

2. Ligand-Synthesen

"*Ligand-Design*" und "*Ligand-Tuning*" sind zwei Schlagworte moderner chemischer Forschung.^[102, 103] Darunter kann man die Erzielung besonderer (neuartiger) katalytischer Wirkungen durch spezielle, neue Ligandensysteme beziehungsweise die Optimierung von Katalysatoren durch maßgeschneidertes Anpassen der Ligandenumgebung an die entsprechenden Bedürfnisse verstehen. Stellvertretend für ein neues Beispiel soll in diesem Zusammenhang (und mit Bezug auf Kap. 1) auf den Vaska-analogen Komplex *trans*-[IrCl(CO)(PR₃)₂] verwiesen werden, der durch die Wahl fluorhaltiger Phosphane (PR₃ = P[CH₂CH₂{CF₂}₅CF₃]₃) Reaktivitätsänderungen und Auswirkungen in der Katalyse gegenüber den nicht-fluorierten Derivaten (PR₃ = PPh₃ bzw. P[CH₂]₇CH₃]₃) zeigt.^[104] Insofern ist die Darstellung neuer Liganden ein lukratives Unterfangen, da sie das Potential zu außergewöhnlicher Reaktivität in sich bergen können.

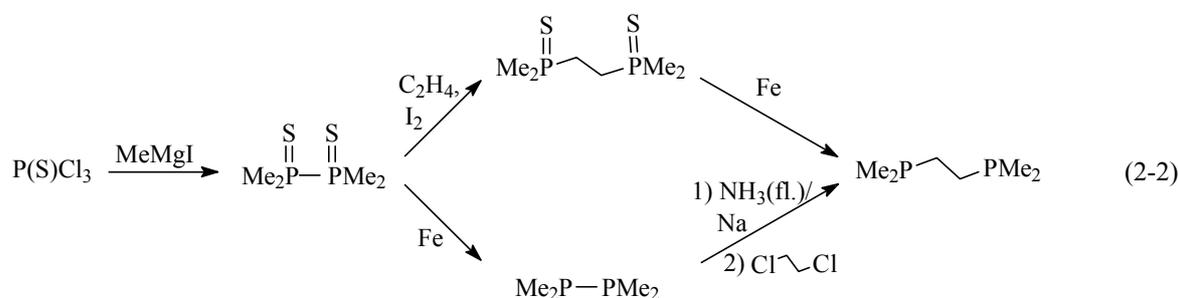
Vorrangiges Ziel für eigene Arbeiten war die Darstellung eines Chelatphosphans, das hinsichtlich der sterischen und elektronischen Gegebenheiten der Donoratome möglichst denen des Triisopropylphosphans, PⁱPr₃, angeglichen ist. Denn gerade die hohe Basizität des Donoratoms in einem peralkylierten Phosphan^[91, 92] (und damit der resultierenden Metallkomplexe) sowie der sterische Anspruch eines Phosphanliganden wie beispielsweise des Triisopropylphosphans^[105] zeichnen unter anderem verantwortlich für eine facettenreiche Organometallchemie im eigenen Arbeitskreis^[106] und bei den bereits im Kapitel 1 genannten Aktivierungen von C–H-Bindungen. Aus diesen Gründen soll zunächst auf die Synthese von 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan eingegangen werden.

2.1. Untersuchungen zur Synthese von 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan (*dippe*, **2**) und seine Labordarstellung

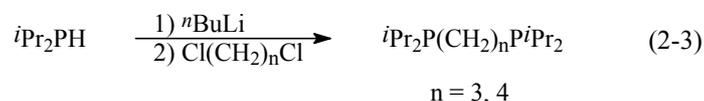
In der Literatur werden verschiedene Wege zur Darstellung von 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan (= *dippe*, ${}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2$) beschrieben. So werden aus 1,2-Bis(dichlorphosphino)ethan in einer Grignard-Reaktion gemäß Gleichung 2-1 Chelatphosphane des Typs $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{Cy, Et, Me,}^{[107]} {}^i\text{Pr}^{[108]}$) synthetisiert. Nachteilig bei dieser Darstellungsrouten sind die hohen Kosten für $\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCl}_2$ beziehungsweise dessen aufwendige und unbefriedigende Synthese aus einer korrosiven Mischung von Phosphortrichlorid mit weißem Phosphor unter Ethen-Druck.^[107]



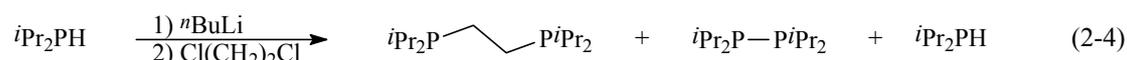
Eine andere Methode beschreiben S. A. Butler und J. Chatt^[109] sowie G. W. Parshall^[110], die in einer ebenfalls aufwendigen und mehrstufigen Synthese das zu *dippe* analoge 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan ausgehend von P(S)Cl_3 über $\text{Me}_2\text{P(S)-P(S)Me}_2$ synthetisieren (siehe Gl. 2-2).



