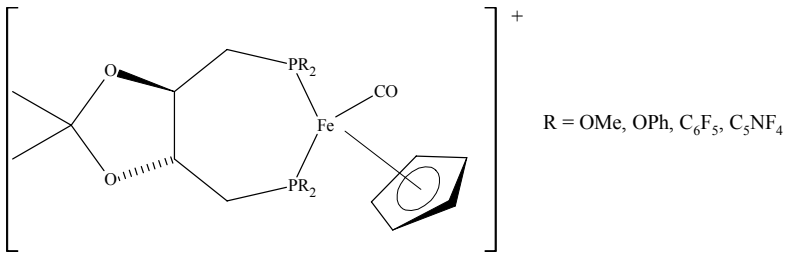
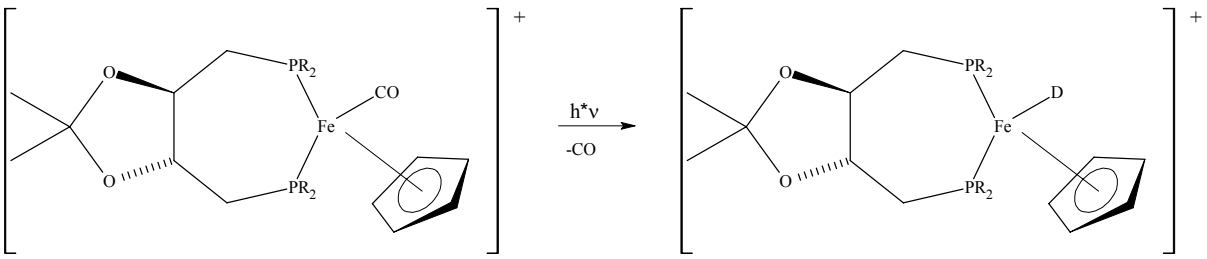


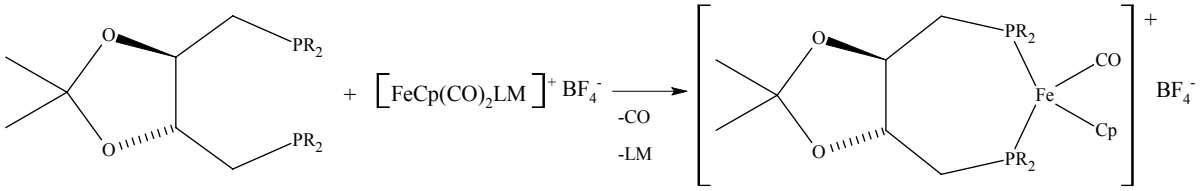
Abb. 2-7: Diphosphan-Eisen-Komplexe

Die Carbonylgruppe sollte unter Belichtung durch ein Donormolekül D zu ersetzen sein, wodurch ein reaktives Substrat für die asymmetrische Katalyse zu erhalten sein sollte [54]. Diese reaktiven Lösungsmittel-Komplexe werden meist in situ generiert und direkt weiter umgesetzt, um ihre katalytische Wirkung zu testen.



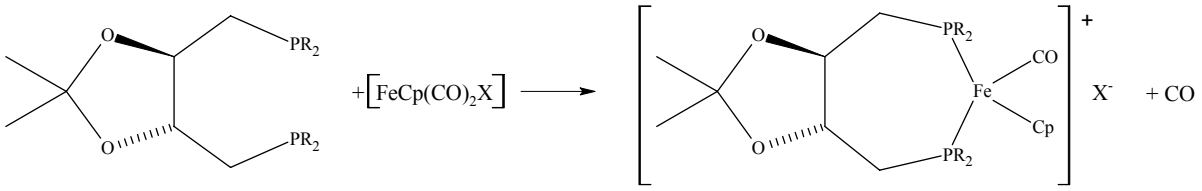
(Gl. 2-39)

Für die Darstellung der in Abbildung 2-7 skizzierten Diphosphan-Eisen-Komplexe sind verschiedene Synthesestrategien bekannt. Häufig erfolgt die Synthese über Solvenskomplexe, wie $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2D]BF_4$ (D = CH_3CN, THF) [55]:



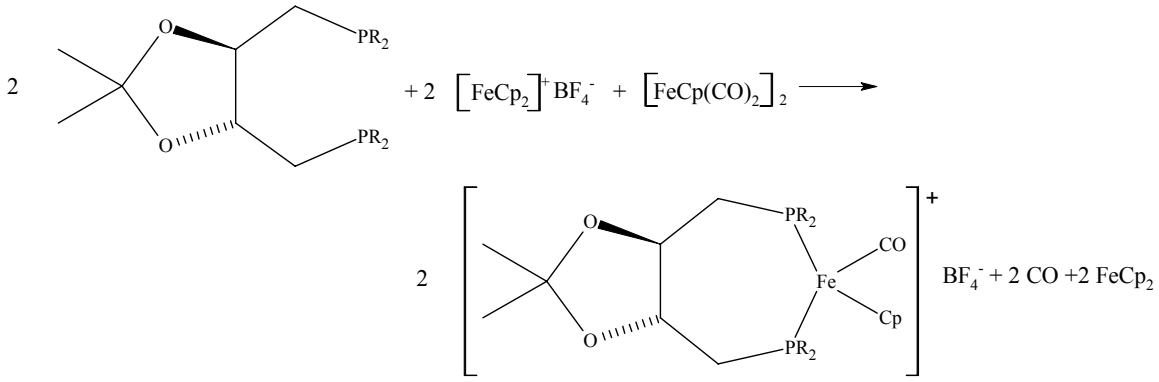
(Gl. 2-40)

Auch durch Umsetzung des zweizähnigen Phosphan-Liganden mit $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2X]$ (X = Cl, Br, I) wird der entsprechende Komplex erhalten [56]:



(Gl. 2-41)

Eine dritte Möglichkeit ist die Verwendung von Ferrocenium-Kationen, $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ und $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$ [57]:

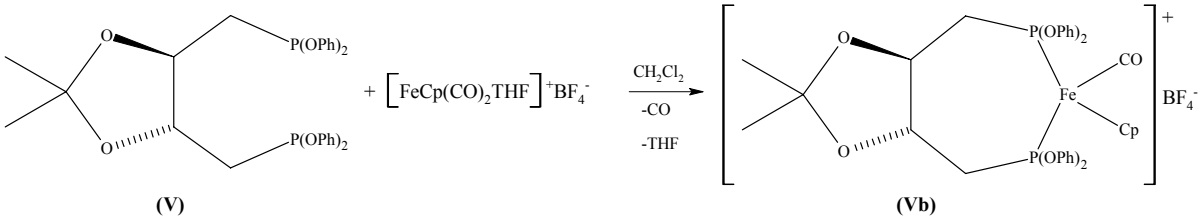


(Gl. 2-42)

Alle drei vorgestellten Syntheserouten wurden untersucht, wobei sich in Abhängigkeit der verwendeten Liganden Unterschiede ergaben. Zunächst sollen die mit den Liganden **(IV)** und **(V)** erzielten Ergebnisse präsentiert werden, anschließend die mit den perfluororganylierten Liganden **(VI)**, **(VIII)** und **(IX)**.

2.5.1.0 Eisen-Komplexe von 1,4-Dideoxy-1,4-bis(dimethoxyphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol (IV) und 1,4-Dideoxy-1,4-bis(diphenoxyphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol (V)

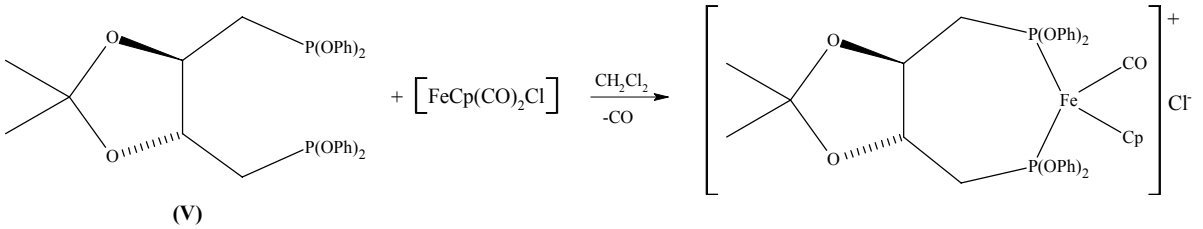
Die Versuche wurden zunächst mit Ligand **(V)** durchgeführt. Es wurden die Solvenskomplexe $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2(CH_3CN)]BF_4$ und $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2(THF)]BF_4$ synthetisiert und mit Ligand **(V)** zur Reaktion gebracht. Wie sich herausstellte, verläuft die Reaktion zwischen Ligand **(V)** und $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2(CH_3CN)]BF_4$ in Acetonitril äußert langsam. Besser verläuft die Umsetzung mit $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2(THF)]BF_4$ in CH_2Cl_2. Nach 8 Stunden ist der Ligand **(V)** fast gänzlich umgesetzt und ein neues Signal für Komplex **(Vb)** ist bei 207,9 ppm im ^{31}P-NMR-Spektrum zu detektieren.



(V) **(Vb)**

(Gl. 2-43)

Der Komplex wurde nicht isoliert, da sich zeigte, dass die Synthese auch auf anderem Wege mit einfacher zugänglichen Edukten als $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2(THF)]BF_4$ gelingt.
$[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2Cl]$ wird sehr leicht durch Umsetzung von $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$ mit HCl unter Luftzufuhr in einem $CHCl_3$/EtOH-Gemisch erhalten [58]. Wird Ligand **(V)** mit $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2Cl]$ 8 Stunden bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 gerührt, entsteht der gewünschte Komplex, erkennbar an dem neuen Signal im ^{31}P-NMR-Spektrum bei 209,6 ppm.

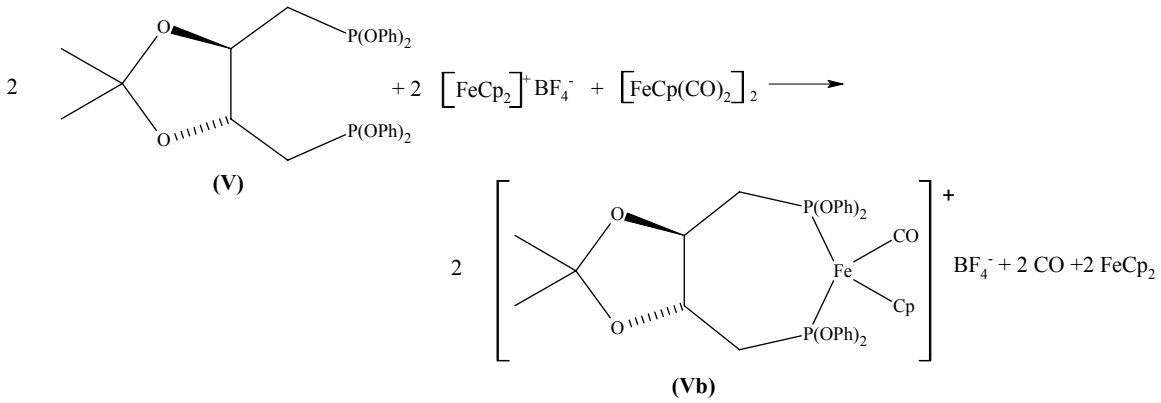


(V)

(Gl. 2-44)

Die Reaktionslösung wurde eingeengt und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Der Komplex bleibt als unlöslicher bräunlicher Feststoff zurück. Wie aufgenommene IR-Spektren

zeigen, findet sich neben der CO-Bande bei 1998 cm^{-1} des Komplexes eine weitere, sehr intensive Bande bei 2064 cm^{-1}, die nicht zugeordnet werden konnte. Durch Umfällen des bräunlichen Feststoffes in CH_2Cl_2/Et_2O gelingt es, das Nebenprodukt mit der Bande bei 2064 cm^{-1} abzutrennen. So gelingt es, den Komplex **(Vb)** als weißen Feststoff analysenrein zu erhalten. Allerdings verringert sich durch das mehrmalige Umfällen die Ausbeute, da sich in dem CH_2Cl_2/Et_2O-Gemisch auch der Komplex löst. Eine Alternative bietet die säulenchromatographische Reinigung, die bei der Darstellung von Komplex **(Vb)** über $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ und $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$ durchgeführt wurde.



(Gl. 2-45)

Zunächst wurde Ligand **(V)** mit diesen beiden Komponenten in CH_2Cl_2 8 Stunden gerührt. Das Signal von Ligand **(V)** im ^{31}P-NMR-Spektrum ist nicht mehr zu detektieren und bei 207,9 ppm ist das Signal für Komplex **(Vb)** zu beobachten. Das IR-Spektrum zeigt auch bei dieser Syntheseroute die Bande bei 2064 cm^{-1}. Die Reaktionslösung wurde eingeengt und der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 auf eine Kieselgel-Säule aufgetragen. Da es sich bei dem Produkt um eine salzartige Verbindung handelt, ist ein polares Lösungsmittel nötig, um den Komplex wieder von der Säule zu spülen. Weitere weniger polare Nebenprodukte können somit mit weniger polaren Lösungsmitteln nacheinander eluiert werden. In diesem Fall gelingt dies mit Hexan und CH_2Cl_2. Die Hexanphase ist gelb gefärbt, die CH_2Cl_2-Phase rot. Das Produkt kann mit Aceton eluiert werden und liegt nach nochmaligen Umkristallisieren aus CH_2Cl_2/Et_2O als analysenreiner weißer Feststoff vor. Das oben beschriebene Nebenprodukt mit der IR-Bande bei 2064 cm^{-1} wird nicht beobachtet. Aus Kristallisationsversuchen in CH_2Cl_2/Et_2O konnten farblose Kristalle erhalten und röntgenographisch untersucht werden.

Die Verbindung **(Vb)** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C_2 (a = 2938,3(4) pm, b = 1024,2(1) pm, c = 2512,5(3) pm, β = 100,63(1) °) (s. Tab. 4-1, S. 65). Abbildung 2-8 zeigt eine der beiden symmetrieunabhängigen Einheiten in der Elementarzelle von Komplex **(Vb)**:

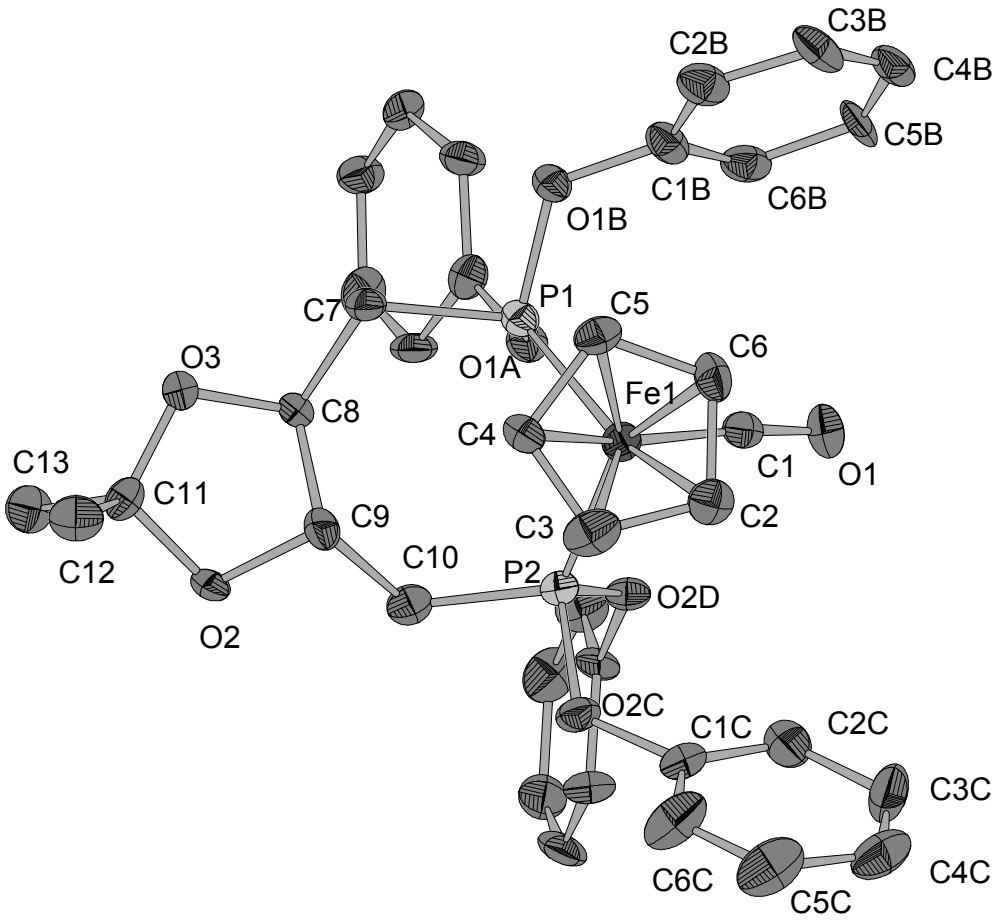


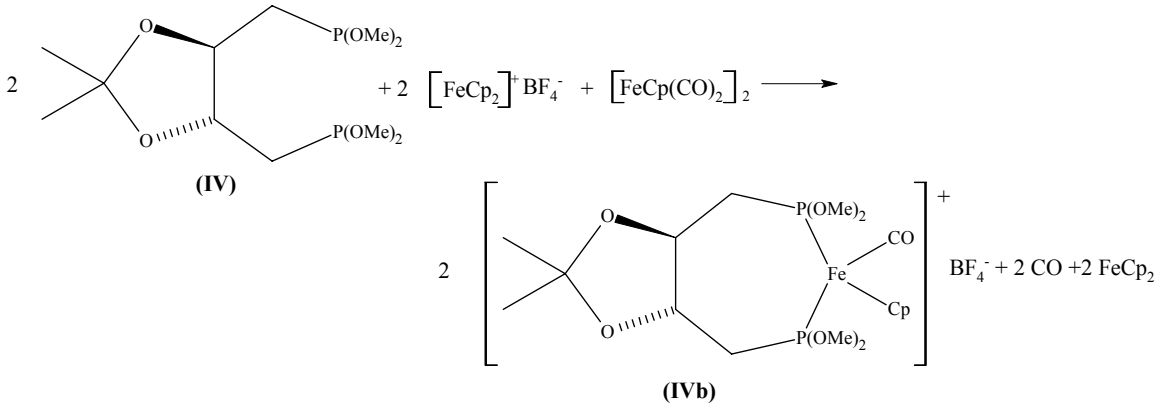
Abb. 2-8: Symmetrieunabhängige Einheit des Kations von Komplex **(Vb)**

In Tabelle 2-4 sind ausgewählte Bindungslängen und Winkel von Komplex **(Vb)** aufgeführt. Ein Vergleich mit literaturbekannten Diphosphan-Eisen-Komplexen zeigt, dass sowohl die Länge der Fe-P-Bindung von 215,3 bzw. 215,8 pm [59], als auch der Abstand der Fe-CO-Bindung im erwarteten Bereich liegt [60].

