

Die fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung

– Ein neuer Zugang zu funktionalisierten Phosphanen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte Dissertation
(D 386)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Andreas Reis
aus Neustadt

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. Werner Thiel
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 18.12.2008

Kaiserslautern 2008

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern am 04.12.2008 als
Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Trommer

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. S. Ernst

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. R. Thiel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Sitzmann

Die folgende Arbeit wurde am Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis von Prof. Dr. Werner R. Thiel in der Zeit von November 2005 bis November 2008 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Werner R. Thiel danke ich für die gute Betreuung, die vielfältigen Anregungen und große Diskussionsbereitschaft. Insbesondere muss ich Ihm jedoch für das Vertrauen in meine Arbeit danken, welches sich in einem großen Maß an Freiheit bezüglich der Forschung zeigte.

Gewidmet jener kleinen Gruppe
an Menschen
an denen mein Herz hängt.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
Ar	Aryl
ber.	berechnete Werte
bs	breites Singulett
Chpg	Cabot high purity grade
δ	chemische Verschiebung in ppm
d	Dublett
d. h.	das heißt
DABCO	Diazabicyclo[2.2.2]octan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMFDMA	<i>N,N</i> -Dimethylformamiddimethylacetal
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	Bis(diphenylphosphino)ethan
EA	Elementaranalyse
eq.	Äquivalente
Et	Ethyl
Ether	Diethylether
GCMS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
gef.	gefundene Werte
h	Stunde
HMPTA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
Hz	Hertz
m	Multiplett
M	Molmasse
Me	Methyl
min	Minuten
mmol	millimol
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
nJ	Kopplungskonstante über <i>n</i> Bindungen in Hertz
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidon (1-Methyl-2-pyrrolidon)
NMR	Nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanzspektroskopie)
ÖPV	Ölpumpenvakuum
Pd ₂ (dba) ₃	Dipalladiumtribenzylidenaceton
Ph	Phenyl
ppm	parts per million

R	organischer Rest
RSA	Röntgenstrukturanalyse
s	Singulett
s. u.	siehe unten
t	Triplett
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl-
TPPTS	Triphenylphosphantrisulfonat
u. a.	unter anderem
v. a.	vor allem

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
1.1 Phosphane.....	1
1.2 Phosphansynthese unter Einsatz von Grignardreagenzien.....	2
1.3 Phosphansynthese unter Einsatz von Alkaliphosphiden	3
1.4 Phosphansynthese im superbasischen Milieu.....	4
1.5 Phosphansynthese unter Palladiumkatalyse	5
1.6 Phosphansynthese unter Nickelkatalyse.....	7
2 Zielsetzung und Motivation.....	9
3 Ergebnisse und Diskussion	10
3.1 Darstellung von Derivaten des 3-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)-1-phenylprop-2-enons.....	11
3.2 Darstellung von Pyrazolen mit Hydrazin.....	15
3.3 Allylierung von Pyrazolen.....	18
3.4 Darstellung von 1-Phenylpyrazolen durch Umsetzung von Phenylhydrazin.....	20
3.5 Phosphor-Aryl-Kupplungen mit Grignardreagenzien.....	22
3.5.1 Tris[2-(2-methyl-1,3-dioxalanyl)phenyl]phosphan (16o) und Tris[3-(2-methyl-1,3-dioxalanyl)phenyl]phosphan (16m)	23
3.5.2 Diphenyl[3-(pyrazol-3-yl)phenyl]phosphan (10m) und Diphenyl[4-(pyrazol-3-yl)phenyl]phosphan (10p)	24
3.5.3 [2-(1-Allylpyrazol-3-yl)phenyl]diphenylphosphan (17o) und [3-(1-Allylpyrazol-3-yl)phenyl]diphenylphosphan (17m).....	25
3.5.4 Diphenyl[4-(1-phenylpyrazol-3-yl)phenyl]phosphan (18p).....	26
3.6 Darstellung von trimethylsilylierten Phosphanen.....	27
3.6.1 Diphenyltrimethylsilylphosphan (19).....	27
3.6.2 Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (21).....	28
3.6.3 Tris(trimethylsilyl)phosphan (22).....	30
3.6.4 Zusammenfassung.....	31
3.7 Phosphor-Aryl-Kupplungen durch Palladiumkatalyse.....	31
3.7.1 Palladium auf Aktivkohle unter Mikrowellenbeheizung.....	31
3.7.2 Phosphor-Aryl-Kupplung mit Dipalladiumtris(dibenzylidenaceton).....	32
3.7.3 Aryl-Aryl-Austausch mit Dipalladiumtris(dibenzylidenaceton).....	33
3.8 Darstellung von Aryltriflaten mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid.....	34
3.9 Phosphor-Aryl-Kupplungen mit (dppe)NiCl ₂	34
3.9.1 (2-Acetylphenyl)diphenylphosphan (29o).....	35
3.9.2 Di(2-acetylphenyl)phenylphosphan (30o).....	36
3.9.3 Tris(2-acetylphenyl)phosphan (23o).....	36
3.9.4 Diphenyl[2-(pyrazol-3-yl)phenyl]phosphan (10o)	37

3.9.5 (4-Nitrophenyl)diphenylphosphan (31p).....	38
3.9.6 Triphenylphosphan (32).....	38
3.10 Phosphor-Aryl-Kupplungen mit Alkaliphosphiden.....	39
3.11 Darstellung von Sulfonsäurechloriden mit Chlorsulfonsäure.....	40
3.12 Veresterung von Arylcarbonsäuren und -sulfonsäuren.....	42
3.13 Darstellung von Sulfonsäureamiden	43
3.14 Phosphor-Aryl-Kupplungen durch Fluoridkatalyse.....	45
3.14.1 Allgemeines.....	46
3.14.2 Reaktanden - silylierte Phosphane.....	46
3.14.3 Reaktanden - Fluoroaryle.....	47
3.14.4 Lösungsmittel.....	47
3.14.5 Katalysator.....	48
3.14.6 Optimierung von Lösungsmittel und Katalysator.....	49
3.14.7 Reaktionstemperatur.....	49
3.14.8 Reaktionsdauer.....	49
3.14.9 Handling.....	50
3.14.10 Zusammenfassung der Vorteile des Verfahrens.....	50
3.14.11 Reaktionen mit Diphenyltrimethylsilylphosphan (19).....	51
3.14.12 Reaktionen mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (21).....	104
3.14.13 Reaktionen mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (22).....	108
3.14.14 Ausblick.....	116
3.15 Phosphor-Aryl-Kupplung von Fluorarylen mit silylierten Phosphanen ohne Initiator.....	117
3.16 Phosphor-Aryl-Kupplung mit <i>in-situ</i> generierten Phospiden.....	120
3.17 Phosphor-Alkyl-Kupplung von silylierten Phosphanen mit Halogenalkylen.....	122
3.18 Wasserfreie Esterspaltung.....	123
3.19 Spaltung von Sulfonsäureamiden.....	126
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	127
5 Experimenteller Teil.....	131
5.1 verwendete Gerätschaften und Chemikalien.....	131
5.1.1 Analytik.....	131
5.1.2 Reagenzien und Lösungsmittel.....	132
5.2 Synthesevorschriften.....	134
5.2.1 Darstellung von Derivaten des 3-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)-1-phenylprop-2-enons.....	134
5.2.2 Darstellung von Pyrazolen mit Hydrazin.....	139
5.2.3 Allylierung von Pyrazolen.....	143
5.2.4 Darstellung von 1-Phenylpyrazolen durch Umsetzung mit Phenylhydrazin.....	149
5.2.5 Phosphor-Aryl-Kupplungen mit Grignardreagenzien.....	152
5.2.6 Darstellung von trimethylsilylierten Phosphanen.....	153

5.2.7 Phosphor-Aryl-Kupplungen durch Palladiumkatalyse.....	157
5.2.8 Darstellung von Aryltriflaten mittels Trifluormethansulfonsäureanhydrid.....	159
5.2.9 Phosphor-Aryl-Kupplungen mit (dppe)NiCl ₂	161
5.2.10 Phosphor-Aryl-Kupplungen mit Alkaliphosphiden.....	164
5.2.11 Darstellung von Sulfonsäurechloriden mit Chlorsulfonsäure.....	165
5.2.12 Veresterung von Arylcarbonsäuren und -sulfonsäuren.....	167
5.2.13 Darstellung von Sulfonsäureamiden.....	168
5.2.14 Phosphor-Aryl-Kupplungen durch Fluoridkatalyse.....	171
5.2.15 Phosphor-Aryl-Kupplung von Fluorarylen mit silylierten Phosphanen ohne Initiator.....	193
5.2.16 Phosphor-Aryl-Kupplung mit <i>in-situ</i> generierten Phosphiden.....	194
5.2.17 Phosphor-Alkyl-Kupplung von silylierten Phosphanen mit Halogenalkylen.....	194
5.2.18 wasserfreie Esterspaltung.....	194
5.2.19 Spaltung von Sulfonsäureamiden.....	196
5.2.20 Eduktsynthesen nach Standardmethoden der organischen und anorganischen Chemie	198
6 Literaturverzeichnis.....	202
7 Anhang.....	214
7.1 Kristallstrukturanalysen	214
7.1.1 Kristallstrukturanalyse von Tris([3-(N,N-dimethylamino)prop-2-enonyl]phenyl)-phosphanoxid (5m).....	214
7.1.2 Kristallstrukturanalyse von 3-(4-Fluorphenyl)pyrazol (7p).....	216
7.1.3 Kristallstrukturanalyse von 4-Fluorbenzol-1,3-disulfonsäurechlorid (34).....	217
7.1.4 Kristallstrukturanalyse von 4-(Diphenylphosphino)benzoesäure (45p)	218
7.1.5 Kristallstrukturanalyse von (2-Cyanophenyl)diphenylphosphan (57o).....	220
7.2 Spektren.....	221
7.2.1 Phosphor-Aryl-Kupplungen mit (dppe)NiCl ₂	221
7.2.2 Phosphor-Aryl-Kupplungen durch Fluoridkatalyse.....	225
7.2.3 Phosphor-Aryl-Kupplung von Fluorarylen mit silylierten Phosphanen ohne Initiator.....	252
7.2.4 Phosphor-Aryl-Kupplung mit <i>in-situ</i> generierten Phosphiden.....	253
7.2.5 wasserfreie Esterspaltung.....	253
Danksagung.....	256
Curriculum Vitae.....	257

1 Einleitung

1.1 Phosphane

Der Einsatz von Katalysatoren ist in der heutigen Chemie, besonders in technischen Verfahren, unverzichtbar. Einerseits werden an die bestehenden Verfahren immer höhere Anforderungen gestellt. So fordern Ökonomie und *green chemistry* das Einsparen von Energie durch niedrigere Reaktionstemperaturen und die Vermeidung von Abfällen durch möglichst quantitative Umsetzungen. Andererseits werden ständig neue Substanztypen benötigt, beispielsweise für Medikamente, deren Herstellung oft nur unter der Verwendung von Katalysatoren sinnvoll durchgeführt werden kann. Prinzipiell unterschieden wird in diesem Zusammenhang zwischen homogenen und heterogenen Katalysatoren, je nachdem, ob sich der Katalysator in der gleichen oder einer anderen Phase wie die umzusetzenden Substrate befindet. Heterogene Katalysatoren bestehen meist aus katalytisch aktiven Metallen, die auf einer Feststoffoberfläche immobilisiert sind. Neben der Vergrößerung der Oberfläche und damit der Reaktivität wird eventuell erst durch Erzeugung feiner Metallpartikel katalytische Aktivität hervorgerufen. Bei homogenen Katalysatoren werden entweder katalytisch aktive Stoffe wie Protonen, organische Moleküle oder ein katalytisch aktives Metall in Form eines Komplexes eingesetzt. Die Metallkomplexe bieten den Vorteil, dass durch Variationen der Liganden Katalysatoren für bestehende Verfahren optimiert und für neue Synthesen einsetzbar werden können.

Eine Klasse wichtiger Liganden^[1], die sich infolge der beständiger Forschung weiterentwickelt hat, sind alkylierte oder arylierte Derivate des Phosphans (PH₃). Der einfachste und stabilste Vertreter Triphenylphosphan, bietet gute σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften und findet breiten Einsatz. Inzwischen existiert eine Vielzahl verschieden funktionalisierter Phosphanliganden, die unter anderem chirale Induktionen und mehrfache Bindungen zu einem oder mehreren Metallzentren erlauben. Hierbei ist der Einsatz der Phosphanliganden meist nicht auf wenige spezielle Reaktionen beschränkt. Die Einsatzbandbreite umfasst die Hydroformylierung^[2], Hydrierung^[3], Hydrocyanierung^[4], Kreuzkupplung^[5], C-C-Kupplung^[6], C-H-Kupplung^[7], Hydrosilylierung^[8], Diels-Alder-Reaktion^[9], Heck-Reaktion^[10], Polymerisierungen^[11] und den SHOP-Prozess^[11], wobei als Metallzentren die Übergangsmetalle Rhodium^[12], Ruthenium^[13], Palladium^[14], Nickel^[15], Platin^[16] und Kupfer^[17] eingesetzt werden.

Die Optimierungsmöglichkeiten bei den Phosphanen sind vielfältig. So erwies es sich beispielsweise als sehr vorteilhaft *P,N*-Chelatliganden einzusetzen^[18]. Das Phosphoratom bindet fest an das Metallzentrum, während das Stickstoffatom eine reversible Bindung eingeht^[19]. Dadurch werden dissoziative Katalysemechanismen erleichtert. Geringe Veränderungen bei Sterik oder Elektronik

des Phosphans können große Effekte bei der Katalyse hervorrufen^[20]. Besonderes Augenmerk im Bereich der Selektivität liegt hingegen auf den Möglichkeiten der asymmetrischen Katalyse^[21]. So ermöglicht die Verwendung chiraler Liganden wie BINAP, BICAP und anderer Biaryle die Synthese chiraler Verbindungen aus achiralen Edukten.

Neben den katalytischen (chemischen) Eigenschaften werden auch physikalische Eigenschaften der Komplexe, wie die Löslichkeit, durch die Phosphanliganden gesteuert. Während Triphenylphosphan die Löslichkeit von Katalysatoren in organischen Lösungsmitteln vermittelt, wuchs das Interesse an wasserlöslichen Phosphanliganden mit den von E. G. Kuntz^[22] entwickelten sulfonierten Phosphanen. Die Sulfonsäuregruppe bewirkt eine drastische Erhöhung der Wasserlöslichkeit^[23], wobei TPPTS ein sehr bekanntes und technisch wichtiges Beispiel darstellt. Solche Phosphate ermöglichen den Einsatz von Katalysatoren in Zweiphasensystemen und damit die einfache Abtrennung und Rückgewinnung des Katalysators^[24].

Während Eigenschaften wie Wasserlöslichkeit gut vorhersehbar sind, können die Effekte veränderter elektronischer oder sterischer Eigenschaften nur bedingt vorhergesagt werden. Es ist daher vorteilhaft ein breites Spektrum an Phosphanliganden zur Verfügung zu haben, so dass eine Beobachtung dieser Effekte in Form kleiner Veränderungen erfolgen kann. Ideal ist ein Baukastensystem, das die Synthese eines breiten Spektrums an Phosphanen möglich macht. Zwar erlauben die bekannten Syntheseverfahren den Zugang zu einer Vielzahl an Phosphanen, doch besitzt jede Methode ihre Vor- und Nachteile.

1.2 Phosphansynthese unter Einsatz von Grignardreagenzien

Eine Möglichkeit der Phosphor-Aryl-Kupplung besteht im Einsatz metallierter Aryle. Neben Alkalimetallverbindungen^[25], werden insbesondere Grignardreagenzien genutzt. Grignardverbindungen werden durch *in-situ* Direktsynthese aus Arylhalogeniden und Magnesium gewonnen. Bei Umsetzung mit Phosphorhalogeniden bildet sich die Phosphor-Aryl-Bindung unter Freisetzung von Magnesiumhalogenid.

Während simple Alkylhalogenide einfach zu metallorganischen Verbindungen umgesetzt werden können, ist das Starten der Metallierung einiger Arylhalogenide jedoch schwierig und erfordert verschiedene Tricks^[26]. So wird beispielsweise die Oberfläche von Magnesium durch mechanische Einwirkung oder durch Zusatz von Iod oder Dibrommethan aktiviert. Als Lösungsmittel für die Grignardierung werden meist Ether wie THF eingesetzt^[27].

Ein Vorteil dieser Syntheseroute besteht in der guten Zugänglichkeit der Edukte, die entweder einfach herzustellen oder kommerziell erhältlich sind. Die mehrfache Substitution an einem Phosphorzentrum ist wenig problematisch, da im Gegensatz zur Metallierung von Phosphan (PH_3)

kein Atom mehrfach metalliert werden muss. Es erfolgen lediglich mehrere Angriffe einfach metallierter Kohlenstoffgruppen.

Wegen der hohen Reaktivität der Magnesiumorganyle müssen die Halogenaryle und die Phosphorhalogenide basenstabil sein. Carbonylgruppen werden beispielsweise nicht toleriert und müssen geschützt werden. Auch erweist sich die Umsetzung kleiner Substanzmengen oft schwierig. Die Metallierung der in den Untersuchungen üblichen mmol Ansätze ist teilweise nur schwer zu starten.

1.3 Phosphansynthese unter Einsatz von Alkaliphosphiden

Besser für die Umsetzung geringer Substanzmengen geeignet sind die Alkylphosphide^[28]. Deren Herstellung aus wasserstofftragenden Phosphorverbindungen ist auf verschiedenen Wegen möglich. Sei es durch die Direktsynthese mit Alkalimetallen, beispielsweise bei der Reaktion von Natrium mit Phosphan in flüssigem Ammoniak zur Herstellung von NaPH_2 ^[29] oder von Kalium mit Diphenylphosphan in dme ^[30], oder durch die Metallierung mittels $n\text{-BuLi}$ ^[31]. Durch die Reaktion mit Arylhalogeniden wird die Phosphor-Aryl-Bindung unter Freisetzung von Alkalihalogeniden gebildet. Teilweise ist eine selektive Metallierung auch in Gegenwart weiterer deprotonierbarer Gruppen neben dem Phosphoratom möglich. So wird beispielsweise von einer selektiven Deprotonierung bei Molekülen mit Phosphino- und Aminogruppen berichtet, wobei der Ort der Deprotonierung durch die Wahl der Base bestimmt wird. Wird eine Base wie $n\text{-BuLi}$ verwendet, so erfolgt die Metallierung am Phosphor. Der Einsatz einer schwächeren Base wie Triethylamin hingegen deprotoniert selektiv die Aminogruppe^[32].

Wie bei metallierten Arylen können auch hier nur basenstabile Reaktanden eingesetzt werden und einige funktionelle Gruppen, wie die Carbonylgruppe, werden nicht toleriert. Zusätzlich ist eine mehrfache Substitution nur schrittweise möglich, da sonst mehrere negative Ladungen am Phosphoratom lokalisiert wären. Dies beschränkt die Arylgruppen auf Verbindungen, die auch unter den Bedingungen der Metallierung nicht angegriffen werden. Eine Isolierung der Phosphide ist zwar möglich, doch sie sind extrem empfindlich gegenüber Wasser und erfordern eine sehr sorgfältige Handhabung.

1.4 Phosphansynthese im superbasischen Milieu

Alternativ zur Herstellung der Alkylphosphide im Vorfeld der Phosphor-Aryl-Kupplung können diese auch *in-situ* generiert werden. Grundlage für diese Synthese ist die im Vergleich zu Wasser deutlich höhere Acidität von primären und sekundären Phosphanen in DMSO/Wasser- und DMF/Wasser-Systemen. Das Arbeiten unter alkalischen Bedingungen bewirkt daher die bevorzugte Deprotonierung der Phosphane unter Bildung von Phosphidionen^[33]. Diese greifen in einer nucleophilen Substitutionsreaktion Fluoraryle an. Derartige Umsetzungen wurden auch in Fällen beobachtet, bei denen palladiumkatalysierte Kupplungen untersucht wurden, jedoch nach Zugabe der Base auch ohne Palladiumkatalysator die Arylierung erfolgte. Es wurden dabei unter analogen Reaktionsbedingungen ohne Katalysator nur geringfügig niedrigere Ausbeuten erzielt^[34]. Als Lösungsmittel dienen DMSO, DMF oder dme und zur Deprotonierung werden als Basen KOH, Kaliumcarbonat oder KO^tBu eingesetzt^[35].

Da es sich um eine nucleophile aromatische Substitution handelt, werden mit hoher Selektivität Fluoraryle umgesetzt, während z. B. bei Einsatz von Bromarylen nur geringe Mengen nicht vollständig umgesetzter Produkte erhalten werden^[36]. Eine Vielzahl funktioneller Gruppen wird toleriert, was beispielsweise die Herstellung wasserlöslicher Phosphane wie TPPTS ermöglicht^[37], ein Schutz der Sulfonsäuregruppe ist nicht erforderlich. Eine weitere Vereinfachung resultiert aus der *in-situ* Generierung der Phosphidionen. Die Phosphorverbindung wird deprotoniert, reagiert mit dem Arylhalogenid und kann erneut durch die zugesetzte Base deprotoniert werden. Die Reaktion ist somit nicht auf einfache Substitutionen beschränkt^[38]. Durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Aryle kann zudem eine unvollständige Arylierung erreicht werden, um durch den folgenden Zusatz sterisch wenig anspruchsvoller Fluoraryle gemischt substituierte Phosphane zu erhalten^[39]. Auch mehrfach fluorierte Aryle können eingesetzt werden, wobei beispielsweise mit 2,2'-Difluor-1,1'-biarylen chelatisierende Diphosphane erhalten werden^[40]. Zudem wird, verglichen mit den Reaktionen unter Einsatz von Alkaliphosphiden, eine geringere Neigung zu Nebenreaktionen beobachtet^[41]. Neben der Phosphor-Aryl-Kupplung können auch Additionen an Olefine^[42] oder Substitutionen an Chloralkylen durchgeführt werden^[43].

Ein Nachteil ist die Arbeit im aggressiven superbasischen Milieu, was die Bandbreite der Edukte einschränkt. Ebenso sind wasserempfindliche Verbindungen nicht einsetzbar, da bei der Deprotonierung der Phosphorverbindung Wasser entsteht. Die Verringerung der Lösungsmittelmenge ist nur begrenzt möglich, da zunächst die zur Erzeugung der Phosphidionen benötigte Base und später das korrespondierende Fluoridsalz vorliegt. Der größte Nachteil liegt jedoch in den eingesetzten Phosphanen. Insbesondere Phosphan (PH₃) ist als sehr giftiges Gas nur schlecht zu handhaben, wobei das Arbeiten mit den gesättigten Lösungen ein stöchiometrisches Arbeiten erschwert, große Lösungsmittelmengen erforderlich werden und eine potentielle Gefahrenquelle

entsteht. Selbst geringe Mengen an Phosphan verursachen bei Applikation über einen längeren Zeitraum gesundheitliche Beeinträchtigungen.

1.5 Phosphansynthese unter Palladiumkatalyse

Alternativ zu metallierten Verbindungen kann die Phosphor-Aryl-Bindung auch katalytisch geknüpft werden, wobei insbesondere die Palladiumkatalyse eingesetzt wird. In Analogie zur Heck-Reaktion erfolgt eine Kreuzkupplung von Phosphanderivaten und Arylhalogeniden oder Aryltriflaten. Die besten Ergebnisse erzielen hierbei Aryliodide. Als Katalysatoren werden $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ oder $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ eingesetzt, wobei $\text{Pd}(\text{II})$ -Komplexe zunächst reduziert werden müssen, da die $\text{Pd}(0)$ -Verbindung die katalytisch aktive Spezies ist. Um den Katalysator nach einem Katalysezyklus wieder zu regenerieren muss der entstandene Halogenwasserstoff entfernt werden. Hierzu werden Hilfsbasen wie Kaliumacetat, Triethylamin, Tributylamin oder Natriumhydroxid eingesetzt^[44]. Als Phosphorquelle sind verschiedene Phosphorverbindungen einsetzbar, wobei meist oxidierte Phosphane ($\text{HP}(\text{O})\text{R}_2$ oder $\text{HP}(\text{O})(\text{OR})_2$) genutzt werden. In Abb. 1 ist der von Stille vorgeschlagene Katalysezyklus dargestellt. Im ersten Schritt der Reaktion erfolgt eine oxidative Addition des Arylbromids an den Palladiumkatalysator unter Spaltung der Aryl-Halogen-Bindung. Am Phosphanoxid wird das Wasserstoffatom unter Ausbildung des arylierten Phosphans gegen die palladiumgebundene Arylgruppe ausgetauscht. Zuletzt wird der Katalysator durch die Base regeneriert, die den Bromwasserstoff bindet.

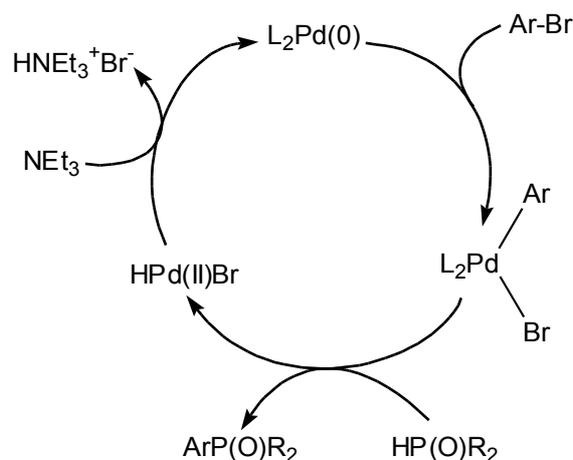


Abb. 1: Reaktionsmechanismus der palladiumkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung^[45].

Mit diesen Reaktionen ist ein breites Spektrum an Edukten einsetzbar, wobei auch wasserlösliche Phosphane zugänglich sind^[46]. Nachteilig sind die hohen Kosten des Katalysators, sowie die

Notwendigkeit einer folgenden Reduktion, da meist nicht die Phosphanoxide die Zielverbindungen sind^[47]. Auch der alternative Einsatz von borangeschützten anstelle der oxidierten Phosphane^[48] macht eine nachträgliche Entschützung notwendig. Zudem wird beispielsweise eine Aminogruppe nicht toleriert^[49].

Eine direkte Gewinnung der Phosphane ist bei der Verwendung von silylierten Phosphanen möglich^[50], wobei auch auf eine separate Aktivierung des Katalysators verzichtet werden kann (Abb. 2). Unter Freisetzung von Chlortrimethylsilan werden zunächst zwei Diphenylphosphideinheiten am Palladium gebunden, bevor eine reduktive Eliminierung von Bis(diphenylphosphan) erfolgt. An den aktivierten Katalysator wird das Arylhalogenid oxidativ addiert. Unter Freisetzung von Halogen-trimethylsilan wird das Halogenatom am Palladium gegen Diphenylphosphid ausgetauscht. Durch die reduktive Eliminierung des arylierten Phosphans bildet sich wieder der aktivierte Katalysatorkomplex^[51].

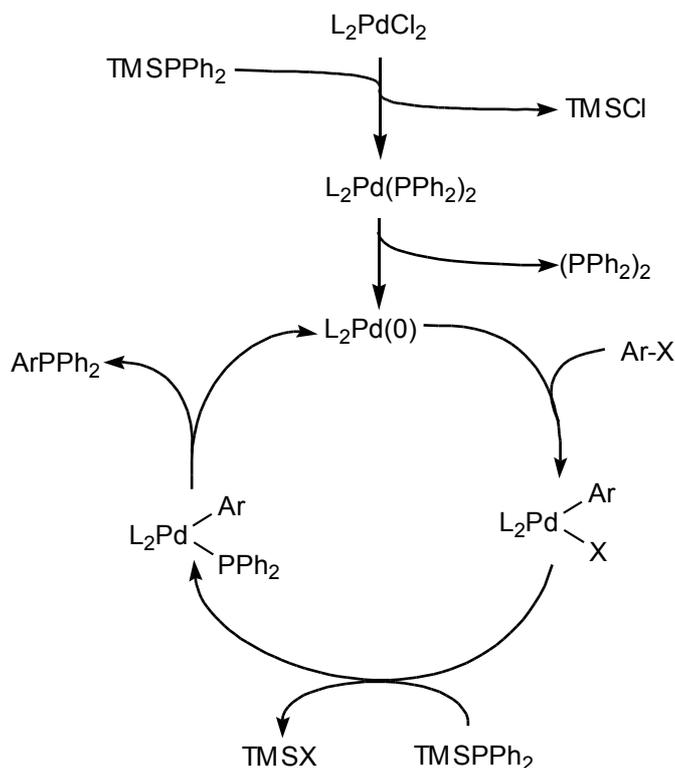


Abb. 2: Reaktionsmechanismus der palladiumkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung mit silylierten Phosphanen^[52].

Die Nachteile dieser Methode bestehen in ihrer Beschränkung auf Aryliodide und der mangelnden Tolerierung von Aldehydgruppen^[53]. Eine ansonsten unerwünschte Nebenreaktion scheint eine weitere Zugangsmöglichkeit zu den Phosphanen zu ermöglichen. Berichtete Stille lediglich von einem Phenyl-Methyl-Austausch^[54], beinhalteten Publikationen von Kwong und Chan aus dem Jahr 2000 einen bis dato unbekanntem Aryl-Aryl-Austausch bei an Palladium gebundenen Phosphanen.

Hierbei soll der in Abb. 3 dargestellte Katalysezyklus durchlaufen werden. Zunächst reagiert der Katalysator mit einem Aryltriflat unter Bildung eines kationischen Komplexes, der durch Insertion eines Triphenylphosphanmoleküls, gefolgt von einer Phosphor-Phenyl-Bindungsspaltung die gesuchte Verbindung bildet. Unter Koordination weiterer Triphenylphosphanmoleküle wird das Produkt abgespalten^[55].

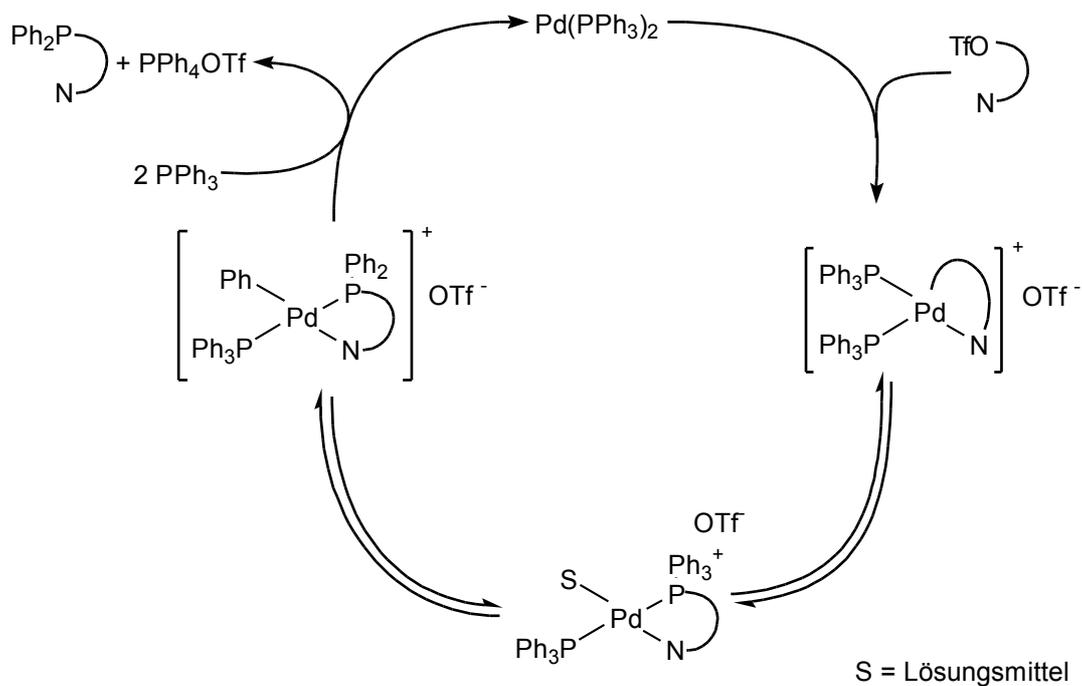


Abb. 3: Reaktionsmechanismus des palladiumkatalysierten Arylaustauschs^[56].

Der Nachteil dieser Methode besteht in dem nur partiellen Austausch der Arylringe.

1.6 Phosphansynthese unter Nickelkatalyse

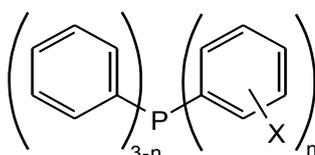
Wie Palladium weist Nickel d^8 -Konfiguration auf und besitzt ähnliche Einsatzmöglichkeiten in der Katalyse. Unterschiede finden sich in der Koordinationsgeometrie, doch können beide Metalle für die Phosphor-Aryl-Kreuzkupplung eingesetzt werden. Während bei der palladiumkatalysierten Reaktion bevorzugt Iodaryle eingesetzt werden, werden bei den nickelkatalysierten Kupplungen meist Triflate genutzt^[57], jedoch sind auch Chloride oder Bromide als Edukte möglich. Alternativ zu einer Reaktion bei klassisch erhöhter Temperatur kann die Reaktion auch unter Mikrowellenstrahlung durchgeführt werden^[58].

Die Katalysezyklen beider Metalle ähneln sich stark. Wie $Pd(0)$ ist auch $Ni(0)$ die katalytisch aktive Spezies. Die Regenerierung des Katalysator nach der Kupplung erfordert auch hier den Zusatz

einer Hilfsbase, die beispielsweise die Trifluormethansulfonsäure aufnimmt. Neben der in Abb. 2 dargestellten Aktivierung des Katalysators durch die Phosphorverbindung, kann eine Reduktion mit Hilfe von Zink erfolgen^[69]. Ein weiterer Vorteil des Einsatzes von Zink ist die Möglichkeit Phosphorhalogenide als Phosphorquelle einzusetzen^[60]. Im Vergleich zu Palladium hat Nickel zudem den Vorteil, dass es weniger leicht durch Phosphane wie BINAP vergiftet werden kann^[61]. Neben Arylverbindungen können auch Benzyl- und Vinylhalogenide bzw. -triflate umgesetzt werden^[62]. Ein Nachteil gegenüber dem Einsatz von Alkaliverbindungen ist die stärkere Limitierung bezüglich der sterischen Anforderungen. In Grenzfällen wurden erfolgreiche Reaktionen bei der Verwendung von Lithiumarylen berichtet, während unter Nickelkatalyse das Edukt zurückgewonnen wurde^[63].

2 Zielsetzung und Motivation

Ziel der Arbeiten war es, neue Zugangsmöglichkeiten zu dreifach arylierten Phosphanen zu erschließen. Basierend auf der im Arbeitskreis genutzten Phosphor-Aryl-Kupplung durch Grignardreagenzien sollte das bislang genutzte Eduktspektrum erweitert werden und eine direkte Synthese der gesuchten Liganden erfolgen, wobei Phosphane der in Abb. 4 dargestellten Struktur hergestellt werden sollten.



X = funktionelle Gruppe, beispielsweise Pyrazol-3-yl oder Pyrimid-4-yl
n = 1-3

Abb. 4: allgemeine Formel der Zielverbindungen.

Von besonderem Interesse waren in *ortho*-Position mit stickstoffhaltigen Heterocyclen substituierte Verbindungen, die als Vorstufen für die Synthese von *P,N*-Chelatliganden dienen. Darüber hinaus sollten neue Synthesewege für weitere Phosphane erschlossen werden, die mit Grignard-Reaktionen nicht oder nur mit Hilfe von Schutzgruppentechniken umgesetzt werden können. So kann eine Carbonylgruppe weiter zur 3-(*N,N*-Dimethylamino)prop-2-enonylgruppe (siehe **3.1**) und folgend zu verschiedenen Heterocyclen (siehe **3.2** und **3.15.11.7**) umgesetzt werden. Auch Cyanogruppen bieten vielfältige Möglichkeiten zur Derivatisierung, während Amino- und Carboxylgruppen an die Oberfläche heterogener Trägermaterialien angebunden werden können^[64]. Durch den Einbau von Sulfonsäuregruppen wird die Wasserlöslichkeit von Phosphanen stark erhöht. Dies sind nur einige Beispiele für technisch interessante Variationen des Triphenylphosphans.

Sofern möglich, sollte ein Baukastensystem aufgebaut werden, das die Synthese der gewünschten Phosphane über wenige Zwischenschritte erlaubt. Um eine möglichst große Anzahl an Reaktanden umsetzen zu können, muss die verwendete Synthese entweder viele funktionelle Gruppen tolerieren oder eine Systematik an Schutzgruppen erstellt werden. Zusätzliche Ziele waren kurze Reaktionszeiten, hohe Ausbeuten, geringe Lösungsmittelmengen und geringe Kosten für Reaktanden und Katalysatoren.

D. h. vielversprechende Verfahren sollten optimiert werden. Die optimierte Synthese sollte den Aufbau einer Substanzbibliothek ermöglichen, die gezielte Variationen der Eigenschaften von Komplexen ermöglicht und damit den einfachen Zugang zu maßgeschneiderten technisch interessanten Katalysatoren eröffnet.

3 Ergebnisse und Diskussion

Triphenylphosphan nimmt einen festen Platz als Ligand ein. Um den höher werdenden Anforderungen an Liganden gerecht zu werden und insbesondere maßgeschneiderte Katalysatoren zu erhalten, wurde eine Vielzahl von Derivaten des Triphenylphosphans erforscht. Beispiele hierfür sind Verbindungen mit Sulfonsäuregruppen zur Beeinflussung der Wasserlöslichkeit, mit elektropositiven oder -negativen Gruppen zur Variation der elektronischen Bedingungen am Metallzentrum oder weiteren Koordinationsstellen zum Aufbau von Chelatkomplexen^[65].

Auf dem Feld der Chelatliganden wurden neben Liganden mit sehr ähnlichen bis identischen Bindungsstellen für das Metall auch Chelatliganden mit sehr unterschiedlichen Bindungsstellen entwickelt. Durch deutliche Unterschiede in den Donoreigenschaften können hemilabile Liganden realisiert werden, die sehr starke und sehr schwache Donoren aufweisen. So wird eine vollständige Dissoziation des Liganden verhindert und gleichzeitig die Möglichkeit der Öffnung einer Koordinationsstelle am Metallzentrum für die Katalyse geboten.

Hierfür bieten sich u. a. *P,N*-Liganden an, deren *N*-Funktionalität durch einen stickstoffhaltigen aromatischen Heterozyklus hervorgerufen wird. Solche Heterozyklen können hinsichtlich ihrer Molekülstruktur leicht modifiziert werden und das π -System überträgt die elektronischen Effekte von Substituenten auch über größere Entfernungen auf das Donorzentrum. Dies ermöglicht die gezielte Veränderung der elektronischen Eigenschaften, ohne dass unterschiedlich starke sterische Auswirkungen eine Einschätzung der Ligandeigenschaften erschweren. Auf diese Weise kann ein Baukastensystem an Liganden aufgebaut werden, das einen einfachen Zugang zu maßgeschneiderten Katalysatoren bietet.

Derivate des Triphenylphosphans können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. So kann Triphenylphosphan funktionalisiert oder unvollständig arylierte Phosphane können mit funktionalisierten Arylen gekuppelt werden. Bei letzterer Syntheseroute wird unterschieden, ob am Phosphor eine negative oder positive Ladung lokalisiert ist (Abb.5).

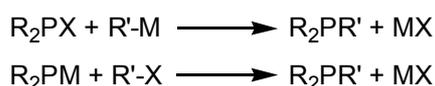


Abb. 5: Syntheschema der Phosphane.

Ein Beispiel für die Substitution am Arylring ist die Herstellung von TPPTS. Durch Reaktion von Triphenylphosphan mit Oleum oder Chlorsulfonsäure werden die Arylringe sulfoniert. Ein großer Nachteil ist die geringe Selektivität der Substitution, so dass ein Gemisch verschieden substituierter Phosphane erhalten wird, was aufwendige Trennoperationen notwendig macht, sowie die

Oxidation des Phosphorzentrums zu einer PO-Einheit.

Bei Phosphorhalogeniden oder -pseudohalogeniden wird die positive Ladung am Phosphor ausgenutzt, um beispielsweise einen Angriff durch Metallorganyle zu ermöglichen. Als Metallorganyle bieten sich Grignard- oder Lithiumreagenzien an, die in einer nucleophilen Substitutionsreaktion das Halogen oder Pseudohalogen verdrängen und Phosphor-Aryl- bzw. Phosphor-Alkyl-Bindungen bilden. Nachteil ist die fehlende Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen.

Eine negative Ladung am Phosphor findet sich bei Alkaliphosphiden oder nach der oxidativen Addition von wasserstoff- oder silylgruppentragenden Phosphanen an Katalysatoren. In nucleophilen Substitutionsreaktionen werden Halogen- oder Pseudohalogengruppen an Arylringen ersetzt. Ein Nachteil ist bei den Alkaliphosphiden die hohe Empfindlichkeit, sowie die Tendenz zu Nebenreaktionen bei der Generierung der Phosphide vor der Reaktion. Letzteres Problem wird bei der Phosphor-Aryl-Kupplung im superbasischen Medium weitgehend vermieden, da hier die Deprotonierung des Phosphans *in-situ* erfolgt. Palladiumkatalysatoren ermöglichen den Einsatz von oxidierten oder borangeschützten Phosphanen unter geringeren Schutzmaßnahmen. Da jedoch meist das Phosphan hergestellt werden soll, muss nach der Kupplung das Oxid reduziert beziehungsweise das Boran abgespalten werden. Ein weiterer Nachteil sind die Kosten des Katalysators.

Je nach Verwendungszweck ist eine der genannten Syntheserouten zu nutzen, da jede Vor- und Nachteile aufweist und die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen stark variiert. Schon der Wechsel von Palladium zu Nickel als Katalysator ermöglicht die Umsetzung anderer Edukte infolge einer veränderter Toleranz funktioneller Gruppen, auch wenn beide d^8 -Metalle sehr ähnliche Reaktionsmechanismen aufweisen.

3.1 Darstellung von Derivaten des 3-(*N,N*-Dimethylamino)-1-phenylprop-2-enons

Die 3-(*N,N*-Dimethylamino)-1-phenylprop-2-enone dienen als Ausgangsverbindungen zur Synthese von Heterocyclen. Als Syntheseanaloga für 1,3-Diketone können sie beispielsweise mit Hydrazin zu Pyrazolen umgesetzt werden. Sie sind sehr reaktiv, ermöglichen eine Folgereaktion unter milden Bedingungen und sind auf einfache Weise aus Ketonen unter Einsatz von DMFDMA herstellbar.

Die Synthesen erfolgten nach dem im Arbeitskreis bekannten Verfahren^[66]. Ein Derivat des Acetophenons wird mit *N,N*-Dimethylformamid dimethylacetal nach dem in Abb. 6 dargestellten Syntheschema umgesetzt.

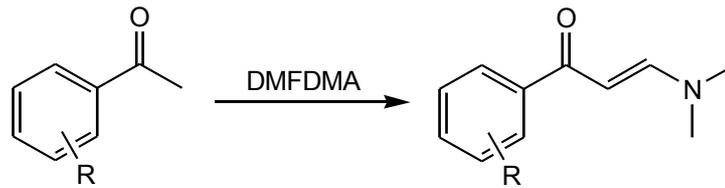


Abb. 6: Synthese von 3-(*N,N*-Dimethylamino)-1-phenylprop-2-enonen.

Im ersten Schritt wird das Acetophenonderivat unter den basischen Reaktionsbedingungen deprotoniert. Es folgt ein nucleophiler Angriff des Enolats auf das *N,N*-Dimethylformamidmethylacetal unter Freisetzung von Methanolat. Zuletzt erfolgt die Eliminierung von Methanol unter Bildung des gesuchten 3-(*N,N*-Dimethylamino)-1-phenylprop-2-enons (Abb. 7).

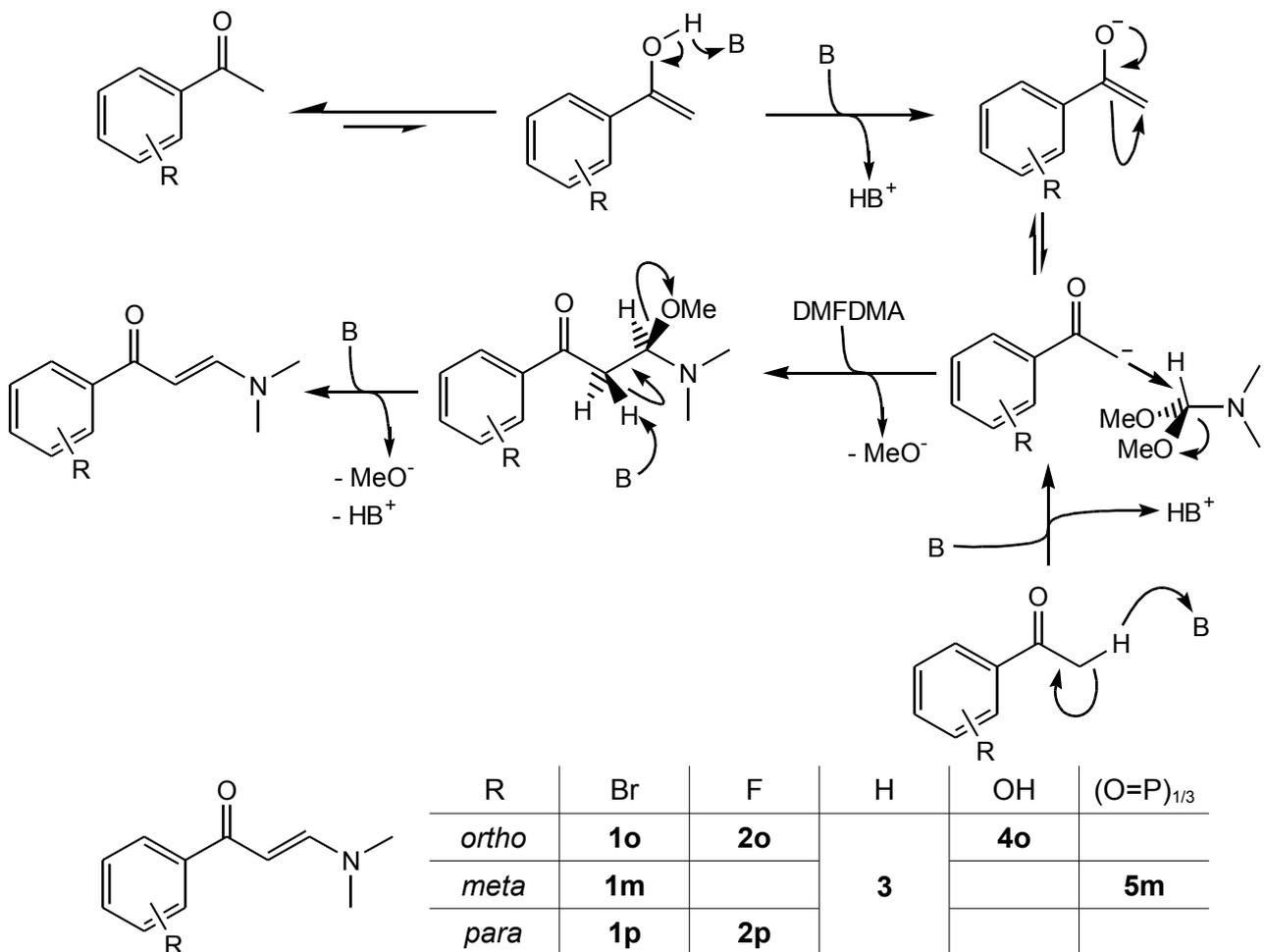


Abb. 7: Reaktionsmechanismus für die Synthese der 3-(*N,N*-Dimethylamino)-1-phenylprop-2-enone.

Die Reaktionen ergaben hohe Ausbeuten, doch variierte die benötigte Reaktionszeit. Insbesondere die Umsetzung zum Phosphan **5m** benötigte mehr Zeit. Die Reaktion kann ohne Probleme in großem Maßstab (2.6 mol) durchgeführt werden.

Durch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte die eingesetzte Menge an DMFDMA

von 2 auf 1.15 Äquivalente verringert werden. Erreicht wurde wird dies durch die Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 90 °C. Diese Temperatur liegt unterhalb des Siedepunkts von DMFDMA (Sdp. 102-103 °C) und über dem Siedepunkt des entstehenden Methanols (Sdp. 65 °C). Im Gegensatz zur Synthese bei 140 °C befindet sich deshalb kaum DMFDMA in die Gasphase, so dass die vorhandene Menge effizienter genutzt werden kann. Die benötigte Menge an DMFDMA sinkt hierdurch unter die bei der Synthese unter Mikrowellenstrahlung eingesetzte Menge.

Die Festkörperstruktur von **5m** konnte bestimmt werden^[67]. Das C_3 -symmetrische **5m** kristallisiert durch Eindiffundieren von Ether in eine wässrige Acetonlösung unter „Transfer“ seiner Molekülsymmetrie in die Festkörperstruktur in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$. Bislang war die Kristallisation nur bei dieser Kombination an Lösungsmitteln erfolgreich, aufgrund der Integration der Lösungsmittelmoleküle in die Kristallstruktur. In Abb. 8 sind verschiedene Aspekte der Festkörperstruktur aufgeführt.

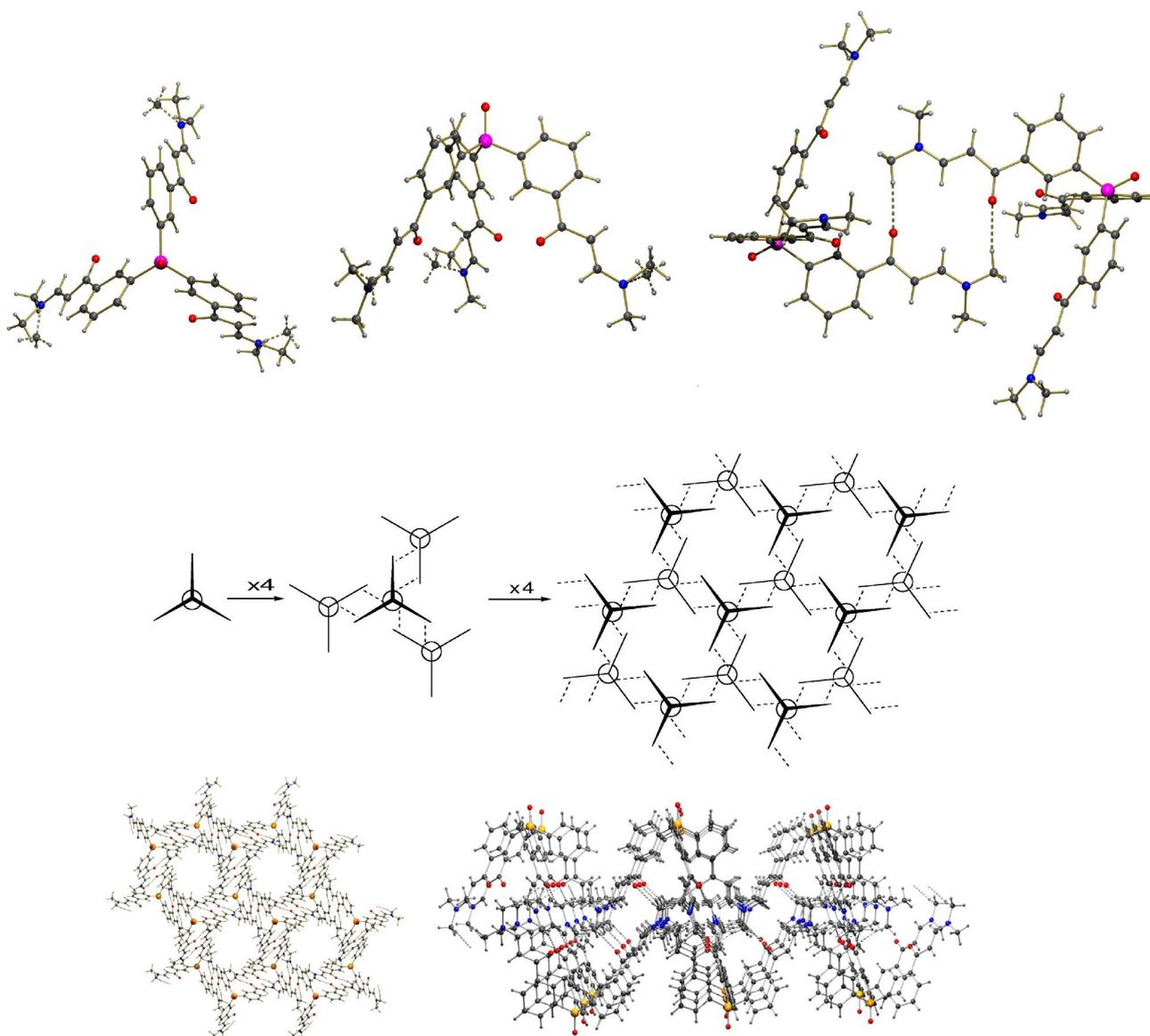


Abb. 8: Struktur von **5m**.

Die Arylsubstituenten des Triphenylphosphanoxid-Kerns sind in einer propellerartigen Struktur angeordnet (Torsionswinkel O1-P-C1-C2: 154.68°), mit einer Ausrichtung der 3-(*N,N*-Dimethylamino)-1-oxoprop-2-enyl-Ketten nahezu ins Innere der Kegel (Abb. 8, oben links, Mitte). Dies verdeutlicht, dass durch die Orientierung der Carbonyleinheiten die Bindung der Nachbarmoleküle bestimmt wird. Aufgrund der Sterik ist nur ein Protonendonator zur Ausbildung der C=O \cdots H-C Wasserstoffbrückenbindung befähigt: Eine CH-Einheit einer terminalen Methylgruppe. Im oberen rechten Schema von Abb. 8 wird der Blick auf den 14-gliedrigen Ring gezeigt, der durch die zweifache C=O \cdots H-C Wasserstoffbrückenbindung entsteht. Diese Wechselwirkung bewirkt eine Koplanarität aller Atome der (O)C=C=N-CH-Hälften (O2-C7-C8-C9-N-C10-H10A). Da das Stickstoffatom der Dimethylaminogruppe sich jedoch in einer leicht pyramidalen Umgebung befindet, sind die terminalen Methylgruppen, die nicht an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligt sind, in zwei Positionen fehlgeordnet (Abb. 8: oben links und Mitte).

Infolge der C_3 -Symmetrie der Triphenylphosphanoxid-Kerne bewirken die Wasserstoffbrücken als eine Ursache den Aufbau eines zweidimensionalen Netzwerkes, in dem die P=O-Einheiten, welche entlang der kristallographischen *c*-Achse ausgerichtet sind, alternierend nach oben und unten zeigen (Abb. 8, Mitte und unten). Das resultierende zweidimensionale Netzwerk enthält hexagonale Poren entlang der kristallographischen S_6 -Achse. Die Ebenen darüber und darunter (Ebenen 1 und -1) sind durch die Poren mittels Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den P=O-Einheiten der Ebenen und einem Wassermoleküle verbrückt ($\frac{1}{2}$ Molekül pro Formeleinheit **5m**), wodurch zwei sich gegenseitig durchdringende Wasserstoffbrückennetzwerke entstehen (Netzwerk 1: ungeradzahlige Ebenen, Netzwerk 2: geradzahlige Ebenen, Abb. 9: rechts). Die Wassermoleküle finden sich fehlgeordnet auf sechs Positionen einer sesselartigen Anordnung, begründet durch die Symmetrie (Abb. 9, links). Die Entfernung zwischen zwei wasserverbrückten Sauerstoffatomen der Phosphanoxid-Einheiten beträgt 4.895 Å.

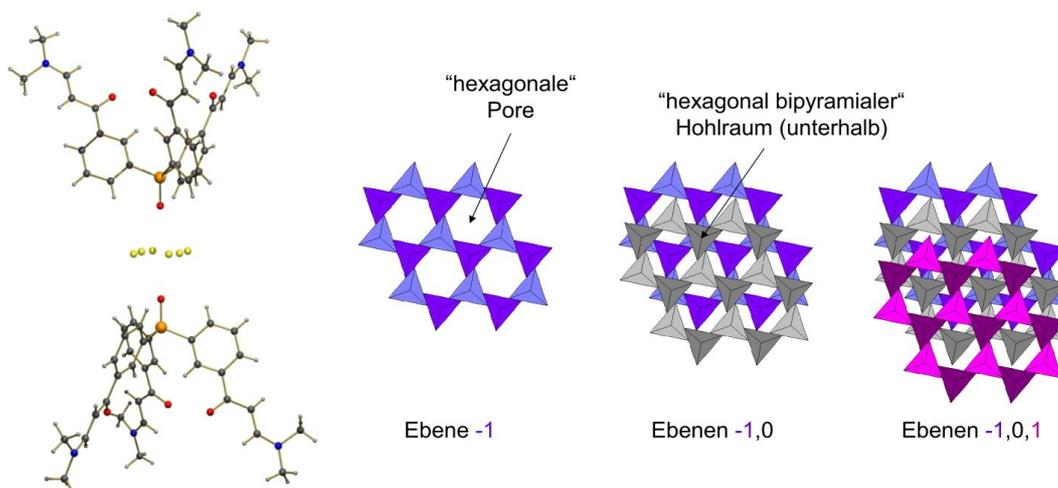


Abb. 9: Struktur von **5m**, polare Poren und Schichten.

Zusätzlich bilden die benachbarten Ebenen eine zweite, weniger polare Sorte an Poren, aufgebaut durch sechs (3-[3-(*N,N*-Dimethylamino)-1-oxoprop-2-enyl]phenyl)-Gruppen. In diesen Hohlräumen, deren Form durch eine verzerrte hexagonale Bipyramide beschrieben werden kann, ist ein fehlgeordnetes Acetonmolekül eingeschlossen ($\frac{1}{2}$ Molekül pro Formeleinheit **5m**, Abb. 10). Der Abstand zwischen den beiden Phosphorzentren an der oberen und unteren Spitze dieser Hohlräume beträgt 2.387 nm.

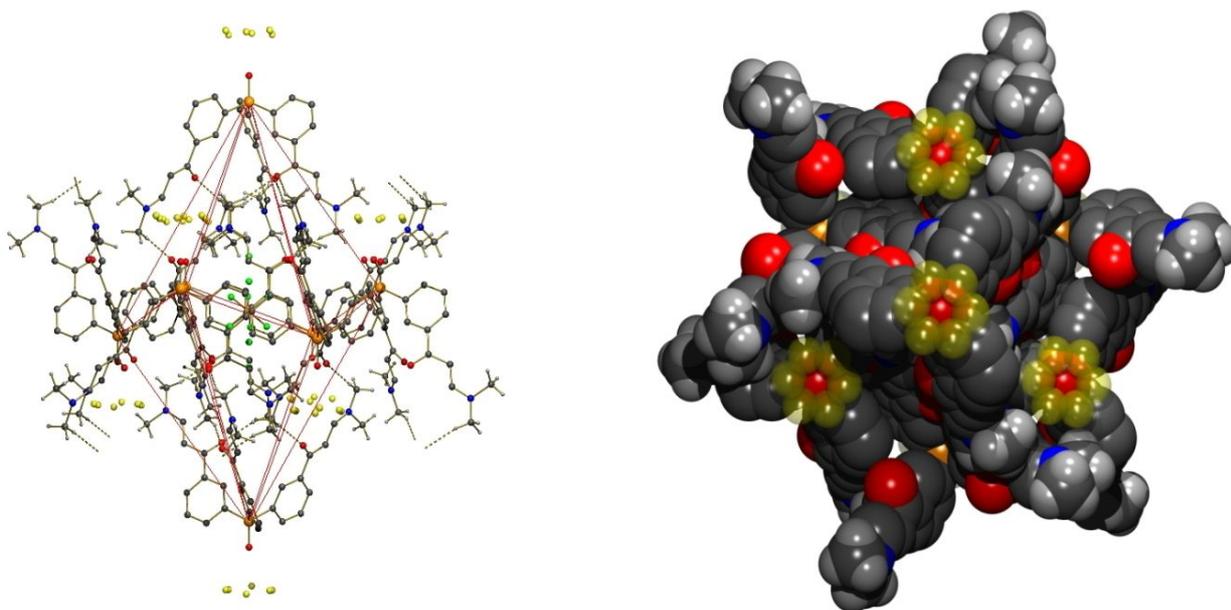


Abb. 10: Struktur von **5m**, unpolare Poren.

Die Verbindungen **2o** und **2p** wurden auch unter Mikrowellenstrahlung hergestellt. Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist die drastische Verkürzung der Reaktionszeit. Nachteilig ist, dass die Reproduzierbarkeit der Versuche nicht immer sicher ist. Eine mögliche Ursache ist der Einsatz einer haushaltstypischen Mikrowelle, die in ihrem Inneren ein inhomogenes Feld aufweist^[68].

3.2 Darstellung von Pyrazolen mit Hydrazin

Durch die Umsetzung der 3-(*N,N*-Dimethylamino)-1-phenylprop-2-enone mit Hydrazin (Abb. 11) werden Pyrazole erhalten^[69], die am Stickstoffatom des Heterozyklus in einfacher Weise weiter substituiert werden können. Das freie Elektronenpaar des unsubstituierten Stickstoffatoms kann ein Metallatom koordinieren^[70], so dass durch Kombination von Pyrazolen mit Phosphor-Donoren neuartige *P,N*-Chelatliganden zugänglich sind^[71], deren elektronische Eigenschaften maßgeblich durch variierbare Substituenten am Pyrazolring gesteuert werden können.

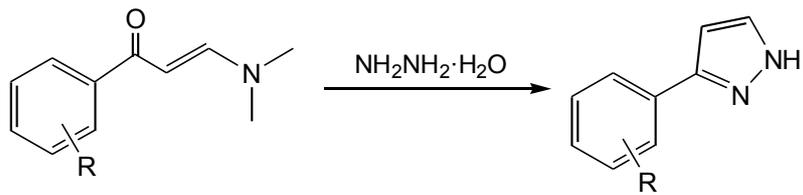
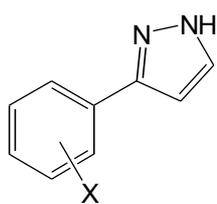
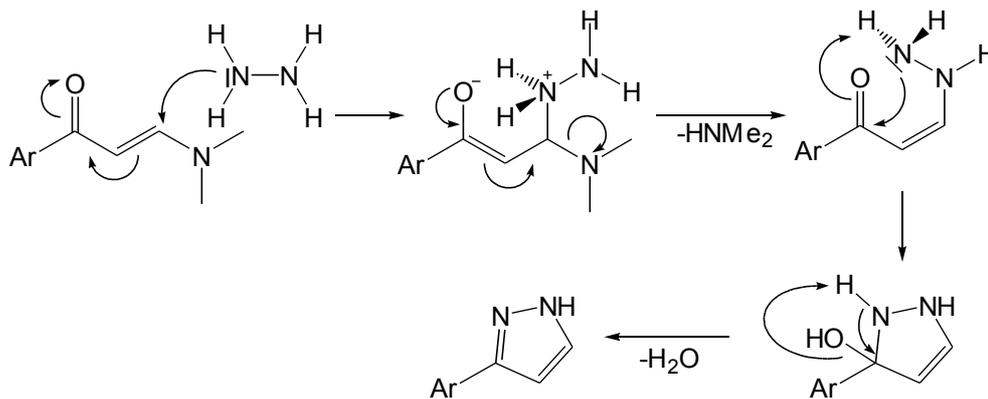


Abb. 11: Synthese der Pyrazolderivate.

Der Reaktionsmechanismus ist in Abb. 12 aufgeführt. Das aus dem Angriff des Hydrazins auf die Doppelbindung entstandene Zwitterion stabilisiert sich durch Abspaltung von Dimethylamin. Aus dem Angriff des zweiten Stickstoffatoms des Hydrazinfragments auf das Carbonylkohlenstoffatom resultiert der Ringschluss. Zuletzt erfolgt die Eliminierung eines Wassermoleküls unter Ausbildung der zweiten Doppelbindung des Pyrazols.



X	Br	F	H	OH	PPh ₂
<i>ortho</i>	6o	7o	8	9o	10p
<i>meta</i>	6m				
<i>para</i>	6p	7p			

Abb. 12: Reaktionsmechanismus der Pyrazolsynthese.

Es wurden gute bis sehr gute Ausbeuten erzielt, wenn auch bei unterschiedlichen Reaktionszeiten. Insbesondere die Synthese von **10p** erforderte deutlich längeres Erhitzen.

Die Fluorverbindung **7p** (Abb. 13) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P1* mit vier kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Einheitszelle.

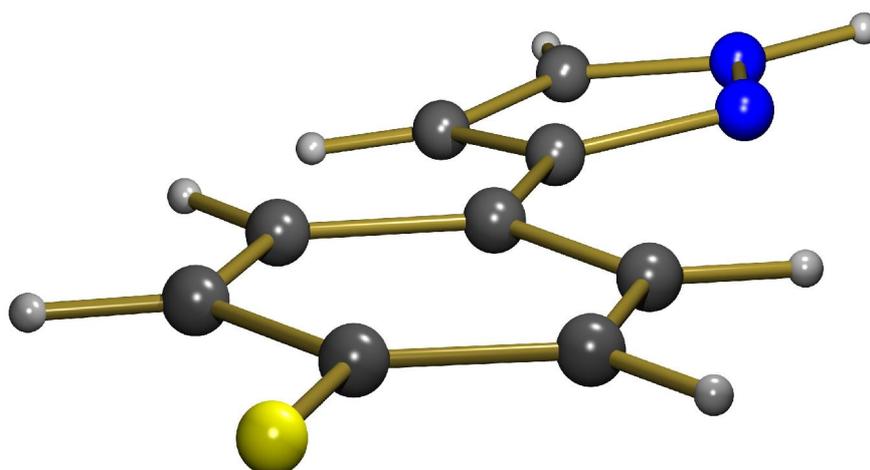


Abb. 13: Molekülstruktur einer Formeleinheit von **7p** im Festkörper.

Die vier kristallographisch unabhängigen Moleküle bilden über N-H...N Wasserstoffbrückenbindungen Tetramere, die auch von anderen Pyrazolen bekannt sind^[72]. Hierbei ordnen sich vier Moleküle so an, dass zwölfgliedrige Ringe aus vier N-N-H Einheiten gebildet werden (Abb. 14), die eine wannenartige Anordnung besitzen. Die Phenylringe am Pyrazol orientieren sich paarweise in eine Raumrichtung. Weitere schwache Wasserstoffbrücken bilden sich zwischen den Fluoratomen und dem Wasserstoffatom der H-C-N Einheit des Pyrazolringes aus.

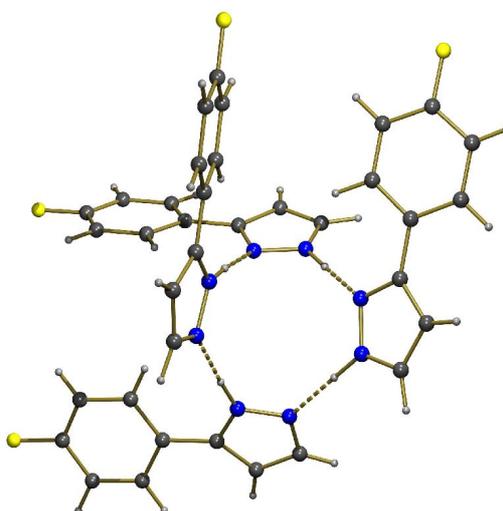


Abb. 14: achtgliedrige Ringe durch Wasserstoffbrücken.

Diese Tetramere bauen Schichten parallel zur *ab*-Ebene (Abb. 15) auf.

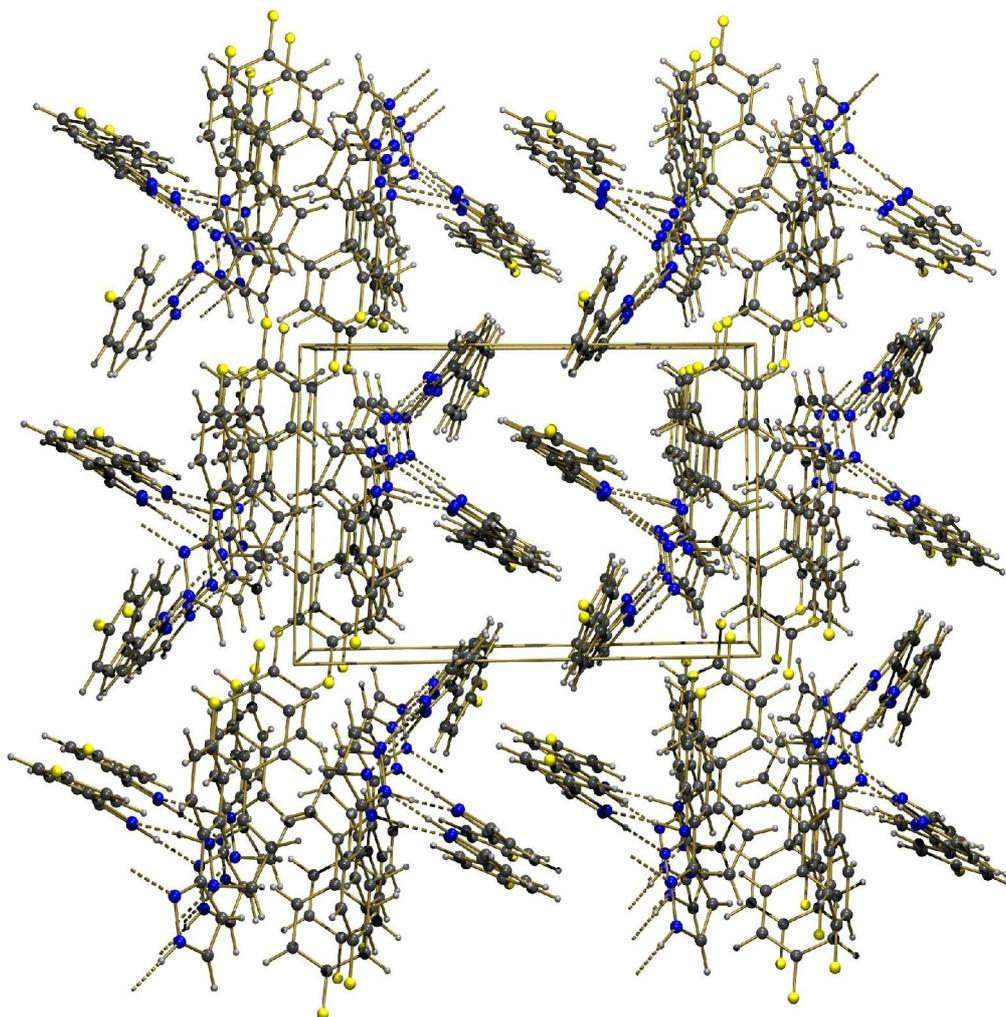


Abb. 15: Raumstruktur von **7p**, Blick entlang *a*-Achse, senkrecht zur *bc*-Ebene.

3.3 Allylierung von Pyrazolen

Durch Allylierung der Pyrazole sollte auf einfache Weise das azide Wasserstoffatom (NH) des Pyrazolringes entfernt werden. Nach erfolgter Phosphor-Aryl-Kupplung kann die Doppelbindung der Allylgruppe weiter modifiziert werden, um die Eigenschaften des Phosphans zu verändern oder eine Bindung an ein heterogenes Trägermaterial zu realisieren.

Nach der im Arbeitskreis verwendeten Syntheseroute (Abb. 16) wird das Pyrazol mit NaH deprotoniert. Durch die Umsetzung des Natriumpyrazolids mit Allylbromid entstehen Natriumbromid und das allylierte Pyrazol in einer nucleophilen Substitutionsreaktion.

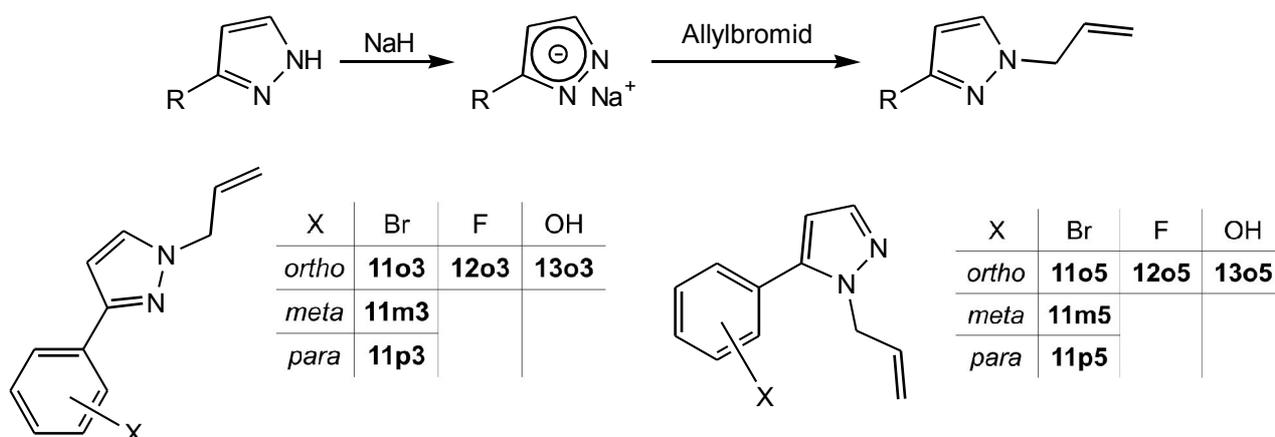


Abb. 16: Synthese der Allylderivate nach Deprotonierung mit Natriumhydrid.

Alternativ wurden als Basen zur Deprotonierung auch Natriumhydroxid^[73], Diisopropylamin^[74] und Isopropylmagnesiumchlorid untersucht.

Beim Einsatz von **6o**, **6m**, **6p** und **7o** als Edukt wurden in allen Fällen Gemische der beiden möglichen Allylierungsprodukte erhalten (Abb. 17). Die Verhältnisse der Isomere waren in der oben genannten Reihenfolge: 1:4, 1:12, 1:7 und 1:11. Dass die Selektivität sehr niedrig beim *ortho*-substituierten Bromderivat war, während die *meta*-substituierte Verbindung die höchste Selektivität aufweist zeigt, dass hier elektronische Einflüsse stärker als sterische sind. Bestätigt wird dies durch die höhere Selektivität der *para*-substituierten Bromverbindung **6p** und der *ortho*-substituierten Fluorverbindung **7o**. Beim Einsatz von **9o** wurde bei der Verwendung starker Basen wie NaOH und NaH eine zweifache Allylierung beobachtet, während bei einer schwächeren Base wie Isopropylmagnesiumchlorid das Pyrazol zurückgewonnen wurde.

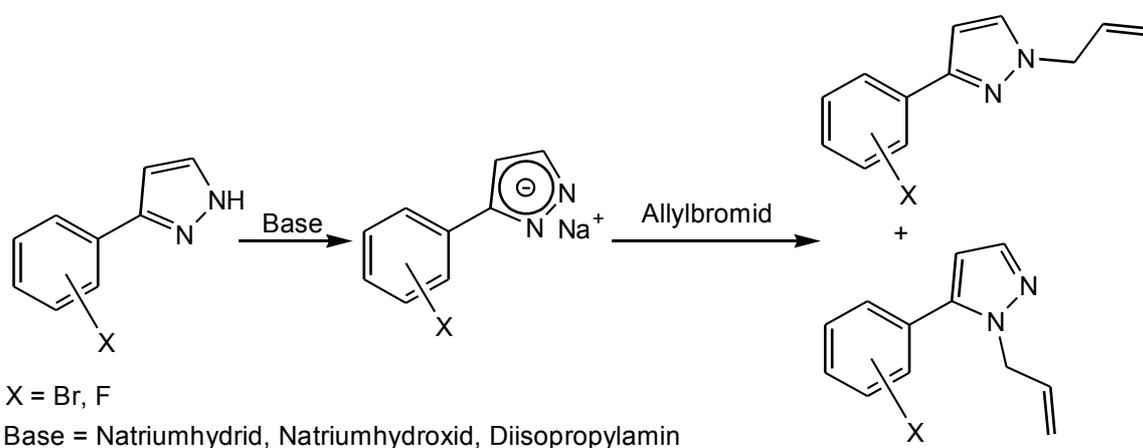


Abb. 17: Isomere der Allylierungsprodukte.

Der Einsatz von Natriumhydroxid oder Diisopropylamin als Base bei der Allylierung von 3-(2-Bromphenyl)pyrazol (**6o**) ergab im Vergleich mit Natriumhydrid identische Isomerenverhältnisse. Allerdings war beim Einsatz von Diisopropylamin die Ausbeute geringer. Weder durch Veränderung der Reaktionszeit, der Menge des Allylbromids, der Base, der Reaktionstemperatur noch der Lösungsmittelmenge konnten signifikante Verbesserungen der Regioselektivität erzielt werden. Eine Auftrennung der Regioisomere kann säulenchromatographisch erfolgen (Kieselgel, Dichlormethan / *n*-Pentan 10:1).

3.4 Darstellung von 1-Phenylpyrazolen durch Umsetzung von Phenylhydrazin

Wegen der Probleme mit der Isomerenbildung bei der Allylierung sollte eine selektive Alternative gesucht werden, um aufwendige Trennoperationen zu umgehen. Die Verwendung eines substituierten Hydrazins spart darüber hinaus einen Reaktionsschritt ein, da keine separate Substitution mehr notwendig ist. Vom kommerziell erhältlichen Phenylhydrazin ist die Reaktion mit 1,3-Diketonen in der Literatur beschrieben^[75].

Die Synthese der 1-Phenylpyrazole verläuft nach dem in Abb. 18 dargestellten Syntheschema.

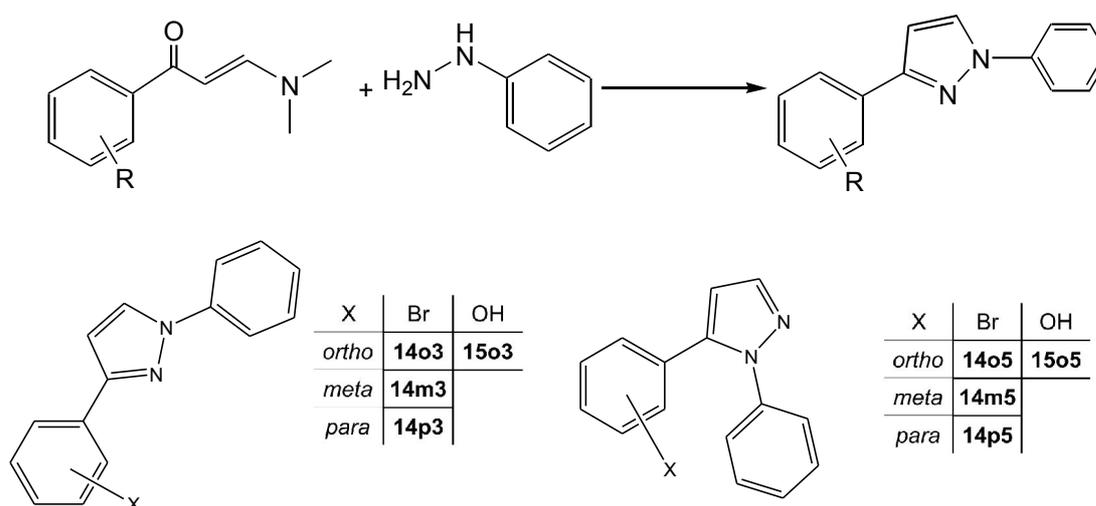


Abb. 18: Synthese der 1-Phenylpyrazole.

Diese Syntheseroute wurde für die Darstellung von **14o3**, **14m3**, **14p3** und **15o3** getestet. Die meisten Versuche fanden mit bromsubstituierten Verbindungen statt. Eine quantitative Umsetzung der Reaktanden wurde in allen Versuchen erreicht, doch wurden wie bei der Allylierung fast ausschließlich Regioisomere gemische erhalten. Nach dem in Abb. 19 dargestellten Reaktionsme-

chanismus sind zwei Reaktionswege a und b möglich, die zu unterschiedlich substituierten Pyrazolen führten.

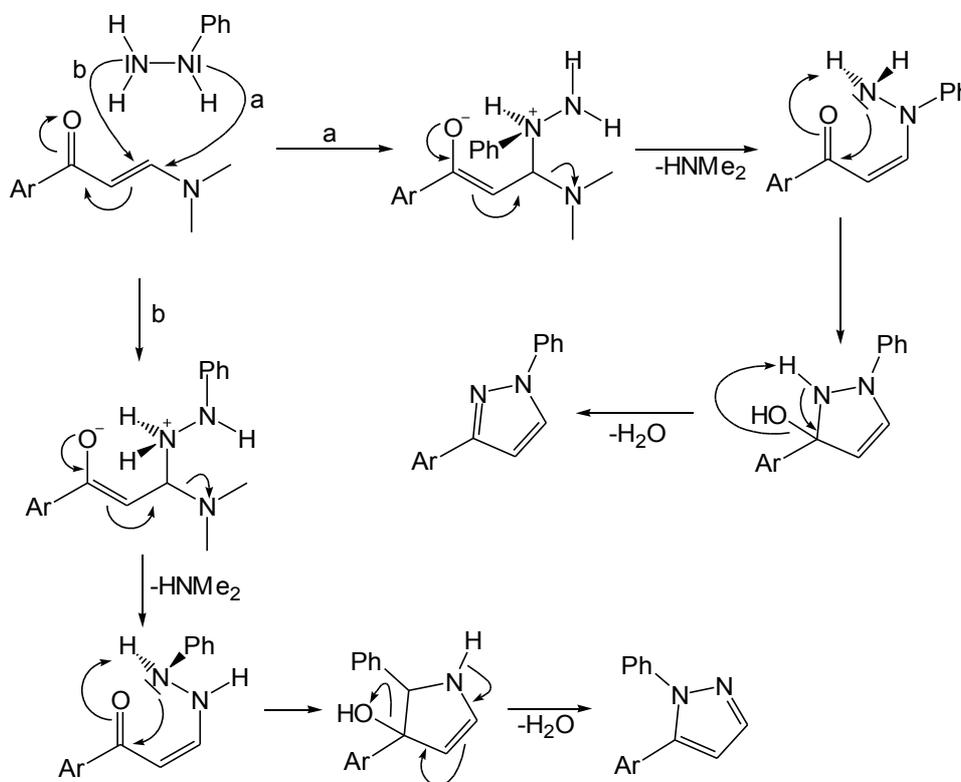


Abb. 19: Reaktionsmechanismus für die Synthese der 1-Phenylpyrazole.

Zur Steuerung des Isomerenverhältnisses wurde ausgenutzt, dass die Erhöhung der Lösungsmittelmenge die Reaktion verlangsamt und die Erniedrigung der Temperatur eine höhere Selektivität hervorruft. Bei 1-(4-Bromphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (**1p**) wurde die selektive Bildung eines Isomers durch das Anlegen von Unterdruck an eine stark verdünnte EtOH-Lösung der Reaktanden erreicht. Die zum Verdampfen des Ethanols benötigte Wärmeenergie wird dem Reaktionsgemisch entzogen, das somit auf konstant niedriger Temperatur gehalten wird. Gleichzeitig steigt die Konzentration der Reaktanden kontinuierlich. Durch GCMS-analytische Untersuchung des Produktes wurde die selektive Bildung nur eines Isomers bestätigt. Die Strukturaufklärung erfolgte mittels Röntgenstrukturanalyse, die Qualität der Kristalle war jedoch nicht für eine Verfeinerung der Messdaten ausreichend. Es zeigte sich aber, dass das ungewünschte Regioisomer **14p5** entstanden war.

3.5 Phosphor-Aryl-Kupplungen mit Grignardreagenzien

Bei dem in den bisherigen Arbeiten des AK Thiel beschriebenen Weg zu heteroarylfunktionalisierten Phosphanen wird/werden die Phosphor-Aryl-Bindung/en in einem frühen Syntheseschritt geknüpft^[76]. Ziel der Untersuchungen in dieser Dissertation war die Verlagerung der Phosphor-Aryl-Bindungsknüpfung an das Ende der Ligandsynthese, durch Verwendung von Bromarylen, die bereits mit Heterocyclen substituiert sind. Damit kann die Notwendigkeit der Einführung von Schutzgruppen vollständig und das Arbeiten unter Luftausschluss weitgehend vermieden werden. Ein breites Spektrum einfach herstellbarer oder kommerziell erhältlichlicher Arylhalogenide steht hierfür zur Verfügung.

Die Synthese der Phosphoraryle erfolgt bei dieser Strategie über eine Metallierung von Arylhalogeniden (Abb. 20). Die *in-situ* erzeugten Grignardreagenzien werden mit Phosphorhalogeniden umgesetzt. Entsprechend der Wahl des Phosphorhalogenids werden ein-, zwei- oder dreifachsubstituierte Phosphane erhalten.

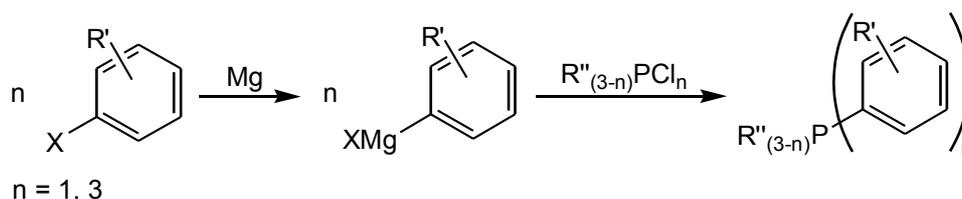


Abb. 20: Phosphor-Aryl-Kupplung mit Grignardreagenzien.

Die Übertragung dieser Synthesestrategie auf die von uns benötigten Halogenaryle war nicht erfolgreich. Es sollten Derivate des 3-Phenylpyrazols eingesetzt werden, welche am Phenylring ein Halogenatom und am *N*-Atom des Pyrazolringes entweder ein *H*-Atom (**6**) oder eine Allyl- (**11**) bzw. Phenylgruppe (**14**) tragen. Die Direktmetallierung dieser Verbindungen erwies sich als schwierig. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen, insbesondere durch die Verwendung von mechanisch aktiviertem Magnesium, wurde die vollständige Umsetzung der Bromaryle möglich, jedoch scheiterte die Umsetzung zu den Phosphanen. Bei kleinen Ansatzgrößen war das Starten der Metallierung besonders schwierig und damit die Reproduzierbarkeit der Versuche nicht gewährleistet. Zudem zeigten verschiedene Chargen aktivierten Magnesiums Unterschiede in der Reaktivität. Völlig erfolglos blieben Versuche zur Umsetzung von 3-(4-Bromphenyl)-1-phenylpyrazol (**14p3**). Auch mit aktiviertem Magnesium gelang hier keine Metallierung.

3.5.1 Tris[2-(2-methyl-1,3-dioxalanyl)phenyl]phosphan (**16o**) und Tris[3-(2-methyl-1,3-dioxalanyl)phenyl]phosphan (**16m**)

Erste Versuche sollten unter Fortführung der bekannten Synthesestrategie die Möglichkeit einer dreifachen Substitution an Phosphortrichlorid durch *ortho*-substituierte Bromaryle untersuchen. Die große sterische Belastung könnte die Synthese von **16o** verhindern. Als Referenzsystem wurde parallel **16m** hergestellt (Abb. 21). Im Falle einer erfolgreichen Synthese von **16o** sollten die sterisch weniger anspruchsvollen in *ortho*-Substitution mit Heteroarylen substituierten Halogenaryle ebenfalls erfolgreich umgesetzt werden können.

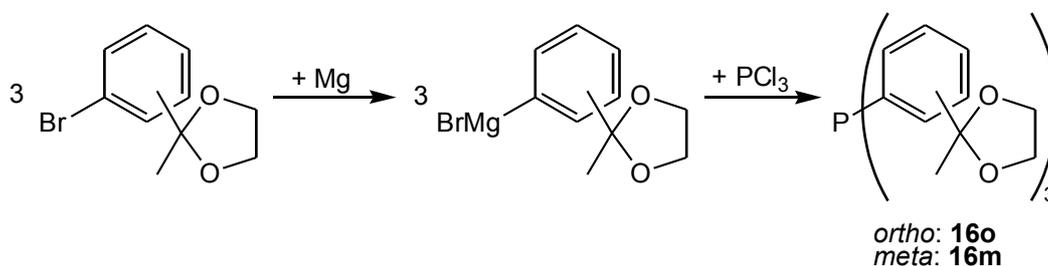


Abb. 21: Synthese von **16o** und **16m**.

Die Metallierung war bei beiden Verbindungen erfolgreich, jedoch konnte **16o** nicht erhalten werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet sich kein Signal im erwarteten Verschiebungsbereich zwischen 0 und -10 ppm. Signale bei 16.4 und -41.4 ppm sind wahrscheinlich dem zweifach substituierten Phosphan und dem korrespondierenden Phosphanoxid zuzuordnen (Abb. 22). Die sterische Hinderung durch die beiden *ortho*-Substituenten verhindert eine Dreifachsubstitution. Bei der Synthese von **16m** ist die sterische Hinderung aufgrund der *meta*-Substitution geringer und die dreifache Substitution möglich.

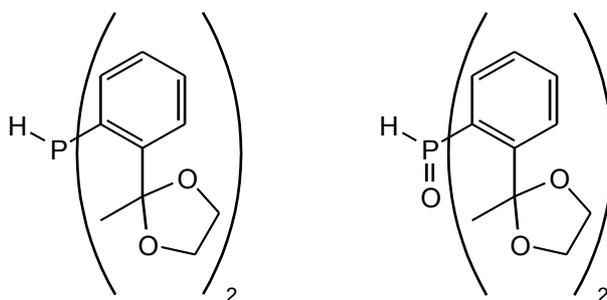


Abb. 22: wahrscheinliche Produkte bei der Synthese von **16o**.

3.5.2 Diphenyl[3-(pyrazol-3-yl)phenyl]phosphan (**10m**) und Diphenyl[4-(pyrazol-3-yl)phenyl]phosphan (**10p**)

Der Einsatz pyrazolsubstituierter Bromareyle nach dem in Abb. 23 dargestellten Weg sollte drei Reaktionsschritte, davon zwei unter Schutzgas, einsparen.

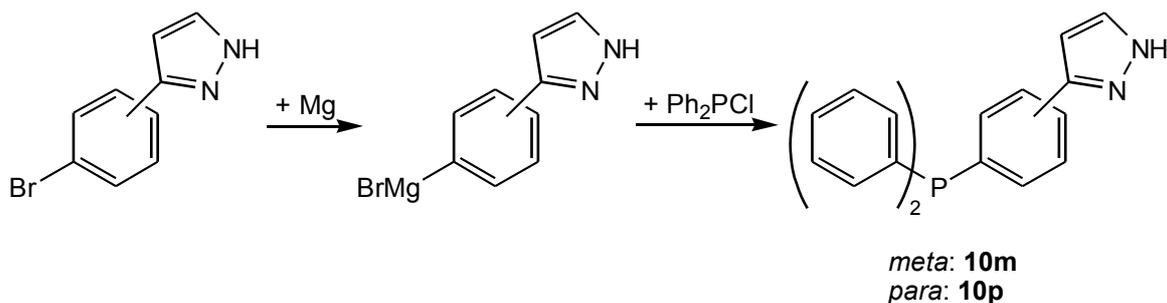


Abb. 23: Synthese von **10m** und **10p**.

Das Starten der Metallierung war erst nach Optimierung der Reaktionsbedingungen möglich. Die gesuchten Produkte **10m** und **10p** konnten jedoch nicht erhalten werden. In den ^{31}P -NMR-Spektren dominieren die Signale von Diphenylphosphanoxid (22.5 ppm) und Diphenylphosphan (-39.0 ppm). Eine große Zahl schwacher Signale zwischen 60 und 29 ppm sind wahrscheinlich verschiedenen Phosphanoxiden zuzuordnen. Wahrscheinlich wird der Pyrazolring metalliert, entweder durch eine zunächst gebildete Grignardverbindung (Route a) oder durch eine direkte Reaktion mit Magnesium (Route b). Bei Zugabe von Chlordiphenylphosphan entsteht eine Phosphor-Stickstoff-Bindung zwischen Pyrazolring und Diphenylphosphan, die bei Zugabe von Wasser wieder gespalten wird (Abb. 24).

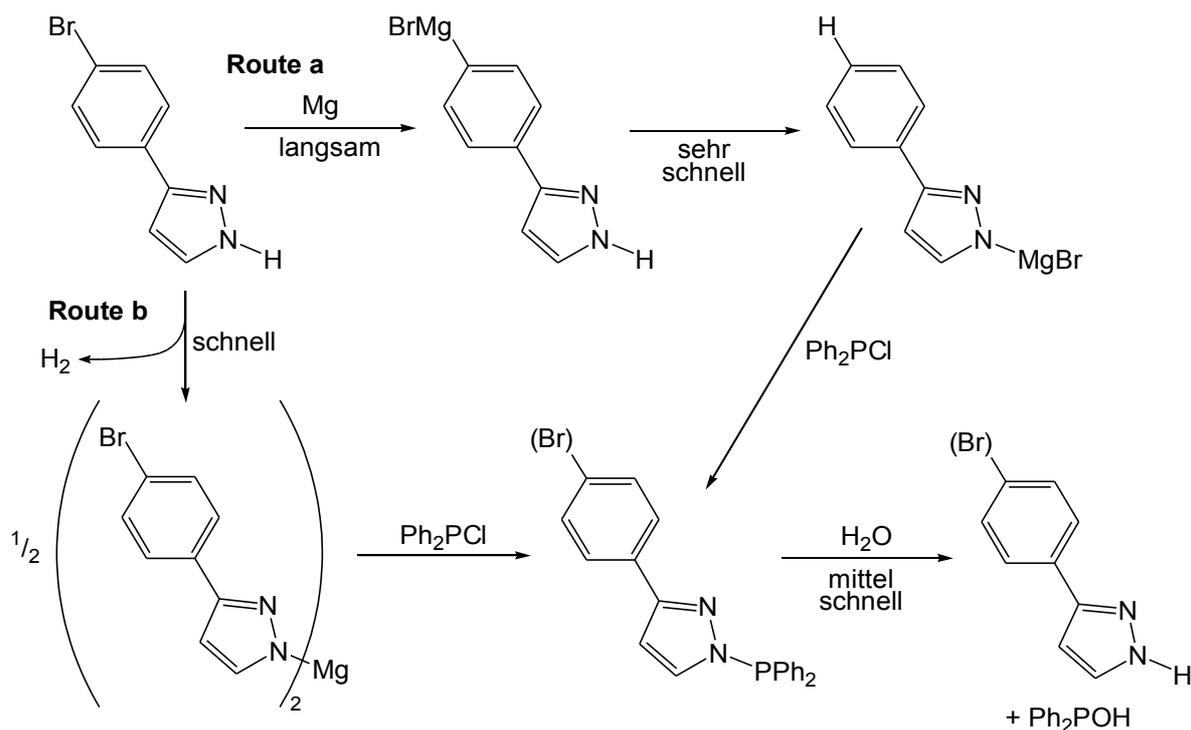
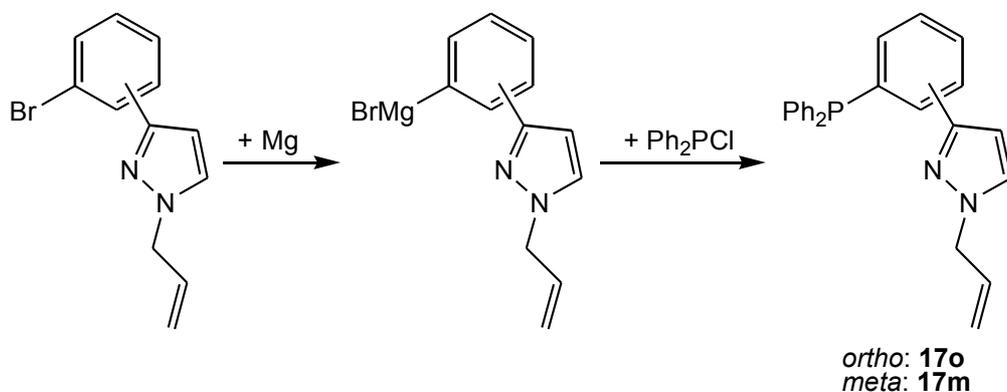


Abb. 24: Reaktion der Pyrazole bei Metallierung.

3.5.3 [2-(1-Allylpyrazol-3-yl)phenyl]diphenylphosphan (17o) und [3-(1-Allylpyrazol-3-yl)phenyl]diphenylphosphan (17m)

Wie bei 3.5.3 sollten mehrere Reaktionschritte durch den Einsatz eines bereits modifizierten Bromaryls eingespart werden (Abb. 25). Die Allylgruppe ersetzt das azide Wasserstoffatom am Pyrazol und kann gegebenenfalls weiter modifiziert werden.

Abb. 25: Synthese von **17o** und **17m**.

Das Starten der Direktmetallierung war erst unter optimierten Reaktionsbedingungen möglich. Als besonders wichtig erwies sich die Verwendung von mechanisch aktiviertem Magnesium. Die Gewinnung der gesuchten Phosphane war jedoch nicht möglich. In lediglich einem der Versuche zur Herstellung von **17o** wurden Signale im erwarteten Verschiebungsbereich zwischen 0 und -10 ppm gefunden. Doch waren neben vielen Signalen in diesem Bereich eine Vielzahl weiterer Signale von gleicher oder größerer Intensität zwischen 40 und 0 und zwischen -10 und -35 ppm zu finden. Im Fall von **17m** wurde hingegen einmal eine erfolgreiche Synthese durchgeführt, bei der ein Großteil des Chlordiphenylphosphans zu der gesuchten Verbindung umgesetzt wurde. Die Reproduktion dieser Synthese gelang jedoch nicht. Zwar wurde auch hier wieder das Signal von **17m** bei -3.8 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert, doch waren mehrere Signale unbekannter Phosphorverbindungen vergleichbarer Intensität zwischen -15 und -11 ppm vorhanden. Zudem war der stärkste Peak bei -39.0 ppm dem Diphenylphosphan zuzuordnen. Das eingesetzte Chlordiphenylphosphan wurde somit nur unvollständig umgesetzt.

Zwar war das Starten der Reaktion durch die Verwendung von mechanisch aktiviertem Magnesium möglich, jedoch erforderte es auch ein starkes Erhitzen. Die Dauer und Stärke des Erhitzens variierte von Versuch zu Versuch. Zudem zeigten unterschiedliche Chargen von aktiviertem Magnesium stark unterschiedliche Reaktivitäten. Durch die sehr starke Erhitzung des Reaktionsgemisches kam es wahrscheinlich zu einer Reihe von sonst nicht beobachteten Nebenreaktionen, wie beispielsweise Angriffen auf die Allylgruppe, den Pyrazolring oder den Bromsubstituenten. Nur in einem Fall waren die Reaktionsbedingungen anscheinend annähernd optimal. Bei **17o** ist derzeit unklar, ob in den betreffenden Versuchen die Generierung der Grignardverbindung versagte oder ob infolge der sterischen Hinderung durch den *ortho*-Substituenten die Phosphor-Aryl-Kupplung scheiterte.

3.5.4 Diphenyl[4-(1-phenylpyrazol-3-yl)phenyl]phosphan (**18p**)

Nach dem in Abb. 26 dargestellten Weg sollte alternativ zum allyl- das phenylsubstituierte Pyrazol umgesetzt werden. Das Starten der Metallierung war jedoch auch unter veränderten Reaktionsbedingungen nicht erfolgreich. Das Edukt wurde aus den Versuchen unverändert zurückgewonnen.

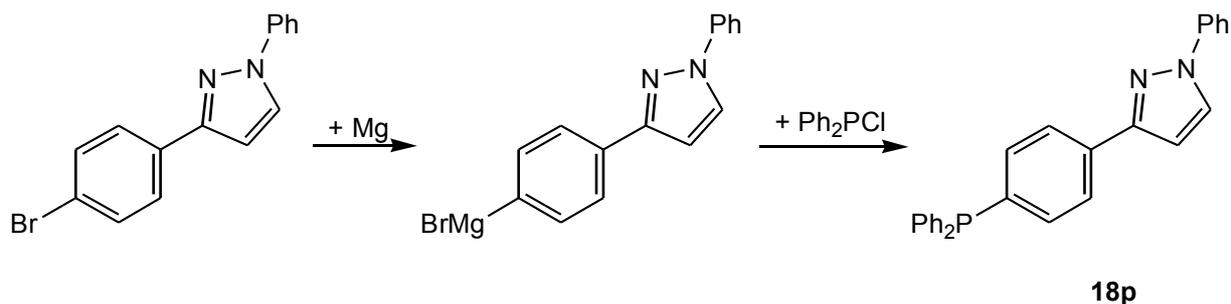


Abb. 26: Synthese von Diphenyl[4-(1-phenylpyrazol-3-yl)phenyl]phosphan (**18p**).

3.6 Darstellung von trimethylsilylierten Phosphanen

Die silylierten Phosphate $\text{R}_x\text{P}(\text{SiMe}_3)_{3-x}$ sind schwerer flüchtig als die entsprechenden Phosphate $\text{R}_x\text{PH}_{3-x}$, was den Einsatz sicherer macht. Insbesondere bei der dreifachen Substitution: Während Phosphan (PH_3) als Gas nur schwer in äquimolarer Menge einzusetzen ist, liegt dessen silyliertes Derivat als Flüssigkeit vor und kann auch in kleinen Mengen genau dosiert werden. Zudem wird bei der palladiumkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung nicht das korrespondierende Phosphanoxid eingesetzt, so dass auf eine nachfolgende Reduktion verzichtet werden kann.

3.6.1 Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**)

Die Darstellung erfolgt nach der literaturbekannten Prozedur^[77] aus Triphenylphosphan und Lithium (Abb. 27). Zunächst wird die Phosphor-Aryl-Bindung durch Lithium unter Bildung von Lithiumdiphenylphosphid und Phenyllithium gespalten. Durch die Zugabe von Chlortrimethylsilan reagieren die Lithiumverbindungen unter Abspaltung von Lithiumchlorid zu **19** und Trimethylsilylbenzol (**20**).

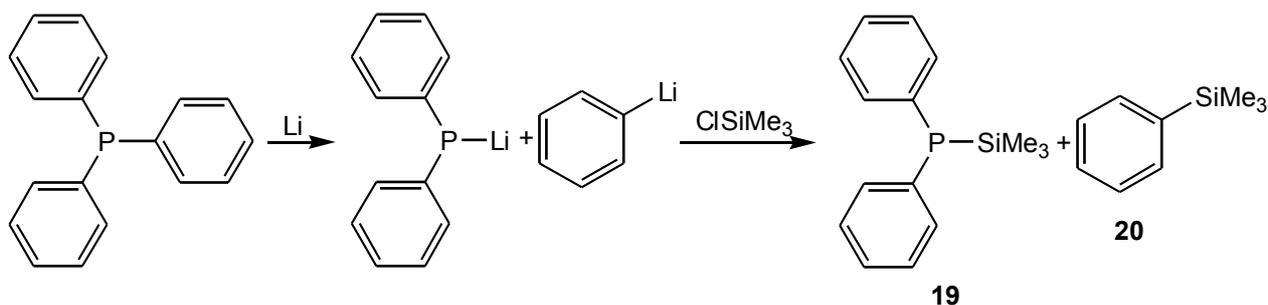


Abb. 27: Synthese von **19**.

Da die Herstellung von 4-[3-(*N,N*-Dimethylamino)prop-2-enonyl]phenyl)diphenylphosphan im halotechnischen Maßstab große Mengen an **19** erfordert, musste die Synthese für große Produktmengen optimiert werden. Im bislang größten Ansatz wurden 4.4 mol Lithium und 2.2 mol Triphenylphosphan in 1.2 l THF umgesetzt. Infolge der exothermen Reaktion kann auf eine externe Erwärmung des Ansatzes verzichtet werden. **19** wird in 85 %-iger Ausbeute in hoher Reinheit erhalten. Wird die Lösungsmittelmenge weiter verringert, so verschlechtert sich das Ergebnis drastisch: Beim Einsatz von 520 ml THF wurde die Löslichkeitsgrenze der Lithiumverbindungen überschritten und ein Feststoff schied sich an der Gefäßwandung ab. Diese Übersättigung der Lösung verhinderte wahrscheinlich eine vollständige Umsetzung von Lithium und Triphenylphosphan. Auch nach Refluxieren oder der Zugabe von weiterem Lösungsmittel war noch Lithium vorhanden. Zwar wurde es nach der Zugabe des Chlortrimethylsilans vollständig umgesetzt, doch wurde bei der folgenden Destillation nur eine geringe Menge an stark verunreinigtem Produkt erhalten. Bei der Destillation blieb eine große Menge eines zähen, tiefdunklen Stoffes zurück. Hauptursache für diese sehr schlechte Ausbeute war vermutlich das zwischenzeitliche Erhitzen. Hierbei kam es zu einer Reihe von Nebenreaktionen (s. u.).

3.6.2 Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**21**)

Nach dem in Abb. 28 dargestellten Syntheschema wird **21** aus Dichlorphenylphosphan und Lithium hergestellt^[78].

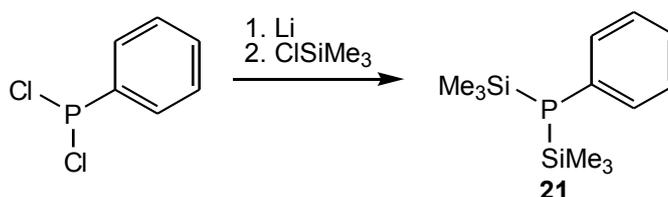


Abb. 28: Synthese von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**21**) aus Dichlorphenylphosphan.

Zunächst erfolgt die Metallierung von Dichlorphenylphosphan unter Bildung von Lithiumchlorid. Durch die Zugabe von Chlortrimethylsilan entsteht **21**, das destillativ isoliert wird. Hierbei bleibt eine große Menge eines tiefdunklen, zähen Destillationsrückstandes zurück. Die Ausbeute ist mit 40 % nicht ganz befriedigend. In Anbetracht der Erfahrungen aus den fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplungen wird eine Nebenreaktion des silylierten Phosphans bei der Destillation vermutet, da der zu destillierende Stoff über 100 °C erhitzt wurde. Bei diesen Temperaturen wurde

bei der fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung eine starke Nebenproduktbildung beobachtet. Eine mögliche Verbesserung der Synthese könnte die Extraktion des Produktes mit Pentan nach Entfernung des THF im Vakuum erbringen. Alternativ untersuchte Synthesen für **21** waren die Reaktion von Dichlorphenylphosphan mit Lithiumaluminiumhydrid (Abb. 29) und die Phosphor-Aryl-Spaltung an Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) (Abb. 30).

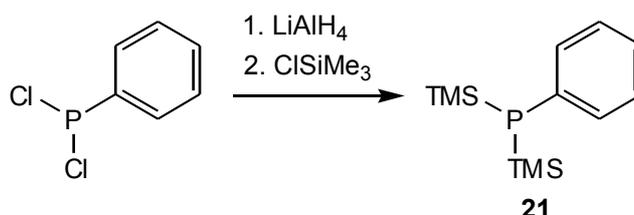


Abb. 29: Synthese von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**21**) mit Lithiumalanat.

Bei der erstgenannten Reaktion erfolgt zunächst eine Metallierung des Dichlorphenylphosphans, analog zur Herstellung von 1,3-Diphosphopropan^[79], gefolgt von der Zugabe des Chlortrimethylsilans. In einem orientierenden Versuch konnte **21** jedoch nicht erhalten werden. Ob dies bedeutet, dass diese Synthese generell nicht erfolgreich ist, kann noch nicht abschließend gesagt werden. Einerseits wird vermutet, dass infolge hoher Temperaturen eine starke Nebenproduktbildung einsetzt. Andererseits haben die Erfahrungen mit **19** gezeigt, dass durch schlecht gewählte Reaktionsparameter ein Nebenprodukt gebildet wird, dass die Destillation erschwert und höhere Temperaturen notwendig macht.

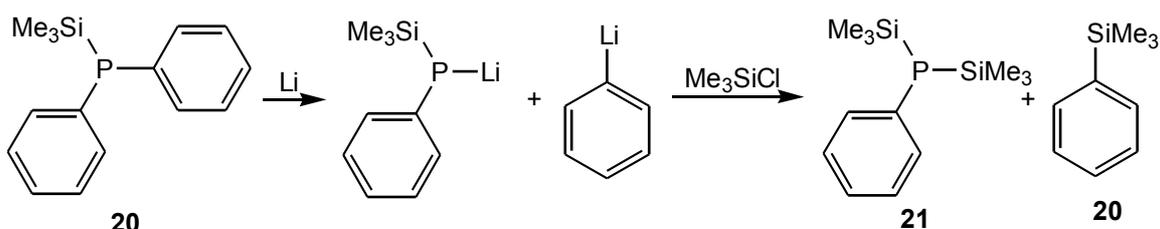


Abb. 30: Synthese von **21** ausgehend von **19** und Lithium.

Bei der Phosphor-Aryl-Spaltung von **19** mit Lithium werden zunächst Lithiumtrimethylsilylphenylphosphid und Phenyllithium gebildet. Durch die Reaktion mit Chlortrimethylsilan entstehen **21** und **20**. Ziel war insbesondere die Weiterentwicklung dieser Methode zu einer alternativen Syntheseroute zu Tris(trimethylsilyl)phosphan (**22**).

Es wurde jedoch nur ein Teil von **19** zu **21** umgesetzt. Wahrscheinliche Ursache ist die größere Elektronendichte am Phosphoratom durch den elektronenschiebenden Effekt der Trimethylsilylgruppe.

3.6.3 Tris(trimethylsilyl)phosphan (**22**)

Die Suche nach einer zur Syntheseroute zu **22**, die auf den Einsatz einer Natrium-Kalium-Legierung verzichtet, war nicht erfolgreich. Getestet wurde beispielsweise die von Schumann und Rösch publizierte Vorschrift^[80], nach der das in Abb. 31 dargestellte Syntheschema verfolgt wird. Anstelle des krebserregenden HMPTA wurde NMP als Lösungsmittel eingesetzt. Hierbei wurde nur eine minimale Menge des Produktes erhalten, das zudem stark verunreinigt war.

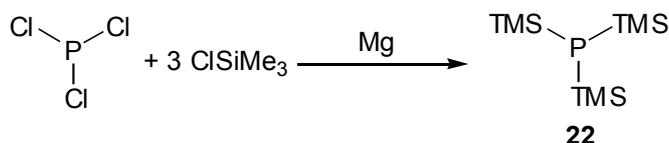


Abb. 31: Synthese von **22** aus Phosphortrichlorid und Magnesium.

Ein weiterer Versuch sollte **22** analog zur Synthese von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**21**) ausgehend von Phosphortribromid und Lithium nach dem in Abb. 32 dargestellten Syntheschema zugänglich machen.

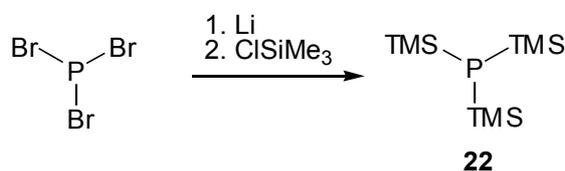


Abb. 32: Synthese von **22** aus Phosphortribromid und Lithium.

Auch hier wurde nur eine minimale Menge an Substanz gewonnen. Zwar wurde auch das Signal von **22** bei -250.3 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum detektiert, doch waren große Mengen an Nebenprodukten vorhanden. Verbindungen mit Signalen bei 75.9, 53.7, 16.5, -17.0 und -26.1 ppm konnten nicht identifiziert werden.

Weitere Versuche der Synthese von **22** erfolgten nach dem in Abb. 33 gezeigten Schema entsprechend der von E. Niecke und H. Westermann^[81] berichteten Prozedur. Anstelle des dreifach halogenierten Phosphans wird Dichlorpiperidylphosphan eingesetzt.

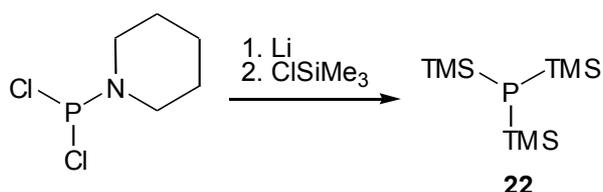


Abb. 33: Synthese von **22** aus Dichlorpiperidylphosphan.

Anstelle von Argon wurde die Reaktion jedoch unter Stickstoff durchgeführt. Dies ist einer der möglichen Gründe für das Scheitern der Synthese, war die Reaktion doch deutlich langsamer als beschrieben und erst nach mehreren Tagen ein Großteil des Lithiums verbraucht. Neben der Passivierung der Lithiumoberfläche durch Reaktion mit Stickstoff könnte vorhandenes **22** bei der destillativen Aufreinigung zerstört worden sein. Zwar war schon vor der Destillation nur eine geringe Menge an Substanz vorhanden, doch sollte gemäß den Erfahrungen bei **22** eine noch größere Temperaturempfindlichkeit bestehen als bei **21**, bei dessen Destillation ein großer Teil des Produktes verloren ging.

3.6.4 Zusammenfassung

Bei den silylierten Phosphanen scheinen bei Temperaturen über 100 °C Nebenreaktionen aufzutreten. Für die Silylierungen ist es von Vorteil die Reaktionstemperatur möglichst gering zu halten, was jedoch nur begrenzt möglich ist, zumindest unter einer Stickstoffatmosphäre. Sinkt die Temperatur zu sehr, wird die Reaktion zu langsam und es besteht die Gefahr einer Passivierung der Lithiumoberfläche. Für zukünftige Arbeiten sollten die Reaktionen unter Argon durchgeführt werden, um eine Passivierung auszuschließen und längere Reaktionsdauern bei niedrigerer Temperatur zu ermöglichen.

3.7 Phosphor-Aryl-Kupplungen durch Palladiumkatalyse

3.7.1 Palladium auf Aktivkohle unter Mikrowellenbeheizung

Da die Phosphor-Aryl-Kupplung mit Grignardreagenzien nicht erfolgreich war, wurde nach alternativen Syntheserouten gesucht. Die palladiumkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung wird vielfältig eingesetzt, bietet gute Ausbeuten und toleriert viele funktionelle Gruppen. Bei Verwendung von Mikrowellenstrahlung sind kurze Reaktionszeiten möglich.

