

Chirale Tripod-Liganden mit Phosphit-Donorgruppe: Synthese und Komplexchemie[☆]

Johannes Scherer, Gottfried Huttner* und Michael Büchner

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Received January 19, 1996

Key Words: Chiral tripodal ligands / Tripod rhodium complexes / Chiral diphosphanes / Chiral phosphites / Ring opening of epoxides

Chiral Tripodal Ligands Bearing a Phosphite Donor Group: Synthesis and Coordination Chemistry

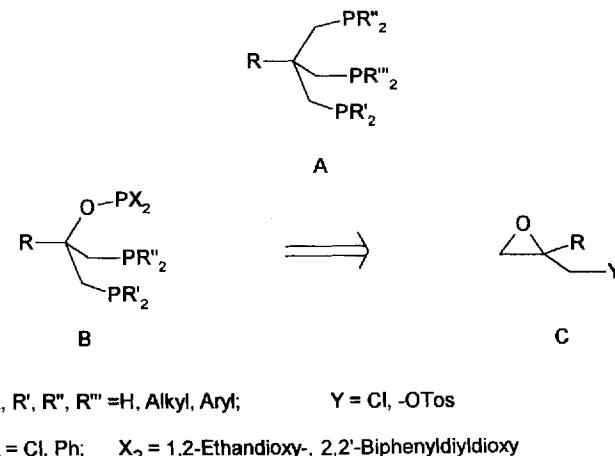
The mechanism of the reaction of epichlorohydrine ($O-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$) (**1**) with lithium phosphides is analysed. A neighbouring-group mechanism has been found to be the essential driving force in this reaction. Monophosphanyl alcohols such as $\text{HOCH}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**2**) and epoxides $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O})$ (**3**) are characterized as intermediates. The mechanism leads to a rapid one-pot method for the synthesis of chiral racemic as well as enantiomerically pure bis(phosphanyl) alcohols $\text{HOCH}(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{PR}_2)$ (**4**). The resulting bis(phosphanyl) alcohols **4** react easily with X_2PCl ($\text{X} = \text{Cl}; \text{Ph}; \text{or } \text{X}_2 = 1,2\text{-ethanediyoxy-}, 2,2'\text{-biphenyldiylidioxy-}$)

oxy-) to yield the mixed donor group tripodal ligands $\text{X}_2\text{POCH}(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{PR}'_2)$ (**5**, **6**) containing both phosphite, phosphinite or phosphorodichloridite and phosphane donor groups. The identity of these compounds were proved by ^1H -, ^{31}P - and ^{13}C -NMR spectroscopy, mass spectra, microanalysis as well as X-ray analysis. The coordination capabilities of these novel ligands are demonstrated by the synthesis and characterization of a (cyclooctadiene)rhodium complex $\{[(\text{5c})\text{Rh}(\text{I})\text{COD}]\text{PF}_6\}$ (**7**) of the ligand **5c**, exhibiting the typical hetero-bicyclooctane tripod metal cage of this type of tripod complexes.

Die Tripod-Liganden der allgemeinen Konstitution $\text{RC}(\text{CH}_2\text{PR}'_2)(\text{CH}_2\text{PR}'_2)(\text{CH}_2\text{PR}''_2)$ (Schema 1, Verbindung **A**) komplexieren geeignete Übergangsmetalle in einem facialen Koordinationsmodus unter Bildung von Tripod-Metall-Käfigen mit Heterobicyclooctan-Gerüst. Für die Stammverbindung dieser Verbindungsklasse, „Triphos“ ($\text{R} = \text{Me}; \text{R}', \text{R}'' = \text{Ph}$), wurde eine sehr breite Koordinations-^[1] und Katalysechemie^[2] entwickelt. Gerade die katalytische Aktivität der Triphos-Komplexe lässt die Synthese von chiralen Tripod-Liganden sinnvoll erscheinen, da diese bei enantioselektiver Reaktionsführung aufgrund ihrer starken Koordinationsgeometrie eine effektive Chiralitätsübertragung vom Liganden auf das Substrat zulassen sollten. Tatsächlich ist es gelungen, chirale, enantiomereneine Tripod-Liganden sowohl mit drei gleichen Phosphor-Donorgruppen (C_3 -Symmetrie)^[3] als auch mit drei verschiedenen Phosphor-Donorgruppen (C_1 -Symmetrie)^[4] herzustellen. Allerdings können die enantiomereneinen Liganden nur durch aufwendige, vielstufige Synthese-Strategien erhalten werden.

Es wurde deshalb versucht, durch Variation des Rückgrates, ausgehend von den reaktiven und auch z.B. über die Sharpless-Epoxidierung^[5] leicht enantiomerenein erhältlichen Epoxiden (Schema 1, Verbindung **C**), zu Tripod-Liganden zu gelangen, die mit Ausnahme eines durch einen Sauerstoff-Henkel ersetzen Methylen-Henkels strukturanalogen zu den gewöhnlichen Tripod-Liganden sind (Schema 1, Verbindung **B**).

Schema 1



Die Spaltung von Epoxiden wurde bereits vereinzelt zur Erzeugung von Diphosphanyl-Alkoholen ausgenutzt: Brunner^[6] synthetisierte aus Epoxiden chirale Liganden für die Hydrierung mit Rhodium(I)-Verbindungen, die zum Teil beachtliche Enantioselektivitäten zeigen. Hierbei, sowie in einigen anderen Arbeiten, die sich mit der Darstellung achiraler Diphosphane beschäftigen^[7], wurden jedoch immer zwei identische Phosphan-Donorgruppen eingeführt. Bei der Reaktion von Epoxiden mit Aminen sind jedoch schon

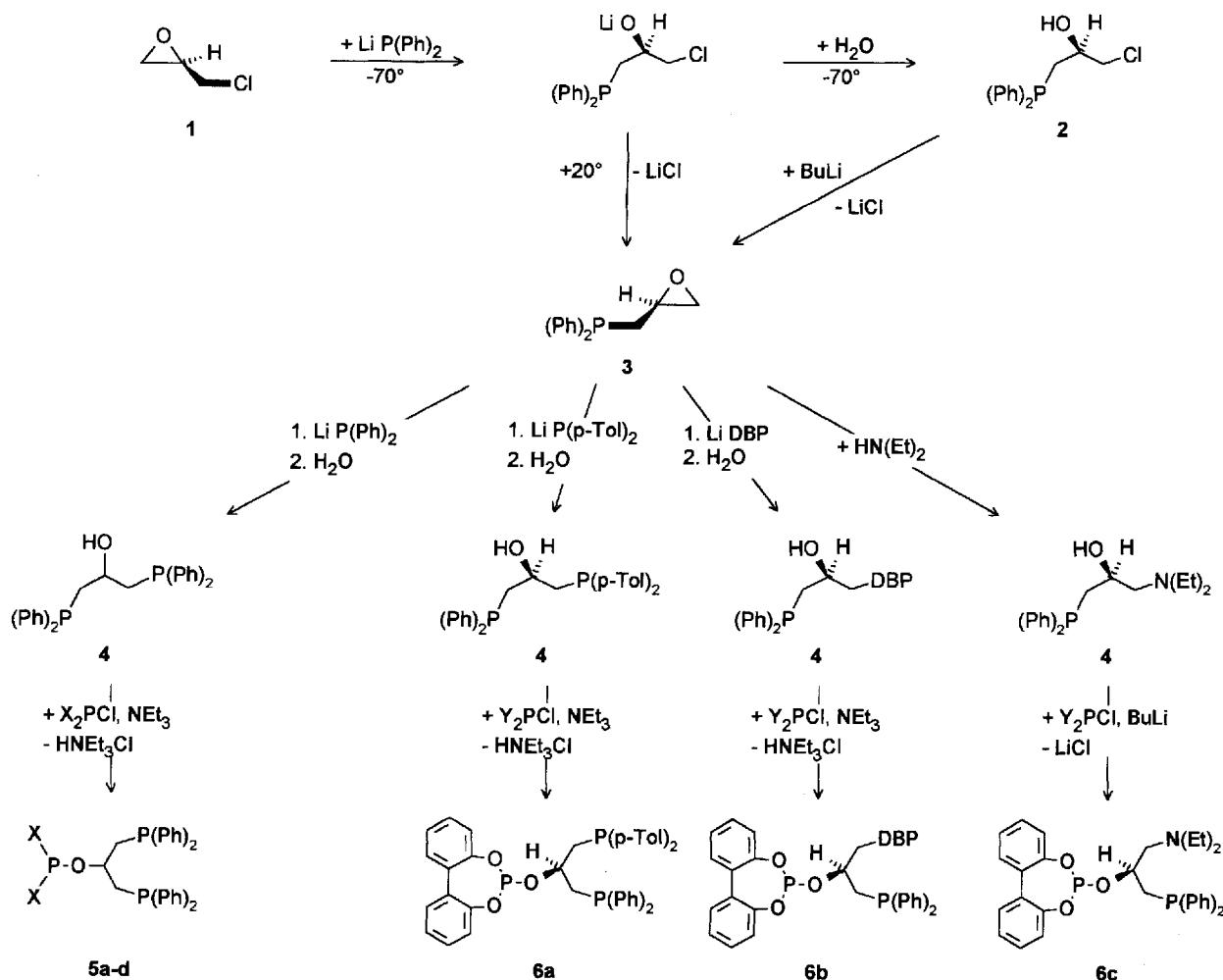
Diamino-Alkohole mit zwei unterschiedlichen Aminfunktionen hergestellt worden^[8].

Wir zeigen hier, daß es möglich ist, über die Epoxid-Spaltung gezielt zwei verschiedene Phosphan-Donorgruppen in den Liganden einzuführen (Schema 2). Zudem läßt sich die Alkohol-Funktion zu einer dritten Phosphan-Donorgruppe derivatisieren. Man gelangt so schnell zu achiralen, chiral-racemischen und enantiomerenreinen Tripod-Liganden mit stark differenzierten Donorgruppen (Schema 2). Diese Tripod-Liganden zeigen, wie am Beispiel der Verbindung **5c** nachgewiesen wird, gegenüber Rhodium ein analoges Komplexierungsverhalten wie die herkömmlichen Tripod-Liganden des „Neopentan-Rückgrat“-Typs.

1. Epoxid-Öffnung mit Lithiumphosphiden

Wir fanden (Schema 3), daß racemisches Epichlorhydrin **rac-1** bei der Umsetzung mit einem Äquivalent $\text{LiP}(\text{Ph})_2$ in THF bei -70°C zunächst unter Öffnung des Oxiran-Ringes zu einem Alkoholat reagiert, das durch Zugabe von Acetat-Puffer bei -70°C zum Alkohol (\pm)-**2** hydrolysiert wird. Beim Zutropfen der roten Phosphid-Lösung entfärbt diese sich spontan. Der Angriff des Phosphid-Ions an **rac-1** erfolgt ausschließlich am niedriger substituierten Kohlenstoff-Atom. Das Alkoholat ist unter den Reaktionsbedingungen stabil und reagiert mit einem Überschuß des Nucleophils nicht weiter. Der Überschuß wird nach der Hydrolyse als

Schema 2

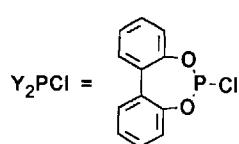


5a : $\text{X}_2 = 1,2$ - Ethandioxy-

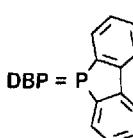
5b : $\text{X}_2 = 2,2'$ -Biphenyldiiodoxy

5c : $\text{X} = \text{Ph}$

5d : $\text{X} = \text{Cl}$

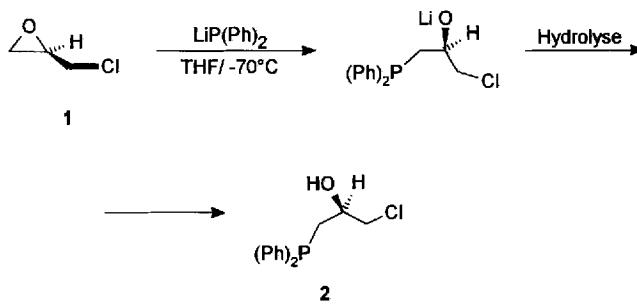


$\text{p-Tol} = (4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)$



HP(Ph)₂ zurückhalten. Der Alkohol (\pm)-2 wird nach chromatographischer Abtrennung des überschüssigen HP(Ph)₂ in analysenreiner Form erhalten. Seine Konstitution ist durch Massenspektren sowie ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren bewiesen (Tabellen 1–4).

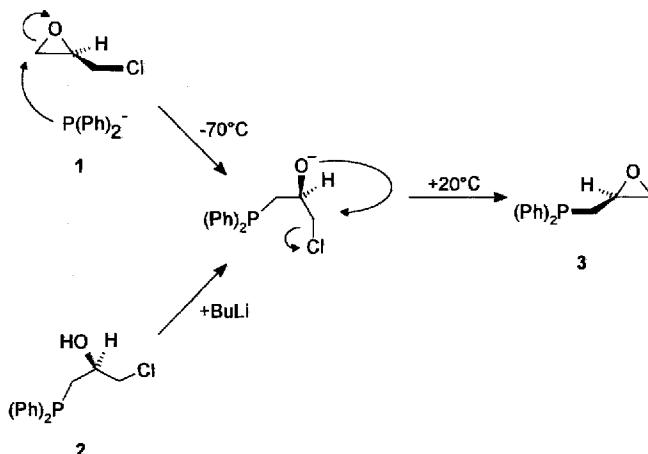
Schema 3



Das Signal des Phosphor-Atoms erscheint im ³¹P-NMR-Spektrum bei $\delta = -25.0$ (Tab. 1). Im ¹H-NMR-Spektrum erzeugen die vier Methylen-Protonen jeweils ein Dublett von Dublett aufgrund der Kopplungen ²J(H,H) und ³J(H,H) (Tab. 2). Durch die unterschiedlichen Kopplungen zu allen Methylen-Protonen entsteht für das Methin-Proton ein komplexes Multiplett (Tab. 2). Die beiden Phenylringe der Diphenylphosphanyl-Gruppe sind zueinander diastereotop, was im ¹³C-NMR-Spektrum zu unterschiedlichen Signalen führen sollte. Tatsächlich ergeben sich zwei Singulets für die C_p -Atome und durch die Phosphor-Kopplungen je zwei Doublets für C_b , C_o und C_m . Die drei aliphatischen Kohlenstoff-Atome koppeln ebenfalls mit dem Phosphor-Atom (Tab. 3).

Beim Einsatz von (*R*)-(–)-Epichlorhydrin [(*R*)-(–)-1] erhält man analog enantiomerenreines (*R*)-(+)-2 mit identischen spektroskopischen Daten sowie einem optischen Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = +25.9$.

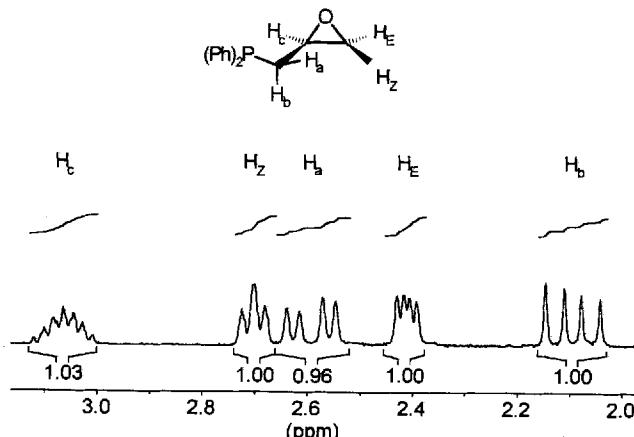
Schema 4



Setzt man den Alkohol (\pm)-2 bei 20°C mit einem Äquivalent Butyllithium-Lösung um oder lässt Lösungen, die das Alkoholat enthalten, auf 20°C aufwärmen (Schema 4), erhält man unter intramolekularem, nucleophilem Angriff der Alkoholat-Gruppe am C-1-Atom durch Ringschluß das

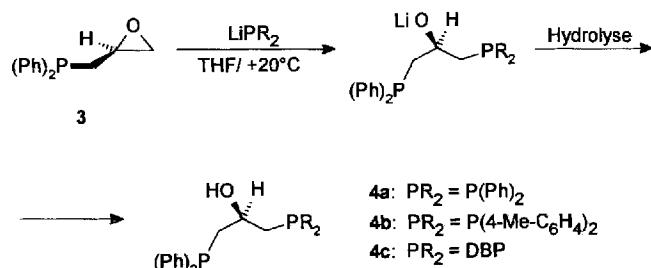
Oxiran (\pm)-3. Dessen Konstitution ist durch ¹H-, ³¹P-, ¹³C-NMR-Spektroskopie und GC-MS bewiesen (vgl. experimenteller Teil und Abb. 1).