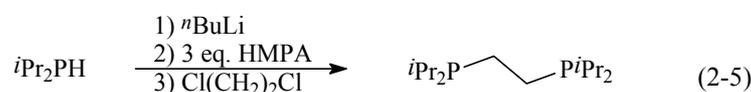
Ein praktikabler Darstellungsweg für *dippe* eröffnet sich aus den Synthesen der höheren Homologen 1,3-Bis(diisopropylphosphino)propan [*dipp*, ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}^i\text{Pr}_2$] und 1,4-Bis(diisopropylphosphino)butan [*dipp*, ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{P}^i\text{Pr}_2$]. Diese werden aus Diisopropylphosphan durch Umsetzung mit ${}^n\text{BuLi}$ und dem entsprechenden α,ω -Dichloralkan gemäß Gleichung 2-3 in guten Ausbeuten hergestellt.^[111]



Berichte aus der Arbeitsgruppe um D. Milstein bestätigen die Anwendbarkeit dieser Synthesestrategie auf dippe.^[112] Eigene Untersuchungen führen bei der Reaktion von $i\text{Pr}_2\text{PH}$ mit $n\text{BuLi}$ und nachfolgender Umsetzung mit $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (Gl. 2-4) nur in schlechten bis mäßigen Ausbeuten zu dippe. Als überwiegendes Nebenprodukt - neben zurückgebildetem Eduktphosphan - wird unter verschiedenen Reaktionsbedingungen stets $i\text{Pr}_2\text{P}-\text{P}i\text{Pr}_2$ ^[113] gebildet, welches destillativ nur schwer von dippe abgetrennt werden kann.

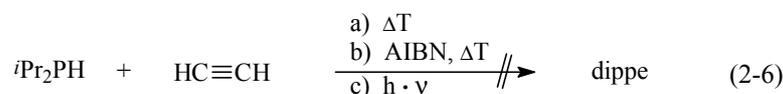


Das *in situ* erzeugte Lithiumphosphid fungiert also sowohl als Nucleophil (wobei das gewünschte Produkt gebildet wird) als auch als Base unter Rückbildung von $i\text{Pr}_2\text{PH}$ und Erzeugung von $i\text{Pr}_2\text{P}-\text{P}i\text{Pr}_2$. Letzteres kann durch einen Metall-Halogen-Austausch erklärt werden, was unter anderem aus frühen, ähnlichen Untersuchungen von K. Issleib bekannt ist.^[114] Um die Nucleophilie des Phosphids zu erhöhen und damit eine höhere Reaktionsselektivität zu dippe zu erreichen, wurden Komplexierungsagentien für die Lithium-Ionen zugesetzt. Die Verwendung von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA)^[115] oder 1,2-Dimethoxyethan (Glyme, DME)^[116] führen jedoch zu keiner wesentlichen Verbesserung der Ausbeute an dippe. Deshalb wurde schließlich das stärker Lewis-basische Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA)^[115, 117] verwendet. Versetzt man eine gelbe Lösung des frisch bereiteten Lithiumphosphids mit drei Äquivalenten HMPA, so bildet sich eine tiefrote Lösung, die in der Kälte mit Dichlorethan zur Reaktion gebracht wird. Nach Aufarbeitung und fraktionierender Destillation erhält man dippe in Ausbeuten um 40 % (Gl. 2-5).

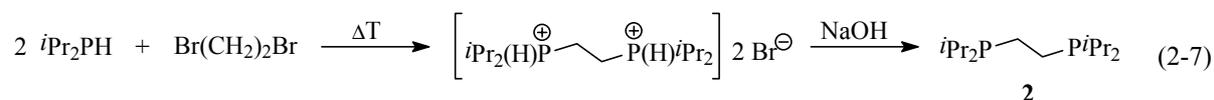


Die weiterhin unbefriedigenden Ausbeuten sowie die Verwendung von HMPA, von dem eine hohe Gesundheitsgefährdung ausgeht,^[117, 118] waren Anlaß, andere Synthesemethoden zu versuchen. Experimente, über eine zweifache Hydrophosphinierung^[119] von Ethin zum Ziel zu gelangen, schlugen fehl. In den Versuchen, die thermisch, in Gegenwart eines

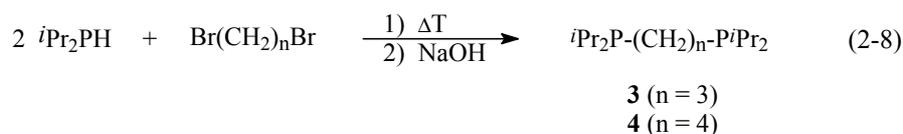
Radikalstarters (AIBN = 2,2'-Azobisisobuttersäurenitril) oder unter Bestrahlung durchgeführt wurden, konnten jeweils nur die Edukte spektroskopisch nachgewiesen werden (Gl. 2-6).