In Analogie zu literaturbekannten Synthesen^[82] sollte deshalb die Phosphor-Aryl-Bindung katalytisch durch Palladium auf Aktivkohle unter Mikrowellenstrahlung geknüpft werden. Es wurde versucht, Diphenylphosphan mit 1-Allyl-3-(2-bromphenyl)pyrazol (**11o3**) oder 1-Allyl-3-(4-bromphenyl)pyrazol (**11p3**) umzusetzen (Abb. 34).

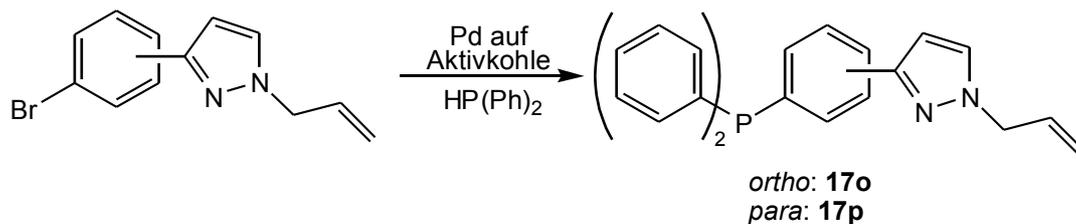


Abb. 34: Phosphor-Aryl-Kupplung mit Palladium auf Aktivkohle unter Mikrowellenstrahlung.

In den untersuchten Reaktionsansätzen konnten keine Signale im erwarteten Verschiebungsbereich zwischen 0 und -10 ppm detektiert werden. Neben Signalen von Diphenylphosphanoxid (22.2 ppm) und Diphenylphosphan (-38.9 ppm) wurden nur schwache Signale zwischen 42 und 28 sowie bei -14.5 ppm detektiert. Eine mögliche Ursache hierfür könnte im nicht für Arbeiten unter Schutzgas geeigneten Reaktor liegen. Zudem wurden die Versuche in einem Haushaltsmikrowellennofen durchgeführt. Ein solcher Ofen sendet seine Strahlung im Multimodus ab, wodurch ein inhomogenes Feld innerhalb des Gerätes entsteht und keine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gewährleistet werden kann^[83]. Dieses Verhalten wurde auch bei den mikrowellenbasierten Synthesen der 3-(*N,N*-Dimethylamino)-1-phenylprop-2-enonen beobachtet (siehe 3.1).

3.7.2 Phosphor-Aryl-Kupplung mit Dipalladiumtris(dibenzylidenacetone)

Da die Synthese in Gegenwart von Pd auf Aktivkohle unter Mikrowellenbeheizung nicht erfolgreich war, wurde die Kupplung mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ als Katalysator unter konventionell thermischer Erhitzung getestet. Als Testsystem diente die in Abb. 35 dargestellte Kupplung von Tris(trimethylsilyl)phosphan (**22**) mit 4'-Iodacetophenon.

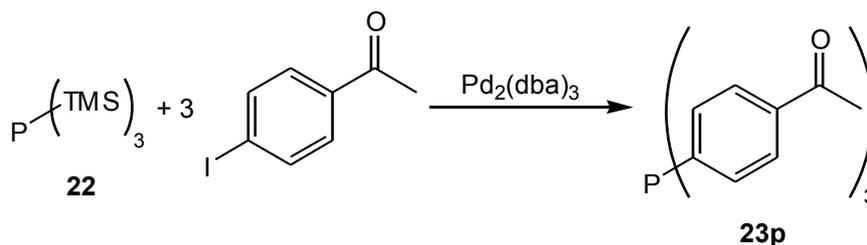


Abb. 35: Syntheschema der Phosphor-Aryl-Kupplung mittels $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$.

^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen die Bildung von sechs verschiedenen Phosphorverbindungen mit annähernd identischer Geschwindigkeit. Eine dieser Verbindungen zeigt ein ^{31}P -NMR-Signal im erwarteten Verschiebungsbereich bei -2.6 ppm, doch konnte das Produkt nicht isoliert werden. Die Zuordnung der weiteren Signale zwischen 30 und 0 ppm war nicht möglich.

Zudem deutet die geringe Intensität der Signale auf eine geringe Menge an Phosphorverbindungen im Produkt hin. Wahrscheinliche Ursache ist eine Nebenreaktion von **22**. Auch bei der nickel- und fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung wurden bei Ansätzen mit **22** nur geringe Mengen an Phosphorverbindungen im Produkt beobachtet. Vermutlich wird ein schwerlösliches Produkt gebildet, das im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht detektiert werden kann.

3.7.3 Aryl-Aryl-Austausch mit Dipalladiumtris(dibenzylidenaceton)

Die berichteten Ausbeuten lagen zwar unter 68 %^[84], doch wurden sehr interessante Halogenaryle eingesetzt. So ermöglichten die sehr milden Bedingungen den Einsatz von 4'-Bromacetophenon, ohne dass die Carbonylgruppe geschützt werden musste. Auch Derivate des 2-(Pyrid-2-yl)phenyltriflats konnte auf diese Weise hergestellt werden. Da der in *ortho*-Position gebundene Pyridinring sterisch vergleichbar mit den gesuchten Pyrimidinen und anspruchsvoller als die gesuchten Pyrazole ist, sollte eine Übertragung auf die gesuchten Verbindungen möglich sein. Die Synthese sollte optimiert werden, um entweder gute Ausbeuten oder die Rückgewinnung der nicht umgesetzten Edukte zu erreichen. Ein besonderes Interesse an dieser Syntheseroute bestand, da es sich um eine ungewöhnlichen Synthese handelt, von der außer den Publikationen von Chan et al.^[85] keine sonstigen Quellen bekannt sind. Als Testsysteme wurden Derivate des 1-Brom-2-(pyrazol-3-yl)benzol gewählt (Abb. 36).

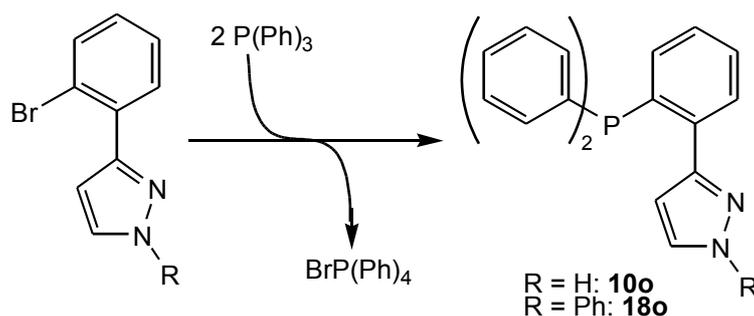
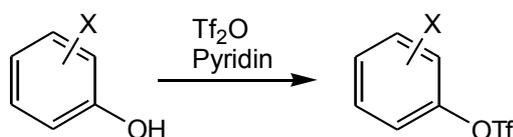


Abb. 36: Syntheschema des Aryl-Aryl-Austauschs.

In den orientierenden Versuchen konnten die gesuchten Verbindungen nicht erhalten werden. Zwar wurde das Bromaryl umgesetzt, doch scheint lediglich das Bromatom gegen Wasserstoff ausgetauscht worden zu sein. Da auch bei der berichteten Synthese lediglich Ausbeuten zwischen 27 und 68 % erzielt wurden, ist eventuell eine Optimierung der Synthesebedingungen für die von uns verwendeten Reaktanden notwendig.

3.8 Darstellung von Aryltriflaten mit Trifluormethansulfonsäure-anhydrid

Nach dem in Abb. 37 dargestellten Syntheschema wurden die für die nickelkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung benötigten Aryltriflate nach einem literaturbekannten Weg durch Reaktion von Phenolderivaten und Trifluormethansulfonsäureanhydrid hergestellt^[86].



X = Ac, NO₂, NH₂, 3-(*N,N*-Dimethylamino)prop-2-en-1-onyl, 2-Pyrazol-3-yl

X	Ac	NH ₂	NO ₂	3-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)prop-2-en-1-onyl	2-Pyrazol-3-yl
<i>ortho</i>	24o			27o	28o
<i>para</i>		25p	26p		

Abb. 37: Synthese von Aryltriflaten mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid.

Erfolglos waren Umsetzungen von 4-Hydroxyanilin, 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon und 3-(2-Hydroxyphenyl)pyrazol. Hierbei wurden nicht identifizierbare Produktgemische erhalten. Erfolgreich umgesetzt wurden 2'-Hydroxyacetophenon und 4-Nitrophenol, deshalb wurden die meisten der folgenden Versuche mit 2'-Hydroxyacetophenon durchgeführt. Bei der Synthese ist es wichtig, die Zugabe des Trifluormethansulfonsäureanhydrids möglichst langsam und unter intensiver Kühlung durchzuführen. Bei einer zu starken Erwärmung des Reaktionsgemisches tritt eine starke Bildung von Nebenprodukten auf. Neben Ausbeuteverlusten wird die Aufarbeitung hierdurch erschwert, da das Retentionsverhalten einiger Verunreinigungen bei der Säulenchromatographie dem Produkt sehr ähnlich ist.

3.9 Phosphor-Aryl-Kupplungen mit (dppe)NiCl₂

Da die orientierenden Versuche der palladiumkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung kein zufriedenstellendes Ergebnis lieferten, sollten weitere Syntheserouten getestet werden. Die nickelkatalysierte Kupplung bietet einige Vorteile: analog zur palladiumkatalysierten Reaktion einsetzbar, liefert das Verfahren hohe Ausbeuten bei deutlich geringeren Kosten unter Tolerierung von Carbonylgrup-

pen. Nach dem in Abb. 38 dargestellten Syntheschema erfolgten die Phosphor-Aryl-Kupplungen unter Einsatz von $(dppe)NiCl_2$.

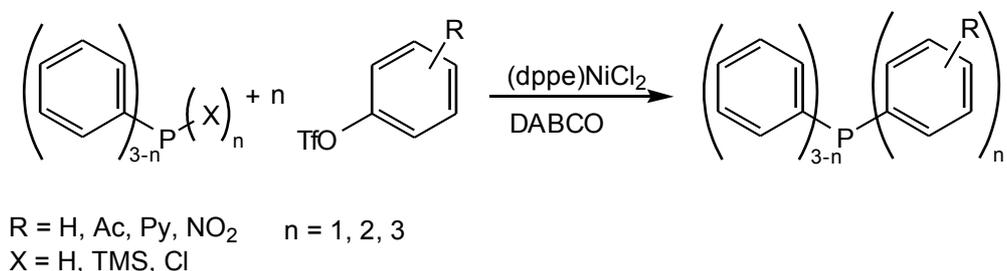


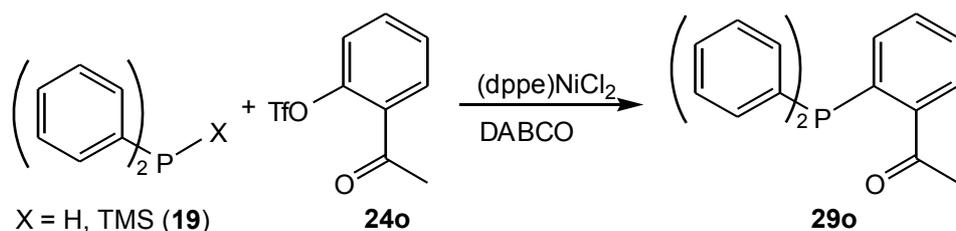
Abb. 38: nickelkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung.

Die Reaktionen erfolgten entsprechend der von P. Reider et al.^[87] publizierten Synthese von BINAP. Vorteil dieser Synthesemethode ist die hohe Reaktivität, vergleichbar mit Palladiumkatalysatoren, bei geringen Katalysatorkosten. Neben Aryltriflaten und Diphenylphosphan wurden jedoch auch Phenylphosphan, Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**), Tris(trimethylsilyl)phosphan (**22**) und Phosphortrichlorid eingesetzt. Der Einsatz des Phosphortrichlorids orientierte sich an der von D. J. Ager et al.^[88] berichteten Umsetzung von Chlordiphenylphosphan. Die silylierten Phosphate und das Phosphortrichlorid sollten getestet werden, da die Handhabung der Phosphate mit sinkender Zahl an Phenylgruppen problematischer wird. Insbesondere Phosphan (PH_3) ist als giftiges Gas nur schwierig in stöchiometrischer Menge einzusetzen. Die im Rahmen dieser Arbeit getesteten Edukte sind Flüssigkeiten und daher leichter zu dosieren. Als Hilfsbase zur Regeneration des Katalysators wurde DABCO genutzt.

Die nickelkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung war in vielen Fällen erfolgreich. Beim Einsatz von **19** wurde jedoch eine stark verringerte Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Ein Schutz von Carbonylgruppen war nicht erforderlich.

3.9.1 (2-Acetylphenyl)diphenylphosphan (**29o**)

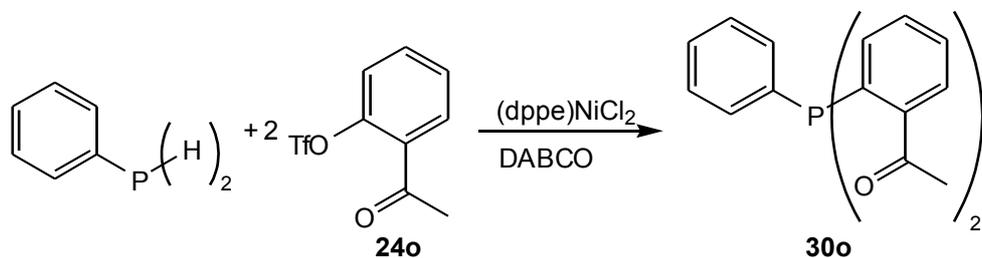
Die in Abb. 39 dargestellte Synthese von **29o** verlief erfolgreich. In den ^{31}P -NMR-Spektren war neben dem Signal von **29o** bei -1.5 ppm nur ein sehr schwaches Signal bei 32.5 ppm zu detektieren. Letzteres wird wahrscheinlich durch das Oxid von **29o** verursacht. In einigen Versuchen wurden zudem minimale Mengen an Phosphorverbindungen mit Signalen zwischen 50 und 30 ppm beobachtet.

Abb. 39: Synthese von **29o**.

Die Katalysatormenge variierte zwischen 5 und 6 % und bezogen auf 1 mmol Triflat wurden 1.74-2.00 mmol DABCO und 1.07-4.32 ml DMF eingesetzt. Hierbei gab es keine signifikante Änderung im Produktspektrum. Bei Verwendung von **19** verläuft die Reaktion langsamer.

3.9.2 Di(2-acetylphenyl)phenylphosphan (**30o**)

Nach dem in Abb. 40 dargestellten Syntheschema sollte die zweifache Substitution von Phenylphosphan durchgeführt werden.

Abb. 40: Synthese von **30o**.

Zwar wurde ein Signal im erwarteten Verschiebungsbereich bei -2.6 ppm detektiert, doch war dessen Intensität gering. Eine Isolierung war nicht möglich, das Reaktionsprodukt war stets noch stark verunreinigt. Scheinbar wird nur eine geringe Menge der Reaktanden zur Zielverbindung umgesetzt. Mögliche Ursachen sind das Versagen der nickelkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung bei zweifacher Substitution oder die sterische Hinderung der beiden *ortho*-Substituenten.

3.9.3 Tris(2-acetylphenyl)phosphan (**23o**)

Durch Umsetzung von **22** mit **24o** sollte nach dem in Abb. 41 dargestellten Syntheschema **23o** hergestellt werden.

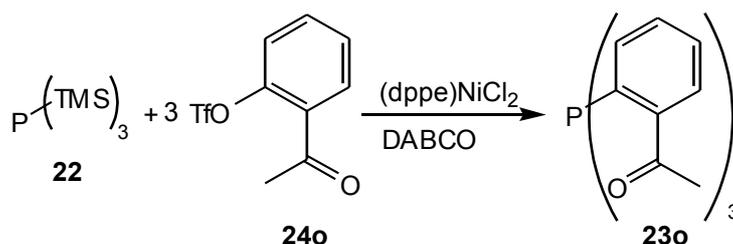


Abb. 41: Synthese von Tris(2-acetylphenyl)phosphan (**23o**).

Während bei 60 °C Reaktionstemperatur nur ein sehr schwaches ³¹P-NMR-Signal einer nicht identifizierten Phosphorverbindung bei 33.3 ppm detektiert wurden, entstanden bei 100 °C mehrere weitere Verbindungen. Zwar zeigte sich auch ein Signal im erwarteten Verschiebungsbereich bei -3.2 ppm, doch war es bei keiner Reaktion das Hauptprodukt. Weitere ³¹P-NMR-Signale bei 35.0, 23.0, -15.7 und -22.9 ppm zeigten, dass die Reaktion uneinheitlich verlief. Eine Isolation und Identifikation dieser Verbindungen war nicht erfolgreich.

Die mögliche Ursachen für die geringe Menge des gesuchten Produktes ist die große sterische Hinderung infolge der drei *ortho*-Substituenten. Zudem wurde bereits beim Einsatz des einfach silylierten Phosphans eine verringerte Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Da die Erfahrungen mit **22** eine starke Tendenz zu Nebenreaktionen bei langen Reaktionszeiten zeigten, könnte dies die schlechten Ergebnisse und insbesondere die geringe Gesamtmenge an Phosphorverbindungen erklären. Auch könnte die nickelkatalysierte Kupplung nicht für eine mehrfache Substitution geeignet sein.

3.9.4 Diphenyl[2-(pyrazol-3-yl)phenyl]phosphan (**10o**)

Die Darstellung von **17o** sollte nach dem in Abb. 42 dargestellten Syntheschema durchgeführt werden. In einem orientierenden Versuch wurden im ³¹P-NMR-Spektrum nur die Signale von Diphenylphosphanoxid bei 22.9 ppm und Diphenylphosphan bei -39.1 ppm detektiert.

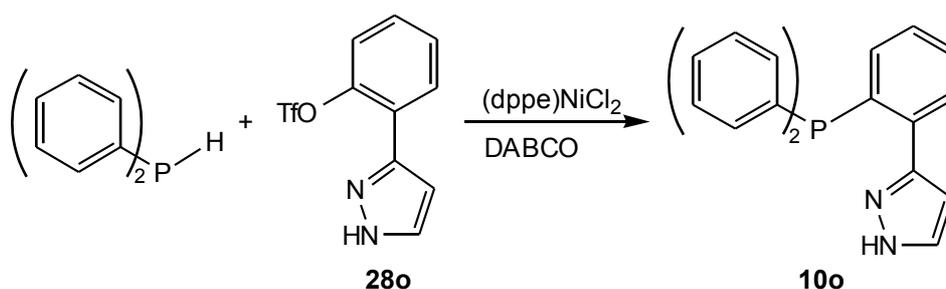


Abb. 42: Synthese von **10o**.

3.9.5 (4-Nitrophenyl)diphenylphosphan (31p)

Diphenylphosphan und **26p** sollten wie in Abb. 43 dargestellt nickelkatalysiert gekuppelt und die Nitrogruppe in nachfolgenden Schritten weiter modifiziert werden.

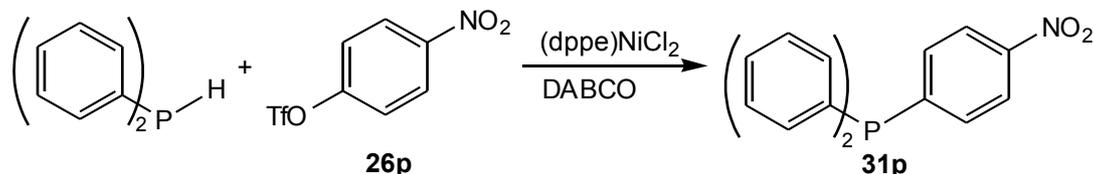


Abb. 43: Synthese von **31p**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurden jedoch keine Signale im erwarteten Verschiebungsbereich zwischen 0 und -10 ppm detektiert. Statt dessen fanden sich Signale einer strukturell nicht identifizierten Verbindung bei -20.0 ppm und mehrere Signale im Bereich der Phosphanoxide zwischen 40 und 30 ppm. Eine Variation der eingesetzten Menge an DABCO erbrachte keine Veränderung im Produktspektrum. Wahrscheinliche Ursache ist die oxidative Wirkung der Nitrogruppe. Auch in den fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplungen wurden bei den Reaktionen mit 4-Fluornitrobenzol nur ^{31}P -NMR-Signale im Bereich der Phosphanoxide detektiert.

3.9.6 Triphenylphosphan (32)

Nach dem in Abb. 44 dargestellten Syntheschema sollten **22** und Phosphortrichlorid eingesetzt werden. Durch Vergleich mit der Synthese von Tris(2-acetylphenyl)phosphan (**23o**) sollten Rückschlüsse auf den sterischen Einfluss der Substituenten gezogen werden. Durch reduktive Aktivierung des Katalysators mit Zink sollte die möglicherweise schlechtere Reduktionsfähigkeit der silylierten Phosphane ausgeglichen und ein stöchiometrischer Einsatz der Phosphane ermöglicht werden. Beim Einsatz von Phosphortrichlorid war Zink zudem das Transmetallierungsreagenz. Wie von S. Laneman et al. bei Chlordiphenylphosphan berichtet^[88], reagiert Zink unter Metallierung zu einer Zinkphosphorverbindung. Allerdings war dies der einzige derartige Bericht in der Literatur.

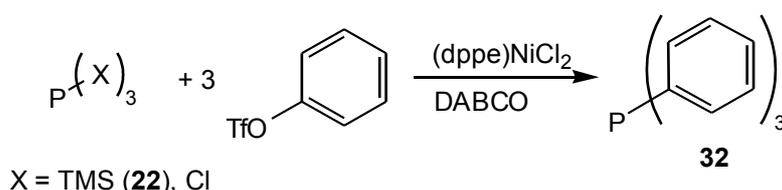


Abb. 44: Synthese von **32**.

In den ^{31}P -NMR-Spektren wurde im erwarteten Verschiebungsbereich zwischen 0 und -10 ppm bei keinem der durchgeführten Versuche ein Signal detektiert. Bei Reaktionen von **22** unter Verwendung von Zinkpulver bildeten sich drei Phosphorverbindungen mit ^{31}P -NMR-Signalen bei 44.4, 35.0 und -13.0 ppm. Die Intensität dieser Signale war jedoch sehr gering, so dass von nur einer geringen Substanzmenge ausgegangen werden muss. Wurde auf den Zusatz von Zinkpulver verzichtet, so wurden mit **22** fünf Signale normaler Intensität bei 32.3, 32.0, -11.7, -12.0 und -12.3 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet. Diese Phosphorverbindungen sind möglicherweise Phosphane, die infolge der Aktivierung des Katalysators entstanden sind. Wurde Phosphortrichlorid eingesetzt, so fanden sich drei sehr schwache ^{31}P -NMR-Signale bei 42.4, 25.2 und 16.8 ppm. Auch hier war eine Identifizierung nicht möglich. Eine mögliche Ursache für die geringe Stoffmenge der Phosphorverbindungen und der damit verbundenen geringen Signalintensität ist eine Nebenreaktion unter Bildung unlöslicher Verbindungen, analog zu den Beobachtungen bei der Herstellung der silylierten Phosphane (siehe **3.6**). In einem der Versuche mit **22** wurde auch die Bildung eines feinen, roten, unlöslichen Feststoffes beobachtet.

3.10 Phosphor-Aryl-Kupplungen mit Alkaliphosphiden

Die Ergebnisse der nickeltakatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung waren bereits deutlich besser gewesen, als die vorhergehenden palladiumkatalysierten Varianten. Bekannte Phosphane konnten hergestellt werden und im Gegensatz zur Kupplung mit Grignardreagenzien war das Schützen der Carbonylgruppe nicht notwendig. Probleme ergaben sich bei mehrfachen Substitutionen und auch der Einsatz der silylierten Phosphane bedurfte noch einer Optimierung. Da nicht sicher war, ob diese Probleme überwunden werden konnten, sollten weitere Syntheserouten getestet werden. Durch den Einsatz von Alkaliphosphiden sollte eine vereinfachte mehrfache Substitution ermöglicht werden (Abb. 45).

Im ersten Schritt dieser Reaktion wird Diphenylphosphan deprotoniert. Das so erhaltene Alkaliphosphid wird mit einem Arylhalogenid umgesetzt. In einer nucleophilen Substitutionsreaktion erfolgt die Phosphor-Aryl-Bindungsbildung.

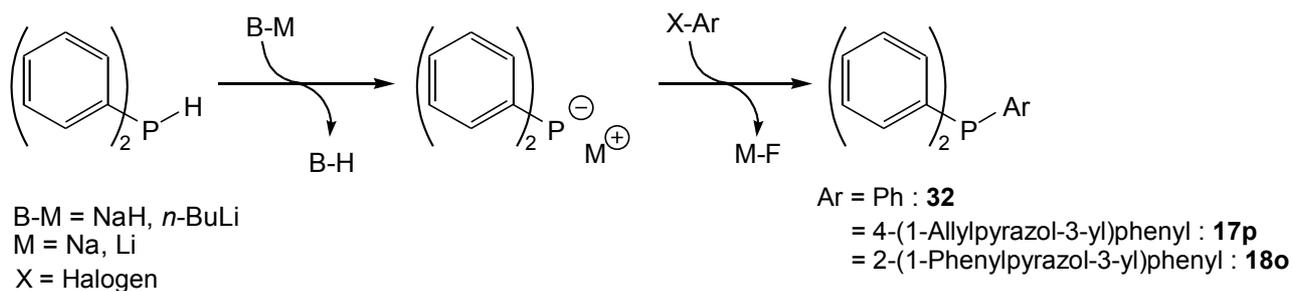


Abb. 45: Synthese der Phosphor-Aryl-Kupplung mittels Alkaliphosphiden.

Hierzu fanden nur orientierende Versuche statt. Zur Deprotonierung wurden *n*-BuLi und Natriumhydrid eingesetzt. Bei der Reaktion von Diphenylphosphan mit *n*-BuLi wurde ein orangener Feststoff erhalten, der jedoch nicht erfolgreich mit 1-Allyl-3-(4-bromphenyl)pyrazol (**11p3**) umgesetzt werden konnte. Im ³¹P-NMR-Spektrum wurde neben dem Signal von Diphenylphosphanoxid bei 22.5 ppm eine Vielzahl von Signalen zwischen 35 und 25 ppm detektiert. Das Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von Diphenylphosphan mit Natriumhydrid wurde nicht isoliert, sondern direkt mit Brombenzol oder 3-(2-Bromphenyl)-1-phenylpyrazol versetzt. Hierbei waren die Signale von Diphenylphosphanoxid bei 22.3 und Diphenylphosphan bei -39.0 am stärksten, doch waren auch hier Signale zwischen 40 und 25 ppm zu finden. In keinem der Versuche wurde im erwarteten Verschiebungsbereich zwischen 0 und -10 ppm ein ³¹P-NMR-Signal detektiert.

3.11 Darstellung von Sulfonsäurechloriden mit Chlorsulfonsäure

Die Synthesen von 4-Fluorbenzolsulfonsäurechlorid (**33p**) und 4-Fluorbenzol-1,3-disulfonsäurechlorid (**34**) sollten analog zu bekannten Chlorsulfonierungen^[89] durchgeführt werden (Abb. 46), um die für die fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung benötigten Edukte zu erhalten. Beide Sulfonierungen werden mit Chlorsulfonsäure durchgeführt, wobei entweder Fluorbenzol oder **33p** als Edukt eingesetzt wird.

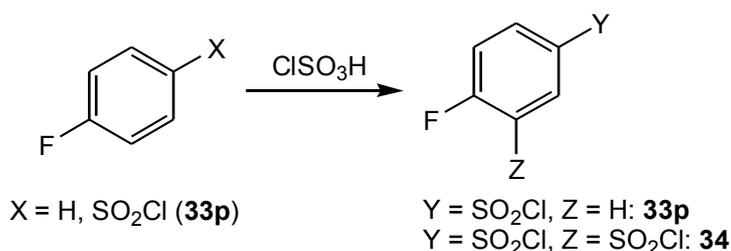


Abb. 46: Syntheschema der Sulfonsäurechloride.

Bei der Synthese von 4-Fluorbenzolsulfonsäurechlorid (**33p**) aus Fluorbenzol und Chlorsulfonsäure darf das Reaktionsgemisch nur sehr langsam auf Eis gegeben werden, da bei zu hoher Temperatur das Produkt partiell hydrolysiert und man ein Gemisch aus Sulfonsäurechlorid und Sulfonsäure erhält.

34 kann aus **33p** und Chlorsulfonsäure analog zur Synthese von 1-Chlorbenzol-2,4-disulfonsäurechlorid^[90] hergestellt werden. Ein erster Versuch einer direkten Synthese aus Fluorbenzol und Chlorsulfonsäure erbrachte ein Gemisch aus 62 % **33p** und 38 % **34**. Da in Relation zu der zweistufigen Synthese von **34** die Reaktionszeit deutlich verringert worden waren, kann wahrscheinlich durch ein längeres Erhitzen eine selektive zweifache Substitution erreicht werden. **34** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. (Abb. 47)

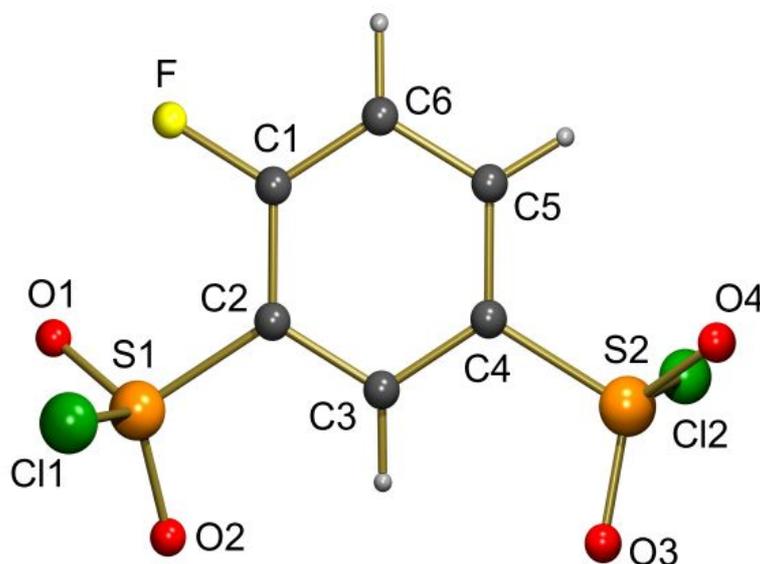


Abb. 47: Struktur von **34**.

Die Moleküle bilden Reihen in Richtung der *a*-Achse und Schichten parallel zur *bc*-Ebene (Abb. 48). Die Länge der S-Cl-Bindung beträgt 2.022 Å und entspricht der typischen Bindungslänge, vergleichbar mit 4-Methylbenzolsulfonsäurechlorid (2.051 Å)^[91], 3-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid (2.020 Å)^[92] und 2,4,6-Tris(chlorsulfonyl)anilin (2.022 Å)^[93].

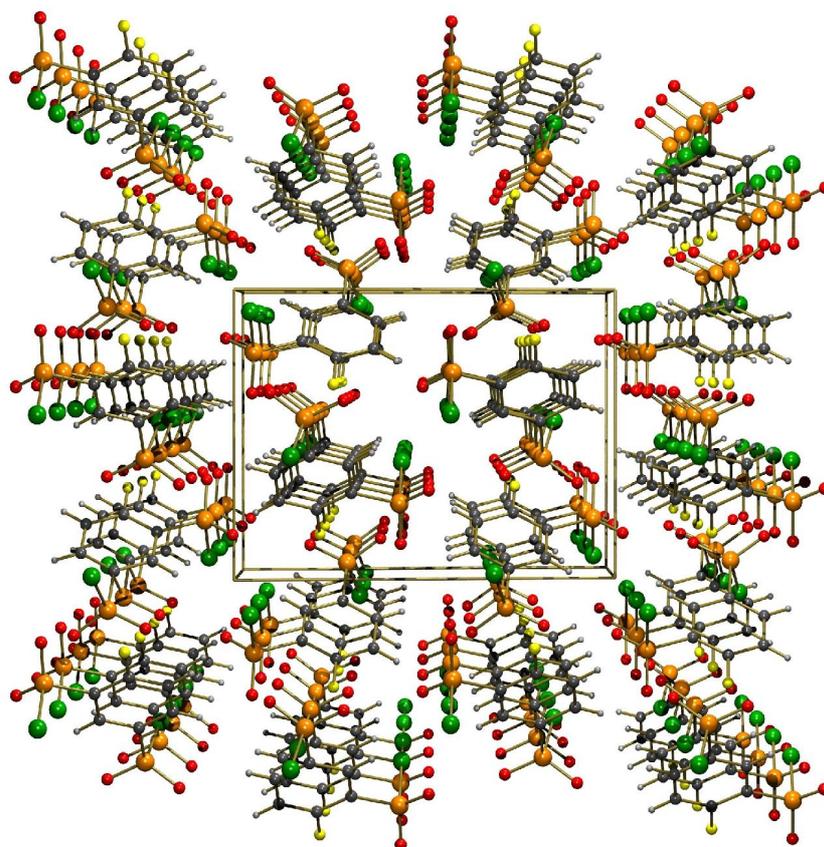


Abb. 48: Struktur von **34**, Blick entlang der *a*-Achse.

3.12 Veresterung von Arylcarbonsäuren und -sulfonsäuren

Da die aziden Wasserstoffatome der Benzoessäuren und Sulfonsäuren die fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung stören und die Salze der Säuren nur eine geringe Löslichkeit im verwendeten Lösungsmittel aufweisen, sollten deren Ester eingesetzt werden. Die Methylester wurden gewählt, da eine sehr milde Form der Esterspaltung eingesetzt werden sollte, die laut Literaturangaben insbesondere bei Methylestern hohe Ausbeuten erzielt^[94].

Für diese Standardreaktion der organischen Chemie existieren verschiedene Synthesewege, so z. B. die Umsetzung von Carbonsäuren zum Carbonsäurechlorid, gefolgt von der Reaktion mit Methanol unter Wasserausschluss^[95].

In der vorliegenden Arbeit wurde die Direktsynthese der Carbonsäureester durch Reaktion von Benzoessäuren mit ungetrocknetem Methanol gewählt (Abb. 49), wobei konzentrierte Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel eingesetzt wurde. **35o** und **35p** konnten auf diesem Weg mit 86 % und 89 % Ausbeute hergestellt werden. Beide Verbindungen werden in hoher Reinheit durch

Extraktion mit Dichlormethan gewonnen.

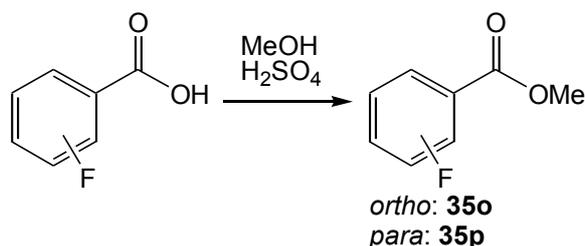


Abb. 49: Syntheschema der Benzooesäuremethylester.

Die Veresterung der 4-Fluorbenzolsulfonsäure war unter diesen simplen Bedingungen nicht möglich. Auch die alternative Umsetzung des Sulfonsäurechlorids mit Methanol in Gegenwart von Natriumhydroxid^[96] oder Pyridin^[97] lieferte nicht den Ester **36p**. Hohe Ausbeuten ergab die Umsetzung des Sulfonsäurechlorids **33p** mit NaOMe (Abb. 50). Das Ausfällen von Natriumchlorid aus der Reaktionslösung wirkt als zusätzliche Triebkraft.

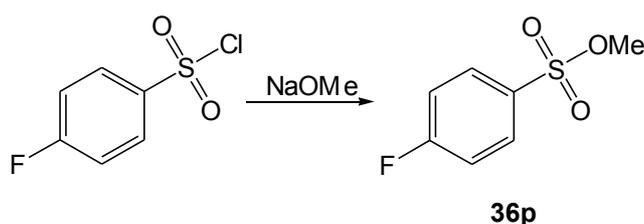
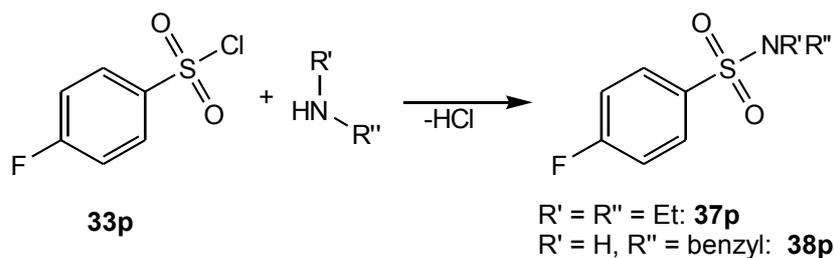


Abb. 50: Synthese von **36p**.

3.13 Darstellung von Sulfonsäureamiden

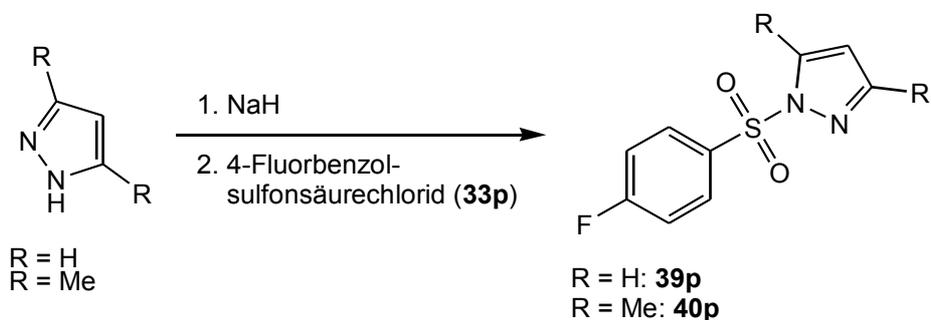
Während 4-Fluorbenzooesäuremethylester in der folgenden fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung sehr gute Ergebnisse lieferten, war die Kupplung mit 4-Fluorbenzolsulfonsäuremethylester (**36p**) nicht möglich (s. u.). Als Alternative sollten 4-Fluorbenzolsulfonsäureamide eingesetzt werden.

Die ersten zu diesem Zweck hergestellten Amide waren 4-Fluorbenzolsulfonsäurediethylamid (**37p**) und -benzylamid (**38p**). Deren Synthese erfolgte nach dem in Abb. 51 dargestellten Syntheschema. Das luftstabile Sulfonsäurechlorid reagiert mit dem Amin unter Freisetzung von Chlorwasserstoff zum gesuchten Amid. Der Chlorwasserstoff bildet mit überschüssigen Amin das korrespondierende Ammoniumchlorid, das aus dem Reaktionsgemisch ausfällt.

Abb. 51: Synthese von **37p** und **38p**.

Bei der Verwendung von Diethylamin kommt es zu einer stark exothermen Reaktion, die ohne Nebenproduktbildung abläuft. Aufgrund der starken Rauchentwicklung und Gefahr durch spontan verdampfendes Diethylamin (Sdp.: 55 °C) sollte die Zugabe langsam und unter Kühlung erfolgen. Bei der Verwendung von Benzylamin war die Wärmefreisetzung deutlich geringer, so dass das Reaktionsgemisch zur Vervollständigung der Reaktion refluxiert wurde. Unter Einsatz von fünf Äquivalenten Benzylamin wurde ausschließlich die Bildung des Amids und nicht des Imids beobachtet. Die Entfernung des überschüssigen Benzylamins ist aufgrund des Siedepunktes von 184 °C destillativ schwer möglich. Es kann jedoch durch Schmelzen des Reaktionsproduktes unter Wasser abgetrennt werden. Hierbei geht das Benzylamin in die Wasserphase über. Beim Abkühlen erstarrt **38p** wieder und die Waschlösung kann abdekantiert werden.

Als weitere Amide, die einerseits leicht zu spalten sind und andererseits keine aziden Wasserstoffatome besitzen, wurden 4-Fluorbenzolsulfonsäurepyrazolid (**39p**) und -1,3-dimethyl-pyrazolid (**40p**) hergestellt. Eine zu den Synthesen von **37p** und **38p** analoge Gewinnung durch Erhitzen der Pyrazole mit dem Sulfonsäurechlorid war jedoch nicht möglich. Offensichtlich ist die Basizität der Pyrazole nicht groß genug. Analog zur Allylierung (siehe **3.3**) wurden sie deshalb mit NaH deprotoniert. Bei der Zugabe des Sulfonsäurechlorids reagieren die Natriumpyrazolide unter Abspaltung von Natriumchlorid zu den Sulfonsäurepyrazoliden (Abb. 52).

Abb. 52: Synthese von **39p** und **40p**.

3.14 Phosphor-Aryl-Kupplungen durch Fluoridkatalyse

Von Stelzer et al. wurden erfolgreiche Phosphor-Aryl-Kupplungen mit *in-situ* generierten Phosphidionen berichtet^[98]. Diese Reaktionen lieferten gute Ausbeuten bei kurzen Reaktionsdauern. Hierbei wird eine äquimolare Menge an KOH in DMSO oder DMF als Lösungsmittel eingesetzt. Schutzgruppen sind weitgehend unnötig, da bei der nucleophilen aromatischen Substitution mit hoher Selektivität nur die arylgebundenen Fluoratome substituiert werden.

Nachteile dieser Synthese sind das aggressive Reaktionsmedium, da die Edukte gegenüber dem superbasischem Medium beständig sein müssen, und das für die dreifache Substitution benötigte Phosphan, das als sehr giftiges Gas nur schwer in stöchiometrischer Menge eingesetzt werden kann. Als Syntheseanaloga sollten daher die silylierten Phosphane genutzt werden, deren geringere Flüchtigkeit eine einfachere Handhabung ermöglicht.

Einsatz finden silylierte Phosphane neben der palladiumkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung (siehe: **1.5**) in einer Reihe von Reaktionen. So können sie palladium-^[99], nickel-^[100] oder diazadiphospholenkatalysiert^[101] auch mit nicht-aromatischen Verbindungen gekuppelt werden. Jedoch ist auch unkatalsiert eine nucleophile Substitution an Kohlenstoff^[102], insbesondere mit Carbonsäurechloriden unter Herstellung von acylsubstituierten Phosphanen^[103], und Phosphor^[104] möglich. Werden hingegen Aldehyde, Imine oder Thiocarbonyle eingesetzt, so kann eine Addition an die C=O^[105], C=N^[106] oder C=S^[107] Bindung erfolgen.

Um die Abspaltung der Silylgruppen zur Generierung der Phosphidionen zu erleichtern, sollten Fluoridionen zugesetzt werden. Falls die Fluoridaffinität des Siliciumzentrums hoch genug ist, so würden die Fluoridionen flüchtiges Fluortrimethylsilan (Sdp.: 16 °C) und Phosphid aus dem silylierten Phosphan freisetzen. Da hierdurch die Notwendigkeit der Base entfallen würde, würden zudem die Umsetzungen empfindlicherer Reaktanden möglich. Durch den nachfolgenden Angriff des Phosphids auf das Fluoraryl wird in einer nucleophilen aromatischen Substitutionsreaktion unter Freisetzung eines Fluoridions das arylierte Phosphan gebildet. Dieses Fluoridion steht dann zur Generierung des nächsten Phosphidions zur Verfügung (Abb. 53).

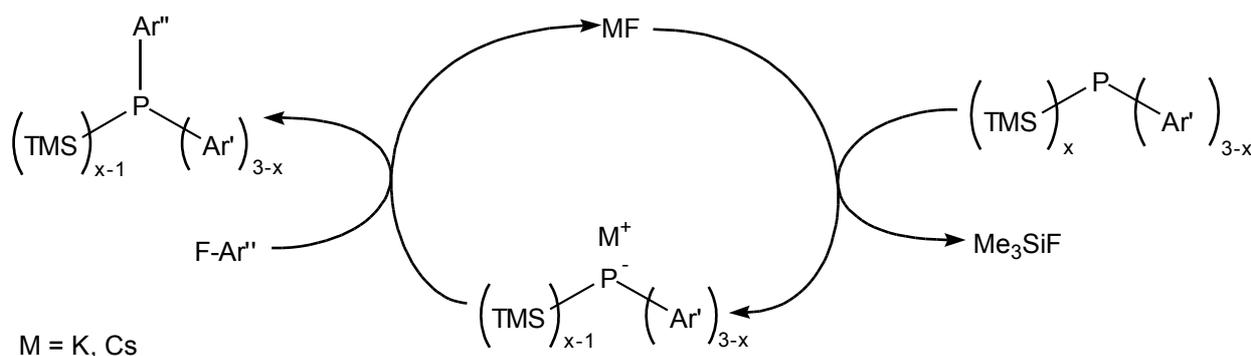


Abb. 53: Katalysezyklus der fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung.

3.14.1 Allgemeines

Bei diesen Reaktionen wurden generell gute Ergebnisse erzielt. Unter milden Reaktionsbedingungen werden bei kurzen Reaktionszeiten hohe Ausbeuten erhalten, wobei eine Vielzahl funktioneller Gruppen toleriert wird. Als Referenzsystem für die Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde die Reaktion von 1-(4-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (**2p**) mit silylierten Phosphanen, insbesondere Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gewählt. Die so erarbeiteten Reaktionsparameter sind für die meisten Reaktionen einsetzbar.

3.14.2 Reaktanden - silylierte Phosphane

Für die fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung wurden Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**), Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**21**) und Tris(trimethylsilyl)phosphan (**22**) verwendet. Es wird eine Abnahme der Reaktivität mit steigendem Silylierungsgrad beobachtet. Ursache hierfür ist der elektronenschiebende Effekt der Silylgruppen. Durch die erhöhte Elektronendichte am Phosphorzentrum wird die Bildung des Phosphidions (Mulliken-Ladung/NBO-Ladung) von Diphenylphosphid (0.001662/0.12651) über Phenylsilylphosphid (-0.359905/-0.34821) zu Disilylphosphid (-0.651883/-0.86993)^[108] energetisch schwieriger. **19** wurde in den meisten Versuche eingesetzt. Es ist leicht zugänglich und besitzt eine hohe Reaktivität. Die Tendenz zu Nebenreaktionen ist auch bei langen Reaktionsdauern gering. **21** zeigt eine bereits verringerte Reaktivität. Es kann ebenfalls einfach hergestellt werden, doch betrug die Ausbeute nur 41 %. Im Verlaufe der Destillation scheint eine Art Polymer zu entstehen. Dieses oder ähnliche Nebenprodukte wurden auch bei den hier aufgeführten Versuchen beobachtet. Hohe Reaktionstemperaturen und lange Reaktionszeiten wurden von einer verstärkten Nebenproduktbildung begleitet. **22** besitzt die geringste Reaktivität bei starker Tendenz zu Nebenreaktionen. Bei weniger reaktiven Fluorarylen ist daher eine Optimierung der Reaktionsbedingungen sehr wichtig.

Da bei mehrfach silylierten Phosphanen die erste Substitution die Elektronendichte am Phosphan, infolge des Austauschs einer Silylgruppe gegen einen Arylring senkt, erhöht sich deren Reaktivität. Eine erschöpfende Arylierung eines Teils der Phosphanmoleküle ist somit gegenüber der gleichmäßigen Arylierung aller Phosphanmoleküle bevorzugt. Ausnahmen ergaben sich bei sterisch anspruchsvollen Arylen, die beispielsweise *ortho*-Substituenten tragen^[109]. Infolge der sterischen Hinderung können die Phosphane nicht vollständig aryliert werden, so dass alle Phosphane gleichmäßig nur ein- oder zweifach und nachträglich mit sterisch wenig anspruchsvollen Arylringen weiter substituiert werden können.

3.14.3 Reaktanden - Fluoraryle

Der Mechanismus der fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung entspricht einer nucleophilen aromatischen Substitution. Die Reaktivität der Fluoraryle wird daher durch elektronenziehende Substituenten erhöht. Besonders hohe Reaktivitäten zeigen Fluoraryle, die mit Sulfonsäurediethylamid und Cyanidgruppen substituiert sind. Bei der Umsetzung dieser Fluoraryle wird eine sehr heftige, exotherme Reaktion beobachtet. Geringfügig verminderte Reaktivität zeigen die Methylester der Benzoesäuren. Aber auch elektronenreichere Fluoraryle wie 1-(4-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (**2p**) können problemlos umgesetzt werden.

Nicht toleriert werden azide Gruppen. Durch den Angriff der Phosphidionen auf die aziden Stellen wird das Fluoraryl deprotoniert und es entsteht das desilylierte Phosphan. Da die für die Erzeugung der Phosphidionen eingesetzten Fluoridionen nur durch die nucleophile Substitution wieder freigesetzt werden, bedeutet dies, dass ein Teil des Katalysators verloren geht. Je größer die Acidität der Wasserstoffatome ist, desto stärker ist diese Konkurrenzreaktion. Bei Fluorarylen mit NH-Gruppen werden im besten Fall Spuren von Verbindungen mit Signalen im erwarteten Verschiebungsbereich des ^{31}P -NMR-Spektrums zwischen 0 und -10 ppm detektiert. Acetophenone hingegen werden mit Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) zum Großteil zu den Zielverbindungen umgesetzt. Durch den Einsatz von Schutzgruppen konnten auch Benzoe- und Sulfonsäuren erfolgreich eingesetzt werden. Eine weitere Einschränkung sind oxidierend wirkende Gruppen wie die Nitrogruppe. Beim Einsatz von 4-Fluornitrobenzol wurden nur Signale im Bereich der Phosphanoxide detektiert.

3.14.4 Lösungsmittel

Als Lösungsmittel wurden THF, NMP, DMSO und DMF getestet. Die Ergebnisse korrelierten mit den Erfahrungen und den Berichten^[110] der Phosphor-Aryl-Kupplung im superbasischen Medium. THF lieferte nur schlechte Resultate. Deutlich bessere Ergebnisse wurden mit DMSO und NMP erzielt, während sich DMF als bestes Lösungsmittel erwies. Da im Gegensatz zur Phosphor-Aryl-Kupplung im superbasischen Medium keine große Salzfracht entsteht, kann die Lösungsmittelmenge stark verringert werden.

3.14.5 Katalysator

Als Katalysatoren wurden Tetrabutylammoniumfluorid, KF und CsF getestet. In späteren Versuchen wurden zudem NaOH und NaOMe als Initiatoren genutzt, wodurch NaF als Katalysator diente. Die Arbeiten mit Tetrabutylammoniumfluorid wurden eingestellt, da es im Verhältnis zu den Alternativen bedeutend schwerer zu trocknen ist^[111]. KF und CsF können aufgrund ihrer thermischen Stabilität durch einfaches Ausheizen vom Wasser befreit werden. NaOH und NaOMe wurden erst in den letzten Versuchen eingesetzt.

Analog zu den Phosphor-Aryl-Kupplungen unter basischen Bedingungen^[112] verschlechtern große Überschüsse der Fluoridsalze die Ergebnisse. Ursache sind wahrscheinlich Nebenreaktionen, die in Gegenwart größerer Mengen an Phosphidionen ablaufen. Dieser Befund passt zu Berichten, dass die Nebenproduktbildung stark verringert wird, wenn die Phosphidionen nicht in einem vorhergehenden Schritt, sondern *in-situ* erzeugt werden^[113]. D. h. durch eine kontinuierliche Freisetzung der Phosphide werden bessere Ausbeuten erzielt. Dies ist auf einfache Weise möglich, da die Menge an freiem Phosphidionen durch die eingesetzte Menge an Katalysator beschränkt ist. Erst durch die nucleophile Substitution werden wieder Fluoridionen frei und weitere Phosphidionen können entstehen.

Besonders ausgeprägt war die Bildung von Nebenprodukten bei großen Mengen CsF, während bei großen Mengen KF nur ein schwacher Effekt beobachtet wurde. Verantwortlich hierfür ist die geringere Löslichkeit von KF^[114], die die Konzentration an Fluoridionen begrenzt und somit eine vollständige Desilylierung auch bei sehr großen Überschüssen an KF verhindert. Wird jedoch weniger als eine äquimolare Menge des Katalysators, bezogen auf die Reaktanden, eingesetzt, so liefert CsF deutlich bessere Ergebnisse.

Unter optimierten Bedingungen ist die Kupplung der Kombination aus einem der reaktivsten Fluoraryle und Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) in begrenztem Maße auch ohne Katalysator möglich (siehe **3.16**). Beim Einsatz von 1 mol-% Katalysator wird jedoch in erheblich verkürzter Zeit und niedrigerer Reaktionstemperatur eine quantitative Umsetzung erzielt.

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen ist aufgrund der geringen Lösungsmittelmenge ein vollständiges Lösen des CsF nicht mehr möglich. Die Reaktion findet dann teilweise an der Feststoffoberfläche statt, wobei die Reaktivität des CsF entscheidend von dessen Oberflächenbeschaffenheit abhängig ist. Durch Einsatz feinverteilter Fluoride wird die Reaktion stark beschleunigt.

Anstelle von Fluoriden wurden auch andere Salze zum Starten der Phosphor-Aryl-Kupplung getestet. Hierbei wurde anstelle der Fluoridaffinität die Oxophilie des Siliciums ausgenutzt und NaOH und NaOMe getestet. Zunächst entstehen Hydroxytrimethylsilan bzw. Methoxytrimethylsilan und Phosphidionen. Durch den Angriff der Phosphidionen auf die Fluoraryle werden dann die für den Katalysezyklus benötigten Fluoridionen freigesetzt.

3.14.6 Optimierung von Lösungsmittel und Katalysator

Die Optimierung beinhaltete eine wechselseitige Verringerung von Lösungsmittel- und Katalysatormenge. Wurde nur einer der beiden Faktoren variiert, so ergab die veränderte Katalysatorkonzentration entweder eine Verlangsamung der Reaktion oder verstärkte Nebenproduktbildung. Durch beständige Variationen konnte am Referenzsystem mit den Reaktanden Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) und 1-(4-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)-prop-2-en-1-on (**2p**) ein Minimum dieser beiden Reaktionsparameter erzielt werden. Die Lösungsmittelmenge wurde auf unter 0.2 ml DMF pro mmol **19** und die Katalysatormenge auf weniger als 1 mol-% CsF verringert.

3.14.7 Reaktionstemperatur

Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur kann die Reaktion deutlich beschleunigt werden, was insbesondere bei einer verringerten Katalysatormenge oder der Verwendung wenig reaktiver silylierter Phosphane oder Fluoraryle wichtig ist. Bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C und höher setzt jedoch eine verstärkte Bildung von Nebenprodukten ein. Dies ist auch der Fall in Abwesenheit des Katalysators (siehe **3.16**). Wahrscheinliche Ursache ist die Nebenreaktion, die auch schon bei der Herstellung der silylierten Phosphane bei hohen Temperaturen beobachtet wird und die mit steigendem Silylierungsgrad zunimmt.

Für die Reaktion von Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) mit wenig reaktiven Fluorarylen erwies sich 80 °C als Optimum. Kombinationen reaktiver Fluoraryle und **19** erfordern hingegen eine Kühlung. Die Umsetzung von 4-Fluorbenzolsulfonsäurediethylamid (**37p**) verläuft beispielsweise so stark exotherm, dass bei größeren Ansätzen neben der Gefahr verstärkter Nebenproduktbildung auch ein Sicherheitsrisiko durch das spontan verdampfende Fluortrimethylsilan entsteht.

3.14.8 Reaktionsdauer

Die Reaktionskontrolle erfolgt durch ³¹P-NMR-Spektroskopie und anhand farblicher Veränderungen. So zeigen die entstehenden Phosphidionen eine intensiv rote Farbe. Durch das Auftreten und Abklingen dieser Färbung können Rückschlüsse auf den Verlauf der Reaktion gezogen werden. Nicht möglich ist dies bei 1-(2-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (**2o**) und 1-(4-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (**2p**). Diese Verbindungen und die entsprechenden Reaktionsprodukte färben das Reaktionsgemisch selbst stark orangefarben.

Wird die Katalysatormenge verringert, so verringert sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Durch

das Erhöhen der Reaktionstemperatur oder die Verringerung der Lösungsmittelmenge, wodurch die Konzentration des Katalysators steigt, kann die Reaktion beschleunigt werden.

Elektronenarme Fluoraryle reagieren auch bei wenigen mol-% Katalysator und RT innerhalb weniger Minuten zu den Produkten. Unter den optimierten Reaktionsbedingungen, weniger als 0.2 ml DMF pro mmol Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) und 1 mol-% Cäsiumfluorid bei 80 °C, war die Umsetzung von **2p** nach 30 min nahezu abgeschlossen. Werden 0.5 Äquivalente CsF eingesetzt, so wird dies bereits bei RT erreicht.

3.14.9 Handling

Um die Bildung von Nebenprodukten bei wenig reaktiven Reaktanden zu minimieren, sollte die Konzentration an Phosphidionen gering gehalten werden. Da die Phosphidionen eine intensive rote Farbe besitzen, kann die Zugabe entsprechend der Entfärbungsgeschwindigkeit reguliert werden.

In den meisten Fällen kann das Reaktionsprodukt unter Luft aufgearbeitet werden, da dreifach arylierte Phosphane gegenüber Luftsauerstoff nahezu inert sind. Ausnahmen sind (3-Cyano-phenyl)diphenylphosphan und (4-[2-(*N,N*-Dimethylamino)pyrimid-4-yl]phenyl)diphenylphosphan.

3.14.10 Zusammenfassung der Vorteile des Verfahrens

- Es kann mit sehr geringen Lösungsmittelmengen gearbeitet werden.
- Die Handhabung der silylierten Phosphane ist bei großen wie kleinen Mengen in einfacher Weise möglich.
- Eine Verfolgung der Reaktion kann durch die Farbe des Reaktionsgemisches erfolgen.
- Das CsF wird in katalytischen Mengen eingesetzt. Dies bedeutet eine deutliche Verringerung der Salzfracht.
- Die kontinuierliche Freisetzung der Phosphidionen verringert die Bildung von Nebenprodukten.
- Zwar erniedrigt eine Erhöhung der Katalysatormenge die benötigte Reaktionstemperatur, doch können auch wenig reaktive Fluoraryle unter Einsatz von 1 mol-% Katalysator bei einer Temperatur von weniger als 100 °C umgesetzt werden.
- Die Synthese ist kostengünstig.
- Eine Vielzahl funktioneller Gruppen wird toleriert.
- Der apparative Aufwand ist gering.
- Die Lösungsmittel NMP, DMSO und DMF bieten gute Löseeigenschaften.

- Die Reaktionsbedingungen sind sehr mild.
- Die Reaktionsdauer ist sehr gering.
- Durch die Bildung des Fluortrimethylsilans mit seinem Siedepunkt von 16 °C wird eine irreversible Reaktion gewährleistet.
- Aufgrund der meist quantitativen Umsetzung zum gesuchten Produkt kann auf eine Aufreinigung vor Folgeschritten teilweise verzichtet werden.
- Der Katalysator kann mittels wässrig/organischer Extraktion leicht aus dem Produkt entfernt werden.

3.14.11 Reaktionen mit Diphenyltrimethylsilylphosphan (19)

19 erwies sich als das reaktivste silylierte Phosphan mit geringer Tendenz zu Nebenreaktionen. Erst bei Reaktionstemperaturen über 120 °C wird eine starke Nebenproduktbildung beobachtet. Zusammen mit 1-(4-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (**2p**) dient **19** als Referenzsystem, an dem die meisten Optimierungsversuche durchgeführt wurden.

3.14.11.1 (2-Acetylphenyl)diphenylphosphan (29o)

Die Synthese von **29o** erfolgte ausgehend von 2'-Fluoracetophenon (Abb. 54).

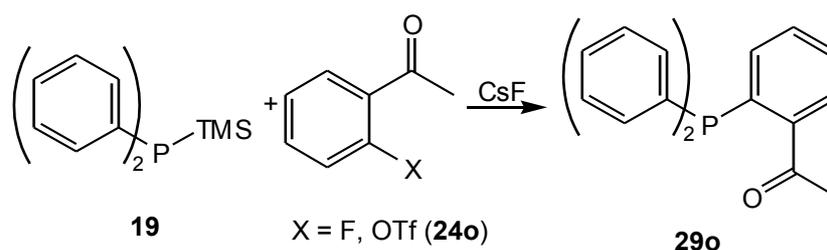


Abb. 54: Synthese von **29o**.

Zwar konnte, wie in Abb. 55 ersichtlich, auch unter optimierten Bedingungen keine quantitative Umsetzung zum gesuchten Produkt mit einem Signal bei -1.5 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum erreicht werden, doch wurde nur eine geringe Menge an Diphenylphosphan (-39.0 ppm) detektiert. Wahrscheinlich verhindert die zwar geringe aber existierende Acidität der Wasserstoffatome der Acetylgruppe, hervorgerufen durch Keto-Enol-Tautomerie, eine quantitative Reaktion. Durch Deprotonierung der Acetylgruppe reagieren die Phosphidionen zu Diphenylphosphan. Da die Acidität der Ace-

tylgruppe jedoch gering ist, reagiert dennoch ein Großteil der Phosphidionen unter Ausbildung der Phosphor-Aryl-Bindung.

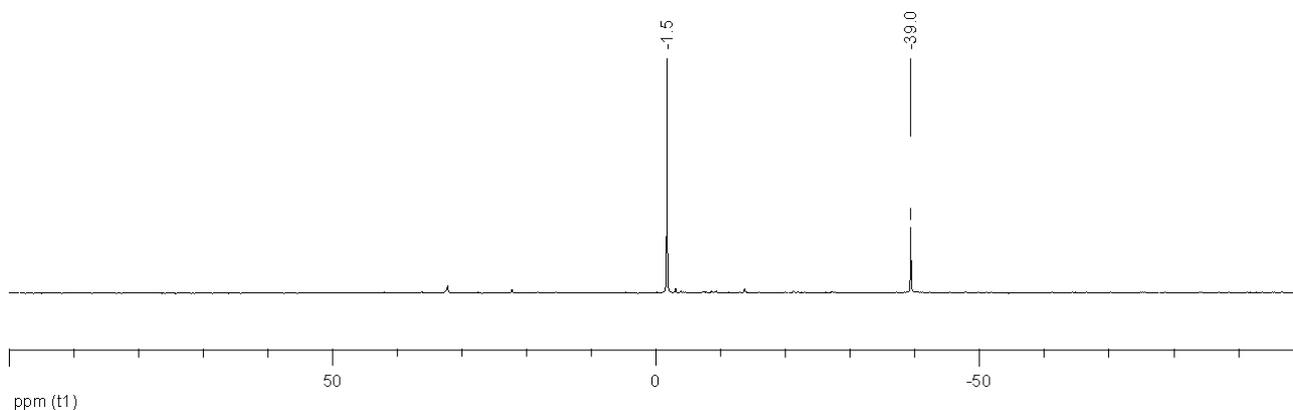


Abb. 55: Synthese von **29o**, ^{31}P -NMR-Spektrum bei Einsatz von 2'-Fluoracetophenon.

Wurde anstelle des Fluorids das Triflat eingesetzt, so wird das Signal von **29o** bei -1.5 ppm nicht beobachtet (Abb. 56). Im Spektrum waren neben einem sehr intensiven Signal von Diphenylphosphan bei -38.7 ppm nur mehrere schwache Signale zwischen 40 und -30 ppm zu finden.

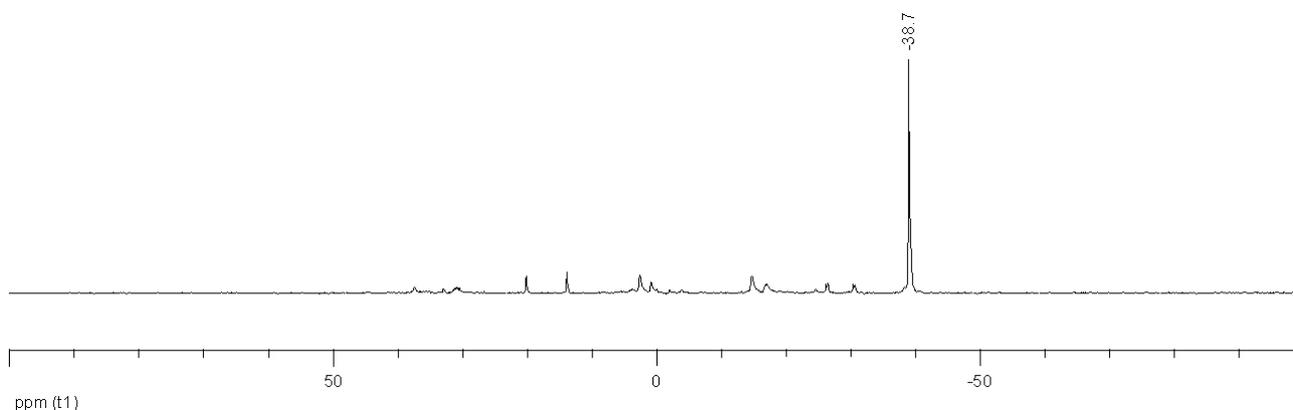
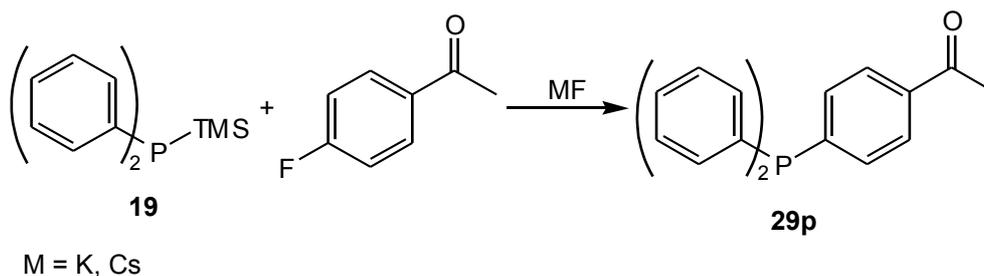


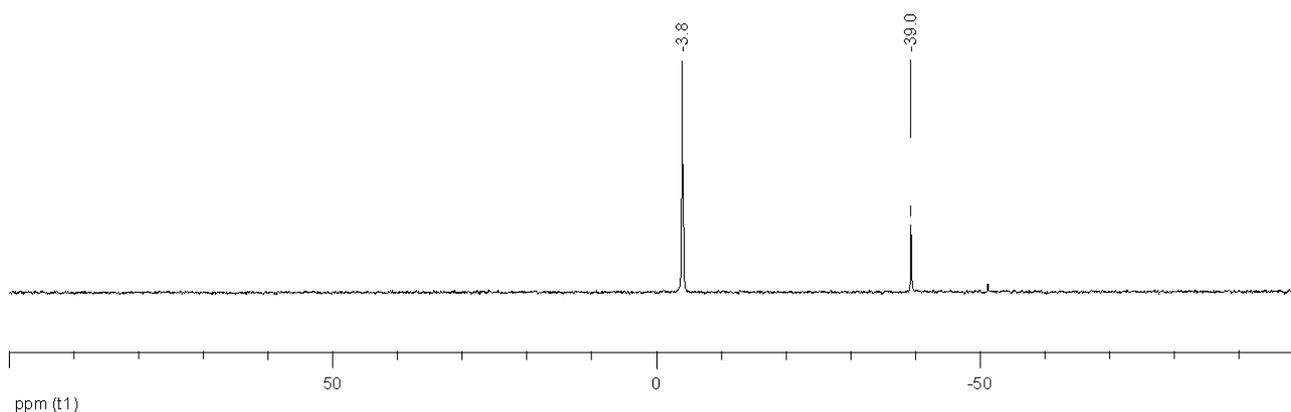
Abb. 56: Synthese von **29o**, ^{31}P -NMR-Spektrum bei Einsatz von 2-Acetylphenyltriflat.

3.14.11.2 (4-Acetylphenyl)diphenylphosphan (29p)

Die in Abb. 57 dargestellte Reaktion von 4'-Fluoracetophenon mit **19** lieferte die gesuchte Verbindung **29p**, jedoch wurde, wie schon bei 2'-Fluoracetophenon, keine quantitative Umsetzung erzielt.

Abb. 57: Synthese von **29p**.

Zwar wurde ein Großteil der Reaktanden zu **29p** (^{31}P -NMR: -3.8 ppm, Abb. 58) umgesetzt, doch ist auch das Signal von Diphenylphosphan bei -39.0 ppm zu finden, das durch die Hydrolyse von **19** entsteht. Der Einsatz optimierter Reaktionsbedingungen ermöglichte die Verringerung von Lösungsmittel- und Katalysatormenge, jedoch blieb die Menge an Diphenylphosphan unverändert, wie auch bei der Synthese von **29o**. Auch hier ist vermutlich die Acidität der Acylwasserstoffatome die Ursache.

Abb. 58: Synthese von **29p**, Reaktionskontrolle durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie bei 4.7 Äquivalenten Kaliumfluorid.

Als Katalysatoren wurden KF und CsF eingesetzt. Abb. 59 zeigt, dass in Gegenwart großer Überschüsse am CsF, im Gegensatz zu KF (Abb. 58), eine Vielzahl an Nebenprodukten mit chemischen Verschiebungen zwischen 5 und -25 ppm gebildet werden. Die mögliche Erklärung für die schlechteren Ergebnisse bei Einsatz eines Überschusses an Cäsiumfluorid wurde bereits unter **3.14.5** diskutiert.

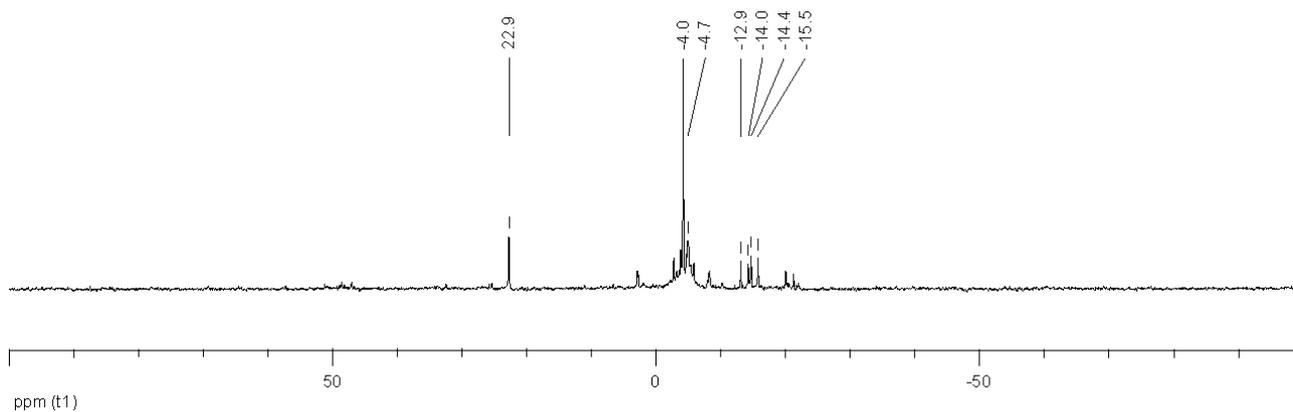


Abb. 59: Synthese von **29p**, Reaktionskontrolle durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie bei 3.5 Äquivalenten Cäsiumfluorid.

DMF erwies sich als das beste Lösungsmittel. Bei der Verwendung von THF wurden ausschließlich die Signale von Diphenylphosphanoxid bei 20.7 ppm und Diphenylphosphan bei -39.5 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet (Abb. 60).

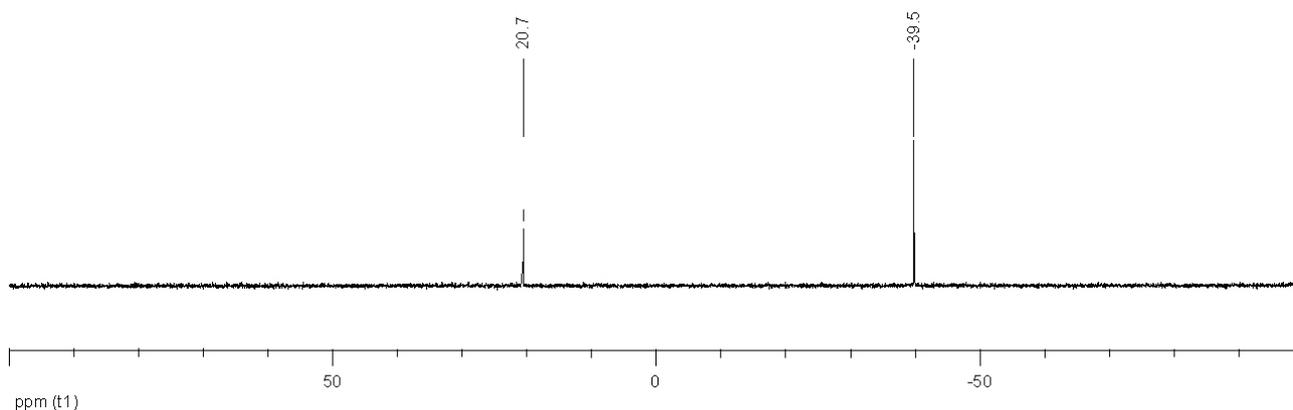


Abb. 60: Synthese von **29p**, Reaktionskontrolle durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie bei der Verwendung von THF als Lösungsmittel.

Wahrscheinliche Ursache ist eine zu geringe Stabilisierung der ionischen Zwischenstufen. Diese Stabilisierung fehlt auch bei dem Verzicht auf ein Lösungsmittel, wobei nur minimale Mengen des gesuchten Produktes neben vielen Nebenprodukten gebildet wurden. Zwar wurde eine Rotfärbung des Reaktionsgemisches durch Phosphidionen beobachtet, doch erfolgt die Reaktion um ein Vielfaches langsamer und es wird keine selektive Reaktion erzielt (Abb. 61).

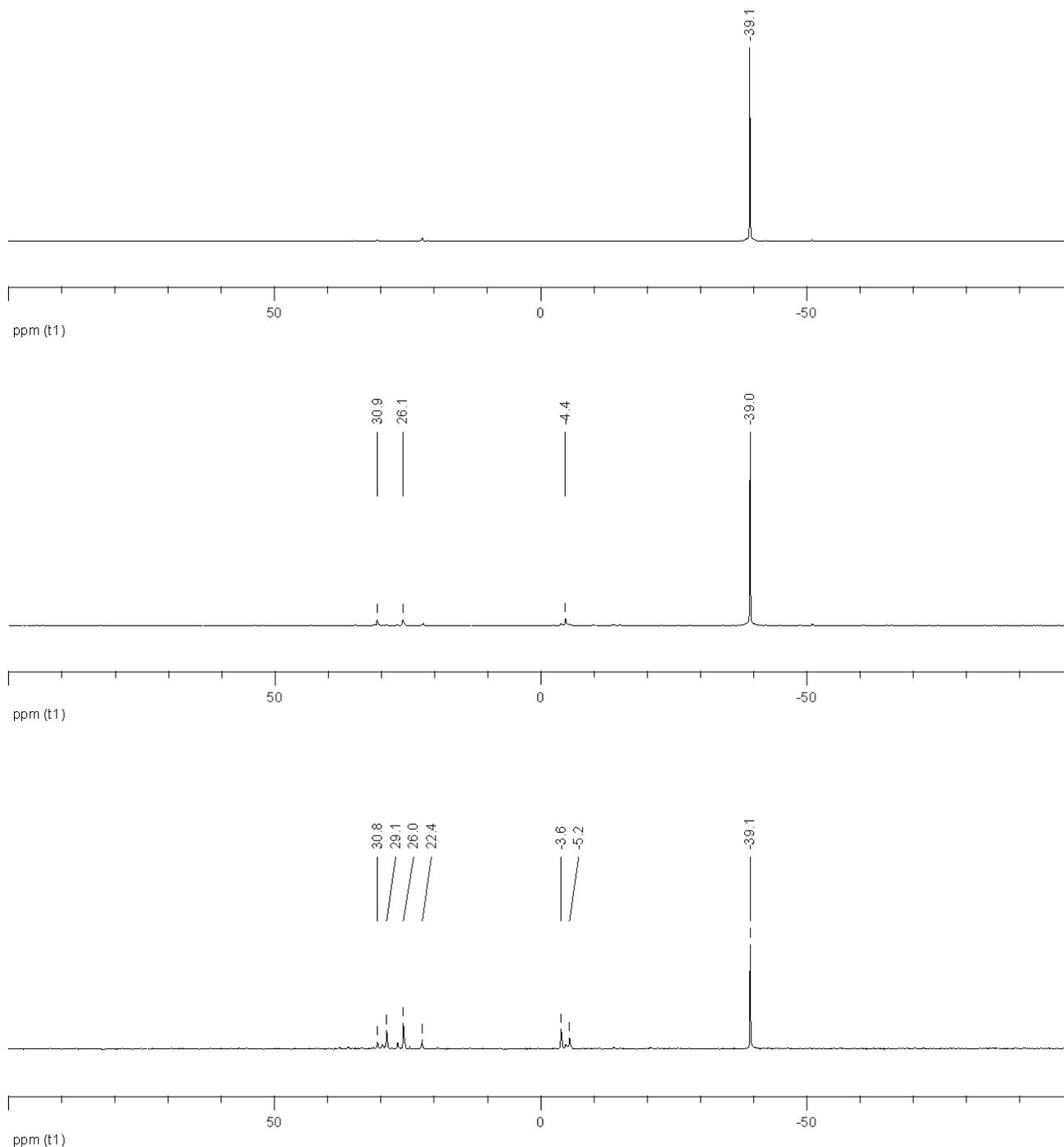
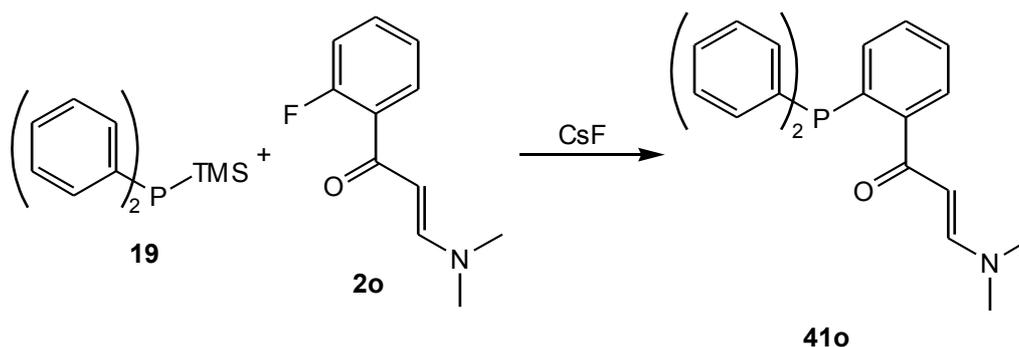


Abb. 61: Synthese von **29p**, zeitlicher Verlauf der Reaktion ohne Lösungsmittel nach 90 min, 180 min und 24 h.

3.14.11.3 [2-(3-*N,N*-Dimethylaminoprop-2-enonyl)phenyl]diphenylphosphan (**41o**)

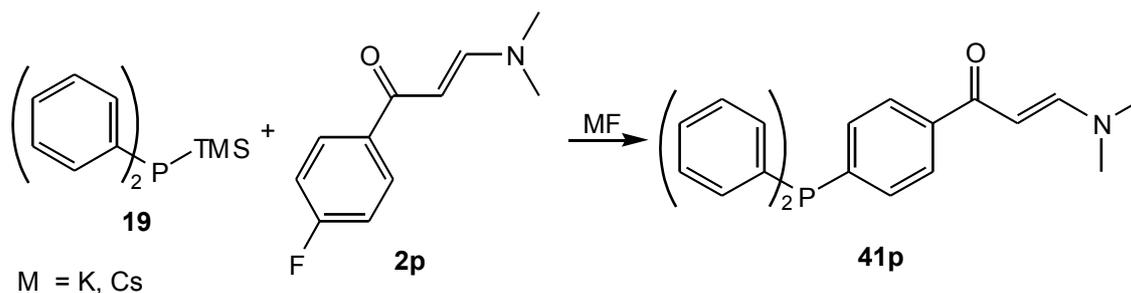
Trotz des elektronenreicheren Fluoraryls, das in einer nucleophilen aromatischen Substitution weniger reaktiv sein sollte als z.B. 2'-Fluoracetophenon, wurden die Reaktanden schnell und nahezu quantitativ zu **41o** umgesetzt (Abb. 62).

Abb. 62: Synthese von **41o**.

Als Lösungsmittel erzielte DMF bessere Ergebnisse als DMSO. Zwar waren bei beiden Varianten weitere Signale von Nebenprodukten im ^{31}P -NMR-Spektrum bei -5.8, -15.4 und -25.9 ppm zu finden, doch waren sie bei der Verwendung von DMSO geringfügig intensiver. Eine Reaktionstemperatur von 100 °C erwies sich der Reaktion bei RT überlegen. Während bei RT in beiden Lösungsmitteln noch Signale von Diphenylphosphan detektiert wurden, waren bei 100 °C diese Signale schwächer bzw. nicht mehr vorhanden. Die wahrscheinliche Ursache für die verminderte Reaktivität, bezogen auf die *para*-substituierte Verbindung, und die damit verbundene Notwendigkeit die Reaktion bei erhöhter Temperatur durchzuführen, ist die größere sterische Hinderung der *ortho*-Substituenten. Die am Referenzsystem 1-(4-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (**2p**) gesammelten Informationen bezüglich der Optimierung der Reaktionsparameter konnten direkt auf die Synthese von **41o** übertragen werden.

3.14.11.4 [4-(3-*N,N*-Dimethylaminoprop-2-enonyl)phenyl]diphenylphosphan (**41p**)

Die in Abb. 63 dargestellte Reaktion diente als Referenzsystem der Optimierungsarbeiten. Das Fluoraryl weist eine geringe Reaktivität auf, die Edukte können einfach gewonnen werden und die Zielverbindung ist interessant für weitergehende Arbeiten.

Abb. 63: Synthese von **41p**.

3.14.11.4.1 Zwischenprodukt

Die Synthese von **41p** verläuft über ein Zwischenprodukt, das in einigen Versuchen mit einem Signal bei -10.6 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert wurde. Beobachtet wurde es beispielsweise beim Einsatz von KF bei 70 °C, wobei **19** nahezu vollständig zum Zwischenprodukt umgewandelt wurde (Abb. 64). Wird in diesem Stadium der Reaktion wässrig aufgearbeitet, so zersetzt sich das Zwischenprodukt wieder und die Signale von Diphenylphosphanoxid bei 22.6 ppm und von Diphenylphosphan bei -39.1 ppm werden beobachtet (Abb. 65).

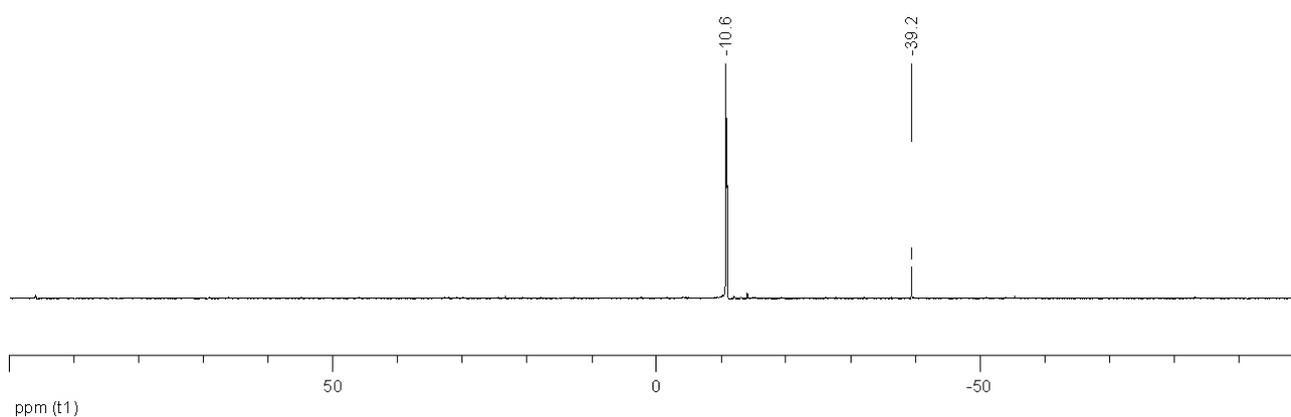


Abb. 64: Synthese von **41p**, Reaktionskontrolle bei KF bei 70 °C.

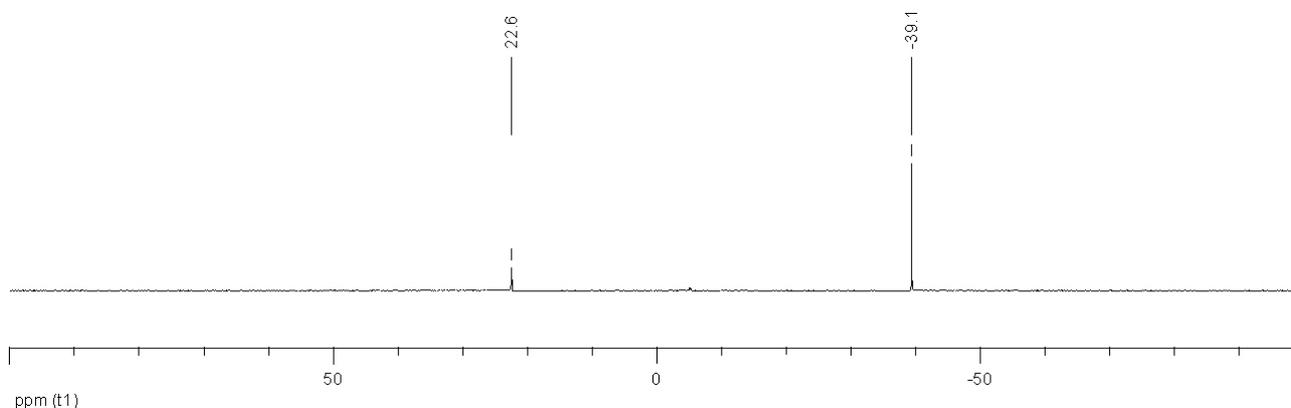


Abb. 65: Synthese von **41p**, ^{31}P -NMR-Spektrum nach wässriger Aufarbeitung bei KF bei 70 °C.

Die selektive Bildung dieses Zwischenproduktes konnte ebenfalls bei der Verwendung wenig reaktiver Chargen CsF (siehe 3.14.11.4.2) und **2p** (siehe 3.14.11.4.3) erzielt werden. Hierbei gelingt es aber durch die Zugabe eines reaktiveren CsF das Zwischenprodukt weiter zu **41p** umzuwandeln (Abb. 66 und 67), wobei dann auch Gasentwicklung durch freigesetztes Fluortrimethylsilan einsetzt.

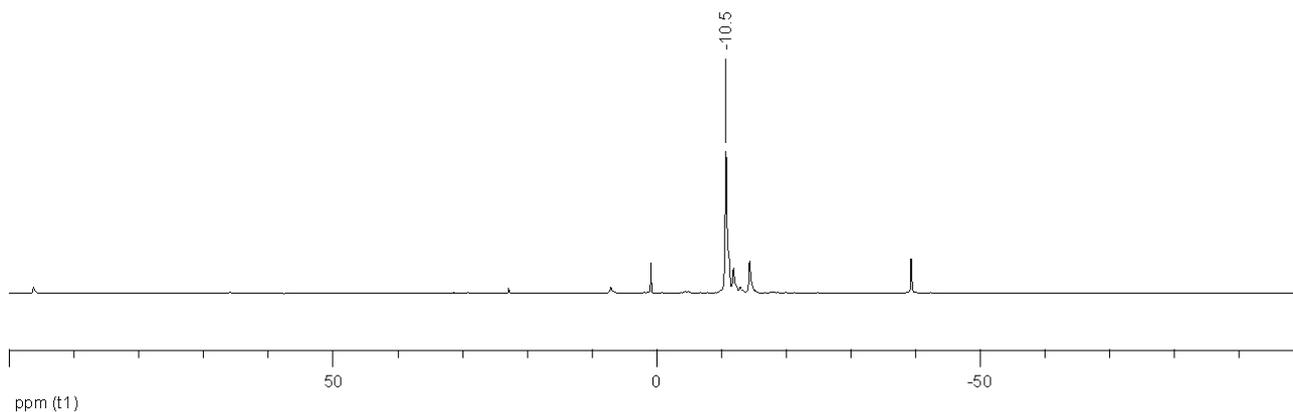


Abb. 66: Synthese von **41p**, Reaktionskontrolle bei Verwendung von CsF geringer Reaktivität.

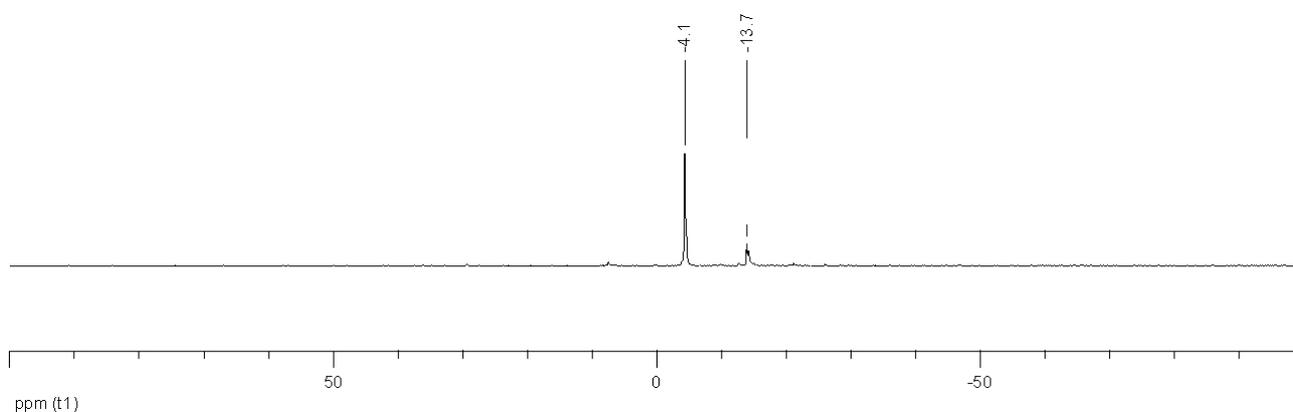


Abb. 67: Synthese von **41p**, Reaktionskontrolle nach Zugabe des reaktiven CsF.

Die Vermutung, dass das Fluortrimethylsilan noch im Zwischenprodukt gebunden war, konnte durch das ^1H -NMR-Spektrum einer direkt dem Reaktionsgemisch entnommenen Probe bestätigt werden, bei der **19** nahezu vollständig zum Zwischenprodukt umgesetzt worden war. Neben geringen Mengen des Hydrolyseproduktes von **19** bei -39.1 ppm zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum als Hauptprodukt das Signal des Zwischenproduktes bei -10.4 ppm (Abb. 68). Im zugehörigen ^1H -NMR-Spektrum ist neben den Signalen des Lösungsmittels DMF bei 7.99, 2.92 und 2.85 ppm eine Vielzahl von Signalen im aromatischen Bereich zu finden (Abb. 69). Da es sich um ein *para*-substituiertes Fluoraryl handelt, ist diese Signalvielfalt überraschend. Als weitere Besonderheit ist zu beobachten, dass das Signal des olefinischen Wasserstoffatoms (**2p**: 5.68 ppm (Abb. 70), **41p**: 5.71 ppm (Abb. 71)) nicht zu detektieren ist. Statt dessen sind zwei Doppeldoublets mit starkem Dacheffekt zwischen 5.0 und 4.4 ppm zu finden, deren Integrale auf je ein Wasserstoffatom hinweisen. Auch ist anstelle der beiden verbreiterten Singulets der stickstoffgebundenen Methylgruppen im Bereich von 3.2 bis 2.8 ppm ein scharfes Signal bei 2.44 ppm zu finden. Im Bereich der Silyl-wasserstoffatome findet sich bei -0.11 ppm ein weiteres Signal, das nach Integration neun Wasserstoffatome darstellt. Die Trimethylsilylgruppe ist somit noch in stöchiometrischer Menge vorhanden, was auf eine Bindung an das Molekül hinweist.

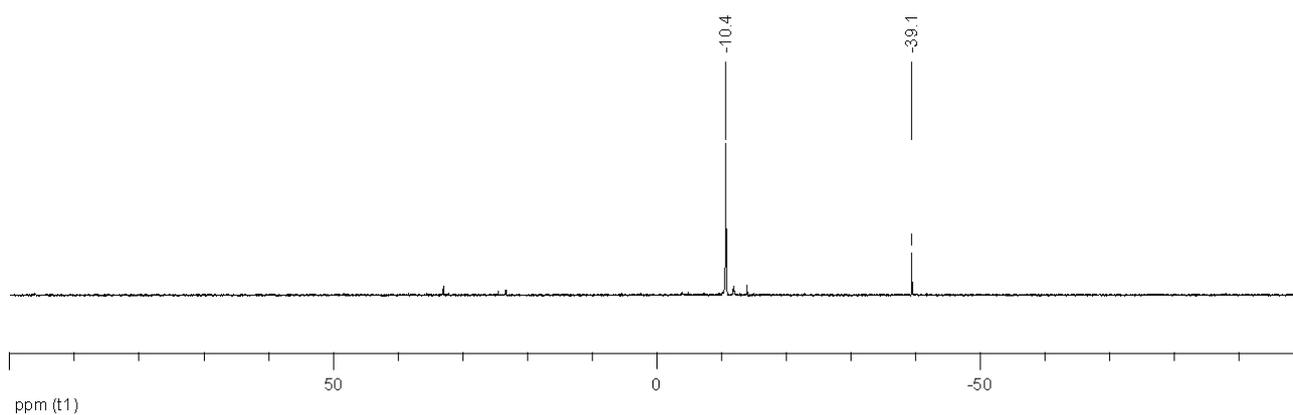


Abb. 68: Synthese von **41p**, ^{31}P -NMR-Spektrum eines Reaktionsgemisches mit selektiver Bildung von Zwischenprodukt.

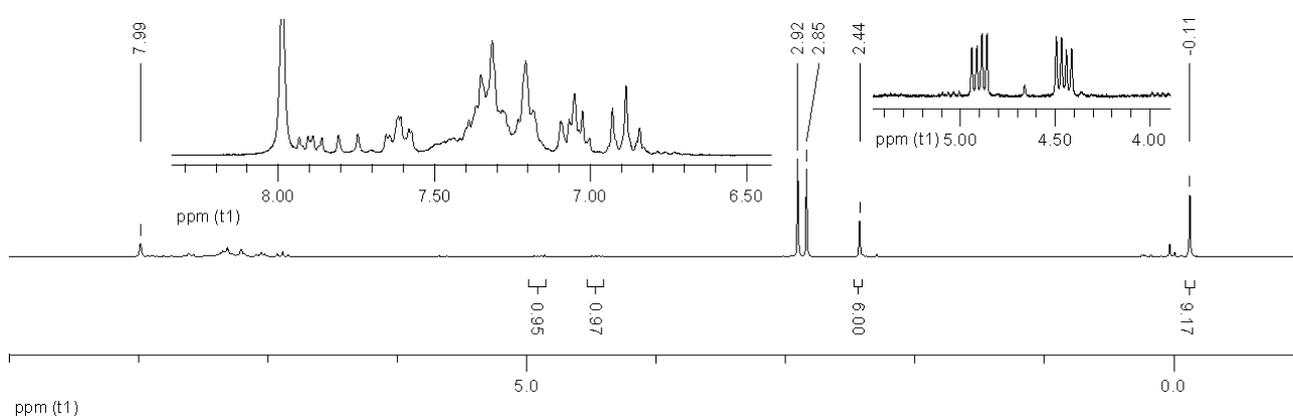


Abb. 69: Synthese von **41p**, ^1H -NMR-Spektrum eines Reaktionsgemisches mit selektiver Bildung von Zwischenprodukt.

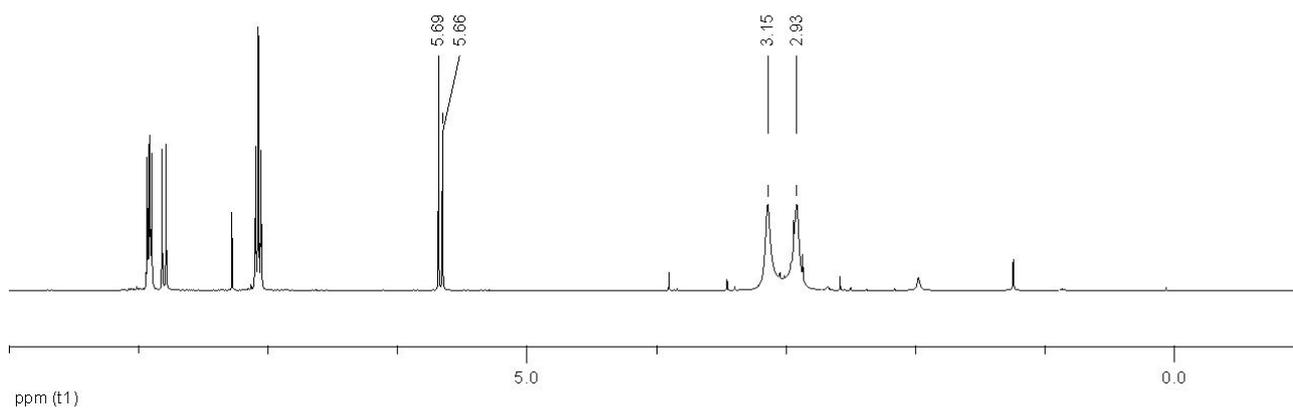


Abb. 70: ^1H -NMR-Spektrum von **2p**.

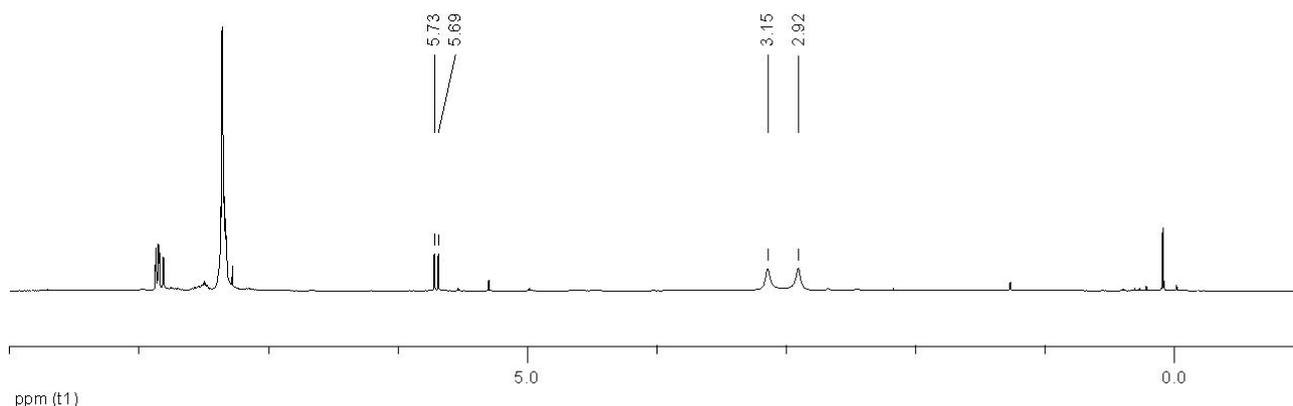


Abb. 71: ^1H -NMR-Spektrum von **41p**.

Offensichtlich kommt es im Zwischenprodukt zu einer Unterbrechung des konjugierten π -Systems der 3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enonyl-Gruppe. Infolge dessen wird die Hinderung der Rotation der Aminogruppe aufgehoben, wodurch die beiden Methylgruppen schnell austauschen und im ^1H -NMR-Spektrum keine separaten Signale mehr hervorrufen. Als weiterer Effekt dieser Störung werden die beiden Signale der Wasserstoffatome der Doppelbindung zu hohem Feld verschoben, wovon insbesondere das der Aminogruppe benachbarte Wasserstoffatom betroffen ist. Dessen chemische Verschiebung verändert sich von 7.81 auf unter 5.0 ppm. Der Zusatz einer katalytischen Menge an Base bewirkt die Reaktion des Zwischenprodukts zu **41p** (siehe 3.14.11.4.3). Scheinbar besteht die Funktion der Base in der Verdrängung von Fluortrimethylsilan, dessen Freisetzung beim Schritt vom Zwischenprodukt zu **41p** beobachtet wurde.

Die Trimethylsilyl-Gruppe kann nicht mehr an das Phosphoratom gebunden sein, da ansonsten das Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum bei deutlich höherem Feld liegen müsste (siehe **19**: -54.6 ppm). Sehr wahrscheinlich wurde das Phosphan bereits aryliert, da das Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum nur geringfügig von dem des Produktes bei -4.3 ppm abweicht. Da noch immer eine stöchiometrische Menge der Trimethylsilyl-Gruppe vorhanden ist, das Fluortrimethylsilan erst bei der weiteren Umsetzung der Zwischenproduktes zu **41p** freigesetzt wird und die Bildung einer schwerflüchtigen Trimethylsilylverbindung eine spätere Bildung des Fluortrimethylsilans unwahrscheinlich macht, muss von einer Bindung der Trimethylsilyl-Gruppe an das Phosphan ausgegangen werden. Zudem muss eine Veränderung an der 3-(*N,N*-Dimethylamino)prop-2-enonyl-Gruppe aufgetreten sein, da das konjugierte π -System dieser Gruppe stark gestört ist.

Aufgrund dieser Informationen wird für das Zwischenprodukt die in Abb. 72 dargestellte Struktur postuliert. Durch das zuvor vorhandene konjugierte π -System waren die in Abb. 73 gezeigten mesomeren Grenzstrukturen möglich. Es wird deutlich, dass am Sauerstoffatom eine negative und am stickstoffbenachbarten Kohlenstoff- oder am Stickstoffatom eine positive Ladungsakkumulation stattfindet. Dies ist verantwortlich für die Tieffeldverschiebung des einen olefinischen Wasserstoffatoms auf 7.81 ppm, sowie die Aufspaltung der stickstoffgebundenen Methylgruppen infolge der durch die partiellen C=N-Doppelbindung gehinderten Rotation. Dies alles ist in der in Abb. 72

dargestellten Struktur ist nicht mehr möglich. Katalytische Mengen einer Base verdrängen die Trimethylsilylionen und bewirken die Freisetzung von Fluortrimethylsilan.

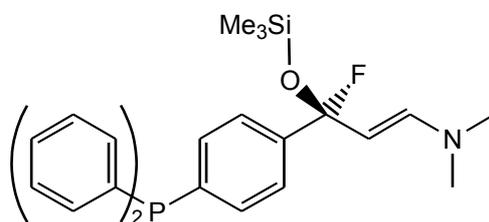


Abb. 72: postulierte Struktur des Zwischenproduktes.

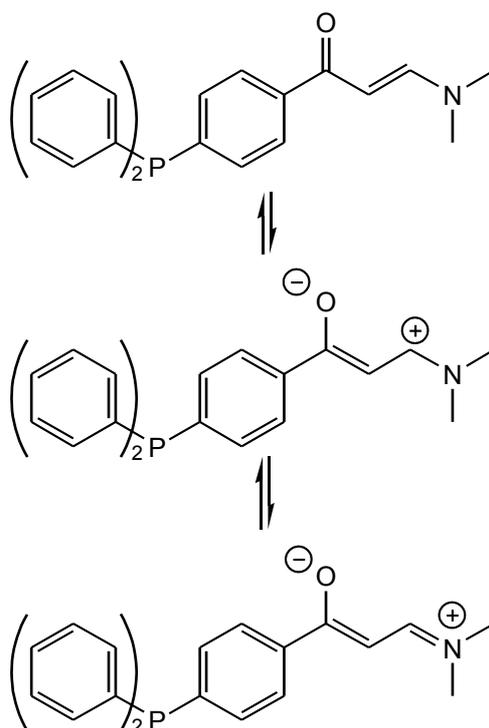


Abb. 73: Effekte des konjugierten π -Systems.

Warum jedoch dieses Zwischenprodukt bei der wässrigen Aufarbeitung wieder unter Freisetzung von Diphenylphosphan gespalten wird ist unklar. Zudem traten auch bei anderen Fluorarylen Phosphorverbindungen mit chemischen Verschiebungen zwischen -10 und -15 ppm auf, insbesondere bei wenig reaktiven Fluorarylen bei milden Reaktionsbedingungen. Auch diese Verbindungen waren nicht stabil und zersetzten sich im Verlaufe der wässrigen Aufarbeitung, konnten jedoch teilweise durch eine Erhöhung der Temperatur weiter zum gesuchten Produkt umgesetzt werden. Da in diesen Fällen keine Carbonylgruppe vorhanden war, beispielsweise beim Einsatz von 1-Brom-2-fluorbenzol, muss hier von einer anderen Art von Zwischenprodukt ausgegangen werden.

3.14.11.4.2 Katalysator

Zum Vergleich der Reaktivitäten von KF und CsF wurden das 99 %-ige KF p.A. von Merck und das 99.9 %-ige CsF der Firma ABCR eingesetzt. Beim Einsatz von 10 mol-% Katalysator wurden die in Abb. 74 und 75 gezeigten ^{31}P -NMR-Spektren erhalten. Wird Cäsiumfluorid eingesetzt, so sind die Reaktanden nach 30 min annähernd quantitativ zu **41p** (Signal bei -4.3 ppm) umgesetzt. Der Einsatz von Kaliumfluorid unter diesen Bedingungen führt nur zum Zwischenprodukt (Signal bei -10.6 ppm). Die Reaktivität des CsF scheint somit höher als die von Kaliumfluorid zu sein. Eine mögliche Ursache hierfür ist die bessere Löslichkeit des CsF.

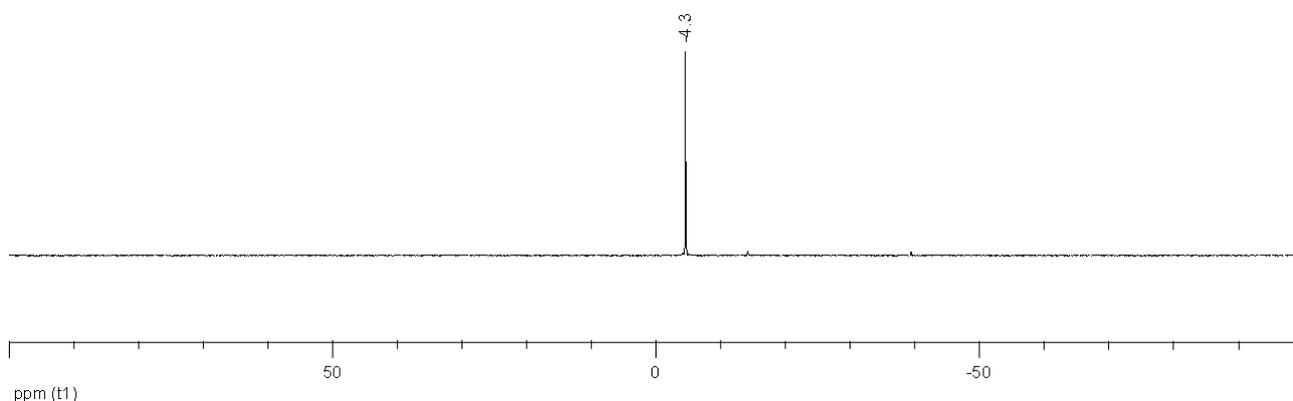


Abb. 74: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle unter Einsatz von 10 mol-% Cäsiumfluorid nach 30 min.

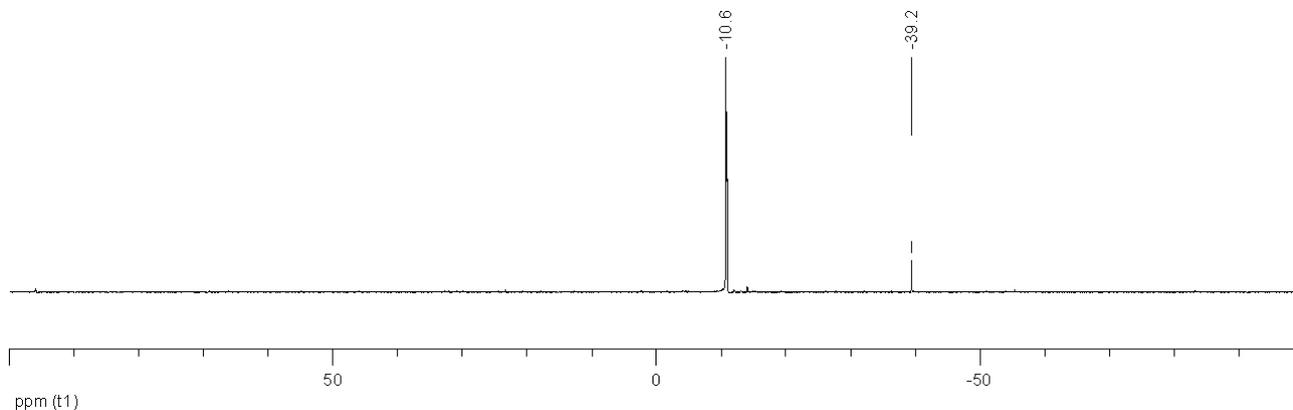


Abb. 75: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle unter Einsatz von 10 mol-% Kaliumfluorid nach 30 min.

Die Menge an 99.9 %-igen CsF wurde im Verlaufe der Optimierung bis auf unter 1 mol-% verringert. Infolge der Verringerung unter 10 mol-% wurde jedoch trotz des unvollständigen Lösens des CsF eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Offensichtlich läuft die Reaktion auch an der Oberfläche des Fluorids ab. Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur kann diese Verlangsamung der Reaktion teilweise ausgeglichen werden.

Es zeigte sich jedoch, dass die Reaktivität des CsF nicht pauschalisiert werden kann. So zeigte CsF Chpg eine sehr geringe Reaktivität. Bei der Kombination mit **2p** verringerter Reaktivität (siehe **3.14.11.4.3**) ist nach 1 h bei 80 °C praktisch keine Reaktion zu beobachten und auch nach 4 h bei

80 °C und 14 h bei RT die Stufe des Zwischenproduktes nicht überschritten (Abb. 76+77).

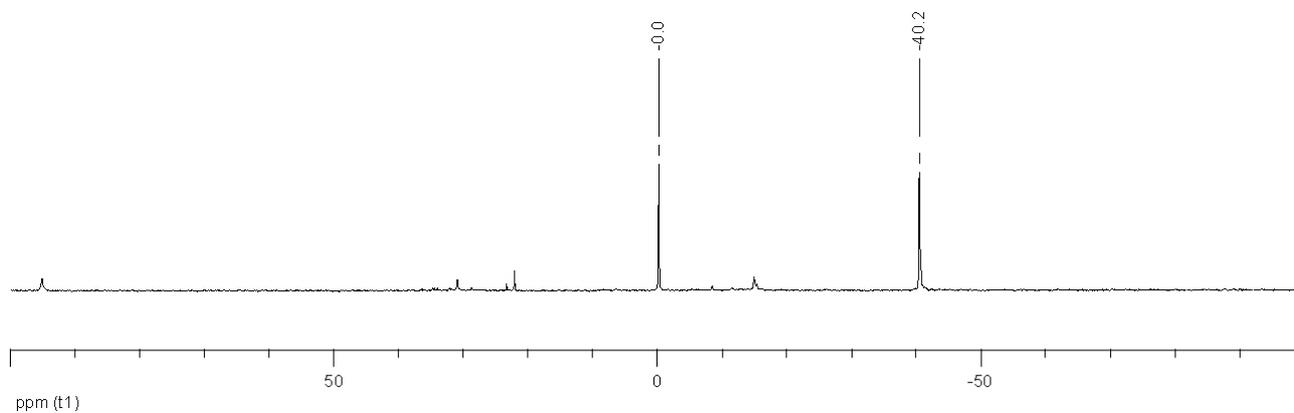


Abb. 76: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 1 h bei 80 °C mit D₂O-Standard.

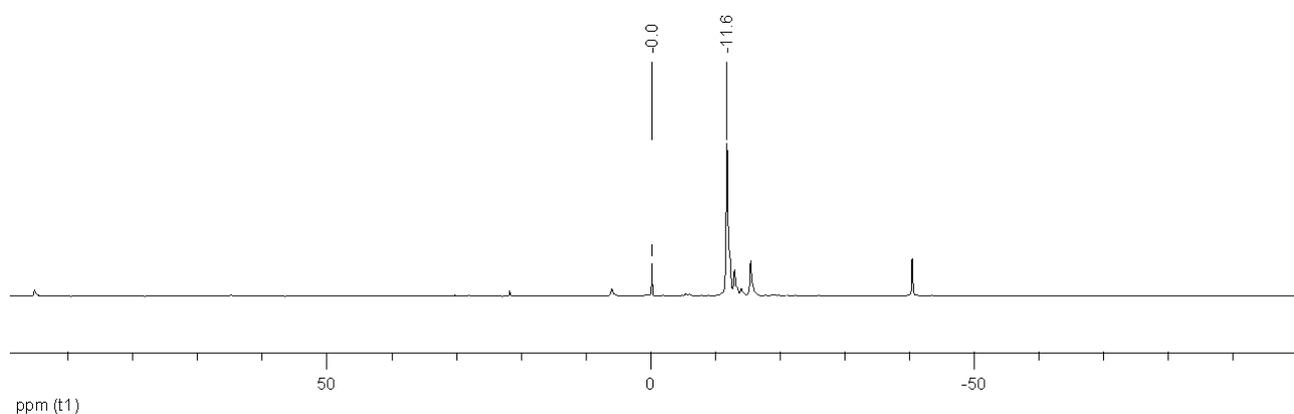


Abb. 77: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 4 h bei 80 °C und 14 h bei RT mit D₂O-Standard.

Erst durch die Zugabe des 99.9 %-igen CsF setzte eine Gasentwicklung ein und **41p** wurde gebildet (Abb. 78).