Das ³¹P-NMR-Signal erscheint bei $\delta = -24.8$. Im ¹H-NMR-Spektrum sind alle fünf aliphatischen Protonen-Signale mit ihren homonuklearen Kopplungen gut aufgelöst; sie können aufgrund des charakteristischen Kopplungsmusters eindeutig zugeordnet werden (Abb. 1). Die ¹³C-NMR-Signale der drei aliphatischen Kohlenstoff-Atome bei $\delta = 49.7$, 47.7 und 31.8 sind alle durch eine skalare Kopplung zu dem Phosphor-Atom der Phosphangruppe zu Doublets aufgespalten (vgl. experimenteller Teil). Das Massenspektrum der Verbindung (\pm)-3 zeigt neben dem Molekül-Ion M^+ bei $m/z = 242$ noch die charakteristischen Fragment-Ionen der relativen Massen 199 ($[(Ph)_2P=CH_2]^+$), 183 ($[DBP]^+$) und 121 ($[(Ph)P\equiv CH]^+$) (vgl. experimenteller Teil).

Abb. 1. Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung (\pm)-3

(\pm)-3 ist eine sehr empfindliche Substanz, die bereits beim Versuch, sie vollständig von THF zu befreien, vermutlich unter Bildung von Oligo- und Polymeren zu einer rotbraunen, viskosen Paste reagiert, die gemäß der ³¹P-NMR-Signale bei $\delta = 36.0$ –29.0 Phosphonium-Salze enthält.

Schema 5

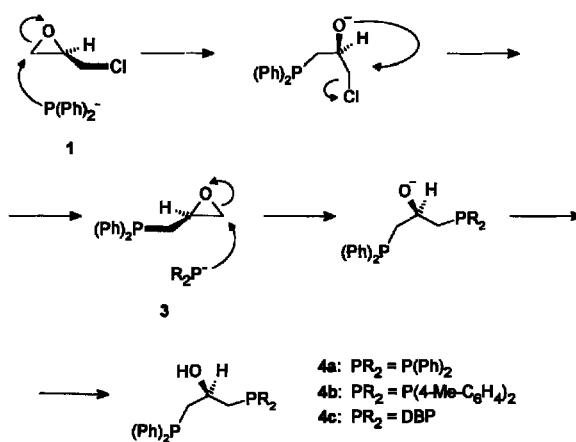


Zusätzlich ist die Identität von (\pm)-3 durch seine Reaktion mit Nucleophilen nachgewiesen (Schema 5): (\pm)-3 reagiert mit LiP(Ph)₂, LiP(4-Me-C₆H₄)₂ und Lithiumdibenzophospholid (LiDBP) unter selektivem Angriff auf die Methylengruppe des Oxirans; nach Hydrolyse der Reaktionslösung mit Acetat-Puffer, Extraktion und chro-

matographischer Reinigung entstehen dabei die Alkohole **4a**, (\pm) -**4b**, **c** (Schema 5) in guten Ausbeuten. Wird zur Reaktion das aus (R) - $(-)$ -**1** über (R) - $(+)$ -**2** synthetisierte enantiomerenreine Epoxid (R) -**3** verwendet, erhält man mit LiP(*4*-MeC₆H₄)₂ die Verbindung (R) - $(-)$ -**4b** bzw. mit LiDBP (R) - $(+)$ -**4c**.

Die stufenweise Substitution an Epichlorhydrin *rac*-**1** unter Bildung der Alkohole **4** mit zwei gleichen (**4a**) oder verschiedenen [(\pm) -**4b**, **c**] Donorgruppen kann in einer Eintopf-Reaktion ohne zwischengeschaltete Isolierung von (\pm) -**2** oder (\pm) -**3** in hohen Ausbeuten erfolgen (Schema 6). Dazu gibt man bei -70°C zu einer Lösung von (\pm) -**1** tropfenweise ein Äquivalent LiP(Ph)₂, das sich beim Zutropfen schlagartig entfärbt. Man läßt noch 30 min röhren und gibt die Lösung des zweiten Phosphids zu. Nach Aufwärmen auf 20°C erfolgt die Zweitsubstitution unter Entfärbung der Lösung innerhalb von 30 min bis 1.5 h. Nach Hydrolyse der Reaktionslösung mit Acetat-Puffer, Extraktion und chromatographischer Reinigung entstehen dabei die Alkohole **4a** und (\pm) -**4b,c** in guten bis sehr guten Ausbeuten (Schema 6). Die analytischen Daten der so erhaltenen Produkte stimmen mit denen der Produkte überein, die auf dem oben aufgeführten Weg mit Isolierung des Zwischenproduktes (\pm) -**2** entstehen. Da bei der Synthese des achiralen **4a** für beide Substitutionen das gleiche Nucleophil verwendet wird, kann für diese Verbindung das Verfahren dahingehend vereinfacht werden, daß zu *rac*-**1** bei 0°C zwei Äquivalente LiP(Ph)₂ gegeben werden.

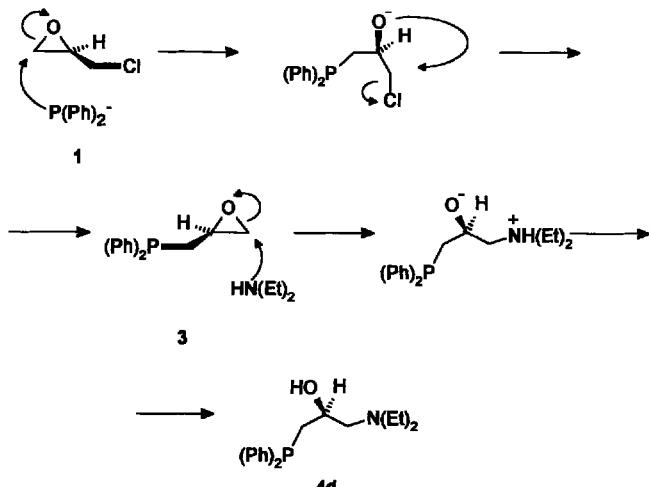
Schema 6



Auffällig bei der Synthese von **4a** und (\pm) -**4b,c** nach diesen Vorschriften ist die schnelle und unter sehr milden Bedingungen verlaufende Einführung der zweiten Phosphan-Funktion. Bei Alkylchloriden des Typs $\text{RC}(\text{CH}_2\text{X})_2\text{-}(\text{CH}_2\text{Cl})$ (X = Phosphanyl-Donorgruppe), in denen die Chlorid-Funktion direkt substituiert werden muß, benötigt man meist Kaliumphosphide, die erst nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß in THF oder 120°C heißem DMSO eine vollständige Substitution ermöglichen^[4]. Die erhöhte Reaktivität von (\pm) -**2** ist dadurch zu erklären, daß hier die Reaktion über das Epoxid (\pm) -**3** als Zwischenstufe abläuft (Schema 5). Da (\pm) -**3** eine sehr reaktive Verbindung

ist, reagiert sie schnell und liegt so im Reaktionsgemisch nur in geringer Konzentration vor. Demnach kann dieser Stufen-Mechanismus auch als eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion der Lithiumphosphide mit dem Alkoholat von (\pm) -**2** aufgefaßt werden, die durch einen starken Nachbargruppen-Effekt der Alkoholat-Gruppe unter intermediärer Bildung von (\pm) -**3** beschleunigt wird^[9]. Aufgrund der Aktivierung des Chlorid-Substituenten ist es in diesem Falle auch möglich, schwache Nucleophile, wie z.B. freie Amine, direkt einzuführen, die mit normalen Alkylhalogeniden unter den Reaktionsbedingungen nicht reagieren^[10] (Schema 7).

Schema 7



Soll als zweite Donorfunktion eine Aminfunktion mit Diethylamin als Reagenz eingeführt werden, so muß das Verfahren wegen der geringeren Nucleophilie des freien Amins wie folgt modifiziert werden^[11]: Nach Einführen der P(Ph)₂-Funktion wird bei 20°C das THF weitgehend entfernt. Der Rückstand wird in einem Ethanol/Wasser-Gemisch aufgenommen und die Lösung mit Diethylamin versetzt. Man erhält (\pm) -**4d** nach chromatographischer Reinigung als analysenreines, zähes Öl (Schema 7). Die Verbindungen **4a** und (\pm) -**4b-d** sind außer durch Elementaranalysen (vgl. experimenteller Teil) auch durch Massen- und ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren eindeutig charakterisiert (Tabellen 1–4).

Tab. 1. Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Verbindungen **2** und **4a–d** (DBP = Dibenzophospholyl; Ar = 4-Me-C₆H₄)

	2	4a	4b	4c	4d
CH ₂ P(Ph) ₂	-25.0s	-25.4s	-25.3d	-25.3d	-25.0s
CH ₂ R	-	-	-27.6d; R = P(Ar) ₂	-23.1d; R = DBP	-
⁴ J(P,P)	-	-	4 Hz	2 Hz	-

Die Verbindungen **4a** und (\pm) -**4d** erzeugen im ³¹P-NMR-Spektrum Singulett-Resonanzen bei $\delta = -25.4$ bzw. -25.0 (Tab. 1). Demgegenüber besitzen (\pm) -**4b,c** zwei unterschiedliche Phosphor-Atome, die miteinander skalar koppeln. So mit bestehen die Spektren aus zwei Dublett-Signalen bei

$\delta = -25.3$ und -27.6 [(\pm) -4b] sowie -23.1 und -25.3 [(\pm) -4c]. Die homonuklearen Kopplungen $^4J(P,P)$ besitzen mit 4 [(\pm) -4b] und 2 Hz [(\pm) -4c] die für $^4J(P,P)$ -Kopplungen übliche Größenordnung (Tab. 1).

Tab. 2. Chemische Verschiebungen δ , Integrale [$\times H$] und Kopplungskonstanten J in den 1H -NMR-Spektren der Verbindungen 2 und 4a–d (DBP = Dibenzophospholyl; Ar = 4-Me-C₆H₄)

	Aryl-H	$>CHOH$	CH _a H _b R	CH _a H _b R	CH _a H _b P(Ph) ₂	CH _a H _b P(Ph) ₂	Sonstige
	δ	δ	$\delta; ^2J(H_a, H_b);$ $^3J(H_a, H_{\text{Methin}})$	$\delta; ^2J(H_a, H_b);$ $^3J(H_b, H_{\text{Methin}})$	$\delta; ^2J(H_a, H_b);$ $^3J(H_a, H_{\text{Methin}})$	$\delta; ^2J(H_a, H_b);$ $^3J(H_b, H_{\text{Methin}})$	δ
2	7.52-7.33m [10H]	3.94m [1H]	3.73dd [1H]; $^2J = 11,1\text{Hz};$ $^3J = 3,7\text{Hz};$ R = Cl	3.62dd [1H]; $^2J = 11,1\text{Hz};$ $^3J = 6,3\text{Hz};$ R = Cl	2.45dd [1H]; $^2J = 13,9\text{Hz};$ $^3J = 7,3\text{Hz}$	2.37dd [1H]; $^2J = 13,9\text{Hz};$ $^3J = 6,4\text{Hz}$	2.63s [1H] (OH)
4a	7.48-7.29m [20H]	3.87m [1H]	-	-	2.59ddd [2H]; $^2J = 13,7\text{Hz};$ $^3J = 5,3\text{Hz};$ $^2J(P,H) = 1\text{Hz}$	2.44dd [2H]; $^2J = 13,7\text{Hz};$ $^3J = 7,7\text{Hz}$	-
4b	7.50-7.14m [18H]	3.87m [1H]	—	2.64-2.40m [4H]; R = P(Ar) ₂	—	—	2.39s u. 2.37s [6H] (-CH ₃)
4c	7.94d [2H]; (1-H(DBP)); 7.73m [2H]; (4-H(DBP)); 7.58-7.30m [14H]	3.99m [1H]	—	2.20d [2H]; $^3J = 6,2\text{Hz};$ R = DBP	2.46dd [1H]; $^2J = 13,9\text{Hz};$ $^3J = 5,5\text{Hz}$	2.38dd [1H]; $^2J = 13,9\text{Hz};$ $^3J = 7,7\text{Hz}$	-
4d	7.55-7.30m [10H]	3.71m [1H]	—	2.68-2.11m [8H]; (CH ₂ R, CH ₂ P(Ph) ₂ , CH ₂ CH ₃); R = N(Et) ₂	—	—	3.89s [1H] (OH); 0.99t [6H]; $^3J(H,H) = 7,1\text{Hz}$ (CH ₂ CH ₃)

Im 1H -NMR-Spektrum von 4a erzeugen die beiden Paare zueinander diastereotoper Methylenprotonen zwei Dubletts von Dubletts bei $\delta = 2.59$ und 2.44 (Tab. 2). Von den vier zueinander diastereotopen Methylenprotonen in (\pm)-4c ergeben die der (Diphenylphosphanyl)methyl-Gruppe zwei zu 4a analoge Dubletts von Dubletts, während die beiden Methylenprotonen der (Dibenzophospholyl)methyl-Gruppe zufällig isochron sind und so ein Dublett bei $\delta = 2.20$ mit $^3J(H,H) = 6.2$ Hz erzeugen. In (\pm)-4b dagegen überlagern sich die Signale der Methylenprotonen so stark, daß sie bei 200 MHz Meßfrequenz nicht mehr eindeutig zugeordnet werden können. Dies gilt verstärkt auch für (\pm)-4d, wo zusätzlich die Signale der Ethyl-Gruppen überlagert sind. Die Signale der Multipletts der Methinprotonen können wegen ihrer Komplexität in keinem der Spektren weiter aufgeklärt werden (Tab. 2).

Auch die Aryl-Substituenten eines Phosphor-Atoms sind in 4a und (\pm)-4b–d zueinander diastereotop. Tatsächlich ergeben sich im ^{13}C -NMR-Spektrum, wie schon bei (\pm)-2, für 4a und (\pm)-4d je zwei Dubletts [$J(P,C)$] und für (\pm)-4b,c je vier Dubletts für C_i und C_o (Tab. 3). Die ebenfalls diastereotopen Ethylgruppen von (\pm)-4d erzeugen jedoch wie erwartet nur ein Signal, da sie durch die schnelle Inversion des Stickstoff-Atoms miteinander austauschen. Die Phosphor-Substitution ist sehr gut an den ^{13}C -Signalen der Methylen- und Methin-Kohlenstoff-Atome zu erkennen: Bei den Bis(phosphanen) 4a und (\pm)-4b,c ergibt sich jeweils ein Dublett von Dublett für die Methylengruppen und ein

Dublett von Dublett bzw. Triplet für die Methingruppe; beim Monophosphan (\pm)-4d erhält man wie schon für (\pm)-2 ein einfaches Dublett für alle ^{13}C -Signale des „Rückgrat“-Gerüsts (Tab. 3).

Im Massenspektrum treten für die Verbindungen 4a und (\pm)-4b,c neben dem Molekülpeak noch der Peak des Dibenzophospholyl-Kations ([DBP]⁺, m/z 183) und die Peaks auf, die jeweils durch Abspaltung eines Arylrestes entstehen (Tab. 4).