Tab. 2-4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] der zwei asymmetrischen Einheiten von **(Vb)**

Fe1	C1	176,9(11)	C1	Fe1	C6	92.6(4)
Fe1	C6	207,5(11)	C1	Fe1	C5	123.1(5)
Fe1	C5	210,3(9)	C6	Fe1	C5	39.5(4)
Fe1	C2	211,5(11)	C1	Fe1	C2	97.3(5)
Fe1	C3	211,8(11)	C6	Fe1	C2	40.0(5)
Fe1	C4	212,8(8)	C5	Fe1	C2	66.6(4)
Fe1	P2	215,3(3)	C1	Fe1	C3	132.9(5)
Fe1	P1	215,8(3)	C6	Fe1	C3	65.7(5)
Fe2	C21	176,0(11)	C5	Fe1	C3	65.2(5)
Fe2	C23	208,3(10)	C2	Fe1	C3	39.2(5)
Fe2	C22	210,9(11)	C1	Fe1	C4	158.3(4)
Fe2	C24	211,9(10)	C6	Fe1	C4	65.8(4)
Fe2	C26	214,1(9)	C5	Fe1	C4	39.2(4)
Fe2	C25	214,3(9)	C2	Fe1	C4	65.6(4)
Fe2	P3	214,6(3)	C3	Fe1	C4	38.1(4)
Fe2	P4	215,7(3)	C1	Fe1	P2	90.3(3)
P1	O1B	160,7(7)	C1	Fe1	P1	93.8(3)
P1	O1A	162,0(7)	P2	Fe1	P1	93.34(12)
P1	C7	181,6(10)	P3	Fe2	P4	93.61(12)
P2	O2C	159,0(7)	O1B	P1	O1A	105.6(4)
P2	O2D	162,0(6)	O1B	P1	C7	97.0(4)
P2	C10	180,6(10)	O1A	P1	C7	103.8(4)
P3	O3F	159,8(7)	O1B	P1	Fe1	116.2(3)
P3	O3E	162,2(8)	O1A	P1	Fe1	112.1(3)
P3	C14	181,4(8)	C7	P1	Fe1	120.0(4)
P4	O4H	161,0(7)	O2C	P2	O2D	103.9(3)
P4	O4G	162,3(7)	O2C	P2	C10	97.7(4)
P4	C17	179,5(10)	O2D	P2	C10	104.3(4)
O1	C1	116,9(12)	O2C	P2	Fe1	117.5(3)
O1A	C1A	142,1(13)	O2D	P2	Fe1	109.1(3)
O1B	C1B	141,2(13)	C10	P2	Fe1	122.2(3)
O2	C11	143,5(11)	C1A	O1A	P1	125.3(6)
O2	C9	146,0(11)	C1B	O1B	P1	122.8(6)
O2C	C1C	143,8(13)	C11	O2	C9	105.7(7)
F1	B1	138,0(14)	C1C	O2C	P2	127.1(7)
F2	B1	135,3(16)	C1D	O2D	P2	125.8(6)
F3	B1	127,7(14)	C11	O3	C8	108.0(6)
F4	B1	135,6(13)	F3	B1	F2	104.5(11)
			F3	B1	F4	112.3(12)
			F2	B1	F4	112.4(10)
			F3	B1	F1	110.7(10)
			F2	B1	F1	104.8(11)
			F4	B1	F1	111.7(10)

Die optimierten Reaktionsbedingungen für die Synthese des Diphenylphosphonit-Komplexes **(Vb)** dienen als Ausgangspunkt für die Darstellung des analogen Dimethylphosphonit-Komplexes **(IVb)**:



(Gl. 2-46)

Die Reaktion verläuft wie erwartet, und auch die Aufarbeitung erfolgte analog der Synthese von Komplex **(Vb)**. Während für den Komplex **(Vb)** im ^{31}P-NMR-Spektrum nur ein Signal zu erkennen ist, zeigt das Spektrum von Komplex **(IVb)** die typische Aufspaltung eines AB-Systems. Die diastereomeren Phosphoratome in Komplex **(IVb)** zeigen eine chemische Differenz von 0,9 ppm und eine ^{2}J(PP)-Kopplung von 86 Hz, wie es anhand einer Simulation und Iteration [61] verifiziert wird. In Abbildung 2-9 ist dem experimentellen ^{31}P-NMR-Spektrum (**A**) von Komplex **(IVb)** das simulierte Spektrum (**B**) dieser Verbindung gegenübergestellt:

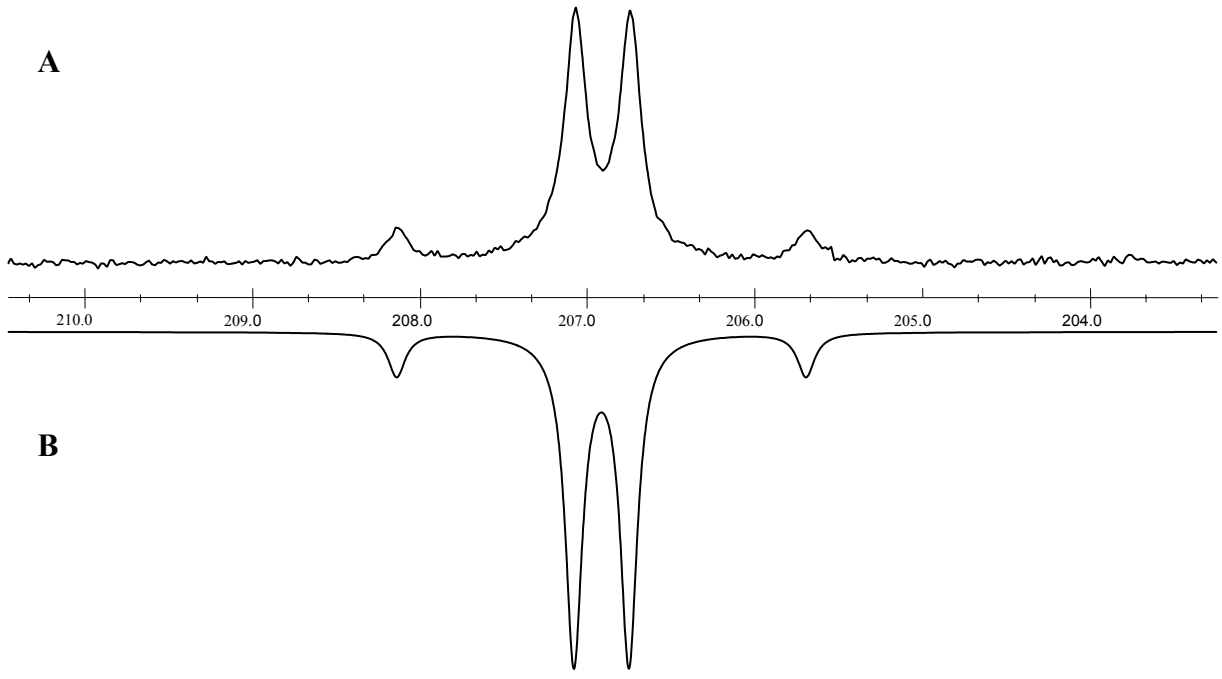
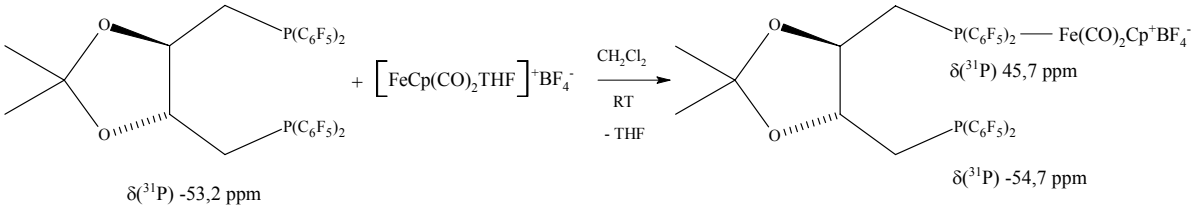


Abb. 2-9: ^{31}P-NMR-Spektrum von Komplex **(IVb)**

Ein Vergleich der höchsten CO-Valenzschwingung der beiden Komplexe zeigt den schon bei den Molybdän-Komplexen beobachten Trend. Während die CO-Bande von Komplex **(IVb)** bei 1987 cm^{-1} liegt, liegt die CO-Schwingungsfrequenz von Komplex **(Vb)** deutlich höher bei 1998 cm^{-1}. Die Substitution der Methyl-Gruppen durch Phenyl-Gruppen resultiert für die Komplexe **(IVb)** und **(Vb)** in einem Shift der jeweiligen höchstfrequenten CO-Valenzschwingung um 11 cm^{-1} zu höherer Energie und beschreibt damit die zunehmende π-Acidität des Diphenylphosphonit-Liganden **(V)**.

2.5.2.0 Eisen-Komplexe von 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(pentafluorphenyl)-phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol (VI), 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(tetrafluor-pyridin-4-yl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol (VIII) und (±)-*N,N'*-Bis-[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-1,2-*trans*-diaminocyclohexan (IX)

Zur Darstellung des zu **(IVb)** und **(Vb)** analogen Bis(pentafluorphenyl)phosphan-Eisen-Komplexes wurde Ligand **(VI)** mit $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2(CH_3CN)]BF_4$ und $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2(THF)]BF_4$ umgesetzt. Analog zu der Reaktion von Ligand **(V)** mit $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2(CH_3CN)]BF_4$ ist bei Raumtemperatur in Acetonitril keine Reaktion zu beobachten. Selbst wenn das Reaktionsgemisch mehrere Stunden bei 80 °C gerührt wird, tritt keine Veränderung ein. Wird die Reaktion in CH_2Cl_2 bei 50 °C durchgeführt, sind im ^{19}F-NMR-Spektrum nach 12 Stunden wenig intensive Signale bei -133,2/-134,3, -146,8/-147,4 und -160,7/-161,7 ppm zu beobachten. Die gleichen Signale werden bei der Umsetzung von Ligand **(VI)** mit $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2(THF)]BF_4$ in CH_2Cl_2 detektiert. Daneben sind sehr viel intensivere Signale bei -128,7/-129,4, -145,7/-146,2 und -158,0/-158,7 ppm zu beobachten. Die intensivsten Signale stammen von nicht umgesetztem Ligand **(VI)**. Das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt, dass zunächst nur ein Phosphoratom an den Eisen-Komplex bindet. Erkennbar ist dies an den zwei Phosphorresonanzen (Gl. 2-47):



(Gl. 2-47)

Das Quintett bei -54,7 ppm, das direkt neben dem Quintett des freien Liganden liegt, besitzt das gleiche Integral wie die Resonanz für das am Eisenatom gebundene Phosphoratom bei 45,7 ppm. Die ^{5}J(PP)-Kopplungskonstante beträgt 25 Hz. Obwohl [Fe(η^5-C_5H_5)$(CO)_2$(THF)]BF_4 im Überschuss eingesetzt wurde, war selbst nach einer Woche Reaktionszeit nicht einmal 50% des Liganden umgesetzt. Aufgrund der langen Reaktionszeit und der offensichtlich nicht sonderlich selektiv ablaufenden Reaktion wurde dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt. Viel versprechender schien die Route über [Fe(η^5-C_5H_5)$(CO)_2$Cl]. Als Lösungsmittel wurde Methanol verwendet, nachdem sich gezeigt hatte, dass weder in Dichlormethan noch in THF eine Reaktion stattfindet. In Anlehnung an die Literatur [56] wurde die Reaktion bei 50 °C durchgeführt. Nach 3 Tagen sind im ^{19}F-NMR-Spektrum die Signale für Ligand **(VI)** nicht mehr zu beobachten und neue Signale bei -130,9/-132,1, -143,6/-144,4 und -157,9/-159,0 ppm zu sehen. Im ^{31}P-NMR-Spektrum wird ein Singulett bei 15,5 ppm detektiert. Diese Resonanzen wurden zunächst dem gewünschten, zu **(IVb)** und **(Vb)** analogen, Komplex zugeordnet (vgl. Abb. 2-10):

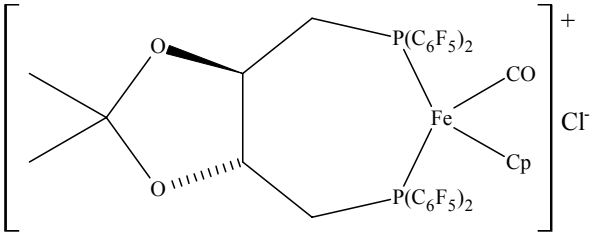


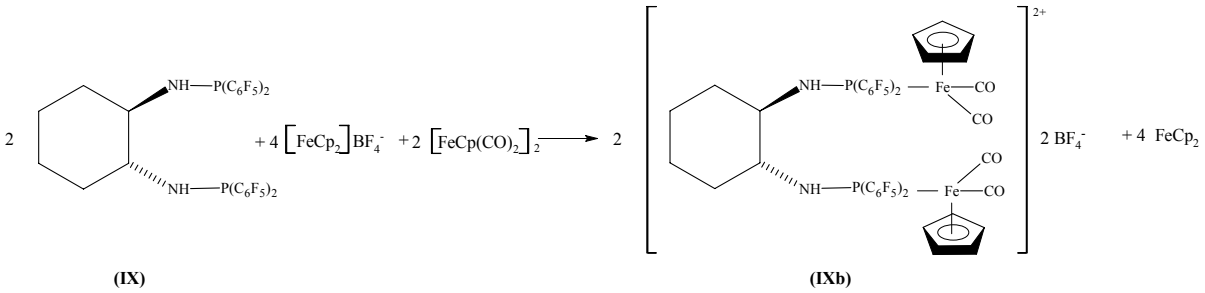
Abb. 2-10: Eisen-Komplex von Diphosphan-Ligand **(VI)**

Die Aufspaltung der *ortho*-, *meta*- und *para*-Resonanzen im ^{19}F-NMR-Spektrum und der Tieffeldshift der Phosphorresonanz entspricht den Erwartungen. Es traten jedoch gravierende Probleme bei der Reproduzierbarkeit der Reaktion und der Isolierung des Produktes auf, die nahe legten, dass die Reaktion doch ganz anders als angenommen verläuft. Das größte Problem stellte die Reproduzierbarkeit der Reaktion dar. Unter identischen Reaktionsbedingungen verlief die Reaktion manchmal gar nicht oder nur sehr langsam. Es war dann ein sehr großer Überschuss an [Fe(η^5-C_5H_5)$(CO)_2$Cl] nötig, um überhaupt eine Veränderung im ^{19}F-NMR-Spektrum zu beobachten. Dabei kam erschwerend hinzu, dass sich nach längerem Erwärmen [Fe(η^5-C_5H_5)$(CO)_2$Cl] langsam zu zersetzen begann und entstandenes $Fe^{(III)}$ die NMR-Messung erschwerte. Aus diesem Grunde wurde die Reaktion

unter Stickstoff und später unter Argon durchgeführt, um die Oxidation von $Fe^{(II)}$ zu $Fe^{(III)}$ zu minimieren. Unter diesen Bedingungen war jedoch fast gar kein Umsatz zu beobachten. Das eingesetzte $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2Cl]$ wurde jedes Mal auf seine Reinheit überprüft, so dass störende Verunreinigungen aus dem Edukt ausgeschlossen werden können. Ein weiteres Problem trat bei der Isolierung des Produktes auf. Wurde versucht, das vermeintliche Produkt durch Ausfällen mit Diethylether zu erhalten, wurde zwar ein bräunlicher bis gelber Niederschlag erhalten, jedoch konnte im IR-Spektrum keine Bande im Bereich von Carbonyl-Valenzschwingungen beobachtet werden. Auch die Elementaranalysen entsprechen nicht annähernd der richtigen Größenordung. Unerklärlich war, warum die Reaktion unter Luft besser verlaufen sollte als unter Stickstoff oder Argon. Ein Lösungsversuch des freien Liganden in Methanol, Ethanol und DMF zeigte dann, dass im ^{19}F-NMR-Spektrum nach 24 Stunden bei Raumtemperatur, dieselben Signale zu beobachten sind, wie bei den Umsetzungen mit $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2Cl]$. Folglich stammen die beobachteten Signale nicht von einem Eisen-Komplex, sondern es handelt sich dabei einfach um ein Zersetzungsprodukt des Liganden **(VI)**. Dieses Zersetzungsprodukt wird mehr oder weniger intensiv bei allen durchgeführten Versuchen beobachtet. Ein Vergleich der Spektren der Umsetzung von **(VI)** mit dem Acetonitril-Addukten zeigt (s. o.), dass die beobachteten Signale von dem Zersetzungsprodukt stammen. Auch bei der Umsetzung mit $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2(THF)]BF_4$ sind vergleichbare Resonanzen zu detektieren. Das Zersetzungsprodukt entsteht offensichtlich vermehrt, wenn Luft zugegen ist, womit erklärt ist, warum manchmal unter Stickstoff oder Argon kein oder nur sehr wenig „Umsatz“ zu beobachten ist. Um was es sich bei dieser Verbindung handelt, ist unklar. Die chemische Verschiebung von 15,5 ppm im ^{31}P-NMR-Spektrum liegt im Bereich von Phosphan-Oxiden [62], so dass möglicherweise das Phosphan zum Oxid oxidiert wurde. Da dieses Zersetzungsprodukt nicht isoliert wurde, ist dies jedoch nur Spekulation.

Nachdem erkannt wurde, dass bei der Reaktion von Ligand **(VI)** mit $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2Cl]$ nicht der gewünschte Komplex entsteht, wurde diese Syntheseroute verlassen.
Anstatt dessen wurden die Liganden **(VI)**, **(VIII)** und **(IX)**, analog der Darstellung der Komplexe **(IVb)** und **(Vb)**, mit $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ und $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$ in Dichlormethan zur Reaktion gebracht. Zunächst wurde Ligand **(IX)** eingesetzt, um die Reaktion zu optimieren. Dazu wurde Ligand **(IX)** mit $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ und $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$ im Überschuss 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit ist das Signal im ^{31}P-NMR-Spektrum für den freien Liganden **(IX)** nicht mehr zu beobachten,

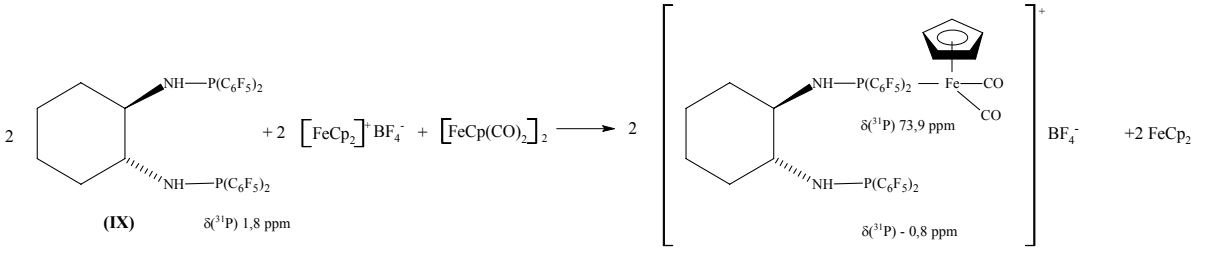
und ein neues Signal bei 77,4 ppm ist zu detektieren. Die *meta*- und *para*-Resonanzen im ^{19}F-NMR-Spektrum sind deutlich aufgespalten. Das Reaktionsgemisch wurde eingeengt und säulenchromatographisch aufgereinigt. Aufgrund des großen eingesetzten Überschusses an $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ liegt eine weitere salzartige Verbindung vor, die nicht sehr gut von dem Komplex abzutrennen ist. Trotz zweimaliger säulenchromatographischer Aufreinigung des Rohproduktes ist das aufgereinigte Produkt immer noch mit $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ verunreinigt, wie sowohl die Elementaranalyse, als auch das ^{13}C- und ^{19}F-NMR-Spektrum belegen. Im IR-Spektrum sind zwei gleich intensive CO-Schwingungsbanden bei 2071 und 2029 cm^{-1} zu beobachten. Die Vermutung, dass sich wegen des großen Überschusses an $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ und $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$ ein zweikerniger Komplex **(IXb)** gebildet hat, wird durch das ESI-Massenspektrum bestätigt.



(IX) **(IXb)**

(Gl. 2-48)

Werden die Eisen-Edukte, $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ und $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$, und Ligand **(IX)** im Verhältnis 2:1:2 eingesetzt, sollte eigentlich der einkernige Chelat-Komplex entstehen. Es ist jedoch zu beobachten, dass zum einen noch sehr viel freier Ligand **(IX)** vorliegt und zum anderen nur ein Phosphoratom am Eisenkomplex gebunden ist.

