Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität von $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphiranen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Niklas Hilgers, née Volk

aus

Bonn-Bad Godesberg

Bonn, 2023

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Gutachter/Betreuer: Prof. Dr. Rainer Streubel

Gutachter: Prof. Dr. Robert Glaum

Tag der Promotion: 08.10.2024

Erscheinungsjahr: 2025

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2018 bis November 2023 im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Streubel am Institut für Anorganische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität in Bonn angefertigt.

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Bonn, den

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bonn vorab veröffentlicht.

[1] **N. Volk,** A. Garcia Alcaraz, S. Balasubramaniam, J. Heumann, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Dalton Trans.,* **2024**, *53*, 19351-19359. https://doi.org/10.1039/D4DT02915A.

[2] J. Faßbender**, N. Volk**, A. Garcia Alcaraz, S. Balasubramaniam A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2023**, *10*, 1285–1288. https://doi.org/10.1039/D2CC05730A.

[3] **N. Volk**, P. Malik, A. Garcia Alcaraz, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Chemistry of oxaphosphirane complexes*, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *437*, 213818. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213818.

Tagungsbeiträge

03 – 05/09/2021	MHC-11 Deutsch-Österreichischer Mitarbeiterworkshop in Bonn (Vortrag: „First reactions of unligated oxaphosphiranes“)
05 – 09/07/2021	ICPC23 Onlinekonferenz in Czestochowa, Polen (Poster: „Synthesis and reactivity of the first unligated oxaphosphirane“)
01/07/2021	Internationaler Workshop in Bonn: „New Developments in Molecular Inorganic Chemistry“ (Vortrag: „Synthesis and reactions of free oxaphosphiranes“)
26 – 28/02/2020	EWPC17 in Rennes, Frankreich (Poster: „Investigation on Synthesis and Reactivity of Oxaphosphiranes“)
15 – 17/03/2019	MHC-10 Deutsch-Österreichischer Mitarbeiterworkshop in Tübingen (Vortrag: „Investigations on the synthesis and reactivity of oxaphosphiranes“)
24 – 29/06/2018	IRIS-15 in Kyoto, Japan (Poster: „Synthesis and reactions of oxaphosphirane iron(0) complexes“)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei den vielen Personen bedanken, die mich in den letzten Jahren begleitet und mich bei der Anfertigung meiner Arbeit unterstützt haben.

Ganz besonders danken möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Rainer Streubel, der mich seit meiner Zeit als Bachelorand unterstützt hat und immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Des Weiteren bin ich sehr dankbar dafür, dass ich meine Ergebnisse auf einigen Konferenzen präsentieren durfte und die Möglichkeit hatte, für zwei Monate im Labor von Prof. Dr. Norihiro Tokitoh an der Universität Kyoto (Japan) zu forschen.

Bei Herrn Prof. Dr. Robert Glaum bedanke ich mich sehr für die freundliche Übernahme des Zweitgutachten und beim gesamten Prüfungskomitee.

Prof. Dr. Norihiro Tokitoh danke ich sehr für den zweimonatigen Forschungsaufenthalt in seiner Arbeitsgruppe an der Universität Kyoto (Japan). Ich bedanke mich sehr bei der ganzen Arbeitsgruppe für freundliche Aufnahme und die schöne Zeit, die mich nachhaltig geprägt hat. Insbesondere möchte ich Assoz. Prof. Dr. Yoshiyuki Mizuhata für die viele Unterstützung danken und Dr. Yamato Omatsu im Speziellen, welcher schnell zu einem besonderen Freund geworden ist.

Ein großer Dank geht an Prof. Dr. Arturo Espinosa Ferao und seinen Doktoranden Antonio Garcia Alcaraz, deren theoretische Berechnungen eine große Unterstützung bei der Beweisführung meiner Ergebnisse sind.

Herrn Dr. Schnackenburg und Frau Charlotte Rödde danke ich für die Vermessung und Auswertung der Einkristalle.

Darüber hinaus danke ich allen Mitarbeitenden der Zentralanalytik, im Besonderen Dr. Senada Nozinovic, Karin Prochnicki und dem gesamten NMR-Team, Dr. Marianne Engeser, Frau Christine Sondag und dem gesamten Team der Massenspektroskopie und Frau Anna Mertens für die Elementaranalysen.

Außerdem danke ich allen aktuellen und früheren Mitgliedern der Streubel-Gruppe für die gemeinsame Zeit, Diskussionen, Ratschlägen und gute Laboratmospähre. Ein ganz spezieller Dank geht an meinen früheren Bachelorstudenten Jannik Heumann, dessen Bachelorarbeit ein Umdenken

meiner eigenen Doktorarbeit bewegt hat und den Grundstein für einige meiner wichtigsten Ergebnisse gelegt hat.

Ich danke meiner Familie und meinen Freunden, die mich in der gesamten Zeit unterstützt und motiviert haben.

Die letzten Worte dieser Danksagung möchte ich an die drei wichtigsten Menschen in meinem Leben richten, meiner Freundin Ronja und meinen beiden Kindern Felix und Mia. Sie haben mir in den schwierigen Zeiten die Kraft gegeben durchzuhalten und motivieren mich jeden Tag der beste Papa, Partner und Mensch zu sein.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

1.1 Über die Entdeckung des Phosphors und dessen Reaktivität 1

1.2 Historischer Überblick über die Darstellung cyclischer Strukturformeln 2

1.3 Dreigliedrige cyclische Verbindungen 3

1.3.1 Über Cyclopropan 3

1.3.2 Über Oxirane 4

1.3.3 Über Phosphirane, Phosphirene und deren Komplexe 6

1.3.3.1 Ausgewählte Reaktionen der Phosphirane und Phosphirene 8

1.3.4 Oxaphosphirane und deren Komplexe 14

2 Zielsetzung der Arbeit 23

3 Ergebnisse und Diskussion 24

3.1 Synthese der Oxaphosphirankomplexe 24

3.2 Untersuchungen zur Darstellung von Oxaphosphiranen mit DPPE 27

3.3 Untersuchungen zur Darstellung von Oxaphosphiranen mit 1-Methylimidazol 31

4 Untersuchungen zur Reaktivität der Oxaphosphirane 3a und LXXII 39

4.1 Untersuchungen zur thermischen Stabilität und Hydrolyse 39

4.1.1 Einleitung zur Hydrolyse von Oxiranen, Phosphiranen, 1*H*-Phosphirenen und Oxaphosphiranen 39

4.1.2 Untersuchungen zur thermischen Stabilität und Hydrolyse von LXXII 40

4.1.3 Untersuchungen zur Hydrolyse von 3a 42

4.1.3.1 Theoretische Berechnungen zum Reaktionsmechanismus der Hydrolyse von 3a 51

4.2 Ringöffnungsreaktionen mit anionischen Nukleophilen 57

4.2.1 Einleitung zu nukleophilen Ringöffnungsreaktionen von Oxiranen, Phosphiranen und Oxaphosphirankomplexen 57

4.2.2 Reaktivität von 3a gegenüber KO*t*-Bu und KHMDS 61

4.2.2.1 Reaktion von 3a mit KO*t*-Bu 61

4.2.2.2 Reaktion mit KHMDS 67

4.3 Untersuchungen zur Reaktion mit Elektrophilen 70

4.3.1 Reaktivität von Oxiranen, Phosphiranen, Phosphirenen und Oxaphosphiranen gegenüber Elektrophilen 70

4.3.2 Untersuchungen zur Reaktivität von 3a und LXXII gegenüber $HCl*Et_2O$ 73

4.3.3 Untersuchungen zur Reaktion von 3a mit HOTf 76

4.3.4 Untersuchungen zur Reaktion von 3a mit MeOTf 77

4.3.5 Untersuchungen zur Reaktivität gegenüber H_3B*SMe_2 79

4.3.5.1 Reaktivität von Oxiranen, Phosphiranen und Oxaphosphiranen gegenüber Boranen 79

4.3.5.2 Untersuchungen zur Addukt-Bildung der Oxaphosphirane LXXII und 3a mit $H_3B{*}SMe_2$ ... 81
4.4 Untersuchungen zur P-Oxidation mit Peroxiden ... 83
4.4.1 Untersuchungen zur Oxidation von LXXII mit *t*-BuOOH ... 83
4.4.2 Untersuchungen zur Oxidation von LXXII mit *m*-CPBA ... 86
4.5 Untersuchungen zur Darstellung von $\sigma^5\lambda^5$-Spirooxaphosphiranen ... 87
4.5.1 Untersuchungen zur Reaktion von LXXII mit TOB ... 87
4.5.2 Untersuchungen zur Reaktion von 3a mit TOB ... 93
4.5.3 Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus von 3a mit TOB ... 96
4.5.3.1 Methoden zur Berechnung ... 96
4.5.3.2 Ergebnisse der theoretischen Berechnungen ... 96
5 Zusammenfassung ... 100
6 Experimenteller Teil ... 107
6.1 Allgemeine Arbeitstechniken ... 107
6.2 Messmethoden und Geräte ... 108
6.2.1 NMR-Spektroskopie ... 108
6.2.2 MS-Spektrometrie ... 109
6.2.3 IR-Spektroskopie ... 109
6.2.4 Schmelzpunktbestimmung ... 109
6.2.5 Elementaranalyse ... 109
6.2.6 Einkristallstrukturanalyse ... 110
6.3 Details zu den theoretischen Berechnungen ... 110
6.4 Entsorgung der Chemikalien ... 110
6.5 Verwendete Chemikalien ... 111
6.6 Analytische Daten und Synthesen der beschriebenen Verbindungen ... 112
6.6.1 Synthese von [Pentacarbonyl{2-triphenylmethyl-3-(3,5-difluorophenyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylmolybdän(0)] 1a ... 112
Synthese von [Pentacarbonyl{2-triphenylmethyl-3-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-oxaphosphiran-κP}molybdän(0)] 1b ... 113
6.6.2 Synthese von [Pentacarbonyl{2-triphenylmethyl-3-(3,5-difluorophenyl)oxaphosphiran-κP}wolfram(0)] 2 ... 114
6.6.3 Synthese von 2-Triphenylmethyl-3-(3,5-difluorophenyl)oxaphosphiran 3a ... 116
6.6.4 2-Triphenylmethyl-3-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)oxaphosphiran 3b ... 117
6.6.5 Untersuchungen zur Darstellung von (2-Triphenylmethyl)-3-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)oxaphosphiran 3c ... 118
6.6.6 Darstellung eines Gemisches aus 1,1-Dimethylethylphosphanoxid 6 und (1,1-Dimethylethyl)(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)phosphanoxid 7,7‘ (Verhältnis: 0.26 : 1.00 : 0.14).. ... 120

6.6.7 Darstellung eines Gemisches aus 1-Triphenylmethylphosphanoxid 8 und {1-Hydroxy-1-(3,5-difluorphenyl)methyl}(1-triphenylmethyl)phosphanoxid 9,9‘ (Verhältnis 0.13 : 1.00 : 0.19) ... 121

6.6.8 Darstellung eines Gemisches aus 1,1-Dideuterio-1-triphenylmethylphosphanoxid 10 und {1-Deuterooxid-1-(3,5-difluorphenyl)methyl}(1-triphenylmethyl)phosphanoxid 11,11‘ (Verhältnis: 0.27 : 1.00 : 0.26) ... 122

6.6.9 Darstellung von (1,1-Dimethylethyl){(3,5-difluorphenyl)methyl}(triphenylmethyl) phosphonigsäurediester 21,21’ ... 123

6.6.10 Darstellung von {(3,5-Difluorphenyl)methyl}(triphenylmethyl)-phosphonigsäureester(1,1‘-bis(trimethylsilyl)amid 24,24‘ ... 124

6.6.11 Synthese von Chloro(triphenylmethyl)phosphan 25 ... 125

6.6.12 Untersuchung zur Reaktion von LXXII mit HCl*Et_2O ... 126

6.6.13 Untersuchung zur Reaktion von 3a mit HOTf ... 126

6.6.14 Darstellung eines Gemisches aus 8, 9, 9‘, 28 und 29 (0.87:1:0.30:0.22:0.60) ... 127

6.6.15 Darstellung von [{2,3-Bis-(2,2-dimethylethyl)oxaphosphiran-κP}trihydridoboran(-III)] 30 ... 127

6.6.16 Darstellung eines Gemisches von (1,1-Dimethylethyl)(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)phosphinigsäure 31, 31‘ und 1,1-Dimethylethylphosphonigsäure 32 (Verhältnis: 1.00 : 0.11) ... 128

6.6.17 Synthese von (1,1-Dimethylethyl)(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)phosphinigesäure 31,31‘ ... 129

6.6.18 Darstellung eines Gemisches von 4,4’,5,5’,6,6’,7,7’-Octachloro-2-(1,1-dimethylethyl)-2,2’-spirobis[1,3,2-benzodioxaphosphol] 34 und (1,1-Dimethylethyl)(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-(2,3,4,5-tetrachloro-6-hydroxyphenoxy)phosphanoxid 35,35’ ... 129

6.6.19 Synthese von (1,1-Dimethylethyl)(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)(2,3,4,5-tetrachloro-6-hydroxyphenoxy)phosphanoxid 35,35‘ ... 131

6.6.20 Synthese von 4,4’,5,5’,6,6’,7,7’-Octachloro-2-triphenylmethyl-2,2’-spirobis[1,3,2-benzodioxaphosphol] 38 ... 132

7 Literaturverzeichnis ... 133

Anhang ... 139

Anhang A: Kristallographische Daten ... 139

Anhang B: Berechnete Strukturen ... 154

Anhang C: Abkürzungsverzeichnis ... 176

1 Einleitung

1.1 Über die Entdeckung des Phosphors und dessen Reaktivität

Phosphor ist das fünfzehnte Element des Periodensystems und eines der wichtigsten nicht-metallischen Elemente des Periodensystems. Es spielt eine zentrale Rolle in der Biochemie, organischen Synthese, Koordinationschemie, Homogenenkatalyse, Festkörperchemie und den Materialwissenschaften.[1] In der Natur kommt Phosphor isotopenrein als ^{31}P-Isotop vor. Die Entdeckung des Phosphors ist auf *Henning Brand* aus dem Jahre 1669 zurückzuführen. Durch Eindampfen von Harn bis zur Trockne und anschließendem Glühen des Rückstandes unter Luftausschluss, erhielt er ein im Dunkeln leuchtendes Produkt.[2] Dieses Produkt stellte sich als weißer Phosphor P_4 heraus, welcher durch Reduktion des im Harn enthaltenen $NaNH_4HPO_4$, durch den bei der Verkohlung entstandenem Kohlenstoff, gebildet wurde.[2] Der Name „Phosphor“ leitet sich, aufgrund des Leuchtens des weißen Phosphors, aus dem Griechischem von „phosphorus“ ab, was „Lichtträger“ bedeutet.[2] Heutzutage erfolgt die Darstellung von weißem Phosphor in einem elektrischen Lichtbogenofen bei 1400 – 1500 °C. Dabei werden Apatite mit erhöhtem Fluoridgehalt verwendet und mit Hilfe von Koks und Quarzit zu P_2 reduziert (s. Schema 1), welcher beim Abkühlen zu P_4 dimerisiert.[2]

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\ SiO_2 + 5\ C \longrightarrow 3\ CaSiO_3 + 5\ CO + P_2$$

Schema 1: Technische Darstellung von elementarem Phosphor im Lichtbogenofen durch Reduktion mit Koks und Quarzit.[2]

Neben mehreren kristallinen Modifikationen wie dem weißen, violetten, faserigen und schwarzem Phosphor existiert noch eine rote, amorphe Form.[2] Dabei ist der schwarze Phosphor der bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilste, während oberhalb von 550 °C der violette und oberhalb von 620 °C der weiße Phosphor die stabilste Modifikation ist.[2] Durch Erhitzen und Druckänderungen lässt sich weißer Phosphor in die verschiedenen Modifikationen und Formen überführen, wie anhand des Zustandsdiagramms in Abbildung 1 zu erkennen ist.[2]

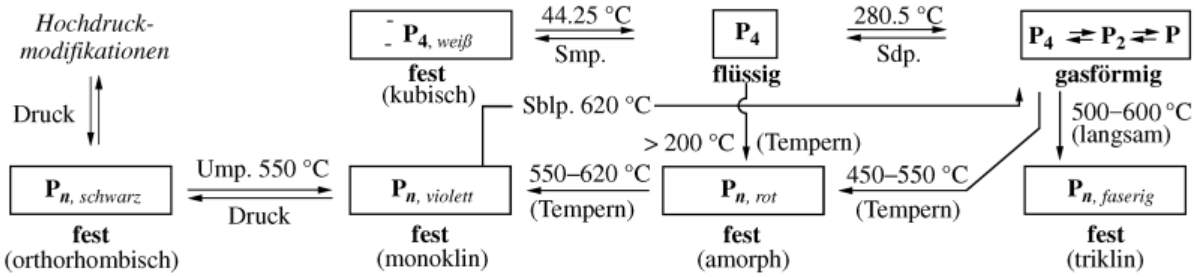


Abbildung 1: Zustandsdiagramm von elementarem Phosphor.[2]

Die geringe thermodynamische Stabilität des weißen Phosphors bei Raumtemperatur ist eine Folge der tetraedrischen Struktur und der daraus resultierenden Ringspannungsenergie der P_3-Ringe von 25 kJ/mol.[2]

Weißer Phosphor ist nur gering löslich in Wasser und kann daher unter Wasser gelagert werden. Es entzündet sich bei Raumtempertaur spontan an Luft unter intensiver Wärmeentwicklung und Bildung von Phosphorpentoxid.[2] Weißer Phosphor ist ein starkes Reduktionsmittel und reduziert Metalle wie Gold oder Silber in deren Salzlösungen zu den elementaren Metallen oder mit Halogenen in stark exothermen Reaktionen zu den Phosphortrihalogeniden.[2]

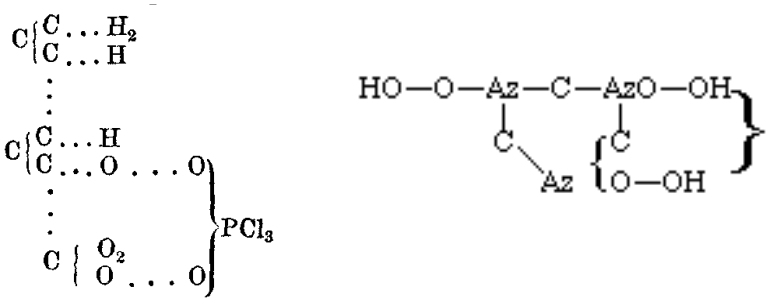
Phosphor nimmt in Verbindungen, wie auch der Stickstoff, alle Oxidationsstufen von -III bis +V an. Hierbei sind Koordinationszahlen von 1 (z.B. Diphosphan) bis 9 (z.B. Ti_3P) bekannt.[2] Verbindungen mit einer hohen Koordinationszahl weisen Ähnlichkeiten zu Siliciumverbindungen auf, während Verbindungen mit mittleren Koordinationszahlen von 3 und 4 Beziehungen zu Stickstoffverbindungen aufweisen.[2] Bei Verbindungen mit Koordinationszahlen kleiner oder gleich 3 ist eine Beziehung zum Kohlenstoff zu erkennen.[2] Dies ist vor allem in der Tendenz zu erkennen, Elementketten, -ringe und -netzwerke zu bilden.[2]

Organische Phosphanverbindungen (PR_3) sind aufgrund ihrer mehr oder weniger großen Lewis-Basizität prominente Liganden in der Metallkoordinationschemie. Über die anorganischen oder organischen Reste der Phosphane lassen sich Reaktionen an den Metallzentren auf einfache Art und Weise steuern.

1.2 Historischer Überblick über die Darstellung cyclischer Strukturformeln

Die erste Darstellung einer cyclischen Strukturformel **I** wurde im Jahre 1858 von *Couper*[3] veröffentlicht (s. Abbildung 2). Die Grundlagen für die Erkenntnis Verbindungen als Cyclus strukturell darzustellen, wurden hierfür unabhängig voneinander im selben Jahr von *Kekulé* und *Couper*[3] selbst gelegt. *Kekulé's* Veröffentlichung[4] „Ueber die Constitution und die Metamorphose der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs“ beinhaltete wichtige Kernaussagen, wie das Prinzip des tetravalenten Kohlenstoffs und der Fähigkeit Desjenigen, Bindungen mit sich selbst einzugehen. Während *Kekulé* sich nicht eindeutig gegen die damals geläufige Typentheorie aussprach, widersprach *Couper*[5] dieser. In einer Veröffentlichung von 1858[5] stellte er Strukturformeln vor, in denen die chemische Affinität der einzelnen Elemente innerhalb eines Moleküls durch gepunktete (und später durch durchgezogene Linien), aber nicht die tatsächliche Konstitution des Moleküls, dargestellt wurden. In dieser Veröffentlichung[5] stellte er die Strukturformel einer weiteren cyclischen Verbindung, der Cyanursäure **II**, vor (s. Abbildung 2). Die Veröffentlichungen von *Kekulé* und *Couper*

stellen wichtige Meilensteine in der Entwicklung von Strukturformeln dar, aber es dauerte noch einige Jahre, bis diese sich etabliert hatten.



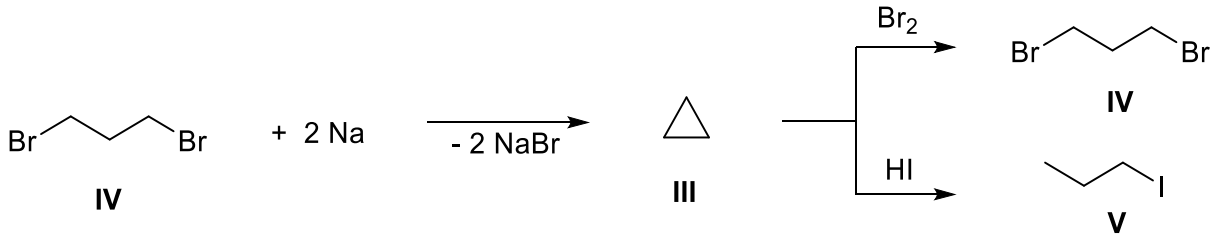
I **II**

Abbildung 2: Die erste, als cyclisch gezeichnete, Verbindung **I**[3] aus dem Jahre 1858. Von *Couper* wurde sie als „Salicyltricholorophosphat" beschrieben. Die Strukturformel einer weiteren cyclischen Verbindung, der Cyanursäure **II**[5].

1.3 Dreigliedrige cyclische Verbindungen

1.3.1 Über Cyclopropan

Die kleinste der cyclischen, kohlenstoffhaltigen Verbindungen, das Cyclopropan **III**, wurde erstmals 1882[6] von *Freund* durch die Reaktion von 1,3-Dibrompropan **IV** mit elementarem Natrium dargestellt (s. Schema 2). Eine Konstitutionsbestimmung durch Elementaranalyse ergab eine Zusammensetzung von C_3H_6 und durch den, bei einer Destillation festgestellten, sich von Propylen unterscheidenden, Siedepunkt, wurden die offenkettigen, propylenartigen Strukturen ausgeschlossen. Weitere Bestätigungen für eine dreigliedrige, cyclische Struktur lieferten die Reaktionen des Cyclopropans mit elementarem Brom oder Iodwasserstoff, bei denen die Produkte als 1,3-Dibrompropan **IV** und dem, zu der Zeit schon bekannten, 1-Iodpropan **V** (s. Schema 2) identifiziert wurden.[7]



IV **III** **IV** **V**

Schema 2: Synthese des Cyclopropans **III** von Freund 1882[6] und dessen Identifizierung durch Folgereaktionen[7] mit Br_2 und HI.

Ein große Herausforderung dieser Zeit stellte die uneinheitliche Nomenklatur von Verbindungen dar, welche *Baeyer* 1884[8] begann zu vereinheitlichen. *Perkin*[9] erweiterte das von *Baeyer* eingeführte

Konzept[8] auf Derivate des Cyclopropans durch, wie von *Baeyer* vorgeschlagen, Nummerierung der einzelnen Kohlenstoffatome und Zuordnung der Substituenten an den Kohlenstoffatomen durch deren Nummer.

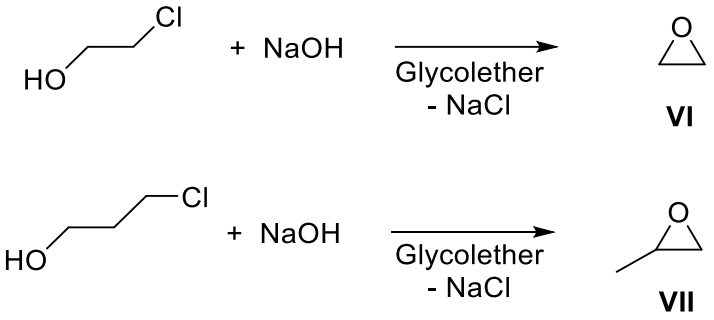
Als einer der ersten beschrieb *Baeyer* 1885[10] das Konzept der Ringspannung. Er erkannte, dass der ideale Bindungswinkel eines Kohlenstoffatoms mit vier Bindungspartnern 109.28° beträgt und eine zunehmende Abweichung von diesem eine „wachsende Spannung zur Folge hat“[10]. Zur Verdeutlichung dieser Annahme betrachtete er die Abweichung der Bindungswinkel vom formal kleinsten „Ring“, dem Ethylen, bis hin zum Cyclohexan. Dabei nimmt die Abweichung bis zu einer Ringgröße von fünf Kohlenstoffatomen ab (Ethylen: +54.44°[10]; Cyclopentan: +0.44°[10]) und anschließend wieder zu (Cyclohexan: -5.16°[10]). Daraus resultiert eine hohe Reaktivität des Ethylens gegenüber Brom, Bromwasserstoff und Iod, während Cyclobutan und Cyclohexan „nicht oder sehr schwer zu sprengen“[10] sind.

Der Energiegewinn, der durch den Verlust der Ringspannung erhalten wird, stellt eine maßgebliche Triebkraft der Reaktivität von cyclischen Verbindungen dar. Dieser Wert wurde früher mittels flammenkalorimetrischen Untersuchungen[11] bestimmt. Heutzutage wird dieser jedoch mittels theoretischer Berechnungen über homodesmotische Reaktionen[12] abgeschätzt.
Die experimentell bestimmte Ringspannung des Cyclopropans (27.5 kcal/mol[13]) unterscheidet sich überraschenderweise nur geringfügig von der des Cyclobutans (26.5 kcal/mol[13]). Die Bindungssituation der Kohlenstoffatome im Cyclopropan ist besonders ungewöhnlich, da die C-C-C-Bindungswinkel stark von den 60° Innenwinkeln eines idealen Dreiecks abweichen, was zu gebogenen Bindungen[14] (sogenannten „Bananenbindungen“[13]) und einem höheren p-Charakter der C-C-Bindung führt[14]. Außerdem konnten im Vergleich zu einer normalen C-C-Einfachbindung von 1.526 pm[15] etwas verkürzte C-C-Bindungen von 1.512 pm[16] festgestellt werden. All diese Beobachtungen liefern Erklärungen für die, im Gegensatz zu den anderen Cycloalkanen, olefinartige Reaktivität des Cyclopropans.[17]

1.3.2 Über Oxirane

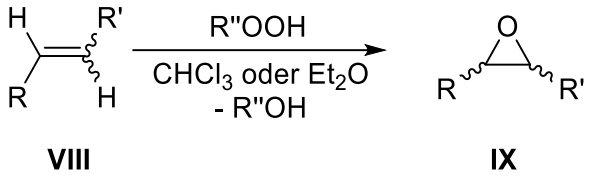
Oxirane, auch Epoxide oder Oxacyclopropane genannt, bieten eine ideale Balance zwischen Stabilität, Lagerbarkeit, Darstellbarkeit und Reaktivität. Die Ringspannung ist mit 26.5 kcal/mol[18] ähnlich dem des Cyclopropans.
Das Oxiran **VI** wurde erstmals 1859[19] von *Wurtz* durch die Reaktion von 2-Chlorethanol mit Natriumhydroxid in einer intramolekularen Substitutionsreaktion dargestellt (s. Schema 3). Des

Weiteren beschrieb er auch die Synthese des 1,2-Epoxypropans **VII**[20] und identifizierte parallel zu *Lourenco*[21] die ersten Oligoethylenglycole.



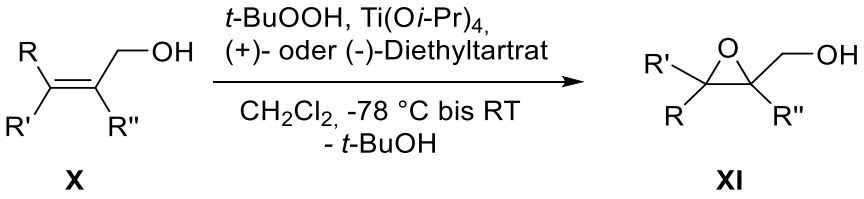
Schema 3: Synthese des Oxirans **VI**[19] und 1,2-Epoxypropans **VII**[20] von Wurtz.

1909[22] wurde von *Prileschajew* eine weitere Darstellungsmöglichkeit von Oxiranen **IX** durch die Oxidation von Olefinen **VIII** mit Peroxysäuren beschrieben (s. Schema 4).



Schema 4: Darstellung von Oxiranen **IX** über Oxidation von Olefinen **VIII** mit Peroxysäuren.[22]

Ein weiterer, wichtiger Meilenstein in der Chemie der Oxirane waren die Entdeckungen von *Sharpless* 1980[23]. Diesem gelang es erstmals, in einer asymmetrischen Epoxidierungsreaktion von Allylalkoholen **X** mit *tert*-Butylhydroperoxid, Titanisopropoxid und (+)-Diethyltartrat oder (-)-Diethyltartrat, Oxirane **XI** mit einem Enantiomerenüberschuß von über 90% zu erhalten (s. Schema 5).



Schema 5: Sharpless-Epoxidierung der Allylalkohole **X** zu den Oxiranen **XI**.[23]

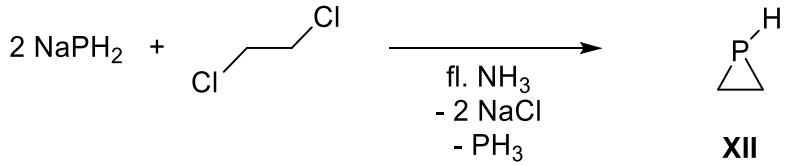
Als weitere wichtige Epoxidierungsmethoden seien hier noch die *Jacobsen*[24]- und *Shi*-Epoxidierung[25] genannt. Mit Hilfe chiraler Mangan(III)-Salen-Komplexe und NaOCl als Oxidationsmittel war man nicht mehr auf Allylalkohole beschränkt und konnte eine große Bandbreite verschiedener Olefine verwenden.[24] Die *Shi*-Epoxidierung bietet den Vorteil der Verwendung von chiralen Organokatalysatoren, welche über eine zweistufige Synthese aus D-Fructose dargestellt werden konnten und keine giftigen Metalle enthielten. Ein weiterer Vorteil ist ein gepuffertes

Zweiphasensystem, welches die Effektivität der *in situ* Bildung des Oxidationsmittels erhöhte und dadurch Nebenreaktionen verringert werden konnten.[25]

In der Industrie sind Oxirane heutzutage hauptsächlich wichtige Zwischenprodukte. Oxiran ($15*10^6$ t[26]) und 1,2-Epoxypropan ($8,6*10^6$ t[26]) werden zur Herstellung der Gykole und Polyglykole verwendet, welche weiter zu Polyestern und Polyurethanen umgesetzt werden.[26] Epichlorhydrin ist der wichtigste Ausgangsstoff für die Produktion von Epoxidharzen[27], welche 2020 einen Produktionswert von 1.11 Milliarden Euro[28] in Europa hatten. Anwendung finden das Oxiran und 1,2-Epoxypropan als Desinfektionsmittel, Sterilisierungsmittel und Begasungsmittel.[26]

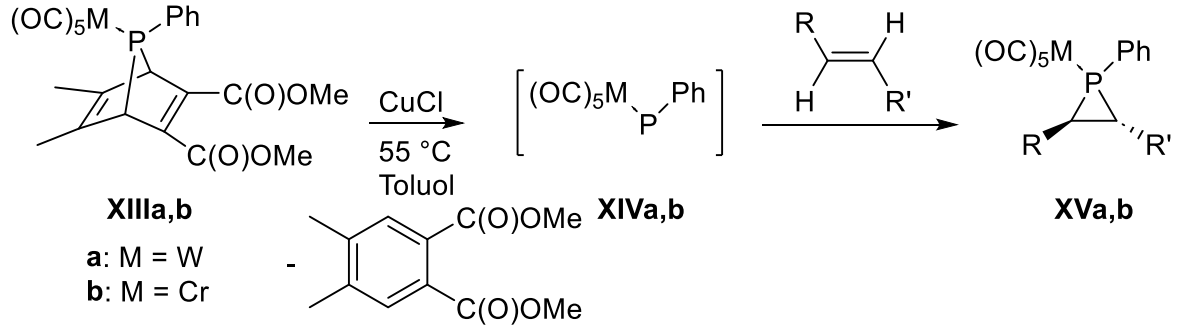
1.3.3 Über Phosphirane, Phosphirene und deren Komplexe

Die erste Synthese eines Phosphirans **XII**[29] wurde 1967 von Wagner *et al.* beschrieben. Die Darstellung erfolgte durch die Reaktion von 1,2-Dichlorethanol mit Natriumphosphid in flüssigem Ammoniak (s. Schema 6).



Schema 6: Synthese des ersten Phosphirans **XII** von Wagner 1967.[29]

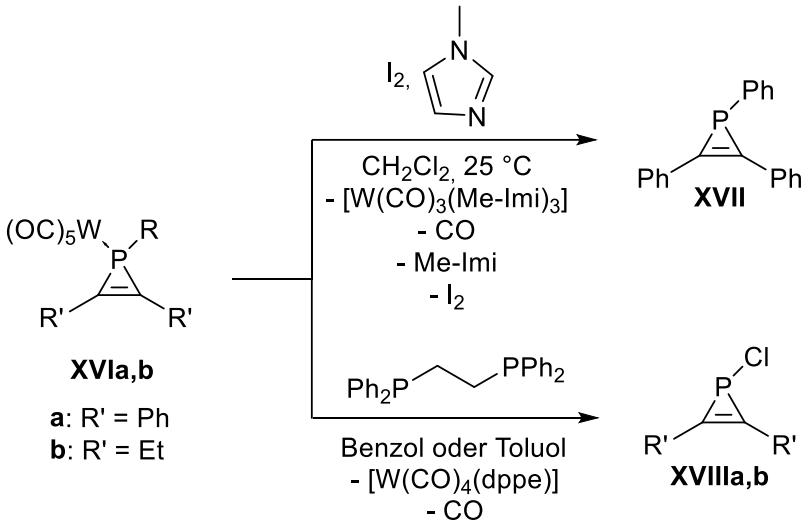
Die ersten Phosphirane waren nur geringfügig substituiert und zersetzten sich, wie im Falle des Phosphirans **XII**[29], bereits bei Raumtemperatur. Daher blieben diese lange wenig untersucht, bis in den 1980er Jahren drei verschiedene Konzepte zur Stabilisierung entwickelt wurden. Zum einen wurden elektronendonierende Substituenten zur thermodynamischen Stabilisierung am Phosphoratom eingeführt.[30] Zum anderen wurde der sterische Anspruch des *P*-Substituenten erhöht[31], was zu einer kinetischen Stabilisierung führte. Als dritte Methode wurden Reaktionen am freien Elektronenpaar des Phosphorzentrums durch Einbinden in eine P-Element-Bindung[32] oder Komplexierung[33] an ein $M(CO)_5$-Fragment verhindert. Eine weitere Darstellungsmethode von Phosphiranmetallkomplexen wurde von *Mathey*[34] entwickelt (s. Schema 7), indem ein transienter Phosphinidenmetallkomplex **XIVa,b**, welcher aus der Thermolyse eines Phosphanorbornadien-komplexes **XIIIa,b** generiert wurde, mit Alkenen umgesetzt wurde. So konnten zahlreiche Phosphiran-metallkomplexe **XVa,b** mit einer hohen Toleranz von verschiedenen organischen Substituenten unter Retention der Konfiguration dargestellt werden.



Schema 7: Synthese der ersten Phosphiranmetallkomplexe **XVa,b** mittels einer [2+1]-Cycloaddition transienter Phosphinidenmetallkomplexe **XIVa,b** mit Alkenen.[34]

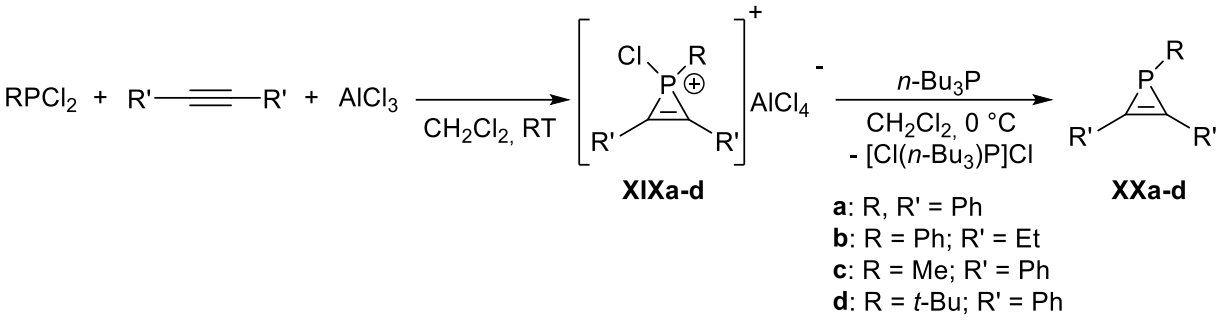
Die Stammverbindungen des 1*H*-Phosphirens und auch des 2*H*-Phosphirens konnten hingegen bis heute nicht dargestellt werden. 1982[35] konnten von *Mathey* die ersten stabilen und durch Einkristallstrukturanalyse bestätigten Phosphirenwolframkomplexe **XVI** synthetisiert werden. Die Darstellung erfolgte, wie auch bei den Phosphirankomplexen (s. Schema 7), über formale [2+1]-Cycloaddition eines transienten Phosphinidenkomplexes **XIVa** mit verschiedenen Alkinen.[35]

Die Darstellung des ersten metallfreien, neutralen und strukturell bestätigten 1*H*-Phosphirens **XVII**[36] erfolgte 1984 durch Freisetzung aus einem Phosphirenkomplex **XVIa** mit Iod und 1-Methylimidazol (s. Schema 8). *Mathey* entwickelte 1995[37] eine weitere Dekomplexierungsmethode unter Verwendung von 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (DPPE) (s. Schema 8).



Schema 8: Freisetzung der 1*H*-Phosphirenliganden **XVII**[36] und **XVIIIa,b**[37] mit Iod und 1-Methylimidazol (Me-Imi) oder DPPE.

Die Phosphireniumsalze waren seit Beginn der 80er Jahre[38] bereits bekannt, aber es dauerte noch einige Jahre bis deren Molekülstruktur 1988[39] letztendlich durch Einkristallstrukturanalyse bestätigt wurde. Ausgehend von Phosphireniumsalzen **XIXa-d** konnten durch Reduktion mittels *n*-Bu_3P weitere 1*H*-Phosphirenderivate **XXa-d** dargestellt werden (Schema 9).[40]



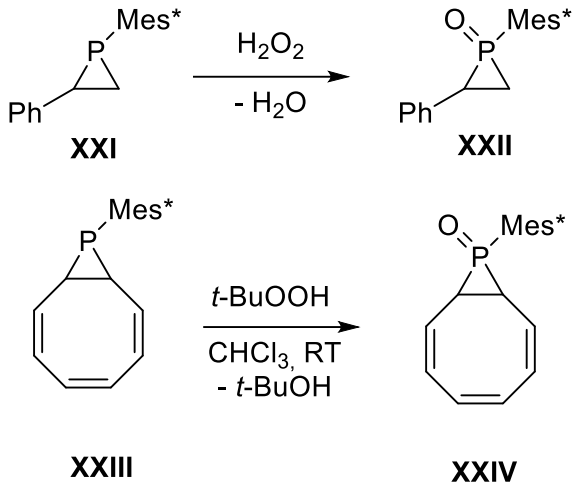
Schema 9: Darstellung der 1*H*-Phosphirene **XXa-d** durch Reduktion.[40]

1.3.3.1 Ausgewählte Reaktionen der Phosphirane und Phosphirene

Phosphirane und Phosphirene wurden bereits ausführlich in einigen Übersichtsartikeln[41] und Monographien[1,42] behandelt, daher sollen im Folgenden nur ausgewählte Reaktionen gezeigt werden. Phosphirane sind im Allgemeinen unbeständig gegenüber Säuren und es sind nur wenige Beispiele von Reaktionen mit Alkylierungsmitteln bekannt. Der Grund hierfür ist eine geringe Nukleophilie des freien Elektronenpaares, welches teilweise über den gesamten Ring delokalisiert ist, und die Zunahme der Ringspannung bei Phosphiraniumsalzen, welche in den meisten Fällen zu deren Zersetzung führt.[43] Des Weiteren sind Phosphirane im Allgemeinen thermisch labil und zersetzen sich bei Erhitzen in meist unbekannte Produkte. Einige wenige identifizierte thermische Zersetzungsproduktewurden wurden von *Mathey* in „Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry - The Rise of a New Domain“[1] zusammengefasst.

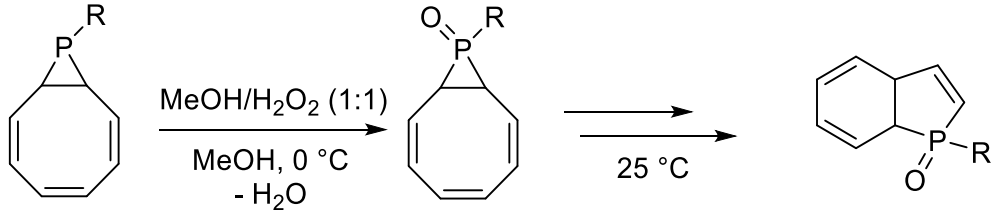
1.3.3.1.1 Oxidationsreaktionen

Die Reaktivität der Phosphirane und Phosphirene ist hochgradig abhängig von dem Substitutionsmuster am Phosphoratom und den Kohlenstoffatomen. Als Beispiel hierfür seien im Folgenden verschiedene Untersuchungen zur Oxidation von Phosphiranen und 1*H*-Phosphirenen genannt. Nur wenige Phosphiran-*P*-oxide sind bisher bekannt und nur zwei von ihnen (**XXII**[44] und **XXIV**[45]) wurden über direkte Oxidation der Phosphirane dargestellt. So berichteten Yoshifuji *et al.*[44] und Quin *et al.*[45] über die Oxidation *P*-Mes*-substituierter Phosphirane **XXI**[44] und **XXIII**[45] mit Wasserstoffperoxid oder *tert*-Butylhydroperoxid (s. Schema 10).



Schema 10: Synthese der Phosphiranoxide **XXII**[44] und **XXIV**[45].

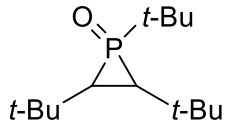
Wird hingegen die kinetische Stabilisierung aufgrund des kleineren *P*-Substituenten herabgesetzt, führt die Oxidation zu einer intramolekularen Umlagerung unter Bildung der Dihydrophosphindo-*P*-oxide **XXVII** (s. Schema 11).[46]



a: R = *t*-Bu
b: R = Ph

Schema 11: Oxidation der Phosphirane **XXVa,b** und Umlagerung zu den Dihydrophosphindol-*P*-oxide **XXVIIa,b**.[46]

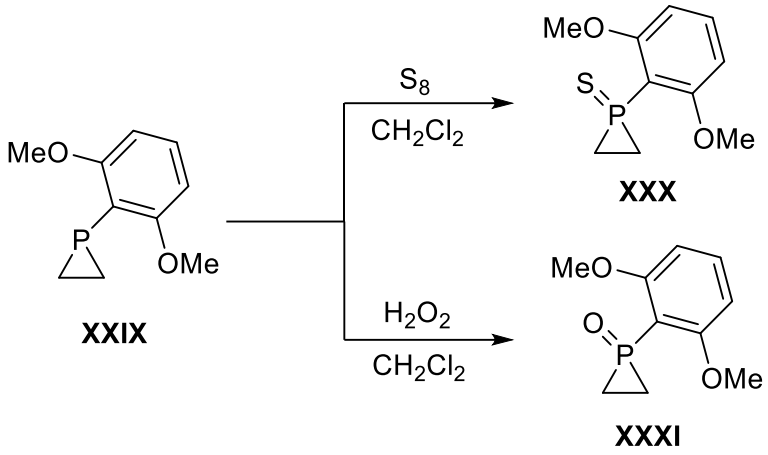
Wie bereits zuvor beschrieben sind Phosphirane unbeständig gegenüber Säuren. Eine der wenigen bekannten Ausnahmen ist das von Quast *et al.* dargestellte 1,2,3-Tri-*tert*-butylphosphiran-*P*-oxid **XXVIII**[32] (s. Abbildung 3), welches überraschenderweise keine Reaktion mit HCl, HOTf und TFA[47] zeigte und sich auch erst bei Temperaturen über 60 °C zersetzte[32].



XXVIII

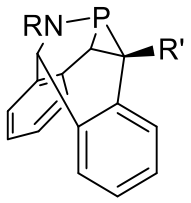
Abbildung 3: 1,2,3-Tri-*tert*-butylphosphiran-*P*-oxid **XXVIII**[32].

Das einzige bekannte Phosphiran-*P*-sulfid **XXX** wurde 2000 von Gaspar *et al.*[48] dargestellt (s. Schema 12). Im Zuge dessen wurde auch ein weiteres stabiles Phosphiran-*P*-oxid **XXXI** synthetisiert.[48]



Schema 12: Synthese des einzigen bekannten Phosphiran-*P*-sulfides **XXX** und des Phosphiran-*P*-oxids **XXXI** von Gaspar et al.[48].

Ein Konzept, um die Oxidation von Phosphiranen zu verhindern, ist die energetische Absenkung des HOMOs durch verengende Pyramidalisierung des Phosphorzentrums. 2002 realisierte *Grützmacher* dieses Konzept mit der Darstellung eines polycyclischen Phosphirans (**XXXII**[49]) (s. Abbildung 4), welches weder mit Sauerstoff, Schwefel, Alkylierungsmitteln, wässrigen Basen oder Säuren unter Normalbedingungen reagierte.

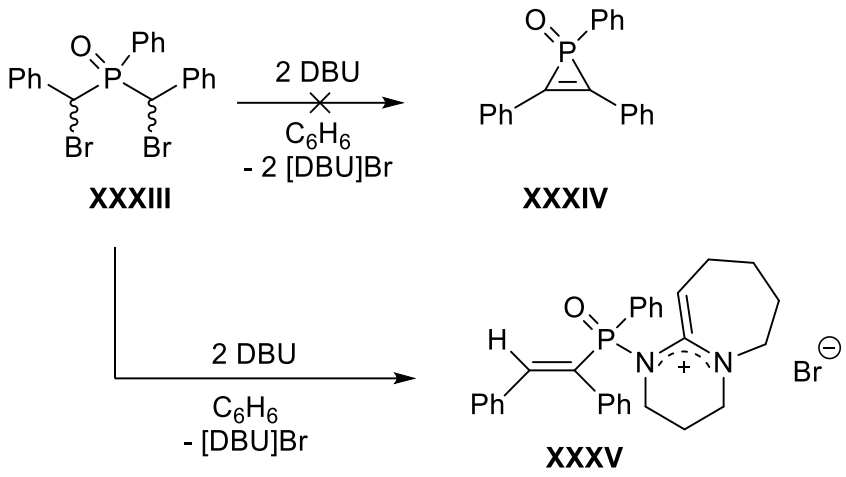


XXXII

R = *i*-Pr, 3,5-$(F_3C)_2C_6H_3$, 2,4,6-$(i\text{-Pr})_3C_6H_2$
R' = H, Ph

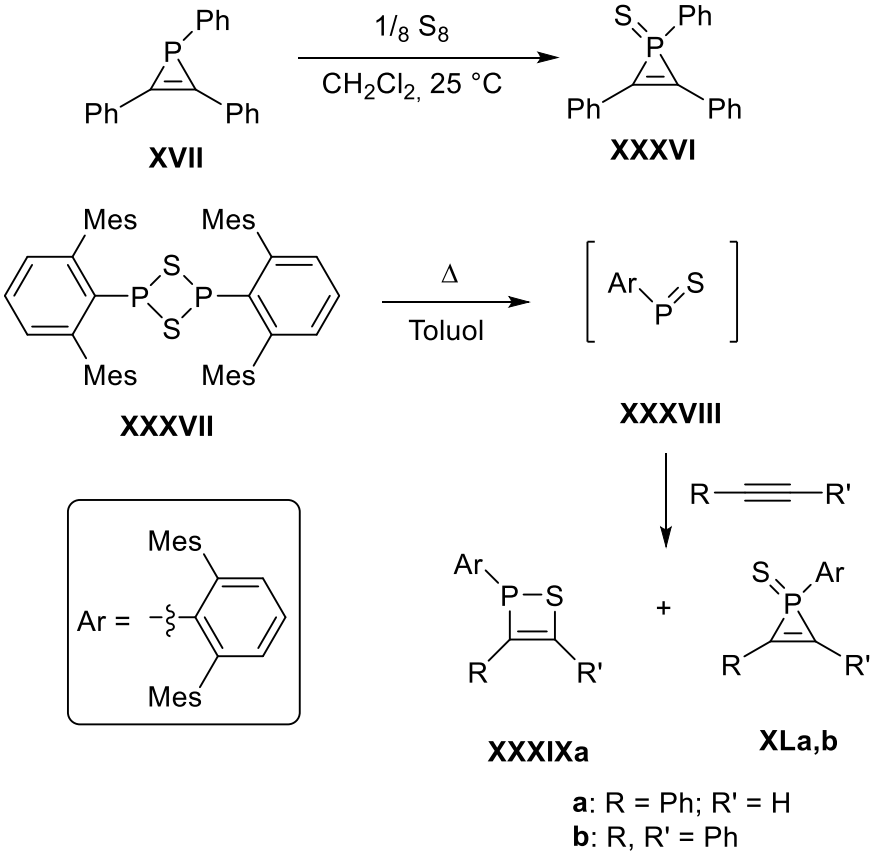
Abbildung 4: Polycyclisches Phosphiran **XXXII**[49] von *Grützmacher*.

Die 1*H*-Phosphiren-*P*-oxide sind weitestgehend unbekannt. 1972[50] berichtete *Stille* über die Darstellung eines 1,2,3-Triphenylphosphiren-*P*-oxids **XXXIV** durch doppelte Bromwasserstoff-Eliminierung eines α,α'-Dibromophosphanoxids **XXXIII** mit DBU (s. Schema 13). Untersuchungen von Quast *et al.*[51] zeigten jedoch, dass es sich bei dem Produkt der Reaktion um das Salz der (E)-1,2-Diphenylvinylphosphinigsäureamid **XXXV** handelte (s. Schema 13).



Schema 13: Reaktion von **XXXIII** mit DBU führte nicht zum erwarteten 1*H*-Phosphiren-*P*-oxid **XXXIV**[50], sondern zu **XXXV**[51].

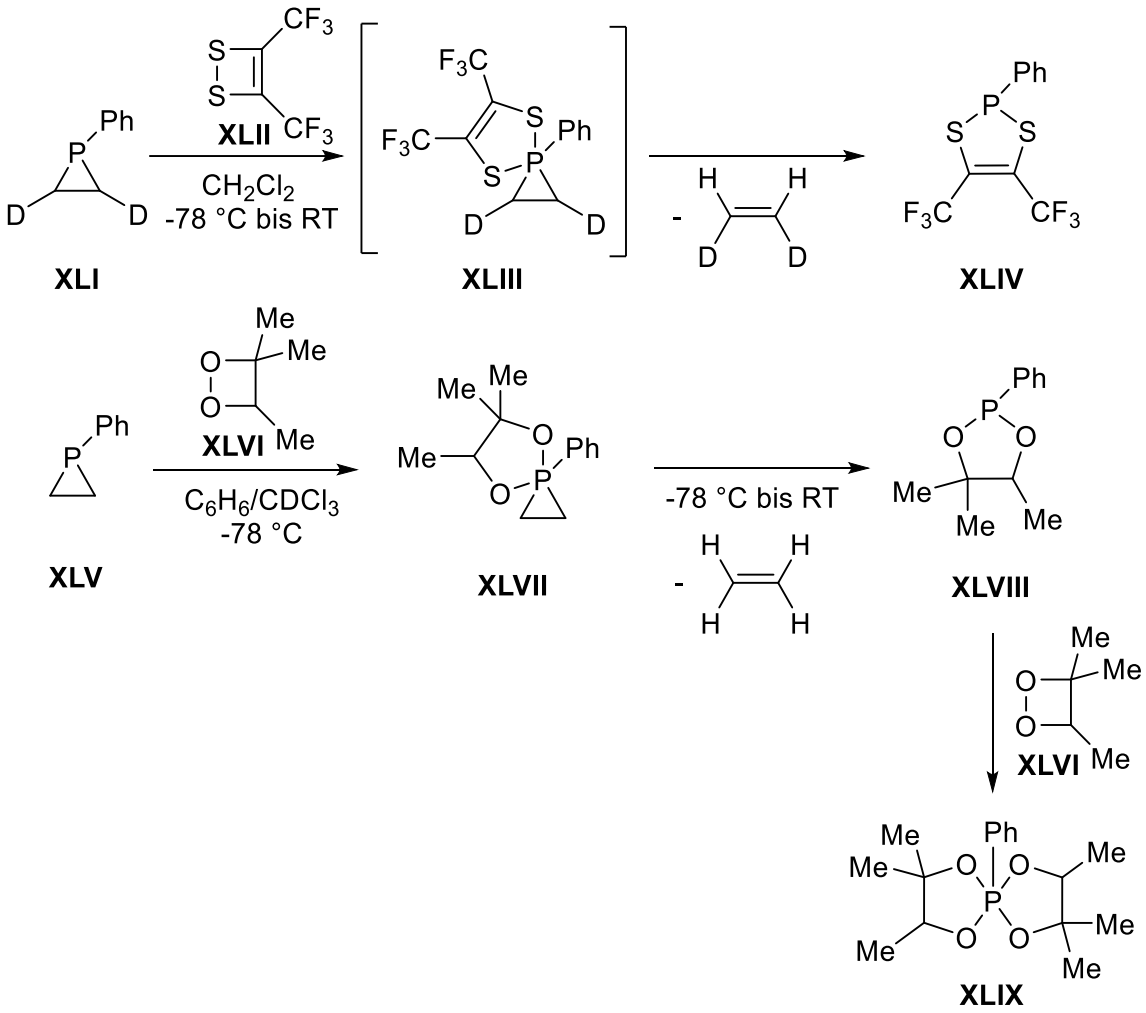
Einige wenige 1*H*-Phosphiren-*P*-sulfide sind in der Literatur bekannt. 1984[36] synthetisierte *Mathey* das erste 1*H*-Phosphiren-*P*-sulfid **XXXVI** (s. Schema 14) durch Oxidation des, bei der Dekomplexierung freigesetzten, 1*H*-Phosphirens **XVII** (*vide supra*). Weitere 1*H*-Phosphiren-*P*-sulfide **XL** konnten vor kurzem von Graham *et al.*[52] als Nebenprodukte der Reaktion eines transienten Phosphinidensulfides **XXXVIII** mit Alkinen isoliert und charakterisiert werden.



Schema 14: Darstellung der 1*H*-Phosphiren-*P*-sulfide **XXXVI**[36] und **XLa,b**[52].

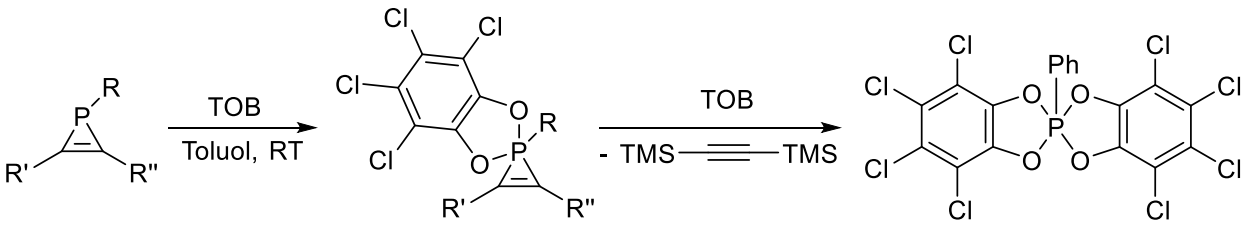
1.3.3.1.2 $\sigma^5\lambda^5$-Spirocyclische Phosphirane und 1*H*-Phosphirene

1974 untersuchten Denney *et al.* [53] die Reaktion des Phosphirans **XLI** mit einem 1,2-Dithieten **XLII** und erhielten dabei ein 1,3,2-Dithiaphospholen **XLIV** und Ethylen (s. Schema 15). Es wurde vermutetet, dass sich hierbei intermediär das spirocyclische Phosphiran **XLIII** gebildet hatte. 4 Jahre später berichteten Campbell *et al.*[54] über die Reaktion eines Phosphirans **XLV** mit 1,2-Dioxetan **XLVI** und konnten bei tiefen Temperaturen Verbindung **XLVII** identifizieren, welche bei Raumtemperatur über das 1,3,2-Dioxaphospholan **XLVIII** zu der spirocyclischen Verbindung **XLIX** reagierte (s. Schema 15).



Schema 15: Untersuchungen zur Darstellung spirocyclischer Phosphirane.[53,54]

Stabile spirocyclische 1*H*-Phosphirene **LIIa-e**[55] und **LIIIa-c**[56] konnten hingegen durch die Oxidation mit Tetrachloro-*ortho*-benzochinon (TOB) auf einfachem Wege erhalten werden (s. Schema 16). Dabei reagierte nur Verbindung **LIIIc** mittels Alkin-Eliminierung weiter zu der spirocyclischen Verbindung **LIV**.



La-e, LIa-c **LIIa-e, LIIIa-c** **LIV**

	a	**b**	**c**	**d**	**e**
L & LII R‘ = Ph, R‘‘ = *t*-Bu	R = CN	R = N_3	R = F	R = Cl	R = Br
LI & LIII R = Ph	R‘, R‘‘ = Ph	R‘ = Ph , R‘‘ = TMS	R‘, R‘‘ = TMS	-	-

Schema 16: Darstellung der spirocyclischen 1*H*-Phosphirene **LIIa-e**[55] und **LIIIa-c**[56].

1.3.4 Oxaphosphirane und deren Komplexe

Bei den Oxaphosphiranen kann zwischen den vier verschiedenen Bindungsmoden (s. Abbildung 5), den $\sigma^4\lambda^5$- **LV**, $\sigma^5\lambda^5$- **LVI**, $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphiranen **LVII** und $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphiranmetallkomplexen **LVIII** (hier beziehen sich die σ- und λ-Deskriptoren[1] nur auf den Oxaphosphiranliganden), unterschieden werden.

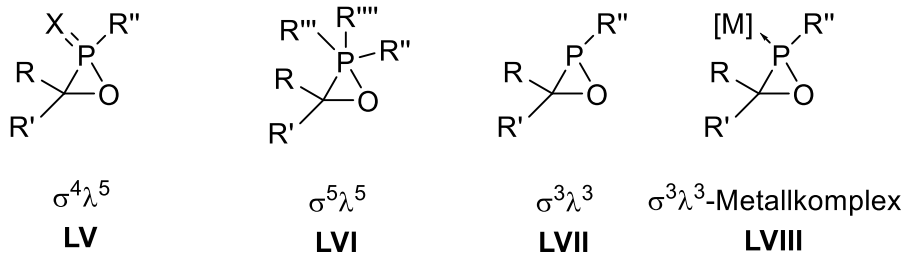
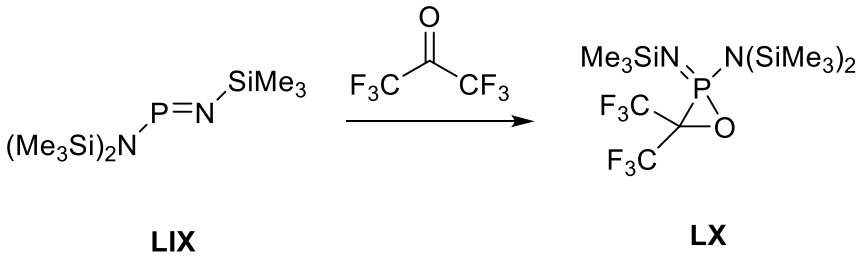


Abbildung 5: Verschiedene Bindungsmoden von Oxaphosphiranen.

Im Jahre 1978 konnte *Röschenthaler* über die formale [2+1]-Cycloaddition eines Iminophosphans **LIX** mit Hexafluoraceton das erste Oxaphosphiran **LX**[57], ein $\sigma^4\lambda^5$-Oxaphosphiran, darstellen (Schema 17). Weitere $\sigma^4\lambda^5$-Oxaphosphirane folgten 1993[58] über die gleiche Methode. Bei einer Untersuchung der Photolyse von α-Diazophosphonigestern in Alkoholen vermuteten Bartlett *et al.*[59] die intermediäre Bildung von $\sigma^4\lambda^5$-Oxaphosphiranen, was jedoch nicht weiter bewiesen werden konnte.

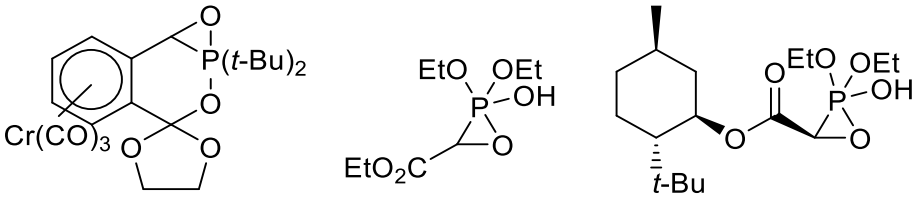


LIX **LX**

Schema 17: Synthese des ersten $\sigma^4\lambda^5$-Oxaphosphirans **LX** von *Röschenthaler*.[57]

Für viele Jahre blieben die $\sigma^4\lambda^5$-Oxaphosphirane die einzigen bekannten, *P*-übergangsmetallfreien Oxaphosphirane, bis 2003 *Butenschön* und 2015 Shie *et al.* die ersten $\sigma^5\lambda^5$-Oxaphosphirane **LXI**[60], **LXII**[61] und **LXIII**[61] (s. Abbildung 6) darstellen konnten, wobei jedoch keines mittels Einkristallstrukturanalyse abgesichert wurde. Von weiteren, transienten $\sigma^5\lambda^5$-Oxaphosphiranen[62] wurde in der Literatur berichtet, für deren mögliche Bildung bzw. Existenz es aber keine ausreichenden Erklärungen bzw. Befunde gab.

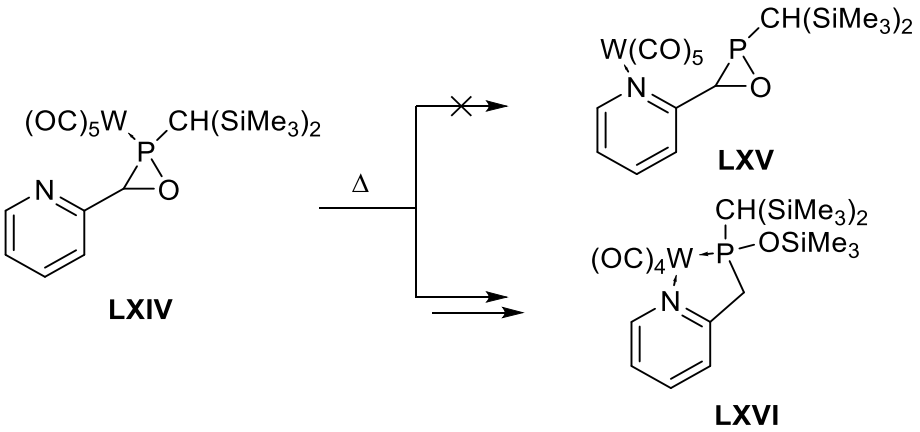
[1] Zur Klassifizierung des jeweils vorliegenden gebundenen Phosphors bezeichnet man dessen Koordinationszahl auch mit σ, die Zahl der vom Phosphor ausgehenden Bindungen (einschließlich Elektrovalenzen) mit λ.



LXI **LXII** **LXIII**

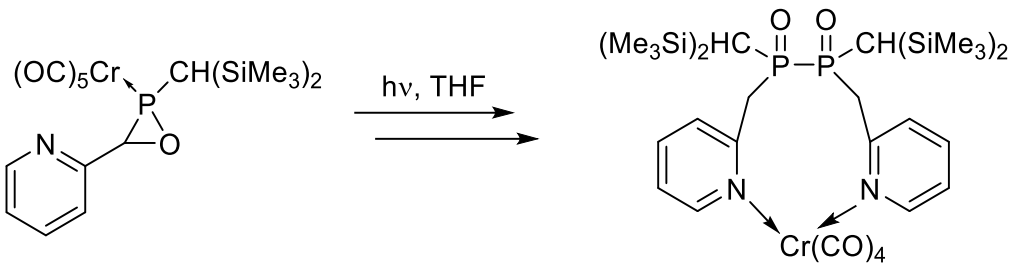
Abbildung 6: Literaturbekannte und isolierte $\sigma^5\lambda^5$-Oxaphosphirane **LXI**[60] und **LXII**[61], **LXIII**[61].

Die Darstellung von $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphiranliganden wurde in einigen, wenigen Fällen durch die Freisetzung aus $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphirankomplexen versucht. *Klein* beschäftigte sich im Rahmen ihrer Dissertation[63] mit der Fragestellung, ob durch Thermolyse eines *C-ortho*-Pyridyl-substituierten Oxaphosphiranwolframkomplexes **LXIV**, der Oxaphosphiranligand **LXV**, unter P-N-haptotroper Verschiebung des Metallkomplexfragmentes, freigesetzt werden kann (s. Schema 18). Dabei wurde die Schmelze von **LXIV** untersucht und ein Produkt mit moderater Selektivität erhalten. Durch intensive Studien der analytischen Daten wurde nicht, wie erhofft, der Oxaphosphiranligand **LXV** erhalten, sondern durch Umlagerungen ein Chelat-Komplex **LXVI** (s. Schema 18), dessen Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden konnte.



Schema 18: Thermolyse des Oxaphosphirankomplexes **LXIV** unter Bildung des Chelatkomplexes **LXVI**.[63]

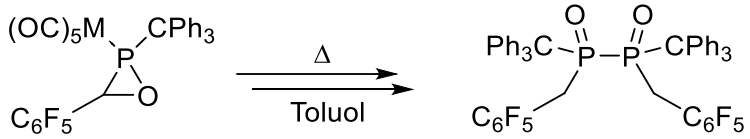
Die Untersuchungen zur Photolyse des Chromkomplexes **LXVII** führten zwar zu einer Abspaltung des Chromcarbonylfragmentes, jedoch wurde die Struktur einer offenen Verbindung **LXVIII** vorgeschlagen, welche als formales Dimer des Valenzisomers des Oxaphosphiranliganden betrachtet werden kann (s. Schema 19).



LXVII **LXVIII**

Schema 19: Photolyse des Oxaphosphirankomplexes **LXVIII**.[63]

Die Thermolysen von *P*-CPh_3 substituierten Oxaphosphirankomplexen **LXIXa-c**[64] führten hingegen in allen Fällen zu der selektiven Bildung des gleichen Produktes **LXX** (δ $^{31}P\{^1H\}$-NMR = 48.5 ppm & 50.8 ppm (*meso* & *rac*)) (s. Schema 20), was einen Verlust des Metallcarbonylfragmentes voraussetzt. Als Produkt wurde hier ein formales Dimer des Valenzisomers des Oxaphosphiranliganden vermutet.



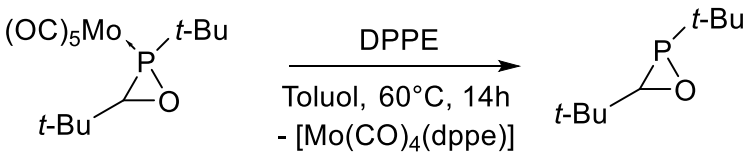
LXIXa-c

a: M = W; **b**:M = Mo; **c**: M = Cr

LXX

Schema 20: Thermolyse der Oxaphosphirankomplexe **LXIXa-c** unter Bildung des formalen Oxaphosphiran-Dimers **LXX**.[64]

2018 gelang es *Faßbender*[65] erstmalig ein $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphiranderivat **LXXII** darzustellen (s. Schema 21). Dafür wurde der Oxaphosphirankomplex **LXXI** bei 40 °C in Toluol mit DPPE umgesetzt und alle flüchtigen Bestandteile umkondensiert, wodurch eine toluolische Lösung von **LXXII** erhalten wurde. Mit Hilfe von NMR- und massenspektrometrischen Untersuchungen, wurde **LXXII** charakterisiert und die strukturelle Identität eines $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphirans **LXXII** wurde durch Folgereaktionen (*vide infra*) bestätigt.[65]

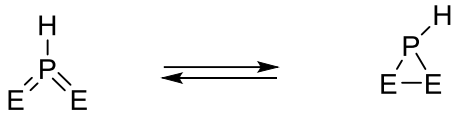


LXXI **LXXII**

Schema 21: Synthese des ersten $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphirans **LXXII** von *Faßbender*[65].

Allerdings ist allen bisher bekannten Oxaphosphiranderivaten (auch **LXXII**) gemeinsam, dass diese zwar durch analytische Methoden charakterisiert worden sind, aber deren Molekülstrukturen durch Einkristallstrukturanalyse nicht bestätigt wurden.

Einige Gründe für die geringe Zahl der bislang bekannten Oxaphosphiranderivate liefern verschiedene theoretische Berechnungen (*vide infra*), z.B. von *Schoeller* aus dem Jahre 1990[66]. Hier wurde die Valenzisomerisierung von symmetrischen $\sigma^3\lambda^5$-Phosphoranen **LXXIII** (E = CH_2, NH, O, SiH_2) untersucht (s. Schema 22), welche zeigten, dass im Falle von E = CH_2 und SiH_2 die cyclische Form **LXXIV** stabiler als die acyclische **LXXIII** Form ist, während bei E = NH und O die acyclische Form bevorzugt wird (s. Tabelle 1). Bildet man den Mittelwert der Reaktionsenthalpien von E = CH_2 (ΔE = -46.8 kcal/mol) und E = O (ΔE = 79.6 kcal/mol), erhält man eine erste Abschätzung der Reaktionsenthalpie der Valenziso-merisierung eines $\sigma^3\lambda^5$-Methylenoxophosphorans zu einem $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphiran von ΔE = 16.4 kcal/mol, was zeigt, dass ein 2*H*-Oxaphosphiran bevorzugt in seiner acyclischen Form vorliegen sollte.



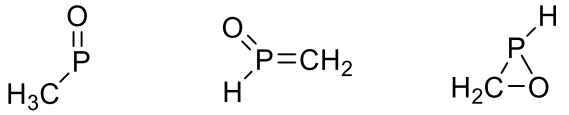
LXXIII **LXXIV**

Schema 22: Valenzisomerisierung von symmetrischen $\sigma^3\lambda^5$-Phosphoranen **LXXIII**.

Tabelle 1: Berechnete Reaktionsenthalpien zur Valenzisomerisierung von symmetrischen $\sigma^3\lambda^5$-Phosphoranen **LXXIII** (SCF/CEPA-1).[66]

E	CH_2	NH	O	SiH_2
ΔE / kcal/mol	-46.8	19.7	79.6	-42.2

Berechnungen von Krahe *et al.*[67] zur relativen Stabilität weiterer Konstitutionsisomere des Oxaphosphirans **LXXVII** zeigten (s. Abbildung 7), dass auch hier das Methylen(oxo)phosphoran **LXXVI** um ungefähr ΔE = 9 kcal/mol stabiler als das Oxaphosphiran **LXXVII** ist. Als das stabilste Isomer wurde das Phosphinidenoxid **LXXV** gefunden.

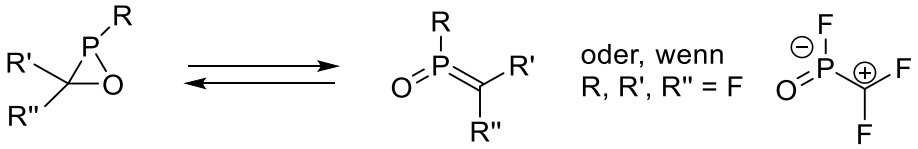


LXXV **LXXVI** **LXXVII**

SCS-MP2:	0.0	15.3	24.1
B3LYP:	0.0	15.1	25.6
CCSD(T):	0.0	14.9	25.0

Abbildung 7: Vergleich der berechneten Energien (in kcal/mol) der Konstitutionsisomere des Oxaphosphirans **LXXVII**.[67]

Weitere quantenchemische Untersuchungen von Espinosa *et al.*[68] zum Substituenteneffekt der Valenzisomerisierung bestätigten die Bevorzugung der acyclischen Form **LXXIX** im Falle der Stammverbindung **LXXVIIIa** (s. Schema 23 und Tabelle 2). Die Untersuchungen zeigten ferner, dass, im Gegensatz zur Stammverbindung **LXXVIIIa**, im Falle von elektronenziehenden Substituenten (**b**-**e**) am Ringkohlenstoffatom der Prozess der Valenzisomerisierung endergonisch verläuft (s. Tabelle 2). So werden durch *C*-Difluorosubstitution stabile Oxaphosphirane erhalten, deren steigende Stabilität mit dem steigenden +M-Charakter des *P*-Substituenten einhergeht (H < F < NH_2). Auch im Falle von R, R‘, R‘‘ = CF_3 **LXXVIIIe**, verläuft die Valenzisomerisierung mit $\Delta\Delta G$ = 0.74 kcal/mol endergonisch. *Espinosa* und *Streubel* schlussfolgerten daraus, dass elektronenziehende Substituenten am Ringkohlenstoffatom notwendig für die Bildung stabiler $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphirane sind. Eine Besonderheit stellt hier das *C*-*tert*-Butyl substituierte Oxaphosphiran **LXXII** dar, dessen Valenzisomerisierung mit $\Delta\Delta G$ = 0.93 kcal/mol ebenfalls endergonisch und über eine moderat hohe Aktivierungsbarriere von $\Delta\Delta G$ = 38.43 kcal/mol verläuft.[65]



LXXVIIIa-e, LXXII **LXXIXa,b,d,e,LXXII** **LXXIXc**

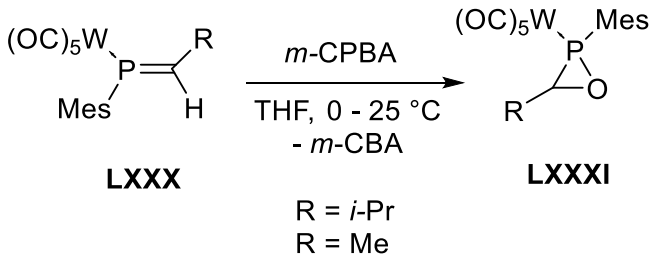
Schema 23: Valenzisomerisierung von *C*- und *P*-substituierten Oxaphosphiranen **LXXVIIIa-e**[68], **LXXII**[65].

Tabelle 2: Berechnete Reaktionsenthalpien der Valenzisomerisierung von *C*- und *P*-substituierten Oxaphosphiranen (CCSD(T)/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP).[65,68]

	R	R‘	R‘‘	ΔE / (kcal/mol)
LXXVIIIa	H	H	H	-10.14
LXXVIIIb	H	F	H	17.98
LXXVIIIc	F	F	F	24.23
LXXVIIId	NH_2	F	F	24.76
LXXVIIIe	CF_3	CF_3	CF_3	0.74
LXXII[65]	*t*-Bu	H	*t*-Bu	0.93

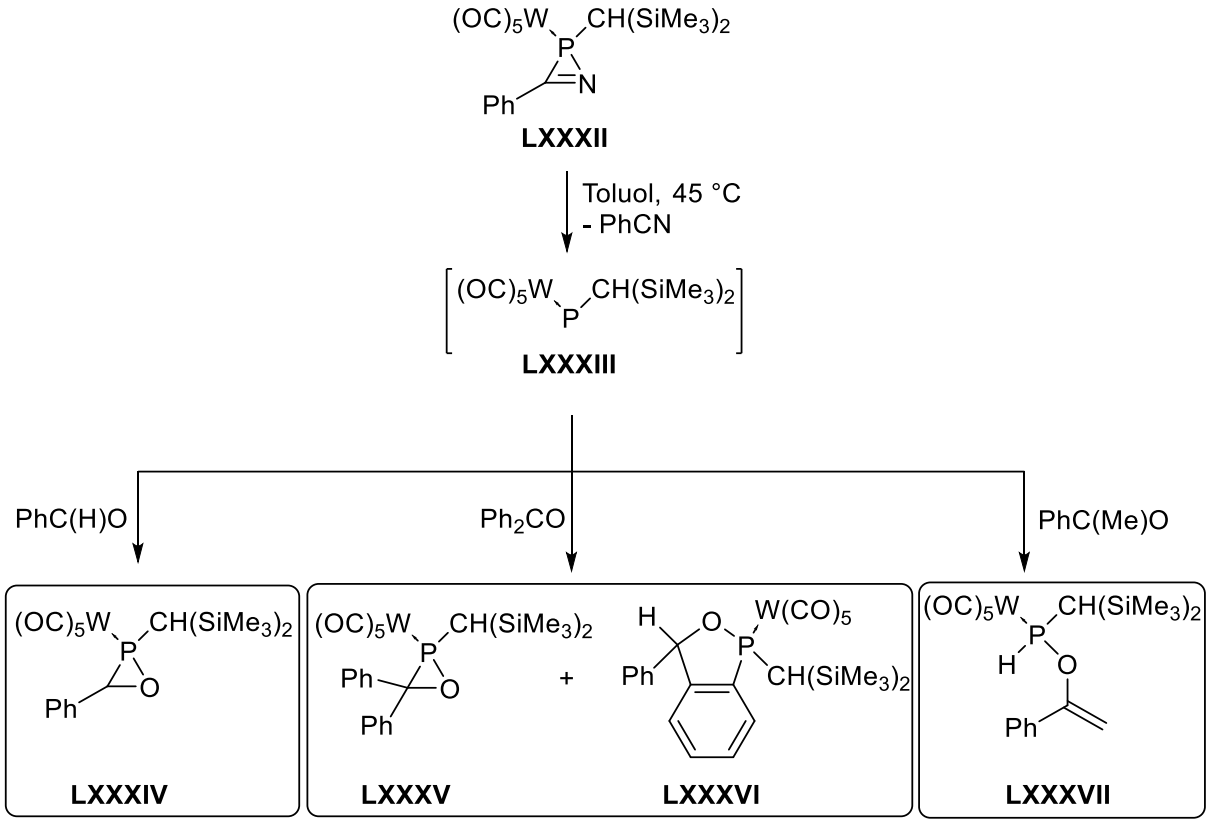
Weitere Möglichkeiten zur Prävention der Valenzisomerisierung wurden bereits, im Falle der $\sigma^4\lambda^5$-[57,58] und $\sigma^5\lambda^5$-Oxaphosphirane[60,61], durch das Einbinden des freien Elektronenpaares in chemische Bindungen gezeigt (*vide supra*). Eine weitere Möglichkeit stellt die Koordination des freien Elektronenpaares an ein Metallcarbonylfragment dar. So konnte *Mathey* 1990[69] durch Epoxidierung

eines Phosphaalkenwolframkomplexes **LXXX** mit *meta*-Chloroperoxybenzoesäure (*m*-CPBA) den ersten $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphirankomplex **LXXXI** darstellen, isolieren (s. Schema 24) und auch durch Einkristallstrukturanalyse strukturell bestätigen. Als schwierig erwies sich die, bei der Reaktion als Nebenprodukt entstehende, *meta*-Chlorobenzoesäure (*m*-CBA) zu entfernen, welche außerdem zu unerwünschten Nebenreaktionen führte.



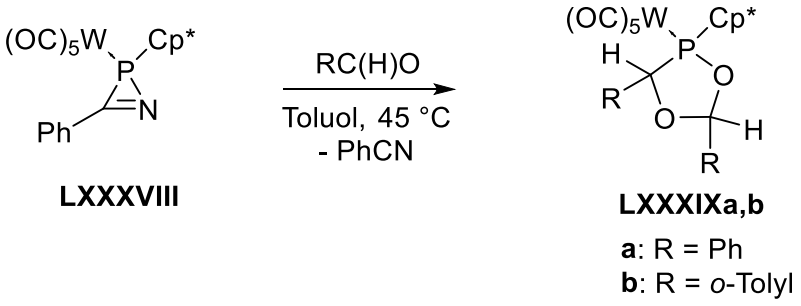
Schema 24: Synthese der ersten $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphirankomplexe **LXXXI** von *Mathey* durch Epoxidierung eines Phosphaalkenkomplexes **LXXX**.[69]

Für einige Jahre stellte dies die einzige Möglichkeit der Generierung von $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphirankomplexen dar, bis Streubel *et al.* 1994[70] die intern genannte „Hochtemperaturroute“ entwickelten (s. Schema 25). Dabei wurde durch thermisch induzierte Ringspaltung eines 2*H*-Azaphosphirenwolframkomplexes **LXXXII** ein intermediärer Phosphinidenkomplex **LXXXIII** in Gegenwart von Benzaldehyd generiert und in der Folge über eine formale [2+1]-Cycloaddition der Oxaphosphirankomplex **LXXXIV** erhalten. Diese Route erwies sich jedoch nicht als sehr praktikabel. Untersuchungen der Reaktionen mit Benzophenon und Acetophenon von Streubel *et al.* 1997[71] zeigten, dass im Falle des Benzophenons der Benzoxaphospholankomplex **LXXXV** als Nebenprodukt und im Falle des Acetophenons kein Oxaphosphirankomplex gebildet wurde.