Wird zur Reaktion statt des chiral-racemischen Epichlorhydrins *rac*-1 das enantiomerenreine (*R*)-(–)-1 verwendet, erhält man mit LiP(4-MeC₆H₄)₂, LiDBP und Diethylamin (*R*)-(–)-4b, (*R*)-(+)-4c und (*S*)-(+)-4d. Der vom Betrag sehr kleine Drehwert für (*R*)-(–)-4b von $[\alpha]_D^{20} = -2.9$ entspricht dem geringen Unterschied zwischen dem P(Ph)₂- und dem P(4-MeC₆H₄)₂-Substituenten. Die deutlich verschiedenen Reste führen dementsprechend für die Verbindungen (*R*)-(+)-4c mit $[\alpha]_D^{20} = +31.0$ und (*S*)-(+)-4d mit $[\alpha]_D^{20} = +52.2$ zu deutlich größeren Drehwerten (vgl. experimenteller Teil).

Mit der erarbeiteten Vorschrift ist es somit möglich, ausgehend von dem billigen Epichlorhydrin in einer schnellen Eintopf-Synthese chirale Bis(phosphane) und Amino-Phosphane in hohen Ausbeuten zu erhalten. Alle Reaktionsschritte laufen hier mit einer hohen Stereoselektivität ab, so daß keine schwer zu trennenden Isomerengemische entstehen. Da während der gesamten Reaktion die Sauerstoff-(C-2)-Bindung nicht gespalten wird, bleibt die Chiralität von 1 vollständig erhalten. Deshalb kann enantiomerenreines Epichlorhydrin zur Erzeugung enantiomerenreiner Bis(phosphane) eingesetzt werden. Dementsprechend erfolgt die Öffnung des Epoxids unter Konfigurations-Inversion an

Tab. 3. Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J in Hz in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2** und **4a-d** (DBP = Dibenzophospholyl; Ar = 4-Me-C₆H₄)

	C_i (Aryl) δ ($^1\text{J}(\text{P},\text{C})$)	C_o (Aryl) δ ($^2\text{J}(\text{P},\text{C})$)	$\text{C}_{\text{m}(\text{Ph})}/\text{C}_{\text{p}(\text{Ph})}$	$>\text{CHOH}$ δ ($^2\text{J}(\text{P},\text{C})$)	$\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2$ δ ($^1\text{J}(\text{P},\text{C})$) ($^3\text{J}(\text{P},\text{C})$)	CH_2R δ ($^1\text{J}(\text{P},\text{C})$) ($^3\text{J}(\text{P},\text{C})$)	Sonstige
2	137.7d u. 137.4d (13)	132.7d u. 132.4d (19)	128.8s; 128.6s; C_p ; 128.4d u. 128.3d (2), C_m	69.2d (19)	34.1d (15)	50.3d (9); $\text{R} = \text{Cl}$	-
4a	139.2d u. 138.7d (13)	133.3d u. 132.9d (14)	128.9-128.6m	67.7t (16)	39.0dd (13 u. 8)	-	-
4b	138.2d u. 137.8d (12); 134.6d u. 134.4d (13);	132.8d u. 132.7d (19); 132.6d u. 132.5d (19)	128.6-128.3m	67.5t (17)	38.7dd (13 u. 7)	38.5dd (13 u. 7); $\text{R} = \text{P}(\text{Ar})_2$	129.3d u. 129.3d (7)(C_m); 138.6s u. 138.5s (C_p) (alle Ar); 21.2s (CH_3)
4c	143.3- 142.4m (C_i u. C_o (DBP))	132.7d u. 132.4d (18); 130.1d u. 129.9d (22) (C-4(DBP))	128.5-128.2m	67.9dd (17 u. 9)	38.4dd (13 u. 7)	39.2dd (21 u. 8); $\text{R} = \text{DBP}$	132.8s u. 132.4s (C_i); 128.7s (C_o); 2); 127.0d (7) (C-3); 121.2d (8) (C-1); (alle DBP)
4d	138.6d u. 138.6d (15)	132.6d u. 132.5d (19)	128.3-128.1m	65.0d (18)	34.5d (14)	60.2d (9); $\text{R} = \text{N}(\text{Et})_2$	46.9s (CH_2CH_3); 11.8s (CH_2CH_3)

Tab. 4. Charakteristische Peaks [m/z (%)] in den Massenspektren (EI, 70 eV) der Verbindungen **2** und **4a-d** (DBP = Dibenzophospholyl; Ar = 4-Me-C₆H₄)

	[M^+]	[$\text{M}^+ \text{-Ph}$]	[$\text{M}^+ \text{-Ar}$]	[$\text{M}^+ \text{-R}$]	[DBP $^+$]	Sonstige
2	278 (50)	201 (35)	-	199 (100); $\text{R} = \text{Cl}$	183 (64)	-
4a	428 (45)	351 (100)	-	-	183 (85)	-
4b	456 (80)	379 (100)	365 (53)	-	183 (22)	-
4c	426 (54)	349 (30)	-	199 (55); $\text{R} = \text{DBP}$	183 (100)	-
4d	316 (0.5) [(M^+)]	-	-	243 (34); $\text{R} = \text{N}(\text{Et})_2$	183 (16)	86 (100); [($\text{Et}_2\text{N}=\text{CH}_2$)]

C-3 und die Chlorid-Substitution an C-1 über das intermediane Epoxid im ganzen unter Konfigurationserhalt. Dies bedeutet, daß Derivate des Epichlorhydrins mit zusätzlichen Chiralitätszentren an C-1 oder C-3, wie sie durch Sharpless-Epoxidierung^[5] gut zugänglich sind, sich ebenfalls auf diese Weise stereoselektiv umsetzen lassen sollten.

2. Tripod-Liganden

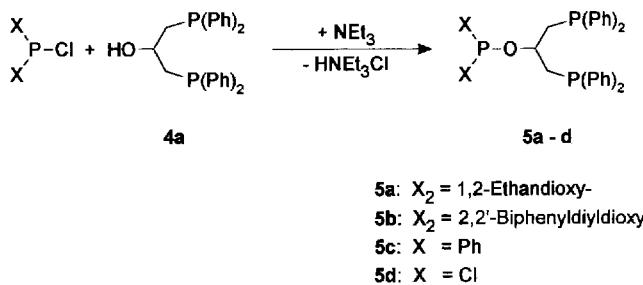
Die Alkohol-Funktion der Verbindungen **4a-d** läßt sich unter HCl-Eliminierung mit den Ligand-Bausteinen X_2PCl ($\text{X} = \text{Ph}, \text{Cl}$; oder $\text{X}_2 = 1,2\text{-Ethandioxy-}, 2,2'\text{-Biphenyldiylidioxy-}$) zu den Estern der entsprechenden Phosphorsäuren kondensieren (vgl. Ref.^[12]). Dabei bilden sich die Tripod-Liganden **5a-d** bzw. (\pm)-**6a-c**.

2.1. Achirale Tripod-Liganden

Alkohol **4a** reagiert mit den Phosphor(III)-chlorid-Derivaten X_2PCl gemäß der allgemeinen Gleichung in Schema

8 zu den Tripod-Verbindungen **5a-d**. Als Kondensationsmittel dient Triethylamin, das entstehendes HCl in Form von festem $\text{HN}(\text{Et})_3\text{Cl}$ bindet.

Schema 8



Setzt man zur Reaktion als Ligand-Baustein das cyclische Phosphorigsäure-diester-chlorid 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan ein (Schema 8, $\text{X}_2 = 1,2\text{-Ethandioxy-}$), so fällt nach Abfiltrieren von $\text{HN}(\text{Et})_3\text{Cl}$ und Einengen der Reaktionslösung nach Zugabe von Diethylether die Verbindung **5a** als analysenreines Pulver aus. Die Verbindung ist als aliphatisches Phosphit sehr empfindlich gegenüber Säuren und protischen Lösungsmitteln wie Methanol und Wasser. Bereits durch den Feuchtigkeitsgehalt der Laborluft hydrolysiert **5a** innerhalb kurzer Zeit unter Zerfließen, wobei sich gemäß ^{31}P -NMR-Spektrum als Endprodukte Glykol, phosphorige Säure [δ (^{31}P) = +5.1, Ref.^[13] +5] und **4a** [δ (^{31}P) = -25.4] bilden.

Die erfolgreiche Veresterung der Alkohol-Funktion von **4a** im Tripod-Liganden **5a** läßt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum gut nachweisen (Tab. 5). Das Signal des Methin-Kohlenstoff-Atoms bei $\delta = 69.9$ ist durch eine skalare Kopplung von $^4J(\text{P},\text{C}) = 15$ Hz zu allen drei nun im Molekül

Tab. 5. Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J in Hz in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **5a–d** und **6a–c** (DBP = Dibenzophospholyl; Ar = 4-MeC₆H₄)

	$\text{C}_{\text{i}}(\text{Aryl})$ $\delta(^1\text{J}(\text{P},\text{C}))$	$\text{C}_{\text{o}}(\text{Aryl})$ $\delta(^2\text{J}(\text{P},\text{C}))$	$\text{C}_{\text{m}}(\text{Aryl})/\text{C}_{\text{p}}(\text{Aryl})$	$>\text{CHOP}$ $\delta(^2\text{J}(\text{P},\text{C}))$	CH_2X $\delta(^1\text{J}(\text{P},\text{C}))$ $(^3\text{J}(\text{P},\text{C}))$	Sonstige
5a	138.1d u. 138.1d (13)	132.9d u. 132.4d (19)	128.5–128.1m	69.9q (15)	37.7m; X = P(Ph) ₂	63.5d $^2\text{J}=8$; (CH ₂) (Phospholan)
5b	137.8d u. 137.7d (13)	132.8d u. 132.5d (20)	128.5–128.2m	72.1dt $^2\text{J}(\text{P}_{\text{O}_3},\text{C}) =$ 11; $^2\text{J}(\text{P}_{\text{Ph}_2},\text{C}) =$ 18	37.3ddd (15), (8), (3); X = P(Ph) ₂	149.3d $^2\text{J}=6$ (C-O); 130.8d ($^3\text{J}=3$) (C-Brücke); 129.6s (C-5); 128.8s (C-7); 124.7s (C-6); 122.0s (C-4) (Phosphepin);
5c	142.0d (18) 138.3d u. 138.2d (13)	132.8d u. (OP(Ph) ₂); (CH ₂ P(Ph) ₂); 130.6d (22)	128.9s C _p u. 127.9d (7) C _m (OP(Ph) ₂); 128.3–128.1m (CH ₂ P(Ph) ₂) (OP(Ph) ₂)	76.0q (18)	37.1ddd (15), (8), (6); X = P(Ph) ₂	-
5d	137.0m	132.7d (20)	128.8–128.3m	79.2m	36.0m; X = P(Ph) ₂	-
6a	138.0d u. 134.4d u. 134.3d (14)	132.9d u. 132.7d u. 132.5d (19)	128.5–128.1m (C _m u. C _p (Ph)); 138.4s u. 138.3s u. 129.1d (7) (C _m u. C _p (Ar))	72.2dt $^2\text{J}(\text{P}_{\text{O}_3},\text{C}) =$ 11; $^2\text{J}(\text{P}_{\text{Ar}_2},\text{C}) =$ =19	37.4m; X = P(Ph) ₂ u. X = P(Ar) ₂	149.4d $^2\text{J}=6$ (C-O); 130.8s (C-Brücke); 129.6s (C-5); 128.8s (C-7); 124.7s (C-6); 122.0s (C-4) (Phosphepin); 21.1s (4-CH ₃ (C ₆ H ₄))
6b	142.9m (C _i u. C _b (DBP))	132.7d u. 132.5d (19); 129.9d (22) (C-4 (DBP))	128.5–128.1m	72.3m	37.8ddd (22), (8), (3); X = DBP; 36.8ddd (15), (8), (3); X = P(Ph) ₂	149.4m (C-O); 130.9s u. 130.6s (C-Brücke); 129.6s (C-5); 128.9s (C-7); 124.8s (C-6); 121.0s (C-4) (alle Phosphepin); 131.2s (C _a); 128.6s (C-2); 127.0d (7) (C-3); 121.9d (4) C-1); (alle DBP)
6c	138.3m	133.0d u. 132.4d (20)	131.6–122.0m (auch Phosphepin)	72.4dd $^2\text{J}(\text{P}_{\text{O}_3},\text{C}) =$ 17; $^2\text{J}(\text{P}_{\text{Ph}_2},\text{C}) =$ =10;	59.6d (8); X = N(Et) ₂ ; 33.9dd (15), (4); X = P(Ph) ₂	149.8 m (C-O (Phosphepin)); 46.4s (CH ₂ CH ₃); 10.8s (CH ₂ CH ₃)

vorhandenen ^{31}P -Kernen zu einem Quartett aufgespalten. Auch im Tripod-Liganden sind, wie im Bis(phosphan) **4a**, die ^{13}C -Signale der beiden zueinander diastereotopen Phenylreste eines Diphenylphosphan-Henkels unterscheidbar (Tab. 5).

Die Veresterung bewirkt im Protonen-Spektrum von **5a** eine Tieffeld-Verschiebung des Methin-Signals gegenüber der in **4a** beobachteten Verschiebung sowie, vermutlich durch eine $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ -Kopplung, eine noch weitere Aufspaltung (Tab. 6). Die Signale der zueinander diastereotopen Methylenprotonen-Paare sind noch deutlich erkennbar, allerdings ist der Unterschied in den chemischen Verschiebungen geringer als in **4a**, so daß ein noch stärkerer Dacheffekt zu beobachten ist.

Die aussagekräftigste spektroskopische Untersuchungsmethode für **5a** ist die ^{31}P -NMR-Spektroskopie (Abb. 2, Tab. 7). Das Phosphit-Phosphor-Atom des Phospholan-Ringes erzeugt hier ein Signal bei $\delta = 132.5$ innerhalb des für Phosphite üblichen Verschiebungsbereiches^[13]. Es ist durch eine $^4\text{J}(\text{P},\text{P})$ -Kopplung zu den beiden chemisch äquivalenten Phosphan-Phosphor-Atomen zu einem Triplet mit $^4\text{J}(\text{P},\text{P}) = 10$ Hz aufgespalten. Dementsprechend ergeben die Signale der Phosphan-Phosphor-Atome ein Dublett bei $\delta = -25.2$ mit der gleichen Kopplungskonstanten und doppelter Signalintensität (Tab. 7).

Im Massenspektrum (EI) tritt neben dem intensiven Molekülpeak und dem Basis-Peak bei der Masse 441 ([M⁺ – Ph]) noch ein charakteristisches Ion mit der Masse 411 auf, das aus **5a** durch Abspaltung des [O–P–OCH₂CH₂O]-Restes entsteht (Tab. 8).

Zur Röntgenstruktur-Untersuchung (vgl. experimenteller Teil) geeignete Kristalle können durch Umkristallisieren der Substanz aus einem Dichlormethan/Diethylether-Gemisch erhalten werden. Die Konstitution entspricht der aus den spektroskopischen Daten gewonnenen Vorstellung (Abb. 3).