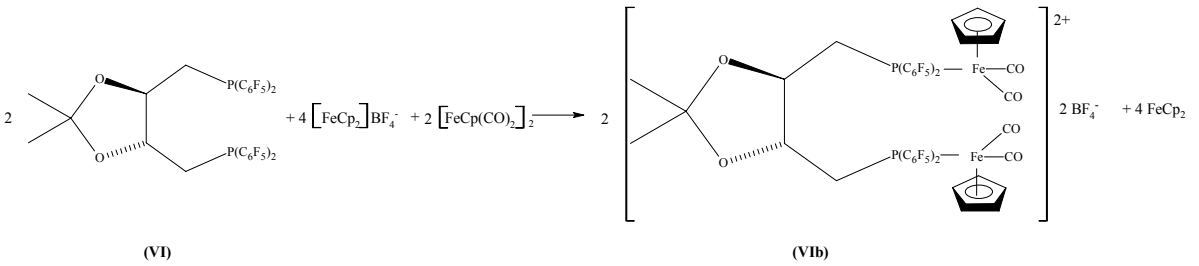


(IX) δ(^{31}P) 1,8 ppm

(Gl. 2-49)

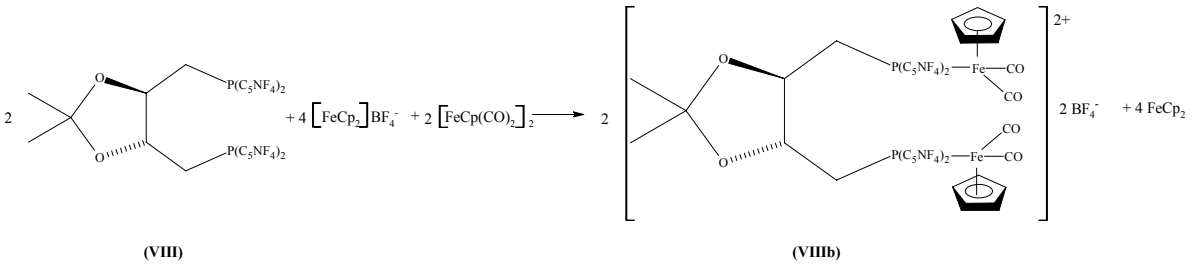
Die gleiche Beobachtung wurde bei den Liganden **(VI)** und **(VIII)** gemacht. Auch hier ist ein großer Überschuss der Eisen-Edukte, $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ und $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$, nötig, um einen kompletten Umsatz der freien Liganden **(VI)** und **(VIII)** zu erzielen. Die IR-Spektren zeigen in beiden Fällen zwei gleich intensive CO-Banden bei 2074 und 2032 cm^{-1} bzw. 2077

und 2038 cm^{-1}, die belegen, dass auch hier wieder zweikernige Komplexe **(VIb)** und **(VIIIb)** entstanden sind.



(VI) **(VIb)**

(Gl. 2-50)



(VIII) **(VIIIb)**

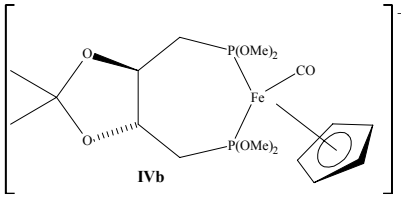
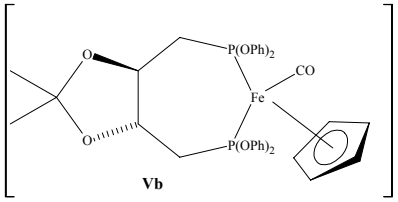
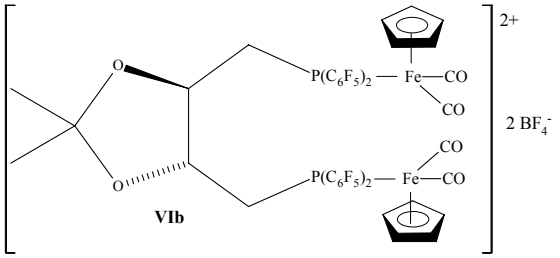
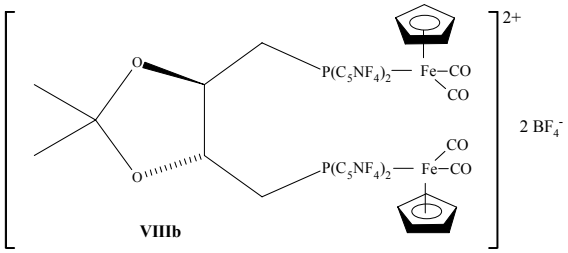
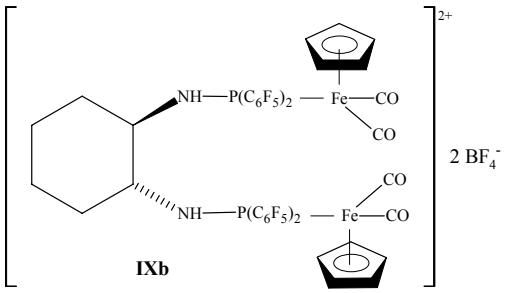
(Gl. 2-51)

Deutlich wird dies auch aus den aufgenommen ESI-Massenspektren, die in beiden Fällen den entsprechenden Molpeak aufweisen. Die Abtrennung von überschüssigem $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ gelingt im Fall von Komplex **(VIb)**, der analysenrein erhalten werden konnte. Komplex **(VIIIb)** ist noch mit etwas $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ verunreinigt.

Die einheitliche Bildung von zweikernigen Komplexen mit den perfluororganylierten Liganden **(VI)**, **(VIII)** und **(IX)** kann wahrscheinlich auf die verminderte σ-Basizität dieser Liganden zurückgeführt werden, die die Verdrängung eines Carbonyl-Liganden aus dem Komplex erschwert und somit die Bildung eines einkernigen Komplexes verhindert. Denkbar wäre, dass durch Zuführen von Energie diese Reaktion gelingt. Versuche dazu wurden bisher noch nicht unternommen.

Dennoch kann auch anhand der beiden Carbonyl-Schwingungsbanden eine Aussage über die π-Acidität der Liganden gemacht werden. In Tabelle 2-5 sind die Ergebnisse zusammengefasst:

Tab. 2-5: Carbonyl-Schwingungsfrequenzen der Diphosphan- Eisen-Komplexe

Eisen-Komplexe	ν (CO) in [cm^{-1}]
 **IVb**	1987
 **Vb**	1998
 **VIb**	2074 und 1932
 **VIIIb**	2077 und 1938
 **IXb**	2071 und 1929

Wie auch schon bei den Diphosphan-Molybdän-Komplexen **(IVa)** und **(Va)** ist auch hier bei diesen Komplexen eine deutliche Erhöhung der CO-Valenzschwingung zu beobachten, wenn die Methoxy-Gruppe durch eine Phenoxy-Gruppe ersetzt wird. Ein Vergleich der beiden CO-Valenzschwingungen der zweikernigen Komplexe zeigt, dass die beiden Frequenzen von Komplex **(VIIIb)** höher liegen als die von Komplex **(VIb)**. Dies bestätigt die oben gemachten Annahme (s. 2.4.0.0), dass durch Austausch einer CF-Einheit durch ein isolobales

Stickstoffatom die π-Acidität entsprechender Aryl-Phosphane gesteigert wird [19]. Dieser Trend war schon bei den Diphosphan-Molybdän-Komplexen zu erkennen (vgl. Tab. 2-3) und kann mit den Ergebnissen der hier synthetisierten und isolierten Diphosphan-Eisen-Komplexe untermauert werden.

3.0.0.0 Ausgangsverbindungen

Alle Umsetzungen erfolgten, sofern nicht anders angegeben, mit Standardvakuum-Techniken und unter Stickstoffatmosphäre. Es wurde Stickstoff 5.0 verwendet, der durch einen mit Sicapent gefüllten Trockenturm geleitet wurde. Sämtliche Lösungsmittel wurden über Phosphor(V)oxid getrocknet und destilliert. Die Aufbewahrung erfolgte unter Stickstoffatmosphäre. Die Bestimmung der Stoffmengen von Gasen und flüchtigen Substanzen wurde nach dem idealen Gasgesetz berechnet, dabei war das Volumen der verwendeten Apparatur bekannt. Die Druckmessung erfolgte mit einem Manometer DVR 2 der Firma Vacuubrand. Für die Säulen-Flüssigkeits-Chromatographie wurde immer Kieselgel als Trägermaterial verwendet. Alle käuflich erworbenen Substanzen wurden ohne weitere Überprüfung eingesetzt. Tabelle 3-1 enthält die käuflich erworbenen Substanzen und ihre Herkunft:

Tab. 3-1: Käuflich erworbene Substanzen:

Substanz	**Herkunft**
Kaliumcyanid	Aldrich, Steinheim
PCl_3	Merck-Schuchardt, Hohenbrunn
$HPO(OEt)_2$	Acros
18-Krone-6	Merck-Schuchardt, Hohenbrunn
L-Diethyltartrat	Avocado
Dimethoxypropan	Acros
p-Toluolsulfonsäurechlorid	Acros
1,4-Ditosyl-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol	Acros
$[Mo(CO)_6]$	Aldrich, Steinheim
Norbonadien	Aldrich, Steinheim
$[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$	Acros
(±)-1,2-Diaminocyclohexan	Aldrich, Steinheim
Me_3SiCF_3	ABCR, Karlsruhe
C_6F_6Br	ABCR, Karlsruhe
Kieselgel 0,2-0,5 mm	Merck, Darmstadt
54% HBF_4 in Et_2O-Lösung	Merck-Schuchardt, Hohenbrunn
$AgBF_4$	ABCR, Karlsruhe
PSC-Fertigplatten, Kieselgel 60 F_{254}	Merck, Darmstadt

Die Synthese von **$P(OPh)_2Cl$** erfolgte gemäß [63].

[K(18-Krone-6)]CN wurde in Anlehnung an [64] aus 18-Krone-6 und KCN in Methanol hergestellt.

3.1.0.0 Darstellung von Blausäure

20,00 g (307,13 mmol) KCN werden in wenig Wasser gelöst. Dazu wird eine Lösung aus 7 ml konzentrierter Schwefelsäure und 15 ml Wasser zugetropft. Die entstehende Blausäure wird in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle kondensiert und anschließend auf P_4O_{10} aufkondensiert, um vorhandenes Wasser zu entfernen.

Ausbeute: 5,43 g (200,89 mmol, 65%)

3.2.0.0 Darstellung von Silbercyanid

50,45 g (296,99 mmol) $AgNO_3$ und 19,34 g (296,38 mmol) KCN werden in 300 ml Wasser gelöst und unter Rühren zusammengegeben, wobei sich sofort ein weißer flockiger Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert, mit wenig Aceton gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 32,27 g (241,02 mmol, 81% bezogen auf KCN)

3.3.0.0 Darstellung von Tricyanphosphan [36]

Zu 200 ml THF werden 5,48 g (202,74 mmol) HCN und 9,28 g (67,57 mmol) PCl_3 kondensiert. Die Reaktionsmischung wird kurz auf Raumtemperatur erwärmt und vermischt, dann werden 18,46 g (182,43 mmol) NEt_3 aufkondensiert und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Das Produkt bleibt als farbloses Öl zurück.

Ausbeute: 7,09 g (65,03 mmol, 96% bezogen auf PCl_3)

Oder: 11,97 g (89,40 mmol) AgCN werden in 200 ml THF suspendiert. 3,07 g (22,35 mmol) PCl_3 werden aufkondensiert, das Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde unter Rückfluss gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit THF extrahiert. Das Filtrat wird eingeengt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt ist ein weißer, klebriger Feststoff.

Ausbeute: 1,95 g (17,88 mmol, 80% bezogen auf PCl_3)

NMR-Daten ($CDCl_3$): $\delta(^{31}P) = -130,4$ Lit.: $\delta(^{31}P) = -138,3$

3.4.0.0 Darstellung von Natriumdiethylphosphonat

10,80 g (87,20 mmol) Diethylphosphit und 4,00 g (173,99 mmol) klein geschnittenes Natrium werden in 250 ml THF 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Natrium wird entfernt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Produkt bleibt als weißer Feststoff zurück.

Ausbeute: 11,36 g (70,96 mmol, 81% bezogen auf $HPO(OEt)_2$)

Elementaranalyse (berechnet): C 29,78 (30,01), 7,26 (6,30)

NMR-Daten (THF): $\delta(^{31}P) = 152,2$

3.5.0.0 Darstellung von 18-Krone-6-natriumdicyanphosphanid [23]

Bei 0 °C werden 5,49 g (50,35 mmol) $P(CN)_3$ in 50 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und 6,83 g (42,67 mmol) Natriumdiethylphosphonat, gelöst in wenig Tetrahydrofuran, zugegeben. Dabei wird die Lösung orange. Nachdem 10 Minuten gerührt wurde, werden 11,28 g (42,68 mmol) 18-Krone-6 zugegeben, 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden 100 ml Diethylether zugegeben, wobei das Produkt als gelber Feststoff ausfällt. Die überstehende Lösung wird abpipettiert, der Niederschlag noch zweimal mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist ein hellgelber Feststoff.

Ausbeute: 15,12 g (40,83 mmol, 96% bezogen auf $NaPO(OEt)_2$)

Elementaranalyse (berechnet): N 7,1 (7,56), C 43,22 (45,41), H 6,95 (6,53)

NMR-Daten ($CDCl_3$): $\delta(^{31}P) = -193,3$ Lit.: $\delta(^{31}P) = -194,0$

Raman (Intensität): 2887 (67), 2844 (52), 2809 (34), 2120 (100), 2097 (66), 1473 (17), 1274 (17), 1246 (8), 1141 (8), 871 (17), 833 (12).

3.6.0.0 Darstellung von 1,4-Dideoxy-1,4-diiodo-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol (II)

3.6.1.0 Darstellung von Diethyl-2,3-*O*-isopropyliden-L-tartrat in Anlehnung an [37]

29,80 g (144,53 mmol) L-Diethyltartrat und 14,10 g (135,38 mmol) Dimethoxypropan werden in 250 ml Chloroform gelöst. Anschließend werden 0,10 g (0,58 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure zugegeben und 3Stundenunter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand im Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) destilliert. Das Produkt, ein farbloses Öl, siedet bei 80 °C.

Ausbeute: 28,34 g (115,08 mmol, 85% bezogen auf Dimethoxypropan)

NMR-Daten ($CDCl_3$): δ(^{1}H) = 1,3 (t, 6H, -$CH_2C\mathbf{H}_3$), 1,4 (s, 6H, -C$\mathbf{H}_3$), 4,2 (q, 4H, -C$\mathbf{H}_2CH_3$), 4,7 (s, 2H, -C**H**)

Bem.: Die Literaturwerte beziehen sich auf den analogen Dimethylester.

Zum Vergleich Lit.: δ (^{1}H) = 1,5 (s, 6H), 3,8 (s, 6H), 4,8 (s, 2H)

3.6.2.0 Darstellung von 2,3-*O*-Isopropyliden-L-threitol [37]

Zu einer Suspension von 11,60 g (305,67 mmol) $LiAlH_4$ in 300 ml Diethylether werden 30,00 g (121,82 mmol) Diethyl-2,3-*O*-isopropyliden-L-tartrat, gelöst in 100 ml Diethylether, langsam zugetropft. Die Reaktionslösung beginnt dabei zu sieden. Nach vollendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 8 Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Gemisch auf 0 °C gekühlt und es werden nacheinander 28 ml Wasser, 28 ml 4 molare Natronlauge und 80 ml Wasser zugegeben. Die Ether-Phase wird abgetrennt und der Niederschlag mit heißem Dioxan extrahiert. Die Ether- und Dioxan-Phase werden vereinigt und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird im Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$mbar) bei 75 °C destilliert. Das Produkt ist ein farbloses Öl.

Ausbeute: 15,04 g (92,74 mmol, 76% bezogen auf Diethyl-2,3-*O*-isopropyliden-L-tartrat)

NMR-Daten ($CDCl_3$): δ(^{1}H) = 1,3 (s, 6H, -C$\mathbf{H}_3$), 3,4 (t, 2H, -C**H**-), 3,6 (s, 4H, -C$\mathbf{H}_2$-), 3,8 (s, 2H, -O**H**)
Lit.: δ (^{1}H) = 1,4 (s, 6H), 2,4 (s, 2H), 3,7-3,7 (m, 2H), 3,8 (m, 2H), 4,0 (m, 2H) [65]

3.6.3.0 Darstellung von 1,4-Ditosyl-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(I)** [37]

9,00 g (55,49 mmol) 2,3-*O*-Isopropyliden-L-threitol werden in 150 ml Pyridin gelöst. Bei einer Temperatur von –10 °C werden 23,05 g (120,90 mmol) *p*-Tosylchlorid zugegeben, wobei die Reaktionslösung gelb wird und sich trübt. Das Gemisch wird 8 Stunden auf –20 °C gekühlt. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag von Pyridiniumsalzen, der sich bei Zugabe

von Wasser löst. Bei weiterer Wasserzugabe fällt das Produkt als weißer Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 18,13 g (38,53 mmol, 69% bezogen auf 2,3-*O*-Isopropyliden-L-threitol)

Schmp.: 87 °C Lit.: 87 °C

Elementaranalyse (berechnet): S 13,48 (13,63), C 5,62 (5,57), H 53,60 (53,60)

NMR-Daten ($CDCl_3$): $\delta(^1H)$ = 1,1 (s, 6H, -C**H**$_3$), 2,3 (s, 6H, -C_6H_4-C**H**$_3$), 3,9 (s, 2H, -C**H**-), 3,9 (s, 4H, -C**H**$_2$-), 7,1-7,7 (m, 8H, -C_6**H**$_4$-)
Lit: δ (^1H) = 1,3 (s, 6H), 2,4 (s, 6H), 4,0 (m, 2H), 4,1 (d, 4H); 7,7 (d, 4H); 7,3 (d, 4H)

3.6.4.0 Darstellung von 1,4-Dideoxy-1,4-diiodo-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(II)** [37]

12,80 g (27,20 mmol) 1,4-Ditosyl-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol und 16,69 g (111,35 mmol) Natriumiodid werden in 200 ml Aceton 48 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Diethylether aufgenommen und mit Wasser und 10%-iger $Na_2S_2O_3$ gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Produkt bleibt als gelbes Öl zurück.

Ausbeute: 9,60 g (25,13 mmol, 92% bezogen auf 1,4-Ditosyl-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol)

Elementaranalyse (berechnet): C 22,56 (22,01), H 2,87 (3,17)

NMR-Daten ($CDCl_3$): $\delta(^1H)$ = 1,3 (s, 6H, -C**H**$_3$), 3,2 (d, 4H, -C**H**$_2$-), 3,6 (t, 2H, -C**H**-)
Lit.: $\delta(^1H)$ = 1,4 (s, 6H), 3,4 (s, 4H), 3,8 (m, 2H)

3.7.0.0 Darstellung von [Mo(CO)$_4$NBD] [66]

20,00 g (75,76 mmol) [Mo(CO)$_6$] werden in 150 ml Acetonitril suspendiert und 8 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert wurde, wird der gelb-grüne Feststoff zusammen mit 10,77 g (116,89 mmol) Norbonadien in 150 ml Hexan suspendiert und 2 Stunden unter Rückfluss gerührt. Die Lösung wird heiß filtriert, wobei sich aus dem Filtrat gelbe Kristalle abscheiden. Der Rückstand wird noch zwei Mal mit heißem Hexan extrahiert. Anschließend wird das Lösungsmittel abpipettiert, der gelbe Feststoff im Vakuum getrocknet und bei einer Temperatur von 70 °C und einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar sublimiert.

Ausbeute: 9,54 g (31,79 mmol, 42% bezogen auf [Mo(CO)$_6$])

Elementaranalyse (berechnet): C 44,03 (44,02), H 2,98 (2,69)

Tab. 3-2: Massenspektrometrische Daten von [Mo(CO)$_4$NBD]

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
302	50	M^+
274	25	$M\text{-}CO^+$
246	42	$M\text{-}2CO^+$
218	25	$M\text{-}3CO^+$
190	100	$M\text{-}4CO^+$
92	3	NBD^+

3.8.0.0 Darstellung von Dicarbonyl(chloro)(η^5-cyclopentadienyl)eisen [58]

Durch eine Mischung aus 7,10 g (20,06 mmol) [Fe(η^5-C$_5$H$_5$)(CO)$_2$]$_2$, 300 ml Ethanol, 60 ml Chloroform und 15 ml konzentrierter Salzsäure wird 3 Stunden ein kräftiger Luftstrom geleitet. Anschließend wird zur Trockene eingeengt und der Rückstand mit 600 ml Wasser extrahiert und filtriert. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 ml Chloroform extrahiert, über MgSO$_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird als rotbrauner kristalliner Feststoff erhalten und durch Umkristallisieren aus Chloroform/Hexan (1:1) gereinigt.