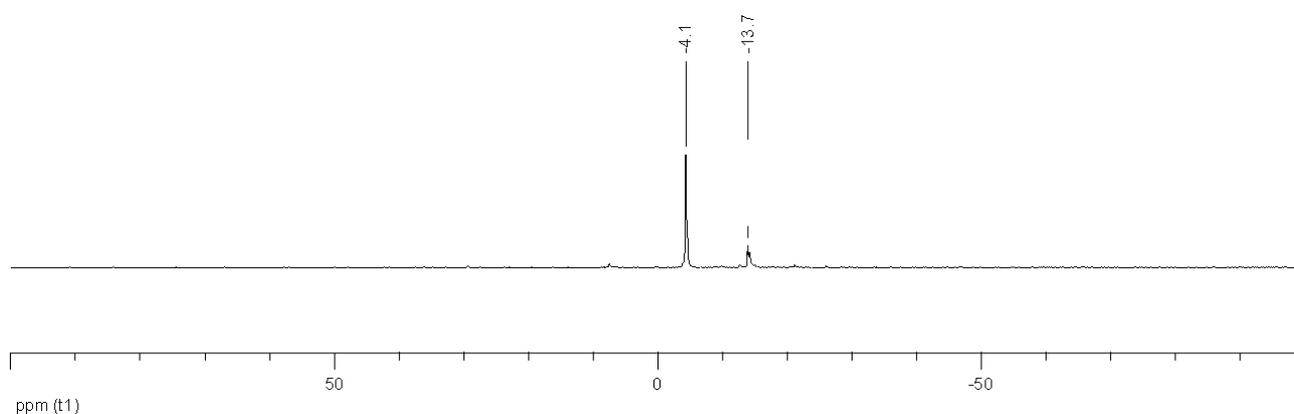


Abb. 78: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle 90 min nach Zugabe des 99.9 %-igen CsF von ABCR.

Dieses Ergebnis stand im Gegensatz zu einem vorhergehenden, deutlich kleineren Ansatz, bei dem auch mit CsF Chpg **41p** gebildet wurde. Als Ursache für diese Ergebnisse wurden Unterschiede beim Ausheizen des CsF vor der Reaktion vermutet, da die relative Kolbenoberfläche beim kleineren Ansatz bedeutend größer war und das CsF daher stärker verteilt und höher erhitzt wurde. Diese Vermutung wurde bestätigt, da durch das Erhitzen des CsF Chpg auf 150 °C unter ÖPV eine Erhöhung der Reaktivität erzielt wurde, auch wenn sie noch immer deutlich unter der des 99.9 %-igen CsF lag. Zwar deutet die Verbesserung der Reaktivität durch erneutes Ausheizen auf Wasserspuren hin, die mit den generierten Phosphidionen reagieren und diese vor der nucleophilen aromatischen Substitution abfangen. Dadurch würden keine neuen Fluoridionen freigesetzt und die Menge des Katalysator und damit verbunden die Reaktionsgeschwindigkeit verringert. Diese Möglichkeit muss jedoch ausgeschlossen werden, da in der Reaktionskontrolle des großen Ansatzes nach der Zugabe des 99.9 %-igen CsF kein Hydrolyseprodukt von **19** bei -39.1 ppm zu finden war (Abb. 78). Für eine derartige Verlangsamung hätte die Menge an freien Fluoridionen auf nahezu Null sinken müssen, da die Reaktanden auch mit 1 mol-% an 99.9 %-igen CsF unter den optimierten Bedingungen schnell zu **41p** umgesetzt werden. Dies hätte wiederum das Vorhandensein von 5 mol-% Wasser vorausgesetzt, die eine äquimolare Menge an Diphenylphosphan erzeugt hätte, das aufgrund seiner Schwerflüchtigkeit nicht aus dem Reaktionsgemisch hätte entweichen können. Eine solche Menge hätte detektiert werden müssen, weshalb Wasser als Ursache auszuschließen ist. Auch eine Störung durch andere Metalle ist unwahrscheinlich, da CsF Chpg eine bedeutend höhere Reinheit als das 99.9 %-ige CsF aufweist.

Wahrscheinliche Ursache sind somit Veränderungen an der Kristallstruktur, die infolge des Erhitzens auftreten und beim 99.9 %-igen CsF bereits gegeben sind. Vermutet wurde ein Zersplittern der Kristalle unter Ausbildung einer größeren Oberfläche oder Schäden an der Kristallstruktur unter Ausbildung reaktiver Zentren. Da im 99.9 %-igen CsF eine größere Menge an Fremdionen vorhanden ist, die eventuell zu Fehlern im Kristallgitter führen, wurden 4.41 g CsF Chpg mit 0.11 g 99 %-igen Kaliumcarbonat p.A. dotiert. Der erhaltene Feststoff war sehr voluminös, bot neben der Fremdionen also wahrscheinlich auch eine größere Oberfläche. In einer ersten Reaktionskontrolle nach 10 min Reaktionszeit bei parallelen Ansätzen, bei denen das 99.9 %-ige CsF (Abb. 79), das erneut ausgeheizte CsF Chpg (Abb. 80) und das mit Kaliumcarbonat dotierte CsF (Abb. 81) eingesetzt worden waren, erzielten das 99.9 %-ige und das dotierte CsF vergleichbare Ergebnisse, beurteilt an der Relation zwischen der Intensität des Zwischenproduktes bei -10.3 bzw. -10.4 ppm und den Intensitäten der Signale von **19** und dessen Hydrolyseproduktes bei -55.0 und -39.1 ppm. Der Umsatz bei der Verwendung von CsF Chpg ist hingegen minimal.

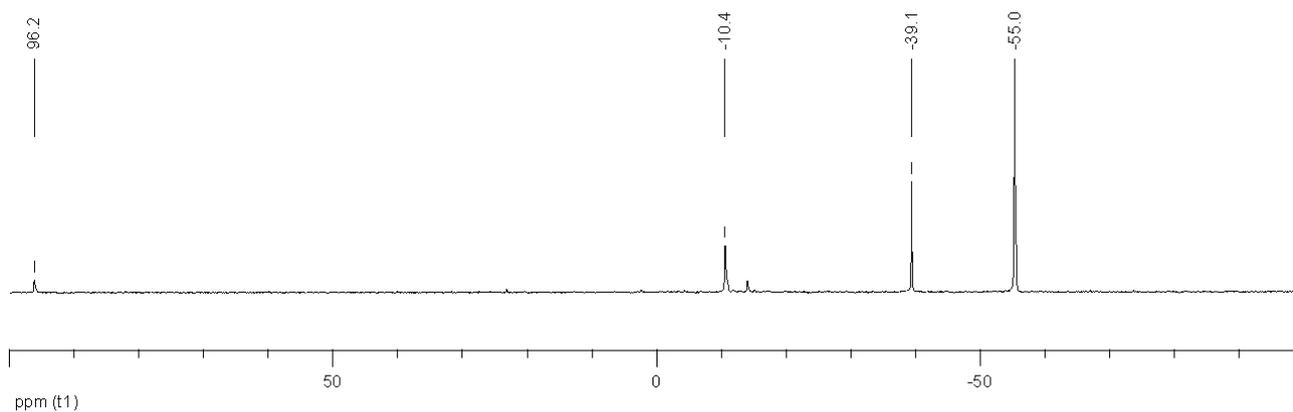


Abb. 79: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 10 min unter Verwendung des 99.9 %-igen CsF.

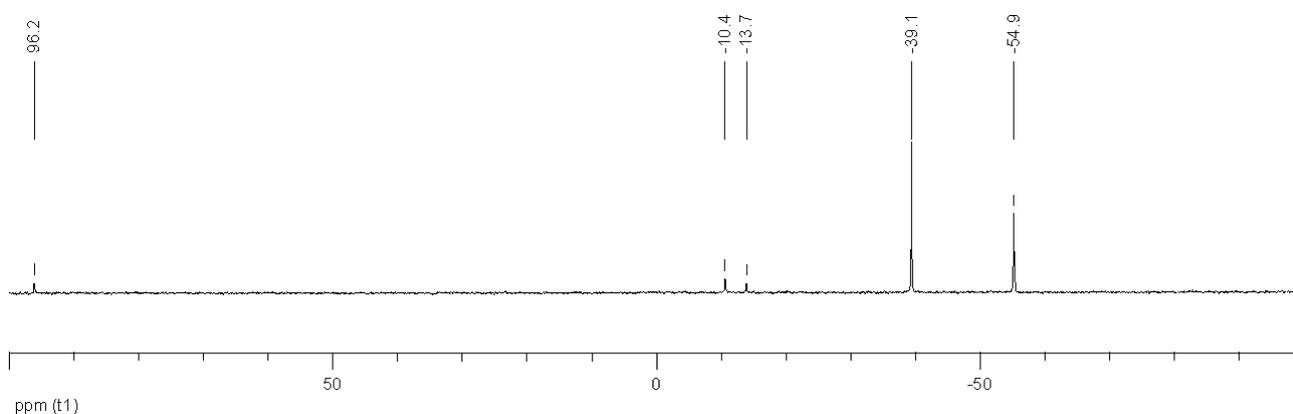


Abb. 80: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 10 min unter Verwendung des CsF Chpg.

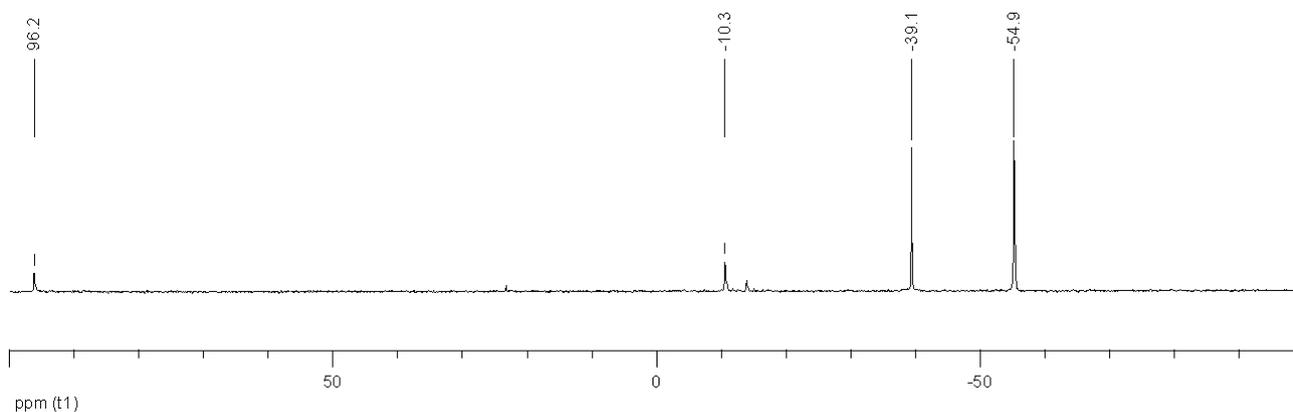


Abb. 81: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 10 min unter Verwendung des mit K_2CO_3 dotierten CsF Chpg.

Nach weiteren 60 min bei RT und 40 min bei 80 °C wurde ein deutlicher Unterschied zwischen dem 99.9 %-igen und dem dotierten CsF sichtbar. Beim dotierten CsF (Abb. 84) ist ein Großteil der Reaktanden, beim 99.9 %-igen CsF (Abb. 82) etwa die Hälfte und beim CsF Chpg (Abb. 83) weniger als die Hälfte zum Zwischenprodukt bei 10.4 ppm umgesetzt worden.

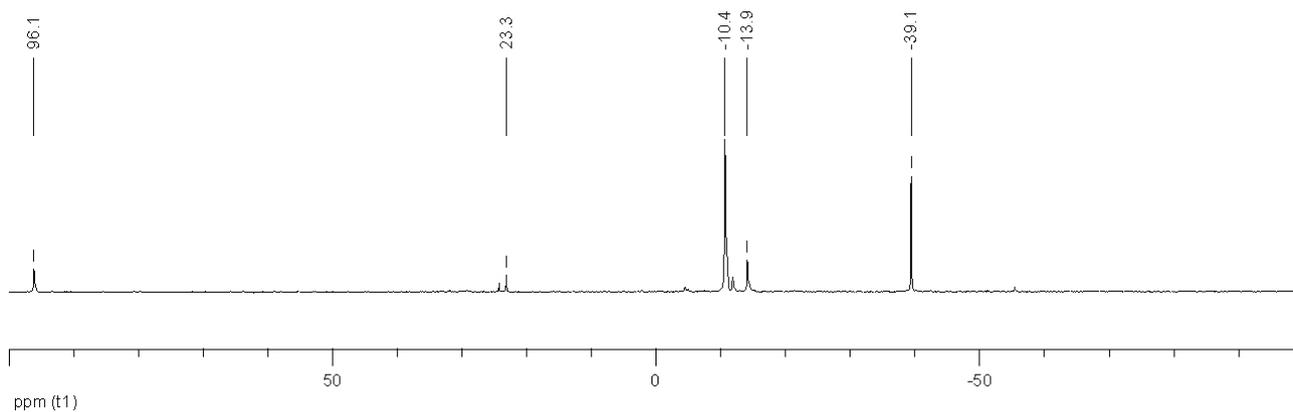


Abb. 82: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach Erhitzen unter Verwendung des 99.9 %-igen CsF.

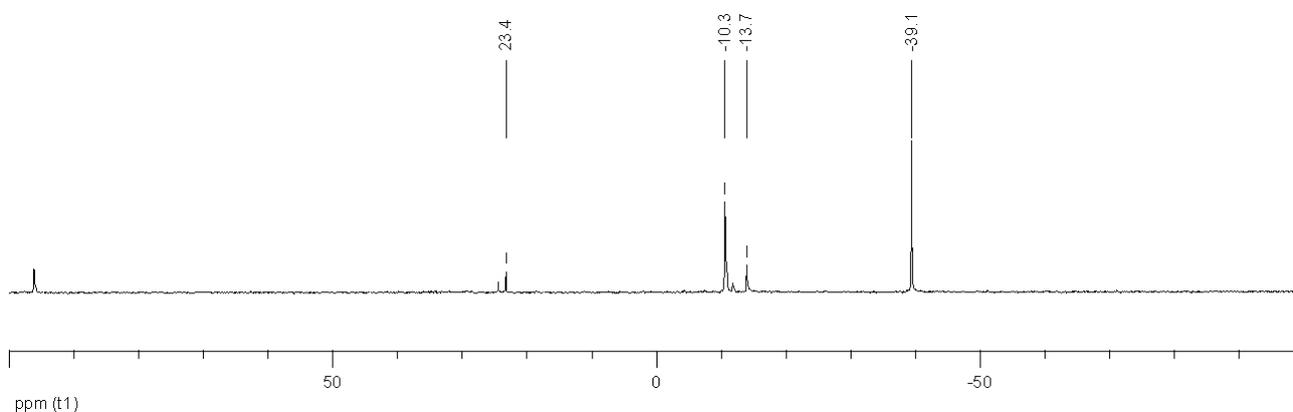


Abb. 83: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach Erhitzen unter Verwendung des CsF Chpg.

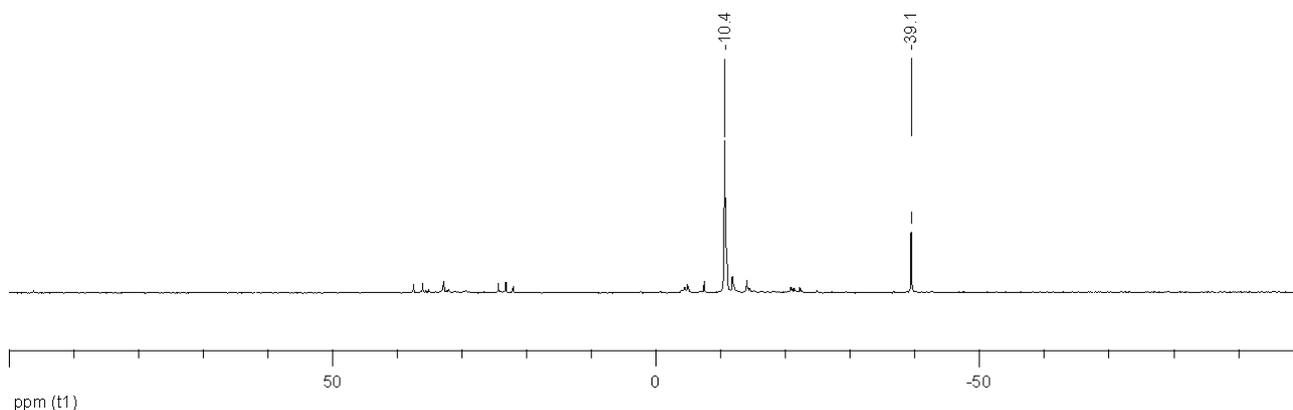


Abb. 84: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach Erhitzen unter Verwendung des CsF Chpg mit K_2CO_3 .

Die Reaktivität des dotierten CsF liegt somit über der des 99.9 %-igen CsF. Eine Untersuchung morphologischer Unterschiede der verschiedenen Cäsiumfluoride mittels REM scheiterte an der starken Hygroskopie der Salze. Um die Effekte der Dotierung und der Vergrößerung der Oberfläche getrennt betrachten zu können wurden 8.00 g CsF Chpg in 100 ml destilliertem Wasser gelöst und erneut getrocknet. Das erhaltene CsF wirkte deutlich voluminöser, so dass wie schon beim dotierten CsF von einer vergrößerten Oberfläche ausgegangen werden kann. Bei der Umsetzung

mit wenig reaktiven **2p** (siehe 3.14.11.4.3) wurde eine sofortige tiefdunkle, rötlichbraune Verfärbung beobachtet, die normalerweise auf die Bildung von **41p** zurückzuführen ist. Eine Reaktionskontrolle nach 10 min Reaktionszeit bestätigte den optischen Eindruck und zeigte eine nahezu vollständige Umsetzung zu **41p**, neben geringen Mengen eines Nebenproduktes bei -13.9 und Diphenylphosphan bei -39.1 ppm.

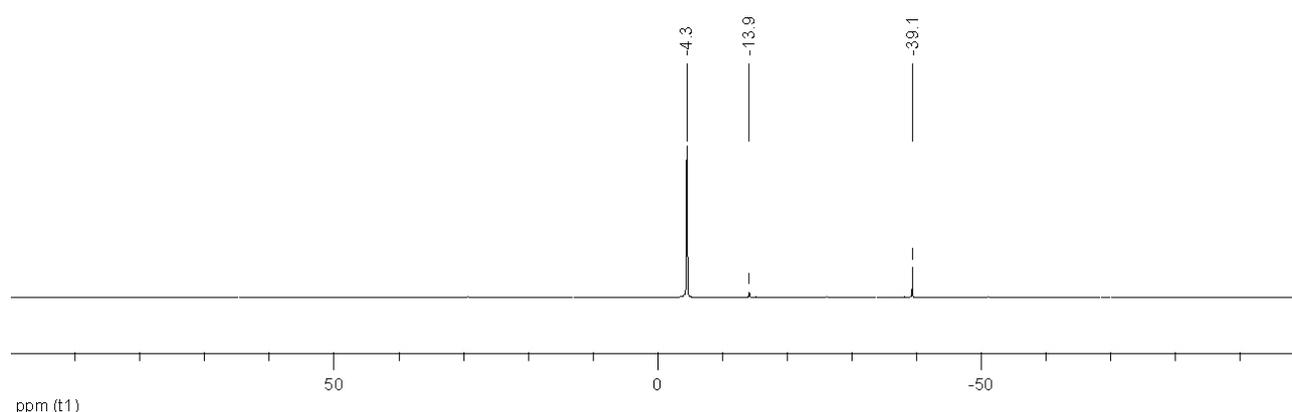


Abb. 85: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 10 min unter Verwendung des in destilliertem Wasser gelösten und wieder getrocknetem CsF Chpg.

Da die Wahrscheinlichkeit, dass die im destillierten Wasser noch enthaltenen minimalen Mengen an Ionen eine Verunreinigung des CsF und diese Erhöhung der Reaktivität hervorgerufen hatten, denkbar gering ist, scheint die Größe der Oberfläche der entscheidende Faktor zu sein. Zwar haben die Untersuchungen am reaktionsträgen **2p** gezeigt, dass zur Umsetzung des Zwischenproduktes zu **41p** auch eine katalytische Menge an Base erforderlich ist, die hier eventuell durch die Reaktion des CsF mit dem Silikat des Glasgefäßes unter Bildung von CsOH entstand, jedoch zeigt der Vergleich der Spektren in den Abbildungen 77 und 85, dass die Reaktion auch bedeutend schneller abläuft. Während beim unbehandelten CsF Chpg nach 1 h bei 80 °C kaum eine Umsetzung von **19** zu beobachten war, wurde bei der Verwendung des gelösten und wieder getrockneten CsF nach 10 min bei RT eine nahezu quantitative Umsetzung erzielt. Zur Verifikation der Ergebnisse wurden zwei weitere Ansätze mit 99.9 %-igem CsF und dem CsF Chpg durchgeführt. Reaktionskontrollen zeigten bei beiden Versuchen nach 10 min eine bereits sehr fortgeschrittene Umsetzung zum Zwischenprodukt bei -10.4 ppm mit noch geringen Mengen an Diphenylphosphan bei -39.1 ppm (Abb. 86 und 87).

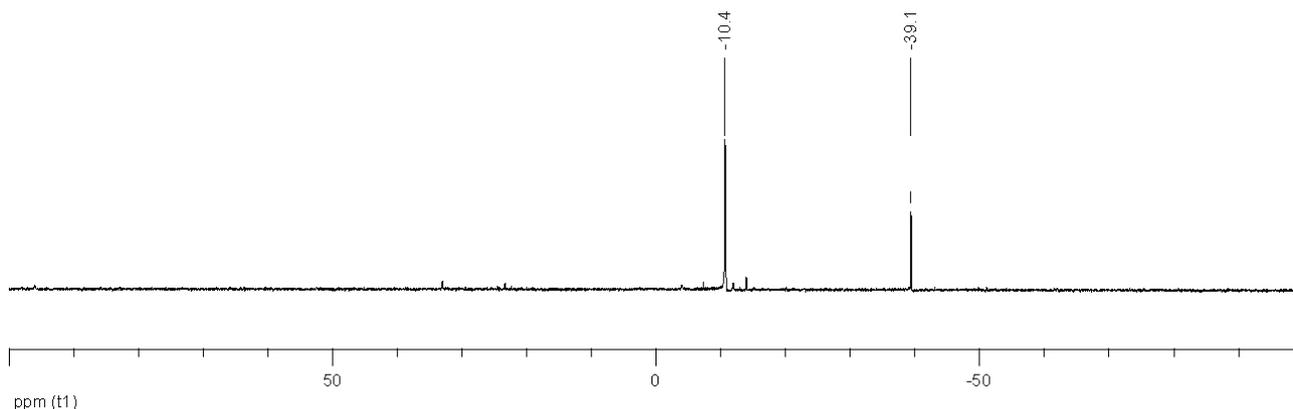


Abb. 86: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 10 min unter Verwendung des 99.9 %-igen CsF.

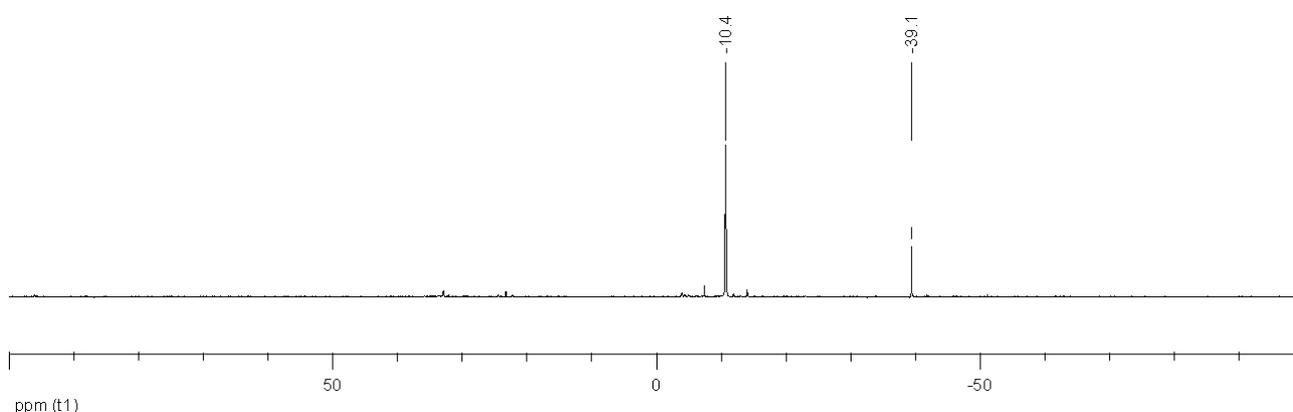


Abb. 87: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 10 min unter Verwendung des CsF Chpg.

Überraschenderweise ist bei beiden Cäsiumfluoriden ein annähernd identischer Umsatz erzielt worden. Beim CsF Chpg wurde sogar geringfügig mehr umgesetzt. Die wahrscheinliche Ursache hierfür ist das in den betreffenden Fällen langsame Einwiegen des CsF an Raumluft bei sehr hoher Luftfeuchtigkeit. Infolge dessen wurde das hygroskopische Salz oberflächlich gelöst und beim Ausheizen durch das spontan verdampfende Wasser fein verteilt. In den vorhergehenden Fällen wurde durch schnelles Abwiegen bei geringerer Luftfeuchtigkeit nur eine geringe Menge gelöst. Da dies gleichermaßen beim 99.9 %-igen CsF und beim CsF „Cabot high purity grade“ geschah, resultiert eine annähernd identische Reaktivität, wobei der leichte Unterschied wahrscheinlich durch die Reihenfolge des Einwiegens und der damit bedingten größeren Zeitspanne zum Aufnehmen des Wassers aus der Luft verursacht wurde. Wäre die ursprüngliche Vermutung eines Dotierungseffektes als Ursache für die Unterschiede in der Reaktivität vom 99.9 %-igen CsF und dem CsF Chpg richtig gewesen, so hätte ein derart ähnliches Ergebnis nicht auftreten dürfen.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen bezüglich der Reaktivität von **2p** (siehe **3.14.11.4.3**) wurde ein Versuch unter Einsatz eines mit 10 mol-% NaOH dotierten CsF Chpg durchgeführt. Hierbei wurden parallel Ansätze mit dem mit NaOH dotierten CsF (Abb. 88), dem 99.9 %-igen CsF (Abb. 89) und dem in destillierten Wasser gelösten CsF Chpg (Abb. 90) durchgeführt. Die Reaktionskontrollen zeigten bei allen eine weitgehende Umsetzung von **19**. Während jedoch beim

99.9 %-igen CsF nur das Zwischenprodukt bei -10.4 ppm gebildet wurde, war bei den beiden anderen Cäsiumfluoriden neben dem Signal des Diphenylphosphans bei -39.1 ppm nur das Signal von **41p** bei -4.1 bzw. -4.2 ppm detektiert worden. Dies bestätigt die Vermutung, dass sich durch das Lösen des CsF Chpg in destilliertem Wasser eine geringe Menge an katalytisch wirkenden CsOH aus dem CsF Chpg gebildet hat. Eine weitere Erläuterung findet sich bei der Diskussion bezüglich der Besonderheiten von **2p** (siehe 3.14.11.4.3).

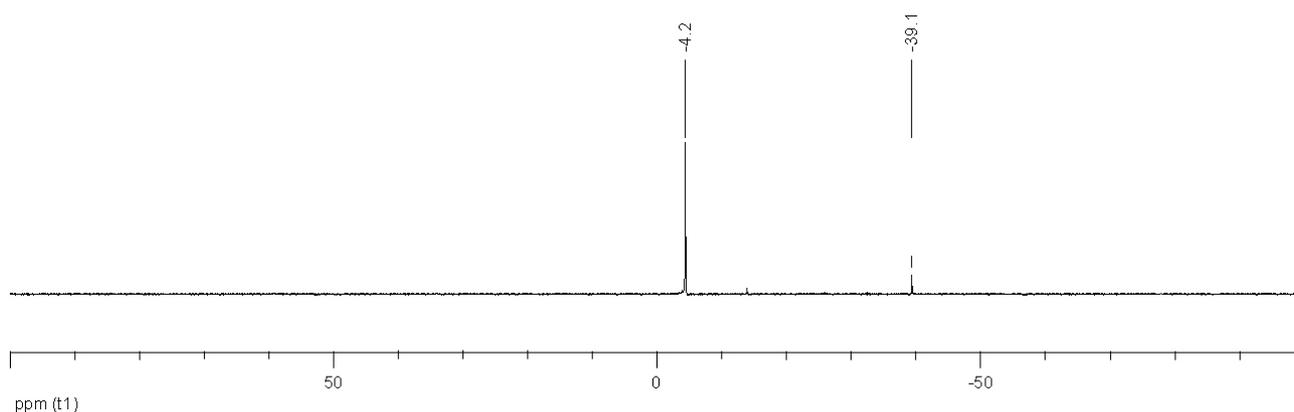


Abb. 91: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 10 min unter Verwendung des mit NaOH dotierten CsF.

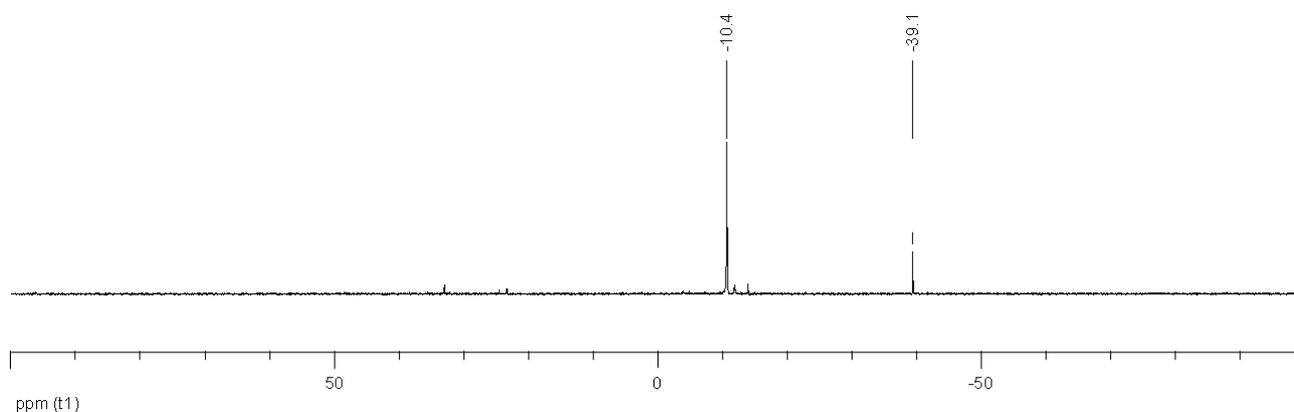


Abb. 92: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 10 min unter Verwendung des 99.9 %-igen CsF.

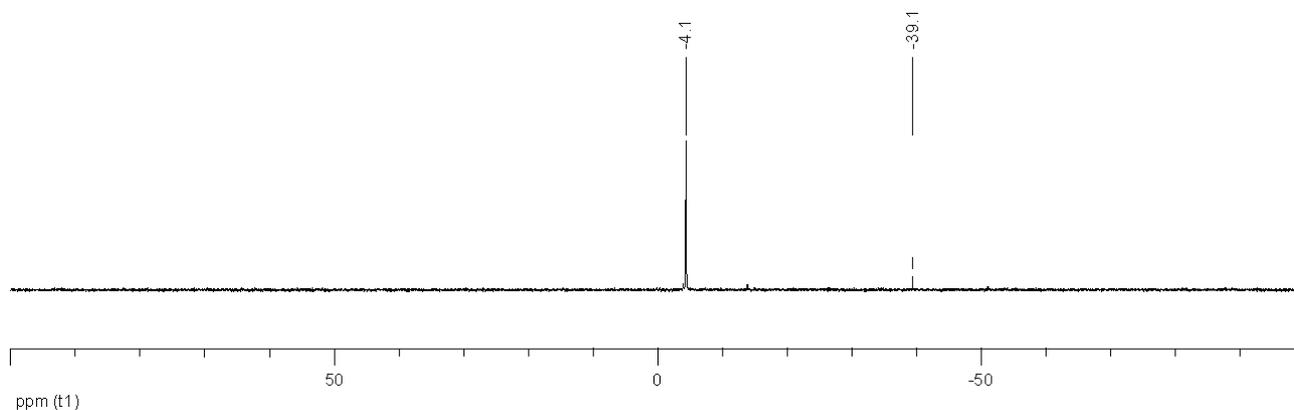


Abb. 93: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 10 min unter Verwendung des in destilliertem Wasser gelösten und wieder getrockneten CsF.

In Anbetracht der Ergebnisse bezüglich der Auswirkungen morphologischer Unterschiede müssen die Aussagen für die Reaktivitätsunterschiede von KF und CsF neu betrachtet werden. Zwar kann die höhere Reaktivität allein durch die höhere Löslichkeit des CsF hervorgerufen worden sein, doch könnte auch das Entstehen einer größeren Oberfläche infolge der bedeutend höheren Hygroskopie von CsF hierfür verantwortlich sein. Folgende Untersuchungen müssen die Herstellung eines feinverteilten KF und dessen Vergleich mit den Cäsiumfluoriden beinhalten.

Als alternative Initiatoren der fluoridkatalysierten Reaktion wurden aufgrund der sehr guten Ergebnisse mit dem mit NaOH dotierten CsF auch NaOH und folgend NaOMe getestet. Anstelle der Fluoridaffinität sollte die Oxophilie des Siliciums eine erste Freisetzung von Phosphidionen hervorrufen, die dann beim Angriff auf das Fluoraryl wiederum Fluoridionen freisetzen und somit den Katalysezyklus starten. Die Versuche mit NaOH fanden unter Verwendung von **2p** und 2-Fluorbenzonitril (siehe **3.14.11.21**) statt. Da innerhalb der ersten 15 min nach Zugabe von **19** keine Veränderung des orangefarbenen Reaktionsgemisches beobachtet wurde, wurde es auf 80 °C erhitzt. Im Verlaufe des Erwärmens veränderte sich das Reaktionsgemisch innerhalb von 20 min zu einer tiefbraunen Substanz. Eine Reaktionskontrolle nach 21 h zeigte eine weitgehende Umsetzung zu **41p** mit seinem Signal bei -4.2 ppm unter Bildung nur einer geringen Menge des Nebenproduktes bei -13.7 ppm (Abb. 94). Das Starten der Reaktion mit NaOH ist offensichtlich möglich.

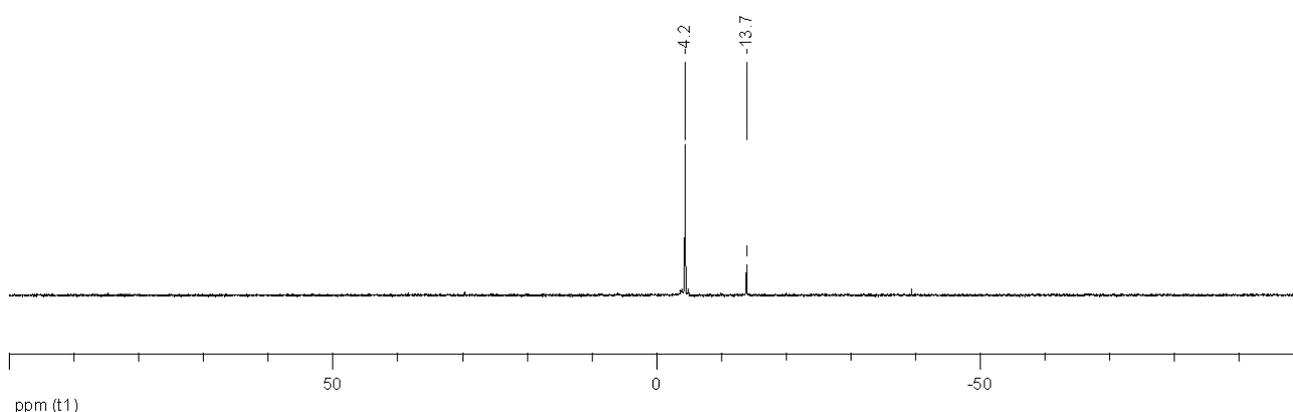


Abb. 94: Synthese von **41p**, Reaktionskontrolle nach 22 h unter Verwendung von NaOH zum Starten der Reaktion.

Alternativ sollte auch NaOMe als Sauerstoffquelle zum Starten der Reaktion genutzt werden. Getestet wurden die Umsetzungen mit **2p** und 4-Fluorbenzonitril. Die Synthese von **41p** erfolgte bei RT, da direkt nach Zugabe des **19** ein dunkelbraunes Reaktionsgemisch unter Wärmefreisetzung entstand. Nach 10 min war ein Großteil der Reaktanden zum Zwischenprodukt bei -10.5 ppm umgesetzt worden. Neben einer geringen Menge an Diphenylphosphan bei -39.1 ppm wird auch bereits eine geringe Menge von **41p** bei -4.7 ppm detektiert (Abb. 95).

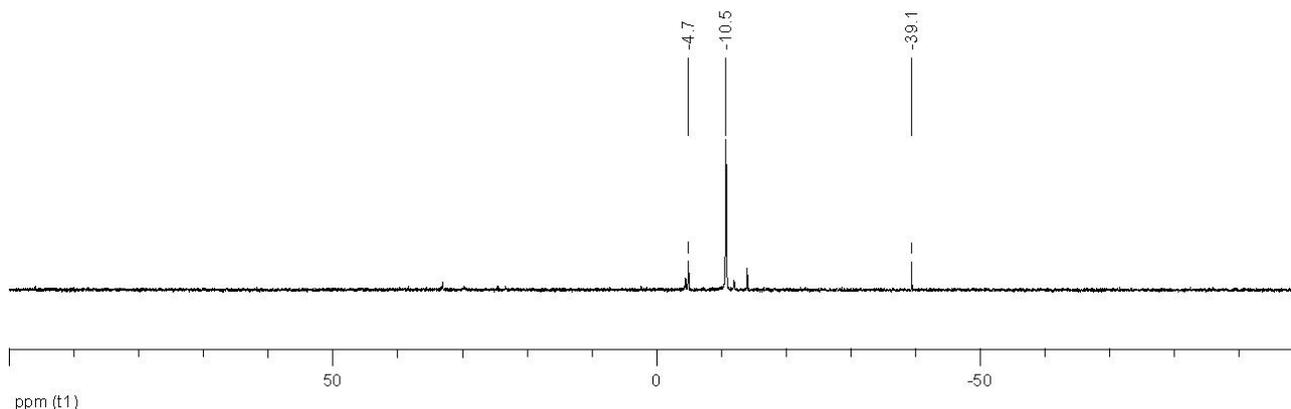


Abb. 95: Synthese von **41p**, Reaktionskontrolle nach 10 min unter Verwendung von NaOMe zum Starten der Reaktion.

Das Zwischenprodukt reagierte jedoch nicht weiter zu **41p**. Auch nach 24 h wird außer einer beginnenden Nebenproduktbildung keine signifikante Veränderung der Signalintensitäten beobachtet (Abb. 96).

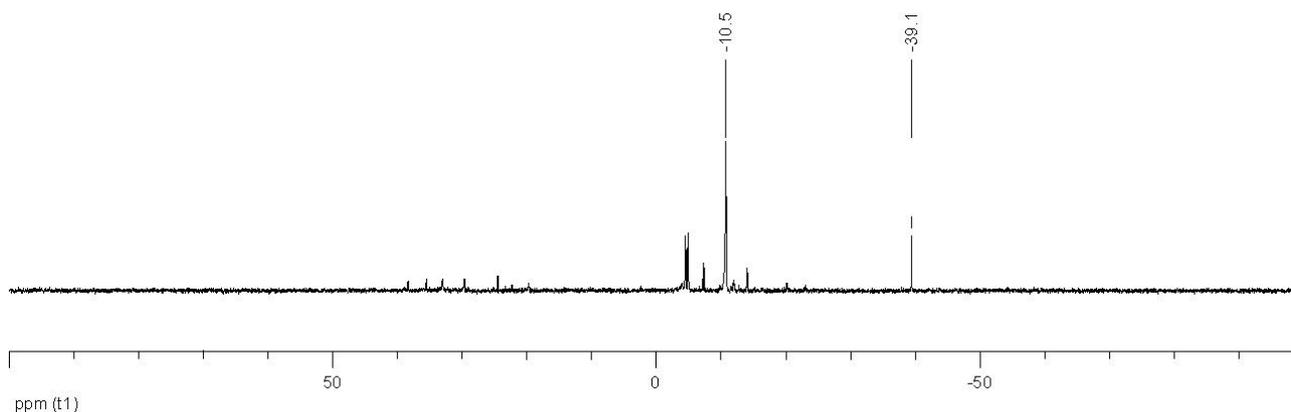


Abb. 96: Synthese von **41p**, Reaktionskontrolle nach 24 h unter Verwendung von NaOMe zum Starten der Reaktion.

Das Starten des Katalysezyklus ist offensichtlich auch mit NaOH und NaOMe möglich, was sich insbesondere bei den reaktiven Fluorarylen zeigte (siehe **3.14.11.21**). Zwar sind die Reaktionsgeschwindigkeiten relativ gering, doch zeigten auch verschiedene Chargen an CsF große Reaktivitätsunterschiede, so dass weitergehende Untersuchungen von großem Interesse sind. So ist insbesondere die Verwendung von NaOH mit seinem geringen Preis in Kombination mit der verbesserten Umsetzung des Zwischenprodukts zu **41p** von Interesse.

3.14.11.4.3 DMFDMA

Die Optimierung der Reaktionsbedingungen erfolgte mit mehreren Chargen **2p**, die mit DMFDMA (97 %) der Firma Acros hergestellt worden waren, wobei auch nach der Optimierung der Synthese

von **2p** ein Fluoraryl mit konstant hoher Reaktivität erhalten wurde. Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurden die Reaktanden bei RT innerhalb weniger Minuten nahezu quantitativ zu **41p** umgesetzt, wodurch eine Untersuchung des Zwischenproduktes verhindert wurde. Nun zeigte sich jedoch eine deutliche geringere Reaktivität durch Verwendung von **2p** das mit DMFDMA ($\geq 96\%$) der Firma VWR dargestellt wurde. Eine Störung durch Verunreinigungen muss jedoch ausgeschlossen werden. Die Reinheit beider Chargen **2p** war vergleichbar, vielmehr schien **2p**, das unter Verwendung des DMFDMA ($\geq 96\%$) der Firma VWR hergestellt worden war, reiner zu sein. Das reaktive DMFDMA zeigt sogar ein zusätzliches Signal bei 2.15 ppm (Abb. 97 und 98).

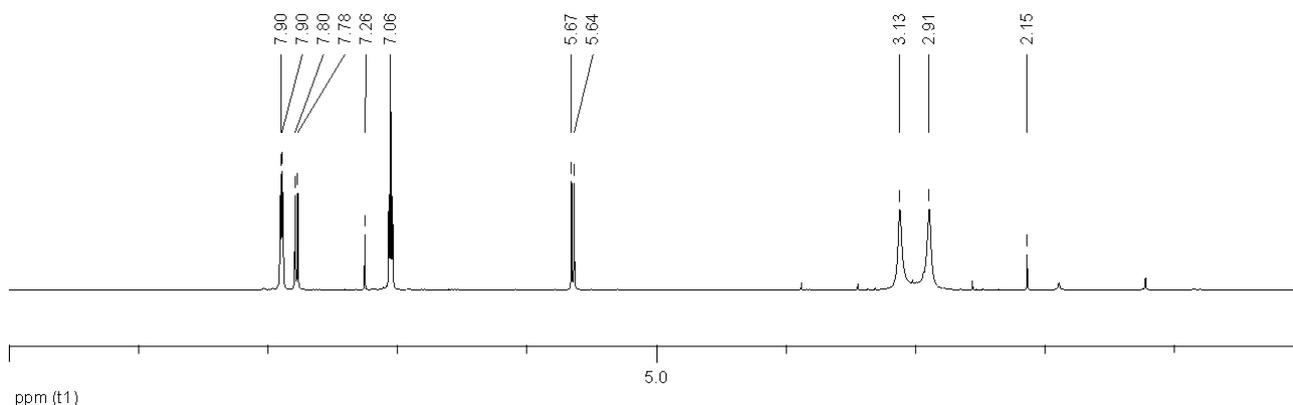


Abb. 97: Synthese von **41p**, $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2p** synthetisiert unter Verwendung von DMFDMA der Firma Acros.

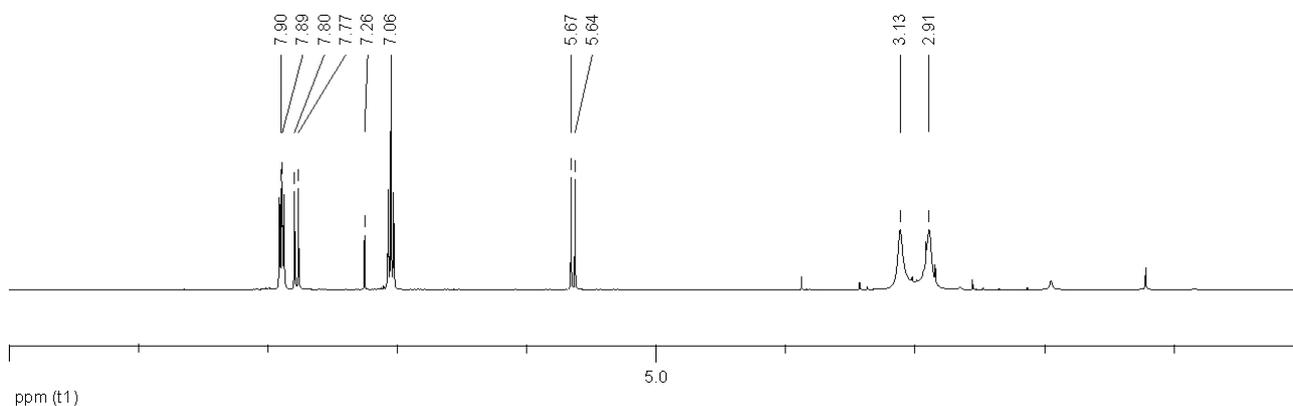


Abb. 98: Synthese von **41p**, $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2p** synthetisiert unter Verwendung von DMFDMA der Firma VWR.

Da Verunreinigungen somit nur mit geringer Wahrscheinlichkeit die Ursache für die verminderte Reaktivität waren, musste angenommen werden, dass eine katalytische Menge eines unbekanntes Stoffes die Umsetzung des Zwischenproduktes zu **41p** stark beschleunigte oder gar erst ermöglichte. Wird das reaktive **2p** eingesetzt, so wird innerhalb von 10 min bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ **19** quantitativ zu **41p** mit einem Signal bei -4.3 ppm umgesetzt (Abb. 99), wobei ein tiefdunkles, rotes Reaktionsgemisch resultiert, das sich in den folgenden Stunden verfestigt. Bei der Verwendung von **2p** gerin-

ger Reaktivität wird unter analogen Bedingungen nur ein Teil von **19** zum Zwischenprodukt mit einem ^{31}P -NMR-Signal bei -10.4 ppm unter gleichzeitiger Bildung eines Nebenproduktes bei -13.9 ppm umgesetzt (Abb. 100). Das Reaktionsgemisch präsentiert sich als klare, orangefarbene Lösung.

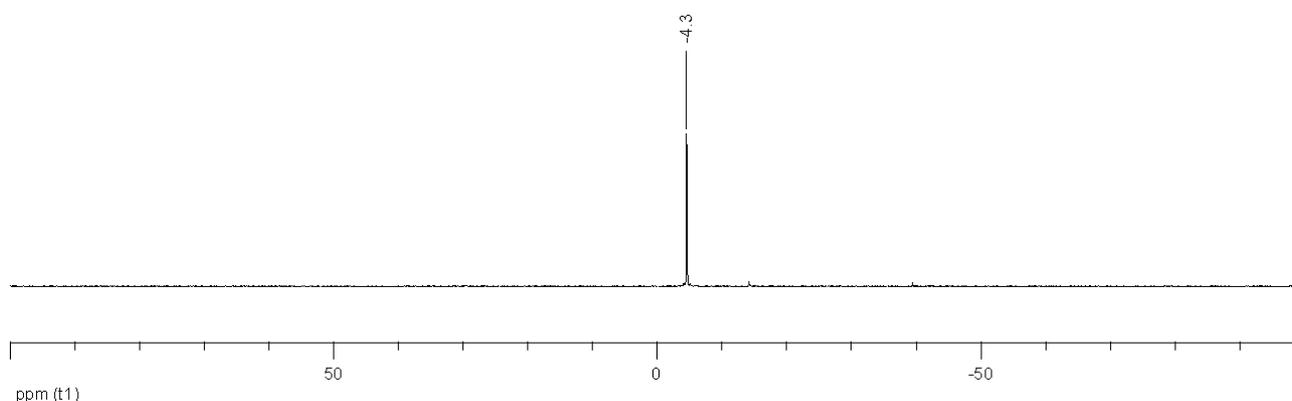


Abb. 99: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 10 min bei 80 °C unter Verwendung von reaktiven **2p**.

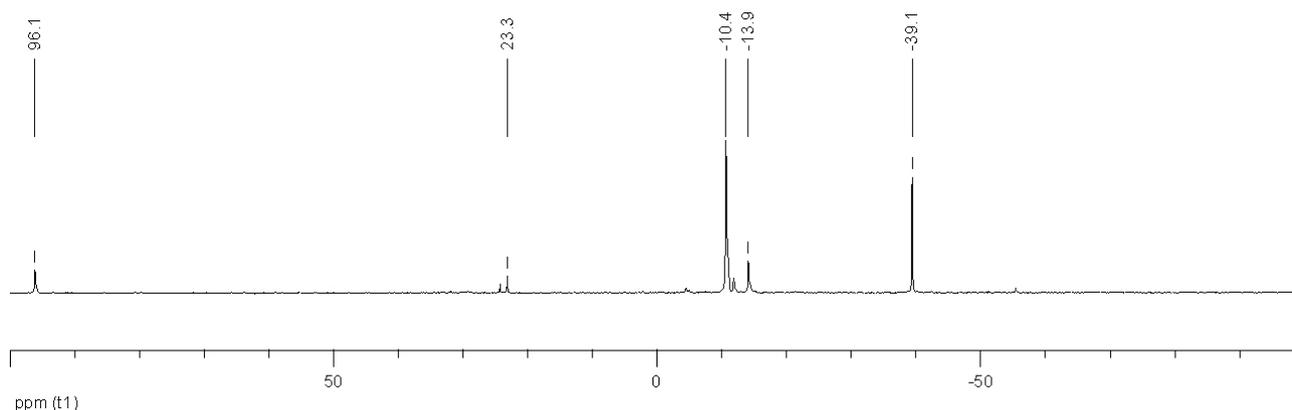


Abb. 100: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 80 min bei RT und 40 min bei 80 °C unter Verwendung von **2p** geringer Reaktivität.

Da das reaktive **2p** mit DMFDMA aus verschiedenen Flaschen hergestellt worden war, wurden Verunreinigungen durch Dritte als unwahrscheinlich angesehen. Wahrscheinliche Quellen für die katalytisch wirkende Substanz waren somit der Herstellungsprozess des DMFDMA oder seine Zersetzungsprodukte infolge seiner Alterung. Die Vermutung der Alterung als Quelle einer basischen Verunreinigung wird zusätzlich bestärkt durch die bestehende Empfehlung bei der Synthese von 3-(*N,N*-Dimethylamino)-1-phenylprop-2-enon unter Verwendung von neuem DMFDMA eine geringe Menge an Triethylamin zuzusetzen. Hierdurch soll die Reaktion beschleunigt werden. Dies war zwar für die Synthese der hier verwendeten Enone nicht notwendig gewesen, doch deutet dies auf die Freisetzung einer basischen Verbindung im Verlaufe der Zeit. Sollte diese bei der Alterung des DMFDMA freigesetzte Verbindung die katalytisch wirksame Substanz sein, so müsste es sich um eine schwerflüchtige Verbindung handeln, da die Herstellung von **2p** auch ein

Entfernen der leichtflüchtigen Bestandteile bei 50 °C am Rotationsverdampfer und bei RT unter ÖPV beinhaltete. Aufgrund der Schwerflüchtigkeit und der vermuteten Quelle wurde das Salz einer stickstoffhaltigen Base favourisiert. Alternativ hierzu könnten jedoch auch Reste des im Überschuss eingesetzten DMFDMA die Ursache sein. In diesem Fall wäre zufälligerweise der Einsatz des DMFDMA der Firma Merck mit einer besonders gründlichen Aufreinigung von **2p** zusammengefallen.

Ein erster Test erfolgte mit drei parallelen Ansätzen unter Einsatz von 99.9 %-igen CsF. In zwei Ansätzen wurde das wenig reaktive **2p** eingesetzt, wobei einem zwei Tropfen ungetrocknetes Diethylamin hinzugefügt wurden. Als Vergleichsmöglichkeit wurde im dritten Ansatz das reaktive **2p** genutzt, um sonstige Ursachen (Lösungsmittel, Katalysator, etc.) auszuschließen. In den Abbildungen 101, 102 und 103 sind die Reaktionskontrollen nach 90 min bei RT dargestellt. Der Unterschied war jedoch auch rein optisch zu erkennen. Während durch die Reaktion der Edukte zum Zwischenprodukt das Reaktionsgemisch eine hellorangene Farbe annimmt, verfärbt sich das Gemisch bei der Bildung von **41p** dunkelrot. Ein Bild der drei parallelen Ansätze noch vor der Entnahme der Proben ist in Abb. 104 dargestellt.

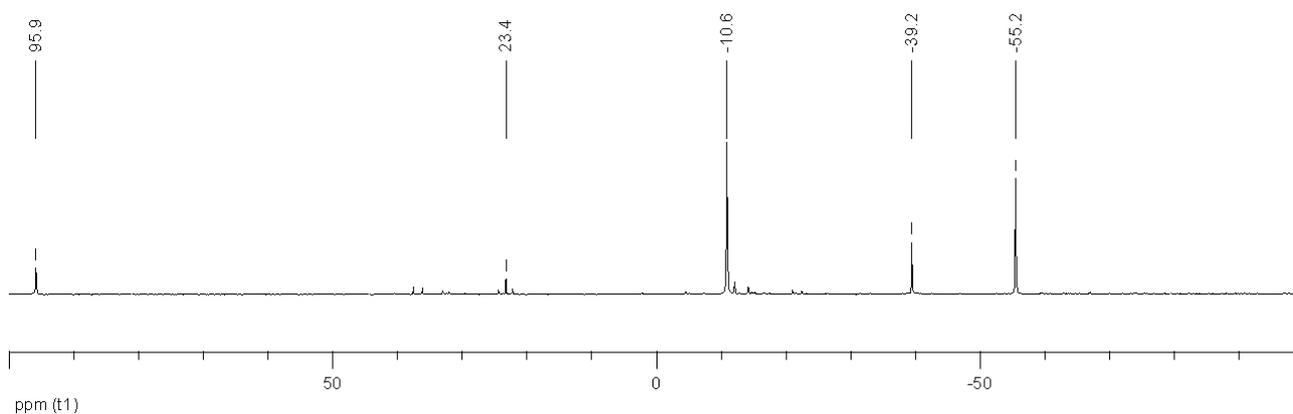


Abb. 101: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 90 min unter Verwendung des wenig reaktiven **2p** unter Zugabe von 2 Tropfen Diethylamin.

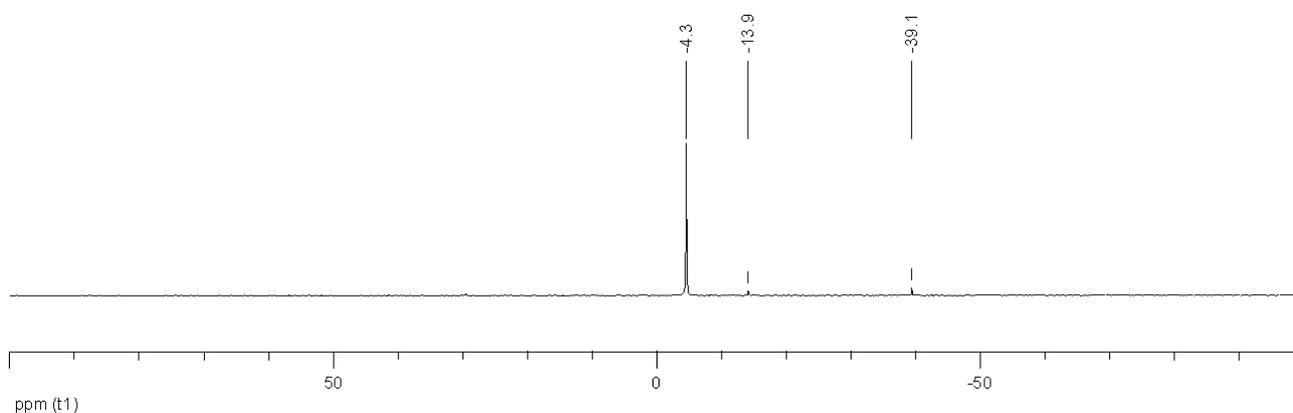


Abb. 102: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 90 min unter Verwendung des reaktiven **2p**.

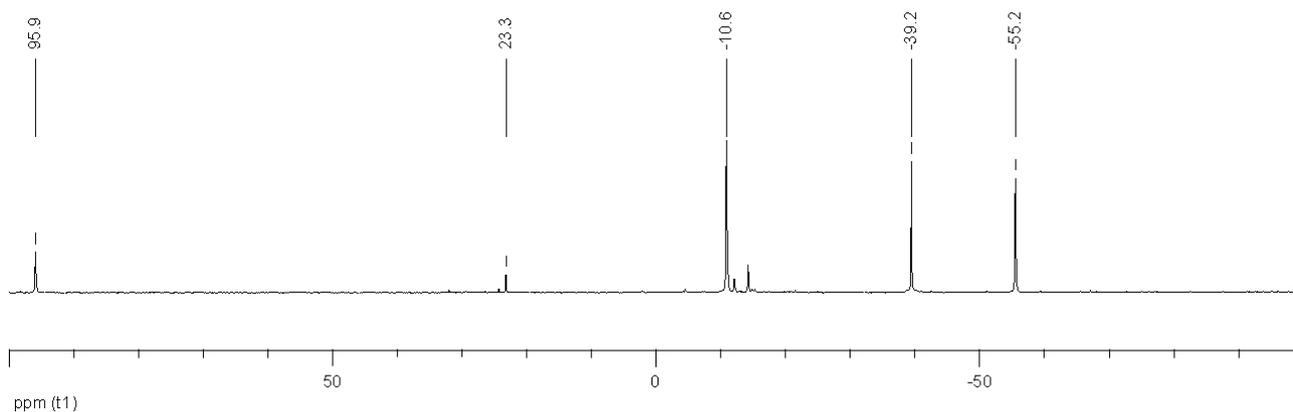


Abb. 103: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 90 min unter Verwendung des wenig reaktiven **2p**.



Abb. 104: Fotografie vor der Entnahme der ersten Reaktionkontrolle (Anordnung: links: Substanz Abb. 101, mitte: Substanz Abb. 102, rechts: Substanz Abb. 103).

Zwischen den beiden Ansätzen unter Einsatz des wenig reaktiven **2p** sind kaum Unterschiede zu erkennen, bei beiden ist ca. die Hälfte von **19** zum Zwischenprodukt bei -10.6 ppm reagiert. Im Kontrast hierzu wurden die Reaktanden beim Einsatz des reaktiven **2p** nahezu quantitativ zu **41p** umgesetzt. Von den nicht abgeschlossenen Reaktionen wurde nach weiteren 18 h bei RT weitere Probe entnommen (Abb. 105 und 106). Während der Ansatz unter Zugabe des Diethylamins optisch nahezu unverändert erschien, war ohne Diethylamin das Reaktionsgemisch tiefrot verfärbt und partiell fest geworden, wie es der normalen Beobachtung für eine erfolgreiche Umsetzung entspricht.

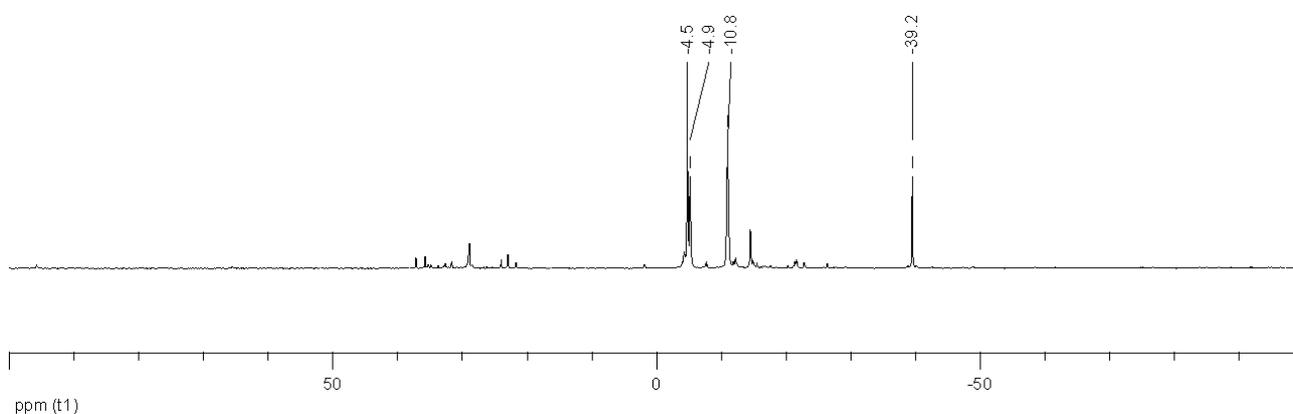


Abb. 105: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 18 h unter Verwendung des wenig reaktiven **2p** unter Zugabe von 2 Tropfen Diethylamin.

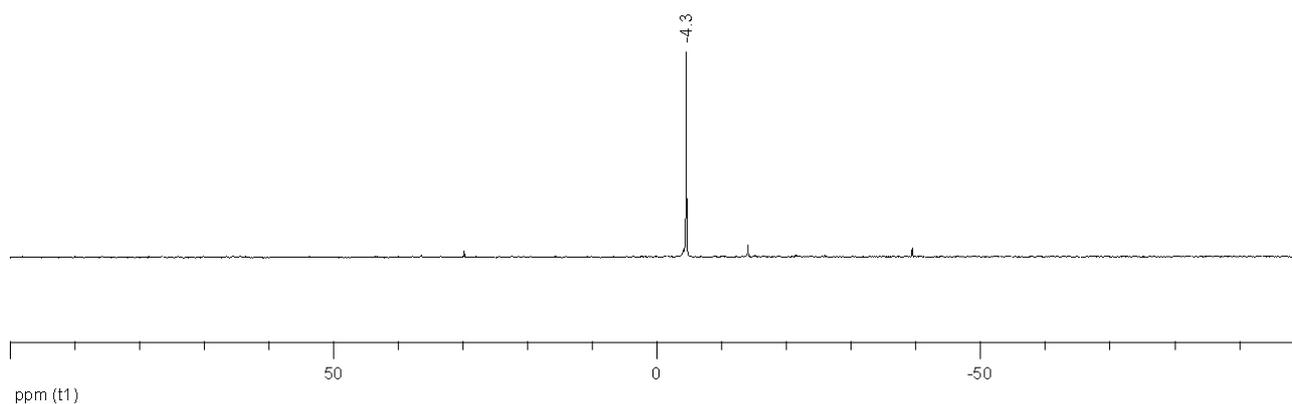


Abb. 106: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 18 h unter Verwendung des wenig reaktiven **2p**.

Im Versuch unter Einsatz von Diethylamin wurde nur ein Teil der Reaktanden zu **41p** bei 4.5 ppm umgesetzt. Noch immer waren die Signale des Zwischenproduktes bei -10.8 und des Diphenylphosphans bei -39.2 ppm neben einer Vielzahl kleiner Mengen an Nebenprodukten vorhanden (Abb. 105). Beim Einsatz des wenig reaktiven **2p** ohne Zusatz von Diethylamin wurde **19** hingegen beinahe quantitativ zu **41p** umgewandelt (Abb. 106). Die Ursache für die schlechteren Ergebnisse beim Einsatz von Diethylamin sind entweder Wasserspuren im ungetrockneten Diethylamin oder das azide Wasserstoffatom des sekundären Amins. Durch eine partielle Protonierung der Phosphidionen entsteht Diphenylphosphan, das nicht weiter umgesetzt werden kann, unter gleichzeitiger Verminderung der Katalysatormenge, da die hydrolysierten Phosphidionen keine Fluoridionen mehr freisetzen konnten. Wasser ist jedoch als Ursache unwahrscheinlich, da das ^{31}P -NMR-Spektrum auch nach 90 min noch Reste von **19** bei -55.2 ppm zeigt (Abb. 101). Die Reaktion der Phosphidionen mit Wasser sollte schnell erfolgen, so dass unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten infolge der verringerten Katalysatormenge bei den Ansätzen mit und ohne Diethylamin nahezu ohne Zeitverzögerung auftreten sollten. Wahrscheinliche Ursache ist somit eine zur Kupplung konkurrierende Reaktion der Phosphidionen mit dem sekundären Amin. Da diese Konkurrenzreaktion jedoch verhältnismäßig langsam abläuft wird der Unterschied in der Katalysatormenge und damit der Reaktionsgeschwindigkeit erst im Verlaufe von Stunden sichtbar. In der ersten Reaktionskontrolle sind die Ergebnisse sehr ähnlich, da noch eine ausreichende Menge an Fluoridionen vorhanden ist. Erst später kommt es infolge des Fluoridmangels zur Stagnation der Reaktion.

Um DMFDMA als katalytisch wirkende Base auszuschließen wurden folgend je ein Ansatz unter Zusatz einer geringen Menge an DMFDMA der Firma Acros und der Firma Merck durchgeführt. Da ein Überschuss an DMFDMA bei der Synthese von **2p** eingesetzt wurde, könnten Reste im Feststoff eingeschlossen worden sein. Infolge der optimierten Synthese und Aufreinigung könnten diese minimalen Mengen beim wenig reaktiven **2p** entfernt worden sein, so dass zufälligerweise bei der ersten mit dem DMFDMA der Firma Merck hergestellten Produktcharge diese geringe Reaktivität resultierte. Durch die gezielte Zugabe von DMFDMA sollte dies ausgeglichen und die Reaktivität wieder hergestellt werden. Auch im Falle einer leichtflüchtigen Verunreinigung, die

durch die Aufarbeitung zum großen Teil verloren geht und nur katalytische Mengen zurücklässt, sollte die ursprüngliche Reaktivität zurückgewonnen werden, da zwar nur eine geringe Menge an DMFDMA zugegeben wurde, jedoch kein Verlust durch das Anlegen eines Unterdrucks stattfindet. In beiden Versuchen wurde das 99.9 %-ige CsF eingesetzt und es wurden 0.05 ml DMFDMA zugegeben. Eine leichte Rotfärbung trat jedoch bereits nach der Zugabe von **19** und vor der Zugabe von DMFDMA auf. Dies deutet darauf hin, dass sich die Reaktivität des **2p** im Verlaufe der Lagerung erhöht hatte, wurde doch zuvor nur eine gelbe Reaktionslösung beobachtet. Infolge der Alterung der Substanz scheint eine Verbindung freigesetzt worden zu sein, die die Umsetzung des Zwischenprodukts begünstigt. Da keine neuen Flaschen mit DMFDMA der Firma Acros bei der Herstellung von **2p** eingesetzt wurden, war die Reaktivität in diesen Fällen nicht vermindert. Durch die Zugabe des DMFDMA wurde die Umsetzung des Zwischenprodukts jedoch nicht beschleunigt, nahm das Reaktionsgemisch doch auch in den folgenden Stunden nicht die für die Reaktion typische tiefdunkle Farbe an. Zwar wurden die Reaktanden innerhalb der folgenden 18 h quantitativ zu **41p** umgesetzt, doch war die Reaktionsgeschwindigkeit somit immer noch bedeutend geringer als bei der Verwendung des reaktiven **2p**. Eine Verschleierung der positiven Effekte des DMFDMA durch beispielsweise Wasserspuren, die wiederum die Reaktionsgeschwindigkeit verringern, kann ausgeschlossen werden. In der Reaktionskontrolle werden neben dem Signal von **41p** bei -4.4 ppm nur minimale Spuren des Nebenproduktes bei -14.0 ppm detektiert (Abb. 107). Entsprechende Verunreinigungen hätten sich in der verstärkten Bildung von Nebenprodukten oder der Hydrolyse von **19** äußern müssen.

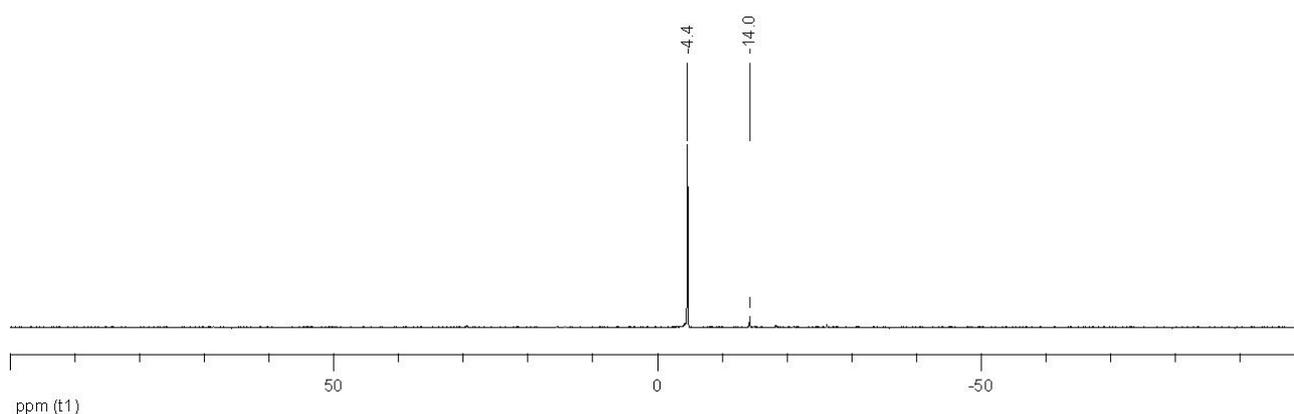


Abb. 107: Synthese von **41p**, Reaktionskontrolle bei Zusatz von 0.05 ml DMFDMA der Firma Merck.

DMFDMA ist als katalytisch wirkende Base somit auszuschließen. Da die Alterung von **2p** zudem die Reaktivität inzwischen erhöht hatte, kann derzeit keine Aussage über eine eventuelle geringe Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit gemacht werden, oder ob erst durch die Zugabe des DMFDMA die Stufe des Zwischenproduktes überschritten wurde.

Basierend auf der Vermutung, dass es sich bei der katalytisch wirkenden Substanz um eine schwerflüchtige Stickstoffbase handelt, wurde ein weiterer Test unter Zusatz von Triethylammoni-

umformiat durchgeführt. Anhand der ausbleibenden Farbveränderung des Reaktionsgemisches kann gesagt werden, dass auch hiermit die Umsetzung des Zwischenprodukts nicht deutlich beschleunigt wird. Erst nach 22 h bei RT hat das Reaktionsgemisch die typische Farbe und eine Reaktionskontrolle zeigt, dass die Reaktanden langsam zu **41p** (-4.3 ppm) umgesetzt wurden (Abb. 108). Es sind jedoch auch Signale des Nebenproduktes bei -13.8 ppm und von Diphenylphosphan bei -39.1 ppm zu beobachten.

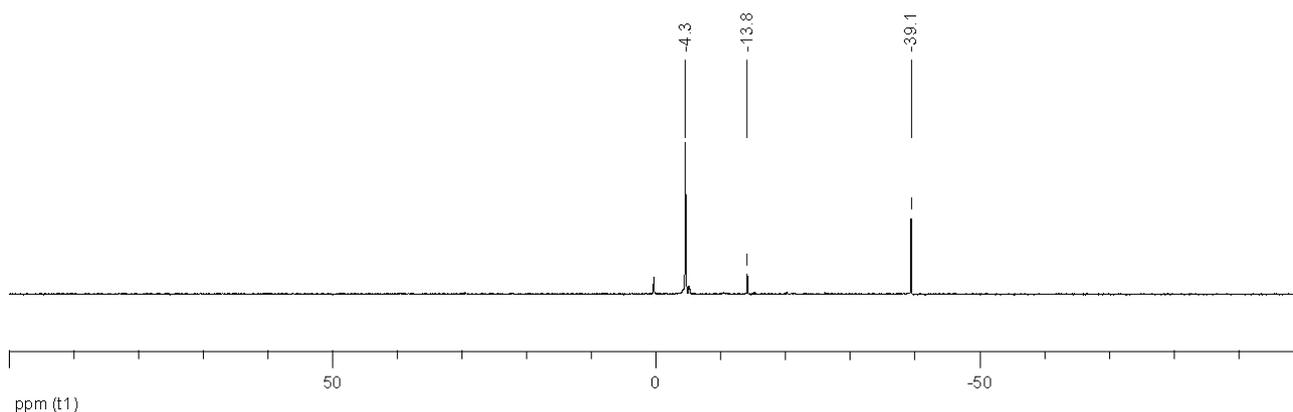


Abb. 108: Synthese von **41p**, Reaktionskontrolle nach 22 h bei RT unter Zusatz von Triethylammoniumformiat.

Im Gegensatz zur Reaktion unter Einsatz von Diethylamin wird hier kein Signal des Zwischenprodukts bei -10.4 ppm beobachtet. Hierbei ist jedoch unklar, ob dies auf das Triethylammoniumformiat oder die Alterung von **2p** zurückzuführen ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit des reaktiven **2p** wird jedenfalls nicht auch nur ansatzweise erreicht. Offensichtlich ist diese Base kein Ersatz für die unbekannt katalytische Spezies.

Als Alternative zu den stickstoffhaltigen Basen sollte Natriumhydroxid getestet werden. Die parallelen Umsetzungen unter Einsatz des mit 10 mol-% NaOH dotierten CsF (Abb. 109), des 99.9 %igen CsF (Abb. 110) und des in destilliertem Wasser gelösten und wieder getrockneten CsF (Abb. 111) wurden bereits unter 3.14.11.4.2 erwähnt. **19** wird in allen Versuchen nahezu vollständig umgesetzt, erkenntlich an den nur sehr schwachen Signalen des Hydrolyseproduktes von **19** bei -39.1 ppm. Während jedoch bei der Verwendung des 99.9 %-igen CsF nur das Zwischenprodukt bei -10.4 ppm gebildet wird (Abb. 110), beobachtet man bei den beiden anderen Cäsiumfluoriden die Bildung von **41p** mit einem Signal bei -4.1 bzw. -4.2 ppm. Dies bestätigt die Vermutung, dass beim Lösen des CsF in destilliertem Wasser durch Reaktion mit dem Glas des Gefäßes Spuren an CsOH entstehen und dass die katalytisch wirkende Substanz eine Base ist, die die Umwandlung des Zwischenproduktes zu **41p** hervorruft.

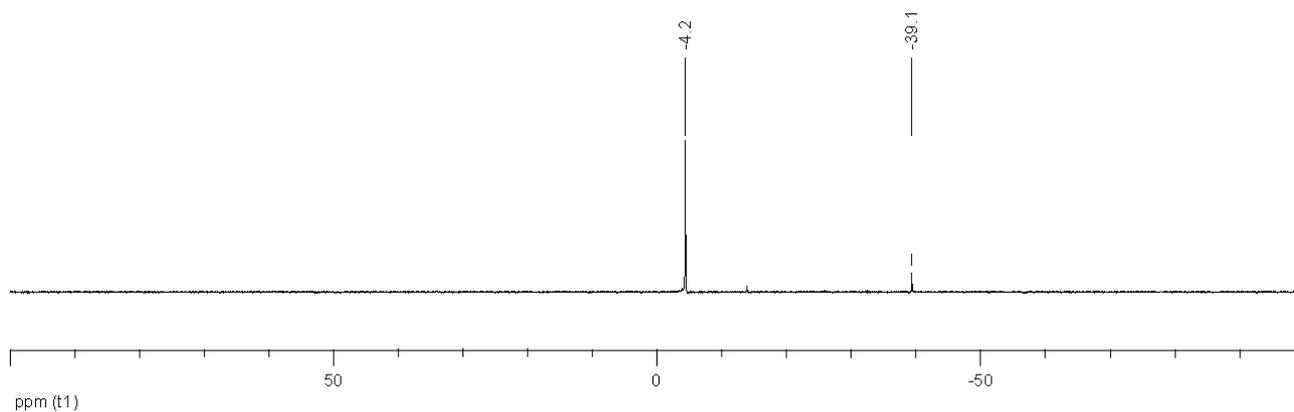


Abb. 111: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 10 min unter Verwendung des mit NaOH dotierten CsF.

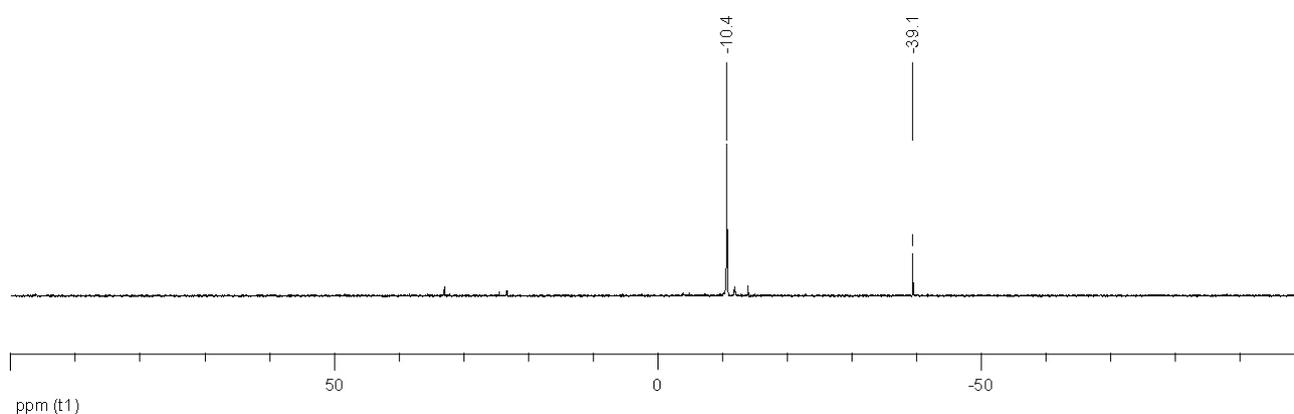


Abb. 112: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 10 min unter Verwendung des 99.9 %-igen CsF.

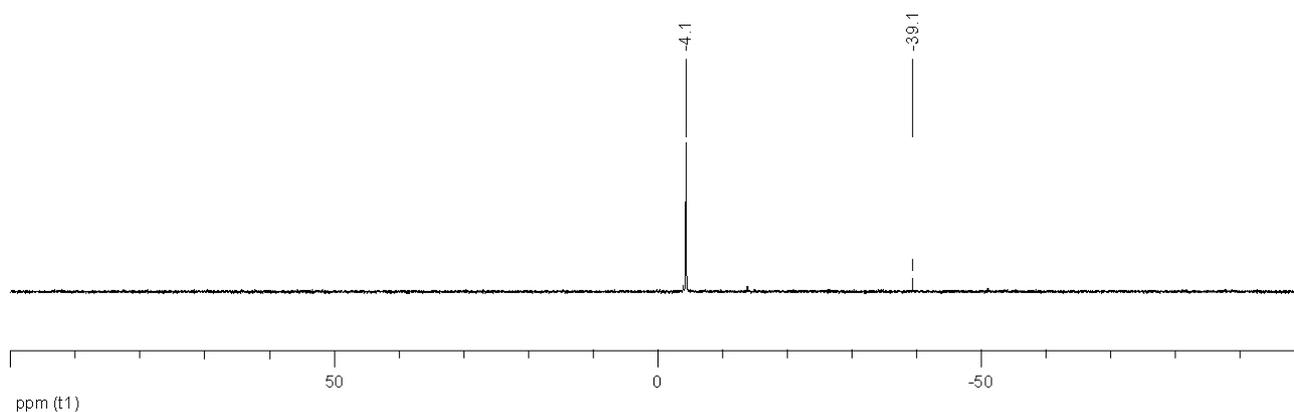


Abb. 113: Synthese von **41p**, Reaktionkontrolle nach 10 min unter Verwendung des in destilliertem Wasser gelösten und wieder getrockneten CsF Chpg.

3.14.11.4.4 Nebenproduktbildung

Die Nebenproduktbildung ist gering. Bei RT wird erst nach ca. 12 h die Bildung eines Nebenproduktes beobachtet, während dies bei 80 °C bereits nach 1 h auftritt. Diese bisher unbekannte Verbindung zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von -13.9 ppm.

3.14.11.4.5 Lösungsmittel

Im Gegensatz zu den vorhergehenden Versuchen ist die Reaktion, wenn auch bei stark verringerter Reaktionsgeschwindigkeit, in THF möglich. Während in DMF in wenigen Minuten eine quantitative Produktbildung erzielt wird, so werden in THF innerhalb von 24 h weniger als 50 % **41p** erhalten. Im Verlaufe der Optimierung konnte die Menge an DMF von 1.2 unter 0.2 ml DMF pro mmol Phosphan gesenkt werden. Eine weitere Verringerung wird sich wahrscheinlich nachteilig auf die Reaktion auswirken. Diese Menge entspricht bereits weniger als 2.6 Äquivalenten DMF, so dass bei einer weiteren Verringerung eine unzureichende Stabilisierung der ionischen Zwischenstufe erwartet wird. Zudem ist die Grenze der Löslichkeit für Edukt wie Produkt erreicht. So ist die Löslichkeit für das Fluoraryl bei RT noch ausreichend, doch verfestigt sich das Reaktionsprodukt teilweise.

3.14.11.4.6 Reaktionstemperatur

Werden mehr als 10 mol-% Cäsiumfluorid eingesetzt, so erfolgt die Reaktion innerhalb weniger Minuten bei RT, ohne dass Nebenprodukte gebildet werden. Durch höhere Reaktionstemperaturen kann die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge der Verringerung der Katalysatormenge unter 10 mol-% teilweise ausgeglichen werden, doch wird beispielsweise beim Einsatz von nur 1 mol-% Katalysator auch bei 80 °C eine geringfügig langsamere Reaktion beobachtet.

3.14.11.4.7 Druck

Es ist vorteilhaft die Reaktion im Unterdruck durchzuführen. Zwar entweicht das Fluortrimethylsilan aufgrund seines Siedepunktes (Sdp.: 16 °C) auch bei Normaldruck aus dem Reaktionsgemisch, doch entstehen auch flüchtige Bestandteile mit Signalen zwischen 0.3 und -0.1 ppm im ¹H-NMR-Spektrum. Wird an das Reaktionsgemisch bei 80 °C Reaktionstemperatur ein leichter Unterdruck angelegt, so sind nach der Aufarbeitung keine Signale in diesem Bereich mehr zu finden. Wahrscheinlich sind diese Signale Kupplungsprodukte der Silylgruppen, die entweder als Nebenreaktion der Desilylierung der silylierten Phosphane oder durch eine Reaktion von gelösten Fluortrimethylsilan entstehen. Durch das Waschen mit Pentan können die betreffenden Verbindungen auch nachträglich aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden.

3.14.11.4.8 Upscaling

Mit dem Ziel der Skalierung der Ansatzgröße auf 1 kg musste die Aufarbeitung überarbeitet werden. Zwar konnten die Anforderungen an die Anlagengröße durch die drastische Verringerung

der Lösungsmittelmenge stark gesenkt werden, doch muss für derart große Substanzmengen eine veränderte Aufarbeitung eingesetzt werden. Unter der Prämisse, die Aufarbeitung in Richtung eines Pilot Plant weiterzuentwickeln, sollte eine stationäre Anlage genutzt werden. Ein erster Versuch mit einfachen Mitteln die wässrige Extraktion in einen stationären Aufbau zu übertragen wurde im Maßstab 1:16 durchgeführt. In Abb. 139 findet sich der skizzenhafte Aufbau der genutzten Apparatur. Zu dem Reaktionsgemisch im linken Kolben wurden Wasser und Dichlormethan gegeben. Mittels eines Stickstoffüberdruckes wurde die organische Phase durch einen Teflonschlauch in den mittleren Kolben kanüliert. Hierbei hat sich gezeigt, dass die eingesetzte Menge an Dichlormethan nicht zu gering bemessen sein darf. So konnte zwar die hochviskose organische Phase in den mittleren Kolben überführt werden, doch riss der Stickstoffstrom durch den Teflonschlauch nach der Überführung der organischen Phase einen Teil des Dichlormethans mit sich, wodurch die übersättigte DMF-Lösung im Schlauch zu einem Feststoff erstarrte und der Austausch des Schlauchs erforderlich wurde. Nach mehrfacher Extraktion der wässrigen Phase mit Dichlormethan wurden die vereinigten organischen Auszüge viermal mit Wasser gewaschen. Der Zeitaufwand für das Umkanülieren war aufgrund der hohen Viskosität und des geringen Schlauchdurchmessers groß. Es folgte das Trocknen mit Magnesiumsulfat, bevor die Lösung in die Umkehrfritte (rechts) kanüliert wurde.

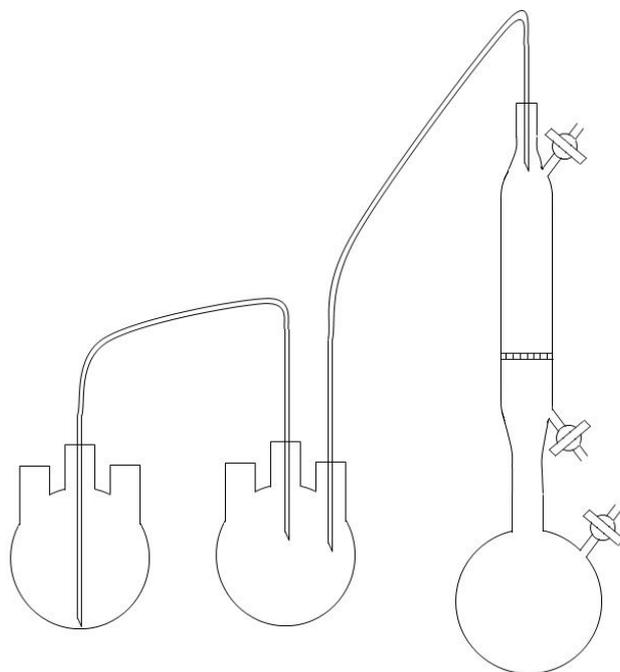


Abb. 139: Modellversuch der Aufarbeitung einer Synthese von mehr als 1 kg **41p** im Verhältnis 1:16.

Eine vollständige Abtrennung des DMFs wurde nicht erreicht. Wahrscheinlich war die Zahl der Waschvorgänge zu klein und die Phasen wurden beim Rühren mit einem Magnetrührstab nur ungenügend durchmischt. Für die Synthese von 1 kg **41p** sollte daher ein größerer Schlauchdurch-

messer gewählt, vor der ersten Extraktion eine größere Menge Dichlormethan zugegeben, die Zahl der Waschvorgänge erhöht und eine intensivere Durchmischung der Phasen gewährleistet werden.

Als alternative Reinigungsmethode wurde eine flüssig-flüssig Gegenstromextraktion getestet (Abb. 140). Es wurde keine maßstabsgerechte Menge an Dichlormethan eingesetzt und die Lösungsmittel wurden nicht entgast. In den oberen Tropftrichter wurde das mit Dichlormethan verdünnte Reaktionsprodukt eingefüllt. Durch den Hahn am Kolben (unten) wurde das zum Waschen genutzte Wasser in die Apparatur geleitet und am Kopf der Apparatur wieder entnommen. Aus dem Tropftrichter wurden einzelne Tropfen in die Vigreuxkolonne gegeben. Diese wurden jedoch beim Auftreffen auf die Glaszapfen nicht wie erwartet zerschlagen, weshalb nur eine geringe Oberfläche für den Stoffaustausch zur Verfügung stand.

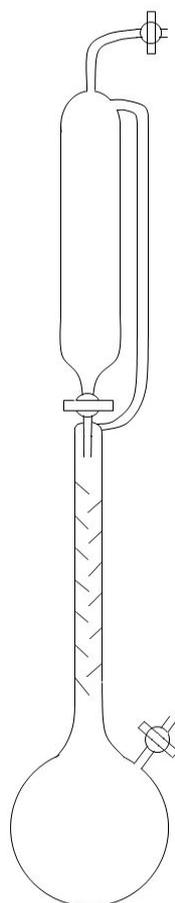


Abb. 140: Skizze der alternativen Aufreinigung mittels flüssig-flüssig Gegenstromextraktion.

Wie in den Abb. 141 und 142 dargestellt, entfernte die flüssig-flüssig-Gegenstromextraktion einen Großteil des vorhandenen DMF, erkennbar an der drastischen Verkleinerung der Signalintensität bei 8.00, 2.93 und 2.86 ppm. Durch den Vergleich der Integrale von DMF und Phosphan konnte eine Verringerung der DMF-Menge von 255 auf 26 mol-% verifiziert werden.

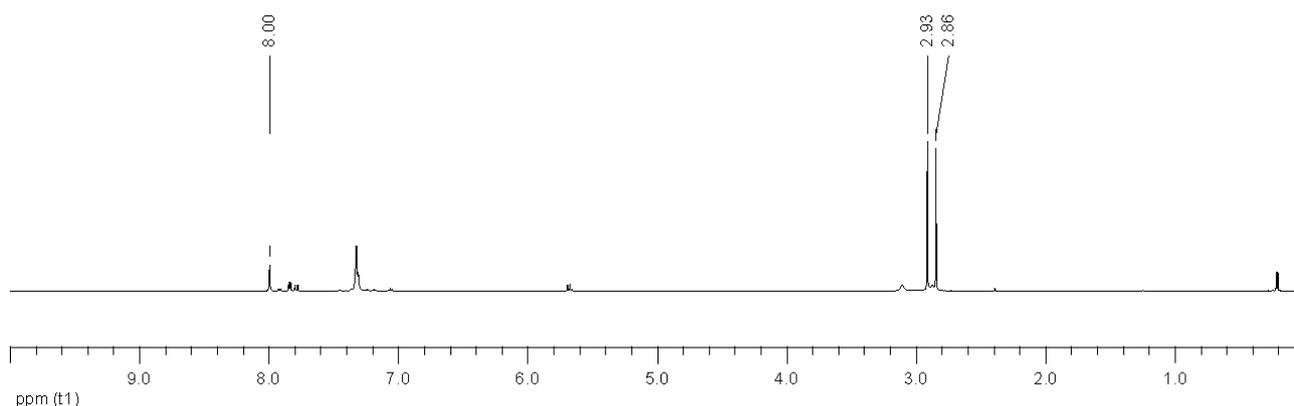


Abb. 141: Synthese von **41p**, ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes vor der flüssig-flüssig Gegenstromextraktion.

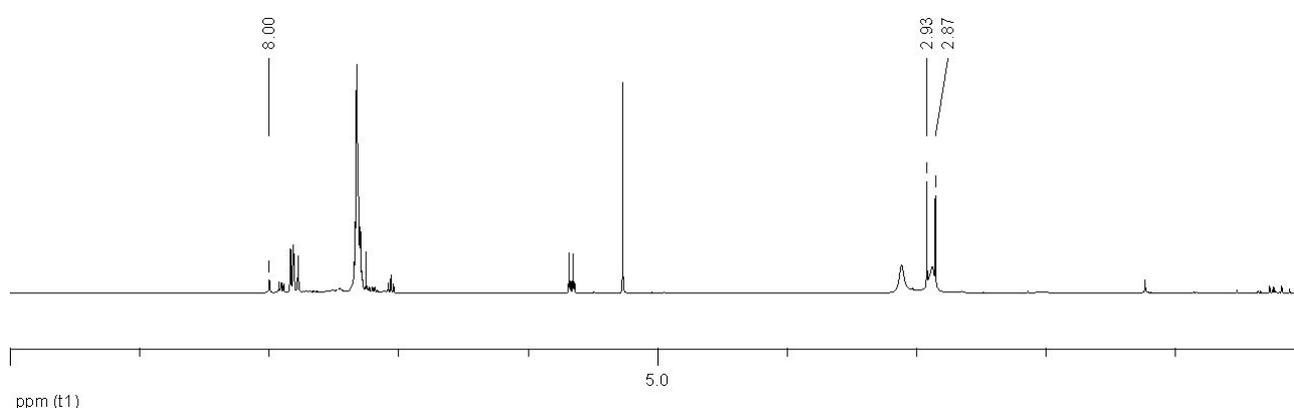


Abb. 142: Synthese von **41p**, ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes nach flüssig-flüssig Gegenstromextraktion.

Die Ursachen für die unvollständige Entfernung des DMFs waren wahrscheinlich die zu geringe Oberfläche der Tropfen und das zu schnelle Durchlaufen der organischen Lösung durch die Vigreux-Kolonnen. Aufenthaltsdauer und Durchmischung im Gegenstrom sind daher zu optimieren. Für die Aufarbeitung war nur ein Bruchteil der Zeit und des Arbeitsaufwands der vorher getesteten Aufarbeitung benötigt worden. Trotz der Verwendung nicht entgaster Lösungsmittel wurde das Phosphan nur minimal oxidiert.

Anhand der bislang gesammelten Informationen wird die Aufarbeitung der Großsynthese in einer der Abb. 143 entsprechenden Anlage geplant. Das Reaktionsprodukt wird im Reaktor mit Dichlormethan versetzt und direkt in die Kolonne zur Aufreinigung kanüliert. Durch den tiefergelegenen Wasserauslass entsteht ein Gasraum zwischen Kanüle und Wasseroberfläche. Durch Regulation der Fallhöhe sollen die Tropfen der organischen Phase beim Auftreffen auf die Wasseroberfläche zerplatzen und somit eine größere Oberfläche für den Stoffaustausch bieten. Die herabsinkenden Tropfen werden durch Füllkörper aufgehalten und weiter durchmischelt. Das Wasser fließt vom Auffangkolben aus durch die Kolonne, wobei das nach unten gewinkelte Auslassrohr verhindert, dass Produkt mit dem Wasser aus der Anlage geschwemmt wird. Durch das direkte Kanülieren in die

Kolonnen wird ein seitlicher Aufbau möglich, der die Höhe der Anlage stark vermindert und einen einfachen Aufbau und Transport erlaubt.

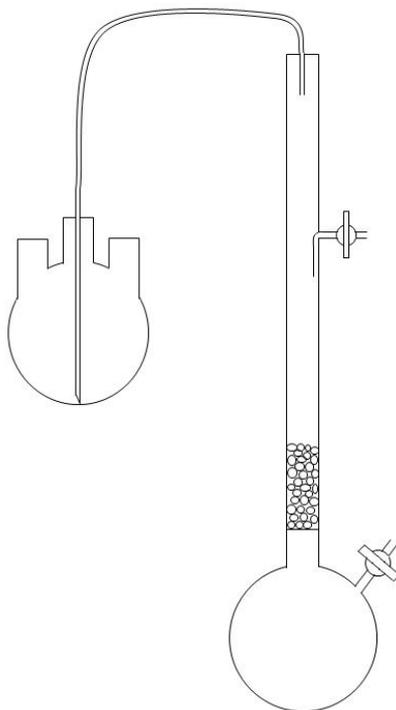


Abb. 143: Skizze der geplanten Aufreinigungsapparatur.

3.14.11.5 Diphenyl(4-pyrazol-3-ylphenyl)phosphan (10p)

Die in Abb. 143 dargestellte Direktsynthese des pyrazolsubstituierten Triphenylphosphans war nicht erfolgreich. In den Versuchen wurden lediglich Signale von Diphenylphosphanoxid bei 22.0 ppm und Diphenylphosphan bei -39.2 ppm detektiert. Wahrscheinlich hierfür verantwortlich ist die Acidität des stickstoffgebundenen Wasserstoffatoms des Pyrazolringes.

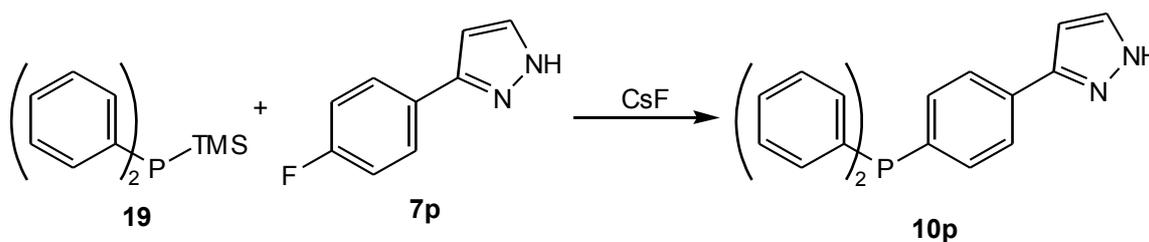


Abb. 143: Synthese von 10p.

Erfolgreich hingegen war die Eintopfsynthese von 10p durch eine Kupplung von 19 mit 2p, gefolgt

von der Zugabe von Hydrazinmonohydrat (Abb. 144). Die quantitative Umsetzung zu **41p** unter Fluoridkatalyse erlaubt eine direkte Umsetzung zu Folgeprodukten ohne eine vorhergehende Aufreinigung.

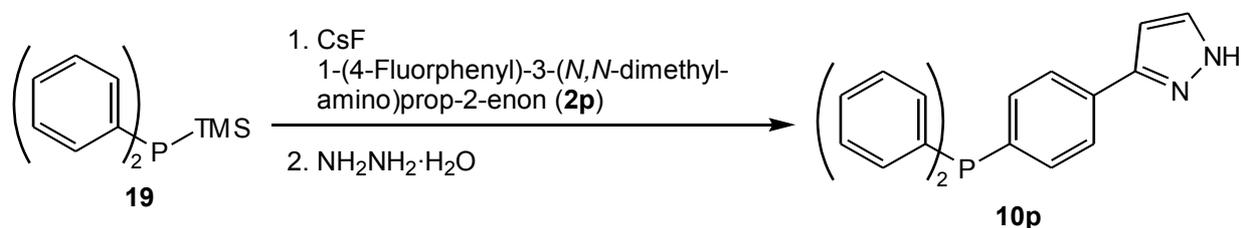


Abb. 144: Synthese von **10p** über Eintopfreaktion.

3.14.11.6 (4-[2-(*N,N*-Dimethylamino)pyrimid-4-yl]phenyl)diphenylphosphan (**42p**)

Als weiterer Heterozyklus sollte ein Pyrimidinring aus der 3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enonyl-Gruppe aufgebaut werden (Abb. 145).

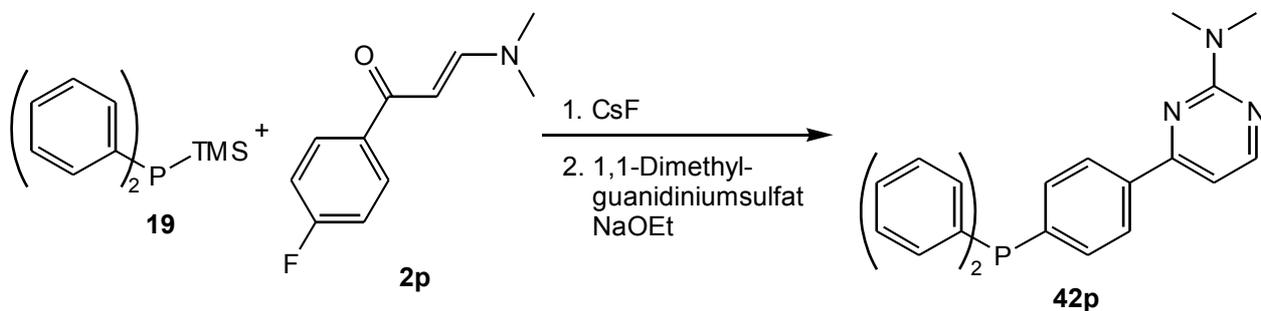


Abb. 145: Synthese von **42p**.

Auch die Synthese des Pyrimidins erforderte keine Aufreinigung, die erforderlichen Reaktanden konnten direkt in das Reaktionsgemisch der Synthese [4-(3-*N,N*-Dimethylamino)prop-2-enonyl]phenyl]diphenylphosphan (**41p**) gegeben werden. Hierbei wird **19** nahezu quantitativ zu **42p** (³¹P-NMR-Signal: -5.6 ppm) umgesetzt (Abb. 146).

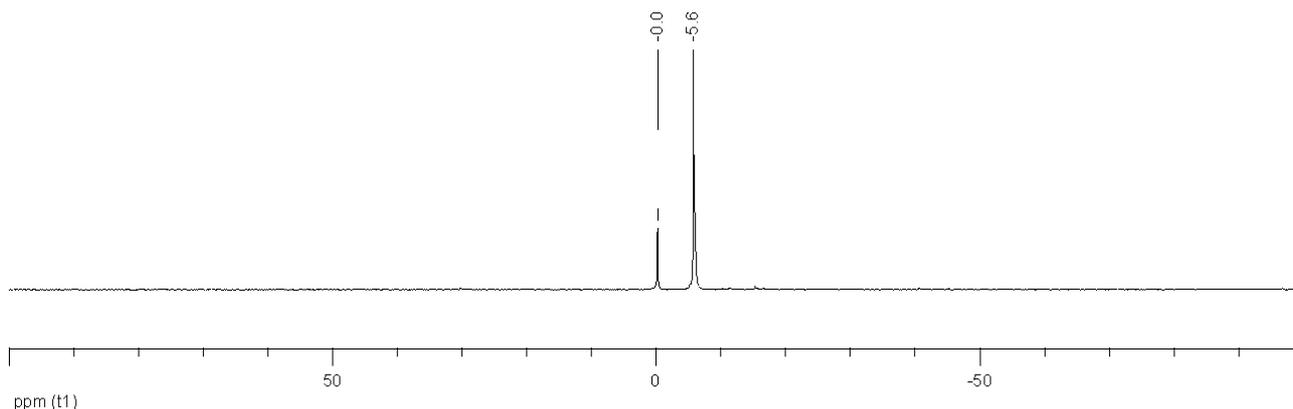


Abb. 146: Synthese von **42p**, Reaktionskontrolle durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie (Standard H_3PO_4 : 0.0 ppm).

3.14.11.7 (3-Aminophenyl)diphenylphosphan (**43m**)

Die in Abb. 147 dargestellte Synthese von **43m** war nicht erfolgreich.

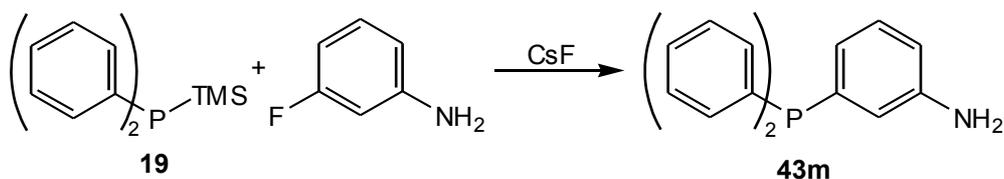


Abb. 147: Synthese von **43m**.

Neben dem ^{31}P -NMR-Signal von Diphenylphosphan bei -38.4 ppm wurden erst durch die langsame Zugabe von **19** bei 100 °C zwei weitere Verbindungen mit chemischen Verschiebungen von -3.2 und -14.6 ppm detektiert. Zwar könnte es sich um das Zwischenprodukt der Kupplung und um **43m** handeln, doch waren deren Mengen, verglichen mit Diphenylphosphan, sehr gering. Eine Isolierung dieser beiden Phosphorverbindungen war nicht möglich.

Zunächst wurde vermutet, dass durch die Acidität der Wasserstoffatome der Aminogruppe die Phosphidionen protoniert werden. Es wurde jedoch beobachtet, dass die für Phosphidionen charakteristische Rotfärbung der Reaktionslösung über lange Zeit erhalten blieb. Die Deprotonierung der Aminogruppe scheint daher nur langsam zu erfolgen. Dass dennoch nur eine minimale Menge des möglichen Produktes entstanden ist, beruht wahrscheinlich auf dem elektronenreichen Arylring. Durch die elektronenschiebende Aminogruppe wird die nucleophile Substitution verlangsamt, wodurch die Deprotonierung zur dominierenden Reaktion wird.

3.14.11.8 (4-Nitrophenyl)diphenylphosphan (33p)

Da der Elektronenreichtum und die aziden Wasserstoffatome der Anilinderivats für das Scheitern der Synthese von (3-Aminophenyl)diphenylphosphan (**43m**) verantwortlich sind, sollte **26p** eingesetzt werden (abb. 148). Die Nitrogruppe besitzt keine aziden Wasserstoffatome und aufgrund des Elektronenzugs sollte das Fluoraryl aktiviert werden.

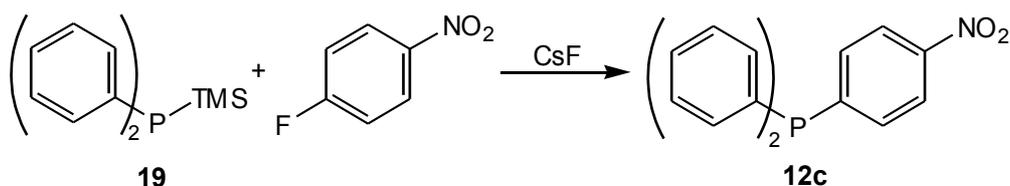


Abb. 148: Synthese von **33p**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurde jedoch ein Vielzahl von Verbindungen im Verschiebungsbereich von Phosphanoxide (95.4, 37-22, 21.0 ppm) detektiert. 1-Fluor-4-nitrobenzol sollte als elektronenarmer Aromat gut für die fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung geeignet sein. Dass dennoch nur die Bildung von Phosphanoxiden zu beobachten war, ist wahrscheinlich auf die Oxidation der Phosphidionen durch die Nitrogruppe zurückzuführen.

3.14.11.9 (2-Bromphenyl)diphenylphosphan (44o)

Die Synthese von **44o** nach Abb. 149 war nicht erfolgreich.

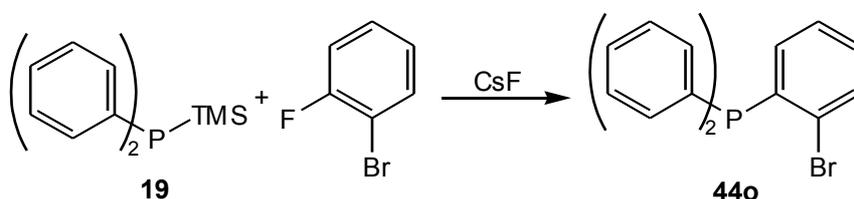


Abb. 149: Synthese von **44o**.

Orientierende Versuche zeigten im ^{31}P -NMR-Spektrum kein Signal im erwarteten Verschiebungsbereich zwischen 0 und -10 ppm. Durch Einsatz optimierter Reaktionsbedingungen wurde jedoch selektiv eine Verbindung mit einer chemischen Verschiebung von -14.9 ppm gebildet, die möglicherweise das Zwischenprodukt der Phosphor-Aryl-Kupplung darstellt. Da die Reaktion auf dieser Stufe stagnierte, wurde das Reaktionsgemisch auf 130 °C erhitzt. Hierbei zersetzte sich ein Teil

dieser Verbindung und bildete eine Vielzahl an Phosphorverbindungen mit Signalen zwischen 45 und 15 ppm. Wurde kein Lösungsmittel eingesetzt, so wurde **19** nicht umgesetzt. Die Ursache für das Scheitern der Synthese von **44o** ist unklar.

3.14.11.10 4-(Diphenylphosphino)benzoesäure (**45p**)

Weitere Untersuchungen befassten sich mit der Kupplung von Benzoesäuren. Über eine Carboxylatgruppe könnte das Phosphan beispielsweise an heterogene Trägermaterialien gebunden werden, was die Heterogenisierung von Katalysatoren erlaubt^[115]. Hierdurch kann der Katalysator nach seinem Einsatz durch Filtration vom Reaktionsprodukt abgetrennt und somit für neue Reaktionen zurückgewonnen werden. In einem ersten Versuch sollte 4-Fluorbenzoesäure eingesetzt werden, was wegen des aziden Wasserstoffatoms jedoch zu keiner Produktbildung führte (Abb. 150).

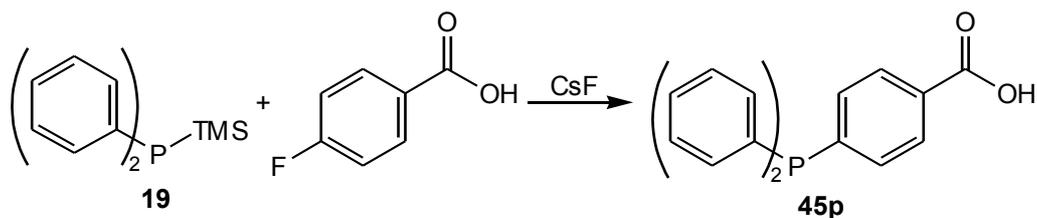
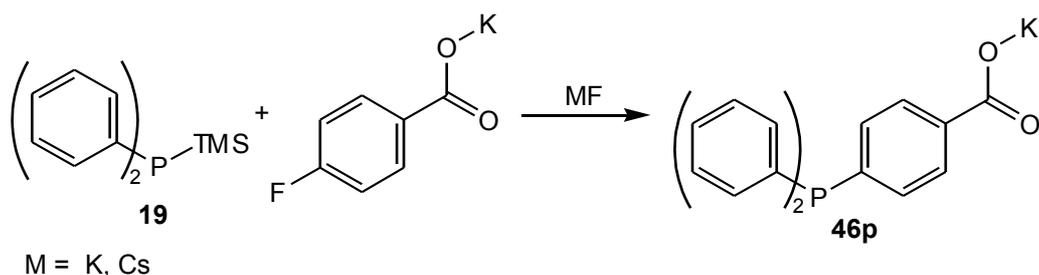


Abb. 150: Synthese von **45p**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurden lediglich die Signale von Diphenylphosphanoxid bei 20.6 und Diphenylphosphan bei -39.5 ppm detektiert. Offensichtlich verhindert die hohe Acidität der Carboxylgruppe die Phosphor-Aryl-Kupplung.

3.14.11.11 Kalium[4-(diphenylphosphino)benzolcarboxylat] (**46p**)

Da das azide Wasserstoffatom der Carbonsäure eine Kupplung verhinderte, wurde nach dem in Abb. 151 dargestellten Syntheschema das Kaliumsalz eingesetzt.

Abb. 151: Synthese von **46p**.

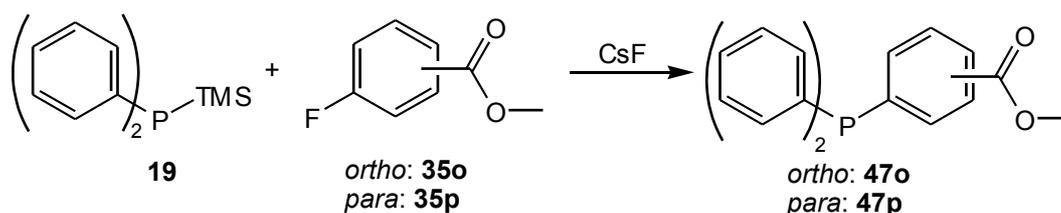
Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte sich eine Vielzahl an Signalen. Darunter befand sich auch ein schwaches Signal im erwarteten Verschiebungsbereich bei -5.1 ppm. Ein weiteres Signal bei -14.6 ppm ist wahrscheinlich dem instabilen Zwischenprodukt zuzuordnen. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ist dieses Signal nicht mehr vorhanden und die Anzahl und Intensität der Signale im Verschiebungsbereich der Phosphanoxide zwischen 40 und 20 ppm hat zugenommen.

Variationen der Reaktionsbedingungen führten zu keiner signifikanten Verbesserung. Es wurden Versuche in DMSO und DMF bei RT und 100 °C unter Einsatz von 1 und 2 Äquivalenten KF und $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Äquivalenten CsF durchgeführt.

Es gibt zwei wahrscheinliche Ursachen für die geringe Produktbildung: Einerseits ist das Kaliumsalz des Fluoraryls nur schlecht löslich, so dass nur eine geringe Menge für die Reaktion zur Verfügung steht. Andererseits ist der Arylring durch die Carboxylatgruppe elektronenreicher. Beide Faktoren verringern die Reaktionsgeschwindigkeit stark, wodurch Nebenreaktionen begünstigt werden.

3.14.11.12 2-(Diphenylphosphino)benzoesäuremethylester (47o) und 4-(Diphenylphosphino)benzoesäuremethylester (47p)

Nach Abb. 152 sollte der Methylester der 4-Fluorbenzoesäure umgesetzt werden. Der Methylester besitzt wie das Kaliumsalz kein azides Wasserstoffatom mehr, ist aber in organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Abb. 152: Synthese von **47o** und **47p**.

Bei dem ersten Versuch wurden die Reaktanden innerhalb von 30 min in einer stark exothermen Reaktion nahezu quantitativ zu **47p** umgesetzt. Neben dem Produktsignal bei -3.9 ppm wurden in der Reaktionskontrolle (Abb. 153) nur minimale Signale bei -21.3 und -26.0 ppm beobachtet.

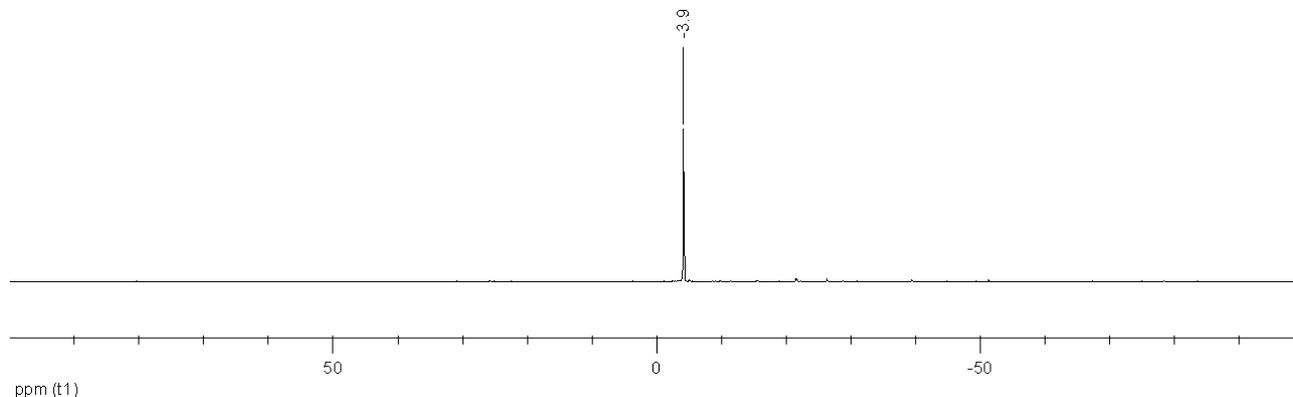


Abb. 153: Synthese von **47p**, Reaktionskontrolle durch ³¹P-NMR-Spektroskopie nach 30 min Reaktionszeit bei 50 mol-% CsF.