Schema 25: Synthese des Oxaphosphirankomplexes **LXXXIV**[70] über die „Hochtemperaturroute“ und Untersuchungen zur Reaktion von **LXXXIII** mit Benzophenon[71] und Acetophenon[71].

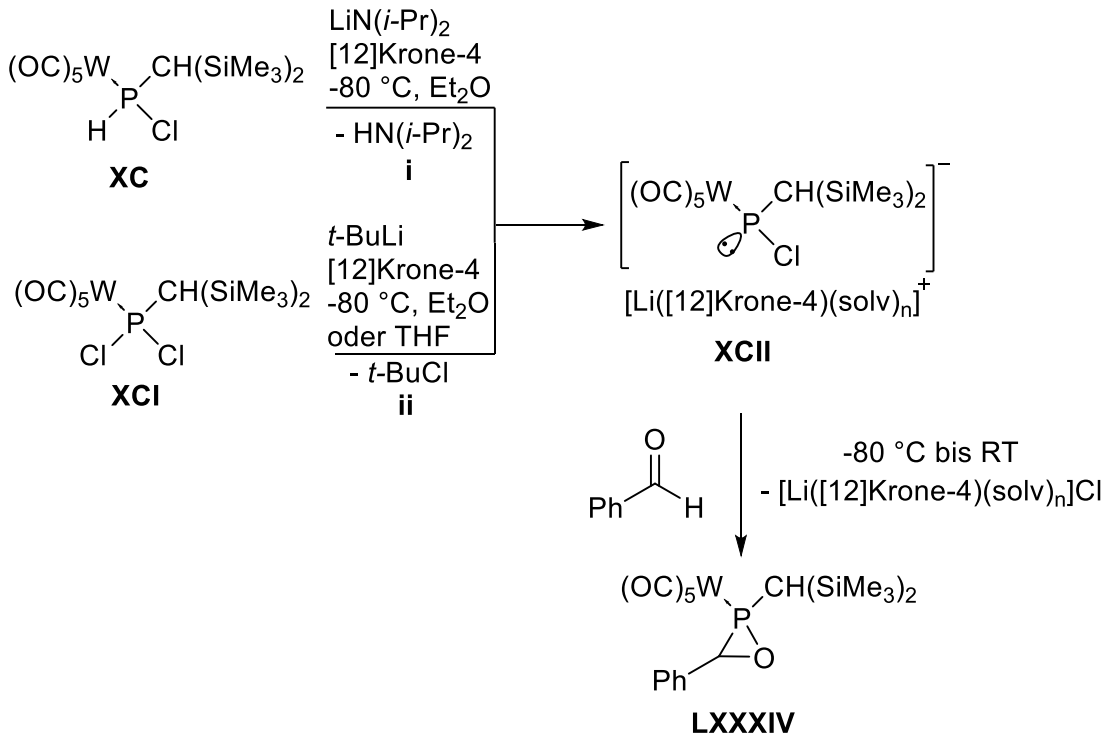
Die Wahl des *P*-Substituenten spielt eine entscheidende Rolle für den Reaktionsausgang, wie die gleiche Reaktion mit einem *P*-Cp* substituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **LXXXVIII** in Gegenwart von Benz- oder *o*-Tolylaldehyd zeigte.[72] Hierbei konnten die jeweiligen Oxaphosphirankomplexe nicht beobachtet werden und es wurden die 1,3,4-Dioxaphospholankomplexe **LXXXIXa,b** erhalten (s. Schema 26).[72] Im Allgemeinen erwiesen sich zusätzlich noch die aufwendigen und mehrschrittigen Synthesen von **LXXXII** und **LXXXVIII** als unvorteilhaft.



Schema 26: Synthese der 1,3,4-Dioxaphospholankomplexe **LXXXIXa,b**.[72]

Erst 2007[73] gelangten *Streubel* und Mitarbeitern mit der Entwicklung der intern genannten „Tieftemperaturroute“ der Durchbruch in der Oxaphosphirankomplexsynthese (s. Schema 27). Dabei wurde, ausgehend entweder von einem Chloro(organo)phosphankomplex **XC** durch Deprotonierung

mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) (**i**), oder Dichloro(organo)phosphankomplex **XCI** durch Li/Cl-Austausch mit *tert*-Butyllithium (*t*-Buli) (**ii**) in Gegenwart von [12]Krone-4 bei tiefen Temperaturen, ein Li/Cl Phosphinidenoidkomplex **XCII** generiert, welcher mit Benzaldehyd zu dem Oxaphosphirankomplex **LXXXIV** reagierte.

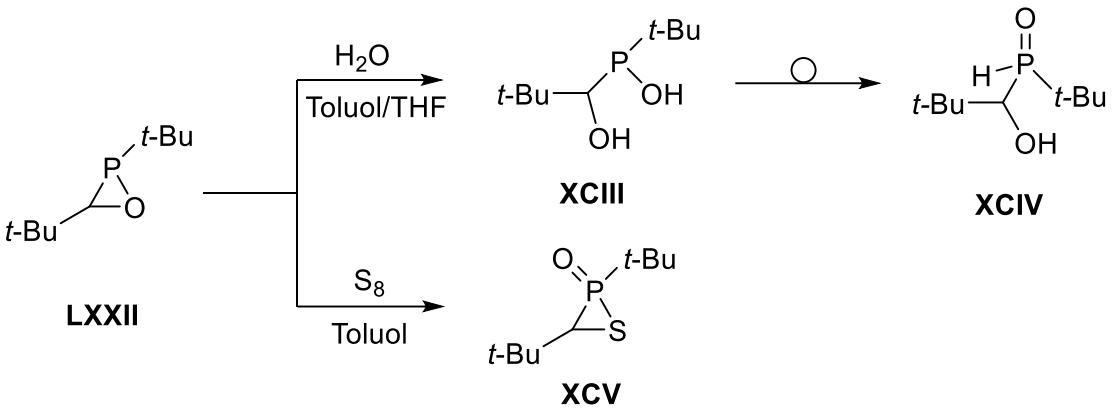


Schema 27: Synthese des Oxaphosphirankomplexes **LXXXIV** über die „Tieftemperaturroute".[73]

Dabei erwies sich über die folgenden Jahre die Route über die Dichloro(organo)phosphankomplexe aufgrund ihrer einfacheren Zugänglichkeit als praktikabler. Infolgedessen konnte die Klasse der Oxaphosphirankomplexe auf Molybdän-[74], Chrom-[74] und Eisenkomplexe[75] ausgeweitet werden. Des Weiteren konnten *P*-Cp*[76] - Komplexe selektiv dargestellt und auch die Triphenylmethyl-[77] und die *tert*-Butyl-Gruppe[78] als neue *P*-Substituenten eingeführt werden. Die neue Route führte zu einer erhöhten Toleranz verschiedenster, auch funktionaler, Gruppen am Ringkohlenstoffatom und ermöglichte die Isolierung von *C,C'*-disubstituierten Komplexen.[79]

Aufgrund der drei verschieden polarisierten Bindungen und einer relativ hohen Ringspannung von 23 kcal/mol[80] (berechnet für die Stammverbindung **LXXVIIIa**) bieten Oxaphosphirankomplexe ideale Voraussetzungen für Reaktivitätsstudien. So wurden Produkte durch P-O-, C-O- und auch P-C-Bindungsbrüchen erhalten, sowie Ringerweiterungsprodukte und auch neue Produkte mittels „Ringdekonstruktion", ein Begriff der eingeführt wurde um mehrschrittige Bindungsbrüche zu beschreiben.[79]

Einige wenige, vorläufige Reaktivitätsstudien mit H_2O und S_8 zu dem Oxaphosphiran **LXXII** wurden von *Faßbender*[65] durchgeführt. So führte die Umsetzung mit H_2O zur Bildung des Phosphanoxides **XCIV**, welche vermutlich intermediär über das 1,2-Dihydroxyphosphan **XCIII** verläuft (s. Schema 28). Des Weiteren untersuchte er die Oxidation von **LXXII** mit Schwefel, bei der nicht wie erwartet das Oxaphosphiran-*P*-sulfid, sondern das Thiaphosphiran-*P*-oxid **XCV** erhalten wurde.[65]



Schema 28: Vorläufige Reaktivitätsstudien von **LXXII** mit H_2O und S_8.[65]

2 Zielsetzung der Arbeit

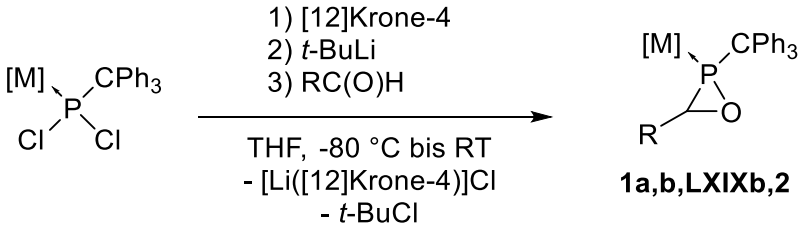
Im Rahmen dieser Arbeit sollten vor allem drei Fragestellungen behandelt werden:

1. Darstellung und Reaktivität des P-*tert*-butyl-substituierten $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphirans **LXXII**.
2. Darstellung und Isolierung von neuen $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphiranen aus *P*-CPh_3-substituierten Oxaphosphiranmetallkomplexen.
3. Untersuchungen zur Reaktivität von *P*-CPh_3-substituierten $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphiranen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese der Oxaphosphirankomplexe

Als Ausgangspunkt für die Untersuchungen zur Darstellung kinetisch stabiler $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphiranderivate (im Folgenden nur noch Oxaphosphirane genannt), dienten die in Kapitel 1.3.4 beschriebenen Berechnungen von *Espinosa*[68]. Diese zeigen, dass elektronenziehende Substituenten am Ringkohlenstoffatom zur Stabilisierung beitragen. Daher wurden zunächst Oxaphosphirankomplexe **1a,b** des Molybdäns mit Fluor oder CF_3-Gruppen in 3,5-Position des Phenylsubstituenten am Kohlenstoff synthetisiert (s. Schema 29). Des Weiteren wurden der von *Murcia* synthetisierte Oxaphosphiranmolybdänkomplex **LXIXb**[64] und der Oxaphosphiranwolfram-komplex **2** dargestellt (s. Schema 29). Alle Oxaphosphirankomplexe wurden mit hoher Selektivität als diastereomerenreine Verbindungen erhalten (s. Abbildung 8). Die Isolierung erfolgte durch Abtrennen von [Li([12]Krone-4)]Cl über eine Filtersäule mit Al_2O_3 als fester Phase und Et_2O als Eluent. Anschließendes Waschen, der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Feststoffe, mit *n*-Pentan bei -30 °C lieferten die Oxaphosphirankomplexe in moderaten Ausbeuten (50-65%).



1a: [M] = $Mo(CO)_5$; R = 3,5-$F_2C_6H_3$
1b: [M] = $Mo(CO)_5$; R = 3,5-$(F_3C)_2C_6H_3$
LXIXb: [M] = $Mo(CO)_5$; R = C_6F_5
2: [M] = $W(CO)_5$; R = 3,5-$F_2C_6H_3$

Schema 29: Darstellung der $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphirankomplexe **1a**,**b**, **LXIXb**[64] und **2**.

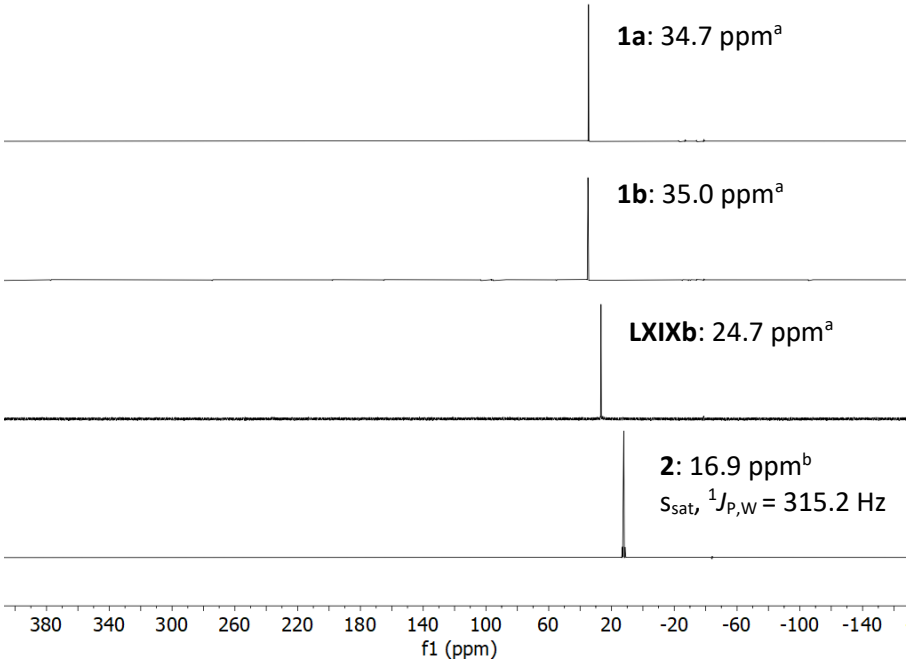


Abbildung 8: $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der isolierten Oxaphosphirankomplexe **1a**,**b** und **2** und des literaturbekannten Komplexes **LXIXb**[64] (a: C_6D_6; b: $CDCl_3$).

Ein Vergleich zu den, in meiner Masterarbeit[81] dargestellten, Oxaphosphiraneisenkomplexen mit fluorierten Phenylsubstituenten am Kohlenstoff zeigt, dass hier ebenfalls eine Tieffeldverschiebung der Resonanz im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum der *meta*-substituierten Komplexe **1a,b** zu dem in *ortho*- und *para*-Position substituierten Komplex **LXIXb** beobachtet wird (s. Tabelle 3). Dies lässt sich vermutlich auf den geringen +M-Effekt der Fluoratome und der daraus resultierenden erhöhten Elektronendichte am Phosphorzentrum zurückführen. Der Trend der Tieffeldverschiebung kann auch bei den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Resonanzsignalen des Ringkohlenstoffatoms beobachtet werden, welche bei den nur *meta*-substituierten Oxaphosphirankomplexen **1a**,**b** und **2** um $\Delta\delta$ $^{13}C\{^1H\}$-NMR ≈ 6 ppm tieffeldverschoben sind.

Tabelle 3: Vergleich NMR-Resonanzsignale der Dreiringatome mit denen literaturbekannter *P*-CPh_3-substituierter Oxaphosphiranmetallkomplexe.

Verbindung	Metallfragment	*C*-Substituent	$^{31}P\{^1H\}$ / ppm	^1H / ppm	$^{13}C\{^1H\}$ / ppm
1a	$Mo(CO)_5$	3,5-$F_2C_6H_3$	34.7	3.90	58.3
1b	$Mo(CO)_5$	3,5-$(F_3C)_2C_6H_3$	35.0	3.95	58.1
LXIXb[64]	$Mo(CO)_5$	C_6F_5	27.9	3.78	52.3
2	$W(CO)_5$	3,5-$F_2C_6H_3$	16.9	3.93	59.0
LXIXa[82]	$W(CO)_5$	C_6F_5	7.5	3.78	53.3

Die Molekülstrukturen der Verbindungen **1b** und **2** konnten des Weiteren durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden; ausgewählte Parameter sind in Tabelle 4 zusammengestellt. In den Elementarzellen konnten jeweils beide Enantiomere gefunden werden und die (2*R*,3*R*)-Enantiomere sind in Abbildung 9 als Molekülstruktur dargestellt. In einem Vergleich mit den von *Murcia* dargestellten Oxaphosphiranmetallkomplexen **LXIXb**[64] und **LXIXa**[82] konnten vor allem Unterschiede in den P-M- und P-C1-Bindungslängen festgestellt werden (s. Tabelle 4). Im Gegensatz zu den *C*-aryl substituierten Oxaphosphiranwolframkomplexen[82] von *Murcia* konnten hier keine π(Aryl)-M-CO-Wechselwirkungen beobachtet werden.

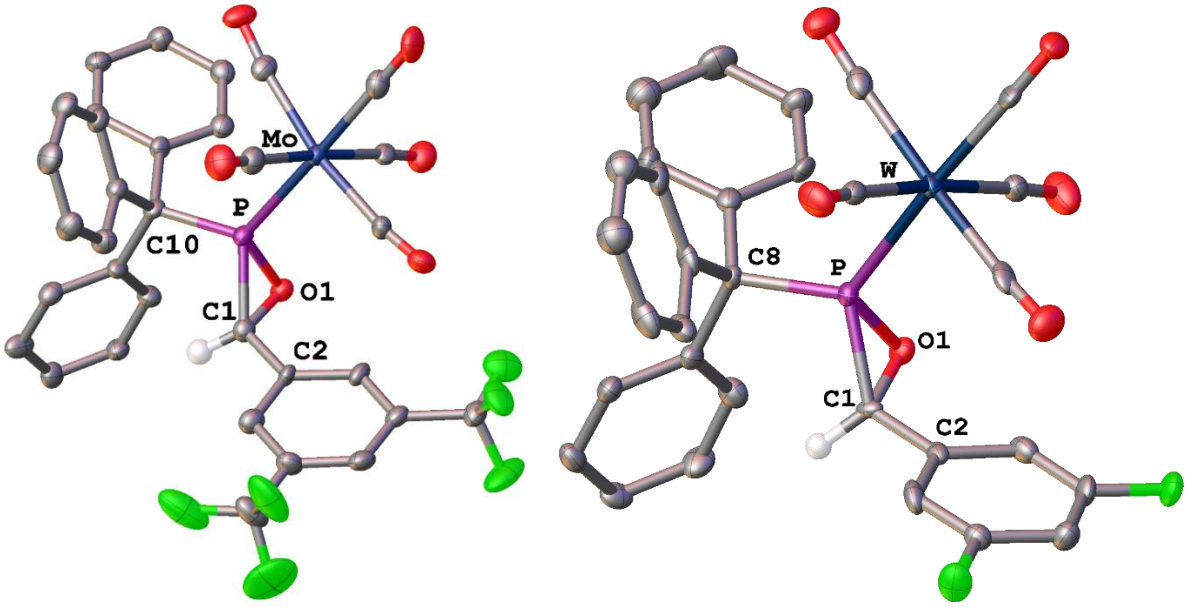


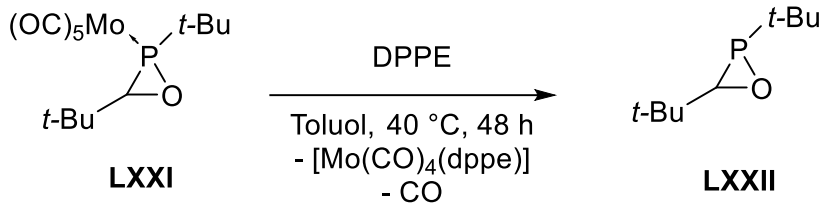
Abbildung 9: Molekülstrukturen von **1b** (links) und **2** (rechts) der (2*R*,3*R*)-Enantiomere im Einkristall (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome, außer dem Wasserstoffatom des Oxaphosphiranrings, sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Oxaphosphirankomplexe **1b** und **2** und der bekannten Oxaphosphiranpentacarbonylmetallkomplexe **LXIXb**[64] und **XCVI**[82].

	1b M = Mo R = 3,5-$(F_3C)_2C_6H_3$	**LXIXb**[64] M = Mo R = C_6F_5	**2** M = W R = 3,5-$F_2C_6H_3$	**XCVI**[82] M = W R = C_6F_5
P-M/Å	2.4872(14)	2.467(2)	2.4715(13)	2.4630(11)
P-O1 /Å	1.673(4)	1.684(6)	1.669(4)	1.669(3)
P-C1 /Å	1.802(5)	1.804(10)	1.790(5)	1.881(4)
O1-C1 /Å	1.458(6)	1.467(12)	1.481(7)	1.460(5)
O1-P-C1 /°	49.5(2)	49.6(4)	50.5(2)	50.1(3)
P-C1-O1 /°	60.7(2)	61.0(5)	60.5(3)	60.6(3)
P-O1-C1 /°	69.9(2)	69.4(4)	69.6(3)	69.3(4)

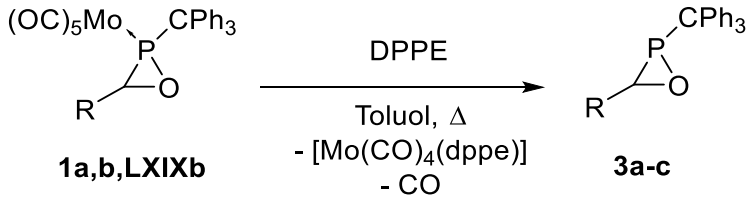
3.2 Untersuchungen zur Darstellung von Oxaphosphiranen mit DPPE

In Kapitel 1.2.3.4 wurde bereits die erste Darstellung eines Oxaphosphirans von *Faßbender* über die Umsetzung von **LXXI** mit DPPE in Toluol vorgestellt (s. Schema 30). Das Oxaphosphiran **LXXII** konnte auf Grund seiner Flüchtigkeit nicht rein isoliert, aber durch NMR- und MS-Spektroskopie der toluolischen Lösung, sowie durch Folgereaktionen, bestätigt werden.[65]



Schema 30: Synthese des ersten Oxaphosphirans **LXXII**[65] von *Faßbender*.

Faßbender beschrieb bereits, dass der Umgang mit der toluolischen Lösung sich, auf Grund der geringen Stabilität des Oxaphosphirans **LXXII** (*vide infra*) selbst unter Inertbedingungen, als schwierig erwies.[65] Aufgrund dessen wurde die Dekomplexierung ausgehend von den Oxaphosphiranmolybdän-komplexen **1a**,**b** und **LXIXb** mit dem sterisch anspruchsvolleren CPh_3-Substituenten untersucht (s. Schema 31), mit der Intention, ein Oxaphosphiran als Feststoff zu erhalten. Der CPh_3-Substituent bietet einen weiteren Vorteil, da die jeweiligen Verbindungen gute Kristallisationsfähigkeiten zeigen.



Schema 31: Darstellung der *P*-CPh_3 substituierten Oxaphosphirane **3a-c**.

Abbildung 10 zeigt $^{31}P\{^1H\}$-NMR spektroskopische Studien des Reaktionsverlaufs bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten der Dekomplexierung von **1a**. Bereits nach einer Stunde bei 60 °C (s. Abbildung 10, zweites Spektrum), konnte, neben dem Signal von **1a** (δ $^{31}P\{^1H\}$ = 34.8 ppm) und DPPE (δ $^{31}P\{^1H\}$ = -12.9 ppm), ein neues Signal **3a** bei δ $^{31}P\{^1H\}$ = -25.5 ppm beobachtet werden. Auf Grund der ähnlichen Verschiebung zu dem Oxaphosphiran **LXXII**[65] (δ $^{31}P\{^1H\}$ = -23.7 ppm), wurde das Signal bei δ $^{31}P\{^1H\}$ = -25.5 ppm dem Oxaphosphiran **3a** zugeordnet.

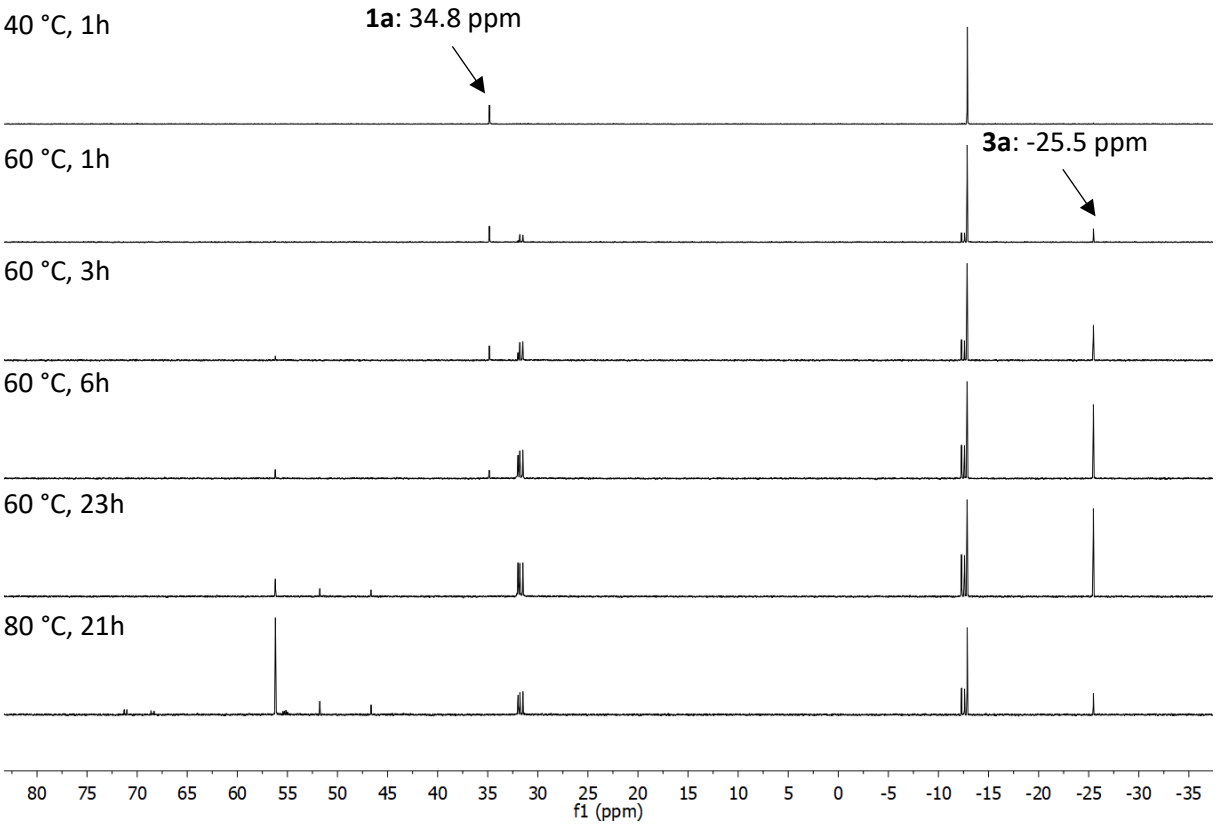
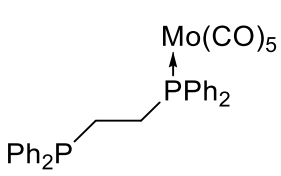


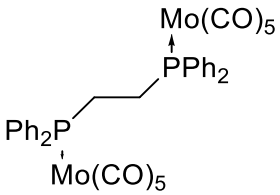
Abbildung 10: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR Spektren des Reaktionsverlaufs der Dekomplexierung von **1a** mit DPPE bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten.

Die weiteren Signale können, wie auch schon von *Faßbender*[65] beschrieben, den literaturbekannten Komplexen **XCVI**[83] und **XCVII**[84] zugeordnet werden (s. Abbildung 11).



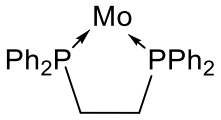
XCVI

δ $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: 31.6 & -12.5 ppm
d, $^{3}J_{P,P}$ = 36.2 Hz



XCVII

δ $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: 32.0 ppm



XCVIII

δ $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: 56.1 ppm

Abbildung 11: Bei der Dekomplexierung mit DPPE beobachtete, bekannte Nebenprodukte[83–85].

Auf Grund der ähnlichen Verschiebung zu dem Oxaphosphiran **LXXII**[65] (δ $^{31}P\{^{1}H\}$ = -23.7 ppm), wurde das Signal bei δ $^{31}P\{^{1}H\}$ = -25.5 ppm dem Oxaphosphiran **3a** zugeordnet. Die vollständige Umsetzung von **1a** wurde nach 23 Stunden bei 60 °C erreicht; ein Ausschnitt des Reaktionsspektrums ist in Abbildung 12 gezeigt. Dabei wurde auch das Signal eines weiteren literaturbekannten Komplexes (**XCVIII**[85]: δ $^{31}P\{^{1}H\}$ = 56.2 ppm, s. Abbildung 11) und zweier Nebenprodukte bei δ $^{31}P\{^{1}H\}$ = 51.8 und 46.7 ppm beobachtet, bei welchen es sich um thermische Zersetzungsprodukte des Oxaphosphirans

handeln könnte. Nach 21 Stunden bei 80 °C (s. Abbildung 10, letztes Spektrum) wurde eine Abnahme der Signalintensität von **3a** unter der Bildung von weiteren Nebenprodukten im Bereich 55 - 80 ppm beobachtet.

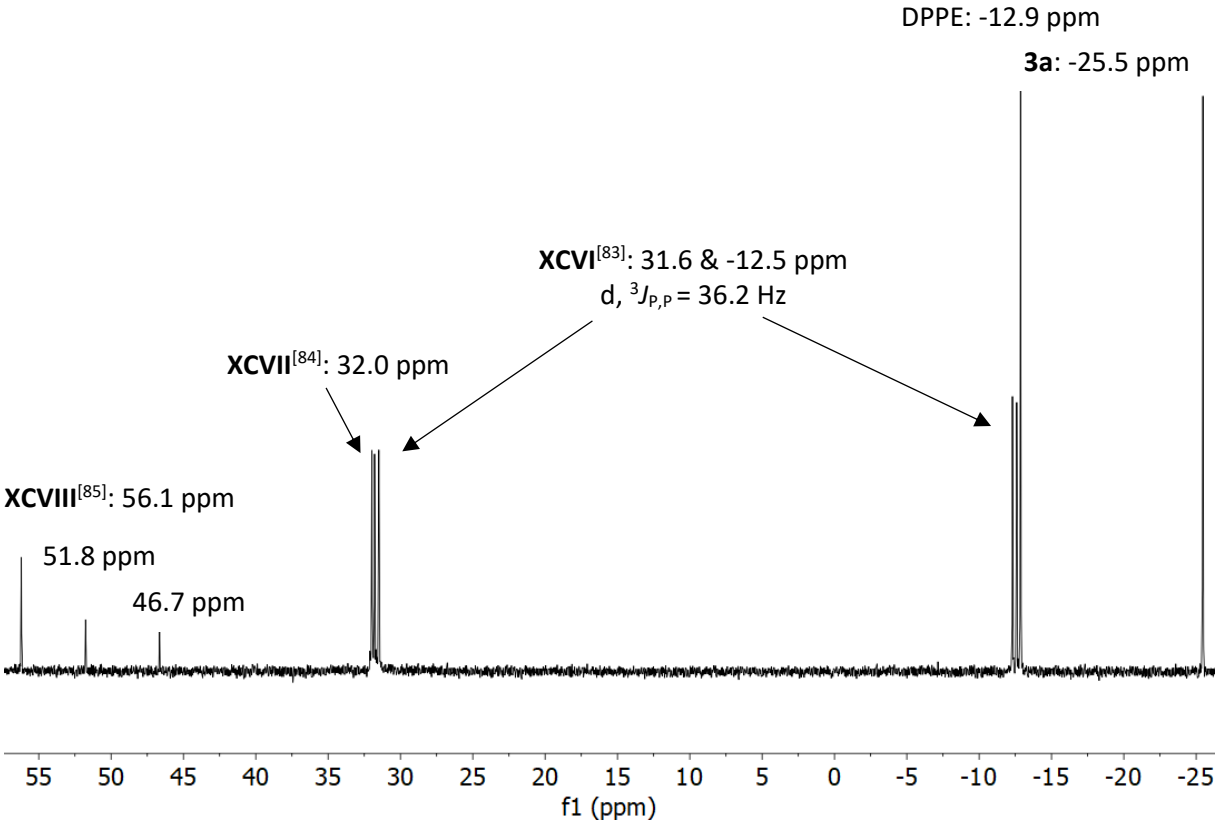


Abbildung 12: Ausschnitt des $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR Spektrums der Reaktionslösung der Dekomplexierung von **1a** nach 23h bei 60 °C.

Die Umsetzungen der Komplexe **1b** und **LXIXb** mit DPPE bei 60 °C führten zu vergleichbaren Reaktionslösungsspektren, weshalb diese hier nicht gezeigt sind. Die Signale bei δ $^{31}P\{^{1}H\}$ = -25.5 ppm und -35.2 ppm wurden ebenfalls den jeweiligen Oxaphosphiranen **3b** und **3c** zugeordnet. Einen weiteren Hinweis auf die Bildung des Oxaphosphirans **3c** liefert die $^{4}J_{P,F}$-Kopplung von 25.7 Hz zu den *ortho*-Fluoratomen. Wie bereits bei den Komplexen, wurde auch hier eine Tieffeldverschiebung der *meta*-substituierten Oxaphosphirane **3b** und **3c** von $\Delta\delta \approx 10$ ppm im $^{31}P\{^{1}H\}$-Spektrum beobachtet.

Zur Isolierung der Oxaphosphirane wurden für **3a** verschiedene Aufarbeitungsmethoden von Filtration über Kristallisation bis hin zu Säulenchromatographie getestet. Leider konnte **3a** auf Grund ähnlicher Löslichkeit von den Nebenprodukten nicht abgetrennt werden. Das beste Ergebnis konnte bei einer Aufarbeitung durch Säulenchromatographie (σ = 1.5 cm, h = 3 cm, Al_2O_3, PE:ET_2O, -20 °C) erreicht werden. Dabei wurde **3a** in 74%iger Reinheit erhalten und NMR-spektroskopisch und massen-

spektrometrisch untersucht. Die Nebenprodukte, welche nicht abgetrennt werden konnten, sind nicht vollständig umgesetztes **1a** (7%), **XCVI**[83] (15%) und DPPE (4%).

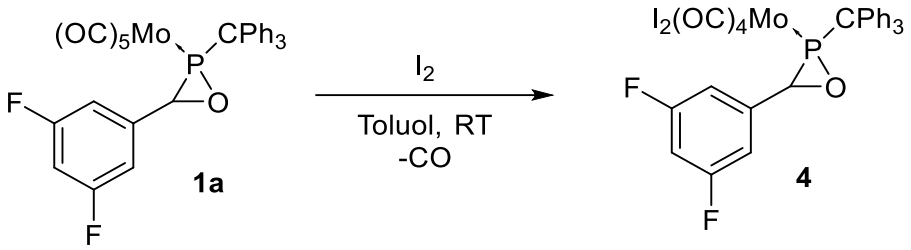
Durch Analyse der 2D-NMR-Korrelationsspektren konnten **3a** die jeweiligen Signale in den ^{1}H und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren eindeutig zugeordnet werden (s. Tabelle 5). Die Zuordnung wird im späteren Verlauf der Diskussion erneut behandelt und soll hier nicht weiter erörtert werden. Die massenspektrometrische Untersuchung des Produktgemischs lieferte, neben dem Fragmentionensignal mit m/z 243.1 für die CPh_3-Gruppe, ein Signal bei m/z 173.1, welches dem Oxaphosphiranfragmention nach Abspaltung der CPh_3-Gruppe zugeordnet werden kann.

Tabelle 5: Ausgewählte NMR-Daten und Fragmentionensignale von **3a** aus dem Produktgemisch.

	$^{31}P\{^{1}H\}$ / ppm	^{1}H/ ppm (PC(H)O)	$^{13}C\{^{1}H\}$ / ppm (PCO)	MS (LIFDI) / m/z
3a	-27.1	3.34	55.3 - 55.6	243.1 [CPh_3], 173.1 [M-CPh_3]

3.3 Untersuchungen zur Darstellung von Oxaphosphiranen mit 1-Methylimidazol

Auf Grund der Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung mit DPPE, wurde eine weitere Dekomplexierungsmethode mit 1-Methylimidazol als Dekomplexierungsmittel untersucht. Mit dieser Methode konnten bereits *Mathey* und Mitarbeiter 1*H*-Phosphirenliganden aus 1*H*-Phosphirenwolframkomplexen freisetzen (s. Kapitel 1.2.3.3).[36] Allerdings wurde hier zunächst das Wolframzentrum mit I_2 zu Wolfram der Oxidationsstufe +II oxidiert, um die P-W-Bindung zu schwächen und die Freisetzung des 1*H*-Phosphirenliganden zu erleichtern.[36] Zunächst wurde untersucht, ob eine Umsetzung von **1a** mit I_2 zur Oxidation des Molybdänzentrums führt, was zu einer signifikanten Verschiebung des Resonanzsignals im $^{31}P\{^1H\}$-NMR Spektrum führen sollte. Dazu wurde **1a** in Toluol bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent I_2, gelöst in Toluol, versetzt (s. Schema 32) und das $^{31}P\{^1H\}$-NMR Spektrum der Reaktionslösung nach 30 Minuten vermessen (s. Abbildung 13).



Schema 32: Untersuchung zur Oxidation des Molybdänzentrums von **1a** mit I_2.

Abbildung 13 zeigt, dass außer der Bildung von zwei unbekannten Produkten bei 214.4 ppm und 173.5 ppm keine nennenswerte Umsetzung stattgefunden hat. Bei einer Oxidation des Molybdänzentrums wäre, wie im Falle des Phosphirenwolfram(II)komplexes[36] von *Mathey*, eine Hochfeldverschiebung des Signals zu erwarten gewesen.

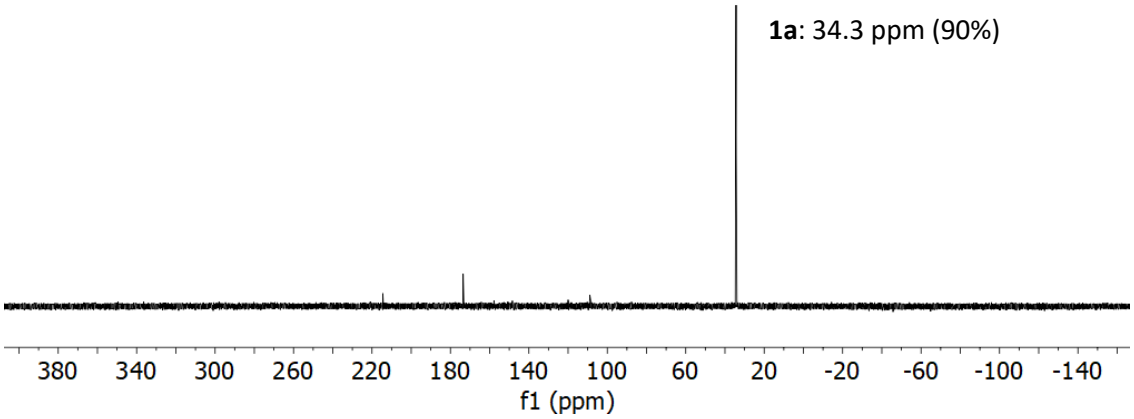
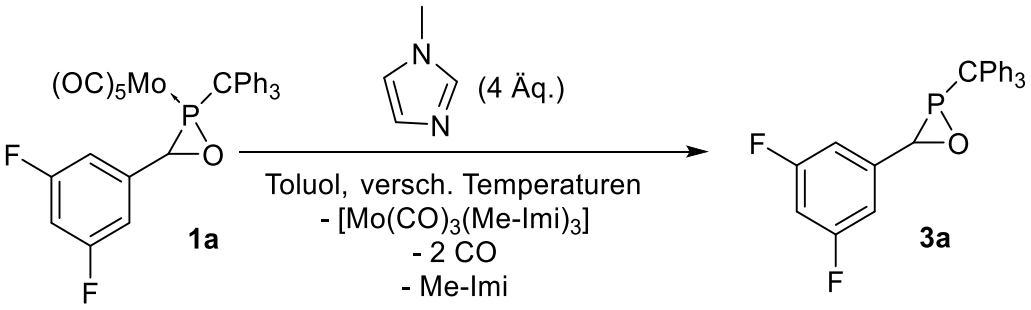


Abbildung 13: $^{31}P\{^1H\}$-NMR Spektrum der versuchten Oxidation von **1a** mit I_2.

Daraufhin wurde die Dekomplexierung ohne eine Zugabe von I_2, d.h. die Umsetzung des Oxaphosphirankomplexes **1a** mit 4 Äquivalenten 1-Methylimidazol bei verschiedenen Temperaturen, untersucht (s. Schema 33). Die Menge an Äquivalenten wurde ausgehend von Untersuchungen[86] zur

Freisetzung von Phosphiniden-Methylimidazol-Addukten und Untersuchungen[87] zur Substitution von Carbonylliganden in $Mo(CO)_6$ mit 1-Methylimidazol gewählt.



Schema 33: Dekomplexierung des Oxaphosphiranliganden mittels 1-Methylimidazol.

Schon nach einer Stunde bei Raumtemperatur konnte die Bildung des Signals des Oxaphosphirans **3a** bei -27.4 ppm im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR Spektrum beobachtet werden (s. Abbildung 14, oberes Spektrum). Nach 16 Stunden bei 40 °C war die Umsetzung vollständig und **3a** wurde nahezu selektiv gebildet (Abbildung 14, unteres Spektrum). Die Methode der Dekomplexierung mit 1-Methylimidazol bietet einige Vorteile gegenüber der Dekomplexierung mit DPPE, zum einen eine kürzere Reaktionszeit, eine niedrigere Temperatur (zur Verhinderung von Nebenreaktionen) und zum anderen eine einfachere Aufarbeitung aufgrund der geringeren Zahl löslicher Nebenprodukte. Das als Nebenprodukt gebildete Tricarbonyl-tris(1-methylimidazol)molybdän(0) ist in den für die Reaktion und Aufarbeitung gewählten Lösungsmitteln Toluol, Diethylether und Petrolether schlecht löslich ist und so leicht über Säulenchromatographie abtrennbar.

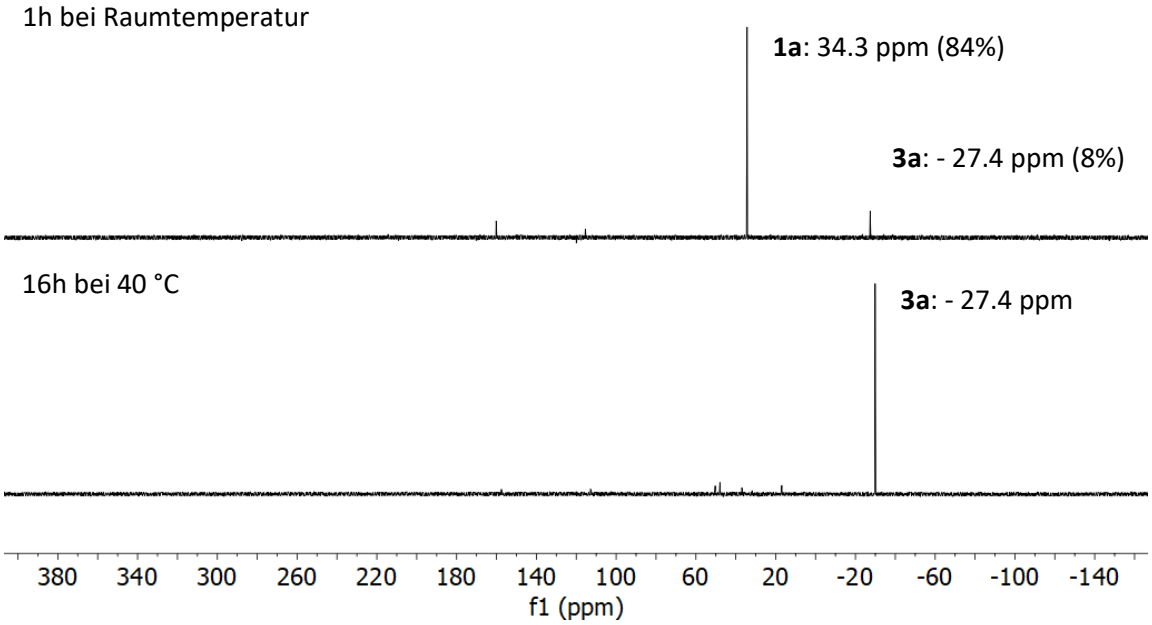


Abbildung 14: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR Spektren der Reaktionslösungen der Umsetzung von **1a** mit 1-Methylimidazol bei Raumtemperatur nach einer 1h (oben) und nach 16h bei 40 °C (unten).

Das Oxaphosphiran **3a** wurde durch Säulenchromatographie bei -20 °C an Al_2O_3 mit einem 1:1-Eluentengemisch von Petrolether (40/60)/Et_2O rein erhalten und charakterisiert. Die massenspektrometrischen Untersuchungen ergaben leider kein Molekülionensignal. Wie jedoch auch schon zuvor beobachtet wurde, wurden die beiden Fragmentionensignale der CPh_3-Gruppe (m/z 243.2) und des Oxaphosphiranfragmentes (m/z 173.1) (nach Abspaltung der CPh_3-Gruppe) identifiziert.

Geeignete Einkristalle für eine Röntgendiffraktometrie konnten durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethanlösung von **3a** bei Raumtemperatur erhalten werden. In der Elementarzelle konnten beide Enantiomere identifiziert werden, in Abbildung 15 ist die Molekülstruktur des (2*S*,3*R*)-Enantiomers gezeigt. Allerdings können hier, aufgrund der schlechten Qualität der gelösten Struktur, keine Aussagen zu den Strukturdetails getroffen werden.

Mittels der gleichen Methode konnte ebenfalls das Oxaphosphiran **3b** ausgehend vom Oxaphosphirankomplex **1b** dargestellt und isoliert werden. Die massenspektrometrische Untersuchung zeigte ebenfalls kein Molekülionensignal und die beiden Fragmentionensignale der CPh_3-Gruppe (m/z 243.2) und des Oxaphosphosphiranfragmentes (m/z 273.2) (nach Abspaltung der CPh_3-Gruppe) konnten identifiziert werden. Von **3b** konnten auch geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden (s. Abbildung 15). Die Oxaphosphirane **3a**,**b** stellen somit die einzigen bisher bekannten, strukturell charakterisierten freien Oxaphosphirane dar.

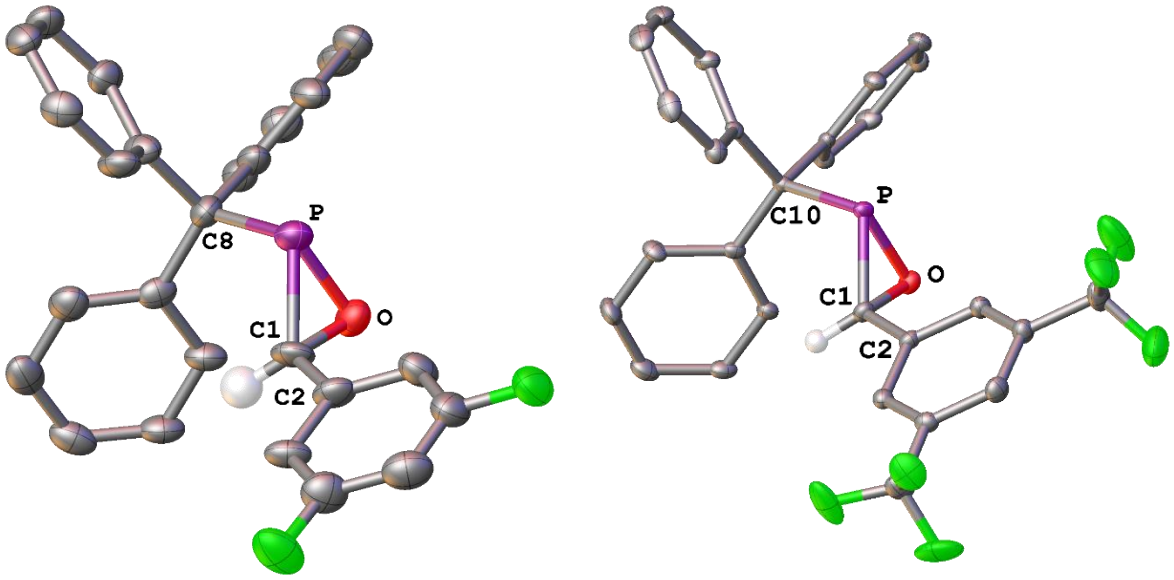


Abbildung 15: Molekülstrukturen von **3a** (links) und **3b** (rechts) der (2*S*,3*R*)-Konformere im Einkristall (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome, außer dem Wasserstoffatom des Oxaphosphiranrings, sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Im Gegensatz zu **3a** wurde bei **3b** ein homochiraler Einkristall vermessen, in welchem **3b** in der (2*S*,3*R*)-Konfiguration mit den beiden Substituenten in *trans*-Anordnung vorlag. Die Bestimmung des Flack-

Parameters[88] für diesen Kristall ergab einen Wert von 0.00(18), was zeigt, dass hier ausschließlich das (2*S*,3*R*)-Enantiomer kristallisierte. Die Separation eines racemischen Gemischs durch Kristallisation ist eher selten, aber auch nicht unbekannt, und wird mutmaßlich durch entropische und kinetische Effekte beeinflusst.[89] Vergleicht man die Bindungslängen und Bindungswinkel von **1b** und **3b** (Tabelle 6), sind nur kleine Unterschiede zu erkennen, wie z.B. der leicht größere P-O1-C1-Bindungswinkel von Δ = 0.5° (**3b**) und einem damit einhergehenden kleineren O1-P-C1-Bindungswinkel von Δ = 0.46° und einer leicht verlängerten P-O1-Bindung von Δ = 0.009 Å und P-C1-Bindung von Δ = 0.017 Å. Die bestimmten Parameter liegen aber unterhalb von 3-4σ[90] und können daher nicht als signifikant betrachtet werden. Die einzigen signifikanten Unterschiede können in den Bindungswinkeln zur CPh_3-Gruppe beobachtet werden, welche in **3b** weiter vom C-Substituenten weg zeigt.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Oxaphosphiranmolybdänkomplexes **1b** und des Oxaphosphirans **3b**.

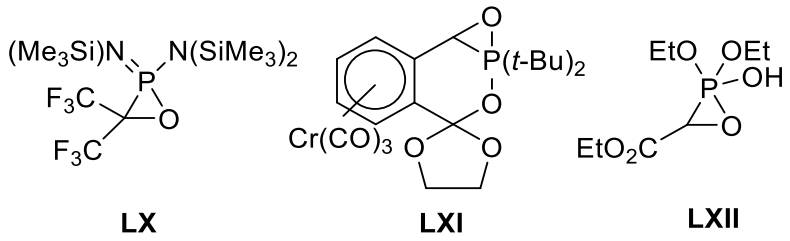
	1b	**3b**
P-O1 /Å	1.673(4)	1.682(3)
P-C1 /Å	1.802(5)	1.819(4)
O1-C1 /Å	1.458(6)	1.458(5)
P-C10 /Å	1.911(5)	1.917(4)
O1-P-C1 /°	49.5(2)	49.04(16)
P-C1-O1 /°	60.7(2)	60.57(19)
P-O1-C1 /°	69.9(2)	70.4(2)
C1-P C8/C10 /°	105.3(2)	110.74(18)
O-P-C8/C10 /°	108.9(2)	104.99(16)

Im Fall der NMR-Parameter sind größere Unterschiede festzustellen (s. Tabelle 7). Die Signale der Dreiringwasserstoffatome sind mit **3a**: δ ^{1}H-NMR = 3.20 ppm und **3b**: δ ^{1}H-NMR = 3.46 ppm im Vergleich zu dem der Komplexe (**1a**: δ ^{1}H-NMR = 3.90 ppm und **1b**: δ ^{1}H-NMR = 3.95 ppm) deutlich hochfeldverschoben. Im Falle des Oxaphosphirans **LXXII**[65] (δ ^{1}H-NMR = 2.73 ppm) und des Komplexes **LXIXb**[91] (δ ^{1}H-NMR = 2.76 ppm) ist diese Hochfeldverschiebung nicht zu beobachten. Auch die Signale der Ringkohlenstoffatome sind, im Gegensatz zu denen der Komplexe (**1a**: δ ^{13}C{^{1}H}-NMR = 58.3 ppm und **1b**: δ ^{13}C{^{1}H}-NMR = 58.1 ppm), mit **3a**: δ ^{13}C{^{1}H}-NMR = 55.2 ppm und **3b**: δ ^{13}C{^{1}H}-NMR = 55.1 ppm leicht hochfeldverschoben (s. Tabelle 7).

Tabelle 7: Ausgewählte NMR-Daten der freien Oxaphosphirane **3a** und **3b** und deren jeweiligen Komplexen **1a** und **1b** und Vergleich mit den NMR-Daten von **LXXII** und **LXXI**.

Verbindung	Metallfragment	*C*-Substituent	$^{31}P\{^{1}H\}$ / ppm	^{1}H / ppm	$^{13}C\{^{1}H\}$ / ppm
3a	-	3,5-$F_2C_6H_3$	-27.1	3.20	55.2
3b	-	3,5-$(F_3C)_2C_6H_3$	-25.5	3.46	55.1
1a	$Mo(CO)_5$	3,5-$F_2C_6H_3$	34.7	3.90	58.3
1b	$Mo(CO)_5$	3,5-$(F_3C)_2C_6H_3$	35.0	3.95	58.1
LXXII[65]	-	*t*-Bu	-23.6	2.73	63.5
LXXI[91]	$Mo(CO)_5$	*t*-Bu	44.9	2.76	64.8

Die $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Verschiebungen von **3a** und **3b** liegen zwischen dem *Röschentaler* veröffentlichten $\sigma^4\lambda^5$-Oxaphosphiran **LX**[57] (-58.9 ppm) und den literaturbekannten $\sigma^5\lambda^5$-Oxaphosphiranen **LXI**[60] (59.7 ppm) und **LXII**[61] (7.72 ppm) (s. Abbildung 16).



LX **LXI** **LXII**

Abbildung 16: Bekannte $\sigma^4\lambda^5$- **LX**[57] und $\sigma^5\lambda^5$-Oxaphosphirane **LXI**[60] und **LXII**[61].

In Abbildung 17 sind die von *Garcia Alcaraz* und *Espinosa Ferao*[92] berechneten Grenzorbitale des Oxaphosphiranmolybdänkomplexes **1a**$^{t\text{-Bu}}$ und des Oxaphosphirans **3a**$^{t\text{-Bu}}$ gezeigt. Um die Kosten für die Berechnungen gering zu halten, wurden die Berechnungen mit dem *tert*-Butyl-Substituenten anstatt des CPh_3-Substituenten am Phosphorzentrum durchgeführt. Die LUMOs von **1a**$^{t\text{-Bu}}$ (oben links) und **3a**$^{t\text{-Bu}}$ sind hauptsächlich über π^*-Orbitale des fluorierten Aromaten und einem antibindenden Orbital am Phosphor verteilt. Bei **1a**$^{t\text{-Bu}}$ ist das LUMO noch über die Carbonylliganden des Molybdänfragmentes verteilt. Das HOMO (unten links) von **1a**$^{t\text{-Bu}}$ ist hauptsächlich am Molybdänzentrum (d-Orbital) lokalisiert, während das HOMO von **3a**$^{t\text{-Bu}}$ durch das freie Elektronenpaar am Phosphor, die freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom und durch π-Orbitale des fluorierten Aromaten repräsentiert wird. Die Grenzorbitale von **3a**$^{t\text{-Bu}}$ zeigen, dass Reaktionen mit Elektrophilen und Nukleophilen hauptsächlich über das Phosphorzentrum ablaufen sollten.

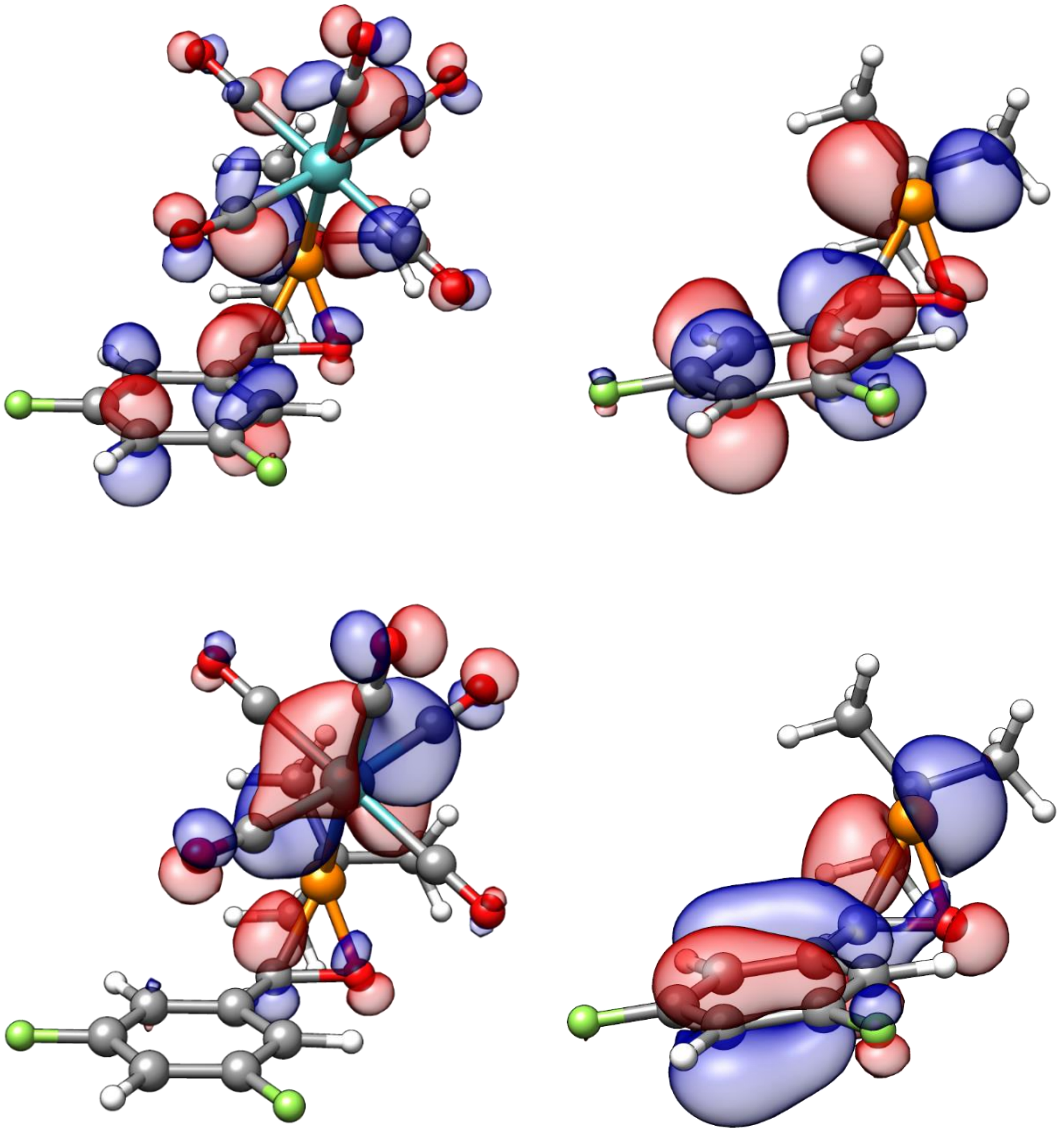
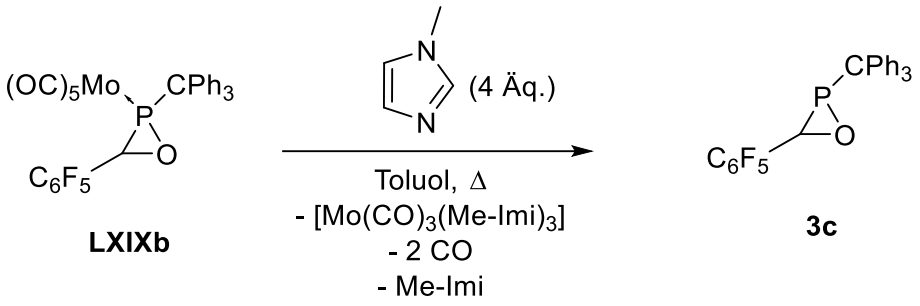


Abbildung 17: Grenzorbitale des Oxaphosphirankomplexes **1a**$^{t\text{-Bu}}$ und des Oxaphosphirans **3a**$^{t\text{-Bu}}$ (PBEh-3c (Toluol): oben links: LUMO von **1a**$^{t\text{-Bu}}$; oben rechts: LUMO von **3a**$^{t\text{-Bu}}$; unten links: HOMO von **1a**$^{t\text{-Bu}}$; unten rechts: HOMO von **3a**$^{t\text{-Bu}}$.

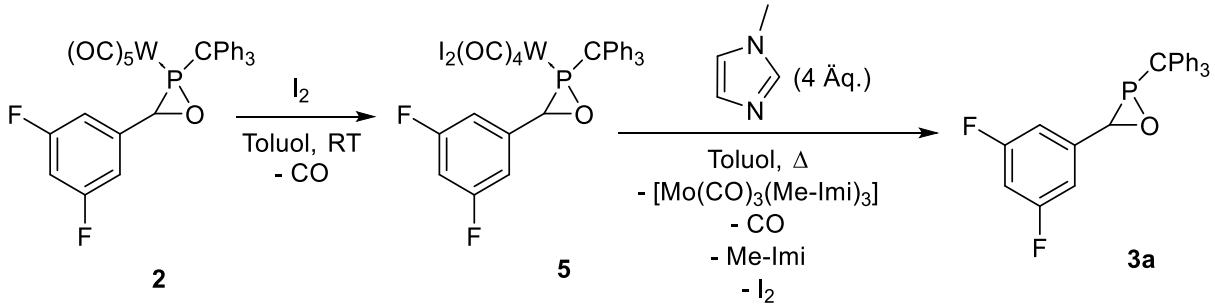
In Kapitel 3.2 wurde bereits die Freisetzung des Oxaphosphiranliganden **3c** aus dem Oxaphosphirankomplex **LXIXb** mit DPPE beschrieben. Da die Verbindungen **3a** und **3b** sehr leicht über die Dekomplexierung mit 1-Methylimidazol erhalten werden konnten, wurde diese Methode ebenfalls für Verbindung **LXIXb** untersucht (Schema 34).



Schema 34: Untersuchungen zur Freisetzung des Oxaphosphiranliganden **3c** aus **LXIXb** mit 1-Methylimidazol.

Bereits nach 3 Stunden bei 60 °C konnte die Bildung von **3c** im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum bei δ = -35.1 ppm (t, $^4J_{P,F}$ = 25.9 Hz) beobachtet werden, allerdings wurden hierbei auch einige Nebenprodukte im Bereich 25-60 ppm gebildet (insgesamt 42% nach Integration des $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrums). Zusätzliches Heizen für 13 Stunden bei 40 °C führte nur zu einer Zunahme der Nebenprodukte und keiner weiteren Umsetzung von **LXIXb,** und es musste weitere 3 Stunden bei 60 °C für die vollständige Umsetzung erhitzt werden. Im Gegensatz zu **1a** und **1b** führte die benötigte höhere Temperatur auch zu einer erhöhten Bildung von Nebenprodukten. Ein Grund dafür könnte eine stärkere P-Mo-Bindung in **LXIXb** sein, worauf die kürzere P-Mo-Bindung (**LXIXb**[64]: d(P-Mo) = 2.467 Å vs. **1b**: d(P-Mo) = 2.487 Å) (im Einkristall) hinweist. Aufgrund der geringen Selektivität der Reaktion, wurde die Isolierung des Oxaphosphiranliganden **3c** nicht weiter versucht.

Im Folgenden wird die Dekomplexierung des Oxaphosphiranliganden mit 1-Methylimidazol und I_2 ausgehend vom Oxaphosphirankomplex **2** diskutiert (Schema 35).



Schema 35: Untersuchungen zur Darstellung des Oxaphosphirans **3a** durch Umsetzung von **2** mit I_2 und 1-Methylimidazol.

Untersuchungen zur Umsetzung von **2** mit I_2 zeigten, dass, im Unterschied zu Studien von *Mathey*[36], keine Oxidation des Wolframzentrums stattfindet (s. Abbildung 18, oberes Spektrum). Auch die weitere Umsetzung mit 1-Methylimidazol führte selbst nach 24 Stunden bei 60 °C nur zu einer geringen Bildung von **3a** (s. Abbildung 18, unteres Spektrum). Es wurden jedoch auch unter diesen Bedingungen

die Bildung von Nebenproduktsignalen bei 157.9 ppm und 0.11 ppm beobachtet, über deren Ursprung hier nicht weiter spekuliert werden soll. Auf Grund der sehr langsamen Umsetzung und geringen Selektivität wurden diese Untersuchungen nicht weiter fortgeführt.

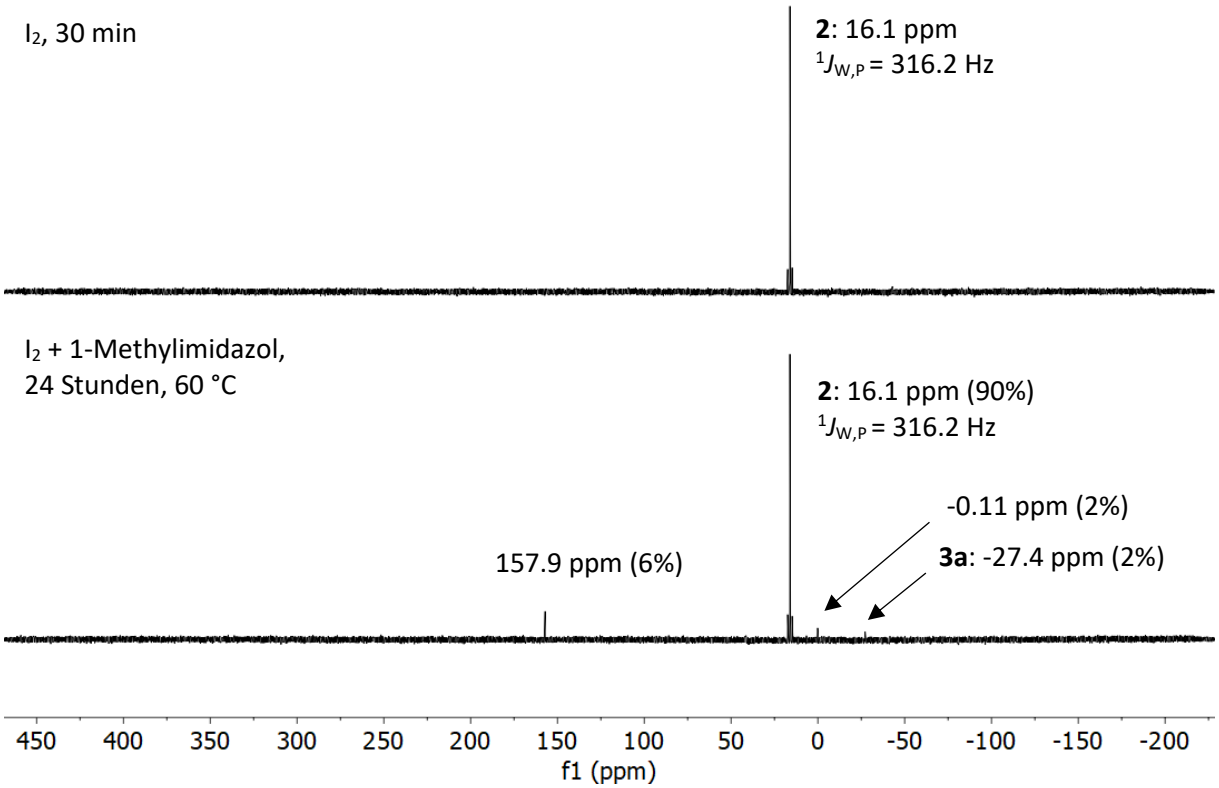


Abbildung 18: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR Spektren der Reaktionslösung der Umsetzung von **2** mit I_2 nach 30 min bei Raumtemperatur (oben) und nach Zugabe von 1-Methylimidazol und Heizen für 24 Stunden bei 60°C (unten).

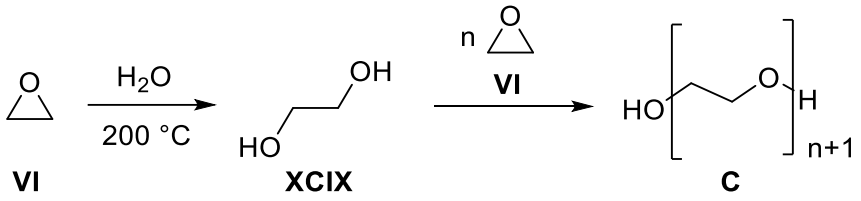
4 Untersuchungen zur Reaktivität der Oxaphosphirane 3a und LXXII

Im Folgenden werden Reaktivitätsuntersuchungen zu den Oxaphosphiranen **3a** und **LXXII** vorgestellt, um einen Einblick in Unterschiede und Gemeinsamkeiten zu den Oxaphosphirankomplexen, Oxiranen, Phosphiranen und 1*H*-Phosphirenen zu erhalten. Erste Reaktivitätsuntersuchungen zu **LXXII** wurden bereits von *Faßbender* im Rahmen seiner Dissertation[65] durchgeführt (s. Schema 28, Kapitel 1.3.4).

4.1 Untersuchungen zur thermischen Stabilität und Hydrolyse

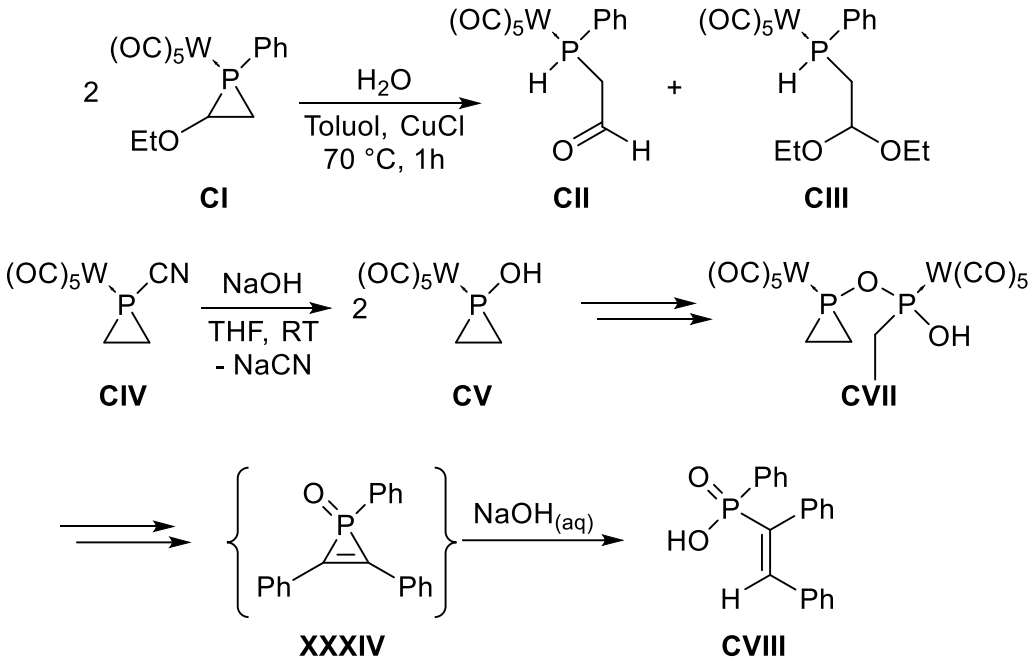
4.1.1 Einleitung zur Hydrolyse von Oxiranen, Phosphiranen, 1*H*-Phosphirenen und Oxaphosphiranen

Die Hydrolyse von Oxiranen ist eine der prominentesten Reaktionen des Oxirans und industriell die mit Abstand wichtigste. Der erste Bericht reicht bis 1860[20] zurück, in welchem *Wurtz* über die Synthese von Ethylenglykol ausgehend vom Oxiran berichtete. Heutzutage sind die Mono- (Marktvolumen: 29.09 Millionen Tonnen (2020)[93]) und Polyglykole aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken; sie lassen sich beispielsweise als Lösungsmittel verwenden, sind in Schmiermitteln und Frostschutzmitteln wiederzufinden und sind Ausgangsstoffe für Polyester und Polyurethane.[94] Die industrielle Darstellung von Ethylenglykol **XCIX** erfolgt ohne den Einsatz von Katalysatoren bei 200 °C über die Hydrolyse des Oxirans **VI** (s. Schema 36).[94] Als Nebenprodukte fallen Di-, Tri-, Tetra und Polyethylenglykole **C** an, deren Bildung auf Grund der schnelleren Reaktion des Oxirans **VI** mit Ethylenglykol **XCIX** nicht verhindert werden kann, aber über fraktionierte Destillation abgetrennt werden können.[94]



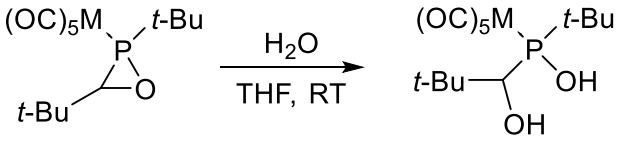
Schema 36: Industrielle Darstellung von Ethylenglykol **XCIX**.[94]

Phosphirane und, im Speziellen, 1*H*-Phosphirene, welche mit starken Donor- oder Akzeptorgruppen substituiert sind, sind auf Grund der Ringspannung und polarisierten P-C-Bindung anfällig für die Hydrolyse. So wurde beispielsweise die Hydrolyse eines *C*-Alkoxy- **CI**[34] oder *P*-Cyanido-substituierten Phosphirankomplexes **CIV**[95] oder eines transienten Phosphiren-*P*-oxids **XXXIV**[50] unter Bildung unterschiedlicher Produkte beobachtet (s. Schema 37).



Schema 37: Bekannte Beispiele der Hydrolyse von Phosphirankomplexen und Phosphirenen. [34][95][50]

Die Hydrolyse der Oxaphosphirankomplexe führt im Regelfall zu deren Zersetzung und Gemischen nicht identifizierter Produkte. Nur im Falle der P-*tert*-Butyl und C-*tert*-Butyl- substituierten Oxaphosphirankomplexe **LXXI**[65] (M = Mo), **CIX**[78] (M = W) und **CX**[65] (M = Cr) wurden selektiv die Hydrolyseprodukte **CXIa-c**[65,78] erhalten (s. Schema 38).



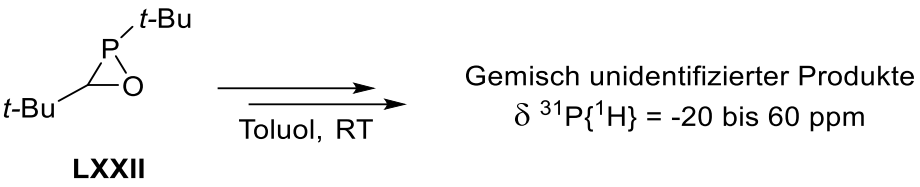
LXXI, CIX, CX **CXIa-c**

LXXI, CXIa: M = Mo
CIX, CXIb: M = W
CX, CXIc: M = Cr

Schema 38: Hydrolyse der Oxaphosphirankomplexe **LXXI**[65], **CIX**[78] und **CX**[65].

4.1.2 Untersuchungen zur thermischen Stabilität und Hydrolyse von LXXII

Faßbender berichtete, dass eine toluolische Lösung des Oxaphosphirans **LXXII** für 24 Stunden bei Raumtemperatur in einem Young-Schlenkrohr unter Argon nicht lagerstabil sei, wobei ein Gemisch nicht identifizierter Produkte erhalten wurde (s. Schema 39).[65]



LXXII

Schema 39: Untersuchungen von *Faßbender* zur Lagerbarkeit der toluolischen Oxaphosphiranlösung **LXXII**.[65]

Eine erneute Untersuchung dieses bemerkenswerten Befundes zeigte nun, dass sich das Oxaphosphiran **LXXII** bei der Lagerung der toluolischen Lösung in einem Glaskolben (unter Argon) bei 4 °C im Zeitraum von 18 Stunden nur geringfügig zersetzte. Die Signale der Zersetzungsprodukte (s. Abbildung 19) wurden bei δ $^{31}P\{^{1}H\}$ = 25.2 ppm (**6**: tdez, $^{1}J_{P,H}$ = 441.5 Hz, $^{3}J_{P,H}$ = 18.2 Hz), 40.4 ppm (**7**: ddezd, $^{1}J_{P,H}$ = 438.9 Hz, $^{3}J_{P,H}$ = 16.1 Hz, $^{2}J_{P,H}$ = 2.3 Hz) und 53.1 ppm (**7'**: ddezd, $^{1}J_{P,H}$ = 445.7 Hz, $^{3}J_{P,H}$ = 14.8 Hz, $^{2}J_{P,H}$ = 2.7 Hz) beobachtet; die vollständige Umsetzung zu diesen Produkten wurde durch Erwärmen auf 40 °C nach 4 Stunden erreicht und die Produkte im Verhältnis 0.26 : 1.00 : 0.14 (**6** : **7** : **7'**) erhalten.

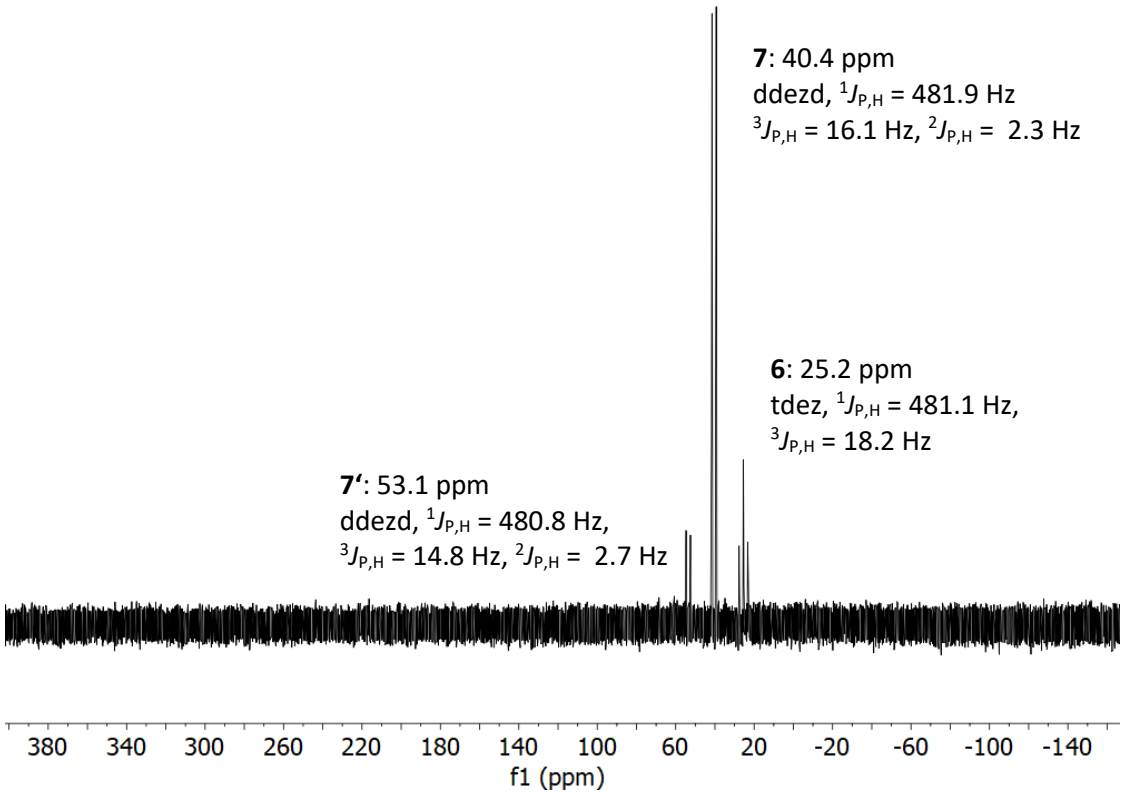
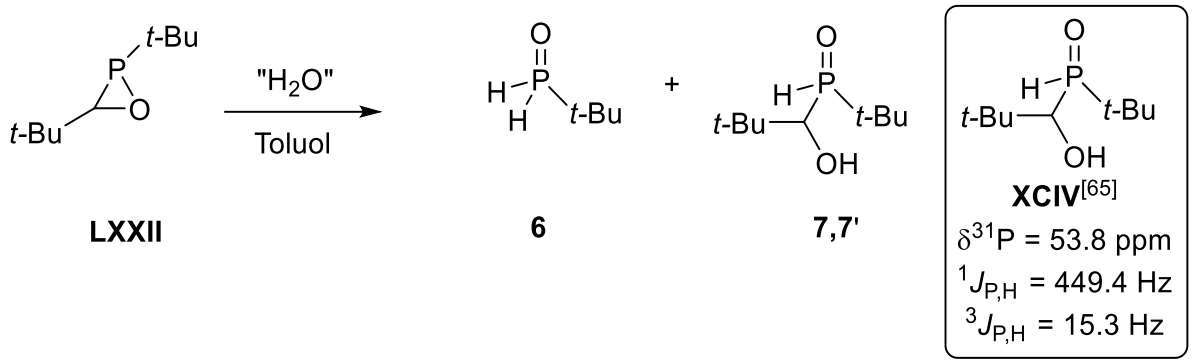


Abbildung 19: ^{31}P-NMR-Spektrum der toluolischen Oxaphosphiranlösung **LXXII** nach 4 h bei 40 °C.