Ausbeute: 1,91 g (8,99 mmol, 22% bezogen auf $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$)

Zersetzungspunkt: 85 °C Lit.: 87-89 °C

Elementaranalyse (berechnet): C 39,60 (39,58), H 2,10 (2,37)

IR [cm^{-1}] ($CHCl_3$): ν(CO) 1999, 2047 Lit. [cm^{-1}] (CCl_4): 2008, 2049

3.9.0.0 Darstellung von Bromo(dicarbonyl)(η^5-cyclopentadienyl)eisen [58]

Zu einer Lösung aus 5,00 g (14,13 mmol) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$ in 100 ml Chloroform wird unter Eiskühlung tropfenweise eine Lösung von 2,55 g (15,99 mmol, 0,82 ml) Br_2 in 15 ml Chloroform zugegeben. Anschließend wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird dreimal mit 10% $Na_2S_2O_3$-Lösung und zuletzt mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der rotbraune Feststoff wird mit Hexan gewaschen und aus Chloroform/Hexan (5:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 0,84 g (3,27 mmol, 12% bezogen auf $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$)

Zersetzungspunkt: 98 °C Lit.: 105-107 °C

Elementaranalyse (berechnet): C 32,62 (32,73), H 1,82 (1,69)

3.10.0.0 Darstellung von Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(iodo)eisen [58]

5,00 g (14,13 mmol) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$ und 4,30 g (16,94 mmol) I_2 werden in 100 ml Chloroform gelöst und 30 Minuten unter Rückfluss gekocht. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird die organische Phase dreimal mit 15% $Na_2S_2O_3$-Lösung und einmal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über $MgSO_4$

getrocknet und eingeengt. Der schwarze kristalline Feststoff wird mehrmals mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 6,25 g (20,57 mmol, 73% bezogen auf $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$)

Zersetzungspunkt.: 107 °C Lit.: 119-120 °C

Elementaranalyse (berechnet): C 27,82 (27,62), H 1,21 (1,66)

IR [cm^{-1}] ($CHCl_3$): ν(CO) 1990, 2035 Lit. [cm^{-1}] (CCl_4): 2000, 2035

3.11.0.0 Darstellung von Di(η^5-cyclopentadienyl)eisentetrafluoroborat [67]

5,00 g (26,88 mmol) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ werden in 100 ml Dichlormethan gelöst und mit 6 ml CH_3NO_2 versetzt. Anschließend werden 6 ml 54% HBF_4 in Et_2O zugegeben, wobei die Farbe der Reaktionslösung augenblicklich von orange nach blau umschlägt. Das Gemisch wird 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit heißem Hexan extrahiert. Das Rohprodukt wird mit Diethylether extrahiert und aus Acetonitril/Diethylether umgefällt. Der blau-schwarze Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5,43 g (19,90 mmol, 74% bezogen auf $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$)

Elementaranalyse (berechnet): C 44,22 (44,02), H 3,86 (3,69)

3.12.0.0 Darstellung von Acetonitril(dicarbonyl)(η^5-cyclopentadienyl)-eisentetrafluoroborat [57]

2,00 g (5,65 mmol) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$ werden in 30 ml Dichlormethan und 30 ml Acetonitril gelöst. Zu der roten Lösung werden 3,00 g (11,00 mmol) festes $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ gegeben, wobei die Lösung gelb wird. Das Gemisch wird eine Stunde bei Raumtemperatur

gerührt, die Lösung zur Trockene eingeengt und in Diethylether aufgenommen. Durch Zugabe von Pentan fällt das Produkt als gelb-braunes Pulver aus, das im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 2,64 g (8,66 mmol, 79% bezogen auf $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$)

Elementaranalyse (berechnet): N 4,20 (4,60), C 37,04 (35,46), H 2,94 (2,65)

IR [cm^{-1}] ($CHCl_3$): ν(CO) 2025, 2072 Lit. [cm^{-1}] (CCl_4): 2030, 2078

3.13.0.0 Darstellung von Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)-eisentetrafluoroborat [57, 55]

2,00 g (5,65 mmol) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$ werden in 30 ml Dichlormethan und 30 ml THF gelöst. 3,00 g (11,00 mmol) festes $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ werden zu der roten Lösung gegeben und das Reaktionsgemisch für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Diethylether ausgefällt. Das Produkt ist ein dunkelroter, öliger Feststoff.

Ausbeute: Wurde nicht bestimmt

Oder:
1,00 g (5,14 mmol) $AgBF_4$ und 1,52 g (5,00 mmol) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2I]$ werden in THF für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert und auf 100 ml Hexan pipettiert. Das Produkt fällt als dunkelroter kristalliner Feststoff aus. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,10 g (3,28 mmol, 66% bezogen auf $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2I]$)

IR [cm^{-1}] (THF/CH_2Cl_2): ν(CO) 2025, 2072 Lit. [cm^{-1}] (CH_2Cl_2): 2019, 2065

4.0.0.0 Analyse- und Messmethoden

4.1.0.0 Kernresonanzspektren

Die NMR-Spektren sind mit den Spektrometern AC 200 und AMX 300 der Firma Bruker, Analytische Messtechnik GmbH, Karlsruhe aufgenommen worden. Die Messfrequenzen und Standardsubstanzen sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst. Hochfeldverschobene Signale sind mit negativem, tieffeldverschobene Signale mit positiven Vorzeichen relativ zum entsprechenden externen Standard angegeben. Alle Kopplungskonstanten sind ohne Berücksichtigung der Vorzeichen angegeben. Die Simulation der Spektren wurde mit dem Programm gNMR 4.1.0 für Windows von der Firma Ivory Soft, im Vertrieb der Cherwell Scientific Publishing, durchgeführt.

Tab. 4-1: Messfrequenzen und Standardsubstanzen für die NMR-Spektren

Kern	Messgerät	Messfrequenz [MHz]	Standardsubstanz
^{1}H	AC 200	200,13	TMS
^{13}C	AC 200	50,32	TMS
^{19}F	AC 200	188,31	CCl_3F
^{19}F	AMX 300	282,35	CCl_3F
^{31}P	AC 200	81,01	H_3PO_4

4.2.0.0 Massenspektren

Die EI- Massenspektren wurden mit den Massenspektrometer CH 5 DE und Thermo Quest Finnigan MAT 95 der Firma Finnigan MAT GmbH, Bremen, aufgenommen. Es wurde das Elektronenstoßionisationsverfahren mit 20 eV verwendet, die Quellentemperatur betrug 160 °C. Die ESI-Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer MAT 900S der Firma Finnigan MAT GmbH, Bremen, aufgenommen (3kV an der Kapillare, Flussrate 2µl/min).

4.3.0.0 Infrarot- und Ramanspektren

Die Infrarotspektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Typ 5PC der Firma Nicolet aufgenommen. Das Gerät arbeitet mit einem 4 mW Laser, der eine Wellenlänge von 632,8 nm besitzt.

Die Ramanspektren sind mit einem Spektrometer FRA 106/s der Firma Bruker aufgenommen worden. Das Gerät besitzt einen Neodymlaser mit einer Wellenlänge von 1064 nm.
Die Intensitäten sind relativ zum intensivsten Peak angegeben, der auf den Zahlenwert von 100 normiert wurde.

4.4.0.0 Elementaranalysen

Die C, H, N-Analysen wurden mit einem Gerät vom Typ CHNO-Rapid der Firma Heraeus und einem C, H, N, S Euro Elementaranalysator der Firma Hekatech durchgeführt. Trägergas ist in beiden Fällen Helium.

4.5.0.0 Drehwertbestimmung

Die Drehwertbestimmung erfolgte mit einem Laborpolarimeter POLAR LμP-WR der Firma IBZ Messtechnik GmbH, Hannover. Bei der Lichtquelle handelt es sich um eine Wolfram-Halogenlampe mit einer Wellenlänge von 589 nm.

4.6.0.0 Röntgenstrukturanalyse

Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte mit einem Flächenzähler-Diffraktometer (IPDS II, Stoe & Cie., Mo Kα, λ=71,073 pm, 50 kV, 40 mA, Graphitmonochromator (002)). Die Datenreduktion schließt eine numerische Absorptionskorrektur ein (Vermessung unter dem Mikroskop und Optimierung mit XSHAPE).

Tab. 4-2: Kristall-Daten und Struktur-Verfeinerungs-Daten für Komplex **(Vb)**

	Komplex **(Vb)**
Empirische Formel	$FeC_{37}H_{37}O_7P_2\ BF_4$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C_2 (Nr. 5)
Farbe	farblos
Gitterkonstanten	
a [pm]	2938,3(4)
b [pm]	1024,2(1)
c [pm]	2512,5(3)
α [°]	
β [°]	100,63(1)
γ [°]	
Volumen [nm^3]	7,431(1)
Z	8
Molmasse	798,27
ρ_{calc} [g cm^{-3}]	1,427
μ [mm^{-1}]	0,56
θ Bereich [deg]	1,41 – 27,34
Anzahl aller Daten	16381
Index Bereich	$-37 \le h \le 37$
	$-13 \le k \le 13$
	$-32 \le l \le 32$
Diffraktometer	STOE **I**mage **P**late **D**iffraction **S**ystem II
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator, λ = 71,073 pm)
Temperatur [K]	170(2)
Flack x	0,03(3)
R_{int}	0,2033
R-Werte [$I>2\sigma I$]	R_1 = 0,0770
	wR_2 = 0,0849
R-Werte (alle Daten)	R_1 = 0,1884
	wR_2 = 0,1108
Gütefaktor (S_{obs})	0,857
Gütefaktor (S_{all})	0,857
F(000)	3296
Restelektronendichte	
hole / peak [e $10^{-6}pm^{-3}$]	-0,37 / 0,43

$R_1 = \Sigma \mid |F_o| - |F_c| \mid / \Sigma |F_o|$; $wR_2 = [\ \Sigma\ w\ (\ |F_o|^2 - |F_c|^2\ )^2 / \Sigma\ w\ (\ |F_o|^2\ )^2\ ]^{1/2}$; $S_2 = [\ \Sigma\ w\ (\ |F_o|^2 - |F_c|^2\ )^2 / (n-p)\ ]^{1/2}$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$; $w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0{,}0139 \cdot P)^2]$.

5.0.0.0 Experimenteller Teil

5.1.0.0 Chirale, zweizähnige Phosphan-Liganden

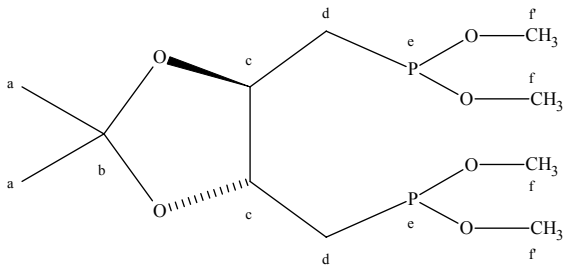
5.1.1.0 1,4-Dideoxy-1,4-bis(dimethoxyphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol (IV)

In 30 ml THF werden 2,42 g (6,54 mmol) [Na(18-Krone-6)]$P(CN)_2$ und 0,83g (2,17 mmol) 1,4-Dideoxy-1,4-diiodo-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(II)** gelöst und 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Mischung werden 0,56 g (17,48 mmol) Methanol gegeben und eine halbe Stunde gerührt. Anschließend werden durch Zugabe von Hexan die salzartigen Verbindungen ausgefällt. Die Hexanphase wird abgetrennt und eingeengt und eine Stunde mit einer gesättigten NaI/Aceton-Lösung gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Die Hexanphase wird im Vakuum eingeengt, wobei das Produkt als farbloses Öl zurückbleibt.

Ausbeute: 0,54 g (1,72 mmol, 79% bezogen auf **(II)**)

Elementaranalyse (berechnet): C 42,56 (42,04), H 8,52 (7,70)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = -19° (Hexan, c = 0,12)



(IV)

Tab. 5-1: NMR-spektroskopische Daten von **(IV)**[a]

Kern	δ	Aufspaltung	J [Hz]	Zuordnung
^{1}H	1,3	s	-	a
	1,6-1,9	m	-	d
	3,5	d	^{2}J(HP) 4	f
	3,6	d	^{2}J(HP) 4	f'
	3,8	m	-	c
^{13}C	27,7	s	-	a
	37,3	d,d	^{1}J(CP) 23 ^{4}J(CP) 2	d
	54,3	d	^{2}J(CP) 12	f
	54,7	d	^{2}J(CP) 13	f'
	78,1	d,d	J(CP) 13/7[b]	c
	108,5	s	-	b
^{31}P	183,8	s	-	e

[a] $CDCl_3$, RT, [b] ^{2}J- bzw. ^{3}J-Kopplung

Tab. 5-2: Massenspektrometrische Daten von **(IV)**[a]

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
299	13	$M–CH_3^+$
221	58	$M\text{-}P(OMe)_2^+$
163	63	$C_6H_{12}O_3P^+$
93	100	$P(OMe)_2^+$

[a] EI, 20 eV

IR [cm^{-1}] Intensität: 2985 m, 2949 m, 2901 sh, 2853 sh, 1462 w, 1417 sh, 1377 m, 1302 s, 1215 vs, 1097 sh, 1041 vs, 904 sh, 880 s, 844 w, 803 m, 775 m, 697 m.

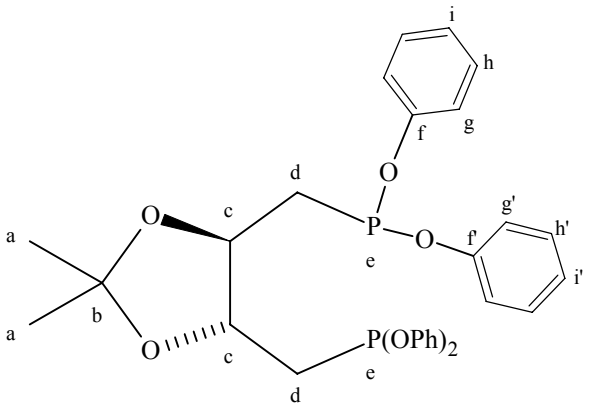
5.1.2.0 Darstellung von 1,4-Dideoxy-1,4-bis(diphenoxyphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol (V)

13,40 g (36,19 mmol) [Na(18-Krone-6)]$P(CN)_2$ und 4,60 g (12,04 mmol) 1,4-Dideoxy-1,4-diiodo-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(II)** werden in 50 ml THF gelöst und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 4,77 g (50,69 mmol) Phenol zugegeben. Es wird eine halbe Stunde gerührt. Die Lösung wird etwas eingeengt, durch Zugabe von Hexan werden die salzartigen Verbindungen abgetrennt. Der entstandene Niederschlag wird mit Hexan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Es wird ein farbloses Öl erhalten, welches in einer gesättigten NaI/Aceton-Lösung aufgenommen und eine Stunde gerührt wird. Aceton wird anschließend abdestilliert und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Die Hexanphase wird abgetrennt und eingeengt. Das Produkt bleibt als farbloses Öl zurück.

Ausbeute: 5,23 g (9,30 mmol, 77% bezogen auf **(II)**)

Elementaranalyse (berechnet): C 66,17 (66,19), H 6,06 (5,73)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = -30° (Hexan, c = 0,27)



(V)

Tab. 5-3: NMR-spektroskopische Daten von **(V)**[a]

Kern	δ	Aufspaltung	J [Hz]	Zuordnung
^{1}H	1,4	s	-	a
	1,9-2,4	m	-	d
	4,1	s	-	c
	6,8-7,3	m	-	g,h,i und g',h',i'
^{13}C	27,0	s	-	a
	37,8	d	^{1}J(CP) 21	d
	77,2	d,d	J(CP) 10/7[b]	c
	109,1	s	-	b
	119,5	d	^{3}J(CP) 3	g
	119,7	d	^{3}J(CP) 3	g'
	123,4	s	-	i und i'
	129,4	s	-	h und h'
	155,2	d	^{2}J(CP) 6	f
	155,4	d	^{2}J(CP) 5	f'
^{31}P	178,3	d	^{3}J(PH) 10	e

[a] $CDCl_3$, RT, [b] ^{2}J- bzw. ^{3}J-Kopplung

Tab. 5-4: Massenspektrometrische Daten von **(V)**[a]

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
563	1	M^+
547	1	$M–CH_3^+$
469	100	$M\text{-}OPh^+$
345	38	$M\text{-}P(OPh)_2^+$
217	58	$P(OPh)_2^+$
94	3	$PhOH^+$

[a] EI, 20 eV

IR [cm^{-1}] Intensität: 3263 m, 1604 sh, 1593 vs, 1491 vs, 1454 sh, 1381 m, 1373 w, 1221 vs, 1198 vs, 1165 s, 1109 s, 1070 m, 1037 w, 1024 m, 927 w, 881 s, 862 vs, 758 s, 715 w, 692 s.

5.1.3.0 Darstellung von 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol (VI)

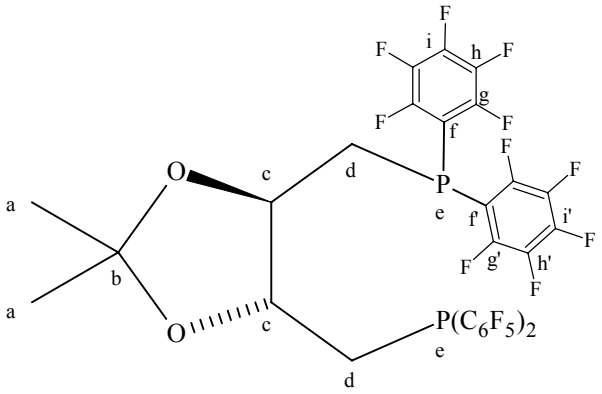
Zu 2,90 g (5,16 mmol) 1,4-Dideoxy-1,4-bis(diphenoxyphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(V)** in 30 ml THF werden 7,69 g (28,35 mmol) C_6F_5MgBr (in 50 ml Et_2O) gegeben. Danach wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit Hexan versetzt und anschließend mit Wasser und NH_4Cl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und eingeengt. Zurück bleibt ein braunes Öl, das säulenchromatographisch (Essigester/Hexan 1/20) gereinigt wird. Das Produkt wird aus Methanol umkristallisiert und anschließend als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4,00 g (4,66 mmol, 90% bezogen auf **(V)**)

Schmp.: 113 °C

Elementaranalyse (berechnet): C 43,33 (43,38), H 1,50 (1,41)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = -12° (Hexan, c = 0,34)



(VI)

Tab. 5-5: NMR-spektroskopische Daten von **(VI)**[a]

Kern	δ	Aufspaltung	J [Hz]	Zuordnung
^{1}H	1,2	s	-	a
	2,6-3,1	m	-	d
	4,1	s	-	c
^{13}C	26,4	s	-	a
	54,6	d	^{1}J(CP) 6	d
	78,2	d,d	J(CP) 14/12[b]	c
	109,7	s	-	b
	108/134-151	m	-	f/g,h,i und f'/g',h',i'
^{19}F	-129,9	m	-	g und g'
	-149,4/-149,7	m	-	i/i'
	-160,1/-160,4	m	-	h/h'
^{31}P	-53,2	q	^{3}J(PF) 29	e

[a] $CDCl_3$, RT, [b] ^{2}J- bzw. ^{3}J-Kopplung

Tab. 5-6: Massenspektrometrische Daten von **(VI)**[a]

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
843	6	$M\text{-}CH_3^+$
493	83	$M\text{-}P(C_6F_5)_2^+$
435	100	$C_{16}H_6F_{10}OP^+$
365	17	$P(C_6F_5)_2^+$

[a] EI, 20 eV

IR [cm^{-1}] Intensität: 2992 vw, 2938 vw, 1644 m, 1520 vs, 1476 vs, 1385 m, 1291 w, 1231 w, 1177 vw, 1092 s, 1042 vw, 1009 vw, 976 s, 895 w, 839 w, 814 w, 639 w, 509 w, 426 w.

Raman [cm^{-1}] (Intensität): 2988 (40), 2938 (66), 2853 (23), 1641 (82), 1389 (31), 838 (31), 708 (17), 639 (16), 585 (94), 502 (100), 445 (70), 388 (72).