Bei der langsamen Zugabe von **19** unter Kühlung mittels eines Wasserbades zeigte eine Reaktionskontrolle nach 12 min eine erst minimale Umsetzung, wobei neben dem Signal von **47p** auch ein Signal bei -13.9 ppm beobachtet wurde. Die Phosphorverbindung bei -13.9 ppm stellt wahrscheinlich ein Zwischenprodukt der Kupplung dar. Nach 22 h waren die Reaktanden auch hier nahezu quantitativ zu **47p** umgesetzt. Eine Verringerung der Cäsiumfluoridmenge von 50 auf 20 mol-% verminderte die Reaktionsgeschwindigkeit merklich.

Bei der Synthese von **47o** wird zwar ebenfalls eine stark exotherme Reaktion beobachtet, doch scheint die sterische Hinderung eine schnelle und vollständige Reaktion wie bei der Synthese von **47p** zu verhindern. Auch nach 22 h werden neben **47o** (-3.2 ppm) noch Signale des Hydrolyseprodukts von **19** (-39.2 ppm) und eines Nebenproduktes (-25.9 ppm) im ³¹P-NMR-Spektrum detektiert (Abb. 154).

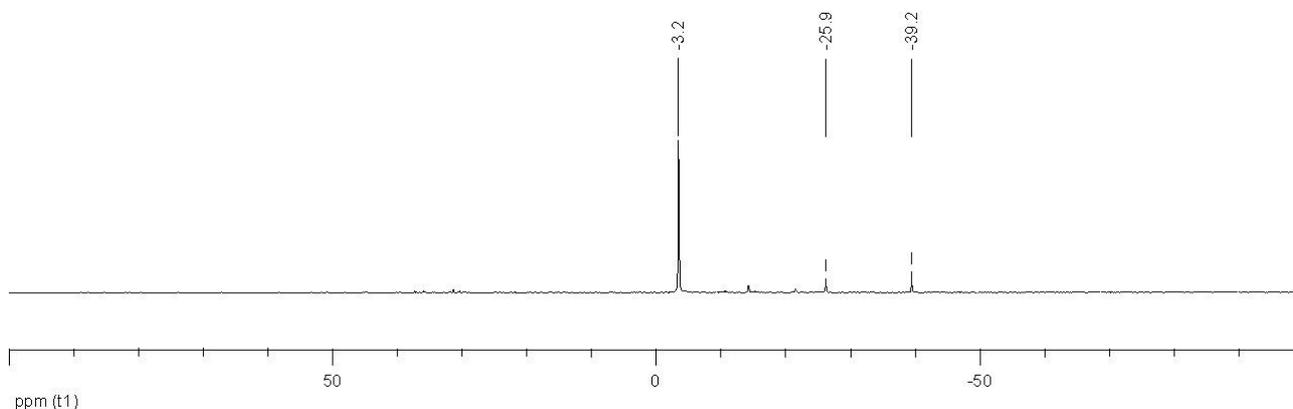


Abb. 154: Synthese von **47o**, Reaktionskontrolle durch ³¹P-NMR-Spektroskopie nach 22 h.

3.14.11.13 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäurechlorid (48p) und 4-(Diphenylphosphino)benzol-1,3-disulfonsäurechlorid (49)

Die Herstellung des sulfonierten Triphenylphosphans auf der in Abb. 155 dargestellten Syntheseroute sollte eine Vielzahl wasserlöslicher Liganden zugänglich machen. So erhöht bereits eine Sulfonsäuregruppe in Form ihres Kaliumsalzes die Wasserlöslichkeit von Triphenylphosphan auf $0.1 \text{ kg/L}^{[116]}$. Als Liganden eingesetzt erhöhen sulfonierte Phosphane die Wasserlöslichkeit von Katalysatoren, was Reaktionen in anderen Reaktionsmedien möglich macht oder deren Abtrennung aus einem Reaktionsgemisch erleichtert. Im Gegensatz zur sehr aggressiven direkten Sulfonierung der Derivate des Triphenylphosphans, bei der auch unter relativ milden Bedingungen Nebeneffekte wie beispielsweise der Verlust der Enantiomerenreinheit bei BIFAP berichtet wurden^[117], wäre die Methode der fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung sehr selektiv und würde aufwendige Trennoperationen ersparen.

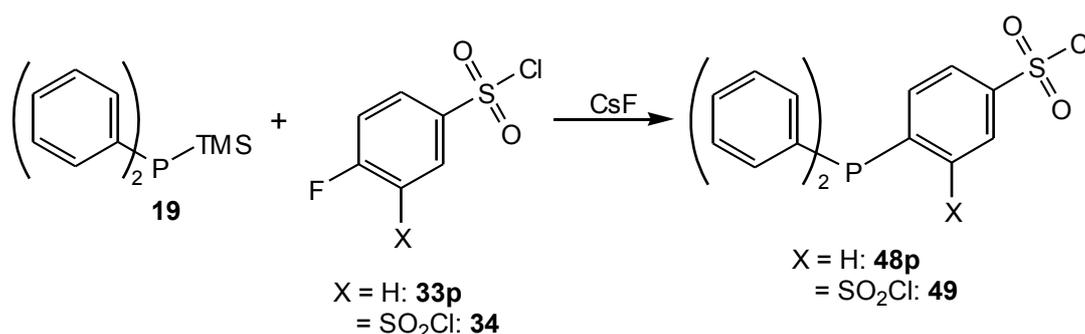
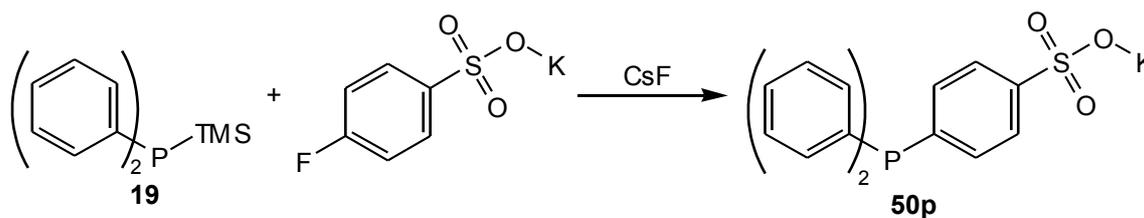


Abb. 155: Synthese von **48p** und **49**.

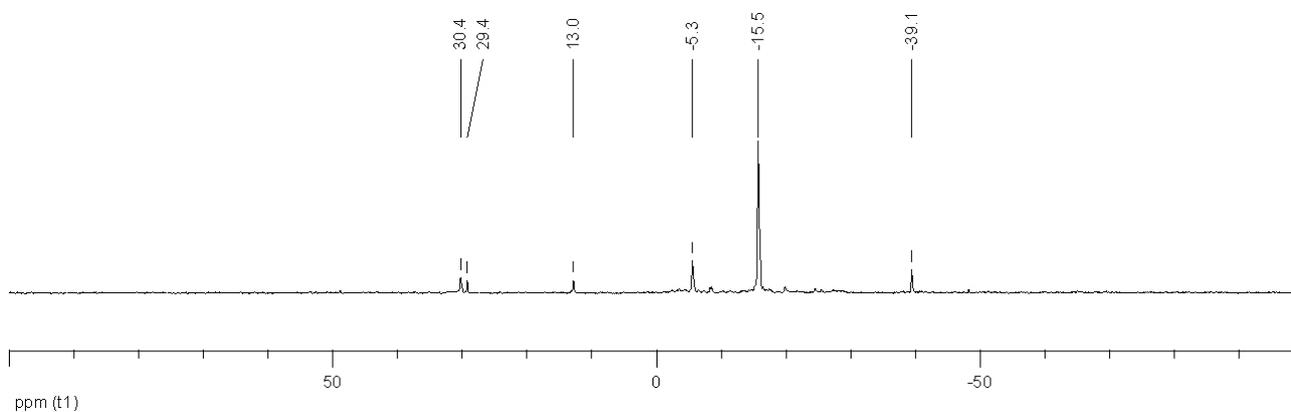
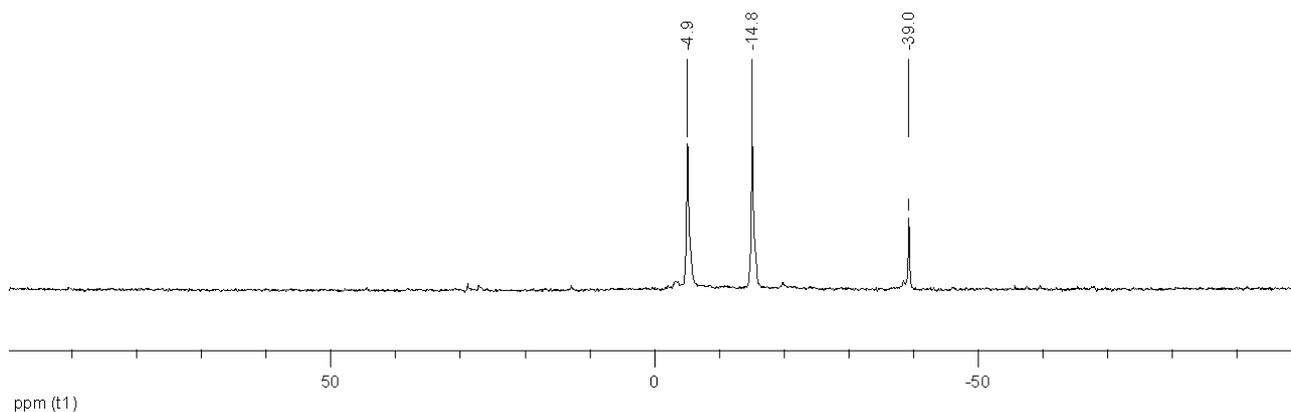
Orientierende Versuche verliefen erfolglos. Beim Einsatz von **33p** reagierte das Edukt vollständig zu drei Verbindungen mit ^{31}P -NMR-Signalen bei 44.8, 40.8 und 29.0 ppm. Im erwarteten Verschiebungsbereich zwischen 0 und -10 ppm war kein Signal zu beobachten. Wahrscheinliche Ursache ist eine Reaktion der Phosphidionen mit der Sulfonsäurechloridgruppe. Dies gilt ebenso für die Umsetzung von **19** mit dem Disulfonsäurechlorid **34**.

3.14.11.14 Kalium[4-(diphenylphosphino)benzolsulfonat] (50p)

In Analogie zu den Versuchen von Stelzer et al.^[118] sollte nach dem in Abb. 156 dargestellten Schema das Kaliumsalz der Sulfonsäure in der fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung eingesetzt werden.

Abb. 156: Synthese von **50p**.

Die Abbildungen 157 und 158 zeigen die Reaktionskontrollen mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie unter der Verwendung von DMSO und DMF als Lösungsmittel. In DMSO scheint das Zwischenprodukt mit einem Signal bei -15.5 ppm deutlich schneller gebildet zu werden, doch reagiert es deutlich langsamer zu **50p** (-5.3 ppm). Statt dessen wird eine vermehrte Bildung von Nebenprodukten beobachtet. Wahrscheinliche Ursache hierfür ist eine höhere Löslichkeit des Fluoraryls in DMSO. Dass die Umwandlung zu **50p** jedoch langsamer verläuft, könnte durch die geringere Basizität des DMSO verursacht worden sein. In den letzten Untersuchungen am Referenzsystem der Synthese von **41p** wurde eine Stagnation auf der Stufe des Zwischenprodukts beobachtet, sofern katalytische Mengen einer Base fehlten. Möglicherweise ist es diese fehlende Basizität, die die schlechteren Ergebnisse bei der Verwendung von DMSO hervorrief. Entsprechende Versuche hierzu stehen noch aus.

Abb. 157: Synthese von **50p**, Reaktion bei RT unter Einsatz von DMSO.Abb. 158: Synthese von **50p**, Reaktion bei RT unter Einsatz von DMF.

Basierend auf der Vermutung, dass eine schnelle Reaktion der Phosphidionen bessere Ergebnisse liefert und die Schwerlöslichkeit des Fluoraryls nur eine langsame Reaktion erlaubt, wurde **19** bei 100 °C Reaktionstemperatur tropfenweise zugegeben. Die Geschwindigkeit der Zugabe orientierte sich an der Entfärbung des Reaktionsgemisches. Eine Reaktionskontrolle nach beendeter Zugabe zeigt eine nahezu quantitative Umsetzung der Reaktanden zu **50p** (Abb. 159). Es sind nur geringe Mengen weiterer Phosphorverbindungen bei 38.8 und 32.2 ppm zu beobachten.

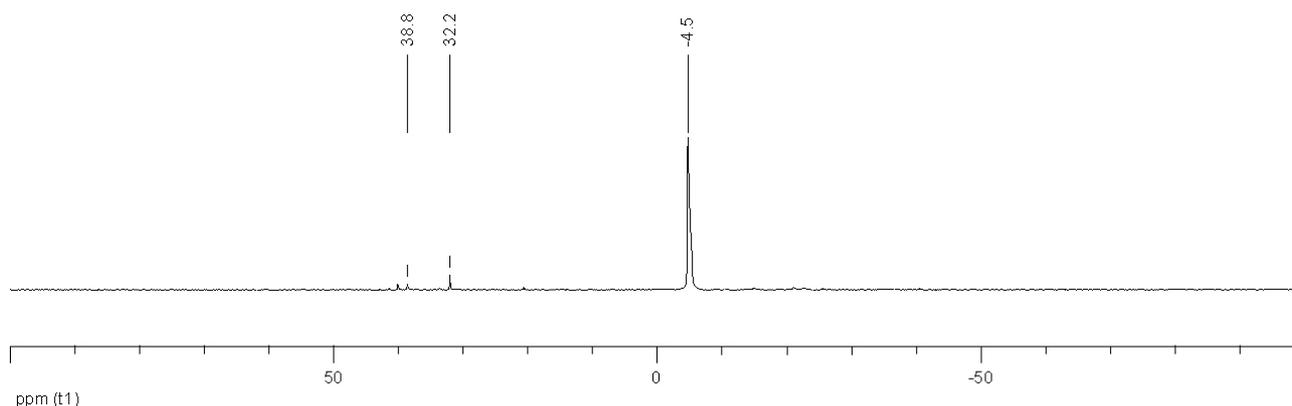


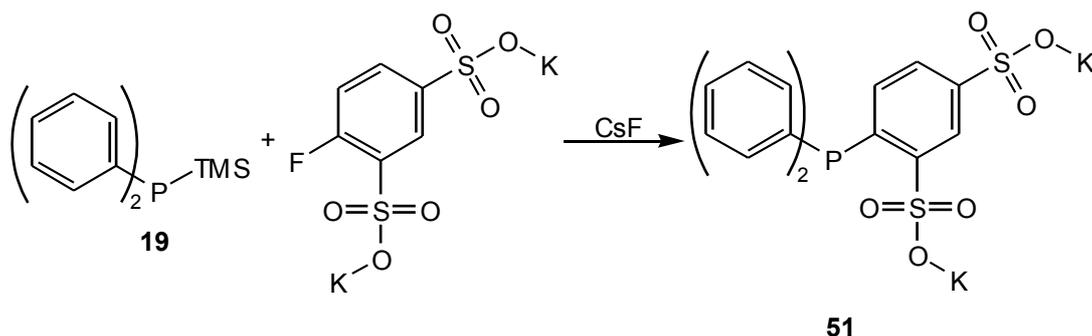
Abb. 159: Synthese von **50p**, Reaktion bei 100 °C und tropfenweiser Zugabe von **19**

Der Grund für die geringe Reaktionsgeschwindigkeit ist wahrscheinlich die Schwerlöslichkeit des Fluoraryls. Durch die geringe Konzentration an Fluoraryl kann das entstehende Phosphid nur sehr langsam reagieren, was die Nebenreaktionen der Phosphidionen begünstigt. Da vorhandene Phosphidionen einen intensiv roten Farbton aufweisen, gewährleistet eine an der Entfärbung des Reaktionsgemisches orientierte Zugabegeschwindigkeit eine schnelle Reaktion der entstehenden Phosphidionen, so dass die Nebenproduktbildung minimiert ist. Eine Reaktionstemperatur von 100 °C ermöglicht das Lösen einer größeren Menge des Fluoraryls, wodurch die Phosphidionen schneller reagieren können und eine schnellere Zugabegeschwindigkeit von **19** möglich wird.

Die Herstellung von **50p** ist zwar auf diesem Wege möglich, doch nur unter großem Arbeitsaufwand. Insbesondere die langsame Zugabe von **19** ist sehr zeitraubend, da sich die Reaktionsgeschwindigkeit stetig verringert. So benötigte die Zugabe von 2.15 ml **19** 150 min.

3.14.11.15 Dikalium[4-(diphenylphosphino)benzol-1,3-disulfonat] (51)

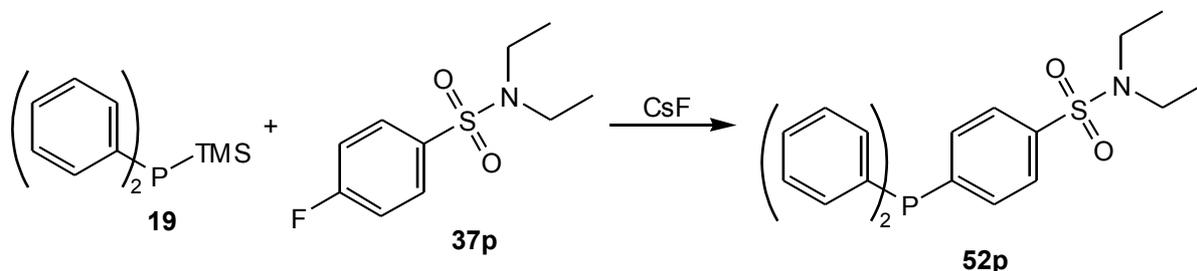
In Analogie zu der Umsetzung des Kaliumsalzes der Monosulfonsäure sollte nach Abb. 160 auch das Kaliumsalz der Disulfonsäure umgesetzt werden.

Abb. 160: Synthese von **51**.

Weder in DMSO noch in DMF war die Synthese erfolgreich. Zwar wurde ein ^{31}P -NMR-Signal bei -10.0 ppm detektiert, doch war eine Identifizierung der zugehörigen Verbindung nicht möglich. Neben einer geringen Menge dieser Verbindung wurden deutlich größere Mengen anderer Verbindungen mit chemischen Verschiebungen zwischen 40 und 20 ppm beobachtet. Während beim Kalium[4-fluorbenzolsulfonat] die Löslichkeit noch für eine langsame Reaktion ausreichte, scheint die Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes der Disulfonsäure die Kupplung zu verhindern.

3.14.11.16 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäurediethylamid (**52p**)

Da als Ursache für die geringe Reaktivität der Kaliumsalze deren Schwerlöslichkeit vermutet wurde, sollte ein nicht ionisches Fluorarylsulfonsäurederivat eingesetzt werden. Hierfür wurde das Diethylsulfonamid gewählt, dessen Ethylgruppen die Löslichkeit stark erhöhen sollten. **37p** erwies sich als sehr gut löslich in DMF und wurde nach dem in Abb. 161 dargestellten Syntheschema mit **19** umgesetzt. Die Reaktion erfolgte schnell und stark exotherm.

Abb. 161: Synthese von **52p**.

Die Reaktionskontrolle des ersten Versuches durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie (Abb. 162) zeigte neben dem Signal von **52p** bei -4.2 ppm weitere Phosphorverbindungen mit Resonanzen bei 25.7, -4.7 und -15.3 ppm. Während letzteres wahrscheinlich das Zwischenprodukt der Kupplung

darstellt, konnten die anderen Signale nicht zugeordnet werden. Das Signal bei 25.7 ppm liegt zwar im Bereich der Phosphanoxide, doch erwies sich **52p** bei RT als sehr inert gegenüber Oxidation durch Sauerstoff, weshalb eine Oxidation der NMR-Probe unwahrscheinlich ist. Eine Erklärung wäre die Reaktion des Phosphans mit der Sulfonsäureamidgruppe. Durch Reduktion des Sulfonamids entsteht ein Sulfinamid-funktionalisiertes Phosphan, dem die chemische Verschiebung von 4.7 ppm zugeordnet wird.

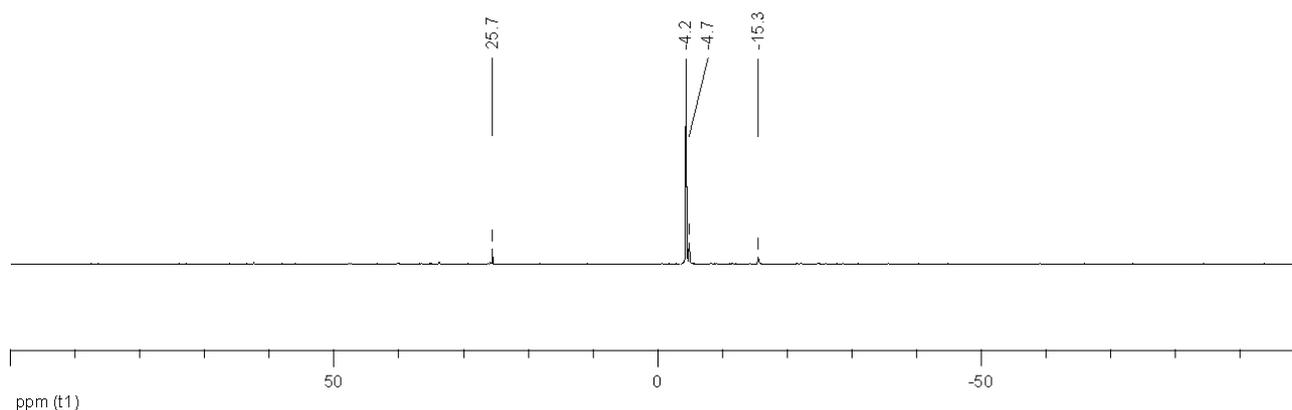


Abb. 162: Synthese von **52p**, Reaktionskontrolle durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie bei schneller Zugabe des Fluoraryls.

Deshalb erfolgte der nächste Versuch unter langsamer Zugabe des Fluoraryls. Hierbei wurde das in Abb. 163 dargestellte ^{31}P -NMR-Spektrum erhalten.

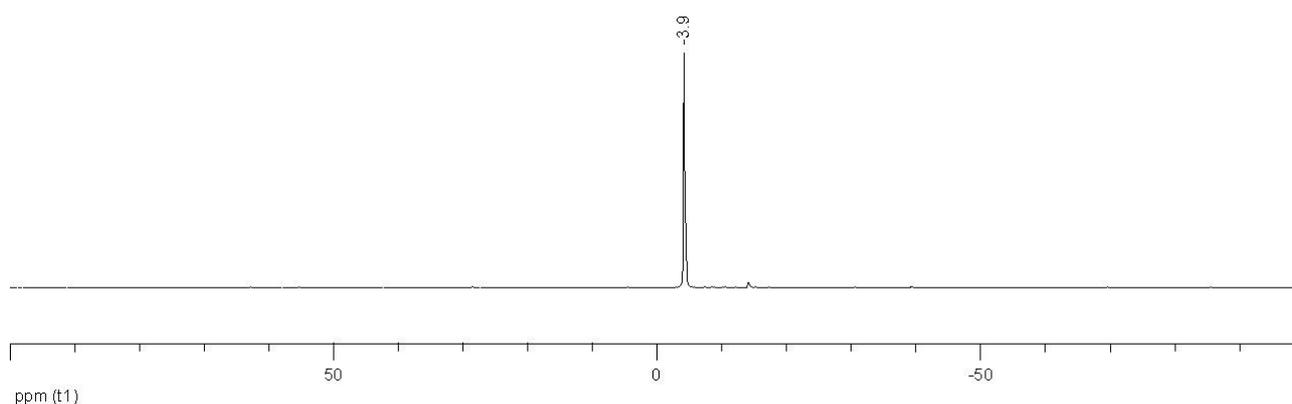


Abb. 163: Synthese von **52p**, Reaktionskontrolle durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie bei langsamer Zugabe des Fluoraryls.

Durch die langsamere Zugabe kann ein besserer Wärmeausgleich mit der Umgebung erfolgen und die Temperaturen im Inneren sind nicht mehr für die Nebenreaktionen ausreichend. Auch die Verringerung von Lösungsmittel- oder Katalysatormenge verschlechtern das Ergebnis nicht. Versuche zur Gewinnung der freien Sulfonsäure durch Spaltung der Schwefel-Stickstoff-Bindung blieben jedoch erfolglos.

3.14.11.17 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäuremethylester (53p)

Da die Synthese mit 4-Fluorbenzolsulfonsäurediethylamid (**37p**) zwar erfolgreich war, jedoch die freie Sulfonsäure aufgrund der Stärke der Schwefel-Stickstoff-Bindung nicht gewonnen werden konnte, sollte ein Ester eingesetzt werden. Da die Methylester der Fluorbenzoesäuren erfolgreich umgesetzt wurden und leicht zu spalten waren, wurde nach dem in Abb. 164 dargestellten Syntheschema **36p** umgesetzt.

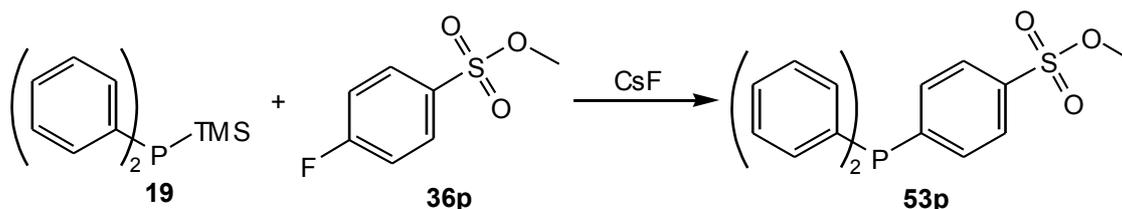


Abb. 164: Synthese von **53p**.

Die Reaktion war jedoch nicht erfolgreich. Es konnte lediglich ein Signal bei -13.6 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum gefunden werden, das wahrscheinlich ein Zwischenprodukt darstellt. Bei der wässrigen Aufarbeitung reagiert diese Verbindung weiter unter der Bildung von Phosphorverbindungen mit Signalen zwischen 40 und 20 ppm. Eine Verbesserung wurde weder durch Variationen der Lösungsmittelmenge, noch durch Überschüsse eines der beiden Reaktanden erzielt. Die Ursache für das Misslingen der Reaktion ist unklar.

3.14.11.18 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäurebenzylamid (54p)

Da der Einsatz des Methylesters nicht erfolgreich war, sollte mit Hinblick auf die Probleme der Spaltung der Schwefel-Stickstoff-Bindung das Benzylsulfonamid eingesetzt werden (Abb. 165). Dieses ist als sekundäres Amid leichter zu spalten^[119].

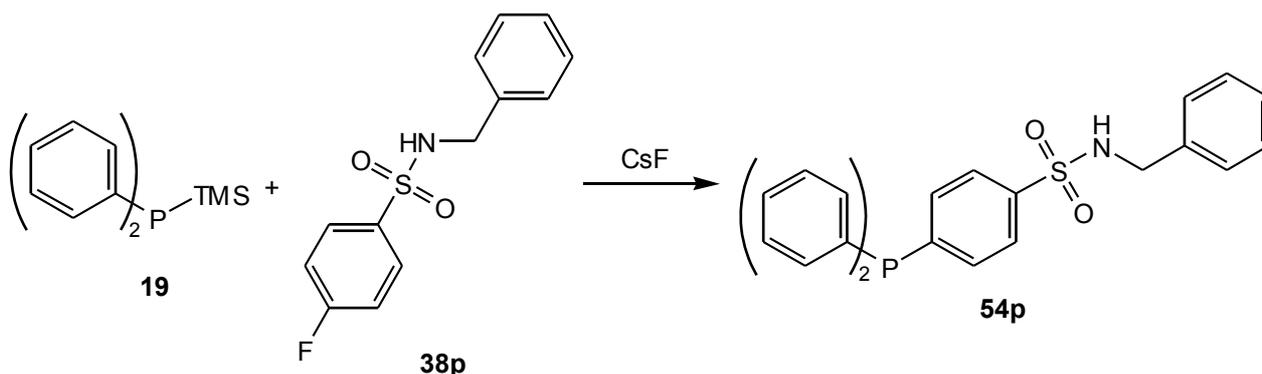


Abb. 165: Synthese von **54p**.

Eine Reaktionskontrolle nach 30 min zeigte im erwarteten Verschiebungsbereich bei -4.7 ppm ein, verglichen mit dem Signal des Diphenylphosphans bei -39.2 ppm, sehr schwaches Signal, jedoch deutete die Entfärbung des Reaktionsgemisches nach wenigen Minuten auf eine bereits vollständige Reaktion der Phosphidionen hin. Auch bei längerem Rühren wurde keine Veränderung der Signalintensitäten beobachtet, so dass von einer vollständigen Umwandlung von **19** zu Diphenylphosphan ausgegangen werden muss. Offensichtlich stört das azide Wasserstoffatom der Benzylgruppe die Kupplung, so dass nur eine minimale Menge an **54p** gebildet werden konnte.

3.14.11.19 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäurepyrazolid (55p)

Da sich die sekundären Phosphane als ungeeignet erwiesen haben, sollte nach Abb. 166 sollte das Pyrazolid der Sulfonsäure eingesetzt werden. Diese Verbindung besitzt keine aziden Wasserstoffatome und sollte leicht durch die Einwirkung von Säuren gespalten werden.

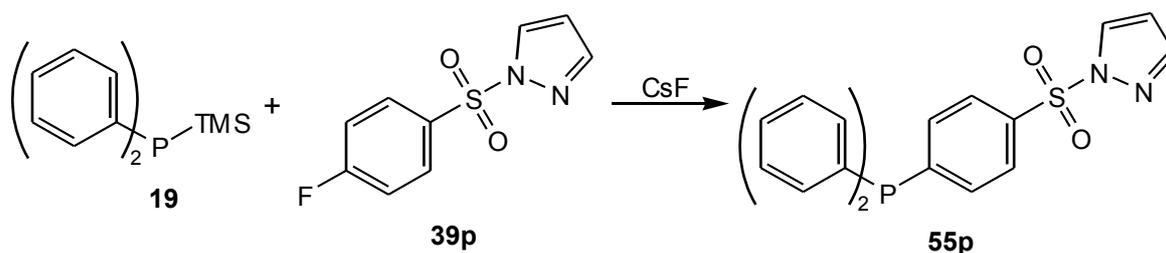


Abb. 166: Synthese von **55p**.

Bereits nach wenigen Minuten war die Reaktion beendet, sichtbar durch die Entfärbung des Reaktionsgemisches. Im ^{31}P -NMR-Spektrum war zwar ein Peak im erwarteten Verschiebungsbereich bei -4.1 ppm zu finden, doch reagiert der Großteil der Reaktanden zu Verbindungen mit Signalen zwischen 45 und 15 ppm, sowie einer Verbindung bei -15.2 ppm. Letztere reagiert bei wässriger Aufarbeitung weiter zu mehreren Phosphorverbindungen mit Signalen zwischen 45 und 22 ppm. Reaktionen bei 0 und 80 °C lieferten ein identisches Produktspektrum.

Die Ursache für die Bildung einer nur geringen Menge an **55p** ist wahrscheinlich ein Angriff der Phosphidionen am Schwefelzentrum, das deutlich elektronenärmer als im Fall von **52p** ist. Es wird Pyrazolid, das als gute Abgangsgruppe bekannt ist, abgespalten^[120]. Die Schwefeleinheit oxidiert im Folgenden die Phosphorspezies.

3.14.11.20 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäure(3,5-dimethylpyrazolid) (**56p**)

Um die Vermutung zu überprüfen, dass ein nucleophiler Angriff am Schwefel die Ursache für die Nebenproduktbildung bei der Synthese von 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäurepyrazolid (**55p**) war, sollte ein sterisch stärker abschirmendes Derivat eingesetzt werden. Als Testsystem wurde das 3,5-dimethylierte Pyrazolid gewählt (Abb. 167).

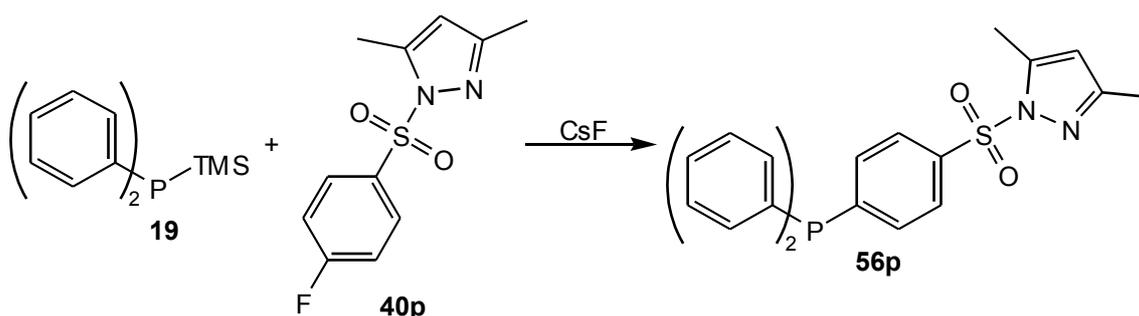
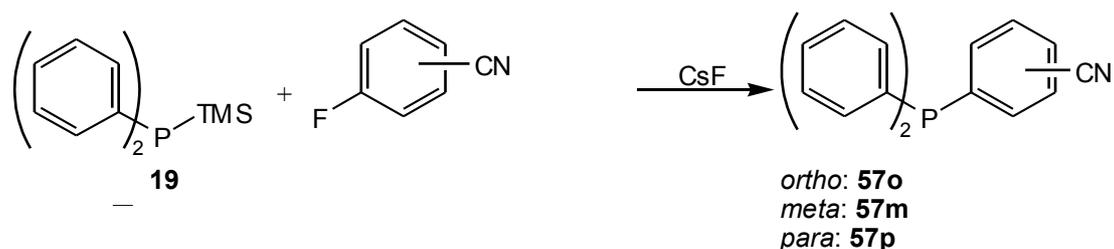


Abb. 167: Synthese von **56p**.

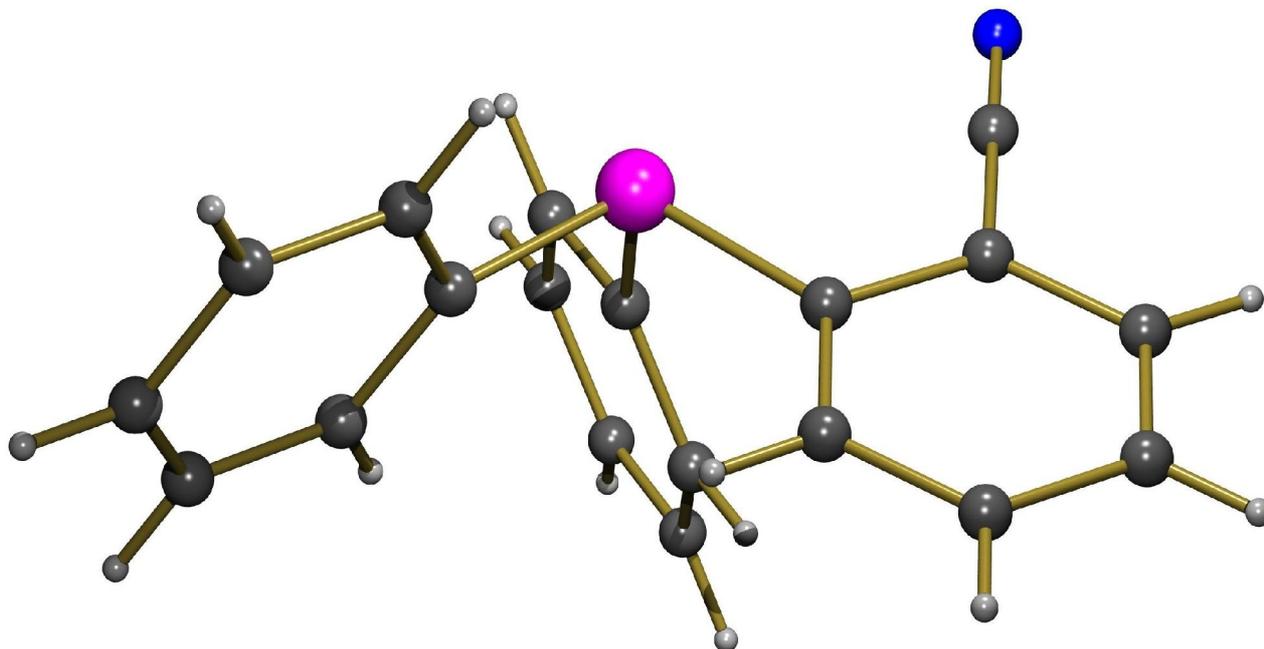
Der erste Versuch lieferte ein Gemisch zweier Phosphorverbindungen. Das Hauptprodukt lag im Bereich des gesuchten Produktes bei -4.5 ppm. Die zweite Verbindung rief ein Signal bei -16.7 ppm hervor und ist wahrscheinlich das Zwischenprodukt der Kupplung. Es zersetzte sich bei der wässrigen Aufarbeitung. Die deutlich verminderte Nebenproduktbildung bestätigt den vermuteten nucleophilen Angriff am Schwefelatom bei der Synthese von **55p**.

3.14.11.21 (2-, 3-, 4-Cyanophenyl)diphenylphosphan (**57o**, **57m**, **57p**)

Als weitere funktionelle Gruppe sollten mit Cyanogruppen substituierte Fluoraryle in der fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung eingesetzt werden (Abb. 168). Die Cyanogruppe erniedrigt die Elektronendichte des Aromaten und erhöht damit die Reaktivität des Fluoraryls. Gleichzeitig bietet sie die Möglichkeit vielfältiger Folgereaktionen, sei es die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum Amin^[121] oder die Umsetzung mit Aminoalkylphenolen zu Benzoxazinen^[122].

Abb. 168: Synthese von **57o**, **57m** und **57p**.

Die Reaktivität des 2-Fluorbenzonitrils erwies sich vergleichbar zu 4-Fluorbenzolsulfonsäurediethylamid (**37p**). Nach wenigen Minuten ist die Reaktion abgeschlossen, ohne dass neben dem Signal von **57o** bei -7.1 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum weitere Signale detektiert werden. Das Phosphan ist sehr stabil und oxidiert auch in Lösung an Luft über Stunden nicht merklich. Durch Umkristallisieren aus Ethylacetat konnten Kristalle von **57o** (Abb. 169) für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristalle mit der triklinen Raumgruppe P1 werden als farblose Prismen erhalten.

Abb. 169: Struktur von **57o**.

Entlang der *a*-Achse aufgereiht bilden die Moleküle Schichten parallel zur *ab*-Ebene (Abb. 170). Die Cyanogruppen sind in den Zwischenraum zwischen die Schichten ausgerichtet und zeigen innerhalb einer Reihe in den gleichen und bei benachbarten Reihen alternierend in den oberen und unteren Zwischenraum. Der C-N Bindungsabstand beträgt 1.141 Å, vergleichbar mit beispielsweise 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-dicyanobenzol (1.134 Å)^[123], 3,6-Difluoro-4,5-bis(diphenyl-

phosphino)phthalonitril (1.131 Å)^[124] und 4-(Dimethylamino)-3-cyanobiphenyl (1.174 Å)^[125] und identisch mit Tris(2-cyanophenyl)phosphan^[126] und (μ_3 -4-(*N,N*-Dimethylamino)-phenyl-phosphaniden)-(μ_3 -4-cyanophenylphosphaniden)nonacarbonyltrieisen^[127]. Inversionszentren finden sich im Mittelpunkt der Elementarzelle, sowie im Mittelpunkt jeder ihrer Seiten.

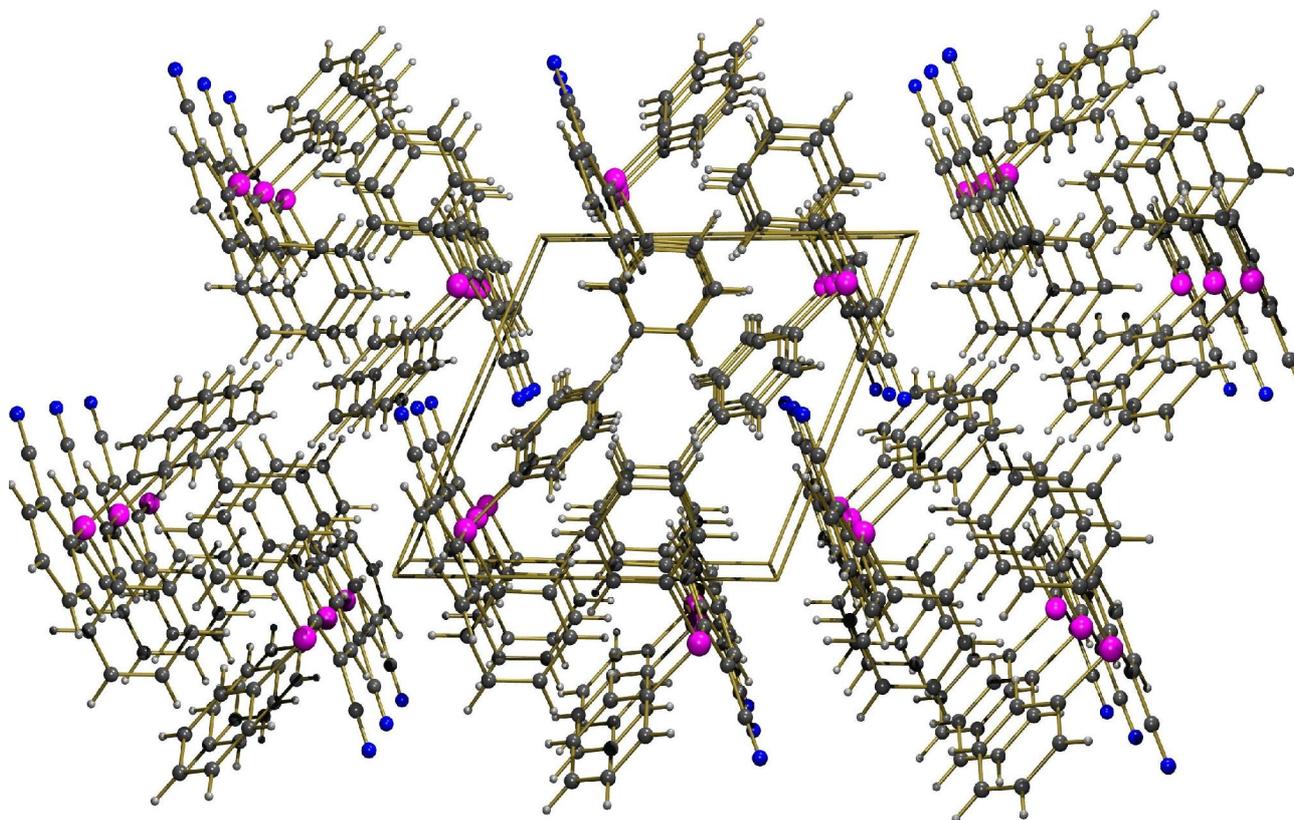


Abb. 170: Struktur von **57o**, Blick entlang *a*-Achse.

Ein Starten des Katalysezyklus ist hier auch mit NaOH möglich. Bereits nach 10 min fällt ein weißer Feststoff aus dem Reaktionsgemisch aus. Die Reaktionskontrolle zeigt neben **57o** mit seinem Signal bei -7.1 ppm nur geringe Mengen des Hydrolyseprodukts von **19** bei -39.1 ppm (Abb. 171).

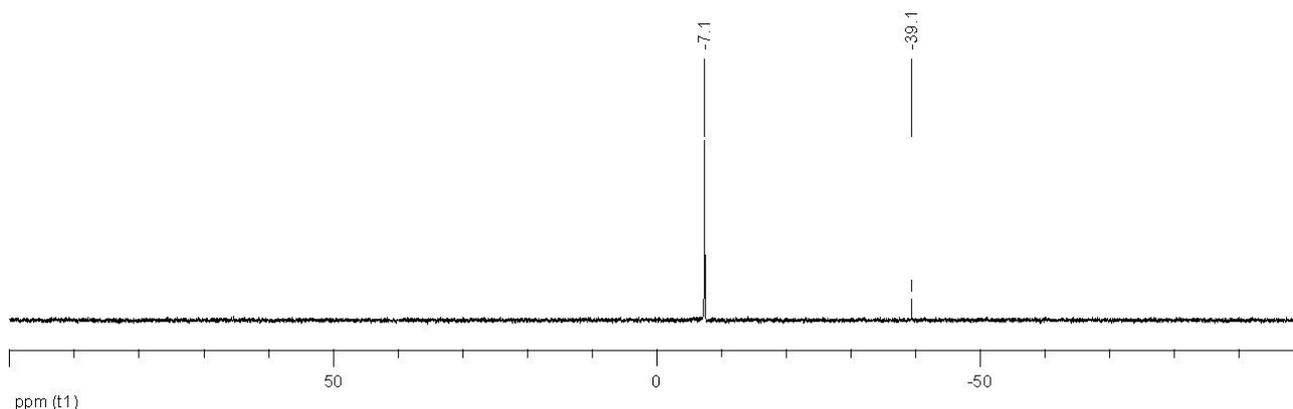


Abb. 171: Synthese von **57o**, Reaktionskontrolle nach 10 min unter Verwendung von NaOH zum Starten der Reaktion.

Die Reaktivitätsunterschiede zwischen dem reaktiveren CsF (siehe **3.14.11.4.3**) und NaOH können aufgrund der hohen Reaktivität des 2-Fluorbenzotrils nicht beobachtet werden.

Die Reaktivität des 4-Fluorbenzotrils ist vergleichbar mit der des 2-Fluorbenzotrils. Das in Abb. 172 gezeigte ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt eine nahezu quantitative Umsetzung zu **57p** mit einem Signal bei -4.3 ppm. Neben dem Signal des Phosphorsäurestandards bei 0.0 ppm wird schwaches Signal bei -15.0 ppm beobachtet. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um das Zwischenprodukt der Kupplung.

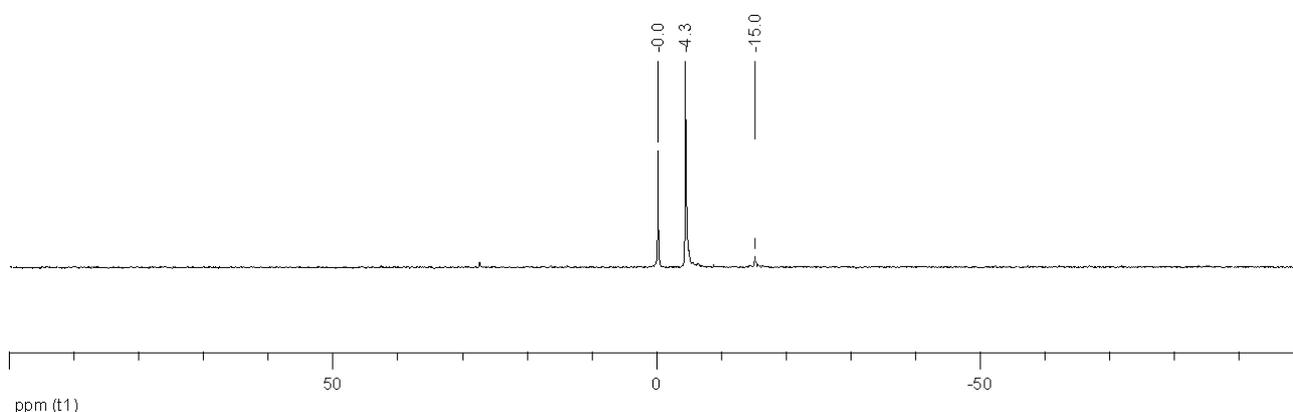


Abb. 172: Synthese von **57p**, Reaktionskontrolle durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie mit Phosphorsäurestandard (0.0 ppm).

Anstatt CsF wurde auch NaOMe zum Starten der Reaktion getestet. Auch hiermit wurden die Reaktanden schnell zum gesuchten Produkt umgesetzt. In der Reaktionskontrolle nach 10 min Reaktionszeit werden neben dem Signal von **57p** bei -3.1 ppm nur schwache Signale von Diphenylphosphan bei -39.1 ppm und von **19** bei -55.0 ppm detektiert (Abb. 173).

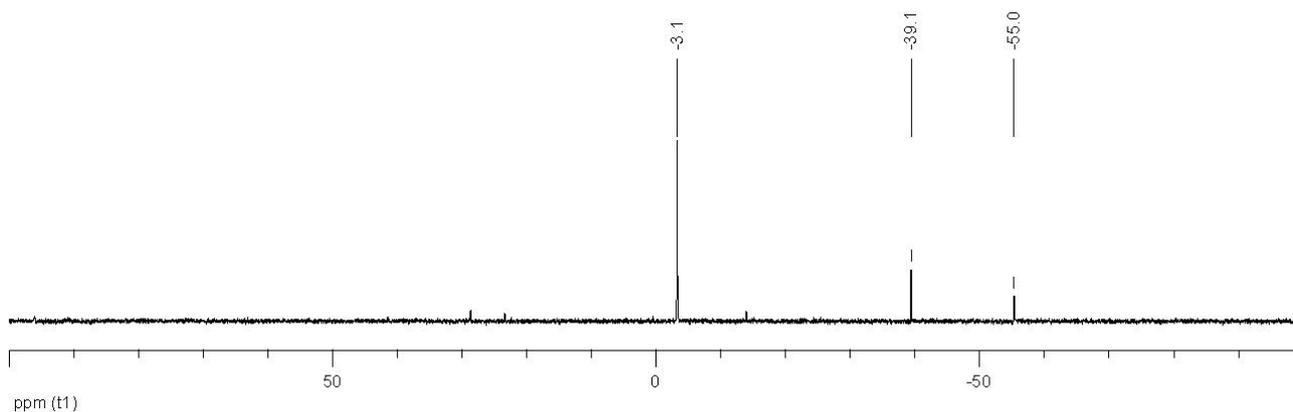


Abb. 173: Synthese von **57p**, Reaktionskontrolle nach 10 min unter Verwendung von NaOMe zum Starten der Reaktion.

Zwar ist das Starten der Reaktion auch mit NaOMe möglich, doch deutet das Vorhandensein von **19** nach 10 min Reaktionszeit, trotz der hohen Reaktivität des 4-Fluorbenzonnitrils, auf eine geringere Reaktivität des eingesetzten NaOMe, verglichen mit CsF und NaOH hin. Die korreliert mit den Ergebnissen bei der Synthese von **41p** (siehe 3.14.11.4.3).

Die Reaktivität des 3-Fluorbenzonnitrils ist zwar deutlich geringer, doch wird auch hier innerhalb von 24 min eine nahezu quantitative Umsetzung zu **57m** erreicht (Abb.174). Neben den Signalen von **57m** bei -5.3 ppm und dem Phosphorsäurestandard bei 0.0 ppm, findet sich wie bei **57p** nur ein Signal minimaler Intensität bei -15.0 ppm. Letzteres stellt wahrscheinlich, analog zu den anderen fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplungen, ein Zwischenprodukt dar. Im Gegensatz zu **57o** ist **57m** weniger stabil und oxidiert merklich an Luft.

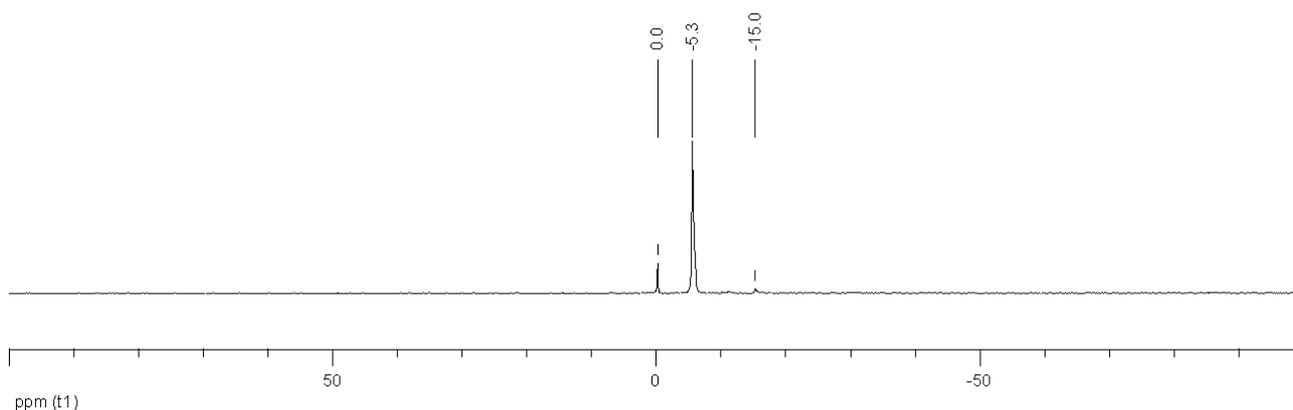


Abb. 174: Synthese von **57m**, ^{31}P -NMR-Spektrum nach 24 min Reaktionszeit mit Phosphorsäurestandard (0.0 ppm).

3.14.11.22 (4-Formylphenyl)diphenylphosphan (58p)

Eine weitere für Folgereaktionen interessante funktionelle Gruppe ist die Aldehydgruppe, aus der beispielsweise durch Umsetzung mit Aminen Imine hergestellt werden können. Wird 1,2-Diaminobenzol eingesetzt^[128] so werden über den Benzolring verbrückte zweizählige Phosphanliganden erhalten. Getestet werden sollte diese Reaktion an 4-Fluorbenzaldehyd (Abb. 175)

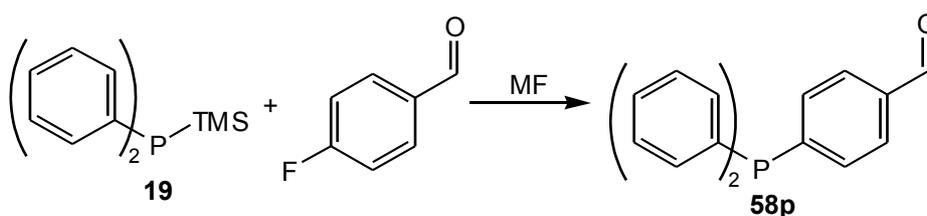


Abb. 175: Synthese von **58p**.

Nach der Zugabe von **19** wird nur für wenige Sekunden eine Rotfärbung beobachtet, ohne dass jedoch im erwarteten Verschiebungsbereich zwischen 0 und -10 ppm ein Signal detektiert wird (Abb. 176). **19** wurde jedoch nahezu vollständig umgesetzt, so dass nur eine geringe Menge des Hydrolyseproduktes Diphenylphosphan mit einem Signal bei -40.3 ppm, sowie weitere schwache Signale bei 2.0 und 0.0 ppm beobachtet werden, wobei Letzteres der Phosphorsäure des Standards zuzuordnen ist. Das ³¹P-NMR-Signal des Hauptproduktes liegt bei 2.0 ppm.

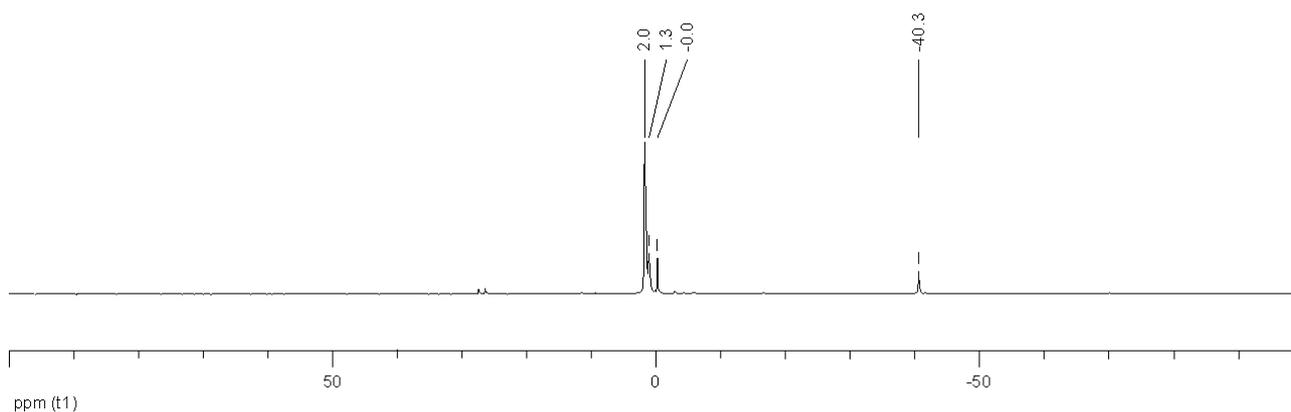


Abb. 176: Synthese von **58p**, Reaktionskontrolle durch ³¹P-NMR-Spektroskopie.

Die beiden Phosphorverbindungen mit Resonanz bei 2.0 und 1.3 ppm sind jedoch nicht **58p** zuzuordnen. Bei wässriger Aufarbeitung werden sie zerstört und es entstehen insgesamt sieben Verbindungen mit Signalen zwischen 23 und 34 ppm (Abb. 177). Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C bringt keine signifikante Veränderung.

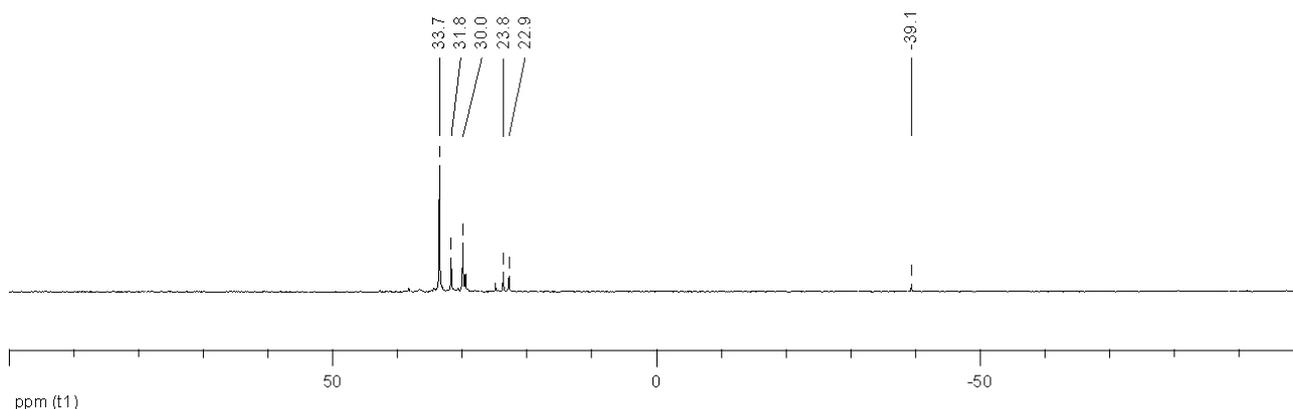


Abb. 177: Synthese von **58p**, ^{31}P -NMR-Spektrum nach wässriger Aufarbeitung.

3.14.12 Reaktionen mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**21**)

21 besitzt eine geringere Reaktivität als Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**). Durch die zweite Trimethylsilylgruppe wird weitere Elektronendichte auf das Phosphoratom übertragen und die Bildung des Phosphidions schwieriger. Gleichzeitig steigt die Tendenz zu Nebenreaktionen, weshalb Reaktionsbedingungen unter schneller Umsetzung der Phosphidionen gewählt werden sollten.

3.14.12.1 Bis(4-acetylphenyl)phenylphosphan (**30p**)

Analog zur Reaktion mit Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) sollte **30p** nach dem in Abb. 178 dargestellten Syntheschema hergestellt werden.

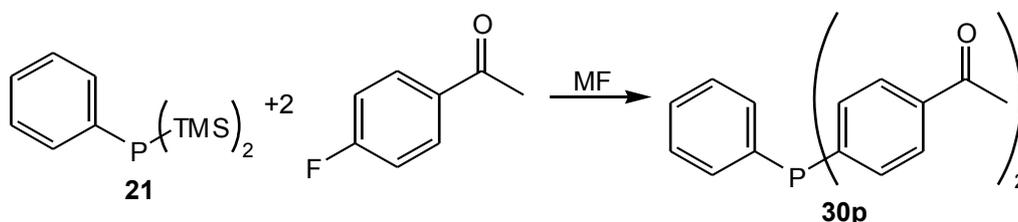


Abb. 178: Synthese von **30p**.

Bei einem orientierenden Versuch wurde ein Peak im erwarteten Verschiebungsbereich des ^{31}P -NMR-Spektrums bei -3.9 ppm neben eine Vielzahl weiterer Verbindungen bei 146.0, 142.8 und 49.2 und zwischen -13 und -21 ppm detektiert. Wahrscheinlich verhindert auch hier, wie schon bei

der Reaktion mit **19**, die Acidität der Wasserstoffatome der Acetylgruppe eine vollständige Reaktion. Nur eine geringe Menge wird zweifach substituiert, während das restliche **21** einfach substituiert oder hydrolysiert wird und in verschiedenen Nebenreaktionen weiter reagiert.

3.14.12.2 Bis(2-[3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enonyl]phenyl)phenylphosphan (**59o**)

Beim Einsatz von 1-(2-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (**2p**) sollten durch den nachfolgenden Aufbau von *N*-Heterozyklen dreizählige Chelatliganden erhalten werden.

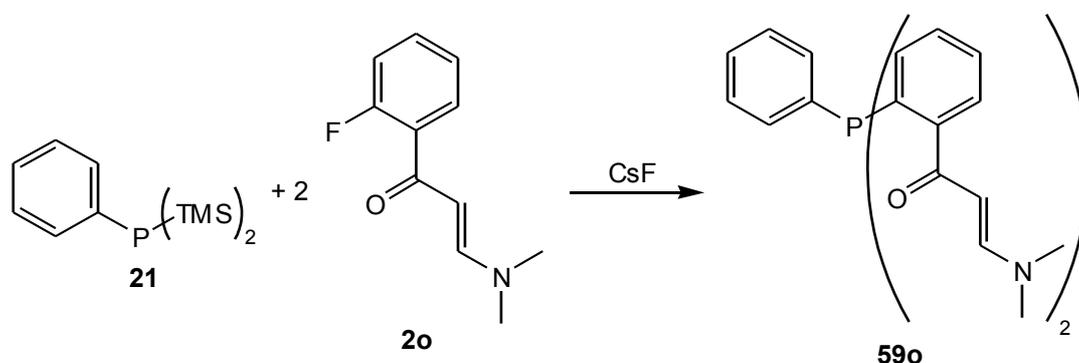
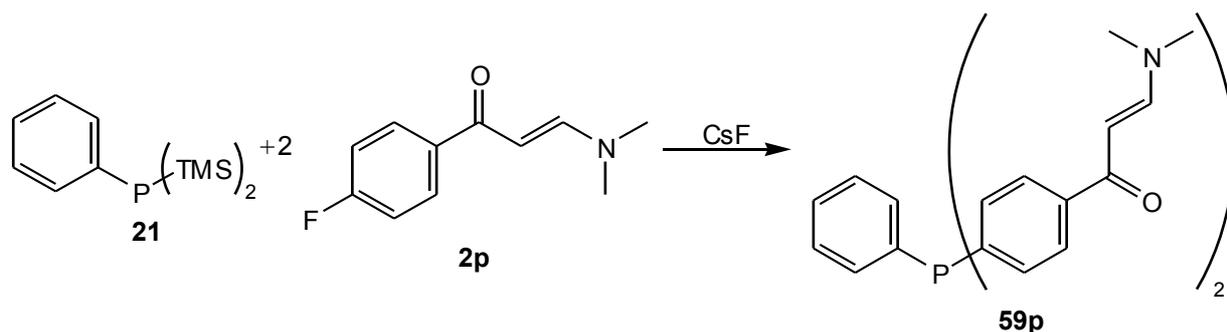


Abb. 180: Synthese von **59o**.

Die ^{31}P -NMR-Spektren der orientierenden Versuchen zeigten nur Signale bei -36.2, -38.1 und -46.0 ppm. Diese Signale befinden sich im Bereich der typisch für zweifach arylierte Phosphane ($\text{RR}'\text{PH}$) ist, so dass von nur einer einfachen Substitution ausgegangen werden muss. Wahrscheinlich ist hierfür die große sterische Hinderung infolge des *ortho*-Substituenten verantwortlich.

3.14.12.3 Bis(4-[3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enonyl]phenyl)phenylphosphan (**59p**)

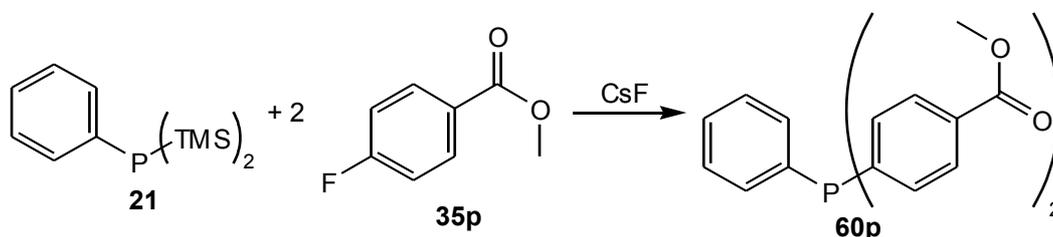
Die in Abb. 181 dargestellte Synthese von **59p** sollte einerseits ein weiter modifizierbares Edukt liefern und andererseits die Frage klären, ob die nur einfache Substitution bei der Synthese von Bis[2-(3-*N,N*-dimethylaminoprop-2-en-1-onyl)phenyl]phenylphosphan (**59o**) durch sterische Faktoren bedingt war. Die elektronischen Unterschiede zwischen 1-(2-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (**2o**) und **2p** sollten gering sein.

Abb. 181: Synthese von **59p**.

Die Reaktanden wurden in DMF bei RT quantitativ zu **59p** mit einer chemischen Verschiebung von -4.5 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum umgesetzt. In DMSO bei 80 °C wurden neben dem Signal von **59p** noch Signale minimaler Intensität bei 20.5 und 17.6 ppm detektiert. Zwar wurde bei der Verwendung von DMSO schon zuvor eine verstärkte Nebenproduktbildung beobachtet, doch wurde kein vergleichender Versuch bei RT durchgeführt, so dass auch ein Einfluss der Reaktionstemperatur nicht auszuschließen ist. Die Ursachen für die Fehlschläge in den vorhergehenden Versuchen scheinen demnach tatsächlich die Acidität der Wasserstoffatome der Acetylgruppe von 4'-Fluoracetophenon und die sterische Hinderung des *ortho*-Substituenten bei **2o** zu sein.

3.14.12.4 4,4'-(Phenylphosphino)bisbenzoesäuremethylester (**60p**)

Analog zu den Versuchen mit Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) sollte **35p** mit **21** umgesetzt werden (Abb. 182). Hierbei sollten auch die Auswirkungen der höheren Reaktivität des Fluoraryls beobachtet werden.

Abb. 182: Synthese von **60p**.

Die Synthese des Produkts mit einem Signal bei -3.9 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum verlief bei RT nahezu quantitativ. Spuren anderer Verbindungen fanden sich bei -19.7 und -24.3 ppm. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C oder die tropfenweise Zugabe von **21** hatte keinen signifikanten Effekt. Durch die hohe Reaktivität von **35p** verläuft die Synthese auch unter sehr milden

Bedingungen sehr schnell. Das Produkt ist sehr stabil gegenüber Oxidation durch Luftsauerstoff und kann an der Luft aufgearbeitet werden.

3.14.12.5 4,4'-(Phenylphosphan)bisbenzolsulfonsäurediethylamid (61p)

Der Ausbau der fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung zu einem Baukastensystem für die Synthese von Phosphanliganden beliebiger Eigenschaften sollte die gezielte Synthese maßgeschneiderter Liganden für Katalysatoren ermöglichen. Hierzu gehört auch die Variation der Wasserlöslichkeit, weshalb **61p** nach dem in Abb. 183 dargestellten Syntheschema hergestellt wurde. Eine zweite Sulfonsäuregruppe erhöht die Wasserlöslichkeit des Kaliumsalzes des sulfonierten Phosphans von 0.1 auf 0.4 kg/L^[129]. Gleichzeitig kann die Hypothese verifiziert werden, dass durch den Einsatz reaktiver Fluoraryle die fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung auch unter milden Bedingungen bei mehrfach silylierten Phosphanen möglich ist.

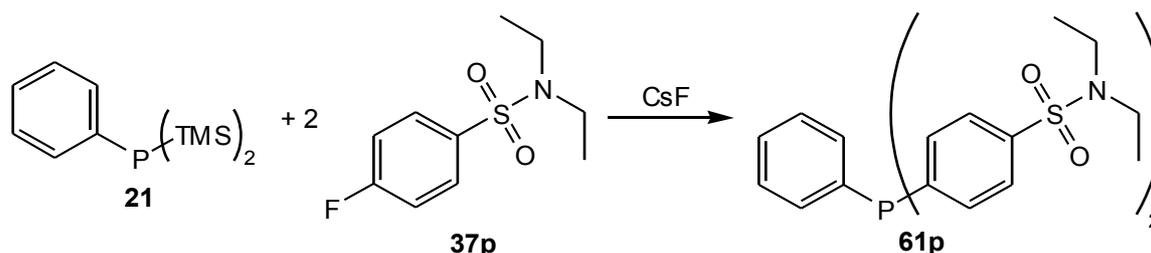


Abb. 183: Synthese von **61p**.

Die Reaktanden werden bei RT nahezu quantitativ zu **61p** mit einem Signal bei -4.3 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum umgesetzt. Es wird lediglich ein weiteres Signal minimaler Intensität bei 7.4 ppm beobachtet. Durch die hohe Reaktivität erfolgt die Umsetzung von **37p** auch unter milden Bedingungen in einer schnellen Reaktion. Die hohe Reaktivität des Fluoraryls kompensiert somit die geringe Reaktivität eines mehrfach silylierten Phosphans.

3.14.12.6 Bis(2-cyanophenyl)phenylphosphan (62o)

Durch die Umsetzung von 2-Fluorbenzonnitril mit **21** sollte neben einer für die Folgechemie interessanten Verbindung der Effekt von aktiviertem CsF getestet werden. Das bereits bei der Synthese von **41p** beschriebene Cäsiumfluorid Chpg, das in destilliertem Wasser gelöst und erneut

getrocknet worden war, sollte bei RT umgesetzt und die Ergebnisse mit den vorher erhaltenen Ergebnissen unter Einsatz von 99.9 %-igen CsF von ABCR bei 100 °C verglichen werden.

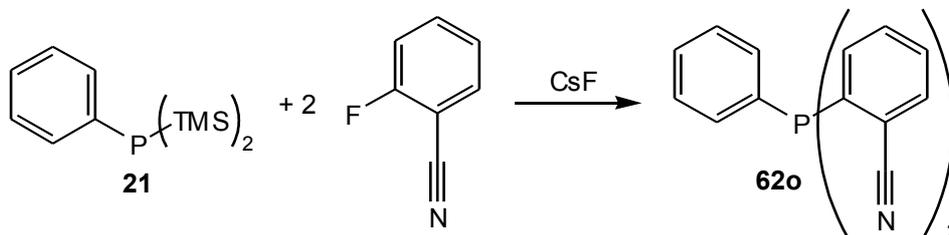


Abb. 183: Synthese von **62o**.

In beiden Fällen wurde eine quantitative Umsetzung der Reaktanden erreicht, doch erfolgte die Reaktion bei der Verwendung des aktivierten CsF bei RT um ein Vielfaches heftiger, so dass eine Kontrolle der Reaktion schwierig war. Bei einer zu schnellen Zugabe kann das Reaktionsgemisch durch spontan freigesetztes Fluortrimethylsilan aus dem Reaktionsgefäß geschleudert werden. Offensichtlich wird auch bei Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan durch die Vergrößerung der Oberfläche des CsF die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch erhöht. Da bei den mehrfach silylierten Phosphanen eine schnelle Umsetzung der Reaktanden zur Vermeidung von Nebenreaktionen wichtig ist, könnte dies den Zugang zu bislang nicht oder nur schwer zugänglichen Verbindungen ermöglichen.

3.14.13 Reaktionen mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**22**)

Infolge der dritten Trimethylsilylgruppe sind die bei Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**21**) beobachteten Probleme bei **22** noch stärker ausgeprägt. **22** besitzt die geringste Reaktivität und größte Tendenz zu Nebenreaktionen. Es ist deshalb wichtig die intermediär gebildeten Phosphidionen möglichst schnell umzusetzen. Bei wenig reaktiven Fluorarylen ist die Reaktion bei erhöhter Reaktionstemperatur unter langsamer Zugabe von **22** durchzuführen. Als Lösungsmittel liefert DMF im Vergleich mit DMSO die besseren Ergebnisse. Auffällig bei den ersten Versuchen mit **22** war die geringe Signalintensität der ^{31}P -NMR-Spektren bei langsam verlaufenden Reaktionen. Zersetzung von **22** durch eingeschlepptes Wasser kann als Grund hierfür ausgeschlossen werden. Erstens wurde der Versuch mehrfach wiederholt, was die Möglichkeit präparativer Fehler weitgehend ausschließt. Zweitens ist Phosphan (PH_3) in DMF löslich, werden doch Reaktionen mit dieser Verbindung gewöhnlich in gesättigten DMF-Lösungen durchgeführt, weshalb auch bei vollständiger Hydrolyse zumindest ein schwaches Signal von Phosphan hätte detektiert werden müssen. Dies

wurde jedoch in keinem Fall beobachtet. Es scheint somit eine Nebenreaktion aufzutreten, infolge der eine schwerlösliche Phosphorverbindung entsteht. Eine ähnliche Beobachtung wurde bei der nickelkatalysierten Umsetzung von **22** gemacht.

3.14.13.1 Tri(4-acetylphenyl)phosphan (23p)

Das 4'-Fluoracetophenon sollte auch mit **22** umgesetzt werden (Abb. 184). Hierbei war die Wahrscheinlichkeit hoch, dass wegen des aziden Wasserstoffatoms der Acetylgruppe nur wenig zu **23p** umgesetzt wird. Die restliche Substanz sollte unvollständig aryliert werden und bevorzugt in Nebenreaktionen andere Phosphorverbindungen bilden.

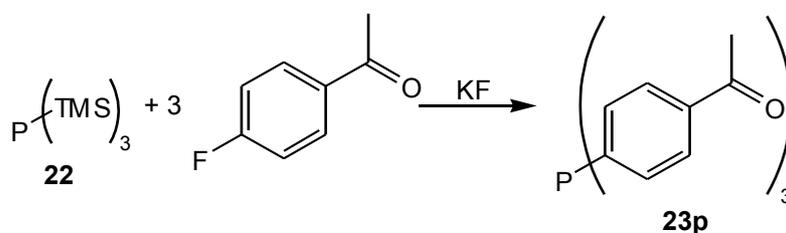


Abb. 184: Synthese von **23p**.

Bei Verwendung von DMSO als Lösungsmittel waren zwei sehr schwache Signale bei -3.3 und -4.0 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum zu beobachten. Wurde DMF als Lösungsmittel eingesetzt, so war die Menge der Phosphorverbindungen und deren Anzahl größer. Es fanden sich Signale bei 98.6, 14.2, 2.8, -4.0, -4.6, -4.9, zwischen -48 und -55, sowie bei -96.5 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum. Die Signale zwischen -55 und -48 ppm sind wahrscheinlich zweifach arylierten Phosphanen zuzuordnen. Eine Isolierung der drei Verbindungen mit Signalen im erwarteten Verschiebungsbereich zwischen -4.0 und -4.9 ppm war nicht erfolgreich. Wahrscheinliche Ursache ist wie schon bei **3.14.11.2** die Acidität der Wasserstoffatome der Acetylgruppe. Da die Reaktivität von **22** geringer ist als die von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**21**), sind die Auswirkungen stärker. Zudem scheint auch hier infolge einer unbekanntenen Nebenreaktion ein Teil von **22** verloren zu gehen. Die Reaktionsbedingungen unter Verwendung von DMSO und DMF waren nicht identisch, so dass keine verlässliche Aussage über das bessere Lösungsmittel gemacht werden kann, doch zeigen die bisherigen Erfahrungen, dass in zukünftigen Versuchen die Kombination von DMF und CsF zu bevorzugen ist.

Der Versuch zeigt die Fortsetzung der bereits bei **21** beobachteten Tendenzen: Mit steigendem Silylierungsgrad des Phosphans nimmt die Stärke von Nebenreaktionen zu. Der Versuch in DMSO hat zudem wie die nickelkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung ein „Verschwinden“ des Phosphans

gezeigt. Dies bestätigt die Vermutung, dass sich in einer Nebenreaktion schwerlösliche Phosphorspezies bilden. Auch geringe Mengen des löslichen hydrolysierten Phosphans hätten im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert werden müssen. In DMF als besserem Lösungsmittel fand anscheinend eine einfache Substitution statt, bevor verschiedene Nebenreaktionen einsetzten und die Bildung von **23p** zumindest weitgehend verhinderten.

3.14.13.2 Tris(2-[3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enonyl]phenyl)phosphan (**63o**)

Trotz der äußerst starken sterischen Hinderung wurde zumindest eine minimale Bildung von **63o** erhofft (Abb. 185), da die fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung infolge seines Angriffs durch Phosphidionen ohne Beteiligung von Katalysatoren im Übergangszustand eine denkbar geringe sterische Hinderung aufweist.

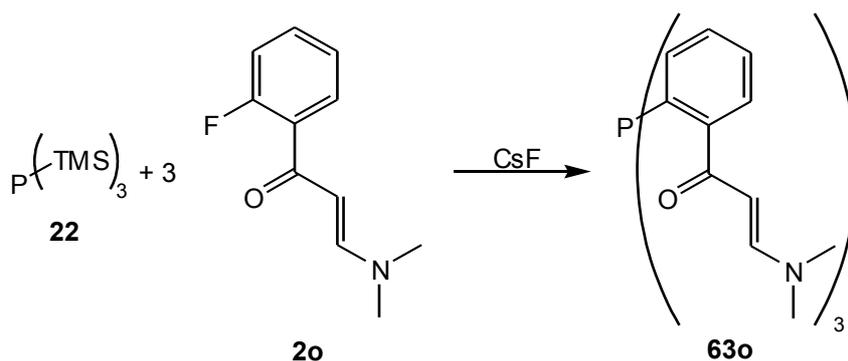


Abb. 185: Synthese von **63o**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurden nur extrem schwache Signale zwischen 132 und 128, bei 69.0 und -51.6 ppm beobachtet. Zwar könnte die Verbindung mit einer chemischen Verschiebung bei -51.6 ppm das zweifach arylierte Phosphan darstellen, doch konnte dies nicht durch Isolierung der Substanz bestätigt werden. Ein Großteil von **22** reagierte offensichtlich in der unter **3.14.13.1** erwähnten Nebenreaktion. Die große sterische Hinderung der Substituenten verhindert die dreifache Substitution.

3.14.13.3 Tris[(4-[3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enonyl])phenyl]phosphan (**63p**)

Nach dem in Abb.186 dargestellten Syntheschema sollte das als Referenzverbindung verwendete **2p** mit **22** umgesetzt werden. Neben dem weiter umsetzbaren **63p** sollten auch Informationen bezüglich des Einsatzes von **22** gesammelt werden.

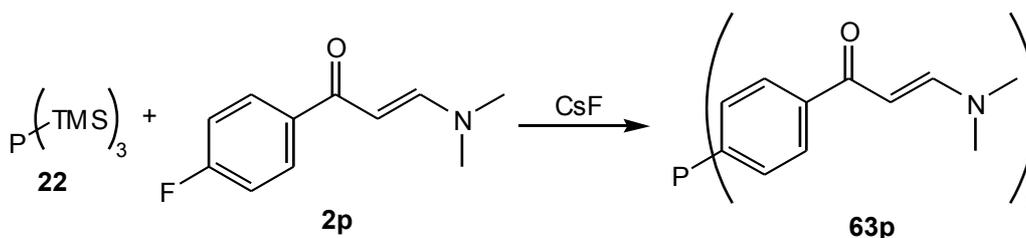


Abb. 186: Synthese von **63p**.

KF erzielte als Katalysator die schlechteren Ergebnisse. Es wurden Signale sehr geringer Intensität bei 61.4 und zwischen -4.6 und -5.0 ppm detektiert. Ein großer Teil von **22** scheint durch die unter **3.14.13.1** erwähnte Nebenreaktion verloren zu gehen. Mit CsF hingegen wird **22** selektiv zu **63p** mit einem ^{31}P -NMR-Signal bei -5.2 ppm umgesetzt. Hierbei wurde beobachtet, dass eine Untergrenze der Katalysatormenge für eine selektive Synthese existiert und diese von Reaktionstemperatur abhängig ist. Bei RT sind 200 mol-% CsF bezogen auf das Phosphan ausreichend, während bei 60 mol-% die Produktmenge stark verringert ist und verstärkt Nebenreaktionen auftreten. Erhöht man die Reaktionstemperatur auf 100 °C, so sind 44 mol-% CsF ausreichend, wobei bei Verringerung auf 8 mol-% wiederum Nebenprodukte mit ^{31}P -NMR-Signalen bei 1.1, -55.6 und -65.5 ppm gebildet werden. Eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit führt somit zur verstärkten Nebenproduktbildung, wobei die Verlangsamung infolge einer verringerten Katalysatormenge in begrenztem Maße durch das Erhöhen der Reaktionstemperatur ausgeglichen werden kann.

Als bestes Lösungsmittel erwies sich DMF. Während in DMSO bereits verstärkt Nebenreaktionen beobachtet werden, dominieren diese in THF. **63p** wird nicht mehr gebildet. Die Ursache liegt wahrscheinlich in einer nur mangelhaften Stabilisierung des ionischen Übergangszustandes, so dass die Reaktion nur sehr langsam ablaufen kann. Aufgrund der starken Tendenz zu Nebenreaktionen bei langen Reaktionsdauern bleibt daher die gesuchte Reaktion aus.

Auch die starke Verringerung der Lösungsmittelmenge liefert schlechtere Ergebnisse. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird eine Vielzahl an Signalen zwischen 8 und -28 ppm beobachtet. Wahrscheinlich ist entweder der ionische Übergangszustand nicht mehr gut genug stabilisiert oder es ist zu wenig CsF in Lösung, wobei die Reaktion an der Oberfläche des CsF nicht schnell genug erfolgt. Es kommt hierdurch zur Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit und der damit verbundenen verstärkten

Nebenproduktbildung.

Die gefundenen Optimierungen der Reaktionsvorschrift stimmen mit den Ergebnissen der Untersuchungen an **41p** überein. Infolge der geringeren Reaktivität und deutlich höheren Tendenz zu Nebenreaktionen sind die Auswirkungen hier jedoch um ein Vielfaches stärker. Ohne eine grundlegende Optimierung der Reaktionsparameter anhand der Erfahrungen mit **41p**, wäre eine Synthese von **63p** wahrscheinlich nicht möglich gewesen. Die deutlich höhere Sensibilität von **22** macht die Auswirkungen der Optimierungen bei dieser Reaktion stärker sichtbar und ermöglicht Rückschlüsse für andere Reaktionen.

3.14.13.4 Tris(3-aminophenyl)phosphan (**64m**)

Nach dem in Abb. 187 dargestellten Syntheschema sollte 3-Fluoranilin mit **22** umgesetzt werden, um das Verhalten von **22** gegenüber diesem sehr elektronenreichen Fluoraryl mit leicht aziden Wasserstoffatomen beobachten zu können.

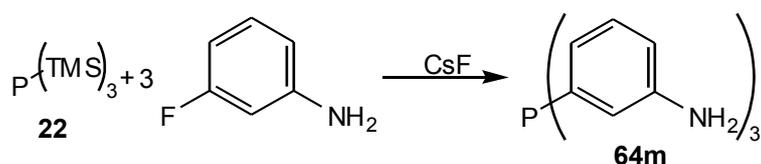


Abb. 187: Synthese von **64m**.

Zwar wurde im erwarteten Verschiebungsbereich bei -4.4 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal detektiert, doch war dessen Intensität nur wenig stärker als das Rauschen. Sehr starke Signale wurden bei -94.9 und -167.4 ppm beobachtet. Eine Identifizierung der Verbindungen war nicht erfolgreich. Wahrscheinlich handelt es sich aber nicht um das ein- und zweifach substituierte Phosphan. War mit Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) eine Gewinnung des einfach substituierten Phosphans nicht möglich gewesen, so ist bei dem deutlich sensibleren **22** eine selektive Bildung dieser Verbindungen ohne vielfache Nebenreaktionen noch unwahrscheinlicher. Auch weichen die chemischen Verschiebungen sehr stark von denen bekannter Phosphane (Diphenylphosphan: -38.9 ppm, **19**: -54.6 ppm, Phenylphosphan: -121.3 ppm, Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**21**): -134.3 ppm) ab. Eine derart veränderte chemische Verschiebung ist durch die Aminogruppen nicht zu erklären. Das Analoge gilt für die Verbindung mit einer chemischen Verschiebung von -167.4 ppm. Wie auch bei der Umsetzung mit **19** ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Kupplung aufgrund des elektronenreichen Arylringes, hier zusätzlich kombiniert mit der geringen Reaktivität von **22**, zu gering für die Herstellung von **64m**.

3.14.13.5 4,4',4''-(Phosphino)tribenzoessäuremethylester (65p)

35p sollte wie in Abb. 188 dargestellt mit **22** umgesetzt werden. Das sich die Umsetzung von **22** bereits als deutlich schwieriger als die der anderen silylierten Phosphanen erwiesen hatte, sollte überprüft werden, ob die Beobachtungen bei der Synthese von **3.14.12.5** sich hier fortsetzen würden und die Wahl eines reaktiveren Fluoraryls die Reaktion erleichtert.

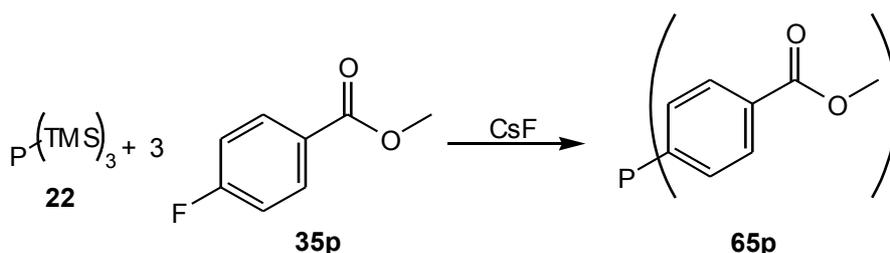
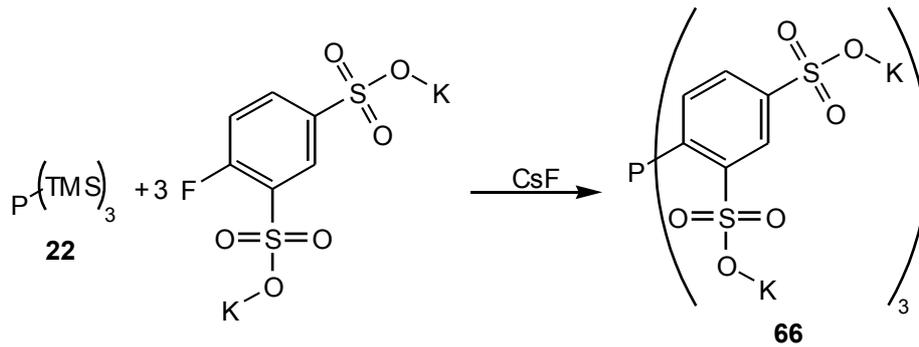


Abb. 188: Synthese von **65p**.

65p wurde mit hoher Selektivität gebildet. Neben dem Produktsignal bei -3.7 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum wurde nur ein schwaches Signal bei -23.8 ppm detektiert. Offensichtlich kompensiert die hohe Reaktivität von **35p** die geringe Reaktivität von **22**.

3.14.13.6 Hexakalium[4,4',4''-(phosphino)trisbenzol-1,3-disulfonat] (66)

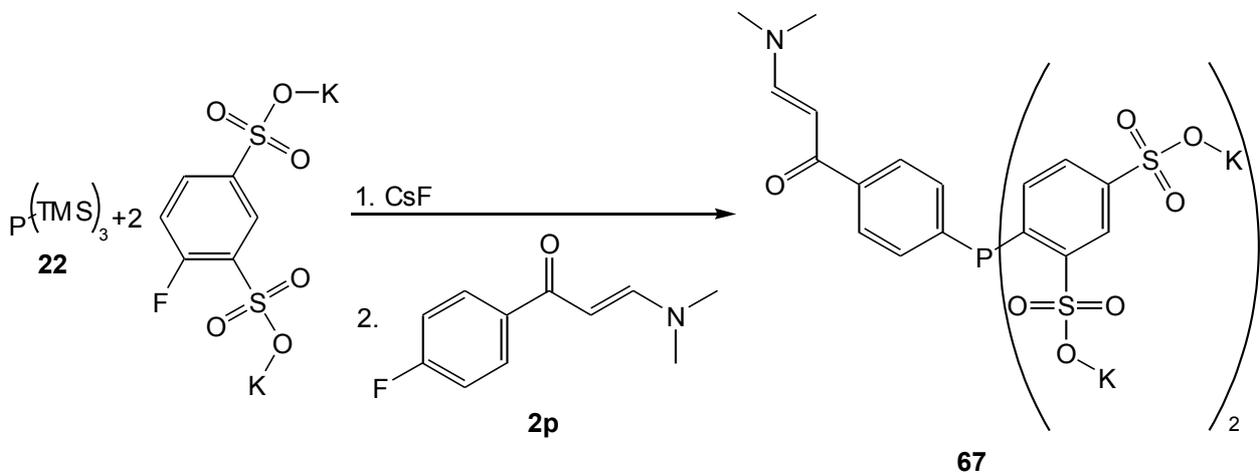
Die Versuche mit den Kaliumsalzen der Sulfonsäuren fanden zeitgleich bei Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) und **22** statt. Ansonsten wäre aufgrund der bei **19** aufgeführten Ergebnisse wahrscheinlich auf die Versuche mit **22** verzichtet worden (Abb. 189). Die gesuchte Verbindung wäre technisch jedoch sehr interessant. Die Wasserlöslichkeit dieser Verbindung sollte äußerst hoch sein, erreicht das dreifach sulfonierte Phosphan TPPTS doch bereits eine Wasserlöslichkeit von 0.8 kg/L ^[130]. Stelzer et al. berichtete von einer zweifachen Arylierung mit diesem Fluoraryl, gefolgt von der Umsetzung mit Fluorbenzol^[131], weshalb getestet werden sollte, ob mittels der fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung die dreifache Substitution möglich ist.

Abb. 189: Synthese von **66**.

Die gesuchte Verbindung **66** konnte nicht erhalten werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurde keinerlei Signal detektiert. Wie bei **19** gelangt wegen der Schwerlöslichkeit des Dikaliumsalzes nicht genug Fluoraryl in Lösung. Dass kein Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert wird, bestätigt jedoch auch die Vermutung einer Nebenreaktion, infolge der eine schwerlösliche Phosphorverbindung gebildet wird.

3.14.13.7 [4-(3-*N,N*-Dimethylaminoprop-2-enonyl)phenyl](bisphenyl-1,3-disulfon-säure)phosphantetrakaliumsalz (**67**)

Nach dem in Abb. 190 dargestellten Syntheschema sollte zunächst eine zweifache Substitution an **22** erfolgen, gefolgt von der Reaktion mit **2p**. Das Ziel war im Gegensatz zu der von Stelzer et al. publizierten Synthese im superbasischen Milieu ^[132] eine weiter modifizierbare Verbindung.

Abb. 190: Synthese von **67**.

Es wurde ein äußerst schwaches Signal bei -59.6 ppm detektiert, das nur wenig stärker als das

Rauschen war. Wahrscheinlich erschwert auch hier die Schwerlöslichkeit des Fluoroaryls die Substitution. Durch geringfügig bessere Reaktionsbedingungen entstand jedoch scheinbar eine minimale Menge der zweifach substituierten Verbindung.

3.14.13.8 Tris(4-[(diethylamido)sulfonyl]phenyl)phosphan (68p)

Die unter 3.14.13.6 und 3.14.13.7 aufgeführten Ziele sollten mit einem besser löslichen Fluoroaryl verfolgt werden. Hierzu sollte zunächst das bereits erfolgreich genutzte **37p** eingesetzt werden, wobei gleichzeitig eine neue Route zur Gewinnung von TPPTS erhalten werden würde. Auch sollten wiederum die bei der Umsetzung des 4-Fluorbenzoesäuremethylesters (**35p**) gesammelten Informationen bestätigt werden. Aufgrund der noch höheren Reaktivität des Fluoroaryls sollte eine Reaktion unter milden Bedingungen möglich sein.

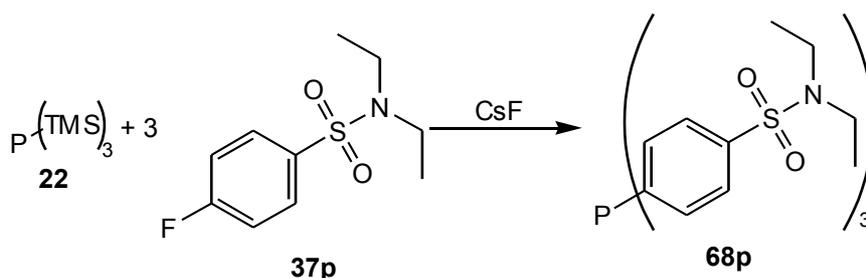


Abb. 190: Synthese von **68p**.

Die Reaktionskontrolle des ersten Versuches ist in Abb. 191 dargestellt. **22** wird schnell quantitativ zur gesuchten Verbindung mit einem ³¹P-NMR-Signal bei -5.1 ppm umgesetzt. Nur minimale Mengen einer Verunreinigung mit einer chemischen Verschiebung von 60.5 ppm werden beobachtet.

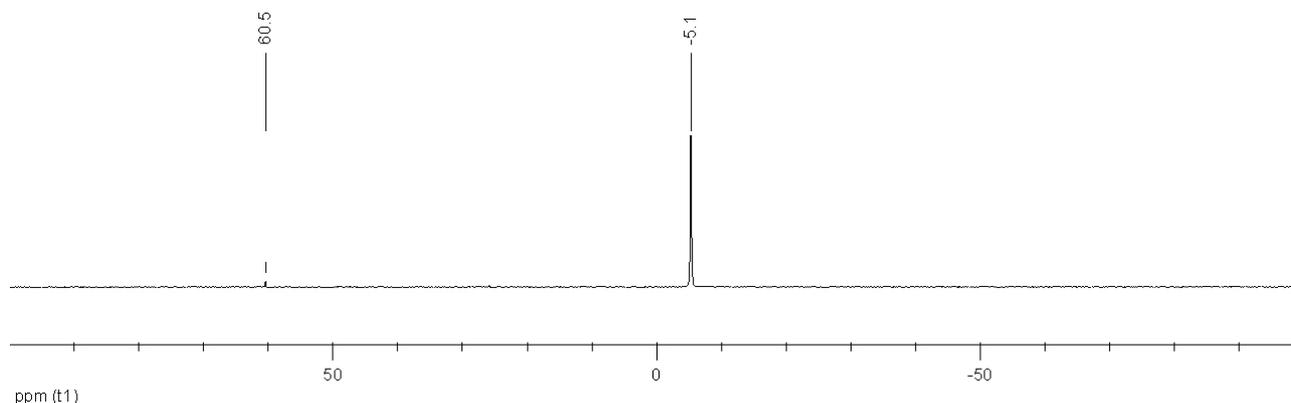


Abb. 191: Synthese von **68p**, ³¹P-NMR-Spektrum zur Reaktionskontrolle des ersten Ansatzes.

Die hohe Reaktivität von **37p** gleicht die geringe Reaktivität von **22** aus. Entstehende Phosphidionen werden schnell umgesetzt, wodurch die Bildung von Nebenprodukten minimiert wird. Offensichtlich kann wie schon beim Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**21**) die verminderte Reaktivität von **22** durch die Wahl eines reaktiven Fluoraryls ausgeglichen werden.

3.14.14 Ausblick

Das Spektrum weiter einsetzbarer Fluoraryle ist groß, wobei jedoch azide Wasserstoffatome mit Schutzgruppen versehen werden müssen. Sehr vielversprechend erscheinen Derivate des Naphthalins. Da der intermediäre Wheland-Komplex bei der nucleophilen aromatischen Substitution leichter gebildet wird, ist eine größere Reaktivität zu erwarten.

Eine weitere einsetzbare Substanzklasse sind die Epoxide. Stelzer setzte bereits im superbasischen Medium Epoxide ein, die unter Ringöffnung reagierten^[133]. Die analoge Umsetzung sollte unter den sehr milden Bedingungen eine Reaktion mit chiralen Epoxiden ermöglichen. Hierdurch würden Liganden mit chiralem Zentrum in direkter Nachbarschaft des Metallzentrums zugänglich. Weiterhin sollte die Addition an Doppelbindungen und die nucleophile Substitution an Halogenalkyle ein breites Spektrum an Verbindungen zugänglich machen. Auch hierzu sind entsprechende Versuche im superbasischen Medium durchgeführt worden^[134]. Bei einem orientierenden Versuch unter Einsatz von 1,2-Dichlorethan (siehe **3.18**) und **19** wurde bereits eine geringe Menge an dppe detektiert. Nach einer Optimierung dieser Reaktion sollten beispielsweise verbrückte Phosphane durch die Umsetzung mit α,ω -Dichloralkylverbindungen hergestellt werden, analog zu den Synthesen unter Einsatz von KOH^[135].

Auch bezüglich der Phosphorquelle sind noch verschiedene Punkte zu untersuchen: Einerseits neue Zugänge zu silylierten Phosphanen über die Ausnutzung der auch für die Phosphor-Aryl-Kupplung genutzten Fluoridaffinität bzw. Oxophilie des Siliciums. Hierbei könnten beispielsweise Trialkylphosphite mit Hexamethyldisilan umgesetzt werden. *Ab initio* Rechnungen zeigten, dass dies in einer exothermen Reaktion erfolgen sollte (Abb. 192).

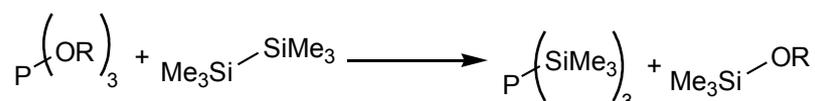


Abb. 192: Synthese Tris(trimethylsilyl)phosphan aus Trialkylphosphit.

Auch die in-situ Generierung von Phosphidionen durch die Substitution von Halogenatomen mittels Silylanionen wäre eine Möglichkeit die Synthese des Tris(trimethylsilyl)phosphans (**22**) zu umgehen, wobei erste Versuche erfolgversprechend waren (siehe **3.17**). Andererseits kann mit den

bestehenden Verfahren der Silylierung von Halogenphosphanen ein größeres Eduktspektrum durch Einsatz teilweise silylierter Phosphorhalogenide eröffnet werden. So könnte bei der Verwendung von Dichlortrimethylsilylphosphan zunächst eine einfache Substitution durchgeführt werden, wobei die Reaktivität des Phosphans aufgrund der stark verringerten Elektronendichte am Phosphor noch höher als bei Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) sein sollte. Eine nachfolgende zweifache Silylierung analog zur Herstellung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**21**) würde eine weitere Modifizierung ermöglichen. Diese Alternative zum Einsatz von **22** wäre einfacher und umginge dessen verminderte Reaktivität. Zusätzlich bietet sich die Möglichkeit auch mit sterisch wenig anspruchsvollen Fluorarylen auf einfache Weise gemischt substituierte Phosphate herzustellen (Abb. 193).

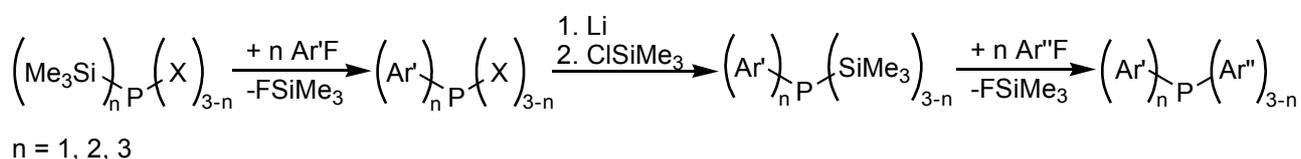


Abb. 193: Darstellung gemischtsubstituierter Phosphate mit teilsilylierten Phosphanen.

Eine Abwandlung des Verfahrens liegt im Einsatz von Kupferiodid als Katalysator, während eine äquimolare Menge an Fluoridsalz zugesetzt wird. Bislang wurde von der kupferkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung von Diphenylphosphan und Iodaryl in Gegenwart einer Base berichtet^[136]. In einer Ullmann-artigen Kupplung entsteht das gesuchte Phosphan. Hierdurch würde nicht nur der Bereich der einsetzbaren Reaktanden um die Iodaryle erweitert werden. Durch die Kombination von fluorid- und kupferkatalysierten Kupplung wird zusätzlich die selektive Umsetzung einer Fluorgruppe und nachfolgend einer Iodgruppe innerhalb eines Moleküls in einer Eintopfsynthese möglich.

3.15 Phosphor-Aryl-Kupplung von Fluorarylen mit silylierten Phosphanen ohne Initiator

Die fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung erzielte bei der Kombination von reaktiven Fluorarylen und **19** sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten und quantitative Umsetzungen. Eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge einer geringeren Menge an Katalysator konnte teilweise durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur ausgeglichen werden. Es stellte sich daher die Frage, ob auf den Zusatz von Fluoridionen komplett verzichtet werden kann. Zu diesem Zweck sollte das als Referenzsystem verwendete **2p** und das sehr reaktive 2-Fluorbenzonitril mit **19** umge-

setzt werden (Abb. 194).

Da die Abspaltung eines Fluoridions vor der Reaktion unwahrscheinlich ist, sollte die Phosphor-Aryl-Kupplung über einen konzertierten Mechanismus verlaufen. Hierdurch könnte eventuell eine höhere Selektivität in einigen Versuchen mit starker Nebenproduktbildung erreicht werden, da keine hoch reaktiven Phosphidionen entstehen.

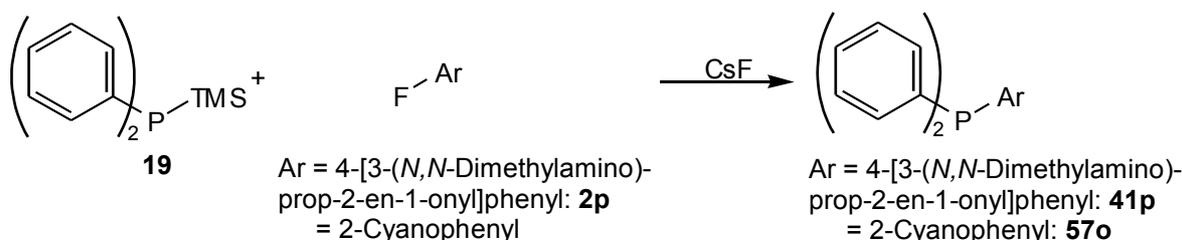


Abb. 194: Synthese der unkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung.

Beim Einsatz von **2p** unter optimierten Reaktionsbedingungen wurde nur eine geringe Menge der Reaktanden umgesetzt. Wie in Abb. 195 dargestellt, zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum **19** mit einer chemischen Verschiebung von -55.0 ppm als Hauptbestandteil. Eine geringe Menge davon war im Verlauf der Probenentnahme zum Diphenylphosphan mit einem Signal bei -39.1 ppm hydrolysiert. Eine minimale Menge war zum Zwischenprodukt der Kupplung von **41p** reagiert mit einer chemischen Verschiebung von -10.5 ppm.

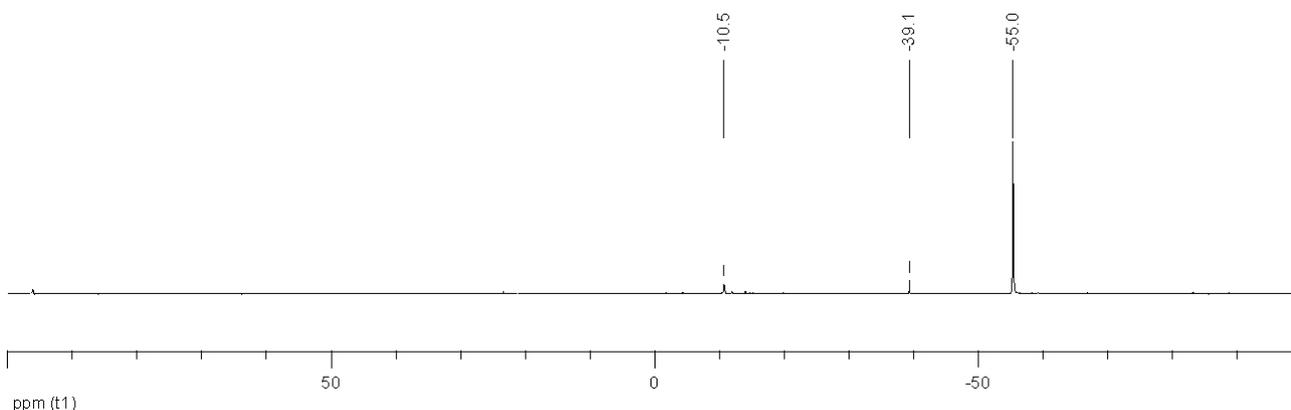


Abb. 195: Synthese von **41p**, Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie.

Wird 2-Fluorbenzonnitril eingesetzt, so bildet sich eine merkliche Menge an Produkt, jedoch wird keine quantitative Umsetzung erreicht. Die Reaktion bei RT zeigt nach 24 h nur eine minimale Menge von **57o** (-7.6 ppm). Wie in Abb. 196 dargestellt werden in erster Linie Nebenprodukte gebildet. Wird die Reaktionstemperatur auf 100 °C erhöht, so reagiert innerhalb von 24 h ein Großteil der Reaktanden zur gesuchten Verbindung (Abb. 197). Bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C werden mehr Nebenprodukte gebildet (Abb. 198). Eine weitere Beschleunigung oder Vervollständigung der Reaktion durch eine Erhöhung der Temperatur auf über 100 °C ist somit nicht

möglich.

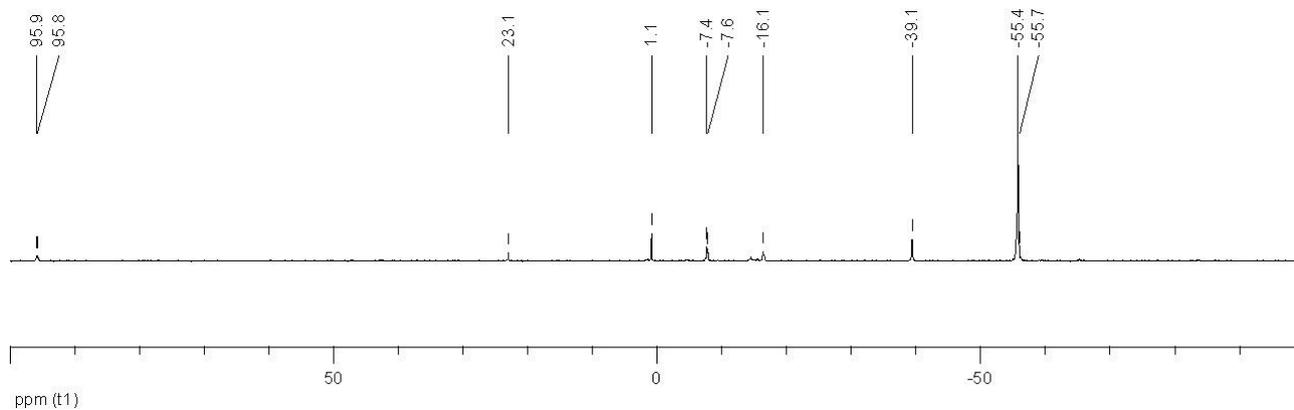


Abb. 196: Synthese von **57o**, Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie bei RT.

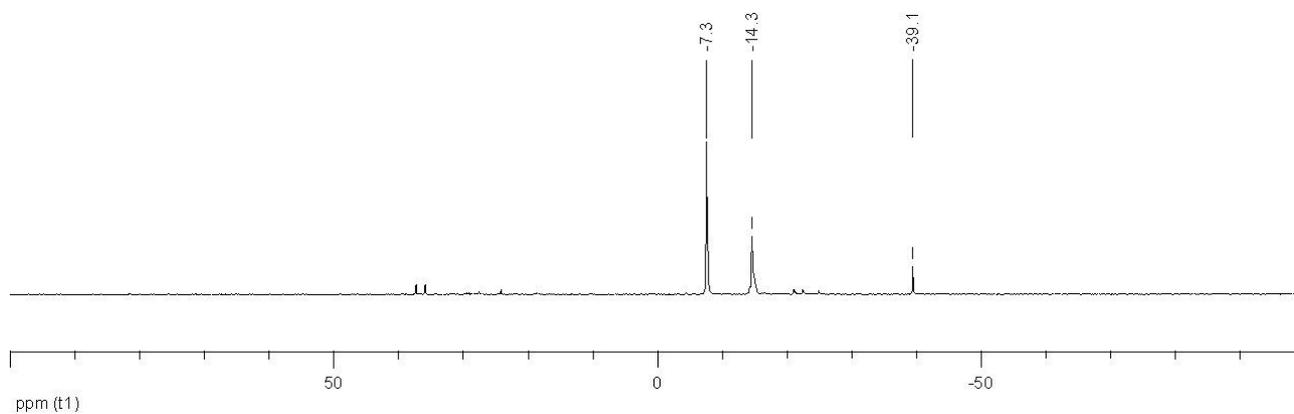


Abb. 197: Synthese von **57o**, Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie bei 100 °C.

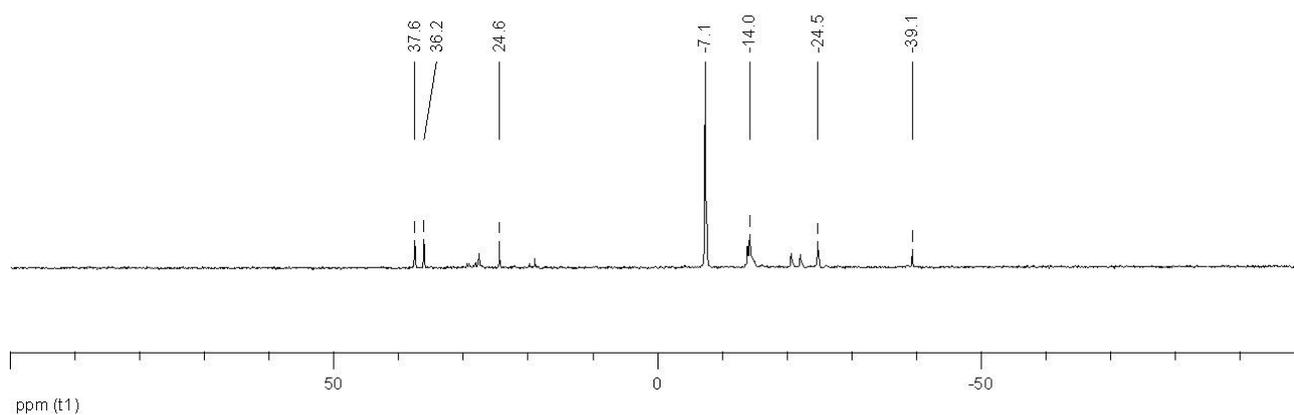


Abb. 198: Synthese von **57o**, Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie bei 120 °C.

3.16 Phosphor-Aryl-Kupplung mit *in-situ* generierten Phospiden

Die Ergebnisse der fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung zeigten ein großes Synthesepotential, basierend auf der Fluoridaffinität des Siliciums. Ein Ausnutzen dieser Triebkraft zu weiteren Verwendungszwecken liegt nahe. Als mögliche Einsatzmöglichkeit sollte die *in-situ* Silylierung von Phosphorhalogeniden getestet werden. Dies würde insbesondere die dreifache Substitution für größere Ansätze zugänglich machen, da die Herstellung von Tris(trimethylsilyl)phosphan (**22**) sehr aufwändig ist. Zusätzlich würde die Verminderung der Reaktivität infolge der mehrfachen Silylierung und der damit einhergehenden Destabilisierung der Phosphidionen umgangen werden. Bei der kontinuierlichen Silylierung sollten die noch gebundenen Halogenatome die Reaktivität im Gegenteil drastisch erhöhen. Jedoch würde neben dem dreifach halogenierten Phosphan auch ein breites Spektrum an bereits substituierten, kommerziell erhältlichen Phosphorhalogeniden zugänglich werden. Als orientierender Versuch sollte Phosphortrichlorid mit 4-Fluorbenzoesäuremethylester (**36p**) umgesetzt werden. Hexamethyldisilan ($\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$) dient als Silylierungsmittel.

Die Fluoridionen greifen das Hexamethyldisilan an und setzen leichtflüchtiges Fluortrimethylsilan und Trimethylsilylanionen frei. Letztere substituieren Halogenatome des Phosphorhalogenids. Die *in-situ* generierten silylierten Phosphane reagieren mit Fluoridionen wie bei der fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung unter Bildung von Phosphidionen (Abb. 199).

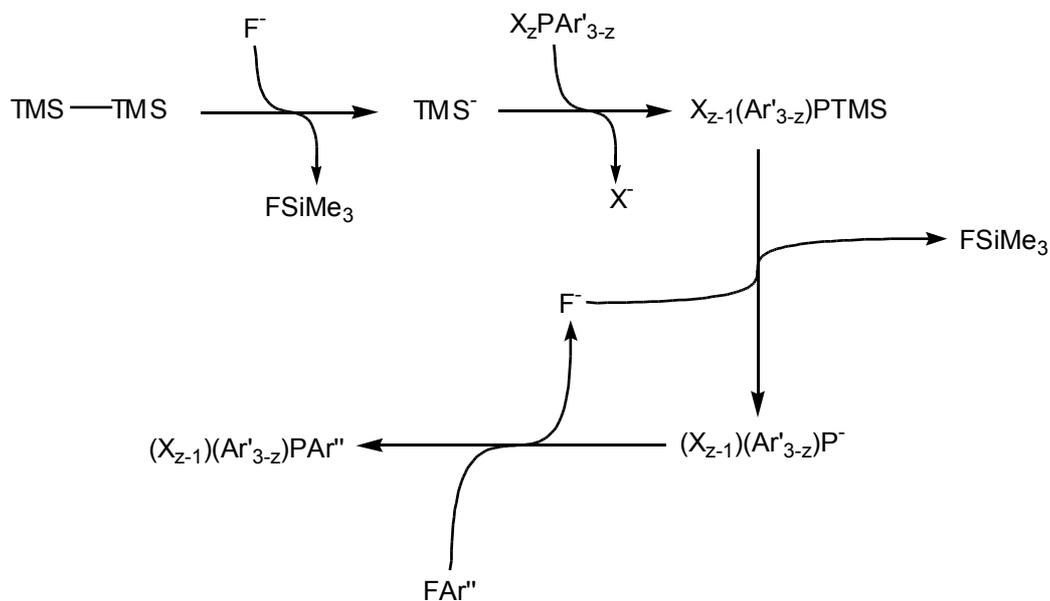


Abb. 199: Reaktionsmechanismus der Phosphor-Aryl-Kupplung mit *in-situ* generierten Phospiden.

Das Reaktionsgemisch zeigt die charakteristische Rotfärbung, so dass von der Bildung der Phosphidionen ausgegangen werden kann. Wie erwartet wird das *in-situ* generierte silylierte

Phosphan durch vorhandene Fluoridionen sofort wieder unter Freisetzung der Phosphidionen desilyliert. Nach Zugabe von 4-Fluorbenzoesäuremethylester (**36p**) verschwindet diese Farbe. Die daraufhin durchgeführte Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigt Abb. 200. Neben zwei Verbindungen mit chemischen Verschiebungen von 19.2 und 7.1 ppm wird das Produkt bei -4.3 ppm als stärkstes Signal detektiert. Die sonstigen Signale gehören zu der als Standard eingesetzten Phosphorsäure bei 0.0 ppm und dem Zwischenprodukt bei -10.6 ppm.

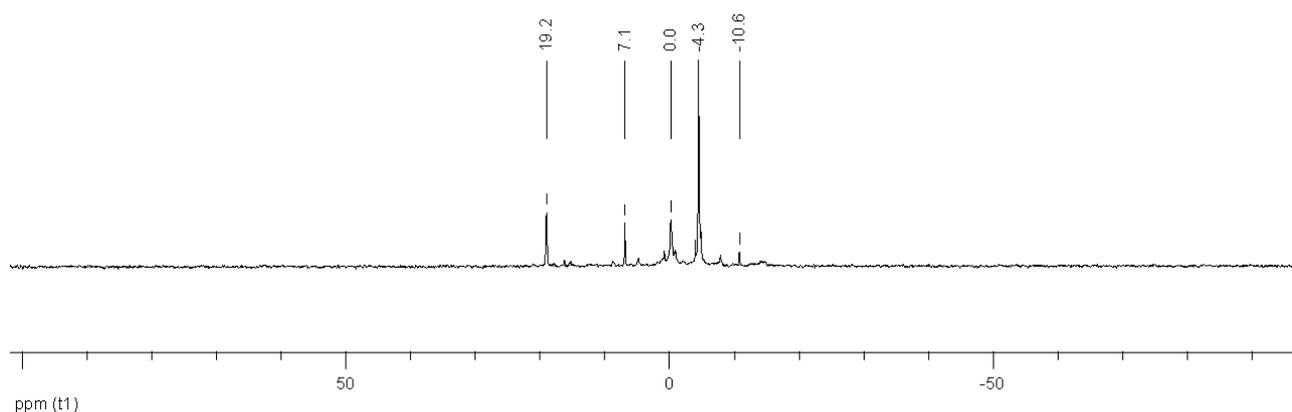


Abb. 200: Synthese von **47p**, Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie.

Da in diesem Rahmen nur orientierende Versuche durchgeführt wurden und die Dreifachsubstitution auch sonst nur nach gründlicher Optimierung der Reaktionsbedingungen zufriedenstellende Ergebnisse lieferte, stellt dies bereits ein gutes Ergebnis dar. Bestätigt wurde dieses Ergebnis durch entsprechende *ab initio*-Rechnungen^[137], die für die Reaktion von Phosphortrifluorid mit Hexamethyldisilan eine exotherme Reaktion zeigten (Abb. 201). Weitere Rechnungen, die aufgrund der überraschend guten Ergebnisse der fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung unter Einsatz von NaOH und NaOMe als Initiator durchgeführt wurden, zeigten eine ebenfalls exotherme Reaktion für die Silylierung von Trimethylphosphit mit Hexamethyldisilan. Während aufgrund der schlechten Handhabbarkeit des gasförmigen PF_3 bei der oben beschriebenen Synthese ein Gemisch aus PCl_3 und CsF gewählt wurde und eine Isolierung der silylierten Phosphane durch die sofortige Desilylierung infolge der freien Fluoridionen verhindert wurde, sind die Trialkylphosphite einfach herzustellen und zu handhaben. Eine einfache Synthese einer Vielzahl an silylierten Phosphanen sollte daher möglich sein. Dies wird die Einsatzmöglichkeiten der fluoridkatalysierten Umsetzungen stark erweitern.

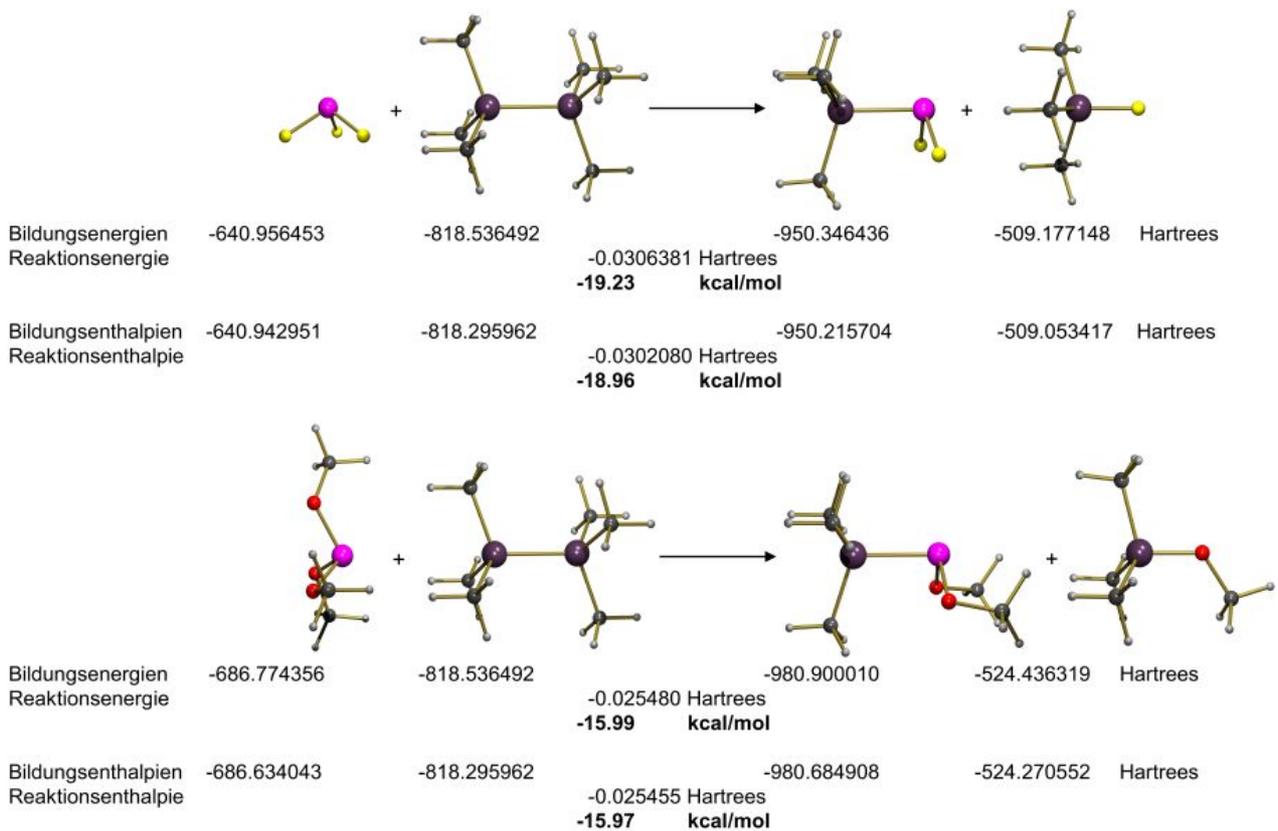


Abb. 201: *ab initio*-Berechnungen der Reaktionsenthalpien der Reaktionen von Phosphortrifluorid und Trimethylphosphit mit Hexamethyldisilan.

3.17 Phosphor-Alkyl-Kupplung von silylierten Phosphanen mit Halogenalkylen

Durch die nucleophile Substitution an Halogenalkanen, von der bereits analoge Reaktionen im superbasischen Medium berichtet wurden^[138], würde sich das Eduktspektrum um eine Vielzahl an Verbindungen erweitern, es könnten z. B. Chelatliganden aufgebaut werden. Auch hier erfolgt zunächst eine Desilylierung von **19** unter Freisetzung von Phosphidionen. Diese Nucleophile greifen das Halogenalkyl an und substituieren das Halogen. Ein Test erfolgte für die Synthese von dppe (**69**) mit 1,2-Dichlorethan als Substrat.

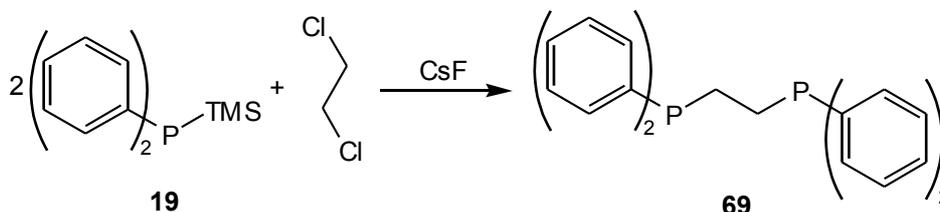


Abb. 201: Synthese von **69**.

In dem orientierenden Versuch wurde eine Vielzahl von Phosphorsignalen zwischen 100 und -60 ppm detektiert, wobei auch ein Signal bei -12.8 ppm zu finden war, das **69** zugeordnet werden kann. Die Bildung von **69** wird bestätigt durch ein Triplet für die Ethenbrücke, das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 2.09 ppm identifiziert werden konnte und durch sein Integral die Bestimmung einer Ausbeute von 6 % ermöglicht. Wieviel des 1,2-Dichlorethans nur einfach substituiert wurde, konnte nicht bestimmt werden. Die nucleophile Substitution an Halogenalkanen ist offensichtlich möglich, doch ist eine Optimierung der Reaktionsbedingungen erforderlich.

3.18 Wasserfreie Esterspaltung

Die Methyl ester sollten nach der Phosphor-Aryl-Kupplung in einer möglichst milden Reaktion wieder gespalten werden. Getestet werden sollte die wasserfreie Esterspaltung nach J. M. Khurana et al. ^[139] von der jedoch noch keine Verwendung bei Phosphanen berichtet wurde. Bei dieser Reaktion wurden unter milden Reaktionsbedingungen bei kurzen Reaktionszeiten gute Ausbeuten erzielt. Die Methyl ester werden dabei bei 50 °C in Methanol mit KOH umgesetzt (Abb. 202). Der Ester wird in das Kaliumsalz der Carbonsäure und Methanol gespalten. Das Kaliumsalz fällt aus der Reaktionslösung aus und wird so dem Reaktionsgleichgewicht entzogen. Bei der folgenden wässrigen Aufarbeitung wird die gesuchte Carbonsäure freigesetzt.

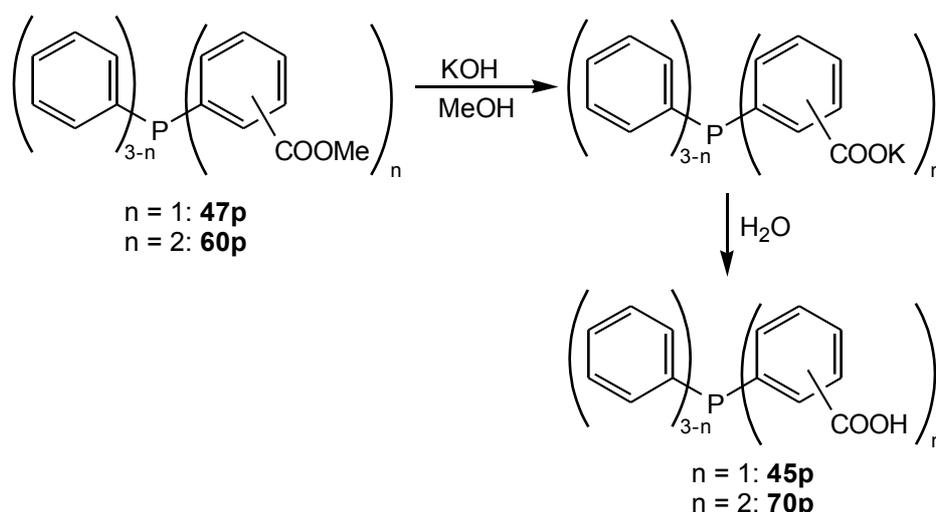


Abb. 202: wasserfreie Esterhydrolyse von Derivaten der Benzoesäure.

Bei der Spaltung von **47p** wurde beobachtet, dass die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanden entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis der Reaktion hat. Wurde der Ester zu einer Suspension von KOH in MeOH gegeben, so verläuft die Reaktion deutlich langsamer und mit unvollständiger

Spaltung. Wird hingegen das KOH zur Lösung des Esters gegeben, so tritt eine heftige Reaktion auf. Für den Zeitraum der Zugabe sollte das Reaktionsgefäß daher dem Ölbad entnommen werden.

45p (Abb. 203) kristallisiert in Form farbloser Kristalle in der monoklinen Struktur mit der Raumgruppe $P2_1/c$.

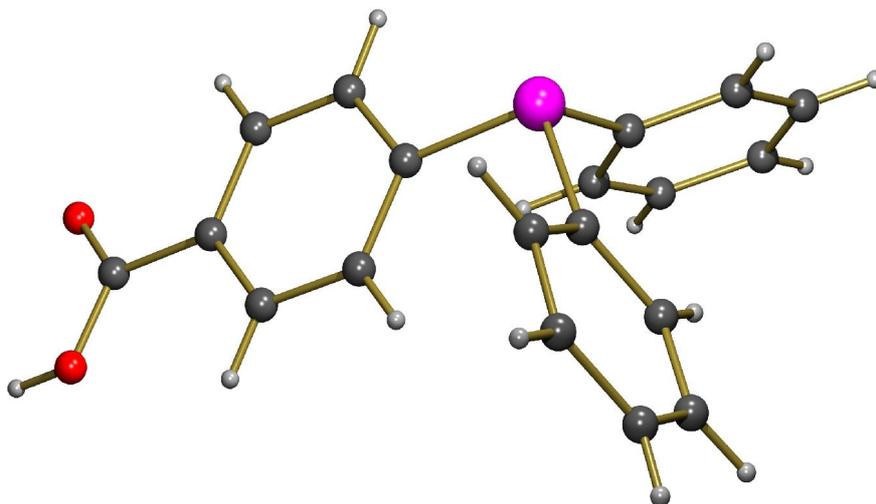


Abb. 203: Struktur von **45p**.

Die Carboxylgruppen zweier benachbarter Moleküle von **45p** bilden $C=O \cdots H-O-C$ Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Länge von 1.728 Å, vergleichbar mit ((4-Carboxyphenyl)diphenylphosphino)gold(I)chlorid (1.798 Å)^[140], und einem C-C-Abstand von 2.614 Å, vergleichbar mit (Hydrogentris(4-brompyrazolyl)borat- N,N',N'')(4-(diphenylphosphan)benzoesäure)kupfer(I) (2.616 Å)^[141] und ((4-Carboxyphenyl)diphenylphosphino)gold(I)chlorid (2.637 Å)^[140]. Infolge der zwei Wasserstoffbrücken zweier Carboxylgruppen bilden sich achtgliedrige Ringe (Abb. 204).

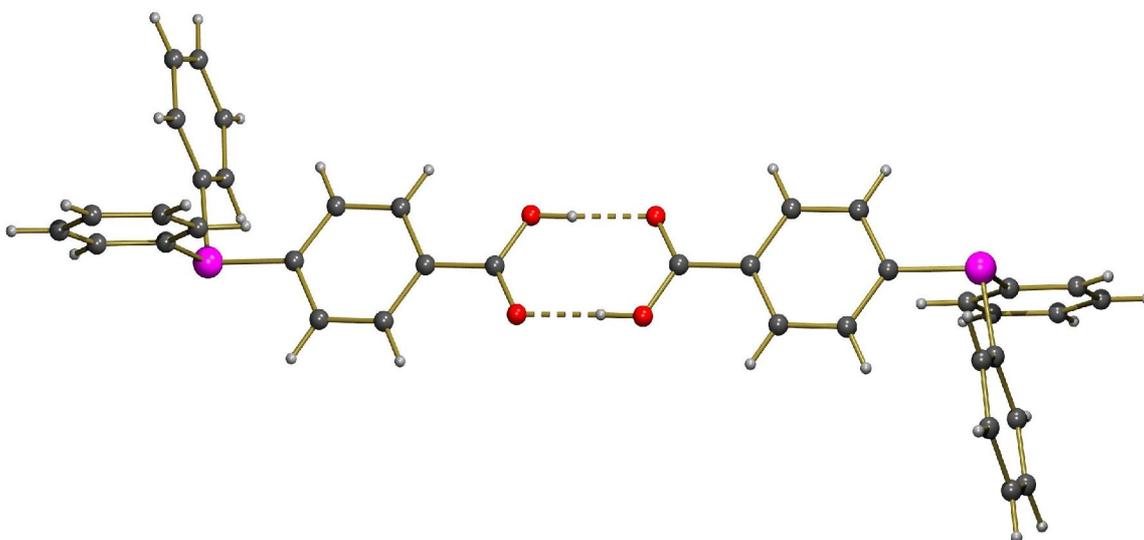


Abb. 204: Struktur von **45p**, Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Molekülen von **45p**.

Die Dimere bilden lineare Schichten parallel zur ac-Ebene, wodurch alternierende Schichten aus carboxylsubstituierten und unsubstituierten Phenylringen entstehen (Abb. 205). Entlang der a-Achse bilden die Moleküle Reihen.

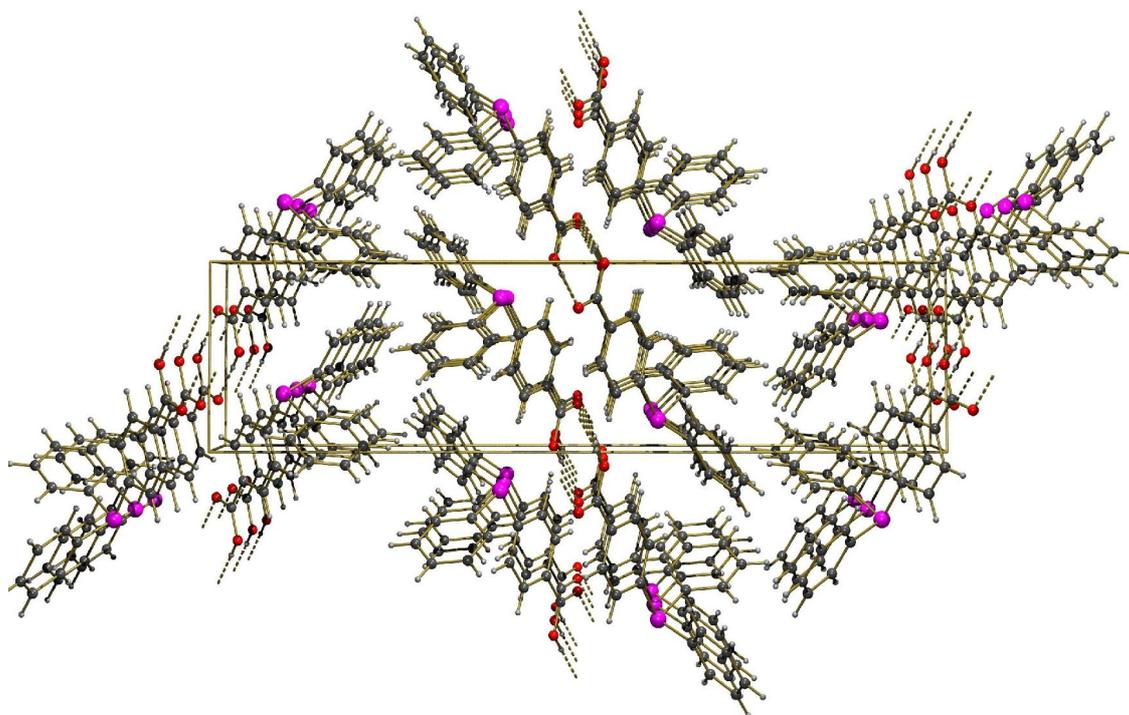


Abb. 205: Struktur der **45p**, Blick entlang a-Achse auf die bc-Ebene.

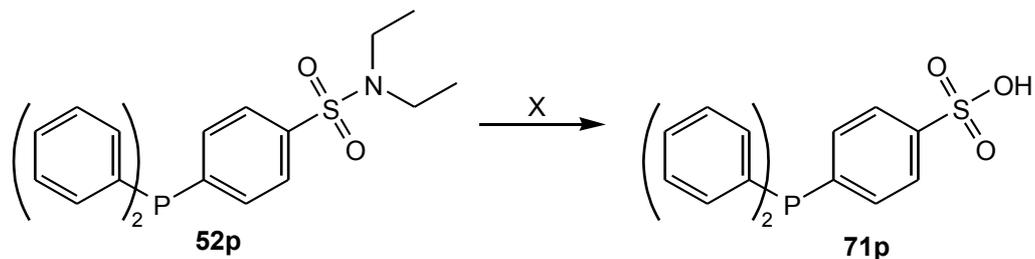
Die Spaltung von **70p** verlief analog. Auch hier wurde eine schnelle und vollständige Umsetzung erreicht. Das Produkt wird in hoher Reinheit mit einer Ausbeute von 82 % erhalten.

Wichtig für eine vollständige Umsetzung bei kurzen Reaktionszeiten ist das vollständige Lösen des Methylesters vor der Zugabe von KOH. Wahrscheinlich bildet sich sonst eine passivierende Schicht des Kaliumsalzes der Carbonsäure auf der Oberfläche des kristallinen Esters.

3.19 Spaltung von Sulfonsäureamiden

Während für die Phosphor-Aryl-Kupplung die Löslichkeit der Sulfonsäurederivate in organischen Lösungsmitteln entscheidend war, wird ihr Einsatz als Ligand erst durch ihre Wasserlöslichkeit interessant, die sie in Form der freien Säure oder ihrer Salze aufweisen. Um die Schwefel-Stickstoff-Bindung wieder zu spalten sollten an **52p** verschiedene Methoden getestet werden.

Für die Spaltung des Amids muss entweder das Stickstoffatom durch eine Säure oder das Schwefelatom durch eine Base angegriffen werden. Bei den Versuchen wurden KOH, Salzsäure, Trifluoressigsäure^[142] und Bromwasserstoff eingesetzt (Abb. 206).



X = KOH, HCl, Trifluoressigsäure, HBr

Abb. 206: Spaltung von **52p**.

Die Spaltung von **52p** war mit den aufgeführten Mitteln nicht möglich. Das Amid wurde in fast allen Versuchen unverändert zurückgewonnen. Bei der Reaktion mit Bromwasserstoff wurde **52p** zwar umgesetzt, doch wurde das Phosphan zu einer Verbindung mit einer chemischen Verschiebung bei 53.2 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum umgewandelt. Eine Identifizierung dieser Substanz gelang nicht. Offensichtlich ist die Schwefel-Stickstoff-Bindung bei **52p** sehr stark. Aus diesem Grund verlagerten sich die Arbeiten in Richtung leichter zu spaltender Sulfonsäurederivate (siehe: 3.14.11.17/18/19/20), die in zukünftigen Untersuchungen die gewünschten Sulfonsäuren liefern sollten.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Arbeiten zur Phosphor-Aryl-Kupplung begannen mit dem Einsatz von Grignardverbindungen. Da mit dieser Methode weder der Zugang zu neuen Verbindungen, noch eine signifikante Vereinfachung der Synthese bereits bekannter Verbindungen erreicht wurde, mussten andere Syntheserouten untersucht werden. Auch die palladiumkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung erlaubte keine deutliche Verkürzung der Syntheseroute. Mit der nickelkatalysierten Kupplung, die kostengünstiger durchführbar ist, wurden gute Ergebnisse bei Standardsystemen erzielt, jedoch ließ sich diese Variante nicht für ein breites Produktspektrum verallgemeinern.

Die Phosphor-Aryl-Kupplung von Alkalphosphiden im superbasischen Medium, ermöglicht eine kostengünstige Synthese mit breitem Produktspektrum. Problematisch ist, dass empfindliche und schlecht handzuhabende Phosphorverbindungen eingesetzt werden, die Breite an funktionellen Gruppen ist limitiert. Als Alternative wurden silylierte Phosphane getestet. Diese Untersuchungen führten zur fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung von Fluorarylen mit silylierten Phosphanen.

Bereits die ersten Experimente waren vielversprechend und boten weitgehend das Produktspektrum der Kupplungen im superbasischen Medium, nur unter bedeutend mildereren Bedingungen. Hervorragende Ergebnisse wurden mit elektronenarmen Aromaten und Diphenyltrimethylsilylphosphan erhalten. Hier setzt eine stark exotherme Reaktion ein, die in wenigen Minuten eine quantitative Umsetzung der Reaktanden erlaubt. Jedoch ist auch für die mehrfach silylierten Phosphane mit elektronenreicheren Arylen eine Reaktion unter milden Bedingungen möglich. Zwar werden aufgrund der *in-situ* generierten Phosphidionen keine aziden Wasserstoffatome bei den Reaktanden toleriert, doch zeigen die erfolgreichen Umsetzungen von Carbonsäureestern und Sulfonsäureamid, dass mit einfachen Schutzgruppen Phosphane erhalten werden, die von technischem Interesse sind.

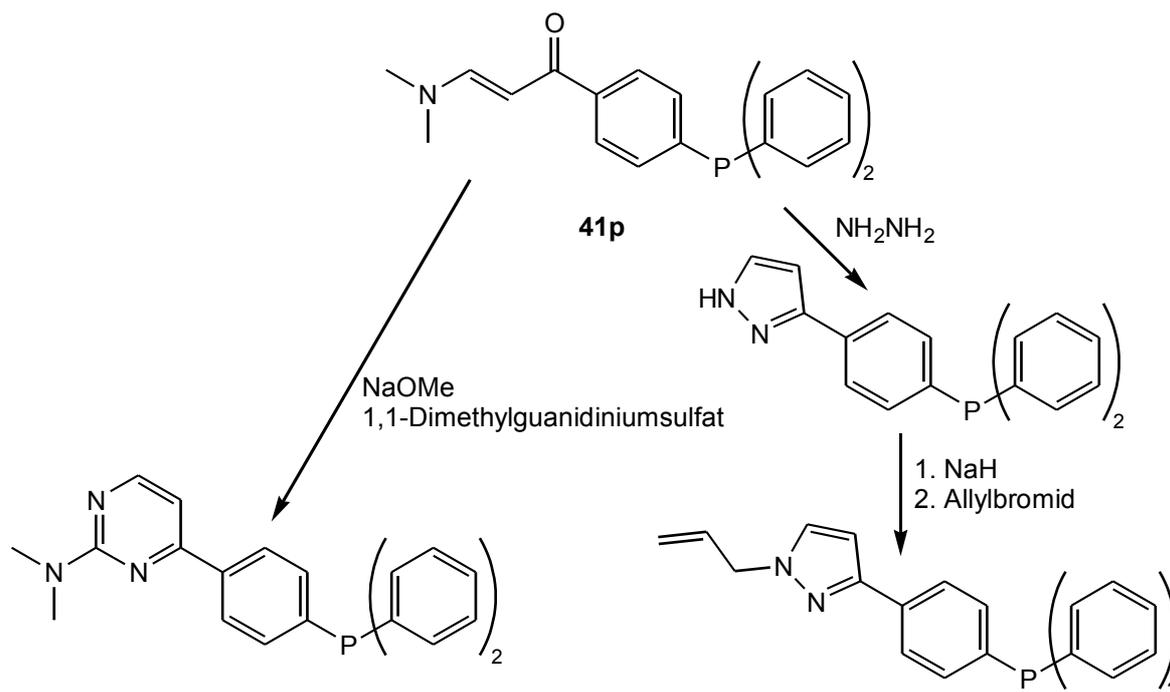
Die Lösungsmittelmenge konnte im Verlaufe der Optimierung drastisch verringert werden, wobei ausgenutzt wird, dass im Gegensatz zur Kupplung im superbasischen Medium kein Salz, sondern Fluortrimethylsilan als Nebenprodukt entsteht. Dieses entweicht aus dem Reaktionsgemisch und erfordert daher kein Lösungsmittel.

Als Katalysator dienen Fluoridionen, die *in-situ* Phosphidionen über eine Desilylierungsreaktion erzeugen und nach der nucleophilen aromatischen Substitution wieder freigesetzt werden. Als alternative Lewis-Basen führen auch NaOH und NaOMe zu erfolgreichen Kupplungen, wobei anstelle der Fluoridaffinität die Oxophilie des Siliciums ausgenutzt wird. Durch den Initiator werden erste nucleophilen aromatischen Substitutionen ermöglicht, die wiederum Fluoridionen freisetzen und dadurch den Katalysezyklus starten. Zwar war die Reaktivität dieser Initiatoren deutlich gerin-

ger als bei CsF, doch wurden auch bei verschiedenen CsF-Chargen drastische Unterschiede der Reaktivität beobachtet. Versuche zeigten, dass die Reaktion auch an der Oberfläche des wegen der geringen Lösungsmittelmenge nur unvollständig gelösten CsF stattfindet. Die Reaktivität des CsF hängt deshalb sehr stark von der Größe und Morphologie der Oberfläche ab, so dass Aussagen über die Gründe der Reaktivität von NaOH und NaOMe bis zum Abschluss entsprechender Untersuchungen zurückgestellt werden müssen. Eine Notwendigkeit zur Verwendung von NaOH als Initiator aus Gründen der Kostensenkung besteht jedoch nicht, da durch Optimierung der Reaktionsparameter die nötige Menge an CsF auf unter 1 mol-% gesenkt werden konnte.

Die fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung bietet neben sehr milden Bedingungen in den meisten Fällen quantitative Umsetzungen der Reaktanden zum gesuchten Produkt bei gleichzeitiger Tolerierung einer Vielzahl funktioneller Gruppen. Wegen der Abwesenheit störender Hilfsstoffe oder Katalysatoren sind Folgereaktionen ohne Aufreinigung möglich, ohne dass die weiter umzusetzenden funktionellen Gruppen geschützt werden müssen. Eine Integration der fluoridkatalysierten Phosphor-Aryl-Kupplung in mehrstufige Synthesen sollte daher einfach möglich sein.

Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen des Referenzsystems **41p** wurde ein einfacher Zugang zu einer Verbindung gefunden, die in weiteren Reaktionsschritten in vielfältiger Weise umgesetzt werden kann (Abb. 207). Zudem konnten die an diesem System gesammelten Erfahrungen auf die anderen Fluoraryle übertragen werden, so dass keine Probleme beim Aufbau einer Substanzbibliothek zu erwarten sind. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass die Ansatzgröße deutlich erhöht werden kann, ohne dass die Reaktionsbedingungen angepasst werden müssten. Erste Untersuchungen zur Optimierung des Aufarbeitungsprozesses wurden durchgeführt und lieferten sehr gute Ergebnisse. Dies alles gewährleistet den einfachen Zugang zu Liganden für die Katalyse auch in technischen Mengen.

Abb. 208: Beispiele für Derivatisierung von **41p**.

Zum Aufbau der Substanzbibliothek ist noch die Umsetzung einer Vielzahl weiterer Verbindungen notwendig, von denen momentan nur einige Beispiele herausgegriffen wurden. Bestes Beispiel sind die silylierten Phosphane, von denen bislang nur Phenylderivate eingesetzt wurden. Mesitylderivate könnten wegen der sterischen Hinderung durch partielle Substitution mit sterisch anspruchsvollem Fluorarylen, gefolgt von der Umsetzung mit einem sterisch wenig anspruchsvollen Aryl, Zugang zu gemischt substituierten Phosphanen bieten (siehe **3.14.13.8**). Gleiches könnte durch den Einsatz teilweise silylierter Phosphorhalogenide erreicht werden, wobei die Schwierigkeiten mit der hohen Elektronendichte an mehrfach silylierten Phosphanen vermieden würden.

Im Bereich der Fluoraryle sind Untersuchungen mit Difluoriden von Interesse. So können beispielsweise mit Derivaten des 2,2'-Difluor-1,1'-binaphthyls Chelatliganden erhalten werden. Damit wären chirale Phosphane, analog zu BINAP unter milden Bedingungen zugänglich. Des weiteren trugen die bislang eingesetzten Fluoraryle lediglich eine funktionelle Gruppe. Durch weitere Substituenten könnte die Elektronendichte am Arylring gesenkt und somit der elektronenschiebende Effekt anderer funktioneller Gruppen kompensiert werden, die die Reaktionsgeschwindigkeit stark verringern. Gleiches kann durch den Einsatz von Naphthylderivaten erreicht werden. Diese bilden leichter den bei der nucleophilen aromatischen Substitution durchlaufenen Meisenheimer-Komplex.

Um die Synthese für technische Prozesse interessanter zu machen, sollte eine Optimierung unter Einsatz von DMSO oder NMP als Lösungsmittel erfolgen. Zwar lieferten beide Solventien geringfügig schlechtere Ergebnisse als DMF, doch zeigten die letzten Untersuchungen, dass zumindest für die Referenzreaktion, die Synthese von **41p**, eine geringe Menge an Base erforderlich ist. Es besteht somit die Möglichkeit, dass die schlechteren Ergebnisse mit DMSO und NMP durch deren

geringere Basizität hervorgerufen wurde und durch den Zusatz von NaOH auch mit diesen beiden Lösungsmitteln ein gleichwertiges Ergebnis wie mit DMF erzielt werden kann. Zwar wurde die eingesetzte Menge an DMF im Verlaufe der Optimierung drastisch verringert, doch würde die Verwendung der ungiftigeren Alternativen den technischen Einsatz attraktiver machen.

Nach den vorhandenen Daten zur Reaktivität von CsF und der starken Oberflächenabhängigkeit, sind zudem weitere Untersuchungen zum Einsatz von KF angeraten. So sollte durch analoge Behandlung des KF ein Katalysator mit einer vergleichbaren oder höheren Reaktivität als die der besten Chargen an CsF erhalten werden. Neben der Kostenersparnis wäre die geringere Hygroskopie des KF von Vorteil.

Zwar bietet die fluoridkatalysierte Phosphor-Aryl-Kupplung bereits jetzt einen einfachen und schnellen Zugang zu einer großen Zahl an Phosphanen, doch zeigten die Ergebnisse in Bezug auf den Initiator, dass erst am Ende der Arbeit ein grundlegendes Verständnis der Reaktion erworben wurde. Bereits geringe Veränderungen lieferten ein CsF, dessen Reaktivität um ein Vielfaches höher war. Welches Potential noch in dieser Syntheseroute schlummert, vermag daher bestenfalls geschätzt werden.

Untersuchungen alternativer Einsatzmöglichkeiten der Fluoridaffinität des Siliciums lieferte in orientierenden Versuchen viel versprechende Ergebnisse. Zwar wurden ohne Optimierung noch keine nutzbaren Ergebnisse bei der nucleophilen Substitution an Halogenalkanen und bei der *in-situ* Generierung von Phosphidionen aus Phosphorhalogeniden erzielt, doch zeigen die Ergebnisse ein großes Potential. Entsprechend der *ab initio*-Rechnungen sollte neben der *in-situ* Generierung der Phosphidionen die Oxophilie des Siliciums den Einsatz von Trialkylphosphiten und damit die Gewinnung von silylierten Phosphane ermöglichen. Hierdurch würden Edukt- und Produktspektrum nochmals stark erweitert.

5 Experimenteller Teil

5.1 verwendete Gerätschaften und Chemikalien

5.1.1 Analytik

Zur NMR-spektroskopischen Untersuchung wurden die folgenden Puls-FT-NMR-Spektrometer der Firma Bruker eingesetzt: DPX200, AMX400 und Avance600. Die Messfrequenzen waren 200.13, 400.13 und 600.13 MHz (^1H -NMR-Spektroskopie); 50.32, 100.61 und 150.90 MHz (^{13}C -NMR-Spektroskopie); 81.01, 161.98 und 242.94 MHz (^{31}P -NMR-Spektroskopie).

Als Lösungsmittel fanden CDCl_3 , DMSO-d_6 , D_2O sowie DMSO , CHCl_3 und CH_2Cl_2 Einsatz. Im Falle nicht-deuterierter Lösungsmittel wurde ein externer Standard eingesetzt. Es wurden hierzu abgeschmolzene Kapillaren mit D_2O genutzt. Während für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie die Signale des Lösungsmittels zur Kalibrierung genutzt wurden, erfolgte dies bei der ^{31}P -NMR-Spektroskopie durch den Zusatz von Kapillaren mit Phosphorsäure.

Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben.

Die Untersuchungen durch Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektroskopie wurden mit einem Varian 3900 Gaschromatograph und einem Varian Saturn 2100T Massenspektrometer durchgeführt. Hierbei wurde eine Säule des Typs FS-OV-1-CB-0.25 eingesetzt (Länge: 30 m, ID: 0.25 mm, AD: 0.38 mm, Filmdicke: 0.25 μm , max. Temp.: 300/320 $^\circ\text{C}$).

Messmethoden:

60-150: Starttemp.: 60 $^\circ\text{C}$, Zieltemp.: 150 $^\circ\text{C}$, Heizrate: 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$

60-280: Starttemp.: 60 $^\circ\text{C}$, Zieltemp.: 280 $^\circ\text{C}$, Heizrate: 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$

80-280: Starttemp.: 80 $^\circ\text{C}$, Zieltemp.: 280 $^\circ\text{C}$, Heizrate: 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$

120-280: Starttemp.: 120 $^\circ\text{C}$, Zieltemp.: 280 $^\circ\text{C}$, Heizrate: 8 $^\circ\text{C}/\text{min}$

150-280: Starttemp.: 150 $^\circ\text{C}$, Zieltemp.: 280 $^\circ\text{C}$, Heizrate: 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$

Die Elementaranalysen wurden mit einem Elementaranalysator des Types CHN-Analyser 240 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

Die Messung der Daten für die Röntgenstrukturanalysen erfolgte mit einem Stoe-IPDS-Röntgendiffraktometer, bzw. einem Diffraktometer des Typs Geminus Ultra der Firma Oxford-Diffraction. Die Messdaten der Strukturen befinden sich im Anhang.

5.1.2 Reagenzien und Lösungsmittel

Folgende Chemikalien wurden eingesetzt:

Acetonitril (Ba, > 99.8 %), Acetophenon (M, 99 %), Allylbromid (A, 99 %), Ammoniumchlorid (M, 99.8 % p. A.), 2'-Bromacetophenon (A, 98+ %), 3'-Bromacetophenon (A, 97 %), 4'-Bromacetophenon (A, 98 %), Brombenzol (M, 99 %, p. A.), 1-Brom-2-fluorbenzol (F, 99 %), Chlorsulfonsäure (A, 97 %) (FI, \geq 98 %), Chlortrimethylsilan (A, 98 %), *P,P*-Dichlorphenylphosphan (A, 97 %), CsF (S, Chpg) (AB, 99.9 %), DABCO (A, 98 %), 1,2-Dichlorethan (A, 99.8 %), Dichlormethan (V, > 98 %), Diethylamin (A, 99+ %), Diethylether (H, stab. mit 1 ppm Jonol), Diisopropylamin (M, 99 %), 1,1-Dimethylguanidiniumsulfat (A, 93 %), DMFDMA (A, 97 %) (M, \geq 96 %), Essigsäure (M, Eisessig 100 %), Ethylacetat (Fi, > 99 %), Ethanol (vergällt mit Petrolether), 2'-Fluoracetophenon (F, 97 %), 4'-Fluoracetophenon (F, 99 %), 3-Fluoranilin (F, 99 %), 2-Fluorbenzaldehyd (F, 97 %), 2-Fluorbenzoesäure (F, 97 %), 4-Fluorbenzoesäure (F, 98 %), Fluorbenzol (F, 99 %), 2-Fluorbenzonnitril (F, 99 %), 3-Fluorbenzonnitril (F, 98 %), 4-Fluorbenzonnitril (F, 99 %), 4-Fluorbenzolsulfonsäurechlorid (F, 98 %), 4-Fluornitrobenzol (F, 99 %), HBr-Lösung (V, 47 % in Essigsäure), Hexamethyldisilan (AB, 98 %), Hexan (V, > 98 %), Hydrazinmonohydrat (A), 2'-Hydroxyacetophenon (A, 99 %), Iod (M, 99.5 %), Kaliumacetat (M, 99.5 %), K_2CO_3 (R, 99 %), $KOtBu$ (A, 98+ %), KF (M, 99 %), KOH-Pulver (F, 98 %), Lithiumaluminiumhydrid (A, 95 %), Lithiumgranalien (A, 99+ %), Magnesiumspäne nach Grignard (M, 99.5 %), Methanol (Ba, HPLC), $MgSO_4$ (R, 99 %), Natriumchlorid (FI, 99 %), Natriumhydrid (S, 60 %-ige Suspension in Mineralöl, vor Einsatz gewaschen mit absolutiertem unpolarem Lösungsmittel), $NaHCO_3$ (M, 99.5 %), NaOH (Ba, 99 %, p. A.), $(dppe)NiCl_2$ (A, 99 %), 4-Nitrophenol (FI, \geq 99.0 %), *n*-Pentan (Ro, 95 %) Palladium auf Aktivkohle (A, 10 %), Phenylhydrazin (A, 95 %), Phosphortribromid (FI, \geq 98 %), Phosphortrichlorid (R, 99 %), Pyrazol (A, 98 %), absolutiertes Pyridin (A, 99.5 % über Molekularsieb, $H_2O < 50$ ppm), Salzsäure (B, rauchend), Schwefelsäure (Ba, 95-97 %, p. A.), Tetrabutylammoniumfluorid (A, 99), Triethylamin (M, 99 %), Trifluoressigsäure (A, 99 %), Triphenylphosphan (A, 99 %)

A: Acros, AB: ABCR, B: BASF, Ba: Baker, F: Fluorochem, Fi: Fischer, FI: Fluka, H: Hüls-AG, M: Merck, R: Riedel-van-Haen, Ro: Roth, S: Sigma-Aldrich, V: VWR

CH_2Cl_2 , Diethylether, Pentan, THF und Toluol wurden mit einer Lösungsmitteltrocknungsanlage des Typs SPS der Firma MBRAUN getrocknet. DMF, DMSO und NMP wurden mittels CaH, Ethanol mittels Mg und Acetonitril mittels P_2O_5 absolutiert.

Folgende Chemikalien wurden mittels Standardprozeduren oder nach bekannten Verfahren herge-

stellt:

2'-Bromacetophenon (siehe **5.2.20.1**)

Diphenylphosphan (siehe **5.2.20.2**)

Phenylphosphan (siehe **5.2.20.3**)

Kalium[4-fluorbenzoat] (siehe **5.2.20.4**)

Kalium[4-fluorbenzolsulfonat] (siehe **5.2.20.5**)

Dikalium[4-fluorbenzol-1,3-disulfonat] (siehe **5.2.20.5**)

3,5-Dimethylpyrazol (siehe **5.2.20.6**)

Tris(3-acetylphenyl)phosphan (siehe Quelle ^[143])

Tris(trimethylsilyl)phosphan (**22**) wurde von Prof. Dr. Sitzmann zur Verfügung gestellt.

5.2 Synthesevorschriften

5.2.1 Darstellung von Derivaten des 3-(*N,N*-Dimethylamino)-1-phenylprop-2-enons

5.2.1.1 thermisch

5.2.1.1.1 1-(2-Bromphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (1o)

Ein Gemisch aus 25.41 g (127.7 mmol) 2'-Bromacetophenon und 22.2 ml (167.1 mmol) DMFDMA wird für 5 h auf 95 °C erhitzt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt.

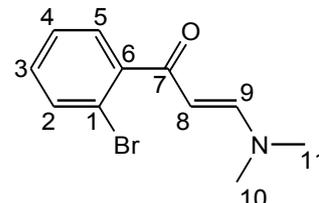
Ausbeute: 31.11 g (122.42 mmol, 96 %)

roter Feststoff - C₁₁H₁₂BrNO - M: 254.12 - **¹H-NMR** (CDCl₃, 400.13 MHz):

δ = 2.78 + 2.97 (s, 6 H, H-10, H-11), 5.21 (d, ³J_{HH} = 12.8 Hz, 1 H, H-8), 7.11 (t, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 1 H, H-2), 7.23 (m, 2 H, H-3, H-4), 7.47 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1 H, H-5) ppm. - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.61 MHz): δ = 36.9 + 44.8

(s, 2 C, C-10, C-11), 97.0 (s, 1 C, C-8), 119.1 (s, 1 C, C-1), 126.8 (s, 1 C, C-4), 128.5 (s, 1 C, C-3), 129.6 (s, 1 C, C-5), 132.8 (s, 1 C, C-2),

143.5 (s, 1 C, C-6), 155.1 (s, 1 C, C-9), 191.1 (s, 1 C, C-7) ppm. - **GC** (80-280): 23.98 min. - **MS m/z** (%): 70 (15) [M - C(O)-Ph-Br]⁺, 98 (63) [M - Ph-Br]⁺, 157 (14) [M + H - C(O)-C=C-NMe₂]⁺, 174 (100) [M - Br]⁺, 236 (13) [M(⁷⁹Br) - O]⁺, 238 (15) [M(⁸¹Br) - O]⁺, 254 (14) [M(⁷⁹Br) + H]⁺, 256 (10) [M(⁸¹Br) + H]⁺.



5.2.1.1.2 1-(3-Bromphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (1m)

Ein Gemisch aus 22.3 g (112.03 mmol) 3'-Bromacetophenon und 19.4 ml (146.04 mmol) DMFDMA wird für 12 h auf 90 °C erhitzt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt.

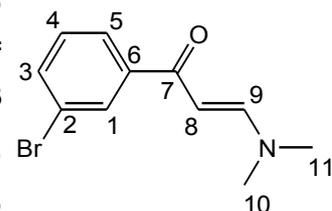
Ausbeute: 27.80 g (109.39 mmol, 98 %)

orangeroter Feststoff - C₁₁H₁₂BrNO - M: 254.12 - ¹H-NMR (CDCl₃,

400.13 MHz): d = 2.90 + 3.12 (s, 6 H, H-10, H-11), 5.61 (d, ³J_{HH} =

12.3 Hz, 1 H, H-8), 7.25 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1 H, H-4), 7.53

(ddd, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, ³J_{HH} = 10.8 Hz, 1 H, H-3), 7.77 (m, Br



2 H, H-5, H-9), 7.99 (t, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, H-1) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃,

50.32 MHz): δ = 37.0 + 44.7 (s, 2 C, C-10, C-11), 91.3 (s, 1 C, C-8), 122.1 (s, 1 C, C-2), 125.7 (s,

1 C, C-5), 129.4 (s, 1 C, C-4), 130.1 (s, 1 C, C-1), 133.2 (s, 1 C, C-3), 142.2 (s, 1 C, C-6), 154.3 (s,

1 C, C-9), 186.1 (s, 1 C, C-7) ppm. - EA (%): ber.: C 51.99, H 4.76, N 5.51; gef.: C 51.82, H 4.60,

5.40. - GC (80-280): 25.72 min. - MS m/z (%): 70 (8) [M - C(O)-Ph-Br]⁺, 98 (77) [M - Ph-Br]⁺, 157

(17) [M + H - C(O)-C=C-NMe₂]⁺, 206 (8) [M - NMe₂]⁺, 254 (100) [M(⁷⁹Br) + H]⁺, 256 (96) [M(⁸¹Br) +

H]⁺.

5.2.1.1.3 1-(4-Bromphenyl)-3-(N,N-dimethylamino)prop-2-enon (1p)

Ein Gemisch aus 29.02 g (145.80 mmol) 4'-Bromacetophenon und 24.0 ml (181.27 mmol) DMFDMA wird für 8 h auf 100 °C erhitzt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 36.53 g (143.75 mmol, 99 %)

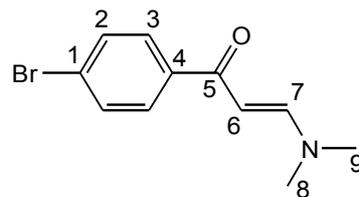
roter Feststoff - C₁₁H₁₂BrNO - M: 254.12 - ¹H-NMR (CDCl₃,

400.13 MHz): δ = 2.94 + 3.17 (s, 6 H, H-8, H-9), 5.67 (d, ³J_{HH} =

12.3 Hz, 1 H, H-6), 7.55 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2 H, H-2), 7.78 (d, ³J_{HH} =

8.6 Hz, 2 H, H-3), 7.82 (d, ³J_{HH} = 12.3 Hz, 1 H, H-7) ppm. - EA (%):

ber.: C 51.99, H 4.76, N 5.51; gef.: C 51.65, H 4.65, N 5.29. - GC



(150-280): 8.01 min. - MS m/z (%): 70 (29) [M - C(O)-Ph-Br]⁺, 98 (82) [M - Ph-Br]⁺, 157 (45) [M + H

- C(O)-C=C-NMe₂]⁺, 236 (13) [M(⁷⁹Br) - O]⁺, 238 (22) [M(⁸¹Br) - O]⁺, 254 (100) [M(⁷⁹Br) + H]⁺, 256

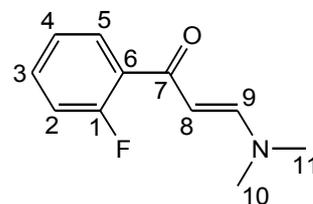
(82) [M(⁸¹Br) + H]⁺.

5.2.1.1.4 1-(2-Fluorphenyl)-3-(N,N-dimethylamino)prop-2-enon (2o)

Ein Gemisch aus 10.41 g (75.36 mmol) 2'-Fluoracetophenon und 12.84 g (107.75 mmol) DMFDMA wird für 5 h auf 100 °C erhitzt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 13.82 g (71.52 mmol, 95 %)

dunkles Öl - C₁₁H₁₂FNO - M: 193.22 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 2.67 + 2.90 (s 6 H, H-10, H-11), 5.41 (d, ³J_{HH} = 12.4 Hz, 1 H, H-8), 6.88 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ³J_{HF} = 10.8 Hz, 1 H, H-2), 6.99 (ddd, ⁴J_{HF} = 0.9 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1 H, H-4), 7.18 (m, 1 H, H-3), 7.48-7.60 (m, 2 H, H-5, H-9) ppm.

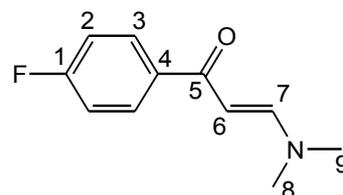


5.2.1.1.5 1-(4-Fluorphenyl)-3-(N,N-dimethylamino)prop-2-enon (2p)

Ein Gemisch aus 3.97 ml (32.71 mmol) 4'-Fluoracetophenon und 5.0 ml (37.64 mmol) DMFDMA wird für 12 h auf 90 °C erhitzt.- Die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 5.95 g (30.79 mmol, 94 %)

orangefarbener Feststoff - C₁₁H₁₂FNO - M: 193.22 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 2.94 + 3.13 (s, 6 H, H-8, H-9), 5.66 (d, ³J_{HH} = 12.3 Hz, 1 H, H-6), 7.06 (dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ³J_{HF} = 8.7 Hz, 2 H, H-2), 7.79 (d, ³J_{HH} = 12.3 Hz, 1 H, H-7), 7.90 (dd, ⁴J_{HF} = 5.6 Hz, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 2 H, H-3) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 150.90 MHz): δ = 37.2 +



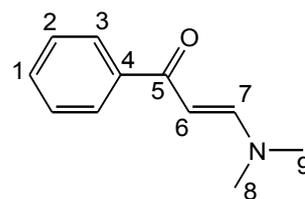
45.0 (s, 2 C, C-8, C-9), 91.6 (s, 1 C, C-6), 114.9 (d, ²J_{CF} = 21.8 Hz, 2 C, C-2), 129.7 (d, ³J_{CF} = 8.5 Hz, 2 C, C-3), 136.6 (s, 1 C, C-4), 154.3 (s, 1 C, C-7), 164.4 (d, ¹J_{CF} = 250.9 Hz, 1 C, C-1), 187.0 (s, 1 C, C-5) ppm. - GC (60-280): 22.87 min. - MS m/z (%): 70 (14) [M - C(O)-Ph-F]⁺, 95 (18) [M - C(O)-C=C-NMe₂]⁺, 98 (29) [M - Ph-F]⁺, 123 (25) [M - C=C-NMe₂]⁺, 176 (100) [M - O]⁺, 193 (17) [M]⁺.

5.2.1.1.6 3-(N,N-Dimethylamino)-1-phenylprop-2-enon (3)

Ein Gemisch aus 7.02 g (58.43 mmol) Acetophenon und 10.9 ml (82.05 mmol) DMFDMA wird für 5 h auf 100 °C erhitzt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 8.58 g (48.96 mmol, 84 %)

orangefarbener Feststoff - C₁₁H₁₃NO - M: 175.23 - **¹H-NMR** (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 2.87 + 3.07 (s, 6 H, H-8, H-9), 5.68 (d, ³J_{HH} = 12.4 Hz, 1 H, H-6), 7.34-7.46 (m, 3 H, H-1, H-2), 7.76 (d, ³J_{HH} = 12.3 Hz, 1 H, H-7), 7.87 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, H-3) ppm. - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.61 MHz): δ = 30.7 (s, 2 C, C-9, C-9), 92.3 (s, 1 C, C-8), 127.4 (s, 1 C, C-2), 128.0 (s, 1 C, C-3), 130.7 (s, 1 C, C-1), 140.6 (s, 1 C, C-4), 154.1 (s, 1 C, C-7), 188.5 (s, 1 C, C-5) ppm. - **EA** (%): ber.: C 75.40, H 7.48, N 7.99; gef.: C 75.18, H 7.46, N 8.00. - **GC** (80-280): 19.27 min. - **MS** m/z (%): 44 (9) [NMe₂]⁺, 77 (24) [M - C(O)-C=C-NMe₂]⁺, 98 (41) [M - Ph]⁺, 105 (17) [M - C=C-NMe₂]⁺, 158 (100) [M - O - H]⁺, 175 (15) [M]⁺.

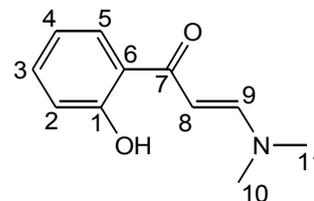


5.2.1.1.7 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-(N,N-dimethylamino)prop-2-enon (4o)

Ein Gemisch aus 20.03 g (147.12 mmol) 2'-Hydroxyacetophenon und 23.0 ml (173.14 mmol) DMFDMA wird für 6 h auf 100 °C erhitzt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 26.54 g (138.79 mmol, 94 %)

orangefarbener Feststoff - C₁₁H₁₃NO₂ - M: 191.23 - **¹H-NMR** (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 2.87 + 3.07 (s, 6 H, H-10, H-11), 5.68 (d, ³J_{HH} = 12.4 Hz, 1 H, H-8), 7.34-7.46 (m, 3 H, H-2, H-3, H-4), 7.76 (d, ³J_{HH} = 12.3 Hz, 1 H, H-9), 7.87 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, H-5) ppm. - **¹³C-NMR** (CDCl₃): δ = 37.2 + 45.2 (s, 2 C, C-10, C-11), 90.1 (s, 1 C, C-8), 117.9 (s, 1 C, C-2), 116.6 (s, 1 C, C-4), 120.3 (s, 1 C, C-6), 128.2 (s, 1 C, C-5), 133.8 (s, 1 C, C-3), 154.7 (s, 1 C, C-9), 162.9 (s, 1 C, C-1), 191.4 (s, 1 C, C-7) ppm. - **EA** (%): ber.: C 69.09, H 6.85, N 7.32; gef.: C 68.62, H 6.85, N 7.24.

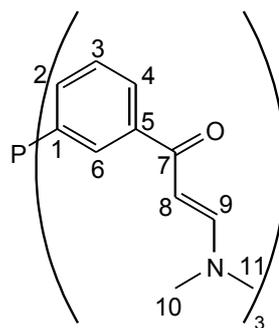


5.2.1.1.8 Tris(3-[3-(N,N-dimethylamino)prop-2-enonyl]phenyl)phosphanoxid (5m)

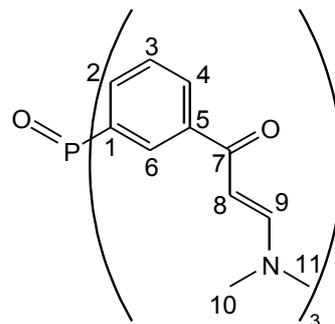
Ein Gemisch aus 12.78 g (32.9 mmol) Tris(3-acetylphenyl)phosphan und 6.0 ml (45.17 mmol) DMFDMA wird für 5 h auf 100 °C erhitzt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer abgetrennt. Zur Oxidation wird eine Acetonlösung Sauerstoff ausgesetzt.

gelber Feststoff - $C_{33}H_{36}N_3O_3$ - M: 522.67 - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz):

$\delta = 2.82 + 3.09$ (s, 6 H, H-10, H-11), 5.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, 1 H, H-8), 7.31-7.41 (m, 2 H, H-2, H-3), 7.71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, 1 H, H-9), 7.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 1 H, H-4), 7.90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1 H, H-6) ppm. - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 161,98 MHz): $\delta = -3.1$ (s) ppm.



farblose Kristalle - $C_{33}H_{36}N_3O_4$ - M: 538.67 - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz): $\delta = 2.91 + 3.17$ (s, 18 H, H-10, H-11), 5.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz, 3 H, H-8), 7.52 (ddd, $^4J_{\text{HH}} = 2.93$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 3 H, H-3), 7.65 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz, 3 H, H-2), 7.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz, 3 H, H-6), 8.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 3 H, H-4), 8.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz, 3 H, H-9) ppm. - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 161.98 MHz): $\delta = 30.3$ (s) ppm.



5.2.1.2 unter Mikrowellenbeheizung

Präparativer Hinweis: Es ist vorteilhaft, zwischen den Bestrahlungen den Überdruck aus dem Reaktionsgefäß zu entlassen.

5.2.1.2.1 3-(*N,N*-Dimethylamino)-1-(2-fluorphenyl)prop-2-en-1-on (2o)

Eine Lösung aus 3.03 g (21.93 mmol) 2'-Fluoracetophenon und 3.40 g (28.53 mmol) DMFDMA wird viermal über je 3 min bei 360 W mit Pausen von 7, 30 und 10 min bestrahlt. Infolge der ersten Bestrahlung färbt sich das Reaktionsgemisch gelb, wird jedoch durch weitere Bestrahlung tiefdunkel. Beim Abkühlen wird das Reaktionsprodukt innerhalb weniger Minuten zu einem Feststoff. Dieser wird in CH_2Cl_2 gelöst und die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer abgetrennt.

Ausbeute: 4.13 g (21.37 mmol, 97 %)

substanzspezifische Daten siehe: 5.2.1.1.4

5.2.1.2.2 3-(*N,N*-Dimethylamino)-1-(4-fluorphenyl)prop-2-en-1-on (2p)

Eine Lösung aus 2.00 g (14.48 mmol) 4'-Fluoracetophenon und 2.11 g (17.71 mmol) DMFDMA wird viermal für je 3 min bei 360 W mit Pausen von 7, 33 und 7 min bestrahlt. Infolge der ersten Bestrahlung färbt sich das Reaktionsgemisch gelb, wird jedoch durch weitere Bestrahlung tiefdunkel. Beim Abkühlen wird das Reaktionsprodukt innerhalb weniger Minuten zu einem Feststoff. Dieser wird in CH₂Cl₂ gelöst und die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer abgetrennt.

Ausbeute: 2.65 g (13.71 mmol, 95 %)

substanzspezifische Daten siehe: 5.2.1.1.5

5.2.2 Darstellung von Pyrazolen mit Hydrazin

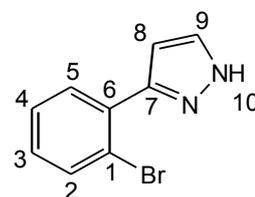
5.2.2.1 1-Brom-2-pyrazol-3-ylbenzol (6o)

Eine Lösung aus 30.65 g (120.61 mmol) 1-(2-Bromphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (**1o**) und 36.0 ml, (742.2 mmol) Hydrazinmonohydrat in 150 ml EtOH wird 8 h refluxiert. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 26.75 g (119.92 mmol, 99 %)

gelber Feststoff - C₉H₇BrN₂ - M: 223.07 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ =

6.70 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, H-8), 7.20 (ddd, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, H-3), 7.33 (ddd, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1 H, H-4), 7.58-7.60 (m, 2 H, H-5, H-9), 7.65 (dd, ³J_{HH} = 1.1 Hz, ³J_{HH} = 8.0 Hz, H, H-2), 10.4 (bs, 1 H, H-10) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.63 MHz): δ = 106.3



(s, 1 C, C-8), 122.0 (s, 1 C, C-1), 127.5 (s, 1 C, C-3), 129.5 (s, 1 C, C-4), 131.1 (s, 1 C, C-5), 133.0 (s, 1 C, C-2), 133.0 (s, 1 C, C-6), 133.7 (s, 1 C, C-9), 147.1 (s, 1 C, C-7) ppm - **EA** (%): ber.: C 48.46, H 3.16, N 12.56; gef.: C 48.62, H 3.09, N 12.63. - **GC** (150-280): 4.83 min. - **MS** m/z (%): 79 (2) [⁷⁹Br]⁺, 81 (2) [⁸¹Br]⁺, 143 (17) [M - Br]⁺, 155 (2) [M(⁷⁹Br) - C₃H₃N₂]⁺, 157 (2) [M(⁷⁹Br) - C₃H₃N₂]⁺, 222 (96) [M(⁷⁹Br)]⁺, 224 (100) [M(⁸¹Br)]⁺.

5.2.2.2 1-Brom-3-pyrazol-3-ylbenzol (6m)

Eine Lösung aus 8.90 g (35.02 mmol) 1-(3-Bromphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (**1m**) und 17.0 ml (350.5 mmol) Hydrazinmonohydrat in 100 ml EtOH wird für 3 h auf 80 °C erhitzt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 7.32 g (32.81 mmol, 94 %)

gelber Feststoff - C₉H₇BrN₂ - M: 223.07 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.16 MHz): δ =

6.63 (d, ³J_{HH} = 2.3 Hz, 1 H, H-8), 7.30 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 11.1 Hz, 1 H,

H-4), 7.47 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1 H, H-3), 7.64 (d, ³J_{HH} = 2.3 Hz, 1 H, H-9), 7.72

(d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1 H, H-5), 7.96 (bs, 1 H, H-1) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃,

100.61 MHz): δ = 102.9 (s, 1 C, C-8), 122.9 (s, 1 C, C-2), 124.4 (s, 1 C, C-5),

128.8 (s, 1 C, C-4), 130.2 (s, 1 C, C-3), 130.8 (s, 1 C, C-9), 132.2 (s, 1 C,

C-1), 134.7 (s, 1 C, C-6), 148.7 (s, 1 C, C-7) ppm. - EA (%): ber.: C 48.46 , H 3.16 , N 12.56 ; gef.:

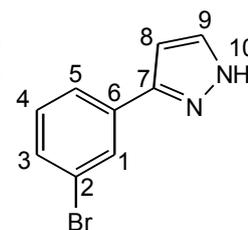
C 48.26 , H 3.17 , N 12.73. - GC (80-280): 20.41 min. - MS m/z (%): 79 (2) [⁷⁹Br]⁺, 81 (2) [⁸¹Br]⁺,

143 (11) [M - Br]⁺, 155 (2) [M(⁷⁹Br) - C₃H₃N₂]⁺, 157 (2) [M(⁷⁹Br) - C₃H₃N₂]⁺, 222 (87) [M(⁷⁹Br)]⁺,

224 (100) [M(⁸¹Br)]⁺. - GC (80-280): 20.41 min. - MS m/z (%): 79 (2) [⁷⁹Br]⁺, 81 (2) [⁸¹Br]⁺, 143 (11)

[M - Br]⁺, 155 (2) [M(⁷⁹Br) - C₃H₃N₂]⁺, 157 (2) [M(⁷⁹Br) - C₃H₃N₂]⁺, 222 (87) [M(⁷⁹Br)]⁺, 224 (100)

[M(⁸¹Br)]⁺.



5.2.2.3 1-Brom-4-pyrazol-3-ylbenzol (6p)

Eine Lösung aus 20.98 g (82.65 mmol) 1-(4-Bromphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)-2-propen-1-on (**1p**) und 25.0 ml (515.4 mmol) Hydrazinmonohydrat in 150 ml EtOH wird für 5 h auf 80 °C erhitzt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 18.32 g (82.13 mmol, 99 %)

gelber Feststoff - C₉H₇BrN₂ - M: 223.07 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ =

6.59 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1 H, H-6), 7.51 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2 H, H-3), 7.60 (d,

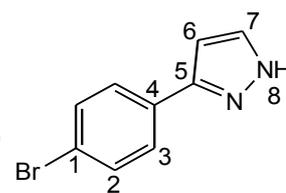
³J_{HH} = 2.3 Hz, 1 H, H-7), 7.62 (t, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2 H, H-2), 8.87 (bs, 1 H,

H-8) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.61 Mhz): δ = 102.8 (s, 1 C, C-6), 122.0

(s, 1 C, C-1), 127.4 (s, 2 C, C-3), 131.5 (s, 1 C, C-4), 131.9 (s, 2 C, C-2),

132.2 (s, 1 C, C-7), 149.1 (s, 1 C, C-5) ppm. - EA (%): ber.: C 48.46 , H 3.16 , N 12.56 ; gef.:

C 48.43 , H 3.19 , N 12.58. - GC (150-280): 5.67 min. - MS m/z (%): 143 (4) [M - Br]⁺, 155 (2)



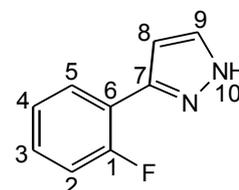
$[M(^{79}\text{Br}) - \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2]^+$, 157 (2) $[M(^{79}\text{Br}) - \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2]^+$, 222 (90) $[M(^{79}\text{Br})]^+$, 224 (100) $[M(^{81}\text{Br})]^+$.

5.2.2.4 3-(2-Fluorphenyl)pyrazol (7o)

Eine Lösung aus 3.87 g (20.03 mmol) 1-(2-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-en-1-on (**2o**) und 2.2 ml (45.35 mmol) Hydrazinmonohydrat in 20.0 ml EtOH wird 6 h refluxiert. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 3.02 g (18.62 mmol, 93 %)

gelber Feststoff - $\text{C}_9\text{H}_7\text{FN}_2$ - M: 162.16 - **¹H-NMR** (CDCl_3 , 600.13 MHz): δ = 6.73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1 H, H-8), 7.15-7.20 (m, 2 H, H-3, H-4), 7.22-7.33 (m, 1 H, H-2), 7.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H-9), 7.86 (dd, $^4J_{\text{HF}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1 H, H-5) ppm.

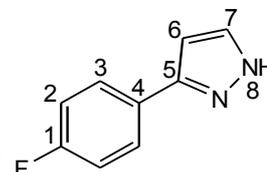


5.2.2.5 3-(4-Fluorphenyl)pyrazol (7p)

Eine Lösung aus 12.33 g (63.81 mmol) 1-(4-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-en-1-on (**2p**) und 17.0 ml (350.5 mmol) Hydrazinmonohydrat wird 5 h refluxiert. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 9.91 g (61.11 mmol, 96 %)

gelber Feststoff - $\text{C}_9\text{H}_7\text{FN}_2$ - M: 162.16 - **¹H-NMR** (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ = 6.56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1 H, H-6), 7.09 (dd, $^3J_{\text{HF}} = 8.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2 H, H-2), 7.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1 H, H-7), 7.72 (dd, $^4J_{\text{HF}} = 5.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2 H, H-3) ppm. - **¹³C-NMR** (CDCl_3 , 50.32 MHz): δ = 102.5 (s, 1 C, C-6), 115.6 (d, $^2J = 21.7$ Hz, 2 C, C-2), 127.5 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 C, C-3), 128.5 (d, $^4J = 3.1$ Hz, 1 C, C-4), 132.7 (s, 1 C, C-7), 148.7 (s, 1 C, C-5), 162.6 (d, $^1J = 247.1$ Hz, 1 C, C-1) ppm - **GC** (60-280): 17.39 min. - **MS** m/z (%): 95 (10) $[M - \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2]^+$, 162 (100) $[M]^+$.



5.2.2.6 3-Phenylpyrazol (8)

Eine Lösung aus 8.12 g (46.34 mmol) 3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (**3**) und 12.0 ml (247.4 mmol) Hydrazinhydrat wird 7 h refluxiert. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt.

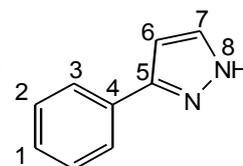
Ausbeute: 6.55 g (45.43 mmol, 98 %)

gelber Feststoff - C₉H₈N₂ - M: 144.17 - ¹H-NMR (CDCl₃, 200.13 MHz): δ = 6.63

(d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1 H, H-6), 7.32-7.48 (m, 3 H, H-1, H-2), 7.61 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1 H, H-7), 7.81 (dd, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2 H, H-3) ppm -

¹³C-NMR (CDCl₃, 50.33 MHz): δ = 102.5 (s, 1 C, C-6), 125.8 (s, 2 C, C-3),

127.9 (s, 1 C, C-1), 128.7 (s, 2 C, C-2), 132.1 (s, 1 C, C-4), 133.3 (s, 1 C, C-7), 148.9 (s, 1 C, C-5) ppm. - EA (%): ber.: C 74.98 , H 5.59 , N 19.43; gef.: C 74.68 , H 5.55 , N 19.65.



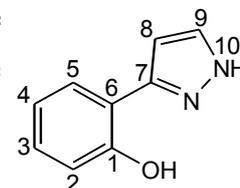
5.2.2.7 3-(2-Hydroxyphenyl)pyrazol (9o)

Eine Lösung aus 7.41 g (38.75 mmol) 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (**4o**) und 10.0 ml (206.2 mmol) Hydrazinmonohydrat in 100 ml EtOH wird für 18 h auf 95 °C erhitzt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 6.14 g (38.33 mmol, 99 %)

gelber Feststoff - C₉H₈N₂O - M: 160.17 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ =

6.73 (d, ³J_{HH} = 2.4 Hz, 1 H, H-8), 6.96 (ddd, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1 H, H-3), 7.07 (dd, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1 H, H-5), 7.26 (ddd, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 1 H, H-4), 7.60-7.66 (m, 2 H, H-2,



H-9), 10.6 (bs, 1 H, H-10) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.61 MHz): δ = 101.7 (s,

1 C, C-8), 116.7 (s, 1 C, C-6), 116.8 (s, 1 C, C-2), 119.5 (s, 1 C, C-4), 126.8 (s, 1 C, C-5), 129.1 (s, 1 C, C-3), 129.6 (s, 1 C, C-9), 151.2 (s, 1 C, C-7), 155.5 (s, 1 C, C-1) ppm. - GC (150-280): 5.31 min. - MS m/z (%): 93 (4) [M - C₃H₃N₂]⁺, 160 (100) [M]⁺.

5.2.2.8 Diphenyl-4-(pyrazol-3-yl)phenylphosphan (10p)

Eine Lösung aus 18.60 g (51.75 mmol) [4-(3-*N,N*-Dimethylaminoprop-2-en-1-onyl)phenyl]-diphenylphosphan (**41p**) und 10.0 ml (206.2 mmol) Hydrazinmonohydrat in 40.0 ml EtOH wird 9 h refluxiert. Nach der Zugabe von 10.5 ml (216.5 mmol) Hydrazinmonohydrat wird das Reaktionsgemisch für weitere 8 h unter Reflux gehalten. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 16.57 g (50.47 mmol, 98 %)

spektroskopische Daten siehe: **5.2.15.1.5**

5.2.3 Allylierung von Pyrazolen

Präparativer Hinweis: Bei der Zugabe von NaH tritt eine heftige Reaktion auf. Eine zu schnelle Zugabe kann infolge der starken Gasentwicklung zu einem unkontrollierten Entweichen des Gemisches aus dem Reaktionsgefäß führen.

5.2.3.1 1-Allyl-3-(2-bromphenyl)pyrazol (11o3) und 1-Allyl-5-(2-bromphenyl)pyrazol (11o5)

5.2.3.1.1 mittels NaH

Zu 11.63 g (52.14 mmol) 3-(2-Bromphenyl)pyrazol (**6o**) in 130 ml absolutiertem THF werden 2.92 g (121.67 mmol) NaH gegeben. Nach 4 min werden 18.0 ml (208.0 mmol) Allylbromid hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 16 h bei RT gerührt. Leichtflüchtige Bestandteile werden destillativ entfernt, bevor 100 ml H₂O und 100 ml Ether zugegeben werden und die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert wird. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 100 ml NaCl-Lösung (gesättigt) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 13.07 g (49.67 mmol, 95 %) **11o3** und **11o5**

Alternativ wurde die Menge von NaH, Allylbromid und THF verändert, eine größere Zeitspanne für die Deprotonierung des Pyrazols vor der Zugabe des Allylbromids gewählt, das Allylbromid zuge-

tropft, die Reaktion unter Eisbadkühlung durchgeführt und das NaH zum Gemisch der sonstigen Reaktanden gegeben.

11o3: farbloses Öl - C₁₂H₁₁BrN₂ - M: 263.13 - ¹H-NMR (CDCl₃,

400.13 MHz): δ = 4.80 (d, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 2 H, H-10), 7.20-7.32 (m,

2 H, H-12a, H-12b), 6.08 (ddt, ³J_{HH} = 5.9 Hz, ³J_{HH} = 10.4 Hz, ³J_{HH} =

16.9 Hz, 1 H, H-11), 6.76 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1 H, H-8), 7.16 (ddd, ⁴J_{HH} =

1.6 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1 H, H-4), 7.33 (ddd,

³J_{HH} = 0.8 Hz, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1 H, H-3), 7.44 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1 H, H-9), 7.64 (d, ³J_{HH} =

8.0 Hz, 1 H, H-5), 7.71 (dd, ³J_{HH} = 1.5 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1 H, H-2) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃,

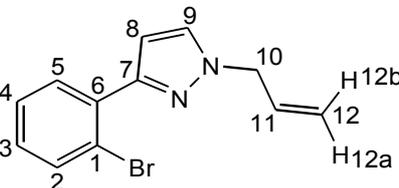
100.61 MHz): δ = 54.7 (s, 1 C, C-10), 107.0 (s, 1 C, C-8), 118.6 (s, 1 C, C-12), 122.0 (s, 1 C, C-1),

127.3 (s, 1 C, C-3), 128.9 (s, 1 C, C-4), 129.1 (s, 1 C, C-5), 131.1 (s, 1 C, C-2), 132.8 (s, 1 C, C-9),

133.4 (s, 1 C, C-11), 134.6 (s, 1 C, C-6), 150.5 (s, 1 C, C-7) ppm. - **GC** (150-280): 5.59 min. - **MS**

m/z (%): 155 (7) [M - C₃H₂N₂-Allyl]⁺, 183 (6) [M - Br]⁺, 261 (52) [M(⁷⁹Br) - H]⁺, 262 (48) [M(⁷⁹Br)]⁺,

263 (100) [M(⁷⁹Br) + H]⁺, 264 (51) [M(⁸¹Br)]⁺, 265 (29) [M(⁸¹Br) + H]⁺.



11o5: farbloses Öl - C₁₂H₁₁BrN₂ - M: 263.13 - ¹H-NMR (CDCl₃,

400.13 MHz): δ = 4.57 (d, ³J_{HH} = 4.7 Hz, 1 H, H-10), 4.95 (dd, ²J_{HH} =

1.3 Hz, ³J_{HH} = 17.1 Hz, 1 H, H-12a), 5.10 (dd, ²J_{HH} = 1.1 Hz, ³J_{HH} =

10.3 Hz, 1 H, H-12b), 5.89 (m, 1 H, H-11), 6.28 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H,

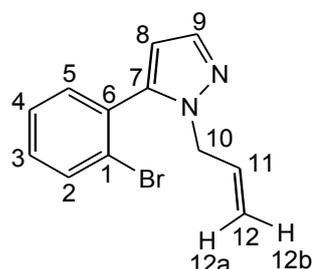
H-8), 7.25-7.37 (m, 3 H, H-3, H-4, H-5), 7.59 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H-9),

7.67 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1 H, H-2) ppm - **GC** (150-280): 4.33 min. - **MS** m/z

(%): 155 (10) [M - C₃H₂N₂-Allyl]⁺, 183 (19) [M - Br]⁺, 235 (8) [M(⁷⁹Br) - CH=CH₂]⁺, 237 (9) [M(⁸¹Br) -

CH=CH₂]⁺, 261 (91) [M(⁷⁹Br) - H]⁺, 262 (55) [M(⁷⁹Br)]⁺, 263 (100) [M(⁷⁹Br) + H]⁺, 264 (58) [M(⁸¹Br)]⁺,

265 (12) [M(⁸¹Br) + H]⁺.



5.2.3.1.2 mittels NaOH

Zu 0.93 g (4.17 mmol) **6o** werden 6.5 ml CH₂Cl₂, 0.54 g (1.68 mmol) Tetrabutylammoniumbromid, 4.4 ml NaOH-Lösung (50 %) und 1.45 ml (16.76 mmol) Allylbromid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei RT gerührt.

Alternativ wurden die Reaktanden unter Eisbadkühlung vermischt und nachfolgend auf 80 °C erhitzt.

5.2.3.1.3 mittels Diisopropylamin

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird 3-(2-Bromphenyl)pyrazol (**6o**) nur partiell allyliert.

Zum Gemisch aus 0.52 g (2.33 mmol) **6o** und 0.32 ml (2.26 mmol) Diisopropylamin in 1.5 ml absolutem THF wird 0.39 ml (4.51 mmol) Allylbromid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei RT gerührt.

5.2.3.2 1-Allyl-3-(3-bromphenyl)pyrazol (**11m3**) und 1-Allyl-5-(3-bromphenyl)pyrazol (**11m5**)

Zu einer Suspension von 0.31 g (12.92 mmol) NaH in 20.0 ml absolutem THF werden innerhalb von 3 min 0.80 g (3.59 mmol) 3-(3-Bromphenyl)pyrazol (**6m**) gegeben. Nach 16 h wird das inzwischen tief braune Reaktionsgemisch mit 2.0 ml (23.11 mmol) Allylbromid versetzt. Hierbei entsteht ein Feststoff und das Gemisch hellt sich auf. Nun werden 20 ml Ether und 10 ml H₂O hinzugefügt und die wässrige Phase dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden mit MgSO₄ getrocknet und die leichtflüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt, wobei 0.64 g Isomergemisch erhalten werden. **11m3** wird säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Lösungsmittelgemisch von CHCl₃ und Pentan im Verhältnis 10:1 isoliert.

Ausbeute: 0.43 g (1.63 mmol, 45 %) **11m3**

Alternativ wurde die Menge an NaH, Allylbromid und THF verändert, eine geringere Zeitspanne für die Deprotonierung des Pyrazols vor der Zugabe des Allylbromids gewählt und das Reaktionsgemisch auf 80 °C erhitzt.

11m3: farbloses Öl - C₁₂H₁₁BrN₂ - M: 263.13 - **¹H-NMR** (CDCl₃,

400.13 MHz): δ = 4.79 (d, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 2 H, H-10), 5.24 (dd, ²J_{HH}

= 1.2 Hz, ³J_{HH} = 17.1 Hz, 1 H, H-12_a), 5.29 (dd, ²J_{HH} = 1.2 Hz, ³J_{HH}

= 10.2 Hz, 1 H, H-12_b), 6.03 (ddt, ³J_{HH} = 6.0 Hz, ³J_{HH} = 10.3 Hz,

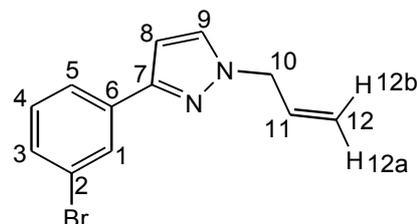
³J_{HH} = 17.0 Hz, 1 H, H-11), 6.55 (d, ³J_{HH} = 2.3 Hz, 1 H, H-8),

7.22-7.27 (m, 1 H, H-4), 7.41 (ddd, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz,

⁵J_{HH} = 8.0 Hz, 1 H, H-5), 7.42 (d, ³J_{HH} = 2.4 Hz, 1 H, H-9), 7.71 (ddd, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz,

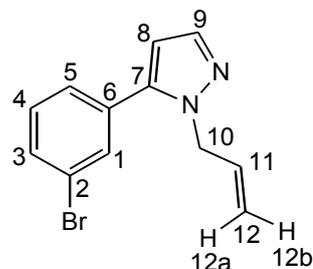
³J_{HH} = 7.8 Hz, 1 H, H-3), 7.97 (dd, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, H-1) ppm. - **¹³C-NMR** (CDCl₃,

150.90 MHz): δ = 54.9 (s, 1 C, C-10), 103.3 (s, 1 C, C-8), 118.8 (s, 1 C, C-12), 122.8 (s, 1 C, C-4),



124.1 (s, 1 C, C-2), 128.5 (s, 1 C, C-5), 130.1 (s, 1 C, C-9), 130.4 (s, 1 C, C-3), 130.5 (s, 1 C, C-1), 132.7 (s, 1 C, C-11), 135.5 (s, 1 C, C-6), 150.0 (s, 1 C, C-7) ppm. - **GC** (150-280 °C): 6.13 min. - **MS** m/z (%): 155 (10) [M - C₃H₂N₂-Allyl]⁺, 183 (5) [M - Br]⁺, 235 (8) [M(⁷⁹Br) - CH=CH₂]⁺, 237 (8) [M(⁸¹Br) - CH=CH₂]⁺, 261 (77) [M(⁷⁹Br) - H]⁺, 262 (49) [M(⁷⁹Br)]⁺, 263 (100) [M(⁷⁹Br) + H]⁺, 264 (54) [M(⁸¹Br)]⁺, 265 (10) [M(⁸¹Br) + H]⁺.

11m5: farbloses Öl - C₁₂H₁₁BrN₂ - M: 263.13 - **¹H-NMR** (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 4.58 (d, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 2 H, H-10), 4.96 (dd, ²J_{HH} = 1.3 Hz, ³J_{HH} = 17.1 Hz, 1 H, H-12a), 5.12 (dd, ²J_{HH} = 1.3 Hz, ³J_{HH} = 10.3 Hz, 1 H, H-12b), 5.90 (m, 1 H, H-11), 6.30 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H-8), 7.28-7.38 (m, 3 H, H-1, H-3, H-4), 7.60 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H-9), 7.68 (d, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 1 H, H-5) ppm. - **GC** (150-280 °C): 4.79 min. - **MS**



m/z (%): 155 (13) [M - C₃H₂N₂-Allyl]⁺, 183 (6) [M - Br]⁺, 235 (16) [M(⁷⁹Br) - CH=CH₂]⁺, 237 (8) [M(⁸¹Br) - CH=CH₂]⁺, 261 (83) [M(⁷⁹Br) - H]⁺, 262 (44) [M(⁷⁹Br)]⁺, 263 (100) [M(⁷⁹Br) + H]⁺, 264 (48) [M(⁸¹Br)]⁺, 265 (6) [M(⁸¹Br) + H]⁺.

5.2.3.3 1-Allyl-3-(4-bromophenyl)pyrazol (**11p3**) und 1-Allyl-5-(4-bromophenyl)pyrazol (**11p5**)

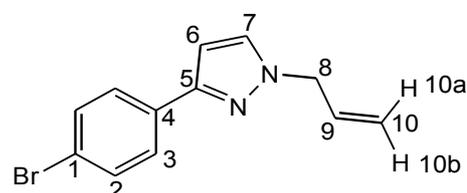
5.2.3.3.1 mittels NaH

Zu 10.31 g (46.22 mmol) 3-(4-Bromphenyl)pyrazol (**6p**) in 100 ml absolutiertem THF werden 2.65 g (110.4 mmol) NaH und 15.2 ml (175.6 mmol) Allylbromid gegeben. Nach 12 h bei RT werden die leichtflüchtigen Bestandteile destillativ entfernt, 100 ml Ether und 100 ml H₂O zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 70 ml NaCl-Lösung (gesättigt) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und die leichtflüchtigen Bestandteile mit dem Rotationsverdampfer entfernt, wobei ein Gemisch aus **11p3** und **11p5** erhalten wird.

Ausbeute: 11.68 g (44.39 mmol, 96 %) **11p3** und **11p5**

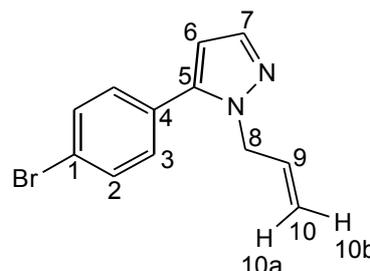
Alternativ wurde die Menge an NaH, Allylbromid und THF verändert, die Reaktion in einem Eis/NaCl-Bad durchgeführt und das Allylbromid zugetropft.

11p3: farbloses Öl - C₁₂H₁₁BrN₂ - M: 263.14 - **¹H-NMR** (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 4.79 (d, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2 H, H-8), 5.25 (dd, ³J_{HH} = 1.3 Hz, ³J_{HH} = 17.1 Hz, 1 H, H-10a), 5.29 (dd, ³J_{HH} =



1.2 Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, 1 H, H-10_b), 6.07 (ddt, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz, 1 H, H-9), 6.55 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 1 H, H-6), 7.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1 H, H-7), 7.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 2 H, H-3), 7.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 2 H, H-2) ppm. - **GC** (150-280 °C): 5.98 min. - **MS** m/z (%): 155 (4) [M - C₃H₂N₂-Allyl]⁺, 183 (5) [M - Br]⁺, 235 (2) [M(⁷⁹Br) - CH=CH₂]⁺, 237 (2) [M(⁸¹Br) - CH=CH₂]⁺, 261 (58) [M(⁷⁹Br) - H]⁺, 262 (44) [M(⁷⁹Br)]⁺, 263 (100) [M(⁷⁹Br) + H]⁺, 264 (69) [M(⁸¹Br)]⁺, 265 (23) [M(⁸¹Br) + H]⁺.

11p5: farbloses Öl - C₁₂H₁₁BrN₂ - M: 263.14 - **¹H-NMR** (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 4.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2 H, H-8), 5.01 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17.2$ Hz, 1 H, H-10a), 5.26 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, 1 H, H-10b), 6.03 (m, 1 H, H-9), 6.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, H-9), 7.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2 H, H-3), 7.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 1 H, H-7), 7.58 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2 H, H-2) ppm. - **GC** (150-280):



4.76 min. - **MS** m/z (%): 155 (10) [M - C₃H₂N₂-Allyl]⁺, 183 (5) [M - Br]⁺, 235 (9) [M(⁷⁹Br) - CH=CH₂]⁺, 237 (10) [M(⁸¹Br) - CH=CH₂]⁺, 261 (79) [M(⁷⁹Br) - H]⁺, 262 (50) [M(⁷⁹Br)]⁺, 263 (100) [M(⁷⁹Br) + H]⁺, 264 (58) [M(⁸¹Br)]⁺, 265 (11) [M(⁸¹Br) + H]⁺.

5.2.3.3.2 mittels Isopropylmagnesiumchlorid

Unter den aufgeführten Reaktionsbedingungen werden **11p3** noch **11p5** nicht erhalten.

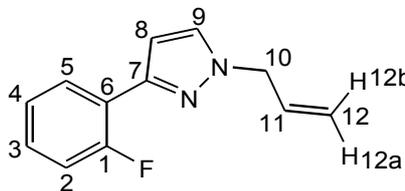
Zu 1.02 g (4.57 mmol) 3-(4-Bromphenyl)pyrazol (**6p**) in 10.0 ml absolutiertem THF werden 1.92 g (18.67 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid gegeben und 18 h bei RT gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch verfestigt. Durch die Zugabe von 10.0 ml THF und 1.60 ml (18.49 mmol) Allylbromid kommt es innerhalb von 15 min zur Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches. Nach 5 h werden leichtflüchtigen Bestandteile mit dem Rotationsverdampfer entfernt.

5.2.3.4 1-Allyl-3-(2-fluorphenyl)pyrazol (**12o3**) und 1-Allyl-5-(2-fluorphenyl)pyrazol (**12o5**)

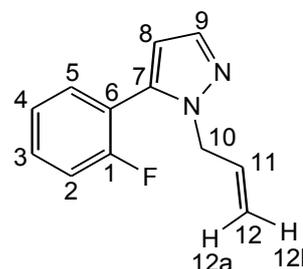
Zu 2.95 g (18.19 mmol) 3-(2-Fluorphenyl)pyrazol (**7o**) in 20.0 ml absolutiertem THF werden unter Wasserbadkühlung 0.90 g (37.50 mmol) NaH und 6.3 ml (72.80 mmol) Allylbromid gegeben. Nach 22 h bei RT werden die leichtflüchtigen Bestandteile im ÖPV entfernt, 40 ml Ether und 30 ml H₂O hinzugefügt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 30 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem

Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

12o3: farbloses Öl - C₁₂H₁₁FN₂ - M: 202.23 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 4.80 (d, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2 H, H-10), 5.20-5.30 (m, 2 H, H-12a, H-12b), 6.07 (ddt, ³J_{HH} = 5.9 Hz, ³J_{HH} = 10.4 Hz, ³J_{HH} = 16.9 Hz, 1 H, H-11), 6.76 (d, ³J_{HH} = 2.3 Hz, 1 H, H-8), 7.10-7.24 (m, 2 H, H-2, H-4), 7.23-7.30 (m, 1 H, H-3), 7.44 (d, ³J_{HH} = 2.3 Hz, 1 H, H-9), 8.06 (dd, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1 H, H-5) ppm.



12o5: farbloses Öl - C₁₂H₁₁FN₂ - M: 202.23 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 4.70 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2 H, H-10), 5.01 (dd, ²J_{HH} = 1.2 Hz, ³J_{HH} = 17.1 Hz, 1 H, H-12a), 5.15 (dd, ²J_{HH} = 1.1 Hz, ³J_{HH} = 10.3 Hz, 1 H, H-12b), 5.95 (m, 1 H, H-11), 6.36 (d, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, H-8), 7.1-7.28 (m, 4 H, H-2, H-3, H-4, H-5), 7.63 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H-9) ppm.



5.2.3.5 1-Allyl-3-(2-hydroxyphenyl)pyrazol (13o3) und 1-Allyl-5-(2-hydroxyphenyl)pyrazol (13o5)

5.2.3.5.1 mittels NaH

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird das 3-(2-Hydroxyphenyl)pyrazol (**9o**) zweifach allyliert. Zur Lösung von 3.80 g (23.72 mmol) **9o** in 40.0 ml absolutiertem THF werden 1.10 g (45.83 mmol) NaH und 7.0 ml (80.89 mmol) Allylbromid gegeben. Nach 22 h bei RT werden 50 ml Ether und 50 ml H₂O zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden zweimal mit je 60 ml NaCl-Lösung (gesättigt) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Ausbeute: 4.31 g (21.52 mmol, 91 %) Isomerengemisch

5.2.3.5.2 mittels NaOH

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird das 3-(2-Hydroxyphenyl)pyrazol (**9o**) zweifach allyliert.

Zu der Lösung von 0.90 g (5.62 mmol) **9o** in 9.0 ml CH₂Cl₂ werden 6.0 ml NaOH-Lösung (50 %) gegeben. Nach 2 min werden 2.0 ml (23.11 mmol) Allylbromid und nach weiteren 2 min 0.60 g (1.86 mmol) Tetrabutylammoniumbromid hinzugefügt.

5.2.3.5.3 mittels Isopropylmagnesiumchlorid

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird 3-(2-Hydroxyphenyl)pyrazol (**9o**) zurückgewonnen.

Zu 1.38 g (13.42 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid in 20.0 ml absolutem THF werden 1.01 g (6.31 mmol) **9o** und nach 18 h bei RT 3.0 ml (34.67 mmol) Allylbromid gegeben. Nach 7 h unter reflux werden 50 ml Ether und 100 ml H₂O hinzugefügt. Der auftretende Niederschlag wird durch 2 ml Salzsäure (rauchend) wieder gelöst. Es folgen drei Extraktionen der wässrigen Phase mit je 50 ml Ether. Die vereinigten organischen Auszüge werden zweimal mit je 50 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Alternativ wurde die Reaktion auch bei RT durchgeführt.

5.2.4 Darstellung von 1-Phenylpyrazolen durch Umsetzung mit Phenylhydrazin

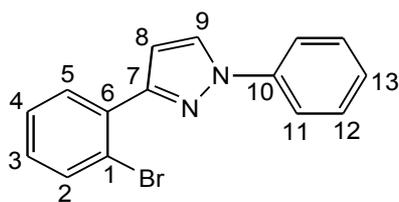
5.2.4.1 3-(2-Bromphenyl)-1-phenylpyrazol (**14o3**) und 5-(2-Bromphenyl)-1-phenylpyrazol (**14o5**)

Eine Lösung aus 3.07 g (12.08 mmol) 1-(2-Bromphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (**1o**), 1.19 ml (12.09 mmol) Phenylhydrazin und 20 ml Essigsäure in 100 ml Ethanol wird unter ÖPV gesetzt, wobei ein gelber Feststoff erhalten wird. Nachdem das Reaktionsprodukt in Ether aufgenommen wurde, werden leichtflüchtige Bestandteile mit dem Rotationsverdampfer entfernt und die erhaltenen Kristalle mit Essigsäure gewaschen.

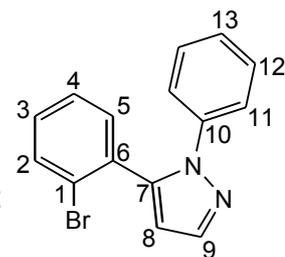
Ausbeute: 0.83 g (2.77 mmol, 23 %) **14p5**

Alternative Versuche mit höheren Konzentrationen der Reaktanden oder höheren Reaktionstemperaturen resultieren in einem Gemisch aus **14o3** und **14o5**.

14o3: farbloses Öl - C₁₅H₁₁BrN₂ - M: 299.17 - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.30-7.44 (m, 7 H, H-3, H-4, H-5, H-8, H-12, H-13), 7.68-7.74 (m, 4 H, H-2, H-9, H-11) ppm. - GC (150-280): 9.66 min. - MS m/z (%): 77 (21) [Ph]⁺, 219 (48) [M - Br]⁺, 297 (17) [M(⁷⁹Br) - H]⁺, 298 (100) [M(⁷⁹Br)]⁺, 299 (34) [M(⁸¹Br) - H]⁺, 300 (100) [M(⁸¹Br)]⁺, 301 (15) [M(⁸¹Br) + H]⁺.



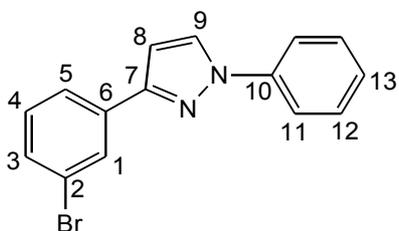
14o5: farblose Kristalle - C₁₅H₁₁BrN₂ - M: 299.17 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 6.54 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H-8), 7.22-7.34 (m, 8 H, H-3, H-4, H-5, H-11, H-12, H-13), 7.61 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1 H, H-2), 7.79 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H-9) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.61 MHz): δ = 109.3 (s, 1 C, C-8), 124.1 (s, 2 C, C-11), 124.2 (s, 1 C, C-1), 127.1 (s, 1 C, C-13), 127.2 (s, 1 C, C-5), 128.7 (s, 1 C, C-12), 130.3 (s, 1 C, C-3), 132.3 (s, 1 C, C-4), 132.7 (s, 1 C, C-6), 133.2 (s, 1 C, C-2), 139.9 (s, 1 C, C-9), 140.1 (s, 1 C, C-10), 141.3 (s, 1 C, C-7) ppm. - GC (150-280): 7.48 min. - MS m/z (%): 77 (5) [Ph]⁺, 219 (100) [M - Br]⁺, 297 (15) [M(⁷⁹Br) - H]⁺, 298 (17) [M(⁷⁹Br)]⁺, 299 (19) [M(⁸¹Br) - H]⁺, 300 (13) [M(⁸¹Br)]⁺.



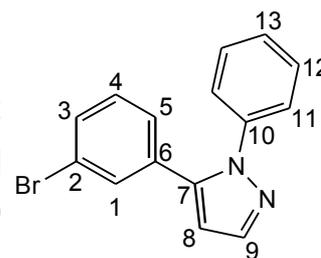
5.2.4.2 3-(3-Bromphenyl)-1-phenylpyrazol (14m3) und 5-(3-Bromphenyl)-1-phenylpyrazol (14m5)

Ein Gemisch aus 4.99 g (19.64 mmol) 1-(3-Bromphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (**1m**) und 2.90 ml (30.49 mmol) Phenylhydrazin in 35.0 ml Ethanol wird für 24 h bei RT gerührt. Es werden 0.35 ml Salzsäure (rauchend) zugegeben.

14m3: gelber Feststoff - C₁₅H₁₁BrN₂ - M: 299.17 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 6.78 (d, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 1 H, H-8), 7.25-7.53 (m, 7 H, H-1, H-3, H-4, H-12, H-13), 7.79 (dd, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2 H, H-11), 7.86 (m, 1 H, H-5), 8.0 (d, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 1 H, H-9) ppm. - GC (150-280): 10.22 min. - MS m/z (%): 77 (29) [Ph]⁺, 219 (12) [M - Br]⁺, 297 (32) [M(⁷⁹Br) - H]⁺, 298 (93) [M(⁷⁹Br)]⁺, 299 (58) [M(⁸¹Br) - H]⁺, 300 (100) [M(⁸¹Br)]⁺, 301 (16) [M(⁸¹Br) + H]⁺.



14m5: gelber Feststoff - C₁₅H₁₁BrN₂ - M: 299.17 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 6.55 (d, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 1 H, H-8), 7.25-7.53 (m, 8 H, H-1, H-3, H-4, H-11, H-12, H-13), 7.76 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H-9), 8.12 (m, 1 H, H-5) ppm. - **GC** (150-280): 7.92 min. - **MS** m/z (%): 77 (15) [Ph]⁺, 219 (14) [M - Br]⁺, 297 (43) [M(⁷⁹Br) - H]⁺, 298 (95) [M(⁷⁹Br)]⁺, 299 (83) [M(⁸¹Br) - H]⁺, 300 (100) [M(⁸¹Br)]⁺, 301 (34) [M(⁸¹Br) + H]⁺.

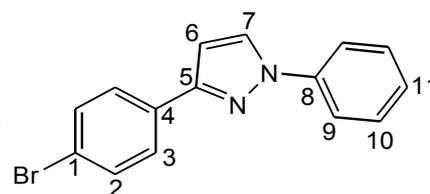


5.2.4.3 3-(4-Bromphenyl)-1-phenylpyrazol (14p3) und 5-(4-Bromphenyl)-1-phenylpyrazol (14p5)

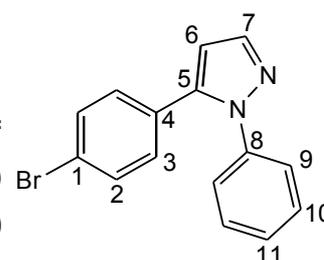
Ein Gemisch aus 0.30 g (1.18 mmol) 1-(4-Bromphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (**1p**) und 1.0 ml (10.16 mmol) Phenylhydrazin wird 9 h bei 140 °C gerührt.

Es wird ein Gemisch der beiden Regioisomere im Verhältnis 5:6 erhalten.

14p3: farbloses Öl - C₁₅H₁₁BrN₂ - M: 299.17 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 6.75 (d, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 1 H, H-6), 7.26-7.55 (m, 7 H, H-2, H-3, H-10, H-11), 7.74-7.82 (m, 2 H, H-9), 7.96 (d, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 1 H, H-7) ppm. **GC** (150-280): 10.10 min. - **MS** m/z (%): 77 (23) [Ph]⁺, 219 (10) [M - Br]⁺, 297 (29) [M(⁷⁹Br) - H]⁺, 298 (96) [M(⁷⁹Br)]⁺, 299 (58) [M(⁸¹Br) - H]⁺, 300 (100) [M(⁸¹Br)]⁺, 301 (18) [M(⁸¹Br) + H]⁺.



14p5: farbloses Öl - C₁₅H₁₁BrN₂ - M: 299.17 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 6.51 (d, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 1 H, H-6), 7.10 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2 H, H-3), 7.26-7.55 (m, 7 H, H-2, H-9, H-10, H-11), 7.73 (d, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 1 H, H-7) ppm. - **GC** (150-280): 7.95 min. - **MS** m/z (%): 77 (16) [Ph]⁺, 219 (10) [M - Br]⁺, 298 (87) [M(⁷⁹Br)]⁺, 299 (66) [M(⁸¹Br) - H]⁺, 300 (100) [M(⁸¹Br)]⁺, 301 (22) [M(⁸¹Br) + H]⁺.



5.2.4.4 3-(2-Hydroxyphenyl)-1-phenylpyrazol (15o3) und 5-(2-Hydroxyphenyl)-1-phenylpyrazol (15o5)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird weder **15o3** noch **15o5** erhalten.

Eine Lösung aus 1.91 g (9.99 mmol) 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-(dimethylamino)prop-2-enon (**4o**) und 1.10 ml (11.18 mmol) Phenylhydrazin in 25 ml Ethanol wird 2 h bei RT gerührt. Es werden unter Eisbadkühlung 15 ml Salzsäure (konzentriert) zugegeben. Nach weiteren 24 h werden 120 ml CH₂Cl₂, 50 ml NaCl-Lösung (gesättigt) und 30 ml Wasser gegeben. Die wässrige Phase wird fünfmal mit je 50 ml NaCl-Lösung (gesättigt) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

5.2.5 Phosphor-Aryl-Kupplungen mit Grignardreagenzien

Zu den Magnesiumspänen nach Grignard und einer geringen Menge Iod in absolutiertem THF wird eine äquimolare Menge an Bromaryl gegeben. Die Zugabe des Bromaryls erfolgt bis zum Starten der Metallierungsreaktion unverdünnt, wobei das Reaktionsgemisch mittels des Heißluftföns erhitzt wird. Nach dem Start wird eine THF-Lösung des Bromaryls zugetropft.

Alternativ wurde eine Überschuss an mechanisch aktiviertem Mg oder die vollständige Menge an Bromaryl unverdünnt. Konnte die Reaktion nicht gestartet werden, so wurde das Bromaryl vollständig zugegeben und anschließend refluxiert.

5.2.5.1 *Tris[2-(2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenyl]phosphan (16o)*

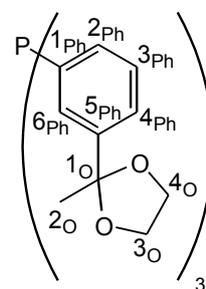
Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **16o** nicht erhalten.

Zu 0.60 g (24.7 mmol) Magnesiumspänen nach Grignard und einer geringen Menge Iod in 25.0 ml absolutiertem THF werden tropfenweise 5.12 g (21.06 mmol) 2-(2-Bromphenyl)-2-methyl-1,3-dioxolan gegeben und nach beendeter Zugabe 10 min refluxiert. Unter Eisbadkühlung werden 0.56 ml (6.42 mmol) Phosphortrichlorid in 2.0 ml absolutiertem THF zugetropft und das Reaktionsgemisch weitere 4 h refluxiert. Nach der Zugabe von 25 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung und 10 ml Toluol wird die wässrige Phase dreimal mit je 10 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 25 ml Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

5.2.5.2 Tris[3-(2-methyl-1,3-dioxalan-2-yl)phenyl]phosphan (16m)

Zu 0.60 g (24.68 mmol) Magnesiumspänen nach Grignard und einer geringen Menge Iod in 25.0 ml absolutiertem THF werden 5.80 g (23.86 mmol) 2-(3-Bromphenyl)-2-methyl-1,3-dioxalan gegeben. Die Metallierung startet verzögert, setzt nach ihrem Start das vorhandene Mg schnell um. Nach der Metallierung werden unter Eisbadkühlung 0.40 ml (4.59 mmol) PCl_3 zugegeben, 20 h bei RT gerührt und 50 ml NH_4Cl -Lösung (gesättigt), 50 ml Toluol und 50 ml H_2O hinzugefügt. Die organische Phase wird zweimal mit je 50 ml NaCl -Lösung (gesättigt) gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

farbloses Öl - $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{P}$ - M: 520.55 - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz): $\delta = 1.61$ (s, 9 H, H- 2_{O}), 3.68-3.74 + 3.96-4.02 (m, 12 H, H- 3_{O} , H- 4_{O}), 7.12-7.36 (m, 9 H, H- 2_{Ph} , H- 3_{Ph} , H- 4_{Ph}), 7.42-7.52 (m, 3 H, H- 6_{Ph}) ppm. - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 161.98 MHz): $\delta = -2.8$ (s) ppm.



5.2.6 Darstellung von trimethylsilylierten Phosphanen

5.2.6.1 Diphenyltrimethylsilylphosphan (19) und Trimethylsilylbenzol (20)

Zur Lösung von 574 g (2188 mmol) Triphenylphosphan in 1200 ml THF werden unter Wasserbadkühlung 30.40 g (4380 mmol) Lithiumgranalien gegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch rot färbt. Durch die gelegentliche Zugabe von Eis zum Wasserbad wird die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen 30 und 50 °C gehalten. Nach 24 h werden unter Eisbadkühlung 580 ml (4670 mmol) Chlortrimethylsilan zugegeben, wobei das Reaktionsgemisch seine tiefrote Farbe verliert. Der gebildete Feststoff wird abgetrennt. Die Aufreinigung erfolgt destillativ, wobei **20** und **19** erhalten werden.

Ausbeute: 482.0 g (1865 mmol, 85.2 %) **19**

158.5 g (1054 mmol, 48.2 %) **20**

Präparative Hinweise:

Im Verlaufe der Reaktion kann sich die Lithiumoberfläche weiß verfärben, was jedoch keine Passivierung der Lithiumoberfläche darstellt. Wird jedoch eine Schwärzung der Oberfläche beobachtet,

so ist von einer stark verminderten Reaktivität des Lithiums auszugehen.

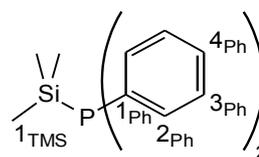
Die Reaktion darf nicht zu stark gekühlt werden, da ansonsten die Reaktionsgeschwindigkeit stark verringert wird.

Solange noch THF im Reaktionsprodukt vorhanden ist schäumt das Reaktionsprodukt bei der Destillation stark, wobei der langsame Temperatenausgleich im 2 l Kolben eine Regulation erschwert. Eine bessere Kontrolle erlaubt die Arbeit bei konstanter Temperatur unter Veränderung des Drucks.

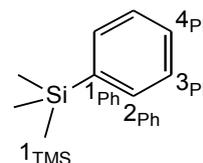
Die Reste an Lithiumchlorid enthalten auch nach mehrmaligen Waschen mit absolutiertem THF noch Reste an Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**), das stark exotherm mit H₂O reagiert.

farblose Flüssigkeit - C₁₅H₁₉PSi - M: 258.37 – **Sdp.**: 122-126 °C (0.6 Torr) -

¹³C-NMR (CDCl₃, 150.90 MHz): δ = -1.2 (s, 3 C, C-1_{TMS}), 127.4 (s, 2 C, C-4_{Ph}), 128.3 (d, ³J_{CP} = 6.7 Hz, 4 C, C-3_{Ph}), 133.7 (d, ²J_{CP} = 16.9 Hz, 4 C, C-2_{Ph}), 135.8 (d, ¹J_{CP} = 14.7 Hz, 2 C, C-1_{Ph}) ppm. - ³¹P-NMR (CDCl₃, 161.98 MHz): δ = -54.6 (s) ppm.



farblose Flüssigkeit - C₉H₁₄Si - M: 150.29 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 0.31 (s, 9 H, H-1_{TMS}), 7.37-7.41 (m, 3 H, H-2_{Ph}, H-4_{Ph}), 7.55-7.58 (m, 2 H, H-3_{Ph}) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.61 MHz): δ = -1.2 (s, 3 C, C-1_{TMS}), 129.7 (s, 2 C, C-3_{Ph}), 128.8 (s, 1 C, C-4_{Ph}), 133.3 (s, 2 C, C-2_{Ph}), 104.5 (s, 1 C, C-1_{Ph}) ppm.



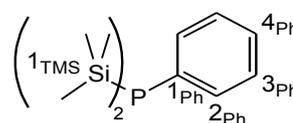
5.2.6.2 Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**21**)

5.2.6.2.1 Dichlorphenylphosphan mit Lithium

Zur Lösung von 50.60 ml (372.9 mmol) Dichlorphenylphosphan in 550 ml absolutiertem THF werden 10.370 g (1494 mmol) Lithiumgranalien gegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch bis zur Siedetemperatur erhitzt wurde, wird es durch die Reaktionswärme am Refluxieren gehalten und färbt sich tiefrot. 20 h später werden unter Entfärbung des Reaktionsgemisches 190 ml (1497 mmol) Chlortrimethylsilan hinzugefügt, weitere 20 h bei RT gerührt und **21** destillativ isoliert. Ausbeute: 38.18 g (150.04 mmol, 40.3 %)

farbloses Öl - C₁₂H₂₃PSi₂ - M: 254.46 - **Sdp.**: 100 °C (0.4 Torr) - ¹H-NMR

(CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 0.29 (d, ³J_{HP} = 5.1 Hz, 18 H, H-1_{TMS}), 7.22-7.28



(m, 3 H, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}), 7.46-7.52 (m, 2 H, H-2_{Ph}) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.32 MHz): δ = 1.1 (d, ²J = 13.0 Hz, 6 C, C-1_{TMS}), 127.4 (d, ¹J = 90.3 Hz, 1 C, C-1_{Ph}), 128.0 (d, ³J = 7.4 Hz, 2 C, C-3_{Ph}), 133.5 (d, 1 C, C-4_{Ph}), 136.7 (d, ²J = 15.2 Hz, 2 C, C-2_{Ph}) ppm - ³¹P-NMR (CDCl₃, 161.98 MHz): δ = 134,9 ppm.

5.2.6.2.2 Dichlorphenylphosphan mit LiAlH₄

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **21** nicht erhalten.

Zur Suspension von 1.54 g (40.58 mmol) LiAlH₄ in 50 ml absolutiertem Ether werden 7.6 ml (56.01 mmol) Dichlorphenylphosphan innerhalb von 100 min zugetropft. 25 min nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 15 min refluxiert und nach 15 min bei RT unter Eisbadkühlung mit 18.0 ml (141.8 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt. Nach 16 h bei RT wird der Feststoff abgetrennt und die leichtflüchtigen Bestandteile destillativ entfernt.

5.2.6.2.3 Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) mit Lithium

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird ein Gemisch aus **19** und **21** erhalten.

Zur Lösung von 8.90 ml (33.4 mmol) **19** in 20 ml THF werden 0.460 g (66.27 mmol) Lithiumgranalien gegeben und 17 h refluxiert. Bei der Zugabe der 13.0 ml (102.4 mmol) Chlortrimethylsilan entsteht eine weißer Feststoff der vor der destillativen Entfernung der leichtflüchtigen Bestandteile abgetrennt wird.

5.2.6.3 *Tris(trimethylsilyl)phosphan (22)*

5.2.6.3.1 PCI₃ und Mg

Unter den aufgeführten Reaktionsbedingungen **22** nicht erhalten.

Zu 12.15 g (499.8 mmol) Magnesiumspänen nach Grignard in 100 ml absolutiertem NMP wird bei 70 °C innerhalb von 50 min ein Gemisch von 64.0 ml (504.3 mmol) Chlortrimethylsilan und 0.52 ml (10.14 mmol) Brom gegeben. Zu Beginn der Zugabe wird das Reaktionsgemisch nicht mehr erhitzt und die Temperatur durch die freigesetzte Reaktionswärme aufrecht erhalten. Nach beendeter

Zugabe wird für 40 min auf 80 °C erhitzt und 13.9 ml (159.31 mmol) PCl_3 werden innerhalb von 60 min zugegeben, wobei sich die rote Reaktionslösung kurzzeitig entfärbt. Nach 38 h wird der entstandene Feststoff abgetrennt und leichtflüchtige Bestandteile werden destillativ abgetrennt.

Präparativer Hinweis: Hochvakuumfett wird durch das Reaktionsgemisch auf Dauer angegriffen und die Schliffe können undicht werden.

5.2.6.3.2 PBr_3 und Lithium

Unter den aufgeführten Reaktionsbedingungen **22** nicht erhalten.