Die Konformation von **5a** im Kristall weicht sehr von jener ab, die **5a** als dreizähniger Chelat-Ligand im Komplex einnehmen muß. Die drei Phosphor-Donorfunktionen liegen alle oberhalb der von den drei „Henkel“-Atomen C1, C2 und O3 aufgespannten Ebene im gleichen Halbraum wie

Tab. 6. Chemische Verschiebungen δ , Integrale [\times H] und Kopplungskonstanten J in den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **5a–d** und **6a–c** (DBP = Dibenzophospholyl; Ar = 4-MeC₆H₄)

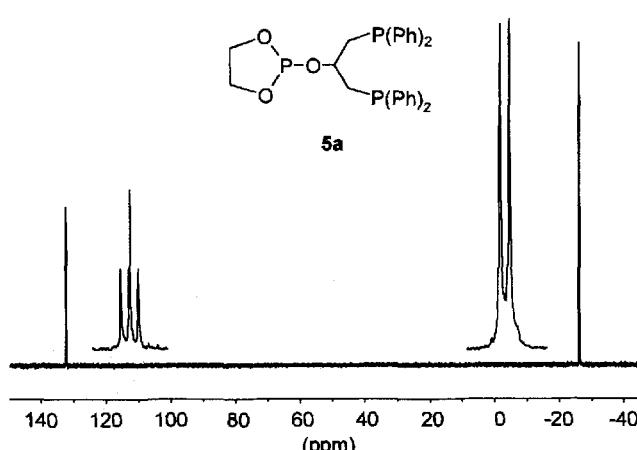
	Aryl-H	>CHOX	CH ₂ Y	CH ₂ H _b P(Ph) ₂	Sonstige
	δ	δ	δ ; $^2J(\text{H}_a, \text{H}_b)$; $^3J(\text{H}_a, \text{H}_\text{Methin})$	δ ; $^2J(\text{H}_a, \text{H}_b)$; $^3J(\text{H}_a/b, \text{H}_\text{Methin})$	δ
5a	7.50-7.30m [20H]	4.20m [1H] X = Phospholan	-	2.64dd [2H]; $^2J = 13.8\text{ Hz}$; $^3J = 6.3\text{ Hz}$ 2.53dd [2H]; $^2J = 13.8\text{ Hz}$; $^3J = 7.0\text{ Hz}$	3.82m [4H] (CH ₂ (Phospholan))
5b	7.47-7.12m [28H]	4.50m [1H] X = Phosphepin	-	2.73dd [2H]; $^2J = 14.0\text{ Hz}$; $^3J = 6.4\text{ Hz}$ 2.62dd [2H]; $^2J = 14.0\text{ Hz}$; $^3J = 6.6\text{ Hz}$	-
5c	7.51-7.26m [30H]	4.14m [1H] X = P(Ph) ₂	-	2.73dd [2H]; $^2J = 13.9\text{ Hz}$; $^3J = 6.2\text{ Hz}$ 2.62dd [2H]; $^2J = 13.9\text{ Hz}$; $^3J = 6.7\text{ Hz}$	-
5d	7.56-7.28m [20H]	4.99m [1H] X = PCl ₂	-	2.87dd [2H]; $^2J = 13.9\text{ Hz}$; $^3J = 7.2\text{ Hz}$ 2.72dd [2H]; $^2J = 13.9\text{ Hz}$; $^3J = 5.3\text{ Hz}$	-
6a	7.50-7.29m [18H]	4.50m [1H] X = Phosphepin	—	2.78-2.53m [4H], Y = P(Ar) ₂	2.37s u. 2.35s [6H] (4-CH ₂ (C ₆ H ₄))
6b	7.92-7.08m [26H]	4.67m [1H] X = Phosphepin	2.31m [2H]; $^3J = 6.9\text{ Hz}$ Y = DBP	2.69m [2H]; $^3J = 6.9\text{ Hz}$	
6c	7.54-7.13m [18H]	4.44m [1H] X = Phosphepin	—	2.83-2.34m [8H] (alle CH ₂ -Gruppen); Y = N(Et) ₂	1.00m 6H (CH ₂ CH ₃)

Tab. 7. Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **5a–d** und **6a–c** (DBP = Dibenzophospholyl; Ar = 4-MeC₆H₄)

	>CHOX	CH ₂ P(Ph) ₂	CH ₂ Y	$^4J(\text{P}_\text{OX}, \text{P}_{\text{P}(\text{Ph})_2})$	$^4J(\text{P}_\text{OX}, \text{P}_Y)$	$^4J(\text{P}_{\text{P}(\text{Ph})_2}, \text{P}_Y)$
	δ	δ	δ	Hz	Hz	Hz
5a	132.5t; [1P] X = Phospholan	-25.2d; [2P]	-	10	-	-
5b	142.9t; [1P] X = Phosphepin	-25.6d; [2P]	-	11	-	-
5c	105.8t; [1P] X = P(Ph) ₂	-25.4d; [2P]	-	5	-	-
5d	173.8t; [1P] X = PCl ₂	-26.2d; [2P]	-	4	-	-
6a	143.9t; [1P] X = Phosphepin	-25.5dd; [1P] Y = P(Ar) ₂	-27.6dd; [1P]	12	12	~1.5
6b	142.3dd; [1P] X = Phosphepin	-25.6dd; [1P] Y = DBP	-26.1dd; [1P]	11	6	4
6c	144.8d; [1P] X = Phosphepin	-24.2d; [1P] Y = N(Et) ₂	-	5	-	-

C4. Alle drei Henkel sind um die Bindungen C4–X (X = Cl, C2, O3) im gleichen Drehsinn verdreht (Abb. 4). Hierbei sind die Torsionswinkel für die beiden Kohlenstoff-„Henkel“ mit -60.5 und -60.1° nahezu identisch, der des Sauerstoff-„Henkels“ mit -15.2° jedoch deutlich kleiner. Diese Art der Kristall-Konformation ist analog der des

strukturanalytisch charakterisierten Tripod-Liganden HC[CH₂P(Ph)]₃^[14], der ausschließlich Phosphan-Donorgruppen und Methylen-Brückenelemente besitzt. Der Austausch eines der Methylen-„Henkel“ gegen einen Sauerstoff-„Henkel“ wirkt sich hier offenbar nicht konformationsbestimmend aus. Die Konstitution der Verbindungen

Abb. 2. $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 5aTab. 8. Charakteristische Peaks [m/z (%)] der Verbindungen 5a–d und 6a–c (DBP = Dibenzophospholyl; Ar = 4-MeC₆H₄; Y = Di-benzo[d,f]-1,3,2-dioxaphosphepin-2-oxid

	[M ⁺]	[M ⁺ -Ph]	[M ⁺ -X]	[DBP ⁺]	[Y ⁺]	Sonstige	
5a ^[a]	518 (64)	441 (100)	-	183 (32)	-	411 (58) [M ⁺ -(OPhospholan)] 351 (41) [4a-Ph ⁺]	
5b ^[a]	642 (14)	565 (16)	-	183 (63)	232 (100)	411 (58) [M ⁺ -(OPhosphepin)]	
5c ^[b]	612 (5)	535 (10)	X = P(Ph) ₂	427 (11)	-	411 (100) [M ⁺ -(OP(Ph) ₂)] 334 (23) [411-Ph]	
6a ^[a]	670 (20)	593 (17)	X = P(Ar) ₂	479 (8)	183 (96)	232 (100)	439 (44) [M ⁺ -(OPhosphepin)]
6b ^[a]	640 (10)	563 (3)	X = DBP	457 (10)	183 (100)	232 (6)	409 (89) [M ⁺ -(OPhosphepin)]
6c ^[c]	530 (100)	-	[(MH) ⁺]	-	-	-	316 (76) [(MH) ⁺ -(Phosphepin)]

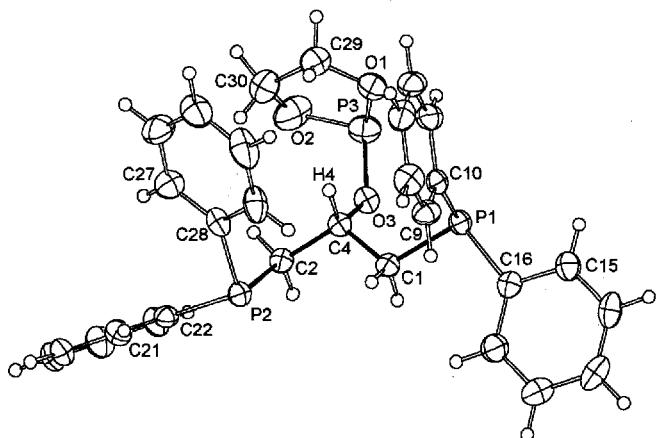
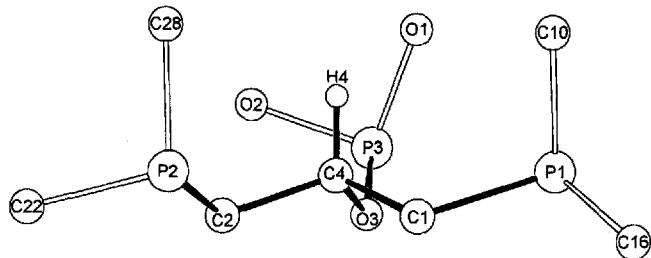
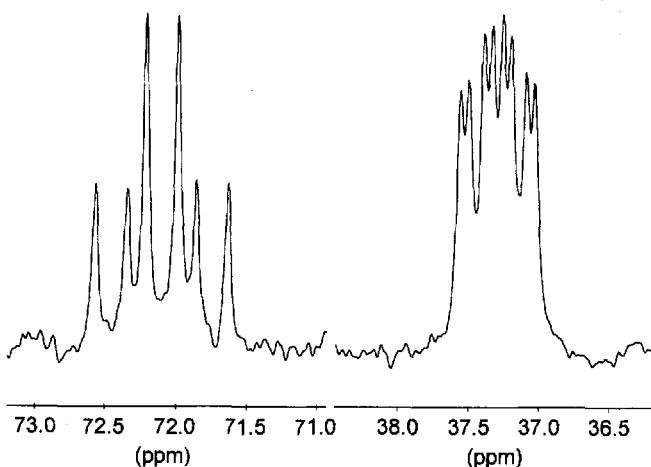
^[a] Methode: EI (70 eV). – ^[b] Methode: FAB (Nitrobenzylalkohol). – ^[c] Methode: FAB (Triethanolamin).

5a–d und (±)-6a–c ist damit am Beispiel von 5a auch röntgenstrukturanalytisch gesichert.

Ähnlich wie 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholane reagieren auch andere Verbindungen, die eine P–Cl-Gruppe enthalten.

2-Chlordibenzo[d,f]-1,3,2-dioxaphosphepin (Schema 8, X₂ = 2,2'-Biphenyldiylidoxy-) setzt sich mit 4a unter analogen Bedingungen zum Tripod-Liganden 5b um. Dieser ist durch die im Gegensatz zu 5a gemischt aromatisch-aliphatische Phosphit-Gruppe deutlich weniger säure- und hydrolyseempfindlich, so daß er an Kieselgel chromatographisch gereinigt werden kann. Man erhält 5b als farbloses Öl, das innerhalb von einigen Tagen glasartig erstarrt. Elementaranalyse, Massenspektren und ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren beweisen die Konstitution von 5b.

Das ³¹P-NMR-Spektrum von 5b (Tab. 7) zeigt wie schon bei 5a ein Triplet [J(P,P) = 11 Hz] für das Phosphit-Phosphor-Atom des Phosphepin-Ringes und ein Dublett doppelter Intensität bei $\delta = -25.6$ (5a: -25.2) für das Signal der beiden Phosphan-Phosphor-Atome. Das Phosphit-Si-

Abb. 3. Struktur von 5a. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P–C_{Ph} 1.832(3)–1.838(3), P–C_{CH₂} 1.852(3) und 1.853(3), P₃–O₃ 1.610(2), P₃–O_{Ring} 1.619(2) und 1.618(3), C₄–O₃ 1.453(3), C₄–C_{CH₂} 1.516(4) und 1.524(4); C–P–C 99.8(1)–101.9(1), O₃–P₃–O_{Ring} 104.0(1) und 105.7(1), O₁–P₃–O₂ 93.7(1), C₄–O₃–P₃ 127.9(2), C₄–C_{CH₂}–P 112.8(2) und 113.7(2) O₃–C₄–C_{CH₂} 107.5(2), C₁–C₄–C₂ 113.3(2)
Abb. 4. Ausschnitt aus der Struktur von 5a: Blick parallel zur Ebene C₁, C₂, O₃. Ausgewählte Torsionswinkel [°]: P₃–O₃–C₄–H₄ –15.2, P₁–C₁–C₄–H₄ –60.5, P₂–C₂–C₄–H₄ –60.1Abb. 5. Ausschnitte aus dem ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindung 5b: Signal des Methin-Kohlenstoffatoms C-2 (links) und der beiden äquivalenten Methylen-Kohlenstoffatome C-1 und C-3 (rechts)

gnal des gemischt aromatisch-aliphatischen Phosphepins 5b liegt mit $\delta = 142.9$ bei etwas tieferem Feld als das entspre-

chende Signal des rein aliphatischen Phosphits **5a** (Tab. 7). Das ^1H -NMR-Signal der Methin-Gruppe wird durch die Veresterung von **4a** zu **5b** noch stärker als in **5a** zu tieferem Feld verschoben (Tab. 6). Genau der gleiche Effekt tritt auch im ^{13}C -NMR-Spektrum für das Signal des zugehörigen Methin-Kohlenstoff-Atoms bei $\delta = 72.1$ (**5a**: 69.9) auf (Tab. 5). Zusätzlich führen die hier im Gegensatz zu **5a** deutlich unterschiedlichen skalaren Kopplungen zu dem ^{31}P -Kern des Phosphepin-Ringes einerseits und zu denen der Phosphanyl-Reste andererseits zu einer „Dublett von Triplett“-Aufspaltung des ^{13}C -Signals (Abb. 5, links). Die ^{13}C -Kerne der Methylen-Henkel koppeln schließlich zu allen drei Phosphor-Atomen verschieden stark (Tab. 5), so daß sich für das Signal bei $\delta = 37.3$ eine „Dublett von Dublett“-Struktur ergibt (Abb. 5, rechts). Der Teil des ^{13}C -NMR-Spektrums, in dem die Signale der aromatischen ^{13}C -Kerne erscheinen, enthält neben den Signalen der Diphenylphosphanyl-Kohlenstoff-Atome auch die erwarteten sechs teilweise durch ^{31}P -Kopplungen aufgespaltenen Signale, die den Kohlenstoff-Atomen des Dibenzophosphepin-Restes zuzuordnen sind (Tab. 5).

Das Massenspektrum enthält neben dem Peak des Molekül-Ions $[\text{M}^+]$ noch die Peaks charakteristischer Fragment-Ionen (Tab. 8).

Auch Chlordiphenylphosphan reagiert gemäß Schema 8 ($\text{X} = \text{Ph}$) mit **4a** zu **5c**. Die Konstitution des Phosphinites **5c** ist durch NMR-Spektren, Massenspektroskopie (Tabellen 5–8) und Elementaranalyse (vgl. experimenteller Teil) bewiesen. Bei der chromatographischen Aufarbeitung muß besonders sorgfältig vorgegangen werden, da sich **5c** sehr leicht in andere Verbindungen umwandelt: Signale in den ^{31}P -NMR-Spektren bei $\delta = 19.7$, 26.2 und 31.4, die man für das Umlagerungsprodukt beobachtet, könnten auf eine Michaelis-Arbuzov-Umlagerung hinweisen.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **5c** zeigt analoge Signalgruppen zu denen von **5a,b** (Tab. 7, vgl. Abb. 7, oben). Das Triplett-Signal für das Phosphinit-Phosphor-Atom erscheint hier mit $\delta = 105.8$ bei deutlich höherem Feld als die Signale der Phosphit-Phosphor-Atome von **5a,b**. Zudem ist die homonucleare Kopplung $^4J(\text{P},\text{P})$ mit 5 Hz nur etwa halb so groß wie diejenigen in **5a,b** (Tab. 7). Im ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 6) liegt die Resonanz des Methin-Prottons mit $\delta = 4.14$ bei deutlich höherem Feld als die Methin-Protonen-Signale der Verbindungen **5a,b**, während das ^{13}C -NMR-Signal des zugehörigen Kohlenstoff-Atoms bei deutlich tieferem Feld auftritt (Tab. 5). Interessant ist in diesem Spektrum das Auftreten von drei Sätzen von Phenyl-Signalen: In Verbindung **5c** sind wie in **5a,b** die beiden Phenylringe eines (Diphenylphosphanyl)methyl-Restes zueinander diastereotop und ergeben zwei Signalsätze, dagegen sind die Phenylreste des Diphenylphosphanyloxy-Restes $[-\text{O}-\text{P}(\text{Ph})_2]$ homotop und erzeugen nur einen, den dritten, Signalsatz (Tab. 5). Auch im Massenspektrum läßt sich **5c** als M^+ -Ion und durch seine Fragmente eindeutig nachweisen, allerdings muß hier aufgrund der geringeren Stabilität verglichen mit **5a,b** FAB als Ionisierungsmethode verwendet werden (Tab. 8).

Mit Phosphor(III)-chlorid reagiert **4a** zu **5d** (Schema 8, $\text{X} = \text{Cl}$), das als sehr hydrolyseempfindliches Öl erhalten wird. Das Produkt wird durch seine ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR-Spektren eindeutig als **5d** charakterisiert (Tabellen 5–8), das durch anhaftendes THF und geringe Mengen anderer, nicht charakterisierter Produkte verunreinigt ist. Aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit von **5d** konnte es nicht unzersetzt in das Massenspektrometer eingebracht werden.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum erzeugt das Phosphor-Atom der OPCl_2 -Gruppe ein Triplet bei $\delta = 173.8$ (Tab. 7). Diese chemische Verschiebung ist typisch für aliphatische Phosphorigsäure-monoester-dichloride [vgl. Ref.^[15]: $\delta(\text{Cl}_2\text{POMe}) = 181.0$; eigene Messung: $\delta(\text{Cl}_2\text{POEt}) = 176.1$, $\delta(\text{Cl}_2\text{POBu}) = 176.4$]. Ein weiterer Effekt ist die starke Verbreiterung des Signals durch die Wechselwirkung mit den Quadrupolmomenten der beiden Chlor-Atome. Die $^4J(\text{P},\text{P})$ -Kopplung ist mit 4 Hz die kleinste in der Reihe der Verbindungen **5a–d**, aber trotz der starken Linienverbreiterung noch gut zu erkennen (Tab. 7). Im ^1H -NMR-Spektrum ist das Signal für das Methin-Proton mit $\delta = 4.99$ erwartungsgemäß nach noch tieferem Feld verschoben als in **5a–c** (Tab. 6). Der gleiche Effekt tritt auch für das dazugehörige ^{13}C -Signal ($\delta = 79.2$) auf.

Die Verbindungen **5a–d** besitzen alle ähnliche ^{31}P -NMR-Spektren vom AB_2 -Typ (Tab. 7). Während die chemische Verschiebung der beiden Phosphan-Phosphor-Atome (B) durch die verschiedenen Substituenten X an der X_2PO -Gruppe praktisch nicht beeinflußt wird, variiert die chemische Verschiebung des dritten Phosphoratoms (A) mit $\delta = 105.8$ bis 173.8 in einem sehr weiten Bereich. Der Anstieg der chemischen Verschiebung verläuft parallel zu den steigenden Elektronegativitäten der Substituenten von **5c** ($\text{X} = \text{Ph}$) über **5a** ($\text{X}_2 = \text{Ethandioxy-}$) und **5b** ($\text{X}_2 = \text{Biphenyldiylidioxy-}$) nach **5d** ($\text{X} = \text{Cl}$) (Tab. 7). Der gleiche Effekt bewirkt auch die zunehmende Tieffeld-Verschiebung des ^1H -NMR-Signals der Methingruppe von $\delta = 4.20$ in **5c** bis zu $\delta = 4.99$ in **5d** (Tab. 6). Die ^{13}C -NMR-Signale fügen sich dagegen nicht in diese Reihe ein, hier dominieren offensichtlich andere Effekte als die Elektronegativitäten der Substituenten X (Tab. 5).

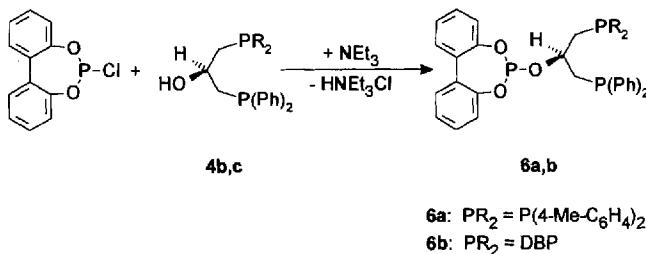
Die Verbindungen **5a–d** besitzen drei potentielle Donorgruppen zur Koordination mit Übergangsmetall-Fragmenten. Während zwei der Donorgruppen identische Phosphan-Funktionen sind, ist die dritte eine Phosphor-Donorfunktion mit in weiten Grenzen variierbaren Donoreigenschaften. Durch die verschiedenen Elektronegativitäten der Reste R der Donorgruppe R_2PO - läßt sich zum einen die Elektronendichte am koordinierenden Phosphor-Atom beeinflussen, womit die σ -Donorfähigkeit der Gruppe gesteuert werden kann. Zum anderen besitzen Phosphor(III)-halogenide, Phosphinites und Phosphite tiefliegende $\sigma^*(\text{P}-\text{Cl})$ - bzw. $\sigma^*(\text{P}-\text{O})$ -Orbitale, so daß diese Liganden als gute π -Akzeptoren fungieren^[16]. Da mit der oben aufgezeigten Synthesestrategie Tripod-Liganden mit abstimmbaren Donor/Akzeptor-Eigenschaften gezielt und in großer Variationsbreite hergestellt werden können, liegt es nahe, diese Liganden zu einer systematischen Untersuchung des elektronischen Einflusses der Liganden auf Koordinations- und

Katalysechemie von Übergangsmetall-Komplexen heranziehen. Gerade für den katalysechemischen Ansatz wäre auch die Benutzung chiraler Tripoden des oben synthetisierten Typs zur Untersuchung der Wechselwirkung Donoreigenschaften/Enantioselektivität von besonderem Interesse: Für zweizähnige Liganden konnte dieser Effekt bereits nachgewiesen werden^[17].

2.2. Chirale Tripod-Liganden

Auch die Synthese chiral-racemischer und enantiomerenreiner Tripod-Liganden ist auf dieser Synthese-Route durchführbar. Die für **4a** erarbeitete Methodik lässt sich auf die chiralen Verbindungen **4b–d** übertragen.

Schema 9



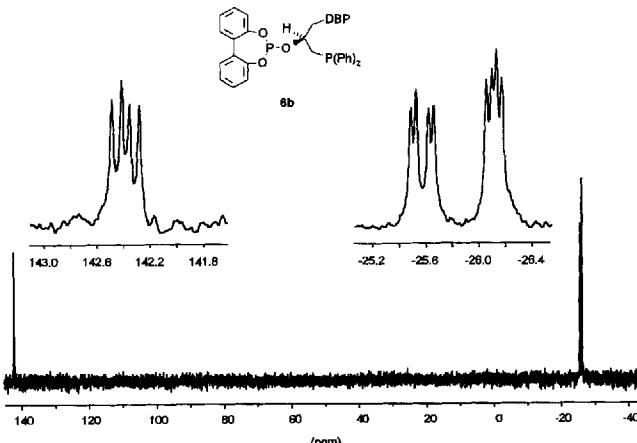
Aus (\pm) -**4b** erhält man in der Reaktion nach Schema 9 unter analogen Bedingungen zu Schema 8 mit 2-Chlordinbenzo[*d,f*]-1,3,2-dioxaphosphhepin den chiralen Tripod-Liganden (\pm) -**6a**, der nach chromatographischer Reinigung als weißer, zerfließlicher Feststoff in guten Ausbeuten analysenrein zurückbleibt.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (Tab. 7) werden jetzt für die drei unterschiedlichen Phosphor-Atome drei Signalgruppen mit jeweils gleicher Intensität beobachtet (ABX-Spinsystem). Die Signale der beiden Diarylphosphanyl-Reste sind sowohl durch eine große $^4J(\text{P,P})$ -Kopplung (12 Hz) zum Phosphhepin-Phosphor als auch durch eine deutlich kleinere $^4J(\text{P,P})$ -Kopplung (≈ 1.5 Hz) untereinander zu Doublets von Doublets aufgespalten. Für das Signal des Phosphhepin-Phosphors ergibt sich ein Triplet mit $^4J(\text{P,P}) = 12$ Hz, da die Kopplung zu den beiden anderen Phosphor-Kernen im Rahmen der spektralen Auflösung gleich groß ist. Die chemischen Verschiebungen sind verglichen mit denen der analogen Verbindung **5b** und denen der Ausgangsverbindung **4b** praktisch identisch (Tab. 7).

Das Signal des Methin-Protons (Tab. 6) bei $\delta = 4.50$ im ^1H -NMR-Spektrum ist gegenüber dem entsprechenden Signal in **4b** nach tieferem Feld verschoben. Die Protonensignale der beiden diastereotopen Methylen-„Henkel“ überlappen sich, so daß die Kopplungen nicht zugeordnet werden konnten (Tab. 6). Im ^{13}C -NMR-Spektrum können alle vier diastereotopen C_7 und ebenfalls die vier Paare diastereotoper C_o -Atome der beiden Diarylphosphanyl-Reste unterschieden werden (Tab. 5). Das Massenspektrum von **6a** ist analog dem des achiralen Tripod-Liganden **5b**, nur tritt hier erwartungsgemäß neben einer Phenyl-Abspaltung zusätzlich eine 4-Methylphenyl-Abspaltung auf.

Mit dem Alkohol (\pm) -4c entsteht in der Reaktion nach Schema 9 in gleicher Weise der chiral racemische Tripod-Ligand (\pm) -6b.

Abb. 6. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **6b**

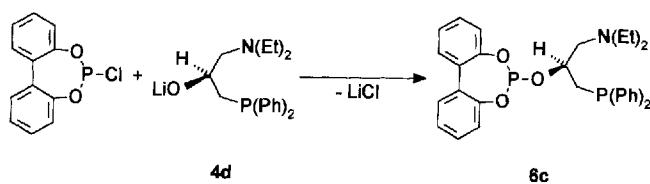


(\pm)-6b erzeugt im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 6, Tab. 7) ein ABX-Spinsystem, in dem alle drei $^4J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungen unterschiedlich groß sind, so daß sich für jedes der drei Phosphor-Signale ein Dublett von Dublett ergibt. Im ^1H -NMR-Spektrum können die Methylenprotonen der beiden Methylenbrücken deutlich voneinander unterschieden werden (Tab. 6).

Die ^{13}C -Signale (Tab. 5) der beiden dazugehörigen Methylen-Kohlenstoff-Atome bei $\delta = 37.8$ und 36.8 besitzen jeweils eine „Dublett von Dublett von Dublett“-Struktur, da sie zu allen drei Phosphor-Atomen unterschiedlich große skalare Kopplungen zeigen. Im Massenspektrum von (\pm)-**6b** treten neben dem Molekülpeak noch die für die Substanzklasse typischen Fragment-Ionen $[\text{M}^+ - \text{Ph}]$, $[\text{M}^+ - (\text{O-Phosphepin})]$, $[\text{H}(\text{O})\text{Phosphepin}^+]$ und $[\text{DBP}^+]$ sowie das durch Abspaltung des DBP-Restes entstandene Ion mit der Masse 457 auf (Tab. 8).

Auch wenn der zu veresternde Alkohol, wie z.B. in **(±)-4d**, eine Aminfunktion besitzt, kann er mit 2-Chlordinbenzo[*d,f*]-1,3,2-dioxaphosphhepin umgesetzt werden (Schema 10). Hier ist es allerdings sinnvoll, statt Triethylamin Butyllithium als Base zu benutzen, um die konkurrierende Protonierung der Aminogruppe von **(±)-4d** zu verhindern. Man erhält die Verbindung **(±)-6c**, die mit geringen Mengen nicht definierter Verbindungen verunreinigt ist. Da sich **(±)-6c** auf Kieselgel zersetzt, wurde es nicht weiter gereinigt.

Schema 10



Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt für die Verbindung die erwarteten zwei Doublets $^{4}J(\text{P,P}) = 5 \text{ Hz}$ bei $\delta = 144.8$ und

–24.2 für das Phosphepin- und Phosphan-Phosphor-Atom (Tab. 7).

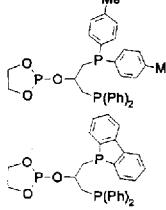
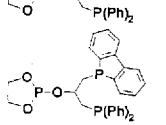
Im ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 6) erscheint die Resonanz des Methin-Protons bei $\delta = 4.44$ im Vergleich zu denen der analogen Verbindungen **5a** und (\pm) -**6a,b** bei etwas höherem Feld. Die acht Protonen der vier in (\pm) -**6c** vorhandenen Methylengruppen erzeugen im Bereich von $\delta = 2.83$ – 2.34 ein kompliziertes Signalmuster, das wie schon in der Ausgangsverbindung (\pm) -**4d** bei einer Spektrometerfrequenz von 200 MHz nicht mehr aufgelöst werden kann.

Das Methin-Kohlenstoff-Atom erzeugt im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Dublett von Dublett, entsprechend den Kopplungen zu den beiden im Molekül vorhandenen Phosphor-Atomen (Tab. 5).

Alle drei chiral-racemischen Verbindungen (\pm) -**6a–c** lassen sich bei Verwendung der entsprechenden enantiomerenreinen Alkohole (R) - $(-)$ -**4b**, (R) - $(+)$ -**4c**, (S) - $(+)$ -**4d** in enantiomerenreiner Form herstellen. Die so erhaltenen Verbindungen (R) - $(+)$ -**6a**, (R) - $(-)$ -**6b** und (S) -**6c** besitzen die gleichen spektroskopischen, chromatographischen und mikroanalytischen Eigenschaften wie ihre racemischen Gemische. Wie schon im Falle des Alkohols (R) - $(-)$ -**4b** besitzt auch der hieraus synthetisierte Tripod-Ligand (R) - $(+)$ -**6a** einen vom Absolutwert sehr kleinen Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +3.80$. Der Drehwert für (R) - $(-)$ -**6b** ist wegen der stärkeren Differenzierung der Donorgruppen mit $[\alpha]_D^{20} = -16.70$ deutlich größer. Es kehrt sich also die Richtung der optischen Drehung bei der Veresterung von **4** nach **6** in beiden Fällen um. Von (S) -**6c** konnte der Drehwert nicht bestimmt werden.

Benutzt man zur Veresterung der Alkohole **4b,c** statt des aromatischen Phosphorigsäure-diester-chlorids 2-Chlordibenzo[*d,f*]-1,3,2-dioxaphosphepin das bei der Darstellung von **5a** verwendete aliphatische 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan, so erhält man die zu (\pm) -**6a,b** homologen Verbindungen, die in Tab. 9 aufgeführt sind. Ihre Identität konnte im Vergleich mit den Verbindungen **5a–d** und (\pm) -**6a–c** aufgrund ihrer isotypischen ^{31}P -NMR-Spektren eindeutig nachgewiesen werden (Tab. 9). Allerdings war es wegen der extremen Hydrolyseneigung dieser Verbindungen nicht möglich, sie unzersetzt von den Verunreinigungen abzutrennen.

Tab. 9. Konstitution, chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der nicht isolierten Verbindungen. Die Kopplung $^4J_{\text{P}_\text{ox}, \text{P}_{\text{P}(\text{Ph})_2}}$ ist kleiner als die spektrale Auflösung (≈ 0.5 Hz)

	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	CHOX	$\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2$	CH_2Y	$^4J_{\text{P}_\text{ox}, \text{P}_{\text{P}(\text{Ph})_2}}$
	δ	δ	δ	4J (Hz)
	131.6t; [1P] X = Phospholan	-25.7d [1P]	-27.9d; [1P] Y = $\text{P}(\text{Ar})_2$	9
	132.7t; [1P] X = Phospholan	-25.4d; [1P]	-25.7d; [1P] Y = $\text{P}(\text{Ar})_2$	9

Trotz der Hydrolyseneigung deutet dies die breite Variationsmöglichkeit an, in der Tripod-Liganden auf dem oben genannten Syntheseweg herstellbar sind.

3. Koordinationschemie

Daß die Verbindungen **5** und (\pm) -**6** als dreizähnige Chelat-Liganden reagieren, wird exemplarisch an der Verbindung **5c** nachgewiesen. So entsteht bei der Umsetzung von **5c** mit einem halben Äquivalent $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ unter Zugabe des nicht koordinierenden Anions PF_6^- (in Form von KPF_6) in Dichlormethan der Tripod-Rhodium-Komplex $[(\mathbf{5c})\text{Rh}^{\text{I}}\text{COD}]\text{PF}_6$ (**7**) (Schema 11). Er wird nach Abtrennen des ausgefallenen Kaliumchlorids unter Zugabe von Diethylether als orangefarbenes, mikrokristallines Pulver erhalten.

Schema 11

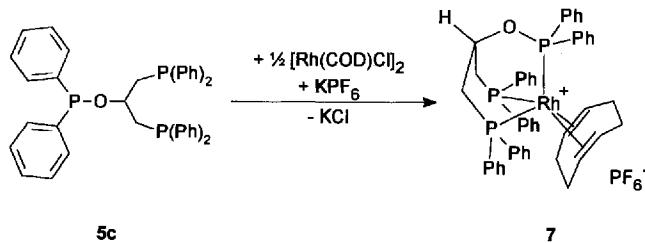
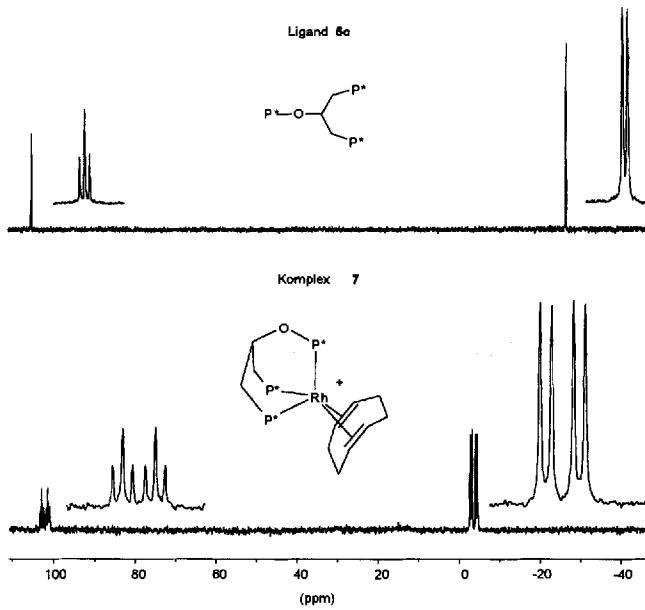


Abb. 7. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **5c** (oben) und **7** (unten) [$\text{P}^* = \text{P}(\text{Ph})_2$]. Signal des Anions PF_6^- von **7** ($\delta = -146.0$, sept) nicht aufgeführt



Aus dem charakteristischen ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **7** geht eindeutig hervor, daß der Tripod-Ligand **5c** mit allen drei Phosphor-Donorgruppen an das zentrale $\text{Rh}(\text{I})$ -Kation koordiniert (Abb. 7): Das Signal der beiden Phosphan-Donorgruppen erscheint aufgrund der für Phosphane typischen, positiven Koordinationsverschiebung^[13,15,18] von $\Delta\delta = +28.9$ bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.5$ (Abb. 7, vgl. experimenteller Teil).

Die skalare, homonukleare $J(P,P)$ -Kopplung zum Phosphinit-Phosphor-Atom beträgt mit 35 Hz das Siebenfache der entsprechenden Kopplung im freien Liganden **5c**, was beweist, daß im Komplex **7** der $^2J(P,P)$ -Anteil der Kopplung über das Metall gegenüber dem $^4J(P,P)$ -Anteil über das Ligand-Rückgrat dominiert. Das Signal ist zusätzlich durch eine Rhodium-Phosphor-Kopplung $^1J(^{103}\text{Rh},\text{P}) = 103$ Hz (rel. nat. Häufigkeit von ^{103}Rh : 100%) zu einem Dublett von Dublett weiter aufgespalten (Abb. 7). Das Signal des Phosphor-Atoms der Phosphinit-Donorgruppe ist entsprechend durch die $^2J(P,P)$ -Kopplung zu einem Triplet aufgespalten, das wiederum durch die Rhodium-Kopplung $^1J(^{103}\text{Rh},\text{P}) = 115$ Hz insgesamt ein Dublett von Triplet bildet. Auffällig ist an diesem Signal seine Lage bei $\delta = 102.1$, die eine negative Koordinationsverschiebung $\Delta\delta = -3.7$ andeutet (vgl. experimenteller Teil). Solche negativen Koordinationsverschiebungen treten normalerweise nur bei sehr starken π -Akzeptor-Liganden wie den Phosphor(III)-halogeniden^[13,15,18] auf. Im Ganzen ist somit die erwartete η^3 -Koordination des Liganden im ^{31}P -NMR-Spektrum durch die drei unabhängigen Parameter $^2J(P,P)$, $^1J(^{103}\text{Rh},\text{P})$ und $\delta(\text{P})$ nachgewiesen (vgl. experimenteller Teil).

Den Nachweis der η^4 -Koordination des Cyclooctadien-Liganden gibt das ^1H -NMR-Spektrum (vgl. experimenteller Teil). Das Signal der vier äquivalenten Protonen an den koordinierten Olefingruppen erfährt mit einer Verschiebung von $\delta = 4.18$ die Koordinations-Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta = -1.4$, die noch etwas größer ist als im Ausgangskomplex $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ^[19]. Die acht Methylen-Protonen des Cyclooctadien-Liganden zerfallen in vier *endo*- und vier *exo*-ständige Protonen, die jeweils ein Multiplett bei $\delta = 2.87-2.78$ und $2.52-2.43$ erzeugen. Das Methin-Proton des Tripod-Liganden zeigt ein breites Multiplett, das annähernd Quartettstruktur besitzt, bei $\delta = 6.01$. Es entsteht durch die sehr große $^3J(\text{P},\text{H})$ -Kopplung von 23.6 Hz mit den drei Phosphor-Atomen, wie es von den Eisenkomplexen des zu **5c** isoelektronischen und isostrukturellen Tripod-Liganden $\text{HC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)_3$ ^[14] bekannt ist.

Der Komplex **7** ist im Gegensatz zum freien Liganden **5c** so hydrolyse- und oxidationsunempfindlich, daß er ohne Zersetzung längere Zeit an der Luft und in protischen Lösungsmitteln gehandhabt werden kann. Ein weiterer, indirekter Nachweis für die hohe Stabilität des Tripod-Rhodium-Fragmentes zeigt das FAB-Massenspektrum, in dem die Ionen der Massen 823 (82%; $[(\text{5c})\text{RhCOD}]^+$) und 715 (100%; $[(\text{5c})\text{Rh}]^+$) die bei weitem stärksten Intensitäten besitzen.

Die gute Zugänglichkeit und aufgrund der hohen Stabilität einfache Handhabungsmöglichkeit des Komplexes **7** macht ihn zum idealen Anwärter eines Präkatalysator-Komplexes für die homogene, metallorganische Katalyse.

4. Schlußfolgerung

Es gelingt, ausgehend von dem einfachen Epoxid Epichlorhydrin $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (**1**), in zwei Stufen zu achiralen (**5a-d**) und chiralen $[(\pm)\text{-}6\text{a-c}]$ Tripod-Liganden $\text{X}_2\text{POCH}(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{PR}'_2)$ mit stark differenzierten Donorgruppen zu gelangen.

Am Beispiel von **5c** wird gezeigt, daß Liganden dieses Typs als tripodale Liganden an Metalle koordinieren.

Aufgrund der hohen Reaktivität der Epoxide sollte die hier entwickelte Synthesestrategie über die aufgeführten Beispiele hinaus verwendbar sein. Die breite Variationsmöglichkeit der einföhrbaren Donorfunktionen – sowohl in ihrer elektronischen Natur als auch in ihrem sterischen Einfluß – sollte so eine gezielte Manipulation der Eigenschaften der Tripod-Metall-Komplexe ermöglichen. Dies erscheint gerade für die Untersuchung der Katalysechemie solcher Verbindungen besonders lohnend.

Die Autoren danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (SFB 247, Graduierten-Kolleg „Selektivität in der organischen und metallorganischen Synthese und Katalyse“), dem *Fonds der chemischen Industrie*, dem *Bundesministerium für Forschung und Technologie* und der *Stiftung Volkswagenwerk*. J. S. dankt dem *Fonds der chemischen Industrie* für die Gewährung eines Fonds-Stipendiums. Für die Durchführung der Elementaranalysen danken wir der Belegschaft des *Mikroanalytischen Labors des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg*.

5. Experimenteller Teil

5.1. *Allgemeines:* Sämtliche Arbeiten wurden unter getrocknetem Stickstoff in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Die verwendeten wasserfreien Lösungsmittel wurden frisch destilliert eingesetzt (THF, Diethylether, Benzol: Na-Metall; CH_2Cl_2 , Petrolether: CaH_2). Triethylamin wurde mit KOH getrocknet, destilliert und über Molekularsieb 3 Å aufbewahrt. Diethylamin, Phosphor(III)-chlorid und Chlordiphenylphosphan wurden vor der Verwendung frisch destilliert. Das käufliche *rac*- und (*R*)-(*-*)-Epichlorhydrin (**1**) wurden durch mehrmaliges Einfrieren, Evakuieren und Aufstauen entgast. Die käuflichen Reagenzen 2,2'-Biphenyldiol und KPF_6 wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Der Acetat-Puffer wurde durch Lösen von 136 g Natriumacetat · 3 H_2O und 57 ml Essigsäure in 250 ml entgastem Wasser hergestellt. Die entgaste Salzsäure wurde durch Überleiten von HCl -Gas über entgastes Wasser erzeugt. Für die Deprotonierungen wurde eine 2.5 M Butyllithium-Lösung in Hexan benutzt. Die Herstellung von Di- μ -chloro-bis(η^4 -1,5-cyclooctadien)dirhodium(I)^[19], 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan^[20], Dibenzophosphol^[21] und der Diarylphosphane^[22] erfolgte gemäß Literatur. – *NMR*: Bruker AC-200 (298 K) (^1H : 200 MHz; ^{13}C : 50 MHz). Interner Standard durch Lösungsmittel CDCl_3 ($\delta = 7.27$ für ^1H , 77.0 für ^{13}C) relativ zu TMS extern. ^{31}P : 81 MHz, Standard H_3PO_4 (85%) extern. Die ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden ^1H -entkoppelt aufgenommen. Alle Messungen erfolgten in CDCl_3 als Lösungsmittel. – *MS*: Finnigan MAT 8230 mit Datensystem SS 300, EI (70 eV), FAB (Matrix: 4-Nitrobenzylalkohol, Triethanolamin); die m/z -Werte beziehen sich auf das jeweils häufigste Isotop. – *Optische Rotation*: Polarimeter DIP-370 (Firma Jasco), 10-cm-Mikroküvette, Natrium-D-Line ($\lambda = 589$ nm). – *Schmelzpunkte*: Apparat MFB 595010 (Firma Gallenkamp), Werte nicht korrigiert. – *GC-MS*: HP 5890II (GC) gekoppelt mit HP 5981 (MS) (Firma Hewlett Packard), Kapillarsäule HP ultra 1: Crosslinked-Methyl-Silicone-Gum (25 m × 0.32 mm × 0.52 μm). Detektor: EI (70 eV). Temperaturprogramm: Injektor 270 °C; Start 70 °C (5 min); Rate 20 °C/min; Ende 270 °C; Trägergas Helium (30 ml/min). – *Elementaranalysen*: Mikroanalytisches Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg.

5.2. Vorstufen und Phosphane 2, 3, 4a-d

5.2.1. *2-Chlordibenzo[d,f]-1,3,2-dioxaphosphhepin*: Abänderung des Verfahrens nach Ref.^[23]. In einem Schlenkkolben mit Septum

werden 9.0 ml (14.0 g, 0.10 mol) Phosphor(III)-chlorid in 40 ml THF vorgelegt. Dazu spritzt man unter Eiskühlung 35.0 ml (25.3 g, 0.25 mol) Triethylamin. In einem zweiten Schlenkkolben mit Septum werden 18.3 g (0.10 mol) 2,2'-Biphenyldiol in ebenfalls 40 ml THF gelöst, und die Lösung wird durch eine Stahlkapillare mit leichtem Stickstoffüberdruck zum Inhalt des ersten Schlenkkolbens bei 0 °C getropft. Die entstehende Suspension wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und danach das entstandene Triethylammoniumchlorid durch Filtrieren über eine Umkehrfritte abgetrennt. Nach Einengen des Filtrates bei Raumtemp. im Ölumpenvakuum wird über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Das Produkt geht bei 2.1 mbar und 130 °C (Ref.^[23] 145 °C/1.3 mbar) über. Man erhält 10.0 g (40%) eines farblosen, sehr hydrolyseempfindlichen Öls, das bei Normaldruck innerhalb weniger min zu einem weißen Feststoff erstarrt (Ref.^[23]: farbloses Öl). Zur besseren Handhabung und zur Unterdrückung der Polymerisation wird von der Substanz eine 0.5 m Lösung in Benzol hergestellt, die im gefrorenem Zustand bei -20 °C aufbewahrt wird. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.73–7.21 (m). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 149.1 (s, C–O), 130.8 (s, C-Brücke), 130.0 (s, C-5), 129.3 (s, C-7), 126.1 (s, C-6), 122.0 (s, C-4). – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 177.7 (s, Ref.^[23]: 180.2 s). – MS (EI), m/z (%): 250 (78) [M⁺], 215 (100) [M⁺ – Cl], 168 (42) [C₁₂H₈O⁺]. – C₁₂H₈ClO₂P (250.6): ber. C 57.51, H 3.22, P 12.36; gef. C 57.53, H 3.54, P 12.25.

5.2.2. (±)-1-Chlor-3-(diphenylphosphanyl)-2-propanol [(±)-2]: In einem Schlenkkolben mit Septum wird eine Lösung von 1.564 ml (20.5 mmol, 1.85 g) racemischem Epichlorhydrin (**rac-1**) in 15 ml THF in einem 2-Propanol/Trockeneis-Bad auf -70 °C abgekühlt. In einem zweiten Schlenkkolben mit Septum werden 4.10 g (22.0 mmol) Diphenylphosphoran in 40 ml THF gelöst und nach Abkühlen der Lösung auf -70 °C durch Zuspritzen von 8.8 ml (22.0 mmol) Butyllithium-Lösung deprotoniert. Die so entstandene rote Diphenylphosphid-Lösung lässt man auf Raumtemp. erwärmen und tropft sie durch eine Stahlkapillare mit leichtem Stickstoffüberdruck innerhalb von ca. 30 min zum Inhalt des ersten Schlenkkolbens, der weiterhin auf -70 °C gekühlt wird. Die rote Farbe der Phosphid-Lösung verschwindet beim Eintropfen augenblicklich. Nach beendetem Zugabe bleibt ein schwacher Orangeton des überschüssigen Lithium-diphenylphosphids bestehen. Die Lösung wird noch 30 min bei -70 °C gerührt und danach durch Zugabe von 10 ml entgastem Wasser und 10 ml Acetatpuffer hydrolysiert. Man lässt auf Raumtemp. erwärmen, trennt die organische Phase ab und schüttelt die wässrige Phase dreimal mit 10 ml THF aus. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende, farblose Öl wird in THF aufgenommen, die Lösung auf silanisiertes Kieselgel aufgezogen und an Kieselgel blitzchromatographiert [Säule 4.5 × 20 cm, Eluent: Petrolether (40/60)/THF (80:20), R_f 0.29]. Man erhält das Produkt nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40 °C im Ölumpenvakuum, Ausb. 5.18–5.30 g (92–95%), farbloses Öl. – ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR: Tabellen 1–3. – MS: Tab. 4. – C₁₅H₁₆ClOP (278.7): ber. C 64.64, H 5.79, Cl 12.72, P 11.11; gef. C 64.44, H 5.88, Cl 12.95, P 11.12.

5.2.3. (R)-(+)-1-Chlor-3-(diphenylphosphanyl)-2-propanol [(R)-(+)-2]: Vgl. (±)-2 (Vorschrift 5.2.2). Man verwendet (R)-(-)-1. Spektroskopische Daten: vgl. (±)-2. – [α]_D²⁰ = +25.9 (±0.4) (c = 9.050, CH₂Cl₂).

5.2.4. (±)-2-[Diphenylphosphanyl]methyl]oxiran [(±)-3]: In einem Schlenkkolben mit Septum wird eine Lösung von 0.854 ml (10.9 mmol, 1.01 g) **rac-1** in 15 ml THF auf -70 °C abgekühlt. Dazu wird analog zur Vorschift 5.2.2. eine Diphenylphosphid-Lösung [2.03 g (10.9 mmol) Diphenylphosphoran, 4.4 ml (11.0 mmol)

Butyllithium-Lösung, 40 ml THF] mit einer Stahlkapillare bei -70 °C getropft. Nach Entfernen des Kühlbades wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die Lösung bereits nach 30 min vollständig entfärbt. Danach wird das Lösungsmittel bei Raumtemp. i. Vak. so weit als möglich entfernt. Das zurückbleibende, farblose Öl besteht gemäß NMR-Spektren nur aus Produkt und THF. Es zersetzt sich innerhalb weniger Stunden unter Bildung einer zähen, rotbraunen Masse. – ¹H-NMR (CDCl₃) (vgl. Abb. 1): δ = 7.65–7.32 (m, 10 H, aromat. H), 3.06 (m, 1 H, H_a), 2.70 [t, 1 H, ²J(H,H) = 4.6, ³J(H,H) = 4.6 Hz, H_b], 2.60 [dd, 1 H, ²J(H,H) = 13.7, ³J(H,H) = 4.9 Hz, H_a], 2.41 [dd, 1 H, ²J(H,H) = 4.6, ³J(H,H) = 2.6 Hz, H_E], 2.10 [dd, 1 H, ²J(H,H) = 13.7, ³J(H,H) = 7.2 Hz, H_b]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 133.0–128.2 (aromat. C), 49.7 [d, ²J(P,C) = 23 Hz, C-2], 47.7 [d, ³J(P,C) = 6 Hz, C-1], 31.8 [d, ¹J(P,C) = 15 Hz, CH₂P(Ph)₂]. – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -24.8 (s). – GC-MS (EI), m/z (%): t_R = 10.07 min: 242 (55) [M⁺], 199 (59) [(Ph)₂P=CH₂]⁺, 183 (85) [DBP⁺], 121 (100) [(Ph)P=CH]⁺].

5.2.5. 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)-2-propanol (**4a**): In einem Schlenkkolben mit Septum werden 0.94 ml (12.0 mmol, 1.11 g) **rac-1** in 15 ml THF vorgelegt. Die Diphenylphosphid-Lösung [Herstellung analog 5.2.2.: 4.65 g (25.0 mmol) Diphenylphosphoran, 10.0 ml (25.0 mmol) Butyllithium-Lösung, 30 ml THF] wird bei 0 °C zum Inhalt des Schlenkkolbens gespritzt. Die rote Farbe der Phosphid-Lösung verschwindet anfangs beim Eintropfen augenblicklich. Nach Zugabe der Hälfte der Phosphid-Lösung bleibt die Rotfärbung bestehen. Nach beendetem Zuspritzen wird das Eisbad entfernt und die Lösung noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Man hydrolysiert durch Zugabe von 10 ml entgastem Wasser und 10 ml Acetatpuffer bei Raumtemp. Die weitere Aufarbeitung erfolgt gemäß Vorschrift 5.2.2. [Säule 4.5 × 25 cm, Eluent: Petrolether (40/60)/Essigsäure-ethylester 66.7:33.3, R_f 0.33]. Man erhält das Produkt nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40 °C im Ölumpenvakuum, Ausb. 4.22–4.62 g (82–90%) farbloses Öl. – ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR: Tabellen 1–3. – MS: Tab. 4. – C₂₇H₂₆OP₂ (428.45): ber. C 75.69, H 6.12; gef. C 74.75, H 6.22.

5.2.6. (±)-1-[Bis(4-methylphenyl)phosphanyl]-3-(diphenylphosphanyl)-2-propanol [(±)-4b]

Methode A (zweistufig): In einem Schlenkkolben mit Septum wird eine Lösung von 1.09 g (3.9 mmol) (±)-2 in 15 ml THF vorgelegt und auf -70 °C abgekühlt. Durch Zuspritzen von 1.6 ml (4.0 mmol) 2.5 M Butyllithium-Lösung wird **2** deprotoniert. Dann wird eine Bis(4-methylphenyl)phosphid-Lösung [Herstellung analog Vorschrift 5.2.2.: 1.01 g (4.7 mmol) Bis(4-methylphenyl)phosphoran, 1.9 ml (4.8 mmol) Butyllithium-Lösung, 30 ml THF] mit einer Stahlkapillare bei -70 °C zugespritzt. Nach beendetem Zuspritzen wird das Kühlbad entfernt und die Lösung noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Man hydrolysiert durch Zugabe von 10 ml entgastem Wasser und 10 ml Acetatpuffer bei Raumtemp. Die weitere Aufarbeitung erfolgt gemäß Vorschrift 5.2.2. [Säule 4.5 × 40 cm, Eluent: Petrolether (40/60)/Essigsäure-ethylester 66.7:33.3, R_f 0.37]. Man erhält das Produkt nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40 °C im Ölumpenvakuum als farbloses Öl, Ausb. 0.98–1.37 g (55–77%).

Methode B (einstufig): In einem Schlenkkolben mit Septum wird eine Lösung von 0.880 ml (11.3 mmol, 1.04 g) **rac-1** in 15 ml THF auf -70 °C abgekühlt. Das Zutropfen der Diphenylphosphid-Lösung erfolgt gemäß Vorschrift 5.2.2. [2.10 g (11.3 mmol) Diphenylphosphoran, 4.5 ml (11.3 mmol) Butyllithium-Lösung, 30 ml THF]. Die Lösung wird noch 30 min bei -70 °C gerührt und danach das Kühlbad entfernt. Sobald sich der Inhalt auf Raumtemp. erwärmt hat, spritzt man die Lithium-bis(4-methylphenyl)phosphid-Lösung [Herstellung analog 5.2.2.: 2.49 g (11.6 mmol) Bis(4-methylphenyl)-

phosphan, 4.6 ml (11.6 mmol) Butyllithium-Lösung, 30 ml THF] rasch zu und läßt noch 1 h bei Raumtemp. röhren, wobei sich die Lösung langsam fast vollständig entfärbt. Die Aufarbeitung und Reinigung erfolgt analog zur Methode A. Das Produkt bleibt nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40°C im Ölumpenvakuum als farbloses Öl zurück, 3.35–5.00 g (65–97%). – ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR: Tabellen 1–3. – MS: Tab. 4. – $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{OP}_2$ (456.5): ber. C 76.30, H 6.62, P 13.57; gef. C 76.08, H 6.88, P 13.28.

5.2.7. (*R*)-(-)-1-[Bis(4-methylphenyl)phosphanyl]-3-(diphenylphosphanyl)-2-propanol [(*R*)-(-)-4b]: Vgl. (±)-4b (Vorschrift 5.2.6., Methode A oder B). Man verwendet (*R*)-(+)2 bzw. (*R*)-(−)-1. Spektroskopische Daten: vgl. (±)-4b. – $[\alpha]_D^{20} = -2.91 (\pm 0.04)$ ($c = 5.000$, CH_2Cl_2).

5.2.8. (±)-1-(Dibenzophosphol-5-yl)-3-(diphenylphosphanyl)-2-propanol [(±)-4c]

Methode A (zweistufig): Die Herstellung verläuft analog zu der von (±)-4b (Vorschrift 5.2.6., Methode A): 2.17 g (7.8 mmol) (±)-2 werden in 15 ml THF mit 3.1 ml (7.8 mmol) Butyllithium-Lösung deprotoniert. Die Dibenzophospholid-Lösung [1.64 g (8.9 mmol) Dibenzophosphol, 3.6 ml (9.0 mmol) Butyllithium-Lösung, 30 ml THF] wird zugetropft und die Lösung noch 1.5 h bei Raumtemp. gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt gemäß Vorschrift 5.2.2. [Säule 4.5 × 40 cm, Eluent: Petrolether (40/60)/Essigsäure-ethylester 66.7:33.3, R_f 0.35]. Man erhält das Produkt nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40°C im Ölumpenvakuum als farbloses Öl, Ausb. 2.49 g (75%).

Methode B (einstufig): Herstellung analog zu (±)-4b (Vorschrift 5.2.6., Methode B): 1.10 ml (14.0 mmol, 1.30 g) *rac*-1 in 15 ml THF; Diphenylphosphid-Lösung: 2.60 g (14.0 mmol) Diphenylphosphan, 5.6 ml (14.0 mmol) Butyllithium-Lösung, 30 ml THF; Dibenzophospholid-Lösung: 2.60 g (14.1 mmol) Dibenzophosphol, 5.7 ml (14.2 mmol) Butyllithium-Lösung, 30 ml THF. Nach der Zugabe der Lithium-dibenzophospholid-Lösung läßt man noch 1.5 h bei Raumtemp. röhren. Die Aufarbeitung und Reinigung geschieht analog zur Methode A. Das Produkt bleibt nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40°C im Ölumpenvakuum als farbloses Öl zurück, Ausb. 4.91 g (82%). – ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR: Tabellen 1–3. – MS: Tab. 4. – $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{OP}_2$ (426.4): ber. C 76.05, H 5.67; gef. C 74.94, H 5.75.

5.2.9. (*R*)-(+)1-(Dibenzophosphol-5-yl)-3-(diphenylphosphanyl)-2-propanol [(*R*)-(+)4c]: Vgl. (±)-4c (Vorschrift 5.2.8., Methode A oder B). Man verwendet (*R*)-(+)2 bzw. (*R*)-(−)-1. Spektroskopische Daten: vgl. (±)-4c. – $[\alpha]_D^{20} = +31.0 (\pm 0.1)$ ($c = 3.300$, CH_2Cl_2).

5.2.10. (±)-1-(Diethylamino)-3-(diphenylphosphanyl)-2-propanol [(±)-4d]: In einem Schlenkkolben mit Septum wird eine Lösung von 1.01 ml (25.8 mmol, 2.39 g) *rac*-1 in 15 ml THF in einem 2-Propanol/Trockeneis-Bad auf –70°C abgekühlt. Nun wird analog zur Vorschrift 5.2.2. eine Diphenylphosphid-Lösung [4.81 g (25.8 mmol) Diphenylphosphan, 10.3 ml (25.8 mmol) Butyllithium-Lösung, 30 ml THF] mit einer Stahlkapillare bei –70°C zugetropft. Man entfernt das Kühlbad unter dem Schlenkkolben und läßt noch 30 min bei Raumtemp. röhren, wobei sich die Lösung langsam entfärbt. Danach wird das Lösungsmittel bei Raumtemp. im Ölumpenvakuum vollständig entfernt. Zu dem zurückbleibenden, farblosen Öl gibt man 6.00 ml (58.0 mmol) Diethylamin, 20 ml entgastes Ethanol, 15 ml entgastes Wasser und läßt die Lösung 16 h bei Raumtemp. röhren. Danach werden das überschüssige Diethylamin und das Ethanol i.Vak. entfernt. Die zurückbleibende Emulsion wird nach Zugabe von 10 ml entgastem Wasser mit entgaster Salzsäure auf $\text{pH} < 2$ gebracht und viermal mit 15 ml entgastem Di-

ethylether ausgeschüttelt. Die Etherauszüge werden verworfen. Die wäßrige Phase wird mit entgaster Kalilauge alkalisch gemacht ($\text{pH} \approx 10$) und dreimal mit 15 ml entgastem Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt. Das erhaltene, farblose Öl wird in THF aufgenommen, unter Zugabe von 1 ml Triethylamin auf silanisiertes Kieselgel aufgezogen und an Kieselgel blitzchromatographiert [Säule 4.5 × 15 cm, Eluent: Petrolether (40/60)/THF/Triethylamin 79:20:1, R_f 0.19]. Das Produkt bleibt nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40°C im Ölumpenvakuum als farbloses Öl zurück, Ausb. 3.79 g (47%). – ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR: Tabellen 1–3. – MS: Tab. 4. – $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{NOP}$ (315.4): ber. C 72.36, H 8.31, N 4.44, P 9.82; gef. C 72.39, H 8.45, N 4.23, P 9.37.

5.2.11. (*S*)-(+)1-(Diethylamino)-3-(diphenylphosphanyl)-2-propanol [(*S*)-(+)4d]: Vgl. (±)-4d (Vorschrift 5.2.10). Man verwendet (*R*)-(−)-1. Spektroskopische Daten: vgl. (±)-4d. – $[\alpha]_D^{20} = +52.2 (\pm 0.5)$ ($c = 5.000$, CH_2Cl_2).

5.3. Tripod-Liganden

5.3.1. 2-[2-(Diphenylphosphanyl)-1-[(diphenylphosphanyl)methyl]ethoxy]-1,3,2-dioxaphospholan (5a): In einem Schlenkkolben mit Septum werden 0.99 g (7.8 mmol) 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan in 10 ml THF vorgelegt. In einem zweiten Schlenkkolben mit Septum werden 3.36 g (7.8 mmol) 4a und 1.10 ml (7.9 mmol, 0.80 g) Triethylamin in 40 ml THF gelöst. Diese Lösung wird durch eine Stahlkapillare mit leichtem Stickstoffüberdruck zum Inhalt des ersten Schlenkkolbens bei 0°C getropft. Die entstehende Suspension wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und danach das entstandene Triethylammoniumchlorid durch Filtrieren über eine Umkehrfritte abgetrennt. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemp. im Ölumpenvakuum vollständig entfernt. Bei Zugabe von 30 ml Diethylether zu dem zurückbleibenden Öl flockt das Produkt als weißer Feststoff aus und kann so von den gelösten Verunreinigungen abgetrennt werden. Das Produkt wird aus Dichlormethan/Diethylether umkristallisiert. Man erhält das Produkt (2.80 g, 69%) in Form farbloser Kristalle, Schmp. 105°C. – ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR: Tabellen 5–7. – MS: Tab. 8. – $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{P}_3$ (518.5): ber. C 67.18, H 5.64; gef. C 66.38, H 5.85.

5.3.2. 2-[2-(Diphenylphosphanyl)-1-[(diphenylphosphanyl)methyl]ethoxy]-dibenzo[d,f]-1,3,2-dioxaphosphepin (5b): Reaktion analog 5a (Vorschrift 5.3.1.): 7.6 ml (3.8 mmol) 2-Chlordibenzo[d,f]-1,3,2-dioxaphosphepin-Lösung (Herstellung: Vorschrift 5.2.1.) in 20 ml THF; 1.63 g (3.8 mmol) 4a und 0.6 ml (4.3 mmol, 0.44 g) Triethylamin in 30 ml THF. Die entstehende Suspension wird 30 min bei Raumtemp. gerührt und danach das entstandene Triethylammoniumchlorid durch Filtrieren über eine Umkehrfritte abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das zurückbleibende, farblose Öl in THF aufgenommen, die Lösung auf silanisiertes Kieselgel aufgezogen und an Kieselgel blitzchromatographiert [Säule 4.5 × 30 cm, Eluent: Petrolether (40/60)/THF 80:20, R_f 0.40]. Das Produkt bleibt nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40°C im Ölumpenvakuum als 1.00 g (47%) eines farblosen Öls zurück. – ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR: Tabellen 5–7. – MS: Tab. 8. – $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{P}_3$ (642.6): ber. C 72.89, H 5.18; gef. C 78.94, H 5.25.

5.3.3. 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)-2-(diphenylphosphanyloxy)-propan (5c): Reaktion analog 5b (Vorschrift 5.3.2.): 0.48 ml (2.8 mmol, 0.58 g) Chlordiphenylphosphan in 25 ml THF; 1.13 g (2.6 mmol) 4a und 0.36 ml (2.6 mmol, 0.26 g) Triethylamin in 25 ml THF. Reinigung: Blitzchromatographie [Säule 4.5 × 20 cm, Eluent: Petrolether (40/60)/THF 80:20, R_f 0.31]. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 0°C wird das zurückbleibende Öl mehrmals in

Diethylether aufgenommen und die Lösung wieder eingeengt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 0°C im Ölpumpenvakuum bleiben 0.56 g (35%) eines farblosen Öls zurück, das noch geringe Mengen Ether (NMR, Elementaranalyse) enthält. – ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR: Tabellen 5–7. – MS: Tab. 8. – $\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{OP}_3$ (612.6): ber. C 76.46, H 5.76; gef. C 75.84, H 6.01.