5.1.4.0 Darstellung von 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol (VIII)

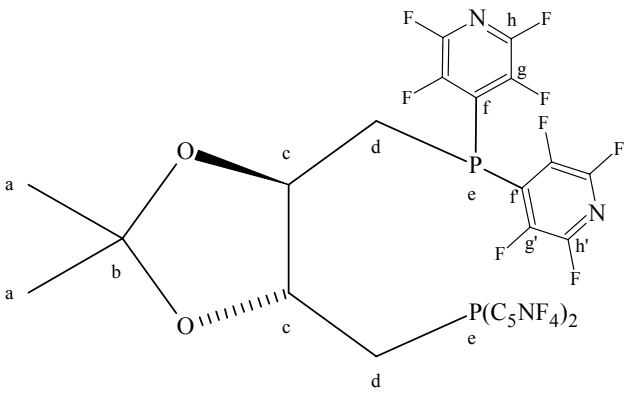
Zu einer Lösung aus 2,40 g (4,27 mmol) 1,4-Dideoxy-1,4-bis(diphenoxyphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(V)** in 30 ml THF wird eine Lösung aus 8,83 g (34,72 mmol) C_5NF_4MgBr (in 50 ml Et_2O) gegeben und die Mischung 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wird Hexan gegeben. Nach dem Abtrennen des Niederschlags wird die Hexanphase mehrmals mit Wasser und NH_4Cl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und Hexan im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein schwarzes Öl, das säulenchromatographisch (Essigester/Hexan 1/20) gereinigt wird. Das Produkt wird nach Umkristallisieren aus Hexan als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1,70 g (2,15 mmol, 50% bezogen auf **(V)**)

Zersetzungspunkt: 103 °C

Elementaranalyse (berechnet): N 7,23 (7,09), C 42,12 (41,03), H 1,70 (1,53)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = -10° (CH_2Cl_2, c = 0,30)



(VIII)

Tab. 5-7: NMR-spektroskopische Daten von **(VIII)**[a]

Kern	δ [ppm]	Aufspaltung	J [Hz]	Zuordnung
^{1}H	1,1	s	-	a
	2,6-3,1	m	-	d
	4,0	s	-	c
^{13}C	25,4	s	-	a
	53,7	d	^{1}J(CP) 6	d
	77,3	d,d (t)	J(PC) 12[b]	c
	109,5	s	-	b
	127/137-146	m	-	f/g,h bzw. f'/g',h'
^{19}F	-131,6/-138,8	m	-	g/g'
	-89,1/-89,4	m	-	h/h'
^{31}P	-49,9	q	^{3}J(PF) 22	e

[a] $CDCl_3$, RT, [b] ^{2}J- bzw. ^{3}J-Kopplung

Tab. 5-8: Massenspektrometrische Daten von **(VIII)**[a]

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
775	8	$M\text{-}CH_3^+$
715	4	$C_{24}H_6F_{16}N_4P_2^+$
459	33	$M\text{-}P(C_5NF_4)_2^+$
401	100	$C_{14}H_6F_8N_2OP^+$

[a] EI, 20 eV

IR [cm^{-1}] Intensität: 2926 vw, 1655 w, 1633 m, 1472 sh, 1451 vs, 1399 w, 1385 w, 1259 sh, 1237 m, 1207 w, 968 w, 943 m.

5.1.5.0 Darstellung von (±)-*N,N'*-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-1,2-*trans*-diaminocyclohexan (IX)

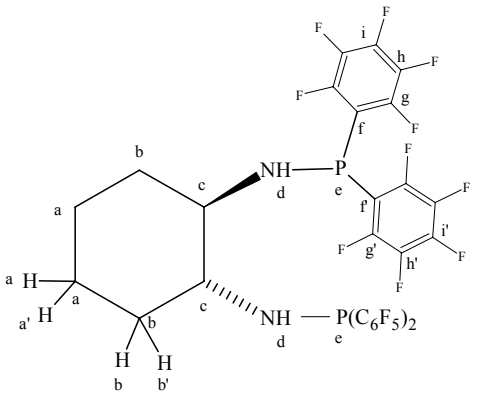
0,50 g (4,38 mmol) (±)-*trans*-1,2-Diaminocyclohexan und 0,72 g (9,10 mmol) Pyridin werden in 30 ml THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Anschließend werden 4,10 g (9,21 mmol) $P(C_6F_5)_2Br$, gelöst in 20 ml THF, zugetropft. Die Reaktionsmischung wird auf

Raumtemperatur erwärmt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Der erhaltene gelbliche Feststoff wird säulenchromatographisch (Essigester/Hexan 1/20) gereinigt. Das Produkt ist ein weißer Feststoff.

Ausbeute: 2,41 g (2,86 mmol, 65% bezogen auf (±)-*trans*-1,2-Diaminocyclohexan)

Schmp.: 113 °C

Elementaranalyse (berechnet): N 3,11 (3,33), C 42,98 (42,78), H 1,51 (1,44)



(IX)

Tab. 5-9: NMR-spektroskopische Daten von **(IX)**[a]

Kern	δ	Aufspaltung	J [Hz]	Zuordnung
^{1}H	1,6	s	-	a und a' (breit)
	1,7	s	-	b (breit)
	2,0	s	-	b' (breit)
	2,8	s	-	d (breit)
	3,3	t	^{3}J(HH) 10	c
^{13}C	26,4	s	-	a und a'
	36,3	d	^{3}J(CP) 21	b und b'
	65,5	d,d	J(CP) 32/7[b]	c
	114/136-152	m	-	f/g,h,i und f'/g',h',i'
^{19}F	-134,3/-134,8	m	-	g/g'
	-152,5/-153,4	m	-	i/i'
	-161,9	m	-	h und h'
^{31}P	1,8	q	^{3}J(PF) 36	e

[a] $CDCl_3$, RT, [b] ^{2}J- bzw. ^{3}J-Kopplung

Tab. 5-10: Massenspektrometrische Daten von **(IX)**[a]

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
730	8	$(C_6F_5)_2P\text{-}P(C_6F_5)_2^+$
461	100	$M–H_2NP(C_6F_5)_2^+$
382	89	$H_3NP(C_6F_5)_2^+$
365	17	$P(C_6F_5)_2^+$

[a] EI, 20 eV

IR [cm^{-1}] Intensität: 2935 w, 2861 vw, 1640 m, 1519 vs, 1482 vs, 1407 m, 1390 sh, 1377 m, 1287 m, 1091 s, 979 s.

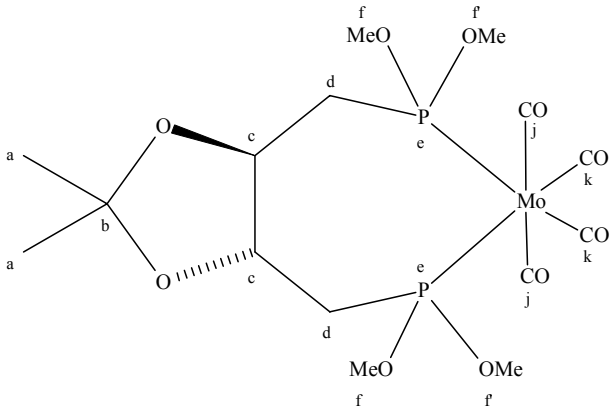
5.2.0.0 Diphosphan-Molybdän-Komplexe

5.2.1.0 Tetracarbonyl{1,4-Dideoxy-1,4-bis(dimethoxyphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol-*P,P'*}molybdän (IVa)

0,30 g (0,95 mmol) 1,4-Dideoxy-1,4-bis(dimethoxyphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(IV)** und 0,29 g (0,97 mmol) $[Mo(CO)_4NBD]$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Die Hexanphase wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 0,13 g (verunreinigt mit $[Mo(CO)_4NBD]$, s. Tab. 5-12)

Elementaranalyse (berechnet): C 35,05 (34,50), H 4,39 (4,63)



(IVa)

Tab. 5-11: NMR-spektroskopische Daten von **(IVa)**[a]

Kern	δ	Aufspaltung	J [Hz]	Zuordnung
^{1}H	1,4	s	-	a
	1,9-2,4	m	-	d
	3,5/3,6	s	-	f/f'
	3,9	s	-	c
^{13}C	22,9	s	-	a
	39,2	m[c/e]	-	d
	48,1/48,3	m/m	-	f/f'
	76,7	m[d/e]	-	c
	103,8	s	-	b
	204,3	t	^{2}J(CP) 11	j
	209,2	d,d	^{2}J(CP) 34/16[b]	k
^{31}P	192,2	s	-	e

[a] $CDCl_3$, RT, [b] trans bzw. cis-Kopplung

[c] AXX'-Spinsystem mit A = ^{13}C, X = ^{31}P, J(AX) = 23 Hz, J(AX') = -2Hz, J(XX') 10Hz

[d] AXX'-Spinsystem mit A = ^{13}C, X = ^{31}P, J(AX) = 19 Hz, J(AX') = -3Hz, J(XX') 9Hz

[e] Daten wurden durch Simulation und Iteration mit gNMR erhalten [61]

Tab. 5-12: Massenspektrometrische Daten von **(IVa)**[a]

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
522	4	$M\text{-}CO^+$
494	4	$M\text{-}2CO^+$
466	4	$M\text{-}3CO^+$
438	4	$M\text{-}4CO^+$
300	46	$[Mo(CO)_6NBD]^+$
272	28	$NBDMo(CO)_3^+$
244	29	$NBDMo(CO)_2^+$
216	27	$NBDMo(CO)^+$
188	100	$NBDMo^+$

[a] EI, 20 eV

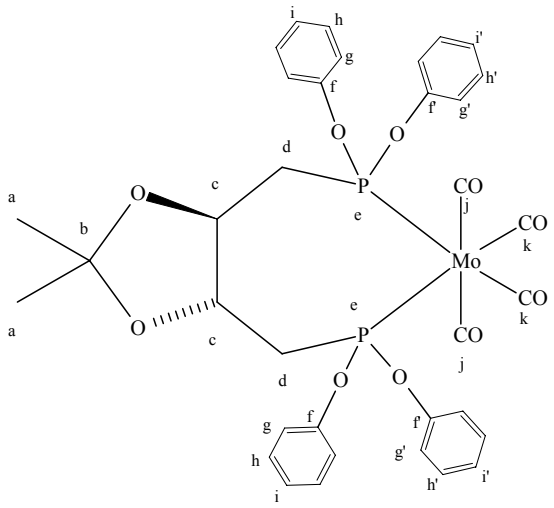
IR [cm^{-1}] Intensität: 2986 vw, 2947 vw, **2031** s (ν(CO)), 1911 vs, 1636 w, 1458 w, 1381 w, 1244 w, 1165 vw, 1040 m, 1015 m, 889 w, 820 w, 781 w, 710 w, 604 w, 589 w, 572 w.

5.2.2.0 Tetracarbonyl{1,4-Dideoxy-1,4-bis(diphenoxyphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol-*P,P'*}molybdän (Va)

0,17 g (0,30 mmol) 1,4-Dideoxy-1,4-bis(diphenoxyphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(V)** und 0,09 g (0,30 mmol) $[Mo(CO)_4NBD]$ werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird im Vakuum eingeengt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Die Hexan-Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Produkt bleibt als weißer, leicht klebriger Feststoff zurück.

Ausbeute: 0,12 g (0,16 mmol, 53%)

Elementaranalyse (berechnet): C 54,43 (54,56), H 4,66 (4,19)



(Va)

Tab. 5-13: NMR-spektroskopische Daten von **(Va)**[a]

Kern	δ	Aufspaltung	J [Hz]	Zuordnung
^{1}H	1,4	s	-	a
	2,0-2,6	m	-	d
	4,2	s	-	c
	6,9-7,5	m	-	g,h,i u. g',h',i'
^{13}C	22,9	s	-	a
	36,9	d	^{1}J(CP) 23	d
	77,8	s	-	c
	103,9	s	-	b
	117,3	s	-	g
	117,5	d	^{3}J(CP) 3	g'
	121,0/121,2	s	-	i/i'
	126,0/126,2	s	-	h/h'
	148,5/148,8/149,1/149,2	s	-	f/f'
	202,4	t	^{2}J(CP) 11	j
	206,9	d,d	^{2}J(CP) 36/14[b]	k
^{31}P	190,4	s	-	e

[a] $CDCl_3$, RT, [b] trans bzw. cis-Kopplung

Tab. 5-14: Massenspektrometrische Daten von **(Va)**[a]

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
770	17	M^+
742	8	$M\text{-}CO^+$
786	96	$M\text{-}3CO^+$
758	50	$M\text{-}4CO^+$
469	8	$M\text{-}Mo(CO)_4P(OPh)_2^+$
217	100	$P(OPh)_2^+$
94	75	$PhOH^+$

[a] EI, 20 eV

IR [cm^{-1}] Intensität: 2986 vw, **2040** s (ν(CO)), 1925 vs, 1592 m, 1488 s, 1455 w, 1381 w, 1211 m, 1188 s, 1162m, 1053 w, 1024 w, 883 s, 761 m 690 m.

5.2.3.0 Molybdän-Komplexe von 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(pentafluorphenyl)-phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol (VI)

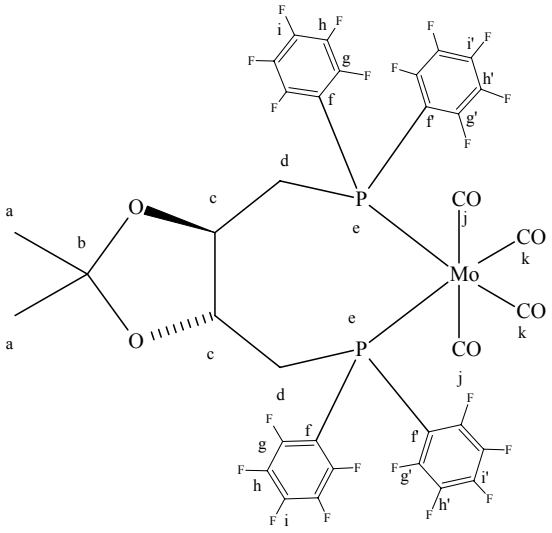
5.2.3.1 Tetracarbonyl{1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol-*P,P'*}molybdän (VIa)

0,30 g (0,35 mmol) 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(VI)** und 0,11 g (0,37 mmol) $[Mo(CO)_4NBD]$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Lösung dunkelbraun wird. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Hexan extrahiert, um nicht umgesetzten Ligand **(VI)** abzutrennen. Das Produkt bleibt als weißer Feststoff zurück. Das Produkt wird nochmals mit Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,10 g (0,09 mmol, 26% bezogen auf **(VI)**)

Zersetzungspunkt: 130 °C

Elementaranalyse (berechnet): C 40,05 (39,42), H 1,47 (1,13)



(VIa)

Tab. 5-15: NMR-spektroskopische Daten von **(VIa)** [a]

Kern	δ	Aufspaltung	J [Hz]	Zuordnung
^{1}H	1,3	s	-	a
	2,7	m	-	c
	3,6-3,9	m	-	d
^{13}C	26,5	s	-	a
	34,5	m	-	d
	78,4	d,d	J(CP) 12/11[b]	c
	109,8	s	-	b
	105,0-113,0	m	-	f und f'
	134,1-151,0	m	-	g,h,i und g',h',i'
	206,0	t	^{2}J(CP) 8	j und k
^{19}F	-132,3/-134,4	m	s	g/g'
	-148,7/-152,4	m	s	i/i'
	-161,4/-162,6	m	s	h/h'
^{31}P	-1,6	s	-	e

[a] $CDCl_3$, RT, [b] ^{2}J- bzw. ^{3}J-Kopplung

Tab. 5-16: Massenspektrometrische Daten von **(VIa)**[a]

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
1066	1	M^+
1038	1	$M\text{-}CO^+$
1010	1	$M\text{-}2CO^+$
982	1	$M\text{-}3CO^+$
954	1	$M\text{-}4CO^+$
843	38	$M\text{-}Mo(CO)_4CH_3^+$
493	46	$M\text{-}\ Mo(CO)_4P(C_6F_5)_2^+$
435	100	$C_{16}H_6F_{10}OP^+$
365	16	$P(C_6F_5)_2^+$

[a] EI, 20 eV

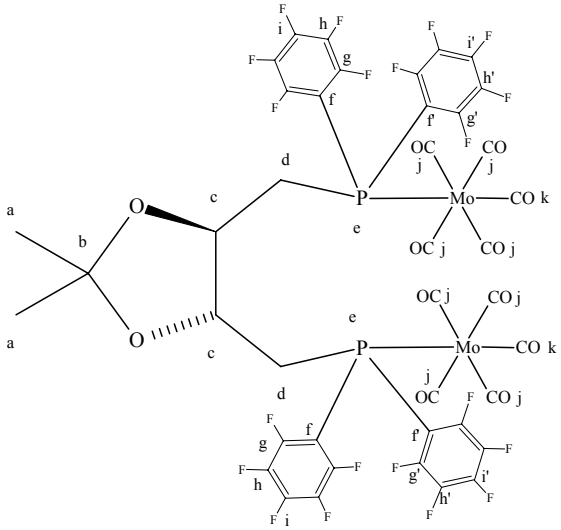
IR [cm^{-1}] Intensität: 3439 w, 2990 vw, 2870 vw, 2082 vw, **2042** s (ν(CO)), 1952 vs, 1935 vs, 1918 vs, 1641 m, 1521 s, 1473 vs, 1385 m, 1294 w, 1245 vw, 11,44 w, 1094 s, 1064 w, 979 s, 886 w, 607 w, 580 m.

5.2.3.2 μ-{1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol-1k*P*:2k*P'*}bis[pentacarbonylmolybdän] (VIa')

2,00 g (7,58 mmol) [$Mo(CO)_6$] werden in 100 ml Acetonitril gelöst und 8 Stunden unter Rückfluss gerührt. Dabei wird die Reaktionslösung dunkel, und es bildet sich ein schwarzer Niederschlag. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml Hexan suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,14 g (0,16 mmol) 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(VI)** gegeben und das Gemisch wird 2h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird heiß filtriert und das Filtrat eingeengt. Zurück bleibt ein gelber Feststoff.

Ausbeute: nicht bestimmt.

Elementaranalyse (berechnet): C 37,20 (37,02), H 0,97 (0,91)



(VIa')

Tab. 5-17: NMR-spektroskopische Daten von **(VIa')**[a]

Kern	δ	Aufspaltung	J [Hz]	Zuordnung
^{13}C	25,9	s	-	a
	34,2/34,5	m	-	d
	70,6	m	-	?
	75,2	m	-	?
	78,0	m	-	c
	110,6	s	-	b
	109/135-150	m	-	f/g,h,i und f'/g',h',i'
	203,8	d	6	j
	208,0	d	30	k
^{19}F	-129,2/-130,5	m	-	g/g'
	-148,5/-148,6	m	-	i/i'
	-158,6/-160,1	m	-	h/h'
^{31}P	7,2	s	-	e

[a] $CDCl_3$, RT

Tab. 5-18: Massenspektrometrische Daten von **(VIa')**[a]

m/z	relative Intensität	Zuordnung
1066	2	M^+
1038	4	$M\text{-}CO^+$
1010	6	$M\text{-}2CO^+$
982	10	$M\text{-}3CO^+$
954	4	$M\text{-}4CO^+$
842	71	$M\text{-}Mo(CO)_4CH_3^+$
782	29	$C_{28}H_4F_{20}P_2^+$
493	46	$M\text{-}Mo(CO)_4P(C_6F_5)_2^+$
435	100	$C_{16}H_6F_{10}OP^+$
365	17	$P(C_6F_5)_2^+$

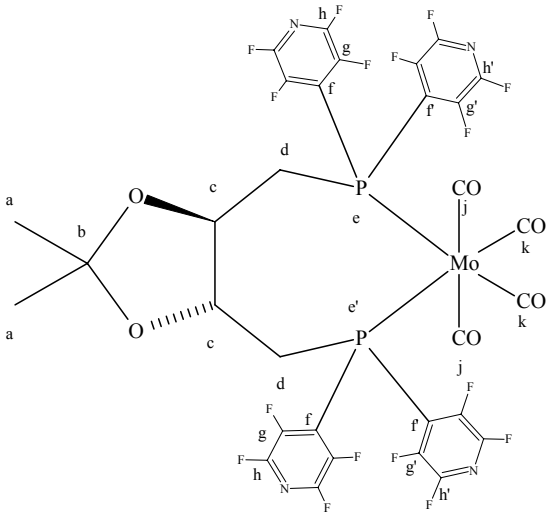
[a] EI, 20 eV

IR [cm^{-1}] Intensität: **2083** s (ν(CO)), 1951 vs, 1643 w, 1522 s, 1475 s, 1387 w, 1294 vw, 1094 s, 978 m, 607 m, 581 m.