Eine aussichtsreiche Darstellung der dippe-analogen Bisphosphane $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Cy}, \text{Ph}$) wird von K. Issleib und Mitarbeitern beschrieben.^[120] In Anlehnung an diese Vorschrift wird Diisopropylphosphan mit 1,2-Dibromethan unter Rückfluß erhitzt, wobei Quarternisierung erfolgt. Aus dem festen Rückstand wird durch alkalische Hydrolyse das Phosphan freigesetzt und nach Extraktion und Destillation als reines Produkt erhalten (Gl. 2-7). Die Ausbeuten liegen um 65 % und lassen sich auf über 80 % steigern, wenn die Reaktion bei höheren Temperaturen und mit einem Überschuß $i\text{Pr}_2\text{PH}$ durchgeführt wird.⁶⁾ Dazu erhitzt man eine Mischung $i\text{Pr}_2\text{PH}$ und $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ im Verhältnis von 2.1 : 1 (oder größer) zweckmäßig in einem Glasmitteldruckgefäß für 15 Stunden autogen auf 150 °C.



Mit dieser einfachen Darstellungsmethode, die sich in Anlehnung an analoge Phosphan-synthesen [wie z. B. $i\text{Bu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}i\text{Bu}_2$, $n = 8, 9, 10, 12$]^[121] auch in 2-Hexanon (= Butylmethylketon) als Lösungsmittel ausführen läßt, kann dippe (**2**) bequem in Mengen über 50 Gramm hergestellt werden. Experimente mit 1,3-Dibrompropan beziehungsweise 1,4-Dibrombutan liefern entsprechend dippp (**3**) beziehungsweise dippb (**4**) und demonstrieren die Anwendbarkeit der Reaktion auch auf die höheren Homologen (siehe Gl. 2-8). Allerdings nimmt mit größerer Kohlenstoffkettenlänge zwischen den Phosphoratomen die Ausbeute ab.

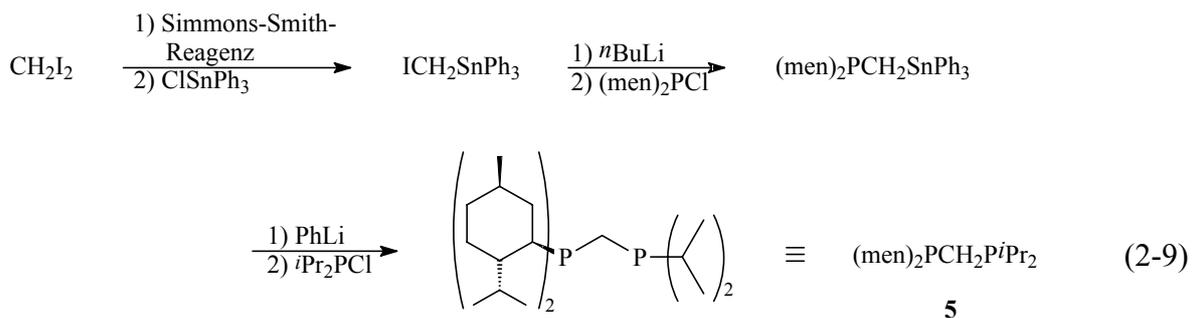


⁶⁾ Durch die abschließende destillative Aufarbeitung wird überschüssiges $i\text{Pr}_2\text{PH}$ wieder zurückerhalten.

2.2. Darstellung von Di[(*R*)-menthyl]phosphino(diisopropylphosphino)methan (men)₂PCH₂P^{*i*}Pr₂ (**5**): erstes unsymmetrisches Bisphosphinomethan mit "kritischen" Resten

Vor kurzem wurde - basierend auf Ergebnissen von T. Kauffmann zur Darstellung von Bis(diphenylarsino)methan Ph₂AsCH₂AsPh₂^[122] - von J. Wolf im eigenen Arbeitskreis ein Verfahren zur Herstellung von (men)₂PCH₂P(men)₂ [men = (*R*)-Menthyl] entwickelt.^[123] Die Besonderheit dabei ist, daß die als verbrückende Gruppe zwischen den beiden P-Atomen dienende CH₂-Einheit nacheinander und in separaten Reaktionsschritten mit den (men)₂P-Fragmenten verknüpft wird. Es zeichnete sich daher ab, die Synthesestrategie auch zum Aufbau *unsymmetrischer* Chelatliganden vom allgemeinen Typ R₂P-CH₂-PR'₂ zu nutzen. Vor diesem Hintergrund sollte im Rahmen der eigenen Ligandsynthesen exemplarisch die Verbindung (men)₂PCH₂P^{*i*}Pr₂ synthetisiert werden.