Die Signalmultiplizitäten der Resonanzsignale und die Größe der $^{1}J_{P,H}$-Kopplungen von über 400 Hz sprechen für *tert*-Butylphosphan-*P*-oxide (Lit.: Di-*tert*-butylphosphanoxid **CXII**[96]: δ $^{31}P\{^{1}H\}$ = 63.5 ppm,

$^1J_{P,H}$ = 422.4 Hz, $^3J_{P,H}$ = 14.6 Hz). Aufgrund der Triplettaufspaltung des Resonanzsignals bei 25.2 ppm kann dies der Verbindung **6** (s. Schema 40) zugeordnet werden.



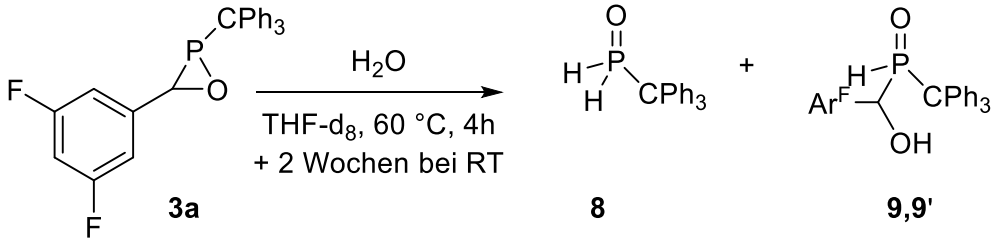
LXXII **6** **7,7'**

Schema 40: Bildung der Produkte **6** und **7**,**7'** durch Hydrolyse des Oxaphosphirans **LXXII**.

Die Identifizierung der Verbindungen **7** und **7'** als Diastereomere erfolgte durch NMR-Spektroskopie. Dabei konnten in den ^{1}H- und ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektren zwei Sets an ähnlichen Signalen den Verbindungen zugeordnet werden. Vergleicht man die Signale in den NMR-Spektren mit dem von *Faßbender* dargestellten Hydrolyseprodukt **XCIV**[65] des Oxaphosphirans **LXXII** (s. Schema 40), ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen. Diese Untersuchungen zeigen, dass **LXXII** selbst unter Bedingungen sorgfältiger Schlenktechnik mit Wasser reagiert und daher über einen längeren Zeitraum nicht lagerbar ist.

4.1.3 Untersuchungen zur Hydrolyse von 3a

Die beobachtete, überraschende Tendenz zur raschen Hydrolyse von **LXXII** führte dazu, die Reaktion von **3a** gegenüber Wasser unter kontrollierten Bedingungen zu untersuchen. Dafür wurde **3a** in einem Young-NMR-Rohr in THF-d_8 gelöst und mit einem dreifachen Überschuss an entionisiertem, mit Argon gesättigtem Wasser versetzt (s. Schema 41).



3a **8** **9,9'**

Schema 41: Umsetzung von **3a** mit entionisiertem Wasser in THF-d_8.

3a verhielt sich, im Gegensatz zu **LXXII**, äußerst stabil gegenüber Wasser und selbst nach 16 Stunden bei Raumtemperatur war keine Reaktion zu beobachten (s. Abbildung 20, zweites Spektrum). Erst durch Erhitzen auf 40 °C konnte nach 2 Stunden die langsame Bildung drei neuer Produkte bei

δ $^{31}P\{^{1}H\}$ = 25.2 ppm (**8**), 49.3 ppm (**9'**) und 50.3 ppm (**9**) beobachtet werden (s. Abbildung 20, drittes Spektrum); diese Reaktion war nach insgesamt 4h bei 60 °C und anschließendem Rühren für 2 Wochen bei Raumtemperatur abgeschlossen (Verhältnis von 0.13 : 0.19: 1.00 nach Integration (**8** : **9'** : **9**)). Die Reaktion wurde mittels ^{31}P-NMR-Spektroskopie verfolgt (s. Abbildung 20), sodass die Produktbildung über den gesamten Zeitraum beobachtet werden konnte. Die zusätzlichen, parallel gemessenen ^{1}H-NMR-Spektren (s. Abbildung 21) zeigten eine abnehmende Intensität des Wassersignals (δ ^{1}H-NMR = 2.74 ppm) und die Bildung zweier neuer Signale im selben Bereich (δ ^{1}H-NMR = 2.88 ppm und 2.86 ppm). Diese Beobachtungen werden im Folgenden weiter diskutiert.

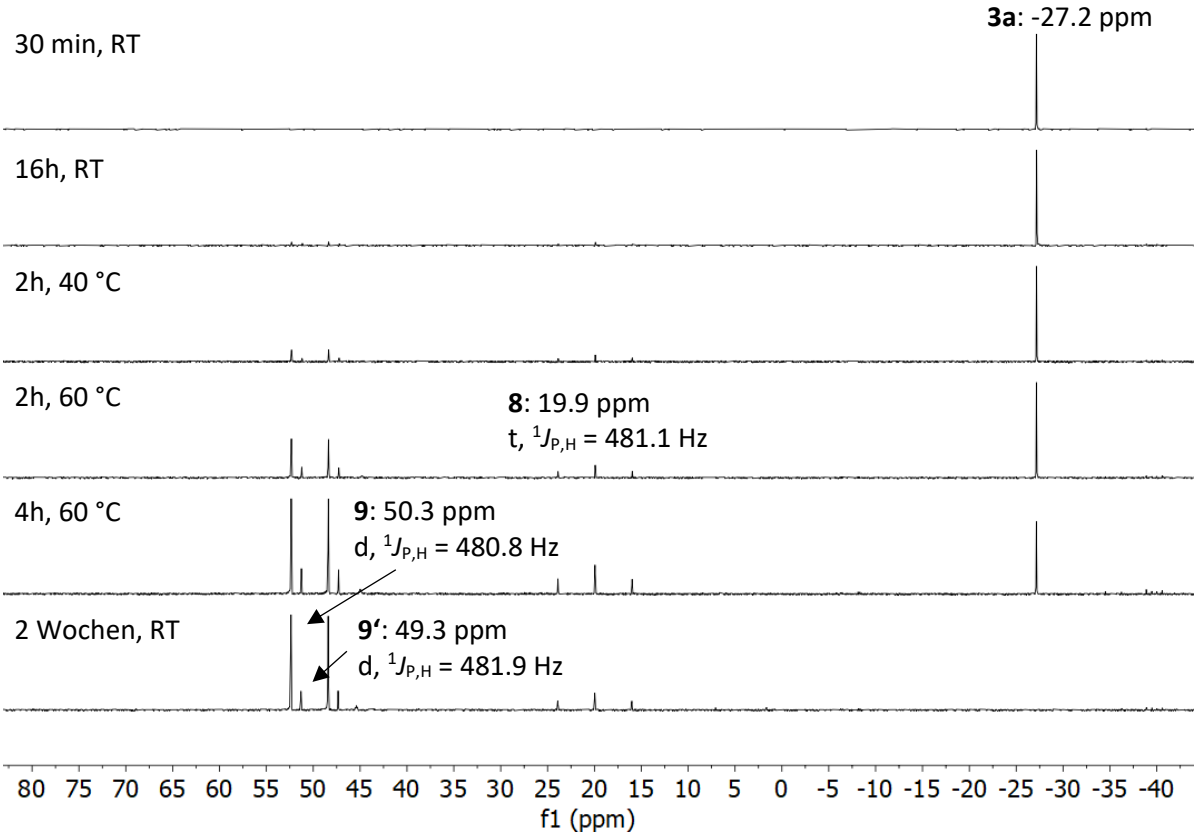


Abbildung 20: ^{31}P-NMR Spektren der Umsetzung **3a** mit H_2O bei verschiedenen Temperaturen.

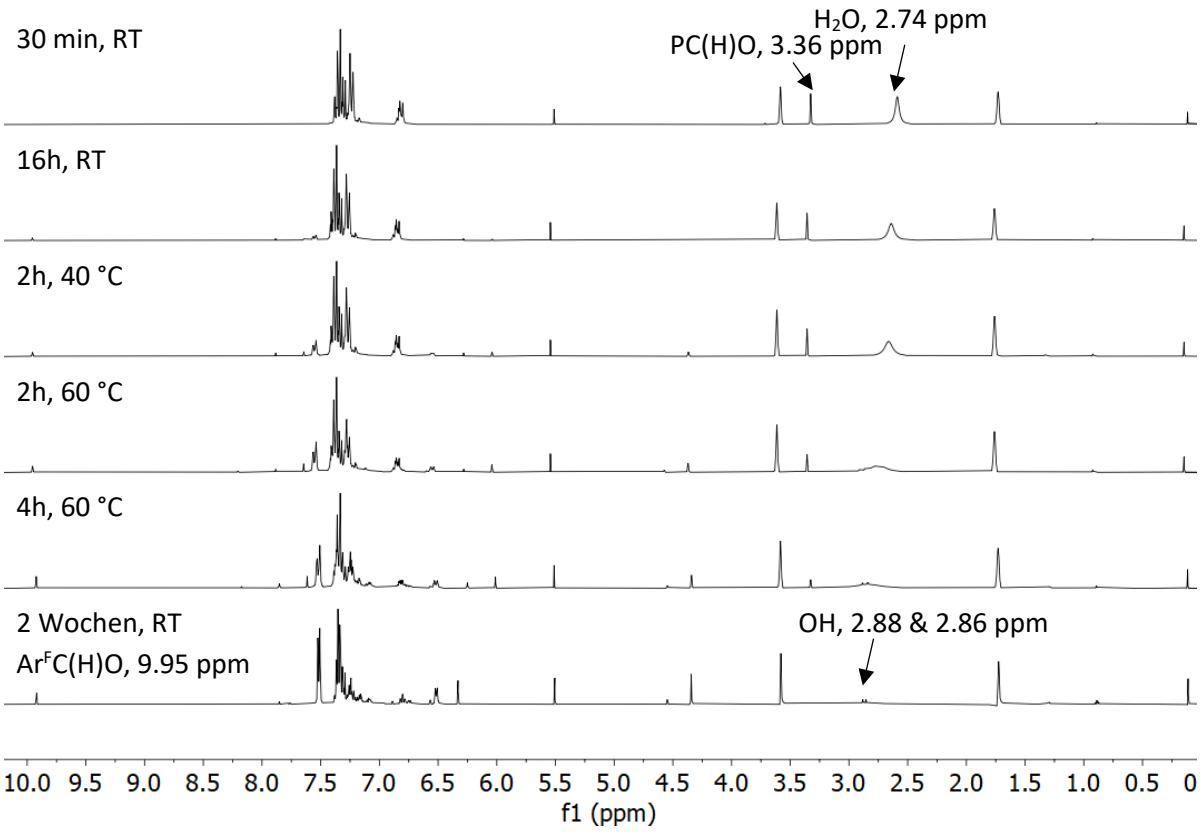


Abbildung 21: ^{1}H-NMR Spektren der Umsetzung von **3a** mit H_2O bei verschiedenen Temperaturen in THF-d_8.

Im ^{31}P-NMR-Spektrum zeigten die Signale bei 50.3 und 49.3 ppm jeweils eine Dublettaufspaltung mit einer großen $^{1}J_{P,H}$-Kopplung von 480.8 Hz, respektive 481.9 Hz. Das Signal bei 19.9 ppm zeigte eine Triplettaufspaltung mit einer ebenfalls großen $^{1}J_{P,H}$-Kopplung von 481.1 Hz. Die Größe der Kopplungskonstanten sprechen alle für primäre und sekundäre Phosphanoxide[97]. Durch einen Vergleich der ^{31}P- und ^{1}H-NMR-Daten von **8** mit dem von *Plack* dargestellten $Ph_3CP(O)H_2$[98], konnte die Bildung von **8** bestätigt werden. Im ^{1}H-NMR Spektrum konnte bei 9.95 ppm (t, $^{5}J_{F,H}$ = 1.8 Hz) das Resonanzsignal des aldehydischen Wasserstoffatoms des 3,5-Difluorobenzaldehyds beobachtet werden, welcher bei der Bildung von **8** freigesetzt wurde. Das Integralverhältnis von 1:2 zu den PH-Signalen von **8** bestätigt auch weiterhin die Bildung von **8**.

Die Signale bei 50.3 ppm und 49.3 ppm können dem Isomerengemisch der Phosphan-*P*-oxide **9**,**9'** zugeordnet werden, bei welchen es sich, wie bei **7**,**7'**, um die beiden Diastereomere des formalen Hydrolyseproduktes handelt. Die weitere Analyse der ^{1}H- und ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektren ergab zwei Sets an ähnlichen Signalen der jeweiligen Stereoisomere. Des Weiteren zeigte das ^{31}P{^{1}H}-^{1}H-HMBC-NMR-Spektrum (s. Abbildung 22) Korrelationssignale bei ^{31}P{^{1}H} = 50.3 ppm/^{1}H = 6.80 ppm und ^{31}P{^{1}H} = 50.3 ppm /^{1}H = 6.51 ppm, sowie ^{31}P{^{1}H} = 49.3 ppm /^{1}H = 6.80 ppm und ^{31}P{^{1}H} = 49.3 ppm /^{1}H = 6.51 ppm.

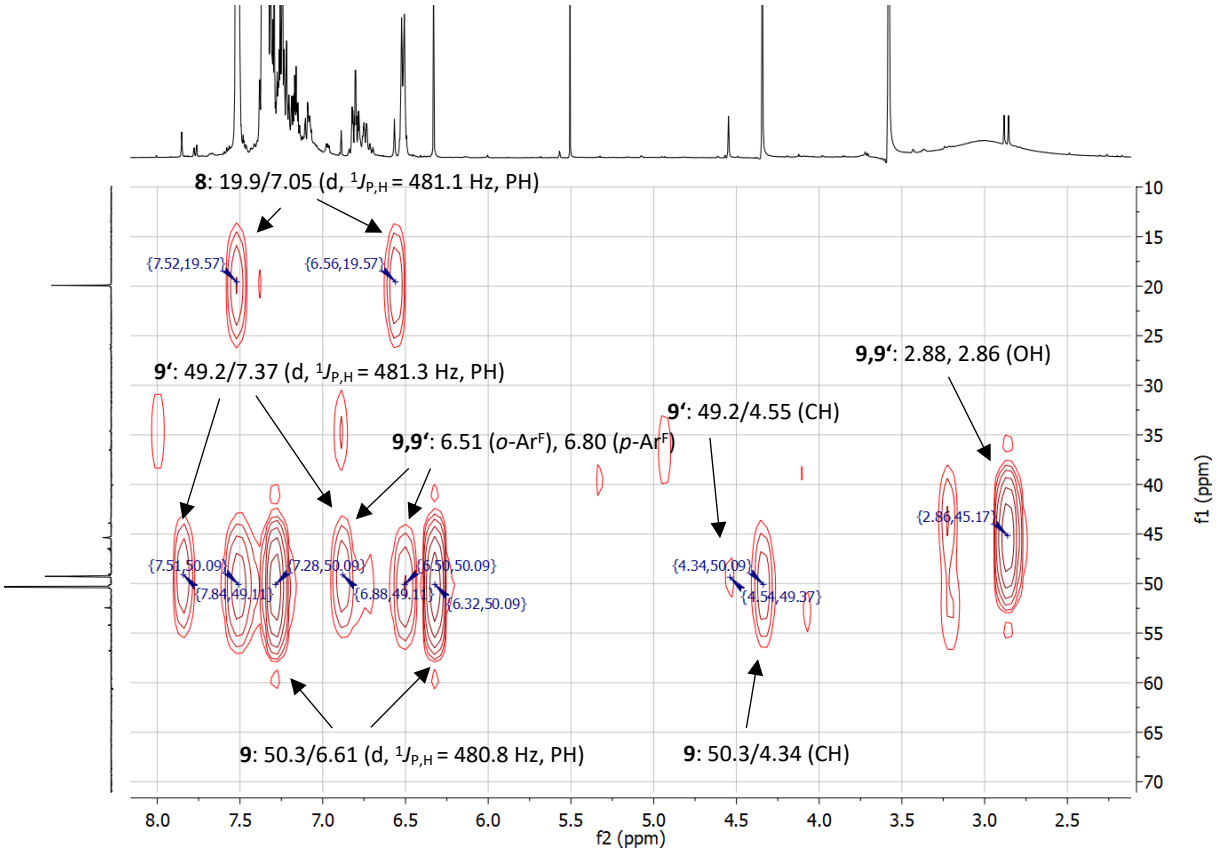


Abbildung 22: Ausschnitt des $^{31}P\{^1H\}$-^1H-HMBC-NMR-Spektrums der Reaktion von **3a** mit H_2O.

Die Signale der Wasserstoffatome können auf Grund der Lage im aromatischen Bereich und der komplexen Aufspaltung den *ortho*- und *para*-Wasserstoffatomen des 3,5-Difluorophenylsubstituenten zugeordnet werden. Über das $^{13}C\{^1H\}$-^1H-HSQC-NMR-Spektrum (s. Abbildung 23) konnten außerdem die Signale bei δ ^1H = 4.34 ppm und δ ^1H = 4.55 ppm den CH-Gruppen der jeweiligen Diastereomere zugeordnet werden.

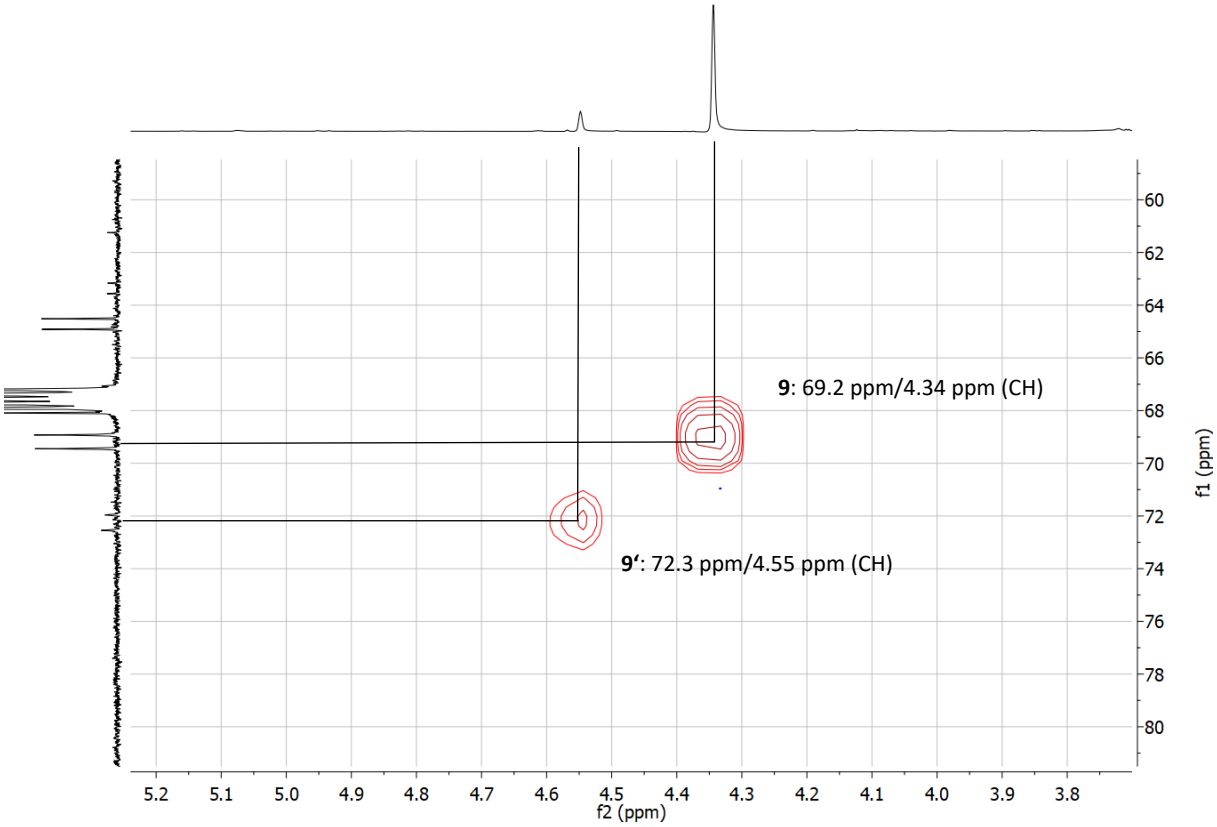


Abbildung 23: Ausschnitt des $^{13}C\{^{1}H\}$-^{1}H-HSQC-NMR-Spektrums der Reaktion von **3a** mit H_2O.

Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethanlösung konnten von **9**,**9‘** geeignete Einkristalle für eine röntgendiffraktometrische Studie erhalten werden; die Molekülstruktur des (1*R*,2*S*)-Diastereomers ist in Abbildung 24 und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 8 gezeigt. Dabei liegen beide Diastereomere (1*R*,2*S* und 1*S*,2*S*) und zwei kokristallisierte Moleküle CH_2Cl_2 in der Elementarzelle vor. Ein Vergleich mit der Molekülstruktur eines bekannten sekundären Phosphanoxids mit einer C-OH-Gruppe **CXIII**[99] (s. Tabelle 8 und Abbildung 25) zeigt eine gute Übereinstimmung, insbesondere in der P=O1-Bindungslänge und in den O1-P-C8- und den O1-P-C1-Bindungswinkeln.

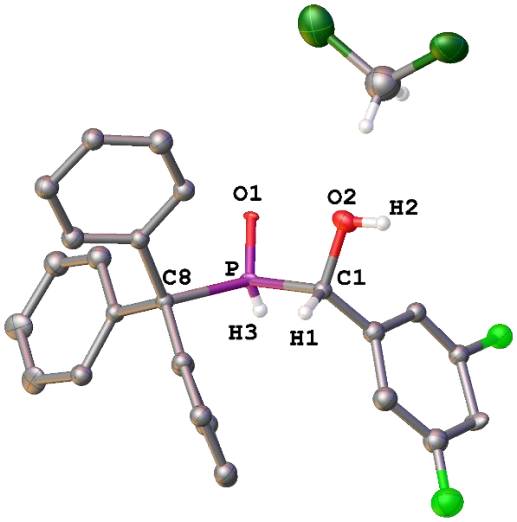


Abbildung 24: Molekülstruktur von **9,9'** des (1*R*,2*S*)-Diastereomers mit kokristallisiertem CH_2Cl_2 im Einkristall (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

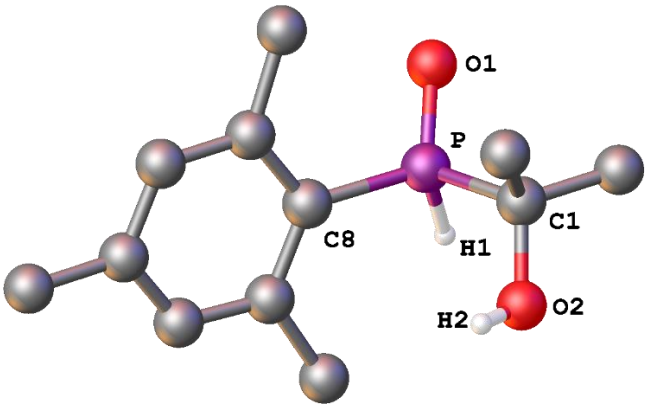


Abbildung 25: Molekülstruktur von **CXIII**[99] im Einkristall (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Molekülstruktur von **9,9'** und eines sekundären Phosphanoxids **CXIV**[99].

	P=O1 / Å	P-C1 / Å	P-C8 / Å	O1-P-C1 / °	O1-P-C8 / °	C1-P-C8 /°
9,9'	1.491(8)	1.892(14)	1.891(13)	113.8(5)	115.0(5)	112.8(6)
CXIII[99]	1.4912(9)	1.8098(13)	1.8495(13)	113.93(6)	114.66(6)	109.44(6)

Die Molekülstruktur von **9,9'** offenbart sowohl inter- als auch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen drei Formeleinheiten von **9,9'** und dem kokristallisierten CH_2Cl_2, welche im Folgenden weiter diskutiert werden (s. Abbildung 26). Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Phosphanoxiden und kokristallisiertem Lösungsmittel sind nicht ungewöhnlich und wurden beispielsweise bei dem sogenannten BrettPhos-Oxid[100] mit $CHCl_3$, Isopropanol oder Wasser oder PCy_3[101] mit $CHCl_3$ beobachtet.

Ein Wasserstoffatom (H27A) von CH_2Cl_2 wechselwirkt mit dem Sauerstoffatom (O1) der PO-Gruppe. Dieser Abstand beträgt in den Molekülstrukturen der literaturbekannten Verbindungen BrettPhos-Oxid/$CHCl_3$[100] (1.97 Å) und PCy_3/$CHCl_3$[101] (1.9802(16)/1.9719(16) Å). Des Weiteren kann eine weitere Wasserstoffbrückenbindung des anderen Wasserstoffatoms (H27B) zu einem Fluoratom (F1) einer weiteren Formeleinheit beobachtet werden. Die beiden Chloratome interagieren mit dem *meta*-

Wasserstoffatom der CPh_3-Gruppe (Cl2-H11) einer dritten Formeleinheit von **9**,**9'** und dem *meta*-Wasserstoffatom der CPh_3-Gruppe (Cl1-H23) der zweiten Formeleinheit. Weitere intermolekulare Wechselwirkungen sind zwischen dem Sauerstoffatom (O1) der PO-Gruppe und einem *ortho*-Wasserstoffatom (H7) des 3,5-Difluorophenyls und dem Sauerstoffatom (O2) der OH-Gruppe mit dem anderen *ortho*-Wasserstoffatom (H3) des 3,5-Difluorophenyls zu beobachten. Die Bindungslänge der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung P=O•••H_{ortho}-C-Bindung in der Molekülstruktur von Mes_2PH[102] beträgt 2.561(2) Å /2.653(2) Å. Des Weiteren ist eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung des *ortho*-Wasserstoffatoms (H10) der CPh_3-Gruppe zum Sauerstoffatom (O2) der OH-Gruppe zu beobachten. Die beobachteten sekundären Strukturmotive sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

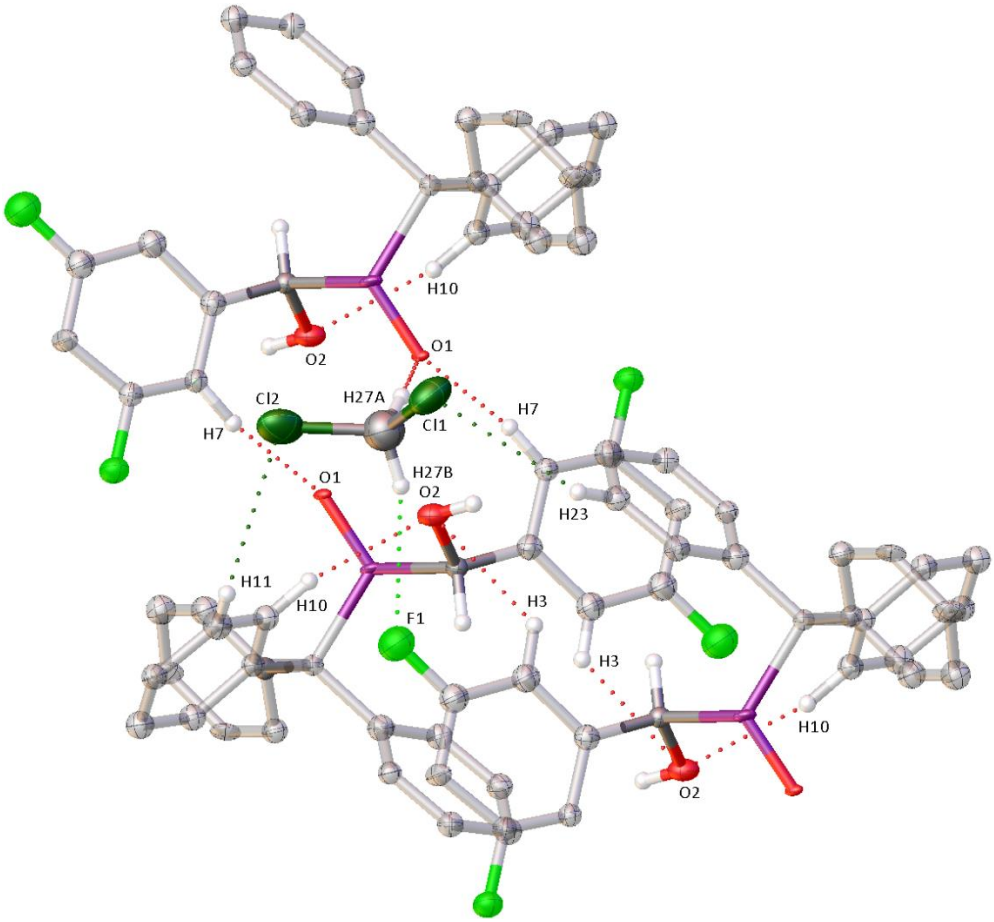
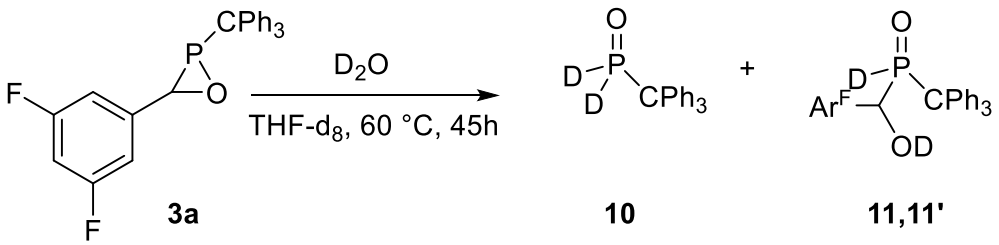


Abbildung 26: Sekundärstrukturmotive der Molekülstruktur von **9**,**9'** im Einkristall (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Gezeigt sind die Wasserstoffbrückenbindungen von 3 Molekülen **9**,**9'** und einem Molekül des kokristallisierten CH_2Cl_2. Der Übersicht halber sind die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Kohlenstoffatome außer C1 sind auf 50% Transparenz herabgesetzt. Die Bindungslängen der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9: Sekundärstrukturmotive der Wasserstoffbrückenbindungen der Molekülstruktur von **9**,**9'**.

H27A-O1	H27B-F1	Cl1-H23	Cl2-H11	H10-O2	O2-H3	O1-H7

Um die Herkunft der Wasserstoffatome der PH- und OH-Gruppen weiter zu untersuchen, wurde **3a** mit einem Überschuss an D_2O versetzt und bei 60 °C für 45 Stunden erhitzt (s. Schema 42). In Abbildung 27 ist das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum der Reaktionslösung gezeigt.



3a **10** **11,11'**

Schema 42: Thermische Umsetzung von **3a** mit D_2O.

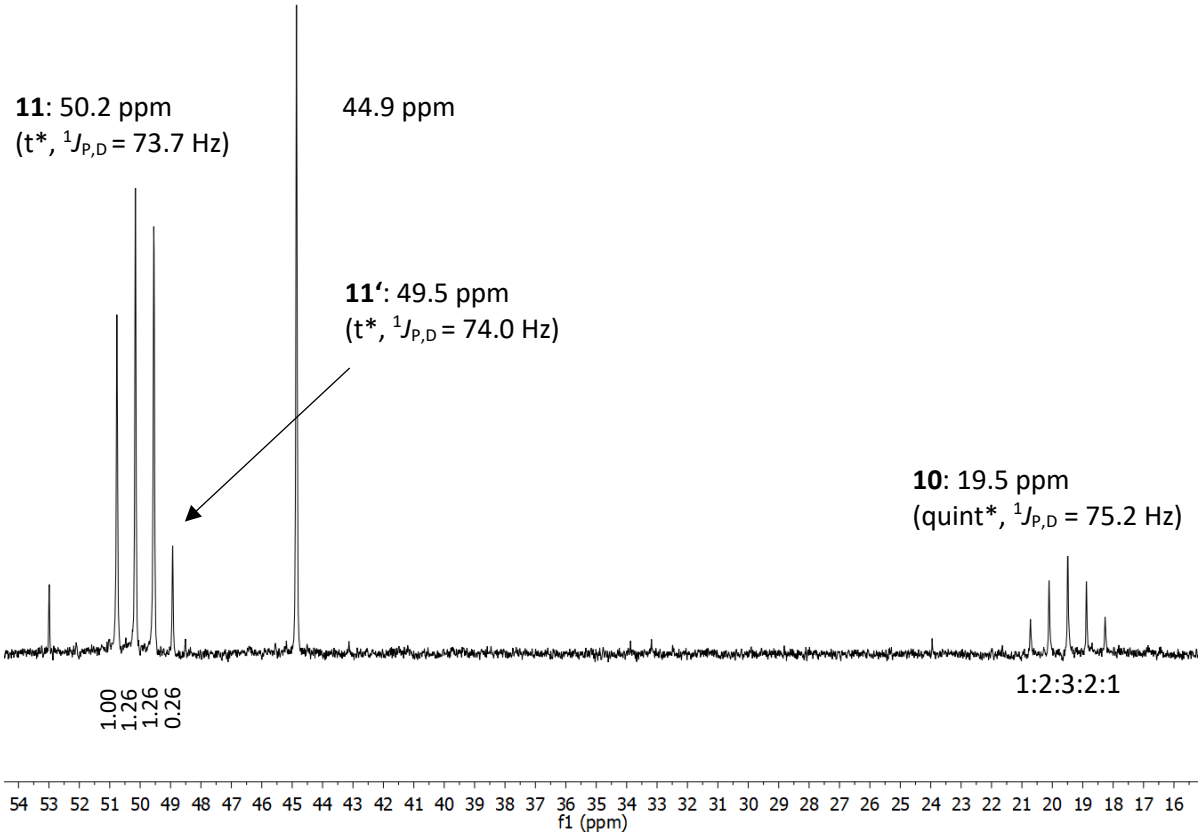


Abbildung 27: Ausschnitt des $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrums der Reaktionslösung der Umsetzung von **3a** mit D_2O nach 45 Stunden bei 60 °C.

Das Resonanzsignal bei 19.5 ppm (**10**) spaltet in ein Kopplungsmuster auf, in welchem die einzelnen Signale in einem Verhältnis von 1:2:3:2:1 (nach Integration im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum) vorliegen. Das Kopplungsmuster spricht, auf Grund des Kernspins von 1 von Deuterium, für die geminale Kopplung zu zwei Deuteriumatomen und kann somit der Verbindung **10** (quint*, $^1J_{P,D}$ = 75.2 Hz) zugeordnet werden.

Auch das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt wieder das Resonanzsignal des aldehydischen Wasserstoffatoms des 3,5-Difluorophenylaldehyden bei 9.94 ppm, welcher bei der Bildung von **10** freigesetzt wird. Bei ungefähr 50 ppm im ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum können die beiden Signale der beiden Diastereomere **11** (δ ^{31}P{^{1}H} = 50.2 ppm, t*, $^{1}J_{P,D}$ = 73.7 Hz) und **11'** (δ ^{31}P{^{1}H} = 49.5 ppm, t*, $^{1}J_{P,D}$ = 74.0 Hz) beobachtet werden, welche sich teilweise überlagern (s. Abbildung 27). Die $^{1}J_{P,D}$-Kopplungskonstanten der drei Verbindungen liegen im Bereich bekannter deuterierter sekundärer Phosphanoxide (Lit. [103]: $^{1}J_{P,D}$ = 74 und 76 Hz). Die beiden Diastereomere liegen in einem Verhältnis von 1.00 : 0.26 (**11** : **11'**) vor, welches aus der Integration der vier zu beobachtenden einzelnen Signale (1.00 : 1.26 : 1.26 : 0.26) erhalten wird. Mit dieser Reaktion konnte gezeigt werden, dass die Wasserstoffatome der PH- und OH-Gruppen aus dem Wasser resultieren. Die Signale bei 44.9 ppm und 53.0 ppm konnten nicht weiter identifiziert werden.

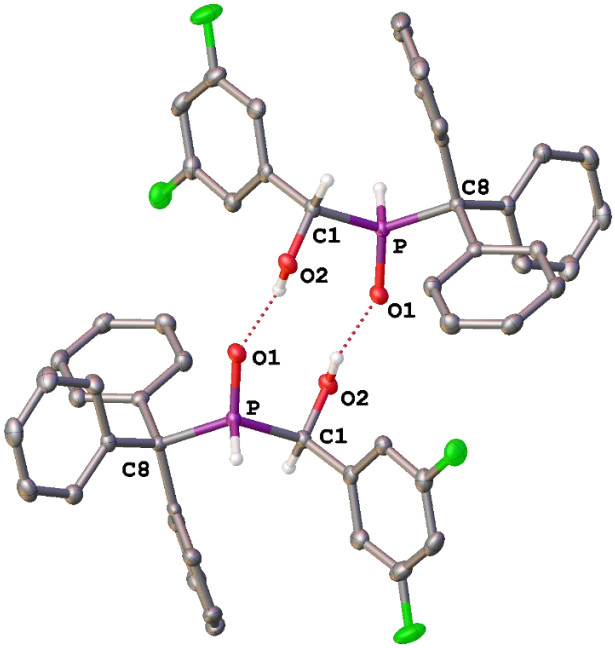


Abbildung 28: D-Brückendimer der Molekülstruktur von **11**/**11'** des (1*S*,2S)-Diastereomers (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

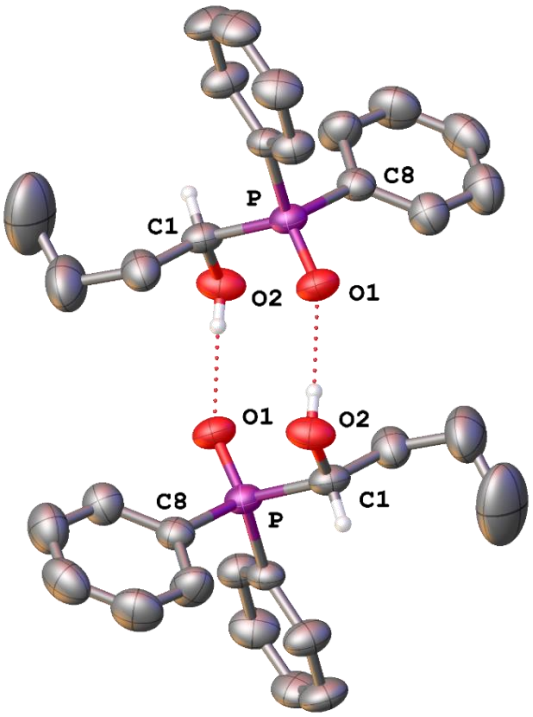


Abbildung 29: Brückendimer der Molekülstruktur von **CXIV**[104] (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die strukturell nicht relevanten Wasserstoff-atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Tabelle 10: Vergleich ausgewählter Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) der Molekülstrukturen der Brückendimere von **11**/**11'** und **CXIV**[104].

	O1···O2	P=O1	P-C1	P-C8	O1-P-C1	O1-P-C8
11/**11'**	2.709	1.4895(12)	1.8774(18)	1.8746(17)	111.08(7)	116.34(7)
CXIV[104]	2.682(3)	1.486(2)	1.802(3)	1.829(3)	111.3(1)	114.0(1)

Die Molekülstruktur von **11**,**11'** konnte ebenfalls durch Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden (s. Abbildung 28). Die Molekülstruktur von **11**,**11'** offenbart Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der OD-Gruppe einer Formeleinheit und der PO-Gruppe einer anderen Formeleinheit. Im Unterschied zur Molekülstruktur von **9**,**9'** (s. Abbildung 24) ist die OD-Gruppe in Richtung der zweiten Formeleinheit orientiert, sodass Wasserstoffbrückenbindungen und die Ausbildung eines D-Brückendimers ermöglicht werden (s. Abbildung 28). Alle Sekundärstrukturmotive mit dem kokristallisierten CH_2Cl_2, welche im Einkristall von **9**,**9'** (s. Abbildung 26) beobachtet wurden, konnten auch im Einkristall von **11**,**11'** beobachtet werden. Ein Vergleich der Abstände der Sauerstoffatome O1 der einen Formeleinheit und O2 der anderen Formeleinheit (d(O1···O2) = 2.709 Å) mit einem literaturbekannten Brückendimer **CXIV**[104] (d(O1···O2) = 2.682(3) Å) (s. Tabelle 10 und Abbildung 29) zeigt eine gute Übereinstimmung und auch die Bindungswinkel um das Phosphorzentrum stimmen gut überein.

4.1.3.1 Theoretische Berechnungen zum Reaktionsmechanismus der Hydrolyse von 3a

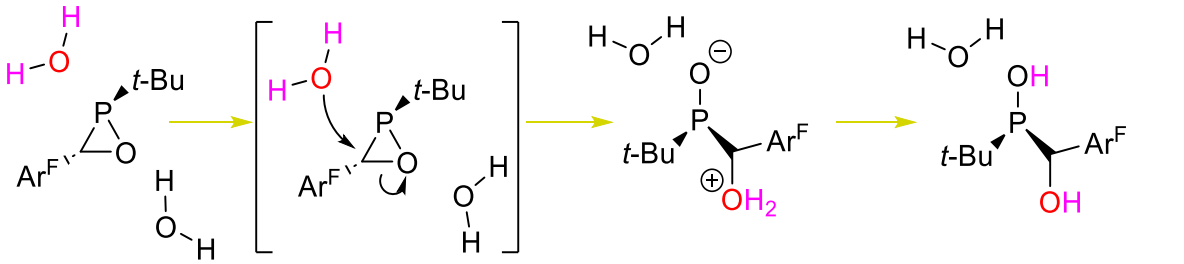
Im Folgenden werden theoretische Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der Hydrolyse von **3a** vorgestellt. Dabei sollten folgende Fragestellungen untersucht werden: 1) Findet der nukleophile Angriff von Wasser am Kohlenstoff- oder Phosphorzentrum statt? 2) Finden Umlagerungen statt, und wenn ja, verlaufen diese inter- oder intramolekular? 3) Was führt zur Bildung der beiden Diastereomere **9** und **9'**?

4.1.3.1.1 Methoden zur Berechnung

Die Berechnungen wurden dankenswerterweise von *Garcia Alcaraz* und *Espinosa Ferao* von der Universität Murcia in Spanien durchgeführt. Auf einer PBEh-3c[105] optimierten Molekülgeometrie wurden mittels PWPB95-D3[106]/def2-QZVPP Energieberechnungen durchgeführt. Sowohl für die Geometrien als auch für die Energieberechnungen wurde das Lösemittelmodell CPCM[107] mit Parametern für das Lösungsmittel THF eingesetzt. Um die Kosten der theoretischen Berechnungen zu verringern, wurden die Berechnungen mit der *tert*-Butyl-Gruppe anstatt der CPh_3-Gruppe durchgeführt. Als Modellverbindung wurde das *trans*-Isomer **3a**$^{t\text{-Bu}}$ gewählt.

4.1.3.1.2 Ergebnisse

Der Reaktionsverlauf wurde mit zwei expliziten Wassermolekülen berechnet, da mit nur einem Wassermolekül kein vernünftiger Reaktionspfad gefunden wurde. Die Reaktion verläuft über den nukleophilen Angriff eines Wassermoleküls auf das Kohlenstoffatom und anschließendem Bindungsbruch der endocyclischen C-O-Bindung unter Ausbildung einer zwitterionischen Struktur **13**^{Zwitter}*2 H_2O über eine moderat hohe Barriere von $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = 31.0 kcal/mol (s. Schema 43 & Abbildung 30). Anschließend erfolgt eine gleichzeitige Protonierung-Deprotonierung unter Bildung des 1,2-Diyhdroxyphosphans **14**$^{C\text{-}Angriff(1R,2S)}$*2 H_2O (ΔG_{rel} = -4.9 kcal/mol) (gelber Pfad, s. Abbildung 30).



3a$^{t\text{-}Bu}$*2 H_2O [17.7] — **12**$^{C\text{-}Angriff}$*2 H_2O [48.7] — **13**^{Zwitter}*2 H_2O [35.5] — **14**$^{C\text{-}Angriff(1R,2S)}$*2 H_2O [-4.8]

Schema 43: Nukleophiler Angriff von Wasser auf das Kohlenstoffatom des Oxaphosphiranrings unter Bildung von **14**$^{C\text{-}Angriff(1R,2S)}$*2 H_2O (Freie Gibbs-Energien in kcal/mol gegeben).

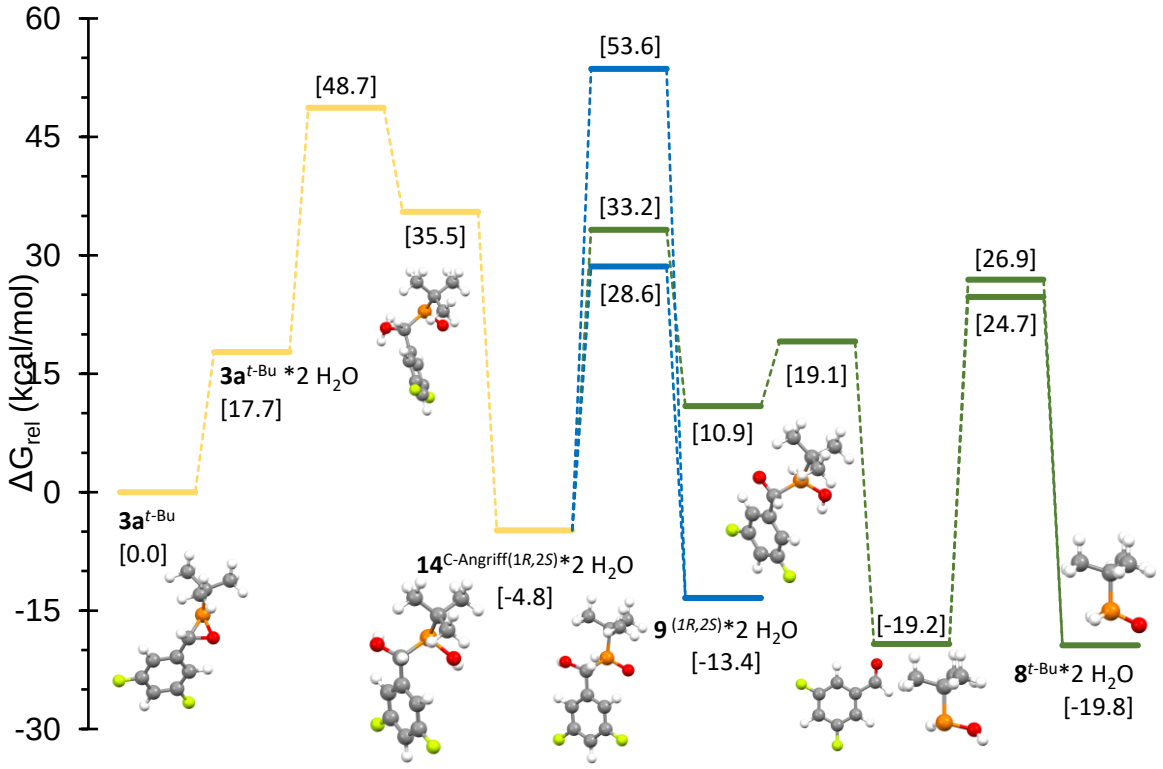
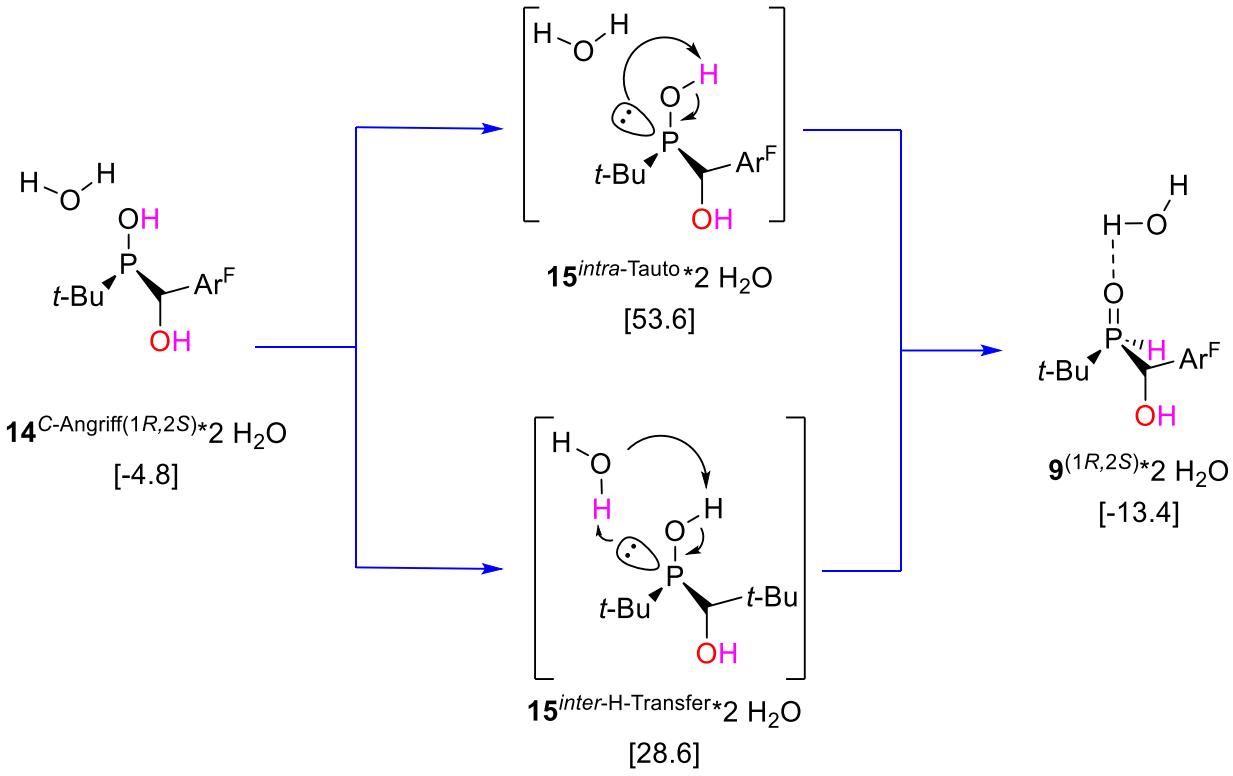


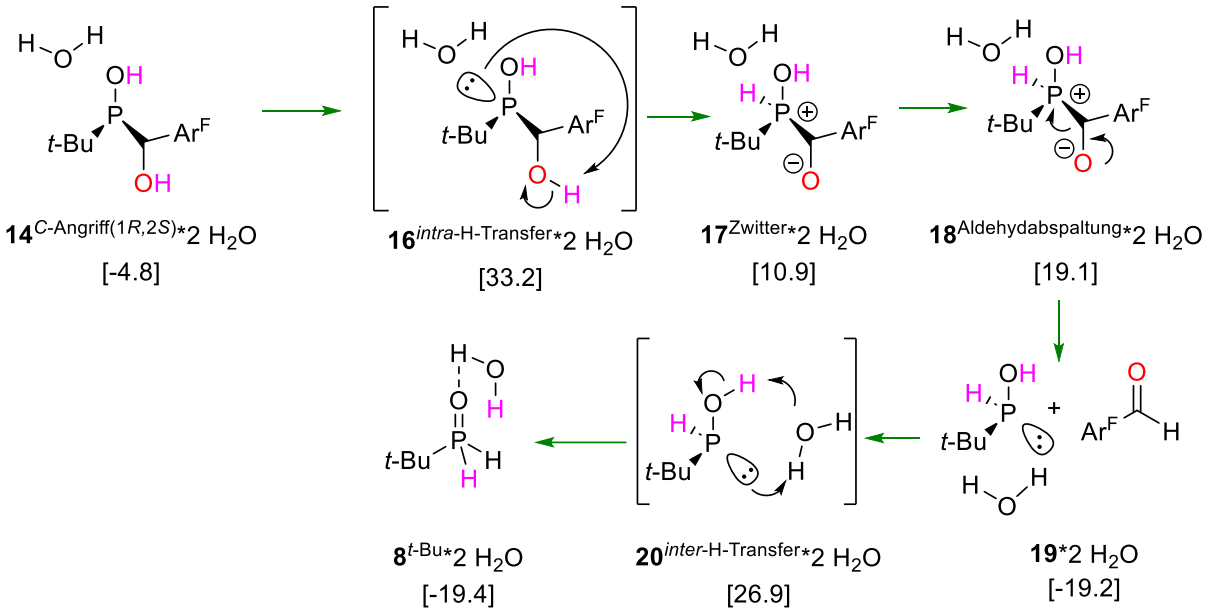
Abbildung 30: Energiediagramm der Hydrolyse von **3a**$^{t\text{-Bu}}$ *2 H_2O (Freie Gibbs-Energien in kcal/mol gegeben; CPCM(THF)/PWPB95-D3/def2QZVPP//CPCM(THF)/PBEh-3). Der gelbe Reaktionspfad repräsentiert den Angriff eines Wassermoleküls auf das Kohlenstoffatom unter Bildung des 1,2-Dihydroxyphosphans **14**$^{\text{C-Angriff}(1R,2S)}$*2 H_2O. Der blaue Reaktionspfad führt zur Bildung von **9**$^{(1R,2S)}$*2 H_2O und der grüne Reaktionspfad zu **8**$^{t\text{-Bu}}$*2 H_2O.

Eine anschließende, leicht exergonische Tautomerisierung führt zu dem finalen Produkt, dem 2-Hydroxyphosphanoxid **9**$^{(1R,2S)}$*2 H_2O (blauer Pfad, s. Schema 44 & Abbildung 30). Dabei kann der Wasserstofftransfer entweder intramolekular über eine hohe Energiebarriere von $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = 58.2 kcal/mol ablaufen (**15**$^{intra\text{-Tauto}}$*2 H_2O) oder intermolekular (**15**$^{inter\text{-Tauto}}$*2 H_2O) mit Hilfe eines Wassermoleküls über eine moderate Energiebarriere von $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = 33.4 kcal/mol (blauer Pfad, s. Schema 44 & Abbildung 30).



Schema 44: Tautomerisierung von **14**$^{\text{C-Angriff(1}R,2S)}$*2 H_2O (Energien in kcal/mol gegeben).

Die Bildung von **8** kann über einen intramolekularen Angriff des freien Elektronenpaares am Phosphor auf das Wasserstoffatom der C-OH-Gruppe von **14**$^{\text{C-Angriff(1}R,2S)}$*2 H_2O erklärt werden (**16**$^{\textit{intra}\text{-H-Transfer}}$*2 H_2O). Dieser verläuft über einen leicht höheren Übergangszustand von $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = 33.2 kcal/mol (vgl. **15**$^{\textit{intra}\text{-Tauto}}$*2 H_2O: $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = 50.2 kcal/mol, Schema 44) und unter Ausbildung der zwitterionischen Struktur **17**$^{\text{Zwitter}}$*2 H_2O (grüner Pfad, s. Schema 45 & Abbildung 30). Die anschließende Abspaltung der Aldehydeinheit und Bildung des Hydroxyphosphans **19***2 H_2O verläuft mit ΔG_{rel} = -38.3 kcal/mol exergonisch. Das finale Produkt **8**$^{t\text{-Bu}}$*2 H_2O wird wieder durch Tautomerisierung über eine recht hohe Energiebarriere von $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = 46.1 kcal/mol mit Hilfe eines Wassermoleküls oder zwei Wassermolekülen ($\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = 43.9 kcal/mol) erhalten (grüner Pfad, s. Schema 45 & Abbildung 30). Die intramolekulare Tautomerisierung mit einer recht hohen Aktivierungsbarriere von ($\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = 61.3 kcal/mol) wird hier nicht gezeigt. Im Vergleich zu **9**$^{(1R,2S)}$*2 H_2O ist das Produkt **8**$^{t\text{-Bu}}$*2 H_2O um ΔG_{rel} = 5.0 kcal/mol stabiler.



Schema 45: Theoretische Untersuchungen zur Bildung von **8**$^{t\text{-Bu}}$*2 H_2O.

Unter der Verwendung von fünf expliziten Wassermolekülen konnten *Garcia Alcaraz* und *Espinosa Ferao* die Frage der Bildung der Diastereomere beantworten. Der Angriff des Wassermoleküls, bei fünf expliziten Wassermolekülen, kann einerseits am Phosphor- oder am Kohlenstoffzentrum erfolgen (s. Abbildung 31).

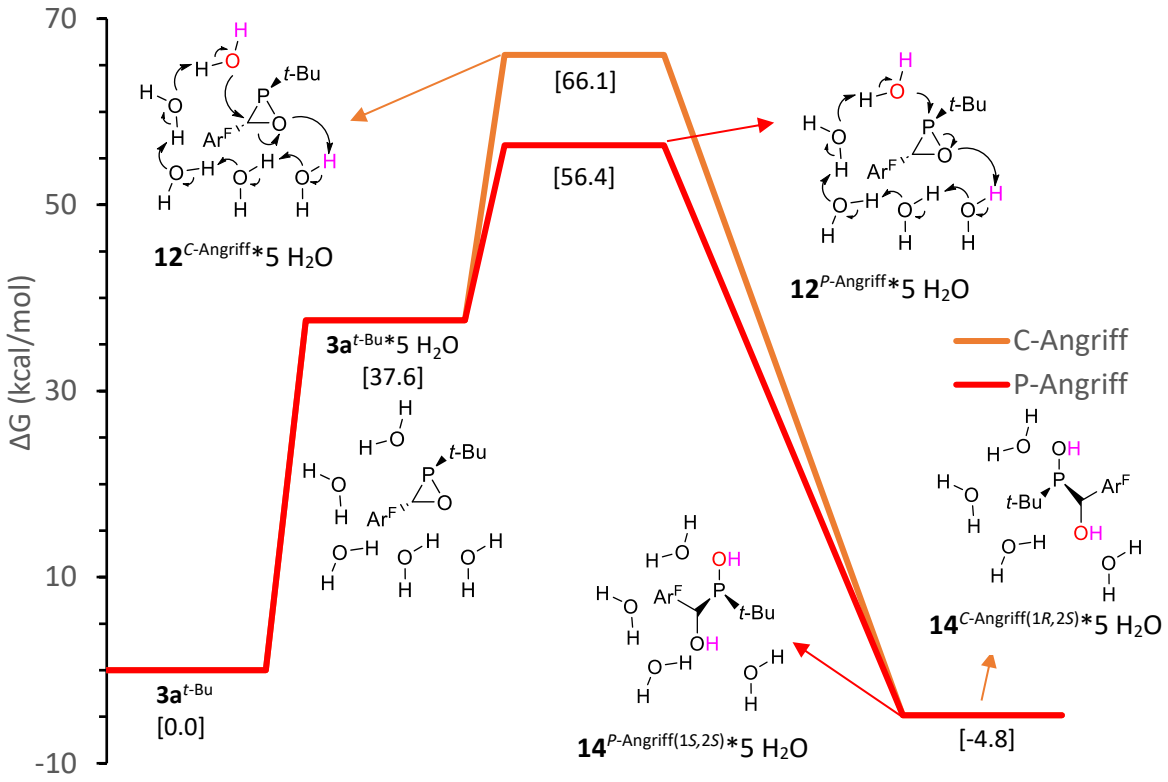


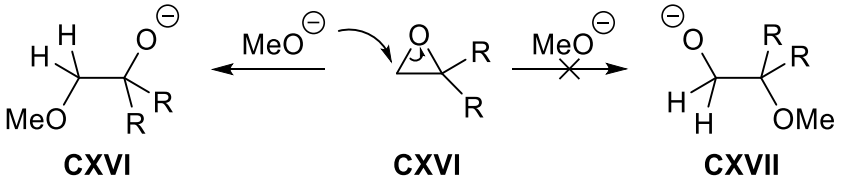
Abbildung 31: Energiediagramm der Hydrolyse von **3a**$^{t\text{-Bu}}$ *5 H_2O (Freie Gibbs Energien in kcal/mol). Der orangene Reaktionspfad repräsentiert den Angriff eines Wassermoleküls auf das Kohlenstoffzentrum, der rote Pfad den Angriff auf das Phosphorzentrum (CPCM(THF)-PW6B95-D3/def2-QZVP//CPCM(THF)-PBEh-3c).

Dabei zeigte sich, dass der Übergangzustand mit fünf expliziten Wassermolekülen **12**$^{P\text{-Angriff}}$*5 H_2O bei dem Angriff auf das Phosphoratom (roter Pfad, s. Abbildung 31) um ΔG_{rel} = 9.7 kcal/mol niedriger liegt als bei einem Angriff auf das Kohlenstoffatom (**12**$^{C\text{-Angriff}}$*5 H_2O; orangener Pfad, s. Abbildung 31). Bei einem Angriff auf das Phosphoratom resultiert das (1*S*,2*S*)-Isomer **14**$^{P\text{-Angriff}(1S,2S)}$*5 H_2O, während bei einem Angriff auf das Kohlenstoffatom das (1*R*,2*S*)-Isomer **14**$^{C\text{-Angriff}(1R,2S)}$*5 H_2O resultiert (s. Abbildung 31) und somit die Erklärung für die beobachteten Diastereomere **9** und **9'** ist.

4.2 Ringöffnungsreaktionen mit anionischen Nukleophilen

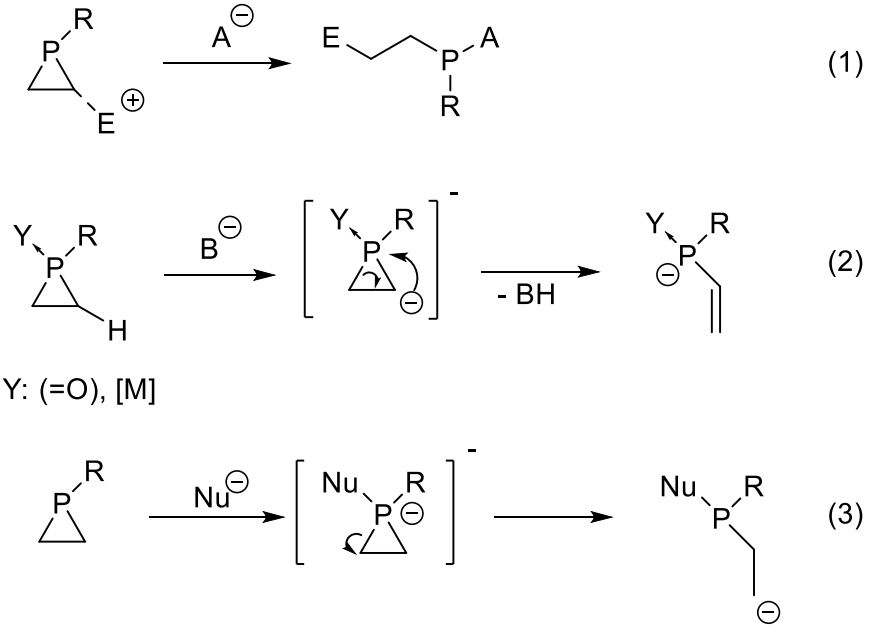
4.2.1 Einleitung zu nukleophilen Ringöffnungsreaktionen von Oxiranen, Phosphiranen und Oxaphosphirankomplexen

Die Ringspannung von kleinen, heterocyclischen Verbindungen führt dazu, dass diese reaktiver gegenüber Nukleophilen sind als ihre acyclischen Analoga. So reagieren Oxirane auch mit schwachen Nukleophilen nach dem S_N2-Mechanismus, wobei das Sauerstoffatom als intramolekulare Abgangsgruppe fungiert.[108] Der Angriff des Nukleophils erfolgt bei asymmetrisch substituierten Oxiranen (**CXV**) bevorzugt an dem weniger substituierten Kohlenstoffzentrum und ist daher regioselektiv (s. Schema 46).[108] Die nukleophile Ringöffnung an einem chiralen Kohlenstoffzentrum ist stereoselektiv, da diese unter Inversion der Konfiguration stattfindet.[108]



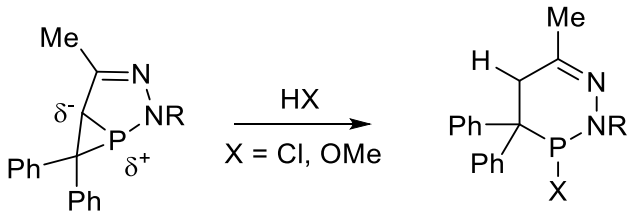
Schema 46: Regioselektive nukleophile Ringöffnung von asymmetrisch substituierten Oxiranen **CXV**.[108]

Bei den Phosphiranen wurden bei nukleophilen Ringöffnungsreaktionen hauptsächlich drei Reaktionstypen beobachtet: (1) den elektrophilen Angriff am Ringkohlenstoffatom gefolgt von einer nukleophilen Addition, (2) die Deprotonierung am Ringkohlenstoffatom und (3) den nukleophilen Angriff am Phosphorzentrum und nachfolgender Ringöffnungen (s. Schema 47).[1]



Schema 47: 3 bekannte Reaktionstypen nukleophiler Ringöffnungsreaktionen von Phosphiranen.[1]

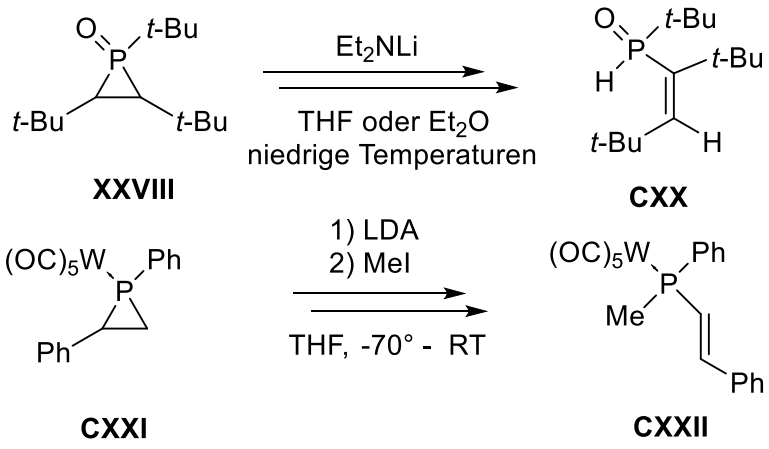
Als ein Beispiel für den elektrophilen Angriff mit nachfolgender nukleophiler Addition kann die Ringöffnung mit HCl und MeOH des bicyclischen Phosphirans **CXVIII** mit einem Stickstoffsubstituenten am Phosphorzentrum gesehen werden. In dessen Folge wurde die monocyclische Verbindung **CXIX** erhalten (s. Schema 48).[1] Die P-C-Bindung von **CXVIII** ist gespannt und auf Grund des Stickstoffsubstituenten stark polarisiert, sodass der elektrophile Angriff am Kohlenstoffzentrum den nukleophilen Angriff am Phosphorzentrum begünstigt.[1]



CXVIII **CXIX**

Schema 48: Nukleophile Ringöffnung eines bicyclischen Phosphirans (**CXVIII**).[1]

Untersuchungen von Quast *et al.* und *Mathey* zur Reaktion des Phosphiran-*P*-oxids **XXVIII**[47] und des Phosphiranwolframkomplexes **CXXI**[109] mit Lithiumamiden verdeutlichen den Reaktionstyp (2) (s. Schema 49). Dabei wurden das Vinylphosphanoxid **CXX**[47] und der Vinylphosphanwolfram-komplex **CXXII**[109], nach Reprotonierung am Phosphorzentrum oder Abfangen der anionischen Zwischenstufe mit MeI, erhalten (s. Schema 49).

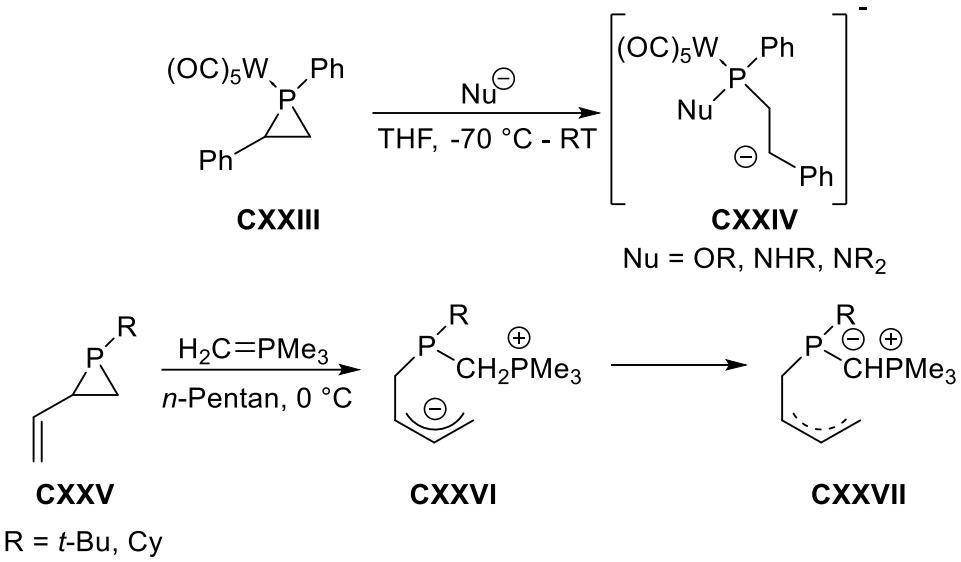


XXVIII **CXX**

CXXI **CXXII**

Schema 49: Ringöffnung eines Phosphiran-*P*-oxids **XXVIII**[47] und Phosphiranwolframkomplexes **CXXI**[109] mit Lithiumamiden.

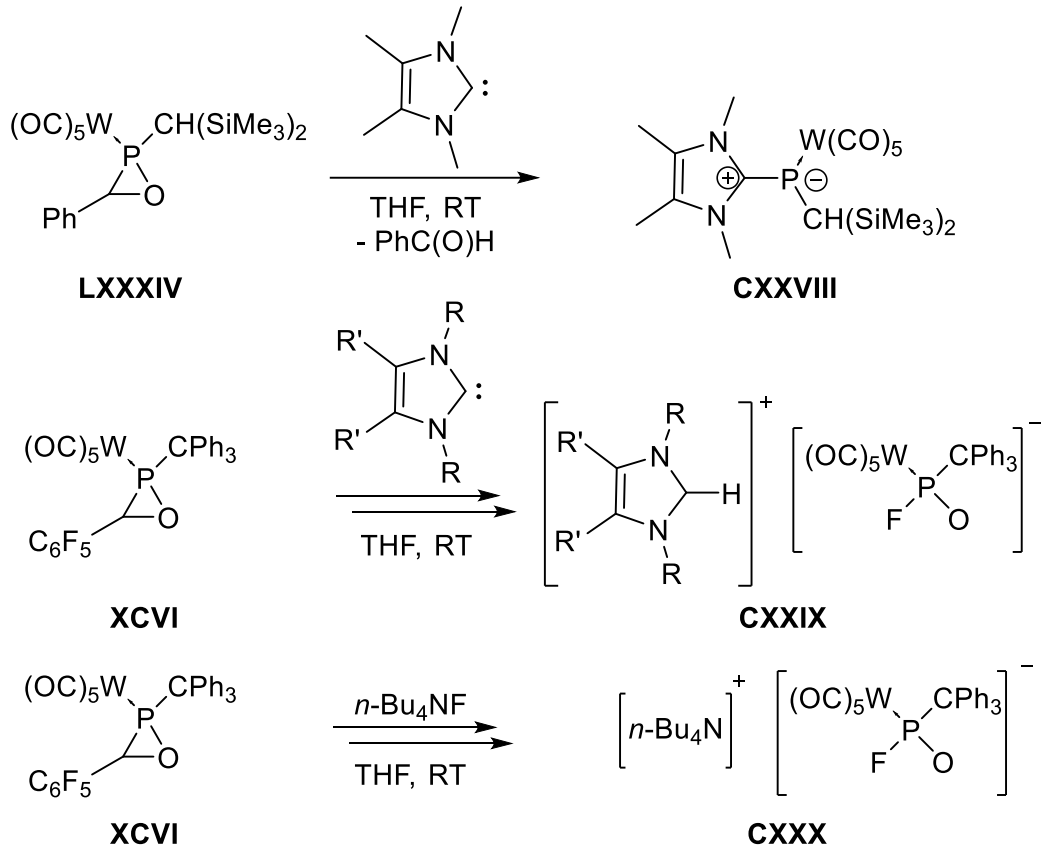
Bei einem direkten nukleophilen Angriff am Phosphorzentrum in Abwesenheit von Abfangreagenzien (3), wurden beispielsweise die Verbindung **CXXIV**[109] und das 2-Vinylphosphan **CXXVII**[110] erhalten (s. Schema 50).



Schema 50: Ringöffnungsreaktionen durch direkten nukleophilen Angriff am Phosphorzentrum vom Typ (3).[109,110]

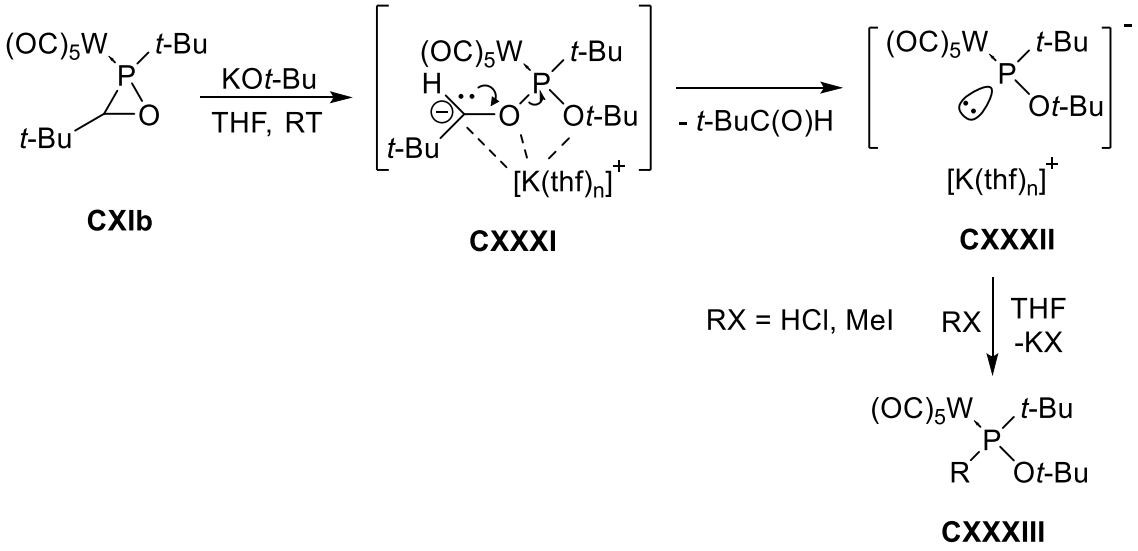
Die Reaktivität von Oxaphosphiranen und ihren Komplexen ist auf Grund der drei unterschiedlichen, möglichen Reaktionszentren und der Beeinflussung durch die Substituenten am Kohlenstoff- und Phosphorzentrum nicht einfach vorauszusehen. Im Gegensatz zu Elektrophilen wurde die Reaktivität gegenüber Nukleophilen nur wenig untersucht.[79] Um manche der mehrschrittigen Prozesse, die in den Reaktionen mit Nukleophilen beobachtet wurden, besser zu beschreiben, wurde der Begriff „Ringdekonstruktion“ eingeführt.[79]

Ringdekonstruktionsreaktionen wurden unter anderem von Klein *et al.*[111] und *Murcia*[64] bei Untersuchungen zur Reaktivität von Oxaphosphiranmetallkomplexen mit *N*-heterocyclischen Carbenen (NHC) beobachtet. In diesen kam es einerseits zu einer Substitution des Aldehyden unter Adduktbildung **CXXVIII**[111] (s. Schema 51) oder andererseits reagierte NHC als Base, was zur formalen Eliminierung des Ringkohlenstoffatoms und Transfer eines Fluoratoms unter Bildung des Fluorophosphonitkomplexes **CXXIX**[64] führte (s. Schema 51). Im Falle der Umsetzung mit *tetra*-Butylammoniumfluorid (*n*-Bu_4NF) wurde ebenfalls ein ähnliches Fluorophosphononitkomplexes **CXXX**[64] erhalten (s. Schema 51). Hierbei ging *Murcia* davon aus, dass die Reaktion durch den nukleophilen Angriff des Fluoridions initiiert wurde.



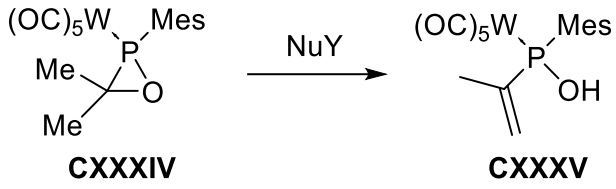
Schema 51: Reaktivität von Oxaphosphirankomplexen gegenüber Nukleophilen.[111][65]

Die Eliminierung der Aldehydeinheit wurde des Weiteren bei der Reaktion des *P*-*t*-Bu-substituierten Oxaphosphirankomplexes **CXIb** mit KO*t*-Bu beobachtet. Der dabei erhaltene K/O*t*-Bu Phosphinidenoidkomplex **CXXXII** wurde mit HCl und MeI abgefangen (s. Schema 52).[112]



Schema 52: Aldehydelminierung mittels KO*t*-Bu und Abfangen des gebildeten K/O*t*-Bu Phosphinidenoidkomplexes **CXXXII** mit HCl und MeI.[112]

Die Reaktion des Oxaphosphirankomplexes **CXXXIV** mit den Nukleophilen MeLi, MeMgBr und NaOEt führte hingegen zu Umlagerungen, wobei jeweils der Vinylphosphankomplex **CXXXV** erhalten wurde (s. Schema 53).[113]



CXXXIV **CXXXV**

NuY = MeLi, MeMgBr, NaOEt

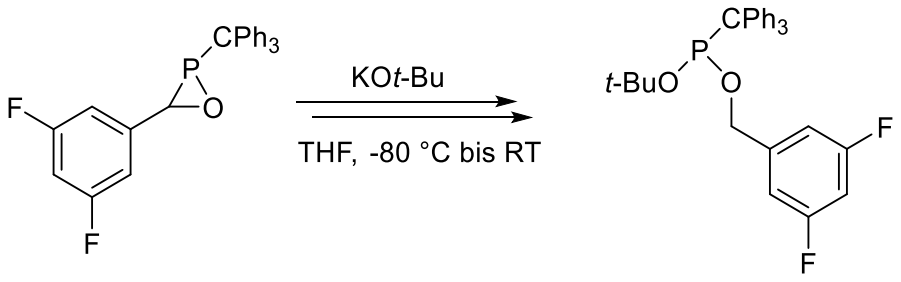
Schema 53: Umsetzung von **CXXXIV** mit Nukleophilen führt zur Bildung des gleichen Produktes **CXXXV**.[113]

4.2.2 Reaktivität von 3a gegenüber KO*t*-Bu und KHMDS

Die Untersuchungen zur Hydrolyse aus Kapitel 4.1.3 haben gezeigt, dass Ringöffnungsreaktionen durch den nukleophilen Angriff des O-Atoms von H_2O induziert und durch Tautomerisierung bzw. durch Wasserstoffatomtransfer abgeschlossen werden. Die im folgenden beschriebenen Reaktionen mit KO*t*-Bu und KHMDS zeigen, dass die geringe Tendenz der beiden Nukleophile zum Transfer von Wasserstoffatomen, zu einer gänzlich anderen Klasse von Produkten führt.

4.2.2.1 Reaktion von 3a mit KO*t*-Bu

Das Oxaphosphiran **3a** wurde bei -80 °C mit KO*t*-Bu in THF umgesetzt (s. Schema 54). Die Reaktion führte zur Bildung eines Diastereomerengemischs (**21, 21'**) (Verhältnis: 1.00 : 0.15 nach Integration im ^{19}F-NMR-Spektrum). Im ^{31}P-NMR-Spektrum konnte hingegen nur ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = 164.2 ppm (t, $^3J_{P,H}$ = 6.1 Hz) beobachtet werden (s. Abbildung 32). Das Signal des Diastereomers hat vermutlich eine sehr ähnliche chemische Verschiebung und könnte von dem Hauptsignal überlagert werden. Die Bildung eines Diastereomers, genauer gesagt eines Rotamers, ist auf den ersten Blick nicht klar ersichtlich, daher werden im Verlaufe dieses Kapitels die Hinweise auf ein Diastereomer näher erläutert und eine mögliche Erklärung für die Beobachtung gegeben.



3a **21, 21'**

Schema 54: Darstellung eines Diastereomerengemischs des Phosphonigsäurediesters **21, 21'** durch regioselektive Ringöffnung mit KO*t*-Bu.