5.2.4.0 Versuch zur Darstellung von Tetracarbonyl{1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis-(tetrafluorpyridin-4-yl)-phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol-*P,P'*}molybdän (VIIIa)

0,20 g (0,25 mmol) 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis-(tetrafluorpyridin-4-yl)-phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(VIII)** und 0,08 g (0,27 mmol) $[Mo(CO)_4NBD]$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt, dass nur wenig Ligand **(VIII)** abreagiert hat. Es werden weitere 0,10 g (0,33 mmol) $[Mo(CO)_4NBD]$ zugegeben und 8 Stunden gerührt. Obwohl immer noch freier Ligand **(VIII)** vorliegt, wird die Reaktion abgebrochen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Hexan extrahiert, getrocknet und NMR- und IR-spektroskopisch untersucht. Im ^{31}P-NMR-Spektrum ist bei -50,2 ppm das Signal für **(VIII)** zu sehen, drei weitere Signale sind bei 6,6 ppm (Hauptsignal, Singulett), 10,3 ppm (Dublett) und 14,0 ppm (schwach, Multiplett). Das IR-Spektrum zeigt CO-Schwingungsbanden bei 2047 und 2084

cm^{-1}. Es ist anzunehmen, dass zum einen der gewünschte Komplex entstanden ist **(VIIIa)** (ν(CO) 2047cm^{-1}) und zum anderen ein zu Komplex **(VIa')** (vgl. 5.2.3.2) analoger Pentacarbonyl-Komplex vorliegt (ν(CO) 2084 cm^{-1}). Versuche, die verschiedenen Verbindungen säulenchromatographisch (Essigester/Hexan 1:10) und mittels präparativer Dünnschicht-Chromatographie (Essigester/Hexan 1:10) aufzutrennen, scheiterten, so dass keine gesicherten Aussagen zum Reaktionsverlauf und den entstandenen Produkten gemacht werden können.



(VIIIa)

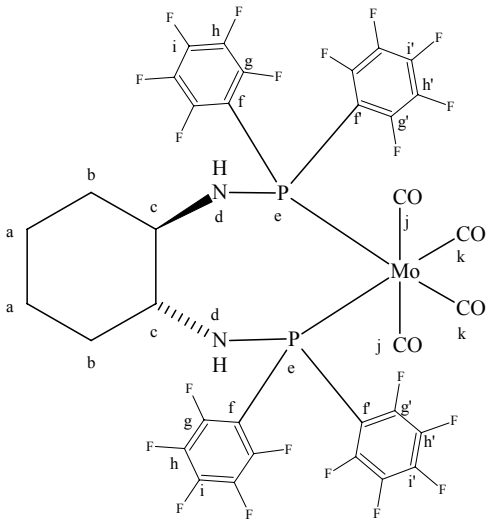
5.2.5.0 Tetracarbonyl{(±)-*N,N'*-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-*trans*-1,2-diaminocyclo-hexan-*P,P'*}molybdän (IXa)

0,50 g (0,59 mmol) (±)-*N,N'*-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-*trans*-1,2-diaminocyclo-hexan **(IX)** und 0,18 g (0,60 mmol) $[Mo(CO)_4NBD]$ werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Lösung wird dabei langsam trübe, und das Produkt scheidet sich als weißer Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und der Niederschlag mit CH_2Cl_2 gewaschen. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,32 g (0,30 mmol, 51% bezogen auf **(IX)**)

Zersetzungspunkt: 200 °C

Elementaranalyse (berechnet): N 2,59 (2,67), C 38,82 (38,88), H 1,12 (1,15)



(IXa)

Tab. 5-19: NMR-spektroskopische Daten von **(IXa)**[a]

Kern	δ	Aufspaltung	J [Hz]	Zuordnung
^{1}H	1,1	s	-	a (breit)
	1,2	s	-	a’ (breit)
	1,7	m	-	b (breit)
	2,2	s	-	b’ (breit)
	3,3	m	-	d (breit)
	3,6	s	-	c (breit)
^{13}C	26,2	s	-	a und a’
	36,1	m	-	b und b’
	60,5	t	^{2}J(CP) 6	c und c’
	116/130-151	m	-	f/g,h,i und f’/g’,h’,i’
	nicht beobachtet	-	-	j und k
^{19}F	-132,2	s	-	g und g’
	-151,6/-152,0	m	-	i/i’
	-162,0	m	-	h und h’
^{31}P	53,4	s	-	e

[a] THF-d_8, RT

Tab. 5-20: Massenspektrometrische Daten von **(IXa)**[a]

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
1022	1	$M\text{-}CO^+$
994	1	$M\text{-}2CO^+$
966	1	$M\text{-}3CO^+$
938	1	$M\text{-}4CO^+$
842	16	$M\text{-}Mo(CO)_4^+$
730	25	$(C_6F_5)_2P\text{-}P(C_6F_5)_2^+$
461	100	$M\text{–}H_2NP(C_6F_5)_2^+$
382	100	$H_3NP(C_6F_5)_2^+$
365	8	$P(C_6F_5)_2^+$

[a] EI, 20 eV

IR [cm^{-1}] Intensität: 2941 w, 2862 vw, **2037** s (ν(CO)), 1947 sh, 1922 vs, 1642 m, 1521 s, 1473 vs, 1420, vw, 1383 w, 1290 w, 1090 s, 978 s, 588 m.

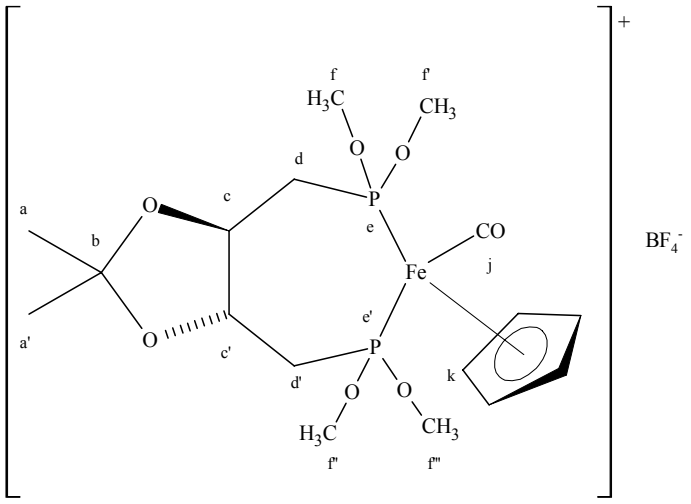
5.3.0.0 Diphosphan-Eisen-Komplexe

5.3.1.0 Carbonyl(η^5-cyclopentadienyl){1,4-Dideoxy-1,4-bis(dimethoxy-phosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol-*P,P'*}eisen(II)tetrafluoroborat (IVb)

0,21 g (0,67 mmol) 1,4-Dideoxy-1,4-bis(dimethoxyphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(IV)**, 0,18 g (0,66 mmol) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ und 0,12 (0,34 mmol) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$ werden in 20 ml Dichlormethan gelöst und 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. Die Säule wird nacheinander mit Essigester/Hexan (1/20), CH_2Cl_2 und Aceton eluiert. Die Aceton-Fraktion enthält das Produkt, welches nach Umkristallisieren aus CH_2Cl/Et_2O als gelber Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 0,13 g (0,24 mmol, 36% bezogen auf **(IV))**

Elementaranalyse (berechnet): 36,94 (37,19), 4,89 (5,14)



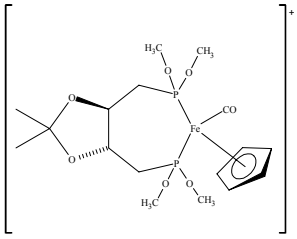
(IVb)

Tab. 5-21: NMR-spektroskopische Daten von **(IVb)**[a]

Kern	δ	Aufspaltung	J [Hz]	Zuordnung
^{1}H	1,4	s	-	a und a' (breit)
	2,2-3,2	m	-	d und d' (breit)
	3,6	s	-	f,f',f'',f''' (breit)
	4,1	s	-	c (breit)
	5,1	s	-	k (breit)
^{13}C	23,1	s	-	a und a'
	35,5/37,3	m	-	d/d'
	50,4	m	-	f,f',f'',f'''
	73,1/73,2	m	-	c/c'
	82,0	s	-	k
	104,9	s	-	b
	nicht beobachtet	-	-	j
^{31}P	206,5/207,4	AB-System	^{2}J(PP) 86	e bzw. e'

[a] $CDCl_3$, RT

Tab. 5-22: Massenspektrometrische Daten von **(IVb)**[a]

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
463	100	

[a] positiv ESI in $MeOH/CH_2Cl_2$

IR [cm^{-1}] Intensität: 2122 vw, 2986 vw, 2954 w, **1987** s (ν(CO)), 1637 vw, 1459 w, 1375 w, 1248 m, 1165 sh, 1083 vs, 1014 vs, 884 m, 828 m, 799 m, 752 m, 558 m.

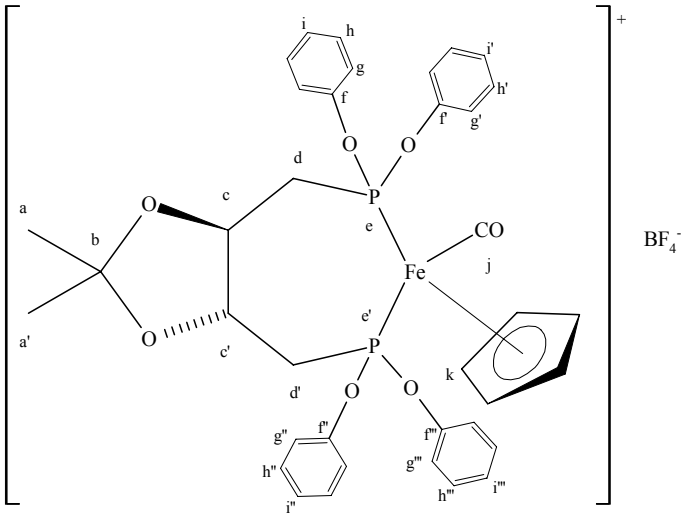
5.3.2.0 Carbonyl(η^5-cyclopentadienyl){1,4-Dideoxy-1,4-bis(diphenoxy-phosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol-*P,P'*}eisen(II)tetrafluoroborat (Vb)

Zu einer Lösung aus 0,38 g (0,68 mmol) 1,4-Dideoxy-1,4-bis(diphenoxyphosphanyl)-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(V)** in 20 ml Dichlormethan werden 0,19 g (0,70 mmol) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ und 0,12 g (0,34 mmol) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$ gegeben und 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Dichlormethan suspendiert, filtriert und unter Stickstoffatmosphäre auf eine Kieselgel-Säule aufgetragen. Die Säule wird nacheinander mit Hexan, Dichlormethan und Aceton gespült. Die gelb gefärbte Aceton-Fraktion enthält das Produkt, das nach Umkristallisieren aus einem CH_2Cl_2/Et_2O-Gemisch als weißer Feststoff vorliegt.

Ausbeute: 0,31 g (0,39 mmol, 57% bezogen auf **(V)**)

Zersetzungspunkt: 180 °C

Elementaranalyse (berechnet): C 56,15 (56,67), H 4,67 (4,67)



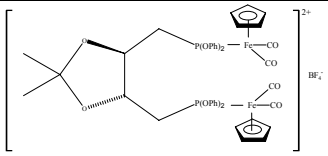
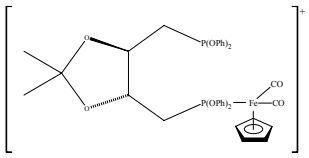
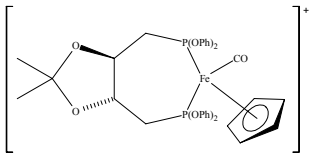
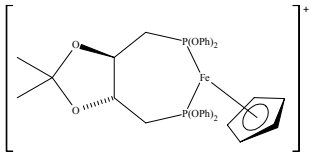
(Vb)

Tab. 5-23: NMR-spektroskopische Daten von **(Vb)**[a]

Kern	δ	Aufspaltung	J [Hz]	Zuordnung
^{1}H	1,1/1,4	s	-	a/a' (breit)
	2,8-4,3	m	-	c,c',d,d' (breit)
	4,8	s	-	k (breit)
	7,3	m	-	aromat. Protonen
^{13}C	26,9/27,1	s	-	a/a'
	40,4-43,5	m	-	d/d'
	73,0-76,0	m	-	c/c'
	86,0	s	-	k
	109,5	s	-	b
	120,4/120,9/121,3/121,5	s	-	g/g'/g''/g'''
	126,1/126,4	m	-	i/i'/i''/i'''
	130,9/131,0/131,1	m	-	h/h'/h''/h'''
	152,0	m	-	f,f',f'',f'''
	212,9	t	^{2}J(CP) 32	j
^{19}F	-151,7	s	-	B**F**$_4^-$
^{31}P	+207,9	s	-	e und e'

[a] $CDCl_3$, RT

Tab. 5-24: Massenspektrometrische Daten von **(Vb)**[a]

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
1003	100	
739	46	
711	58	
683	8	

[a] positiv ESI in $MeOH/CH_2Cl_2$

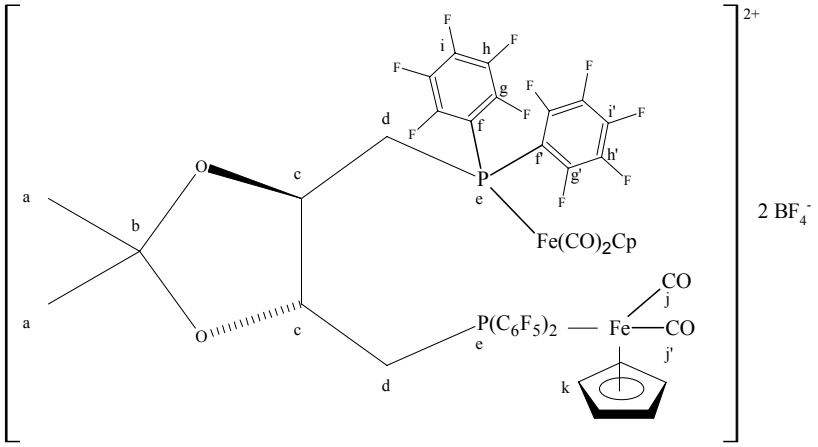
IR [cm^{-1}] Intensität: 2984 w, 2932 w, 2066 vw, **1998** vs (ν(CO)), 1590 s, 1487 vs, 1456 w, 1422 vw, 1375 m, 1189 s, 1163 s, 1883 vs, 1058 vs, 916 vs, 900 vs, 784 m, 761 s, 728 w, 692 m, 616 w, 582 m, 564m.

5.3.3.0 μ-{1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol-1κ*P*:2κ*P'*}bis[dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)eisen]-bis(tetrafluoroborat) (VIb)

0,27 g (0,31 mmol) 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(VI)**, 0,22 g (0,81 mmol) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ und 0,14 g (0,40 mmol) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$ werden 8 Stunden bei Raumtemperatur in 20 ml Dichlormethan gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst und auf eine Kieselgel-Säule aufgetragen. Als Laufmittel wird nacheinander Hexan, Dichlormethan und zuletzt CH_2Cl_2/Aceton (1/1) verwendet. Die letzte Fraktion wird eingeengt und aus CH_2Cl_2/Et_2O umgefällt. Das Produkt fällt als gelber Feststoff an.

Ausbeute: 0,14 g (0,10 mmol, 32% bezogen auf **(VI)**)

Elementaranalyse (berechnet): C 38,71 (39,00), H 1,53 (1,60)



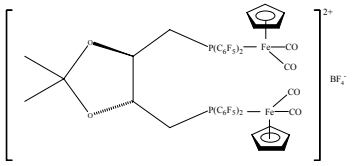
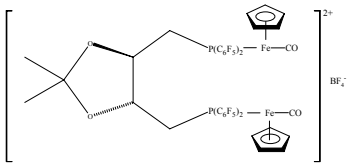
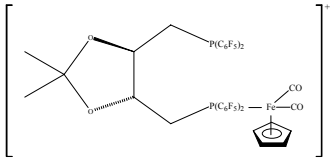
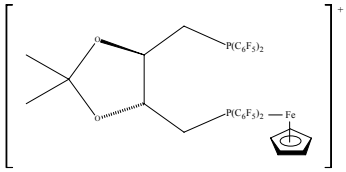
(VIb)

Tab. 5-25: NMR-spektroskopische Daten von **(VIb)**[a]

Kern	δ	Aufspaltung	J [Hz]	Zuordnung (Intensität)
^{1}H	1,2	s	-	a
	3,3-3,9	m	-	d
	4,4	s	-	c
	5,7	s	-	k
^{13}C	26,8	s	-	a
	35,5/36,0	m	-	d
	78,1/78,4	m	-	c
	90,6	s	-	k
	112,7	s	-	b
	109/136-150	m	-	f/g,h,i bzw. f'/g',h',i'
	209,2	t	^{2}J(CP) 20	j und j'
^{19}F	-129,9	m	-	g und g' (8,0)
	-145,4/-146,8	m	-	i/i' (1,8/2,0)
	-158,2/-158,4	m	-	h/h' (7,8)
	-149,7	s	-	BF_4 (9,4)
^{31}P	48,3	s	-	e und e'

[a] $CDCl_3$, RT

Tab. 5-26: Massenspektrometrische Daten von **(VIb)**[a]

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
1299	100	
1243	52	
1035	96	
979	17	

[a] positiv ESI in $MeOH/CH_2Cl_2$

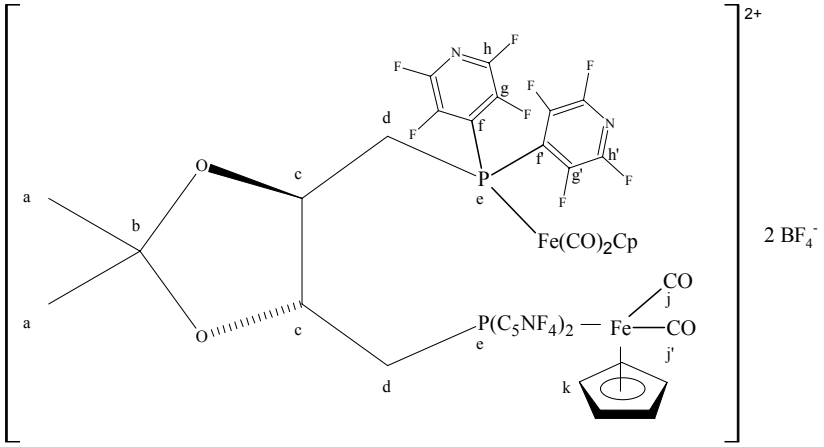
IR [cm^{-1}] Intensität: 3122 vw, 2989 vw, 2939 vw, **2074** s (ν(CO)), **2032** s (ν(CO)), 1645 m, 1525 s, 1476 vs, 1429 vw, 1388 m, 1297 w, 1240 vw, 1097 vs, 1060 sh, 980 s, 890 vw, 600 w, 572 m, 549 m.

5.3.4.0 μ-{1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol-1κ*P*:2κ*P'*}bis[dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)eisen]-bis(tetrafluoroborat) (VIIIb)

0,30 g (0,38 mmol) 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(VIII)**, 0,31 g (1,14 mmol) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ und 0,20 g (0,57 mmol) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$ werden 48 Stunden bei Raumtemperatur in 30 ml Dichlormethan gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst und auf eine Kieselgel-Säule aufgetragen. Die Säule wird nacheinander

mit Essigester/Hexan (1/20), CH_2Cl_2 und zuletzt mit Aceton gespült. Die Aceton-Fraktion enthält neben dem gewünschten Produkt nicht umgesetzten Liganden. Aus diesem Grunde wird das Gemisch nochmals mit 0,21 g (0,77 mmol) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ und 0,13 g (0,37 mmol) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$ eine Woche in Dichlormethan gerührt und anschließend nochmals säulenchromatographisch gereinigt. Die Aceton-Fraktion enthält das Produkt, das allerdings noch mit $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ verunreinigt ist (s. Tab.5-27 Intensität des BF_4-Signals).