In einer zweistufigen Reaktionssequenz wird ausgehend von Diiodmethan zunächst (men)₂PCH₂SnPh₃ hergestellt, welches mit Phenyllithium und nachfolgend mit Diisopropylchlorphosphan zur Reaktion gebracht wird (Gl. 2-9). Nach geeigneter Aufarbeitung wird ein farbloser Feststoff isoliert, der elementaranalytisch und NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

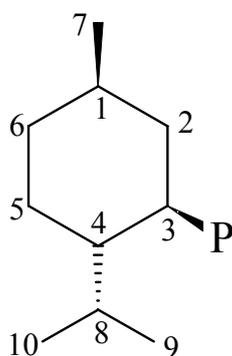


Die luftempfindliche Substanz ist in Alkoholen mäßig, in unpolaren Solventien mäßig bis gut, in weiteren polaren und halogenierten Lösungsmitteln gut bis sehr gut löslich. Im ³¹P-NMR-Spektrum finden sich bei -3.7 ppm und -34.3 ppm jeweils Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 102 Hz. Durch Vergleich der chemischen Verschiebung mit den bekannten symmetrischen Bisphosphanen ^{*i*}Pr₂PCH₂P^{*i*}Pr₂ (-1.3 ppm)^[124] und (men)₂PCH₂P(men)₂ (-36.7 ppm)^[123] wurde das Signal bei hohem Feld der Resonanz des

Menthyl-substituierten P-Atoms, das Signal bei -3.7 ppm der Resonanz des Isopropyl-substituierten P-Atoms zugeordnet. Die Auswertungen der ^{13}C -NMR-Spektren und im besonderen der selektiv ^{31}P -entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren belegen diese Zuordnung.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erhält man durch Diastereoselektivität einen zweifachen Signalatz, dessen einzelne Resonanzen durch Kopplungen mit einem oder gar beiden Phosphorkernen in Dubletts oder Dubletts-von-Dubletts aufgespalten ist. Durch Interpretation der Spektren aus DEPT-Messungen und selektiv ^{31}P -entkoppelten NMR-Experimenten sowie durch Vergleich mit bekannten Daten aus intensiven NMR-spektroskopischen Untersuchungen von P-gebundenen Menthylgruppen kann eine Zuordnung der gefundenen Signale erfolgen (vgl. auch Anhang A-1.).^[125] So erhält man das charakteristische Signal der Methylenbrücke als Dublett-von-Dubletts bei 12.4 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 27.0$ Hz, $^1J_{\text{P}'\text{C}} = 30.6$ Hz), während die Resonanzen aller Methylgruppen erwartungsgemäß im Bereich zwischen 15 und

Abb. 2: Numerierung der C-Atome im (*R*)-Menthylrest



23 ppm erscheinen. Auffällige Signale werden für die Kohlenstoffatome C-4 des Menthylrestes gefunden, deren chemische Verschiebungen mit 44.8 beziehungsweise 46.0 ppm im erwarteten Bereich liegen. Bemerkenswert ist, daß ersteres nur zum Phosphorkern der (*men*)₂P-Einheit mit $^2J_{\text{PC}} = 12.2$ Hz koppelt, während sich auf das Signal bei tieferem Feld (45.97 ppm) zusätzlich noch die Kopplung durch das P'-Atom der $^i\text{Pr}_2\text{P}$ -Einheit auswirkt ($^2J_{\text{PC}} = 18.9$, $^4J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz). Für die beiden P-gebundenen Kohlenstoffatome der Menthylgruppen (C-3) werden Kopplungen mit beiden Phosphorkernen beobachtet, so daß die Signale als Dubletts-von-Dubletts erscheinen. Die chemischen Verschiebungen liegen mit 33.0 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 22.9$, $^3J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz) und 38.0 ppm (dd, $^1J_{\text{PC}} = 18.6$,

$^3J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz) im erwarteten Bereich und können sehr gut mit den Literaturwerten von (*men*)₂PMe [$\delta = 34.4$ ($^1J_{\text{PC}} = 18.6$ Hz) bzw. 39.3 ($^1J_{\text{PC}} = 17.9$ Hz)]^[126] korreliert werden. Die auffällige Differenz der δ -Werte zwischen chemisch äquivalenten Gruppierungen wie im Falle von C-3 ($\Delta\delta = 5$ ppm) kann durch die unterschiedlichen geometrischen Anordnungen der Menthylreste relativ zueinander und zu den P-Atomen erklärt werden. Hieraus ergeben sich unterschiedliche Wechselwirkungen, die die chemische Verschiebung und auch die Kopplungen (z. B. nur eines der beiden C-4-Atome koppelt mit $^i\text{Pr}_2\text{P}$) beeinflussen können. Bezüglich der räumlichen Anordnung in einer (*men*)₂P-Einheit sei auf

Kristallstrukturanalysen von $(\text{men})_2\text{PPh}$ ^[127], $(\text{men})_2\text{PCH}(\text{Me})\text{P}(\text{men})_2$ ^[128] und weiterer Chelatphosphane,^[125] aber auch von Übergangsmetallverbindungen^[129] verwiesen.

Wie in Abschnitt 2.4. kurz erwähnt wird, waren frühere Synthesen von *unsymmetrischen* Chelatphosphanen des Typs $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}'_2$ beschränkt auf eine kleine, spezielle Auswahl an Substituenten R (R = Methyl, Phenyl, *tert*-Butyl), da ältere Darstellungswege die Generierung einer Lithium-Zwischenstufe des Typs $[\text{R}_2\text{PCH}_2\text{Li}]$ aus R_2PCH_3 zur Umsetzung mit dem Chlorphosphan $\text{R}'_2\text{PCl}$ erforderten. Die selektive Abstraktion eines Protons von der Methylgruppe war bei anderen als den genannten Resten R zum Teil sehr "kritisch" und führte nicht oder in nur unzureichenden Mengen - quasi als Nebenprodukt - zur gewünschten Lithium-Spezies.^[130] Die mit der Darstellung von $(\text{men})_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{men})_2$ entwickelte Strategie zum Aufbau von Chelatphosphanen sollte dagegen unabhängig von der Art der Substituenten sein. Durch die Darstellung von $(\text{men})_2\text{PCH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2$ (**5**) wurde erstmalig bestätigt, daß das Synthesekonzept von J. Wolf ein variationsreiches Anwendungspotential hinsichtlich der Erzeugung von unsymmetrischen, methylenverbrückten Chelatphosphanen $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}'_2$, insbesondere von Alkyl-substituierten Vertretern, eröffnet. *Die vorgestellte Verbindung $(\text{men})_2\text{PCH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2$ repräsentiert somit den ersten Vertreter eines unsymmetrisch substituierten, methylenverbrückten Chelatphosphans mit sogenannten "kritischen" Resten R und R'.*

2.3. Darstellung von Di[(*R*)-menthyl]phosphino {di[(*R*)-menthyl]stibino}methan $(\text{men})_2\text{PCH}_2\text{Sb}(\text{men})_2$ (**7**): erster Vertreter eines Phosphino(stibino)methans mit peralkylierten (und chiralen) Resten

Die geschilderte Synthesemethode zur Darstellung von $(\text{men})_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{men})_2$ [men = (*R*)-Menthyl] birgt nicht nur das Potential zur Synthese verschieden substituierter Chelatphosphane des Typs $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}'_2$ (siehe Kap. 2.2.). Weitere Möglichkeiten zur Modifizierung liegen in den Donorzentren. In dieser Hinsicht haben Ergebnisse aus dem eigenen Arbeitskreis gezeigt, daß bei der Verwendung von Stibanen anstelle der analogen Phosphane bemerkenswerte Unterschiede in der Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen auftreten.^[98e, 102x, 131 - 133] Die Differenzen sind hauptsächlich auf die unterschiedlichen

σ -Donor- und π -Akzeptor-Eigenschaften der verwendeten Trialkylphosphan- beziehungsweise -stiban-Liganden zurückzuführen.^[91, 92, 134] Um zu prüfen, ob eine Darstellung von *Hetero-Chelatliganden* mit Phosphor- beziehungsweise Antimon-Donoren möglich ist, die die vorteilhaften Eigenschaften sterisch anspruchsvoller Alkylphosphane einerseits und die der verwandten Alkylstibane andererseits in *einem* Ligandensystem vereinen, wurde die Synthese von $(\text{men})_2\text{PCH}_2\text{Sb}(\text{men})_2$ durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurde Antimontrichlorid mit dem Grignard-Reagenz $(\text{men})\text{MgCl}$ zu $(\text{men})_2\text{SbCl}$ (**6**) umgesetzt (Gl. 2-10). Nach Aufarbeitung wird ein Rohprodukt erhalten, das neben der Zielverbindung vor allem hochsiedende organische Verunreinigungen wie Menthen und Bimenthyl (= $\text{men}-\text{men}$)^[135] enthält. Da das Produkt thermisch nicht belastbar ist, ist eine Trennung durch Destillation selbst unter Hochvakuum nicht möglich. Dagegen führt mehrfache fraktionierende Kristallisation aus Pentan bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ zur Isolierung von **6** in Ausbeuten um 25 %, wobei aus den gesammelten Mutterlaugen weitere Produktanteile isoliert werden können.



Die Verbindung $(\text{men})_2\text{SbCl}$ (**6**) fällt in Form eines farblosen oder leicht gelblich gefärbten Feststoffs an, der an Luft zerfließt und sich beim Erhitzen oder unter Lichteinwirkung allmählich zersetzt. Auch in Alkoholen tritt allmähliche Zersetzung ein. In unpolaren Lösungsmitteln ist Dimethylantimonchlorid mäßig bis gut löslich, in polaren Lösungsmitteln wie THF oder Aceton sowie in halogenierten Solventien gut bis sehr gut. In Abwesenheit von Sauerstoff, Feuchtigkeit und Licht ist $(\text{men})_2\text{SbCl}$ über Monate hinweg bei Raumtemperatur lagerfähig.

Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse (C, H, Sb) und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Dabei werden im ^{13}C -NMR-Spektrum durch das Auftreten von Diastereotopie 20 Resonanzen detektiert. Dies stellt einen markanten Unterschied zum Phosphor-Analogen dar, bei dem eine P-Epimerisierung durch Halogenaustausch die Diastereotopieeffekte aufhebt und folglich nur 10 Signale im Spektrum erscheinen.^[136] Die chemischen Verschiebungen von $(\text{men})_2\text{SbCl}$ können für die meisten auftretenden Signale gut mit denen des P-Analogons korreliert werden. Eine definitive Zuordnung durch Vergleich mit $(\text{men})_2\text{PCl}$ kann jedoch nicht erfolgen, da ein merklicher Schweratomeinfluß beim Übergang von

Phosphor zu Antimon zu erwarten ist.^[137] In Tabelle 1, in der nach Auswertung des vorliegenden Datenmaterials (Standard-¹³C-, DEPT-135-, DEPT-90-NMR-Spektren) eine mögliche Zuordnung der Signale vorgeschlagen wird, sind derartige Einflüsse für einige Signale zu erkennen. So liegen die Resonanzen, die für (men)₂SbCl den C-8-Atomen zugeordnet werden, im Vergleich zu (men)₂PCl um etwa 5 ppm zu niedrigerem Feld verschoben. Ähnliche Abweichungen finden sich für die Signale von C-6 ($\delta_{\text{Sb}} - \delta_{\text{P}} \approx 1.8$) und C-2 ($\delta_{\text{Sb}} - \delta_{\text{P}} = 2.7$ bzw. 4).

Die weitere Umsetzung zum Phosphino(stibino)methan erfolgte in Anlehnung an die zuvor beschriebene Synthese von (men)₂PCH₂PⁱPr₂ (**5**) wie in Gleichung 2-11 gezeigt. Das Produkt (men)₂PCH₂Sb(men)₂ (**7**) wird nach entsprechender Aufarbeitung in Form eines farblosen Feststoffs isoliert, dessen Identifizierung mittels NMR-spektroskopischer Techniken erfolgte.

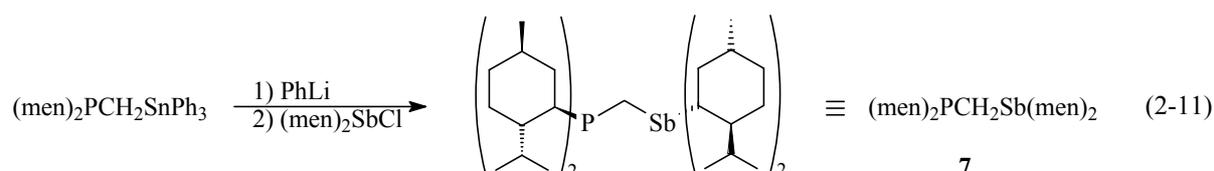
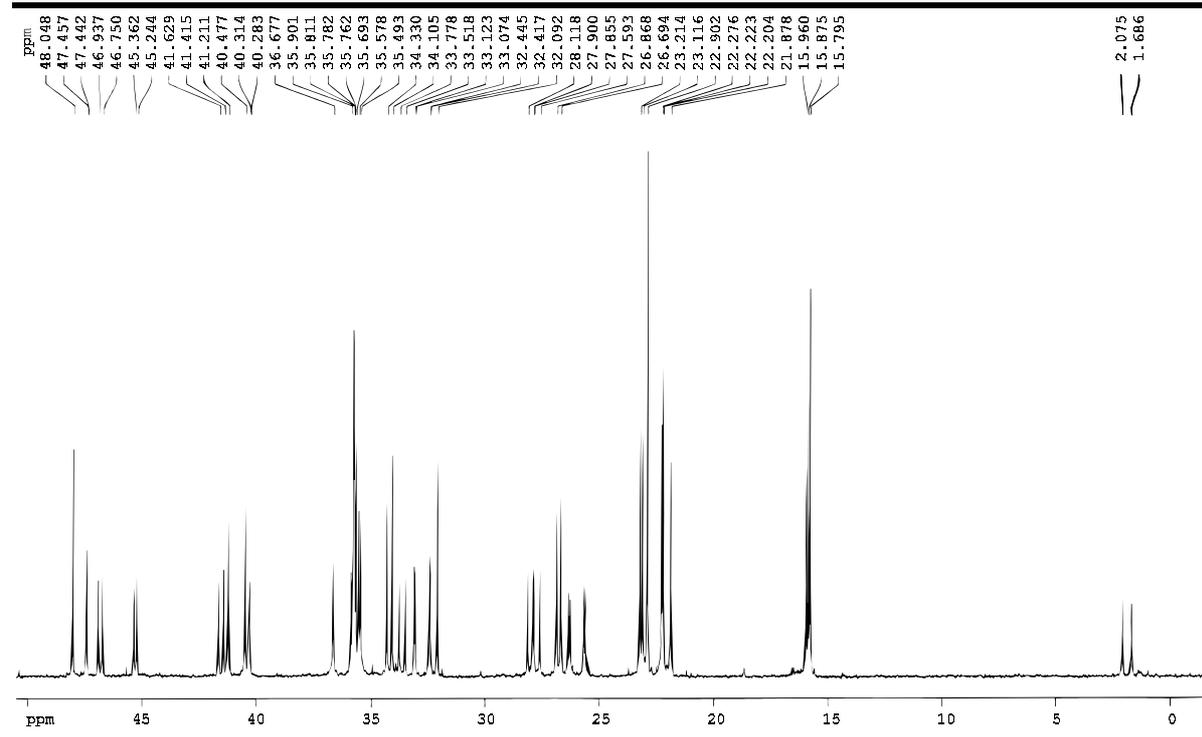


Tabelle 1: ¹³C-NMR-Daten der (*R*)-Menthylreste und mögliche Zuordnung der Signale zu Struktureinheiten in (men)₂SbCl (**6**) und (men)₂PCH₂Sb(men)₂ (**7**) im Vergleich mit Literaturwerten von (men)₂PCl^[136]

(men) ₂ SbCl	(men) ₂ PCl		(men) ₂ P-CH ₂ -Sb(men) ₂	
15.82, 16.08	15.95	CH ₃₋₉	15.80 (2x), 15.88, 15.96	
21.96, 22.03	22.18	CH ₃₋₁₀	22.18, 22.20, 22.22, 22.28	
22.64, 22.68	23.25	CH ₃₋₇	22.90 (2x), 23.12, 23.21	
26.94, 27.02	25.19	CH ₂₋₅	25.06, 26.33	26.29, 26.87
32.75, 33.14	27.92	CH-8	27.72, 28.01	32.09, 34.11, 34.33, 35.69
35.36, 35.57	35.02	CH-1	32.43, 33.10	
35.03, 35.38	33.43	CH ₂₋₆	35.50, 35.58, 35.76, 35.78, 36.68, 40.30, 40.48, 41.21	
37.85, 39.20	35.18	CH ₂₋₂		
42.35, 45.88, 46.06, 47.58	40.68	CH-3	33.65, 41.52	35.81, 35.84
	45.62	CH-4	45.30, 46.84	47.45, 48.05

Abb. 3: ^{13}C -NMR-Spektrum von $(\text{men})_2\text{PCH}_2\text{Sb}(\text{men})_2$ (**7**; 100.6 MHz, C_6D_6)

Die Charakterisierung durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie erwies sich als schwieriges Unterfangen, da wegen Diastereotopie für *jedes* C-Atom eine eigene Resonanz im Spektrum erscheint (vgl. Abb. 3). Darüberhinaus erschweren Kopplungen mit dem Phosphorkern schon eine definitive Zuordnung der Signale zu entweder einem P- oder einem Sb-gebundenen Menthylrest, da selbst die Resonanzen einiger C-Atome der Sb-gebundenen Menthylreste durch Kopplung mit dem ^{31}P -Kern als Dublett erscheinen.

Durch eingehendes Studium des Datenmaterials aus Standard- ^{13}C -, DEPT-135-, DEPT-90- und ^{31}P -entkoppelten NMR-Spektren läßt sich die in Tabelle 1 gezeigte Zuordnung treffen. Die Signale der C-4-Atome erscheinen erwartungsgemäß bei chemischen Verschiebungen über 40 ppm, wobei diejenigen der P-gebundenen Menthylgruppen durch $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplungen gekennzeichnet sind. Von den direkt P-gebundenen Menthyl-Kohlenstoffatomen C-3 erscheint die Resonanz des einen bei 41.5 ppm, die andere hingegen bei 33.7 ppm. Diese Diskrepanz in der chemischen Verschiebung wird auch bei vergleichbaren Phosphanen beobachtet (vgl. Anhang A-1.) und kann durch eine unterschiedliche Abschirmung beziehungsweise die verschiedene räumliche Anordnung der beiden Menthylreste erklärt werden

[vgl. auch Ausführungen zu $(\text{men})_2\text{PCH}_2\text{P}'\text{Pr}_2$ in Kap. 2.2.]. Die große $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplung mit Beträgen von 21.5 und 26.2 Hz erleichtert in diesem Fall die eindeutige Zuordnung. Da für die analogen Signale der $(\text{men})_2\text{Sb}$ -Einheit ebenfalls eine (kleine) Kopplung angenommen werden kann ($^3J_{\text{PC}}$), sind die Resonanzen bei 35.81 und 35.84 ppm für diese Zuordnung anderen vorzuziehen. Allerdings muß bemerkt werden, daß die Signalaufspaltung wegen der Überlagerung mit anderen Signalen nicht bestimmt werden konnte.

Wie schon für **5** oder ähnliche literaturbekannte Menthylphosphan-Vertreter beobachtet man auch im Falle von $(\text{men})_2\text{PCH}_2\text{Sb}(\text{men})_2$ (**7**) eine erstaunlich hohe $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplung zu den C-8-Kernen der P-gebundenen Menthylgruppen. Diese haben Beträge von 26.4 beziehungsweise 21.9 Hz und übersteigen damit sogar geringfügig die oben genannten $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungen, die für die Signale der Kohlenstoffatome C-3 detektiert werden. Die zugehörigen chemischen Verschiebungen sind bei 27.2 und 28.0 ppm zu finden.

Das charakteristische Signal der Methylenbrücke bei 1.9 ppm ist zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{PC}} = 39.1$ Hz aufgespalten. Die im Vergleich zu $(\text{men})_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{men})_2$ ^[123] um etwa 10 ppm zu höherem Feld verschobene Resonanz kann durch eine Abschirmung durch das Sb-Atom erklärt werden (vgl. auch Anhang A-2.).^[137, 138] Die Identifizierung konnte letztendlich durch eine korrekte C/H- und Sb-Analyse abgesichert werden. *Damit war die Synthese des ersten Vertreters eines Phosphino(stibino)methans $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{SbR}_2$ gelungen, welches peralkylierte Substituenten trägt! Im vorliegenden Fall handelt es sich darüber hinaus um chirale Reste.*

2.4. Zusammenfassung zur Ligand-Synthese

Die Darstellung von *unsymmetrischen* Bisphosphinomethan-Verbindungen war früher streng limitiert auf die Zugänglichkeit durch die folgende Reaktion (Gl. 2-12):



Problematisch ist dabei die (selektive) Deprotonierung von R_2PCH_3 mit der Lithium-organischen Verbindung $R''Li$, so daß für die Reste R lediglich die bescheidene Auswahl zwischen Methyl, *tert*-Butyl und Phenyl zur Verfügung steht.^[130] Die genannte Synthese des Bis(dimethylphosphino)methans von J. Wolf im eigenen Arbeitskreis^[123] eröffnet dagegen eine breite Variationsmöglichkeit der Reste, was exemplarisch durch die Darstellung von $(men)_2PCH_2P^iPr_2$ (**5**) belegt werden konnte. Die Verbindung **5** repräsentiert damit den ersten Vertreter eines unsymmetrischen Bisphosphinomethans mit sogenannten "kritischen" Resten R und R'.

Zudem kann die Synthesestrategie auf weitere Donorelemente ausgedehnt werden. Dies wurde durch die Darstellung von $(men)_2PCH_2Sb(men)_2$ (**7**), dem ersten Phosphino(stibino)methan mit peralkylierten Resten, gezeigt. Die Vielfalt der zugänglichen möglichen Substitutionsmuster von Verbindungen des allgemeinen Typs $R_2E-CH_2-E'R'_2$ sowie deren Eignung als Chelatliganden in Übergangsmetallverbindungen wurde inzwischen im eigenen Arbeitskreis eingehend bearbeitet, auch unter Variation der Darstellungsrouten.^[128, 139, 140]

Hervorzuheben bei den hier vorgestellten Verbindungen $(men)_2PCH_2P^iPr_2$ (**5**) und $(men)_2PCH_2Sb(men)_2$ (**7**) ist die Tatsache, daß mit den Menthylresten Chiralität in den Ligandensystemen erzeugt wird. Bei Verwendung als Komplexliganden in der Katalyse ist daher eine optische Induktion zu erwarten. Dies ist unter anderem für das schon vor 25 Jahren beschriebene Di(menthyl)isopropylphosphan, $(men)_2P^iPr$, der Fall, welches in der Nickel-katalysierten Codimerisierung von Norbornen und Ethen eingesetzt wurde.^[141 - 143] Vorteilhaft sollte sich darüber hinaus der Chelatcharakter auswirken, denn durch den Einsatz von zweizähligen, optisch aktiven Liganden konnte im Vergleich zu einzähligen Phosphanen die optische Ausbeute auf über 99 % *ee* erhöht werden.^[144]

Desweiteren wurde zu Beginn dieses Kapitels eine bequeme Labordarstellung von 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan (dippe, **2**) und seinen höheren Homologen vorgestellt. Mit Bezug auf die im Kapitel 1 geschilderten Ergebnisse soll dippe im folgenden als Chelatligand in Untersuchungen zur Iridium- und Rhodium-katalysierten Hydroesterifizierung von Butadien dienen.