5.3.4. *2-(Dichlorphosphanyloxy)-1,3-bis(diphenylphosphanyl)propan (5d):* In einem Schlenkkolben mit Septum werden 0.73 ml (8.4 mmol, 1.15 g) Phosphor(III)-chlorid in 25 ml THF vorgelegt und 1.4 ml (10.0 mmol, 1.01 g) Triethylamin zugegeben. In einem zweiten Schlenkkolben mit Septum werden 1.78 g (4.2 mmol) **4a** und 1.4 ml (10.0 mmol, 1.01 g) Triethylamin in 25 ml THF gelöst, und die Lösung wird durch eine Stahlkapillare mit leichtem Stickstoffüberdruck zum Inhalt des ersten Schlenkkolbens bei 0°C getropft. Die entstehende Suspension wird 30 min bei Raumtemp. gerührt und danach das Lösungsmittel vollständig i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 40 ml THF aufgenommen und das Triethylammoniumchlorid durch Filtrieren über eine mit Kieselgur bedeckte Umkehrfritte abgetrennt. Das Produkt (enthält geringe Mengen an Verunreinigungen) bleibt nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40°C im Ölpumpenvakuum als farbloses, sehr hydrolyseempfindliches Öl (THF-Solvat) zurück, Ausb. 2.00 g (80%). – ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR: Tabellen 5–7. – MS: Tab. 8.

5.3.5. (\pm) -2-{2-[Bis(4-methylphenyl)phosphanyl]-1-[diphenylphosphanyl]methyl}ethoxy}dibenzo[d,f]-1,3,2-dioxaphosphhepin [(\pm) -**6a**]: Reaktion analog **5b** (Vorschrift 5.3.2.): 3.7 ml (1.9 mmol) 2-Chlordibenzo[d,f]-1,3,2-dioxaphosphhepin-Lösung in 20 ml THF; 0.824 g (1.8 mmol) (\pm) -**4b** und 0.263 ml (1.9 mmol, 0.192 g) Triethylamin in 30 ml THF. Reinigung: Blitzchromatographie [Säule 3 \times 10 cm, Eluent: Petrolether (40/60)/THF 92.3:7.7, R_f 0.19]. Das Produkt bleibt nach Entfernen des Lösungsmittels bei 0°C im Ölpumpenvakuum als weißer, zerfließlicher Feststoff zurück, Ausb. 0.712–0.805 g (59–67%). – ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR: Tabellen 5–7. – MS: Tab. 8. – $\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{O}_3\text{P}_3$ (670.7): ber. C 73.43, H 5.56; gef. C 73.14, H 5.62.

5.3.6. (R) -2-{2-[Bis(4-methylphenyl)phosphanyl]-1-[diphenylphosphanyl]methyl}ethoxy}dibenzo[d,f]-1,3,2-dioxaphosphhepin [(R) - $(+)$ -**6a**]: Vgl. (\pm) -**6a** (Vorschrift 5.3.5.). Man verwendet (R) - $(+)$ -**4b**. Spektroskopische Daten: vgl. (\pm) -**6a**. – $[\alpha]_D^{20} = +3.8 (\pm 0.2)$ ($c = 0.500, \text{CH}_2\text{Cl}_2$).

5.3.7. (\pm) -2-{2-(Dibenzophosphol-5-yl)-1-[diphenylphosphanyl]methyl}ethoxy}dibenzo[d,f]-1,3,2-dioxaphosphhepin [(\pm) -**6b**]: Reaktion analog **5b** (Vorschrift 5.3.2.): 6.0 ml (3.0 mmol) 2-Chlordibenzo[d,f]-1,3,2-dioxaphosphhepin-Lösung in 15 ml THF; 1.060 g (2.5 mmol) (\pm) -**4c** und 0.500 ml (3.6 mmol, 0.363 g) Triethylamin in 30 ml THF. Reinigung: Blitzchromatographie [Säule 3 \times 16 cm, Eluent: Petrolether (40/60)/THF 88.9:11.1, R_f 0.19]. Das Produkt bleibt nach Entfernen des Lösungsmittels bei 0°C im Ölpumpenvakuum als weißer, zerfließender Feststoff zurück, Ausb. 0.928 g (58%). – ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR: Tabellen 5–7. – MS: Tab. 8. – $\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P}_3$ (640.6): ber. C 73.12, H 4.88; gef. C 73.22, H 5.17.

5.3.8. (R) - $(-)$ -2-{2-(Dibenzophosphol-5-yl)-1-[diphenylphosphanyl]methyl}ethoxy}dibenzo[d,f]-1,3,2-dioxaphosphhepin [(R) - $(-)$ -**6b**]: Vgl. (\pm) -**6b** (Vorschrift 5.3.7.). Man verwendet (R) - $(-)$ -**4c**. Spektroskopische Daten: vgl. (\pm) -**6b**. – $[\alpha]_D^{20} = -16.7 (\pm 0.1)$ ($c = 1.650, \text{CH}_2\text{Cl}_2$).

5.3.9. (\pm) -2-{2-(Diethylamino)-1-[diphenylphosphanyl]methyl}ethoxy}dibenzo[d,f]-1,3,2-dioxaphosphhepin [(\pm) -**6c**]: In einem Schlenkkolben mit Septum werden 11.6 ml (5.8 mmol) 2-Chlordibenzo[d,f]-1,3,2-dioxaphosphhepin-Lösung in 15 ml THF vorgelegt. In einem zweiten Schlenkkolben mit Septum werden 1.66 g (5.3

mmol) (\pm) -**4d** in 30 ml THF gelöst und unter Eiskühlung durch Zugabe von 2.2 ml (5.5 mmol) Butyllithium-Lösung deprotoniert. Die erhaltene Lösung wird durch eine Stahlkapillare mit leichtem Stickstoffüberdruck zum Inhalt des ersten Schlenkkolbens bei 0°C getropft. Die entstandene Suspension wird 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der zurückbleibende Feststoff in Diethylether aufgenommen und das entstandene Lithiumchlorid durch Filtrieren über eine Umkehrfritte abgetrennt. Das Rohprodukt (enthält geringe Mengen phosphorhaltiger Verunreinigungen) bleibt nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40°C im Ölpumpenvakuum als farbloses Öl zurück, Ausb. 2.70 g (96%). Da es sich auf Kieselgel vollständig zersetzt, wird es nicht weiter gereinigt. – ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR: Tabellen 5–7. – MS: Tab. 8.

5.3.10. *(S)*- (\pm) -2-{2-(Diethylamino)-1-[diphenylphosphanyl]methyl}ethoxy}dibenzo[d,f]-1,3,2-dioxaphosphhepin [(S) -**6c**]: Vgl. (\pm) -**6c** (Vorschrift 5.3.9.). Man verwendet (S) - $(+)$ -**4d**. Spektroskopische Daten: vgl. (\pm) -**6c**.

5.4. Tripod-Komplexe

5.4.1. *[**5c**](η^4 -1,5-Cyclooctadien)rhodium(I)-hexafluorophosphat (**7**):* In einem Schlenkkolben mit Septum wird eine Lösung von 224 mg (0.45 mmol) Di- μ -chloro-bis(η^4 -1,5-cyclooctadien)-dirhodium(I) in 5 ml Dichlormethan vorgelegt. In einem zweiten Schlenkkolben löst man 167 mg (0.91 mmol) Kaliumhexafluorophosphat unter Zugabe eines Tropfens entgastem Wassers in 5 ml entgastem Aceton. Diese Lösung wird zur Rhodiumsalz-Lösung gespritzt. Es wird 5 min gerührt, wobei unter Verblassen der Lösung ein farbloser Kaliumchlorid-Niederschlag ausfällt. Hierzu gibt man die in ebenfalls 5 ml Dichlormethan gelösten 556 mg (0.91 mmol) **5c** und lässt 20 min röhren, wobei sich die Farbe der Lösung von gelb nach rotorange verfärbt. Man entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum, nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf, trocknet mit Natriumsulfat und filtriert durch eine Umkehrfritte das Trockenmittel und das Kaliumchlorid ab. Das Filtrat wird danach auf ein Volumen von \approx 5 ml eingeengt. Man fällt das Produkt durch Zugabe von 20 ml Diethylether als orangefarbenes, mikrokristallines Pulver aus, Ausb. 784 mg (90%), Schmp. 187°C (Zers.). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.34$ –7.00 (m, 30 H, aromat. H), 6.01 [m, 1 H, $^3J(\text{P},\text{H}) = 23.6$ Hz, $\text{HC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)_2(\text{OP}(\text{Ph})_2)$], 4.18 [s, 4 H, CH (COD)], 3.16 [m, 2 H, $\text{HC}(\text{CH}_2\text{H}_2\text{P}(\text{Ph})_2)_2(\text{OP}(\text{Ph})_2)$], 2.92 [m, 2 H, $\text{HC}(\text{CH}_2\text{H}_2\text{P}(\text{Ph})_2)_2(\text{OP}(\text{Ph})_2)$], 2.87–2.78 [m, 4 H, H_{endo} (CH_2 (COD))], 2.52–2.43 [m, 4 H, H_{exo} (CH_2 (COD))]. – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 132.7$ –151.7 (m, aromat. C), 84.2 [m, CH (COD)], 74.1 [s, $\text{HC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)_2(\text{OP}(\text{Ph})_2)$], 33.1 [m, CH_2 (COD)], 29.0 [m, $\text{HC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)_2(\text{OP}(\text{Ph})_2)$]. – ^{31}P -NMR (CDCl_3): 102.1 [dt, 1 P, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 115$, $^2J(\text{P},\text{P}) = 35$ Hz, $\text{OP}(\text{Ph})_2$], –3.5 [dd, 2 P, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 103$, $^2J(\text{P},\text{P}) = 35$ Hz, $\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2$], –146.0 [sept, 1 P, PF_6], $^1J(\text{P},\text{F}) = 712$ Hz]. – MS (FAB, 4-Nitrobenzylalkohol), m/z (%): 823 (82) [$\{(\text{5c})\text{Rh}(\text{COD})\}^+$], 715 (100) [$\{(\text{5c})\text{Rh}\}^+$]. – $\text{C}_{47}\text{H}_{47}\text{F}_6\text{OP}_4\text{Rh}$ (968.7): ber. C 58.28, H 4.89, P 12.79; gef. C 58.66, H 4.98, P 11.96.

5.5. Röntgenstrukturanalyse von **5a**: Messung auf Siemens (Nicolet Syntex) R3m/V-Diffraktometer, Mo- K_{α} , Graphit-Monochromator; Lösung und Verfeinerung mit einer Kombination der Programme SHELXS-86 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1986) und SHELX93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993). Triklin, $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{P}_3$, Molmasse 518.43; Raumgruppe $\bar{P}1$ (Nr. 2); $a = 994.6(3)$, $b = 1231.7(4)$, $c = 1281.1(4)$ pm, $\alpha = 115.37(2)$, $\beta = 107.36(2)$, $\gamma = 95.84(2)$ °, $V = 1305 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.320$ g/cm 3 , Kristalldimension: $0.20 \times 0.30 \times 0.30$ mm, $T = 200$ K, 25 Reflexe zur Zellparameterverfeinerung, Meßbereich: $3.8^\circ \leq 2\Theta \leq 47.1^\circ$, Meßverfahren: ω -Scan, $\Delta\omega = 0.60^\circ$, Scan-Ge-

schwindigkeit: $6^\circ/\text{min} \leq d\omega/dt \leq 29.3^\circ/\text{min}$, gemessene Reflexe: 4081, unabhängige Reflexe 3828, beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma$) 3181, 323 verfeinerte Parameter, Maximale Restelektronendichthe: $0.43 \cdot 10^{-6} \text{ e}/\text{pm}^3$, Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktoren, exp. Absorptionskorrektur (ψ -scan, $\Delta\psi = 10^\circ$), Übereinstimmungsfaktoren: $R_1 = 0.043$ $R_2 = 0.126$ (F^2 -Verfeinerung). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404699 angefordert werden.

* Herrn Prof. Dr. Kurt Dehnicke zum 65. Geburtstag gewidmet.

- [1] L. Sacconi, F. Mani in *Transition Metal Chemistry*, Bd. 8 (Eds.: G. A. Melson, B. N. Figgis), Marcel Dekker, New York, 1982, S. 179; M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 330; P. Barbaro, C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3181; A. Barth, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 929; S. Vogel, A. Barth, G. Huttner, T. Klein, L. Zsolnai, R. Kremer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 303.
- [2] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, Y. Fujiwara, T. Jintoku, H. Taniguchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 299; C. Bianchini, A. Meli, F. Laschi, J. A. Ramirez, P. Zanello, A. Vacca, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4429; C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Frediani, J. A. Ramirez, *Organometallics* **1990**, *9*, 226; C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, A. Albinati, *ibid.* **1990**, *9*, 2283; J. Ott, G. M. Ramos Tombo, B. Schmid, L. M. Venanzi, G. Wang, T. R. Ward, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6151; J. Ott, B. Schmid, L. M. Venanzi, G. Wang, T. R. Ward, G. M. Ramos Tombo, *New J. Chem.* **1990**, *40*, 495; V. Sernau, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, O. Walter, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, C23.
- [3] M. J. Burk, R. L. Harlow, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1467; M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 569.
- [4] H. Heidel, G. Huttner, *Z. Naturforsch., Teil B* **1993**, *48*, 1681; H. Heidel, G. Huttner, R. Vogel, G. Helmchen, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 271; T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, *ibid.* **1994**, *127*, 1837.
- [5] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5976; M. G. Finn, K. B. Sharpless in *Asymmetric Synthesis*, Bd. 5, *Chiral Catalysis* (Ed.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, 1985, S. 247.
- [6] H. Brunner, A. Sicheneder, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 730; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 718.
- [7] P. K. Wong (Shell Internationale Research Mattschappij B. V.), EP 404228, **1990** [*Chem. Abstr.* **1991**, *114*, P208037x]; J. A. Van Doorn, H. Van der Heyden, H. A. Stil (Shell Internationale Research Mattschappij B. V.), EP 585493, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, *121*, P135001p]; J. A. Van Doorn, H. Van der Heyden, A. G. Orpen, *Organometallics* **1994**, *13*, 4271.
- [8] O. Eisleb (I. G. Farbenindustrie AG), DRP 473219, **1926** [*Chem. Abstr.* **1927**, *22*, P2171]; F. Möller in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl., 1957, Bd. 11/1, S. 323.
- [9] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., John Wiley, New York, 1985, S. 268; B. Capon, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1964**, *18*, 45.
- [10] G. Spielberger in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl., 1957, Bd. 11/1, S. 24.
- [11] F. Möller in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl., 1957, Bd. 11/1, S. 311.
- [12] K. Sasse in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl., 1964, Bd. 12/2, S. 45.
- [13] S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Bd. 3, *³¹P-NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1993.
- [14] B. C. Janssen, A. Asam, G. Huttner, V. Sernau, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 501.
- [15] K. R. Dixon in *Multinuclear NMR* (Ed.: J. Mason), Plenum, New York, 1987, S. 369.
- [16] C. A. McAuliffe in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 2 (Eds.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987, S. 989.
- [17] C. Hatat, N. Kokel, A. Mortreux, F. Petit, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4139; K. Yoshikawa, N. Yamamoto, M. Murata, K. Awano, T. Morimoto, K. Achiwa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 13.
- [18] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, *³¹P* and *¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, NMR Basic Principles and Progress*, Bd. 16 (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer-Verlag, Berlin, 1979, S. 47.
- [19] G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 88.
- [20] H. J. Lucas, P. W. Mitchell jr., S. C. Scully, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5491.
- [21] J. Cornforth, R. H. Cornforth, R. T. Grey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1982**, 2289; E. H. Braye, I. Chaplier, R. Saussez, *Tetrahedron* **1971**, *21*, 5523.
- [22] K. Issleib, A. Tzschach, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1118; K. Issleib, H. O. Fröhlich, *Z. Naturforsch., Teil B* **1959**, *14*, 349.
- [23] G. J. H. Buisman, P. C. J. Kramer, P. W.-N. M. van Leeuwen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 1625.

[96015]