Ausbeute: 0,20 (0,15 mmol, 39% bezogen auf **(VIII)**, verunreinigt mit $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$)



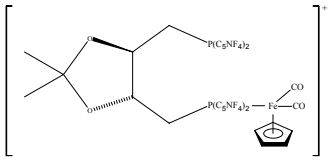
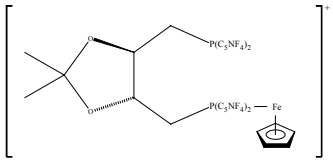
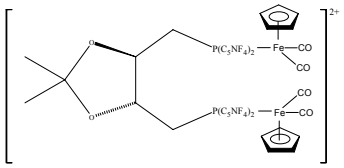
(VIIIb)

Tab. 5-27: NMR-spektroskopische Daten von **(VIIIb)**[a]

Kern	δ	Aufspaltung	J [Hz]	Zuordnung (Intensität)
^{19}F	-87,0/-87,4	s	-	g und g' (8,0)
	-127,0	s	-	h/h' (7,9)
	-148,3	s	-	BF_4 (55,1)
^{31}P	52,5	s	-	e und e'

[a] $CDCl_3$, RT

Tab. 5-28: Massenspektrometrische Daten von **(VIIIb)**[a]

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
967	100	
911	67	
572	54	

[a] positiv ESI in $MeOH/CH_2Cl_2$

IR [cm^{-1}] Intensität: 2977 m, 2877 m, **2077** s (ν(CO)), **2038** s (ν(CO)), 1636 m, 1457 vs, 1385 w, 1239 s, 1084 vs, 946 m, 575 m.

5.3.5.0 μ-{(±)-*N,N'*-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-*trans*-1,2-diaminocyclohexan-1k*P*:2k*P'*}bis[dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)eisen]-bis(tetrafluoroborat) (IXb)

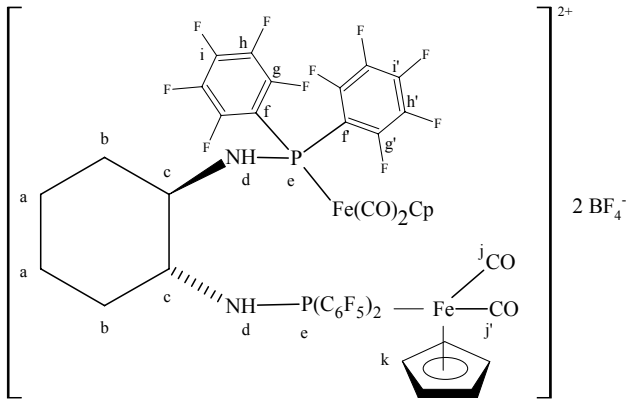
0,50 g (0,59 mmol) (±)-N,N'-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphanyl]-*trans*-1,2-diaminocyclohexan **(IX)**, 0,81 g (2,97 mmol) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ und 0,52 (1,47 mmol) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$ werden 48 Stunden bei Raumtemperatur in 30 ml Dichlormethan gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Als Laufmittel wird zunächst ein Essigester/Hexan-Gemisch (1/20) verwendet, um die entstanden Nebenprodukte abzutrennen. Anschließend wird das Produkt, welches mit überschüssigem $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ verunreinigt ist mit Aceton von der Säule gespült. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt ein weiteres Mal an Kieselgel mit Aceton chromatographiert. Das Produkt liegt als bräunlich-gelber

Feststoff vor, der trotz zweimaliger Säulenchromatographie immer noch mit $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ verunreinigt ist (s. Tab. 5-29 Intensität des BF_4-Signals)

Ausbeute: 0,27 g (verunreinigt mit $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$)

Zersetzungspunkt: 160 °C

Elementaranalyse (berechnet): N 1,56 (2,04), C 35,08 (38,58), H 2,53 (1,62)



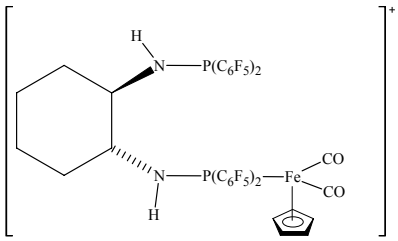
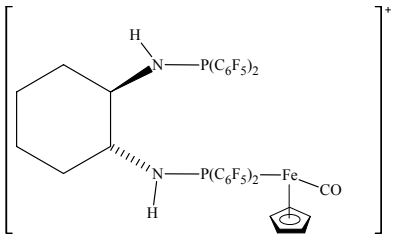
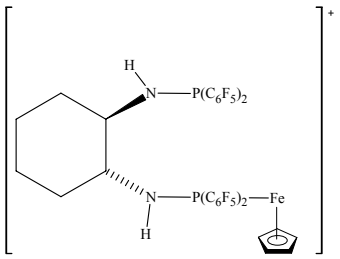
(IXb)

Tab. 5-29: NMR-spektroskopische Daten von **(IXb)**[a]

Kern	δ	Aufspaltung	J [Hz]	Zuordnung (Intensität)
^{19}F	-127,3	s	-	g und g' (8,0)
	-144,5/-147,0	s	-	i/i' (3,9/4,1)
	-157,6/-158,3	s	-	h/h' (8,6/9,9)
	-151,0	s	-	BF_4^- (50)
^{31}P	77,4	s	-	e

[a] $CDCl_3$, RT

Tab. 5-30: Massenspektrometrische Daten von **(IXb)**[a]

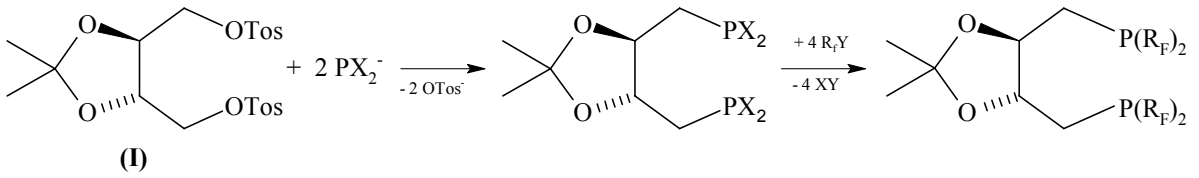
m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
1019	100	
991	12	
963	95	

[a] positiv ESI in $MeOH/CH_2Cl_2$

IR [cm^{-1}] Intensität: 3123 w, 2939 w, 2870 vw, **2071** s (ν(CO)), **2029** s (ν(CO)), 1644 m, 1526 s, 1473 vs, 1430 vw, 1384 w, 1297 w, 1097 vs, 1031 s, 979 s, 605 w, 574 m, 552 w.

6.0.0.0 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Synthese C_2-symmetrischer, π-acider Phosphan-Liganden und die Untersuchung ihrer Komplexbildungseigenschaften. Durch Umsetzung von 1,4-Ditosyl-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(I)**[a] mit einem funktionellen Phosphanid PX_2^- sollte ein funktionelles Ligandensystem generiert werden, das Ausgangspunkt für weitere Variationen der am Phosphoratom gebundenen Substituenten ist. Von besonderem Interesse ist dabei die Einführung von elektronenziehenden Resten, wie z. B. C_6F_5- oder C_5NF_4-Gruppen (vgl. 1.0.0.0).



(I)

(Gl. 6-1)

Dazu musste zunächst ein geeignetes funktionelles Phosphanid gefunden werden. PH_2^- wurde aufgrund seiner hohen Toxizität ausgeschlossen [21] und auch Bis(trimethylsilyl)phosphanid-Salze, $P(SiMe_3)_2^-$ [22], zeigten sich für diese Reaktion nicht geeignet, da durch Eingreifen der Tosyl-Gruppe in den Reaktionsverlauf eine Cyclisierung stattfindet (vgl. Gl. 2-4). Aufgrund der Toxizität von PH_2^- und der Untauglichkeit von $P(SiMe_3)_2^-$ für diesen Reaktionsschritt wurde versucht, ein Diphenoxyphosphanid-Salz durch Umsetzung von $HP(OPh)_2$ mit [K(18-Krone-6)]CN unter Abspaltung von Blausäure herzustellen.

Wie sich zeigte, entsteht anstelle des gewünschten $P(OPh)_2^-$-Ions $P(CN)_2^-$, so dass die Darstellung eines $P(OPh)_2^-$-Salzes aufgegeben und die Synthese und das Reaktionsverhalten von Dicyanphosphanid-Salzen näher untersucht wurde.

$$HP(OPh)_2 + CN^- \longrightarrow \left[HP(OPh)_2CN\right]^- \longrightarrow P(OPh)CN^- + PhOH \qquad \text{(Gl. 6-2)}$$

$$P(OPh)CN^- + CN^- \longrightarrow P(CN)_2^- + OPh^- \qquad \text{(Gl. 6-3)}$$

[a] Für das Nummerierungsschema der synthetisierten Verbindungen s. Anhang 8.0.0.0

Die in der Literatur beschriebenen Synthesemöglichkeiten dieser Verbindung wurden untersucht. Die Synthese von $P(CN)_2^-$ über Cyanidabbau von weißem Phosphor [34]

$$n/4\ P_4 + 2\ MCN \longrightarrow MP(CN)_2 + MP_{n-1} \qquad M = \left[K(18\text{-Krone-6})\right] \qquad \text{(Gl. 6-4)}$$

und die Generierung und anschließende Zersetzung von $[P(CN)_4]^-$ zu $P(CN)_2^-$ [35] erwiesen sich als wenig geeignet für die präparative Darstellung von $P(CN)_2^-$-Salzen.

$$P(CN)_3 + MCN \longrightarrow M\left[P(CN)_4\right] \longrightarrow MP(CN)_2 + (CN)_2 \qquad M = \left[K(18\text{-Krone-6})\right] \qquad \text{(Gl. 6-5)}$$

In beiden Fällen ist es nicht gelungen, analysenreines Material zu erhalten.
Die beste Möglichkeit, $P(CN)_2^-$ zu erhalten, ist die Umsetzung von $P(CN)_3$ mit $NaPO(OEt)_2$ unter Zugabe von 18-Krone-6 [23]. Auf diesem Wege ist $[Na(18\text{-Krone-6})]P(CN)_2$ rein und in großen Mengen zugänglich.

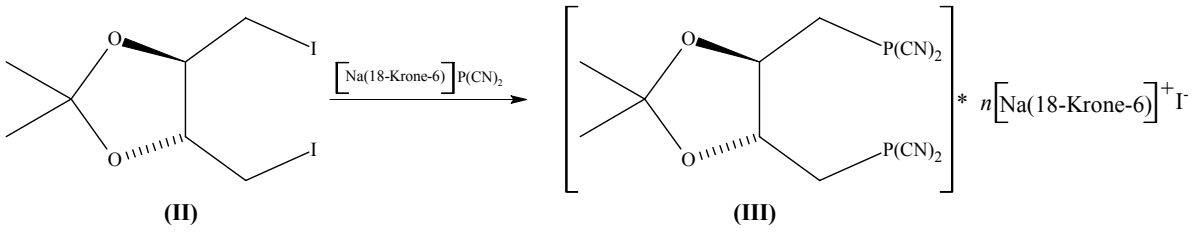
$$P(CN)_3 + 18\text{-Krone-6} + NaPO(OEt)_2 \longrightarrow \left[Na(18\text{-Krone-6})\right]P(CN)_2 + NCPO(OEt)_2 \qquad \text{(Gl. 6-6)}$$

Der in der Literatur beschriebene Syntheseweg wurde dadurch verbessert, dass das Produkt durch Zugabe von Diethylether ausgefällt wurde, da nur durch Abkühlen der Reaktionsmischung auf -20 °C, wie in der Literatur beschrieben, das Produkt, besonders bei großen Ansätzen, nicht quantitativ ausfällt. Für die Synthese des benötigten Tricyanphosphans, $P(CN)_3$, wurde eine neue Reaktionsroute entwickelt. Durch Umsetzung von Blausäure mit PCl_3 unter Zugabe von NEt_3 gelingt die einfache und kostengünstige Synthese von $P(CN)_3$.

$$PCl_3 + 3\ HCN + 3\ NEt_3 \longrightarrow P(CN)_3 + 3\ NEt_3H^+Cl^- \qquad \text{(Gl. 6-7)}$$

Durch Umsetzung von $P(CN)_2^-$ mit EtOTos und EtI wurde die Nukleophilie des $P(CN)_2^-$-Ions untersucht. In beiden Fällen findet eine Reaktion zu $EtP(CN)_2$ statt. Die analoge nukleophile Substitution der Tosyl-Gruppen in 1,4-Ditosyl-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(I)** gelingt jedoch nicht. Hier ist es nötig, das Edukt durch Reaktion mit NaI in Aceton (Finkelstein-

Reaktion) in das entsprechende Iod-Derivat **(II)** zu überführen. Bei der anschließenden Reaktion mit $P(CN)_2^-$ entsteht jedoch nicht wie erwartet ein Bis(dicyanphosphanyl)-Derivat, sondern es bildet sich ein Phosphoranid **(III)**.



(II) **(III)**

(Gl. 6-8)

Deutlich wird dies zum einen an der chemischen Verschiebung der Verbindung, zum anderen sprechen Lösungs- und Reaktionsverhalten dafür. Es handelt sich um eine in Diethylether unlösliche Verbindung, die weder mit $Me_3SiC_6F_5$ noch mit Me_3SiCF_3 zur Reaktion zu bringen ist. Von dieser Verbindung konnten reproduzierbar farblose Kristalle erhalten werden. Aufgrund ihrer äußerst großen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit war eine Strukturaufklärung bisher nicht erfolgreich, wodurch die genaue Zusammensetzung des Phosphoranids **(III)** unbekannt bleibt.

Durch Reaktion mit Methanol bzw. Phenol gelang es, das Phosphoranid **(III)** in das entsprechende Dimethoxy- **(IV)** und Diphenoxyphosphan **(V)**, bzw. das Dimethylphosphonit **(IV)** und Diphenylphosphonit **(V),** zu überführen und zwei neue chirale, zweizähnige Phosphan-Liganden zu isolieren und charakterisieren.

Im Falle des Diphenylphosphonit-Derivats **(V)** ist die Darstellung des angestrebten, funktionellen Ligandensystems geglückt, das die Möglichkeit bietet, die Substituenten am Phosphoratom systematisch zu variieren. Da bei chiralen, zweizähnigen Phosphan-Liganden meist nur das Ligandengerüst verändert wird, besteht hier erstmalig die Möglichkeit, die Auswirkung verschiedener Substituenten auf die Selektivität in der asymmetrischen Katalyse an einem feststehenden Ligandenrückgrat zu untersuchen. Darüber hinaus handelt es sich bei dieser neuen Verbindungung an sich schon um einen interessanten, elektronenarmen Liganden.

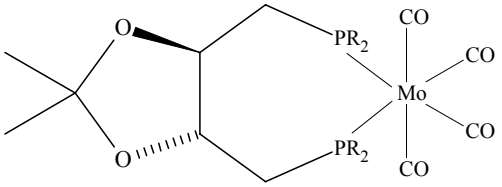
Ligand **(V)** stellte den Ausgangspunkt für weitere Substitionsreaktionen der am Phosphoratom gebundenen Substituenten dar. Durch Umsetzung von **(V)** mit C_6F_5MgBr gelingt die Synthese des neuen π-aciden Liganden **(VI)**. Der Angriff einer C_6F_5-Einheit auf das *para*-Fluoratom des Liganden **(VI)**, unter Ausbildung des Nebenproduktes **(VII)**, konnte durch Optimierung der Reaktionsbedingungen auf weniger als 1% minimiert werden.

Gänzlich ausgeschlossen wird diese Nebenreaktion durch Blockierung der CF-Einheit durch ein isolobales Stickstoffatom, wie die Umsetzung von **(V)** mit C_5NF_4MgBr zeigt, wodurch ein weiterer neuer Ligand **(VIII)** zugänglich wird, der vollständig charakterisiert werden konnte. Derivatisierungsversuche zur Darstellung weiterer Phosphonit-Derivate mit Nitrophenol, Brenzcatechin und Pentafluorphenol durch Reaktion mit der Phosphoranid-Lösung **(III)** verliefen nicht selektiv, was nochmals die Sensibilität des Systems verdeutlicht. Auch die Umsetzungen der Phosphoranid-Lösung **(III)** und des Diphenylphosphonits **(V)** mit Diethylamin und Me_3SiNEt_2 führten nicht zu einheitlichen Produkten.

Quantenmechanische Rechnungen haben gezeigt, dass die elektronenziehende Wirkung einer fluorierten Phenyl-Gruppe durch Austausch einer CF-Einheit durch ein isolobales Stickstoffatom erhöht wird (vgl. Tab. 2-1) [19]. Dieser Überlegung folgend sollten Tetrafluorpyridinyl-Phosphan-Derivate eine höhere π-Acidität aufweisen als vergleichbare Pentafluorphenyl-Derivate.

Um diese Annahme zu belegen, wurden verschiedene Carbonyl-Übergangmetall-Komplexe mit den Liganden **(IV)**, **(V)**, **(VI)** und **(VIII)** dargestellt, um anhand der CO-Valenzschwingungsfrequenzen den elektronenziehenden Charakter der Liganden einzuordnen. Eine gute Möglichkeit, die π-Acidität zweizähniger Phosphan-Liganden abzuschätzen, bietet die Synthese von *cis*- $[Mo(CO)_4L_2]$-Komplexen (L_2 = zweizähniger Ligand). Durch Umsetzung der synthetisierten Liganden mit $[Mo(CO)_4NBD]$ konnten die Komplexe **(IVa)**, **(Va)**, **(VIa)**, **(VIIIa)** und **(IXa)** isoliert und charakterisiert werden. Einzig Komplex **(VIIIa)** konnte nicht analysenrein erhalten werden, da hier das benötigte Edukt, C_5NF_4Br, nicht mehr kommerziell erhältlich ist, was eine Synthese von Ligand **(VIII)** in größerem Maßstab unmöglich machte. Tabelle 6-1 fasst die höchsten CO-Schwingungsfrequenzen der Komplexe zusammen und verdeutlicht die zunehmende π-Acidität der Phosphan-Liganden beim Gang von OMe- über OPh- und C_6F_5- zu C_5NF_4-Derivaten. Dies bestätigt die anfangs getroffene Annahme, dass durch Austausch einer CF-Einheit durch ein isolobales Stickstoffatom die π-Acidität des Liganden gesteigert wird.

Tab. 6-1: Gegenüberstellung der höchsten Carbonyl-Schwingungsfrequenz der synthetisierten Diphosphan-Molybdän-Komplexe



R	ν(CO) [cm^{-1}]	
C_5NF_4	2047	**(VIIIa)**
C_6F_5	2042	**(VIa)**
OPh	2040	**(Va)**
OMe	2031	**(IVa)**

Durch Reaktion der Liganden **(IV)-(VI)**, **(VIII)** und **(IX)** mit $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]BF_4$ und $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$ konnten, in Abhängigkeit vom eingesetzten Liganden, verschiedene Diphosphan-Eisen-Komplexe synthetisiert werden. Ligand **(IV)** und **(V)** reagieren zu den einkernigen Komplexen **(IVb)** und **(Vb)**. Mit Ligand **(VI)**, **(VIII)** und **(IX)** bilden sich in allen drei Fällen die zweikernigen Komplexe **(VIb)**, **(VIIIb)** und **(IXb)**. Dies ist vermutlich auf die verringerte σ-Basizität der perfluororganylierten Liganden zurückzuführen, die das Verdrängen des Carbonyl-Liganden erschwert. Die Carbonyl-Schwingungsfrequenzen der einkernigen Komplexe **(IVb)** und **(Vb)** sowie der zweikernigen Komplexe **(VIb)**, **(VIIIb)** und **(IXb)** sind in Tabelle 6-2 zusammenfassend dargestellt:

Tab. 6-2: Carbonyl-Schwingungsfrequenzen der Diphosphan-Eisen-Komplexe

Eisen-Komplexe	**ν (CO) in [cm^{-1}]**
(IVb)	1987
(Vb)	1998
(VIb)	2074 und 1932
(VIIIb)	2077 und 1938
(IXb)	2071 und 1929

Die Erhöhung der π-Acidität von Ligand **(VIII)** im Vergleich zu **(VI)** wird durch die Verschiebung der beiden Carbonyl-Absorptionen zu höheren Frequenzen deutlich und unterstreicht den bei den Diphosphan-Molybdän-Komplexen beobachteten Trend.