Zu 1.900 g (273.7 mmol) Lithiumgranalien in 150 ml absolutiertem THF werden unter Eisbadkühlung 8.5 ml (90.44 mmol) PBr_3 gegeben. Nach der Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 5 h auf 70 °C erhitzt. Während zuvor nur die Oberfläche der Lithiumgranalien intensiv rot gefärbt war, breitete sich diese Farbe beim Erhitzen schnell auf die Reaktionslösung aus. 19 h bei RT später werden weitere 1.920 g (276.6 mmol) Lithiumgranalien zugegeben und für 3 h auf 70 °C erhitzt. Da das Reaktionsgemisch sehr viskos wird, werden 100 ml absolutiertes THF hinzugefügt. Nachdem die Suspension 19 h bei RT gerührt wurde, werden unter Eisbadkühlung 75.0 ml (591 mmol) Chlortrimethylsilan in einer Geschwindigkeit von 2-3 Tropfen pro Sekunde zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 5 h bei 70 °C und 20 h bei RT intensiv gerührt, bevor die restlichen 75.0 ml (591 mmol) Chlortrimethylsilan zugegeben werden. Nach 22 h bei RT wird der Feststoff abgetrennt und die leichtflüchtigen Bestandteile werden destillativ entfernt.

5.2.6.3.3 *P,P*-Dichlorpiperidinophosphan und Lithium

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird nur eine minimale Menge **22** gebildet, die nicht isoliert werden konnte.

Zu dem refluxierenden Gemisch aus 4.850 g (698.75 mmol) Lithiumgranalien, 150 ml absolutiertes THF und 51.3 ml (404.2 mmol) Chlortrimethylsilan werden 17.65 g (94.88 mmol) *P,P*-Dichlor-piperidinophosphan in 60.0 ml absolutiertem THF gegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch beim Start der Zugabe gelb färbt. Nach dem Ende der Zugabe wird das Reaktionsgemisch 1 h refluxiert und 8 d bei RT gerührt, wobei es sich zunächst dunkelbraun färbt und im Verlaufe der folgenden Tage wieder aufhellt. Nach der destillativen Entfernung der leichtflüchtigen Bestandteile wird der erhaltene Feststoff mit Pentan extrahiert und die gelbe Pentanlösung wiederum destillativ von

leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

5.2.7 Phosphor-Aryl-Kupplungen durch Palladiumkatalyse

5.2.7.1 Palladium auf Aktivkohle unter Mikrowellenstrahlung

5.2.7.1.1 [2-(1-Allylpyrazol-3-yl)phenyl]diphenylphosphan (17o)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **17o** nicht erhalten.

Ein Gemisch aus 0.3502 g (1.331 mmol) 1-Allyl-3-(2-bromphenyl)pyrazol (**11o3**), 4.9 mg (0.0046 mmol) Pd auf Aktivkohle (10 %), 76.9 mg (0.784 mmol) KOAc, 1.35 ml (8.10 mmol) Diphenylphosphan und 1.5 ml absolutiertem DMF wird zweimal je 150 s bei 360 W mit Pausen von je 1 min in der Mikrowelle bestrahlt. Es werden 10 ml CH₂Cl₂ und 10 ml H₂O hinzugefügt und die wässrige Phase mit 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

5.2.7.1.2 [4-(1-Allylpyrazol-3-yl)phenyl]diphenylphosphan (17p)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **17p** nicht erhalten.

Ein Gemisch aus 12.3 mg (0.0116 mmol) Pd auf Aktivkohle (10 %), 0.3049 g (1.159 mmol) 1-Allyl-3-(4-bromphenyl)pyrazol (**11m3**), 0.1011 g (1.030 mmol) KOAc, 0.19 ml (1.14 mmol) Diphenylphosphan und 1.5 ml absolutiertem DMF werden je einmal 1 und 2 min bei 360 W mit einer Pause von 1 min in der Mikrowelle bestrahlt. Dem Reaktionsgemisch werden 10 ml H₂O und 10 ml Toluol hinzugefügt. Die organische Phase wird vom Feststoff befreit und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von flüchtigen Bestandteilen befreit.

5.2.7.2 Phosphor-Aryl-Kupplung mit Dipalladiumtris(dibenzylidenaceton)

5.2.7.2.1 Tri(4-acetylphenyl)phosphan (**23p**)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird neben mehreren weiteren Phosphanen nur eine geringe Menge an Substanz gebildet, die möglicherweise **23p** ist. Eine Isolierung war nicht erfolgreich.

Zum Gemisch aus 1.30 g (5.28 mmol) 4'-Iodacetophenon, 1.96 g (6.21 mmol) Tetrabutyl-ammoniumfluorid, 19.2 mg (0.0210 mmol) Pd₂(dba)₃, 17.6 mg (0.0442 mmol) dppe und 15 ml absolutiertem Acetonitril werden langsam bei 90 °C 0.50 ml (1.68 mmol) Tris(trimethylsilyl)-phosphan (**22**) in 10 ml absolutiertem Acetonitril gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei 90 °C intensiv gerührt.

5.2.7.3 Aryl-Aryl-Austausch mit Dipalladiumtris(dibenzylidenaceton)

5.2.7.3.1 Diphenyl[2-(pyrazol-3-yl)phenyl]phosphan (**10o**)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **10o** nicht erhalten.

Ein Gemisch aus 0.19 g (0.21 mmol) Pd₂(dba)₃, 0.11 g (0.42 mmol) Triphenylphosphan und 45.0 ml absolutiertem Toluol wird 90 min bei RT gerührt, bevor 0.11 g (0.49 mmol) 3-(2-Bromphenyl)pyrazol hinzugegeben werden. Nach 18 h bei RT werden die leichtflüchtigen Bestandteile mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe entfernt. Hierbei wird ein schwarzer Feststoff und ein gelbes Öl erhalten.

5.2.7.3.2 Diphenyl[2-(1-phenylpyrazol-3-yl)phenyl]phosphan (**18o**)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **18o** nicht erhalten.

Ein Gemisch aus 0.21 g (0.23 mmol) Pd₂(dba)₃, 0.14 g (0.47 mmol) 3-(2-Bromphenyl)-1-phenylpyrazol (**14o3**) und 45.0 ml absolutiertem Toluol wird 150 min bei 100 °C gerührt, bevor 0.24 g (0.92 mmol) Triphenylphosphan zugegeben werden. Nach 18 h bei RT werden die leichtflüchtigen Bestandteile destillativ abgetrennt und zweimal mit je 25 ml Ether und viermal mit je 25 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die organischen Phasen werden mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe vom Lösungsmittel befreit.

5.2.8 Darstellung von Aryltriflaten mittels Trifluormethansulfonsäureanhydrid

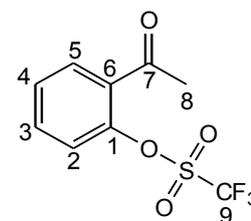
5.2.8.1 2-Acetylphenyltriflat (24o)

Zur Lösung von 4.40 ml (36.55 mmol) 2'-Hydroxyacetophenon und 8.50 ml (105.1 mmol) absolutiertem Pyridin in 75 ml absolutiertem CH_2Cl_2 werden unter Eisbadkühlung langsam 6.80 ml (40.42 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid gegeben. Nach 24 h bei RT werden 75 ml Pentan hinzugefügt und **24o** mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan : CH_2Cl_2 = 1:1) isoliert. **24o** wird als erste Fraktion aufgefangen, während die Verunreinigungen deutlich langsamer wandern. Ausbeute: 9.14 g (34.08 mmol, 93 %)

gelbes Öl - $\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_4\text{S}$ - M: 268.21 - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ = 2.63

(s, 3 H, H-8), 7.34 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.2 Hz, 1 H, H-2), 7.50 (ddd, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.0 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 1 H, H-3), 7.62 (ddd, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.8 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 1 H, H-4), 7.84 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.7 Hz, 1 H, H-5) ppm. -

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.61 MHz): δ = 29.3 (s, C-8), 118.7 (q, $^1J_{\text{CF}}$ = 320.7 Hz, C-9), 122.6 (s, C-2), 128.5 (s, C-4), 130.7 (s, C-5), 132.3 (s, C-6), 133.51 (s, C-3), 146.7 (s, C-1), 196.4 (s, C-7) ppm.



5.2.8.2 4-Aminophenyltriflat (25p)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **25p** nicht erhalten.

Zur Lösung von 3.96 g (29.09 mmol) 4-Aminophenol und 3.75 ml (46.37 mmol) Pyridin in 30.0 ml absolutiertem CH_2Cl_2 werden unter Eisbadkühlung mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen alle 2-3 s 6.5 ml (38.64 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 h bei RT gerührt.

5.2.8.3 4-Nitrophenyltriflat (26p)

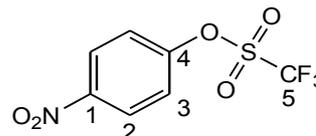
Zum Gemisch aus 2.22 g (15.96 mmol) 4-Nitrophenol und 8.5 ml (105.1 mmol) absolutiertem Pyridin werden unter Eisbadkühlung (3.0 ml, 17.83 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und 3.0 ml (37.09 mmol) absolutiertes Pyridin gegeben. Nach 24 h bei RT wird das Reaktionsgemisch

dreimal mit je 30 ml absolutiertem Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml Salzsäure (verdünnt) und einmal mit 50 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Das erhaltene Öl wird innerhalb der folgenden Stunden zu einem Feststoff.

Ausbeute: 3.87 g (14.27 mmol, 89 %)

gelbes Öl/gelblicher Feststoff - $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_3\text{NO}_5\text{S}$ - M: 271.17 - **$^1\text{H-NMR}$**

(CDCl_3 , 400.13 MHz): $\delta = 7.48$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, 3 H, H-3), 8.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, 2 H, H-2) ppm. - **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 100.61 MHz): $\delta = 118.8$ (q, $^3J_{\text{CF}} = 320.9$ Hz, 1 C, C-5), 122.5 (s, 2 C, C-3), 126.0 (s, 2 C, C-2), 147.4 (s, 1 C, C-1), 153.2 (s, 1 C, C-4) ppm.



5.2.8.4 2-[3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enonyl]phenyltriflat (27o)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **27o** nicht erhalten.

Zur Lösung aus 3.07 g (16.05 mmol) 3-(*N,N*-Dimethylamino)-1-(2-hydroxyphenyl)prop-2-enon (**4o**) und 1.84 ml (22.76 mmol) absolutiertem Pyridin in 14.8 ml absolutiertem CH_2Cl_2 werden unter Eisbadkühlung langsam 3.0 ml (17.83 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 5.0 ml absolutiertem CH_2Cl_2 gegeben. Das zähflüssig gewordene Reaktionsgemisch wird 16 h bei RT gerührt.

5.2.8.5 2-Pyrazol-3-ylphenyltriflat (28o)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **28o** nicht erhalten.

Zur Lösung aus 0.47 g (2.93 mmol) 3-(2-Hydroxyphenyl)pyrazol (**9o**) und 0.73 ml (9.03 mmol) absolutiertem Pyridin in 6.0 ml absolutiertem CH_2Cl_2 werden unter Eisbadkühlung langsam 0.60 ml (3.57 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid gegeben. Nach 24 h bei RT werden 6.0 ml Pentan hinzugefügt.

5.2.9 Phosphor-Aryl-Kupplungen mit (dppe)NiCl₂

5.2.9.1 (2-Acetylphenyl)diphenylphosphan (29o)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird verunreinigtes **29o** erhalten.

Zum Gemisch aus 0.0559 g (0.106 mmol) (dppe)NiCl₂, 0.5261 g (1.961 mmol) 2-Acetyl-phenyltriflat (**24o**), 0.51 g (4.11 mmol) DABCO und 3.0 ml absolutiertem DMF werden 0.5068 g (1.962 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) in 4.0 ml absolutiertem DMF gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 100 °C erhitzt und nach 18 h werden 20 ml Ethylacetat und 20 ml NH₄Cl-Lösung (gesättigt) hinzugefügt. Die wässrige Phase wird mit 20 ml Ethylacetat extrahiert, bevor die vereinigten organischen Auszüge dreimal mit je 20 ml NH₄Cl-Lösung (gesättigt) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit werden. Hierbei wird ein gelber Feststoff erhalten.

spektroskopische Daten: siehe **5.2.15.1.1**

5.2.9.2 Di(2-acetylphenyl)phenylphosphan (30o)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird verunreinigtes **30o** erhalten.

Zum Gemisch aus 1.30 g (4.85 mmol) 2-Acetylphenyltriflat (**24o**), 0.131 g (0.249 mmol) (dppe)NiCl₂, 1.20 g (9.66 mmol) DABCO und 4.0 ml absolutiertem DMF werden 0.281 g (2.55 mol) Phenylphosphan in 4.0 ml absolutiertem DMF gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 h auf 100 °C erhitzt, bevor 30 ml und 30 H₂O hinzugefügt und zwei Extraktionen der wässrigen Phase mit je 20 ml Ethylacetat durchgeführt werden. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 15 ml NH₄Cl-Lösung (gesättigt) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

5.2.9.3 Tris(2-acetylphenyl)phosphan (23o)

Unter den aufgeführten Reaktionsbedingungen wurde mehrere Phosphorverbindungen gebildet, wobei nur eine geringe Substanzmenge **23o** darstellen könnte.

Ein Gemisch aus 1.50 g (5.59 mmol) 2-Acetylphenyltriflat (**24o**), 0.0866 g (0.164 mmol) (dppe)NiCl₂, 0.85 g (6.84 mmol) DABCO, 0.446 g (1.78 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**22**) und

10.0 ml absolutiertem DMF wird für 7 h auf 60 °C erhitzt. Nach der Zugabe von 50 ml Ethylacetat und 50 ml NH₄Cl-Lösung (gesättigt) wird die wässrige Phase mit 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 50 ml NH₄Cl-Lösung (gesättigt) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Die sich im Öl bildenden nadelförmigen Kristalle stellen das nicht umgesetzte Acetophenon dar.

5.2.9.4 Diphenyl[2-(pyrazol-3-yl)phenyl]phosphan (10o)

Unter den aufgeführten Reaktionsbedingungen wurde mehrere Phosphorverbindungen gebildet, wobei nur eine geringe Substanzmenge **10o** darstellen könnte.

Ein Gemisch aus 0.11 g (0.21 mmol) (dppe)NiCl₂, 0.20 ml (1.20 mmol) Diphenylphosphan und 8.0 ml absolutiertem DMF wird für 1 h auf 126 °C erhitzt, bevor 0.96 g (7.73 mmol) DABCO, 0.62 g (2.12 mmol) 2-Pyrazol-3-ylphenyltriflat (**28o**) und 12.0 ml absolutiertes DMF hinzugefügt werden. Nach 60 und 130 min werden zwei weitere Portionen (0.25 ml (1.50 mmol) und 0.50 ml (3.00 mmol)) Diphenylphosphan hinzugefügt, bevor 18 h später die flüchtigen Bestandteile mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe entfernt werden.

5.2.9.5 (4-Nitrophenyl)diphenylphosphan (31p)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **31p** nicht erhalten.

Zur Lösung von 0.1073 g (0.2023 mmol) (dppe)NiCl₂ in 4.0 ml absolutiertem DMF werden 0.80 ml (4.80 mmol) Diphenylphosphan gegeben und das Gemisch wird für 40 min auf 100 °C erhitzt. Nach der Zugabe von 1.02 g (3.97 mmol) 4-Nitrophenyltriflat (**26p**) und 1.32 g (10.6 mmol) DABCO in 10 ml absolutiertem DMF wird das Reaktionsgemisch für 20 min auf 100 °C erhitzt. Alternativ wurde das Diphenylphosphan in vier Teilen im Abstand von 1 h zugegeben.

5.2.9.6 Triphenylphosphan (32)

5.2.9.6.1 mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (22) ohne Zinkpulver

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **32** nicht erhalten.

Zu 1.04 g (20.3 mmol) (dppe)NiCl₂ in 20.0 ml absolutiertem DMF werden 2.74 g (22.06 mmol) DABCO und 0.33 ml (2.04 mmol) Phenyltriflat gegeben und das Reaktionsgemisch für 2 h auf 97 °C erhitzt. Nun werden 3.0 ml (10.09 mmol) **22** mit einer Geschwindigkeit von 1-2 Tropfen alle 5 min innerhalb von 4 h zugegeben, bevor 1 h nach beendeter Zugabe die verbliebenen 0.68 ml (4.20 mmol) Phenyltriflat zugegeben werden. Nach weiterem 75 min bei 97 °C werden 20 ml CHCl₃, 40 ml H₂O und 100 l Ether hinzugefügt und die wässrige Phase mit 100 ml Ether und 100 ml CHCl₃ extrahiert. Ein feiner roter Feststoff konnte nicht gelöst werden. Die vereinigten organischen Auszüge wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

5.2.9.6.2 mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (22) mit Zinkpulver

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **32** nicht erhalten.

Ein Gemisch aus 0.1721 g (0.3259 mmol) (dppe)NiCl₂, 3.77 g (37.7 mmol) Zinkpulver, 1.8343 g (11.05 mmol) KI und 4.0 ml absolutiertes DMF wird 10 min gerührt, bevor ein Gemisch aus 0.4178 g (1.6676 mmol) **22** und 0.81 g (3.58 mmol) Phenyltriflat in 3.0 ml absolutiertem DMF mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen alle 3-4 Sekunden zugetropft wird, wobei sich die orangerote Reaktionsmischung trübt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 2 h auf 60 °C erhitzt. Nun werden 40 ml Ethylacetat und 40 ml H₂O hinzugefügt und die wässrige Phase mit 30 ml Ethylacetat und 15 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 40 ml NaCl-Lösung (gesättigt) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

5.2.9.6.3 mit Phosphortrichlorid

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **32** nicht erhalten.

Zu 4.85 g (48.5 mmol) Zinkpulver in 15.0 ml absolutiertem DMF werden unter Eisbadkühlung

1.27 ml (14.56 mmol) PCl_3 gegeben, wobei eine stark exotherme Reaktion beobachtet wird. Nach 8 min werden 85.8 mg (0.163 mmol) $(\text{dppe})\text{NiCl}_2$ und 0.72 ml (4.44 mmol) Phenyltriflat hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird $\frac{1}{2}$ h bei RT und $3\frac{1}{2}$ h bei 110 °C gerührt.

5.2.10 Phosphor-Aryl-Kupplungen mit Alkaliphosphiden

5.2.10.1 [4-(1-Allylpyrazol-3-yl)phenyl]diphenylphosphan (17p)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **17p** nicht erhalten.

Das Lithiumdiphenylphosphid wird als orangefarbener Feststoff aus der Reaktion von Diphenylphosphan und *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (1.6 m) hergestellt.

Zu 0.90 g (4.68 mmol) Lithiumdiphenylphosphit in 10.0 ml absolutiertem Ether wird bei -93 °C die Lösung von 0.84 g (3.27 mmol) 1-Allyl-3-(4-bromphenyl)pyrazol (**11p3**) in 5.0 ml absolutiertem Ether gegeben. Nach 20 h bei RT werden 30 ml H_2O hinzugefügt und zweimal mit je 40 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit NaCl-Lösung (gesättigt) gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

5.2.10.2 [2-(1-Phenylpyrazol-3-yl)phenyl]diphenylphosphan (18o)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **18o** nicht erhalten.

Zu 0.86 g (4.62 mmol) Diphenylphosphan in 10.0 ml THF werden 0.31 g (12.92 mmol) NaH gegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch gelbgrün färbt. Bei der Zugabe von 1.00 g (3.35 mmol) 3-(2-Bromphenyl)-1-phenylpyrazol (**14o3**) entfärbt sich das Reaktionsgemisch wieder. Nach 24 h bei RT werden die leichtflüchtigen Bestandteile mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe entfernt.

5.2.10.3 Triphenylphosphan (32)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **32** nicht erhalten.

Zu 0.14 g (5.59 mmol) Diphenylphosphan in 5.0 ml THF werden 0.14 g (5.83 mmol) Natriumhydrid gegeben, wobei eine Gelbfärbung auftritt. Danach erfolgt die Zugabe von 1.00 g (3.35 mmol) Brombenzol.

Alternativ wurde das Reaktionsgemisch vor der Zugabe des Bromsbenzols refluxiert.

5.2.11 Darstellung von Sulfonsäurechloriden mit Chlorsulfonsäure

5.2.11.1 4-Fluorbenzolsulfonsäurechlorid (33p)

Die Darstellung erfolgt nach der Vorschrift von O. Stelzer et al. [144].

Zu 94 ml (1.00 mol) Fluorbenzol werden 202 ml (3.03 mol) Chlorsulfonsäure gegeben, wobei aufgrund der Exothermie der Reaktion die Zugabe langsam erfolgt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt ist, wird die Substanz vorsichtig auf 900 g Eis gegeben, da die Hydrolyse der überschüssigen Chlorsulfonsäure stark exotherm verläuft. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 100 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Nun werden die vereinigten organischen Auszüge zweimal mit je 75 ml H_2O und zweimal mit je 75 ml NaHCO_3 -Lösung (gesättigt) gewaschen, bevor das Produkt mit einem Siedepunkt von 48 °C unter ÖPV destillativ isoliert wird.

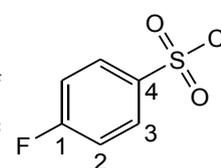
Ausbeute: 145.01 g (745.1 mmol, 75 %)

Präparative Hinweise:

Die Zugabe des Reaktionsproduktes zum Eis muss sehr langsam erfolgen. Erhitzt sich das Reaktionsgemisch zu stark, so wird das Sulfonsäurechlorid teilweise hydrolysiert.

Bei der Destillation kann eine spontane Kristallisation von **33p** im Kühler erfolgen.

weißer, kristalliner Feststoff - $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClFO}_2\text{S}$ - M: 194.61 - **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 200.13 MHz): $\delta = 7.34$ (dd, $^4J_{\text{HF}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, 2 H, H-3), 8.10 (dd, $^3J_{\text{HF}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 2 H, H-2) ppm. - **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 50.32 MHz): $\delta = 117.1$ (d, $^2J = 23.2$ Hz, 2 C, C-2), 130.1 (d, $^3J = 10.1$ Hz, 2 C, C-3), 140.3 (d, $^4J = 3.0$ Hz, 1 C, C-4), 166.4 (d, $^1J = 259.8$ Hz, 1 C, C-1) ppm.



5.2.11.2 4-Fluorbenzol-1,3-disulfonsäurechlorid (34)

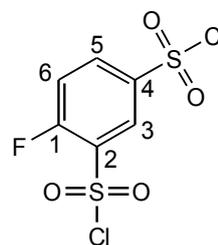
5.2.11.2.1 aus 4-Fluorbenzolsulfonsäurechlorid (33p)

Die Darstellung erfolgt analog zur Synthese von 1-Chlorbenzol-2,4-disulfonsäurechlorid von M. Kulka ^[145].

Zu 15.06 g (77.39 mmol) 4-Fluorbenzolsulfonsäurechlorid (**33p**) werden unter Eisbadkühlung 42.0 ml (603.8 mmol) Chlorsulfonsäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 20 h auf 130 °C erhitzt und auf 600 g Eis gegossen. Infolge der stark exothermen Hydrolyse der überschüssigen Chlorsulfonsäure muss die Zugabe sehr langsam erfolgen. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 150 ml Toluol extrahiert, bevor die vereinigten organischen Auszüge dreimal mit je 200 ml H₂O gewaschen und mit dem Rotationsverdampfer von flüchtigen Bestandteilen befreit werden. Auch nach 12 h liegt das farblose Öl noch unverändert vor, doch kann durch Ankratzen der Glasoberfläche mit einem Glasstab ein deutlich exothermer Kristallisationsvorgang ausgelöst werden. Innerhalb von 2 min wird das Öl zu einem weißen, kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 13.46 g (45.92 mmol, 59 %)

weißer, kristalliner Feststoff - C₆H₃Cl₂FO₄S₂ - M: 293.12 - ¹H-NMR (D₂O, 400.13 MHz): δ = 7.44 (dd, ³J_{HH} = 9.0 Hz, ³J_{HF} = 9.7 Hz, 1 H, H-6), 8.02 (m, 1 H, H-5), 8.22 (dd, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, ⁴J_{HF} = 6.6 Hz, 1 H, H-3) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.32 MHz): δ = 120.3 (d, ²J = 20.4 Hz, 1 C, C-6), 129.1 (s, 1 C, C-3), 133.2 (d, ²J = 14.6 Hz, 1 C, C-2), 136.2 (d, ³J = 10.9 Hz, 1 C, C-5), 140.8 (d, ⁴J = 3.91 Hz, 1 C, C-4), 162.0 (d, ¹J = 274.6 Hz, 1 C, C-1) ppm.



5.2.11.2.2 aus Fluorbenzol

Zu 7.0 ml (74.3 mmol) Fluorbenzol werden unter Eisbadkühlung 50.0 ml (750.9 mmol) Chlorsulfonsäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wird folgend für 3 h auf 130 °C erhitzt, bevor es langsam auf 200 g Eis getropft wird. Nun wird die wässrige Phase viermal mit je 40 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 100 l H₂O gewaschen und am Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Hierbei wird ein gelbliches Öl erhalten.

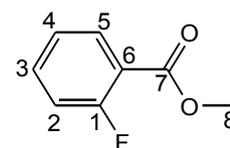
5.2.12 Veresterung von Arylcarbonsäuren und -sulfonsäuren

5.2.12.1 2-Fluorbenzoesäuremethylester (35o)

Zu 38.46 g (274.50 mmol) 2-Fluorbenzoesäure werden 170 ml MeOH (HPLC) und 30 ml (562.81 mmol) Schwefelsäure (konz.) gegeben. Das Gemisch wird 4 h refluxiert, wobei der Feststoff nach wenigen Minuten vollständig gelöst ist. Nach dem Abkühlen werden 100 ml CH₂Cl₂ zugegeben und die Lösung auf 100 g Eis gegossen, bevor die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert wird. Die vereinigten organischen Auszüge werden zweimal mit je 100 ml NaHCO₃-Lösung (gesättigt) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 36.41 g (236.21 mmol, 86 %)

gelbes Öl - C₈H₇FO₂ - M: 154.14 - **¹H-NMR** (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 3.90 (s, 3 H, H-8), 7.10 (ddd, ⁴J_{HH} = 0.7 Hz, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ³J_{HF} = 10.8 Hz, 1 H, H-2), 7.17 (ddd, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, 1 H, H-4), 7.48 (m, 1 H, H-3), 7.91 (ddd, ⁴J_{HF} = 1.8 Hz, ⁴J_{HF} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, H-5) ppm. -



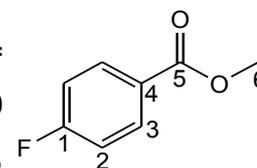
¹³C-NMR (CDCl₃, 50.32 MHz): δ = 52.0 (s, 1 C, C-8), 116.8 (d, ²J_{CF} = 22.4 Hz, 1 C, C-2), 118.5 (d, ²J_{CF} = 9.9 Hz, 1 C, C-6), 123.8 (d, ⁴J_{CF} = 3.9 Hz, 1 C, C-4), 132.0 (s, 1 C, C-5), 134.3 (d, ³J_{CF} = 9.0 Hz, 1 C, C-3), 161.8 (d, ¹J_{CF} = 259.8 Hz, 1 C, C-1), 164.7 (d, ³J_{CF} = 3.6 Hz, 1 C, C-7) ppm.

5.2.12.2 4-Fluorbenzoesäuremethylester (35p)

Zu 64.85 g (462.85 mmol) 4-Fluorbenzoesäure werden 300 ml Methanol (HPLC) und 60.0 ml (1130 mmol) Schwefelsäure (konz.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 5 h refluxiert, bevor es langsam auf 200 g Eis gegeben. Nun werden 150 ml CH₂Cl₂ hinzugefügt und die wässrige Phase fünfmal mit je 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden viermal mit je 100 ml NaHCO₃-Lösung (gesättigt) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 63.52 g (412.09 mmol, 89 %)

farbloses Öl - C₈H₇FO₂ - M: 154.14 - **¹H-NMR** (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 3.87 (s, 3 H, H-6), 7.07 (dd, ³J_{HF} = 8.7 Hz, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2 H, H-2), 8.01 (dd, ⁴J_{HF} = 5.5 Hz, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 2 H, H-3) ppm. - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 50.33 MHz): δ = 52.0 (s, 1 C, C-6), 115.3 (d, ³J_{CF} = 22.0 Hz, 2 C, C-2), 126.3 (d, ³J_{CF} = 2.8 Hz, 1 C,



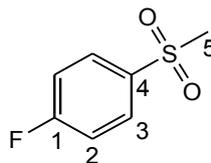
C-4), 132.0 (d, $^3J_{CF} = 9.3$ Hz, 1 C, C-3), 165.6 (d, $^3J_{CF} = 253.7$ Hz, 1 C, C-1), 166.0 (s, 1 C, C-5) ppm.

5.2.12.1 4-Fluorbenzolsulfonsäuremethylester (36p)

Zur Suspension von 4.19 g (77.56 mmol) NaOMe in 50 ml absolutiertem THF wird unter Eisbadkühlung eine Lösung von 15.09 g (77.54 mmol) 4-Fluorbenzolsulfonsäurechlorid (**33p**) in 50 ml absolutiertem THF gegeben. Nach 20 h bei RT wird das Reaktionsgemisch auf 100 g Eis gegeben und viermal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 100 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 12.65 g (66.51 mmol, 86 %)

ockerfarbenes Öl - C₇H₇FO₂S - M: 174.19 - **¹H-NMR** (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 3.74 (s, 3 H, H-5), 7.23 (dd, $^3J_{HF} = 8.5$ Hz, $^3J_{HH} = 8.5$ Hz, 2 H, H-2), 7.91 (dd, $^4J_{HF} = 5.0$ Hz, $^3J_{HH} = 8.9$ Hz, 1 H, H-3) ppm. - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 52.33 MHz): δ = 56.3



(s, 1 C, C-5), 116.5 (d, $^2J_{CF} = 22.8$ Hz, 2 C, C-2), 130.7 (d, $^3J_{CF} = 9.6$ Hz, 2 C, C-3), 131.2 (d, $^4J_{CF} = 1.9$ Hz, 1 C, C-4), 165.7 (d, $^1J_{CF} = 256.4$ Hz, 1 C, C-1) ppm.

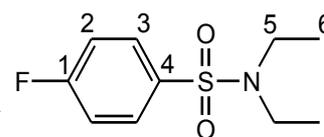
5.2.13 Darstellung von Sulfonsäureamiden

5.2.13.1 4-Fluorbenzolsulfonsäurediethylamid (37p)

Zu 31.64 g (162.6 mmol) 4-Fluorbenzolsulfonsäurechlorid (**33p**) werden unter Eisbadkühlung 80 ml (773.7 mmol) Diethylamin getropft, wobei die stark exotherme Reaktion eine sehr vorsichtige Zugabe erfordert. Nach 1 h bei RT werden 60 ml H₂O und 60 ml CH₂Cl₂ zugegeben und die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden zweimal mit je 70 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Durch Kratzen mit einem Glasstab an der Gefäßwandung wird ein Kristallisationsvorgang ausgelöst, bei dem ein beigefarbener Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 36.06 g (155.91 mmol, 96 %)

beigefarbener Feststoff – C₁₀H₁₄FNO₂S - M: 231.29 - ¹H-NMR (CDCl₃, 200.13 MHz): δ = 1.12 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 6 H, H-6), 3.22 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4 H, H-5), 7.17 (dd, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ³J_{HF} = 8.8 Hz, 2 H, H-2), 7.82 (dd, ³J_{HF} = 5.1 Hz, ⁴J_{HH} = 8.9 Hz, 2 H, H-3) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.33 MHz):



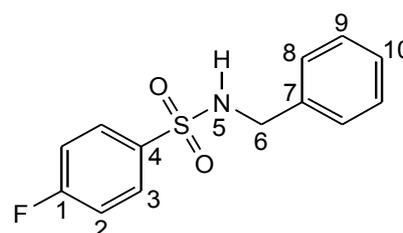
δ = 14.0 (s, 2 C, C-4), 41.9 (s, 2 C, C-3), 116.0 (d, ²J_{CF} = 22.4 Hz, 2 C, C-2), 124.4 (d, ³J_{CF} = 9.1 Hz, 2 C, C-3), 136.5 (d, ⁴J_{CF} = 3.0 Hz, 1 C, C-4), 164.7 (d, ¹J_{CF} = 253.9 Hz, 1 C, C-1) ppm.

5.2.13.2 4-Fluorbenzolsulfonsäurebenzylamid (38p)

Zu 5.84 g (30.01 mmol) 4-Fluorbenzolsulfonsäurechlorid (**33p**) werden 5.84 g (156.65 mmol) Benzylamin gegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch leicht erwärmt. Das Gemisch wird 90 min refluxiert und die leichtflüchtigen Bestandteile werden destillativ abgetrennt. Nach der Zugabe von 30 ml Ether und 30 ml H₂O wird die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden fünfmal mit je 50 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Der erhaltene Feststoff wird mit H₂O überschichtet und im Ölbad geschmolzen. Beim Abkühlen erstarrt die Ölphase wieder zu einem Feststoff und die Wasserphase wird abdekantiert. Dies wird wiederholt, bis der Schmelzpunkt des Feststoffes über 98 °C liegt.

Ausbeute: 6.60 g (24.88 mmol, 83 %)

gelblicher Feststoff - C₁₃H₁₂FNO₂S - M: 265.30 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 4.14 (d, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 2 H, H-6), 5.2 (bs, 1 H, H-5), 7.12-7.28 (m, 7 H, H-2, H-8, H-9, H-10), 7.85 (dd, ⁴J_{HF} = 5.1 Hz, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 2 H, H-3) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.32 MHz): δ = 47.2 (s, 1 C, C-6), 116.2 (d, ²J = 22.6 Hz, 2 C, C-2), 127.1 (s, 2 C, C-8), 127.9 (s, 1 C, C-10), 128.6 (s, 2 C, C-9), 129.8 (d, ³J = 9.3 Hz, 2 C, C-3), 136.0 (s, 1 C, C-7), 136.1 (d, ⁴J = 4.0 Hz, 1 C, C-4), 165.0 (d, ¹J = 254.6 Hz, 1 C, C-1) ppm.



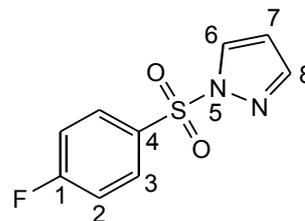
5.2.13.3 4-Fluorbenzolsulfonsäurepyrazolid (39p)

Zur Lösung von 4.00 g (58.75 mmol) Pyrazol in 50.0 ml absolutiertem THF werden unter Eisbadkühlung 1.91 g (79.58 mmol) NaH gegeben. Nach dem Abklingen der heftigen Reaktion werden 11.40 g (57.58 mmol) 4-Fluorbenzolsulfonsäurechlorid (**33p**) hinzugefügt. 20 h später wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und viermal mit je 25 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 10.40 g (45.97 mmol, 79 %)

Präparativer Hinweis: Bei der Zugabe des NaH kommt es zu einer starken Gasentwicklung. Die Zugabe muss daher sehr langsam erfolgen. Dennoch kann es zu einer unkontrollierten Reaktion kommen, da das zugegebene NaH auf der Oberfläche des Schaums gehalten werden und bei dessen Zusammenfallen in großer Menge in das Reaktionsgemisch gelangen kann.

weißer Feststoff - C₉H₇FN₂O₂S - M: 226.02 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 6.41 (dd, ³J_{HH} = 1.6 Hz, ³J_{HH} = 2.6 Hz, 1 H, H-7), 7.21 (dd, ⁴J_{HF} = 8.5 Hz, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2 H, H-2), 7.74 (d, ³J_{HH} = 1.0 Hz, 1 H, H-8), 8.05 (dd, ⁴J_{HF} = 4.9 Hz, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 2 H, H-3), 8.11 (d, ³J_{HH} = 2.7 Hz, 1 H, H-6) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.61 MHz): δ = 109.0 (s, 1 C, C-7), 116.8 (d, ²J_{CF} = 23.0 Hz, 1 C, C-2), 131.1 (d, ³J_{CF} = 9.6 Hz, 1 C, C-3), 133.0 (s, 1 C, C-4), 145.5 (s, 1 C, C-8), 166.2 (d, ¹J_{CF} = 258.1 Hz, 1 C, C-1) ppm.



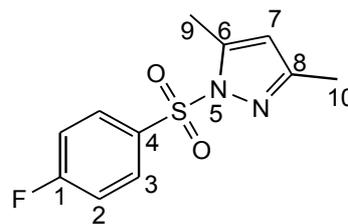
5.2.13.4 4-Fluorbenzolsulfonsäure(3,5-dimethyl)pyrazolid (40p)

Zur Lösung von 2.00 g (20.81 mmol) 3,5-Dimethylpyrazol in 20.0 ml absolutiertem THF werden unter Eisbadkühlung 0.66 g (27.50 mmol) NaH gegeben. Nach dem Abklingen der heftigen Reaktion werden 4.05 g (20.81 mmol) 4-Fluorbenzolsulfonsäurechlorid (**33p**) hinzugefügt. 20 h später wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und viermal mit je 15 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 30 ml Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 4.31 g (16.95 mmol, 81 %)

Präparativer Hinweis: siehe **5.2.13.3**

weißer Feststoff - $C_{11}H_{11}FN_2FO_2S$ - M: 254.05 - 1H -NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 2.19 (s, 3 H, H-10), 2.49 (s, 3 H, H-9), 5.90 (s, 1 H, H-7), 7.18 (dd, $^3J_{HH} = 8.5$ Hz, $^3J_{HF} = 8.6$ Hz, 2 H, H-2), 7.97 (dd, $^4J_{HF} = 5.0$ Hz, $^3J_{HH} = 8.9$ Hz, 2 H, H-3) ppm. - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 50.32 MHz): δ = 13.1 (s, 1 C, C-10), 13.8 (s, 1 C, C-9), 110.9 (s, 1 C, C-7), 116.6 (d, $^2J_{CF} = 22.8$ Hz, 2 C, C-2), 130.5 (d, $^3J_{CF} = 9.7$ Hz, 2 C, C-3), 134.4 (d, $^4J_{CF} = 2.5$ Hz, 1 C, C-4), 144.3 (s, 1 C, C-6), 153.8 (s, 1 C, C-8), 165.8 (d, $^1J_{CF} = 257.3$ Hz, 1 C, C-1) ppm. - GC (60-280): 17.23 min. - MS m/z (%): 255 (100) [M + H] $^+$.



5.2.14 Phosphor-Aryl-Kupplungen durch Fluoridkatalyse

Die genutzten Reaktionstemperaturen waren RT, 80 °C, 100 °C oder 120 °C wobei absolutiertes THF, DMF, NMP oder DMSO als Lösungsmittel getestet wurden. Als Reaktanden wurden Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**), Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**21**) oder Tris(trimethylsilyl)phosphan (**22**) und verschiedene Fluoraryle eingesetzt. Das Spektrum der Katalysatoren umfasste $[N(n-Bu)_4]F$, KF oder CsF, sowie NaOH und NaOMe als Initiator der Katalyse. Soweit nicht anders vermerkt wurde als CsF das 99.9 %-ige CsF von ABCR eingesetzt. Die Reaktionsdauer liegt zwischen wenigen Minuten und 24 h.

5.2.14.1 Reaktionen mit Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**)

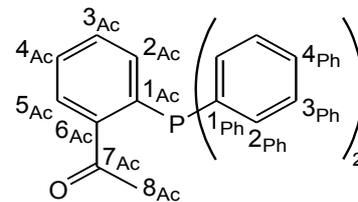
5.2.14.1.1 (2-Acetylphenyl)diphenylphosphan (**29o**)

Unter diesen Reaktionsbedingungen ist **29o** noch mit den Edukten verunreinigt.

Zum Gemisch aus 0.26 g (1.71 mmol) CsF und 0.84 ml (6.92 mmol) 2'-Fluoracetophenon in 1.38 ml absolutiertem DMF werden 1.83 ml (6.86 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Beim Erhitzen auf 100 °C färbt sich das gelbe Reaktionsgemisch rot, entfärbt sich innerhalb der nächsten 140 min jedoch wieder. Nun werden 20 ml CH_2Cl_2 und 20 ml H_2O hinzugegeben. Nachdem die wässrige Phase dreimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert wurde, werden die vereinigten organischen Auszüge dreimal mit je 20 ml H_2O gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

gelbliches Öl - C₂₀H₁₇OP - M: 304.10 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz):

δ = 2.62 (s, 3 H, H-8_{Ac}), 7.05 (ddd, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, ³J_{HP} = 3.9 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1 H, H-2_{Ac}) 7.28-7.37 (m, 10 H, H-2_{Ph}, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}), 7.42 (ddd, ⁴J_{HP} = 1.5 Hz, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, H-3_{Ac}), 7.48 (ddd, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, H-4_{Ac}), 7.98 (ddd, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, ⁴J_{HP} = 3.9 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, H-5_{Ac}) ppm. - ³¹P-NMR (CDCl₃, 161.98 MHz): δ = -1.5 (s) ppm.



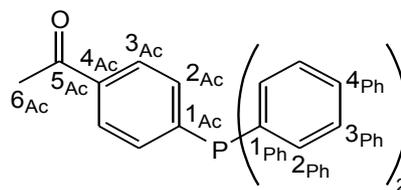
5.2.14.1.2 (4-Acetylphenyl)diphenylphosphan (29p)

Unter diesen Reaktionsbedingungen ist **29p** noch mit den Edukten verunreinigt.

Zum Gemisch aus 0.17 g (1.12 mmol) CsF und 0.68 ml (5.60 mmol) 4'-Fluoracetophenon in 1.10 ml absolutiertem DMF werden 1.49 ml (5.59 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch zunächst gelb und dann intensiv rot färbt. Nach 72 h werden 20 ml CH₂Cl₂ und 20 ml H₂O zugegeben, bevor die wässrige Phase dreimal mit je 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert wird. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Alternativ wurde KF als Katalysator und DMSO oder THF als Lösungsmittel genutzt, die Menge an Katalysator und Lösungsmittel stark variiert und die Reaktion bei 50 °C und 100 °C durchgeführt.

gelbliches Öl - C₂₀H₁₇OP - M: 304,32 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 2.58 (s, 3 H, H-6_{Ac}), 7.28-7.39 (m, 12 H, H-2_{Ph}, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}, H-2_{Ac}), 7.89 (dd, ⁴J_{HP} = 1.5 Hz, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2 H, H-3_{Ac}) ppm. - ³¹P-NMR (CDCl₃, 161.98 MHz): δ = -3.63 (s) ppm. - **GC** (150-280): 11.17 min. - **MS** m/z (%): 261 (6) [M - Ac]⁺, 304 (100) [M]⁺, 305 (22) [M + H]⁺.

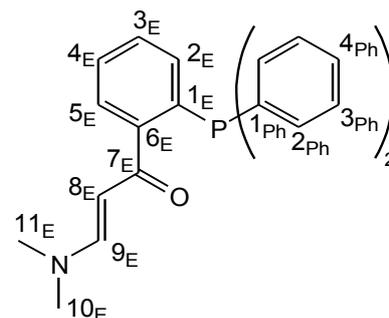


5.2.14.1.3 [2-(3-N,N-Dimethylaminoprop-2-enonyl)phenyl]diphenylphosphan (41o)

Unter diesen Reaktionsbedingungen ist **41o** noch verunreinigt.

Zum Gemisch aus 2.61 g (17.18 mmol) CsF und 2.64 g (13.66 mmol) 3-(*N,N*-Dimethylamino)-1-(2-fluorphenyl)prop-2-en-1-on (**2o**) in 10.0 ml absolutiertem DMF werden 3.52 ml (13.62 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Nach 45 h werden 30 ml CH₂Cl₂ und 30 ml H₂O hinzugefügt, bevor die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml CH₂Cl₂ extrahiert wird. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 50 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteile befreit.

gelber Feststoff - C₂₃H₂₂NOP - M: 359.40 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 2.69 + 2.94 (2 s, 6 H, H-10_E, H-11_E), 5.40 (d, ³J_{HH} = 12.6 Hz, 1 H, H-8_E), 7.04 (dd, ³J_{HP} = 3.3 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 1 H, H-2_E), 7.26-7.34 (m, 12 H, H-2_{Ph}, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}, H-3_E, H-4_E), 7.38 (ddd, ⁴J_{HP} = 1.2 Hz, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ³J_{HH} = 7.5, 1 H, H-5_E), 7.64 (m, 1 H, H-9_E) ppm. - ³¹P-NMR (CDCl₃, 161.98 MHz): δ = -8.8 (s) ppm.



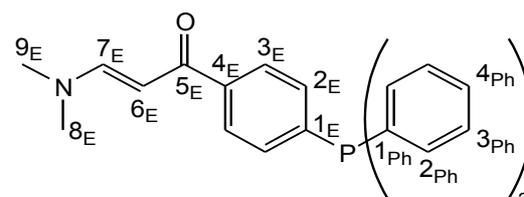
5.2.14.1.4 [4-(3-*N,N*-Dimethylaminoprop-2-enonyl)phenyl]diphenylphosphan (**41p**)

Zum Gemisch aus 0.93 g (6.12 mmol) CsF und 5.80 g (30.02 mmol) 1-(4-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (**2p**) in 6.0 ml absolutiertem DMF werden bei einer Temperatur von 80 °C 8.00 ml (30.01 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Die Zugabe erfolgt tropfenweise mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen pro 3 s. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch 1 h bei 80 °C gerührt. Es folgen die Zugaben von 20 ml CH₂Cl₂ und 15 ml H₂O, bevor die wässrige Phase dreimal mit je 5 ml CH₂Cl₂ extrahiert wird. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 20 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 10.40 g (28.94 mmol, 96 %)

gelber Feststoff - C₂₃H₂₂NOP - M: 359.40 - ¹H-NMR

(CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 2.90 + 3.13 (s, 3 H, H-8_E, H-9_E), 5.69 (d, ³J_{HH} = 12.3 Hz, 1 H, H-6_E), 7.31-7.40 (m, 12 H, H-2_E, H-2_{Ph}, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}), 7.81 (d, ³J_{HH} = 12.4 Hz, 1 H, H-7_E), 7.84 (dd, ⁴J_{HP} = 1.3 Hz, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2 H,



H-3_E) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.61 MHz): δ = 37.3 + 45.0 (s, 6 C, C-8_E, C-9_E), 92.3 (s, 1 C, C-6_E), 127.3 (d, ³J_{CP} = 6.7 Hz, 2 C, C-3_E), 128.5 (d, ³J_{CP} = 6.9 Hz, 4 C, C-3_{Ph}), 128.8 (d, ⁴J_{CP} =

6.7 Hz, 2 C, C-4_{Ph}), 133.3 (d, $^2J_{CP}$ = 19.0 Hz, 2 C, C-2_E), 133.8 (d, $^2J_{CP}$ = 19.7 Hz, 4 C, C-2_{Ph}), 136.8 (d, $^1J_{CP}$ = 10.9 Hz, 2 C, C-1_{Ph}), 140.7 (s, 1 C, C-4_E), 140.8 (d, $^1J_{CP}$ = 12.5 Hz, 1 C, C-1_E), 154.3 (s, 1 C, C-7_E), 188.2 (s, 1 C, C-5_E) ppm. - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 161.98 MHz) δ = -3.9 (s) ppm.

5.2.14.1.5 (4-Pyrazol-3-ylphenyl)diphenylphosphan (10p)

5.2.14.1.5.1 mit 3-(4-Fluorphenyl)pyrazol (7p)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **10p** nicht erhalten.

Zum Gemisch aus 0.71 g (12.22 mmol) KF und 0.52 g (3.21 mmol) 3-(4-Fluorphenyl)pyrazol (**7p**) in 15 ml absolutiertem DMF werden 0.90 ml (3.38 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 3 h auf 100 °C erhitzt.

Analoge Versuche wurden unter Zusatz von Kaliumcarbonat und Triethylamin, sowie unter Einsatz von mit 10 mol-% NaOH dotiertem CsF Chpg durchgeführt.

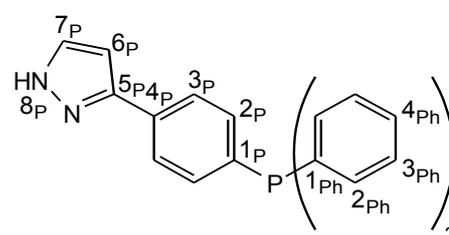
Alternativ wurde CsF als Katalysator unter Zusatz von Triethylamin und Kaliumcarbonat getestet.

5.2.14.1.5.2 mit 1-(4-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (2p)

Ein Gemisch aus 0.36 g (2.4 mmol) CsF, 4.61 g (23.9 mmol) 1-(4-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (**2p**) und 7.10 ml (23.9 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) in 4.7 ml absolutiertem DMF wird für 2 h auf 100 °C erhitzt. Nun werden 3.50 ml (72.2 mmol) Hydrazinmonohydrat und 10.0 ml Ethanol zugegeben und das Reaktionsgemisch für 15 h refluxiert. Nach weiteren 12 h bei RT werden 60 ml Ether und 30 ml H₂O zugegeben, bevor die wässrige Phase zweimal mit je 30 ml Ether extrahiert wird. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 50 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 6.33 g (19.3 mmol, 81 %)

gelber Feststoff - C₂₁H₁₇N₂P - M: 328,35 - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): δ = 6.65 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.3 Hz, 1 H, H-6_P), 7.34-7.46 (m, 12 H, H-2_{Ph}, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}, H-2_P), 7.63 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.2 Hz, 1 H, H-7_P), 7.78 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 2 H, H-3_P) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.61 MHz): δ = 102.8 (s, 1 C, C-6_P), 125.7 (d, $^3J_{CP}$ =



6.9 Hz, 2 C, C-3_P), 128.5 (d, $^3J_{CP} = 7.0$ Hz, 4 C, C-3_{Ph}), 128.7 (s, 2 C, C-4_{Ph}), 132.1 (s, 1 C, C-7_P), 132.6 (s, 4 C, C-4_P), 133.7 (d, $^3J_{CP} = 19.5$ Hz, 1 C, C-2_{Ph}), 134.1 (d, $^3J_{CP} = 19.5$ Hz, 2 C, C-2_P), 137.0 (d, $^3J_{CP} = 11.9$ Hz, 2 C, C-1_{Ph}), 137.10 (d, $^3J_{CP} = 11.2$ Hz, 1 C, C-1_P), 148.9 (s, 1 C, C-5_P) ppm. - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl₃, 91.01 MHz): $\delta = -4.4$ (s) ppm.

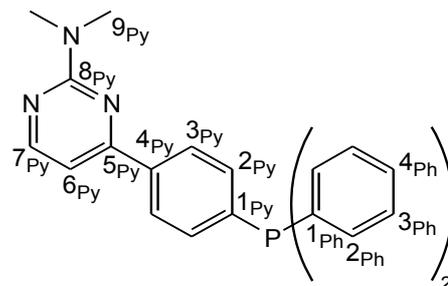
5.2.14.1.6 (4-[2-(*N,N*-Dimethylamino)pyrimid-4-yl]phenyl)diphenylphosphan (42p)

5.2.14.1.6.1 mit 1-(4-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (2p)

Ein Gemisch aus 43 mg (0.28 mmol) CsF, 5.66 g (29.3 mmol) **2p** und 7.8 ml (29.3 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) in 5.5 ml absolutiertem DMF wird auf 80 °C erhitzt. Nun werden 11.94 g (43.8 mmol) 1,1-Dimethylguanidiumsulfat, 3.20 g (47.0 mmol) NaOMe und 27 ml absolutiertes EtOH zugegeben. Es folgen 3 h refluxieren und 12 h Rühren bei RT, bevor das Reaktionsgemisch mit 90 ml Ether und 60 ml H₂O versetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 40 ml Ether extrahiert wird. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 70 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von den leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

gelber Feststoff - C₂₄H₂₂N₃P - M: 383.43 - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃,

400.13 MHz): $\delta = 3.26$ (s, 6 H, H-9_{Py}), 6.89 (d, $^3J_{HH} = 5.2$ Hz, 1 H, H-6_{Py}), 7.34-7.37 (m, 10 H, H-2_{Ph}, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}), 7.40 (dd, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^3J_{HP} = 9.4$ Hz, 2 H, H-2_{Py}), 8.04 (dd, $^4J_{HP} = 0.9$ Hz, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 2 H, H-3_{Py}), 8.37 (d, $^3J_{HH} = 5.2$ Hz, 1 H, H-7_{Py}) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 100.61 MHz): $\delta = 37.0$ (s, 6 C,



C-9_{Py}), 104.8 (s, 1 C, C-6_{Py}), 126.9 (d, $^3J_{CP} = 6.7$ Hz, 2 C, C-3_{Py}), 128.5 (d, $^3J_{CP} = 6.9$ Hz, 4 C, C-3_{Ph}), 128.8 (s, 2 C, C-4_{Ph}), 133.7 (d, $^2J_{CP} = 19.2$ Hz, 2 C, C-2_{Py}), 133.8 (d, $^2J_{CP} = 19.6$ Hz, 4 C, C-2_{Ph}), 136.8 (d, $^1J_{CP} = 11.0$ Hz, 2 C, C-1_{Ph}), 138.1 (s, 1 C, C-4_{Py}), 140.2 (d, $^1J_{CP} = 12.3$ Hz, 1 C, C-1_{Py}), 158.2 (s, 1 C, C-5_{Py}), 162.5 (s, 1 C, C-7_{Py}), 163.5 (s, 1 C, C-8_{Py}) ppm. - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl₃, 161.98 MHz): $\delta = -4.2$ (s) ppm.

5.2.14.1.6.2 mit 4-1-Fluor-4-[1-(*N,N*-dimethylamino)pyrimid-4-yl]benzol

Zum Gemisch aus 0.81 g (3.73 mmol) 1-Fluor-4-(2-*N,N*-dimethylaminopyrimidin-4-yl)benzol, 0.06 g

(0.40 mmol) CsF (durch Umkristallisieren aus Wasser aktiviert) und 0.80 ml absolutiertem DMF wird 1.0 ml (3.75 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch zunächst orange und dann hellbraun färbt. Nach 18 h werden 15 ml CH₂Cl₂ und 15 ml H₂O hinzugefügt und die wässrige Phase dreimal mit je 5 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden fünfmal mit je 20 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 1.06 g (3.01 mmol, 81 %)

spektroskopische Daten: siehe **5.2.14.1.6.1**

5.2.14.1.7 (3-Aminophenyl)diphenylphosphan (43m)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **43m** nicht erhalten.

Zum Gemisch von 0.67 g (4.41 mmol) CsF und 0.85 ml (8.84 mmol) 3-Fluoranilin in 5.0 ml absolutiertem DMF werden mit einer Geschwindigkeit 1-2 Tropfen alle 5 min 2.35 ml (8.81 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Hierbei wird ein Rotfärbung beobachtet, die mehrere Stunden erhalten bleibt. Das Reaktionsgemisch wird 17 h bei RT gerührt.

Alternativ wurden Katalysator- und Lösungsmittelmenge variiert, auf den Einsatz eines Lösungsmittels verzichtet und die Reaktion bei 100 °C durchgeführt.

5.2.14.1.8 (4-Nitrophenyl)diphenylphosphan (31p)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **31p** nicht erhalten.

Zum Gemisch aus 0.69 g (11.88 mmol) KF und 0.53 g (3.76 mmol) 4-Fluornitrobenzol in 15 ml absolutiertem DMF werden 0.90 ml (3.38 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Innerhalb weniger Sekunden färbt sich das Reaktionsgemisch intensiv rot. Die Reaktionslösung wird 24 h bei RT gerührt.

5.2.14.1.9 (2-Bromphenyl)diphenylphosphan (44o)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **44o** nicht erhalten.

Zum Gemisch aus 1.68 g (11.06 mmol) CsF und 1.86 ml (17.02 mmol) 1-Brom-2-fluorbenzol in 15 ml absolutiertem DMF werden 4.40 ml (16.50 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Nach 44 h bei RT werden zu dem inzwischen gelb gefärbten Reaktionsgemisch 50 ml CHCl₃ und 50 ml H₂O gegeben, bevor die wässrige Phase zweimal mit je 30 ml Chloroform extrahiert wird. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 50 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteile befreit.

Alternativ wurden größere Mengen an CsF und absolutiertes DMSO als Lösungsmittel eingesetzt, auf ein Lösungsmittel verzichtet und die Reaktion bei 100 °C durchgeführt.

5.2.14.1.10 4-(Diphenylphosphino)benzoesäure (**45p**)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **45p** nicht erhalten.

Zum Gemisch aus 0.86 g (5.66 mmol) CsF und 1.59 g (11.35 mmol) 4-Fluorbenzoesäure in 7.0 ml absolutiertem DMF werden bei einer Temperatur von 100 °C mit einer Geschwindigkeit von 2-3 Tropfen pro min 3.02 ml (11.33 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 h bei 100 °C gerührt.

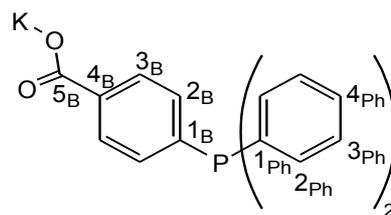
5.2.14.1.11 Kalium[4-(diphenylphosphino)benzolcarboxylat] (**46p**)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird ein Peak im ³¹P-NMR-Spektrum gefunden, der dem Produkt zuzuordnen sein könnte. Eine Isolation war nicht erfolgreich.

Zum Gemisch aus 0.97 g (6.39 mmol) CsF und 2.28 g (12.79 mmol) Kalium[4-fluorbenzoat] in 10.0 ml absolutiertem DMF werden bei 100 °C mit einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen pro 5 min 3.40 ml (12.75 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Durch die Zugabe kommt es zu einer intensiven Rotfärbung, wobei die Zeitspanne zwischen den Applikationen nicht für eine vollständige Entfärbung ausreicht. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h auf 100 °C erhitzt, gefolgt von der Zugabe von 80 ml Salzsäure (10 %) und 50 ml CH₂Cl₂. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 40 ml CH₂Cl₂ extrahiert, bevor die vereinigten organischen Auszüge zweimal mit je 80 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit werden.

Alternativ wurde KF als Katalysator und absolutiertes DMSO als Lösungsmittel eingesetzt, Katalysator- und Lösungsmittelmenge variiert und die Reaktion bei RT durchgeführt.

$C_{19}H_{14}KO_2P$ - M: 344m04 - ^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 81.01 MHz): $\delta = 4.0$ (s) ppm.



5.2.14.1.12.1 2-(Diphenylphosphino)benzoesäuremethylester (47o)

Zu 0.64 g (4.21 mmol) CsF werden 1.07 ml (8.47 mmol) 2-Fluorbenzoesäuremethylester (**35o**), 5.0 ml absolutiertes DMF und 2.25 ml (8.44 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Nach 24 h bei RT werden 10 ml CH_2Cl_2 und 20 ml Wasser hinzugefügt, bevor die wässrige Phase dreimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert wird. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 15 ml Wasser, einmal mit 15 ml Salzsäure (10 %) und weitere zweimal mit je 15 ml Wasser gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

gelber, kristalliner Feststoff - $C_{20}H_{17}O_2P$ - M: 320.32 - 1H -NMR ($CDCl_3$,

400.13 MHz): $\delta = 3.74$ (s, 3 H, H-8_B), 6.95-7.00 (m, 1 H, H-2_B),

7.26-7.35 (m, 10 H, H-2_{Ph}, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}), 7.36-7.40 (m, 2 H, H-4_B, H-3_B),

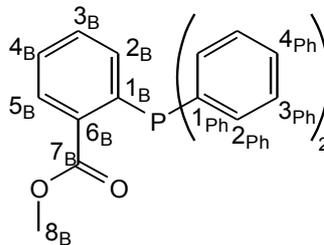
8.04-8.09 (m, 1 H, H-5_B) ppm. - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 50.32 MHz): $\delta = 51.9$

(s, 1 C, C-8_B), 128.1 (s, 1 C, C-4_B), 128.3 (s, 2 C, C-4_{Ph}), 128.5 (d, $^3J_{CP} = 4.7$ Hz, 4 C, C-3_{Ph}), 130.5 (s, 1 C, C-3_B), 131.8 (s, 1 C, C-5_B), 132.2 (d,

$^3J_{CP} = 21.4$ Hz, 1 C, C-6_B), 133.8 (d, $^3J_{CP} = 20.8$ Hz, 4 C, C-2_{Ph}), 134.1 (d, $^3J_{CP} = 7.9$ Hz, 1 C, C-2_B),

137.8 (d, $^3J_{CP} = 11.0$ Hz, 2 C, C-1_{Ph}), 140.4 (d, $^3J_{CP} = 26.6$ Hz, 1 C, C-1_B), 167.2 (s, 1 C, C-7_B) ppm.

- ^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 161.98 MHz): $\delta = -2.9$ (s) ppm.



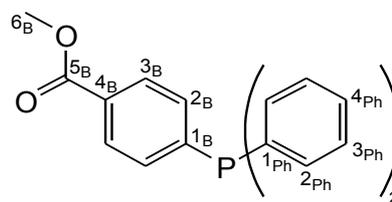
5.2.14.1.12.2 4-(Diphenylphosphino)benzoesäuremethylester (47p)

Zum Gemisch aus 2.04 g (13.43 mmol) CsF und 8.70 ml (67.28 mmol) 4-Fluorbenzoesäuremethylester (**35p**) in 35.0 ml absolutiertem DMF werden 17.95 ml (67.32 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch innerhalb weniger Minuten intensiv rot färbt. Nach 27 h bei RT werden 50 ml CH_2Cl_2 und 50 ml Salzsäure (10 %) zugegeben, bevor die wässrige Phase viermal mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert wird. Die vereinigten organischen Auszüge

werden mit 50 ml H₂O, 50 ml Salzsäure (10 %) und weitere zweimal mit je 50 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 19.15 g (59.78 mmol, 89 %)

weißer Feststoff - C₂₀H₁₇O₂P - M: 320.32 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 3.91 (s, 3 H, H-6_B), 7.30-7.39 (m, 12 H, H-2_{Ph}, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}, H-2_B), 7.98 (dd, ⁴J_{HP} = 1.4 Hz, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H, H-3_B) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.33 MHz): δ = 52.1 (s, 1 C, C-6_B), 128.6 (d, ³J_{CP} = 7.2 Hz, 4 C, C-3_{Ph}), 129.1 (s, 2 C, C-4_{Ph})



129.2 (d, ³J_{CP} = 6.4 Hz, 2 C, C-3_B), 130.0 (s, 1 C, C-4_B), 133.1 (d, ²J_{CP} = 18.8 Hz, 2 C, C-2_B), 133.9 (d, ²J_{CP} = 20.0 Hz, 4 C, C-2_{Ph}), 136.11 (d, ¹J_{CP} = 10.6 Hz, 2 C, C-1_{Ph}), 144.0 (d, ¹J_{CP} = 14.4 Hz, 1 C, C-1_B), 166.8 (s, 1 C, C-5_B) ppm. - ³¹P-NMR (CDCl₃, 161.98 MHz): δ = -3.6 (s) ppm. - EA (%): ber.: C 74.99, H 5.35, N 0.00; gef.: C 74.90, H 5.42, N 0.00. - GC (60-280): 36.20 min. - MS m/z (%): 320 (100) [M]⁺.

5.2.14.1.13.1 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäurechlorid (48p)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **48p** nicht erhalten.

Zum Gemisch aus 0.31 g (2.04 mmol) CsF und 0.62 g (3.19 mol) 4-Fluorbenzolsulfon-säurechlorid (**33p**) in 5.0 ml absolutiertem DMF werden 0.85 ml (3.19 mmol) Diphenyl-trimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 3 h auf 100 °C erhitzt.

Alternativ wurde die Menge an CsF erhöht, die Reaktion bei RT durchgeführt und absolutiertes DMSO als Lösungsmittel verwendet.

5.2.14.1.13.2 4-(Diphenylphosphino)benzol-1,3-disulfonsäurechlorid (49)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **49** nicht erhalten.

Zum Gemisch aus 0.66 g (4.34 mmol) CsF und 0.64 g (2.18 mmol) 4-Fluorphenyl-1,3-disulfonsäurechlorid (**34**) werden unter starker Wärmeentwicklung 10.0 ml absolutiertes DMSO gegeben. Nach der Zugabe der 0.59 ml (2.21 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) wird das geschlossene Reaktionsgefäß in ein auf 100 °C temperiertes Ölbad überführt. Der Druckausgleich wird nach 15 und 30 min durchgeführt, wobei beim zweiten mal kein erneuter Überdruck zu beobachten

war. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 h bei 100 °C gerührt, bevor 30 ml CH₂Cl₂ und 20 ml H₂O zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit je 20 ml CH₂Cl₂ extrahiert wird. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 40 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

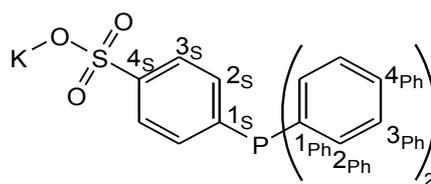
5.2.14.1.14 Kalium[4-(diphenylphosphino)benzolsulfonat] (50p)

Unter diesen Reaktionsbedingungen ist **50p** noch verunreinigt.

Zum Gemisch aus 4.59 g (30.22 mmol) CsF und 10.70 g (49.94 mmol) Kalium[4-fluorbenzol-sulfonat] in 35 ml absolutiertem DMF werden mit einer Geschwindigkeit von 5-6 Tropfen pro 5 min bei 105 °C 13.31 ml (49.92 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Nach 2 h wird die Zugabegeschwindigkeit auf 1 Tropfen pro 10 s erhöht, so dass die Gesamtdauer der Zugabe 5 h beträgt. Das Reaktionsgemisch wird weitere 30 min bei 105 °C gerührt, bevor ein Großteil des Lösungsmittels destillativ entfernt wird. Zum Reaktionsgemisch werden dann 1200 ml Ether, 200 ml H₂O und 500 ml Salzsäure (rauchend) gegeben und die wässrige Phase wird zweimal mit je 150 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden zweimal mit 400 ml 20 %-iger Salzsäure gewaschen und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 8.69 g

weißer Feststoff - C₁₈H₁₄KO₃PS - M: 380.44 - ¹H-NMR (D₂O, 200.13 MHz): δ = 7.10-7.35 (m, 12 H, H-2_{Ph}, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}, H-2_S), 7.70 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2 H, H-3_S) ppm. - ³¹P-NMR (D₂O, 81.01 MHz): δ = -3.7 (s) ppm.



5.2.14.1.15 Dikalium[4-(diphenylphosphino)benzol-1,3-disulfonat] (51)

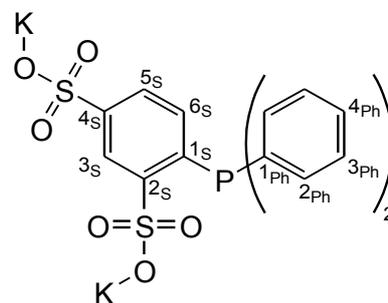
Unter diesen Reaktionsbedingungen wird eine minimale Menge einer Phosphorverbindung gebildet, die **51** sein könnte. Eine Isolation war nicht erfolgreich.

Zum Gemisch aus 0.40 g (2.63 mmol) CsF und 1.72 g (5.17 mmol) Dikalium[4-fluorbenzol-1,3-disulfonat] in 5.0 ml absolutiertem DMF werden mit einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen alle 5 min bei 100 °C 1.34 ml (5.03 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 3 h auf 100 °C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit CHCl₃ gewaschen und mit

H₂O extrahiert.

Alternativ wurde die Reaktion mit größeren Mengen an CsF und DMF, sowie mit absolutiertem DMSO als Lösungsmittel durchgeführt.

C₁₈H₁₃K₂O₆PS₂ - M: 498.59 - ³¹P-NMR (D₂O, 161.98 MHz): δ = -10.0 (s) ppm



5.2.14.1.16 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäurediethylamid (52p)

Zum Gemisch aus 2.13 g (14.02 mmol) CsF und 6.51 g (28.15 mmol) 4-Fluorbenzoesäure-diethylamid (**37p**) in 25.0 ml absolutiertem DMF werden 7.50 ml (28.13 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben, wobei eine starke Wärmeentwicklung beobachtet wird. Nach 16 h bei RT werden 100 ml CH₂Cl₂ und 100 ml Salzsäure (20 %) zugegeben und die wässrige Phase zweimal mit je 70 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden mit 70 ml H₂O, 70 ml Salzsäure (20 %) und zweimal mit je 70 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteile befreit.

Ausbeute: 11.03 g (27.42 mmol, 99 %)

leicht gelblicher Feststoff - C₂₂H₂₄NO₂PS - M: 397.47 - ¹H-NMR

(CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 1.13 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 6 H, H-6_s), 3.24

(q, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4 H, H-5_s), 7.3-7.4 (m, 10 H, H-3_s, H-2_{Ph}, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}), 7.74 (dd, ³J_{HP} = 1.2 Hz, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2 H,

H-3_s) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.32 MHz): δ = 14,2 (s, 2 C,

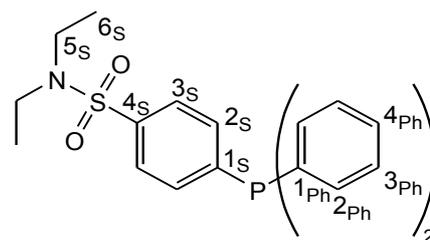
C-6_s), 42.1 (s, 2 C, C-5_s), 126.7 (d, ³J_{CP} = 6.2 Hz, 2 C, C-3_s),

128.7 (d, ³J_{CP} = 7.3 Hz, 4 C, C-3_{Ph}), 129.3 (s, 2 C, C-4_{Ph}), 133.5 (d, ²J_{CP} = 19.3 Hz, 2 C, C-2_s), 133.9

(d, ²J_{CP} = 20.3 Hz, 4 C, C-2_{Ph}), 135.7 (d, ¹J_{CP} = 10.5 Hz, 2 C, C-1_{Ph}), 140.3 (s, 1 C, C-4_s), 143.7 (d,

¹J_{CP} = 15.3 Hz, 1 C, C-1_s) ppm. - ³¹P-NMR (CDCl₃, 161.98 MHz): δ = -3.8 (s) ppm. - EA (%): ber.:

C 66.48, H 6.09, N 3.52; gef.: C 66.40, H 6.01, N 3.39.



5.2.14.1.17 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäuremethylester (53p)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **53p** nicht erhalten.

Zum Gemisch aus 0.40 g (2.63 mmol) CsF und 0.98 g (5.15 mmol) 4-Fluorbenzolsulfonsäuremethylester (**36p**) in 1.0 ml absolutiertem DMF werden 1.37 ml (5.14 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei RT gerührt.

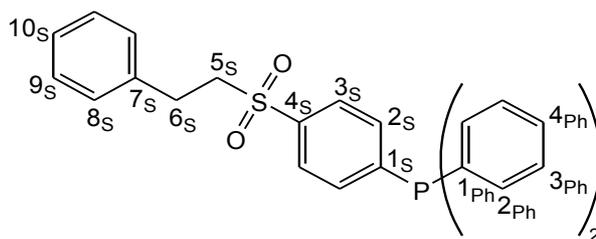
Analog wurde die Reaktion mit einem Über- und Unterschuss an 4-Fluorbenzolsulfonsäuremethylester, mit veränderten Lösungsmittelmengen und bei 100 °C durchgeführt.

5.2.14.1.18 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäurebenzylamid (54p)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird nur eine geringe Menge zum möglichen Produkt **54p** umgesetzt. Eine Isolierung war nicht erfolgreich.

Zum Gemisch aus 0.17 g (1.12 mmol) CsF, 0.59 g (2.22 mmol) 4-Fluorbenzolsulfonsäurebenzylamid (**38p**) und 3.0 ml absolutiertem DMF werden 0.59 ml (2.21 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch gelb färbt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgefäß für 30 s in ein auf 100 °C temperiertes Ölbad gesenkt, wobei keine farbliche Veränderung auftritt. Nach 21 h bei RT wird das Reaktionsgemisch für 5 h auf 100 °C erhitzt.

$C_{26}H_{23}O_2PS$ - M: 430.12 - ^{31}P -NMR (DMF/ $CDCl_3$, 242.94 MHz): $\delta = -6.2$ (s) ppm.



5.2.14.1.19 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäurepyrazolid (55p)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird weniger als 50 % der Reaktanden zu **55p** umgesetzt.

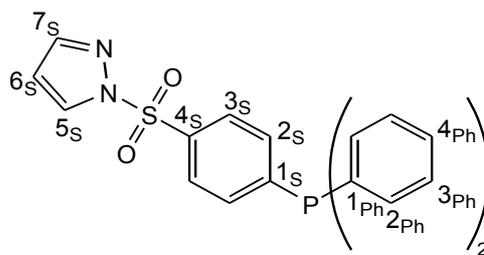
Zu 0.28 g (1.84 mmol) CsF werden 0.85 g (3.76 mmol) 4-Fluorbenzolsulfonsäurepyrazolid (**39p**), 1.5 ml absolutiertes DMF und 1.0 ml (3.75 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben, wobei eine heftige Reaktion auftritt. Die Farbe des Reaktionsgemisches ändert sich innerhalb weniger Minuten von gelb zu orange und wieder zu gelb, bevor es sich entfärbt. 5 min nach der

Zugabe von **19** wird das Reaktionsgemisch für 90 min auf 80 °C erhitzt. Es werden 10 ml CH₂Cl₂ und 10 ml H₂O hinzugefügt und viermal mit 5 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 15 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Alternativ wurde das Reaktionsgemisch mit einem Eisbad gekühlt, bei RT gerührt oder eine DMF-Lösung von **19** bei 80 °C langsam zugegeben.

C₂₁H₁₇N₂O₂PS - M: 392.07 - ³¹P-NMR (CDCl₃, 161.98 MHz):

δ = -4.0 (s) ppm.



5.2.14.1.20 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäure(3,5-dimethylpyrazolid) (**56p**)

Zum Gemisch aus 0.18 g (1.19 mmol) CsF, 0.94 g (3.74 mmol) 1-(4-Fluorbenzolsulfonsäure)-3,5-dimethylpyrazolid (**40p**) und 5.0 ml absolutiertem DMF werden unter Eisbadkühlung 1.00 ml (3.75 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Nach 22 h bei RT werden 15 ml CH₂Cl₂ und 20 ml H₂O hinzugefügt und die wässrige Phase dreimal mit je 5 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden viermal mit je 20 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 1.40 g (3.33 mmol, 89 %)

farbloses Öl - C₂₃H₂₁N₂O₂PS - M: 420.11 - ¹H-NMR (CDCl₃,

400.13 MHz): δ = 2.20 (s, 3 H, H-9_s), 2.48 (s, 3 H, H-8_s),

5.91 (s, 1 H, H-6_s), 7.26-7.39 (m, 10 H, H-2_{Ph}, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}),

7.55-7.67 (m, 2 H, H-3_s), 7.80-7.86 (m, 2 H, H-2_s) ppm. -

¹³C-NMR (CDCl₃, 50.32 MHz): δ = 12.9 (s, 1 C, C-9_s), 13.6

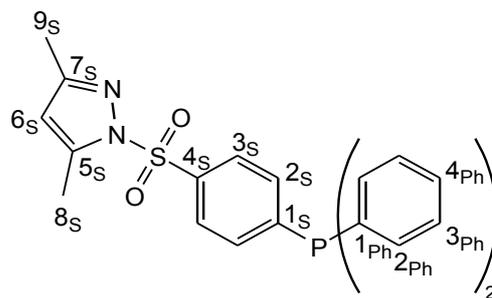
(s, 1 C, C-8_s), 110.8 (s, 1 C, C-6_s), 126.9 (d, ³J = 6.0 Hz,

1 C, C-3_s), 128.9 (d, ³J = 7.6 Hz, 4 C, C-3_{Ph}), 129.4 (s, 2 C, C-4_{Ph}), 133.3 (d, ²J = 18.5 Hz, 2 C,

C-2_s), 133.9 (d, ²J = 20.5 Hz, 4 C, C-2_{Ph}), 136.5 (d, ¹J = 130.5 Hz, 1 C, C-1_{Ph}), 135.0 (s, 1 C, C-7_s),

145.5 (d, ¹J = 114.6 Hz, 1 C, C-1_s), 153.5 (s, 1 C, C-5_s) ppm. - ³¹P-NMR (CDCl₃, 161.98 MHz): δ =

-3.0 (s) ppm.



5.2.14.1.21.1 (2-Cyanophenyl)diphenylphosphan (57o)

Zum Gemisch aus 1.35 g (8.89 mmol) CsF und 1.94 ml (17.88 mmol) 2-Fluorbenzonitril in 8.0 ml absolutiertem DMF werden 4.75 ml (4.75 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich zunächst rot, verliert diese Farbe jedoch innerhalb weniger Minuten wieder unter Feststoffbildung. Nach 18 h werden 20 ml CH₂Cl₂ und 20 ml H₂O zugegeben, gefolgt von vier Extraktionen der wässrigen Phase mit je 10 ml CH₂Cl₂. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 20 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Durch Umkristallisieren aus Ethylacetat können RSA-taugliche Kristalle gewonnen werden.

Ausbeute: 4.80 g (16.71 mmol, 94 %)

farblose Kristalle - C₁₉H₁₄NP - M: 287.09 - ¹H-NMR (CDCl₃,

600.13 MHz): δ = 7.04 (dd, ³J_{HP} = 3.2 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, H-2_{Bn}),

7.31 (ddd, ⁴J_{HP} = 1.5 Hz, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 9.4 Hz, 4 H, H-3_{Ph}),

7.36-7.40 (m, 6 H, H-2_{Ph}, H-4_{Ph}), 7.42 (ddd, ⁴J_{HP} = 1.0 Hz, ³J_{HH} =

7.6 Hz, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 1 H, H-3_{Bn}), 7.48 (ddd, ⁴J_{HP} = 1.1 Hz, ³J_{HH} =

7.7 Hz, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 1 H, H-4_{Bn}), 7.70-7.73 (m, 1 H, H-5_{Bn}) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 150.90 MHz):

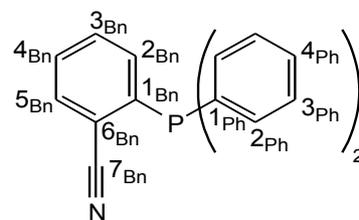
δ = 117.6 (d, ²J_{CP} = 3.5 Hz, 1 C, C-6_{Bn}), 117.8 (d, ³J_{CP} = 33.0 Hz, 1 C, C-7_{Bn}), 128.8 (s, 2 C, C-4_{Ph}),

128.8 (s, 1 C, C-3_{Bn}), 129.4 (s, 4 C, C-3_{Ph}), 132.4 (s, 1 C, C-4_{Bn}), 133.4 (s, 1 C, C-5_{Bn}), 133.7 (d, ²J_{CP}

= 4.5 Hz, 1 C, C-2_{Bn}), 134.0 (d, ²J_{CP} = 20.6 Hz, 4 C, C-2_{Ph}), 134.6 (d, ¹J_{CP} = 10.5 Hz, 2 C, C-1_{Ph}),

143.0 (d, ¹J_{CP} = 19.6 Hz, 1 C, C-1_{Bn}) ppm. - ³¹P-NMR (CDCl₃, 242.94 MHz): δ = -8.5 (s) ppm. - EA

(%): ber.: C 79.43, H 4.91, N 4.88 ; gef.: C 78.96, H 4.98, N 4.81.



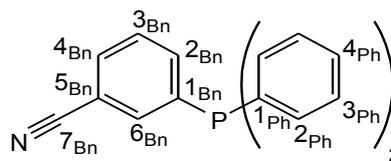
5.2.14.1.21.2 (3-Cyanophenyl)diphenylphosphan (57m)

Zum Gemisch aus 0.24 g (1.58 mmol) CsF und 0.80 ml (7.48 mmol) 3-Fluorbenzonitril in 1.5 ml absolutiertem DMF werden 2.00 ml (7.50 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich zunächst intensiv rot, entfärbt sich in den folgenden Minuten jedoch wieder partiell. Nach 18 h werden 15 ml Ether und 15 ml H₂O zugegeben, gefolgt von drei Extraktionen der wässrigen Phase mit je 5 ml Ether. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 25 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 2.07 g (6.96 mmol, 93 %)

farblose Kristalle - C₁₉H₁₄NP - M: 287.09 - **¹H-NMR** (CDCl₃,

400.13 MHz): δ = 7.28-7.34 (m, 4 H, H-2_{Ph}), 7.35-7.40 (m, 6 H, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}), 7.43 (ddd, ⁴J_{HP} = 0.9 Hz, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, H-3_{Bn}), 7.49-7.56 (m, 2 H, H-2_{Bn}, H-4_{Bn}), 7.61 (ddd, ⁴J_{HH} =



1.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, ³J_{HP} = 6.2 Hz, 1 H, H-6_{Bn}) ppm. - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.61 MHz): δ = 112.9 (d, ³J_{CP} = 6.1 Hz, 1 C, C-5_{Bn}), 118.6 (s, 1 C, C-7_{Bn}), 128.9 (d, ³J_{CP} = 7.3 Hz, 4 C, C-3_{Ph}), 129.0 (d, ³J_{CP} = 6.1 Hz, 1 C, C-3_{Bn}), 129.4 (s, 2 C, C-4_{Ph}), 131.9 (s, 1 C, C-4_{Bn}), 133.8 (d, ¹J_{CP} = 20.2 Hz, 2 C, C-1_{Ph}), 135.5 (d, ²J_{CP} = 10.6 Hz, 1 C, C-6_{Bn}), 136.4 (d, ²J_{CP} = 18.1 Hz, 4 C, C-2_{Ph}), 137.5 (d, ²J_{CP} = 20.4 Hz, 1 C, C-2_{Bn}), 140.4 (d, ¹J_{CP} = 16.5 Hz, 1 C, C-1_{Bn}) ppm. - **³¹P-NMR** (CDCl₃, 161.98 MHz): δ = -4.1 (s) ppm. - **EA (%)**: ber.: C 79.43, H 4.91, N 4.88; gef.: C 78.99, H 4.77, N 4.85.

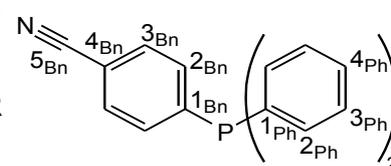
5.2.14.1.21.3 (4-Cyanophenyl)diphenylphosphan (57p)

Zum Gemisch aus 0.19 g (1.25 mmol) CsF und 0.91 g (7.51 mmol) 4-Fluorbenzonitril in 2.0 ml absolutiertem DMF werden 2.00 ml (7.50 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben, wobei mit einer Verzögerung von wenigen Sekunden eine stark exotherme Reaktion einsetzt. Nach 18 h werden 10 ml CH₂Cl₂ und 10 ml H₂O zugegeben, gefolgt von drei Extraktionen der wässrigen Phase mit je 5 ml CH₂Cl₂. Die vereinigten organischen Auszüge werden viermal mit je 20 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute 1.72 g (5.99 mmol, 80 %)

farblose Kristalle - C₁₉H₁₄NP - M: 287.09 - **¹H-NMR** (CDCl₃,

400.13 MHz): δ = 7.29-7.41 (m 12 H, H-2_{Bn}, H-2_{Ph}, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}), 7.58 (dd, ⁴J_{HP} = 1.3 Hz, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H, H-3_{Bn}) ppm. - **¹³C-NMR**



(CDCl₃, 100.61 MHz): δ = 111.9 (s, 1 C, C-4_{Bn}), 118.5 (s, 1 C, C-5_{Bn}), 128.7 (d, ³J_{CP} = 7.4 Hz, 4 C, C-3_{Ph}), 129.4 (s, 2 C, C-4_{Ph}), 131.6 (d, ³J_{CP} = 6.0 Hz, 2 C, C-3_{Bn}), 133.4 (d, ²J_{CP} = 18.6 Hz, 2 C, C-2_{Bn}), 133.9 (d, ²J_{CP} = 20.3 Hz, 4 C, C-2_{Ph}), 134.5 (d, ¹J_{CP} = 9.3 Hz, 1 C, C-1_{Bn}) 135.3 (d, ¹J_{CP} = 10.8 Hz, 2 C, C-1_{Ph}) ppm. - **³¹P-NMR** (CDCl₃, 161.98 MHz): δ = -2.9 (s) ppm. - **EA (%)**: ber.: C 79.43, H 4.91, N 4.88 ; gef.: C 79.19, H 4.93, N 4.85.

5.2.14.1.22 (4-Formylphenyl)diphenylphosphan (58p)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **58p** nicht erhalten.

Zu 0.17 g (1.12 mmol) CsF werden 5.0 ml absolutiertes DMF, 0.40 ml (3.73 mmol) 4-Fluorbenzaldehyd und 1.0 ml (3.75 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben, wobei für einige Sekunden eine Rotfärbung beobachtet wird. Nach 20 h bei RT werden 20 ml CH₂Cl₂ und 20 ml H₂O zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit je 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 30 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Alternativ wurden eine veränderte Katalysator- und Lösungsmittelmenge eingesetzt und die Reaktion bei 80 °C durchgeführt.

5.2.14.2 Reaktionen mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (21)

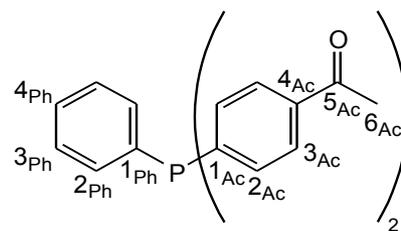
5.2.14.2.1 Bis(4-acetylphenyl)phenylphosphan (30p)

Unter diesen Reaktionsbedingungen ist **30p** noch stark verunreinigt.

Zu 1.02 g (6.71 mmol) CsF werden 0.51 ml (42.0 mmol) 4'-Fluoracetophenon, 5.0 ml absolutiertes DMF und 0.54 ml (1.83 mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**21**) gegeben. Infolge der Zugabe von **21** kommt es zu einer intensiven Rotfärbung. Das Reaktionsgemisch wird über 18 h gerührt.

C₂₂H₁₉O₂P - M: 346.11 - ³¹P-NMR (DMF, 161.98 MHz): δ = -3.9

(s) ppm.



5.2.14.2.2 Bis(2-[3-(N,N-dimethylamino)prop-2-enonyl]phenyl)phenylphosphan (59o)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **59o** nicht erhalten.

Zu 0.70 g (4.61 mmol) CsF werden 1.88 g (9.73 mmol) 1-(2-Fluorphenyl)-3-(N,N-dimethylamino)prop-2-enon (**2o**), 10.0 ml absolutiertes DMF und 1.44 ml (4.88 mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**21**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 3 h auf 100 °C erhitzt.

Alternativ wurde die Reaktion in absolutiertem THF durchgeführt.

5.2.14.2.3 Bis(4-[3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enonyl]phenyl)phenylphosphan (**59p**)

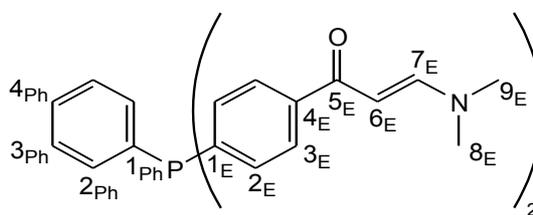
Unter diesen Reaktionsbedingungen wird ein 1:1 Gemisch aus **59p** und **2p** erhalten.

Zum Gemisch aus 1.36 g (7.09 mmol) 3-(*N,N*-Dimethylamino)-1-(4-fluorphenyl)prop-2-en-1-on (**2p**) und 0.50 g (3.29 mmol) CsF in 10.0 ml absolutiertem DMSO werden 0.90 ml (3.05 mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**21**) gegeben. Nach 20 h bei RT werden 20 ml CHCl₃ und 20 ml H₂O zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit je 20 ml CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden viermal mit je 40 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Alternativ wurde ein Versuch mit absolutiertem DMF als Lösungsmittel durchgeführt.

C₂₈H₂₉N₂O₂P - M: 456.20 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 2.81 + 3.04 (s, 12 H, H-8_E, H-9_E), 5.62 (d, ³J_{HH} = 12.2 Hz, 1 H, H-6_E), 7.23-7.30 (m, 9 H, H-2_{Ph}, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}, H-2_E), 7.77 (d, ³J_{HH} = 12.3 Hz, 2 H, H-7_E), 7.81 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 4 H, H-3_E) ppm. -

³¹P-NMR (CDCl₃, MHz): δ = -4.2 (s) ppm.

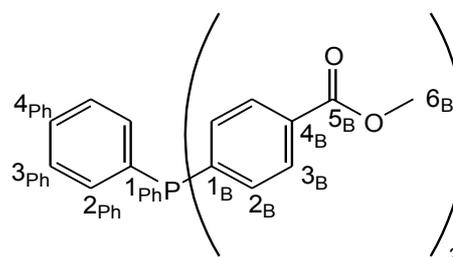


5.2.14.2.4 4,4'-(Phenylphosphino)dibenzoessäuremethylester (**60p**)

Zum Gemisch aus 0.64 g (4.21 mmol) CsF und 22.20 ml (17.01 mmol) 4-Fluorbenzoessäure-methylester (**35p**) in 1.70 ml absolutiertem DMF werden innerhalb von 10 min 2.50 ml (8.48 mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**21**) gegeben. Hierbei färbt sich das Reaktionsgemisch zunächst rot, verliert diese Farbe jedoch innerhalb weniger Minuten wieder. Nach 21 h werden 10 ml CH₂Cl₂ und 10 ml Salzsäure (20 %) hinzugefügt und die wässrige Phase dreimal je 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 20 ml Salzsäure (20 %) und zweimal mit je 50 ml H₂O gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 2.61 g (6.90 mmol, 81 %)

gelbes Öl - C₂₂H₁₉O₄P - M: 378.36 - ¹H-NMR (CDCl₃, 200.13 MHz): δ = 3.95 (s, 3 H, H-6_B), 7.30-7.45 (m, 9 H, H-2_{Ph}, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}, H-2_B, H-3_B), 8.02 (d, ³J_{HH} = 8.12 Hz, 4 H, H-3_B) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.32 MHz): δ = 52.2 (s, 2 C,



C-6_B), 128.8 (d, $^3J_{CP} = 7.5$ Hz, 2 C, C-3_{Ph}), 129.4 (d, $^3J_{CP} = 6.8$ Hz, 4 C, C-3_B), 130.4 (s, 2 C, C-4_B), 132.1 (d, $^4J_{CP} = 8.6$ Hz, 1 C, C-4_{Ph}), 133.3 (d, $^2J_{CP} = 19.3$ Hz, 4 C, C-2_B), 134.1 (d, $^2J_{CP} = 20.4$ Hz, 2 C, C-2_{Ph}), 135.2 (d, $^1J_{CP} = 9.8$ Hz, 1 C, C-1_{Ph}), 142.8 (d, $^1J_{CP} = 14.1$ Hz, 2 C, C-1_B), 166.7 (s, 2 C, C-5_B) ppm. - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl₃, 81.01 MHz): $\delta = -3.7$ (s) ppm.

5.2.14.2.5 4,4'-(Phenylphosphino)bisbenzolsulfonsäurediethylamid (61p)

Zu 0.41 g (2.70 mmol) CsF werden 1.25 g (5.40 mmol) 4-Fluorbenzolsulfonsäurediethylamid (**37p**), 1.5 ml absolutiertes DMF und 0.80 ml (2.71 mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**21**) gegeben. Nach 24 h werden 15 ml CH₂Cl₂ und 15 ml H₂O hinzugefügt und die wässrige Phase dreimal mit je 5 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 25 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 1.34 g (2.52 mmol, 93 %)

hochviskoses Öl - C₂₆H₃₃N₂O₄PS₂ - M: 532.65 - $^1\text{H-NMR}$

(CDCl₃, 400.13 MHz): $\delta = 1.13$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 12 H, H-6_S),

3.24 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 8 H, H-5_S), 7.29 (ddd, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz,

$^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 9.5$ Hz, 2 H, H-2_{Ph}), 7.36 (dd, $^3J_{\text{HP}} =$

6.9 Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 4 H, H-2_S), 7.41 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}}$

$= 8.0$ Hz, 2 H, H-3_{Ph}), 7.38 (m, 1 H, H-4_{Ph}), 7.76 (dd, $^4J_{\text{HP}} =$

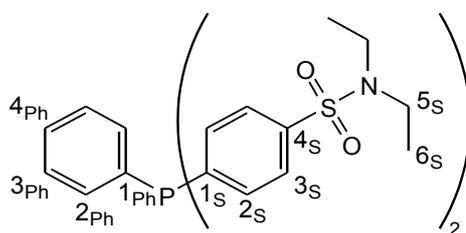
1.2 Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 4 H, H-3_S) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 50.32 MHz): $\delta = 14.0$ (s, 2 C, C-6_S), 42.0

(s, 2 C, C-5_S), 126.7 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 4 C, C-3_S), 128.9 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2 C, C-3_{Ph}), 129.7 (s, 1 C,

C-4_{Ph}), 133.7 (d, $^3J = 19.5$ Hz, 4 C, C-2_S), 134.0 (d, $^2J = 20.7$ Hz, 2 C, C-2_{Ph}), 134.2 (d, $^3J =$

10.3 Hz, 1 C, C-1_{Ph}), 140.8 (s, 2 C, C-4_S), 141.9 (d, $^3J = 15.3$ Hz, 2 C, C-1_S) ppm. - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl₃,

161.98 MHz): $\delta = -4.2$ (s) ppm.



5.2.14.2.6 Bis(2-cyanophenyl)phenylphosphan (62o)

Zu 0.43 g (2.83 mmol) CsF werden 7.0 ml absolutiertes DMF, 1.32 ml (12.16 mmol) 2-Fluorbenzonnitril und 1.80 ml (6.10 mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**21**) gegeben und das Reaktionsgemisch wird für 4 h auf 100 °C erhitzt. Nun werden 10 ml CH₂Cl₂ und 10 ml H₂O hinzugefügt und

die wässrige Phase dreimal mit je 5 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden viermal mit je 20 ml H_2O gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 1.52 g (4.87 mmol, 80 %)

gelber Feststoff - $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NP}$ - M: 287.09 - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz):

$\delta = 7.01$ (ddd, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 3.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2 H, H-2_B),

7.34 (ddd, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2 H, H-4_B),

7.39 - 7.55 (m, 7 H, H-2_{Ph}, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}, H-3_B), 7.75 (ddd, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz,

$^4J_{\text{HP}} = 3.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 2 H, H-5_B) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ,

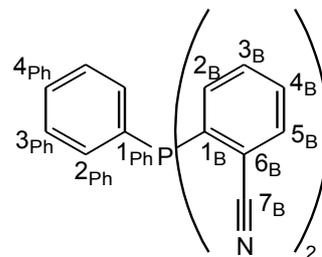
50.32 MHz): $\delta = 117.1$ (d, $^3J = 3.8$ Hz, 2 C, C-6_B), 117.9 (d, $^3J = 32.2$ Hz,

2 C, C-7_B), 129.1 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2 C, C-3_{Ph}), 129.5 (s, 2 C, C-4_B), 130.2 (s, 1 C, C-4_{Ph}), 131.9 (d, 3J

$= 9.8$ Hz, 2 C, C-2_B), 133.6 (s, 2 C, C-5_B), 133.5 (d, $^3J = 1.0$ Hz, 2 C, C-3_B), 134.0 (d, $^3J = 4.7$ Hz,

2 C, C-2_{Ph}), 134.4 (d, $^3J = 21.6$ Hz, 2 C, C-1_B), 140.2 (d, $^3J = 18.7$ Hz, 1 C, C-1_{Ph}) ppm. - $^{31}\text{P-NMR}$

(CDCl_3 , 161.98 MHz): $\delta = -8.5$ (s) ppm.



5.2.14.3 Reaktionen mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (22)

5.2.14.3.1 Tri(4-acetylphenyl)phosphan (23p)

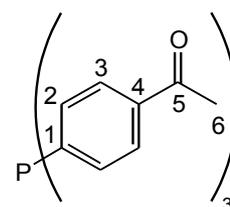
Zum Gemisch aus 0.63 g (10.84 mmol) KF und 0.80 ml (6.59 mmol) 4'-Fluoracetophenon in 15.0 ml absolutiertem DMSO werden bei 100°C 0.60 ml (2.01 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**22**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 330 min bei 100°C gerührt, bevor 20 ml CHCl_3 und 20 ml H_2O zugegeben werden und die wässrige Phase dreimal mit je 20 ml Chloroform extrahiert wird. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 20 ml H_2O gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

dunkles Öl - $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$ - M: 388.40 - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz): $\delta = 2.58$ (s,

9 H, H-6), 7.04 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 6 H, H-2), 7.90 (dd, $^4J_{\text{HP}} =$

5.5 Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 6 H, H-3) ppm. - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 161.98 MHz): $\delta = -4.0$

(s) ppm.



5.2.14.3.2 Tris(2-[3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enonyl]phenyl)phosphan (63o)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **63o** nicht gebildet.

Zum Gemisch aus 0.27 g (1.78 mmol) CsF und 2.16 g (11.18 mmol) 3-(*N,N*-Dimethylamino)-1-(2-fluorphenyl)prop-2-en-1-on (**2o**) in 12.0 ml trockenem DMF werden bei 100 °C 1.11 ml (3.73 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**22**) mit einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen pro 5 min gegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 18 h bei RT gerührt.

Alternativ wurde die Reaktion mit einer größeren Katalysatormenge durchgeführt.

5.2.14.3.3 Tris(4-[3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enonyl]phenyl)phosphan (63p)

Zum Gemisch aus 0.29 g (1.91 mmol) CsF und 2.51 g (12.99 mmol) 3-(*N,N*-Dimethylamino)-1-(4-fluorphenyl)prop-2-en-1-on (**2p**) in 12.0 ml absolutiertem DMF werden bei 100 °C 1.29 ml (4.34 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**22**) mit einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen pro 5 min gegeben. Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch 18 h bei RT gerührt, bevor ein Großteil des Lösungsmittels destillativ entfernt wird. Dem Reaktionsgemisch werden nun 20 ml CH₂Cl₂ und 20 ml H₂O zugesetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 20 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden mit 70 ml Aceton versetzt und dreimal mit je 50 ml H₂O gewaschen, bevor die leichtflüchtigen Bestandteile mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe entfernt werden.

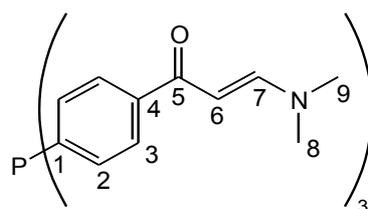
Ausbeute: 2.34 g (4.23 mmol, 98 %)

rotbraunes Öl - C₃₃H₃₆N₃O₃P - M: 553.25 - **¹H-NMR** (CDCl₃,

400.13 MHz): δ = 2.88 + 3.11 (s, 6 H, H-8, H-9), 5.65 (d, ³J_{HH} = 12.3 Hz, 3 H, H-6), 7.32 (dd, ³J_{HP} = 8.7 Hz, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 6 H, H-2),

7.79 (d, ³J_{HH} = 12.3 Hz, 3 H, H-7), 7.82 (dd, ⁴J_{HP} = 5.6 Hz, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 6 H, H-3) ppm. - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 33.7 +

45.2 (s, 6 C, C-8, C-9), 91.2 (s, 3 C, C-6), 129.6 (d, ³J_{CP} = 8.8 Hz, 3 C, C-3), 136.6 (d, ²J_{CP} = 3.0 Hz, 3 C, C-2), 139.7 (d, ¹J_{CP} = 12.2 Hz, 3 C, C-1), 141.0 (s, 3 C, C-4), 154.2 (s, 3 C, C-7), 188.0 (s, 3 C, C-5) ppm. - **³¹P-NMR** (CDCl₃, 161.98 MHz): δ = -4.4 (s) ppm.



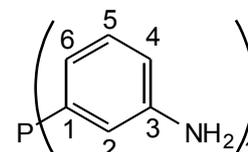
5.2.14.3.4 Tris(3-aminophenyl)phosphan (64m)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird nur eine minimale Menge an **64m** gebildet. Eine Isolation

war nicht erfolgreich.

Zu 0.87 g (5.73 mmol) CsF werden 10.0 ml DMF, 1.0 ml (10.40 mmol) 3-Fluoranilin und 1.03 ml (3.46 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**22**) gegeben. Nach 22 h bei RT wird das Reaktionsgemisch für 6 h auf 75 °C erhitzt.

$C_{18}H_{18}N_3P$ - M: 307.33 - ^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 161.98 MHz): $\delta = -4.4$ ppm.



5.2.14.3.5 4,4',4''-(Phosphino)tribenzoesäuremethylester (**65p**)

Zum Gemisch aus 0.29 g (1.91 mol) CsF und 1.49 ml (11.52 mmol) 4-Fluorbenzoesäuremethylester (**35p**) in 3.0 ml absolutiertem DMF werden 1.14 ml (3.83 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**22**) gegeben. Das geschlossene Reaktionsgefäß wird 15 h bei RT gerührt, bevor 20 ml CH_2Cl_2 und 20 ml Salzsäure (20 %) zugegeben werden. Es folgen drei Extraktionen der wässrigen Phase mit je 10 ml CH_2Cl_2 . Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 30 ml Salzsäure (20 %) und dreimal mit je 30 ml H_2O gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

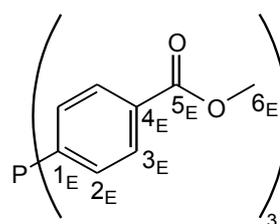
Ausbeute: 1.57 g (3.60 mmol, 94 %)

gelbes Öl - $C_{24}H_{21}O_6P$ - M: 436.39 - 1H -NMR ($CDCl_3$, 200.13 MHz): $\delta = 3.90$

(s, 9 H, H-6_E), 7.10-7.42 (m, 6 H, H-2_E), 7.90-8.16 (m, 6 H, H-3_E) ppm. -

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 50.33 MHz): $\delta = 52.2$ (s, 3 C, C-6_E), 115.4 (d, $^3J_{CP} = 22.0$ Hz, 6 C, C-3_E), 129.6 (d, $^4J_{CP} = 6.9$ Hz, 3 C, C-4_E), 132.1 (d, $^2J_{CP} = 9.4$ Hz, 6 C, C-2_E), 133.6 (d, $^1J_{CP} = 19.9$ Hz, 3 C, C-1_E), 166.6 (s, 3 C,

C-5_E) ppm. - ^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 81.01 MHz): $\delta = -4.0$ (s) ppm.



5.2.14.3.6 Hexakalium[4-(phosphino)trisbenzol-1,3-disulfonat] (**66**)

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **66** nicht erhalten.

Zum Gemisch aus 0.72 g (4.74 mmol) CsF und 1.92 g (5.78 mmol) Dikalium[4-fluorbenzol-1,3-disulfonat] in 5.0 ml absolutiertem DMF werden 0.48 g (1.92 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**22**) gegeben. Nach 18 h wird das Reaktionsgemisch für 4 h auf 100 °C erhitzt.

5.2.14.3.7 4-(3-*N,N*-Dimethylaminoprop-2-enonyl)phenyl]bisphenyl-1,3-disulfon- säure)phosphantetrakaliumsalz (**67**)

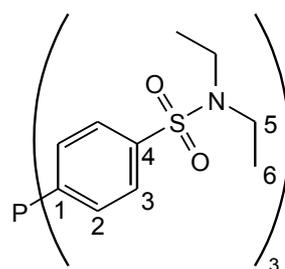
Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **67** nicht erhalten.

Zu dem Gemisch aus 1.07 g (7.04 mmol) CsF und 2.17 g (6.53 mmol) Dikalium-4-fluorbenzol-1,3-disulfonat in 25.0 ml absolutiertem DMF werden tropfenweise 0.82 g (3.28 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**22**) in 5.0 ml absolutiertem DMF gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 20 h bei RT und 3½ h bei 100 °C gerührt. Nun wird 0.63 g (3.26 mmol) 3-(*N,N*-Dimethylamino)-1-(4-fluorphenyl)prop-2-en-1-on (**2p**) hinzugegeben und für 2 h auf 100 °C erhitzt.

5.2.14.3.8 Tris[4-(diethylamidosulfonyl)phenyl]phosphan (**68p**)

Zum Gemisch aus 0.65 g (4.28 mmol) CsF und 1.00 g (4.32 mmol) 4-Fluorbenzolsulfonsäure-diethylamid (**37p**) in 2.0 ml absolutiertem DMF werden 0.43 ml (1.45 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**22**) gegeben. Nach 50 h bei RT werden 15 ml Ether, 15 ml CH₂Cl₂ und 30 ml Salzsäure (5 %) zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit je 5 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 15 ml Salzsäure (10 %) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Ausbeute: 0.90 g (1.35 mmol, 93 %)

weißer Feststoff - C₃₀H₄₂N₃O₆PS₂ - M: 667.84 - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 1.14 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 18 H, H-6), 3.25 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 12 H, H-5), 7.36 (dd, ³J_{HP} = 7.4 Hz, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 6 H, H-2), 7.79 (dd, ⁴J_{HP} = 1.1 Hz, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 6 H, H-3) ppm. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.61 MHz): δ = 14.2 (s, 6 C, C-6), 42.1 (s, 6 C, C-5), 127.2 (d, ³J_{CP} = 6.9 Hz, 6 C, C-3), 134.1 (d, ²J_{CP} = 20.2 Hz, 6 C, C-2), 140.5 (d, ¹J_{CP} = 14.9 Hz, 3 C, C-1), 141.9 (s, 3 C, C-4) ppm. - ³¹P-NMR (CDCl₃, 161.98 MHz): δ = -4.8 (s) ppm. - EA (%): ber.: C 53.95, H 6.34, N 6.29 ; gef.: C 53.67, H 6.20, N 6.14.



5.2.14.4 CsF

5.2.14.4.1 destilliertes Wasser

8.00 g (52.7 mmol) CsF Chpg wird in 100 ml destilliertem H₂O gelöst. Nachdem ein Großteil des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer entfernt wurde, wird das CsF im ÖPV ausgeheizt.

5.2.14.4.2 NaOH

Zu 5.10 g (33.75 mmol) CsF Chpg werden 1.35 ml NaOH-Lösung (10 %, 3.38 mmol) und 50 ml destilliertes H₂O gegeben. Nachdem ein Großteil des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer entfernt wurde, wird das CsF im ÖPV ausgeheizt.

5.2.15 Phosphor-Aryl-Kupplung von Fluorarylen mit silylierten Phosphanen ohne Initiator

5.2.15.1 (4-[3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enonyl]phenyl)diphenylphosphan (41p)

Zu 0.73 g (3.78 mmol) 1-(4-Fluorphenyl)-3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enon (**2p**) werden 0.75 ml absolutiertes DMF und 1.00 ml (3.75 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei RT gerührt.

5.2.15.2 (2-Cyanophenyl)diphenylphosphan (57o)

Zu 0.55 ml (5.07 mmol) 2-Fluorbenzonnitril werden 1.0 ml absolutiertes DMF und 1.35 ml (5.06 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 5 h auf 100 °C erhitzt.

Alternativ wurde die Reaktion bei RT durchgeführt.

5.2.16 Phosphor-Aryl-Kupplung mit *in-situ* generierten Phosphiden

Zu 1.78 g (11.72 mmol) CsF werden 15.0 ml DMF und 2.40 ml (11.82 mmol) Hexamethyldisilan gegeben. Nach 60 min werden 0.34 ml (3.90 mmol) PCl_3 hinzugefügt, wobei sich das Reaktionsgemisch rot färbt. Die Reaktionslösung wird 35 min gerührt, mit 1.52 ml (11.75 mmol) 4-Fluorbenzoesäuremethylester (**35p**) versetzt und das Reaktionsgemisch 16 h bei RT gerührt.

5.2.17 Phosphor-Alkyl-Kupplung von silylierten Phosphanen mit Halogenalkylen

Zu 1.22 g (8.16 mmol) CsF werden 2.0 ml DMF, 0.30 ml (3.81 mmol) 1,2-Dichlorethan und 2.0 ml (7.50 mmol) Diphenyltrimethylsilylphosphan (**19**) gegeben. Nach 90 min bei RT wird das Reaktionsgemisch für 1 h auf 80 °C erhitzt.

5.2.18 wasserfreie Esterspaltung

Die Esterhydrolyse erfolgt analog zu der von J. M. Khurana et al.^[146] publizierten Vorschrift. Das Methanol musste vor dem Einsatz nicht absolutiert werden, da der Wassergehalt von Methanol HPLC-grade von Merck ausreichend gering war.

5.2.18.1 4-(Diphenylphosphino)benzoesäure (**45p**)

13.62 g (42.52 mmol) 4-(Diphenylphosphino)benzoesäuremethylester (**47p**) wird mit 85 ml Methanol (HPLC) versetzt und auf 50 °C erhitzt, bevor nach 15 min 11.68 g (208.16 mmol) KOH-Pulver zugegeben werden. Hierbei kann eine leichte Gelbfärbung des Reaktionsgemisches auftreten, ohne dass jedoch nach der Aufarbeitung Verunreinigungen detektiert werden. Das Reaktionsgemisch wird direkt nach der Zugabe erneut in das Ölbad gesenkt und für 4½ h auf 50 °C erhitzt. Nach der Zugabe von 70 ml CH_2Cl_2 und 210 ml Salzsäure (20 %) wird die wässrige Phase fünfmal mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden dreimal mit je 150 ml destilliertem H_2O gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der

Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit, wobei reinweißer Feststoff erhalten wird.

Im Falle einer verunreinigten Produktcharge kann eine weitere Aufreinigung durch das Lösen des Feststoffes in 50 ml Chloroform, gefolgt von der Zugabe von 90 ml NaOH-Lösung (20 %) und 200 ml Pentan erfolgen. Hierbei fällt **45p** aus und kann auf einer Fritte gewaschen werden. Das Waschen erfolgt mit 100 ml Pentan und 100 ml Ether, wobei ein feines, weißes Pulver erhalten wird. Dieses kann wiederum mit drei Portionen eines 1:1 Gemisches aus Salzsäure (10 %) und CH_2Cl_2 oder CHCl_3 gelöst werden.

RSA-taugliche Kristalle werden durch die Diffusion von Pentandämpfen in eine Chloroformlösung erhalten.

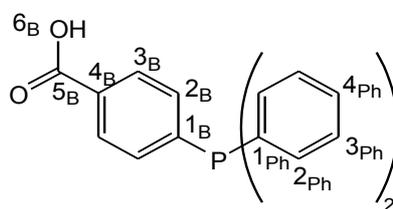
Ausbeute 10.30 g (33.63 mmol, 79 %) 4-(Diphenylphosphino)benzoesäure

weißer Feststoff bzw. farblose Kristalle - $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{P}$ - M: 306.29 -

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): $\delta = 7.28\text{-}7.42$ (m, 12 H, H-2_{Ph}, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}, H-2_B), 8.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2 H, H-3_B) ppm. -

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.61 MHz): $\delta = 128.7$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.2$ Hz, 4 C, C-3_{Ph}), 129.2 (s, 1 C, C-4_B), 129.2 (s, 2 C, C-4_{Ph}), 129.9 (d, $^3J_{\text{CP}} =$

6.3 Hz, 2 C, C-3_B), 133.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 18.7$ Hz, 2 C, C-2_B), 134.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 20.2$ Hz, 4 C, C-2_{Ph}), 136.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.9$ Hz, 2 C, C-1_{Ph}), 145.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 15.2$ Hz, 1 C, C-1_B), 171.8 (s, 1 C, C-5_B) ppm. - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 81.01 MHz): $\delta = -3.5$ (s) ppm.

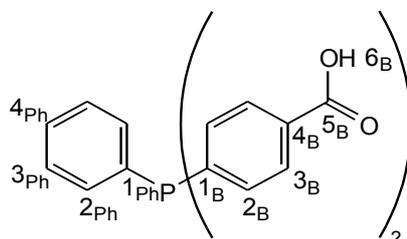


5.2.18.2 4,4'-(Phenylphosphino)dibenzoessäure (70p)

2.37 g (6.26 mmol) 4,4'-(Phenylphosphino)dibenzoessäuremethylester (**60p**) wird mit 5.0 ml Methanol (HPLC) versetzt und für 1 h auf 50 °C erhitzt, bevor es wieder auf RT abgekühlt wurde. Bei der Zugabe von 1.35 g (24.06 mmol) KOH wird eine heftige Reaktion beobachtet, bei der sich das Reaktionsgemisch eine gelblich Farbe annimmt. Nach 1 h bei 50 °C werden 50 ml Ether und 100 ml Salzsäure (20 %) zugegeben und die wässrige Phase viermal mit je 40 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge wurden mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 1.88 g (5.14 mmol, 82 %)

weißer Feststoff - $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$ - M: 350.30 - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz): $\delta = 7.32\text{-}7.42$ (m, 9 H, H-2_{Ph}, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}, H-3_B), 8.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4 H, H-2_B) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ,



50.32 MHz): $\delta = 129.1$ (d, $^3J_{CP} = 7.6$ Hz, 2 C, C-3_{Ph}), 129.7 (s, 1 C, C-4_{Ph}), 129.8 (s, 2 C, C-4_B), 130.2 (d, $^3J_{CP} = 6.7$ Hz, 4 C, C-3_B), 133.0 (d, $^1J_{CP} = 9.5$ Hz, 1 C, C-1_{Ph}), 133.6 (d, $^2J_{CP} = 19.2$ Hz, 4 C, C-2_B), 134.4 (d, $^2J_{CP} = 20.6$ Hz, 2 C, C-2_{Ph}), 144.1 (d, $^1J_{CP} = 14.6$ Hz, 2 C, C-1_B), 171.7 (s, 2 C, C-5_B) ppm. - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl₃, 400.13 MHz): $\delta = -3.2$ (s) ppm.

5.2.19 Spaltung von Sulfonsäureamiden

5.2.19.1 analog zur Esterspaltung

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **52p** nicht gespalten.

Die Lösung von 0.72 g (1.81 mmol) 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäurediethylamid (**52p**) in 5.0 ml Methanol (HPLC) wird für 30 min auf 50 °C erhitzt. Es werden 0.98 g (17.47 mmol) KOH-Pulver zugegeben und das Reaktionsgemisch wird für 7 h auf 50 °C erhitzt. Nach der Zugabe von 25 ml Ether und 25 ml NaHCO₃-Lösung (gesättigt) wird die abgetrennte organische Phase zweimal mit je 25 ml NaHCO₃-Lösung (gesättigt) und NaOH-Lösung (20 %) extrahiert. Nachdem die vereinigten wässrigen Auszüge mit drei Portionen Ether á 25 ml gewaschen wurden, werden die leichtflüchtigen Bestandteile mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe entfernt.

5.2.19.2 mit HCl

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **52p** nicht gespalten.

2.24 g (5.64 mmol) 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäurediethylamid (**52p**) wird mit 40 ml Salzsäure (10 %) versetzt und refluxiert. Da sich der Feststoff unter diesen Bedingungen nicht vollständig löst, werden nach 2 h 30 ml EtOH und 15 ml H₂O zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 15 min unter Reflux gerührt. Nach der Extraktion mit 150 ml CH₂Cl₂ werden die vereinigten organischen Auszüge mit 50 ml Salzsäure (20 %) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

5.2.19.3 mit KOH in wässrigem Milieu

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **52p** nicht gespalten.

Zu 1.00 g (2.52 mmol) 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäurediethylamid (**52p**) werden 10 ml H₂O, 0.33 g (5.88 mmol) KOH-Pulver und 10 ml EtOH gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 h unter Reflux gerührt, bevor 25 ml CH₂Cl₂ und 25 ml Salzsäure (rauchend) zugegeben werden. Die abgetrennte wässrige Phase wird dreimal mit je 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

5.2.19.4 mit Trifluoressigsäure

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird **52p** nicht gespalten.

Zu 0.43 g (1.08 mmol) 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäurediethylamid (**52p**) werden 5.0 ml Trifluoressigsäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 85 °C erhitzt, wobei sich der Feststoff vollständig löst. Nach 7 h bei 85 °C werden 10 ml H₂O zugegeben.

Alternativ wurde anstelle der Trifluoressigsäure ein 1:1 Gemisch aus Trifluoressigsäure und Wasser eingesetzt.

5.2.19.5 mit HBr

Unter den aufgeführten Reaktionsbedingungen wurde **52p** nicht selektiv gespalten, sondern auch angegriffen.

Zu 0.21 g (0.53 mmol) 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäurediethylamid (**52p**) werden 0.09 g (0.96 mmol) Phenol und 10.0 ml HBr-Lösung (33 %-ig in Essigsäure) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 6 h auf 100 °C erhitzt.

5.2.20 Eduktsynthesen nach Standardmethoden der organischen und anorganischen Chemie

5.2.20.1 2'-Bromacetophenon

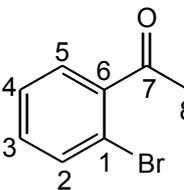
Die Synthese erfolgt analog zur Synthese von 2'-Iodacetophenon von D. Hellwinkel ^[147].

Das 2-Brombenzoesäurechlorid wurde aus 2-Brombenzoesäure und Thionylchlorid hergestellt.

Zu 2.27 g (93.38 mmol) Magnesiumspänen nach Grignard wird unter Eisbadkühlung eine Lösung aus 0.24 ml CCl₄ und 7.36 ml absolutiertes EtOH gegeben, wobei eine starke Gasentwicklung auftritt. Nach 10 min werden 50 ml absolutierter Ether zugegeben und eine Lösung aus 18.1 ml (119.2 mmol) Malonsäurediethylester, 5.0 ml absolutiertem EtOH und 12 ml absolutiertem Ether zugetropft. Nach der Zugabe einer geringen Menge wird durch das Erhitzen des Reaktionsgemisches die Metallierung gestartet und 1 h später werden 18.56 g (84.57 mmol) 2-Brombenzoesäurechlorid in 8.0 ml absolutiertem Ether hinzugefügt. Eine weitere Stunde später werden 250 ml Schwefelsäure (verdünnt) zugegeben und mit 500 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden zweimal mit je 100 ml H₂O gewaschen und destillativ von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Es folgen die Zugaben von 31 ml Essigsäure, 21 ml H₂O und 4 ml Schwefelsäure (konzentriert) bevor das Reaktionsgemisch für 14 h refluxiert wird. Unter Eisbadkühlung werden 170 ml NaOH-Lösung (20 %) zugegeben und mit 300 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden zweimal mit je 100 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer und der Ölpumpe von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 12.03 g (61.79 mmol, 73 %)

C₈H₇BrO - M: 199.04 - Sdp.: 116-117 °C (12 mm Hg) - ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 2.50 (s, 3 H, H-8), 7.17 (ddd, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1 H, H-3), 7.25 (ddd, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, H-4), 7.36 (dd, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, H-5), 7.48 (dd, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1 H, H-2) ppm.

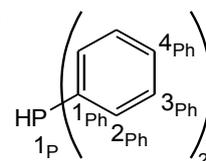


5.2.20.2 Diphenylphosphan

Zu 5.97 g (860.1 mmol) Lithium wird eine Lösung von 95.01 g (362.2 mmol) Triphenylphosphan in 500 ml absolutiertem THF gegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich rot und erwärmt sich leicht. Nachdem die Triphenylphosphanlösung zugegeben wurde, wird das Reaktionsgemisch 6 h

refluxiert. Unter Temperierung mittels eines Eisbades werden 250 ml entgastes H₂O zugegeben, wobei die starke Feststoffbildung das Durchmischen zeitweise stark behindert. Infolge der weiteren Zugabe von H₂O löst sich der Feststoff jedoch wieder und es bilden sich zwei Phasen. Die organische Phase wird abgetrennt und destillativ aufgearbeitet. Das Produkt wird im ÖPV in einem Temperaturbereich zwischen 110 und 140 °C erhalten.

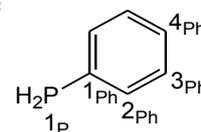
farblose Flüssigkeit - C₁₂H₁₁P - M: 162.17 - **¹H-NMR** (CDCl₃): δ = 5.22 (d, ¹J_{HP} = 218.9 Hz, 1 H, H-1_P), 7.24-7.31 (m, 6 H, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}), 7.41-7.48 (m, 4 H, H-2_{Ph}) ppm. - **³¹P-NMR** (CDCl₃): δ = -38.9 (s) ppm.



5.2.20.3 Phenylphosphan

Zu 3.13 g (82.48 mmol) LiAlH₄ in 100 ml absolutiertem Ether wird eine Lösung von 16.0 ml (177.9 mmol) Dichlorphenylphosphan in 100 ml absolutiertem Ether langsam zugegeben, wobei das Reaktionsgemisch infolge der Reaktionswärme leicht refluxiert. Nach beendeter Zugabe wird für 5 h refluxiert. Nach dem Abtrennen des Feststoffes wird das Produkt destillativ aufgereinigt

weißer, pastöser Feststoff - C₆H₇P - M: 110.03 - **¹H-NMR** (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 4.02 (d, ³J_{HP} = 202.0 Hz, 2 H, H-1_P), 7.29-7.31 (m, 3 H, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}), 7.49-7.52 (m, 2 H, H-2_{Ph}) ppm. - **³¹P-NMR** (CDCl₃, 161.98 MHz): δ = -121.3 (s, 1 P) ppm.

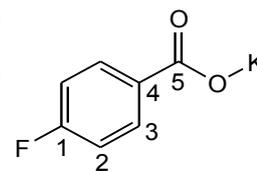


5.2.20.4 Kalium[4-fluorbenzoat]

Zur Suspension aus 20.04 g (143.0 mmol) 4-Fluorbenzoesäure in 150 ml H₂O werden 9.90 g (71.6 mmol) Kaliumcarbonat und weitere 50 ml H₂O gegeben. Durch Erhitzen auf 80 °C für 4 h löst sich der Feststoff, bevor das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer entfernt wird. Hierbei wird ein kristalliner Brei erhalten, der nicht bis zur Trockne vom Lösungsmittel befreit wird. Das gelbliche Öl enthält Verunreinigungen und wird verworfen. Nach dem Entfernen der Verunreinigung wird das verbliebene Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 20.04 g (112.5 mmol, 79 %)

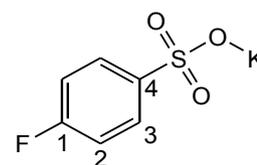
weißer, pulveriger Feststoff - $C_7H_4FKO_2$ - M: 178.20 - 1H -NMR (D_2O , 400.13 MHz): δ = 7.14 (dd, $^3J_{HF}$ = 8.8 Hz, $^3J_{HH}$ = 8.8 Hz, 2 H, H-2), 7.86 (dd, $^4J_{HF}$ = 5.9 Hz, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, 2 H, H-3) ppm.



5.2.20.5 Kalium[4-fluorbenzolsulfonat] und Dikalium[4-fluorbenzol-1,3-disulfonat]

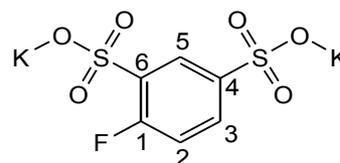
31.25 g (160.03) 4-Fluorphenylsulfonsäurechlorid (**33p**) in 80 ml Wasser werden bis zum reflux erhitzt. Es folgt die Zugabe von 130 ml Essigsäure. Nach 4 h werden die flüchtigen Bestandteile mit dem Rotationsverdampfer entfernt. Das Kaliumsalz wird durch Zugabe einer äquimolaren Menge an Kaliumcarbonat erhalten.

weißer Feststoff – $C_6H_4FKO_3S$ - M: 214.26 - 1H -NMR (D_2O , 200.13 MHz): δ = 6.95 (dd, 3J = 8.9 Hz, 3J = 8.9 Hz, 2 H, H-2), 7.54 (dd, 4J = 5.2 Hz, 3J = 8.9 Hz, 2 H, H-3) ppm. - ^{13}C -NMR (D_2O , 50.32 MHz): δ = 116.2 (d, $3J$ = 22.7 Hz, 2 C, C-2), 128.5 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 C, C-3) ppm.



Die Herstellung von Dikalium[4-fluorbenzol-1,3-disulfonat] erfolgt analog. Eine Aufreinigung kann mittels Sublimation bei 80-90 °C unter ÖPV erfolgen.

weißer Feststoff - $C_6H_3FK_2O_6S_2$ - M: 332.41 - 1H -NMR (D_2O , 400.13 MHz): δ = 7.69 (dd, 3J = 8.8 Hz, 3J = 8.8 Hz, 1 H, H-2), 8.47 (ddd, 4J = 2.5 Hz, 4J = 4.0 Hz, 3J = 8.8 Hz, 1 H, H-3), 8.65 (dd, 4J = 2.4 Hz, 4J = 5.9 Hz, 1 H, H-5) ppm.

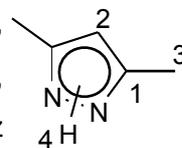


5.2.20.6 3,5-Dimethylpyrazol

Zu 15.23 g (152.1 mmol) Acetylaceton werden 22.0 ml (453.5 mmol) Hydrazinmonohydrat gegeben. Die Zugabe muss sehr vorsichtig erfolgen, da bei der Zugabe eine stark exotherme Reaktions auftritt. Nach 2 h bei 100 °C bildet sich eine große Menge an kristallinen Feststoff. Leichtflüchtige Bestandteile werden mit dem Rotationsverdampfer entfernt, bevor das Reaktionsprodukt auf 40 ml Wasser gegeben werden. Nachdem der reinweiße, kristalline Feststoff mit Wasser gewaschen wurde, wird er in CH_2Cl_2 gelöst, mit $MgSO_4$ getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 10.44 g (108.6 mmol, 71 %)

$C_5H_8N_2$ - M: 96.07 - **1H -NMR** ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 2.28 (s, 6 H, H-3), 5.82 (s, 1 H, H-2), 10.41 (bs, 1 H, H-4) ppm. - **^{13}C -NMR** ($CDCl_3$, 50.32 MHz): δ = 12.0 (s, 2 C, C-3), 103.8 (s, 1 C, C-2), 144.1 (s, 2 C, C-1) ppm. - **GC** (60-280): 4.57 min. - **MS** m/z (%): 96 (80) $[M]^+$, 95 (100) $[M - H]^+$, 81 (16) $[M - Me]^+$.



6 Literaturverzeichnis

- [1] a) F. Y. Kwong, K. S. Chan, *Chem. Commun.* **2000**, 1069-1070. - b) M. Toffano, C. Dobrota, J.-C. Fiaud, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 650-656.
- [2] a) O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 99-111. - b) D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, C. Liek, O. Stelzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 630, 177-184.- c) P. Wasserscheid, H. Waffenschmidt, P. Machnitzki, K. W. Kottsieper, O. Stelzer, *Chem. Commun.* **2001**, 451-452. - d) O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1993**, 105 (7), 1097-1099. - e) O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 99-111. - f) M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 73-82.
- [3] a) J. M. Brown, S. Woodward, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6803-6809. - b) E. P. Kündig, P. Meier, *Helvetica Chimica Acta* **1999**, 82, 1360-1370. - c) O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 99-111. - d) A. E. S. Gelpke, H. Kooijman, A. L. Spek, H. Hiemstra, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5 (9), 2472-2482. - e) S. Vyskocil, M. Amrcina, V. Hanus, M. Polasek, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7738-7748. - f) H. Takaya, K. Mashima, K. Koyano, M. Yagi, H. Kumobayashi, T. Taketomi, S. Akutagawa, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 629-635. - g) B. Drießen-Hölscher, J. Kralik, F. Agel, C. Steffens, C. Hu, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 979-982.
- [4] A. E. S. Gelpke, H. Kooijman, A. L. Spek, H. Hiemstra, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5 (9), 2472-2482.
- [5] J. M. Brown, S. Woodward, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6803-6809.
- [6] a) J. Low, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6115-6128. - b) I. J. S. Fairlamb, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1036-1045. - c) K. Tamao, K. Sumitami, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374-4376.
- [7] J. Low, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6115-6128.
- [8] E. P. Kündig, P. Meier, *Helvetica Chimica Acta* **1999**, 82, 1360-1370.
- [9] I. Sagasser, G. Helmchen, *Tetrahedron Letters* **1998**, 39, 261.
- [10] a) E. P. Kündig, P. Meier, *Helvetica Chimica Acta* **1999**, 82, 1360-1370.- b) S. Vyskocil, M. Amrcina, V. Hanus, M. Polasek, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7738-7748.
- [11] M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 73-82.
- [12] a) D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, C. Liek, O. Stelzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 630, 177-184. - b) D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, S. Roßenbach, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1748-1755. - c) J. M. Brown, S. Woodward, *J. Org. Chem.*

- 1991**, 56, 6803-6809. - d) P. Wasserscheid, H. Waffenschmidt, P. Machnitzki, K. W. Kottsieper, O. Stelzer, *Chem. Commun.* **2001**, 451-452. - e) O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1993**, 105 (7), 1097-1099. - f) O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 99-111. - g) S. Vyskocil, M. Amrcina, V. Hanus, M. Polasek, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7738-7748. - h) H. Takaya, K. Mashima, K. Koyano, M. Yagi, H. Kumobayashi, T. Taketomi, S. Akutagawa, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 629-635.
- [13] a) J. M. Brown, S. Woodward, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6803-6809. - b) A. E. S. Gelpke, H. Kooijman, A. L. Spek, H. Hiemstra, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5 (9), 2472-2482. - c) S. Vyskocil, M. Amrcina, V. Hanus, M. Polasek, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7738-7748. - d) L. J. Procopio, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4039-4040.
- [14] a) J. M. Brown, S. Woodward, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6803-6809. - b) J. Low, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6115-6128. - c) I. J. S. Fairlamb, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1036-1045.
- [15] a) J. M. Brown, S. Woodward, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6803-6809. - b) T. Hayashi, M. Tajika, K. Tamao, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3718-3719. - c) K. Tamao, K. Sumitami, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374-4376.
- [16] J. Low, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6115-6128.
- [17] S. Tanimori, H. Ura, M. Kirihata, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3977-3980.
- [18] a) A. Frölander, S. Lutsenko, T. Privalov, C. Moberg, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9882-9891. - b) K. Ding, Y. Wang, H. Yun, J. Liu, Y. Wu, M. Terada, Y. Okubo, K. Mikami, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5 (6), 1734-1737. - c) A. Heßler, S. Kucken, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 553, 39-52. - d) D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, C. Liek, O. Stelzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 630, 177-184. - e) D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, S. Roßenbach, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1748-1755. - f) E. P. Kündig, P. Meier, *Helvetica Chimica Acta* **1999**, 82, 1360-1370. - g) J. M. Brown, S. Woodward, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6803-6809. - h) A. Mukherjee, A. Sarkar, *ARKIVOC* **2003**, ix, 87-95. - i) P. N. M. Botman, O. David, A. Amore, J. Dinkelaar, M. T. Vlaar, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, H. Hiemstra, J. H. Van Maarseveen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3471-3473. - j) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1972**, 72 (5), 497-509.
- [19] A. Heßler, J. Fischer, S. Kucken, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 481-488.
- [20] P. N. M. Botman, J. Fraanje, K. Goubitz, R. Peschar, J. W. Verhoeven, J. H. Maarseveen, H. Hiemstra, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 743-754.
- [21] a) A. Frölander, S. Lutsenko, T. Privalov, C. Moberg, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9882-9891. - b) D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, S. Roßenbach, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1748-1755. - c) S. Vyskocil, M. Amrcina, V. Hanus, M. Polasek, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7738-7748. - d) B. Drießen-Hölscher, J. Kralik, F. Agel, C. Steffens, C. Hu, *Adv. Synth. Catal.* **2004**,

346, 979-982.

- [22] E. G. Kuntz, Rhône-Poulenc, *Französisches Patent* 2.314.910, **1975**.
- [23] a) O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1993**, *105* (7), 1097-1099.- b) O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 99-111.
- [24] P. Machnitzki, M. Tepper, K. Wenz, O. Stelzer, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *602*, 158-169.
- [25] a) P. Wasserscheid, H. Waffenschmidt, P. Machnitzki, K. W. Kottsieper, O. Stelzer, *Chem. Commun.* **2001**, 451-452. - b) K. W. Kottsieper, U. Kühner, O. Stelzer, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 1159-1169. - c) D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, S. Roßenbach, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1748-1755. - d) A. E. S. Gelpke, H. Kooijman, A. L. Spek, H. Hiemstra, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5* (9), 2472-2482. - e) D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, C. Liek, O. Stelzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *630*, 177-184.
- [26] D. Gelman, L. Jiang, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2003**, *5* (13), 2315-2318.
- [27] D. V. Allen, D. Venkataraman, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4590-4593.
- [28] a) F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 1-14. - b) M. W. Haenel, S. Oevers, J. Bruckmann, J. Kuhnigk, C. Krüger, *Synlett* **1998**, 301-303. - c) S. J. Coote, G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, *Synlett* **1993**, 509-510. - d) D. Walther, S. Liesicke, R. Fischer, H. Görls, J. Weston, A. Batista, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4321-4331.
- [29] a) A. Hessler, O. Stelzer, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2362-2369. - b) H. Takaya, K. Mashima, K. Koyano, M. Yagi, H. Kumobayashi, T. Taketomi, S. Akutagawa, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 629-635.
- [30] a) M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 73-82.- b) M. Canipelle, L. Caron, C. Christine, S. Tilloy, E. Monflier, *Carbohydrate Research* **2002**, *337*, 281-287. - c) D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, C. Liek, O. Stelzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *630*, 177-184.
- [31] W. Braun, B. Calmuschi, J. Haberland, W. Hummel, A. Liese, T. Nickel, O. Stelzer, A. Salzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2235-2243.
- [32] A. Heßler, S. Kucken, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 39-52.
- [33] K. P. Langhans, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1707-1712.
- [34] a) Oliver Herd, Antonella Heßler, Martin Hingst, Michael Tepper, Othmar Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 69-76. - b) B. H. Lipschutz, D. J. Buzard, C. S. Yun, *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 201-204.
- [35] a) A. Heßler, J. Fischer, S. Kucken, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 481-488. - b) E. P. Kündig, P. Meier, *Helvetica Chimica Acta* **1999**, *82*, 1360-1370.
- [36] O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 99-111.

- [37] a) O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1993**, *105* (7), 1097-1099. - b) D. J. Brauer, S. Schenk, S. Roßenbach, M. Tepper, O. Stelzer, T. Häusler, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 116-126. - c) M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 73-82.
- [38] a) O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1993**, *105* (7), 1097-1099. - b) O. Herd, D. Hoff, K. W. Kottsieper, C. Liek, K. Wenz, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5034-5042. - c) F. Bitterer, O. Herd, M. Kühnel, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, J. Hahn, S. Nagel, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6408-6417.
- [39] a) O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 99-111. - b) F. Bitterer, O. Herd, A. Hessler, M. Kühnel, K. Rettig, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, S. Nagel, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4103-4113. - c) O. Herd, D. Hoff, K. W. Kottsieper, C. Liek, K. Wenz, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5034-5042.
- [40] O. Herd, D. Hoff, K. W. Kottsieper, C. Liek, K. Wenz, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5034-5042.
- [41] D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, S. Schenk, O. Stelzer, *Z. anorg. allg. Chem.* **2001**, *627*, 1151-1156.
- [42] D. Brauer, K. W. Kottsieper, T. Nickel, O. Stelzer, W. Sheldrick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1251-1259.
- [43] a) F. Bitterer, S. Kucken, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 275-279. - b) A. Heßler, S. Kucken, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 39-52.
- [44] a) Oliver Herd, Antonella Heßler, Martin Hingst, Michael Tepper, Othmar Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 69-76. - b) O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, P. Machnitzki, M. Tepper, O. Stelzer, *Catalysis Today* **1998**, *42*, 413-420. - c) D. J. Brauer, M. Hingst, K. W. Kottsieper, C. Liek, T. Nickel, M. Tepper, O. Stelzer, W. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 14-26. - d) P. Machnitzki, T. Nickel, O. Stelzer, C. Landgrafe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1029-1034. - e) O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, P. Machnitzki, M. Tepper, O. Stelzer, *Catalysis Today* **1998**, *42*, 413-420. - f) G. Martorell, X. Garcias, M. Janura, J. M. Saá, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3463-3467. - g) K. Ding, Y. Wang, H. Yun, J. Liu, Y. Wu, M. Terada, Y. Okubo, K. Mikami, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5* (6), 1734-1737. - h) S. R. Gilbertson, Z. Fu, G. W. Starkey, *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 8509-8512. - i) A. Stadler, C. O. Kappe, *Org. Lett.* **2002**, *4* (20), 3541-3543. - j) Y. Liu, L. Chen, M. Shi, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 973-979. - k) A. L. Schwan, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 218-224. - l) K. Ding, Y. Wang, H. Yun, J. Liu, Y. Wu, M. Terada, Y. Okubo, K. Mikami, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5* (6), 1734-1737. - m) S. Vyskocil, M. Amrcina, V. Hanus, M. Polasek, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7738-7748. - n) M. Toffano, C. Dobrota, J.-C. Fiaud, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 650-656. - o) J. P. Henschke, M. J. Burk, C. G. Malan, D. Herzberg, J. A. Peterson, A. J. Wildsmith, C. J. Copley, G. Casy, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345* (1+2), 300-307. - o) M. A. Kazankova, E. A. Chirkov, A. N.

- Kochetkov, I. V. Efimova, I. P. Beletskaya, *Tetrahedron Letters* **1998**, 39, 573-576. - p) B. Drießen-Hölscher, J. Kralik, F. Agel, C. Steffens, C. Hu, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 979-982.
- [45] a) O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 522, 69-76. - b) P. Machnitzki, M. Tepper, K. Wenz, O. Stelzer, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 602, 158-169. - c) B. H. Lipschutz, D. J. Buzard, C. S. Yun, *Tetrahedron Letters* **1999**, 40, 201-204.
- [46] A. L. Schwan, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 218-224.
- [47] a) A. L. Schwan, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 218-224.- b) P. N. M. Botman, O. David, A. Amore, J. Dinkelaar, M. T. Vlaar, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk. H. Hiemstra, J. H. Van Maarseveen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3471-3473. - c) M. Toffano, C. Dobrota, J.-C. Fiaud, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 650-656. - c) J. P. Henschke, M. J. Burk, C. G. Malan, D. Herzberg, J. A. Peterson, A. J. Wildsmith, C. J. Cobley, G. Casy, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345 (1+2), 300-307.- d) K. Ding, Y. Wang, H. Yun, J. Liu, Y. Wu, M. Terada, Y. Okubo, K. Mikami, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5 (6), 1734-1737. - e) G. Martorell, X. Garcias, M. Janura, J. M. Saá, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3463-3467. f) H. Wu, J. Yu, J. B. Spencer, *Org. Lett.* **2004**, 6 (25), 4675-4678.
- [48] a) E. P. Kündig, P. Meier, *Helvetica Chimica Acta* **1999**, 82, 1360-1370. - b) A. Gaumont, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, J. M. Brown, *Chem. Commun.* **1999**, 63-64. - c) M. Toffano, C. Dobrota, J.-C. Fiaud, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 650-656.
- [49] F. Y. Kwong, K. S. Chan, *Chem. Commun.* **2000**, 1069-1070.
- [50] a) X.-X. Lu, H.-S. Tang, C.-C. Ko, J. K.-Y. Wong, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *Chem. Commun.* **2005**, 1572-1574. - b) P. Le Floch, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10665-10670.
- [51] S. E. Tunney, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 748-753.
- [52] S. E. Tunney, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 748-753.
- [53] F. Y. Kwong, K. S. Chan, *Chem. Commun.* **2000**, 1069-1070.
- [54] D. K. Morita, J. K. Stille, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8576-8581.
- [55] a) F. Y. Kwong, K. S. Chan, *Organometallics* **2000**, 19, 2058-2060. - b) F. Y. Kwong, K. S. Chan, *Chem. Commun.* **2000**, 1069-1070.
- [56] F. Y. Kwong, K. S. Chan, *Organometallics* **2000**, 19, 2058-2060.
- [57] A. Jutand, A. Mosleh, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 261-274.
- [58] A. Stadler, C. O. Kappe, *Org. Lett.* **2002**, 4 (20), 3541-3543.
- [59] A. Jutand, A. Mosleh, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 261-274.
- [60] D. J. Ager, M. B. East, A. Eisenstadt, S. A. Laneman, *Chem. Commun.* **1997**, 2359-2360.
- [61] D. Cai, J. F. Payack, D. R. Beder, D. L. Hughes, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7180-7181.
- [62] D. J. Ager, M. B. East, A. Eisenstadt, S. A. Laneman, *Chem. Commun.* **1997**, 2359-2360.
- [63] A. E. S. Gelpke, H. Kooijman, A. L. Spek, H. Hiemstra, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5 (9),

2472-2482.

- [64] a) Z. Zhou, A. W. Franz, M. Hartmann, A. Seifert, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2008**, *20* (15), 4986-4992. - b) M. Jia, A. Seifert, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2174-2180. - c) M. Jia, A. Seifert, M. Berger, H. Giegengack, S. Schulze, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 877-882. - d) M. Barz, E. Herdtweck, W. R. Thiel, *Polyhedron* **1998**, *17* (7), 1121-1131.
- [65] W. R. Thiel, T. Priermeier, T. Bog, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1871-1872.
- [66] a) A.-K. Pleier, H. Glas, M. Grosche, P. Sirsch, W. R. Thiel, *Synthesis* **2001**, *1*, 55-62. - b) S. Bergner, G. Wolmershäuser, H. Kelm, W. R. Thiel, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361* (7), 2059-2069. - c) A.-K. Pleier, E. Herdtweck, S. A. Mason, W. R. Thiel, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 499-506.
- [67] A. Reis, Y. Sun, G. Wolmershäuser, W. R. Thiel, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 777-781.
- [68] N. Kuhnert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1943-1946.
- [69] a) W. R. Thiel, M. Angstl, T. Priermeier, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2373-2379. - b) Y. Sun, A. Hienzsch, J. Grasser, E. Herdtweck, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *3* (15), 291-298. - c) S. Bergner, G. Wolmershäuser, H. Kelm, W. R. Thiel, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361* (7), 2059-2069. - d) A.-K. Pleier, H. Glas, M. Grosche, P. Sirsch, W. R. Thiel, *Synthesis* **2001**, *1*, 55-62.
- [70] a) W. R. Thiel, M. Angstl, T. Priermeier, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2373-2379. - b) L. J. Gooßen, W. R. Thiel, N. Rodriguez, C. Linder, B. Melzer, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2241-2246. - c) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1972**, *72* (5), 497-509. - d) S. Vatsadze, M. Al-Amber, W. R. Thiel, H. Lang, R. Holze, *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9*, 764-777. - e) S. P. Argent, H. Adams, R. Riis-Johannessen, J. C. Jeffery, L. P. Harding, C. Marnula, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3905-3919. - f) M. Barz, E. Herdtweck, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (16), 2262-2265. - g) W. R. Thiel, T. Priermeier, D. A. Fiedler, A. M. Bond, M. R. Mattner, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 137-147. - h) W. A. Herrmann, W. R. Thiel, J. G. Kuchler, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1953-1961. - i) H. Glas, E. Herdtweck, G. R. J. Artus, W. R. Thiel, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3644-3646. - j) W. A. Herrmann, W. R. Thiel, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 271-276. - k) W. A. Herrmann, W. R. Thiel, J. G. Kuchler, J. Behm, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1963-1970. - l) M. Al-Anber, C. Vatsadze, R. Holze, H. Lang, W. R. Thiel, *Dalton Trans.* **2005**, 3632-3637. - m) W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5390-5392.
- [71] W. R. Thiel, T. Priermeier, T. Bog, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1871-1872.
- [72] a) S. Bergner, G. Wolmershäuser, H. Kelm, W. R. Thiel, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361* (7), 2059-2069. - b) R. M. Claramunt, C. Lopez, M. A. Garcia, M. Pierrot, M. Giorgi, J. Elguero, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 2049-2053. - c) H. V. R. Dias, X. Wang, *Polyhedron* **2004**, *23* (16), 2533-2539. - d) J. Q. Puello, B. I. Obando, C. Foces-Foces, L. Infantes, R. M. Claramunt, P. Cabildo, J. A. Jiménez, J. Elduero, *Tetrahedron* **1997**, *53* (31), 10783-10802. - e) S. Trofimenko, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, R. M. Claramunt, C. López, M. D. S. Maria, J. Elguero, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 819-823. - f) C. Foces-Foces, S. Trofimenko, *Acta Crystallographica Section E* **2001**, *E57*, o32-o34. - g) H. V. R. Dias, T. K. H. H. Goh, *Polyhedron* **2004**, *23* (2-3), 273-282. - h) F.

- Zhang, M. Wagner, J. W Bats, *Acta Crystallographica Section E* **2004**, E60, o1804-o1806. - i) A. Haghiri, H.-W. Lerner, M- Bolte, *Acta Crystallographica Section E* **2003**, E59, o873-o874. - j) I. Alkorta, J. Elguero, C. Foces-Foces, L. Infantes, *ARKIVOC* **2006**, 15-30. - k) C. Foces-Foces, I. Alkorta, J. Elguero, *Acta Crystallographica Section B* **2000**, B56, 1018-1028.
- [73] a) S. Sutthivaiyakit, W. Sucrow, H. Wonnemann, C. Krüger, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 794-801. - b) E. Diez-Barra, A. De la Hoz, A. Loupy, A. Sanchez-Migallón, *Heterocycles* **1994**, 38 (6), 1367-1374. - c) Y. Fujimura, Y. Nawata, M. Hamana, *Heterocycles* **1986**, 24 (10), 2771-2775.
- [74] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 5588-5592.
- [75] a) A. Mukherjee, A. Sarkar, *ARKIVOC* **2003**, ix, 87-95. - b) F. Texier-Boullet, B. Klein, J. Hamelin, *Synthesis* **1986**, 409-411.
- [76] a) W. Thiel, Y. Sun, A. Hienzsch, DE 102004052725, **2006**. - b) Y. Sun, M. Ahmed, R. Jackstell, M. Beller, W. R. Thiel, *Organometallics* **2004**, 23, 5260-5267. - c) Y. Sun, A. Hienzsch, J. Grasser, E. Herdtweck, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 3 (15), 291-298. - d) A. Reis, Y. Sun, G. Wolmershäuser, W. R. Thiel, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 777-781.
- [77] a) S. E. Tunney, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 748-753. - b) R. Appel, K. Geisler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 112, 61-64. - c) A. M. Aguiar, J. Beisler, A. Mills, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 1001-1005.
- [78] a) R. Appel, K. Geisler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 112, 61-64. - b) K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 192, 33-39.
- [79] S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 3400-3413.
- [80] H. Schumann, L. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 55, 257-260.
- [81] E. Niecke, H. Westermann, *Synthesis* **1988**, 330.
- [82] A. Stadler, C. O. Kappe, *Org. Lett.* **2002**, 4 (20), 3541-3543.
- [83] N. Kuhnert, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1943-1946.
- [84] a) F. Y. Kwong, K. S. Chan, *Organometallics* **2000**, 19, 2058-2060. - b) F. Y. Kwong, K. S. Chan, *Chem. Commun.* **2000**, 1069-1070.
- [85] a) F. Y. Kwong, K. S. Chan, *Organometallics* **2000**, 19, 2058-2060. - b) F. Y. Kwong, K. S. Chan, *Chem. Commun.* **2000**, 1069-1070.
- [86] a) D. Cai, J. Payack, D. Bender, D. Hughes, T. Verhoeven, P. Reider, *Organic Synthesis Coll. Vol.* **2004**, 10, 112-114. - b) J. K. Stille, A. M. Echavarre, R. M. Williams, J. A. Hendrix, *Organic Synthesis Coll. Vol.* **1998**, 9, 553-558. - c) J. P. Henschke, M. J. Burk, C. G. Malan, D. Herzberg, J. A. Peterson, A. J. Wildsmith, C. J. Cobley, G. Casy, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345 (1+2), 300-307. - d) S. Vyskocil, M. Amrcina, V. Hanus, M. Polasek, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7738-7748. - d) A. L. Schwan, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 218-224.
- [87] D. Cai, J. Payack, D. Bender, D. Hughes, T. Verhoeven, P. Reider, *Organic Synthesis Coll. Vol.* **2004**, 10, 112-114.
- [88] D. J. Ager, M. B. East, A. Eisenstadt, S. A. Laneman, *Chem. Commun.* **1997**, 2359-2360.

- [89] a) O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 99-111. - b) H. Kageyama, H. Suzuki, Y. Kimura, *J. of Fluorine Chemistry* **2000**, *101*, 85-89. - c) O. Herd, D. Hoff, K. W. Kottsieper, C. Liek, K. Wenz, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5034-5042. - d) M. Kulka, *Can. J. Chem.* **1954**, *32*, 598-605.
- [90] M. Kulka, *Can. J. Chem.* **1954**, *32*, 598-605.
- [91] G. Rigotti, B. E. Rivero, R. R. Filgueira, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1986**, *41B* (9), 1107-1111.
- [92] N. Vembu, M. Nallu, E. C. Spencer, J. A. K. Howard, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2003**, *59*, o1036-o1038.
- [93] M. Bolte, *Private Communication* **2003**.
- [94] J. M. Khurana, S. Chauhan, G. Bansal, *Monatshefte für Chemie* **2004**, *135*, 83-87.
- [95] a) K. A. Horn, R. B. Grossman, A. A. Whitenack, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, 271-278. - b) U. Wannagat, R. Schrader, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *341*, 95-108. - c) D. Hellwinkel, S. Bohnert, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1151-1173. - d) M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, K. Tsutsumi, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1397-1400.
- [96] a) M. Ouchi, Y. Inoue, Y. Liu, S. Nagamune, S. Nakamura, K. Wada, T. Hakushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1260-1262. - b) F. F. Fleming, B. C. Shook, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2885-2888.
- [97] a) F. Marguet, J.-F. Cavalier, R. Verger, G. Buono, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1671-1678. - b) W. J. Pitts, J. Wityak, J. M. Smallheer, A. E. Tobin, J. W. Jetter, J. S. Buynitsky, P. P. Harlow, K. A. Solomon, M. H. Corjay, S. A. Mousa, R. R. Wexler, P. K. Jadhav, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 27-40. - c) M. V. Sargent, S. Wangchareontrakul, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1989**, 1171-1172. - d) S. Cottaz, J. S. Brimacombe, M. A. J. Ferguson, *Carbohydrate Research* **1993**, *247*, 341-345.
- [98] a) K. P. Langhans, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1707-1712. - b) O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1993**, *105* (7), 1097-1099. - c) A. Heßler, J. Fischer, S. Kucken, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 481-488. - d) O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 99-111. - e) F. Bitterer, O. Herd, A. Hessler, M. Kühnel, K. Rettig, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, S. Nagel, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4103-4113. - f) F. Bitterer, O. Herd, M. Kühnel, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, J. Hahn, S. Nagel, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6408-6417. - g) D. J. Brauer, P. Machnitzki, T. Nickel, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 65-73. - h) D. J. Brauer, S. Schenk, S. Roßenbach, M. Tepper, O. Stelzer, T. Häusler, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 116-126. - i) O. Herd, D. Hoff, K. W. Kottsieper, C. Liek, K. Wenz, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5034-5042. - j) M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 73-82.
- [99] a) D. N. Kazul'kin, A. N. Ryabov, V. V. Izmer, A. V. Churakov, I. P. Beletskaya, C. J. Burns,

- A. Z. Voskoboynikov, *Organometallics* **2005**, *24*, 3024-3035. - b) I. G. Trostyanskaya, D. Y. Titskiy, E. A. Anufrieva, A. A. Borisenko, M. A. Kazankova, I. P. Beletskaya, *Russ. Chem. Bulletin Int. Ed.* **2001**, *50* (11), 2095-2100.
- [100] M. L. Clarke, A. G. Orpen, P. G. Pringle, E. Turley, *Dalton Trans.* 2003, 4393-4394.
- [101] S. Burck, D. Förster, D. Gudat, *Chem. Commun.* **2006**, 2810-2812.
- [102] a) D. Walther, S. Liesicke, R. Fischer, H. Görls, J. Weston, A. Batista, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4321-4331. - b) S. G. Bott, T. Munoz Jr., M. G. Richmond, *J. Chem. Cryst.* **2003**, *33* (7), 549-556. - c) S. E. Vaillard, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6533-6536. - d) M. Reisser, A. Maier, G. Maas, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2071-2079. - e) H.-J. Cristau, J. Grenier, P. Lezouret, E. Torreilles, *Heteroatom Chem.* **1996**, *7* (6), 471-480. - f) H. Schmidbaur, A. Mörtl, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 171-182. - g) A. Tillack, M. Michalik, D. Fenske, H. Goesmann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 85-91. - h) O. Dahl, *Acta Chemica Scandinavica, Series B* **1976**, *30*, 799-800. - i) E. Lindner, C. Scheytt, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41* (1), 10-17. - j) F. Mao, D. R. Tyler, D. Keszler, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (1), 130-134. - k) K. Issleib, H. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.* **1979**, *459*, 131-139. - l) G. Becker, O. Mundt, *Z. anorg. allg. Chem.* **1980**, *462*, 130-142. - m) G. Becker, W. Uhl, H. J. Wessely, *Z. anorg. allg. Chem.* **1981**, *479*, 41-56. - n) E. Lindner, C. Scheytt, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41B* (1), 10-17.
- [103] a) E. Lindner, D. Huebner, *Chem. Ber.* **1983**, *116* (7), 2574-2590. - b) E. Lindner, E. Tamoutsidis, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38* (6), 726-732. - c) H. Dahn, P. Pechy, V. Van Toan, *Magnetic Resonance in Chem.* **1990**, *28* (10), 883-887. - d) M. Dankowki, K. Praefcke, *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements* **1981**, *12*, 131-140. - e) M. Dankowki, K. Praefcke, *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements* **1980**, *8*, 105-108. - f) M. Dankowki, K. Praefcke, *Chem. Ber.* **1983**, *116* (7), 2574-2590. - g) R. Appel, S. Korte, *Z. anorg. allg. Chem.* **1984**, *510*, 123-135.
- [104] a) S. Burck, D. Förster, D. Gudat, *Chem. Commun.* **2006**, 2810-2812. - b) R. Appel, U. Kündgen, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1352-1370.
- [105] a) A. O. Kolodyazhnaya, V. P. Kukhar, O. I. Kolodyazhnyi, *Russian J. General Chem.* **2004**, *74* (6), 965-966. - b) I. V. Gulyaiko, O. I. Kolodyazhnyi, *Russian J. General Chem.* **2004**, *74* (10), 1623-1624. - c) G. D. Vaughn, K. A. Krein, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1986**, *5*, 936-942. d) G. U. Spiegel, O. Stelzer, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42* (5), 579-588.
- [106] K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192* (1), 33-39.
- [107] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. anorg. allg. Chem.* **1980**, *463*, 144-148.
- [108] Berechnet mit dem Programm Gaussian98W [1], der DFT-Methode B3LYP [2] und dem Basissatz 6-311G* [3] durch W. R. Thiel
- [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. Tomasi, 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. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, 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] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789. b) A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, *A38*, 3098-3100.
- [109] S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3400-3413.
- [110] K. P. Langhans, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1707-1712.
- [111] K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31* (3), 293-294.
- [112] O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 99-111.
- [113] D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, S. Schenk, O. Stelzer, *Z. anorg. allg. Chem.* **2001**, *627*, 1151-1156.
- [114] K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31* (3), 293-294.
- [115] M. Jia, A. Seifert, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2174-2180.
- [116] a) O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 99-111.- b) O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1993**, *105* (7), 1097-1099.
- [117] A. E. S. Gelpke, H. Kooijman, A. L. Spek, H. Hiemstra, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5* (9), 2472-2482.
- [118] O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 99-111.
- [119] E. H. White, C. P. Lewis, M. A. Ribi, T. J. Ryan, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 552-558.
- [120] D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, T. Nickel, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1251-1259.
- [121] M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 73-82.
- [122] E. P. Kündig, P. Meier, *Helvetica Chimica Acta* **1999**, *82*, 1360-1370.
- [123] D. Britton, *Cryst. Struct. Commun.* **1981**, *105* (7), 1501-1508.
- [124] V. I. Sorokin, M. Nieuwenhuyzen, G. C. Saunders, *Mendeleev Commun.* **2006**, 171-172.
- [125] J. L. Perkinson, Mu-Hyun Baik, G. E. Trullinger, C. K. Schauer, P. S. White, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *294*, 140-152.
- [126] Mark E. Elliott, Thomas S. Kimmerling, Longzhang Zhu, Bruce N. Storhoff, J. C. Huffmann, *Polyhedron* **1999**, *18*, 1603-1608.
- [127] J. L. Perkinson, Mu-Hyun Baik, G. E. Trullinger, C. K. Schauer, P. S. White, *Inorg. Chim.*

Acta **1999**, 294, 140-152.

[128] a) R. P. Narain, M. Z. Siddiqui, *Polyhedron* **1985**, 4 (7), 1151-1154. - b) M. L. Illingsworth, L. J. Schwartz, A. J. Jensen, T. Zhu, E. J. Knappenberger, J. E. Sweet, P. S. Wilkinson, B. E. Waltermire, A. L. Rheingold, *Polyhedron* **2002**, 21, 211-218. - c) W. Moneta, P. Baret, J.-L. Pierre, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 899-901.

[129] O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1993**, 105 (7), 1097-1099.

[130] O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1993**, 105 (7), 1097-1099.

[131] O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 99-111.

[132] a) O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 99-111.- b) S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 3400-3413.

[133] D. J. Brauer, P. Machnitzki, T. Nickel, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 65-73.

[134] a) D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, T. Nickel, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1251-1259. - b) F. Bitterer, S. Kucken, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 275-279. - c) A. Heßler, S. Kucken, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 553, 39-52.

[135] K. P. Langhans, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1707-1712.

[136] D. V. Allen, D. Venkataraman, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 4590-4593.

[137] Berechnet mit dem Programm Gaussian98W [1], der DFT-Methode B3LYP [2] und dem Basissatz 6-31G* [3] durch W. R. Thiel

[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. Tomasi, 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. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, 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] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789. b) A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, A38, 3098-3100.

[3] a) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta* **1973**, 28, 213. b) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654. c) V. Rassolov, J. A. Pople, M. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 1223.

- [138] F. Bitterer, S. Kucken, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 275-279.
- [139] J. M. Khurana, S. Chauhan, G. Bansal, *Monatshefte für Chemie* **2004**, *135*, 83-87.
- [140] F. Mohr, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (8), 969-971.
- [141] M. Pellei, G. G. Lobbia, C. Santini, R. Spagna, M. Camalli, D. Fedeli, G. Falcioni, *Dalton Trans.* **2004**, *17* (7), 2822-2828.
- [142] a) A. Wagenaar, J. Engberts, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 768-772. - b) K. Hovius, A. Wagenaar, J. Engberts, *Tetrahedron Letters* **1983**, *24* (30), 3137-3140. - c) J. Blanchet, T. Macklin, P. Ang, C. Metallinos, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3199-3206.
- [143] W. Thiel, Y. Sun, A. Hienzsch, DE 102004052725, **2006**.
- [144] O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 99-111.
- [145] a) O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 99-111.- b) O. Herd, D. Hoff, K. W. Kottsieper, C. Liek, K. Wenz, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5034-5042. - c) H. Kageyama, H. Suzuki, Y. Kimura, *J. of Fluorine Chemistry* **2000**, *101*, 85-89.
- [146] J. M. Khurana, S. Chauhan, G. Bansal, *Monatshefte für Chemie* **2004**, *135*, 83-87.
- [147] D. Hellwinkel, S. Bohnert, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1151-1173.

7 Anhang

7.1 Kristallstrukturanalysen

7.1.1 Kristallstrukturanalyse von Tris([3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enonyl]phenyl)phosphanoxid (5m)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 5m.

Summenformel	$C_{33}H_{44}N_3O_6P$	
Molmasse	609.68	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Φ -Oszillation	
Kristallsystem	Rhomboedrisch	
Raumgruppe	R	
Zelldimensionen	$a = 13.6944(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.6944(10)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 31.725(3)$ Å	$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	5152.5(7) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	6	
Berechnete Dichte	1.179 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.125 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.48 x 0.40 x 0.13 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.97 bis 26.73°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	14925	
Unabhängige Reflexe	2444 ($R_{int} = 0.0698$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.02828 und 0.88115	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	2444 / 0 / 150	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0439$, $wR_2 = 0.1073$	

R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0961, wR2 = 0.1196
Wichtungsschema	w=1/[$\sigma^2(F_o^2)+(0.069P)^2$] mit P=($F_o^2+2F_c^2$)/3
GooF (alle Daten)	0.799
Größtes Maximum und Minimum	0.235 und -0.147 eÅ ⁻³

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Alle Kristalle waren verzwillingt. Das gemessene Fragment konnte weitgehend von Verwachsungen befreit werden. Das P-Atom und O(1) liegen auf einer -Achse. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Eine der N-Me-Gruppen sowie die eingebauten Wassermoleküle sind fehlgeordnet. Ihre Lagen sind jeweils nur partiell besetzt. Die H-Atome der Wassermoleküle wurden nicht berücksichtigt. Die O-Atome wurden mit isotropen thermischen Parametern verfeinert.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

7.1.2 Kristallstrukturanalyse von 3-(4-Fluorphenyl)pyrazol (7p)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 7p.

Empirical formula	C ₉ H ₇ FN ₂	
Formula weight	162.17	
Crystal colour and habit	colorless prism	
Crystal size (mm)	0.18 x 0.17 x 0.09	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 10.3941(17) \text{ \AA}$	$\alpha = 84.69(4)^\circ$
	$b = 10.865(3) \text{ \AA}$	$\beta = 76.39(3)^\circ$
	$c = 16.084(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 68.26(2)^\circ$
Volume (Å ³)	1639.8(12)	
Z	8	
Calculated density (Mg/m ³)	1.314	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.809	
θ -range (°)	4.38/61.21	
Reflections collected	11340	
Independent reflections	4749 ($R_{int} = 0.0172$)	
Completeness to $\theta = 61.21^\circ$	94.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Data/restraints/parameters	4749/0/545	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0337$, $wR_2 = 0.0848$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0433$, $wR_2 = 0.0885$	
GoodF	0.989	
$\Delta\rho_{\max/\min}$ (e Å ⁻³)	0.138/-0.239	

Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$GoodF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Comments:

All hydrogen atom positions were found in the difference map calculated from the model containing all non-hydrogen atoms. The hydrogen positions were refined with individual isotropic displacement parameters.

7.1.3 Kristallstrukturanalyse von 4-Fluorbenzol-1,3-disulfonsäurechlorid (34)

Kristalldaten und Stukturverfeinerung von 34.

Empirical formula	C ₆ H ₃ Cl ₂ FO ₄ S ₂	
Formula weight	293.10	
Crystal colour and habit	colorless prism	
Crystal size (mm)	0.40 x 0.25 x 0.25	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	0.71073	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	$a = 7.7776(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.6426(2) \text{ \AA}$	$\beta = 97.393(2)^\circ$
	$c = 13.3823(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	995.28(4)	
Z	4	
Calculated density (Mg/m ³)	1.956	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.074	
F(000)	584	
θ -range for data collection (°)	3.07/32.52	
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	
Reflections collected	8988	
Independent reflections	3264 ($R_{int} = 0.0242$)	
Completeness to $\theta = 25.25^\circ$	98.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.88718	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	3264/0/136	
Goodness-of-fit on F ²	1.077	
Final <i>R</i> indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0338$, $wR_2 = 0.1034$	
<i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.0481$, $wR_2 = 0.1087$	
Largest diff. Peak and hole (e·Å ⁻³)	1.424/-0.442	

Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$GoodF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{number of reflections; } p = \text{number of parameters}$$

Notes on the refinement of 34.

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

7.1.4 Kristallstrukturanalyse von 4-(Diphenylphosphino)benzoesäure (45p)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 45p.

Empirical formula	C ₁₉ H ₁₅ O ₂ P	
Formula weight	306.28	
Crystal colour and habit	colorless prism	
Crystal size (mm)	0.24 x 0.22 x 0.18	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 7.8941(2) Å	<i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 28.6950(7) Å	<i>β</i> = 97.221(3)°
	<i>c</i> = 7.0857(2) Å	<i>γ</i> = 90°
Volume (Å ³)	1592.33(7)	
<i>Z</i>	4	
Calculated density (Mg/m ³)	1.278	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.559	
F(000)	640	
<i>θ</i> -range for data collection (°)	5.86/62.68	
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -33 ≤ <i>k</i> ≤ 33, -7 ≤ <i>l</i> ≤ 8	
Reflections collected	13185	
Independent reflections	2504 (<i>R</i> _{int} = 0.0997)	
Completeness to <i>θ</i> = 62.68°	98.5 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	2504/1/202	
Goodness-of-fit on F ²	1.123	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0415, <i>wR</i> ₂ = 0.1164	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0490, <i>wR</i> ₂ = 0.1303	
Largest diff. Peak and hole (e·Å ⁻³)	0.266/-0.389	

Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum |F_o|} \qquad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum \left[w(F_o^2 - F_c^2) \right]^2}{\sum \left[w(F_o^2) \right]^2}}$$

$$GoodF = \sqrt{\frac{\sum \left[w(F_o^2 - F_c^2) \right]}{(n - p)}} \qquad n = \text{number of reflections; } p = \text{number of parameters}$$

Notes on the refinement of 45p.

No absorption correction has been performed.

The hydrogen atom H2O, which is bound to the oxygen atom O2, was located in the difference Fourier *synthesis*, and was refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining its U -value to 1.2 times the $U(eq)$ value of O2. All the other hydrogen atom positions were calculated in ideal positions (riding model).

7.1.5 Kristallstrukturanalyse von (2-Cyanophenyl)diphenylphosphan (57o)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 57o.

Empirical formula	C ₁₉ H ₁₄ NP	
Formula weight	287.28	
Crystal colour and habit	colorless prism	
Crystal size (mm)	0.26 x 0.18 x 0.08	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 8.4168(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 107.361(7)^\circ$
	$b = 9.9909(8) \text{ \AA}$	$\beta = 104.961(6)^\circ$
	$c = 10.6003(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 107.851(6)^\circ$
Volume (Å ³)	747.45(12)	
Z	2	
Calculated density (Mg/m ³)	1.276	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.544	
F(000)	300	
θ -range for data collection (°)	5.10/62.62	
Index ranges	$-9 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 11, -12 \leq l \leq 11$	
Reflections collected	6228	
Independent reflections	2349 ($R_{int} = 0.0334$)	
Completeness to $\theta = 62.63^\circ$	97.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.68590	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	2349/0/190	
Goodness-of-fit on F ²	0.979	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0321, wR_2 = 0.0859$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0388, wR_2 = 0.0881$	
Largest diff. Peak and hole (e·Å ⁻³)	0.233/-0.247	

Definitions:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$GoodF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{number of reflections; } p = \text{number of parameters}$$

Notes on the refinement of 57o.

All hydrogen atom positions were calculated in ideal positions (riding model).

7.2 Spektren

7.2.1 Phosphor-Aryl-Kupplungen mit (dppe)NiCl₂

7.2.1.1 (2-Acetylphenyl)diphenylphosphan (**29o**)

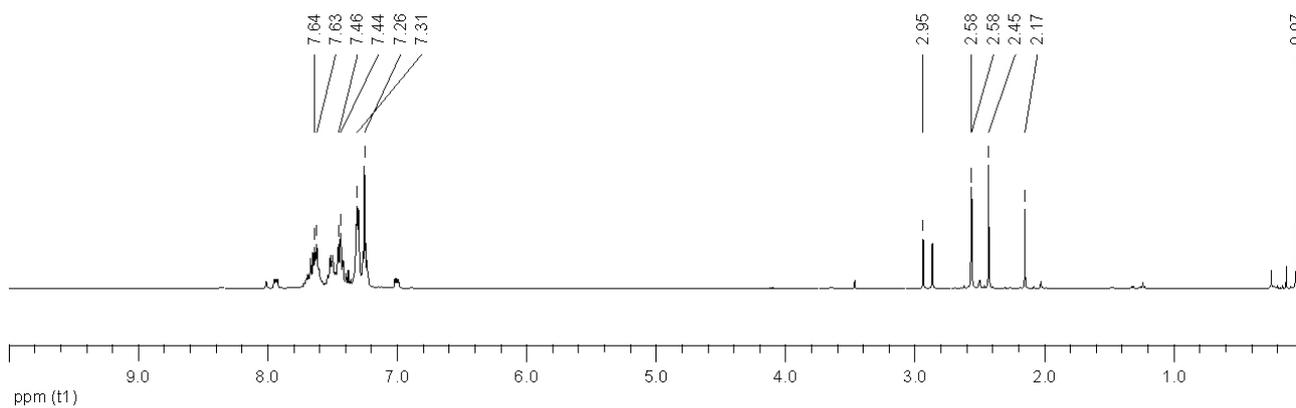


Abb. 209: ¹H-NMR-Spektrum von **29o** in CDCl₃ (400.13 MHz).

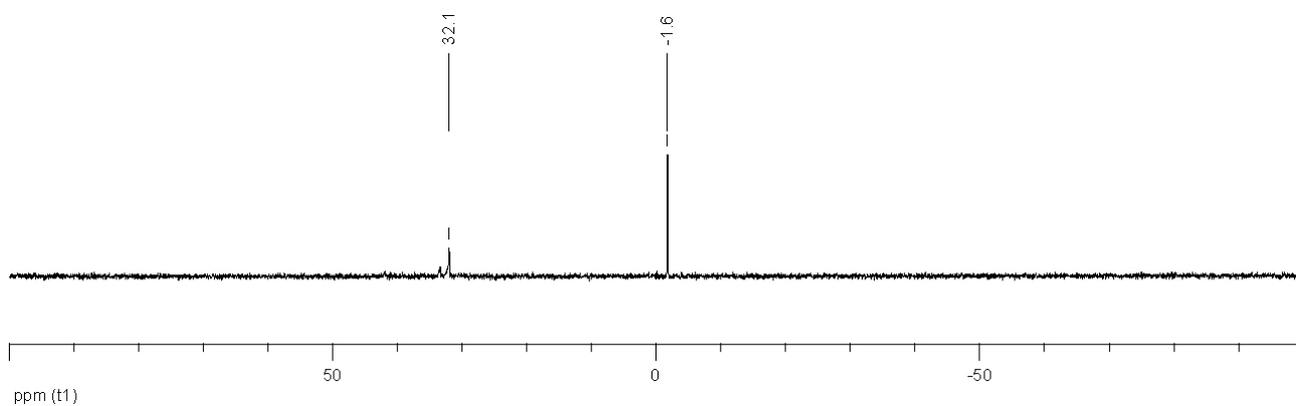


Abb. 210: ³¹P-NMR-Spektrum von **29o** in CDCl₃ (161.98 MHz).

7.2.1.2 Di(2-acetylphenyl)phenylphosphan (30o)

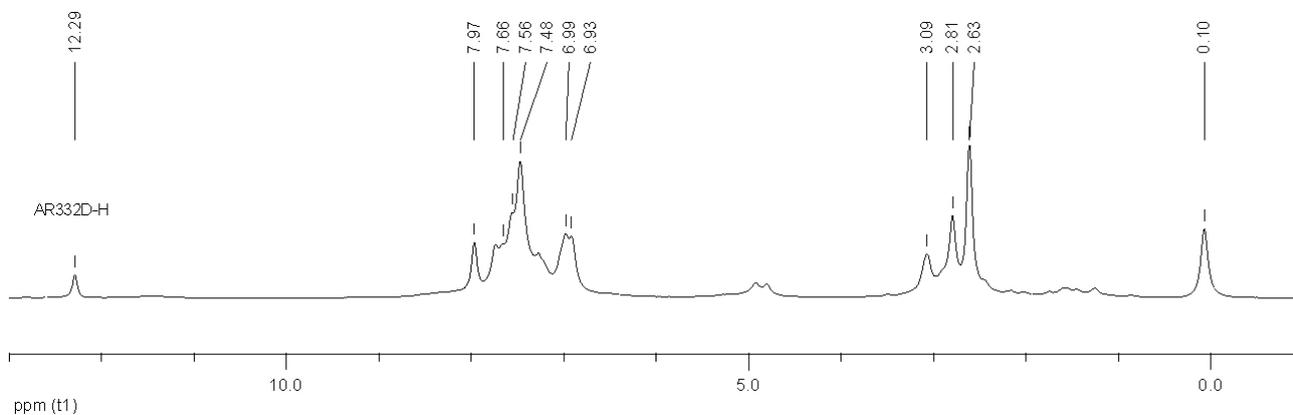


Abb. 211: ^1H -NMR-Spektrum von **30o** in CDCl_3 (400.13 MHz).

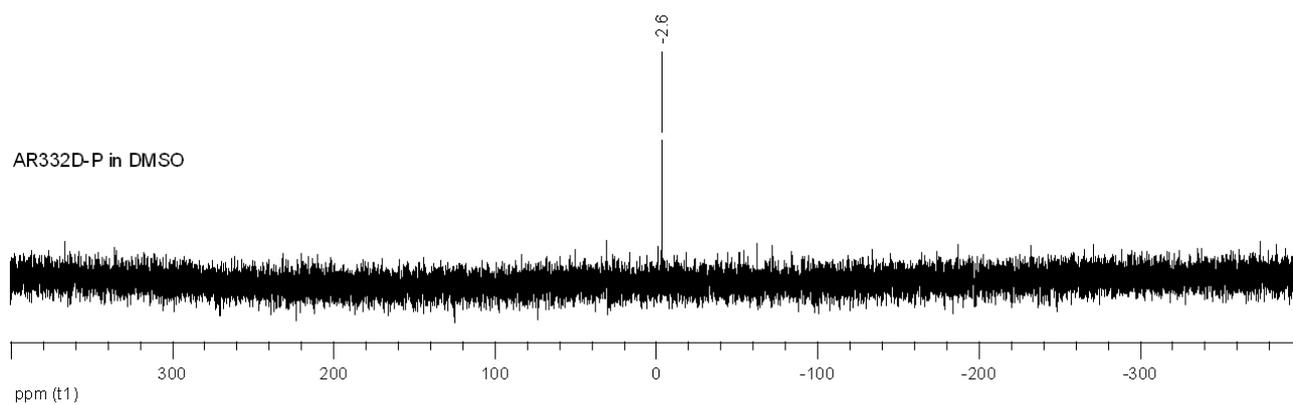


Abb. 212: ^{31}P -NMR-Spektrum von **30o** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.1.3 Tris(2-acetylphenyl)phosphan (23o)

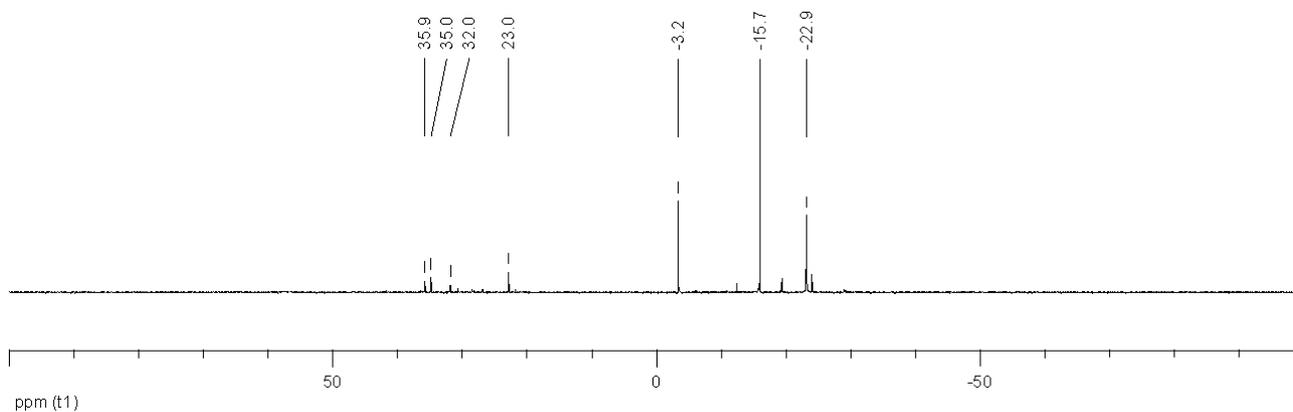
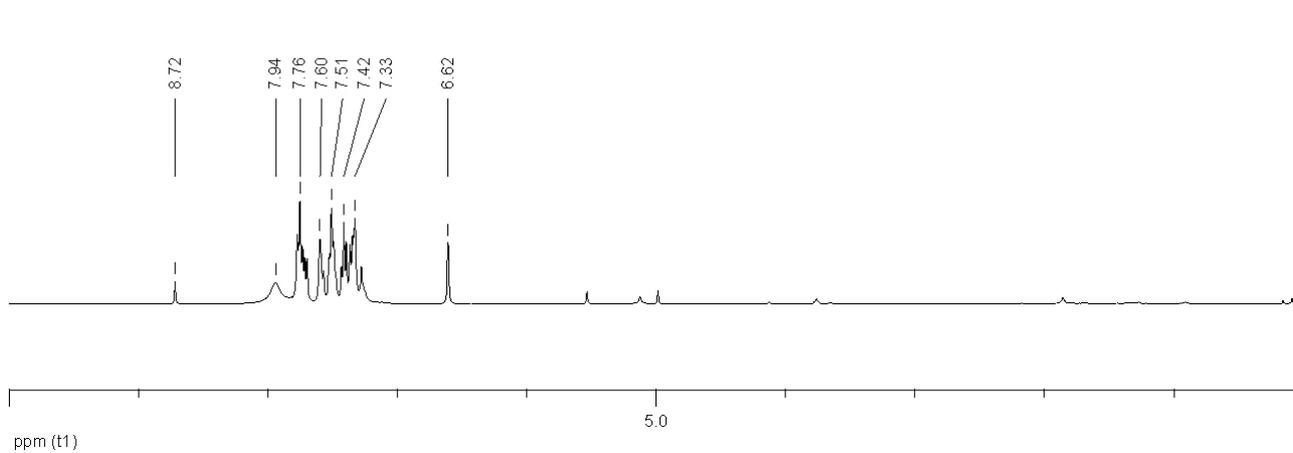
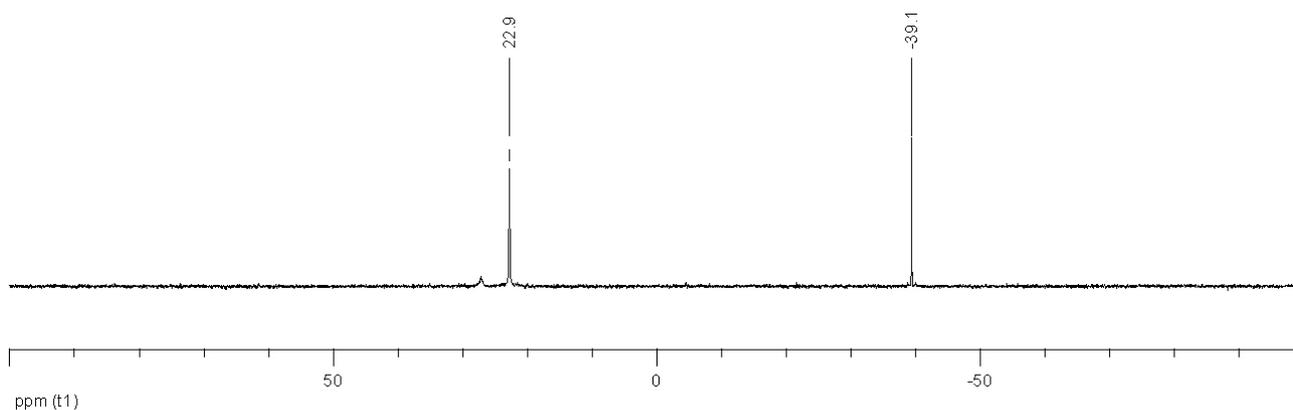
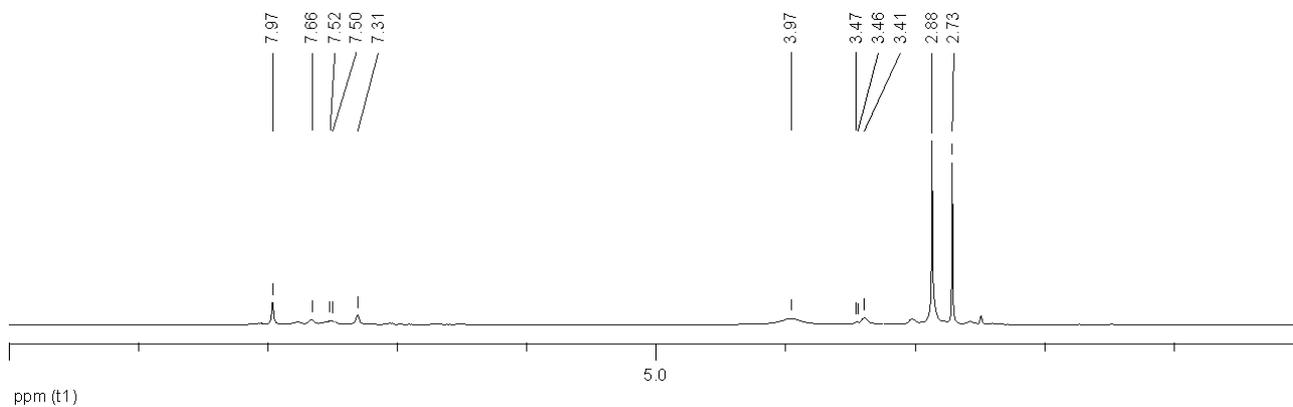


Abb. 213: ^{31}P -NMR-Spektrum von **23o** in CDCl_3 (242.94 MHz).

7.2.1.4 Diphenyl[2-(pyrazol-3-yl)phenyl]phosphan (10o)Abb. 214: ^1H -NMR-Spektrum von **10o** in CDCl_3 (400.13 MHz).Abb. 215: ^{31}P -NMR-Spektrum von **10o** in CDCl_3 (161.98 MHz).**7.2.1.5 (4-Nitrophenyl)diphenylphosphan (31p)**Abb. 216: ^1H -NMR-Spektrum von **31p** in CDCl_3 (400.13 MHz).

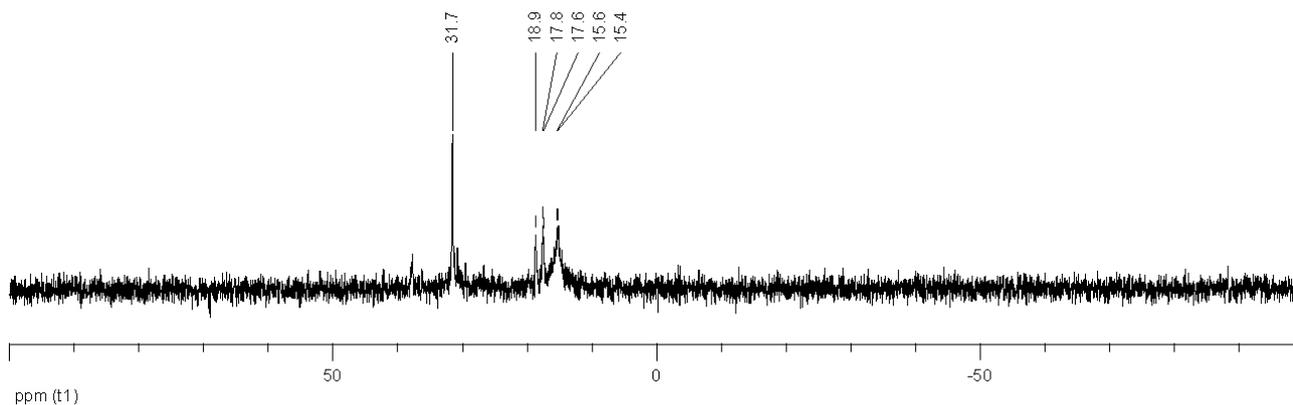


Abb. 217: ^{31}P -NMR-Spektrum von **31p** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.1.6 Triphenylphosphan (**32**)

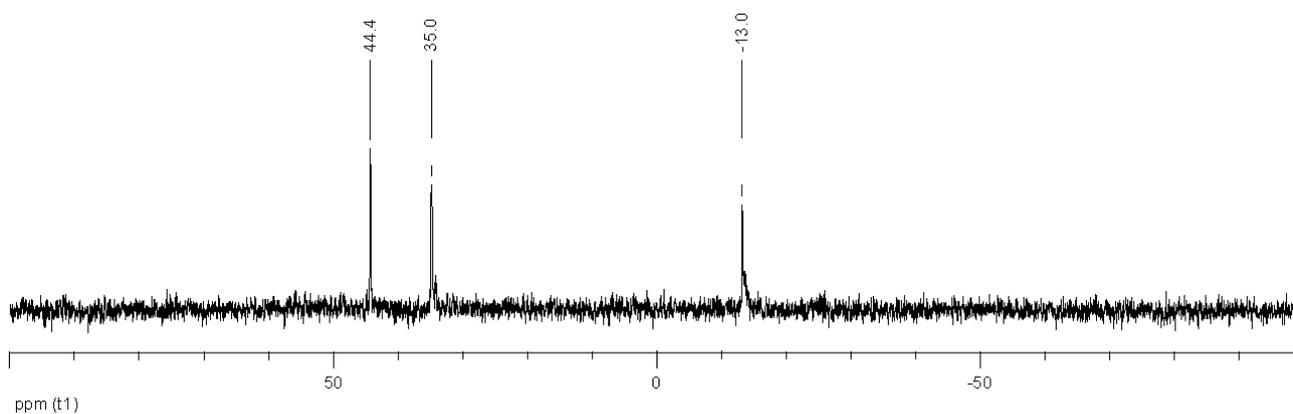


Abb. 218: ^{31}P -NMR-Spektrum von **32** aus **22** mit Zn-Pulver in CDCl_3 (81.01 MHz).

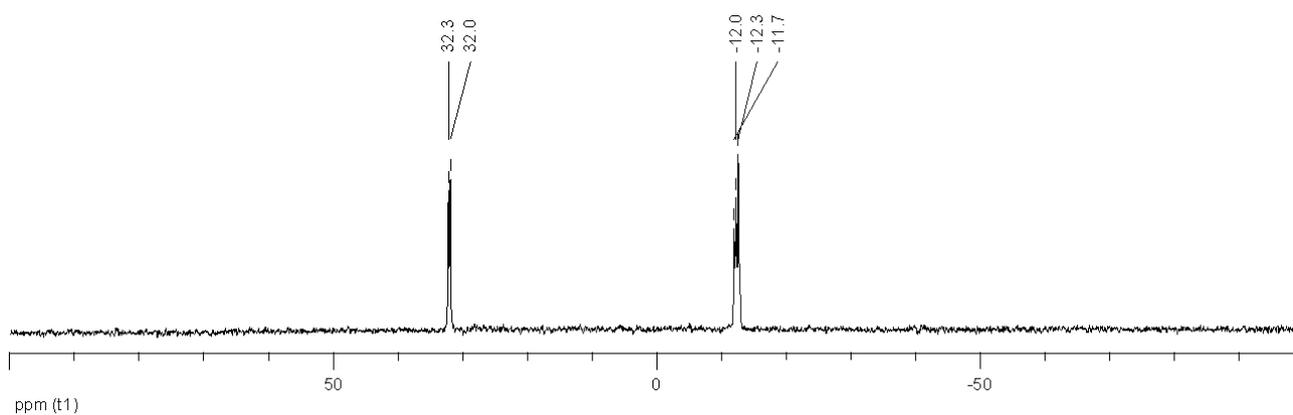


Abb. 219: ^{31}P -NMR-Spektrum von **32** aus **22** ohne Zn-Pulver in CDCl_3 (161.98 MHz).

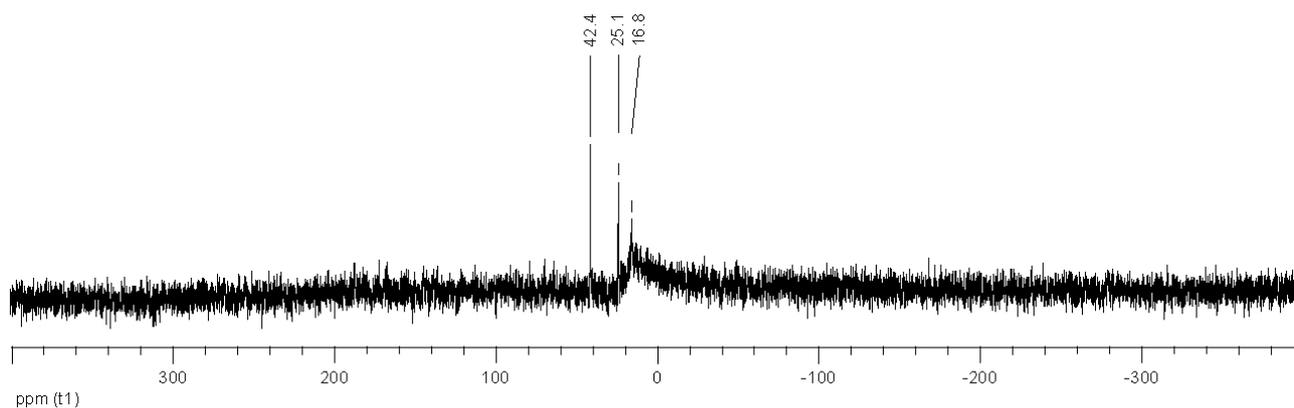


Abb. 220: ^{31}P -NMR-Spektrum von **32** aus PCl_3 mit Zn-Pulver in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2 Phosphor-Aryl-Kupplungen durch Fluoridkatalyse

7.2.2.1 Reaktionen mit Diphenyltrimethylsilylphosphan (19)

7.2.2.1.1 (2-Acetylphenyl)diphenylphosphan (29o)

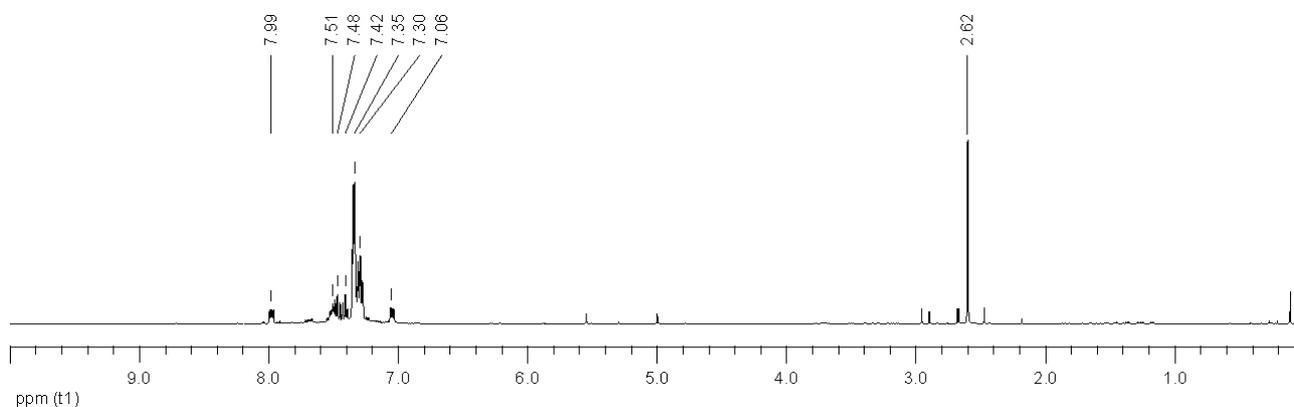


Abb. 221: ^1H -NMR-Spektrum von **29o** in CDCl_3 (400.13 MHz).

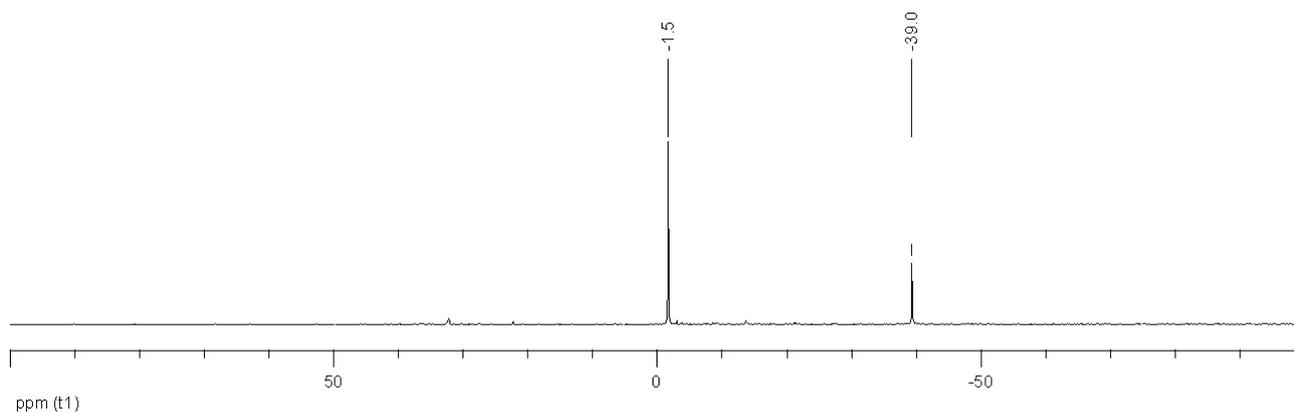
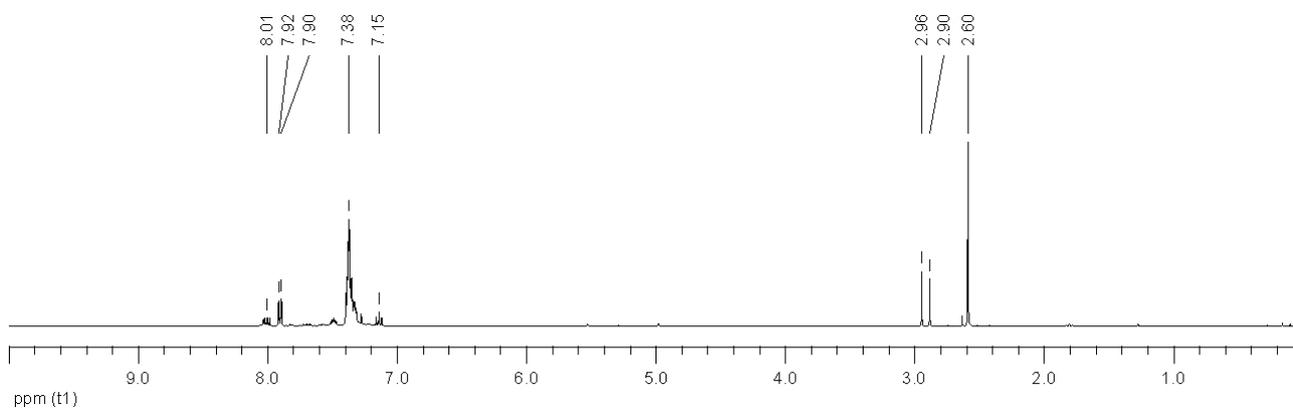
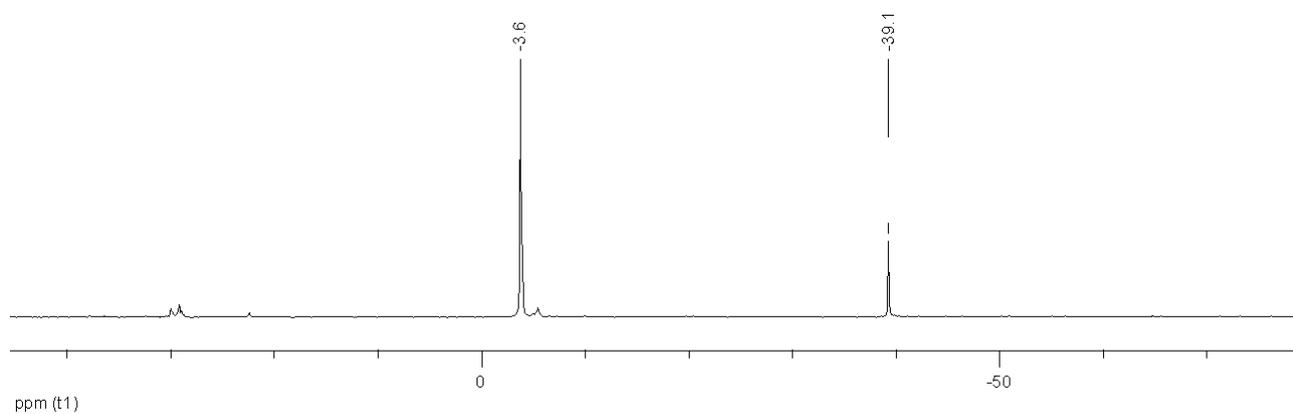
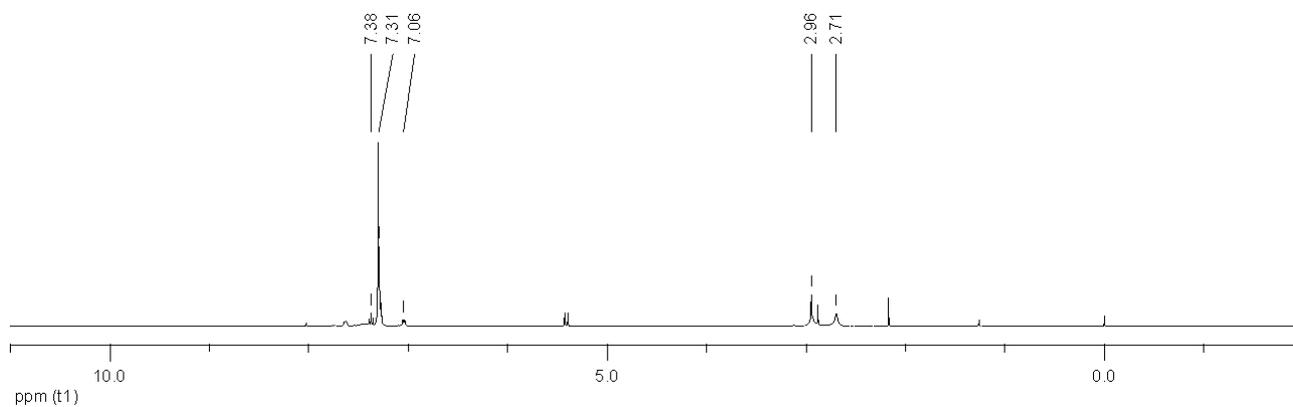


Abb. 222: ^{31}P -NMR-Spektrum von **29o** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.1.2 (4-Acetylphenyl)diphenylphosphan (29p)Abb. 223: ^1H -NMR-Spektrum von **29p** in CDCl_3 (400.13 MHz).Abb. 224: ^{31}P -NMR-Spektrum von **29p** in CDCl_3 (161.98 MHz).**7.2.2.1.3 [2-(3-*N,N*-Dimethylaminoprop-2-enonyl)phenyl]diphenylphosphan (41o)**Abb. 225: ^1H -NMR-Spektrum von **41o** in CDCl_3 (400.13 MHz).

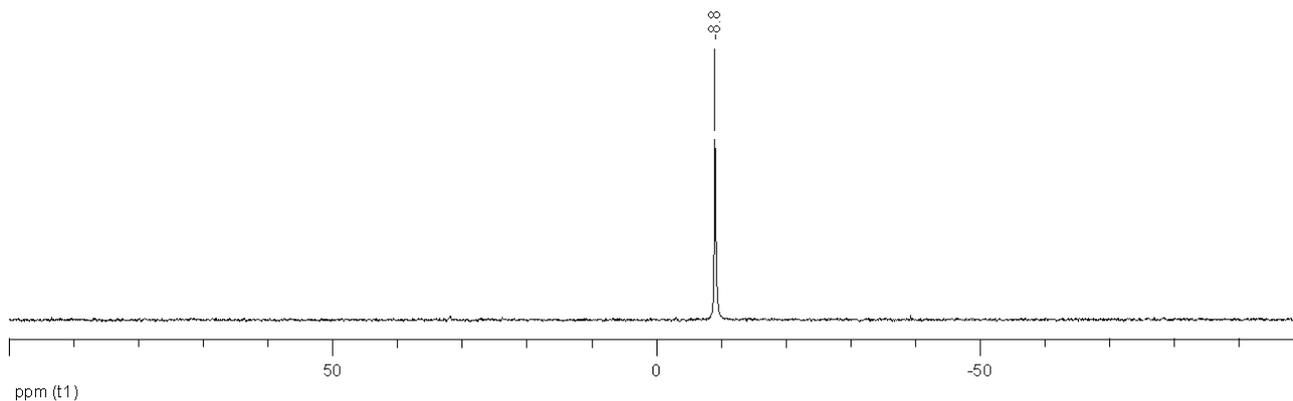


Abb. 226: ^{31}P -NMR-Spektrum von **41o** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.1.4 [4-(3-*N,N*-Dimethylaminoprop-2-enonyl)phenyl]diphenylphosphan (**41p**)

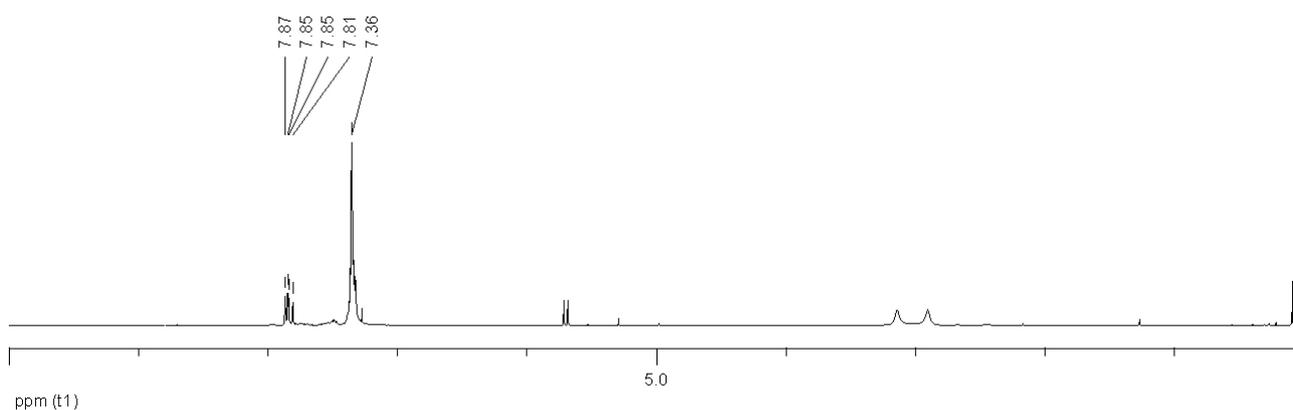


Abb. 227: ^1H -NMR-Spektrum von **41p** in CDCl_3 (400.13 MHz).

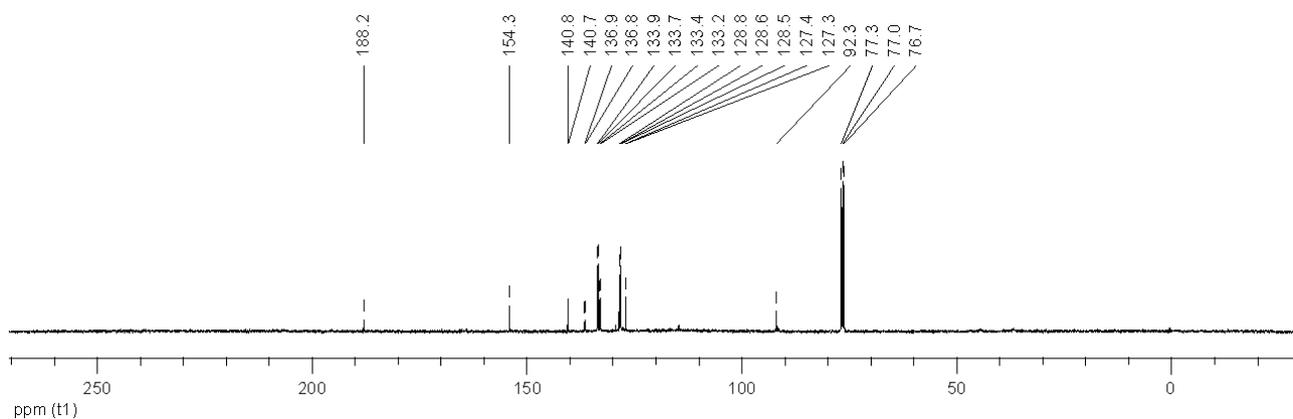


Abb. 228: ^{13}C -NMR-Spektrum von **41p** in CDCl_3 (100.61 MHz).

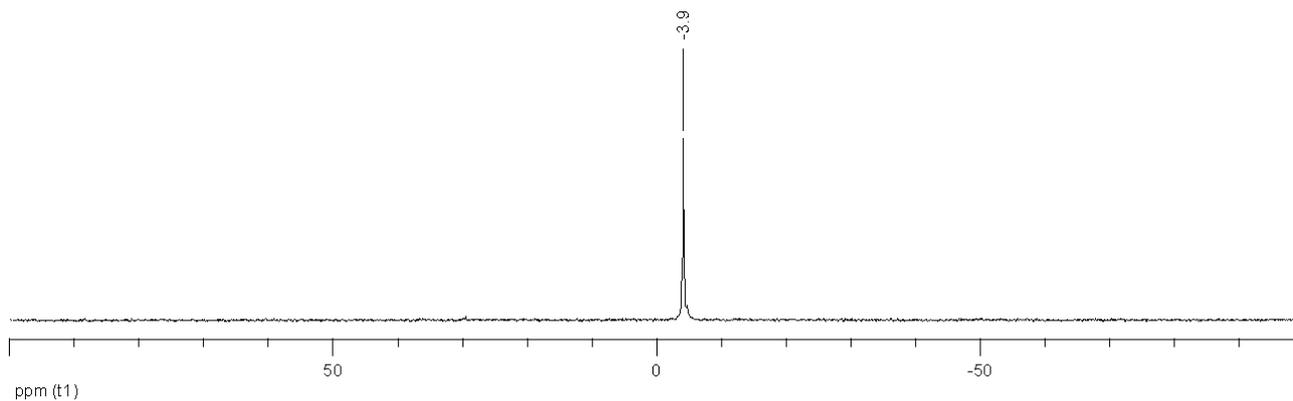


Abb. 229: ^{31}P -NMR-Spektrum von **41p** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.1.5 (4-Pyrazolyl-3-ylphenyl)diphenylphosphan (**10p**)

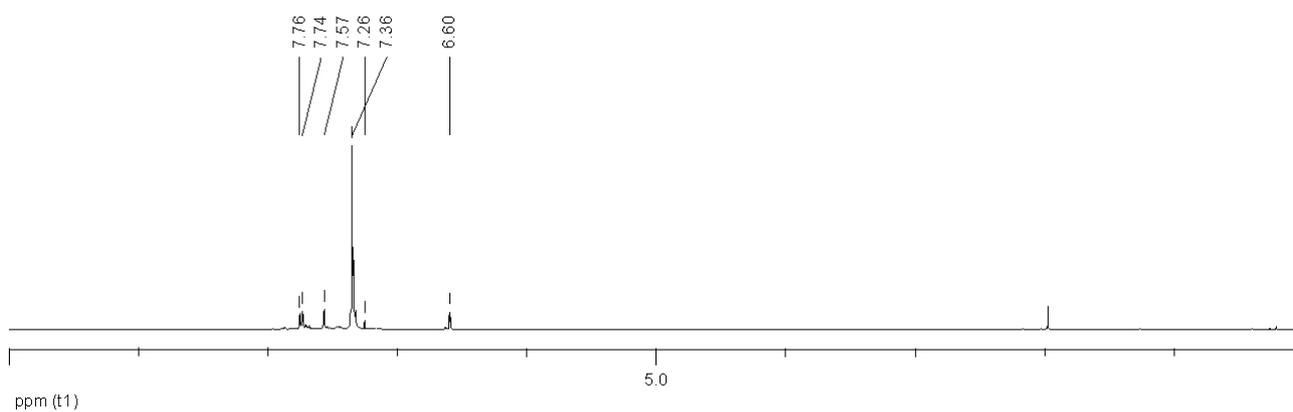


Abb. 230: ^1H -NMR-Spektrum von **10p** in CDCl_3 (400.13 MHz).

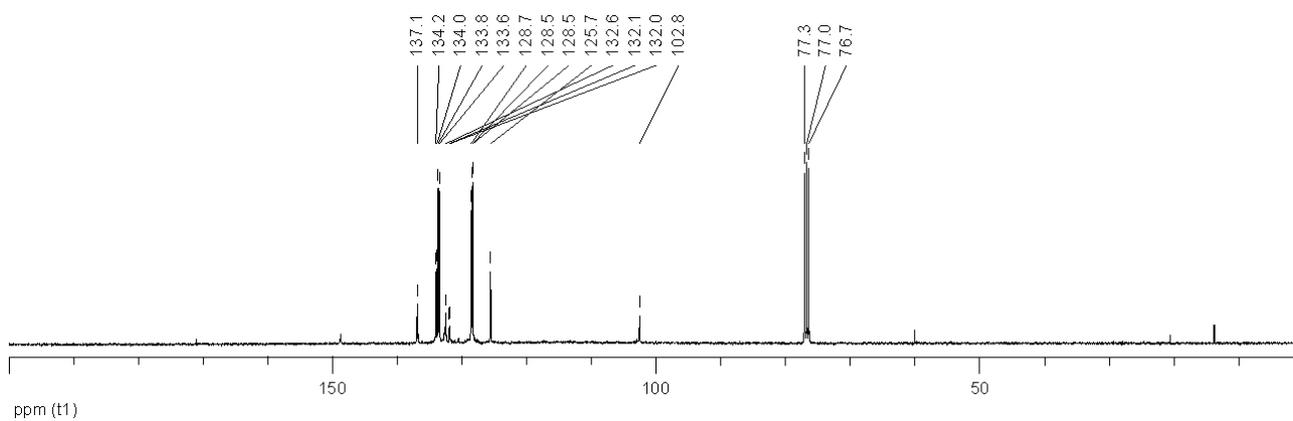


Abb. 231: ^{13}C -NMR-Spektrum von **10p** in CDCl_3 (100.61 MHz).

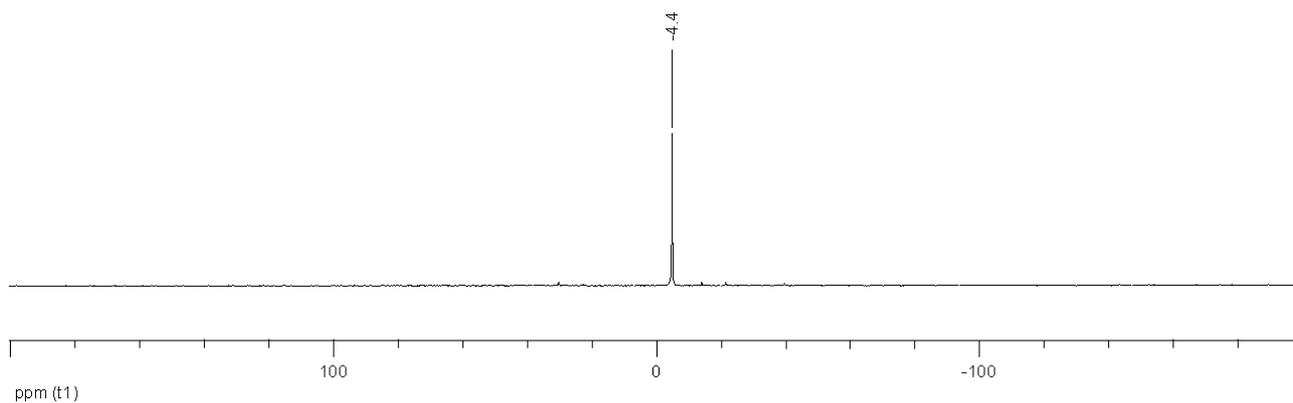


Abb. 232: ^{31}P -NMR-Spektrum von **10p** in CDCl_3 (81.01 MHz).

7.2.2.1.6 (4-[2-(*N,N*-Dimethylamino)pyrimid-4-yl]phenyl)diphenylphosphan (**42p**)

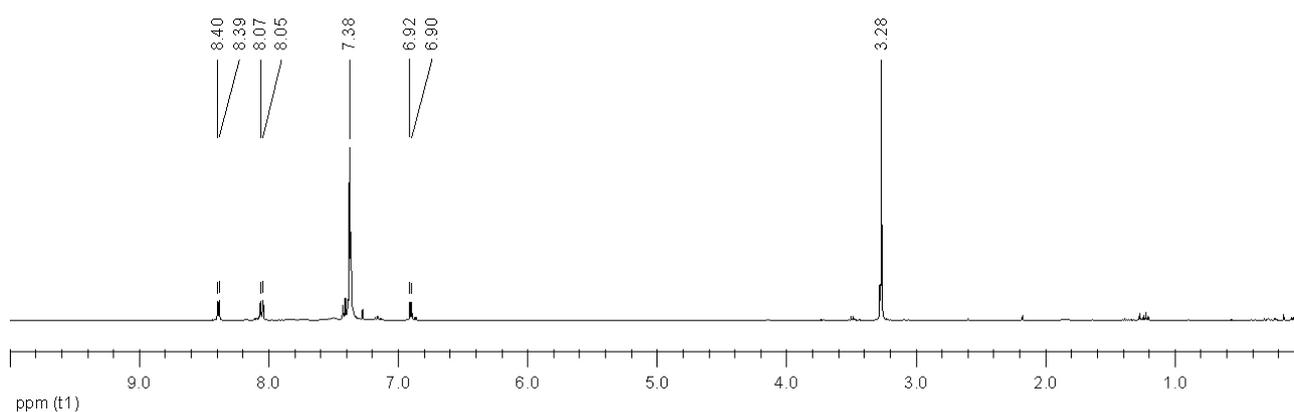


Abb. 233: ^1H -NMR-Spektrum von **42p** in CDCl_3 (400.13 MHz).

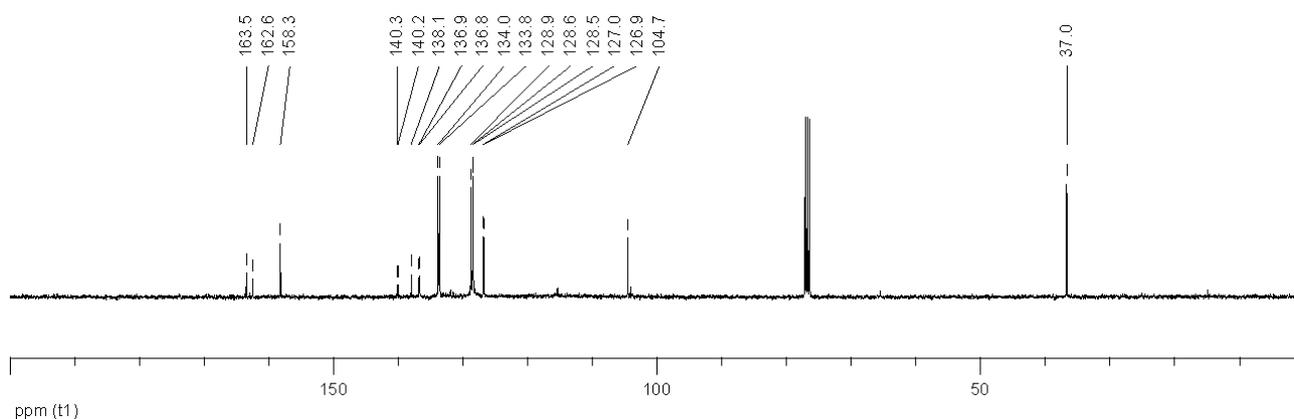


Abb. 234: ^{13}C -NMR-Spektrum von **42p** in CDCl_3 (100.61 MHz).

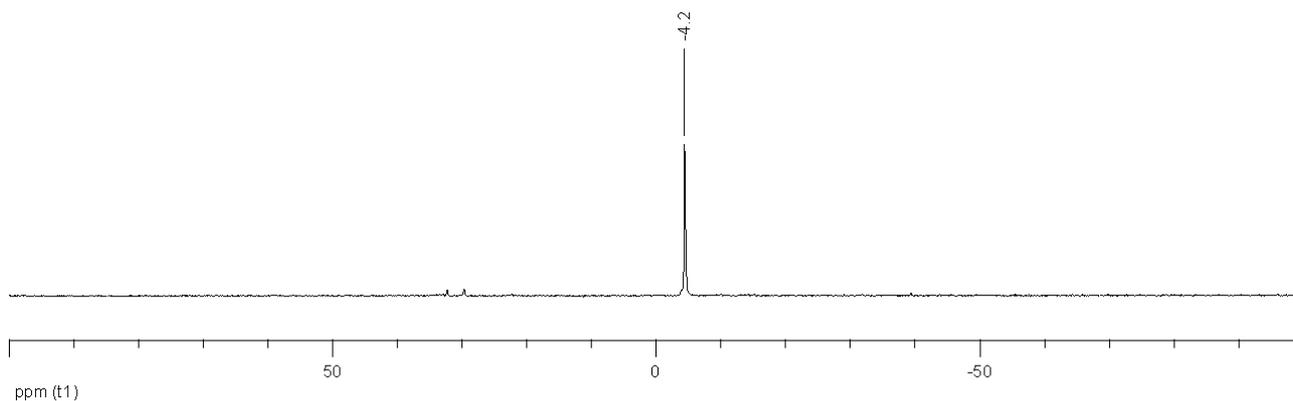


Abb. 235: ^{31}P -NMR-Spektrum von **42p** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.1.7 (3-Aminophenyl)diphenylphosphan (**43m**)

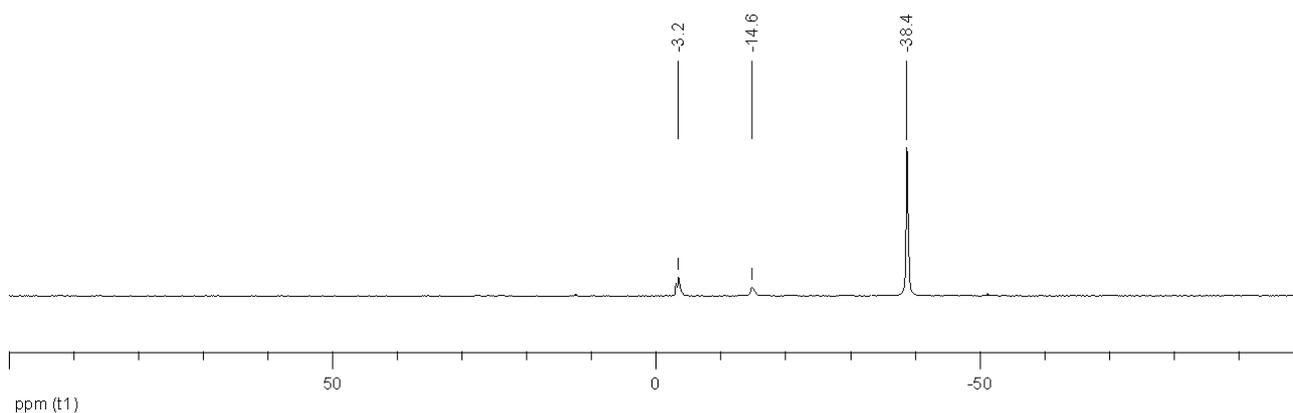


Abb. 236: ^{31}P -NMR-Spektrum bei Synthese von **43m** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.1.8 (4-Nitrophenyl)diphenylphosphan (**31p**)

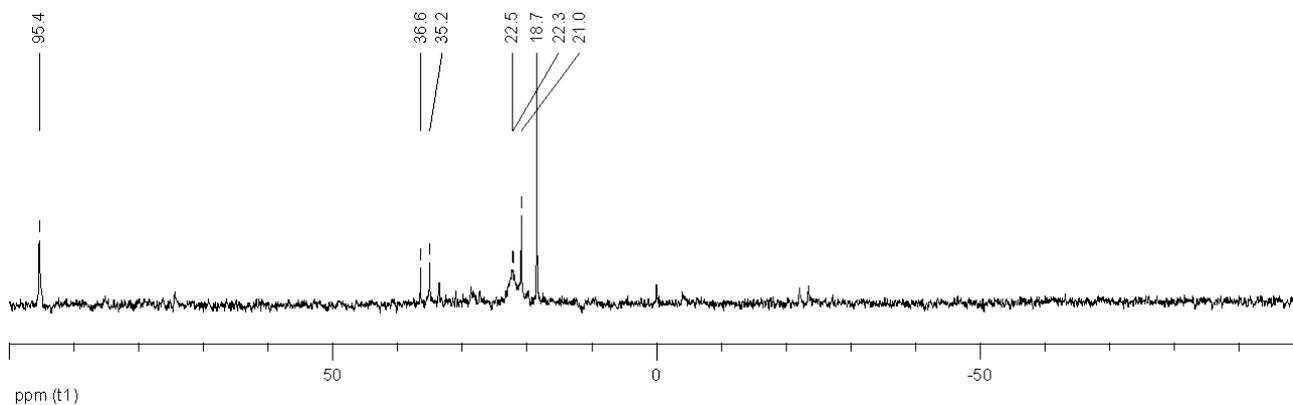


Abb. 237: ^{31}P -NMR-Spektrum bei Synthese von **31p** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.1.9 (2-Bromphenyl)diphenylphosphan (44o)

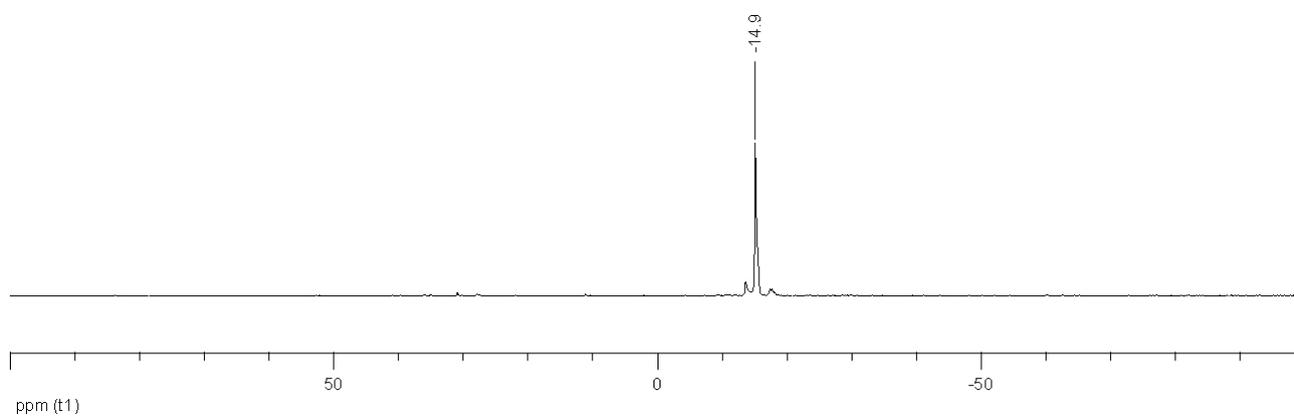


Abb. 238: ^{31}P -NMR-Spektrum bei Synthese von **44o** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.1.10 4-(Diphenylphosphino)benzoesäure (45p)

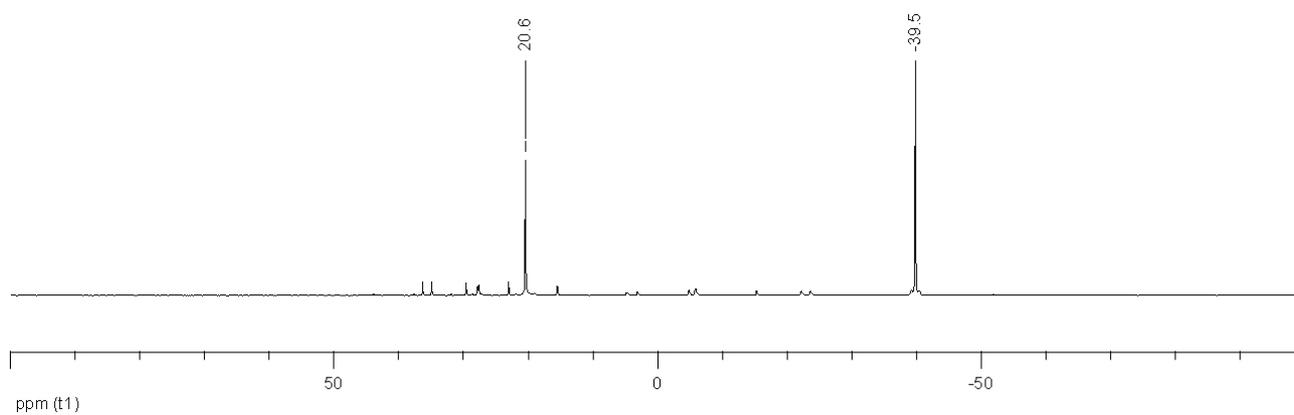


Abb. 239: ^{31}P -NMR-Spektrum bei Synthese von **45p** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.1.11 Kalium[4-(diphenylphosphino)benzylcarboxylat] (46p)

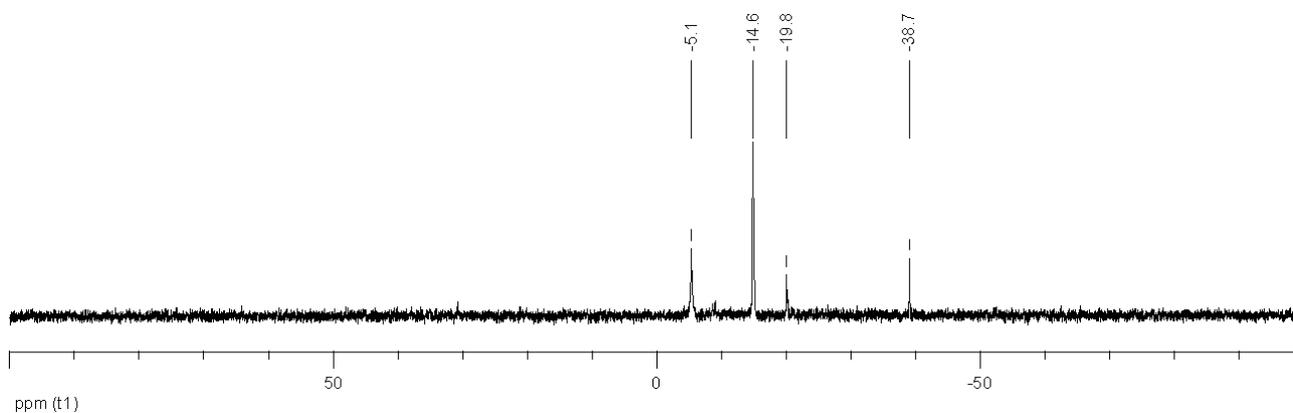


Abb. 240: ^{31}P -NMR-Spektrum bei Synthese von **46p** in CDCl_3 (81.01 MHz).

7.2.2.1.12.1 2-(Diphenylphosphino)benzoesäuremethylester (47o)

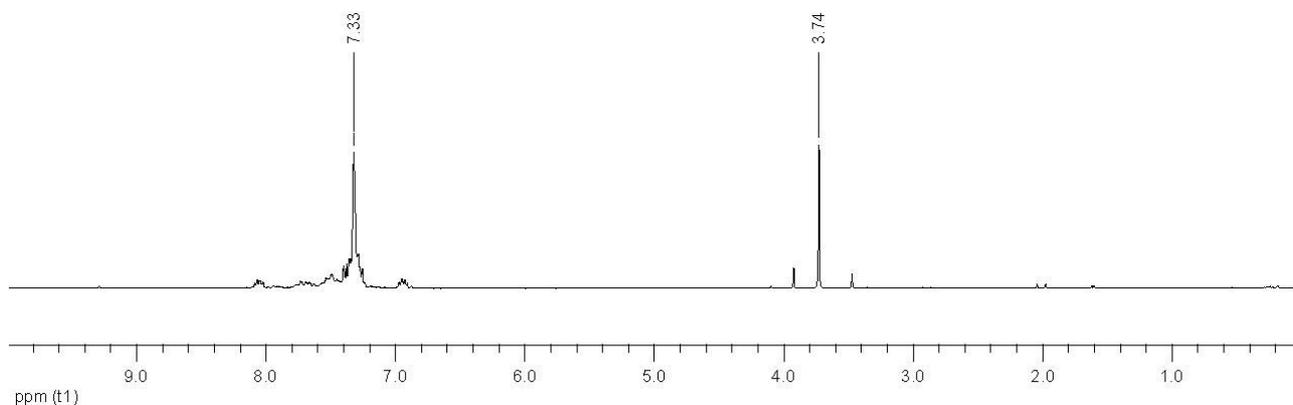


Abb. 241: ^1H -NMR-Spektrum von **47o** in CDCl_3 (81.01 MHz).

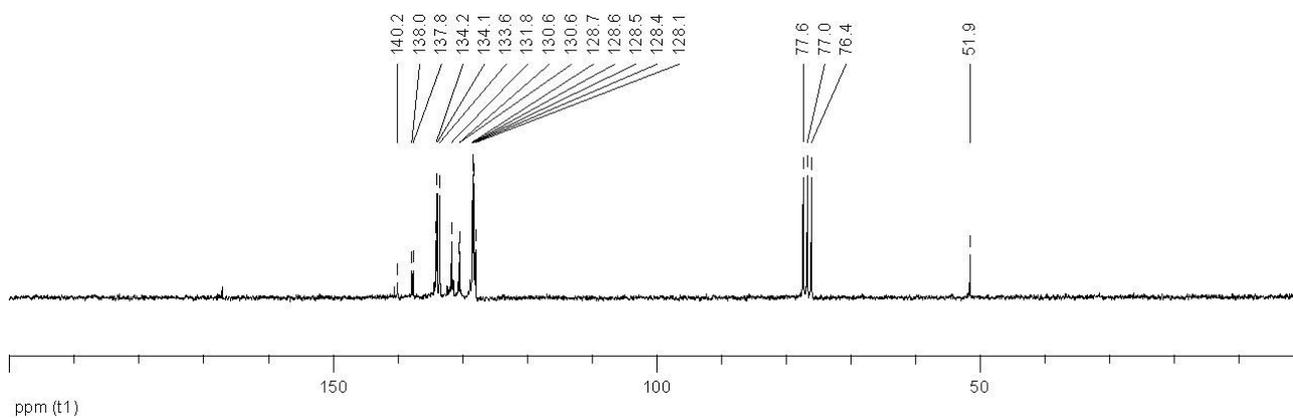


Abb. 242: ^{13}C -NMR-Spektrum von **47o** in CDCl_3 (50.32 MHz).

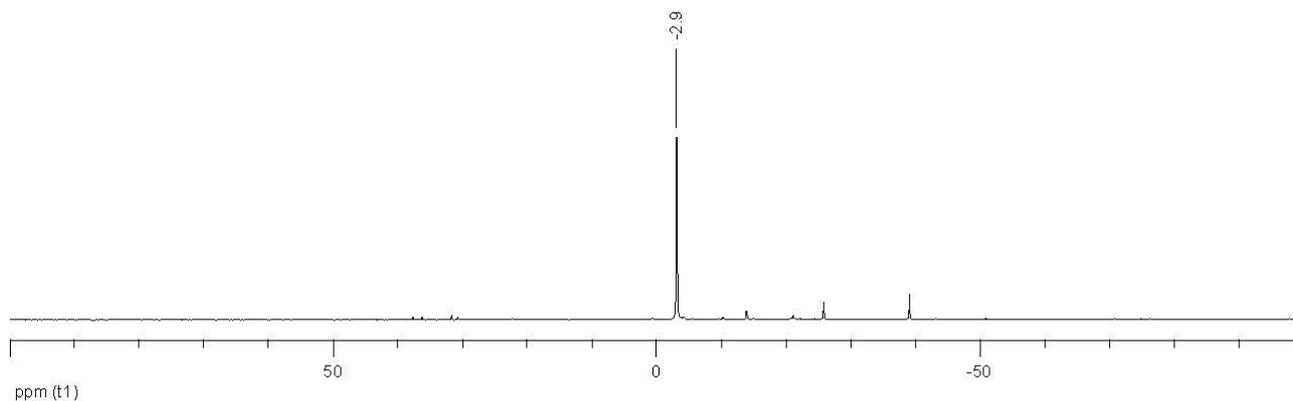


Abb. 243: ^{31}P -NMR-Spektrum bei Synthese von **47o** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.1.12.2 4-(Diphenylphosphino)benzoesäuremethylester (**47p**)

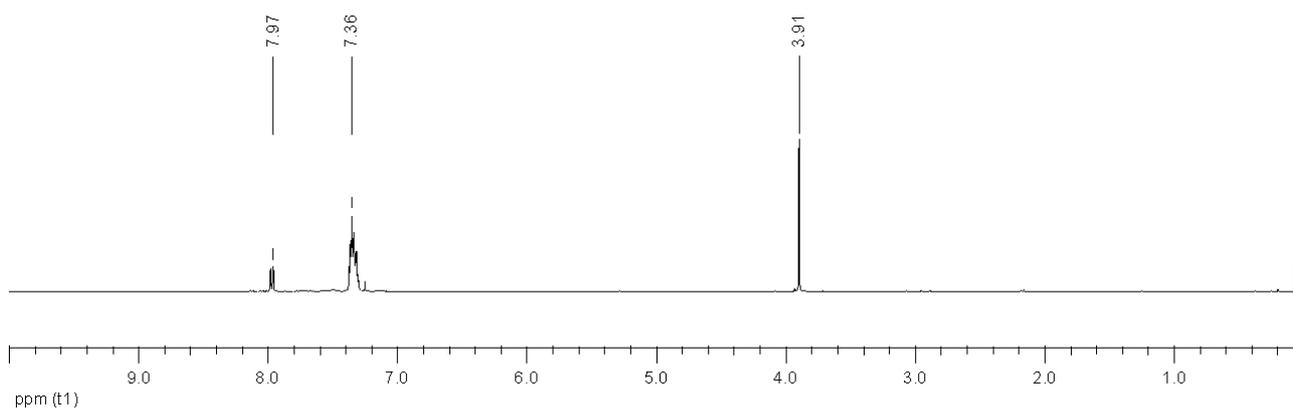


Abb. 244: ^1H -NMR-Spektrum von **47p** in CDCl_3 (400.13 MHz).

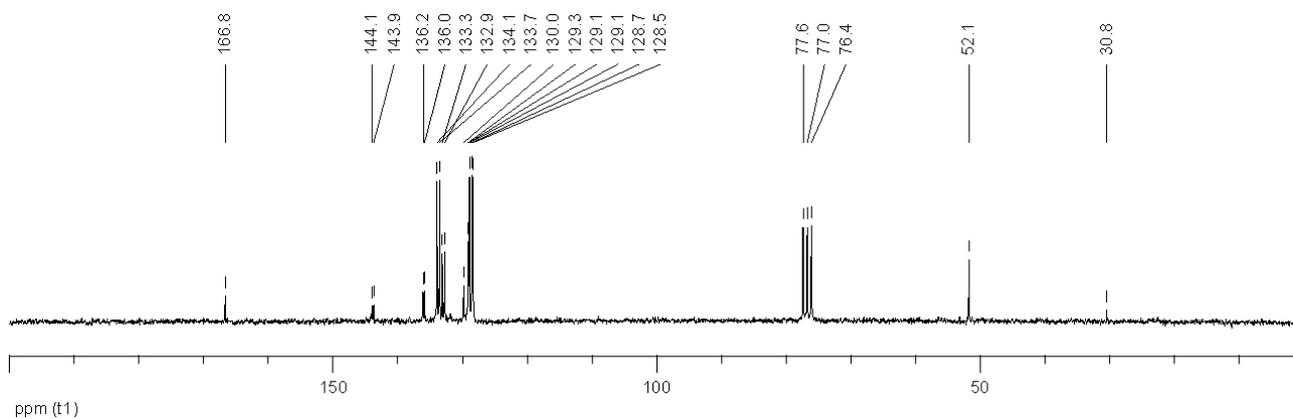


Abb. 245: ^{13}C -NMR-Spektrum von **47p** in CDCl_3 (50.33 MHz).

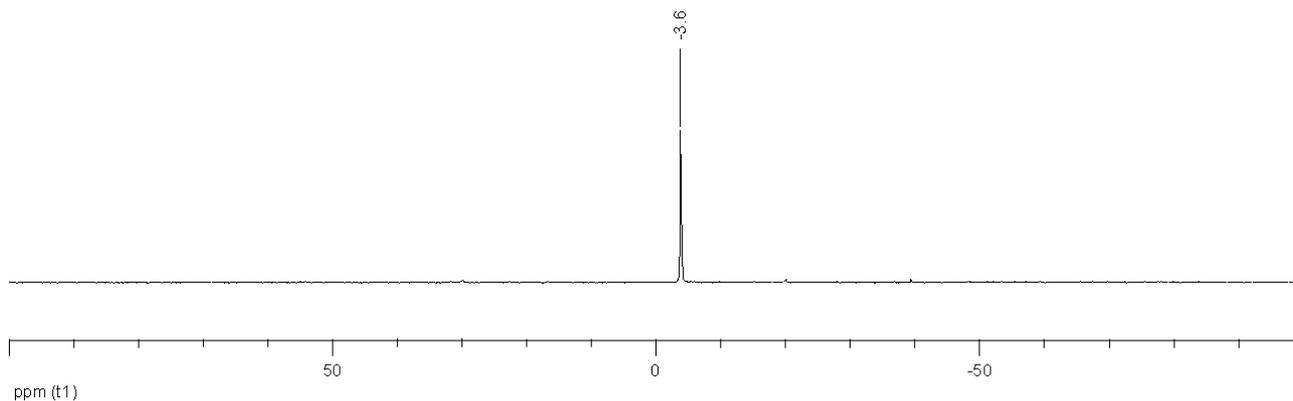


Abb. 246: ^{31}P -NMR-Spektrum von **47p** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.1.13.1 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäurechlorid (**48p**)

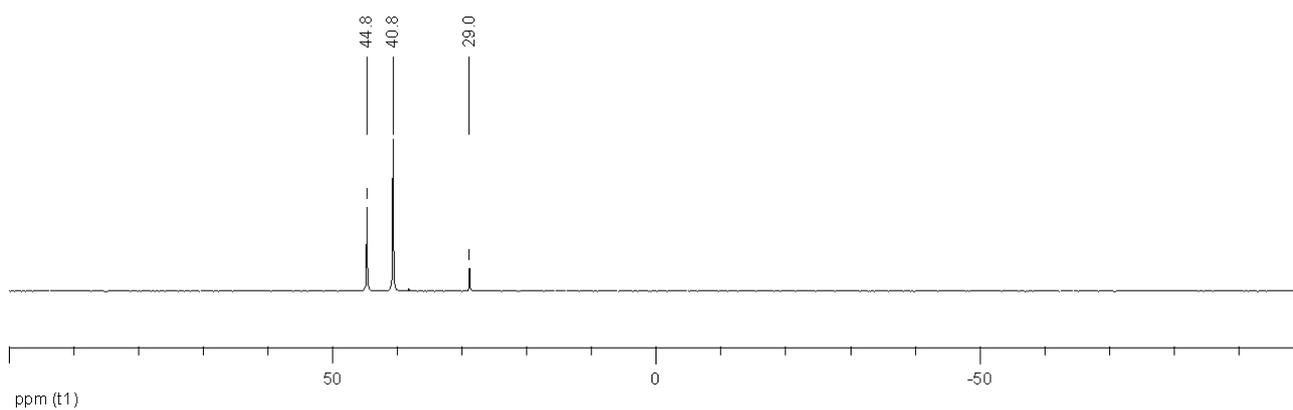


Abb. 247: ^{31}P -NMR-Spektrum bei Synthese von **48p** in CDCl_3 (81.01 MHz).

7.2.2.1.13.2 4-(Diphenylphosphino)benzol-1,3-disulfonsäurechlorid (**49**)

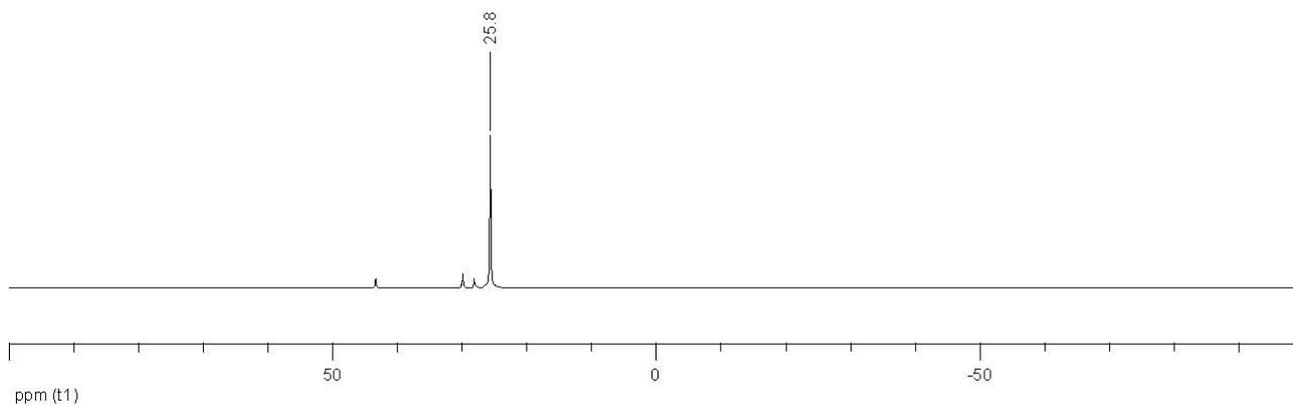
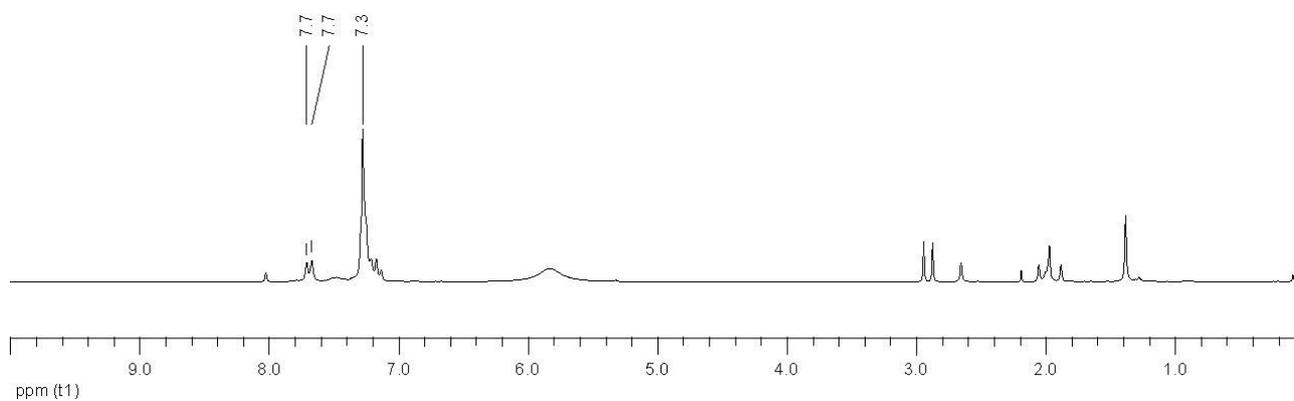
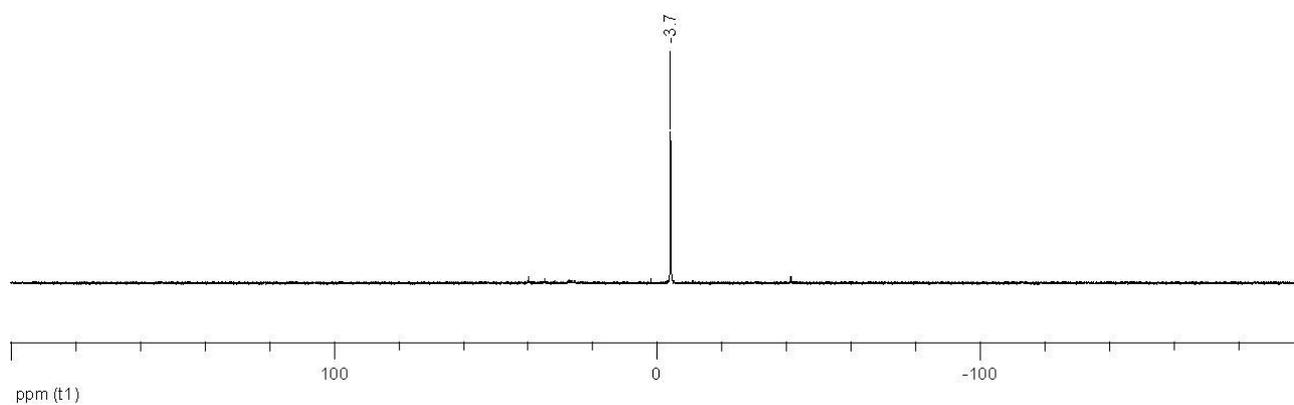
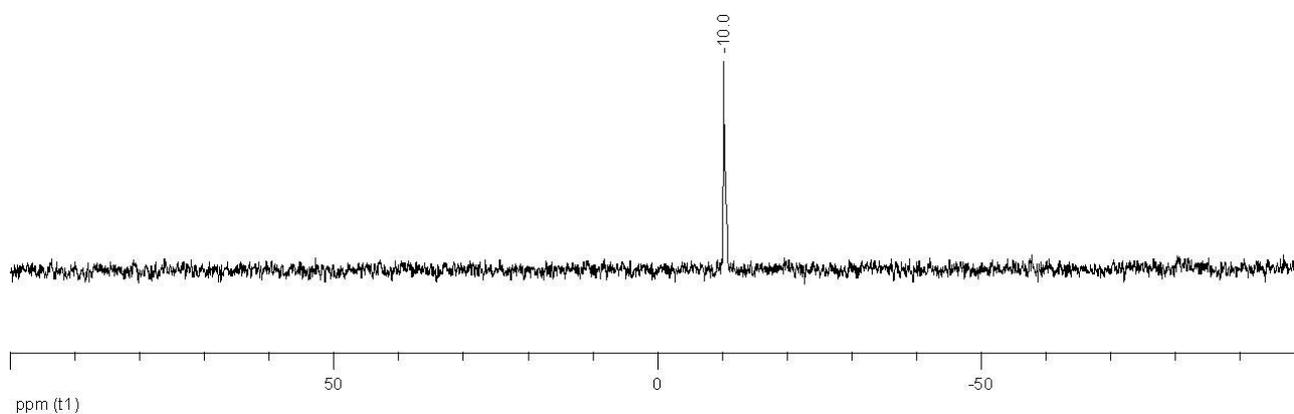
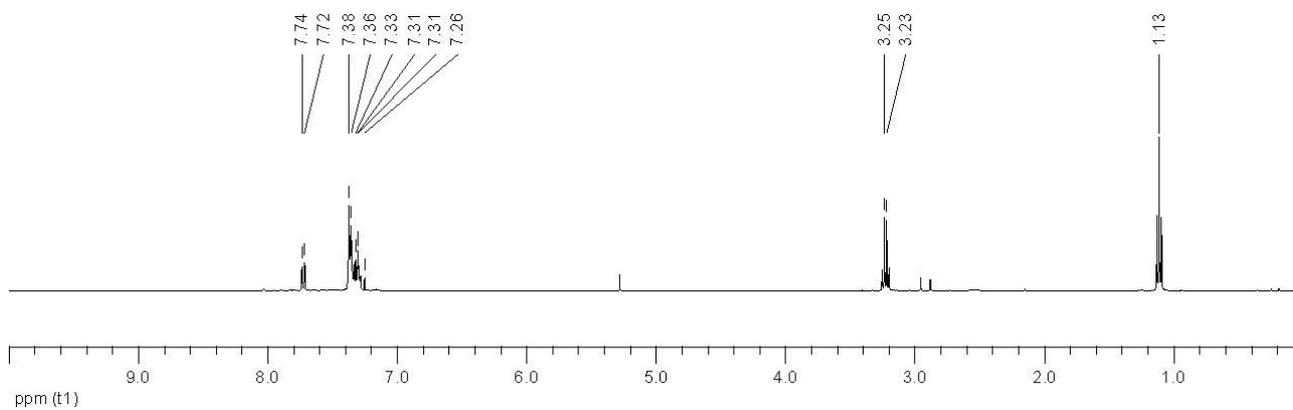
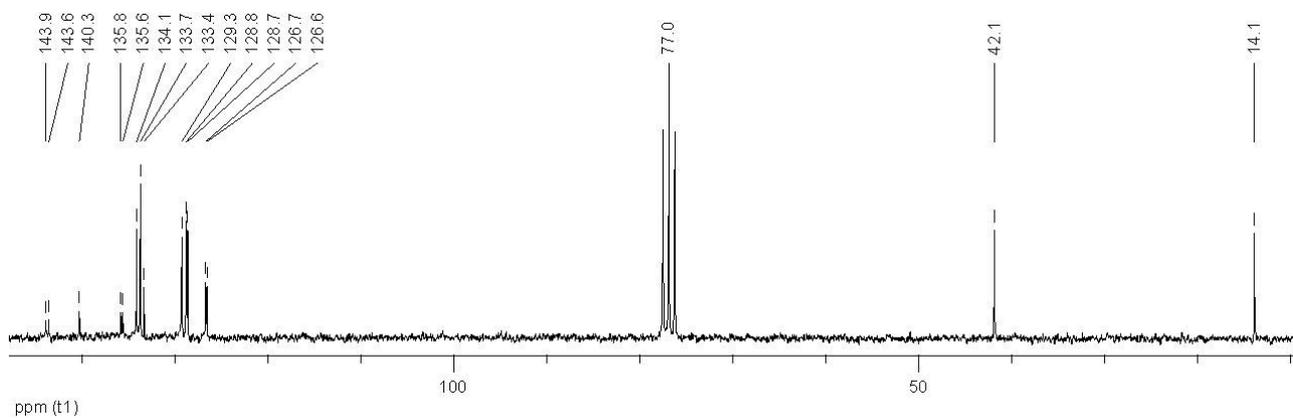
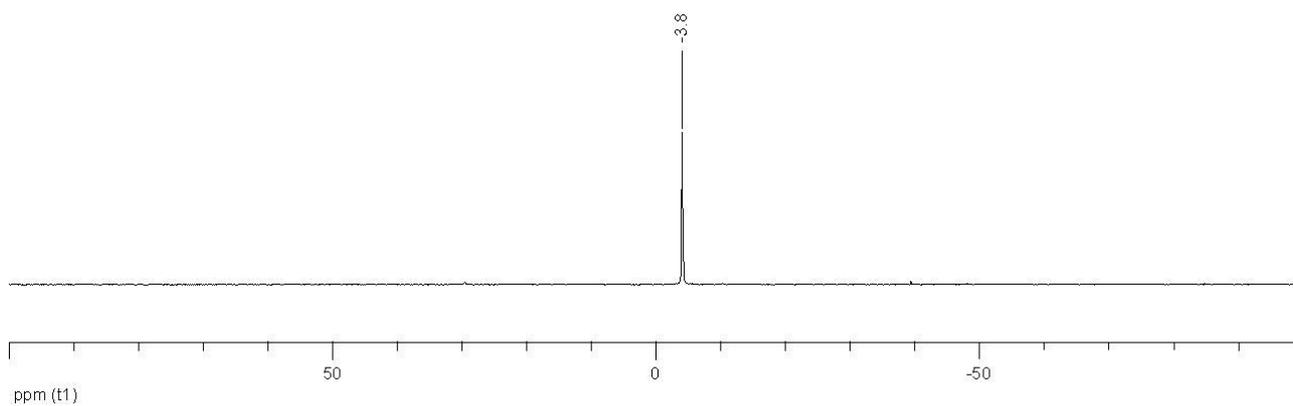
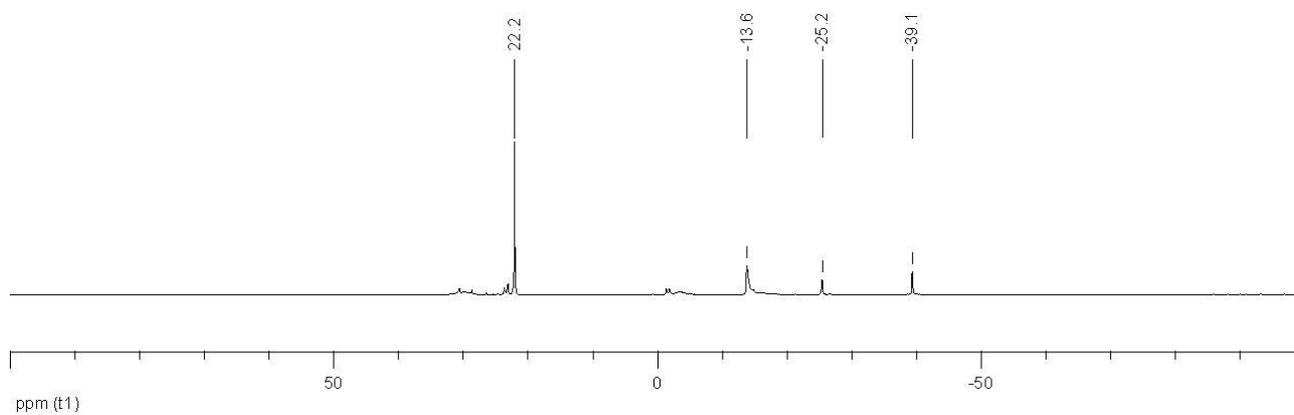
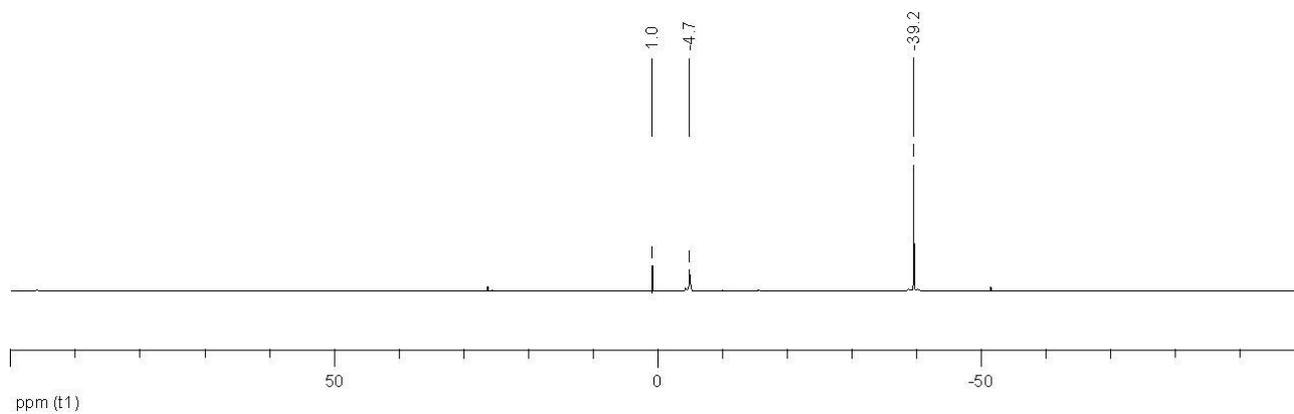


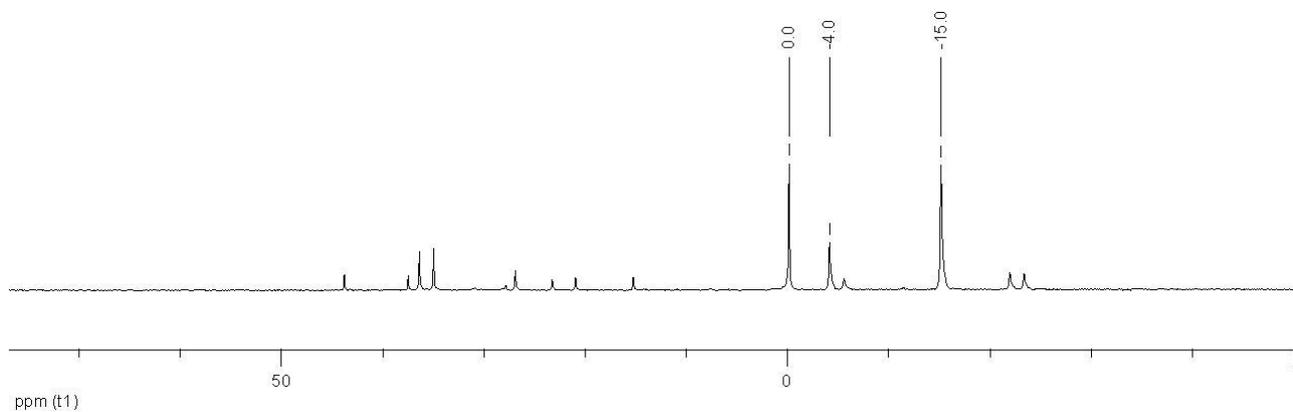
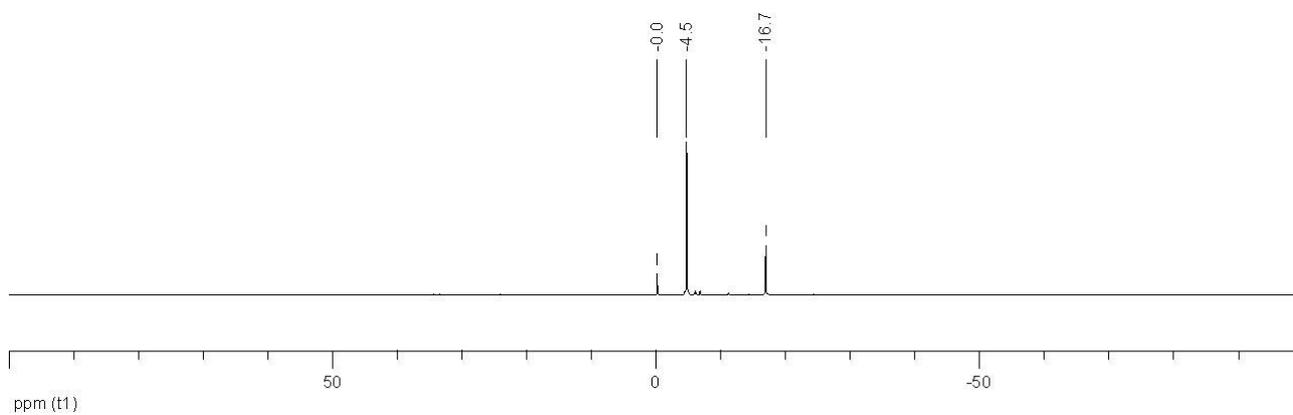
Abb. 248: ^{31}P -NMR-Spektrum bei Synthese von **49** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.1.14 Kalium[4-(diphenylphosphino)benzolsulfonat] (50p)Abb. 249: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **50p** in D_2O (200.13 MHz).Abb. 250: $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum bei Synthese von **50p** in D_2O (161.98 MHz).**7.2.2.1.15 Dikalium[4-(diphenylphosphino)benzol-1,3-disulfonat] (51)**Abb. 251: $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum bei Synthese von **51** in D_2O (161.98 MHz).

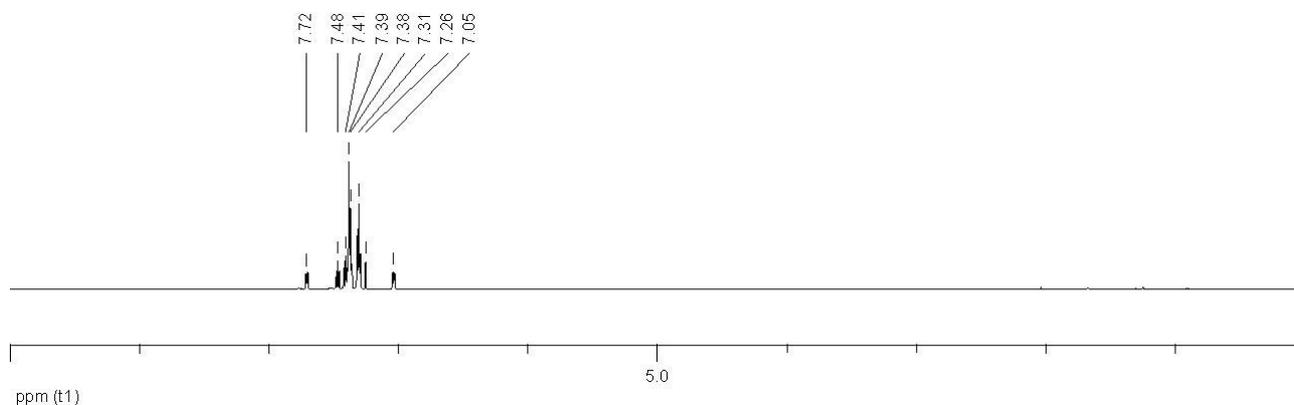
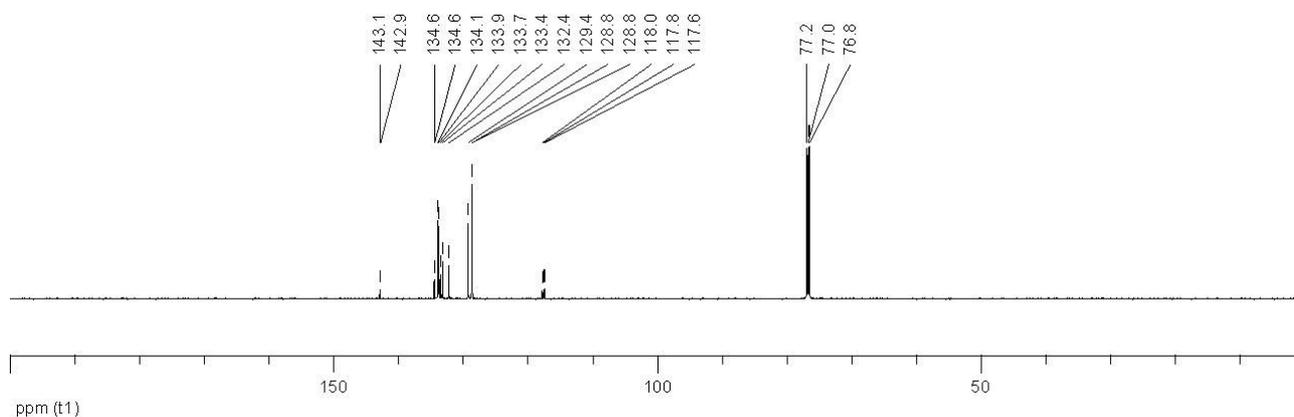
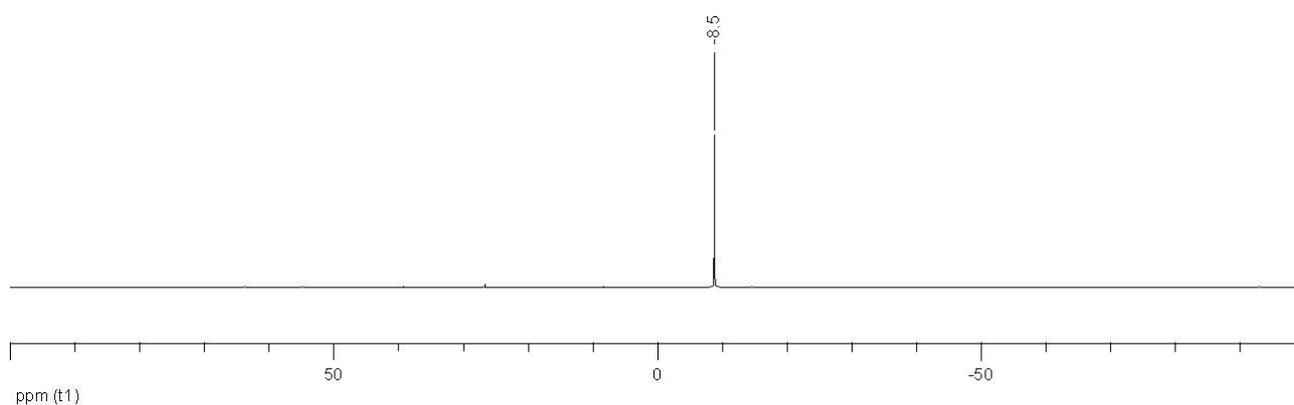
7.2.2.1.16 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäurediethylamid (52p)

Abb. 252: ¹H-NMR-Spektrum von 52p in CDCl₃ (400.13 MHz).Abb. 253: ¹³C-NMR-Spektrum von 52p in CDCl₃ (50.32 MHz).Abb. 254: ³¹P-NMR-Spektrum von 52p in CDCl₃ (161.98 MHz).

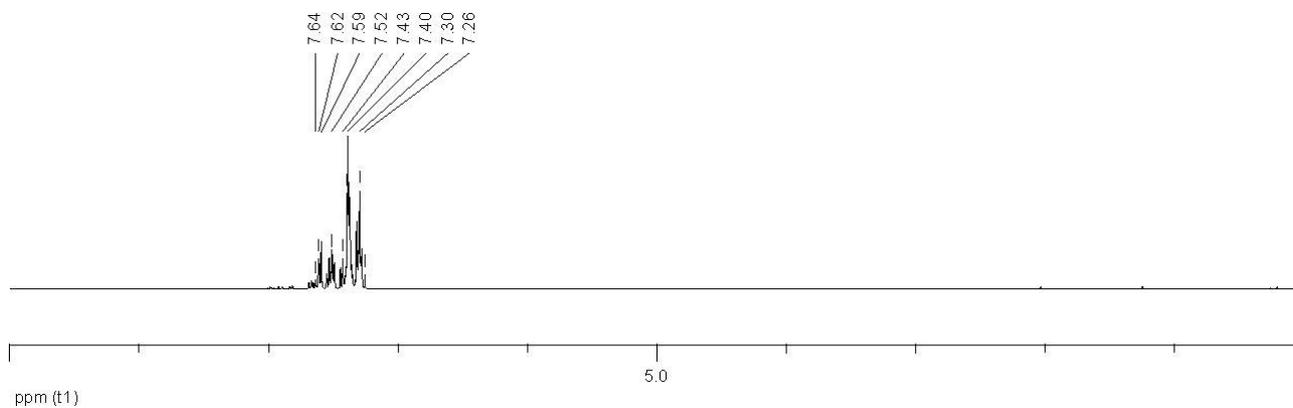
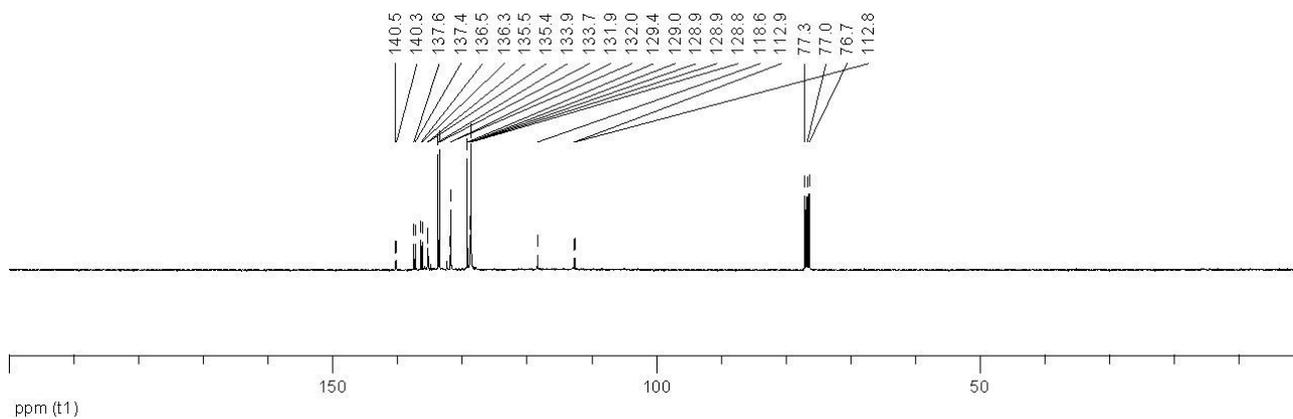
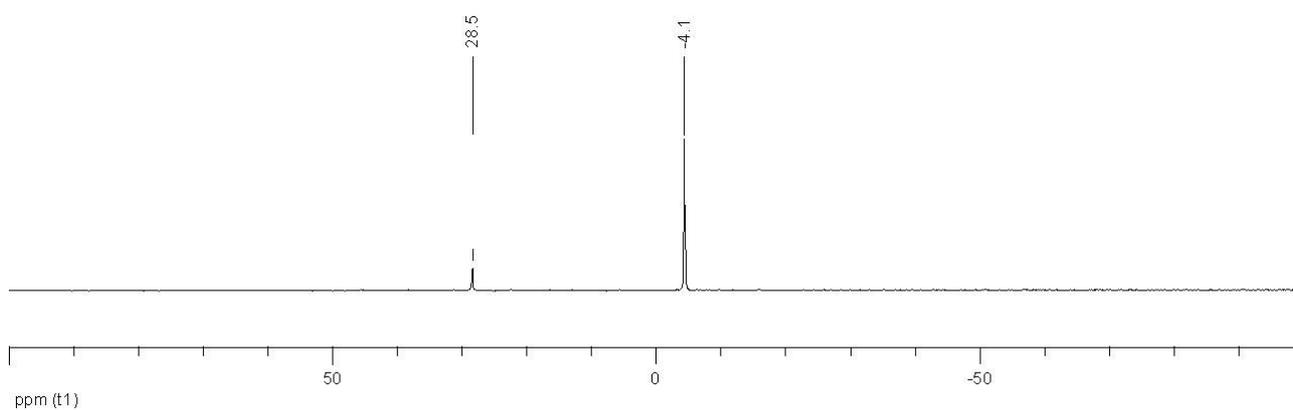
7.2.2.1.17 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäuremethylester (53p)Abb. 255: ^{31}P -NMR-Spektrum von **53p** in CDCl_3 (161.98 MHz).**7.2.2.1.18 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäurebenzylamid (54p)**Abb. 256: ^{31}P -NMR-Spektrum von **54p** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.1.19 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäurepyrazolid (55p)Abb. 257: ^{31}P -NMR-Spektrum von **55p** in CDCl_3 (161.98 MHz).**7.2.2.1.20 4-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäure(3,5-dimethylpyrazolid) (56p)**Abb. 258: ^{31}P -NMR-Spektrum von **56p** in CDCl_3 (242.94 MHz).

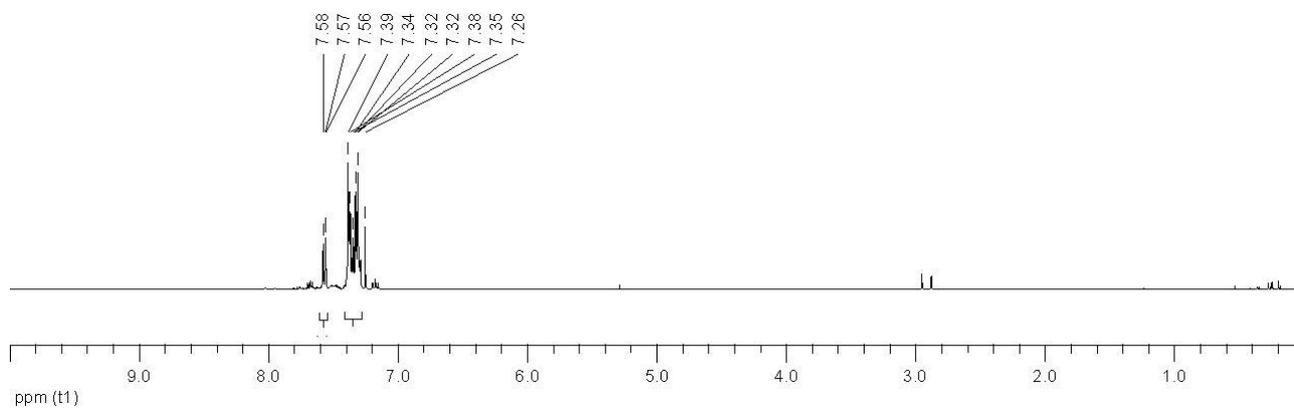
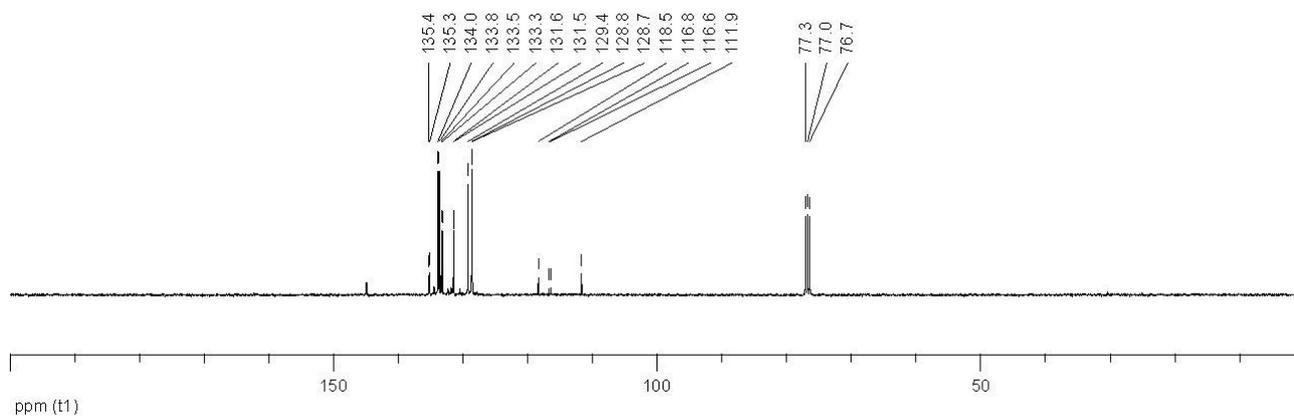
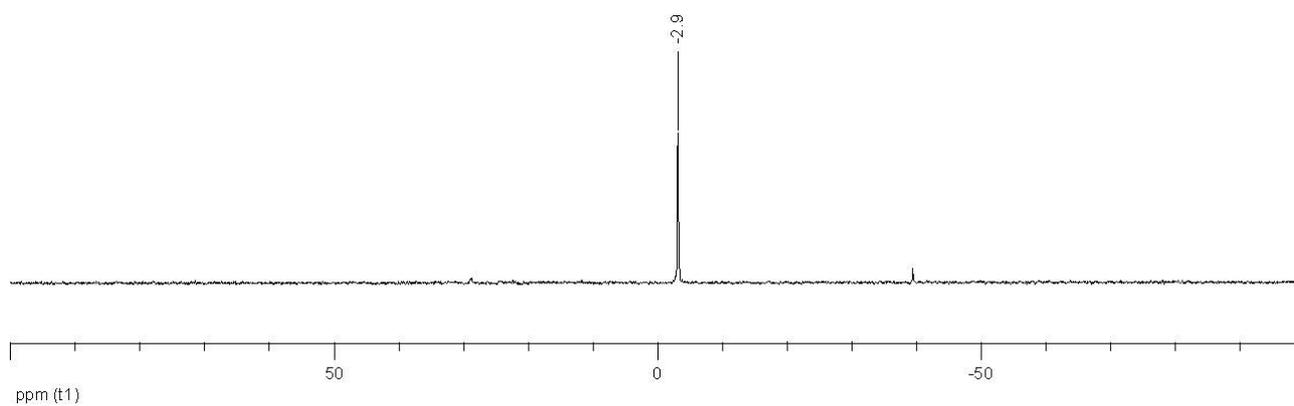
7.2.2.1.21.1 (2-Cyanophenyl)diphenylphosphan (57o)

Abb. 259: ¹H-NMR-Spektrum von **57o** in CDCl₃ (600.13 MHz).Abb. 260: ¹³C-NMR-Spektrum von **57o** in CDCl₃ (150.90 MHz).Abb. 261: ³¹P-NMR-Spektrum von **57o** in CDCl₃ (242.94 MHz).

7.2.2.1.21.2 (3-Cyanophenyl)diphenylphosphan (57m)

Abb. 262: ¹H-NMR-Spektrum von **57m** in CDCl₃ (400.13 MHz).Abb. 263: ¹³C-NMR-Spektrum von **57m** in CDCl₃ (100.61 MHz).Abb. 264: ³¹P-NMR-Spektrum von **57m** in CDCl₃ (161.98 MHz).

7.2.2.1.21.3 (4-Cyanophenyl)diphenylphosphan (57p)

Abb. 265: ^1H -NMR-Spektrum von **57p** in CDCl_3 (400.13 MHz).Abb. 266: ^{13}C -NMR-Spektrum von **57p** in CDCl_3 (100.61 MHz).Abb. 267: ^{31}P -NMR-Spektrum von **57p** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.1.22 (4-Formylphenyl)dphenylphosphan (58p)

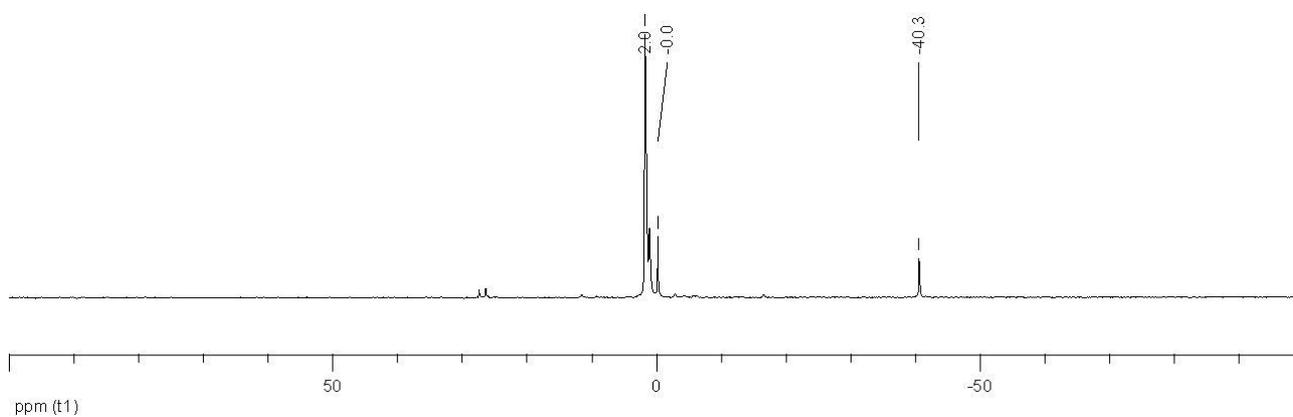


Abb. 268: ^{31}P -NMR-Spektrum von **58p** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.2 Reaktionen mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (21)

7.2.2.2.1 Bis(4-acetylphenyl)phenylphosphan (30p)

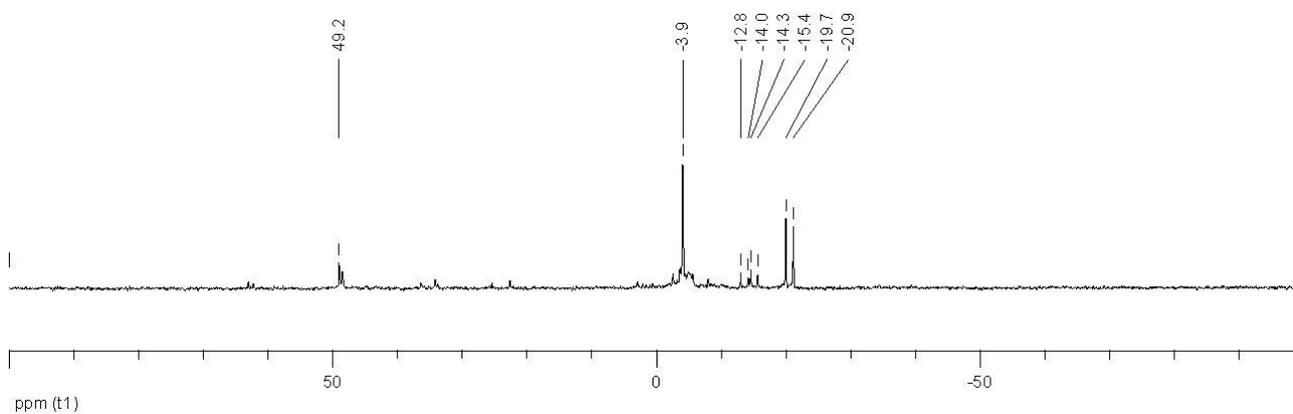
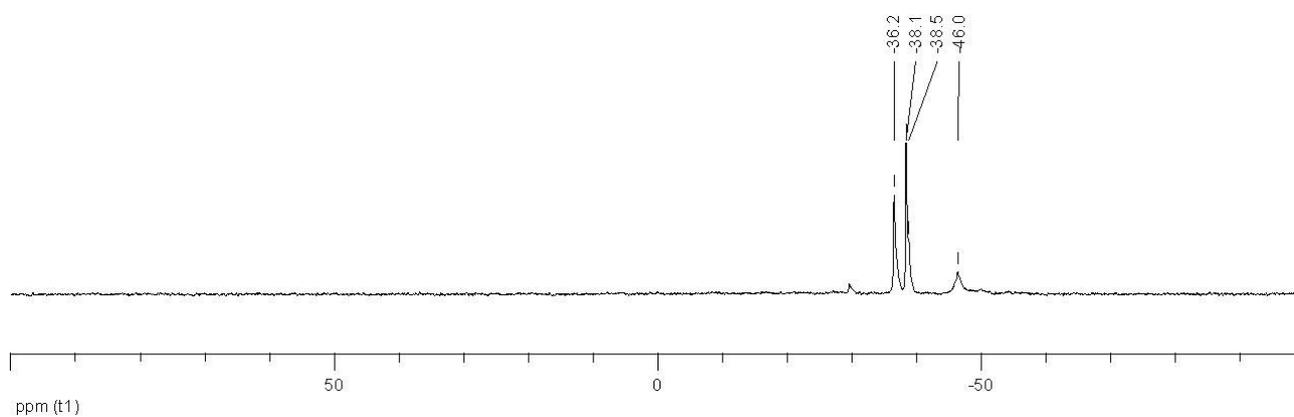
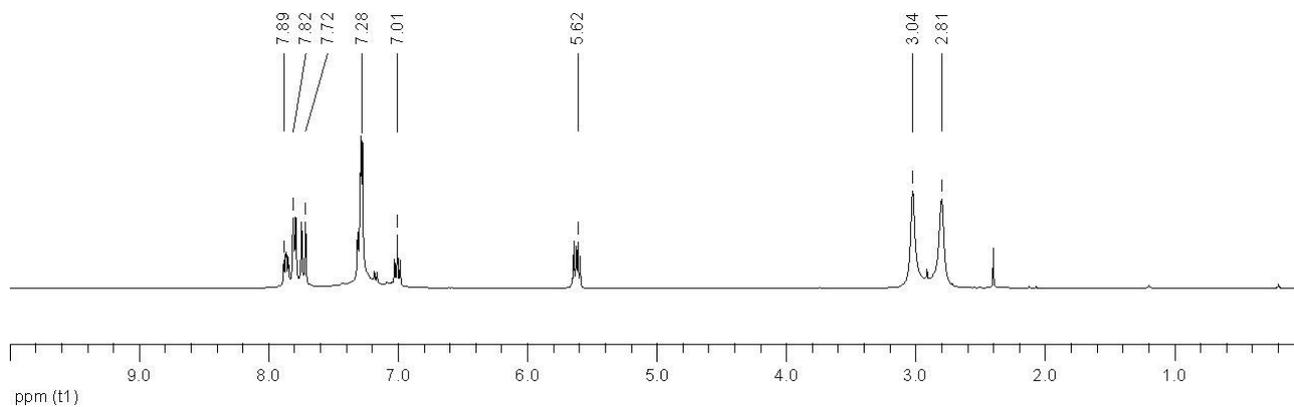
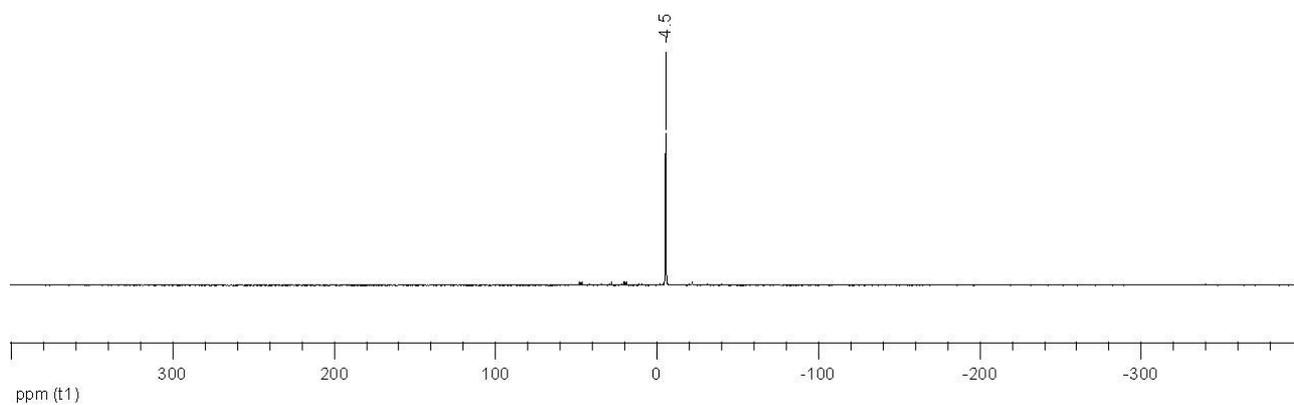
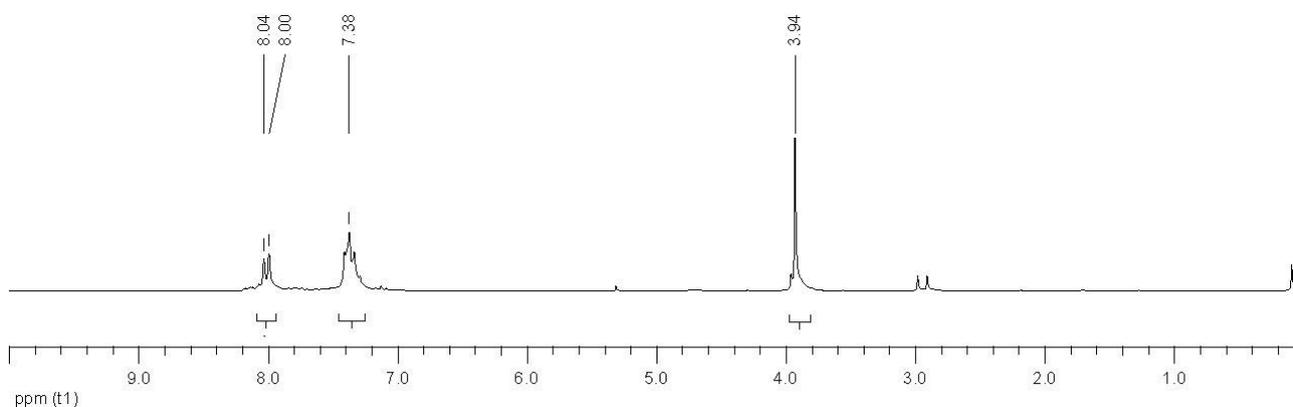
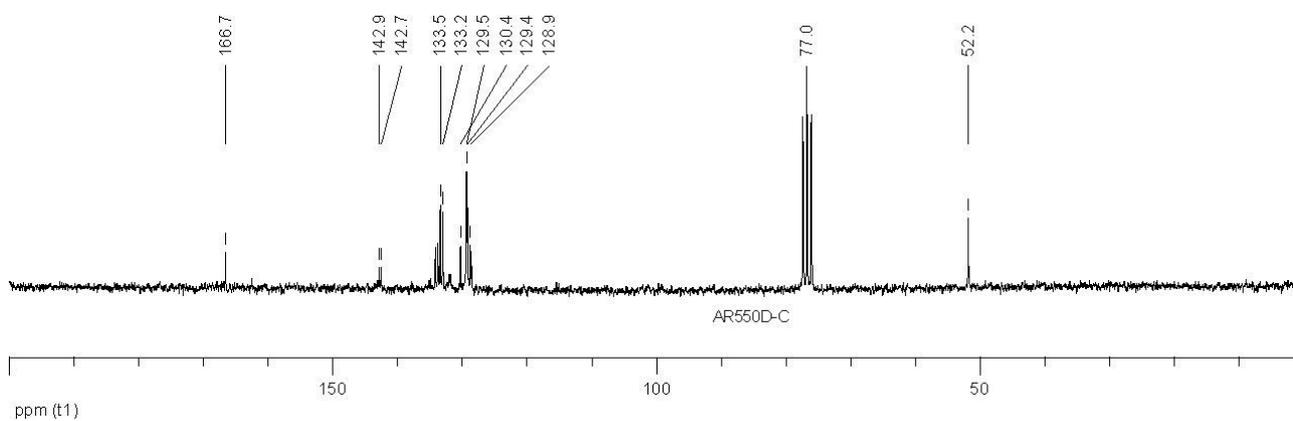
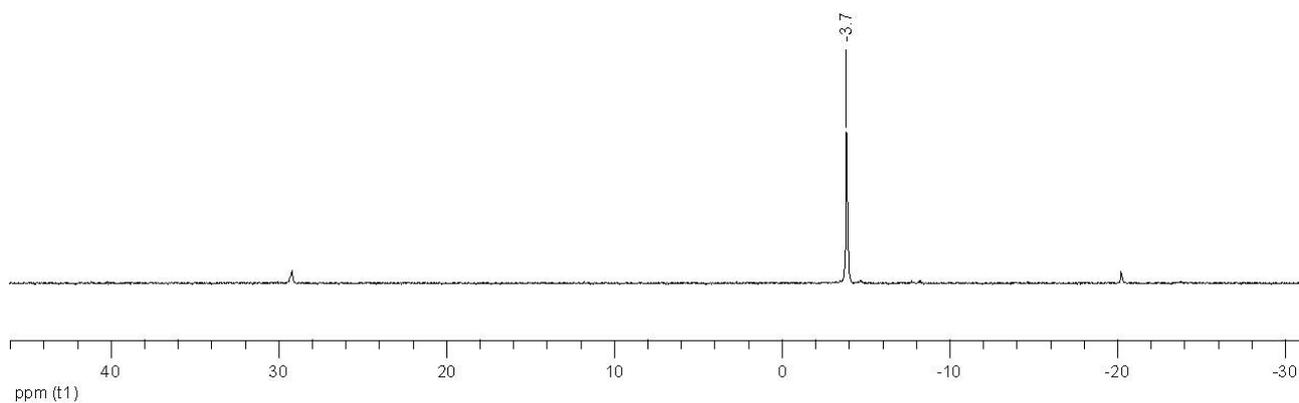


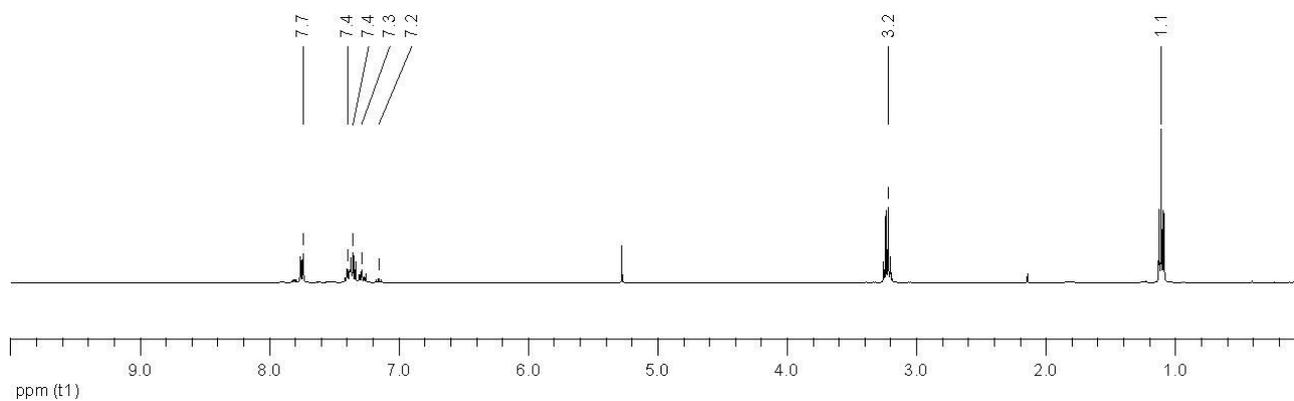
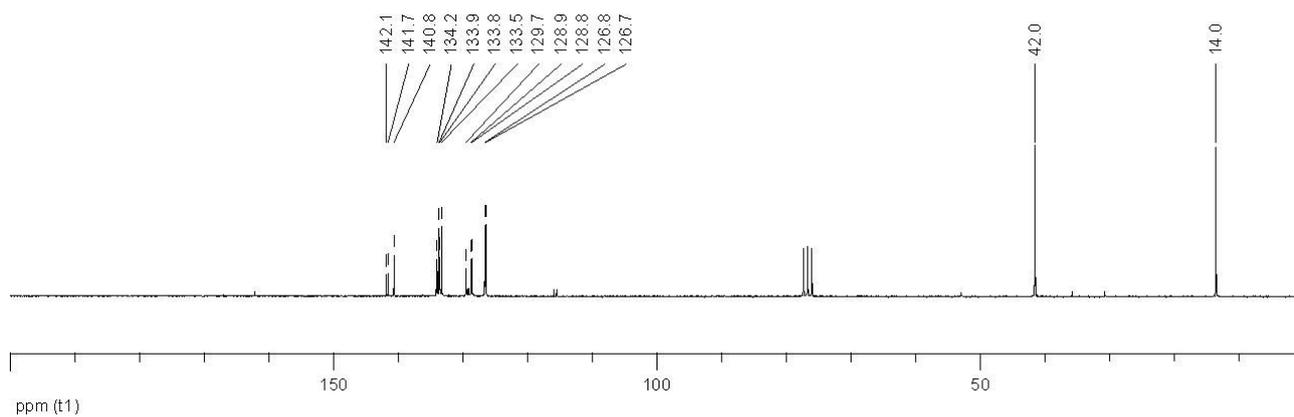
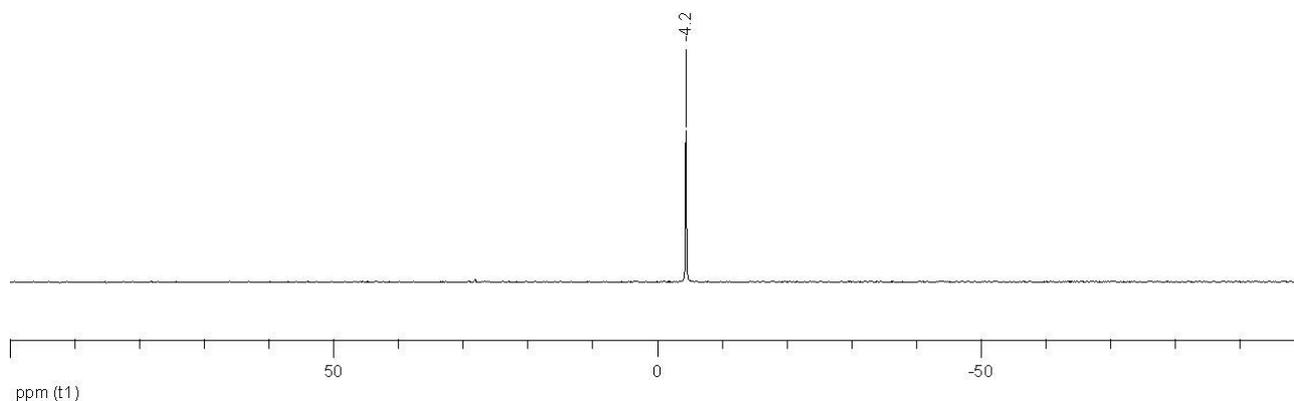
Abb. 269: ^{31}P -NMR-Spektrum von **30p** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.2.2 Bis(2-[3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enonyl]phenyl)phenylphosphan (59o)Abb. 270: ^{31}P -NMR-Spektrum von **59o** in CDCl_3 (161.98 MHz).**7.2.2.2.3 Bis(4-[3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enonyl]phenyl)phenylphosphan (59p)**Abb. 271: ^1H -NMR-Spektrum von **59p** in CDCl_3 (400.13 MHz).Abb. 272: ^{31}P -NMR-Spektrum von **59p** in CDCl_3 (161.98 MHz).

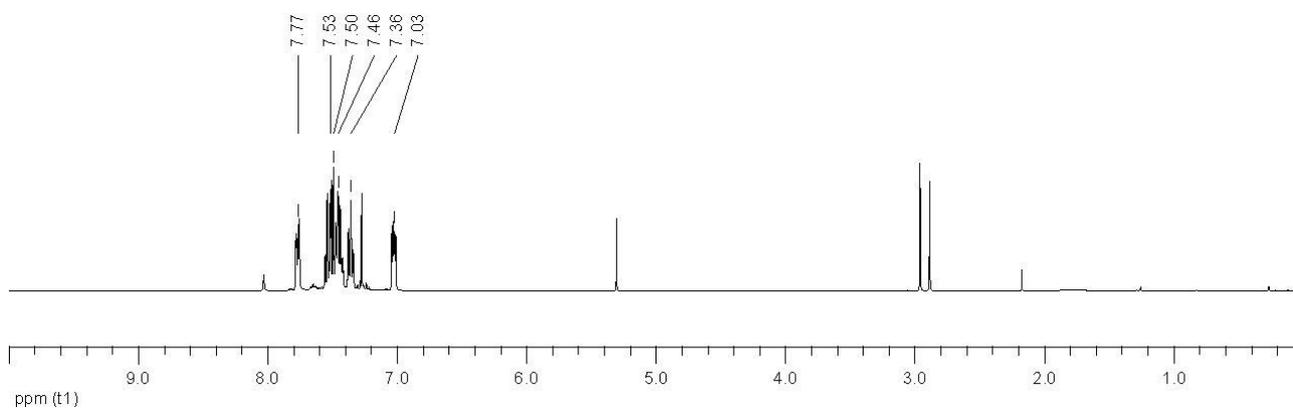
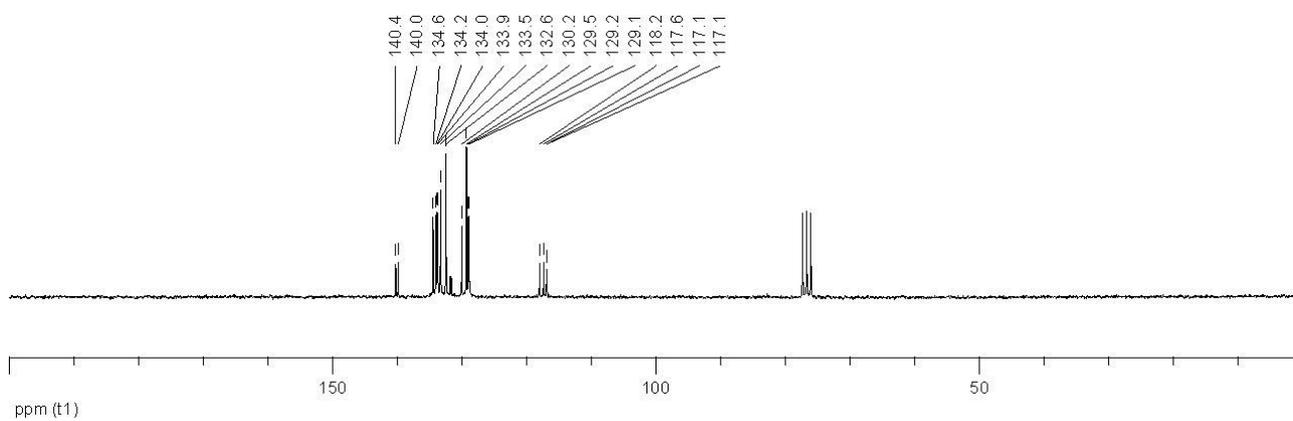
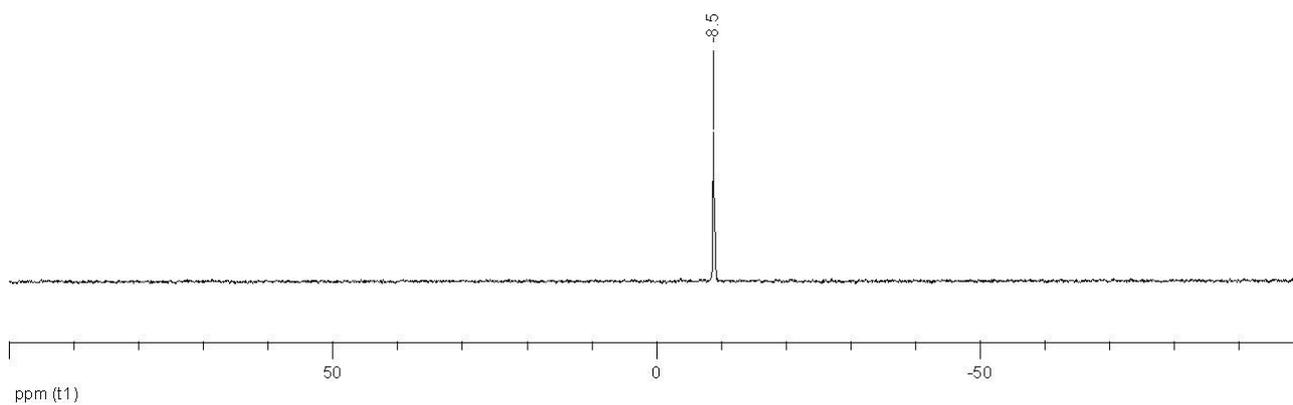
7.2.2.2.4 4,4'-(Phenylphosphino)dibenzoesäuremethylester (60p)

Abb. 273: ^1H -NMR-Spektrum von **60p** in CDCl_3 (400.13 MHz).Abb. 274: ^{13}C -NMR-Spektrum von **60p** in CDCl_3 (100.61 MHz).Abb. 275: ^{31}P -NMR-Spektrum von **60p** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.2.5 4,4'-(Phenylphosphino)bisbenzolsulfonsäurediethylamid (61p)

Abb. 276: ¹H-NMR-Spektrum von **61p** in CDCl₃ (400.13 MHz).Abb. 277: ¹³C-NMR-Spektrum von **61p** in CDCl₃ (50.32 MHz).Abb. 278: ³¹P-NMR-Spektrum von **61p** in CDCl₃ (161.98 MHz).

7.2.2.2.6 Bis(2-cyanophenyl)phenylphosphan (62o)

Abb. 279: ¹H-NMR-Spektrum von **62o** in CDCl₃ (400.13 MHz).Abb. 280: ¹³C-NMR-Spektrum von **62o** in CDCl₃ (50.32 MHz).Abb. 281: ³¹P-NMR-Spektrum von **62o** in CDCl₃ (161.98 MHz).

7.2.2.3 Reaktionen mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (22)

7.2.2.3.1 Tri(4-acetylphenyl)phosphan (23p)

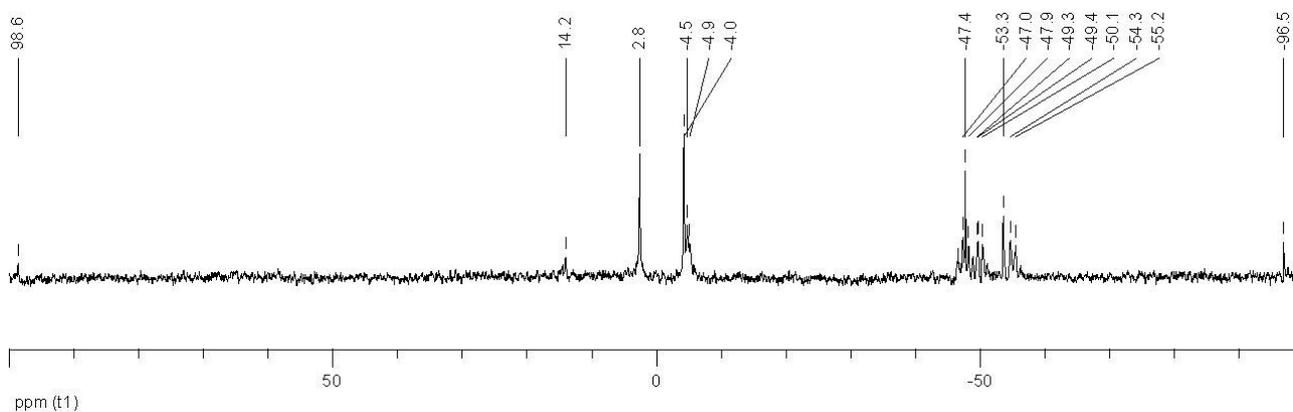


Abb. 282: ^{31}P -NMR-Spektrum der Synthese von **23p** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.3.2 Tris(2-[3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enonyl]phenyl)phosphan (63o)

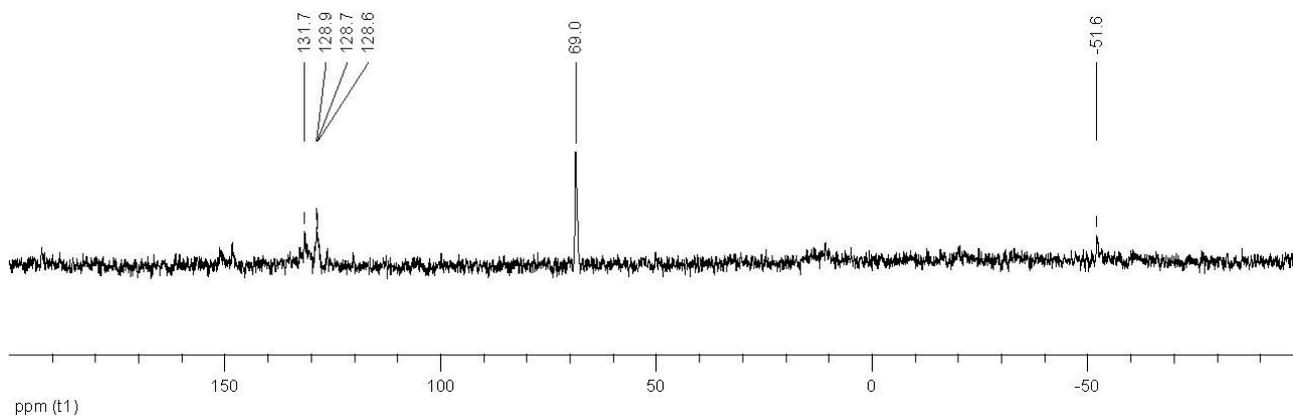
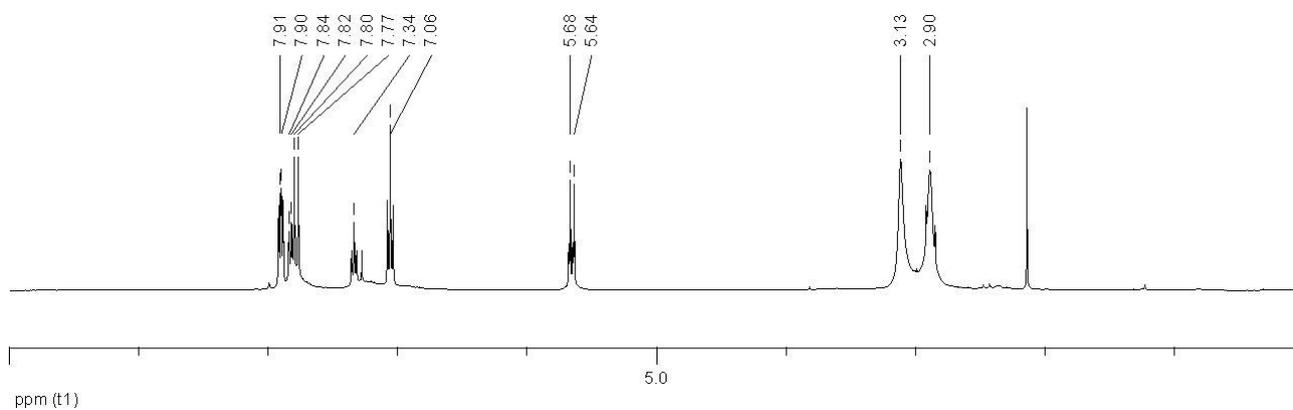
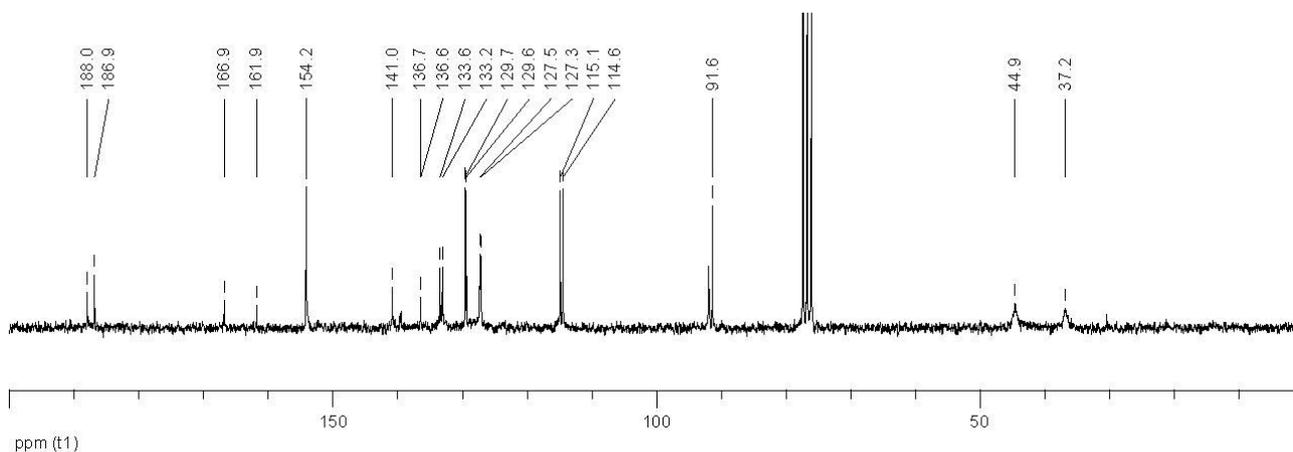
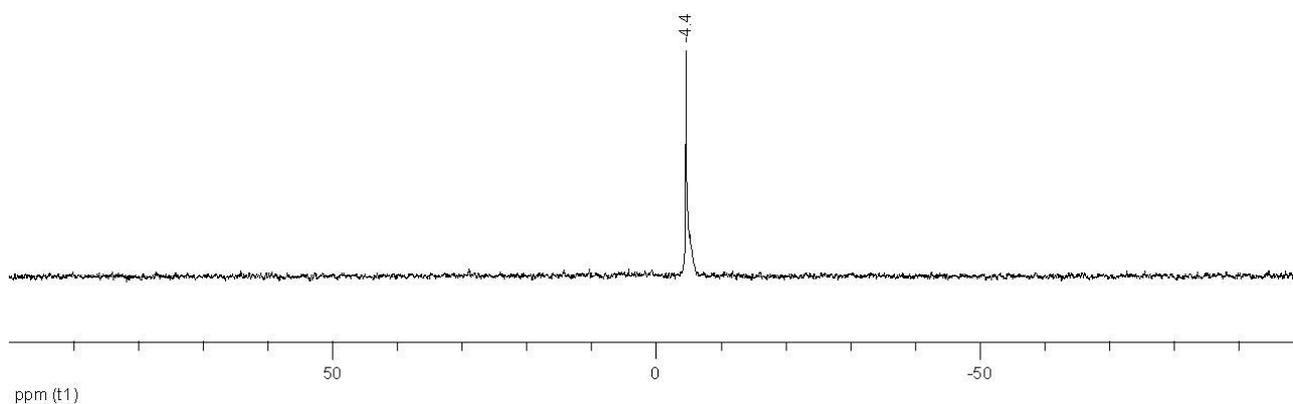
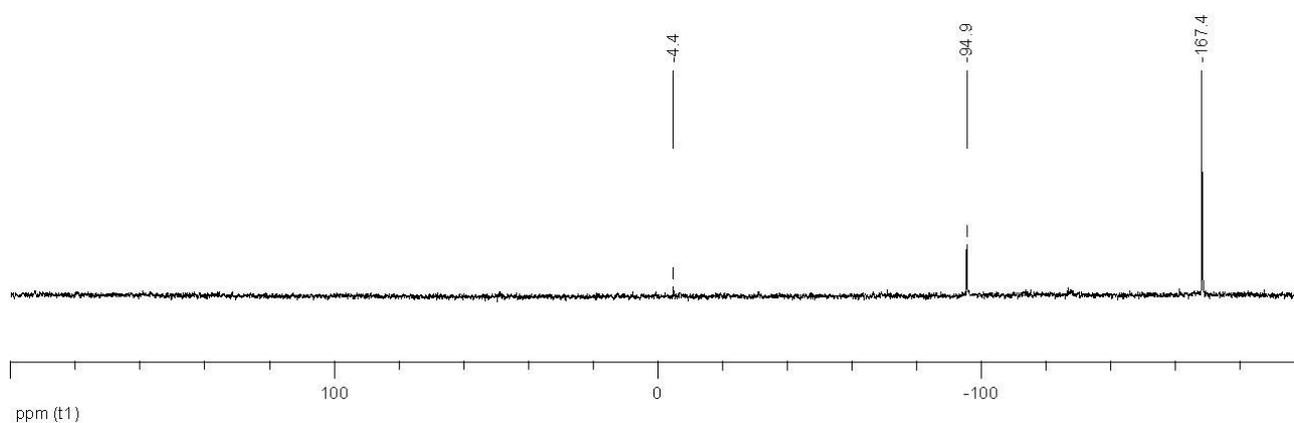


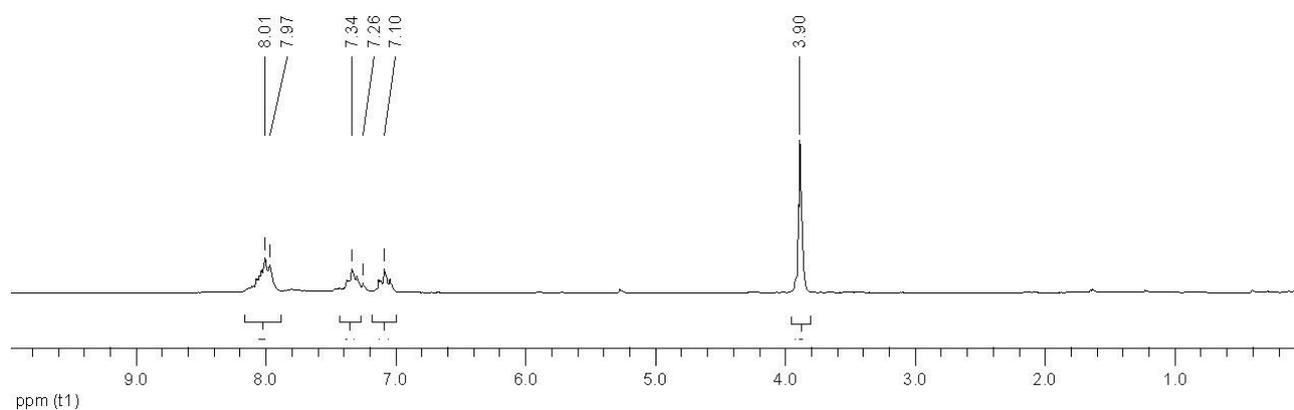
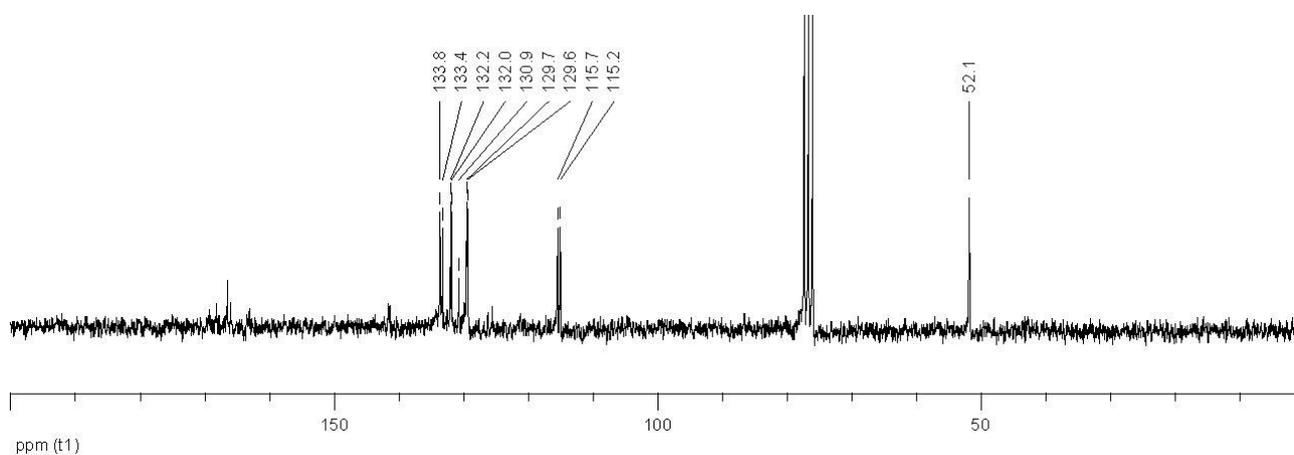
Abb. 283: ^{31}P -NMR-Spektrum der Synthese von **63o** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.3.3 Tris(4-[3-(*N,N*-dimethylamino)prop-2-enonyl]phenyl)phosphan (63p)Abb. 284: ^1H -NMR-Spektrum von **63p** in CDCl_3 (400.13 MHz).Abb. 285: ^{13}C -NMR-Spektrum von **63p** in CDCl_3 (50.32 MHz).Abb. 286: ^{31}P -NMR-Spektrum von **63p** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.3.4 Tris(3-aminophenyl)phosphan (64m)

Abb. 287: ^{31}P -NMR-Spektrum der Synthese von **64m** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.3.5 4,4',4''-(Phosphino)trisbenzoesäuremethylester (65p)

Abb. 288: ^1H -NMR-Spektrum von **65p** in CDCl_3 (200.13 MHz).Abb. 289: ^{13}C -NMR-Spektrum von **65p** in CDCl_3 (50.33 MHz).

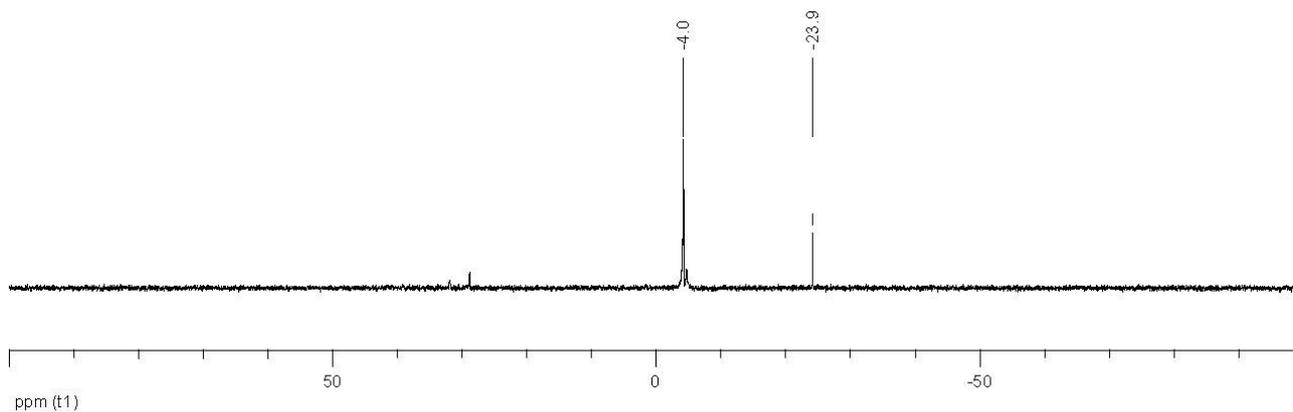


Abb. 290: ^{31}P -NMR-Spektrum von **65p** in CDCl_3 (81.01 MHz).

7.2.2.3.6 Hexakalium[4-(phosphino)trisbenzol-1,3-disulfonat] (**66**)

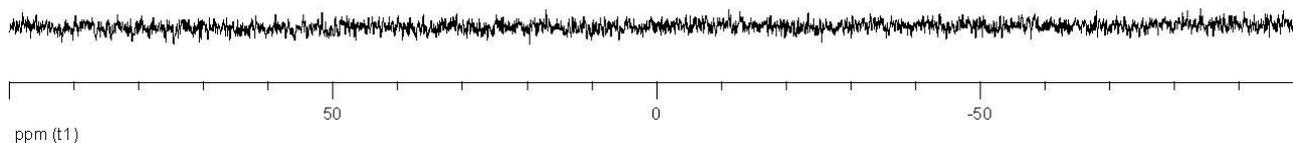


Abb. 291: ^{31}P -NMR-Spektrum der Synthese von **66** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.2.3.7 4-(3-*N,N*-Dimethylaminoprop-2-enonyl)phenyl]-(bisphenyl-1,3-disulfonsäure)-phosphantetraliumsalz (**67**)

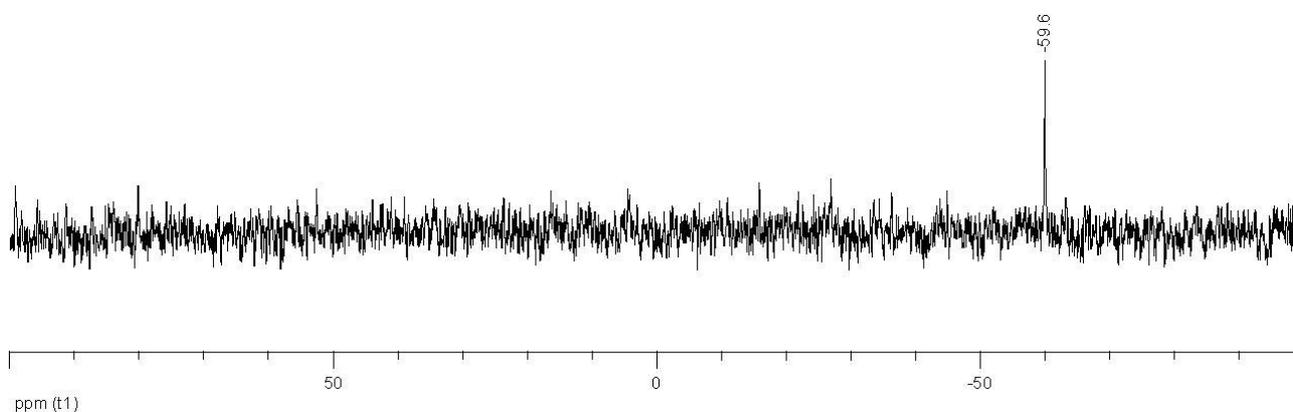


Abb. 292: ^{31}P -NMR-Spektrum der Synthese von **67** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.3 Phosphor-Aryl-Kupplung von Fluorarylen mit silylierten Phosphanen ohne Initiator

7.2.3.1 [4-(3-*N,N*-Dimethylaminoprop-2-enonyl)phenyl]diphenylphosphan (41p)

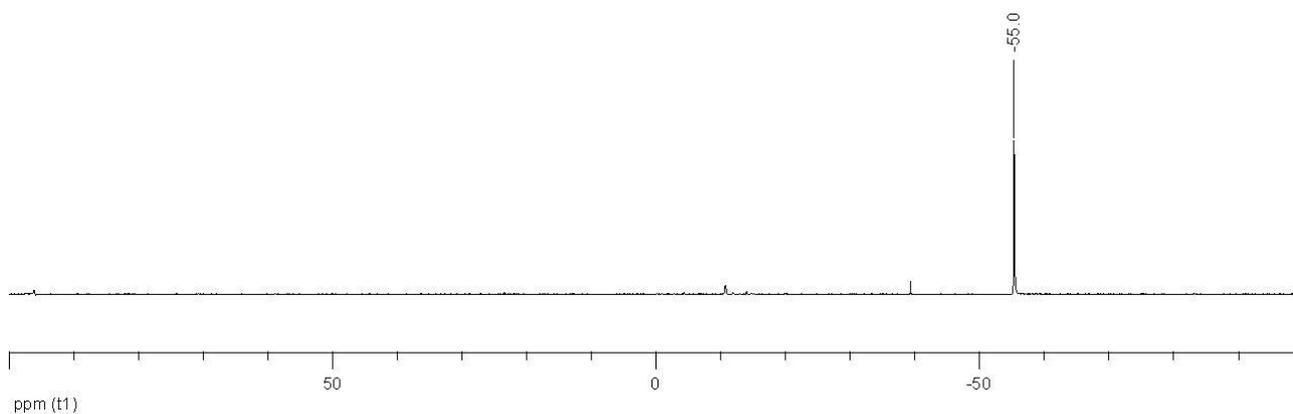


Abb. 296: ^{31}P -NMR-Spektrum bei Synthese von **68p** in CDCl_3 (81.01 MHz).

7.2.3.2 (2-Cyanophenyl)diphenylphosphan (57o)

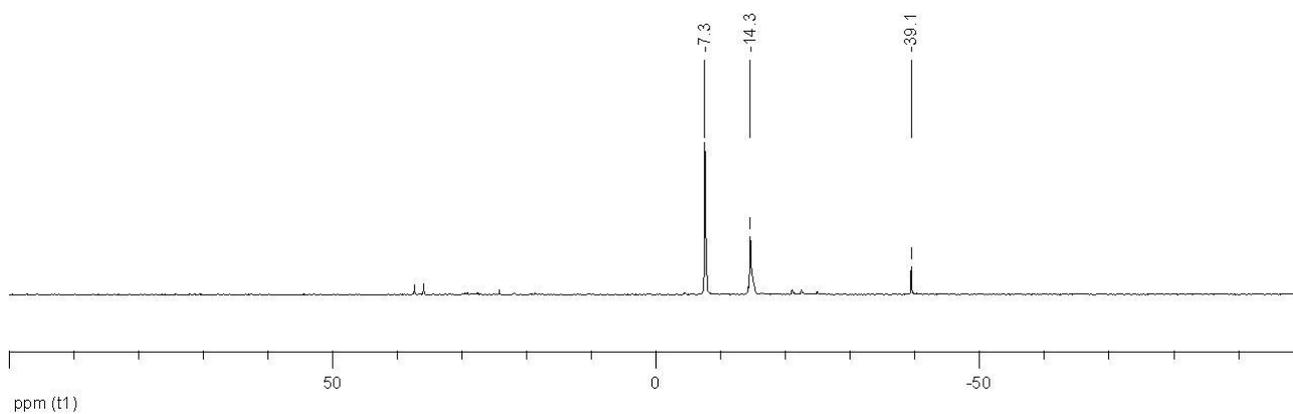


Abb. 297: ^{31}P -NMR-Spektrum von **57o** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.4 Phosphor-Aryl-Kupplung mit *in-situ* generierten Phospiden

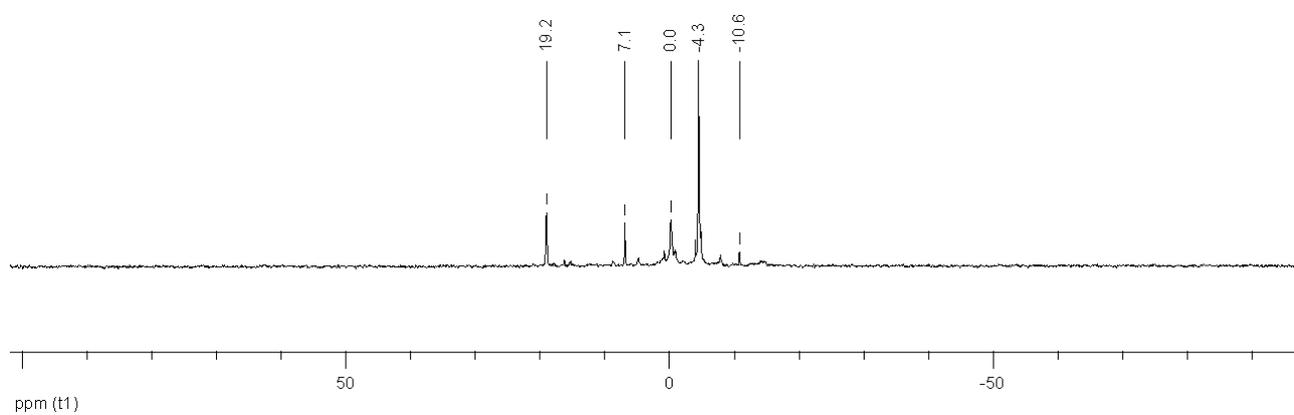


Abb. 298: ^{31}P -NMR-Spektrum von **47p** in CDCl_3 (161.98 MHz).

7.2.5 wasserfreie Esterspaltung

7.2.5.1 4-(Diphenylphosphino)benzoesäure (**45p**)

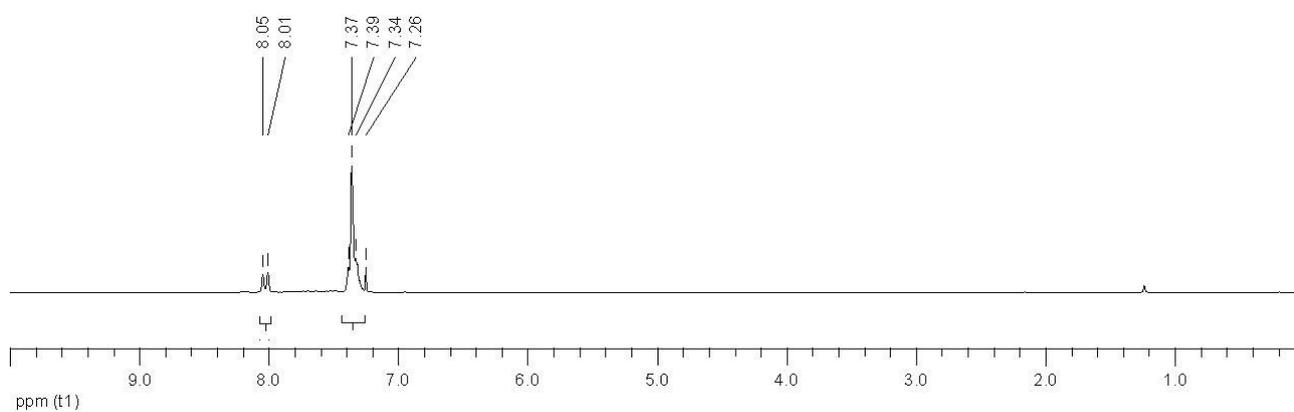
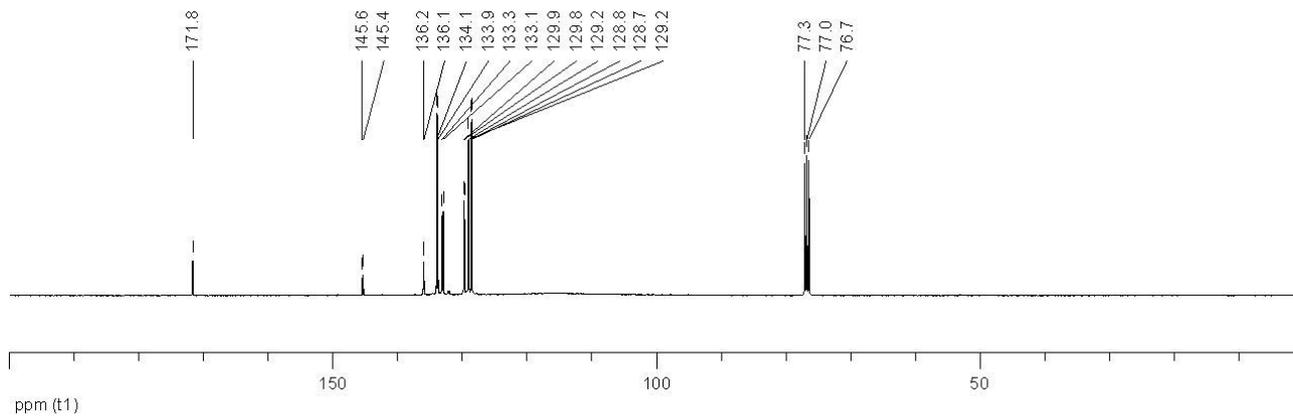
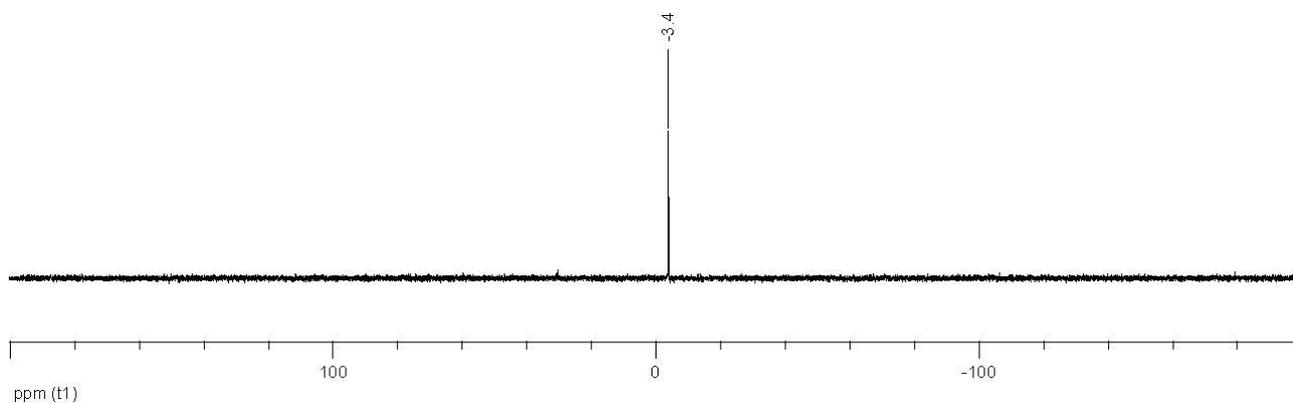
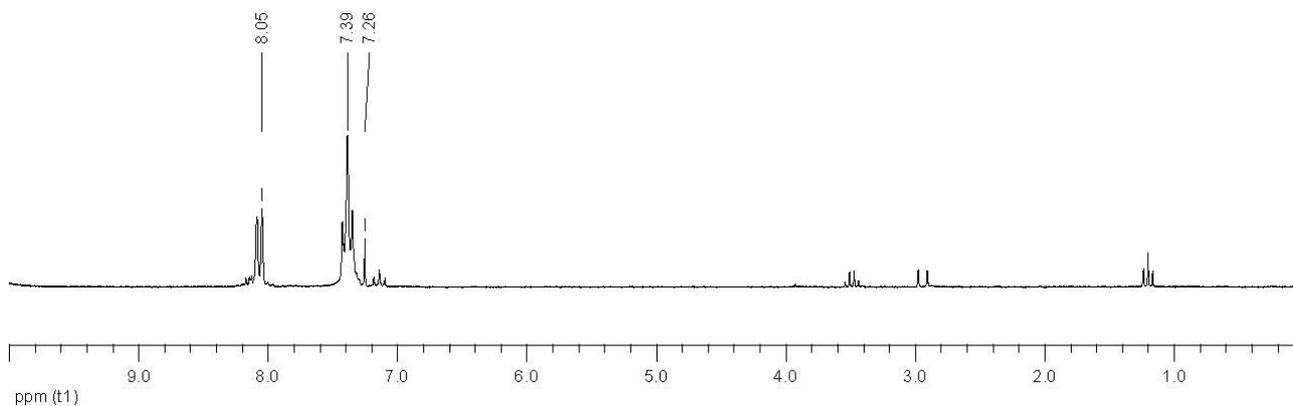


Abb. 299: ^1H -NMR-Spektrum von **45p** in CDCl_3 (200.13 MHz).

Abb. 300: ^{13}C -NMR-Spektrum von **45p** in CDCl_3 (100.31 MHz).Abb. 301: ^{31}P -NMR-Spektrum von **45p** in CDCl_3 (81.01 MHz).

7.2.5.2 4,4'-(Phenylphosphino)dibenzoesäure (70p)

Abb. 302: ^1H -NMR-Spektrum von **45p** in CDCl_3 (200.13 MHz).

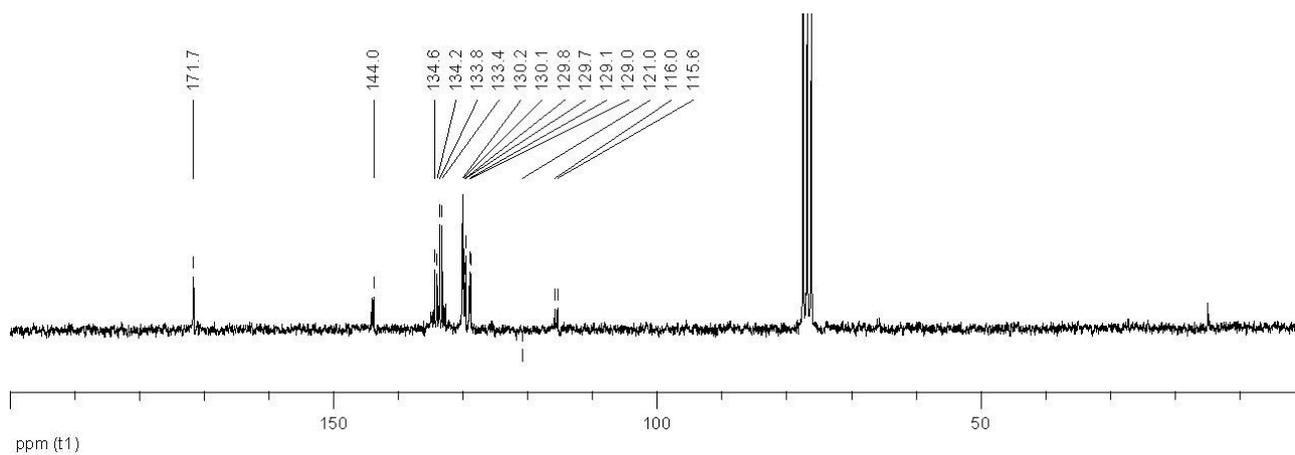


Abb. 303: ^{13}C -NMR-Spektrum von **45p** in CDCl_3 (50.32 MHz).

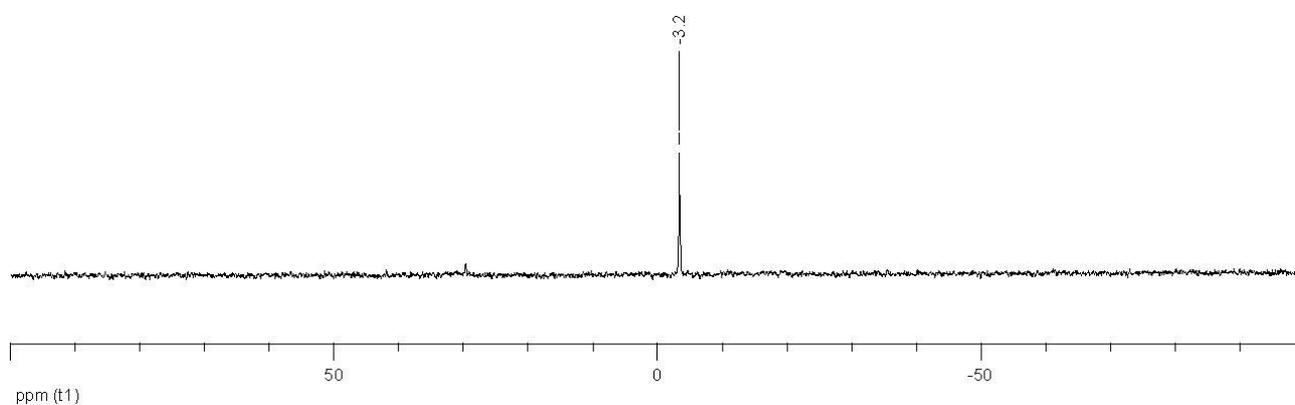


Abb. 304: ^{31}P -NMR-Spektrum von **45p** in CDCl_3 (161.98 MHz).

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Werner Thiel danke ich für das zur Verfügung gestellte Thema, die in diesem Zusammenhang gewährte Freiheit bei der Forschung, die Diskussionsbereitschaft, sowie die *ab-initio* Rechnungen.

Frau Anett Schubert danke ich für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Dr. Gotthelf Wolmershäuser und Dr. Yu Sun danke ich für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen.

Frau Christiane Müller und Herr Dr. Harald Kelm danke ich für die Anfertigung einer Vielzahl an NMR-Spektren und die Hilfe bei den eigenen Messungen.

Frau Birgit Dusch und Frau Elke Biehl danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Johannes Thiel, Patrizia Mamone, Kathrin Eckert und Angela Dörr danke ich für die Unterstützung durch ihre synthetischen Arbeiten im Rahmen ihrer Fortgeschrittenenpraktika bzw. Hiwi-Tätigkeit.

Frau Carmen Eggert und Herr Csaba Tömör danke ich unter anderem für die kompetente Hilfe in glastechnischen Fragestellungen.

Allen nicht genannten Mitarbeitern der Arbeitskreise Thiel, Sitzmann und Krüger danke ich für die Zusammenarbeit und das Arbeitsklima.

Dem Schwerpunktprogramm 1118: "Sekundäre Wechselwirkungen als Steuerungsprinzip zur gerichteten Funktionalisierung reaktionsträger Substrate" der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Curriculum Vitae

Persönliches

Name: Andreas Reis
Geburtsdatum: 28.08.1980
Geburtsort: Kaiserslautern
Familienstand: ledig

Studium

- 11/2005 - 11/2008 Promotion**
TU Kaiserslautern
Anorganische Chemie, AK Prof. Dr. W. Thiel
Thema: Erforschung neuartiger Zugangsmöglichkeiten zu funktionalisierten Phosphanen
- 10/2002 - 09/2005 Hauptstudium der Diplomchemie**
TU Kaiserslautern
Abschluss: Diplom mit Note 1.4
Diplomarbeit in AK Prof. Dr. H. Sitzmann
Thema: Ausarbeitung der Synthese von Fulvenen als Zugang zu sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienylliganden
- 01/2004 - 02-2004 Forschungspraktikum bei BASF**
Abteilung Wirk- und Effektstoffe/ Stabilisatoren & Inhibitoren
Thema: organisch-synthetische Arbeiten mit Schwerpunkt der Heterocyclensynthese unter Mikrowellenstrahlung
- 04/2001 - 10/2002 Grundstudium der Diplomchemie**
Abschluss: Vordiplom mit Note 1.8

Wehrdienst

- 07/2000 - 04/2001 Luftlandepionierkompanie 260**
Saarlouis

Schulausbildung

- 07/1990 - 06/2000 Gymnasium an der Burgstraße, Kaiserslautern**
Leistungsfächer: Mathematik, Geschichte, Chemie
Abschluss: Abitur mit Note 1.5

Hiermit bestätige ich, dass die vorliegende Arbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Werner Thiel gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und mit den angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt wurde.

Kaiserslautern, 01.12.2008

Andreas Reis