Das Gemisch wurde ohne weitere Aufreinigung nach Entfernen des Lösungsmittels NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. Im ^{1}H-NMR-Spektrum konnten einem Diastereomer zwei Signale bei 4.56 ppm (dd, $^{2}J_{H,H}$ = 13.6 Hz, $^{3}J_{P,H}$ = 6.1 Hz) und 4.66 ppm (dd, $^{2}J_{H,H}$ = 13.6 Hz, $^{3}J_{P,H}$ = 6.1 Hz) zugeordnet werden, welche mit Hilfe des ^{13}C{^{1}H}-^{1}H-HSQC- und insbesondere des ^{13}C{^{1}H}-DEPT-135-NMR-Spektrums (s. Abbildung 33) als die diastereotopen Wasserstoffatome einer CH_2-Gruppe (δ ^{13}C{^{1}H} = 68.5 ppm, dt, $^{2}J_{P,C}$ = 20.4 Hz, $^{4}J_{F,C}$ = 2.3 Hz) identifiziert werden konnten. Ein weiteres negatives Resonanzsignal für die CH_2-Gruppe des Diastereomers **21'** konnte im ^{13}C{^{1}H}-DEPT-135-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

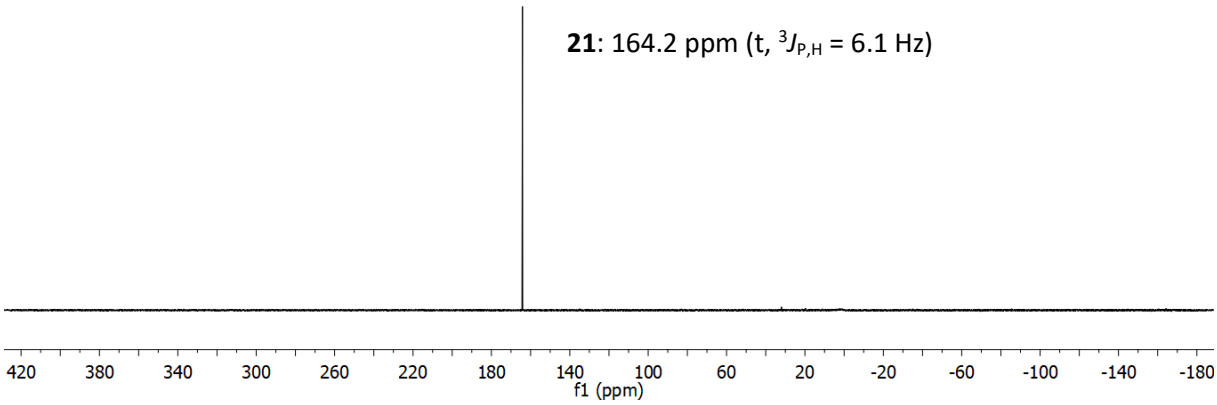


Abbildung 32: ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum des Diastereomerengemischs **21, 21'** in THF-d_8.

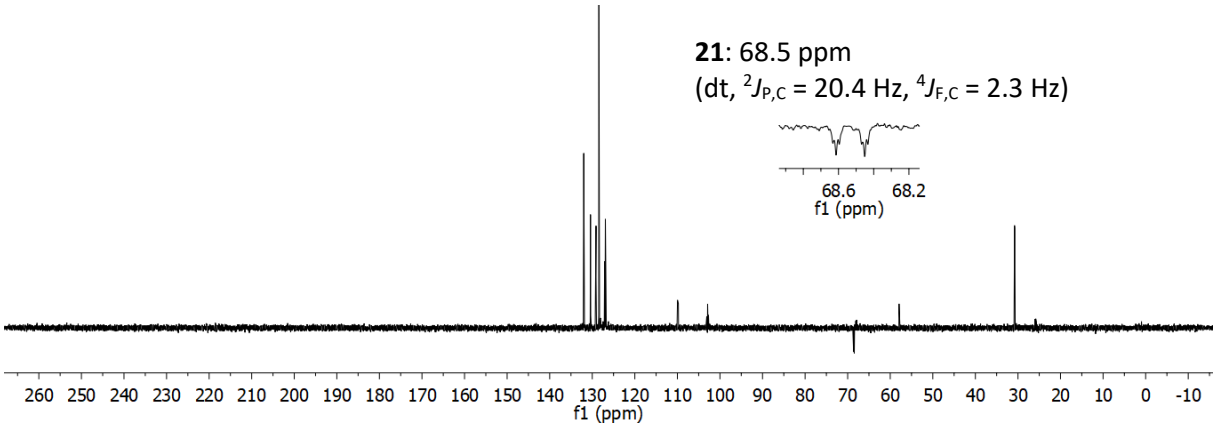


Abbildung 33: ^{13}C{^{1}H}-DEPT-135-NMR-Spektrum des Diastereomerengemischs **21, 21'** in THF-d_8. Der Ausschnitt zeigt das negative Resonanzsignal einer CH_2-Gruppe eines Diastereomers.

Die relative Verschiebung und Kopplungsmuster der ^{1}H- und ^{13}C{^{1}H}-Signale ließen auf das Strukturmotiv eines 3,5-Difluorobenzylethers (Lit.: Benzoxyldichlorophosphan **CXXXVI**[114]: δ ^{1}H = 5.32 (CH_2), δ ^{13}C{^{1}H} (CH_2) = 69.8 ppm) schließen. Als weitere Gruppen am Phosphorzentrum wurden die CPh_3-Gruppe und eine *tert*-Butoxy-Gruppe ermittelt, was zur Identifizierung des Strukturmotivs eines Phosphonigsäurediesters führte (s. Schema 54). Hinweise auf ein Diastereomer lieferten das ^{19}F- und das ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum. Im ^{19}F NMR-Spektrum (s. Abbildung 34) wurden zwei Signale im Verhältnis

1.00 : 0.15 mit sehr ähnlichen Verschiebungen von -111.5 ppm (**21**) und -111.9 ppm (**21'**) und den gleichen Signalmultiplizitäten und Kopplungskonstanten (t, $^{X}J_{F,H}$ = 8.6 Hz) beobachtet.

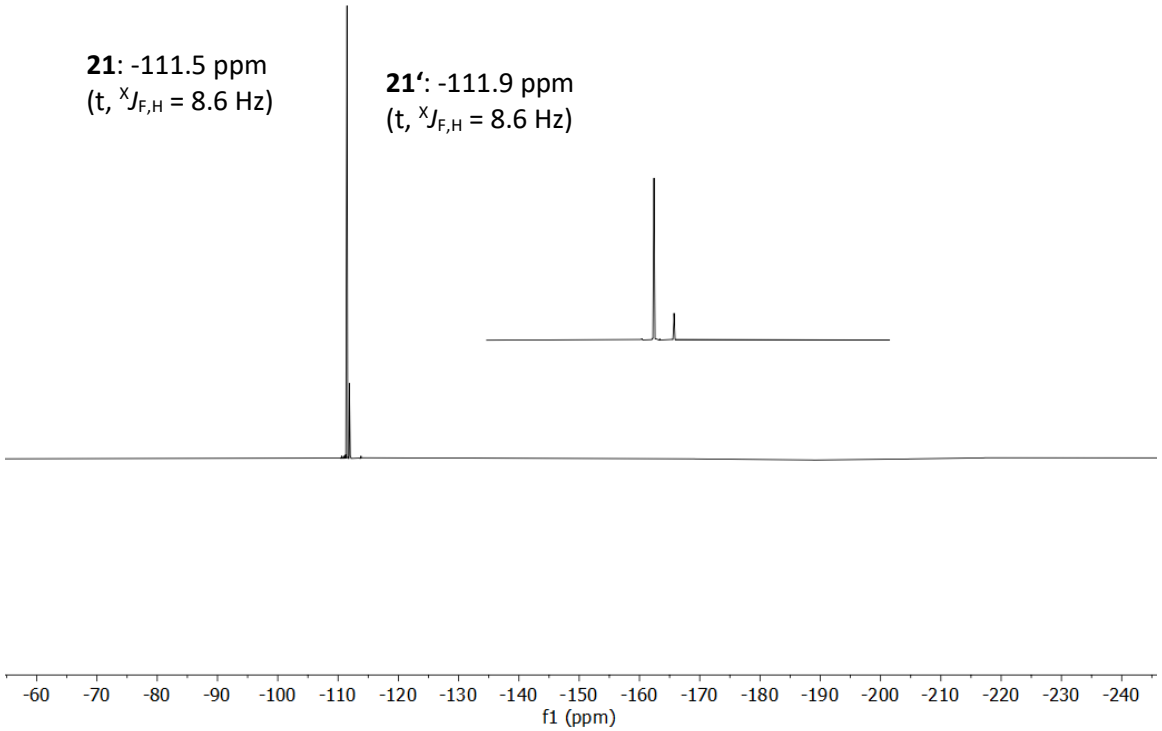


Abbildung 34 : ^{19}F-NMR-Spektrum des Diastereomerengemischs **21, 21'** in THF-d_8.

Im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum (s. Abbildung 35) kann des Weiteren ein weiteres Set an Signalen der Fluoroaryl-Kohlenstoffatome und der benzyloxylischen CH_2-Gruppe beobachtet und somit dem Diastereomer **21'** zugeordnet werden. Die Stereoisomerie könnte aus einer gehinderten Rotation der Fluoroarylgruppe um die O-C-Bindung resultieren. Im Falle eines der beiden Isomere ist die Fluoroarylgruppe zwischen den großen O*t*-Bu- und CPh_3-Gruppen „eingeklemmt", während im Falle des anderen Isomers die Fluoroarylgruppe von den beiden Gruppen weg zeigt (s. Abbildung 36).

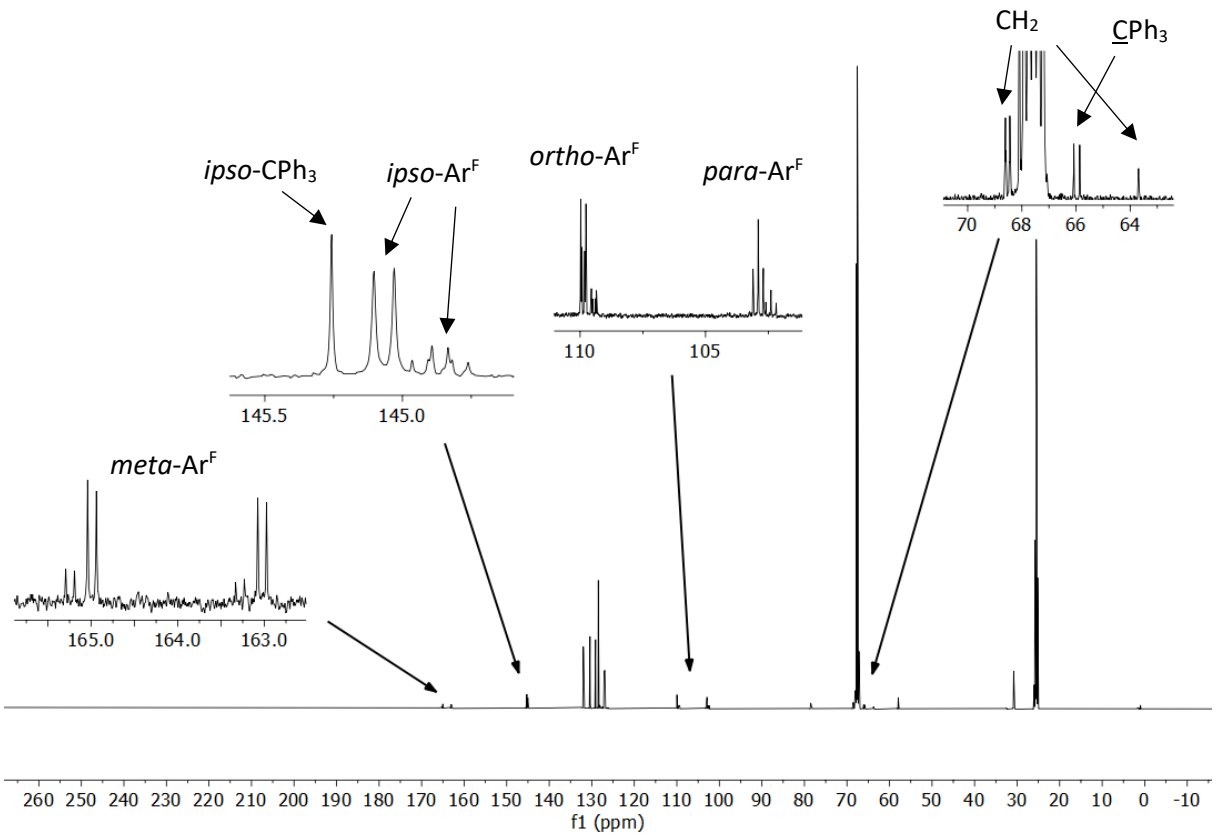
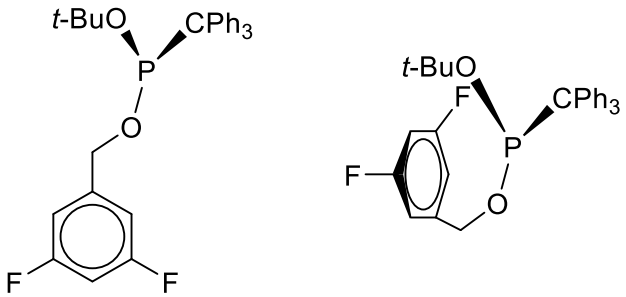


Abbildung 35: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum des Diastereomerengemischs **21, 21'** in THF-d_8. Die Ausschnitte zeigen die identifizierbaren Resonanzsignale des Diastereomers **21'**.



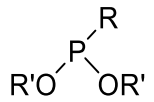
21 **21'**

Abbildung 36: Mögliche Erklärung für die Beobachtung von Diastereomeren auf Grund von gehinderter Rotation um O-C-Bindung.

Die massenspektroskopische Untersuchung (EI: m/z 491.1 $[M+H]^{+\bullet}$) unterstützt den Befund der Bildung des Produktes **21**, **21'** und auch ein Vergleich der $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Verschiebung (δ $^{31}P\{^1H\}$ = 164.2 ppm) mit bekannten, symmetrischen Phosphonigsäurediestern **CXXXVIIa-j** (s. Tabelle 11 & Abbildung 37) zeigte eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 11: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Verschiebungen literaturbekannter Phosphonigsäurediester.

CXXXVII	R	R‘	δ $^{31}P\{^{1}H\}$ / ppm
a[97a]	Me	Me	200.8
b[115]		*i*-Pr	184.0
c[115]		Bn	185.5
d[115]		Ph	179.0
e[97a]	Cy	*i*-Pr	179.6
f[97a]		*n*-Bu	184.2
d[115]	Ph	Me	159.0
e[116]		Et	158.0
f[117]		*t*-Bu	131.2
g[115]		*i*-Pr	161.0
h[115]		Ph	159.0
i[115]		Bn	158.0
j[115]		*p*-ClC_6H_4	161.0



CXXXVIIa-j

Abbildung 37: Symmetrische Phosphonigsäurediester **CXXXVIIa-j**.

4.2.2.1.1 Theoretische Berechnungen des Reaktionsmechanismus

Die Berechnungen wurden dankenswerterweise von Garcia Alcaraz und Espinosa Ferao von der Universität Murcia in Spanien durchgeführt. Auf einer PBEh-3c[105] optimierten Molekülgeometrie wurden mittels PWPB95-D3[106]/def2-QZVPP Energieberechnungen durchgeführt. Sowohl für die Geometrien als auch für die Energieberechnungen wurde das Lösemittelmodell CPCM[107] mit Parametern für das Lösungsmittel THF eingesetzt. Um die Kosten der theoretischen Berechnungen zu verringern, wurden die Berechnungen mit der *tert*-Butyl-Gruppe anstatt der CPh_3-Gruppe durchgeführt. Als Modellverbindung wurde, wie in Kapitel 4.1.3.1, das *trans*-Isomer **3a**$^{t\text{-Bu}}$ gewählt. Die Koordinationssphäre rund um das K^+-Kation wird teilweise durch Diethylenglycoldimethoxyethan (im Folgenden als DGDE abgekürzt) gesättigt.

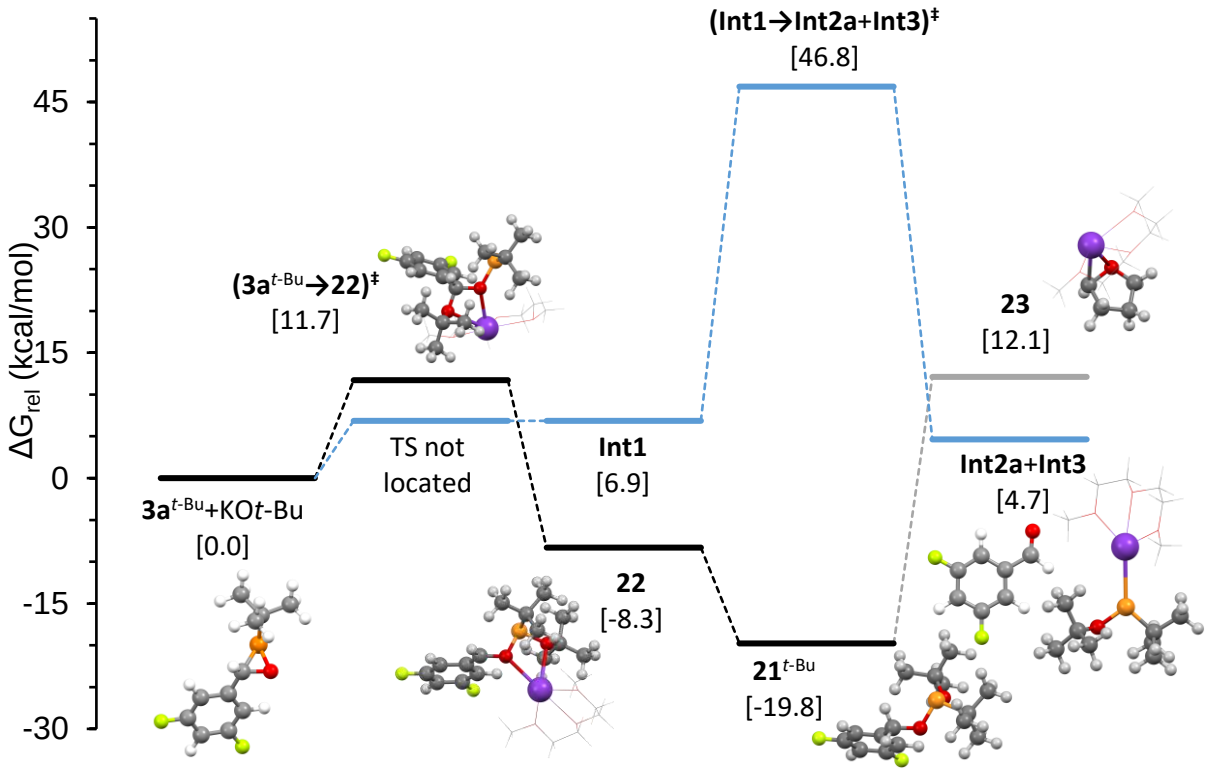
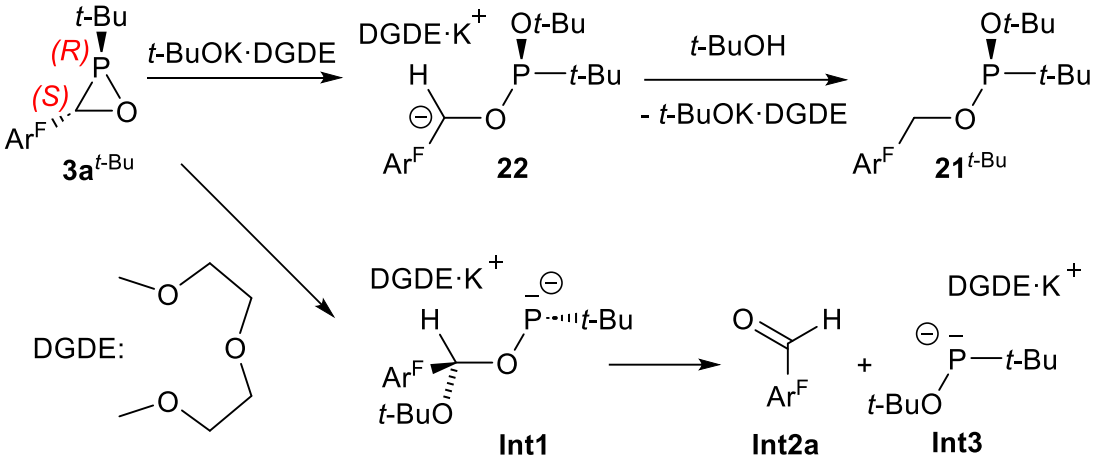
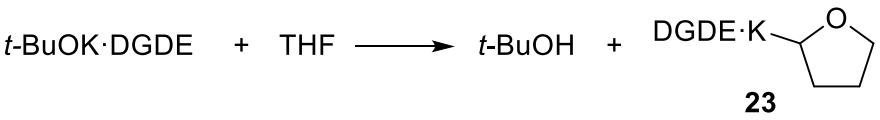


Abbildung 38: Energieprofil der Reaktion von **3a**$^{t\text{-Bu}}$ mit KO*t*-Bu. (Freie Gibbs-Energien in kcal/mol gegeben; CPCM(THF)/PWPB95-D3/def2-QZVPP//CPCM(THF)/PBEh-3c).

Der Reaktionspfad mit der geringsten Energie verläuft über den nukleophilen Angriff des *tert*-Butanolat-Anions auf das Phosphorzentrum unter anschließendem endozyclischem P-C-Bindungsbruch unter Bildung von **22** (s. Abbildung 38). Die Verbindung **22** ist aufgrund der Delokalisierung der negativen Ladung über die stark elektronenziehende Fluoroarylgruppe mesomeriestabilisiert. Dies könnte der Grund sein, warum in dieser Reaktion ein anderes Produkt, als in den Untersuchungen von *Faßbender*[112] (**CXXXIII**, s. Schema 52), gebildet wurde. Die Reaktion verläuft mit ΔG_{rel} = -8.3 kcal/mol exergonisch über eine niedrige Energiebarriere ($\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = 11.7 kcal/mol). Das finale Produkt wird durch Protonierung mit *tert*-BuOH erhalten, welches bei einer Reaktion des *tert*-Butanolat-Anions mit dem Lösungsmittel THF gebildet wird (s. Schema 56). Als Nebenprodukt wird hier das Kalium-Salz **23** gebildet.



Schema 55: Berechneter Mechanismus der Reaktion von **3a**$^{t\text{-Bu}}$ mit KO*t*-Bu.

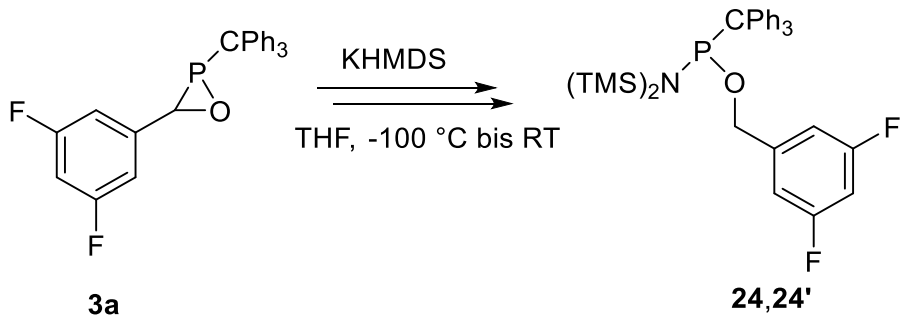


Schema 56: Deprotonierung von THF mit KO*t*-Bu unter Bildung von **23**.

Ein alternativer, endergonischer Reaktionspfad über eine hohe Energiebarriere von $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = 39.9 kcal/mol führt zu dem Phosphanid **Int3**, welches dem metallkomplexfreien Äquivalent zu dem K/O*t*-Bu Phosphinidenoidkomplex **CXXXII**[112] (s. Schema 52) entspricht.

4.2.2.2 Reaktion mit KHMDS

Um die Reaktivität von **3a** in Hinblick auf ein weiteres Nukleophil zu untersuchen, wurde **3a** in einer Testreaktion mit KHMDS umgesetzt. Dies erfolgte bei tiefen Temperaturen von -100 °C in THF.



Schema 57: Reaktion von **3a** mit KHMDS unter P-C-Bindungsbruch und Erhalt des Phosphonigsäureesteramids **24**,**24'**.

Hierbei wurde vermutlich, ähnlich zur Reaktion mit KO*t*-Bu (s. Kapitel 4.2.2.1), ein Diastereomerengemisch (**24,24'**) eines Phosphonigsäureesteramids mit Verschiebungen von δ $^{31}P\{^{1}H\}$ = 183.8 ppm (**24**) und 184.7 ppm (**24'**) im Verhältnis 1.00 : 0.55 erhalten (s. Abbildung 39).

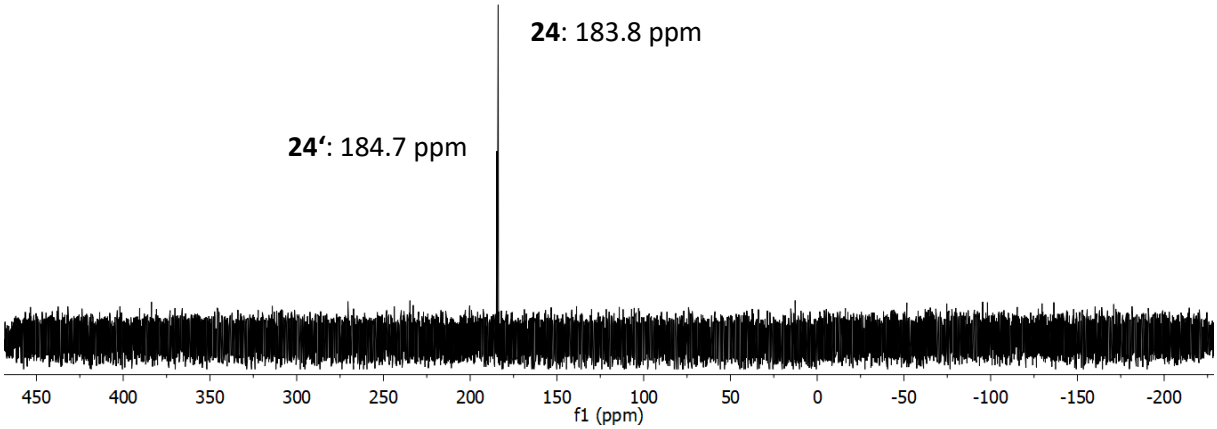


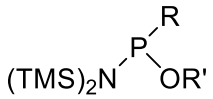
Abbildung 39: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Reaktion von **3a** mit KHMDS.

Dem Signal bei 183.8 ppm konnten im ^{1}H-NMR-Spektrum zwei Signale zugeordnet werden (δ ^{1}H = 4.42 ppm, dd, $^{2}J_{H,H}$ = 13.1 Hz, $^{3}J_{P,H}$ = 5.9 Hz & 4.69 ppm, dd, $^{2}J_{H,H}$ = 13.1 Hz, $^{3}J_{P,H}$ = 7.6 Hz), die in einem ähnlichen Bereich wie die diastereotopen Wasserstoffatome von **21,21'** liegen. Über das Korrelationssignal im $^{13}C\{^{1}H\}$-^{1}H-HSQC-NMR-Spektrum konnte das zugehörige Kohlenstoffatom der CH_2-Gruppe bei δ $^{13}C\{^{1}H\}$ = 70.0 ppm identifiziert werden, dessen Signal, aufgrund der geringen Konzentration der NMR-Probe, im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden konnte. Eine mögliche Erklärung für die Beobachtung von Diastereomeren könnte hier ebenfalls eine gehinderte Rotation um die O-C-Bindung sein.

Ein Vergleich der $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Verschiebungen (δ $^{31}P\{^{1}H\}$ = 183.8 ppm und 184.7 ppm) mit denen literaturbekannter Phosphonigsäureesteramiden **CXXXVIIIa-g**[118] (s. Tabelle 12 & Abbildung 40) zeigte ebenfalls eine gute Übereinstimmung und legt die Vermutung nahe, dass die Reaktion mit KHMDS analog zu der Reaktion mit KO*t*-Bu abläuft, was angesichts des größeren sterischen Anspruch dieser Base überraschend ist.

Tabelle 12: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Verschiebungen literaturbekannter Phosphonigsäureesteramide **CXXXVIIIa-g**.[118]

R	R‘ = CH_2CF_3	R‘ = Ph
n-Pr	**a**: 166.0 ppm	**e**: 154.0 ppm
n-Bu	**b**: 166.4 ppm	**f**: 154.3 ppm
i-Pr	**c**: 172.0 ppm	**g**: 172.0 ppm
t-Bu	**d**: 175.7 ppm	-



CXXXVIIIa-g

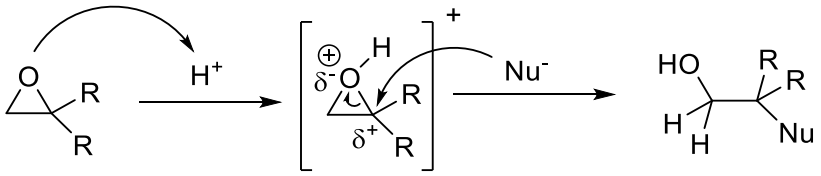
Abbildung 40: Phosphonigsäureesteramide **CXXXVIIIa-g**.[118]

Einen Hinweis darauf, dass es sich bei dem Signal bei 184.7 ppm um das Signal eines Diastereomers handeln kann, lieferte das $^{31}P\{^{1}H\}$-^{1}H-HMBC-NMR-Spektrum. In dem Spektrum konnte ein Korrelationssignal zu einem Signal im ^{1}H-NMR-Spektrum bei 4.28 ppm beobachtet werden, welches das gleiche Kopplungsmuster wie die diastereotopen Wasserstoffatome von **24** aufweist. Auf Grund schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses in den jeweiligen Spektren konnten keine weiteren Signale den Verbindungen zugeordnet werden.

4.3 Untersuchungen zur Reaktion mit Elektrophilen

4.3.1 Reaktivität von Oxiranen, Phosphiranen, Phosphirenen und Oxaphosphiranen gegenüber Elektrophilen

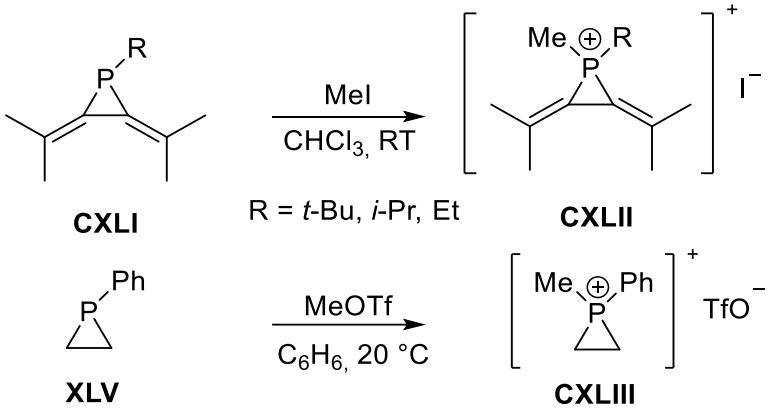
Eine typische Reaktion der Oxirane ist die säurekatalysierte Ringöffnung. Dabei wird zunächst unter sauren Bedingungen das Sauerstoffatom protoniert und eines der Kohlenstoffzentren unter Ringöffnung nukleophil angegriffen (s. Schema 58). Bei asymmetrisch substituierten Oxiranen (**CXVI**) erfolgt der Angriff des Nukleophils in der Regel am höher substituierten Kohlenstoffzentrum, da die positive Partialladung im Übergangszustand **CXXXIX** am höher substituierten Kohlenstoffzentrum stabilisiert wird.[108]



CXVI **CXXXIX** **CXL**

Schema 58: Säurekatalysierte regioselektive Ringöffnung von asymmetrisch substituierten Oxiranen (**CXVI**).[108]

Aufgrund des vergleichsweise geringen nukleophilen Charakters des freien Elektronenpaares am Phosphorzentrum[1], gibt es nur wenige Beispiele für Reaktionen von Phosphiranen mit Elektrophilen. Zwei dieser Beispiele sind in Schema 59 gezeigt, in denen die Phosphirane **CXLI**[119] und **XLV**[120] mit den Methylierungsreagenzien MeI und MeOTf zu den Phosphiraniumsalzen **CXLII**[119] und **CXLIII**[120] umgesetzt werden.

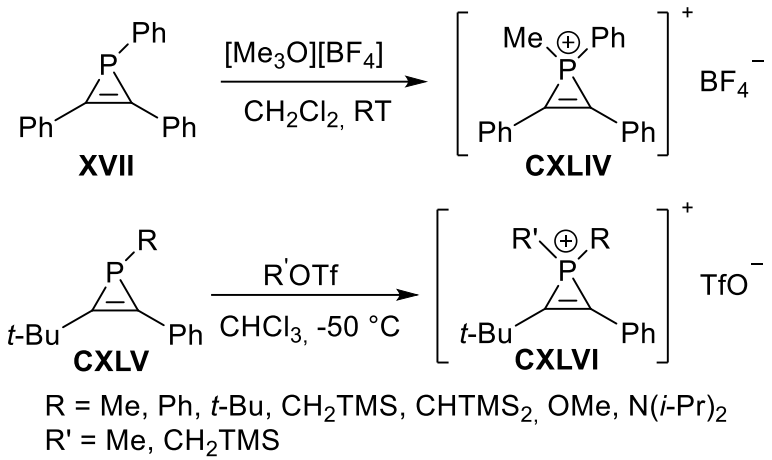


CXLI **CXLII**

XLV **CXLIII**

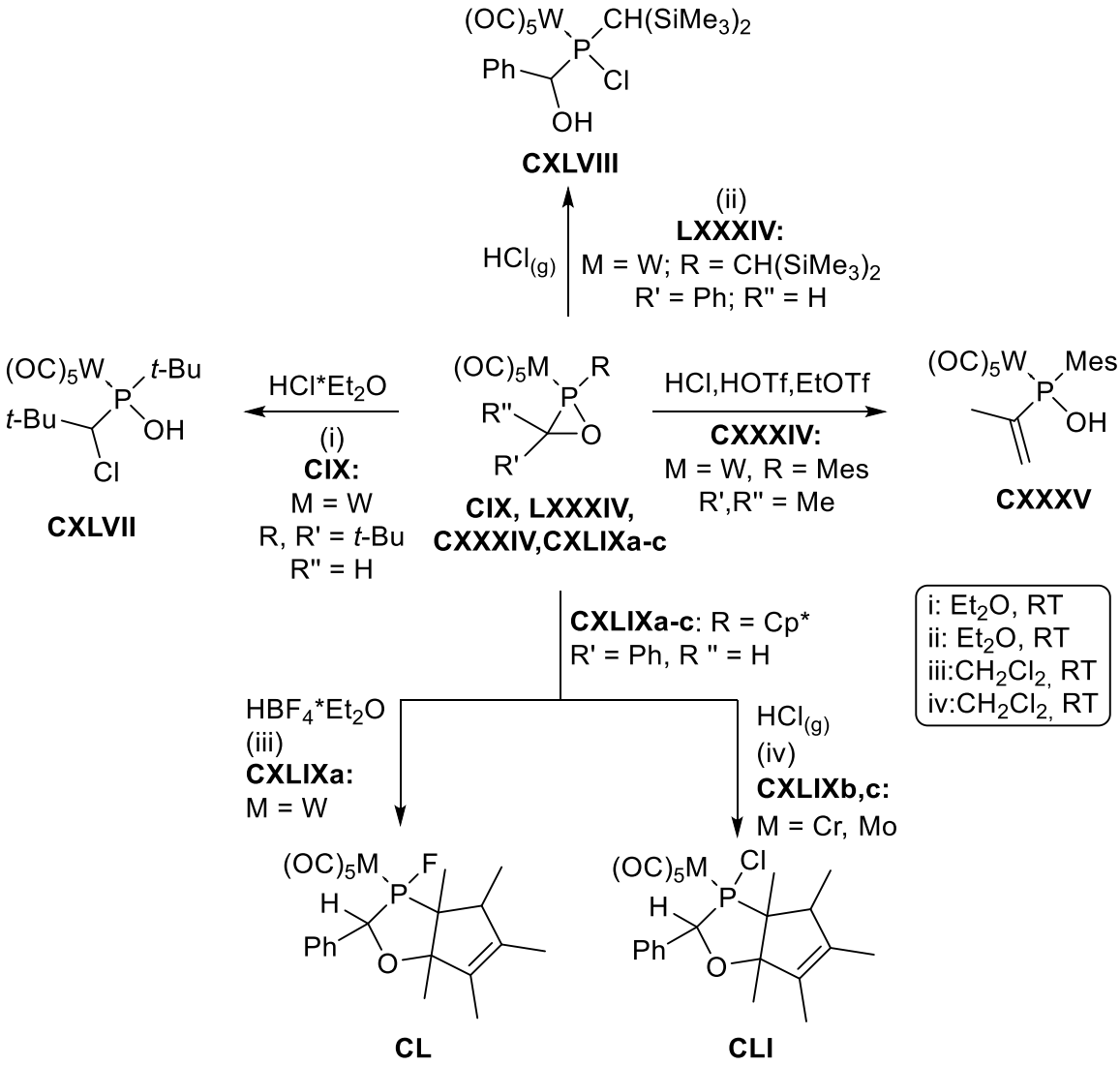
Schema 59: Methylierung der Phosphirane **CXLI**[119] und **XLV**[120].

Im Gegensatz dazu sind die Phosphireniumsalze sehr einfach darzustellen, z.B. über Alkylierung mittels des Meerwein-Salzes[121], MeOTf[122] oder Trimethylsilyltriflat[122] (s. Schema 60).



Schema 60: Darstellung der Phosphireniumsalze mittels P-Alkylierung.[121,122]

Wie auch bei den Reaktionen der Oxaphosphirankomplexe mit Nukleophilen, hat das Substitutionsmuster bei den Reaktionen mit Elektrophilen einen großen Einfluss auf deren Ausgang. So wurden beispielsweise die gegensätzlichen Produkte bei der Reaktion der Oxaphosphirankomplexe **CIX**[78] (M = W, R, R' = *t*-Bu, R'' = H) und **LXXXIV**[123] (M = W; R = $CH(SiMe_3)_2$, R' = Ph; R'' = H) mit HCl beobachtet. Einerseits wurde das Ringöffnungsprodukt mit der Hydroxygruppe am Phosphorzentrum (**CXLVII**[78]) oder andererseits mit dem Chloratom am Phosphorzentrum (**CXLVIII**[123]) erhalten (s. Schema 61). Wurde hingegen der Oxaphosphirankomplex **CXXXIV**[113] mit HCl und starken Säuren umgesetzt, konnte wiederum die Bildung des Tautomers **CXXXV**, welches bereits in Kapitel 4.2.1 (s. Schema 53) vorgestellt wurde, beobachtet werden. Die Reaktionen der *P*-Cp*-substituierten Oxaphosphirankomplexe **CXLIXa-c** mit HBF_4[124] und HCl[74] führten zu einer intramolekularen Ringerweiterung über Insertion des Cp*-Substituenten in die P-O-Bindung mit dem jeweiligen Halogen am Phosphorzentrum (**CL**, **CLI**).



Schema 61: Literaturbekannte Reaktivität von Oxaphosphirankomplexen gegenüber Brønstedt-Säuren.[74,78,113,123,124]

Weitere Untersuchungen zur Reaktivität von Oxaphosphirankomplexen gegenüber HOTf resultierten in einer Reihe interessanter Reaktionsprodukte. Hier zeigte sich, dass der Substituent am Ringkohlenstoffatom einen maßgeblichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat. Im Falle der *C*-Aryl-substituierten Oxaphosphirankomplexe **LXXXIV** und **CLIII** wurden *side-on* gebundene Phosphaalkenkomplexe (**CLII**[125] & **CLIV**[65]) erhalten (s. Abbildung 41). Die Reaktion des *C*-*t*-Bu-substituierten Oxaphosphirankomplexes **CIX** führt hingegen unter Abspaltung von 2-Methyl-2-buten zur Bildung des Produktes **CLV**[112]. Die Bildung von **CLV** konnte durch eine *in situ* Reaktion mit HOMe nachgewiesen werden.[112]

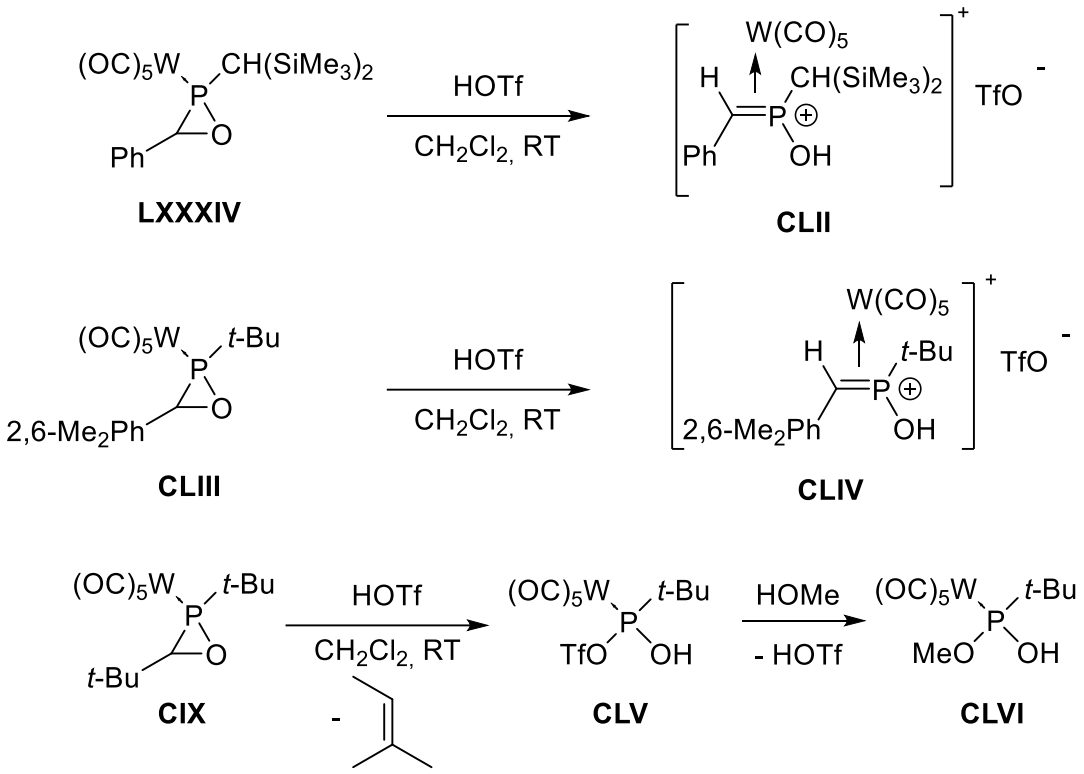
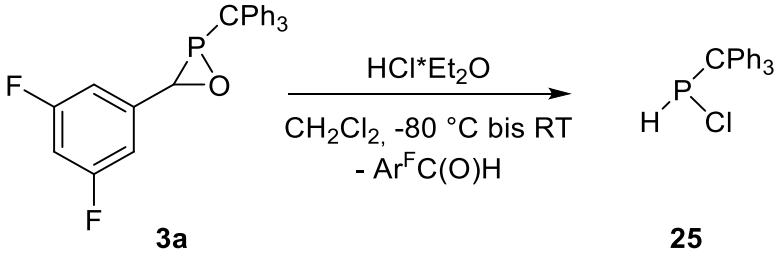


Abbildung 41: Literaturbekannte Reaktivität von Oxaphosphirankomplexen gegenüber HOTf.[65,112,125]

4.3.2 Untersuchungen zur Reaktivität von 3a und LXXII gegenüber HCl*Et_2O

Die unterschiedliche Reaktivität der Oxaphosphirankomplexe gegenüber Säuren weckten das Interesse die Reaktivität des Oxaphosphirans **3a** (in Lösung) gegenüber HCl zu untersuchen.
Daher wurde **3a** in Dichlormethan bei tiefen Temperaturen (-80 °C) mit 1 Äquivalent HCl*Et_2O versetzt und die Lösung anschließend auf Raumtemperatur auftauen lassen (s. Schema 62).



Schema 62: Synthese des Triphenylmethylchlorophosphans **25**[126].

Das ^{31}P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte die selektive Bildung eines Produktes **25** bei δ = 44.9 ppm (d, $^{1}J_{P,H}$ = 189.9 Hz) (s. Abbildung 42), welches nach Entfernen des Lösungsmittels und waschen mit dreimal 0.5 mL *n*-Pentan isoliert werden konnte. Ergänzend hierzu sei eine hochfeldverschobene Schulter (im abgeschätzten Verhältnis von 1:3) bei dem Signal im ^{31}P-NMR Spektrum zu erwähnen, bei welcher es sich um das Signal das ^{37}Cl-Isotopomers handelt.

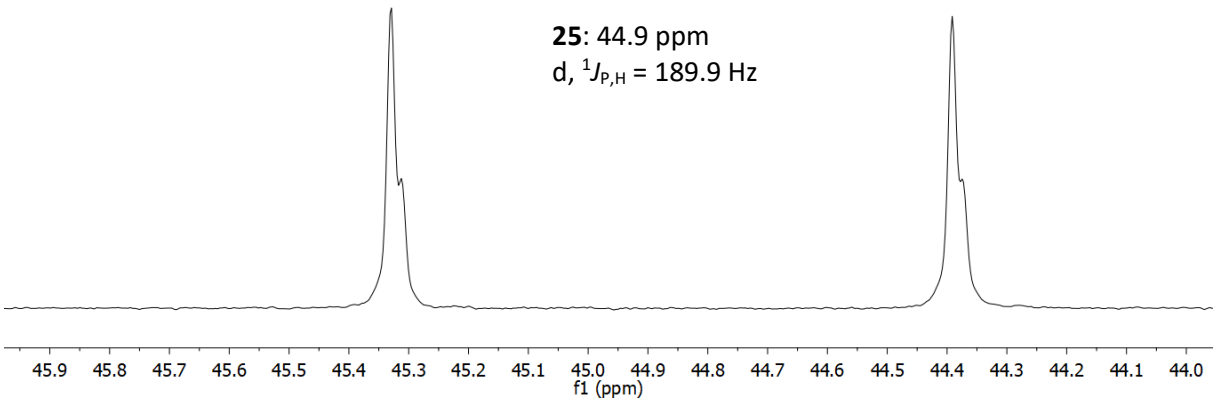
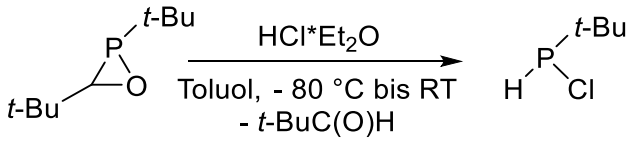


Abbildung 42: Ausschnitt aus dem ^{31}P-NMR Spektrum von **25**. Erkennbar ist jeweils die hochfeldverschobene Schulter des ^{37}Cl-Isotopomers.

Der Vergleich der NMR-Daten mit dem von *Plack* im Zuge seiner Dissertation 1999 dargestellten Triphenylmethylchlorophosphan $Ph_3CP(H)Cl$ **CLVII**[126] (δ ^{31}P-NMR = 45.5 ppm, $^1J_{P,H}$ = 190.0 Hz) bestätigte, dass es sich bei **25** um das gleiche Produkt handelt. Ein Blick auf das HOMO (s. Abbildung 17, Kapitel 3.3), welches zu einem großen Teil durch das freie Elektronenpaar am Phosphorzentrum repräsentiert wird, gibt einen Hinweis auf den Ablauf der Reaktion. Die Reaktion könnte zunächst über die Protonierung des Phosphorzentrums und Bildung eines intermediären Oxaphosphiraniumkations ablaufen, welches unter anschließendem P-C-Bindungsbruch geöffnet wird. Die positive Ladung am benzylischen Kohlenstoffatom kann durch den Aromaten mesomeriestabilisiert werden. Bei dem nukleophilen Angriff des Chloridions auf das Phosphorzentrum wird der 3,5-Difluorobenzaldehyd eliminiert und das Triphenylmethylchlorophosphan **25** erhalten.

Bei der Umsetzung von **LXXII** mit HCl*Et_2O bei -80 °C (s. Schema 63) wurde ein Hauptprodukt **26** (43 %) mit einem Resonanzsignal bei 76.4 ppm (s. Abbildung 43) und einer $^1J_{P,H}$-Kopplungskonstante von 174.7 Hz im ^{31}P-NMR-Spektrum erhalten.



LXXII **26**

Schema 63: Darstellung des *tert*-Butylchlorophosphans **26**.

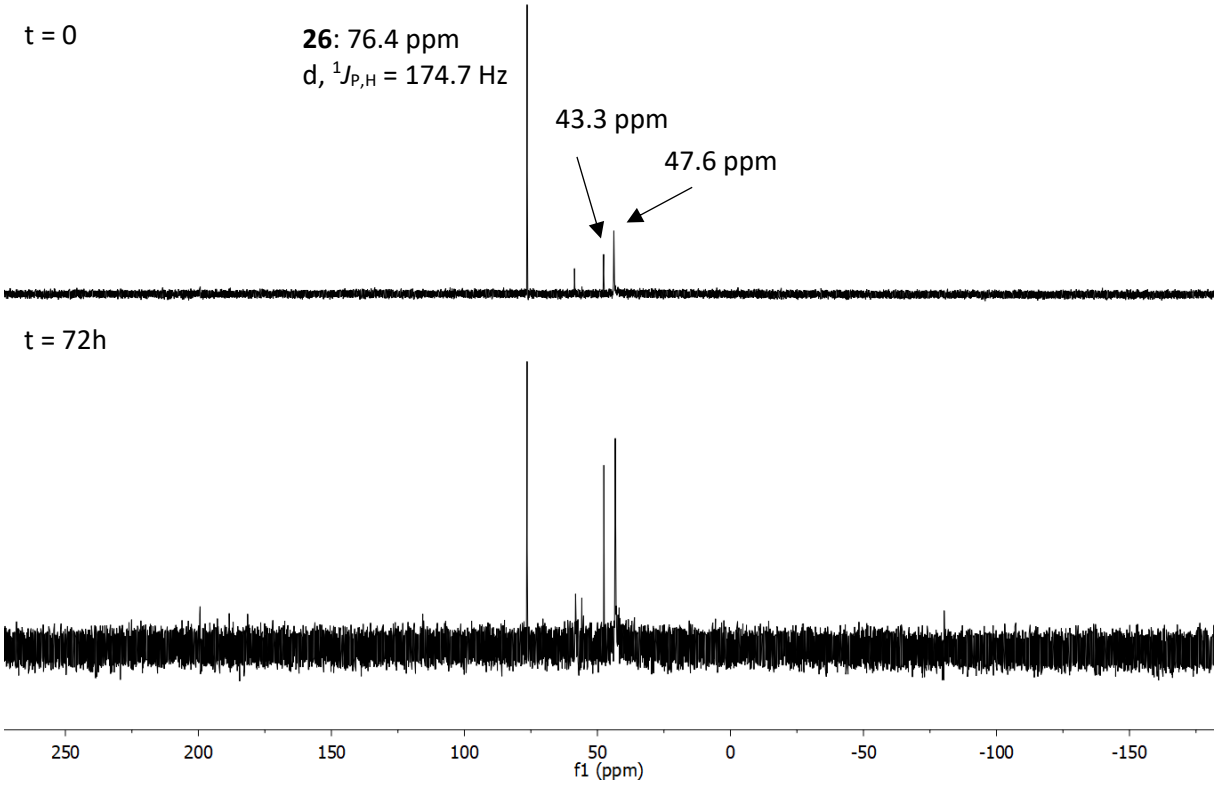
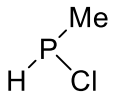


Abbildung 43: $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der Reaktionslösung der Reaktion von **LXXII** mit HCl*Et_2O.

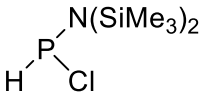
Wie in Abbildung 43 ersichtlich, zersetzte sich das Produkt **26** über einen längeren Zeitraum in Reaktionslösung zu unbekannten Nebenprodukten bei 43.3 & 47.6 ppm, welche hier nicht weiter diskutiert werden sollen. Auf Grund der vergleichbaren $^1J_{P,H}$-Kopplungskonstante zu **25** ($^1J_{P,H}$ = 189.9 Hz) und weiteren Chlorophosphanen **CLVIII**[127], **CLIX**[128] und **CLX**[128] (s. Abbildung 44) ist hier die Bildung des *tert*-Butylchlorophosphans **26** anzunehmen.



CLVIII

δ $^{31}P\{^1H\}$-NMR: 124.5 ppm

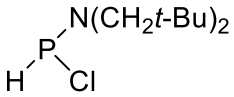
$^1J_{P,H}$ = 190 Hz



CLIX

δ $^{31}P\{^1H\}$-NMR: 101.2 ppm

$^1J_{P,H}$ = 193 Hz



CLX

δ $^{31}P\{^1H\}$-NMR: 96.5 ppm

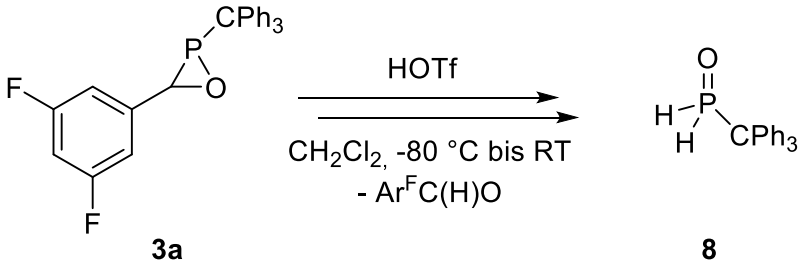
$^1J_{P,H}$ = 196 Hz

Abbildung 44: NMR-Daten literaturbekannter Chlorophosphane **CLVIII**[127], **CLIX**[128] und **CLX**[128].

Auf Grund von fehlendem Startmaterial wurde die Reaktion nicht wiederholt und **26** konnte nicht isoliert werden.

4.3.3 Untersuchungen zur Reaktion von 3a mit HOTf

Die in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Reaktionen mit HCl haben gezeigt, dass das Chloridion als Nukleophil an der Reaktion teilnimmt. In einem Versuch eine nukleophile Reaktion des Gegenanions zu verhindern, wurde die Reaktion mit HOTf mit dem schwach nukleophilen Triflation als Gegenion bei tiefen Temperaturen untersucht (s. Schema 64).



3a **8**

Schema 64: Umsetzung von **3a** mit HOTf unter der Bildung von **8**.

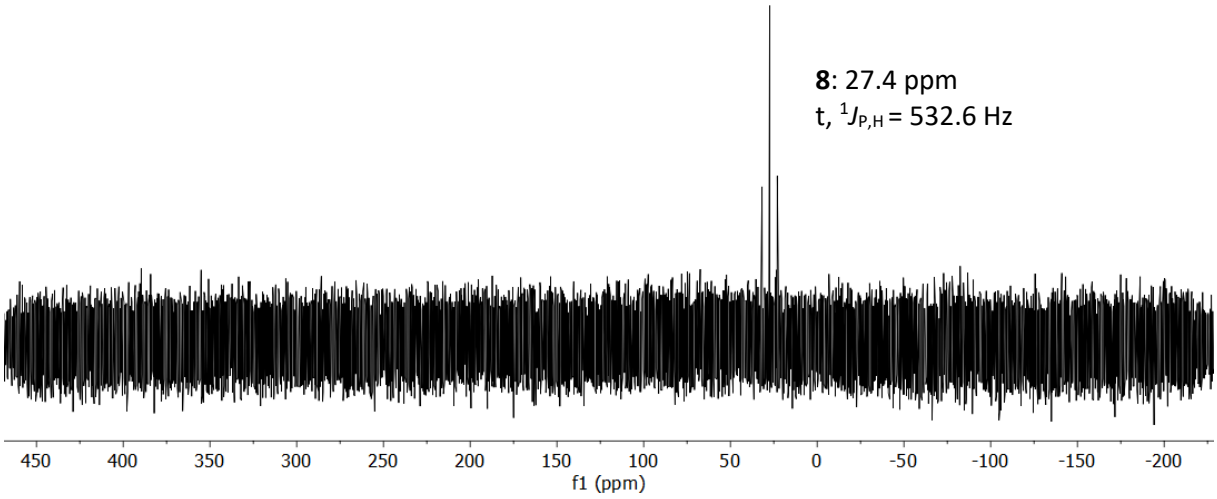


Abbildung 45: ^{31}P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisch von **3a** mit HOTf.

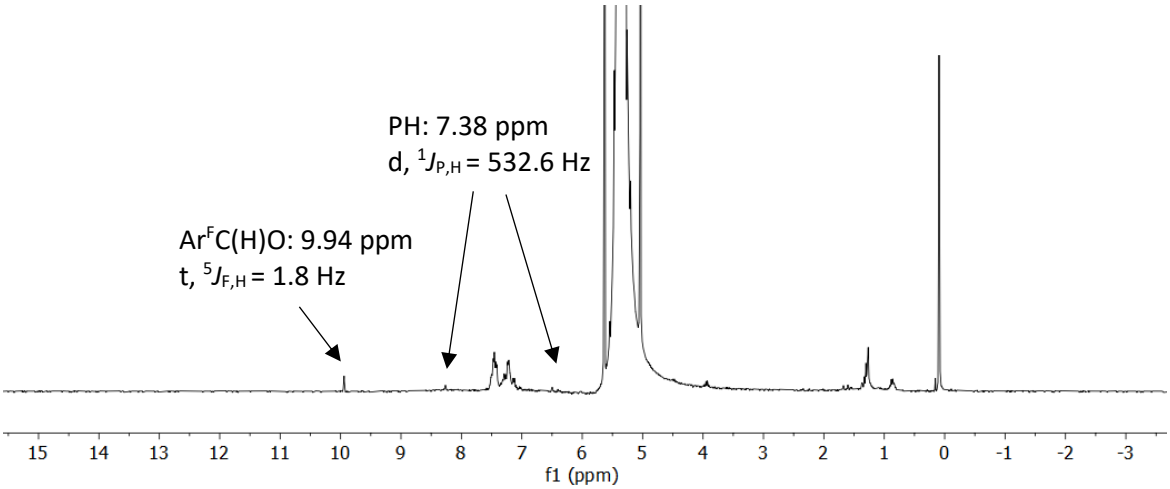
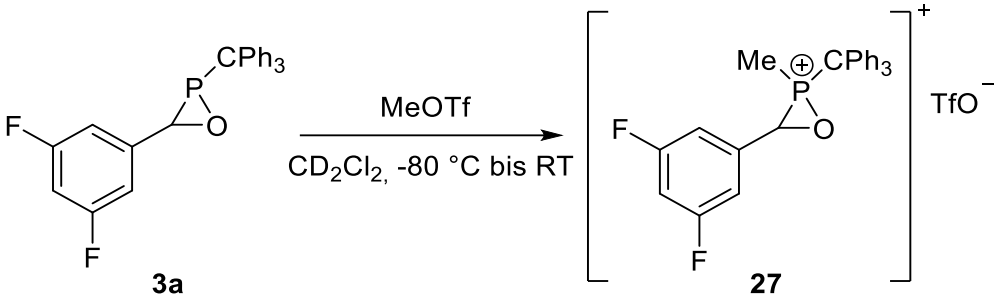


Abbildung 46: ^{1}H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisch von **3a** mit HOTf.

Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgetaut ist, wurde die Reaktionslösung ^{1}H- und ^{31}P-NMR spektroskopisch untersucht. Dabei konnte im ^{31}P-NMR Spektrum nur das Signal des, in den vorherigen Kapiteln beschriebenen, Phosphanoxids **8** beobachtet werden. Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist auch das Signal des abgespalteten Aldehyden bei 9.95 ppm zu beobachten. Da die Reaktion aber nicht hinreichend untersucht werden konnte, sollen hier keine weiteren Spekulationen über den Reaktionsverlauf gestellt werden.

4.3.4 Untersuchungen zur Reaktion von 3a mit MeOTf

Mit dem Ziel ein stabileres Oxaphosphiraniumkation **27** zu erhalten, wurde die Reaktion von **3a** mit dem MeOTf untersucht, welches durch das schwach nukleophile Triflation stabilisiert werden sollte (s. Schema 65).



Schema 65: Umsetzung von **3a** mit MeOTf mit dem Ziel der Darstellung des Oxaphosphiraniumkations **27**.

Überraschenderweise verhielt sich **3a** sehr stabil gegenüber MeOTf und wurde erst nach 25 Stunden bei Raumtemperatur vollständig umgesetzt. Im ^{31}P-NMR-Spektrum konnten nach vollständiger Umsetzung 5 Hauptprodukte beobachtet (s. Abbildung 47).

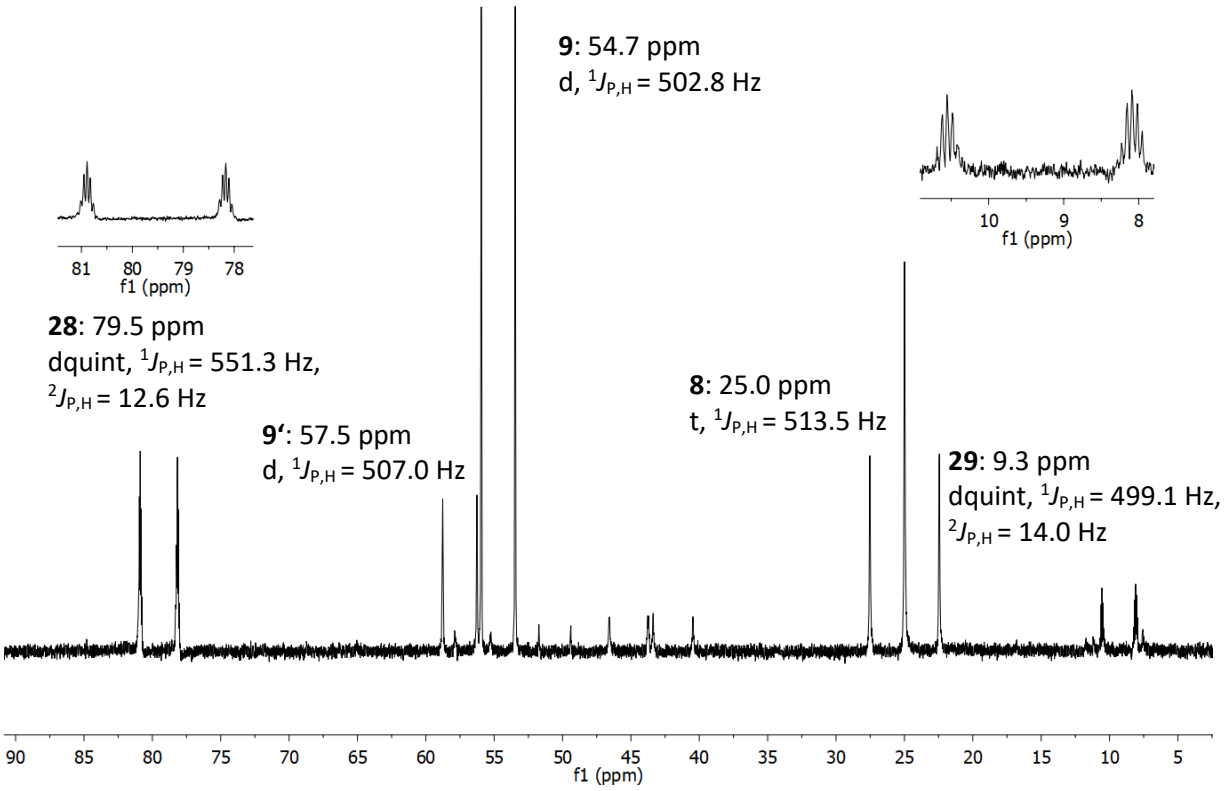
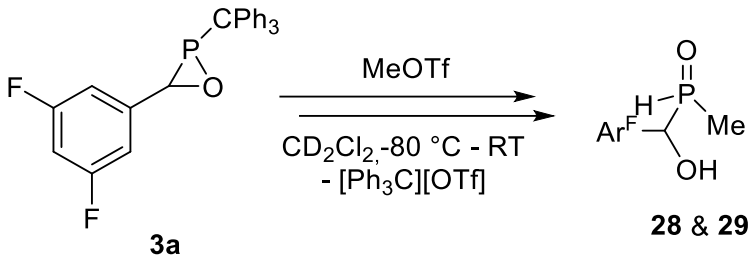


Abbildung 47: ^{31}P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisch (nach 25h) von **3a** mit MeOTf in CD_2Cl_2. Die Ausschnitte zeigen die Kopplungsmuster der Resonanzsignale bei 79.5 ppm und 9.3 ppm.

Die Produkte bei δ ^{31}P = 25.0 ppm (**8**: t, $^1J_{P,H}$ = 513.5 Hz), 54.7 ppm (**9**: d, $^1J_{P,H}$ = 502.8 Hz) und 57.5 ppm (**9'**: d, $^1J_{P,H}$ = 507.0 Hz) können den vorab diskutierten Hydrolyseprodukten zugeordnet werden (s. Kapitel 4.1.3). Die Tieffeldverschiebung der Signale von $\Delta\delta$ = 5-7 ppm und erhöhten Kopplungskonstanten von Δ = 20-30 Hz ist auf die Änderung des Lösungsmittels zurückzuführen. Das Signal eines Produktes (**28**) bei 79.5 ppm zeigte das interessante Kopplungsmuster eines Dubletts von Quintetts mit Kopplungskonstanten von $^1J_{P,H}$ = 551.3 Hz und $^2J_{P,H}$ = 12.6 Hz. Mit Hilfe des ^{31}P{^{1}H}-^{1}H-HMBC-NMR-Spektrums und des ^{13}C{^{1}H}-^{1}H-HSQC-NMR-Spektrums konnten zugehörige ^{1}H- und ^{13}C{^{1}H}-Signale identifiziert werden. Die beiden ^{1}H-Signale bei δ = 2.06 ppm (dd, $^2J_{P,H}$ = 12.8 Hz, $^3J_{H,H}$ = 4.1 Hz) und 3.95 ppm (d, $^2J_{P,H}$ = 12.1 Hz) liegen im Verhältnis von 3:1 (nach Integration im ^{1}H-Spektrum) mit ähnlichen Kopplungskonstanten vor, weshalb sich das Kopplungsmuster im ^{31}P-NMR-Spektrum besser als Dublett von Pseudoquintetts beschreiben lässt. Das Signal eines weiteren Produktes (**29**) bei δ ^{31}P{^{1}H} = 9.3 ppm zeigt ebenfalls das Kopplungsmuster eines Dubletts von Pseudoquintetts mit Kopplungskonstanten von $^1J_{P,H}$ = 499.1 Hz und $^2J_{P,H}$ = 14.0 Hz. Die Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum bei 1.81 ppm (dd, $^2J_{P,H}$ = 14.0 Hz, $^3J_{H,H}$ = 5.3 Hz) und 3.73 ppm (d, $^2J_{P,H}$ = 12.5 Hz) liegen in dem gleichen Bereich wie zuvor bei **28**, so dass anzunehmen ist, dass es sich um die gleichen

funktionellen Gruppen handelt. Aufgrund dieser Daten kann **28** und **29** das Strukturmotiv von *P*-Methyl-substituierten Phosphanoxiden (s. Schema 66) zugeordnet werden.



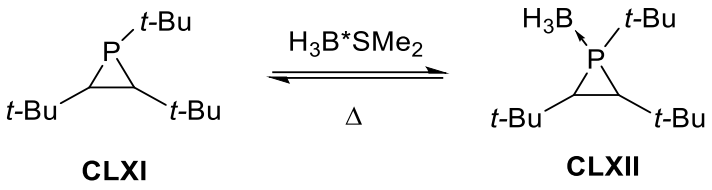
Schema 66: Strukturvorschlag für die beobachteten Produkte **28** und **29**.

4.3.5 Untersuchungen zur Reaktivität gegenüber H_3B*SMe_2

4.3.5.1 Reaktivität von Oxiranen, Phosphiranen und Oxaphosphiranen gegenüber Boranen

Borane finden in den letzten Jahren immer größere Bedeutung in der Substitution von metallhaltigen Katalysatoren in Ringöffnungspolymerisationsreaktionen von Epoxiden.[129] Dabei wird die Ringöffnung durch die Koordination des Borans an das Sauerstoffatom des Epoxids initiiert und ein Alkoholat und ein Carbokation erhalten; letzteres wird durch ein Epoxidmonomer oder ein schwach koordinierendes Anion stabilisiert.[129] Anschließend erfolgt die Propagation mit einem weiteren Epoxidmonomer, wodurch dann letztendlich Polyether erhalten werden.[129] Eine Reaktion, die viel Interesse erregt hat, ist die Copolymerisation mit CO_2, bei der Polycarbonate erhalten werden oder, bei der Wahl eines geeigneten Borans wie BPh_3 oder $B(C_6F_5)_3$, auch cyclische Carbonate.[129]

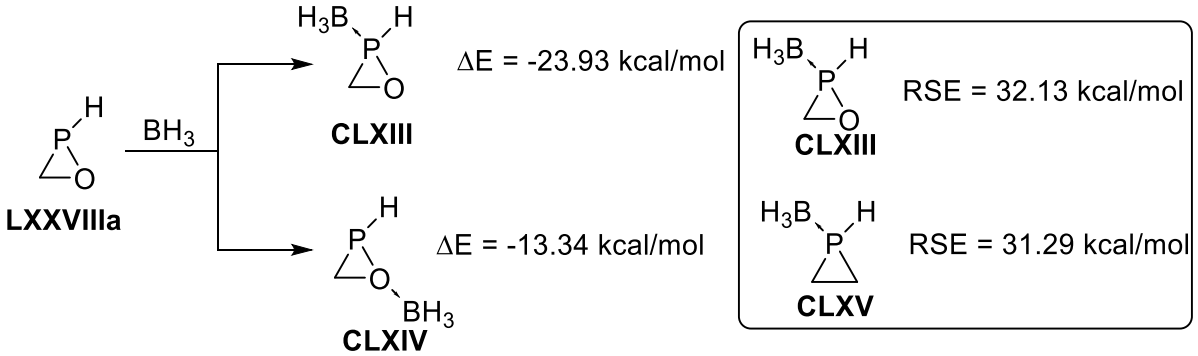
Wie bereits in den vorherigen Kapiteln dargelegt, sind nur wenige Reaktionen von Phosphiranen mit Elektrophilen, welche zu monomolekularen Verbindungen führen, bekannt. Die Reaktionen von Phosphiranen mit Elektrophilen führen, bis auf die wenigen genannten Ausnahmen, zu polymeren Produkten.[41a] Über die Reaktivität von Phosphiranen gegenüber Boranen ist somit ebenfalls nur wenig bekannt. Jedoch konnten Mézailles *et al.*[130] 1996 das einzige bekannte Phosphiran-Boran-Addukt **CLXII** darstellen (s. Schema 67), welches aber nicht isoliert werden konnte. Mézailles *et al.*[130] beobachteten, dass sich das Phosphiran **CLXI** bei leichtem Erhitzen oder beim Entfernen des Lösungsmittels zurückbildete, was die geringe Nukleophilie von Phosphiranen unterstreicht.



Schema 67: Darstellung des Phosphiran-Boran-Adduktes **CLXII** von Mezailles *et al* und Rückreaktion zum Phosphiran **CLXI** nach leichtem Erhitzen.[130]

Theoretische Untersuchungen zu nukleophilen Ringöffnungspolymerisationsreaktionen von Phosphiranen und Phosphiran-Boran-Addukten legen nahe, dass einerseits die Bildung von Phosphiran-Boran-Addukten möglich ist, jedoch durch die erhöhte Ringspannung in der Regel Polymerisationsreaktionen initiiert werden. [131]

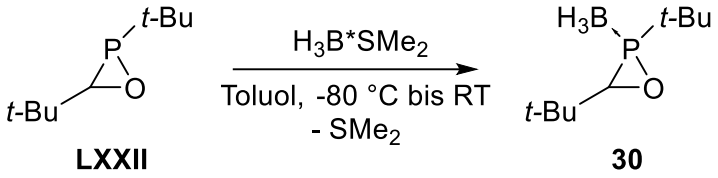
2014 führten Espinosa Ferao *et al.*[80] theoretische Untersuchungen zur Adduktbildung des Oxaphosphirans **LXXVIIIa** mit verschiedenen Boranen durch (s. Schema 68). Dabei wurde untersucht, bei welchen Boranen eine Adduktbildung über das Phosphor- oder das Sauerstoffzentrum erfolgt. Des Weiteren wurden die erhaltenen Addukte auf deren Bindungsstärken, Ringspannungsenergien und Tendenzen zu Ringöffnungen untersucht. Das stabilste Oxaphosphiran-Boran-Addukt **CLVIII** (s. Schema 68) wurde unter der Verwendung von BH_3 erhalten. Auch die Koordination über das Phosphorzentrum (**CLXIII**: $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = -23.93 kcal/mol) gegenüber dem Sauerstoffzentrum (**CLXIV**: $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = -13.34 kcal/mol) ist bei diesem um ungefähr 10 kcal/mol bevorzugt (s. Schema 68). Bei der Betrachtung verschiedener Parameter, welche mit der Bindungsstärke einhergehen, wurde festgestellt, dass BH_3, als das elektrophilste der untersuchten Borane (Acceptor number (AN): 93.0[132]) auch die stabilste P-B-Bindung ausbildet. Die Koordination von BH_3 an das Phosphorzentrum führt zu einer Erhöhung der Ringspannungsenergie (RSE) des Oxaphosphirans von 23.36 kcal/mol (**LXXVIIIa**) auf 32.13 kcal/mol (**CLVIII**) (LPNO/NCEPA1/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP), welche ähnlich der des Phosphiran-Boran-Adduktes **CLXV** (RSE: 31.29 kcal/mol) ist.



Schema 68: Theoretische Untersuchungen zur Addukt-Bildung von **LXXVIIIa** mit BH_3.[80]

4.3.5.2 Untersuchungen zur Addukt-Bildung der Oxaphosphirane LXXII und 3a mit H_3B*SMe_2

Die theoretischen Untersuchungen legten nahe, dass eine Adduktbildung mit BH_3 zum stabilsten Produkt führen sollte, weshalb die toluolische Lösung des Oxaphosphirans **LXXII** bei -80 °C mit einem Äquivalent H_3B*SMe_2 versetzt und auf Raumtemperatur auftauen gelassen wurde (s. Schema 69).



Schema 69: Darstellung des Oxaphosphiran-Boran-Adduktes **30**.

Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte neben noch nicht umgesetztem Oxaphosphiran **LXXII** nur ein weiteres breites, schlecht aufgelöstes Signal **30** bei 38.3 ppm (s. Abbildung 48). Im ^{11}B-NMR-Spektrum konnte ein Signal bei -41.1 ppm (qd, $^1J_{B,H}$ = 105.3 Hz, $^1J_{P,B}$ = 29.6 Hz) identifiziert werden (s. Abbildung 49), dessen $^1J_{P,B}$-Kopplungskonstante von 29.6 Hz vergleichbar mit der des *tert*-Butylphosphiran-Addukts **CLXII**[130] ($^1J_{P,B}$ = 30.0 Hz) (s. Schema 67) ist und somit ein klarer Hinweis auf die Bildung eines Oxaphosphiran-Boran-Adduktes mit einer P-B-Bindung ist.

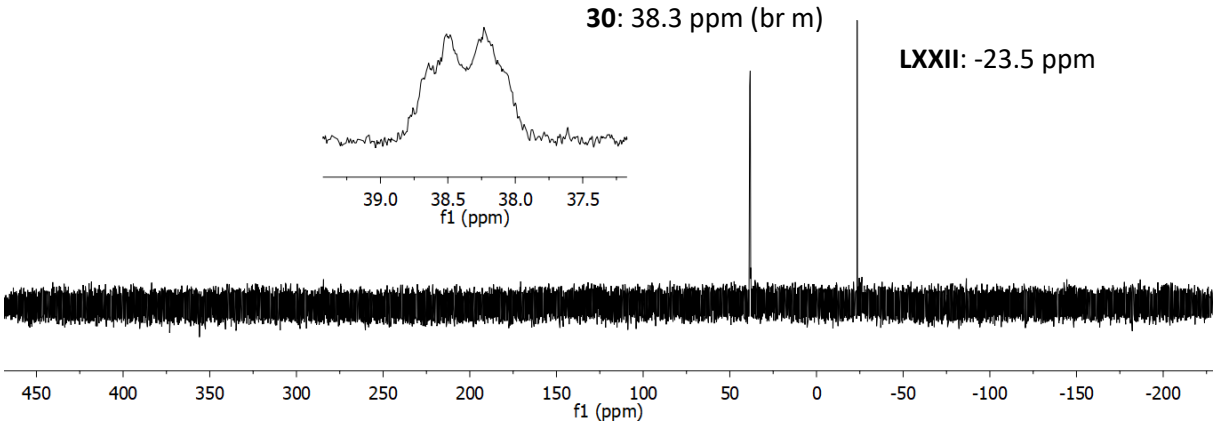


Abbildung 48: $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Reaktion von **LXXII** mit BH_3*SMe_2.

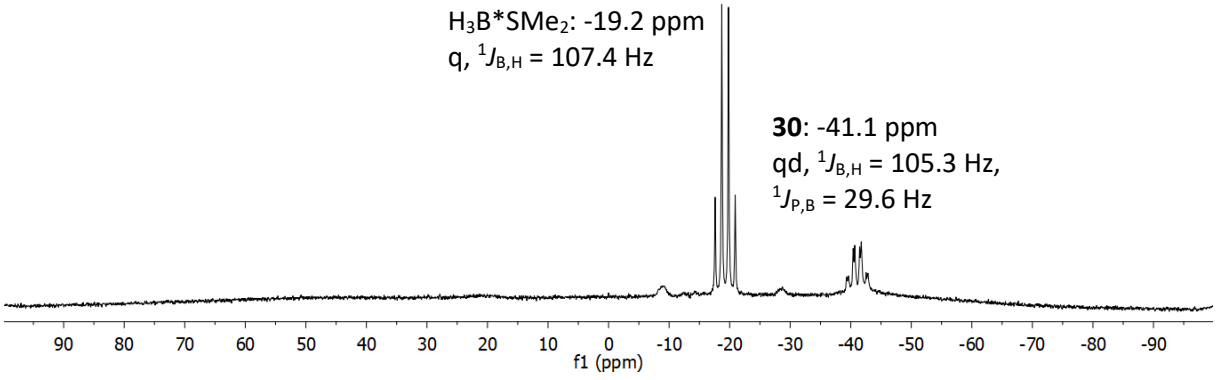


Abbildung 49: ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Reaktion von **LXXII** mit BH_3*SMe_2.

Trotz des vorliegenden anderthalbfachen Überschusses an H_3B*SMe_2 (nach Integration im ^{11}B-NMR-Spektrum, s. Abbildung 49), war die Umsetzung nicht vollständig. Der Vermutung nach liegen **LXXII** und **30**, wie bereits in Abschnitt 4.3.5.1 im Beispiel des Phosphirans **CLXI** und des Phosphiran-Boran-Adduktes **CLXII** von Mézailles *et al.*[130] gezeigt, in einem Gleichgewicht vor. Dieses scheint bei Raumtemperatur auf der Seite des Oxaphosphirans **LXXII** zu liegen. Beim Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck ($8 * 10^{-3}$ mbar) zersetzte sich **30** und konnte daher nicht näher untersucht werden. Nichtsdestotrotz liegen gute Hinweise vor, dass **30** das erste Oxaphosphiran repräsentiert, welches an eine Hauptgruppenelement-Lewissäure koordiniert.

Das Oxaphosphiran **3a** zeigte hingegen keine Reaktivität gegenüber H_3B*SMe_2. Selbst nach einer Woche bei Raumtemperatur konnte nur das Reagenz H_3B*SMe_2 im $^{11}B\{^1H\}$-NMR-Spektrum beobachtet werden (s. Abbildung 50) und das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum zeigte keine Veränderung.

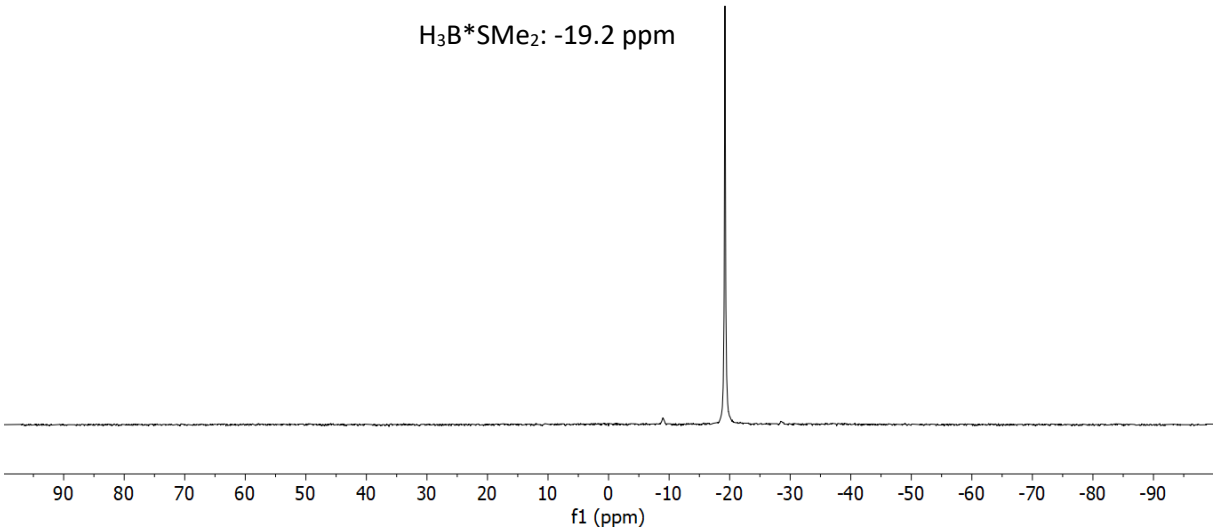
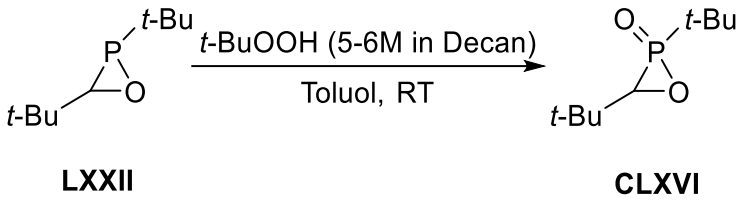


Abbildung 50: $^{11}B\{^1H\}$-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **3a** mit H_3B*SMe_2 nach einer Woche bei Raumtemperatur.

4.4 Untersuchungen zur P-Oxidation mit Peroxiden

4.4.1 Untersuchungen zur Oxidation von LXXII mit *t*-BuOOH

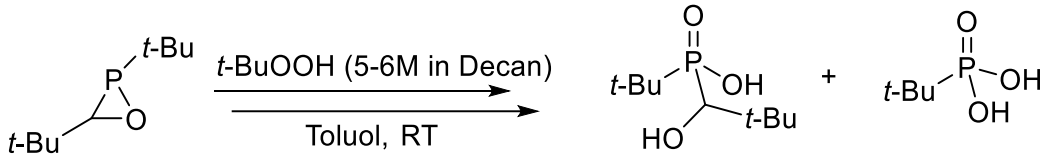
Faßbender[65] untersuchte im Zuge seiner Dissertation die Oxidation des Oxaphosphirans **LXXII** mit *t*-BuOOH (s. Schema 70). Dabei beobachtete er im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum nahezu selektiv ein Signal und ordnete dieses dem Oxaphosphiran-*P*-oxid **CLXVI** zu.



LXXII **CLXVI**

Schema 70: Oxidation des Oxaphosphirans **LXXII** mit *t*-BuOOH zum vermuteten Oxaphosphiran-*P*-oxid **CLXVI**.[65]

Aufgrund der fehlenden strukturellen Bestätigung von **CLXVI**, wurde die Reaktion in der vorliegenden Arbeit erneut untersucht. Bei der Wiederholung der Reaktion wurde ein Gemisch zweier Produkte im Verhältnis von 1.00 : 0.10 erhalten. Dies war zum einen ein Produkt (**31**) mit einer sehr ähnlichen chemischen Verschiebung von δ $^{31}P\{^1H\}$-NMR = 61.5 ppm wie **CLXVI** (δ $^{31}P\{^1H\}$-NMR = 60.9 ppm) (s. Schema 71) und zum anderen ein weiteres Produkt (**32**) mit einer chemischen Verschiebung von δ $^{31}P\{^1H\}$ = 35.8 ppm beobachtet.



LXXII **31,31'** **32**

Schema 71: Produkte der Reaktion von **LXXII** mit *t*-BuOOH.

Die Signale beider Produkte wiesen im ^{31}P-NMR-Spektrum das Kopplungsmuster von Dezetts mit Kopplungskonstanten von $^3J_{P,H}$ = 14.8 Hz (**31**) und $^3J_{P,H}$ = 16.6 Hz (**32**) auf, was für eine am Phosphoratom gebundene *t*-Bu-Gruppe spricht. Durch eine ausführliche NMR-spektroskopische Untersuchung konnten beiden Produkten die Signale in den ^1H- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren eindeutig zugeordnet werden. Dem Signal bei δ = 35.8 ppm konnte mit Hilfe des $^{31}P\{^1H\}$-^1H-HMBC-Spektrums nur das Signal der *t*-Bu-Gruppe bei δ = 1.41 ppm zugeordnet werden. Ein Vergleich der NMR-Daten des anderen Produktes (**32**) der literaturbekannten *iso*-Propylphosphonsäure (**CLXVII**[133]: δ $^{31}P\{^1H\}$-NMR = 36.0 ppm, δ ^1H-NMR = 1.1 ppm) zeigt eine große Ähnlichkeit und legte daher nahe, dass es sich bei **32** um die *tert*-Butylphosphonsäure handelt.

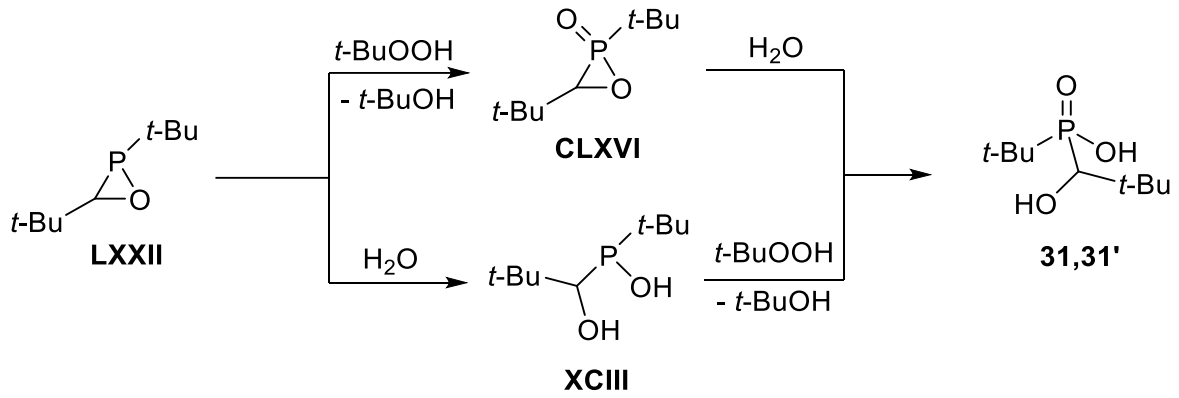
Eine genauere Untersuchung der NMR-Daten von **CLXVI** und **31** zeigte Unstimmigkeiten, die das Vorliegen des Oxaphosphiranringes nach der Reaktion widerlegen. Vergleicht man die ^{1}H- und ^{13}C{^{1}H}-NMR-Daten des Ringwasserstoff und -kohlenstoffatoms aller literaturbekannten 2,3-Di-*tert*-butyl-oxaphosphiranderivate (s. Tabelle 13), so liegen alle im Bereich von 2.73 - 2.76 ppm (^{1}H) und 63.5 - 65.5 ppm (^{13}C{^{1}H}). Ein Vergleich der NMR-Daten mit denen des Hydrolyseproduktes **7**,**7'** legt nahe, dass es sich bei **31**, aufgrund der charakteristischen ^{1}H- und ^{13}C{^{1}H}-NMR-Signale, um eine acyclische Verbindung handelt. Das Signal im ^{31}P{^{1}H}-Spektrum liegt des Weiteren im Bereich der Verbindungen vom Typ $(C_{alk})_2P(O)OH$ (δ ^{31}P{^{1}H} = 45-55 ppm[97a]) und auch ein verbreitertes Signal bei δ = 8.70 ppm im ^{1}H-NMR-Spektrum ist ein weiterer Hinweis auf eine an das Phosphorzentrum gebundene OH-Gruppe. Unterstützend ist auch das MS-Spektrum (EI), welches einen Molekülionen-peak von m/z 209.1 $[M+H]^{+\bullet}$ aufweist und somit der Masse der Phosphinsäure **31** entspricht. Das Diastereomer der Verbindung (**31'**) konnte während der Untersuchungen nicht identifiziert werden.

Tabelle 13: Vergleich der ^{1}H- und ^{13}C{^{1}H}-NMR-Daten der 1,2-Di-*tert*-butyloxaphosphiranmetallkomplexe (**CX**: M = Cr, **LXXI**: M = Mo, und **CIX**: M = W).

	31	**LXXII**[65]	**CX**[91]	**LXXI**[91]	**CIX**[78]	**7**,**7'**
^{1}H-NMR / ppm (PC(H)O)	3.66	2.73	2.75	2.76	2.77	3.70/3.45
^{13}C{^{1}H}-NMR / ppm (PCO)	73.1	63.5	65.0	64.8	65.5	74.8/74.1

Da es sich bei dem Produkt **31** um das formale Hydrolyseprodukt des Oxaphosphiran-*P*-oxids **CLXVI** handelt, ist eine Reaktion mit Wasser naheliegend. Kommerziell erhältliche *t*-BuOOH-Lösungen[134] enthalten synthesebedingt einen Anteil an Wasser (< 4%) und könnten somit das Vorhandensein von Wasser hinreichend erklären.

Zwei mögliche Mechanismen zur Bildung von **31,31'** sollen hier postuliert werden (s. Schema 72). Zum einen könnte zunächst eine Oxidation von **LXXII** unter Bildung des Oxaphosphiran-*P*-oxids **CLXVI** stattfinden. Die Oxidation führt zu einer signifikanten Erhöhung der Ringspannung, wie quantenchemische Untersuchungen von *Espinosa Ferao*[135] (Zunahme der Ringspannungsenergie um 11.82 kcal/mol) bereits gezeigt haben, und wird anschließend durch Wasser geöffnet. Eine weitere Möglichkeit ist die Ringöffnung mit Wasser unter anschließender Oxidation des gebildeten 1,2-Dihydroxyphosphans **XCIII**.

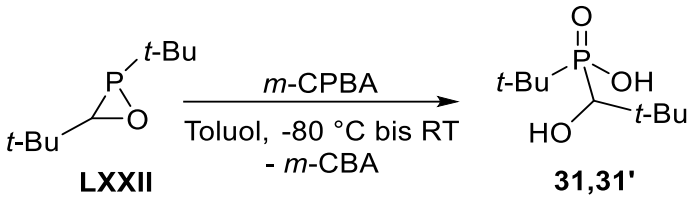


Schema 72: Postulierte Reaktionsmechanismen zur Darstellung von **31,31'**.

Die Bildung der Phosphonsäure **32** lässt sich nicht so einfach erklären. Oxidative P-C-Bindungsspaltungen von P-C_{sp3}-Bindungen wurden nur sehr selten beobachtet[136] und benötigen unter derartigen Bedingungen meistens einen Katalysator[136] oder ein Enzym[137]. Beispielsweise berichteten Hogan *et al.*[136] 1997 über die sukzessive Oxidation von Me_3PO zu H_3PO_4 mit H_2O_2 und Pd/C als Katalysator. Dabei waren des Weiteren Temperaturen von 80-90 °C und eine Hochdruckatmospähre (1200 psi) von $CO/N_2/CO_2$ notwendig.[136] Als weitere Oxidationsprodukte konnten die Dimethylphosphinigesäure und die Methylphosphonigesäure beobachtet werden.[136] Die Ergebnisse von Hogan *et al.* zeigen, dass eine oxidative Bindungsspaltung mit Peroxiden generell möglich ist, aber extreme Bedingungen benötigt, weshalb die Hypothese einer oxidativen P-C-Bindungsspaltungen zur Bildung von **32** hier nicht weiter bestätigt werden kann.

4.4.2 Untersuchungen zur Oxidation von LXXII mit *m*-CPBA

Bei der Reaktion von **LXXII** mit *m*-CPBA wurde im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum nur ein einziges Signal eines Produktes mit einer chemischen Verschiebung von 64.6 ppm beobachtet. Die chemische Verschiebung ist ähnlich zur chemischen Verschiebung von **31**. Die Auswertung des ^{1}H-NMR-Spektrums zeigte, dass hier ebenfalls ein Signal eines Wasserstoffatoms einer CH-Gruppe bei δ = 3.66 ppm beobachtet werden konnte und die massenspektrometrische Analyse (ESI) ergab eine exakte Masse von m/z = 207.1 ($[M-H]^{+\bullet}$). Aufgrund dieser Ergebnisse kann geschlossen werden, dass hier vermutlich ebenfalls die Verbindung **31** gebildet wurde (s. Schema 73Schema 71). Wie auch schon zuvor, konnte das Diastereomer **31'** nicht beobachtet werden. Die Erklärung für die Herkunft von Wasser kann hier wieder im Reagenz selbst gefunden werden, welchem industriell zur Stabilisierung Wasser und *meta*-Chlorobenzoesäure beigemischt werden.

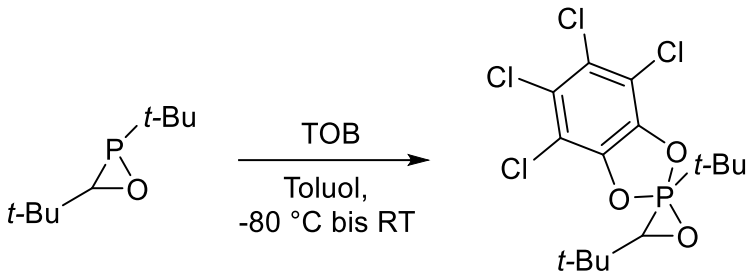


Schema 73: Bildung von **31,31'** durch Oxidation und Ringöffnung von **LXXII** mit *m*-CPBA.

4.5 Untersuchungen zur Darstellung von $\sigma^5\lambda^5$-Spirooxaphosphiranen

4.5.1 Untersuchungen zur Reaktion von LXXII mit TOB

Die bisherigen vorgestellten Untersuchungen haben eine hohe Reaktivität des Oxaphosphirans **LXXII** gegenüber verschiedenen Reaktanden gezeigt, in deren Folge die cyclische Struktur in den wenigsten Reaktionen erhalten geblieben ist. In Kapitel 1.3.3.1.2 wurde bereits die Möglichkeit beschrieben, 1*H*-Phosphirene mit Tetrachloro-*ortho*-benzochinon (TOB) zu stabilen Spiroverbindungen zu oxidieren (s. Schema 16). Das Einbinden des freien Elektronenpaares am Phosphorzentrum in chemische Bindungen in einer Reaktion mit TOB, könnte durch Erhöhung der Ringspannung zu neuartigen Reaktivitäten führen



LXXII **33**

Schema 74: Umsetzung von **LXXII** mit TOB mit dem Ziel der Darstellung des $\sigma^5\lambda^5$-Spirooxaphosphirans **33**.

Die toluolische Lösung von **LXXII** wurde in einer ersten Reaktion bei -80 °C mit TOB versetzt und auf Raumtemperatur aufgetaut lassen (s. Schema 74). Im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnten bei Raumtemperatur zwei Hauptprodukte bei 13.3 ppm (**34**, 41%) und 70.9 ppm (**35**, 56%) und ein weiteres Produkt bei 71.7 ppm (**35'**, 3%) beobachtet werden; bei letzterem könnte es sich um ein Diastereomer handeln (s. Abbildung 51).

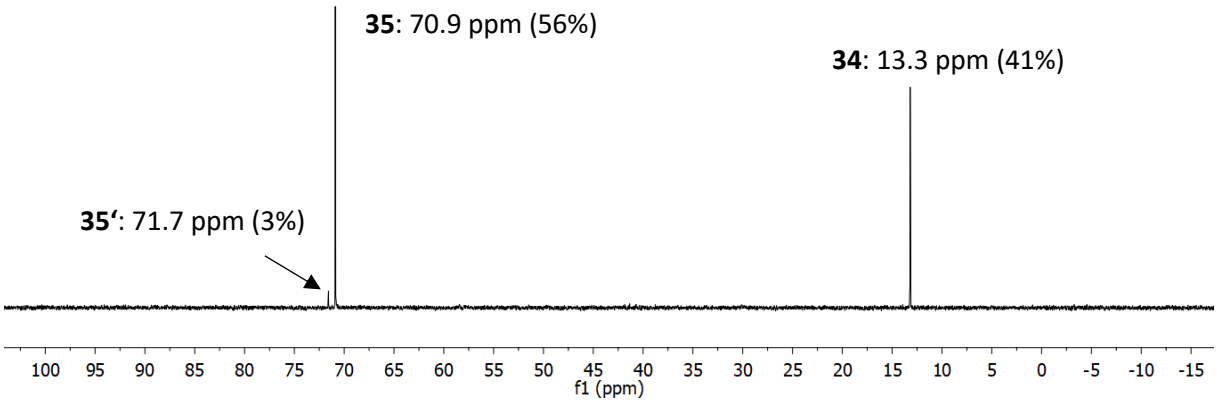
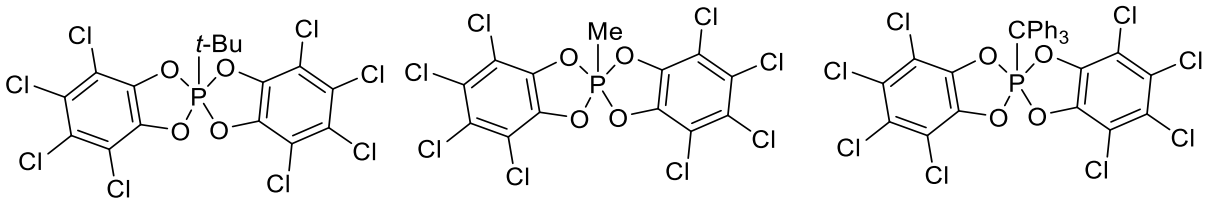


Abbildung 51: $^{31}P\{^1H\}$-NMR Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von **LXXII** mit TOB.

Die Identifizierung des Produktes **34** erfolgte durch massenspektrometrische Untersuchungen des Produktgemisches. Das Isotopenmuster des Molekülionenpeaks (MS (EI): m/z 575.7) entsprach einem Molekül mit 8 Chloratomen, welches sich als das Spirobis(benzoxo)phospholen **34** identifizieren ließ (s. Abbildung 52). Ein Vergleich der $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Verschiebung mit weiteren literaturbekannten Spirobis(benzoxo)phospholenen **CLXXII**[138] und **CLXXIII**[139] zeigte eine gute Übereinstimmung (s. Abbildung 52).



34
δ $^{31}P\{^{1}H\}$ = 13.3 ppm

CLXXII
δ $^{31}P\{^{1}H\}$ = 8.5 ppm

CLXXIII
δ $^{31}P\{^{1}H\}$ = 2.4 ppm

Abbildung 52: Identifikation des Produktes **34** als ein Spirobis(benzoxo)phosphol und Vergleich der $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Verschiebung mit bekannten spirocyclischen Phospholenen.

Um einen genaueren Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurden $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-spektroskopische Untersuchungen im Temperaturfenster von -70 °C bis 25 °C durchgeführt (s. Abbildung 53).

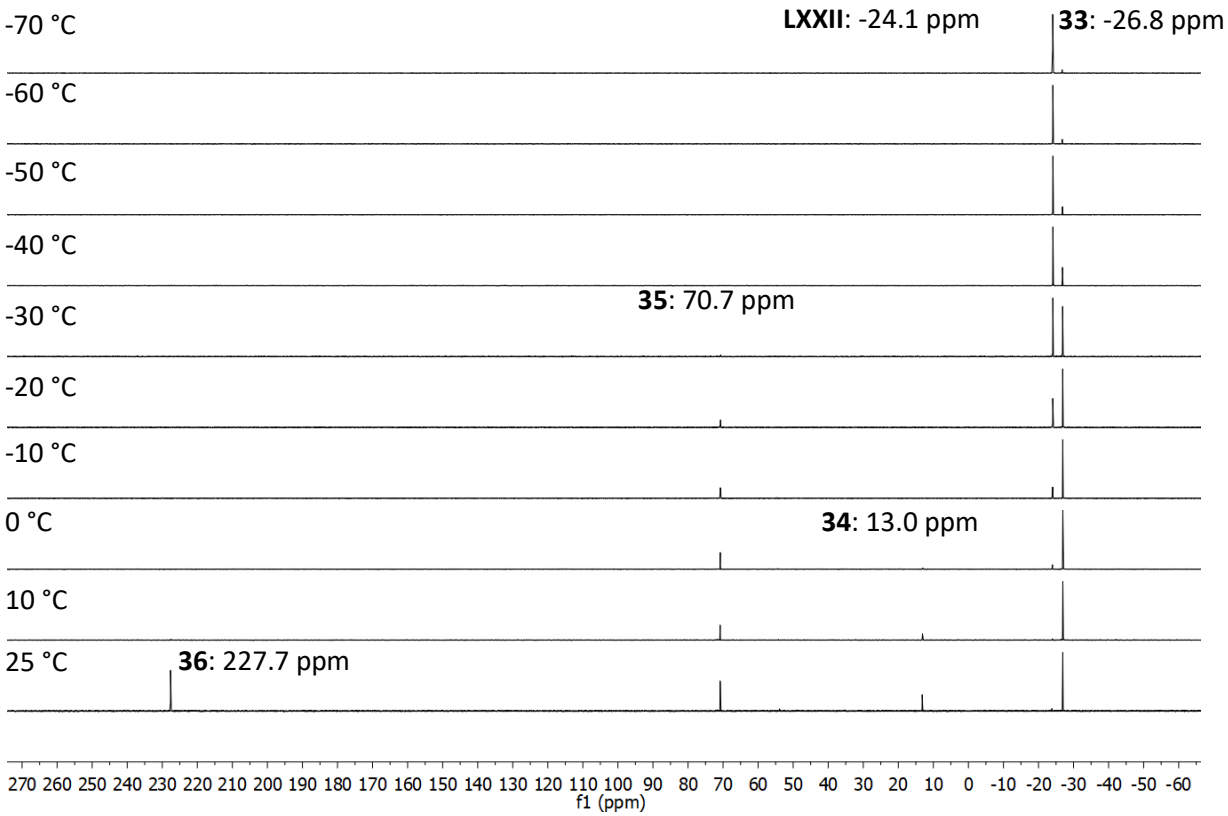
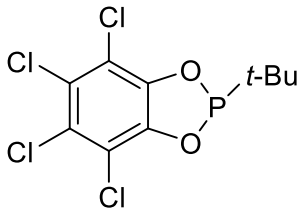
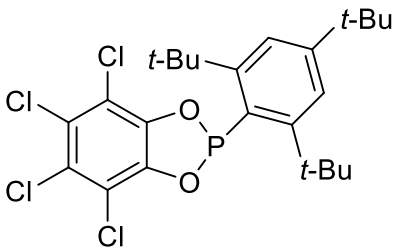


Abbildung 53: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Reaktionslösung von **LXXII** mit TOB von -70 °C bis 25 °C in Toluol.

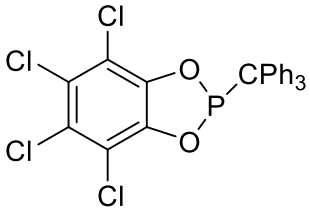
Bereits bei -70 °C konnte neben dem Signal des Oxaphosphirans **LXXII** bei -24.1 ppm ein weiteres Signal bei -26.8 ppm beobachtet werden, dessen Signalintensität, unter Abnahme der Signalintensität von **LXXII**, mit steigender Temperatur zunahm. Dieses Signal kann dem Spirooxaphosphiran **33** zugeordnet werden kann, auf welches im späteren Teil dieses Kapitels näher eingegangen wird. Bei -30 °C konnte die Bildung des Produktes **35** (70.7 ppm) beobachtet werden, dessen Signalintensität ebenfalls mit steigender Temperatur zunahm. Die Bildung von **34** konnte ab einer Temperatur von 0 °C beobachtet werden. Bei Raumtemperatur war **LXXII** nahezu vollständig (1% nach Integration im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum) umgesetzt. Überraschenderweise wurde ein weiteres Produkt **36** bei 227.7 ppm beobachtet, welches, aufgrund der ähnlichen $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR Verschiebungen von literaturbekannten Benzodioxaphosphole **CLXXIV**[140], **CLXXV**[139] und **CLXXVI**[141], als das *tert*-Butylbenzo-1,3,2-dioxaphosphol **36** identifiziert werden konnte (s. Abbildung 54).



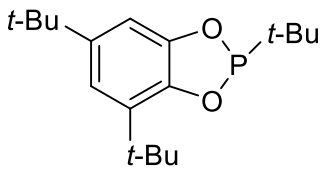
36: δ $^{31}P\{^{1}H\}$ = 227.7 ppm



CLXXIV: δ $^{31}P\{^{1}H\}$ = 218.1ppm



CLXXV: δ $^{31}P\{^{1}H\}$ = 208.5 ppm



CLXXVI: δ $^{31}P\{^{1}H\}$ = 208.1 ppm

Abbildung 54: Vergleich der $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Verschiebungen von **36** mit **CLXXIV**[140] und **CLXXV**[139] und **CLXXVI**[141].

Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurden erneut **34** und **35,35'** als einzige Produkte beobachtet, dieses Mal im Verhältnis 1.00 : 0.04 : 0.25 (**35**:**35'**:**34**). Wahrscheinlich resultiert die Änderung des Verhältnisses aus der langsameren Auftaugeschwindigkeit in der NMR-Maschine im Vergleich zur Reaktionslösung im Kältebad, sodass darauf geschlossen werden kann, dass bevorzugt **34** bei tieferen Temperaturen und einer langsameren Auftaugeschwindigkeit gebildet wird.

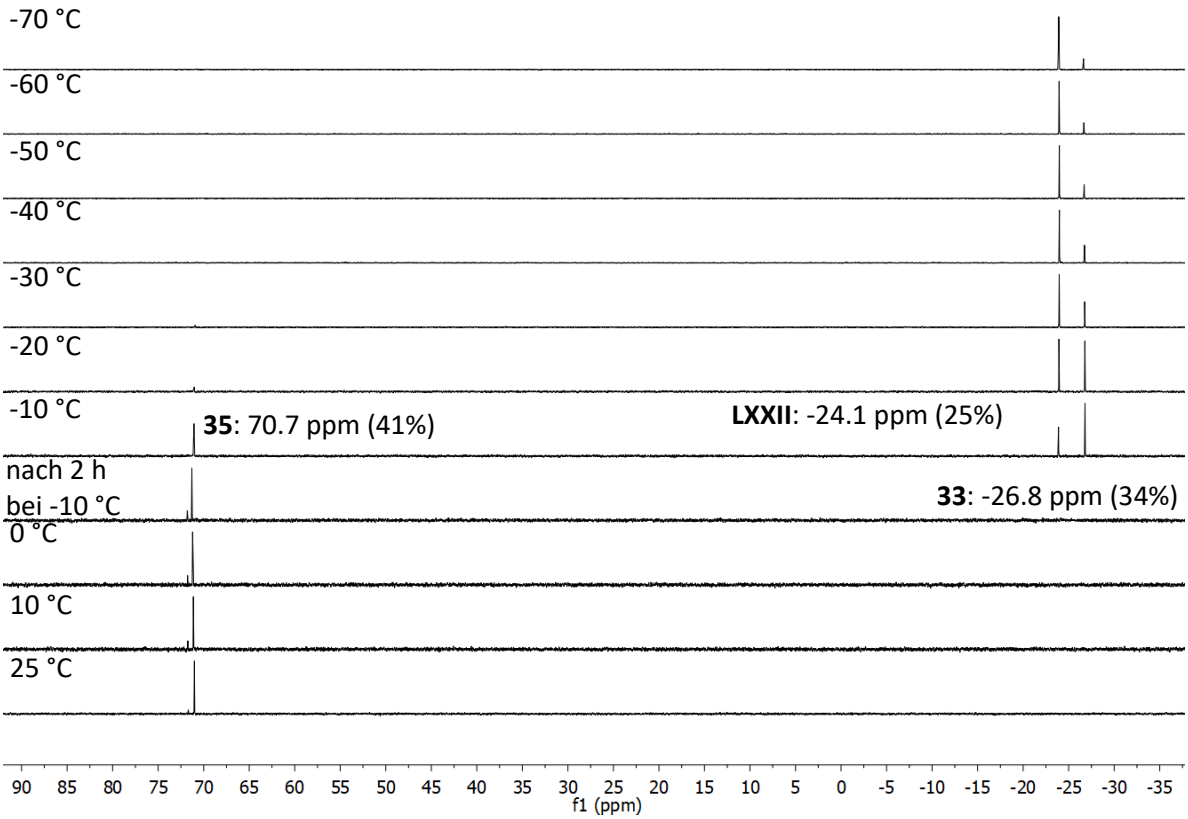


Abbildung 55: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Reaktionslösung von **LXXII** mit TOB von -70 °C bis 25 °C in Toluol-d_8. Bei -10 °C wurden ^{1}H- (s. Abbildung 56) und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren aufgenommen.

Zur Identifikation des Produktes **33** wurde erneut eine $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-spektroskopische Untersuchung (s. Abbildung 55) von -70 °C bis 25 °C durchgeführt, bei der bei -10 °C zusätzlich ^{1}H- (s. Abbildung 56) und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren aufgenommen wurden. Zu diesem Zeitpunkt lagen **35**, **LXXII** und **33** im Verhältnis 1.00 : 0.62 : 0.83 (nach Integration im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum) vor.

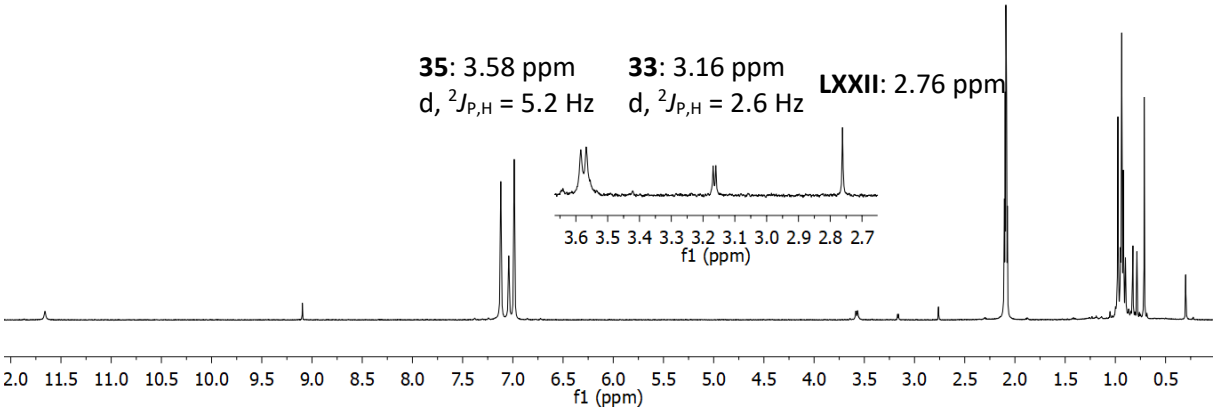
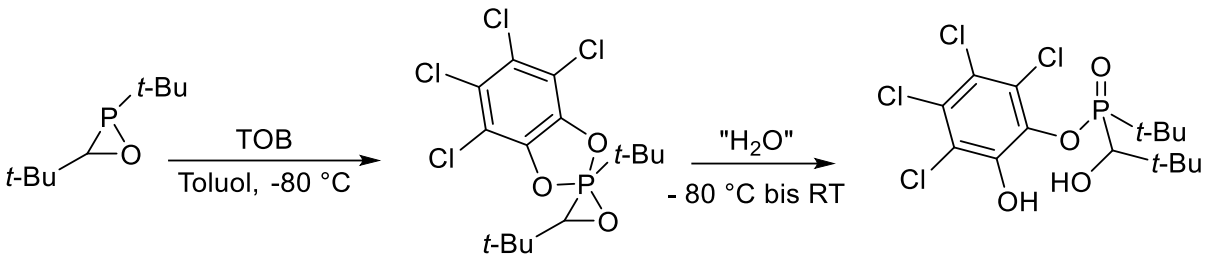


Abbildung 56: ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **LXXII** mit TOB bei -10 °C in Toluol-d_8. Der Ausschnitt zeigt die 3 Resonanzsignale von Wasserstoffatomen der 3 beobachteten Verbindungen **LXXII**, **33** und **35**.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum bei -10 °C konnten im Bereich von 2.5 – 4.0 ppm 3 Signale beobachtet werden (s. Abbildung 56), welche dem Oxaphosphiran **LXXII** (δ ^{1}H = 2.76 ppm) und den Produkten **33** (δ ^{1}H = 3.16 ppm, d, $^{2}J_{P,H}$ = 2.6 Hz) und **35** (δ ^{1}H = 3.58 ppm, d, $^{2}J_{P,H}$ = 5.2 Hz) zugeordnet werden konnten. Das Resonanzsignal von **33** ist hochfeldverschoben gegenüber dem Resonanzsignal von **35**, was eher für eine cyclische als eine acyclische Verbindung spricht und somit ein Hinweis auf ein spirocyclisches Oxaphosphiran ist.

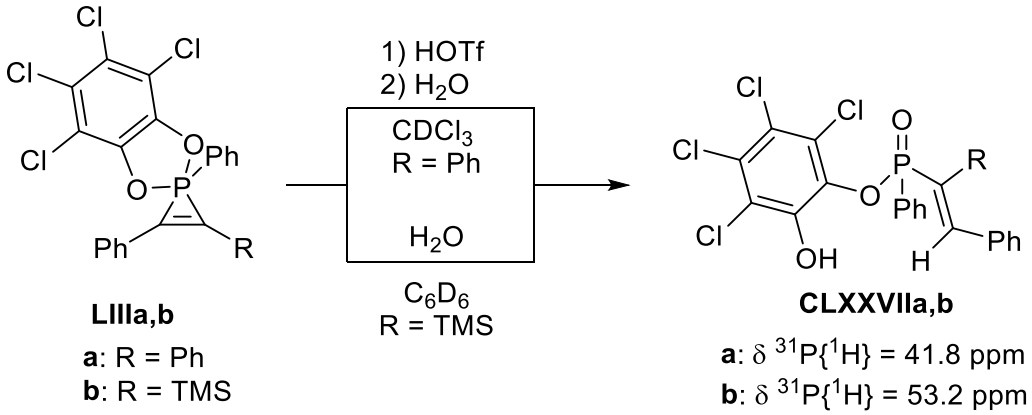
Im anschließend vermessenen ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum bei -10 °C konnten hingegen weder für **LXXII** noch **33** charakteristische Signale identifiziert werden, was bedeutete, dass im Verlauf der Messung auf Grund der langen Messzeit, eine vollständige Umsetzung zu **35** stattgefunden hatte. Eine erneute Aufnahme des ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrums bestätigte diese Annahme (s. Abbildung 55; Spektrum nach 2h bei -10 °C). Bei Raumtemperatur konnten die beiden Diastereomere **35** und **35'** (1.00 : 0.03) als einzige Produkte beobachtet werden. Zur Identifikation der Diastereomere **35,35'** wurde die Reaktion erneut bei langsamerer Auftaugeschwindigkeit durchgeführt und lieferte letztendlich **35,35'** als einziges Produkt. Das Produkt **35,35'** wurde nach kurzer Aufarbeitung (waschen mit *n*-Pentan und Diethylether) NMR- und MS-spektroskopisch charakterisiert. Die massenspektroskopische Untersuchung (APCI) ergab ein Molekülionensignal von m/z 437.000 $[M+H]^{+\bullet}$ mit einem Isotopenmuster, welches einem Molekül mit 4 Chloratomen entsprach und somit das Strukturmotiv des *tetra*-Chlorocatechols erhalten geblieben sein musste. Das ins tieffeldverschobene Signal bei δ = 3.98 ppm im ^{1}H-NMR-Spektrum wies auf eine acyclische Verschiebung hin und über die 2D-NMR-Korrelationsspektren (^{13}C{^{1}H}-HSQC und -HMBC und ^{31}P{^{1}H}-HMBC) konnten die Signale zweier *tert*-Butyl-Gruppen identifiziert werden, von denen eine direkt an das Phosphorzentrum und die zweite an das Kohlenstoffatom einer CH-Gruppe gebunden ist. Des Weiteren konnten noch zwei Signale bei δ = 2.53 ppm und 11.33 ppm zwei OH-Gruppen zugeordnet werden, von denen erstere an die CH-Gruppe und letztere an den Aromaten gebunden war. Auf Grund der geringen Konzentration der NMR-Probe konnten **35'** keine weiteren Signale zugeordnet werden. Aus all diesen Informationen erfolgte der Strukturvorschlag eines *tert*-Butylphosphinats **35,35'** (s. Schema 75). Die Untersuchungsergebnisse legen nahe, dass sich bei tiefen Temperaturen das Spirooxaphosphiran **33** bildete, welches in Folge durch Wasser geöffnet wurde und vollständig zum formalen Hydrolyseprodukt **35,35'** reagierte.



LXXII **33** **35,35'**

Schema 75: Bildung des Spirooxaphosphirans **33** bei tiefen Temperaturen unter anschließender Hydrolyse bei höheren Temperaturen zu **35**,**35'**.

Die Hydrolyse der Spirophosphirene **LIIIa,b**[56] führte ebenfalls zu Phosphinaten **CLXXVIIa,b**[56] (Schema 76) und unterstreicht insofern noch einmal die nahegelegte Bildung von **33**. Auch ein Vergleich der $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Signale von **CLXXVIIa,b** und **35,35'** zeigt eine gute Übereinstimmung.



LIIIa,b
a: R = Ph
b: R = TMS

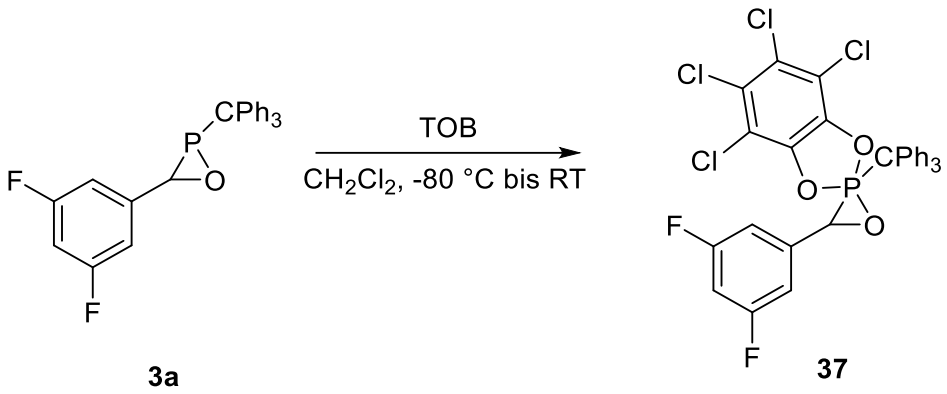
CLXXVIIa,b
a: δ $^{31}P\{^{1}H\}$ = 41.8 ppm
b: δ $^{31}P\{^{1}H\}$ = 53.2 ppm

Schema 76: Darstellung der Phosphinate **CLXXVIIa**,**b** durch Hydrolyse der Spirophosphirene **LIIIa**,**b**.[56]

Bei schnellerer Auftaugeschwindigkeit konnte die Konkurrenzreaktion der Hydrolyse und der Reaktion mit einem zweiten Äquivalent TOB beobachtet werden, welche in einer Mischung des Hydrolyseproduktes **35,35'** und der Spiroverbindung **34** resultierte (s. Abbildung 51).

4.5.2 Untersuchungen zur Reaktion von 3a mit TOB

Die analoge Oxidation mit TOB wurde ebenfalls mit dem weniger hydrolyseempfindlichen Oxaphosphiran **3a** untersucht, in der Hoffnung das Spirooxaphosphiran **37** zu erhalten (Schema 77).



3a **37**

Schema 77: Umsetzung von **3a** mit TOB mit dem Ziel der Darstellung des $\sigma^5\lambda^5$-Spirooxaphosphirans **37**.

Die ^{31}P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen von -70 °C bis 25 °C in CD_2Cl_2 zeigten hier allerdings bis -20 °C keine Reaktion (s. Abbildung 57). Ab dieser Temperatur konnte die selektive Bildung eines Produktes **38** mit einer Verschiebung von δ ^{31}P{^{1}H} = 1.62 ppm beobachtet werden, in dessen Folge nach 2 Stunden bei Raumtemperatur ein Spektrum erhalten wurde, in dem das Produkt in einem Verhältnis von 1.00 : 1.75 zum Edukt **3a** vorlag (s. Abbildung 57).

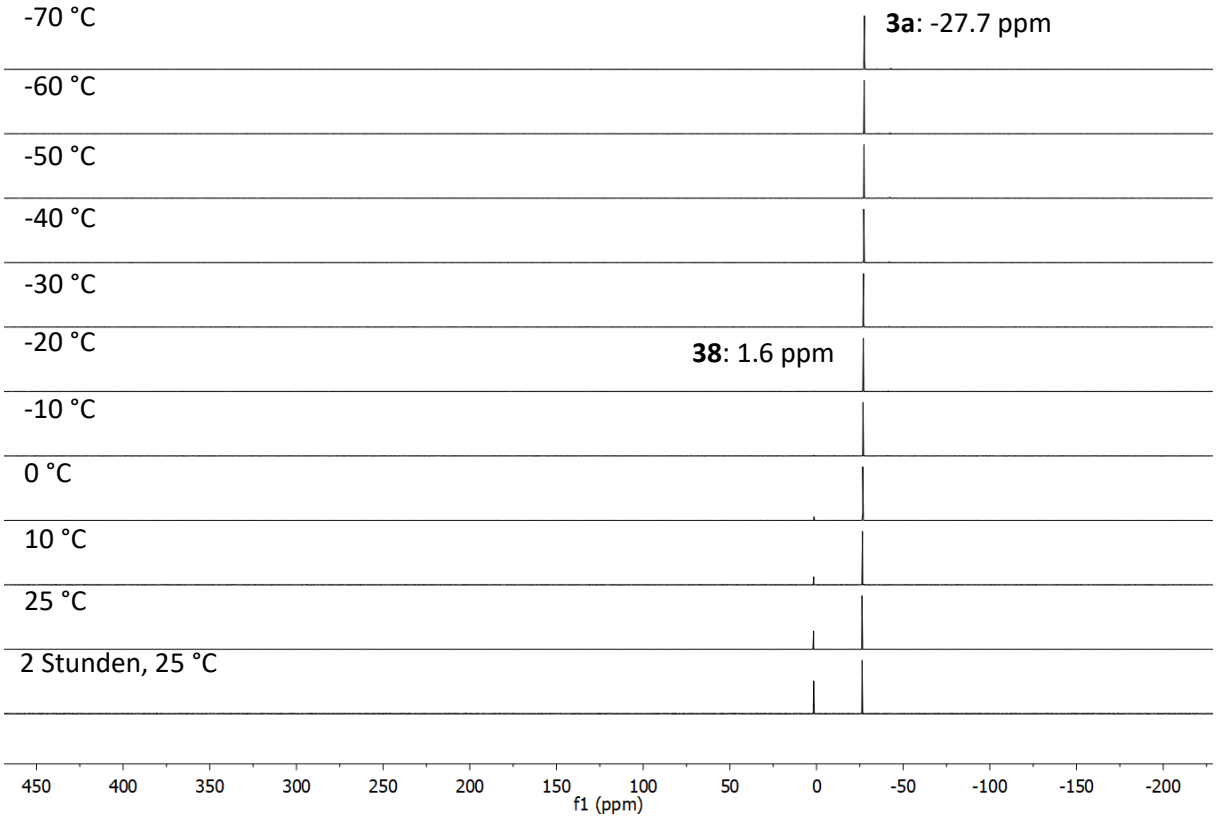


Abbildung 57: ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektren der Reaktionslösung von **3a** mit TOB von -70 °C bis 25 °C in CD_2Cl_2.

Bei -10 °C konnte des Weiteren ein Resonanzsignal mit geringer Intensität bei 208.2 ppm beobachtet werden, welches dem Dioxaphosphol **CLXXV**[139] zugeordnet werden kann (s. Abbildung 58).

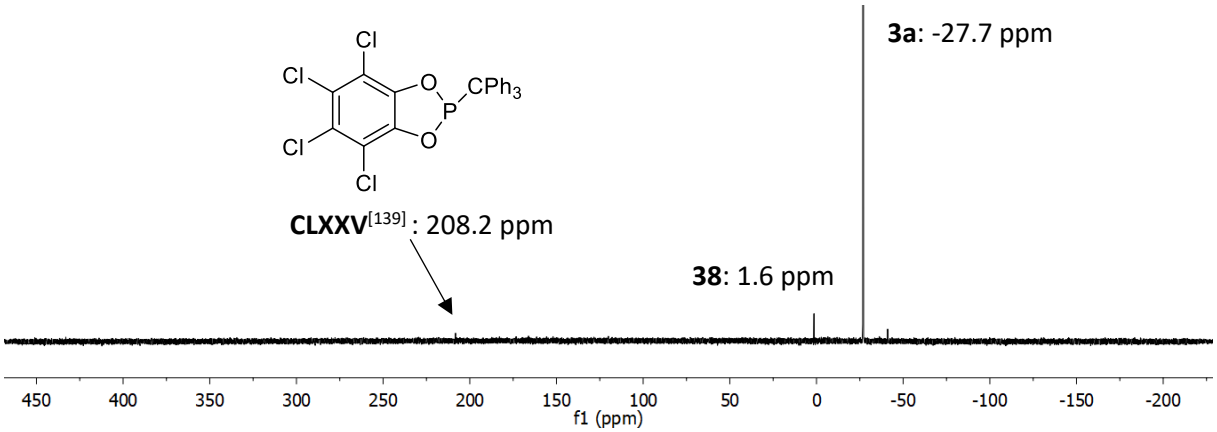


Abbildung 58: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum bei -10 °C in CD_2Cl_2.

Eine erneute Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur lieferte ein 1:1 Gemisch von **3a** und **38** (nach Integration im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum) (s. Abbildung 59, oberstes Spektrum). Sukzessiv wurden 0.25 Äquivalente TOB, bis zu einer Gesamtzugabe von insgesamt 2 Äquivalenten, zugegeben und nach jeder Zugabe ein $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum aufgenommen (s. Abbildung 59).

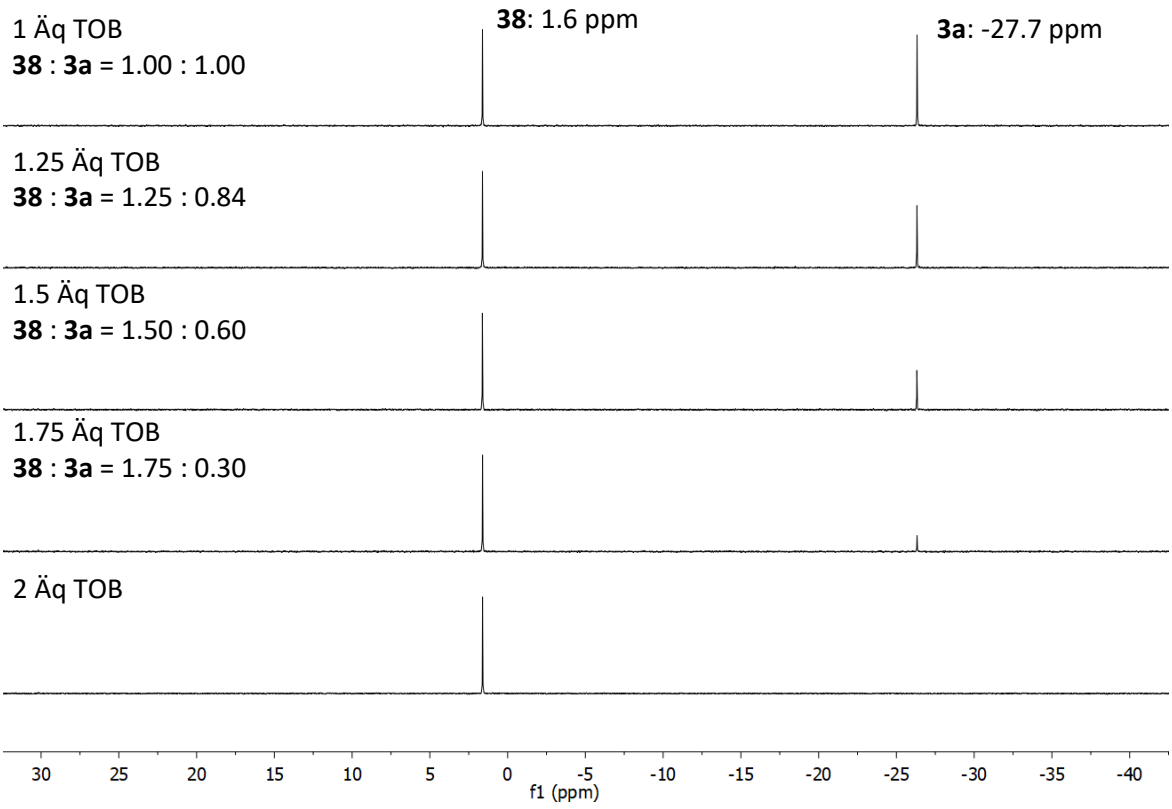
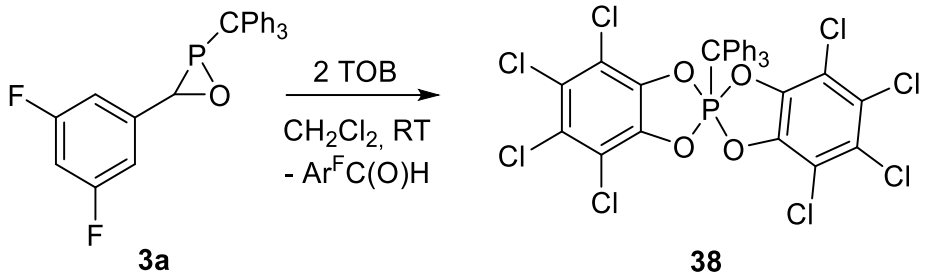


Abbildung 59: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Reaktion von **3a** mit bis zu 2 Äquivalenten TOB.

Nach der Zugabe von 2 Äquivalenten konnte die vollständige Umsetzung zum Produkt **38** beobachtet werden, welches durch Waschen mit Diethylether isoliert werden konnte. Aufgrund des Reaktionsverlaufes ist darauf zu schließen, dass es sich bei **38** um das literaturbekannte Spirobis(benzoxo)phosphol **CLXXIII**[139] handelt (s. Schema 78). Das HRMS-Spektrum (EI) (m/z: ber.: 761.8211 gef.: 761.81925) mit einem Isotopenmuster des Molekülionensignals, welches 8 Chloratomen entsprach, bestätigte diese Annahme.



3a **38**

Schema 78: Synthese der spirocyclischen literaturbekannten Verbindung **38**[139].

4.5.3 Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus von 3a mit TOB

4.5.3.1 Methoden zur Berechnung

Die Berechnungen wurden dankenswerterweise von *Garcia Alcaraz* und *Espinosa Ferao* von der Universität Murcia in Spanien durchgeführt. Auf einer PBEh-3c[105] optimierten Molekülgeometrie wurden mittels PWPB95-D4[106]/def2-QZVP Energieberechnungen durchgeführt. Sowohl für die Geometrien als auch für die Energieberechnungen wurde das Lösemittelmodell CPCM[107] mit Parametern für das Lösungsmittel Toluol eingesetzt. Um die Kosten der theoretischen Berechnungen zu verringern, wurden die Berechnungen mit der *tert*-Butyl-Gruppe anstatt der CPh_3-Gruppe durchgeführt. Als Modellverbindung wurde das *trans*-Isomer **3a**$^{t\text{-Bu}}$ gewählt.

4.5.3.2 Ergebnisse der theoretischen Berechnungen

Zunächst verläuft die Reaktion über eine, für acyclische Phosphane typische, [4+1]-Cycloaddition des Phosphorzentrums und der zwei chinoiden Gruppen in *ortho*-Position mit einer moderat hohen Aktivierungsbarriere von von $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = 19.8 kcal/mol unter exothermer Bildung (von ΔG_{rel} = -46.1 kcal/mol) des Spirooxaphosphirans **37**$^{t\text{-Bu}}$ (s. Abbildung 60). Die gerechnete Minimumstruktur der Modellverbindung **37**$^{t\text{-Bu}}$ weist eine verzerrt quadratisch pyramidale Anordnung der Substituenten um das Phosphorzentrum auf (s. Abbildung 61).

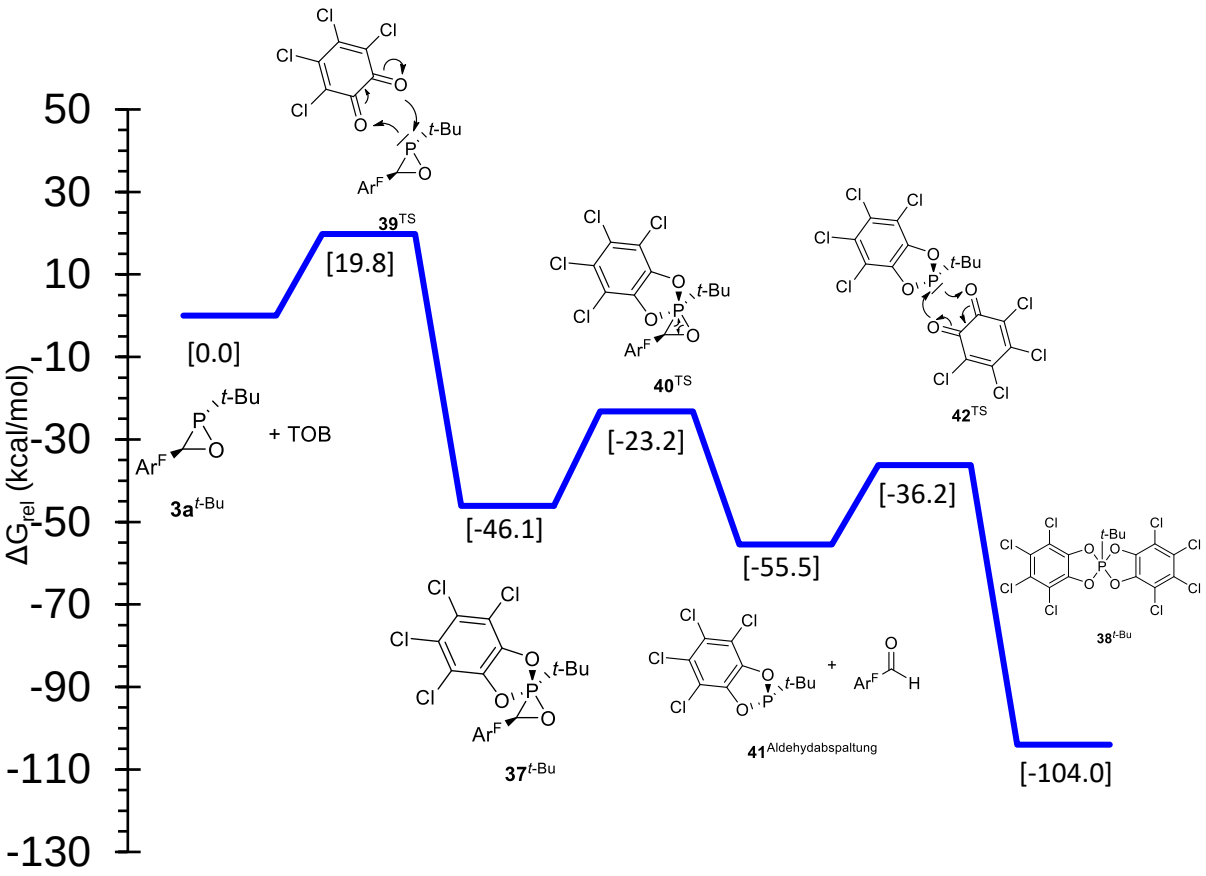


Abbildung 60: Energiediagramm der Reaktion von **3a**$^{t\text{-Bu}}$ *2 H_2O mit TOB unter Bildung des Produktes **34**$^{t\text{-Bu}}$ (Freie Gibbs Energien in kcal/mol gegeben; CPCM(Toluol)-PW6B95-D4/def2-QZVP//CPCM(Toluol)-PBEh-3c).

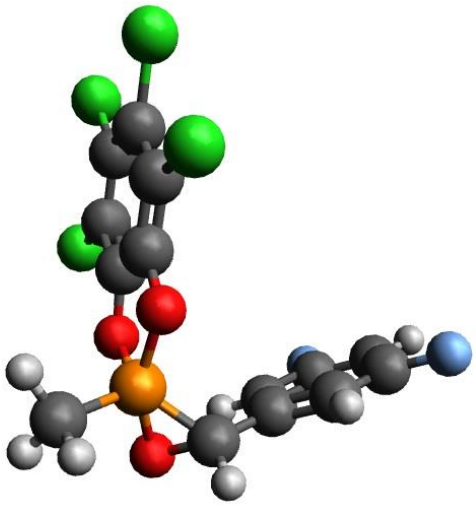


Abbildung 61: Berechnete Minimumstruktur (PBEh-3c(Toluol)) der Modellverbindung des Spirooxaphosphirans **37**$^{t\text{-Bu}}$.

Unter anschließendem gleichzeitigen P-O- und P-C-Bindungsbruch und Eliminierung des 3,5-Difluorbenzaldehyds, wird das Dioxaphospholen **41** erhalten, welches in einer weiteren [4+1]-Cycloaddition mit einem Molekül TOB zur finalen spirocyclischen Verbindung **38**$^{t\text{-Bu}}$ reagiert. Die Reaktion ist mit ΔG_{rel} = 104.0 kcal/mol stark exergonisch und erklärt, warum das Spirooxaphosphiran **37** nicht beobachtet werden konnte. Die Barriere für den Schritt von **37**$^{t\text{-Bu}}$ zu **40** wäre aber hoch genug für eine NMR-spektroskopische Beobachtung.

Die berechnete Minimumstruktur der Modellverbindung **38**$^{t\text{-Bu}}$ (s. Abbildung 62) weist eine gestreckte, quadratisch pyramidale Anordnung der Substituenten um das Phosphoratom auf. Die O-P-C(*t*-Bu)-Bindungswinkel betragen 102.3 – 107.0 ° und weichen um ungefähr 15 ° vom idealen Winkel von 90 ° ab. Der Abstand zum Zentrum der von den vier Sauerstoffatomen aufgespannten Ebene beträgt 0.407 Å. Diese geometrischen Eigenschaften sind typisch für spirocyclische Phosphorverbindungen dieser Art.[142]

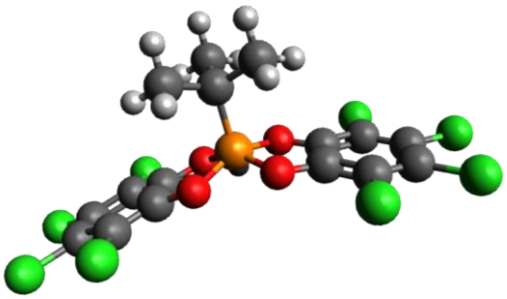


Abbildung 62: Berechnete Minimumstruktur (PBEh-3c(Toluol)) der Modellverbindung **38**$^{t\text{-Bu}}$.

Die Berechnungen von *Garcia Alcaraz* und *Espinosa Ferao* lieferten noch einen weiteren Reaktionspfad, bei dem nach der Bildung des Spirooxaphosphirans **37**$^{t\text{-Bu}}$ ein intramolekularer Angriff des Sauerstoffatoms auf das Kohlenstoffatom des Oxaphosphiranrings unter C-O-Bindungsbruch und Bildung der bicyclischen Verbindung **44** erfolgte (s. Abbildung 63). Die bicyclische Verbindung **44** ist zwar um von $\Delta\Delta G_{rel}$ = 10.0 kcal/mol stabiler als das Dioxaphospholen **41**, aber wahrscheinlich aufgrund des hohen Energiegewinns bei der Bildung der spirocyclischen Verbindung **38**$^{t\text{-Bu}}$ und der höheren Energiebarriere (**37**$^{t\text{-Bu}}$ → **43**^{TS}: $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = 33.5 kcal/mol) nicht bevorzugt; letzteres zeigt auch das Experiment.

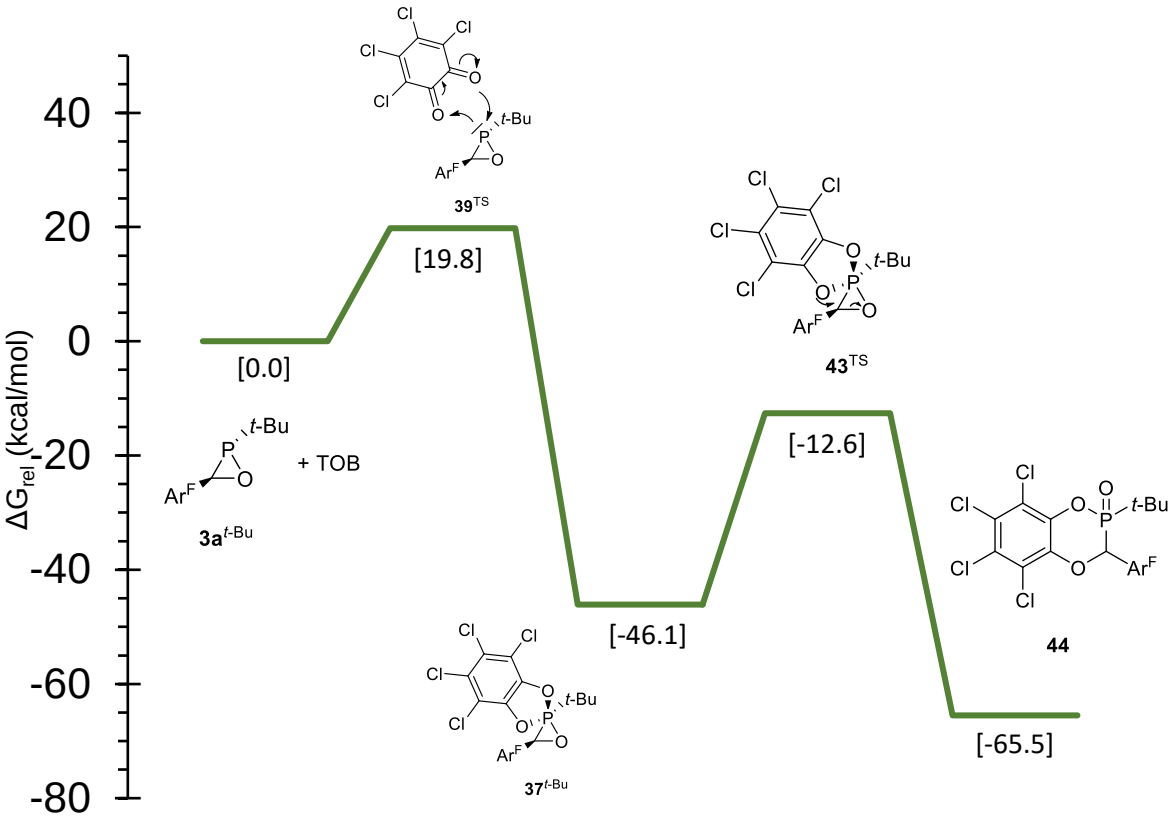
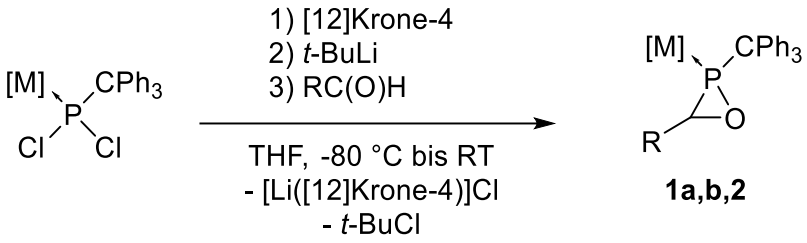


Abbildung 63: Energiediagramm der Reaktion von **3a**$^{t\text{-Bu}}$ *2 H_2O mit TOB unter Bildung des Produktes **44** (Freie Gibbs Energien in kcal/mol gegeben; CPCM(Toluol)-PW6B95-D4/def2-QZVP//CPCM Toluol)-PBEh-3c).

5 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, die ersten $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphirane aus den $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphiranmetallkomplexen darzustellen, diese zu isolieren und zu charakterisieren. Dafür wurden zunächst neue *P*-CPh_3-substituierte $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphirankomplexe mit Fluor (**1a** und **2**) oder CF_3-Gruppen (**1b**) in 3,5-Position des Phenylsubstituenten am Ringkohlenstoffatom synthetisiert (s. Schema 79), welche in moderat guten Ausbeuten von 50-70 % erhalten wurden. Die Verbindungen **1b** und **2** konnten des Weiteren strukturell bestätigt werden; die Molekülstrukturen im Einkristall sind in Abbildung 64 gezeigt.



1a: [M] = $Mo(CO)_5$; R = 3,5-$F_2C_6H_3$
1b: [M] = $Mo(CO)_5$; R = 3,5-$(F_3C)_2C_6H_3$
2: [M] = $W(CO)_5$; R = 3,5-$F_2C_6H_3$

Schema 79: Synthese von neuen $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphiranmetallkomplexen.

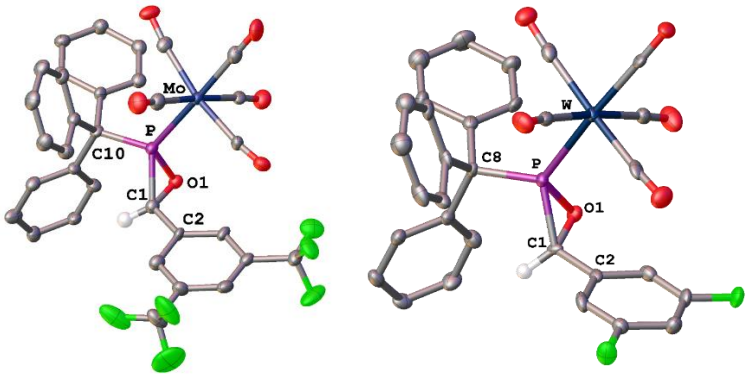
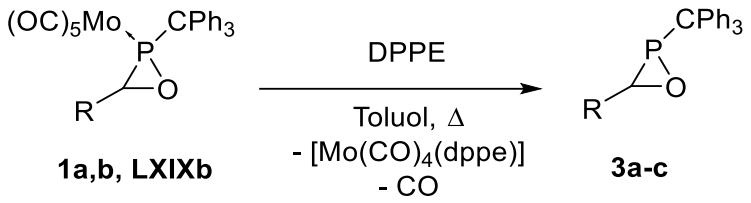


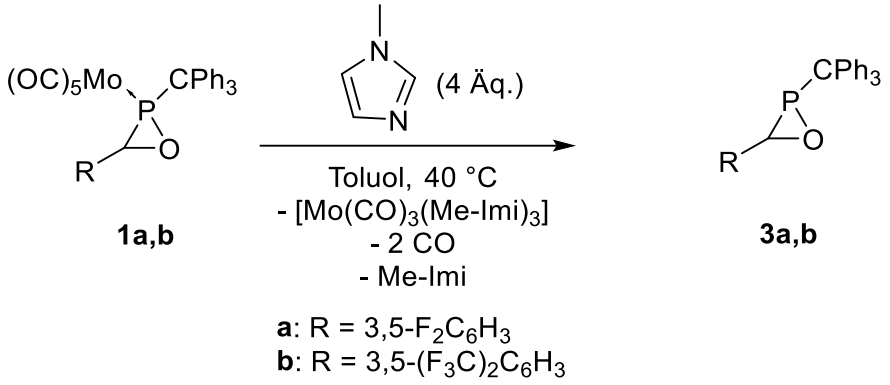
Abbildung 64: Molekülstrukturen von **1b** und **2** im Einkristall.

Die anschließenden Untersuchungen zur Freisetzung der $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphiranliganden **3a-c** aus den jeweiligen $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphiranmolybdänkomplexen **1a**,**b** und **LXIXb** mit DPPE zeigten, dass die Darstellung im Allgemeinen möglich ist und ähnlich abläuft wie die Darstellung von **LXXII**. Allerdings konnte das Oxaphosphiran **3a** aufgrund der sehr ähnlichen Löslichkeiten der Nebenprodukte nicht vollständig abgetrennt werden und wurde als Gemisch NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert.



Schema 80: Darstellung der $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphiranliganden **3a-c** durch Freisetzung mit DPPE.

Eine weitere bekannte Dekomplexierungsmethode[36] ist die Dekomplexierung mit 1-Methylimidazol und I_2, welche auf die $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphiranmetallkomplexe **1a**,**b, LXIXb** und **2** angewendet wurde. Dabei zeigte sich, dass **2** kaum mit I_2 reagierte und auch nach anschließender Zugabe von 1-Methylimidazol keine nennenswerte Umsetzung beobachtet werden konnte. Für die Freisetzung der $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphiranliganden **3a,b** wurde kein I_2 benötigt und konnten mit Hilfe von 1-Methylimidazol selektiv dargestellt und isoliert werden (s. Schema 81).



Schema 81: Synthese der ersten, isolierten $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphiranliganden **3a,b**.

Hierbei konnten auch die ersten Molekülstrukturen von $\sigma^3\lambda^3$-Oxaphosphiranen im Einkristall erhalten werden (s. Abbildung 65). Hier konnten nur geringfügige Unterschiede in den Molekülstrukturen des Oxaphosphirans **3b** und des korrespondierenden Oxaphosphirankomplexes **1b** beobachtet werden. Die Umsetzung von **LXIXb** mit 1-Methylimidazol verlief deutlich unselektiver und wurde daher nicht näher untersucht.

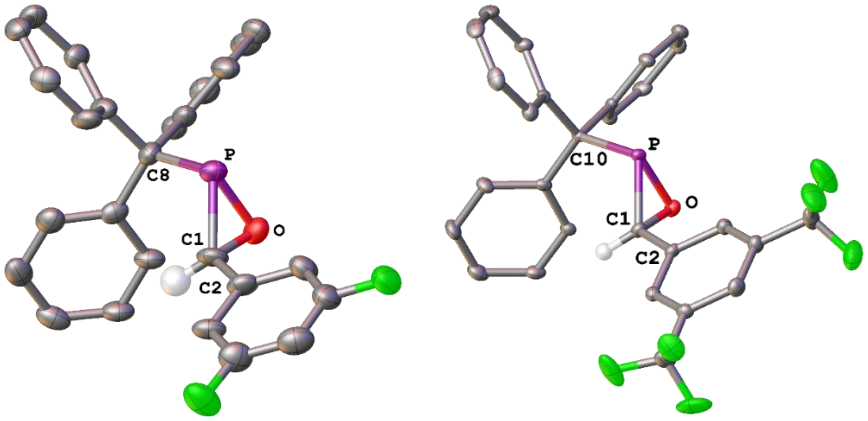
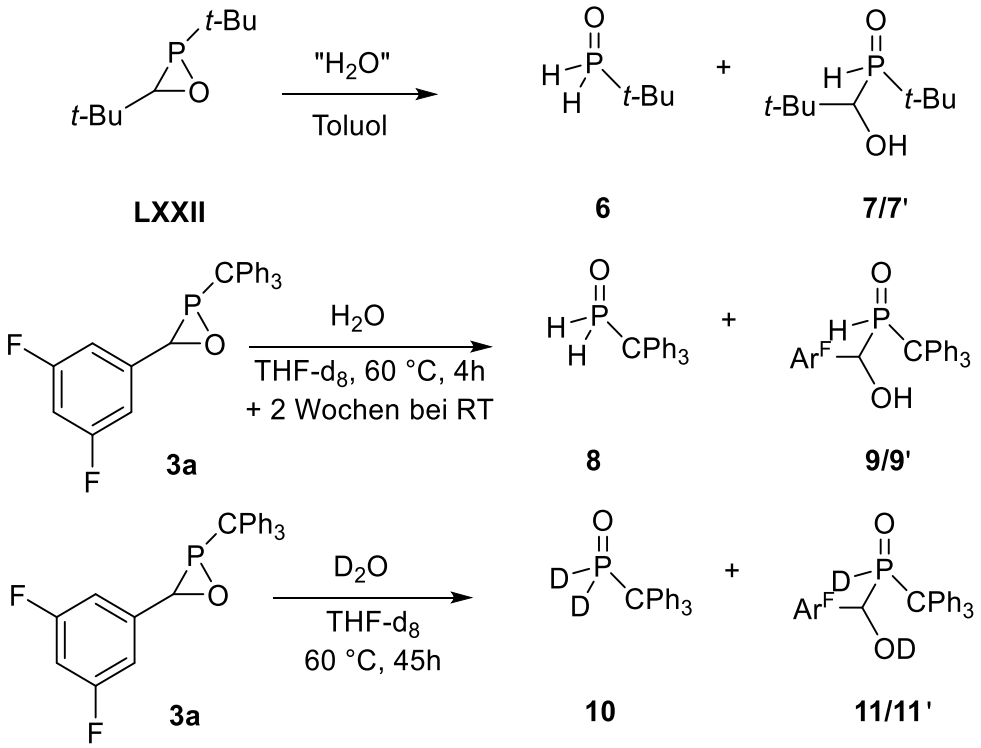


Abbildung 65: Molekülstrukturen der Oxaphosphirane **3a** und **3b** im Einkristall.

Untersuchungen zur Reaktivität der Oxaphosphirane **LXXII** und **3a** zeigten, dass **LXXII** empfindlicher gegenüber Hydrolyse als **3a** war. **LXXII** reagierte bereits bei Raumtemperatur mit Spuren von Wasser zu **6** und den formalen Hydrolyseprodukten **7**,**7'** (s. Schema 82), während **3a** bei Raumtemperatur stabil gegenüber hinzugefügtem Wasser war.



Schema 82: Hydrolyse der Oxaphosphirane **LXXII** und **3a**.

Erst nach Erhitzen der Lösung konnte eine Umsetzung zu **8** und den formalen Hydrolyseprodukten **9**,**9'** beobachtet werden (s. Schema 82). Röntgendiffraktometrische Untersuchungen der Einkristalle von **9**,**9'** offenbarten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen drei Formeleinheiten von **9**,**9'** und cokristallisiertem CH_2Cl_2 (s. Abbildung 66), welche schon des Öfteren für Phosphanoxide beobachtet wurden. Die Umsetzung von **3a** mit D_2O führte ebenfalls zur Bildung eines Phosphanoxides **10** und der

formalen Hydrolyseprodukte **11,11'** und bestätigte, dass die Wasserstoffatome im Produkt aus dem hinzugefügten Wasser resultierten. Neben den schon im Einkristall von **9**,**9'** beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen, konnten im Einkristall von **11,11'** die Ausbildung von Brückendimeren durch Wasserstoffbrückenbindungen der PO- und der C-OD-Gruppe beobachtet werden (s. Abbildung 66). Der Grund dafür, dass diese bei **9**,**9'** nicht beobachtet wurden, ist die Orientierung der OH-Gruppe, welche nicht in Richtung eines zweiten Moleküls ausgerichtet ist.

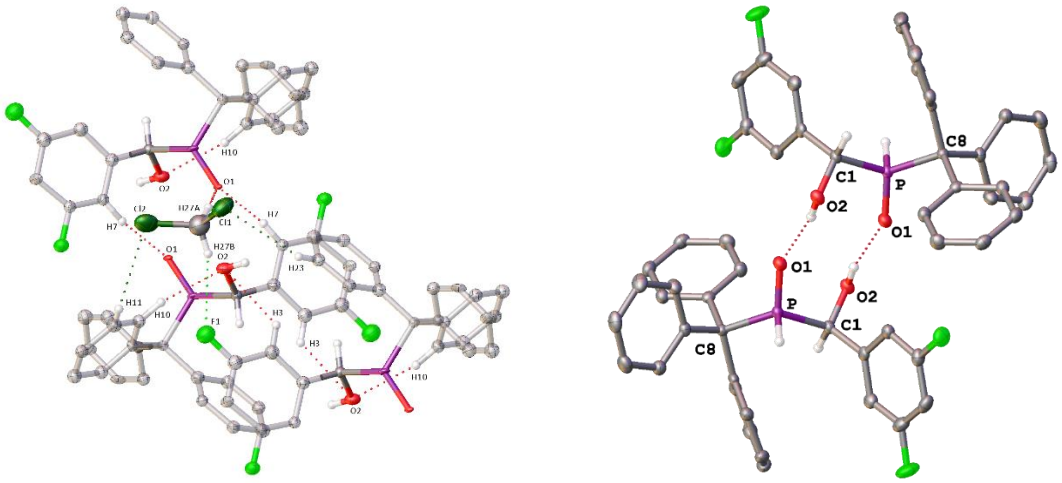
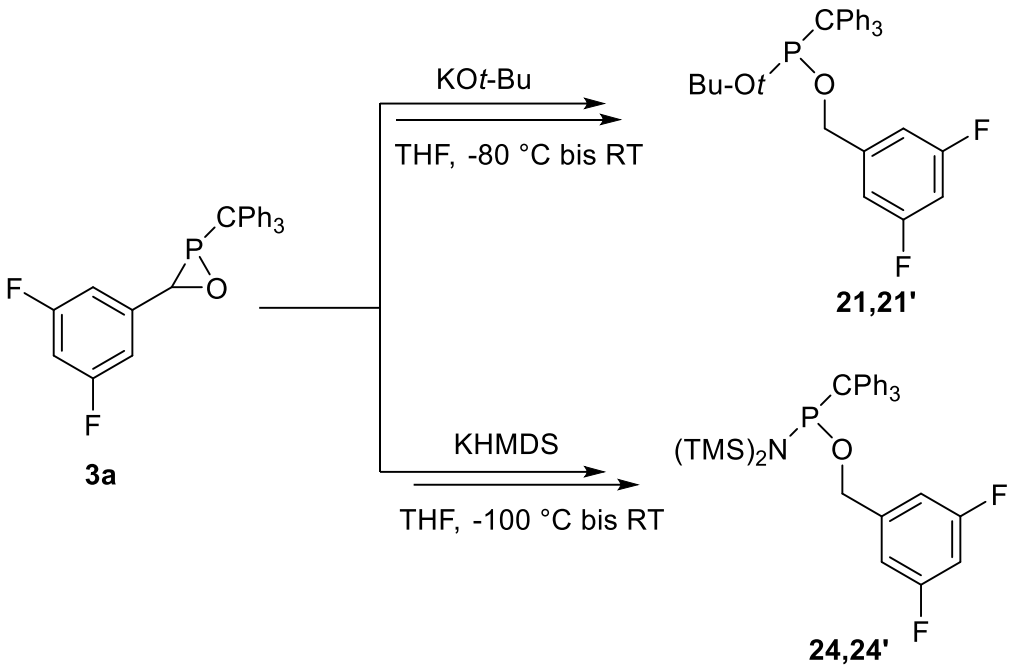


Abbildung 66: Wasserstoffbrückenbindungen von **9**,**9'** mit cokristallisiertem CH_2Cl_2 (links) und Ausbildung eines Brückendimers **11,11'** durch Wasserstoffbrückenbindung der PO- und der C-OD-Gruppe (rechts).

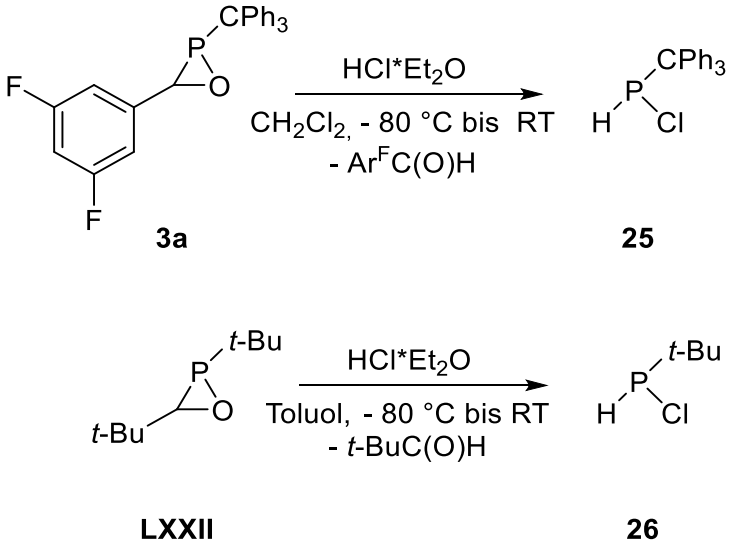
Durch theoretische Untersuchungen von *Garcia Alcaraz* und *Espinosa Ferao* zum Reaktionsmechanismus der Hydrolyse konnte bestätigt werden, dass die jeweiligen Reaktionen exergonisch verlaufen (**9**$^{(1R,2S)}$*2 H_2O: ΔG_{rel} = -24.0 kcal/mol; **8**$^{t\text{-Bu}}$*2H_2O: ΔG_{rel} = -19.8 kcal/mol). Des Weiteren konnte die Frage der Bildung der Diastereomere **9** und **9'** geklärt werden, welche aus den Angriffen des Wassers auf einerseits das Phosphorzentrum (1*S*,2*S*) und andererseits das Kohlenstoffzentrum(1*R*,2*S*) resultierten.

Die Reaktionen von **3a** mit KO*t*-Bu und KHMDS führten zu einem nukleophilen Angriff auf das Phosphorzentrum unter endocyclischem P-C-Bindungsbruch und Bildung von Diatsereomerengemischen des Phosphonigsäuredieesters **21,21'** und des Phosphonigsäureesteramids **24**,**24'** (s. Schema 83). Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Stereoisomerie könnte eine gehinderte Rotation um die C-O-Bindung sein.



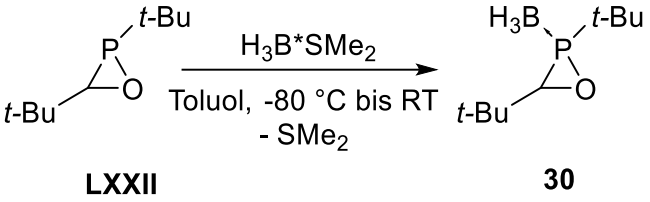
Schema 83: Reaktion von **3a** mit KO*t*-Bu und KHMDS.

Die Reaktionen von **3a** und **LXXII** mit HCl*Et_2O führten hingegen zur Eliminierung des jeweiligen Aldehyden und Bildung der Chloro(organyl)phosphane **25** und **26** (s. Schema 84).



Schema 84: Bildung der Chloro(organyl)phosphane **25** und **26** mit HCl*Et_2O.

Eine Besonderheit stellt die Reaktion von **3a** mit H_3B*SMe_2 dar (s. Schema 85), welches voraussichtlich zur Bildung eines Oxaphosphiran-Boran-Adduktes **30** führte und somit das erste Oxaphosphiran darstellt, welches an eine Hauptgruppenelement-Lewissäure koordiniert.

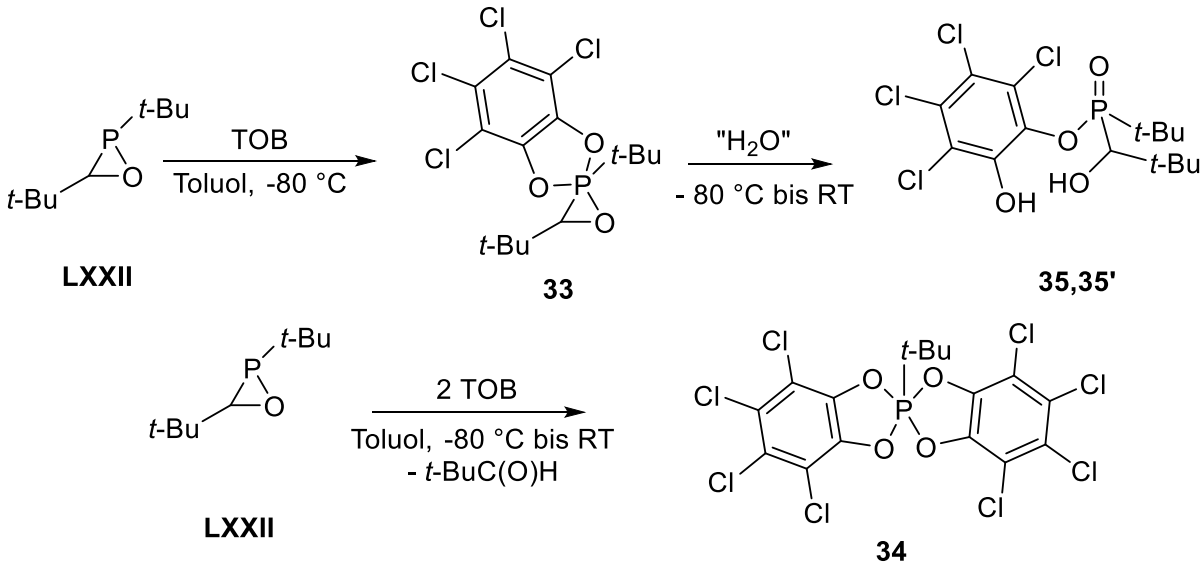


LXXII **30**

Schema 85: Darstellung des Oxaphosphiran-Boran-Adduktes **30**.

Die untersuchten Oxidationen mit *t*-BuOOH und *m*-CPBA führten nicht, wie erhofft, zu Oxaphosphiran-*P*-oxiden, sondern zu Produkten **31,31'** und **32**, welche das Resultat von Reaktionen mit Wasser und Oxidationsmitteln waren.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von -70 °C bis 25 °C der Reaktion von **LXXII** mit TOB führten zu dem Schluss, dass sich bei tiefen Temperaturen das spirocyclische Oxaphosphiran **33** gebildet haben muss, welches im weiteren Verlauf mit Wasser zum Phosphinat **35,35'** reagierte (s. Schema 86). Eine schnellere Auftaugeschwindigkeit der Reaktionslösung bewirkte eine Konkurrenzreaktion des Oxaphosphirans **LXXII** mit TOB unter Bildung der spirocyclischen Verbindung **34** (s. Schema 86).

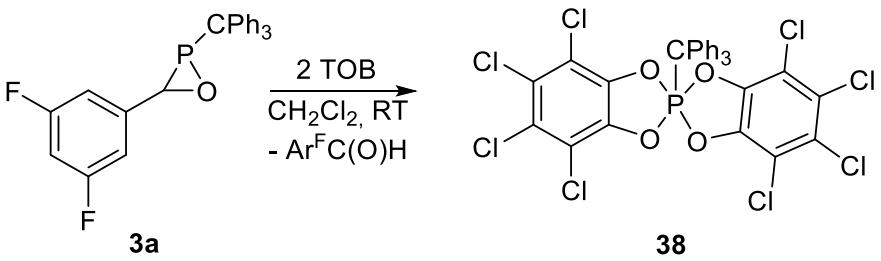


LXXII **33** **35,35'**

LXXII **34**

Schema 86: Untersuchungen zur Reaktion von **LXXII** mit TOB.

Bei der Reaktion von **3a** mit TOB wurde ausschließlich die spirocyclische Verbindung **38** als einziges Produkt erhalten (s. Schema 87). Der Grund hierfür ist die stark exergonische Reaktion mit ΔG_{rel} = -104.0 kcal/mol, welche um ungefähr $\Delta\Delta G_{rel} \approx 60$ kcal/mol bevorzugt gegenüber der Bildung des Spirooxaphsophirans $\mathbf{37}^{t\text{-Bu}}$ abläuft.



3a **38**

Schema 87: Reaktion von **3a** führt zur Bildung der spirocyclischen Verbindung **38**.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten wurden, wenn nicht anders beschrieben, unter Ausschluss von Luft und Wasser und der Verwendung der Schlenk-Technik in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Argon der Firma *Air Liquide* (Reinheit 99.995%) wurde durch drei, mit verschiedenen Aufreinigungsmitteln bepackte, Glassäulen geleitet. Die ersten beiden Säulen enthielten als Trocknungsmittel Sicapent, Calciumchlorid und Orangegel. Die letzte Säule enthielt, durch einen Heizmantel auf 140 °C geheizt, BTS-Katalysator für die Entfernung von Restsauerstoff. Bei Blaufärbung des Sicapents wurden Calciumchlorid und Sicapent ausgetauscht. Das Orangegel wurde bei Verfärbungen regeneriert, indem es zunächst mit Wasser gewaschen und anschließend für mehrere Tage bei 150 °C in einem Trockenofen getrocknet wurde. Der BTS-Katalysator wurde unter der Verwendung von Noxal-Gas (5% H_2, 95% Argon) der Marke *Air Liquide* regeneriert.

Weitere Arbeiten wurden in einer Glovebox der Firma *MBRAUN* mit Wasser- und Sauerstoffkonzentrationen von <0.1 ppm durchgeführt. Hier wurde ebenfalls BTS-Katalysator zur Entfernung von Reststauerstoff und des Weiteren Molekularsieb als Trocknungsmittel verwendet.

Nicht-deuterierte Lösungsmittel wurden vor der Verwendung über einem geeigneten Trocknungsmittel gelagert und anschließend destilliert. Die Lösungsmittel THF, *n*-Pentan, Toluol, Diethylether und Petrolether wurden über Natriumdraht und Dichlormethan wurde über CaH_2 gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden gegebenenfalls destilliert und über Molsieb (3Å) getrocknet. In einigen Fällen wurden über das SPS („solvent purification system“) der Glovebox die Lösungsmittel Toluol und Diethylether entnommen.

Die säulenchromatographischen Aufreinigungen erfolgten unter Argonatmosspähre über eine mit Schlenkhähnen versehene Chromatographiesäule. Um die Chromatographiesäule befand sich ein Kühlmantel, welcher mit Hilfe eines Kryostaten und durchlaufendem Ethanol auf -20 °C gekühlt werden konnten. Als stationäre Phase wurde Silicalgel (Meshgröße 60-200, *Merck*) oder Aluminiumoxid (Meshgröße 90, aktiv, neutral) verwendet und vor der Nutzung gemeinsam mit der Chromatographiesäule ausgeheizt.
Reaktionen und weitere Aufreinigungen bei tiefen Temperaturen wurden mit Hilfe eines Ethanolbades in Halbschalen-Dewar-Gefäßen durchgeführt und mit flüssigem Stickstoff auf die erforderlichen Temperaturen gekühlt.
Bestrahlungen wurden in einem, mit Hilfe eines Kryostaten auf -10 °C gekühlten, Glasreaktor durchgeführt. Als Bestrahlungseinheit wurde ein auf -10 °C gekühlter 150 W UV-Tauchstrahler TQ 150

verwendet. Zum Schutz des Experimentators wurde der Reaktor mit Alufolie und alten Laborkitteln abgedeckt.

Als Glasgeräte wurden, von der Glasbläserei der Universität hergestellte, Borosilikatgefäße genutzt. Diese wurden in einem Isopropanol/KOH-Bad gereinigt und anschließend in ein mit Salzsäure und Spülmittel versetztem Wasserbad für mindestens zwei Stunden gelegt. Die Glasgeräte wurden mit Leitungswasser, entionisiertem Wasser und Aceton gewaschen und über Nacht in einem Trockenofen bei 120 °C getrocknet. Vor der Nutzung der Glasgeräte wurden diese mit einem Industriefön bei 550 °C unter vermindertem Druck ausgeheizt.

6.2 Messmethoden und Geräte

6.2.1 NMR-Spektroskopie

Die Proben für die NMR-Spektroskopie wurden unter Argon mit Hilfe einer Spritze in ein Borosilicatglas NMR-Rohr oder J-Young-NMR-Rohr überführt und von der NMR-spektroskopischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Bonn vermessen. Die NMR-Spektren wurden auf folgenden NMR-Spektrometern vermessen:

Bruker Avance I 300 MHz: ^{1}H = 300.13 MHz, $^{13}C\{^{1}H\}$ = 75.5 MHz, ^{11}B = 96.3 MHz, ^{19}F = 282.4 MHz, ^{31}P = 121.5 MHz.

Bruker Avance I 400 MHz: ^{1}H = 400.1 MHz, $^{13}C\{^{1}H\}$ = 100.6 MHz, ^{31}P = 161.9 MHz.

Bruker Avance III HD 500 MHz Prodigy: ^{1}H = 500.04 MHz, $^{13}C\{^{1}H\}$ = 125.75 MHz, ^{19}F = 470.44 MHz, ^{31}P = 202.44 MHz.

Als Referenzsubstanzen wurden Tetramethylsilan (^{1}H, $^{13}C\{^{1}H\}$), $CFCl_3$ (^{19}F) und 85%ige H_3PO_4 (^{31}P) verwendet. Die ^{1}H- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren wurden auf die jeweiligen Resonanzsignale des verwendeten deuterierten Lösungsmittels referenziert. Die NMR-Spektren wurden mit dem Programm MestreReNova (Version 14.2.0) ausgewertet und die relativen Verschiebungen in ppm und die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die Signalmultiplizitäten werden durch s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, t* = Triplett mit 1:1:1-Intensitätsverteilung, Pseudot = Zwei Dubletts, welche aufgrund gleicher Kopplungskonstante zu einem Triplett überlagern, q = Quartett, quint = Quintett, quint* = Quintett mit 1:2:3:2:1-Intensitätsverteilung, hept = Heptett, dez = Deztett, m = Multiplett und br = breites Signal angegeben.

Für NMR-Messungen bei tiefen Temperaturen wurden mindestens 0.5 mL der gekühlten Probenlösung mit einer Transferkanülle in ein, mit Hilfe eines kalten Ethanolbades in einem Dewargefäß, gekühltes J-Young-NMR transferiert und so gekühlt in das vorgekühlte NMR-Spektrometer (Bruker Avance I 300 MHz) gebracht.

6.2.2 MS-Spektrometrie

Die EI-Massenspektren wurden mit einem Sektorfeldgerät MAT 95 XL oder MAT 90 der Firma Thermo Finnigan aufgenommen. LIFDI-Massenspektren wurden mit dem Sektorfeldgerät MAT 90 aufgenommen. Mit dem Flugzeitspektrometer micrOTOF-Q der Firma Bruker Daltonik wurden ESI-Spektren (+/-) und dem Orbitrap XL Massenspektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific APCI-Spektren aufgenommen. Die Aufnahme aller Massenspektren erfolgte durch die massenspektroskopische Abteilung der chemischen Institute der Universität Bonn.

Exakte Massen wurden am MAT 95 XL Sektorfeldgerät und durch Peak-Matching mit Perfluorkerosin bestimmt. Für die LIFDI-Messungen wurden die Proben zunächst in Toluol gelöst und dann hochverdünnt in einem Gläschen mit Schraubdeckel mit integriertem Septum abgegeben.

Bei der Auswertung der Massenspektren wurden nur Signale angegeben, deren Molekül- und Fragmentionen der jeweiligen untersuchten Verbindung zugeordnet werden konnten. Die Angabe der Signale erfolgt in der Einheit u und wird durch die Ladung dividiert (m/z). Dabei wird bei Verbindungen mit Elementen mit mehreren Isotopen das Signal mit der höchsten relativen Häufigkeit angegeben.

6.2.3 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem Thermo Nicolet 380 Spektroskop mit einer SMART iTR Einheit (Diamant) von *Thermo Scientific* aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte über das Programm EZ Omnic und die Signale der Absorbtionsbanden in cm^{-1} angegeben. Die jeweilige Intensität der Banden wurde mit s = stark, m = mittel und w = schwach gegeben.

6.2.4 Schmelzpunktbestimmung

Für die Schmelzpunktbestimmung wurden die Proben in einseitig abgeschmolzenes Glasröhrchen aufgenommen und an einem Büchi 535 Schmelzpunktmessgerät vermessen. Die angegebenen Werte wurden nicht korrigiert.

6.2.5 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden von der analytischen Abteilung der Universität Bonn Gaschromatographen des Typs *Vario EL* der Firma *Elementa* durchgeführt. Bei empfindlichen Proben wurden diese von Mitarbeitern des Arbeitskreis Streubels in der Glovebox eingewogen.

6.2.6 Einkristallstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturen der Einkristalle wurden an einem STOE IPDS-2T-Spektrometer bei 123K aufgenommen. Als Röntgenstrahlungsquelle wurde eine Stehanode mit Mo-Kα - Strahlung (λ = 0,71073 Å) verwendet. Die Strukturlösungen und -verfeinerungen wurden mit den Programmen ShelxS-97, ShelxL-97, ShelxS-2014, ShelxL-2014 und ShelxT-2014 bzw. mit Olex2.0[143] von OlexSys durchgeführt. Die in der Arbeit gezeigten Molekülstrukturen wurden mit dem Programm Olex 2.0 (Version 1.3.0)[143] erstellt und bearbeitet.

6.3 Details zu den theoretischen Berechnungen

Die theoretischen Berechnungen wurden von Garcia Alcaraz und Espinosa Ferao mit dem Programmpaket „ORCA“[144] (Version 4.2.1) durchgeführt. Alle geometrischen Optimierungen wurden in der Gasphase unter Anwendung von *Grimme*'s dispersionskorrigierter gemischter PBEh-3c[105] Methode durchgeführt. Für mechanistische Untersuchungen wurden Lösungsmitteleffekte von THF und Toluol mit dem in ORCA integrierten CPCM[145] Solvatisierungsmodell berücksichtigt. Harmonische Frequenzberechnungen bestätigten die Natur der Grund- und Übergangszustände, für welche nur positive Frequenzen oder eine einzige imaginäre Frequenz gefunden wurden. Die Übergangszustände wurden intrinsisch über Folgen des Reaktionspfades in beide Richtungen des negativen Eigenvektors bestätigt. Ausgehend von den erhaltenen geometrischen Strukturen, wurden die Daten über Einzelpunkt-Berechnungen unter Verwendung der höherqualitativen Basissätze def2-QZVP[146] oder def2-QZVPP[146] erhalten. Die angegebenen Energien beinhalten Nullpunktkorrekturen auf dem Optimierungsniveau. Die finalen Energien wurden unter Verwendung des PW6B95[147]-Funktionals und der RI-JK[148] Näherung für Coulomb- und Austauschintegrale erhalten. Des Weiteren wurden *Grimme*'s semiempirische Dispersionskorrekturen D3[149] oder D4[150] verwendet.

6.4 Entsorgung der Chemikalien

Die Chemikalien wurden ordnungsgemäß nach der Gefahrstoffverordnung entsorgt. Lösungsmittel, Säulenmaterial und andere verunreinigte Verbrauchsmaterialien wurden entsprechend in speziellen Gebinden gesammelt. Die chemischen Abfälle wurden der Abteilung 4.2 Arbeits- und Umweltschutz der Universität Bonn zur Entsorgung übergeben.

6.5 Verwendete Chemikalien

Verwendete Chemikalien	**Hersteller**	**Verwendete Chemikalien**	**Hersteller**
[12]Krone-4	Acros	Molybdänhexacarbonyl	ABCR
1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan	TCI	Natriumhydroxid	VWR
1-Methyl-1*H*-imidazol	Eurisotop	*n*-Pentan	VWR
2-Chlor-2-methylpropan	Merck	Pentafluorobenzaldehyd	Aldrich
3,4,5,6-Tetrachlor-1,2-benzochinon	Acros	Petrolether 40/65	Biesterfeld
3,5 Difluorobenzaldehyd	Carbolution	Phosphortrichlorid	Acros
3,5-Bis(trifluoromethyl)benzaldehyd	Fluorochem	Pivalaldehyd	ABCR
Acetonitril	VWR	Silicagel *Merck* 60 (0.063-0.2 mm, pH = 6.5-7.5)	Aldrich
Aluminiumoxid	Merck	*tert*-Butylhydroperoxid (5 – 6 M in Decan)	Aldrich
Benzol-d_6	Deutero	*tert*-Butyllithium (1.7 M Lsg in n-Pentan)	Aldrich
Borandimethylsulfid-Komplex (10 M in Dimethylsulfid)	Aldrich	Tetrahydrofuran	Fisher Scientific
Chloroform-d_1	Eurisotop	Tetrahydrofuran-d_8	Eurisotop
Chlorwasserstoff-Lsg (2M in Et_2O)	Acros	Trifluormethansulfonsäure	Aldrich
Dichlormethan	VWR	Toluol	Fisher Scientific
Dichlormethan-d_2	Aldrich	Trimethylamin-N-oxid*$2H_2O$	Glentham
Diethylether	VWR	Triphenylmethanol	TCI
Eisessig	VWR	Wasser-d_2	Eurisotop
Iod	VWR		
Kalium-*tert*-butanolat	Alfa		
Magnesiumspäne	Roth		
meta-Chlorperbenzoesäure	Aldrich		
Methyltrifluoromethansulfonat	Aldrich		

6.6 Analytische Daten und Synthesen der beschriebenen Verbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben synthetisiert:

Triphenylmethylphosphonigsäure **CLXXVIII**[151]

Dichloro(triphenylmethyl)phosphan **CLXXIX**[151]

Dichloro(1,1-dimethylethyl)phosphan **CLXXX**[152]

[Pentacarbonyl{Dichloro(triphenylmethyl)phosphan−κP}molybdän(0)] **CLXXXI**[123]

[Pentacarbonyl{Dichloro(1,1-dimethylethyl)phosphan-κP}molybdän(0)] **CLXXXII**[153]

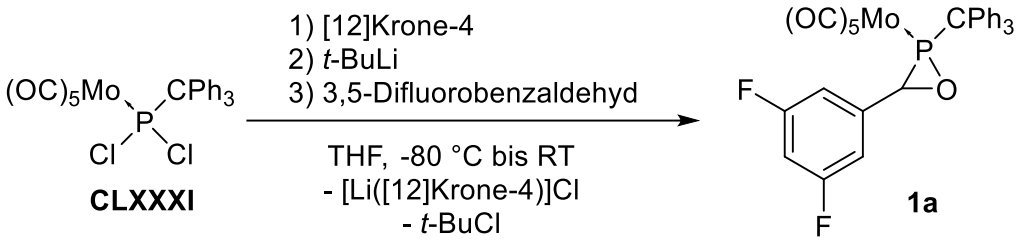
[Pentacarbonyl{2-Triphenylmethyl-3-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)oxaphosphiran-κP}molybdän(0)] **LXIXb**[64]

[Pentacarbonyl{2,3-Bis(1,1-dimethylethyl)oxaphosphiran-κP}molybdän(0)] **LXXI**[78]

2,3-Bis(1,1-dimethylethyl)oxaphosphiran **LXXII**[65]

[Pentacarbonyl{Dichloro(triphenylmethyl)phosphan−κP}wolfram(0)] **CLXXXIII** und Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDS) wurden freundlicherweise vom Arbeitskreis zur Verfügung gestellt.

6.6.1 Synthese von [Pentacarbonyl{2-triphenylmethyl-3-(3,5-difluorophenyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylmolybdän(0)] 1a



316.5 mg (0.54 mmol, 1.00 Äq) **CLXXXI** wurden in 32 ml Tetrahydrofuran gelöst. Zu der Lösung wurden 85 µl (0.54 mmol, 1.00 Äq) [12]Krone-4 gegeben und die Lösung auf -80 °C gekühlt. Anschließend wurden tropfenweise 0.41 ml (0.70 mmol, 1.30 Äq) *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Pentan) zugegeben, wobei sich die Lösung intensiv rot verfärbte. Die Lösung wurde 30 min bei -80 °C gerührt und 0.42 ml (2.14 mmol, 4.00 Äq) 3,5-Difluorobenzaldehyd wurden zugegeben, wobei sich die Lösung gelb verfärbte. Die Lösung wurde auftauen gelassen und das Kältebad bei -20 °C entfernt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt (8 x 10^{-3} mbar) entfernt und so ein gelb-brauner Rückstand erhalten. Der Rückstand wurde über Al_2O_3 (h = 3 cm, Ø = 2.5 cm) mit Hilfe von 36 ml Diethylether filtriert und ein gelbes Filtrat erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (8 x 10^{-3} mbar) entfernt und der leicht grünliche Feststoff fünfmal mit insgesamt 8 ml *n*-Pentan bei -30 °C gewaschen. Der Feststoff wurde unter vermindertem Druck (8 x 10^{-3} mbar) getrocknet und das Produkt als farbloser, pulvriger Feststoff erhalten.

Reaktionschiffre: JH-13 (24m3b033.20/ ^{19}F: 25c5a025.20)

Ausbeute: 168.7 mg (0.26 mmol, 48%).

Summenformel: $C_{31}H_{19}F_2MoO_6P$

Schmelzpunkt: 142 °C

Elementaranalyse: gef: C 57.04 H 3.12 ber.: C 57.07 H 2.94

MS (LIFDI): m/z (%) = 654.0 (100) $[M]^{+\bullet}$, 243.1 (35) $[CPh_3]^{+\bullet}$, 92.1 (10) $[CPh]^{+\bullet}$.

IR (ATR Diamant): / cm^{-1} = 2076 (m, ν(CO)), 1960 (s, ν(CO)), 1950 (s, ν(CO)), 1931 (s, ν(CO)), 1618 (w, ν(C=C)), 1596 (w, ν(C=C)), 1580 (w, ν(C=C)), 1132 (s, ν(C-F)), 891 (m, $\delta(C^{ArF}\text{-}H)_{oop}$), 844 (w, $\delta(C^{ArF}\text{-}H)_{oop}$), 745 (m, $\delta(C^{Ar}\text{-}H)_{oop}$), 701 (s, $\delta(C^{Ar}\text{-}H)_{oop}$), 683 (m, $\delta(C^{Ar}\text{-}H)_{oop}$).

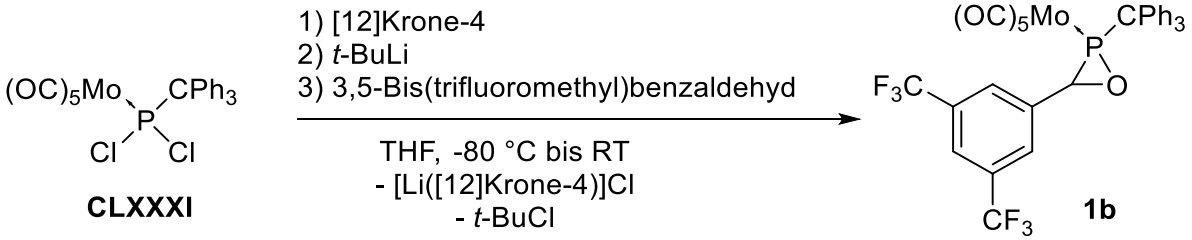
^{1}H-NMR (300.13 MHz, 298.5 K, C_6D_6): δ /ppm = 3.90 (d, 1H, $^2J_{P,H}$ = 1.90 Hz, PC(H)O), 6.38 (tq, 1H, $^3J_{F,H}$ = 8.9 Hz, $^4J_{H,H}$ = 2.1 Hz, *p*-Aryl^F), 6.68 (ddd, 2H, $^3J_{F,H}$ = 7.4 Hz, $^4J_{H,H}$ = 2.1 Hz, $^5J_{F,H}$ = 1.1 Hz, *o*-Aryl^F), 6.95 – 7.02 (m, 3H, *p*-CPh_3), 7.04 – 7.12 (m, 6H, *o*-CPh_3), 7.51 – 7.55 (m, 6H, *m*-CPh_3).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.48 MHz, 298.0 K, C_6D_6): δ /ppm = 58.3 (dt, $^1J_{P,C}$ = 18.9 Hz, $^4J_{C,F}$ = 2.8 Hz , PCO), 67.7 (d, $^1J_{P,C}$ = 14.5 Hz, Ph_3C-P), 104.1 (td, $^2J_{F,C}$ = 25.4 Hz, $^5J_{P,C}$ = 2.0 Hz, *p*-Aryl^F), 110.0 (m, *o*-Aryl^F), 128.2 (d, $^5J_{P,C}$ = 1.7 Hz, *p*-CPh_3), 129.1 (s, *o*-CPh_3), 130.1 (d, $^4J_{P,C}$ = 7.0 Hz, *m*-CPh_3), 139.0 (td, $^3J_{F,C}$ = 9.6 Hz, $^2J_{P,C}$ = 2.0 Hz, *ipso*-Aryl^F), 140.1 (d, $^2J_{P,C}$ = 2.9 Hz, *ipso*-CPh_3), 163.6 (ddd, $^1J_{F,C}$ = 250.7 Hz, $^3J_{F,C}$ = 12.6 Hz, $^4J_{P,C}$ = 1.9 Hz, *m*-Aryl^F), 165.3 (dd, $^1J_{F,C}$ = 12.7 Hz, $^4J_{P,C}$ = 1.8 Hz, *m*-Aryl^F), 203.4 (d, $^2J_{P,C}$ = 10.1 Hz, *cis*-CO), 207.2 (d, $^2J_{P,C}$ = 41.6 Hz, *trans*-CO).

^{19}F-NMR (282.4 MHz, 298.0 K, C_6D_6): δ /ppm = -108.4 (dd, $^3J_{F,H}$ = 7.7 Hz, $^3J_{F,H}$ = 7.7 Hz, *m*-Aryl^F).

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.51 MHz, 298.0 K, C_6D_6): δ /ppm = 34.7.

Synthese von [Pentacarbonyl{2-triphenylmethyl-3-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-oxaphosphiran-κP}molybdän(0)] 1b



294.8 mg (0.51 mmol, 1.00 Äq) **CLXXXI** wurden in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst. Zu der Lösung wurden 81 µl (0.51 mmol, 1.00 Äq) [12]Krone-4 gegeben und die Lösung auf -80 °C gekühlt. Anschließend wurden tropfenweise 0.39 ml (0.66 mmol, 1.30 Äq) *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Pentan) zugegeben, wobei sich die Lösung intensiv rot verfärbte. Die Lösung wurde 30 min bei -80 °C gerührt und 0.33 ml (2.03 mmol, 4.00 Äq) 3,5-Bis(trifluoromethyl)benzaldehyd wurden zugegeben, wobei sich die Lösung gelb verfärbte. Die Lösung wurde auftauen gelassen und das Kältebad bei -20 °C entfernt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (8 x 10^{-3} mbar) entfernt und ein gelb-brauner Rückstand erhalten.

Der Rückstand wurde über Al_2O_3 (h = 3 cm, Ø = 2.5 cm) mit Hilfe von 36 ml Diethylether filtriert und ein gelbes Filtrat erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (8 x 10^{-3} mbar) entfernt und der leicht grünliche Feststoff viermal mit insgesamt 6 ml *n*-Pentan bei -30 °C gewaschen. Der Feststoff wurde unter vermindertem Druck (8 x 10^{-3} mbar) getrocknet und das Produkt als farbloser, pulvriger Feststoff erhalten.

Reaktionschiffre: JH-12 (24m3b018.20/^{19}F: 25c5a025.20)

Ausbeute: 220 mg (0.28 mmol, 58%).

Summenformel: $C_{33}H_{19}F_6MoO_6P$

Schmelzpunkt: 140 °C

Elementaranalyse: Ber.: C 52.68 H 2.55 gef: C 53.22 H 2.70

MS (LIFDI): m/z (%) = 754.1 (100) $[M]^{+\cdot}$, 243.1 (35) $[CPh_3]^{+\cdot}$, 92.0 (17) $[CPh]^{+\cdot}$.

IR (ATR Diamant): / cm^{-1} = 2080 (m, ν(CO)), 1958 (s, ν(CO)), 1944 (s, ν(CO)), 1133 (s, ν(C-F)), 891 (m, $\delta(C^{ArCF3}\text{-}H)_{oop}$), 844 (w, $\delta(C^{ArCF3}\text{-}H)_{oop}$), 747 (m, $\delta(C^{Ar}\text{-}H)_{oop}$), 702 (s, $\delta(C^{Ar}\text{-}H)_{oop}$), 683 (m, $\delta(C^{Ar}\text{-}H)_{oop}$).

Einkristallstrukturanalyse: GSTR716

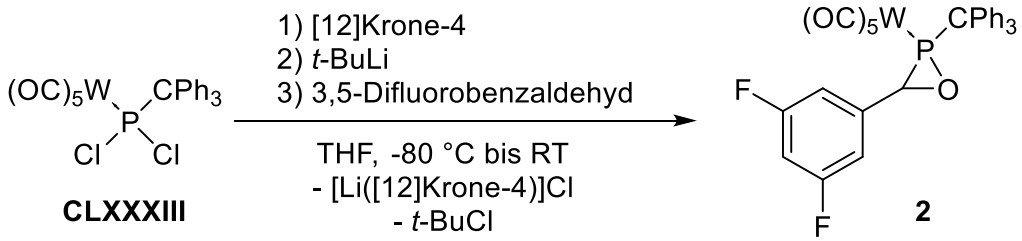
^{1}H-NMR (300.13 MHz, 298.5 K, C_6D_6): δ /ppm = 3.95 (s, 1H, PC(H)O), 6.92 - 7.05 (m, 3H, *p*-CPh_3), 7.05 – 7.15 (m, 6H, *m*-CPh_3), 7.49 – 7.58 (m, 6H, *o*-CPh_3), 7.61 (s, 2H, *o*-Aryl^{CF3}), 7.69 (s, 1 H, *p*-Aryl^{CF3}).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.48 MHz, 298.0 K, C_6D_6): δ /ppm = 58.1 (d, $^1J_{P,C}$ = 19.5 Hz, PCO), 68.0 (d, $^1J_{P,C}$ = 14.3 Hz, $Ph_3\underline{C}$-P), 122.2 – 122.4 (m, *p*-Aryl^{CF3}), 123.6 (q, $^1J_{F,C}$ = 273.0 Hz, CF_3), 127.3 (s, *o*-Aryl ^{CF3}), 128.4 (s, *p*-CPh_3), 129.2 (s, *m*-CPh_3), 131.0 (d, $^3J_{P,C}$ = 7.0 Hz, *o*-CPh_3) , 132.3 (qd, $^2J_{F,C}$ = 33.5 Hz, $^4J_{P,C}$ = 1.2 Hz, *m*-Aryl^{CF3}), 138.2 (d, $^2J_{P,C}$ = 2.0 Hz, *ipso*-Aryl^{CF3}), 140.0 (d, $^2J_{P,C}$ = 2.8 Hz, *ipso*-CPh_3), 203.2 (d, $^2J_{P,C}$ = 10.0 Hz, *cis*-CO), 206.7 (d, $^2J_{P,C}$ = 41.5 Hz, *trans*-CO).

^{19}F{^{1}H}-NMR (282.4 MHz, 298.0 K, C_6D_6): δ /ppm = -63.0.

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.51 MHz, 298.0 K, C_6D_6): δ /ppm = 35.0.

6.6.2 Synthese von [Pentacarbonyl{2-triphenylmethyl-3-(3,5-difluorophenyl)oxaphosphiran-κP}wolfram(0)] 2



345.0 mg (0.52 mmol, 1.00 Äq) **CLXXXIII** wurden in 23 ml Tetrahydrofuran gelöst. Zu der Lösung wurden 74 µl (0.47 mmol, 0.90 Äq) [12]Krone-4 gegeben und die Lösung auf -80 °C gekühlt.

Anschließend wurden tropfenweise 0.36 ml (0.61 mmol, 1.18 Äq) *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Pentan) zugegeben, wobei sich die Lösung intensiv rot verfärbte. Die Lösung wurde 30 min -80 °C gerührt und 0.17 ml (1.86 mmol, 3.62 Äq) 3,5-Difluorobenzaldehyd zugegeben, wobei sich die Lösung gelb verfärbte. Die Lösung wurde auftauen gelassen und das Kältebad bei -20 °C entfernt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (8 x 10^{-3} mbar) entfernt und ein gelber Rückstand erhalten. Der Rückstand wurde über Al_2O_3 (h = 3 cm, Ø = 2.5 cm) mit Hilfe von 40 ml Diethylether filtriert und ein gelbes Filtrat erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (8 x 10^{-3} mbar) entfernt und der leicht gelbe Feststoff fünfmal mit insgesamt 2 ml *n*-Pentan bei -30 °C gewaschen. Der Feststoff wurde unter vermindertem Druck (8 x 10^{-3} mbar) getrocknet und das Produkt als farbloser, pulvriger Feststoff erhalten.

Reaktionschiffre: NV-445 (14p5a034.21)

Ausbeute: 248.1 mg (0.34 mmol, 65%).

Summenformel: $C_{31}H_{19}F_2WO_6P$

Schmelzpunkt: 130 °C

Elementaranalyse: Ber.: C 50.30 H 2.59 gef: C 50.54 H 2.96

MS (LIFDI): m/z (%) = 740.1 (100) $[M]^{+\cdot}$, 597.9 (2) $[M\text{-}5\ CO]^{+\cdot}$, 243.1 (100) $[CPh_3]^{+\cdot}$.

IR (ATR diamond): / cm^{-1} = 2075 (m, ν(CO)), 1953 (s, ν(CO)), 1942 (s, ν(CO)), 1928 (s, ν(CO)), 1625 (w, ν(C=C)), 1595 (w, ν(C=C)), 1120 (m, ν(C-F)), 851 (m, $\delta(C^{ArF}\text{-}H)_{oop}$), 741 (m, $\delta(C^{Ar}\text{-}H)_{oop}$), 700 (m, $\delta(C^{Ar}\text{-}H)_{oop}$).

Einkristallstrukturanalyse: GSTR718, NV-445 // GXray6597.

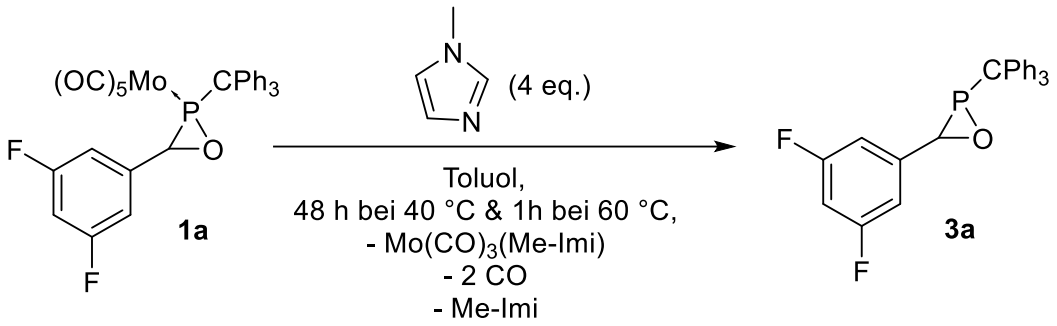
^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, $CDCl_3$): δ /ppm = 3.93 (br s, 1H, PC(H)O), 6.73 (tq, 1H, $^3J_{F,H}$ = 8.9 Hz, $^4J_{H,H}$ = 2.0 Hz, *p*-Aryl^F), 6.84 – 6.90 (m, 2H, *o*-Aryl^F), 7.31 – 7.36 (m, 3H, *p*-CPh_3), 7.38 – 7.44 (m, 6H, *o*-CPh_3), 7.51 – 7.56 (m, 6H, *m*-CPh_3).

^{13}C{^{1}H}-NMR (125.75 MHz, 298.0 K, $CDCl_3$): δ /ppm = 59.0 (d, $^1J_{P,C}$ = 23.3 Hz, PCO), 67.6 (d, $^1J_{P,C}$ = 7.4 Hz, Ph_3C-P), 104.0 (t, $^2J_{F,C}$ = 25.5 Hz, *p*-Aryl^F), 109.7 (m, *o*-Aryl^F), 128.0 (d, $^5J_{P,C}$ = 1.6 Hz, *p*-CPh_3), 128.9 (s, *o*-CPh_3), 130.7 (d, $^4J_{P,C}$ = 6.9 Hz, *m*-CPh_3), 138.5 (t, $^3J_{F,C}$ = 9.4 Hz, *ipso*-Aryl^F), 139.5 (d, $^2J_{P,C}$ = 2.1 Hz, *ipso*-CPh_3), 163.5 (dd, $^1J_{F,C}$ = 250.2 Hz, $^3J_{F,C}$ = 12.7 Hz, *m*-Aryl^F, $^4J_{P,C}$ = 1.9 Hz), 193.8 (d, $^1J_{W,C}$ = 8.5 Hz, $^2J_{P,C}$ = 8.0 Hz, *cis*-CO), 193.4 (d, $^2J_{P,C}$ = 41.6 Hz, *trans*-CO).

^{19}F{^{1}H}-NMR (282.4 MHz, 298.0 K, $CDCl_3$): δ /ppm = -108.3.

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.44 MHz, 298.0 K, $CDCl_3$): δ /ppm = 16.9 (s_{sat}, $^1J_{P,W}$ = 315.7 Hz).

6.6.3 Synthese von 2-Triphenylmethyl-3-(3,5-difluorophenyl)oxaphosphiran 3a



Zu einer Lösung von 749.4 mg **1a** (1.149 mmol, 1.00 Äq) in 55 mL Toluol wurden 0.37 mL 1-Methylimidazol (4.595 mmol, 4.00 Äq) hinzugegeben. Die Lösung wurde für 48 Stunden auf 40 °C und 1 Stunde auf 60 °C erhitzt, wobei sich die Lösung von hellgelb nach gelb verfärbte und die Bildung eines gelben Feststoffs beobachtet werden konnte. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (1 x 10^{-2} mbar) entfernt und ein braun-gelber Rückstand erhalten. Der Rückstand wurde in 10 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und säulenchromatographisch aufgereinigt (h = 10 cm, Ø = 3 cm, Al_2O_3, Eluent: PE:Et_2O (50:50), -20 °C). Dabei wurden 150 mL einer gelben Fraktion erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und ein gelbes Pulver erhalten. Das Pulver wurde bei -50 °C achtmal mit 1 mL *n*-Pentan gewaschen und das Produkt nach Trocknen unter vermindertem Druck (1 x 10^{-2} mbar) als schwachgelber Feststoff erhalten.

Reaktionschiffre: NV-466 (12p5a013.21)

Ausbeute: 318.0 mg (0.76 mmol, 66 %).

Summenformel: $C_{26}H_{19}F_2OP$

Schmelzpunkt: 118 °C.

Elementaranalyse: Ber.: C 75.00 H 4.60 gef: C 73.48 H 4.74 N 0.15 (es wurden noch Stickstoffhaltige Reste mitgemessen)

MS (LIFDI): m/z (%) = 243.2 $[CPh_3]^{+\bullet}$ (100), 173.1 $[M\text{-}CPh_3]^{+\bullet}$ (16).

IR (ATR Diamant): / cm^{-1} = 1624 (m, ν(C=C), 1593 (m, ν(C=C), 1116 (m, ν(C-F)), 861 (m, $\delta(C^{ArF}\text{-}H)_{oop}$)), 836 (m, $\delta(C^{ArF}\text{-}H)_{oop}$)), 729 (m, $\delta(C^{Ar}\text{-}H)_{oop}$)), 704 (m, $\delta(C^{Ar}\text{-}H)_{oop}$)).

Einkristallstrukturanalyse: GSTR719, NV-477-Oxa // GXray6583_tw.

^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, $CDCl_3$): δ /ppm = 3.20 (s, 1H, PC(H)O), 6.67 (tt, $^3J_{F,H}$ = 8.8 Hz, $^4J_{H,H}$ = 2.3 Hz, 1H, *p*-Aryl^F), 6.69 – 6.73 (m, 2 H, *o*-Aryl^F), 7.21 – 7.25 (m, 6H, *o*-CPh_3), 7.28 – 7.34 (m, 3H, *p*-CPh_3), 7.34 – 7.40 (m, 6H, *m*-CPh_3).

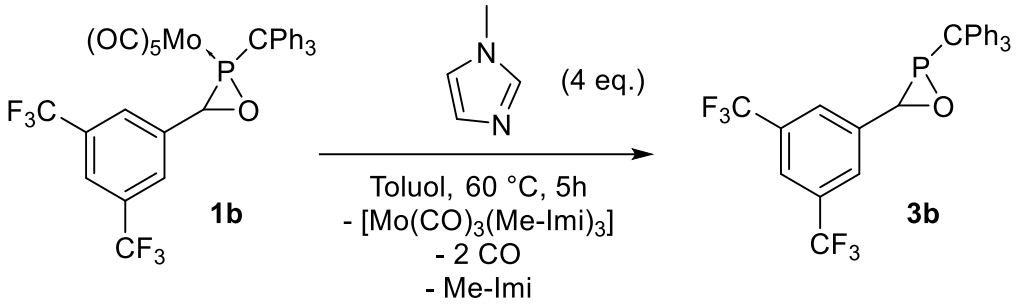
^{13}C{^{1}H}-NMR (125.75 MHz, 298.0 K, $CDCl_3$): δ /ppm = 55.2 (dt, $^1J_{P,C}$ = 15.3 Hz, $^4J_{F,C}$ = 2.7 Hz, PCO), 62.4 (d, $^1J_{P,C}$ = 59.2 Hz, $Ph_3\underline{C}$-P), 103.1 (t, $^2J_{F,C}$ = 25.5 Hz, *p*-Aryl^F), 108.2 (ddd, $^2J_{F,C}$ = 20.1 Hz, $^4J_{F,C}$ = 6.3 Hz, $^3J_{P,C}$ = 3.0 Hz, *o*-Aryl^F), 127.4 (s, *p*-CPh_3), 128.7 (s, *o*-CPh_3), 130.1 (d, $^4J_{P,C}$ = 7.9 Hz, *m*-CPh_3), 141.4 (d, $^1J_{P,C}$ =

9.0 Hz, *ipso*- CPh_3), 142.9 (q, $^2J_{P,C}$ = 9.0 Hz, $^4J_{F,C}$ = 9.0 Hz, *ipso*-Aryl^F), 163.3 (dd, $^1J_{F,C}$ = 249.0 Hz, $^4J_{P,C}$ = 12.8 Hz, *m*-Aryl^F).

^{19}F-NMR (470.44 MHz, 298.0 K, $CDCl_3$): δ /ppm = -109.3 (dd, $^3J_{F,H}$ = 8.0 Hz, $^3J_{F,H}$ = 8.0 Hz).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.44 MHz, 298.0 K, $CDCl_3$): δ /ppm = -26.0.

6.6.4 2-Triphenylmethyl-3-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)oxaphosphiran 3b



Zu einer Lösung von 417.9 mg **1b** (0.56 mmol, 1.00 Äq) in 30 mL Toluol wurden 0.18 mL 1-Methylimidazol (2.22 mmol, 4.00 Äq) hinzugegeben. Die Lösung wurde für 5 Stunden bei 60 °C erhitzt, wobei sich die Lösung von hellgelb nach gelb verfärbte und die Bildung eines gelben Feststoffs beobachtet werden konnte. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (1 x 10^{-2} mbar) entfernt und ein gelber Rückstand erhalten. Der Rückstand wurde in 10 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und säulenchromatographisch getrennt (h = 9 cm, Ø = 3 cm, Al_2O_3, Eluent: PE:Et_2O (50:50), -20 °C). Dabei wurden 150 mL einer gelben Fraktion erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und ein gelbes Pulver erhalten. Das Pulver wurde bei -50 °C 5 x mit 1 mL *n*-Pentan gewaschen und das Produkt nach Trocknen unter vermindertem Druck als farbloser Feststoff erhalten.

Reaktionschiffre: NV-506 (24m3b041.21)

Ausbeute: 214.3 mg (0.415 mmol, 75%).

Summenformel: $C_{28}H_{19}F_6OP$

Schmelzpunkt: 132 °C.

Elementaranalyse: Ber.: C 65.12 H 3.71 gef: C 65.55 H 4.06

MS (LIFDI): m/z (%) = 273.2 $[M\text{-}CPh_3]^{+\bullet}$ (16), 243.2 $[CPh_3]^{+\bullet}$ (100).

IR (ATR Diamant): / cm^{-1} = 1131 (s, ν(C-F)), 900 (m, $\delta(C^{ArF}\text{-}H)_{oop}$)), 843 (m, $\delta(C^{ArF}\text{-}H)_{oop}$)), 729 (w, $\delta(C^{Ar}\text{-}H)_{oop}$)), 705 (m, $\delta(C^{Ar}\text{-}H)_{oop}$)), 682 (w, $\delta(C^{Ar}\text{-}H)_{oop}$)).

Einkristallstrukturanalyse: GSTR717, NV-506 // GXray6603_pl.

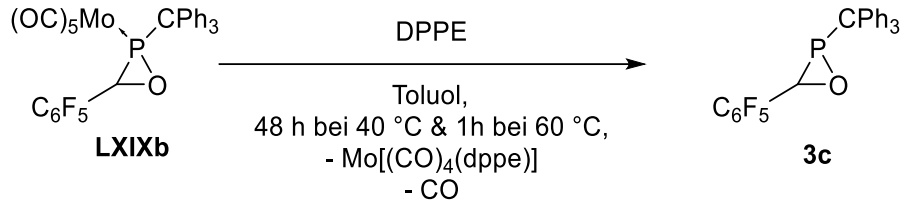
^{1}H-NMR (300.13 MHz, 299.4 K, C_6D_6): δ /ppm = 3.46 (s, 1H, PC(H)O), 7.00 - 7.12 (m, 9H, *o*- and *p*-CPh_3), 7.30 - 7.36 (m, 6H, *m*-CPh_3), 7.39 (s, 2H, *o*-Ar^{CF3}), 7.51 (s, 1H, *p*-Ar^{CF3}).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.48 MHz, 299.4 K, C_6D_6): δ /ppm = 55.1 (dd, $^{1}J_{P,C}$ = 16.2 Hz, $^{5}J_{F,C}$ = 2.7 Hz , P<u>C</u>O), 62.9 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 59.8 Hz, Ph_3<u>C</u>-P), 121.3 (t, $^{5}J_{P,C}$ = 3.7 Hz, *p*-$Aryl^{CF3}$), 123.7 (q, $^{1}J_{F,C}$ = 272.9 Hz, CF_3), 125.3 (m, *o*-$Aryl^{CF3}$), 127.7 (d, $^{5}J_{P,C}$ = 1.1 Hz, *p*-C<u>Ph</u>$_3$), 129.0 (s, *o*-C<u>Ph</u>$_3$), 130.4 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 7.9 Hz, *m*-C<u>Ph</u>$_3$), 132.0 (q, $^{2}J_{F,C}$ = 33.3 Hz, *m*-$Aryl^{CF3}$), 141.6 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 7.5 Hz, *ipso*-$Aryl^{CF3}$), 141.7 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 9.1 Hz, *ipso*-CPh_3).

^{19}F{^{1}H}-NMR (282.4 MHz, 298.4 K, C_6D_6): δ /ppm = -109.3.

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.51 MHz, 299.4 K, C_6D_6): δ /ppm = -25.5.

6.6.5 Untersuchungen zur Darstellung von (2-Triphenylmethyl)-3-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)oxaphosphiran 3c



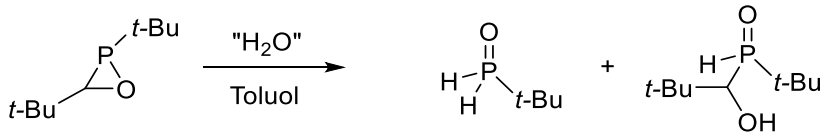
10.6 mg (0.02 mmol, 1.00 Äq) **LXIXb** und 6.0 mg (0.02 mmol, 1.00 Äq) DPPE wurden in einem J-Young-NMR-Rohr eingewogen und in 0.5 mL Toluol gelöst. Die Lösung wurde für 23 Stunden bei 60 °C erhitzt und die Reaktionslösung ^{31}P-NMR-spektroskopisch untersucht. Nach jeweils einer Stunde, zwei Stunden, drei Stunden, fünf Stunden und 23 Stunden Reaktionszeit wurden ^{31}P-NMR-Spektren aufgenommen.

Im Folgenden werden die prozentualen Anteile der Reaktionsprodukte und Reaktionsedukte in den ^{31}P-NMR-Spektren aufgelistet.

Reaktionschiffre: JH-23 (31m3a035.21)

Reaktionszeit	Verbindung	$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR / ppm	%
1h	**3c**	-35.2 (t, $^{4}J_{P,F}$ = 25.7 Hz)	7.4
	LXIXb	26.3	19.5
	DPPE	-12.9	51.1
	XCVI	-12.5 (d, $^{3}J_{P,P}$ = 36.2 Hz) & 31.6 (d, $^{3}J_{P,P}$ = 36.2 Hz)	18.0
	XCVII	31.9	2.1
2h	**3c**	-35.2 (t, $^{4}J_{P,F}$ = 25.7 Hz)	13.7
	LXIXb	26.3	14.7
	DPPE	-12.9	40.5
	XCVI	-12.5 (d, $^{3}J_{P,P}$ = 36.2 Hz) & 31.6 (d, $^{3}J_{P,P}$ = 36.2 Hz)	27.4
	XCVII	31.9	3.2
	XCVIII	56.2	0.5
3h	**3c**	-35.2 (t, $^{4}J_{P,F}$ = 25.7 Hz)	16.5
	LXIXb	26.3	11.4
	DPPE	-12.9	33.3
	XCVI	-12.5 (d, $^{3}J_{P,P}$ = 36.2 Hz) & 31.6 (d, $^{3}J_{P,P}$ = 36.2 Hz)	37.3
	XCVII	31.9	5.1
	XCVIII	56.2	0.7
5h	**3c**	-35.2 (t, $^{4}J_{P,F}$ = 25.7 Hz)	18.9
	LXIXb	26.3	6.4
	DPPE	-12.9	25.8
	XCVI	-12.5 (d, $^{3}J_{P,P}$ = 36.2 Hz) & 31.6 (d, $^{3}J_{P,P}$ = 36.2 Hz)	37.1
	XCVII	31.9	10.6
	XCVIII	56.2	1.3
23h	**3c**	-35.2 (t, $^{4}J_{P,F}$ = 25.7 Hz)	6.0
	DPPE	-12.9	14.7
	XCVI	-12.5 (d, $^{3}J_{P,P}$ = 36.2 Hz) & 31.6 (d, $^{3}J_{P,P}$ = 36.2 Hz)	31.9
	XCVII	31.9	19.0
	XCVIII	56.2	3.7

6.6.6 Darstellung eines Gemisches aus 1,1-Dimethylethylphosphanoxid 6 und (1,1-Dimethylethyl)(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)phosphanoxid 7,7‘ (Verhältnis: 0.26 : 1.00 : 0.14)



LXXII **6** **7,7'**

0.5 mL der toluolischen Oxaphosphiranlösung **LXXII** wurden in einem J-Young-NMR-Rohr 4 Stunden auf 40 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (8×10^{-3} mbar) entfernt und ein farbloser Feststoff erhalten. Der Feststoff wurde in C_6D_6 gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde ein Gemisch von **6**, **7** und **7‘** im Verhältnis 0.26 : 1.00 : 0.14 erhalten; die nachfolgenden analytischen Daten beziehen sich auf dieses Gemisch.

Reaktionschiffre: NV-389 (32p5a018.21)

6: ^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, C_6D_6): δ /ppm = 0.69 (d, 9H, $^{3}J_{P,H}$ = 18.5 Hz, *t*-Bu), 6.10 (d, 1H, $^{1}J_{P,H}$ = 441.5 Hz, PH)

^{13}C{^{1}H}-NMR (125.75 MHz, 298.0 K, C_6D_6): δ /ppm = 22.5 ppm (d, $^{2}J_{P,C}$ = 3.8 Hz, C($\underline{C}H_3)_3$), 29.6 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 68.7 Hz, $\underline{C}(CH_3)_3$).

^{31}P-NMR (202.44 MHz, 298.0 K, C_6D_6): δ /ppm = 25.5 (tdez, $^{1}J_{P,H}$ = 441.5 Hz, $^{3}J_{P,H}$ = 18.2 Hz).

7: Isomer 1 (major, 88%):

^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, C_6D_6): δ /ppm = 0.86 (d, 9H, $^{3}J_{P,H}$ = 16.1 Hz, P-*t*-Bu), 0.95 (d, 9H, $^{4}J_{P,H}$ = 2.7 Hz, C-*t*-Bu), 3.29 (d, $^{2}J_{P,H}$ = 2.7 Hz, CH), 6.22 (d, 1H, $^{1}J_{P,H}$ = 438.9 Hz, PH). Das Signal des H-Atoms der OH-Funktion konnte leider nicht gefunden werden.

^{13}C{^{1}H}-NMR (125.75 MHz, 298.0 K, C_6D_6): δ /ppm = 23.1 ppm (d, $^{3}J_{P,C}$ = 1.5 Hz, C(C($\underline{C}H_3)_3$)), 26.1 ppm (d, $^{2}J_{P,C}$ = 4.7 Hz, P(C($\underline{C}H_3)_3$)), 30.6 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 63.7 Hz, P$\underline{C}(CH_3)_3$), 35.2 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 1.6 Hz, C($\underline{C}(CH_3)_3$)), 71.8 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 59.2 Hz, $\underline{C}(C(CH_3)_3)$).

^{31}P-NMR (202.44 MHz, 298.0 K, C_6D_6): δ /ppm = 40.5 (ddezd, $^{1}J_{P,H}$ = 438.9 Hz, $^{3}J_{P,H}$ = 16.1 Hz, $^{2}J_{P,H}$ = 2.7 Hz).

7‘: Isomer 2 (minor, 12%):

^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, C_6D_6): δ /ppm = 1.10 (d, 9H, $^{3}J_{P,H}$ = 14.8 Hz, P-*t*-Bu), 1.18 (d, 9H, $^{4}J_{P,H}$ = 2.7 Hz, *t*-Bu), 3.45 (dd, $^{3}J_{H,H}$ = 5.8 Hz, $^{2}J_{P,H}$ = 2.3 Hz, CH), 6.22 (dd, 1H, $^{1}J_{P,H}$ = 438.9 Hz, $^{3}J_{H,H}$ = 5.8 Hz, PH). Das Signal des H-Atoms der OH-Funktion konnte leider nicht gefunden werden.

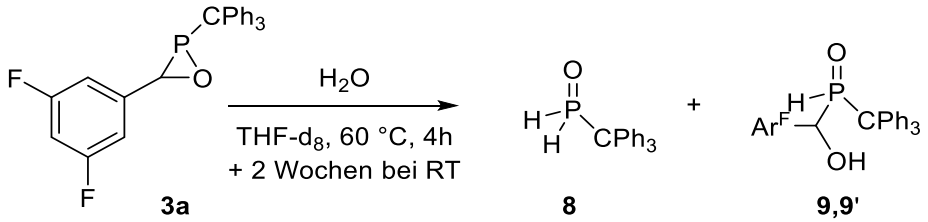
^{13}C{^{1}H}-NMR (125.75 MHz, 298.0 K, C_6D_6): δ /ppm = 24.4 ppm (d, $^{3}J_{P,C}$ = 1.5 Hz, C(C($\underline{C}H_3)_3$)), 26.1 ppm (d, $^{2}J_{P,C}$ = 4.7 Hz, P(C($\underline{C}H_3)_3$)), 31.4 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 63.7 Hz, P$\underline{C}(CH_3)_3$), 36.1 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 1.5 Hz, C($\underline{C}(CH_3)_3$)), 74.1 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 73.3 Hz, $\underline{C}(C(CH_3)_3)$).

^{31}P-NMR (202.44 MHz, 298.0 K, C_6D_6): δ /ppm = 53.6 (ddez, $^{1}J_{P,H}$ = 445.7 Hz, $^{3}J_{P,H}$ = 14.8 Hz).

Pivalaldehyd: ^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, C_6D_6): δ /ppm = 0.72 (s, 9H, *t*-Bu), 9.17 (s, 1H, C(O)H).

^{13}C{^{1}H}-NMR (125.75 MHz, 298.0 K, C_6D_6): δ /ppm = 22.9 (s, C($\underline{C}H_3)_3$)), 41.8 (s, $\underline{C}(CH_3)_3$)), 203.9 (s, C(O)H).

6.6.7 Darstellung eines Gemisches aus 1-Triphenylmethylphosphanoxid 8 und {1-Hydroxy-1-(3,5-difluorphenyl)methyl}(1-triphenylmethyl)phosphanoxid 9,9‘ (Verhältnis 0.13 : 1.00 : 0.19)



3a **8** **9,9'**

13.4 mg **3a** (0.032 mmol, 1.00 Äq) wurden in einem Young-NMR-Rohr in 0.5 mL THF-d_8 gelöst. Zu der Lösung wurden 0.01 mL entgastes, destilliertes Wasser gegeben. Die Lösung wurde nach 2h und 16h bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch vermessen. Anschließend wurde die Lösung für 2h bei 40 °C erhitzt und ebenfalls NMR-spektroskopisch vermessen. Nach Erhitzen für 2x 2h bei 60 °C wurde die Lösung jeweils NMR-spektroskopisch vermessen. Die Umsetzung war vollständig nach 14 Tagen bei Raumtemperatur. Die Lösung wurde in ein Schlenkrohr transferiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (1 x 10^{-2} mbar) entfernt. Der verbleibende farblose Rückstand wurde 3x mit 0.3 mL *n*-Pentan gewaschen und ein Produktgemisch von **8** und **9,9‘** im Verhältnis von 0.13 : 1.00 : 0.19: als farbloses Pulver erhalten; die nachfolgenden analytischen Daten beziehen sich auf dieses Gemisch.

Reaktionschiffre: NV-491 (18p5a041.21)

IR (ATR Diamant): / cm^{-1} = 3744 (w, ν(OH)), 3693 (w, ν(OH)), 2356 (m, ν(P-H)), 1620 (m, ν(C=C), 1594 (m, ν(C=C)), 1118 (m, ν(C-F)), 899 (m, $\delta(C^{ArF}\text{-}H)_{oop}$)), 851 (m, $\delta(C^{ArF}\text{-}H)_{oop}$)), 769 (m, $\delta(C^{Ar}\text{-}H)_{oop}$)), 745 (m, $\delta(C^{Ar}\text{-}H)_{oop}$)), 700 (s, $\delta(C^{Ar}\text{-}H)_{oop}$)), 681 (m, $\delta(C^{Ar}\text{-}H)_{oop}$)).

Einkristallstrukturanalyse (**9,9’**): GSTR724, NV-491 // GXray6615.

8: ^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 7.05 (d, $^{1}J_{P,H}$ = 480.5 Hz, 2H, PH), 7.28 – 7.37 (m, 15H, CPh_3).

^{13}C{^{1}H}-NMR (125.75 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 63.6 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 50.2 Hz, $\underline{C}Ph_3$), 128.2 – 131.8 (m, $C\underline{Ph}_3$), 141.7 (s, *ipso*-$C\underline{Ph}_3$).

^{31}P-NMR (202.44 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 19.9 (t, $^{1}J_{P,H}$ = 481.1 Hz).

9: Isomer 1 (major, 84%):

^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 2.86 (s, 1H, OH), 4.34 (s, 1H, CH), 6.51 (m, *o*-Aryl^{F}), 6.61 (d, $^{1}J_{P,H}$ = 481.3 Hz, 1H, PH), 6.80 (m, *p*- Aryl^{F}), 7.23 – 7.37 (m, 15H, CPh_3).

^{13}C{^{1}H}-NMR (125.75 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 64.7 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 50.2 Hz, $\underline{C}Ph_3$), 69.2 (dt, $^{1}J_{P,C}$ = 65.4 Hz, $^{4}J_{F,C}$ = 2.2 Hz, CH), 103.7 (td, $^{2}J_{F,C}$ = 25.8 Hz, $^{5}J_{P,C}$ = 2.9 Hz, *p*-Aryl^{F}), 110.3 (m, *o*-Aryl^{F}), 127.4 (d, $^{5}J_{P,C}$ = 1.9 Hz, *p*-C$\underline{Ph}_3$), 128.3 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 1.4 Hz, *o*-C$\underline{Ph}_3$), 130.6 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 6.1 Hz, *m*-C$\underline{Ph}_3$), 142.1 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 1.4 Hz *ipso*-CPh_3), 146.4 (td, $^{3}J_{F,C}$ = 8.5 Hz, $^{2}J_{P,C}$ = 2.2 Hz, *ipso*-Aryl^{F}), 164.1 (ddd, $^{1}J_{F,C}$ = 248.3 Hz, $^{2}J_{F,C}$ = 12.8 Hz, $^{4}J_{P,C}$ = 2.7 Hz, *m*-Aryl^{F}).

^{31}P-NMR (202.44 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 50.3 (d, $^{1}J_{P,H}$ = 481.3 Hz).

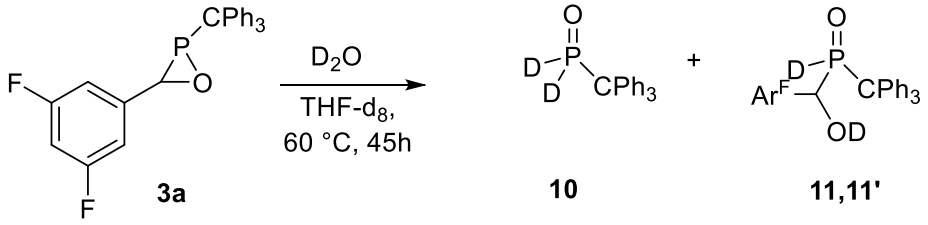
9': Isomer 2 (minor, 16%):

^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 2.88 (s, 1H, OH), 4.55 (s, 1H, CH), 6.51 (m, *o*-Aryl^{F}), 6.80 (m, *p*-Aryl^{F}), 7.23 – 7.37 (m, 15H, CPh_3), 7.37 (dd, $^{1}J_{P,H}$ = 481.3 Hz, $^{3}J_{H,H}$ = 1.2 Hz, 1H, PH).

^{13}C{^{1}H}-NMR (125.75 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 63.4 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 50.5 Hz, $\underline{C}Ph_3$), 72.3 (dt, $^{1}J_{P,C}$ = 73.6 Hz, $^{4}J_{F,C}$ = 2.0 Hz, CH), 103.7 (td, $^{2}J_{F,C}$ = 25.8 Hz, $^{5}J_{P,C}$ = 2.9 Hz, *p*- Aryl^{F}), 112.9 (m, *o*-Aryl^{F}), 128.2 – 131.8 (m, C$\underline{Ph}_3$), 142.5 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 2.0 Hz, *ipso*-CPh_3), 144.1 – 144.2 (m, *ipso*-Aryl^{F}), 164.3 (dd, $^{1}J_{F,C}$ = 249.9 Hz, $^{2}J_{F,C}$ = 11.8 Hz, *m*-Aryl^{F}).

^{31}P-NMR (202.44 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 49.3 (d, $^{1}J_{P,H}$ = 481.8 Hz).

6.6.8 Darstellung eines Gemisches aus 1,1-Dideuterio-1-triphenylmethylphosphanoxid 10 und {1-Deuterooxid-1-(3,5-difluorphenyl)methyl}(1-triphenylmethyl)phosphanoxid 11,11' (Verhältnis: 0.27 : 1.00 : 0.26)



3a **10** **11,11'**

15.2 mg **3a** (0.032 mmol, 1.00 Äq) wurden in einem Young NMR Rohr in 0.5 mL THF-d_8 gelöst. Zu der Lösung wurden 3 Tropfen D_2O gegeben und 45 Stunden auf 60 °C erhitzt. Die Lösung wurde in ein Schlenkrohr transferiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende farblose Rückstand wurde 3x mit 0.3 mL *n*-Pentan gewaschen und ein Produktgemisch von **10** und **11,11'** im Verhältnis 0.27 : 1.00 : 0.26 als farbloses Pulver erhalten: die nachfolgenden analytischen Daten beziehen sich auf das Gemisch.

Reaktionschiffre: NV-515 (26m3a017.21)

Einkristallstrukturanalyse (**11,11'**): GSTR728, NV-515 // GXray6639.

IR (ATR Diamant): / cm^{-1} = 2165 (w, ν(P-D)), 1620 (m, ν(C=C)), 1594 (m, ν(C=C)), 1120 (m, ν(C=C)), 844 (m, δ(C^{ArF}-H)$_{oop}$)), 800 (m, δ(C^{Ar}-H)$_{oop}$)), 742 (m, δ(C^{Ar}-H)$_{oop}$)), 700 (s, δ(C^{Ar}-H)$_{oop}$)).

10: ^{31}P-NMR (121.51 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 19.5 (quint, $^1J_{P,D}$ = 74.4 Hz).

11: Isomer 1 (major, 80%):

^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 2.86 (s, 1H, OH), 4.30 (s, 1H, CH), 6.58 (m, *o*-Ar^F), 6.80 (m, *p*-Ar^F), 7.23 – 7.55 (m, 15H, CPh_3).

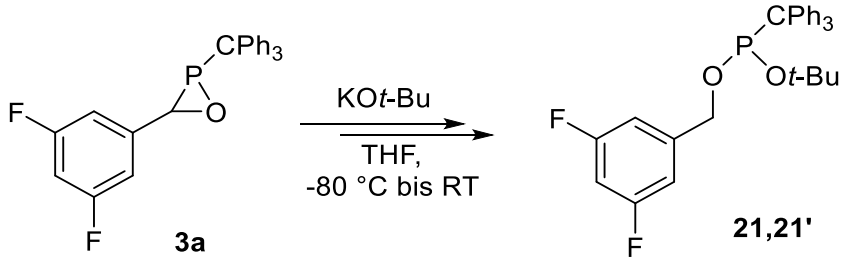
^{31}P-NMR (121.51 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 50.2 (t, $^1J_{P,D}$ = 73.7 Hz).

11': Isomer 2 (minor, 20%):

^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 2.91 (s, 1H, OH), 4.61 (s, 1H, CH), 6.58 (m, *o*-Ar^F), 6.72(m, *p*-Ar^F), 7.23 – 7.55 (m, 15H, CPh_3).

^{31}P-NMR (121.51 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 49.5 (t, $^1J_{P,D}$ = 74.0 Hz).

6.6.9 Darstellung von (1,1-Dimethylethyl){(3,5-difluorphenyl)methyl}(triphenylmethyl) phosphonigsäurediester 21,21'



14.8 mg 2 (0.036 mmol, 1.00 Äq) wurden in 1 mL THF und 4.0 mg KO*t*-Bu (0.036, 1.00 Äq) wurden in 0.5 mL THF gelöst. Die Oxaphosphiranlösung wurde auf -100 °C gekühlt und die KO*t*-Bu-Lösung mit einer Spritze langsam zugetropft. Dabei färbte sich die Lösung gelb. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur auftauen gelassen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (1 x 10^{-2} mbar) entfernt. Der erhaltene farblose Rückstand wurde unter vermindertem Druck (1 x 10^{-2} mbar) getrocknet.

Reaktionschiffre: NV-529 (29p5a011.21)

Ausbeute: 5.6 mg (0.011 mmol, 32%).

Summenformel: $C_{30}H_{29}F_2O_2P$

Schmelzpunkt: 94 °C

IR: (ATR Diamant): / cm^{-1} = 1627 (w, ν(C=C)), 1597 (w, ν(C=C)), 1119 (m, ν(C-F)), 849 (m, δ(C^{ArF}-H)$_{oop}$)), 811 (m, δ(C^{ArF}-H)$_{oop}$)), 757 (m, δ(C^{Ar}-H)$_{oop}$)), 734 (m, δ(C^{Ar}-H)$_{oop}$)), 697 (m, δ(C^{Ar}-H)$_{oop}$)).

MS (EI): 491.1 (<1) $[M+H]^{+\bullet}$, 417.1 (<1) $[M-C_4H_9O]^{+\bullet}$.

21: Isomer 1 (major, 87%):

^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 1.15 (s, 9H, O*t*-Bu), 4.62 (dd, 2H, $^{2}J_{H,H}$ = 17.3 Hz, $^{3}J_{P,H}$ = 6.1 Hz, CH_2), 6.52 – 6.57 (m, 2H, *o*-Ar^F), 6.71 – 6.76 (m, 1H, *p*-Ar^F), 7.20 – 7.24 (m, 9H, *o*+*p*-CPh_3), 7.28 – 7.33 (m, 6H, *m*-CPh_3).

^{13}C{^{1}H}-NMR (125.75 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 30.8 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 7.2 Hz, CMe_3), 66.0 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 27.4 Hz, CPh_3), 68.5 (dt, $^{2}J_{P,C}$ = 20.4 Hz, $^{4}J_{F,C}$ = 2.3 Hz, $OC(H_2)Ar^F$), 78.5 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 8.3 Hz, CMe_3), 102.9 (t, $^{2}J_{F,C}$ = 25.8 Hz, *p*-Ar^F), 109.9 (dd, $^{2}J_{F,C}$ = 20.0 Hz, $^{3}J_{F,C}$ = 6.1 Hz, *o*-Ar^F), 126.9 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 1.6 Hz, *o*-CPh_3), 128.5 (s, *p*-CPh_3), 132.0 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 8.2 Hz, *m*-CPh_3), 144.9 (dt, $^{3}J_{P,C}$ = 7.5 Hz, $^{3}J_{F,C}$ = 2.2 Hz, *ipso*-Ar^F), 145.1 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 9.3 Hz, *ipso*-CPh_3), 164.0 (dd, $^{1}J_{F,C}$ = 247.5 Hz, $^{3}J_{F,C}$ = 12.8 Hz, *m*-Ar^F).

^{19}F{^{1}H}-NMR (470.44 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = -111.5.

^{31}P-NMR (202.44 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 164.2 (t, $^{3}J_{P,H}$ = 6.1 Hz).

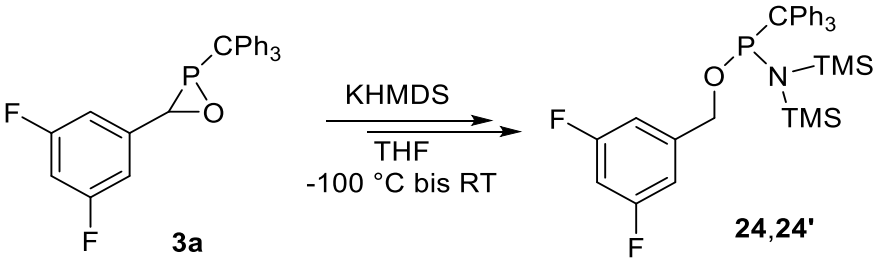
21': Isomer 2 (minor, 13%):

^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 1.15 (s, 9H, O*t*-Bu), 4.62 (dd, 2H, $^{2}J_{H,H}$ = 44.8 Hz, $^{3}J_{P,H}$ = 6.1 Hz, CH_2), 6.74 – 6.79 (m, 1H, *p*-Ar^F), 6.91 – 6.95 (m, 2H, *o*-Ar^F), 7.20 – 7.24 (m, 9H, *o*+*p*-CPh_3), 7.28 – 7.33 (m, 6H, *m*-CPh_3).

^{13}C{^{1}H}-NMR (125.75 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 30.8 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 7.2 Hz, CMe_3), 63.7 (t, $^{2}J_{F,C}$ = 2.2 Hz, $OC(H_2)Ar^F$), 66.0 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 27.4 Hz, CPh_3), 78.5 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 8.3 Hz, CMe_3), 102.4 (t, $^{2}J_{F,C}$ = 25.9 Hz, *p*-Ar^F), 109.5 (dd, $^{2}J_{F,C}$ = 19.7 Hz, $^{3}J_{F,C}$ = 5.6 Hz, *o*-Ar^F), 126.9 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 1.6 Hz, *o*-CPh_3), 128.5 (s, *p*-CPh_3), 132.0 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 8.2 Hz, *m*-CPh_3), 144.9 (dt, $^{3}J_{P,C}$ = 7.5 Hz, $^{3}J_{F,C}$ = 2.2 Hz, *ipso*-Ar^F), 145.1 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 9.3 Hz, *ipso*-CPh_3), 164.3 (dd, $^{1}J_{F,C}$ = 246.8 Hz, $^{3}J_{F,C}$ = 12.8 Hz, *m*-Ar^F).

^{19}F{^{1}H}-NMR (470.44 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = -111.9.

6.6.10 Darstellung von {(3,5-Difluorphenyl)methyl}(triphenylmethyl)-phosphonigsäureester(1,1'-bis(trimethylsilyl)amid 24,24'



27.4 mg **3a** (0.066 mmol, 1.00 Äq) wurden in 2 mL THF und 13.1 mg KHMDS (0.066 mmol, 1.00 Äq) wurden in 1 mL THF gelöst. Die Oxaphosphiranlösung **3a** wurde auf -100 °C gekühlt und die KHMDS-Lösung langsam zugetropft, wobei sich die Lösung dunkelviolett verfärbte. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur auftauen lassen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (1 x 10^{-2} mbar) entfernt und ein rot-brauner Rückstand erhalten. Der Rückstand wurde in 2 mL *n*-Pentan suspendiert

und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (1 x 10^{-2} mbar) entfernt. Dabei wurde ein dunkelgelbes Pulver eines Gemisch von **24** und **24'** (1.00 : 0.55) erhalten.

Reaktionschiffre: NV-541 (31m3a060.21)

Summenformel: $C_{32}H_{38}F_2NOPSi_2$

24: Isomer 1 (major, 65%):

^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 4.42 (dd, $^2J_{H,H}$ = 13.1 Hz, $^3J_{P,H}$ = 5.9 Hz, 1H, CH_2), 4.69 (dd, $^2J_{H,H}$ = 13.1 Hz, $^3J_{P,H}$ = 7.6 Hz, 1H, CH_2), 6.23 (m, 1H, *p*-Ar^F), 6.54 (m, 2H, *o*-Ar^F), 7.04 - 7.22 (m, 15H, CPh_3). Die Signale der TMS-Gruppen konnen leider nicht identifiziert werden.

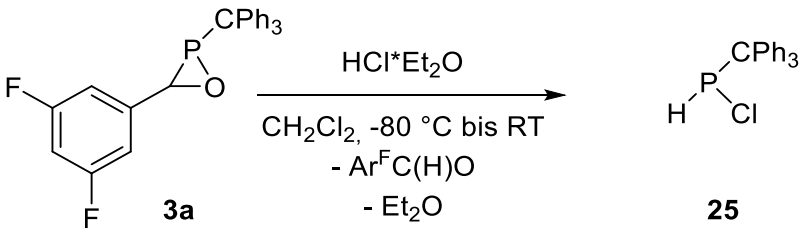
^{13}C{^{1}H}-NMR (125.75 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 56.7 ($\underline{C}Ph_3$), 70.0 (CH_2), 125.9 ppm (*p*-CPh_3), 127.9 (*m*-CPh_3), 129.2 ppm (*o*-CPh_3), 144.1 ppm (*ipso*-CPh_3). Die Signale des 3,5-Difluorphenyls und der TMS-Gruppen konnten leider nicht identifiziert werden.

^{31}P-NMR (202.44 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 183.8 (m).

24': Isomer 2 (minor, 35%):

^{31}P-NMR (202.44 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 184.7 (m).

6.6.11 Synthese von Chloro(triphenylmethyl)phosphan 25



22.1 mg **3a** (0.053 mmol, 1.00 Äq) und 0.026 mL HCl*Et_2O (0.053 mmol, 1.00 Äq, 2M in Et_2O) wurden in jeweils 3 mL DCM gelöst und auf -80 °C gekühlt. Die Oxaphosphiranlösung wurde mit einer Transferkanülle in die HCl-Lösung transferiert und die Lösung anschließend langsam auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Lösungsmittel wurde, nach 22 Stunden rühren bei Raumtemperatur, unter vermindertem Druck (1 x 10^{-2} mbar) entfernt und ein farbloser Feststoff erhalten. Der Feststoff wurde bei -30 °C 3x mit 0.5 mL *n*-Pentan gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck (1 x 10^{-2} mbar) getrocknet.

Reaktionschiffre: NV-564 (39p5a020.21)

Ausbeute: 12.8 mg (0.041 mmol, 78 %) (Lit.: 11.1 g (65.9 %))[126].

Summenformel: $C_{19}H_{16}ClP$

Schmelzpunkt: 122 °C.

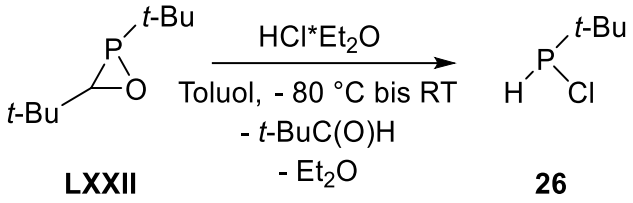
IR (ATR Diamant): / cm^{-1} = 2310 (w, ν(P-H)).

^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, $CDCl_3$): δ /ppm = 5.70 (d, 1H, $^{1}J_{P,H}$ = 190.2 Hz, PH), 7.22 – 7.25 (m, 6H, *o*-CPh_3), 7.27 – 7.31 (m, 3H, *p*-CPh_3), 7.31 – 7.36 (m, 6H, *m*-CPh_3).

^{13}C{^{1}H}-NMR (125.75 MHz, 298.0 K, $CDCl_3$): δ /ppm = 60.5 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 34.7 Hz, $\underline{C}Ph_3$), 127.1 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 1.6 Hz, *o*-CPh_3), 128.4 (s, *p*-CPh_3), 129.6 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 8.2 Hz, *m*-CPh_3), 142.8 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 10.1 Hz, *ipso*-CPh_3).

^{31}P-NMR (202.44 MHz, 298.0 K, $CDCl_3$): δ /ppm = 44.9 (d, $^{1}J_{P,H}$ = 189.9 Hz).

6.6.12 Untersuchung zur Reaktion von LXXII mit HCl*Et$_2$O



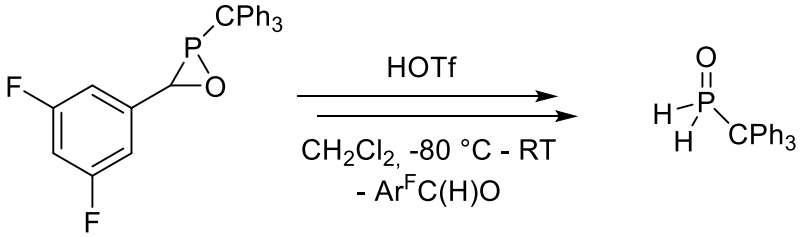
LXXII **26**

0.5 mL der toluolischen Oxaphosphiranlösung **LXXII** wurden bei -80 °C mit 2 Tropfen HCl*Et_2O-Lösung (2M in Et_2O) versetzt und auf Raumtemperatur auftauen lassen. Anschließend wurde die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch vermessen.

Reaktionschiffre: NV-552 (35m3a004.21)

^{31}P-NMR (121.51MHz, 298.0 K, Toluol): δ /ppm = 76.4 ppm (d, $^{1}J_{P,H}$ = 174.7 Hz).

6.6.13 Untersuchung zur Reaktion von 3a mit HOTf



3a **8**

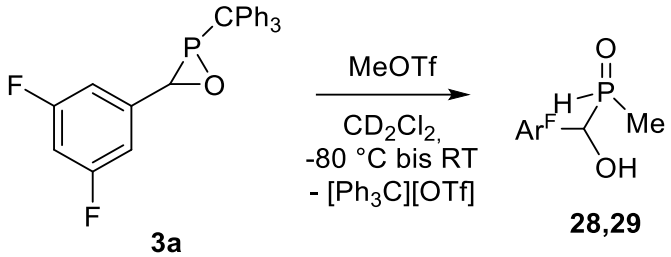
21.4 mg **3a** (0.064 mmol, 1.00 Äq) wurden in 3 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 0.56 mL einer HOTf-Lösung (0.0925 M in CH_2Cl_2) in 3mL CH_2Cl_2 bei -80 °C über eine Transferkanülle versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur auftauen gelassen und NMR-spektroskopisch vermessen

Reaktionschiffre: NV-565 (39m3b019.21)

^{1}H-NMR (300.1MHz, 298.0 K, CH_2Cl_2): δ /ppm = 7.08 – 7.56 (m, CPh_3), 7.38 (d, $^{1}J_{P,H}$ = 532.2 Hz, PH), 9.94 ppm (t, $^{5}J_{F,H}$ = 1.8 Hz, $Ar^{F}C(H)O$).

^{31}P-NMR (121.51MHz, 298.0 K, CH_2Cl_2): δ /ppm = 27.4 ppm (d, $^{1}J_{P,H}$ = 532.2 Hz).

6.6.14 Darstellung eines Gemisches aus 8, 9, 9‘, 28 und 29 (0.87:1:0.30:0.22:0.60)



3a **28,29**

26.8 mg **3a** (0.064 mmol, 1.00 Äq) wurden in 3 mL CD_2Cl_2 gelöst und mit 0.01 mL MeOTf (0.088 mmol, 1.37 Äq) in 3 mL CD_2Cl_2 bei -80 °C versetzt. Ungefähr 0.7 mL der Reaktionslösung in ein auf -90 °C vorgekühltes Young-NMR-Rohr transferiert und der Rest der Lösung auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Die Reaktionslösung wurde für 25 Stunden gerührt und anschließend auf 0.5 mL eingeengt und NMR-spektroskopisch vermessen. Dabei wurde ein Produktgemisch von **8, 9, 9‘, 28** und **29** (0.87:1.00:0.30:0.22:0.60) erhalten; die nachfolgenden Daten beziehen sich auf das Gemisch.

Reaktionschiffre: NV-567 (39p5a055.21)

Summenformel:

28: ^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, CD_2Cl_2): δ /ppm = 2.06 (dd, $^{2}J_{P,H}$ = 12.8 Hz, $^{3}J_{H,H}$ = 4.1 Hz), 3.95 (d, $^{2}J_{P,H}$ = 12.1 Hz).

^{13}C{^{1}H}-NMR (125.75 MHz, 298.0 K, CD_2Cl_2): δ /ppm = 8.53 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 60.8 Hz), 62.2 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 10.9 Hz).

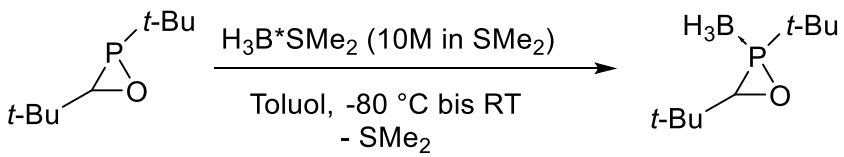
^{31}P-NMR (202.44 MHz, 298.0 K, CD_2Cl_2): δ /ppm = 79.5 (dquint, $^{1}J_{P,H}$ = 551.39 Hz, $^{2}J_{P,H}$ = 12.6 Hz)

29: ^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, CD_2Cl_2): δ /ppm = 1.81 (dd, $^{2}J_{P,H}$ = 14.0 Hz, $^{3}J_{H,H}$ = 5.3 Hz), 3.73 (d, $^{2}J_{P,H}$ = 12.5 Hz).

^{13}C{^{1}H}-NMR (125.75 MHz, 298.0 K, CD_2Cl_2): δ /ppm = 4.27 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 53.9 Hz).

^{31}P-NMR (202.44 MHz, 298.0 K, CD_2Cl_2): δ /ppm = 9.3 (dquint, $^{1}J_{P,H}$ = 499.1 Hz, $^{2}J_{P,H}$ = 14.0 Hz).

6.6.15 Darstellung von [{2,3-Bis-(2,2-dimethylethyl)oxaphosphiran-*κ*P}trihydridoboran(-III)] 30



LXXII **30**

1.5 mL der toluolischen Oxaphosphiranlösung **LXXII** wurden mit 0.01 mL H_3B*SMe_2 bei -80 °C versetzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur auftauen gelassen und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

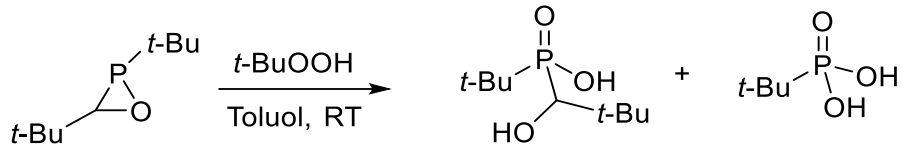
Reaktionschiffre: NV-272 (25m3b009.19)

Summenformel: $C_9H_{22}BOP$

^{11}B-NMR (96.29 MHz, 299.0 K, Toluol): δ /ppm = -41.1 (qd, $^1J_{B,H}$ = 105.3 Hz, $^2J_{P,H}$ = 29.6 Hz).

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.51 MHz, 299.0 K, Toluol): δ /ppm = -23.5 (**LXXII**, 5 %), 38.3 (br m, **30**, 95 %).

6.6.16 Darstellung eines Gemisches von (1,1-Dimethylethyl)(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)phosphinigsäure 31, 31‘ und 1,1-Dimethylethylphosphonigsäure 32 (Verhältnis: 1.00 : 0.11)



LXXII **31, 31'** **32**

Zu 12 mL der toluolischen Oxaphosphiranlösung **LXXII** wurden 0.12 mL *t*-BuOOH (5-6 M in Decan) gegeben. Die Lösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine Trübung der Lösung beobachten ließ. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und ein farbloser Feststoff erhalten. Der Feststoff wurde in Et_2O gelöst und in ein Schlenkrohr überführt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene farblose Feststoff 5 x mit 0.7 mL *n*-Pentan bei -80 °C gewaschen. Das Produktgemisch aus **31**und **32** wurde in einem Verhältnis von 1.00 : 0.11 als farbloser Feststoff erhalten. Das Diastereomer **31‘** konnte nicht identifiziert werden.

Reaktionschiffre: NV-218 (09p5a054.19)

Summenformel: $C_9H_{21}O_3P$

MS (EI): m/z (%) = 209.0 (10) $[M+H]^{+\cdot}$, 152.0 (14) $[M-C_4H_9]^{+\cdot}$, 139.0 (6) $[M-C_5H_{11}]^{+\cdot}$, 122.0 (30) $[M-C_5H_{12}O]^{+\cdot}$, 95.9 (10) $[M-C_7H_{17}O]^{+\cdot}$, 57.0 (100) $[M-C_5H_{13}O_3P]^{+\cdot}$.

31: ^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 1.13 (d, $^3J_{P,H}$ = 15.1 Hz, P-*t*-Bu), 1.21 (s, 9H, C-*t*-Bu), 3.56 (s, 1H, CH), 8.70 (br s, OH).

^{13}C{^{1}H}-NMR (125.75 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 24.1 (s, P(C($\underline{C}H_3)_3$)), 26.8 (d, $^3J_{P,C}$ = 4.9 Hz, C(C($\underline{C}H_3)_3$)), 33.1 (d, $^1J_{P,C}$ = 88.8 Hz, P($\underline{C}(CH_3)_3$)), 36.3 (s, C($\underline{C}(CH_3)_3$)), 73.1 (d, $^1J_{P,C}$ = 88.0 Hz, $\underline{C}$(C(CH$_3$)$_3$)).

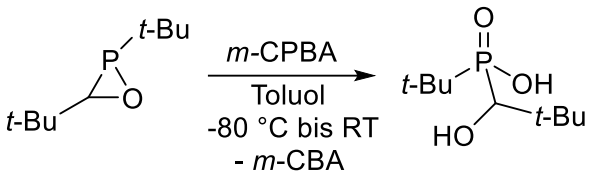
^{31}P-NMR (202.44 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 61.5 (dez, $^3J_{P,H}$ = 14.8 Hz).

32: ^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 1.41 (s, 9H, *t*-Bu), 8.70 (br s, OH).

^{13}C{^{1}H}-NMR (125.75 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 30.3 (d, $^2J_{P,C}$ = 4.1 Hz, P(C($\underline{C}H_3)_3$)), 82.2 (s, P($\underline{C}(CH_3)_3$)).

^{31}P-NMR (202.44 MHz, 298.0 K, THF-d_8): δ /ppm = 35.8 (dez, $^3J_{P,H}$ = 16.6 Hz).

6.6.17 Synthese von (1,1-Dimethylethyl)(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)phosphinigesäure 31,31‘



LXXII **31,31'**

1 mL der toluolischen Oxaphosphiranlösung **LXXII** wurden mit einer Spatelspitze *meta*-Chlorpenzoesäure (*m*-CPBA), gelöst in 1.5 mL Toluol, bei -80 °C versetzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur auftauen gelassen und 18 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und ein farbloser Feststoff erhalten. Der Feststoff wurde einmal mit 1 mL und zweimal mit 0.5 mL *n*-Pentan gewaschen und anschließend für zwei Stunden unter vermindertem Druck (1 x 10^{-2} mbar) getrocknet. Das Diastereomer **31‘** konnte nicht identifiziert werden.

Reaktionschiffre: NV-395 (32m3a052.20)

Summenformel: $C_9H_{21}O_3P$

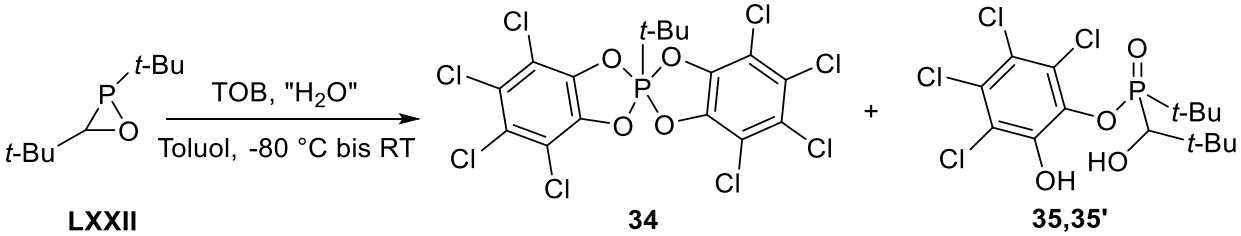
MS (ESI-pos.): 209.129 (100) $[M+H]^{+\bullet}$.

MS (ESI-neg.): 207.3 (100) $[M-H]^{-\bullet}$, 415.1 (90) $[2M-H]^{-\bullet}$, 437.3 $[2M-2H+Na]^{-\bullet}$.

^{1}H-NMR (300.13 MHz, 299.0 K, C_6D_6): δ /ppm = 1.12 (d, 9H, $^3J_{P,H}$ = 15.3 Hz, P-*t*-Bu), 1.18 (s, 9H, C-*t*-Bu), 3.61 (s, 1H, CH).

^{31}P-NMR (121.51 MHz, 299.0 K, C_6D_6): δ /ppm = 65.2 (dez, $^3J_{P,H}$ = 15.0 Hz).

6.6.18 Darstellung eines Gemisches von 4,4’,5,5’,6,6’,7,7’-Octachloro-2-(1,1-dimethylethyl)-2,2’-spirobis[1,3,2-benzodioxaphosphol] 34 und (1,1-Dimethylethyl)(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-(2,3,4,5-tetrachloro-6-hydroxyphenoxy)phosphanoxid 35,35’

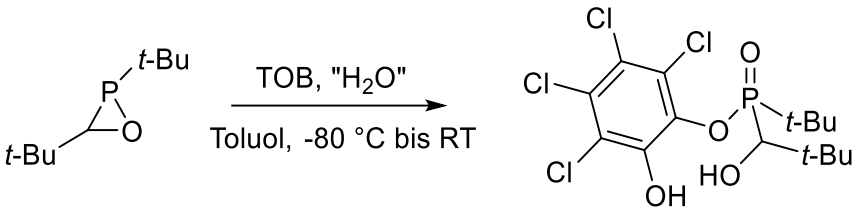


LXXII **34** **35,35'**

49.2 mg TOB (0.200 mmol, 1.00 Äq) wurden in einem auf -80 °C gekühlten Schlenkrohr vorgelegt und 6.5 mL der auf -80 °C gekühlten toluolischen Oxaphosphiranlösung **LXXII** wurden mit einer Transferkanülle in das Schlenkrohr transferriert. 0.5 mL der Lösung wurden in ein auf -90 °C gekühltes Young-NMR-Rohr transferriert und von -70 °C bis 25 °C NMR-spektroskopisch untersucht.
Die Reaktionslösung wurde auf -10 °C auftauen gelassen und das Lösungsmittel anschließend bei -10 °C unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene hellbeige Rückstand wurde bei -30 °C 3x mit 1.5 mL *n*-Pentan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Dabei wurde ein Produktgemisch von **34,35** und **35'** im Verhältnis 0.25: 1.00: 0.05 erhalten: die nachfolgenden Daten beziehen sich auf das Gemisch.

Reaktionschiffre: NV-293 (29m3a051.19)
Summenformel: $C_{16}H_9Cl_8O_4P$ (**34**)
34: MS (EI): berechnet: 575.77 gefunden: 575.7 (10) $[M]^{+\bullet}$, 519.6 (14) $[M\text{-}C_4H_8]^{+\bullet}$, 293.8 (10) $[M\text{-}C_6Cl_4O]$, 276.8 (60) $[M\text{-}C_6Cl_4HO_2]$, 57.1 (100) $[M\text{-}C_{12}Cl_8O_4P]$. Die Daten der massenspektrometrischen Untersuchung wurden aus einem vorhergehenden Experiment (s. Reaktionsspektrum Abbildung 51) erhalten
^{1}H-NMR (300.13 MHz, 298.0 K, $CDCl_3$): δ /ppm = 1.27 (d, $^3J_{P,H}$ = 22.5 Hz, 9H, $P(C(CH_3)_3)$).
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (75.48 MHz, 298.0 K, $CDCl_3$): δ /ppm = 26.9 (d, $^2J_{P,C}$ = 1.9 Hz, $C(\underline{C}H_3)_3$), 43.1 (d, $^1J_{P,C}$ = 144.6 Hz, $\underline{C}(CH_3)_3$), 126.2 (s, Ar^{OP}), 128.4 (s, Ar^{Cl}), 129.2 (s, Ar^{Cl}), 141.0 (d, $^xJ_{P,C}$ = 4.9 Hz, Ar^{Cl}), 144.6 (d, $^xJ_{P,C}$ = 2.3 Hz, Ar^{Cl}).
^{31}P-NMR (121.51 MHz, 298.0 K, $CDCl_3$): δ /ppm = 14.0 (dez, $^3J_{P,H}$ = 22.5 Hz).
35: Isomer 1 (major, 95%):
^{1}H-NMR (300.13 MHz, 298.0 K, $CDCl_3$): δ /ppm = 1.11 (s, 9H, $C(C(CH_3)_3)$), 1.35 (d, $^3J_{P,H}$ = 16.4 Hz, 9H, $P(C(CH_3)_3)$), 3.97 (d, $^2J_{P,H}$ = 5.4 Hz, 1H, $PC(\underline{H})OH$), 11.3 (s, 1H, Ar-OH).
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (75.48 MHz, 298.0 K, $CDCl_3$): δ /ppm = 24.4 (s, $C(C(\underline{C}H_3)_3)$), 26.5 (d, $^2J_{P,C}$ = 5.0 Hz, $P(C(\underline{C}H_3)_3)$), 35.5 (d, $^1J_{P,C}$ = 78.1 Hz, $P(\underline{C}(CH_3)_3)$), 36.4 (s, $C(\underline{C}(CH_3)_3)$), 74.5 (d, $^1J_{P,C}$ = 81.2 Hz, $P\underline{C}(H)OH$), 126.2 (s, Ar^{OP}/Ar^{OH}), 128.4 (s, Ar^{Cl}), 129.2 (s, Ar^{Cl}), 141.0 (d, $^xJ_{P,C}$ = 4.9 Hz, Ar^{Cl}), 144.6 (d, $^xJ_{P,C}$ = 2.3 Hz, Ar^{Cl}).
^{31}P-NMR (121.51 MHz, 298.0 K, $CDCl_3$): δ /ppm = 71.8 ppm (dezd, $^3J_{P,H}$ = 16.4 Hz, $^2J_{P,H}$ = 5.4 Hz).
35': Isomer 2 (minor, 5%):
$^{31}P\{^1H\}$-NMR (121.51 MHz, 298.0 K, $CDCl_3$): δ /ppm = 72.0 ppm.

6.6.19 Synthese von (1,1-Dimethylethyl)(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)(2,3,4,5-tetrachloro-6-hydroxyphenoxy)phosphanoxid 35,35‘



LXXII **35,35'**

Zu einer Lösung von 23.2 mg TOB in 1 mL Toluol wurde bei -80 °C 1 mL der toluolischen Oxaphosphiranlösung **LXXII** gegeben. Die Lösung wurde über 5 Stunden auf Raumtemperatur auftauen gelassen und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und ein roter Rückstand erhalten. Der Rückstand wurde 3x bei Raumtemperatur und 4x bei -30 °C mit 1 mL *n*-Pentan und 1x bei -30 °C mit Et_2O gewaschen und ein beiger Feststoff erhalten. Der Feststoff wurde unter vermindertem Druck getrocknet und das Produkt als ein 1.00 : 0.02 Gemisch beider Diastereomere (**35,35‘**) als beiger Feststoff erhalten.

Reaktionschiffre: NV-392 (31p5a016.20)

Ausbeute: 3.2 mg.

Summenformel: $C_{15}H_{21}Cl_4O_4P$

MS (APCI): berechnet: 435.99 gefunden: 437.000 $[M+H]^{+\bullet}$, 350.927 $[M-C_5H_9O]^{+\bullet}$.

35: Isomer 1 (major, 98%):

^{1}H-NMR (500.04 MHz, 298.0 K, CD_2Cl_2): δ /ppm = 1.01 (s, 9H, C(C(CH_3)$_3$)), 1.25 (d, $^3J_{P,H}$ = 16.4 Hz, 9H, P(C(CH_3)$_3$)), 2.45 (s, 1H, OH), 3.98 (s, 1H, PC(H)OH), 11.3 (s, 1H, Ar-OH).

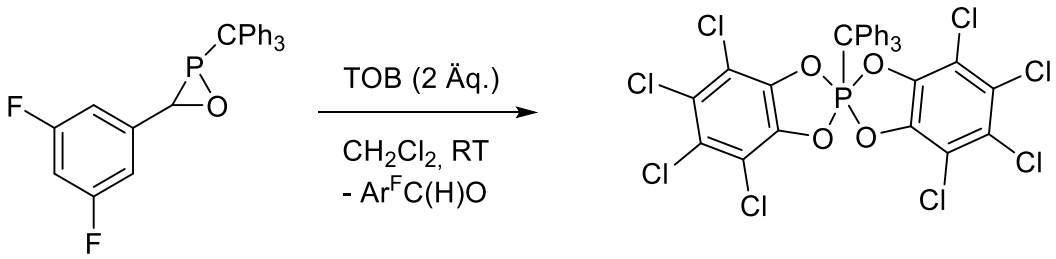
^{13}C{^{1}H}-NMR (125.75 MHz, 298.0 K, CD_2Cl_2): δ /ppm = 24.5 (s, C(C(CH_3)$_3$)), 26.6 (d, $^2J_{P,C}$ = 5.0 Hz, P(C(CH_3)$_3$)), 35.8 (d, $^1J_{P,C}$ = 78.1 Hz, P(C(CH_3)$_3$)), 36.6 (s, C(C(CH_3)$_3$)), 75.3 (d, $^1J_{P,C}$ = 81.8Hz, PC(H)OH), 123.3 (s, Ar^{OP}/Ar^{OH}), 123.4 (s, Ar^{OP}/Ar^{OH}), 129.5 (s, Ar^{Cl}), 138.5 (d, $^xJ_{P,C}$ = 12.4 Hz, Ar^{Cl}), 145.0 (d, $^xJ_{P,C}$ = 2.5 Hz, Ar^{Cl}).

^{31}P-NMR (202.44 MHz, 298.0 K, CD_2Cl_2): δ /ppm = 72.1 ppm (dez, $^3J_{P,H}$ = 16.4 Hz).

35’: Isomer 2 (minor, 2%):

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.44 MHz, 298.0 K, CD_2Cl_2): δ /ppm = 72.3 ppm.

6.6.20 Synthese von 4,4',5,5',6,6',7,7'-Octachloro-2-triphenylmethyl-2,2'-spirobis[1,3,2-benzodioxaphosphol] 38



3a **38**

30.0 mg **3a** (0.072 mmol, 1.00 Äq) wurden in 1 mL DCM gelöst und 17.7 mg Tetrachloro-*ortho*-benzochinon (TOB), gelöst in 0.5 mL DCM, wurden hinzugegeben. Die Lösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung von rot nach braun verfärbte. Anschließend wurden nach jeweils einer Stunde Rührzeit 4 x 4.4 mg TOB (0.018 mmol, 0.25 Äq) zugegeben. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und ein brauner Rückstand erhalten. Der Rückstand wurde fünfmal mit 1 mL Et_2O gewaschen und nach Trocknen unter vermindertem Druck das Produkt als hellgelber Feststoff erhalten.

Reaktionschiffre: NV-487 (14m3a034.21)

Ausbeute: 17.8 mg (32%, 0.023 mmol) (Lit.: 83%[139]).

Summenformel: $C_{31}H_{15}Cl_8O_4P$

Schmelzpunkt: 185 °C.

IR (ATR Diamant): / cm^{-1} = 1698 (w, ν(C=C), 1623 (m, ν(C=C), 1595 (m, ν(C=C)), 1118 (m, ν(P-O-C^{Ar})), 986 (m, ν(C^{Ar}-Cl)), 747 (m, δ(C^{Ar}-H)$_{oop}$)), 718 (m, δ(C^{Ar}-H)$_{oop}$)), 699 (s, δ(C^{Ar}-H)$_{oop}$)), 681(m, δ(C^{Ar}-H)$_{oop}$)), 669 (w, δ(C^{Ar}-H)$_{oop}$)).

MS (EI): 765.8 (0.6) $[M]^{+\bullet}$, 535.9 (0.4) $[M\text{-}C_6Cl_4O]^{+\bullet}$, 523.7 (2) $[M - CPh_3]^{+\bullet}$, 293.8 (4) $[M\text{-}C_{25}H_{15}Cl_4O]^{+\bullet}$ 243.1 (100) $[CPh_3]^{+\bullet}$, 165.0 (64) $[CPh_2]^{+\bullet}$.

HRMS (EI): Ber.: 761.8211 Gef.: 761.81925.

^{1}H-NMR (300.13 MHz, 298.0 K, CD_2Cl_2): δ /ppm = 7.16 - 7.26 (m, 9H, *o*- und *p*-CPh_3), 7.46 - 7.53 (m, 6H, *m*-CPh_3).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (75.48 MHz, 298.0 K, CD_2Cl_2): δ /ppm = 77.4 (d, $^1J_{P,C}$ = 150.4 Hz, $\underline{C}Ph_3$), 115.2 (d, $^2J_{P,C}$ = 14.0 Hz, *ipso*-CPh_3), 126.0 (s, Ar^{OP}), 127.7 (d, $^5J_{P,C}$ = 2.8 Hz, *p*-CPh_3), 128.3 (d, $^3J_{P,C}$ = 1.9 Hz, *o*-CPh_3), 130.8 (d, $^4J_{P,C}$ = 9.4 Hz, *m*-CPh_3), 140.7 (d, $^xJ_{P,C}$ = 6.0 Hz, Ar^{Cl}), 141.5 (d, $^xJ_{P,C}$ = 2.0 Hz, Ar^{Cl}).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (121.51 MHz, 298.0 K, CD_2Cl_2): δ /ppm = 1.66.

7 Literaturverzeichnis

[1] F. Mathey (Hrsg.) *Phosphorus-carbon heterocyclic chemistry*. *The rise of a new domain*, Elsevier Science Ltd, Amsterdam, New York, **2001**.

[2] *Lehrbuch der anorganischen Chemie,* 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**.

[3] A. S. Couper, *Ann. Chem. Pharm.* **1859**, *110*, 46–51.

[4] A. Kekulé, *Liebigs Ann. Chem.* **1858**, *106*, 129–159.

[5] "Couper", zu finden unter https://web.lemoyne.edu/~giunta/couper/couper.html, **2004**, Zugegriffen: 03.01.2022.

[6] A. Freund, *Monatsh. Chem.* **1882**, *3*, 625–635.

[7] A. Freund, *J. Prakt. Chem.* **1882**, *26*, 367–377.

[8] A. Baeyer, *Chem. Ber.* **1884**, *17*, 960–963.

[9] W. H. Perkin, *J. Chem. Soc., Trans.* **1885**, *47*, 801–855.

[10] A. Baeyer, *Chem. Ber.* **1885**, *18*, 2269–2281.

[11] G. Pilcher, A. S. Pell, D. J. Coleman, *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 499–505.

[12] S. E. Wheeler, K. N. Houk, P. v. R. Schleyer, W. D. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2547–2560.

[13] K. B. Wiberg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 312–322; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 312.

[14] D. Cremer, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3800–3810.

[15] D. R. Lide, *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 1514–1518.

[16] R. J. Butcher, W. J. Jones, *J. Mol. Spectrosc.* **1973**, *47*, 64–83.

[17] H. N. C. Wong, M. Y. Hon, C. W. Tse, Y. C. Yip, J. Tanko, T. Hudlicky, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 165–198.

[18] H. K. Eigenmann, D. M. Golden, S. W. Benson, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 1687–1691.

[19] A. Wurtz, *Liebigs Ann. Chem.* **1859**, *110*, 125–128.

[20] A. Wurtz, *Liebigs Ann. Chem.* **1860**, *113*, 255–256.

[21] A. V. Lourenço, *Compt. rend.* **1859**, *49*, 619–620.

[22] N. Prileschajew, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 4811–4815.

[23] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974–5976.

[24] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063–7064.

[25] Z.-X. Wang, Y. Tu, M. Frohn, J.-R. Zhang, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11224–11235.

[26] *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Wiley online library, **2010**.

[27] H. Q. Pham, M. J. Marks in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Wiley online library, **2010**.

[28] "Production value of epoxide resins in primary form in the European Union (EU-27) from 2014 to 2020", zu finden unter https://www.statista.com/statistics/820801/epoxide-resins-production-value-europe/, Zugegriffen: 09.03.2022.

[29] R. I. Wagner, L. D. Freeman, H. Goldwhite, D. G. Rowsell, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1102–1104.

[30] E. Niecke, W. W. Schoeller, D.-A. Wildbredt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 119–120; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 131.

[31] M. Baudler, J. Germeshausen, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4285–4287.

[32] H. Quast, M. Heuschmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 867–868; *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 921.

[33] R. Bausch, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 125; *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 111.

[34] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1984**, *3*, 456–461.

[35] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4484–4485.

[36] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 45.

[37] B. Deschamps, F. Mathey, *Synthesis* **1995**, *1995*, 941–943.

[38] K. S. Fongers, H. Hogeveen, R. F. Kingma, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 643–646.

[39] J. M. Vural, S. A. Weissman, S. G. Baxter, A. H. Cowley, C. M. Nunn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 462.

[40] S. Lochschmidt, F. Mathey, A. Schmidpeter, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2635–2638.

[41] a) F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 997–1025; b) J. C. Slootweg, K. Lammertsma in *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis* (Hrsg.: P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2012**, S. 309–320; c) H. Heydt in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, Elsevier, **2008**, S. 457–481; d) D. Gudat in *Science of synthesis*. *Houben-Weyl methods of molecular transformations* (Hrsg.: Mathey, Trost, K. M. Błażewska, F. Mathey, D. Bellus, J. Houben, T. Weyl), Thieme, Stuttgart, **2009**.

[42] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus*. *The carbon copy ; from organophosphorus to phospha-organic chemistry*, Wiley, Chichester, **1998**.

[43] J. Gasnot, C. Botella, S. Comesse, S. Lakhdar, C. Alayrac, A.-C. Gaumont, V. Dalla, C. Taillier, *Synlett* **2020**, *31*, 883–888.

[44] M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 441–442.

[45] L. D. Quin, E.-Y. Yao, J. Szewczyk, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1077–1080.

[46] a) N. S. Rao, L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5960–5961; b) L. D. Quin, N. S. Rao, R. J. Topping, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4519–4526.

[47] H. Quast, M. Heuschmann, *Eur. J. Org. Chem.* **1981**, *1981*, 977–992.

[48] P. P. Gaspar, H. Qian, A. M. Beatty, D. d'Avignon, J. L.-F. Kao, J. C. Watt, N. P. Rath, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 105–119.

[49] F. B. Läng, H. Grützmacher, *chimia (aarau)* **2003**, *57*, 187–190.

[50] E. W. Koos, J. P. V. Kooi, E. E. Green, J. K. Stille, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1085.

[51] H. Quast, M. Heuschmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 390–392.

[52] C. M. E. Graham, C. L. B. Macdonald, P. D. Boyle, J. A. Wisner, P. J. Ragogna, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 743–749.

[53] D. B. Denney, L. S. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 317–319.

[54] B. C. Campbell, D. B. Denney, D. Z. Denney, L. S. Shih, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 854.

[55] M. Ehle, O. Wagner, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3429–3432.

[56] S. Sase, N. Kano, T. Kawashima, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5448–5456.

[57] G.-V. Röschenthaler, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1978**, *111*, 3105–3111.

[58] F. U. Seifert, G.-V. Röschenthaler, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1089–1093.

[59] a) P. A. Bartlett, N. I. Carruthers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, *0*, 536–538; b) P. A. Bartlett, N. I. Carruthers, B. M. Winter, K. P. Long, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1284–1291.

[60] M. Schnebel, I. Weidner, R. Wartchow, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 4363–4372.

[61] J.-Y. Shie, J.-L. Zhu, Y.-P. Wu, *Jnl. Chin. Chem. Soc.* **2015**, *62*, 665–668.

[62] a) M. T. Boisdon, J. Barrans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 615; b) L. A. R. Hall, C. W. Stephens, J. J. Drysdale, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1768–1769; c) V. F. Mironov, M. N. Dimukhametov, S. V. Efimov, R. M. Aminova, F. K. Karataeva, D. B. Krivolapov, E. V. Mironova, V. V. Klochkov, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 5837–5850; d) I. Petneházy, G. Clementis, Z. M. Jászay, L. Töke, C. D. Hall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 2279–2284; e) Z. Rádai, R. Szabó, Á. Szigetvári, N. Z. Kiss, Z. Mucsi, G. Keglevich, *COC* **2020**, *24*, 465–471; f) L. I. Savostina, R. M. Aminova, V. F. Mironov, *Russ J Gen Chem* **2006**, *76*, 1031–1040; g) C. te Grotenhuis, J. T. Mattos, A. T. Radosevich, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2020**, *195*, 940–946.

[63] Melina Klein, *Dissertation*, Rheinische-Friedrich-Wilhelms Universität Bonn, **2015**.
[64] C. Murcia García, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2017**.
[65] J. Faßbender, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2017**.
[66] W. W. Schoeller, M. Regitz, O. J. Scherer, R. Appel (Hrsg.) *Multiple bonds and low coordination in phosphorus chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**.
[67] O. Krahe, F. Neese, R. Streubel, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2009**, *15*, 2594–2601.
[68] A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 2707–2712.
[69] S. Bauer, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1166–1167; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1188.
[70] R. Streubel, A. Kusenberg, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *33*, 2427–2428; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2564.
[71] R. Streubel, A. Ostrowski, H. Wilkens, F. Ruthe, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 409–413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 378.
[72] M. Bode, M. Nieger, R. Streubel, *Organometallics* **2007**, *26*, 245–246.
[73] A. Ozbolat, G. von Frantzius, J. M. Pérez, M. Nieger, R. Streubel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 9327–9330; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9488.
[74] C. Albrecht, M. Bode, J. M. Pérez, J. Daniels, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2654–2665.
[75] R. Streubel, N. Volk, G. Schnakenburg, A. García Alcaraz, A. Espinosa Ferao, *Chem. Ber.* **2021**, *2021*, 252–257.
[76] R. Streubel, M. Bode, J. Marinas Pérez, G. Schnakenburg, J. Daniels, M. Nieger, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1163–1171.
[77] V. Nesterov, G. Schnakenburg, A. Espinosa, R. Streubel, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12343–12349.
[78] J. Faßbender, N. Künemund, A. Espinosa Ferao, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Organometallics* **2018**, *37*, 1331–1336.
[79] N. Volk, P. Malik, A. G. Alcaraz, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *437*, 213818.
[80] A. Espinosa, E. de las Heras, R. Streubel, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6132–6140.
[81] N. Volk, *Masterarbeit*, Rheinische-Friedrich-Wilhelms Universität Bonn, **2017**.
[82] C. Murcia-García, A. Bauzá, G. Schnakenburg, A. Frontera, R. Streubel, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 1769–1772.
[83] G. Kim-Suan, K. L. Hian, T. S. Andy Hor, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *460*, 197–202.
[84] R. L. Keiter, S. L. Kaiser, N. P. Hansen, J. W. Brodack, L. W. Cary, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 283–284.
[85] T. Korenaga, K. Abe, A. Ko, R. Maenishi, T. Sakai, *Organometallics* **2010**, *29*, 4025–4035.
[86] I. Kalinina, F. Mathey, *Organometallics* **2006**, *25*, 5031–5034.
[87] G. Ardizzoia, S. Brenna, G. LaMonica, A. Maspero, N. Masciocchi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 173–180.
[88] H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Chirality* **2008**, *20*, 681–690.
[89] E. D'Oria, P. G. Karamertzanis, S. L. Price, *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*, 1749–1756.
[90] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, s.l., **1994**.
[91] J. Fassbender, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9347–9354.
[92] A. Espinosa Ferao, A. García Alcaraz, *Unveröffentliche Ergebnisse*.
[93] zu finden unter https://www.statista.com/statistics/1245248/ethylene-glycol-market-volume-worldwide/, Zugegriffen: 25.02.2022.
[94] S. Rebsdat, D. Mayer in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Wiley online library, **2010**.

[95] Y. Hao, C. Zhang, Y. Mei, R. Tian, Z. Duan, F. Mathey, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8284–8290.

[96] F. Dornhaus, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Crystallogr E Struct Rep Online* **2005**, *61*, o657-o658.

[97] a) Marvin M. Crutchfield, Claude H. Dungan, John H. Letcher, Victor Mark, John R. van Wazer, *Topics in phosphorus chemistry. Vol. 5, P31 Nuclear Magnetic Resonance*, Interscience, New York, **1967**; b) Louis D. Quin, John G. Verkade, *Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis*, VCH Publishers, Inc., New York, **1994**.

[98] V. Plack, *Diplomarbeit*, Universität Braunschweig, **1993**.

[99] M. Nieger, M. W. M. Boras, *CCDC 1843600: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2018**.

[100] A. G. Dikundwar, P. Chodon, S. P. Thomas, H. Bhutani, *Crystal Growth & Design* **2017**, *17*, 1982–1990.

[101] S. Kharel, N. Bhuvanesh, J. A. Gladysz, J. Blümel, *Inorganica Chimica Acta* **2019**, *490*, 215–219.

[102] A. Veinot, K. Ramgoolam, N. Giffin, J. Masuda, *Molbank* **2017**, *2017*, M957.

[103] D. V. Moiseev, B. R. James, T. Q. Hu, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2012**, *187*, 433–447.

[104] S. Priya, M. S. Balakrishna, J. T. Mague, S. M. Mobin, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1272–1281.

[105] S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 54107.

[106] L. Goerigk, S. Grimme, *Journal of chemical theory and computation* **2011**, *7*, 291–309.

[107] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *Journal of computational chemistry* **2003**, *24*, 669–681.

[108] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie,* 5. Aufl., Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2011**.

[109] A. Marinetti, F. Mathey, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 3061–3070.

[110] R. Benn, R. Mynott, W. Jürgen Richter, G. Schroth, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3273–3276.

[111] M. Klein, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, N. Tokitoh, R. Streubel, *Chem. Ber.* **2016**, *2016*, 685–690.

[112] J. Fassbender, G. Schnakenburg, D. P. Gates, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 14013–14016.

[113] M. Schröder, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1999**.

[114] P.-L. Zaffalon, E. Stalder, I. A. Fedotenko, F. Favarger, A. Zumbuehl, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4215–4217.

[115] B. Tangour, C. Malavaud, M. T. Boisdon, J. Barrans, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1989**, *45*, 189–195.

[116] I. Petneházy, Z. M. Jászay, A. Szabó, K. Everaert, *Synthetic Communications* **2003**, *33*, 1665–1674.

[117] D. B. G. Williams, T. E. Netshiozwi, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9973–9982.

[118] J. R. Klaehn, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5859–5865.

[119] A. Maercker, W. Brieden, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 933–938.

[120] D. C. Hockless, M. A. McDonald, M. Pabel, S. B. Wild, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 189–196.

[121] A. Marinetti, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4700–4706.

[122] H. Heydt, J. Hoffmann, A. Göller, T. Clark, M. Regitz, *Synthesis* **1998**, *1998*, 175–180.

[123] Janaina Marina Perez, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2010**.

[124] J. Marinas Pérez, C. Albrecht, H. Helten, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7244–7246.

[125] J. Marinas Pérez, H. Helten, B. Donnadieu, C. A. Reed, R. Streubel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 2615–2618; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2670.

[126] V. Plack, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, **1999**.

[127] B. Pellerin, P. Guenot, J.-M. Denis, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5811–5814.

[128] E. Niecke, W. Güth, M. Lysek, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 331–334.

7 Literaturverzeichnis

[129] K. A. Andrea, H. Plommer, F. M. Kerton, *European Polymer Journal* **2019**, *120*, 109202.

[130] N. Mézailles, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Organometallics* **1997**, *16*, 1526–1530.

[131] M. L. Coote, J. L. Hodgson, E. H. Krenske, S. B. Wild, *Heteroat. Chem.* **2007**, *18*, 118–128.

[132] I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270-271*, 75–88.

[133] Z. Głowacki, M. Hoffmann, M. Topolski, J. Rachoń, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1991**, *60*, 67–71.

[134] "tert-Butylhydroperoxid -Lösung (5.0-6.0 M in decane)", zu finden unter https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/416665, Zugegriffen: 18.10.2023.

[135] A. Espinosa Ferao, A. Rey Planells, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 348–353.

[136] T. Hogan, R. Simpson, M. Lin, A. Sen, *Catalysis Letters* **1997**, *49*, 59–63.

[137] S. R. Gama, B. S. Y. Lo, J. Séguin, K. Pallitsch, F. Hammerschmidt, D. L. Zechel, *Biochemistry* **2019**, *58*, 5271–5280.

[138] N. Weferling, R. Schmutzler, W. S. Sheldrick, *Ann. Chem. Pharm.* **1982**, *1982*, 167–181.

[139] V. Plack, J. R. Goerlich, H. Thönnessen, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Heteroat. Chem.* **1999**, *10*, 277–280.

[140] M. Freytag, P. G. Jones, R. Schmutzler, M. Yoshifuji, *Heteroat. Chem.* **2001**, *12*, 300–308.

[141] S. Conejero, M. Song, D. Martin, Y. Canac, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 155–160.

[142] H. Wunderlich, *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1978**, *34*, 342–344.

[143] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J Appl Crystallogr* **2009**, *42*, 339–341.

[144] F. Neese, *WIREs Comput Mol Sci* **2012**, *2*, 73–78.

[145] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995–2001.

[146] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2005**, *7*, 3297–3305.

[147] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5656–5667.

[148] a) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* **1998**, *294*, 143–152; b) F. Weigend, M. Häser, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **1997**, *97*, 331–340; c) D. E. Bernholdt, R. J. Harrison, *Chemical Physics Letters* **1996**, *250*, 477–484.

[149] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

[150] E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 34112.

[151] H. H. Hatt, *J. Chem. Soc.* **1933**, 776.

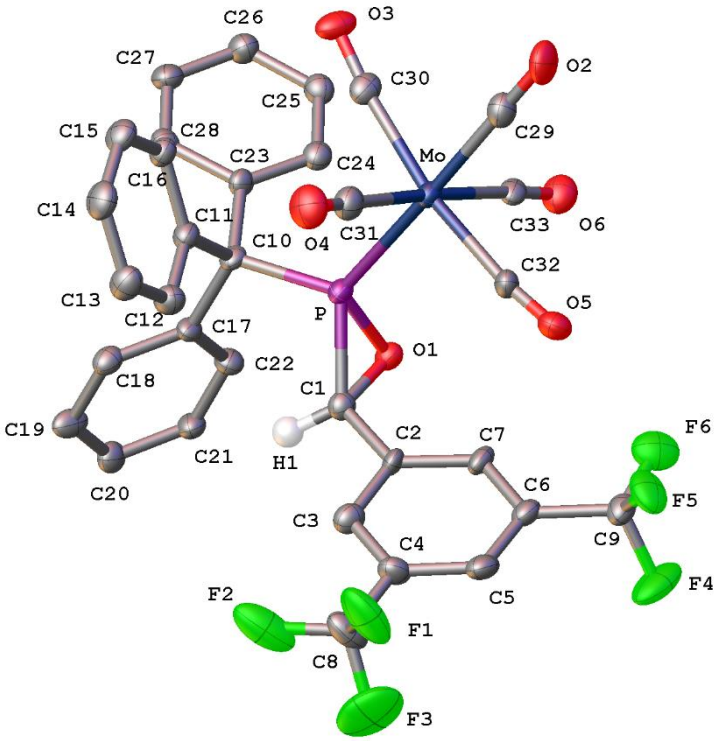
[152] W. A. Herrmann, H. Karsch (Hrsg.) *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Volume 3, 1996*. *Volume 3: Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth*, Thieme, Stuttgart, **2014**.

[153] A. Marinetti, S. Bauer, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1990**, *9*, 793–798.

Anhang

Anhang A: Kristallographische Daten

1b



Molekülstruktur von **1b** des (2*R*,3*R*)-Enantiomers im Einkristall (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome, außer dem Wasserstoffatom des Oxaphosphiranrings, sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Identifizierungscode	GSTR716, JH-13 // GXray6596
Kristallhabitus	klares farbloses Plättchen
Gerätetyp	STOE IPDS-2T
Summenformel	$C_{33}H_{19}F_6MoO_6P$
Einheitsformel	C33 H19 F6 Mo O6 P
Molare Masse	752.39
Temperatur/K	123
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a/Å	14.3716(11)
b/Å	16.5888(10)
c/Å	14.7190(12)
α/°	90
β/°	117.340(6)
γ/°	90
Volumen/Å^3	3117.1(4)
Z	4
ρ_{calc}g/cm^3	1.603
μ/mm^{-1}	0.552
F(000)	1504.0

Kristallgröße/mm^3	0.18 × 0.15 × 0.06
Absorptionskorrektur	Integration
T_{min}; T_{max}	0.3310; 0.5926
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ Bereich für Datenaufnahme/°	5.388 to 55.994°
Vollständigkeit zu theta	0.999
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 18, -21 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 19
Gesammelte Reflektionen	28927
Unabhängige Reflektionen	7506 [R_{int} = 0.1611, R_{sigma} = 0.1457]
Daten/Beschränkungen/Parameter	7506/0/424
Goodness-of-fit an F^2	0.926
Finale R Indexe [I>=2σ (I)]	R_1 = 0.0631, wR_2 = 0.1141
Finale R Indexe [alle Daten]	R_1 = 0.1269, wR_2 = 0.1344
Größte Differenz Spitze/Loch / e Å^{-3}	0.78/-0.96

Bindungslängen in Å

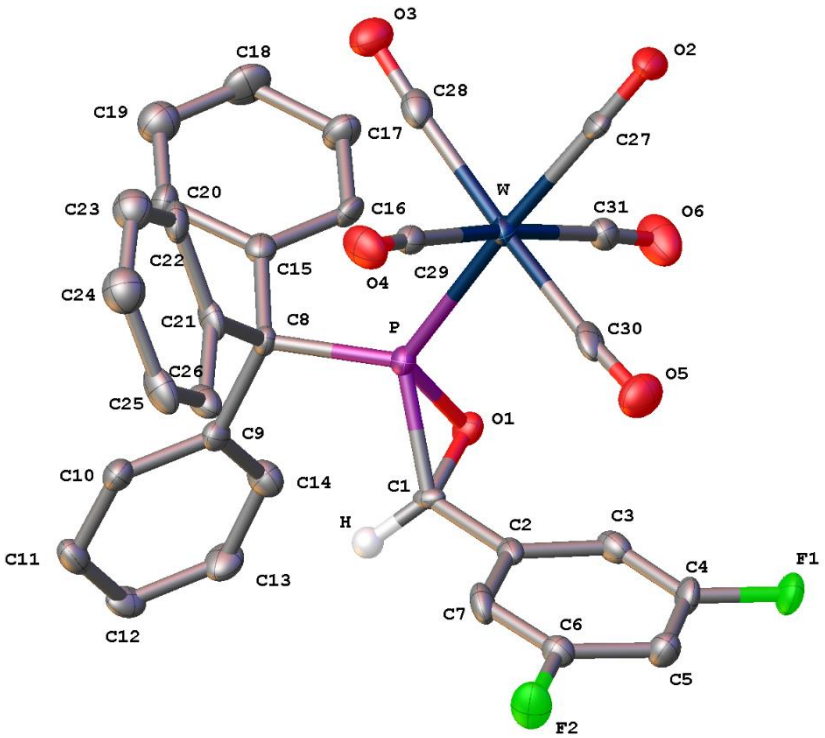
Mo	P	2.4872(14)		C4	C8	1.495(8)
Mo	C29	2.022(6)		C5	C6	1.390(8)
Mo	C30	2.059(6)		C6	C7	1.393(7)
Mo	C31	2.061(6)		C6	C9	1.496(8)
Mo	C32	2.044(5)		C10	C11	1.536(7)
Mo	C33	2.067(5)		C10	C17	1.547(7)
P	O1	1.673(4)		C10	C23	1.540(7)
P	C1	1.802(5)		C11	C12	1.382(8)
P	C10	1.911(5)		C11	C16	1.403(7)
F1	C8	1.342(8)		C12	C13	1.410(8)
F2	C8	1.312(7)		C13	C14	1.383(8)
F3	C8	1.336(8)		C14	C15	1.379(9)
F4	C9	1.331(6)		C15	C16	1.382(7)
F5	C9	1.348(7)		C17	C18	1.403(7)
F6	C9	1.324(7)		C17	C22	1.392(7)
O1	C1	1.458(6)		C18	C19	1.393(7)
O2	C29	1.148(7)		C19	C20	1.387(8)
O3	C30	1.138(6)		C20	C21	1.390(8)
O4	C31	1.134(7)		C21	C22	1.398(8)
O5	C32	1.136(6)		C23	C24	1.382(7)
O6	C33	1.126(6)		C23	C28	1.416(7)
C1	C2	1.483(7)		C24	C25	1.396(8)
C2	C3	1.399(8)		C25	C26	1.396(8)
C2	C7	1.383(7)		C26	C27	1.374(8)
C3	C4	1.398(7)		C27	C28	1.378(7)
C4	C5	1.384(8)				

Bindungswinkel in °

C29	Mo	P	176.03(17)		F3	C8	C4	112.2(6)
C29	Mo	C30	85.0(2)		F4	C9	F5	105.6(5)
C29	Mo	C31	89.5(2)		F4	C9	C6	112.0(5)
C29	Mo	C32	84.5(2)		F5	C9	C6	111.7(5)
C29	Mo	C33	91.0(2)		F6	C9	F4	107.4(5)

C30	Mo	P	92.05(16)		F6	C9	F5	106.3(5)
C30	Mo	C31	91.0(2)		F6	C9	C6	113.4(5)
C30	Mo	C33	92.1(2)		C11	C10	P	99.4(3)
C31	Mo	P	93.27(17)		C11	C10	C17	113.5(4)
C31	Mo	C33	176.8(2)		C11	C10	C23	114.1(4)
C32	Mo	P	98.37(15)		C17	C10	P	112.8(3)
C32	Mo	C30	169.5(2)		C23	C10	P	112.0(3)
C32	Mo	C31	89.4(2)		C23	C10	C17	105.3(4)
C32	Mo	C33	87.5(2)		C12	C11	C10	118.8(5)
C33	Mo	P	86.40(15)		C12	C11	C16	118.4(5)
O1	P	Mo	118.83(14)		C16	C11	C10	122.7(5)
O1	P	C1	49.5(2)		C11	C12	C13	121.0(5)
O1	P	C10	108.9(2)		C14	C13	C12	119.4(5)
C1	P	Mo	129.45(18)		C15	C14	C13	119.8(5)
C1	P	C10	105.3(2)		C14	C15	C16	120.9(5)
C10	P	Mo	122.48(15)		C15	C16	C11	120.4(5)
C1	O1	P	69.9(2)		C18	C17	C10	122.3(4)
O1	C1	P	60.7(2)		C22	C17	C10	119.5(5)
O1	C1	C2	116.5(4)		C22	C17	C18	118.1(5)
C2	C1	P	124.5(4)		C19	C18	C17	120.2(5)
C3	C2	C1	117.8(5)		C20	C19	C18	121.3(5)
C7	C2	C1	122.9(5)		C19	C20	C21	118.7(5)
C7	C2	C3	119.3(5)		C20	C21	C22	120.2(5)
C4	C3	C2	120.0(5)		C17	C22	C21	121.3(5)
C3	C4	C8	120.1(5)		C24	C23	C10	124.5(4)
C5	C4	C3	120.2(5)		C24	C23	C28	118.0(5)
C5	C4	C8	119.7(5)		C28	C23	C10	117.3(4)
C4	C5	C6	119.8(5)		C23	C24	C25	120.9(5)
C5	C6	C7	120.1(5)		C26	C25	C24	120.2(5)
C5	C6	C9	118.7(5)		C27	C26	C25	119.1(5)
C7	C6	C9	121.2(5)		C26	C27	C28	121.1(5)
C2	C7	C6	120.6(5)		C27	C28	C23	120.6(5)
F1	C8	C4	111.5(5)		O2	C29	Mo	179.5(5)
F2	C8	F1	106.7(6)		O3	C30	Mo	173.1(5)
F2	C8	F3	106.7(6)		O4	C31	Mo	175.7(6)
F2	C8	C4	114.7(5)		O5	C32	Mo	171.9(5)
F3	C8	F1	104.4(5)		O6	C33	Mo	176.8(5)

2



Molekülstruktur von **2** des (2*R*,3*R*)-Enantiomers im Einkristall (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome, außer dem Wasserstoffatom des Oxaphosphiranrings, sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Identifizierungscode	GSTR718, NV-445 // GXray6597
Kristallhabitus	klares farbloses Plättchen
Gerätetyp	STOE IPDS-2T
Summenformel	$C_{31}H_{19}F_2O_6PW$
Einheitsformel	$C_{31}\ H_{19}\ F_2\ O_6\ P\ W$
Molare Masse	740.28
Temperatur/K	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
a/Å	19.0720(12)
b/Å	9.5515(4)
c/Å	16.6957(9)
α/°	90
β/°	113.453(4)
γ/°	90
Volumen/Å^3	2790.1(3)
Z	4
ρ_{calc}g/cm^3	1.762
μ/mm^{-1}	4.254
F(000)	1440.0
Kristallgröße/mm^3	0.26 × 0.19 × 0.05
Absorptionskorrektur	Integration
T_{min}; T_{max}	0.3478; 0.8557
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)

2Θ Bereich für Datenaufnahme/°	5.32 to 55.998°
Vollständigkeit zu theta	0.983
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 25, -12 ≤ k ≤ 11, -22 ≤ l ≤ 22
Gesammelte Reflektionen	14278
Unabhängige Reflektionen	6616 [R_{int} = 0.0770, R_{sigma} = 0.1350]
Daten/Beschränkungen/Parameter	6616/24/370
Goodness-of-fit an F^2	0.756
Finale R Indexe [I>=2σ (I)]	R_1 = 0.0377, wR_2 = 0.0600
Finale R Indexe [alle Daten]	R_1 = 0.0795, wR_2 = 0.0654
Größte Differenz Spitze/Loch / e $Å^{-3}$	0.98/-1.36

Bindungslängen in Å

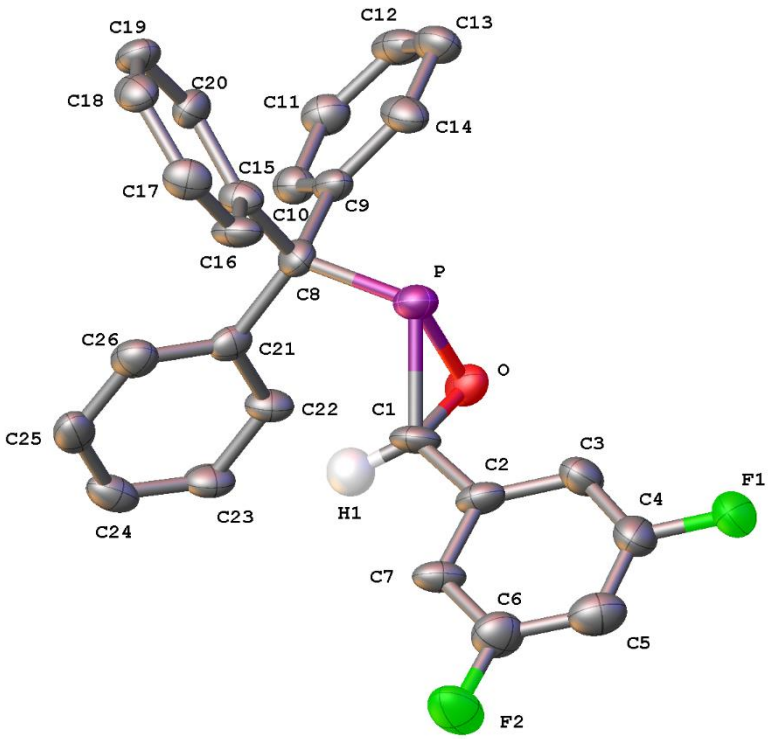
W	P	2.4715(13)		C6	C7	1.366(8)
W	C27	2.013(5)		C8	C9	1.546(7)
W	C28	2.053(7)		C8	C15	1.537(9)
W	C29	2.048(6)		C8	C21	1.554(7)
W	C30	2.042(8)		C9	C10	1.397(8)
W	C31	2.053(6)		C9	C14	1.394(7)
P	O1	1.669(4)		C10	C11	1.390(7)
P	C1	1.790(5)		C11	C12	1.377(8)
P	C8	1.893(5)		C12	C13	1.402(8)
F1	C4	1.360(6)		C13	C14	1.368(7)
F2	C6	1.359(7)		C15	C16	1.398(8)
O1	C1	1.481(7)		C15	C20	1.397(8)
O2	C27	1.149(6)		C16	C17	1.377(8)
O3	C28	1.140(7)		C17	C18	1.389(8)
O4	C29	1.135(7)		C18	C19	1.375(9)
O5	C30	1.161(8)		C19	C20	1.379(10)
O6	C31	1.129(7)		C21	C22	1.383(8)
C1	C2	1.495(8)		C21	C26	1.392(9)
C2	C3	1.385(7)		C22	C23	1.387(8)
C2	C7	1.370(9)		C23	C24	1.356(9)
C3	C4	1.366(9)		C24	C25	1.406(9)
C4	C5	1.372(9)		C25	C26	1.384(8)

Bindungswinkel in °

C27	W	P	173.99(16)		C6	C7	C2	119.3(5)
C27	W	C28	88.0(2)		C9	C8	P	115.1(4)
C27	W	C29	91.5(2)		C9	C8	C21	112.2(4)
C27	W	C30	86.2(2)		C15	C8	P	110.2(3)
C27	W	C31	89.6(2)		C15	C8	C9	106.9(5)
C28	W	P	92.69(16)		C15	C8	C21	114.2(4)
C28	W	C31	94.4(2)		C21	C8	P	98.3(4)
C29	W	P	94.45(14)		C10	C9	C8	121.8(4)
C29	W	C28	90.6(2)		C14	C9	C8	120.2(5)
C29	W	C31	174.8(2)		C14	C9	C10	117.8(5)
C30	W	P	93.74(14)		C11	C10	C9	120.3(5)
C30	W	C28	171.7(2)		C12	C11	C10	121.3(5)
C30	W	C29	83.6(2)		C11	C12	C13	118.4(5)
C30	W	C31	91.4(2)		C14	C13	C12	120.3(5)
C31	W	P	84.43(15)		C13	C14	C9	121.7(5)

O1	P	W	117.02(13)		C16	C15	C8	122.5(5)
O1	P	C1	50.5(2)		C20	C15	C8	119.9(5)
O1	P	C8	107.9(2)		C20	C15	C16	117.4(6)
C1	P	W	126.14(18)		C17	C16	C15	121.0(5)
C1	P	C8	107.0(2)		C16	C17	C18	121.0(6)
C8	P	W	124.55(16)		C19	C18	C17	118.1(7)
C1	O1	P	69.0(2)		C18	C19	C20	121.5(6)
O1	C1	P	60.5(3)		C19	C20	C15	120.9(6)
O1	C1	C2	116.4(4)		C22	C21	C8	123.8(6)
C2	C1	P	123.4(4)		C22	C21	C26	118.3(5)
C3	C2	C1	119.7(5)		C26	C21	C8	117.8(5)
C7	C2	C1	120.4(5)		C21	C22	C23	119.6(7)
C7	C2	C3	120.0(6)		C24	C23	C22	121.9(6)
C4	C3	C2	118.9(6)		C23	C24	C25	119.8(6)
F1	C4	C3	119.9(6)		C26	C25	C24	118.0(7)
F1	C4	C5	116.5(6)		C25	C26	C21	122.3(5)
C3	C4	C5	123.6(5)		O2	C27	W	179.3(6)
C4	C5	C6	115.5(6)		O3	C28	W	176.0(5)
F2	C6	C5	117.6(5)		O4	C29	W	174.5(5)
F2	C6	C7	119.6(5)		O5	C30	W	172.5(5)
C7	C6	C5	122.8(6)		O6	C31	W	177.2(6)

3a



Molekülstruktur von **3a** des (2*S*,3*R*)-Konfomers im Einkristall (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome, außer dem Wasserstoffatom des Oxaphosphiranrings, sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Identifizierungscode	GSTR719, NV-477-Oxa // GXray6583_tw
Kristallhabitus	klarer farbloser Block
Gerätetyp	STOE IPDS-2T
Summenformel	$C_{26}H_{19}F_2OP$
Einheitsformel	C26 H19 F2 O P
Molare Masse	416.38
Temperatur/K	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a/Å	7.6063(16)
b/Å	31.201(6)
c/Å	8.9725(17)
α/°	90
β/°	110.265(15)
γ/°	90
Volumen/Å^3	1997.6(7)
Z	4
ρ_{calc}g/cm^3	1.385
μ/mm^{-1}	0.171
F(000)	864.0
Kristallgröße/mm^3	0.25 × 0.21 × 0.19
Absorptionskorrektur	Integration
T_{min}; T_{max}	0.1852; 0.9791
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ Bereich für Datenaufnahme/°	5.71 to 51.996°
Vollständigkeit zu theta	0.996
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 8, -27 ≤ k ≤ 38, -10 ≤ l ≤ 11
Gesammelte Reflektionen	3904
Unabhängige Reflektionen	3904 [R_{int} = ?, R_{sigma} = 0.0205]
Daten/Beschränkungen/Parameter	3904/0/272
Goodness-of-fit an F^2	2.762
Finale R Indexe [I>=2σ (I)]	R_1 = 0.2391, wR_2 = 0.5623
Finale R Indexe [alle Daten]	R_1 = 0.2496, wR_2 = 0.5709
Größte Differenz Spitze/Loch / e Å^{-3}	2.68/-1.72

Bindungslängen in Å

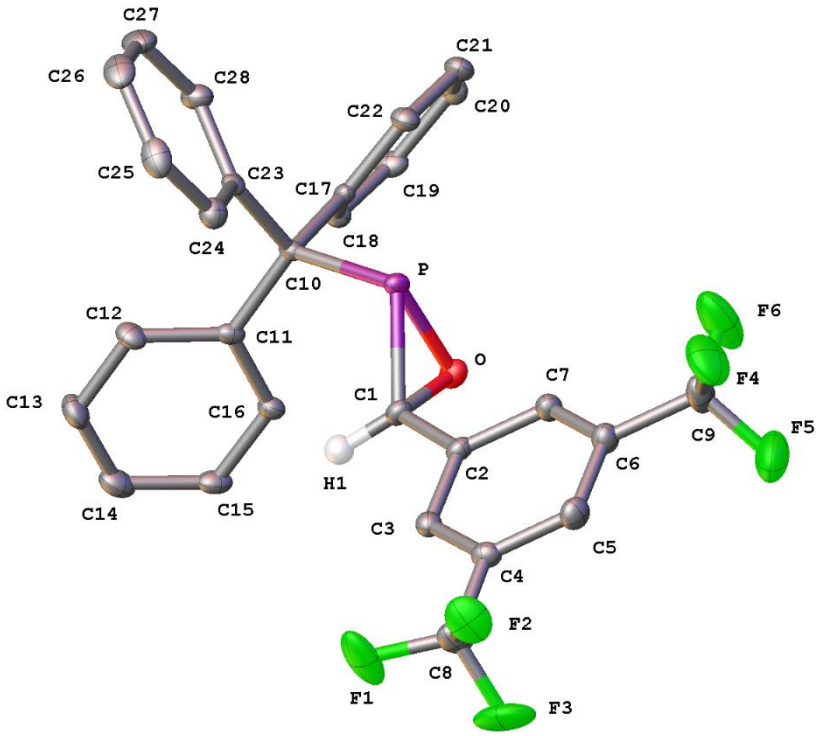
P	O	1.685(7)		C9	C14	1.393(13)
P	C1	1.835(8)		C10	C11	1.412(13)
P	C8	1.916(9)		C11	C12	1.378(15)
F1	C4	1.361(11)		C12	C13	1.366(16)
F2	C6	1.334(13)		C13	C14	1.386(14)
O	C1	1.456(11)		C15	C16	1.381(13)
C1	C2	1.500(13)		C15	C20	1.399(12)
C2	C3	1.379(14)		C16	C17	1.399(13)
C2	C7	1.373(13)		C17	C18	1.380(13)
C3	C4	1.396(14)		C18	C19	1.376(13)
C4	C5	1.347(16)		C19	C20	1.417(13)
C5	C6	1.371(17)		C21	C22	1.431(12)
C6	C7	1.390(13)		C21	C26	1.374(13)
C8	C9	1.540(12)		C22	C23	1.383(13)

C8	C15	1.551(11)		C23	C24	1.378(15)
C8	C21	1.539(12)		C24	C25	1.404(15)
C9	C10	1.356(14)		C25	C26	1.382(14)

Bindungswinkel in °

O	P	C1	48.6(4)	C10	C9	C8	122.8(8)
O	P	C8	104.2(4)	C10	C9	C14	118.6(8)
C1	P	C8	107.8(4)	C14	C9	C8	118.5(9)
C1	O	P	71.1(4)	C9	C10	C11	121.2(9)
O	C1	P	60.3(4)	C12	C11	C10	118.6(9)
O	C1	C2	115.7(8)	C13	C12	C11	121.2(9)
C2	C1	P	121.3(7)	C12	C13	C14	119.1(9)
C3	C2	C1	120.5(8)	C13	C14	C9	121.3(10)
C7	C2	C1	118.1(9)	C16	C15	C8	121.1(8)
C7	C2	C3	121.4(9)	C16	C15	C20	117.7(8)
C2	C3	C4	115.5(8)	C20	C15	C8	121.2(8)
F1	C4	C3	116.2(9)	C15	C16	C17	122.1(8)
C5	C4	F1	118.9(10)	C18	C17	C16	119.3(8)
C5	C4	C3	124.8(10)	C19	C18	C17	120.6(8)
C4	C5	C6	118.0(10)	C18	C19	C20	119.5(8)
F2	C6	C5	120.5(9)	C15	C20	C19	120.7(8)
F2	C6	C7	119.5(10)	C22	C21	C8	117.9(8)
C5	C6	C7	119.9(10)	C26	C21	C8	122.7(8)
C2	C7	C6	120.2(10)	C26	C21	C22	119.3(8)
C9	C8	P	105.6(6)	C23	C22	C21	118.6(9)
C9	C8	C15	109.2(7)	C24	C23	C22	121.1(9)
C15	C8	P	103.4(6)	C23	C24	C25	120.2(8)
C21	C8	P	113.9(6)	C26	C25	C24	119.0(9)
C21	C8	C9	113.9(8)	C21	C26	C25	121.6(9)
C21	C8	C15	110.2(7)				

3b



Molekülstruktur von **3b** des (2*S*,3*R*)-Konfomers im Einkristall (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome, außer dem Wasserstoffatom des Oxaphosphiranrings, sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Identifizierungscode	GSTR717, NV-506 // GXray6603_pl
Kristallhabitus	klarer farbloser Block
Gerätetyp	STOE IPDS-2T
Summenformel	$C_{28}H_{19}F_6OP$
Einheitsformel	C28 H19 F6 O P
Molare Masse	516.40
Temperatur/K	123
Kristallsystem	orthorombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
a/Å	7.5272(4)
b/Å	15.9910(7)
c/Å	19.2662(8)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Volumen/Å^3	2319.02(19)
Z	4
ρ_{calc}g/cm^3	1.479
μ/mm^{-1}	0.187
F(000)	1056.0
Kristallgröße/mm^3	0.27 × 0.25 × 0.21
Absorptionskorrektur	integration

T_{min}; T_{max}	0.4389; 0.9324
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ Bereich für Datenaufnahme/°	5.516 to 55.998°
Vollständigkeit zu theta	0.993
Indexbereich	-6 ≤ h ≤ 9, -18 ≤ k ≤ 21, -22 ≤ l ≤ 25
Gesammelte Reflektionen	8382
Unabhängige Reflektionen	5556 [R_{int} = 0.0548, R_{sigma} = 0.0820]
Daten/Beschränkungen/Parameter	5556/12/326
Goodness-of-fit an F^2	0.960
Finale R Indexe [I>=2σ (I)]	R_1 = 0.0535, wR_2 = 0.1303
Finale R Indexe [alle Daten]	R_1 = 0.0699, wR_2 = 0.1351
Größte Differenz Spitze/Loch / e $Å^{-3}$	0.73/-0.48
Flackparameter	0.00(18)

Bindungslängen in Å

P	O	1.682(3)		C10	C17	1.538(5)
P	C1	1.819(4)		C10	C23	1.537(5)
P	C10	1.917(4)		C11	C12	1.402(6)
F1	C8	1.334(6)		C11	C16	1.400(6)
F2	C8	1.323(6)		C12	C13	1.405(6)
F3	C8	1.337(6)		C13	C14	1.371(7)
F4	C9	1.330(6)		C14	C15	1.384(6)
F5	C9	1.332(6)		C15	C16	1.393(6)
F6	C9	1.326(6)		C17	C18	1.396(6)
O	C1	1.458(5)		C17	C22	1.400(6)
C1	C2	1.486(5)		C18	C19	1.392(6)
C2	C3	1.394(6)		C19	C20	1.403(6)
C2	C7	1.395(5)		C20	C21	1.374(6)
C3	C4	1.391(6)		C21	C22	1.387(6)
C4	C5	1.387(6)		C23	C24	1.397(6)
C4	C8	1.509(6)		C23	C28	1.390(6)
C5	C6	1.398(6)		C24	C25	1.387(6)
C6	C7	1.387(5)		C25	C26	1.388(7)
C6	C9	1.495(6)		C26	C27	1.383(7)
C10	C11	1.534(5)		C27	C28	1.388(6)

Bindungswinkel in °

O	P	C1	49.04(16)		C11	C10	P	115.9(3)
O	P	C10	104.99(16)		C11	C10	C17	114.7(3)
C1	P	C10	110.74(18)		C11	C10	C23	111.5(3)
C1	O	P	70.4(2)		C17	C10	P	100.2(2)
O	C1	P	60.57(19)		C23	C10	P	101.6(2)
O	C1	C2	113.5(3)		C23	C10	C17	111.8(3)
C2	C1	P	118.0(3)		C12	C11	C10	120.6(4)
C3	C2	C1	121.0(4)		C16	C11	C10	121.1(3)
C3	C2	C7	119.3(4)		C16	C11	C12	118.2(4)
C7	C2	C1	119.6(4)		C11	C12	C13	120.2(4)
C4	C3	C2	119.6(4)		C14	C13	C12	120.7(4)
C3	C4	C8	120.5(4)		C13	C14	C15	119.7(4)
C5	C4	C3	121.5(4)		C14	C15	C16	120.5(4)
C5	C4	C8	118.0(4)		C15	C16	C11	120.7(4)

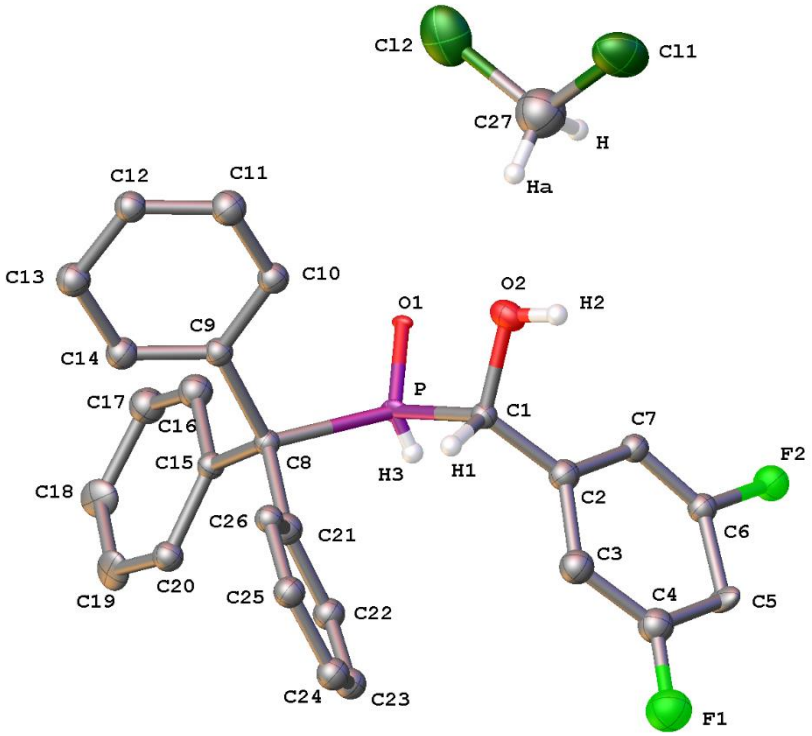
C4	C5	C6	118.5(4)		C18	C17	C10	123.5(3)
C5	C6	C9	118.5(4)		C18	C17	C22	117.9(4)
C7	C6	C5	120.6(4)		C22	C17	C10	118.6(3)
C7	C6	C9	120.9(4)		C19	C18	C17	120.7(4)
C6	C7	C2	120.4(4)		C18	C19	C20	120.4(4)
F1	C8	F3	107.2(4)		C21	C20	C19	119.1(4)
F1	C8	C4	111.8(4)		C20	C21	C22	120.6(4)
F2	C8	F1	107.1(4)		C21	C22	C17	121.3(4)
F2	C8	F3	106.1(4)		C24	C23	C10	119.4(4)
F2	C8	C4	112.3(4)		C28	C23	C10	122.0(4)
F3	C8	C4	112.0(4)		C28	C23	C24	118.6(4)
F4	C9	F5	104.5(4)		C25	C24	C23	121.0(4)
F4	C9	C6	112.2(4)		C24	C25	C26	119.8(4)
F5	C9	C6	112.2(5)		C27	C26	C25	119.6(4)
F6	C9	F4	105.8(5)		C26	C27	C28	120.7(5)
F6	C9	F5	108.2(4)		C27	C28	C23	120.3(4)
F6	C9	C6	113.3(4)					

Torsionswinkel in °

P	O	C1	C2	-110.1(3)		C10	P	C1	C2	-165.2(3)
P	C1	C2	C3	141.6(4)		C10	C11	C12	C13	178.6(4)
P	C1	C2	C7	-38.2(5)		C10	C11	C16	C15	-178.2(4)
P	C10	C11	C12	124.4(4)		C10	C17	C18	C19	-176.5(4)
P	C10	C11	C16	-58.4(4)		C10	C17	C22	C21	176.6(4)
P	C10	C17	C18	126.1(3)		C10	C23	C24	C25	-176.3(4)
P	C10	C17	C22	-52.3(4)		C10	C23	C28	C27	175.6(4)
P	C10	C23	C24	-48.1(4)		C11	C10	C17	C18	1.3(5)
P	C10	C23	C28	134.1(3)		C11	C10	C17	C22	-177.1(4)
O	P	C1	C2	102.6(4)		C11	C10	C23	C24	75.9(4)
O	C1	C2	C3	-150.5(4)		C11	C10	C23	C28	-101.8(4)
O	C1	C2	C7	29.7(5)		C11	C12	C13	C14	-1.8(7)
C1	C2	C3	C4	-178.2(4)		C12	C11	C16	C15	-0.9(6)
C1	C2	C7	C6	177.7(4)		C12	C13	C14	C15	1.8(7)
C2	C3	C4	C5	-0.9(6)		C13	C14	C15	C16	-1.3(7)
C2	C3	C4	C8	-178.6(4)		C14	C15	C16	C11	0.9(6)
C3	C2	C7	C6	-2.1(6)		C16	C11	C12	C13	1.3(6)
C3	C4	C5	C6	0.7(7)		C17	C10	C11	C12	-119.5(4)
C3	C4	C8	F1	-14.7(6)		C17	C10	C11	C16	57.7(5)
C3	C4	C8	F2	-135.1(4)		C17	C10	C23	C24	-154.2(3)
C3	C4	C8	F3	105.6(5)		C17	C10	C23	C28	28.1(5)
C4	C5	C6	C7	-1.2(7)		C17	C18	C19	C20	-1.2(6)
C4	C5	C6	C9	-179.9(4)		C18	C17	C22	C21	-1.9(6)
C5	C4	C8	F1	167.5(4)		C18	C19	C20	C21	0.4(7)
C5	C4	C8	F2	47.1(6)		C19	C20	C21	C22	-0.4(7)
C5	C4	C8	F3	-72.2(6)		C20	C21	C22	C17	1.2(7)
C5	C6	C7	C2	1.9(7)		C22	C17	C18	C19	1.9(6)
C5	C6	C9	F4	-56.9(6)		C23	C10	C11	C12	8.9(5)
C5	C6	C9	F5	60.5(6)		C23	C10	C11	C16	-173.9(4)
C5	C6	C9	F6	-176.6(4)		C23	C10	C17	C18	-127.0(4)
C7	C2	C3	C4	1.6(6)		C23	C10	C17	C22	54.6(5)
C7	C6	C9	F4	124.5(5)		C23	C24	C25	C26	-0.6(6)

C7	C6	C9	F5	-118.1(5)		C24	C23	C28	C27	-2.1(6)
C7	C6	C9	F6	4.8(7)		C24	C25	C26	C27	0.1(7)
C8	C4	C5	C6	178.5(4)		C25	C26	C27	C28	-0.7(7)
C9	C6	C7	C2	-179.5(4)		C26	C27	C28	C23	1.7(7)
C10	P	O	C1	-104.7(2)		C28	C23	C24	C25	1.6(6)
C10	P	C1	O	92.2(2)						

9



Molekülstruktur von **9/9'** des (1R,2S)-Diastereomers mit cokristallisiertem CH_2Cl_2 im Einkristall (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Identifizierungscode	GSTR724, NV-491 // GXray6615
Kristallhabitus	klarer farbloser Block
Gerätetyp	STOE IPDS-2T
Summenformel	$C_{27}H_{22}Cl_2F_2O_2P$
Einheitsformel	C H2 Cl2, C26 H20 F2 O2 P
Molare Masse	518.31
Temperatur/K	123(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a/Å	9.9988(12)
b/Å	10.5929(12)
c/Å	12.6648(17)
α/°	109.410(10)
β/°	102.954(10)
γ/°	98.605(9)
Volumen/Å^3	1195.8(3)
Z	2
ρ_{calc}g/cm^3	1.440
μ/mm^{-1}	0.378

F(000)	534.0
Kristallgröße/mm^3	0.31 × 0.15 × 0.1
Absorptionskorrektur	Integration
T_{min}; T_{max}	0.9507; 0.9916
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ Bereich für Datenaufnahme/°	6.116 to 52°
Vollständigkeit zu theta	0.980
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15
Gesammelte Reflektionen	8736
Unabhängige Reflektionen	4606 [R_{int} = 0.3997, R_{sigma} = 0.2720]
Daten/Beschränkungen/Parameter	4606/174/308
Goodness-of-fit an F^2	1.729
Finale R Indexe [I>=2σ (I)]	R_1 = 0.2199, wR_2 = 0.4427
Finale R Indexe [alle Daten]	R_1 = 0.3183, wR_2 = 0.5789
Größte Differenz Spitze/Loch / e Å^{-3}	2.41/-3.45

Bindungslängen in Å

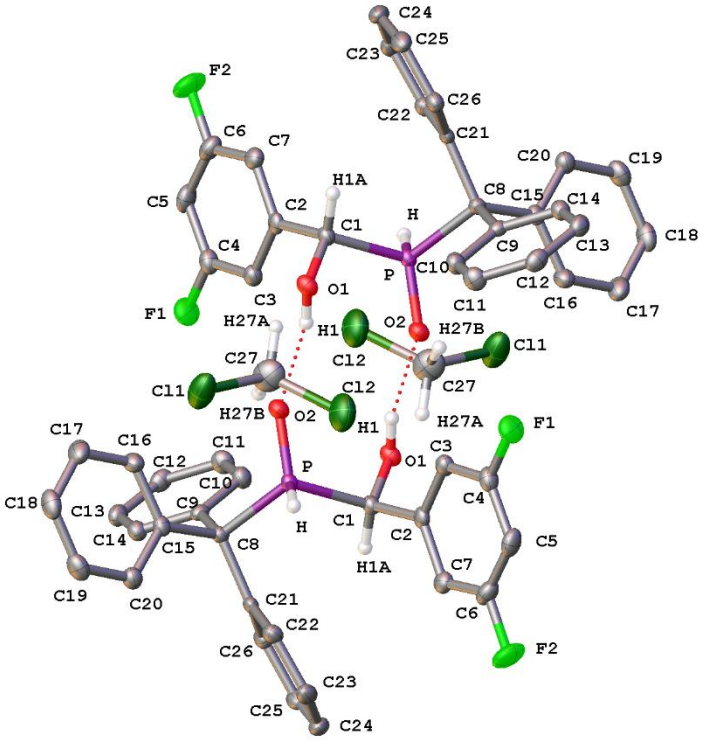
Cl1	C27	1.82(2)		C9	C10	1.42(2)
Cl2	C27	1.74(2)		C9	C14	1.34(2)
P	O1	1.491(8)		C10	C11	1.34(2)
P	C1	1.892(14)		C11	C12	1.36(2)
P	C8	1.891(13)		C12	C13	1.41(2)
F1	C4	1.336(19)		C13	C14	1.41(2)
F2	C6	1.401(15)		C15	C16	1.42(2)
O2	C1	1.464(17)		C15	C20	1.40(2)
C1	C2	1.42(2)		C16	C17	1.31(2)
C2	C3	1.43(2)		C17	C18	1.47(2)
C2	C7	1.421(19)		C18	C19	1.41(2)
C3	C4	1.41(2)		C19	C20	1.40(2)
C4	C5	1.41(2)		C21	C22	1.39(2)
C5	C6	1.44(2)		C21	C26	1.44(2)
C6	C7	1.29(2)		C22	C23	1.32(2)
C8	C9	1.598(19)		C23	C24	1.43(2)
C8	C15	1.515(19)		C24	C25	1.35(2)
C8	C21	1.557(19)		C25	C26	1.34(2)

Bindungswinkel in °

Cl2	C27	Cl1	110.0(13)		C10	C9	C8	122.9(12)
O1	P	C1	113.8(5)		C14	C9	C8	116.3(13)
O1	P	C8	115.0(5)		C14	C9	C10	120.6(14)
C8	P	C1	112.8(6)		C11	C10	C9	120.3(14)
O2	C1	P	107.4(9)		C10	C11	C12	119.9(15)
C2	C1	P	110.2(10)		C11	C12	C13	121.4(15)
C2	C1	O2	115.6(11)		C14	C13	C12	117.6(14)
C1	C2	C3	120.0(12)		C9	C14	C13	120.0(15)
C7	C2	C1	123.3(13)		C16	C15	C8	118.8(13)
C7	C2	C3	116.7(13)		C20	C15	C8	121.6(12)
C4	C3	C2	119.8(13)		C20	C15	C16	119.5(14)
F1	C4	C3	120.0(13)		C17	C16	C15	122.3(16)
F1	C4	C5	117.0(13)		C16	C17	C18	121.7(15)
C5	C4	C3	123.0(14)		C19	C18	C17	114.9(16)

C4	C5	C6	112.6(12)		C20	C19	C18	123.6(16)
F2	C6	C5	111.7(11)		C15	C20	C19	117.9(14)
C7	C6	F2	121.0(12)		C22	C21	C8	121.5(13)
C7	C6	C5	127.1(12)		C22	C21	C26	117.8(13)
C6	C7	C2	120.4(13)		C26	C21	C8	120.4(13)
C9	C8	P	110.1(9)		C23	C22	C21	120.0(14)
C15	C8	P	106.8(8)		C22	C23	C24	122.2(14)
C15	C8	C9	109.5(11)		C25	C24	C23	117.7(14)
C15	C8	C21	115.9(12)		C26	C25	C24	121.8(14)
C21	C8	P	101.3(9)		C25	C26	C21	120.3(13)
C21	C8	C9	112.8(11)					

11



D-Brückendimer der Molekülstruktur von **11/11'** des (1S,2S)-Diastereomers (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Identifizierungscode	GSTR728, NV-515 // GXray6639
Kristallhabitus	klares farbloses Plättchen
Gerätetyp	STOE IPDS-2T
Summenformel	$C_{27}H_{22}Cl_2F_2O_2P$
Einheitsformel	C H2 Cl2, C26 H20 F2 O2 P
Molare Masse	518.31
Temperatur/K	123(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a/Å	9.9779(6)
b/Å	10.5830(6)
c/Å	12.6438(7)
α/°	109.434(4)
β/°	102.726(5)

γ/°	98.471(5)
Volumen/Å^3	1192.30(12)
Z	2
ρ_{calc}g/cm^3	1.447
μ/mm^{-1}	0.379
F(000)	536.0
Kristallgröße/mm^3	0.3 × 0.25 × 0.12
Absorptionskorrektur	integration
T_{min}; T_{max}	0.8054; 0.9312
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ Bereich für Datenaufnahme/°	5.25 to 55.996°
Vollständigkeit zu theta	0.984
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 16
Gesammelte Reflektionen	10912
Unabhängige Reflektionen	5646 [R_{int} = 0.0376, R_{sigma} = 0.0689]
Daten/Beschränkungen/Parameter	5646/0/311
Goodness-of-fit an F^2	0.865
Finale R Indexe [I>=2σ (I)]	R_1 = 0.0369, wR_2 = 0.0821
Finale R Indexe [alle Daten]	R_1 = 0.0633, wR_2 = 0.0868
Größte Differenz Spitze/Loch / e Å^{-3}	0.42/-0.59

Bindungslängen in Å

Cl1	C27	1.745(2)		C9	C10	1.391(2)
Cl2	C27	1.756(3)		C9	C14	1.396(2)
P	O1	1.4895(12)		C10	C11	1.386(3)
P	C1	1.8774(18)		C11	C12	1.380(3)
P	C8	1.8746(17)		C12	C13	1.385(3)
F1	C4	1.352(2)		C13	C14	1.388(3)
F2	C6	1.359(2)		C15	C16	1.399(2)
O2	C1	1.413(2)		C15	C20	1.395(2)
C1	C2	1.514(2)		C16	C17	1.387(3)
C2	C3	1.393(3)		C17	C18	1.386(3)
C2	C7	1.393(2)		C18	C19	1.382(3)
C3	C4	1.375(3)		C19	C20	1.389(3)
C4	C5	1.382(3)		C21	C22	1.400(2)
C5	C6	1.373(3)		C21	C26	1.396(3)
C6	C7	1.377(3)		C22	C23	1.389(3)
C8	C9	1.534(2)		C23	C24	1.382(3)
C8	C15	1.537(2)		C24	C25	1.382(3)
C8	C21	1.541(2)		C25	C26	1.389(3)

Bindungswinkel in °

Cl1	C27	Cl2	111.99(12)		C10	C9	C8	122.75(15)
O1	P	C1	111.08(7)		C10	C9	C14	118.40(16)
O1	P	C8	116.34(7)		C14	C9	C8	118.77(15)
C8	P	C1	111.41(8)		C11	C10	C9	120.77(16)
O2	C1	P	109.91(11)		C12	C11	C10	120.34(17)
O2	C1	C2	113.77(14)		C11	C12	C13	119.72(17)
C2	C1	P	109.32(12)		C12	C13	C14	120.08(17)
C3	C2	C1	120.00(15)		C13	C14	C9	120.68(17)
C7	C2	C1	119.52(16)		C16	C15	C8	118.56(15)

C7	C2	C3	120.47(16)		C20	C15	C8	123.48(15)
C4	C3	C2	118.17(16)		C20	C15	C16	117.83(17)
F1	C4	C3	119.05(16)		C17	C16	C15	121.17(17)
F1	C4	C5	117.54(16)		C18	C17	C16	120.26(18)
C3	C4	C5	123.42(18)		C19	C18	C17	119.18(19)
C6	C5	C4	116.21(17)		C18	C19	C20	120.80(18)
F2	C6	C5	117.79(17)		C19	C20	C15	120.74(17)
F2	C6	C7	118.52(18)		C22	C21	C8	120.02(16)
C5	C6	C7	123.69(17)		C26	C21	C8	121.56(15)
C6	C7	C2	118.04(18)		C26	C21	C22	118.19(15)
C9	C8	P	111.70(11)		C23	C22	C21	120.69(18)
C9	C8	C15	109.71(13)		C24	C23	C22	120.30(18)
C9	C8	C21	111.51(14)		C23	C24	C25	119.71(17)
C15	C8	P	105.89(11)		C24	C25	C26	120.32(19)
C15	C8	C21	114.95(14)		C25	C26	C21	120.78(18)
C21	C8	P	102.78(11)					

Anhang B: Berechnete Strukturen

Kartesische Koordinaten (in Å), G Korrektur (G-E) and Nullpunktenergiekorrektur (ZPE) (in Hartree) wurden für Minima und Übergangszustände auf CPCM(tol) oder (thf)/PBEh-3c(ecp) berechnet und elektronische Energien (in Hartree) wurden auf dem CPCM(tol) oder (thf)/PW6B95-D4 oder PW6B95-D3/def2-QZVP(ecp) oder def2-QZVPP(ecp) Niveau erhalten. Imaginäre Frequenzen wurden durch Frequenzberechnungen auf dem Optimierungsniveau erhalten.

3a$^{t\text{-Bu}}$:

E = -1043.1175109804 au
ZPE = 0.22441953 au
G_{corr} = 0.18386429 au

C0.3645490.033457 -0.107977
O1.761850-0.136874 -0.211771
P1.3698001.506268 -0.439530
H-0.037981-0.105910 0.893652
C1.7090432.309391 1.210414
C3.2019812.656856 1.201566
H3.4522443.237834 2.092460
H3.8243721.760406 1.206067
H3.4806103.255655 0.331734
C0.8764743.595038 1.199313
H1.1046524.190878 2.085967
H1.0888294.217955 0.327159
H-0.1947053.384747 1.209280
C1.3780481.471059 2.437679
H0.3065461.295392 2.538281
H1.8867380.506248 2.425582
H1.7035681.999299 3.337252
C-0.463233-0.549862-1.188153
C0.114998-1.017738 -2.364322
C-1.843912-0.610306-1.013259
C-0.711691-1.529018-3.345217
H1.185580-0.994539 -2.515854
C-2.618969-1.129434-2.029000
H-2.306906-0.258177-0.100139
C-2.084868-1.600066-3.214045
H-2.710198-2.007450-3.997021
F-3.945651-1.186437 -1.864069
F-0.160348-1.982573 -4.477019

H_2O:

E = -76.4358707077 au
ZPE = 0.02192289 au
G_{corr} = 0.00428347 au

O-0.072978-0.096030 0.000000
H0.886469-0.083389 0.000000
H-0.3177480.831755 0.000000

3a$^{t\text{-Bu}}$ *$2H_2O$: E = -1195.9948981950 au
ZPE = 0.27291443 au
G_{corr} = 0.22636341 au

C0.4587580.095653 -0.049444
O1.8292270.185518 -0.385978
P1.1309031.752605 -0.312905
H0.260986-0.229660 0.970526
C1.6584862.402144 1.358421
O3.698665-1.216495 1.419101
H3.179384-0.773967 0.738182
H3.203214-2.012259 1.620296
O-1.7849742.700434 -0.378818
H-2.0439951.845906 -0.734015
H-1.4813313.193601 -1.144417
C3.1562682.703957 1.231053
H3.5014373.226091 2.126644
H3.7477681.792822 1.135469
H3.3783653.345357 0.375151
C0.8844563.711024 1.544272
H1.2262254.210622 2.453487
H1.0433214.403507 0.714341
H-0.1879573.540443 1.635086
C1.4160751.474548 2.541741
H0.3552141.268295 2.689113
H1.9508970.529236 2.440672
H1.7830431.950293 3.454820
C-0.444694-0.491189-1.064091
C-0.012102-0.724975-2.365136
C-1.759799-0.777908-0.699568
C-0.914530-1.238529-3.276148
H1.007117-0.522544 -2.664478
C-2.617857-1.287784-1.653164
H-2.105689-0.622018 0.315031
C-2.226989-1.529166-2.956637
H-2.912696-1.933241-3.688827
F-3.877888-1.563520 -1.305601
F-0.503617-1.468393 -4.526105

3a$^{t\text{-Bu}}$ *$3H_2O$: E = -1272.4363373670 au
ZPE = 0.30051950 au
G_{corr} = 0.25121276 au

C0.2774860.866666 -0.541238
O0.0668681.329413 0.787963
P1.6741220.773455 0.599183
H0.2645481.667923 -1.281452
C2.7131352.255591 0.103912
O1.6456661.881326 3.392105
H1.5070481.035175 3.861057
H0.7782172.290174 3.358255
O1.063218-0.537111 4.605016
H0.339375-0.737350 3.978717
H0.623973-0.349110 5.438653
O-0.913236-0.790163 2.714605
H-0.724496-0.031274 2.147102
H-0.775494-1.557327 2.151597
C3.9193912.291085 1.047314
H4.4769471.351805 1.024595
H4.6047173.083560 0.737557
H3.6189512.479033 2.075600
C3.2129331.979079 -1.318659
H3.9684572.719282 -1.593015
H3.6820270.995472 -1.405581
H2.4125912.033593 -2.057096
C1.9562353.575777 0.166821
H1.0955683.601059 -0.502867
H1.6076053.791997 1.176073
H2.6222454.388159 -0.135087
C-0.482451-0.339723-0.963390
C-1.760009-0.585908-0.471112
C0.083355-1.197114 -1.902398
C-2.442136-1.697139-0.930151
H-2.2347820.083964 0.233423
C-0.645815-2.287500-2.329634
H1.080325-1.021640 -2.285975
C-1.914308-2.571820-1.858630
H-2.466186-3.436760-2.201496
F-0.103730-3.115271 -3.229272
F-3.671251-1.936033 -0.459938

3a$^{t\text{-Bu}}$ *5H_2O:

E = -1425.3280560303 au
ZPE = 0.35158077 au
G_{corr} = 0.29636524 au

C	0.311631	0.271411	-0.287631	H	0.335391	1.636873	2.317712
O	1.672695	-0.120613	-0.304435	H	1.807842	0.655619	2.336325
P	1.539933	1.557886	-0.621699	C	3.432808	2.543273	1.051426
H	-0.151724	0.245639	0.695870	H	3.823510	3.051691	0.167431
C	1.908584	2.387407	1.006517	H	3.717912	3.136468	1.923399
O	-2.212816	2.301218	1.231146	H	3.934627	1.576789	1.131987
H	-2.166421	1.436619	1.680471	C	1.240361	3.761681	0.889560
H	-3.126786	2.577594	1.330925	H	1.518070	4.378082	1.747649
O	-2.097926	-0.167897	2.443000	H	1.551139	4.300772	-0.008837
H	-1.447740	-0.319838	3.168633	H	0.152761	3.674403	0.879053
H	-2.058020	-0.948174	1.885186	C	-0.535863	-0.251473	-1.385656
O	3.008241	-1.812465	1.550309	C	-0.004755	-1.078195	-2.369623
H	2.535819	-1.265616	0.903562	C	-1.883639	0.103298	-1.413052
H	3.917861	-1.502794	1.524822	C	-0.845062	-1.535725	-3.366620
O	2.029848	-1.636735	4.080293	H	1.036484	-1.369398	-2.362233
H	2.358084	-1.705417	3.157952	C	-2.670581	-0.383461	-2.434393
H	2.662096	-1.071431	4.531656	H	-2.297066	0.770682	-0.665930
O	-0.408824	-0.557372	4.482374	C	-2.184821	-1.210281	-3.431312
H	0.470301	-0.954959	4.289811	H	-2.822340	-1.581578	-4.222429
H	-0.829171	-1.160801	5.100700	F	-3.964686	-0.043390	-2.470572
C	1.422222	1.672090	2.258889	F	-0.340455	-2.335909	-4.313625
H	1.772095	2.214328	3.140915				

TS(**12**$^{C\text{-Angriff}}$*2 H_2O):

E = -1195.9471407325 au
ZPE = 0.27327421 au
G_{corr} = 0.22791046 au
ν = -386.89 cm^{-1}

C	-0.463181	-0.088847	-0.069525	H	1.256542	3.565578	0.075323
O	1.608880	-0.785426	-0.109868	H	-0.199573	3.084260	0.949051
P	1.156366	0.710715	-0.388743	C	0.939448	1.057798	2.456704
H	-0.611328	-0.433519	0.949239	H	-0.150428	1.082024	2.505980
C	1.471298	1.694736	1.179279	H	1.263352	0.020853	2.559250
O	0.793862	-2.696037	1.655985	H	1.309213	1.600598	3.331064
H	1.130256	-1.995977	1.059740	C	-1.036099	-0.957994	-1.108455
H	0.745536	-3.476875	1.100716	C	-0.980917	-0.582454	-2.450379
O	-1.922414	1.218187	0.103607	C	-1.665610	-2.141902	-0.730131
H	-1.971951	1.724436	-0.718189	C	-1.562504	-1.408479	-3.387720
H	-2.770107	0.757200	0.174396	H	-0.483243	0.329241	-2.755876
C	2.999928	1.782722	1.254379	C	-2.227976	-2.932291	-1.712241
H	3.299104	2.407484	2.099772	H	-1.693336	-2.447625	0.307409
H	3.452049	0.799222	1.391909	C	-2.195392	-2.591395	-3.050451
H	3.428992	2.225969	0.352023	H	-2.641664	-3.225919	-3.804885
C	0.890565	3.095138	0.990815	F	-2.828244	-4.072306	-1.361086
H	1.176744	3.739521	1.826450	F	-1.518165	-1.058637	-4.675543

TS(**3a**$^{t\text{-Bu}}$ *3H_2O→**14**$^{C\text{-Angriff}(1R,2S)}$): E = -1272.3934582354 au
ZPE = 0.29798322 au
G_{corr} = 0.25146066 au
ν = -315.68 cm^{-1}

C	-0.575887	0.234720	-0.768817	H	3.007698	1.901446	-1.926167
O	-0.811152	0.627003	0.612761	H	2.678529	0.192043	-1.666673
P	0.878682	0.085009	0.563867	H	1.391270	1.264451	-2.209179
H	-0.725184	1.084650	-1.431538	C	1.234978	2.866522	0.006312
C	1.926342	1.509051	-0.096483	H	0.320709	2.915134	-0.585599
O	1.076437	0.506554	2.286425	H	0.979589	3.131383	1.034725
H	0.062164	-0.320504	3.384212	H	1.902621	3.648572	-0.364691
H	1.015451	1.449574	2.490688	C	-1.212326	-0.993086	-1.225447
O	-0.695601	-0.736188	3.868744	C	-1.487361	-2.069012	-0.370764
H	-1.860797	-0.371647	2.960804	C	-1.476137	-1.141576	-2.594181
H	-0.750199	-0.280089	4.714443	C	-2.006138	-3.233685	-0.899251
O	-2.462301	-0.046220	2.196257	H	-1.270878	-2.031047	0.688315
H	-1.681150	0.265073	1.310737	C	-1.985717	-2.331108	-3.062581
H	-3.039403	-0.773777	1.932170	H	-1.284835	-0.328173	-3.282755
C	3.247564	1.544148	0.685147	C	-2.273121	-3.408733	-2.242599
H	3.734841	0.566926	0.703703	H	-2.682936	-4.331186	-2.630335
H	3.934741	2.241786	0.200304	F	-2.232449	-2.454203	-4.374711
H	3.125814	1.873423	1.715672	F	-2.263758	-4.252420	-0.066196
C	2.259900	1.195185	-1.557320				

TS(**12**$^{C\text{-Angriff}}$*5 H_2O): E = -1425.2862869942 au
ZPE = 0.35308322 au
G_{corr} = 0.30006304au
ν = -302.91 cm^{-1}

C	0.270330	0.669356	0.167079	H	1.139535	1.802977	2.639769
O	2.192615	0.083977	-0.358203	H	2.611121	0.861817	2.318949
P	1.686873	1.598580	-0.483277	C	3.833407	2.738613	0.681652
H	0.367907	0.290468	1.178606	H	3.994104	3.232915	-0.279317
C	2.343049	2.556636	0.989003	H	4.304301	3.356326	1.450523
O	-1.213248	1.896333	0.790932	H	4.359138	1.782340	0.656364
H	-1.927303	1.331168	1.219625	C	1.649000	3.917797	0.998658
H	-1.605478	2.288174	0.003432	H	2.092912	4.563719	1.760866
O	-2.978187	0.377122	1.923540	H	1.749031	4.429730	0.038981
H	-2.511059	-0.327481	2.441966	H	0.585464	3.826948	1.222168
H	-3.496523	-0.095415	1.266847	C	-0.524821	-0.156787	-0.759055
O	2.509787	-1.753223	1.498792	C	-0.756655	0.279665	-2.062773
H	2.416287	-1.060667	0.794564	C	-1.073844	-1.356844	-0.313257
H	3.446787	-1.794371	1.702651	C	-1.529385	-0.501868	-2.894919
O	0.922694	-1.221575	3.557849	H	-0.325376	1.203764	-2.426235
H	1.530005	-1.445871	2.807854	C	-1.835155	-2.102922	-1.190512
H	1.197928	-0.357882	3.872574	H	-0.900170	-1.716933	0.691874
O	-1.675692	-1.553615	3.161904	C	-2.085556	-1.700519	-2.488129
H	-0.711116	-1.420671	3.329237	H	-2.684229	-2.301270	-3.159695
H	-2.040081	-1.927581	3.967033	F	-2.358242	-3.257958	-0.772293
C	2.186111	1.866192	2.335971	F	-1.756447	-0.089664	-4.144505
H	2.711800	2.428805	3.112433				

TS(**12**$^{P\text{-}Angriff}$*5 H_2O):

E = -1425.3001888847 au
ZPE = 0.35023992 au
G_{corr} = 0.29849622 au
v = -302.91 cm^{-1}

C	0.275432	-0.430784	-0.737790	H	0.191258	1.288676	2.262222
O	1.588223	-0.458920	-1.119058	H	1.515879	0.245091	1.731409
P	0.262169	1.386561	-0.885313	C	2.762240	2.076873	0.071492
H	0.059968	-0.803986	0.278649	H	2.875891	2.580784	-0.890275
C	1.301342	2.054057	0.535849	H	3.360303	2.626560	0.802970
O	-1.343151	1.859666	-0.170400	H	3.174367	1.076387	-0.023772
H	-1.828049	1.302413	0.727090	C	0.862875	3.508636	0.756126
H	-1.989545	2.083153	-0.852252	H	1.566393	3.990586	1.438928
O	-2.308555	0.767245	1.725609	H	0.867997	4.083508	-0.172970
H	-1.979097	-0.173552	1.962852	H	-0.128560	3.590338	1.198252
H	-3.273116	0.752009	1.700367	C	-0.692657	-1.079347	-1.694827
O	2.690070	-1.979050	0.569565	C	-0.253933	-1.422644	-2.968815
H	2.292074	-1.361030	-0.143795	C	-2.019198	-1.312317	-1.334889
H	3.442678	-1.502446	0.929438	C	-1.151904	-1.986995	-3.852332
O	0.953858	-2.382413	2.527672	H	0.776181	-1.254528	-3.251386
H	1.593730	-2.233243	1.778750	C	-2.874363	-1.875711	-2.258486
H	1.376285	-2.004807	3.303865	H	-2.384658	-1.073036	-0.345496
O	-1.531362	-1.549118	2.382124	C	-2.474912	-2.227758	-3.534237
H	-0.570183	-1.818597	2.403790	H	-3.160110	-2.673037	-4.242925
H	-1.997566	-2.267068	1.943638	F	-4.149226	-2.100732	-1.907426
C	1.197836	1.279902	1.844537	F	-0.728519	-2.321379	-5.079451
H	1.851615	1.740051	2.590701				

13^{Zwitter}*2 H_2O:

E = -1119.5165113113 au
ZPE = 0.25002010 au
G_{corr} = 0.20789559 au

C	-0.961887	0.939883	-0.514577	C	0.919677	0.041581	1.896421
O	1.703670	0.332417	-1.206415	H	-0.153336	-0.157918	1.928585
P	0.909846	1.465504	-0.549887	H	1.389606	-0.753413	1.315662
H	-1.474979	1.204565	0.406512	H	1.289317	-0.031395	2.923681
C	1.235784	1.411779	1.304500	C	-1.287297	-0.434275	-0.951727
O	-1.538488	1.942019	-1.509928	C	-0.827137	-0.928895	-2.172477
H	-0.777530	2.514686	-1.798716	C	-2.025731	-1.255077	-0.100459
H	-1.970237	1.542087	-2.288359	C	-1.139040	-2.228926	-2.514994
C	2.734527	1.688625	1.452312	H	-0.218919	-0.330880	-2.835692
H	3.016427	1.691387	2.508676	C	-2.282647	-2.554963	-0.483871
H	3.331493	0.927756	0.948575	H	-2.400326	-0.884831	0.844927
H	3.010802	2.660309	1.035219	C	-1.859431	-3.073322	-1.692469
C	0.451487	2.513340	2.011134	H	-2.081671	-4.091892	-1.981519
H	0.731557	2.562700	3.066976	F	-2.988031	-3.342567	0.335274
H	0.651258	3.493855	1.573013	F	-0.712151	-2.703481	-3.690383
H	-0.628100	2.351828	1.979155				

14$^{C\text{-}Angriff(1R,2S)}$:

E = -1119.5817306524 au
ZPE = 0.25143484 au
G_{corr} = 0.20878437 au

C	-0.936442	0.694151	-0.361794	H	1.419193	-0.376042	2.307805
P	0.938786	0.938171	-0.413911	H	1.214560	1.005693	3.378343
H	-1.278411	0.539631	0.665175	C	-1.316858	-0.507746	-1.178543
C	1.328037	1.559942	1.300137	C	-1.618821	-0.384034	-2.530933
O	-1.524312	1.890842	-0.808835	C	-1.323387	-1.764669	-0.579250
H	-0.984486	2.274485	-1.509678	C	-1.921405	-1.523423	-3.251071
C	2.844211	1.779951	1.339476	H	-1.636102	0.577635	-3.025752
H	3.134016	2.186003	2.311688	C	-1.634483	-2.867996	-1.345210
H	3.394431	0.849388	1.194280	H	-1.099145	-1.880590	0.473202
H	3.170289	2.487972	0.575127	C	-1.939098	-2.785261	-2.691290
C	0.618567	2.902222	1.488262	H	-2.184756	-3.662975	-3.273836
H	0.938429	3.352303	2.430996	F	-1.648395	-4.075175	-0.765493
H	0.859588	3.608406	0.690808	F	-2.214734	-1.402944	-4.552347
H	-0.465823	2.798773	1.528343	O	1.516284	-0.608421	-0.275275
C	0.926061	0.590299	2.409301	H	1.863018	-0.918883	-1.117592
H	-0.150915	0.419374	2.444811				

14$^{C\text{-}Angriff(1S,2S)}$:

E = -1119.5836231911 au
ZPE = 0.25159948 au
G_{corr} = 0.20895945 au

C	-0.487312	0.287872	0.049549	H	2.684198	0.262649	2.104282
P	-0.162059	0.114987	1.909321	H	3.041233	1.985349	2.028616
H	0.467188	0.545417	-0.423219	C	-0.920190	-1.063209	-0.468816
C	0.937934	1.570257	2.292282	C	-2.244838	-1.309066	-0.806544
O	-1.407164	1.297117	-0.240902	C	0.024207	-2.082614	-0.575310
H	-2.005987	1.384416	0.513845	C	-2.594627	-2.574277	-1.240967
C	1.019785	1.641097	3.821122	H	-2.995637	-0.533220	-0.750166
H	1.726651	2.420103	4.116941	C	-0.379286	-3.323570	-1.018156
H	1.364640	0.700579	4.255832	H	1.063007	-1.910990	-0.320015
H	0.055125	1.885636	4.267379	C	-1.689122	-3.608341	-1.360377
C	0.468621	2.914672	1.743328	H	-1.985973	-4.588691	-1.707953
H	1.146897	3.700420	2.086937	F	0.530388	-4.299882	-1.127390
H	-0.530986	3.173498	2.093339	F	-3.872448	-2.810129	-1.565588
H	0.464473	2.940459	0.654524	O	-1.644821	0.704937	2.404614
C	2.319030	1.221826	1.730543	H	-2.141833	0.031194	2.880103
H	2.327030	1.182847	0.639517				

14$^{C\text{-}Angriff(1R,2S)}$*$H_2O$:

E = -1196.0241478246 au
ZPE = 0.27664815 au
G_{corr} = 0.23185343 au

C	0.070305	0.113661	-0.000316	H	-1.242373	-1.354689	0.132514
P	0.094970	0.157857	1.891538	C	1.758282	-0.698256	3.865189
H	1.095272	0.153878	-0.381161	H	2.617422	-1.283552	4.202076
C	1.636434	-0.790820	2.339975	H	1.906675	0.328347	4.201871
O	-0.487319	-1.094427	-0.432687	H	0.872829	-1.094276	4.366612

C	1.428906	-2.253740 1.942136
H	2.258826	-2.854183 2.322269
H	0.508844	-2.665312 2.363211
H	1.391476	-2.388733 0.861946
C	2.905993	-0.241819 1.693593
H	2.892884	-0.333861 0.606820
H	3.073979	0.805573 1.944170
H	3.771012	-0.807021 2.050197
C	-0.659675	1.333256 -0.497176
C	-2.042254	1.316721 -0.657380
C	0.051962	2.500104 -0.762448
C	-2.677365	2.466812 -1.081889
H	-2.625885	0.427063 -0.465230
C	-0.632933	3.620462 -1.184823
H	1.128143	2.531724 -0.653263
C	-2.004272	3.641016 -1.356199
H	-2.522412	4.528649 -1.693496
F	0.055505	4.738874 -1.447536
F	-4.007895	2.447832 -1.237381
O	0.625512	1.701193 2.183199
H	-0.086308	2.244691 2.535043
O	-2.529506	1.758147 1.319656
H	-2.245289	1.171492 2.032146
H	-3.420797	1.472726 1.097381

TS(**15**$^{intra\text{-Tauto}}$*2 H_2O): E = -1195.9379120872 au
ZPE = 0.27137165 au
G_{corr} = 0.22653227 au
ν = - 1887.42 cm^{-1}

C	-1.055453	0.551636 -0.299710
P	0.811226	0.675841 -0.190038
H	-1.435778	0.340800 0.704872
C	1.245954	1.599167 1.351706
O	0.933071	-2.839155 1.640009
H	1.176400	-2.152279 0.994582
H	0.951182	-3.656878 1.137838
O	-1.570886	1.797555 -0.675868
H	-1.095303	2.137644 -1.442038
C	2.774866	1.681246 1.376861
H	3.091306	2.211279 2.277521
H	3.235891	0.693898 1.392314
H	3.164995	2.227113 0.516090
C	0.646937	3.004076 1.336569
H	1.006053	3.551307 2.210726
H	0.948892	3.566208 0.451234
H	-0.440911	2.994366 1.378425
C	0.744772	0.800943 2.555855
H	-0.344130	0.769011 2.609683
H	1.119593	-0.223001 2.561562
H	0.098765	1.278581 3.472023
C	-1.440988	-0.586871 -1.204364
C	-1.827524	-0.352864 -2.518959
C	-1.385808	-1.888477 -0.714163
C	-2.152010	-1.433754 -3.316338
H	-1.897539	0.644726 -2.930483
C	-1.720590	-2.928299 -1.555202
H	-1.082968	-2.095754 0.304091
C	-2.110223	-2.738094 -2.867833
H	-2.373575	-3.568866 -3.508656
F	-1.670925	-4.180019 -1.084025
F	-2.528513	-1.208129 -4.580728
O	1.486054	-0.784961 -0.161861
H	1.697170	0.112001 -1.221695

TS(**15**$^{inter\text{-Tauto}}$*2 H_2O): E = -1195.9762990863 au
ZPE = 0.26913696 au
G_{corr} = 0.22502996 au
ν = -1326.17 cm^{-1}

C	-0.052667	-0.005066 -0.087673
P	0.139033	0.091694 1.782293
H	0.960421	-0.017781 -0.523388
C	1.627558	-0.835387 2.320390
O	-0.732650	-1.161819 -0.313485
H	-1.605331	-1.361922 0.568559
C	1.651996	-0.826124 3.852278
H	2.508842	-1.408411 4.197103
H	1.751896	0.180264 4.258105
H	0.753933	-1.279162 4.275277
C	1.496537	-2.274453 1.813672
H	2.350342	-2.849434 2.177095
H	0.591443	-2.758688 2.182771
H	1.491436	-2.335567 0.726577
C	2.894154	-0.184048 1.763751
H	2.911577	-0.182188 0.673096
H	3.018708	0.841426 2.111004
H	3.763112	-0.752950 2.100551
C	-0.731302	1.266653 -0.552898
C	-2.087103	1.255247 -0.857316

C	-0.001479	2.448803	-0.664751	F	0.052645	4.728771	-1.194678
C	-2.683881	2.431936	-1.267123	F	-3.989284	2.422040	-1.566191
H	-2.663593	0.342101	-0.804743	O	0.431778	1.597579	2.316824
C	-0.648562	3.593853	-1.078871	H	-0.359052	2.149760	2.354705
H	1.060395	2.473156	-0.452983	O	-2.219697	-1.434207	1.543014
C	-1.996479	3.623244	-1.387036	H	-1.212713	-0.597511	2.110946
H	-2.484420	4.531343	-1.714852	H	-3.026648	-0.918493	1.438536

9$^{(1R,2S)}$*2 H_2O:

E = -1119.5960166150 au
ZPE = 0.25077219 au
G_{corr} = 0.20942417 au

C	-0.958669	0.351682	-0.225618	H	1.277228	-0.214148	2.683224
P	0.902646	0.454396	-0.108669	H	1.279853	1.358234	3.477169
H	-1.317802	0.046017	0.761693	C	-1.326129	-0.723125	-1.216792
C	1.379265	1.496590	1.329106	C	-1.731542	-0.397440	-2.505647
O	-1.526487	1.602511	-0.488138	C	-1.229340	-2.057328	-0.832170
H	-1.096587	2.019675	-1.242412	C	-2.030246	-1.421381	-3.384671
C	2.911555	1.557625	1.303767	H	-1.835244	0.626779	-2.837304
H	3.260446	2.153358	2.149692	C	-1.544602	-3.037288	-1.748922
H	3.361599	0.568537	1.381958	H	-0.923903	-2.331003	0.168697
H	3.285159	2.031117	0.393432	C	-1.948100	-2.754894	-3.040854
C	0.809047	2.910282	1.227692	H	-2.193210	-3.539729	-3.743767
H	1.222036	3.517534	2.036006	F	-1.462551	-4.319896	-1.377101
H	1.080868	3.395674	0.288126	F	-2.422702	-1.107311	-4.625049
H	-0.274930	2.931309	1.320739	O	1.563926	-0.891139	-0.126494
C	0.906448	0.808950	2.610706	H	1.185549	1.287860	-1.224422
H	-0.181800	0.784865	2.688444				

9$^{(1S,2S)}$*2 H_2O:

E = -1119.6006095286 au
ZPE = 0.25090165 au
G_{corr} = 0.20826203 au

C	-0.017297	-0.625738	-0.360699	H	2.334660	2.228345	-0.240448
P	1.845231	-0.654782	-0.260056	H	2.555386	2.577796	-1.949572
H	-0.351281	0.333718	-0.766584	C	-0.577105	-0.788736	1.028944
C	2.549199	0.468031	-1.522476	C	-0.895842	-2.047853	1.521873
O	-0.397597	-1.631027	-1.253213	C	-0.719983	0.336817	1.835396
H	0.224183	-2.369065	-1.177917	C	-1.359363	-2.148660	2.819652
C	4.072552	0.384930	-1.382320	H	-0.805981	-2.937903	0.914479
H	4.539984	1.043272	-2.117227	C	-1.184007	0.176466	3.124771
H	4.410581	0.703186	-0.394071	H	-0.484714	1.326969	1.464023
H	4.440257	-0.626002	-1.558000	C	-1.514941	-1.057626	3.651555
C	2.120980	0.005840	-2.915438	H	-1.882901	-1.163003	4.663304
H	2.597994	0.636814	-3.667874	F	-1.328839	1.257667	3.898310
H	2.422009	-1.024259	-3.108319	F	-1.672909	-3.358011	3.297100
H	1.042858	0.077570	-3.062785	O	2.286786	-2.091450	-0.348201
C	2.074384	1.894581	-1.247049	H	2.141455	0.001535	0.956431
H	0.997116	2.010071	-1.375976				

TS(**16**$^{intra\text{-H-Transfer}}$): E = -1195.9686636529 au
ZPE = 0.27089825 au
G_{corr} = 0.22479830 au
ν = -1432.33 cm^{-1}

C	-1.296986	0.250525	0.405871	C	-1.602004	-0.858809	-0.562653
P	0.487144	0.776930	0.275704	C	-2.072041	-0.558538	-1.835702
H	-1.559824	-0.060788	1.427763	C	-1.374618	-2.182761	-0.193078
C	1.131138	1.322200	1.909754	C	-2.310956	-1.599627	-2.712814
O	-1.716116	1.508506	0.061947	H	-2.252242	0.465021	-2.135075
C	1.303982	0.111835	2.829917	C	-1.629415	-3.180587	-1.109770
H	1.682090	0.452470	3.795925	H	-1.015537	-2.432669	0.798036
H	0.358419	-0.401197	3.012372	C	-2.100682	-2.924103	-2.384923
H	2.016543	-0.611767	2.435385	H	-2.298196	-3.722234	-3.087880
C	2.477921	2.014100	1.672348	F	-1.416824	-4.454164	-0.757634
H	2.859474	2.381017	2.627129	F	-2.768356	-1.316478	-3.938502
H	3.224721	1.338137	1.256989	O	1.617916	-0.290546	-0.186127
H	2.381385	2.871779	1.004708	H	1.504923	-0.591835	-1.097184
C	0.141816	2.316890	2.520178	H	-3.474958	1.579039	-0.055559
H	-0.016076	3.186487	1.882624	O	-4.447491	1.523487	-0.131992
H	-0.828992	1.868324	2.728117	H	-0.386376	1.835635	-0.433785
H	0.550179	2.670218	3.468890	H	-4.603512	0.677336	-0.555531

17^{Zwitter}*2 H_2O: E = -1119.5532219341au
ZPE = 0.24837183 au
G_{corr} = 0.20535447 au

C	-1.626640	0.018326	0.554422	H	0.723061	1.350948	4.114813
P	0.211822	0.166298	0.639529	C	-1.945680	-1.071316	-0.455687
H	-1.985031	-0.336547	1.546853	C	-2.280882	-0.699692	-1.749857
C	0.821253	1.275507	1.969746	C	-1.879046	-2.417676	-0.101043
O	-1.855884	1.273193	0.214008	C	-2.546292	-1.693565	-2.671643
C	2.355106	1.261469	1.925769	H	-2.340738	0.347173	-2.016098
H	2.723412	1.963980	2.675444	C	-2.150356	-3.367566	-1.063971
H	2.776916	0.284495	2.153963	H	-1.649550	-2.720504	0.914333
H	2.739859	1.586668	0.957525	C	-2.487397	-3.039399	-2.364970
C	0.329585	2.708137	1.756214	H	-2.701886	-3.800169	-3.103528
H	0.764516	3.336486	2.536282	F	-2.094230	-4.663689	-0.731903
H	0.649423	3.107902	0.793332	F	-2.876325	-1.345464	-3.921881
H	-0.752254	2.781475	1.809249	O	1.140764	-1.153376	0.839736
C	0.319855	0.733042	3.310618	H	0.915073	-1.870098	0.231346
H	-0.767609	0.771457	3.383536	H	0.548387	0.733034	-0.596953
H	0.642822	-0.292659	3.491626				

TS(**18**^{Aldehydabspaltung}*2 H_2O): E = -1195.9924651488 au
ZPE = 0.27228053 au
G_{corr} = 0.22603643 au
ν = -191.03 cm^{-1}

C	-2.053005	0.194992	0.481168	P	0.156759	0.173820	0.679674

H	-2.281137	-0.150484	1.505421	C	-2.212221	-0.685838	-1.861627
C	0.920177	1.215381	1.986457	C	-2.081065	-2.259387	-0.030728
O	-2.370942	1.361021	0.134330	C	-2.261899	-1.757326	-2.731328
C	2.437231	1.267955	1.801534	H	-2.249058	0.329179	-2.234622
H	2.868084	1.915919	2.568546	C	-2.138583	-3.290754	-0.946926
H	2.899794	0.286355	1.901580	H	-2.046486	-2.472166	1.032072
H	2.712264	1.679535	0.829322	C	-2.225681	-3.073259	-2.309286
C	0.319204	2.616221	1.830429	H	-2.271580	-3.894653	-3.011725
H	0.774487	3.279197	2.568538	F	-2.115762	-4.552241	-0.505123
H	0.509830	3.037310	0.842200	F	-2.352117	-1.519539	-4.043549
H	-0.758173	2.622692	1.994263	O	0.972642	-1.236020	0.763385
C	0.561292	0.627543	3.351567	H	0.457541	-1.978073	0.418283
H	-0.518374	0.585388	3.505679	H	-1.441424	2.340257	-1.033356
H	0.964079	-0.377144	3.482664	O	-0.880354	2.877371	-1.621446
H	0.980965	1.256665	4.138883	H	0.594326	0.801294	-0.507501
C	-2.116460	-0.947542	-0.500643	H	-1.079467	3.784018	-1.378434

19 * $2H_2O$:

E = -575.5757446199 au
ZPE = 0.14974734 au
G_{corr} = 0.11787611 au

P	0.025602	0.207114	0.634949	H	-0.799932	2.616062	1.990649
C	0.878463	1.213397	1.948949	C	0.548565	0.601620	3.310629
C	2.390500	1.266892	1.750121	H	-0.528164	0.565935	3.488050
H	2.854072	1.866026	2.538940	H	0.937391	-0.414334	3.399371
H	2.838725	0.273639	1.786251	H	0.996873	1.195295	4.111115
H	2.653448	1.720450	0.792619	O	0.934629	-1.189324	0.602124
C	0.282696	2.618709	1.846817	H	0.366335	-1.949265	0.756857
H	0.713880	3.264316	2.615625	H	0.624243	0.874545	-0.466507
H	0.492521	3.080156	0.879150				

$Ar^FC(H)O$:

E = -544.0016040614 au
ZPE = 0.09650243 au
G_{corr} = 0.06362732 au

C	-1.838040	0.030112	0.710143	H	-1.589510	0.413752	-1.976448
H	-1.983779	-0.366871	1.729608	C	-2.395085	-3.224719	-1.011991
O	-1.588093	1.193587	0.520033	H	-2.389536	-2.568037	1.030417
C	-1.975424	-0.973912	-0.364971	C	-2.245154	-2.903123	-2.346320
C	-1.816164	-0.607116	-1.698907	H	-2.349536	-3.652414	-3.120116
C	-2.266302	-2.285412	-0.007765	F	-2.674260	-4.489701	-0.688000
C	-1.955684	-1.585042	-2.658521	F	-1.808172	-1.260997	-3.945699

TS(**20**$^{inter\text{-H-Transfer}}$):

E = -575.4729542440 au
ZPE = 0.14451319 au
G_{corr} = 0.11279587 au
ν = -1915.90 cm^{-1}

P	-0.621787	-0.998347	-1.224781	C	1.490657	0.270273	-0.099504
C	-0.021163	0.138554	0.090299	H	1.909531	0.884611	0.700757

H1.988386-0.700174 -0.063252
H1.7407340.747487 -1.048653
C-0.7184991.485970 -0.076181
H-0.3650072.181090 0.688218
H-0.5106191.935961 -1.048892
H-1.8010091.398721 0.032599
C-0.339790-0.481849 1.448776
H-1.414790-0.596798 1.596465
H0.123614-1.462835 1.560060
H0.0408460.158739 2.246945
O0.120874-2.415361 -1.197787
H-1.300422-2.288534-1.206914
H-0.321556-0.257505-2.398154

TS(**20**$^{inter\text{-H-Transfer}}$*$H_2O$):

E = -651.9521948260 au
ZPE = 0.16986939 au
G_{corr} = 0.13624689 au
ν = -1609.15 cm^{-1}

P0.118178-0.131417 0.059127
C0.018623-0.018084 1.896592
C1.4279670.011572 2.485182
H1.3785330.058780 3.576067
H1.992304-0.882061 2.216311
H1.9904710.881784 2.141576
C-0.7361421.265553 2.238909
H-0.8292811.365541 3.322662
H-0.2162212.153557 1.872972
H-1.7443371.268565 1.819865
C-0.743297-1.241599 2.404099
H-1.757829-1.280861 2.002680
H-0.237598-2.169120 2.132204
H-0.818605-1.211433 3.493428
O0.944501-1.388000 -0.404642
H-0.087058-1.890509-1.201698
H0.8262441.065720 -0.228759
O-1.107148-1.817276-1.586320
H-1.122670-0.748191-0.934199
H-1.054224-1.583918-2.522331

TS(**20**$^{inter\text{-H-Transfer}}$*2 H_2O):

E = -728.4105991832 au
ZPE = 0.19575852 au
G_{corr} = 0.15954489 au
ν = -892.30 cm^{-1}

P0.0252750.080092 -0.208301
C1.871463-0.007054 -0.079034
C2.4549921.400296 0.015592
H3.5469511.359453 0.055931
H2.1762142.004730 -0.848375
H2.1097911.918404 0.912680
C2.212675-0.816836 1.169719
H3.296119-0.912914 1.274944
H1.837829-0.339097 2.077749
H1.796790-1.825865 1.125397
C2.396461-0.710576 -1.330060
H2.005540-1.726929 -1.415175
H2.121024-0.169145 -2.236536
H3.486867-0.777156 -1.301400
O-0.3873551.028993 -1.382587
H-1.2458630.269049 -2.312011
H-0.2256980.737661 1.033763
O-1.835964-0.418300-2.823847
H-1.780626-1.504243-1.945958
H-2.724806-0.048858-2.844638
H-0.866742-1.482252-0.541299
O-1.542023-2.188067-1.148927
H-2.345624-2.340089-0.631906

8$^{t\text{-Bu}}$*2 H_2O:

E = -575.5757446199 au
ZPE = 0.14913877 au
G_{corr} = 0.11757165 au

P0.703791-0.309908 0.839848
C0.9834361.115626 1.949531
C2.3907531.654880 1.691835
H2.5886852.499824 2.354366
H3.1529020.898161 1.880818
H2.5094562.006072 0.664933
C-0.0696972.176811 1.634526
H0.0759653.042334 2.283866

H-0.0022112.528110 0.603020
H-1.0842881.810265 1.802415
C0.8510020.631941 3.393914
H-0.1468560.240668 3.601557
H1.575543-0.149625 3.624898
H1.0283131.463649 4.078660
O1.638328-1.474482 0.991285
H-0.665146-0.604923 1.034243
H0.6798740.281829 -0.444002

t-BuOK·DGDE: E = -1295.5999296831 au
ZPE = 0.33624738 au
G_{corr} = 0.29175883 au

K-0.348812-0.023606-0.049032
C3.0985460.265062 0.870297
H2.5832931.177422 1.165589
H3.8458430.013908 1.630967
H3.6190620.449564 -0.075929
O2.128451-0.749179 0.740394
C2.657696-1.969166 0.282638
H3.415710-2.357041 0.976267
H3.146428-1.839046 -0.692775
C1.551094-2.987124 0.177365
H1.989239-3.945048 -0.132077
H1.087851-3.144129 1.161309
O0.593487-2.544982 -0.757898
C-0.487810-3.435375-0.908098
H-0.142441-4.417045-1.258271
H-0.996993-3.594314 0.052694
C-1.457540-2.889272-1.924172
H-0.955622-2.753598-2.891879
H-2.250584-3.634415-2.071395
O-1.994359-1.669727-1.467459
C-2.957024-1.135115-2.347370
H-3.815055-1.806153-2.462444
H-3.307719-0.192834-1.929353
H-2.536360-0.941365-3.339884
O-0.2964352.260580 0.573450
C-0.1906163.564928 0.946867
C-0.5244594.513597 -0.224955
H0.1539074.334078 -1.064056
H-1.5431864.334384 -0.580734
H-0.4485605.571951 0.041861
C-1.1561083.896523 2.105543
H-2.1901463.703311 1.805624
H-0.9407373.264365 2.971819
H-1.0957174.938768 2.432830
C1.2408173.896867 1.422511
H1.9609353.699760 0.623202
H1.3621954.939963 1.730061
H1.5130473.265818 2.273521

THF: E = -232.3983124093 au
ZPE = 0.12010123 au
G_{corr} = 0.09235718 au

O-0.366270-1.463600-0.577130
C-0.531440-0.709664-1.770083
C-1.634157-1.398393-2.564847
C-2.487203-1.995529-1.450835
C-1.422599-2.403044-0.441297
H-0.8167580.320077 -1.524039
H0.416649-0.669461 -2.312385
H-2.177694-0.705906-3.206977
H-1.222956-2.188868-3.196710
H-3.152859-1.238539-1.029899
H-3.098746-2.837653-1.773621
H-1.787778-2.392850 0.588564
H-1.057066-3.415122-0.654123

t-BuOH: E = -233.6233006973 au
ZPE = 0.13942202 au
G_{corr} = 0.11065713 au

C-2.697305-1.517578-2.288559
C-1.605147-1.774516-3.318287
H-1.676471-1.073501-4.151841
H-0.613182-1.675464-2.873817
H-1.690944-2.783495-3.721951
C-2.568454-2.500099-1.125636
H-1.590929-2.414769-0.647849
H-3.333111-2.315604-0.366718

H-2.687520-3.530063-1.464648
C-4.074896-1.647252-2.936459
H-4.870724-1.446356-2.214620
H-4.185245-0.945560-3.765027
H-4.234440-2.653788-3.325466
O-2.495468-0.186173-1.828741
H-3.1759540.012308 -1.177407

TS (**3at-BU→22**): E = -2338.7231687773 au
ZPE = 0.56154627 au
G_{corr} = 0.50003152 au
ν = -42.16 cm^{-1}

O1.448097-1.122040 -0.215235
P1.414327-1.521752 1.441929
C2.697435-1.676992 0.160482
C0.575503-3.192908 1.497622
C0.716556-4.054039 0.248445
H0.111004-4.956726 0.362554
H0.366917-3.538990 -0.647669
H1.743280-4.380388 0.078491
C1.199516-3.898702 2.706139
H1.132683-3.297912 3.616824
H0.673577-4.836394 2.900253
H2.251405-4.137079 2.537067
C-0.906916-2.917403 1.765989
H-1.372469-2.368910 0.946670
H-1.440517-3.862631 1.892933
H-1.056237-2.327359 2.670448
H2.899606-2.654478 -0.271487
C3.851435-0.752259 0.132974
C3.6705550.627997 0.180546
C4.7836841.442852 0.149276
C6.0746240.955202 0.080364
C6.213593-0.419060 0.040966
C5.137081-1.282388 0.059938
H2.6854581.070463 0.245411
F4.6075622.769188 0.180482
H6.9315721.614824 0.054980
F7.448221-0.930057 -0.031154
H5.297122-2.351929 0.011778
K-0.3298290.635085 -1.081868
C-2.082174-2.163239-2.884380
H-1.173821-2.598786-2.470232
H-2.931764-2.786321-2.586591
H-2.009496-2.182000-3.977068
O-2.197100-0.851673-2.392139
C-3.346311-0.187584-2.858669
H-4.257972-0.725804-2.566889
H-3.340500-0.127045-3.955795
C-3.4065391.195240 -2.260439
H-4.3227201.685855 -2.615047
H-3.4728271.130867 -1.164905
O-2.2608211.917175 -2.649045
C-2.1942733.208847 -2.090094
H-3.0225013.836408 -2.445588
H-2.2680303.163798 -0.994145
C-0.8971633.863768 -2.493205
H-0.8111533.885141 -3.588119
H-0.9171504.905927 -2.148463
O0.1891923.170395 -1.922339
C1.4352153.711869 -2.291350
H1.5184954.767404 -2.011366
H2.2117383.156766 -1.766553
H1.6117693.627277 -3.369045
O-1.0838360.781563 1.154945
C-1.9138471.032664 2.196442
C-1.2325740.740459 3.552845
H-0.922245-0.304932 3.603315
H-0.3319081.349081 3.661064
H-1.8764860.941785 4.415081
C-2.3620152.513497 2.216101
H-1.4922493.172854 2.316633
H-2.8573552.768864 1.273022
H-3.0546522.747194 3.031801
C-3.1954390.173004 2.118138
H-2.940252-0.888155 2.111096
H-3.8867790.346768 2.949006
H-3.7293010.385853 1.186831

22: E = -2338.7556332531 au
ZPE = 0.56299586 au
G_{corr} = 0.50058204 au

O0.4788661.057489 0.548458
P-0.2040160.806113 2.047824
C1.8667600.801271 0.478620
C-0.856012-0.940898 1.888706
C-1.595771-1.201567 0.581398
H-1.952545-2.234880 0.555949

H-2.471649-0.559103 0.475563
H-0.949494-1.067494-0.288447
C0.336275-1.893471 2.014790
H0.919412-1.701403 2.917880
H-0.021584-2.925008 2.068180
H1.012268-1.826978 1.162789
C-1.797223-1.170429 3.073496
H-2.705380-0.572531 2.995241
H-2.096646-2.220797 3.109104
H-1.319991-0.936467 4.028377
H2.140679-0.201480 0.178083
C2.7743151.808849 0.666587
C2.4110293.155561 1.020736
C3.3815704.106691 1.194353
C4.7468673.891572 1.058579
C5.0829082.579231 0.715653
C4.1898191.568705 0.520856
H1.3750513.433788 1.149009
F2.9845515.358880 1.520644
H5.4840524.666454 1.207369
F6.4002452.306088 0.567128
H4.5462480.580758 0.254555
K-1.3702862.001427 -1.085039
C-3.758032-0.437859-2.484518
H-3.015297-1.028332-1.951065
H-4.746126-0.870634-2.296866
H-3.550190-0.503772-3.557664
O-3.6784290.891622 -2.019731
C-4.5938121.742458 -2.672271
H-5.6225951.381776 -2.543394
H-4.3905441.770470 -3.751138
C-4.5089043.130837 -2.093855
H-5.2492643.760039 -2.604076
H-4.7748863.117395 -1.027830
O-3.2050963.634389 -2.279399
C-3.0477024.969834 -1.854058
H-3.7450735.634015 -2.380346
H-3.2588315.065167 -0.779928
C-1.6427905.424554 -2.152135
H-1.4573755.393000 -3.234272
H-1.5486726.471520 -1.835770
O-0.7209874.607546 -1.468932
C0.6152675.025118 -1.658027
H0.7776236.034597 -1.266364
H1.2644614.337517 -1.118360
H0.8918085.016246 -2.717600
O-1.6288101.610508 1.719016
C-2.0790142.723044 2.523437
C-2.2517882.302809 3.978904
H-2.9614581.480405 4.073599
H-1.3049731.993377 4.424638
H-2.6313193.140514 4.564930
C-1.1031853.888915 2.422713
H-0.1290453.635540 2.844301
H-0.9585634.205871 1.387591
H-1.4849414.746629 2.977720
C-3.4291363.110889 1.936355
H-4.1215792.268161 1.947425
H-3.8737323.923947 2.510657
H-3.3318663.459148 0.905856

21$^{t\text{-Bu}}$:

E = -1276.7969277967 au
ZPE = 0.36727415 au
G_{corr} = 0.31912202 au

O0.6384011.154418 -0.594795
P2.1243250.412236 -0.518999
C0.3627512.242137 0.249616
C2.014734-0.464065 -2.152964
C0.753028-1.310268 -2.305077
H0.764501-1.812037 -3.276343
H0.688224-2.080772 -1.537068
H-0.152581-0.705787-2.258977
C2.0718670.606567 -3.245695
H2.9556831.241656 -3.148531
H2.1194880.130521 -4.227898
H1.1923601.250573 -3.233571
C3.255470-1.355120 -2.253804
H3.241983-2.156340 -1.514362
H3.297585-1.818960 -3.241974
H4.180096-0.788455 -2.119443
H-0.1342823.013967 -0.345922
C-0.5299761.873322 1.407395
C-1.1170410.619077 1.506302
C-1.9217680.350513 2.597478
C-2.1805061.272680 3.590870
C-1.5846882.512854 3.450958
C-0.7678882.833560 2.387753
H-0.937261-0.146841 0.765648
F-2.475672-0.864874 2.700900
H-2.8137601.038080 4.435884
F-1.8098963.434644 4.395803
H-0.3157383.816081 2.328224
O1.822949-0.860593 0.478679
C2.514979-1.044498 1.730359
C3.965670-1.427946 1.459770
H4.026692-2.323741 0.840022
H4.502869-0.624263 0.951698
H4.486596-1.632064 2.396099

C2.4504240.206984 2.599986
H2.9679191.051529 2.140900
H1.4189170.499864 2.797953
H2.9315800.014953 3.559826
C1.780421-2.189575 2.413684
H1.801346-3.091386 1.800038
H2.247186-2.422980 3.371012
H0.737870-1.927860 2.602395
H1.2840922.694882 0.638110

23: E = -1294.3208216417 au
ZPE = 0.31603987 au
G_{corr} = 0.27016488 au

K0.2431040.833038 -0.447701
C0.6589151.243669 3.057247
H1.3030392.037694 2.682713
H0.3700781.486196 4.086001
H1.2299250.309761 3.067790
O-0.4646931.159757 2.209962
C-1.3612260.147646 2.603127
H-1.7226650.320933 3.625904
H-0.867695-0.834186 2.595727
C-2.5534640.134826 1.682040
H-3.275618-0.598939 2.063918
H-3.0485861.115406 1.693349
O-2.140106-0.199733 0.378169
C-3.190630-0.194956-0.559374
H-3.968823-0.917870-0.281014
H-3.6658610.794439 -0.604099
C-2.657490-0.577382-1.915845
H-2.209431-1.579936-1.876502
H-3.503965-0.626929-2.613971
O-1.7102220.374253 -2.341041
C-1.1930160.089663 -3.621669
H-1.9820710.082412 -4.381715
H-0.4752020.868165 -3.874447
H-0.679425-0.877265-3.645780
O1.847295-0.995917 0.394689
C2.115125-1.120140 -1.043723
C1.215342-2.297679 -1.391057
C1.299658-3.238173 -0.171068
C1.719603-2.287390 0.963949
H3.156283-1.494429 -1.136027
H0.168523-1.992892 -1.536419
H1.520905-2.792187 -2.317609
H0.359404-3.750686 0.047602
H2.056097-4.009232 -0.330491
H0.982198-2.251962 1.773730
H2.671839-2.611476 1.407695

Int1: E = -2338.734568973 au
ZPE = 0.56641483 au
G_{corr} = 0.50367763 au

O-0.5988191.814571 1.222362
P1.0616171.820394 1.843019
C-1.0581660.674317 0.596810
C0.7973971.365781 3.656539
C2.1928971.528763 4.266079
H2.1857141.270652 5.329583
H2.9234660.878520 3.777103
H2.5506332.557131 4.176113
C-0.1733262.295023 4.382510
H-1.1553482.297215 3.906798
H-0.3127701.992252 5.427562
H0.1923053.322569 4.380898
C0.352461-0.084117 3.861762
H1.035133-0.777084 3.367915
H0.312970-0.346372 4.926615
H-0.644851-0.264058 3.455648
H-0.974413-0.201560 1.257134
C-0.3305820.353807 -0.701408
C0.4230441.306802 -1.375128
C1.0011480.961775 -2.580705
C0.861461-0.285027 -3.158411
C0.104779-1.205258 -2.458235
C-0.492783-0.914197-1.249687
H0.5858612.297030 -0.970396
F1.7345951.879263 -3.230322
H1.329150-0.531273 -4.102234
F-0.050653-2.429395 -2.981353
H-1.071228-1.673212-0.737825
K-2.0287343.683245 0.070252
C-2.8419192.062758 -3.097297
H-3.5862881.685975 -2.399818
H-3.2990752.149941 -4.089091
H-2.0238901.336803 -3.151411
O-2.3942303.314508 -2.625766
C-1.4232213.884367 -3.472169
H-1.8324934.057151 -4.476659

H-0.5655913.210082 -3.583344
C-0.9620075.207316 -2.918636
H-0.2146535.617359 -3.610237
H-1.7954395.922034 -2.877888
O-0.4136435.013969 -1.635924
C0.2209626.160067 -1.115331
H1.1313716.390986 -1.683058
H-0.4388107.035596 -1.184643
C0.5956225.916407 0.322799
H1.2301775.023623 0.414743
H1.1838976.776100 0.671845
O-0.5752475.765725 1.094709
C-0.2790325.576449 2.464199
H0.2211476.454860 2.888470
H-1.2195235.425363 2.993399
H0.3522334.692094 2.607138
O-2.3988400.898802 0.221322
C-3.4669950.382154 1.030042
C-3.4126960.915617 2.458000
H-2.5253590.579152 2.992622
H-3.4223312.006820 2.482575
H-4.2816720.564309 3.016344
C-4.7346480.876441 0.343116
H-4.7802581.967833 0.319361
H-4.7968730.509355 -0.682351
H-5.6166350.523880 0.878224
C-3.456313-1.145405 1.031916
H-2.580746-1.556547 1.537162
H-4.333132-1.523871 1.558378
H-3.481348-1.537995 0.014247

TS (**Int2**→**Int1b**+**Int3**): E = -2338.6689342130 au
ZPE = 0.56375284 au
G_{corr} = 0.50177295 au
ν = -251.22 cm^{-1}

O-0.104001-0.313745 1.990241
P-1.6182251.861628 2.592817
C-0.641348-0.305218 0.832740
C-0.5946151.619303 4.148046
C-1.0929782.868763 4.903321
H-0.5572542.950413 5.853224
H-0.9028133.795921 4.353395
H-2.1597952.820709 5.129121
C-0.9649660.376895 4.948583
H-0.702660-0.522380 4.395123
H-0.4400220.356697 5.910487
H-2.0371110.345037 5.150977
C0.9175431.719686 3.989416
H1.1988952.630543 3.457782
H1.4126231.738268 4.967110
H1.3020810.873106 3.427503
H-0.959774-1.284326 0.413915
C0.1238190.432341 -0.272906
C1.1476461.305194 0.076547
C1.8328381.959609 -0.927933
C1.5495971.789283 -2.270596
C0.5404180.897058 -2.579743
C-0.1776620.217867 -1.615225
H1.3898741.460568 1.119533
F2.8227522.804439 -0.598190
H2.1012192.313144 -3.039676
F0.2498350.690641 -3.874025
H-0.953699-0.478912-1.907939
K-1.5713153.075900 -0.378219
C-3.4268021.780622 -3.277534
H-4.0108001.385505 -2.448058
H-4.1062341.971019 -4.115103
H-2.7004501.022692 -3.590008
O-2.7984332.964732 -2.842874
C-2.0720173.597976 -3.873438
H-2.7051733.744155 -4.758369
H-1.2185142.981453 -4.182574
C-1.6044394.953078 -3.414123
H-1.1087695.448025 -4.259578
H-2.4679515.572407 -3.135164
O-0.7207764.813736 -2.326535
C-0.2629066.052847 -1.834459
H0.2644756.614124 -2.616879
H-1.1083766.671070 -1.502938
C0.6905715.825402 -0.691194
H1.5693225.262484 -1.031538
H1.0452676.806326 -0.347515
O0.0292065.136274 0.342393
C0.8151664.999805 1.505610
H1.0228885.972459 1.964995
H0.2558024.378620 2.203619
H1.7685734.505541 1.294177
O-1.9662770.498381 0.900155
C-3.212423-0.240283 0.913382
C-3.281794-1.171419 2.118621
H-2.510005-1.940464 2.085313
H-3.159851-0.606044 3.042667
H-4.250325-1.673893 2.142716
C-4.3370010.789072 0.979215
H-4.2696971.387331 1.886206
H-4.3162851.462068 0.117193
H-5.3022990.280385 0.968409

C-3.373108-1.036825-0.383173
H-2.670784-1.865830-0.466867
H-4.376744-1.462721-0.421984
H-3.253814-0.399379-1.260331

Int3: E = -1794.7081822230 au
ZPE = 0.46462654 au
G_{corr} = 0.41175273 au

P0.0273490.042244 -0.128953
C1.9087010.059527 -0.094244
C2.4930391.469908 -0.102887
H3.5892411.445328 -0.125551
H2.1495992.036036 -0.970324
H2.1961432.022709 0.788902
C2.450194-0.692279 1.122669
H2.109811-1.729597 1.124915
H3.547071-0.696088 1.139386
H2.108190-0.230092 2.050351
C2.334324-0.669102 -1.368550
H2.005891-0.134668 -2.263589
H3.423409-0.763550 -1.420509
H1.916451-1.678660 -1.412973
K-2.031426-1.144663-2.047214
C-5.3041650.442031 -2.320655
H-4.6614631.177660 -1.838895
H-5.9598740.963536 -3.025712
H-5.927126-0.032442-1.555292
O-4.478792-0.495131-2.976038
C-5.213021-1.504938-3.631107
H-5.892011-1.071739-4.377073
H-5.829789-2.061508-2.912835
C-4.270794-2.441874-4.342895
H-4.869262-3.178860-4.893745
H-3.674351-1.889505-5.082498
O-3.435579-3.073972-3.399438
C-2.506522-3.964980-3.976953
H-3.017868-4.762777-4.530684
H-1.857600-3.438002-4.690411
C-1.678539-4.596398-2.885961
H-2.322638-5.173066-2.208414
H-0.978947-5.303409-3.351028
O-0.992728-3.591200-2.179575
C-0.197508-4.086561-1.124468
H0.639551-4.685980 -1.497997
H0.189125-3.226277 -0.576291
H-0.784545-4.703101-0.435089
O-0.3310140.875645 1.340568
C-1.1215662.050231 1.364694
C-0.4836483.199900 0.587431
H0.4635503.501605 1.037370
H-0.2851362.895718 -0.441634
H-1.1406064.071733 0.571334
C-2.5200211.771066 0.804779
H-2.4668281.532445 -0.260568
H-2.9877680.930155 1.321957
H-3.1728202.639127 0.915223
C-1.2365732.430988 2.839783
H-0.2497752.614233 3.269330
H-1.8306923.337683 2.966315
H-1.7138211.635085 3.415482

3a$^{t\text{-Bu}}$: E = -1044.76209103714 au
ZPE = 0.22471016 au
G_{corr} = 0.18424067 au

C1.1741170.841707 0.132367
O0.8184562.060333 -0.480999
H1.7993920.191511 -0.477155
P-0.5613191.071509 -0.344781
C-0.7562560.305682 -2.037948
C-1.5457551.328223 -2.862963
H-1.8012370.903125 -3.836639
H-2.4803851.616378 -2.377044
H-0.9663422.235703 -3.040465
C0.536584-0.053039 -2.757890
H1.072585-0.862012 -2.260273
H0.308538-0.394695 -3.770616
H1.2073500.802374 -2.847018
C-1.608241-0.946296-1.810420
H-2.542972-0.721693-1.291305
H-1.871569-1.396476-2.770269
H-1.074949-1.700176-1.228108
C1.5568360.896951 1.561720
C2.120503-0.233708 2.148041
C1.3482222.046869 2.316213
C2.454005-0.192121 3.485497
H2.296589-1.133340 1.572147
C1.7033952.031626 3.650620
H0.9276662.940791 1.876584
C2.2579960.928741 4.270329
H2.5298060.942917 5.316972

F1.5076903.134767 4.380022 F2.993307-1.277304 4.050805

TOB: E = -2222.01913774255 au
ZPE = 0.04920142 au
G_{corr} = 0.01163246 au

O0.277907-0.929869 -3.792104 C0.878892-0.536778 -6.029011
O2.6238110.081715 -2.875890 C1.824567-0.069012 -6.863906
C2.4181040.048633 -4.055498 Cl4.8438851.152056 -4.450911
C3.3831850.531386 -5.053241 Cl4.2181821.036155 -7.514079
C1.088273-0.522223 -4.574396 Cl1.576198-0.089471 -8.543271
C3.0993180.474727 -6.367164 Cl-0.599882-1.169487-6.571774

39^{TS}: E = -3266.77707791219 au
ZPE = 0.27523081 au
G_{corr} = 0.22334821 au
v = -376.78 cm^{-1}

C-0.6381260.055115 1.466963 C1.597303-3.310881 0.353411
O0.2884550.002578 2.560869 H1.666514-4.370812 0.606710
P0.929053-0.739336 1.184810 H1.009985-3.220758 -0.557174
H-1.534797-0.544734 1.606543 H2.608531-2.956907 0.153262
C-0.8504261.386548 0.849044 C-0.471443-3.085443 1.762999
C-1.9294951.562963 -0.014507 H-1.101800-2.945711 0.886371
C0.0437842.428560 1.083267 H-0.427004-4.156764 1.974537
C-2.0763732.779080 -0.648001 H-0.942649-2.607559 2.622535
H-2.6366840.764213 -0.199775 O-0.857975-1.477186-1.354017
C-0.1562223.625137 0.423787 O1.552163-0.456231 -0.628364
H0.8751382.321435 1.766304 C0.8092000.171951 -1.459149
C-1.2004543.831438 -0.456477 C1.1830931.453343 -1.946567
H-1.3300684.774635 -0.969604 C-0.457566-0.443329-1.869385
F0.6985574.626950 0.638609 C0.4337352.081680 -2.895830
F-3.0962102.945732 -1.491843 C-1.1887840.261656 -2.910254
C0.949730-2.583541 1.529908 C-0.7685331.463406 -3.384612
C1.800050-2.759673 2.790355 Cl2.6064532.153674 -1.318653
H1.368410-2.255728 3.654529 Cl0.8989303.605392 -3.506100
H1.860908-3.824200 3.024577 Cl-1.6812222.289875 -4.563949
H2.818576-2.394371 2.651809 Cl-2.652736-0.452199-3.416940

37$^{t\text{-}Bu}$: E = -3266.88477566453 au
ZPE = 0.2787223 au
G_{corr} = 0.22594791 au

C0.054426-0.161013 -0.109909 H1.4509082.198644 -0.140356
O1.440259-0.264667 0.316672 C-1.3965933.706754 -1.221307
P1.183666-0.972063 -1.179878 H-1.7690144.680039 -1.510594
H-0.651854-0.735026 0.492616 F0.7227644.583699 -0.798559
C-0.4337601.195180 -0.470642 F-3.4838042.733364 -1.608038
C-1.7619581.337753 -0.863219 C1.660653-2.724578 -0.888011
C0.4194002.291724 -0.450500 C2.901093-2.756756 0.009566
C-2.2105092.588925 -1.229829 H2.717361-2.322964 0.989975
H-2.4346660.490021 -0.884134 H3.194077-3.797806 0.155009
C-0.0877533.522158 -0.823321 H3.748465-2.239873 -0.442334

C	1.978281	-3.428450	-2.210635
H	2.322824	-4.438565	-1.983382
H	1.110747	-3.519485	-2.861151
H	2.780933	-2.939004	-2.764748
C	0.485769	-3.422721	-0.195983
H	-0.420555	-3.405593	-0.802586
H	0.748781	-4.468452	-0.027303
H	0.262023	-2.984503	0.777133
O	0.365035	-1.116668	-2.715776
O	2.407830	-0.121824	-1.925867
C	2.263875	-0.030039	-3.265447
C	3.149613	0.572509	-4.123549
C	1.085319	-0.605404	-3.710484
C	2.836920	0.581032	-5.488486
C	0.767516	-0.606348	-5.050359
C	1.658129	-0.001550	-5.944438
Cl	4.581993	1.273009	-3.513530
Cl	3.920811	1.314370	-6.590245
Cl	1.285917	0.008246	-7.613929
Cl	-0.687628	-1.337713	-5.566327

40^{TS}:

E = -3266.84727265422 au
ZPE = 0.2763864 au
G_{corr} = 0.22495804 au
ν = -220.74 cm^{-1}

C	0.143607	-0.187901	0.173672
O	1.195517	-0.261971	0.898763
P	0.888815	-1.325262	-1.269292
H	-0.797659	-0.674764	0.495759
C	-0.158243	1.081522	-0.597894
C	-1.320774	1.177867	-1.356850
C	0.776281	2.106562	-0.589721
C	-1.517057	2.312974	-2.114671
H	-2.055468	0.381278	-1.362563
C	0.527103	3.222575	-1.364503
H	1.676835	2.024173	0.003270
C	-0.606115	3.353836	-2.144171
H	-0.777007	4.234839	-2.747983
F	1.418517	4.217540	-1.372737
F	-2.625519	2.417770	-2.854493
C	1.640776	-2.934851	-0.767864
C	2.898025	-2.720233	0.081278
H	2.678402	-2.210569	1.014190
H	3.315866	-3.702795	0.310488
H	3.661472	-2.155365	-0.452230
C	2.006323	-3.719776	-2.031580
H	2.472719	-4.655795	-1.719687
H	1.141391	-3.971792	-2.642744
H	2.730037	-3.191132	-2.653233
C	0.566260	-3.669402	0.038844
H	-0.348107	-3.833678	-0.534157
H	0.949752	-4.649306	0.327281
H	0.313301	-3.133102	0.953700
O	0.252547	-1.526665	-2.819595
O	2.141749	-0.376600	-1.799840
C	1.865439	0.065334	-3.051162
C	2.522505	1.084199	-3.696082
C	0.800763	-0.597029	-3.635463
C	2.103008	1.415995	-4.989564
C	0.370646	-0.280294	-4.901891
C	1.041837	0.739861	-5.585819
Cl	3.791450	1.903108	-2.907882
Cl	2.900261	2.674483	-5.825927
Cl	0.534535	1.157632	-7.163077
Cl	-0.952493	-1.116905	-5.578451

41^{Aldehydabspaltung}:

E = -2721.91069673137 au
ZPE = 0.17842989 au
G_{corr} = 0.13477619 au

P	1.238320	-0.822633	-1.143904
C	1.740746	-2.604152	-1.018033
C	2.795068	-2.642347	0.094204
H	2.436583	-2.190548	1.022004
H	3.050729	-3.680152	0.317573
H	3.715043	-2.133182	-0.196701
C	2.291818	-3.231479	-2.293895
H	2.551064	-4.274269	-2.094754
H	1.564170	-3.236057	-3.105948
H	3.200898	-2.740744	-2.642732
C	0.476150	-3.341973	-0.563398
H	-0.297632	-3.340260	-1.332533
H	0.721002	-4.383769	-0.346592
H	0.050189	-2.913417	0.346687
O	0.322143	-0.818588	-2.576987
O	2.582646	-0.135203	-1.927078
C	2.392354	-0.140925	-3.260667
C	3.332886	0.197276	-4.205076
C	1.112174	-0.528029	-3.628732
C	2.965805	0.150962	-5.555344
C	0.738996	-0.587235	-4.950896
C	1.682332	-0.237072	-5.924357
Cl	4.901541	0.651006	-3.704672
Cl	4.115735	0.572549	-6.749338

Cl	1.241008	-0.296343	-7.575850	Cl	-0.843238 -1.086252 -5.356466

$Ar^{F}C(H)O$:

E = -544.961657733834 au
ZPE = 0.09662622 au
G_{corr} = 0.06377042 au

C	1.300919	0.956746	0.128208	H	2.560205 -0.982664 1.482255
O	0.732170	1.852412	-0.439108	C	1.613733 2.007351 3.701752
H	1.621265	0.046548	-0.410221	H	0.769668 2.907402 1.947377
C	1.630460	0.963763	1.569584	C	2.271140 0.929770 4.272297
C	2.290701	-0.136904	2.102612	H	2.519031 0.919247 5.325451
C	1.283357	2.051941	2.365394	F	1.293083 3.036707 4.487908
C	2.597943	-0.129438	3.449158	F	3.231666 -1.177871 3.978250

42^{TS}:

E = -4943.92502864806 au
ZPE = 0.22885534 au
G_{corr} = 0.17240629 au
ν = -233.14 cm^{-1}

C	0.275432	-0.430784	-0.737790	C	-0.809500 0.923435 -3.866261
C	0.530101	-1.785507	0.612499	C	-0.109359 1.486421 -4.888546
C	2.027895	-1.935623	0.906305	Cl	3.738800 1.062543 -3.757110
H	2.353892	-1.315050	1.740099	Cl	2.143733 2.266872 -6.174731
H	2.217388	-2.974908	1.182767	Cl	-0.927351 2.191681 -6.202076
H	2.650393	-1.709684	0.043274	Cl	-2.510975 0.918667 -3.815491
C	0.123255	-2.745146	-0.506301	P	0.236940 0.014569 0.129705
H	0.325215	-3.763727	-0.166930	O	-1.364187 0.294018 0.613676
H	-0.938886	-2.685239	-0.739755	O	0.831424 0.775957 1.552494
H	0.691110	-2.587147	-1.420251	C	-0.173386 1.199464 2.331476
C	-0.267992	-2.124154	1.874685	C	-1.423062 0.911178 1.804526
H	-1.344826	-2.067971	1.719902	C	-1.207215 2.221906 4.219523
H	-0.037366	-3.155771	2.149957	C	-2.577190 1.259200 2.467192
H	-0.001223	-1.508367	2.733699	C	-2.460933 1.925376 3.692435
O	-0.682164	-0.253245	-1.830572	C	-0.043149 1.858148 3.533536
O	1.914049	-0.200674	-1.804111	Cl	1.515886 2.189982 4.145771
C	1.358613	0.277046	-2.789663	Cl	-1.074391 3.035549 5.717991
C	2.041030	0.995010	-3.839834	Cl	-3.878461 2.371349 4.538793
C	-0.112753	0.240430	-2.815972	Cl	-4.091742 0.870931 1.781533
C	1.336386	1.522483	-4.874236		

38$^{t\text{-}Bu}$:

E = -4944.03937673687 au
ZPE = 0.23334925 au
G_{corr} = 0.17859671 au

C	1.774844	-2.460749	-0.881760	C	0.786658 -3.074055 0.115894
C	3.192810	-2.537566	-0.300095	H	-0.238218 -3.073356 -0.252169
H	3.278332	-2.045530	0.667531	H	1.074299 -4.113245 0.282885
H	3.439315	-3.590048	-0.151811	H	0.806660 -2.581368 1.088784
H	3.945293	-2.117997	-0.966167	O	0.409593 -0.666889 -2.622802
C	1.727023	-3.259805	-2.190075	O	2.677593 -0.164753 -2.133608
H	2.000122	-4.292152	-1.966550	C	2.437511 -0.142770 -3.449686
H	0.733753	-3.278157	-2.636595	C	3.342609 0.141236 -4.444306
H	2.440111	-2.902825	-2.934074	C	1.119999 -0.435510 -3.735704

C	2.886481	0.116768	-5.767443
C	0.650804	-0.465218	-5.026411
C	1.556896	-0.182256	-6.055234
Cl	4.962492	0.494961	-4.041419
Cl	3.984834	0.454683	-7.033302
Cl	1.014199	-0.215915	-7.676189
Cl	-0.985399	-0.843627	-5.327166
P	1.348039	-0.691007	-1.217992
O	-0.151200	-0.436233	-0.459805
O	2.086315	0.186336	0.023406
C	1.264553	0.442471	1.051295
C	-0.036608	0.081181	0.767953
C	0.595993	1.204874	3.197860
C	-1.047974	0.264741	1.680449
C	-0.717521	0.838446	2.913656
C	1.611234	1.007640	2.254654
Cl	3.235722	1.432784	2.556738
Cl	0.987551	1.897863	4.710989
Cl	-1.947146	1.077795	4.077132
Cl	-2.640053	-0.206819	1.288096

43^{TS}:

E = -3266.82936396251 au
ZPE = 0.27609132 au
G_{corr} = 0.22396026 au
ν = -28.73 cm^{-1}

C	0.029002	-0.083689	-1.067095
O	2.632549	0.676229	-0.762529
P	1.886908	-0.342103	-1.557926
H	-0.655474	-0.879469	-1.358361
C	-0.614440	1.061754	-0.552444
C	-2.025263	1.085292	-0.515523
C	0.133652	2.153882	-0.070052
C	-2.652321	2.193888	-0.005044
H	-2.602002	0.248407	-0.886681
C	-0.551069	3.235298	0.430176
H	1.215544	2.121336	-0.096610
C	-1.935491	3.280214	0.473493
H	-2.447819	4.145967	0.874414
F	0.123496	4.281813	0.895839
F	-3.980911	2.242009	0.039902
C	1.906215	-2.087027	-0.897371
C	1.230318	-2.049512	0.477607
H	0.162083	-1.813297	0.444928
H	1.297802	-3.036172	0.940920
H	1.712860	-1.335657	1.145766
C	3.352812	-2.552256	-0.692274
H	3.341214	-3.485843	-0.125366
H	3.868992	-2.741256	-1.629630
H	3.934573	-1.828087	-0.121341
C	1.179510	-3.056413	-1.831093
H	1.660477	-3.124026	-2.807226
H	1.194825	-4.058275	-1.396387
H	0.130694	-2.799649	-1.992062
O	0.963957	0.245125	-2.932772
O	3.127181	-0.758079	-2.802548
C	2.686682	-0.693403	-4.035548
C	3.330070	-1.135944	-5.175887
C	1.420057	-0.127135	-4.137311
C	2.692436	-0.987738	-6.412307
C	0.770727	0.012000	-5.338585
C	1.424649	-0.419761	-6.498140
Cl	4.876657	-1.853527	-5.030609
Cl	3.487205	-1.522570	-7.831682
Cl	0.651782	-0.242653	-8.016731
Cl	-0.792842	0.706689	-5.379792

44:

E = -3266.91658766489 au
ZPE = 0.27936187 au
G_{corr} = 0.22690334 au

C	0.335111	0.067960	-2.227228
O	2.876246	0.523274	-1.173926
P	1.964597	-0.559494	-1.608763
H	-0.286331	-0.772384	-2.559689
C	-0.403672	0.880168	-1.211834
C	-1.583457	0.375637	-0.677278
C	0.100496	2.105219	-0.787357
C	-2.240482	1.110427	0.291076
H	-1.996492	-0.567076	-1.012559
C	-0.604775	2.802190	0.172505
H	1.019928	2.510377	-1.185862
C	-1.775947	2.330776	0.736672
H	-2.306924	2.897189	1.489861
F	-0.137134	3.981632	0.584846
F	-3.372868	0.627936	0.807976
C	1.796595	-1.981120	-0.480220
C	1.424085	-1.428316	0.900704
H	0.450798	-0.936038	0.904981
H	1.374125	-2.256505	1.609699
H	2.164761	-0.718485	1.266963
C	3.165894	-2.670154	-0.407605
H	3.114394	-3.470138	0.333188
H	3.455807	-3.117202	-1.358143
H	3.951711	-1.981578	-0.096972

C	0.732470	-2.964257	-0.968337
H	0.943823	-3.347186	-1.966654
H	0.704295	-3.818653	-0.289864
H	-0.268134	-2.529339	-0.968878
O	0.655378	0.904492	-3.333826
O	2.414991	-1.302948	-3.012712
C	2.164973	-0.745193	-4.218047
C	2.800334	-1.290241	-5.327558
C	1.302800	0.336734	-4.370627
C	2.597398	-0.748060	-6.590321
C	1.103437	0.880837	-5.635673
C	1.754212	0.350105	-6.742650
Cl	3.835409	-2.630345	-5.095397
Cl	3.390237	-1.421178	-7.945805
Cl	1.501132	1.031604	-8.288874
Cl	0.048073	2.215694	-5.789694

Anhang C: Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström ($1 \bullet 10^{-10}$ m)	K	Kelvin
ATR	Attenuated Total Reflection	kcal	Kilokalorien
au	atomic unit	L	Ligand
Äq.	Äquivalent	λ	Wellenlänge in nm
BDE	Bindungsdissoziations-energie	LM	Lösungsmittel
ber.	berechnet	Lsg.	Lösung
bzw.	beziehungsweise	LUMO	niedrigstes unbesetztes Orbital
°C	Grad Celcius	m	Multiplett / medium
CCSD(T)	coupled cluster single double (Triple)	M	Metall / Molare Masse [g/mol]
CEPA	coupled electron-pair approximation	[M]	Übergangsmetallpenta-carbonylfragment
COSMO	conductor-like screening model	*m*-CPBA	*meta*-Chlorperoxy-benzoesäure
Cp	Cyclopentadienyl	*m*-CBA	*meta*-Chlorbenzoesäure
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethyl-cyclopentadienyl	Mes	1,3,5-trimethylphenyl-
CSD	Cambridge Structural Database (Kristallstruktur-datenbank)	min	Minuten
δ	chemische Verschiebung in ppm	ML_n	Übergangsmetall-fragment
Δ	thermische Reaktion	MS	Massenspektrometrie
d	Dublett	m/z	Masse-Ladungs-Quotient
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization	NMR	Magnetische Kernresonanz Spektroskopie
dez	Dezett	%	Prozent
DFT	Dichtefunktionaltheorie	PE	Petrolether
DLPNO	domain-based local pair natural orbital	pm	Pikometer
ΔE	Energiedifferenz / Reaktionsenergie	ppm	parts per million
$\Delta E^{\#}$	Aktivierungsenergie	q	Quartett
EA	Elementaranalyse	R	organischer Rest
ECP	effective core potential	ρ(r)	Elektronendichteverteilung
EI	Elektronenstoß-Ionisation	RT	Raumtemperatur
eV	Elektronenvolt	s.	siehe
evtl.	eventuell	s	Singulett / strong
gef.	Gefunden	T	Temperatur
GIAO	gauge invariant atomic orbitals	t	Triplett / Zeit

h	Höhe / Stunden	THF	Tetrahydrofuran
ΔH	Bindungsenergie	Trt	Triphenylmethyl (CPh_3)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation	ÜZ	Übergangszustand
HMQC	Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm^{-1}]
HOMO	höchstes besetztes Orbital	ν	Valenzschwingung
HT-NMR	Hochtemperatur-NMR	vgl.	vergleiche
Hz	Hertz	vs	very strong
IR	Infrarot	w	weak
$^{n}J_{X,Y}$	Kopplungskonstante (von Element X mit Element Y über n Bindungen) in Hz	ZPE	Zero-point energy (Nullpunktsenergie)