Die erfolgreiche Darstellung des funktionellen, zweizähnigen Diphenylphosphonit-Derivates **(V)** ermöglicht die systematische Variation der an den Phosphoratomen gebundenen Substituenten. Mit Hilfe dieser Variation ist es möglich, die elektronischen Verhältnisse entsprechender Übergangsmetallkomplexe zu beeinflussen.

Die anhand von Molybdän- und Eisen-Komplexen gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der elektronischen Eigenschaften der Liganden, legen nahe, dass sie in Katalysatorsystemen für Lewis-Säure katalysierte Reaktionen eingesetzt werden können. Durch die systematische Variation der Phosphor-Substituenten in einem ansonsten konstanten Ligandensystem kann nun erstmals eine aussagekräftige Struktur-Wirkungs- bzw. -Selektivitäts-Beziehung in der asymmetrischen Katalyse aufgestellt werden, die für die gezielte Entwicklung selektiver und wirkungsvoller Katalysatoren unumgänglich ist.

7.0.0.0 Literaturverzeichnis

[1] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomarsi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Moroluma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V.Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Lui, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

[2] E. Riedel, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, Moderne Anorganische Chemie, Walter de Gruyter Verlag, Berlin – New York (1999) S. 681ff.

[3] W. S. Knowles, M. J. Sabacky und B. D. Vineyard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 10.

[4] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi und R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 7932; K. Tan, T. Yamagata, S. Otsuka, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita und R. Noyori, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 600; K. Tani, T. Yamagata, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori und S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 5208.

[5] L. Dahlenburg, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2003) 2733.

[6] S. G. Brach, *J. Chem. Educ.*, **65** (1988) 223; J. E. Huheey, *J. Phys. Chem.*, **69** (1965) 3284.

[7] R. Ali und K. B. Dillon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 2593; K. B. Dillon, *Chem. Rev.*, **94** (1994) 1441.

[8] J. Appel und J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **453** (1979) 53.

[9] F. Viton, G. Bernardinelli und E. P. Kündig, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 227.

[10] S. Jeulin, S. Duprat de Paule, V. Ratovelomanana-Vidal, J.-P. Genet, N. Champion und P.Dellis, *Angew. Chem.*, **116** (2004) 324.

[11] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie, 3. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin – New York (2003) S. 637 ff.; F. Basolo und R. G. Pearson, *Progr. Inorg. Chem.*, **4** (1966) 381.

[12] L. Manojlovic-Muir, D. Millington, K. W. Muir und D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc*., *Chem. Comm*., (1974) 999; I. Macleod, L Manojlovic-Muir, D. Millington, K. W. Muir, D. W. A. Sharp und R. Walker, *J. Organomet. Chem.*, **97** (1975) C7.

[13] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie, 3. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin – New York (2003) S. 809ff.

[14] C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77** (1977) 313.

[15] A. L. Fernandez, M. R- Wilson, A. Prock und W. P. Giering, *Organometallics*, **20** (2001) 3429.

[16] A. Togni und L. M. Venanzi, *Angew. Chem*., **106** (1994) 517.

[17] I. Tóth und B. E. Hanson, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1** (1990) 895.

[18] B. Hoge und C. Thösen, *Inorg. Chem*., **40** (2001) 3113.

[19] B. Hoge, C. Thösen, T. Herrmann, P. Panne und I. Pantenburg, *J. Fluorine Chem.*, **125** (2004) 831.

[20] B. Hoge, C. Thösen, T. Herrmann und I. Pantenburg, *Inorg. Chem.*, **41** (2002) 2260.

[21] A. Johannis., *C. R. Acad. Sci.*, **119** (1894) 558.

[22] G. W. Parshall und R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.,* **81** (1959) 6273.

[23] A. Schmidpeter und F. Zwaschka, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 747.

[24] Y. A. Veits, N. B. Karlstedt, A.V. Chuchuryukin und I. P. Beletskaya, *Russ. J. Org. Chem.*, **36** (2000) 750.

[25] W. Wiebe, Universität zu Köln, Diplomarbeit 2004.

[26] P. Panne, D. Naumann und B. Hoge, *J. Fluorine Chem.*, **112** (2001) 283.

[27] V. L. Foss, Y. A. Veits, V. V. Kudinova, A. A. Borisenko und I. F. Lutsenko, *Zhur. Obshchei Khim.*, **43** (1973) 1000.

[28] I. Tworowska, W. Dabokowski und I. Michalski, *Angew. Chem.*, **113** (2001) 2982.

[29] M. F. Ernst und D. M. Roddick, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 1624; I. G. Phillips, R. G. Ball und R. G. Cavell, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 4038.

[30] L. Dahlenburg und V. Kurth, *J. Organomet. Chem*., **585** (1999) 315.

[31] H. Jacobs und K. M. Hassiepen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **531** (1985) 108.

[32] J. B. Conant, V. H. Wallingford und S. S. Gandheker, *J. Am. Chem. Soc.*, **45** (1923) 762.

[33] A. Schmidpeter, K.-H. Zirzow, G. Burget, G. Huttner und I. Jibril, *Chem. Ber.*, **117** (1984) 1695.

[34] A. Schmidpeter, G. Burget, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **527** (1985) 17.

[35] A. Schmidpeter, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **118** (1985) 1078.

[36] C.E. Jones und K.J. Coskran, *Inorg. Chem.*, **10** (1971) 1536.

[37] S. P. Khanapure, N. Naajafi, S. Manna, J. Yang und J. Rokach, *J. Org. Chem.*, **60** (1995) 7548.

[38] R. M. K. Deng, K. B. Dillon und W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 551.

[39] K. B. Dillon, T. C. Waddington, *Chem. Commun.*, (1969) 1317.

[40] A. Schmidpeter und F. Zwaschka, *Angew. Chem.*, **91** (1997) 441.

[41] I. Tworowska, W. Dabkowski und J. Michalski, *Angew. Chem.*, **113** (2001) 2982.

[42] C. Tamborski und G. J. Moore, *J. Organomet. Chem.*, **26** (1976) 153.

[43] V. L. Rudzevich, H. Gornitzka, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, G- Pfister-Guillouzo. V. D. Romanenko und G. Bertrand, *Angew. Chem.*, **114** (2002) 1241.

[44] R. L. Cook und J. G. Morse, *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 2332.

[45] D. J. Darensbourg und R. L. Klump, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 2680.

[46] G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, D. Loschen, M. Lein, J. Frunzke und V. M. Rayón, *Coord. Chem. Rev.*, **238** (2003) 55.

[47] R. B. King und T. F. Korenowski, *Inorg. Chem.*, **10** (1971) 1188.

[48] J. Apel, R. Bacher, J. Grobe und D. Le Van, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **453** (1979) 39.

[49] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer und K. H. Whitmire, *Organometallics*, **11** (1992) 3588.

[50] E. P. Kündig, B. Bourdin und G. Bernardinelli, *Angew. Chem.*, **106** (1994) 1931.

[51] M. F. Mayer, M. M. Hossain, *J. Org. Chem.*, **63** (1998) 6839; S. J. Mahmood, M. M. Hossain., *J. Org. Chem.*, **63** (1998) 3333; S. J. Mahmood, A. K. Saha, M. M. Hossain, *Tetrahedron*, **54** (1998) 349.

[52] P. V. Bonnesen, C. L. Puckett, R. V. Honeychuck und W. H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 6070.

[53] A. S. Olson, W. J. Seitz und M. M. Hossain, *Tetrahedron Lett.*, **33** (1992) 7755.

[54] D. Sellmann und E. Kleinschmidt, *J. Organomet. Chem.*, **140** (1977) 211.

[55] D. L. Reger und C. Coleman, *J. Organomet. Chem.*, **131** (1977) 153.

[56] D. Sellmann und W. Weber, *J. Organomet. Chem.*, **304** (1995) 195.

[57] H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **304** (1986) 341.

[58] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, **Band III** (1974**)** 1953.

[59] G. Balavoine, S. Brunie und H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.*, **187** (1980) 125.

[60] H. Brunner, R. Eder, B. Hammer und U. Klement, *J. Organomet. Chem.*, **394** (1990) 555.

[61] P. H. M. Budzelaar, gNMR Version 4.1 Cherwell Scientific, Oxford, UK, 1998.

[62] M. Fild, I. Hollenberg und O. Glemser, *Z. Naturforsch.*, **22b** (1967) 253.

[63] J. B. Conant, V. H. Wallingford und S. S. Gandheker, *J. Am. Chem. Soc.*, **45** (1923) 762.

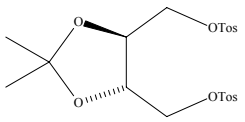
[64] A. Schmidpeter, G. Burget. F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **527** (1985) 17.

[65] K. Uchida, K. Kato und H. Akita, *Synthesis*, **9** (1999) 1678.

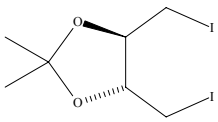
[66] M. A. Benett, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2037.

[67] H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **290** (1985) C34.

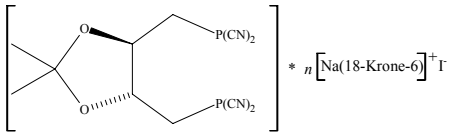
Nummerierungsschema der synthetisierten Verbindungen



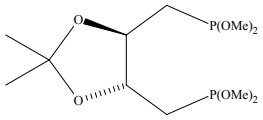
I



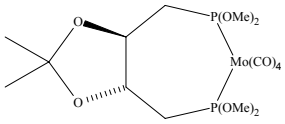
II



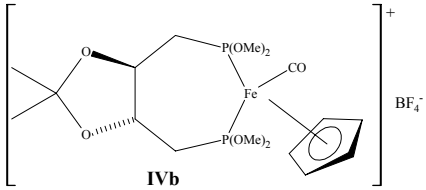
III



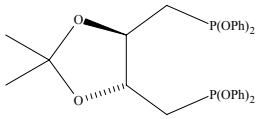
IV



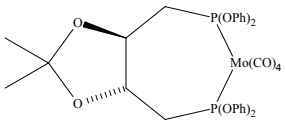
IVa



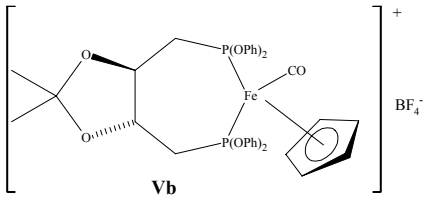
IVb



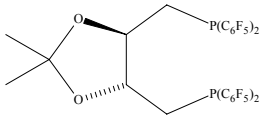
V



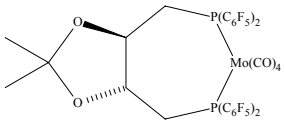
Va



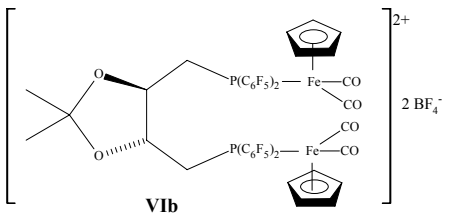
Vb



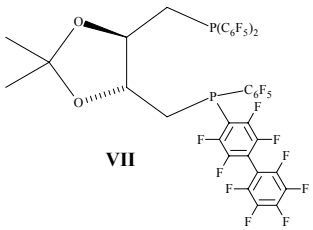
VI



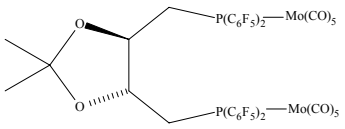
VIa



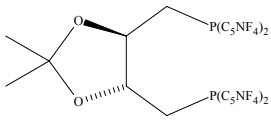
VIb



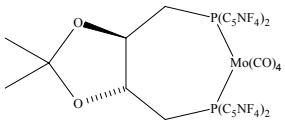
VII



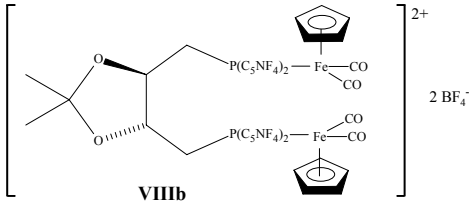
VIa'



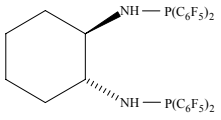
VIII



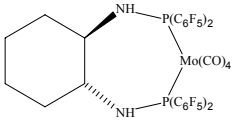
VIIIa



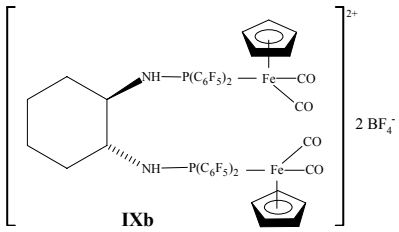
VIIIb



IX



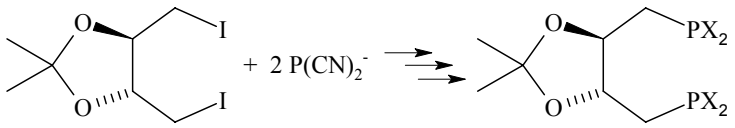
IXa



IXb

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese C_2-symmetrischer, π-acider Phosphan-Liganden untersucht. Dazu ist zunächst ein funktionelles Ligandensystem durch Umsetzung des chiralen Diiod-Derivates **(II)** mit einem funktionellen Phosphanid, dem $P(CN)_2^-$-Ion generiert worden. Anschließend sind die am Phosphoratom gebundenen Substituenten systematisch variiert worden. Dabei wurde auf die Synthese von Liganden mit elektronenziehenden Substituenten am Phosphoratom ein Schwerpunkt gelegt. Durch Reaktion von **(II)** mit [Na(18-Krone-6)]$P(CN)_2$ wird ein Iodo-Phosphoranid **(III)** gebildet, welches durch Reaktion mit Methanol und Phenol in die entsprechenden Phosphonit-Derivate **(IV)** bzw. **(V)** überführt werden kann. Mit Verbindung **(V)** ist die Synthese eines funktionellen Ligandensystems geglückt, welches die Basis für weitere Substitutionsreaktionen bildet. Durch Reaktion von **(V)** mit C_6F_5MgBr gelang die Synthese eines neuen π-aciden Phosphan-Liganden **(VI)**. Die Bildung eines Biphenyl-Derivates, das durch Angriff einer C_6F_5-Einheit an das *para*-Fluoratom von **(VI)** entsteht, konnte durch Optimierung der Reaktionsbedingungen auf ein Minimum reduziert werden. Gänzlich ausgeschlossen wird diese Nebenreaktion, wenn die *para*-CF-Einheit durch ein Stickstoffatom ersetzt wird. Durch Umsetzung von **(V)** mit C_5NF_4MgBr eröffnete sich der Zugang zu einem weiteren neuen Liganden **(VIII)**, der ebenfalls vollständig charakterisiert werden konnte.



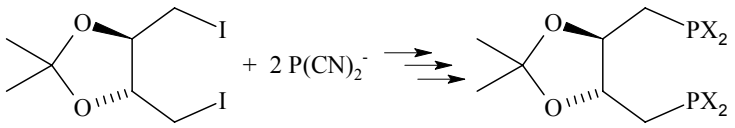
(II)

X =	OMe	**(IV)**
	OPh	**(V)**
	C_6F_5	**(VI)**
	C_5NF_4	**(VIII)**

Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der synthetisierten Liganden (L = **(IV)**, **(V)**, **(VI)**, **(VIII)**, **(IX)**) sind die entsprechenden Tetracarbonylmolybdän-Komplexe $[Mo(CO)_4L]$ sowie die Eisen-Komplexe $[LFeCpCO][BF_4]$ und $[L\{FeCp(CO)_2\}_2][BF_4]_2$ dargestellt und schwingungsspektroskopisch untersucht worden. Wie quantenmechanische Berechnungen zeigen, wird die elektronenziehende Wirkung einer fluorierten Phenyl-Gruppe durch den Austausch eine CF-Einheit durch ein isolobales Stickstoffatom erhöht. Dieser theoretisch ermittelte Trend konnte anhand der CO-Valenzschwingungsbanden der synthetisierten Molybdän- und Eisencarbonyl-Komplexe bestätigt werden. In beiden Fällen ist die CO-Valenzschwingung der Komplexe mit Ligand **(VIII)** im Vergleich zu entsprechenden Komplexen mit Ligand **(VI)** und **(V)** zu höheren Frequenzen verschoben und spiegelt damit die erhöhte π-Acidität des Tetrafluorpyridinyl-Derivats **(VIII)** wider.

Abstract

In the context of this research program the synthesis of C_2-symmetrical, π-acidic phosphane ligands was investigated. Initial experiments involved reacting a chiral diiodine derivative (**II**) with the functional dicyanophosphanide ion, $P(CN)_2^-$, to generate a functional ligand system. Subsequent experiments involved systematic variation of the substituents attached to the phosphorus atom; of particular interest was the influence of electron withdrawing groups on the phosphorus atoms. By reaction of **(II)** with $[Na(18\text{-crown-6})]P(CN)_2$ an iodo-phosphoranide is formed which can be converted into the corresponding phosphonite derivatives **(IV)** and **(V)** by reaction with methanol and phenol. With compound **(V)** a functional phosphane derivative was successfully synthesized, from which additional substitution reactions could be performed. Reaction of **(V)** with C_6F_5MgBr leads to a new π-acidic phosphane ligand **(VI)** which was isolated and fully characterized. It was additionally found that formation of a biphenyl derivative, caused by a nucleophilic attack of a C_6F_5 group on the *para* fluorine atom of **(VI),** could be minimized by optimizing the reaction conditions. One possible method used to prevent this side reaction, is the substitution of the *para* CF unit by a nitrogen atom. Reaction of **(V)** with C_5NF_4MgBr yielded a further ligand **(VIII)**, which could also be completely characterized.



(II)

X =	OMe	**(IV)**
	OPh	**(V)**
	C_6F_5	**(VI)**
	C_5NF_4	**(VIII)**

In order to study the electronic properties of the synthesized ligands (L = **(IV)**, **(V)**, **(VI)**, **(VIII)**, **(IX)**), the corresponding tetracarbonyl molybdenum complexes $[Mo(CO)_4L]$ as well as the iron complexes $[LFeCpCO][BF_4]$ and $[L\{FeCp(CO)_2\}_2][BF_4]_2$ were prepared and investigated by vibrational spectroscopy. Quantum chemical calculations indicated the increasing electron withdrawing capacity of the perfluoroaryl group on successive substitution of CF units by isolobal nitrogen atoms. Theoretical assumptions about this trend were confirmed on the basis of the infrared CO valence modes of the synthesized molybdenum and iron carbonyl complexes. In both cases the highest CO valence modes of the complexes with ligand **(VIII)** are shifted to higher frequencies in comparison to the corresponding complexes with ligand **(VI)** and **(V)**. This effect reflects the raised π-acidity of the tetrafluoropyridinyl derivative **(VIII)**.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt habe, die benutzen Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss das Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.
Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt.
Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Priv.-Doz. Dr. Berthold Hoge betreut worden.

Patricia Panne

Teilpublikationen:

P. Panne, D. Naumann und B. Hoge, *J. Fluorine Chem.*, **112** (2001) 283.
B. Hoge, C. Thösen, P. Panne, T. Herrmann und I. Pantenburg, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **117** (2002) 1457.
B. Hoge, C. Thösen, T. Herrmann, P. Panne und I. Pantenburg, *J. Fluorine Chem.*, **125** (2004) 831.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Panne
Vorname:	Patricia
Geburtsdatum:	01.06.1977
Geburtsort:	Castrop-Rauxel
Anschrift:	Stüttgerhofweg 15/308, 50858 Köln
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schule:

08/1983 bis 07/1987	Grundschule Reutlingen, Hohbuch
08/1987 bis 06/1996	Friedrich-List-Gymnasium, Reutlingen

Studium:

10/1996	Diplomstudium Chemie an der Universität zu Köln
02/1999	Diplom-Chemiker Vorprüfung
12/2000	mündliche Diplom-Chemiker Hauptprüfung
01/2001 bis 07/2001	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. D. Naumann

Promotion:

10/2001	Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln
04/2002 bis 03/2004	Chemiefond-Stipendium für Doktoranden des Verbandes der Chemischen Industrie
seit 04/2004	Anstellung als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln