



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 22 408 A1** 2004.12.02

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 22 408.4**

(22) Anmeldetag: **16.05.2003**

(43) Offenlegungstag: **02.12.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C07F 9/547**

(71) Anmelder:

Degussa AG, 40474 Düsseldorf, DE

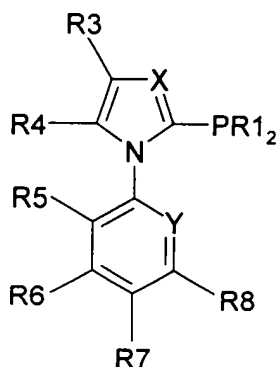
(72) Erfinder:

**Zapf, Alexander, Dr., 18057 Rostock, DE;
Sundermeier, Mark, Dr., Zürich, CH; Jackstell, Ralf,
Dr., 27472 Cuxhaven, DE; Beller, Matthias, Prof.,
18211 Ostseebad Nienhagen, DE; Riermeier,
Thomas, Dr., 65439 Flörsheim, DE; Monsees, Axel,
Dr., 60487 Frankfurt, DE; Dingerdissen, Uwe, Dr.,
64342 Seeheim-Jugenheim, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Stickstoffhaltige monodentate Phosphine und deren Verwendung in der Katalyse**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue stickstoffhaltige monodentate Phosphanliganden der Formel (I)



und ihre Verwendung in katalytischen Reaktionen, insbesondere bei der Veredelung von Halogenaromaten.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Liganden für Übergangsmetalle, deren Herstellung und ihre Verwendung in katalytischen Reaktionen, insbesondere zur Veredelung von Halogenaromaten.

[0002] Halogenaromaten, darunter insbesondere Chloraromaten sind vielfältig nutzbare Zwischenprodukte der chemischen Industrie, die als Vorprodukte für die Herstellung von Agointermediaten, Pharmazeutika, Farbstoffen, Materialien, etc. dienen. Auch Vinylhalogenide sind wichtige Zwischenprodukte, die als Ausgangsstoffe für Polymere und zur Herstellung der zuvor genannten Produkte verwendet werden.

[0003] Häufig angewandte Katalysatoren zur Funktionalisierung von Halogenaromaten oder Vinylhalogeniden zu aromatischen Olefinen bzw. Dienen (Heck-Reaktion, Stille-Reaktion), Biarylen (Suzuki-Reaktion), Alkinen (Sonogashira-Reaktion), Carbonsäurederivaten (Heck-Carbonylierung), Aminen (Buchwald-Hartwig-Reaktion) sind Palladium- und Nickelkatalysatoren. Dabei sind Palladiumkatalysatoren generell vorteilhaft, was die Breite der Anwendbarkeit von Kupplungssubstraten bei teilweise guten Katalysatoraktivitäten angeht, während Nickelkatalysatoren Vorteile im Bereich der Umsetzung von Chloraromaten und Vinylchloriden besitzen. Darüber hinaus ist Nickel leichter verfügbar als Palladium.

[0004] Palladium- und Nickelkatalysatoren, die im Rahmen der Aktivierung und weiteren Veredelung von Halogenaromaten verwendet werden, sind sowohl Palladium(II)- und/oder Nickel(II)- als auch Palladium(0)- und/oder Nickel(0)-Komplexe, obwohl es bekannt ist, daß Palladium(0)- bzw. Nickel(0)-Verbindungen die eigentlichen Katalysatoren der Reaktion sind. Insbesondere formuliert man gemäß Angaben in der Literatur koordinativ ungesättigte 14- und 16-Elektronen Palladium(0)- bzw. Nickel(0)-Komplexe, welche mit Donorliganden wie Phosphanen stabilisiert werden, als aktive Spezies.

[0005] Beim Einsatz von Iodiden als Edukte in Kupplungsreaktionen ist es auch möglich, auf Phosphanliganden zu verzichten. Allerdings sind die Aryl- und Vinyliodide kaum verfügbare und damit sehr teure Ausgangsverbindungen, bei deren Umsetzung darüber hinaus stöchiometrische Mengen an Iodsalz-Abfällen anfallen. Werden andere Edukte in der Heck-Reaktion eingesetzt, wie Arylbromide oder Arylchloride, dann ist der Zusatz von stabilisierenden und aktivierenden Liganden notwendig, damit die Edukte katalytisch effektiv umgesetzt werden können.

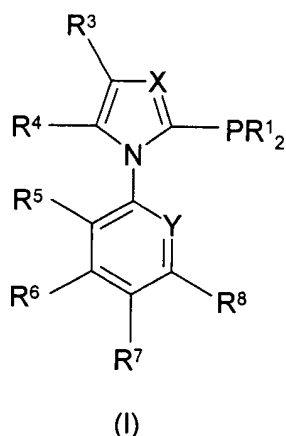
[0006] Die für Olefinierungen, Alkinylierungen, Carbonylierungen, Arylierungen, Aminierungen und ähnliche Reaktionen beschriebenen Katalysatorsysteme weisen häufig nur mit nicht ökonomischen Ausgangsmaterialien wie Iodaromaten und aktivierten Bromaromaten befriedigende katalytische Wechselzahlen ("turnover numbers" = TON) auf. Ansonsten müssen bei deaktivierten Bromaromaten und insbesondere bei Chloraromaten generell große Mengen an Katalysator – üblicherweise mehr als 1 Mol-% – zugesetzt werden, um technisch nutzbare Ausbeuten (> 90%) zu erzielen. Aufgrund der Komplexität der Reaktionsgemische ist zudem kein einfaches Katalysatorrecycling möglich, so daß auch die Rückführung des Katalysators hohe Kosten verursacht, die in der Regel einer technischen Realisierung entgegenstehen. Darüber hinaus ist es besonders bei der Herstellung von Wirkstoffen bzw. Wirkstoffvorprodukten unerwünscht, mit großen Mengen an Katalysator zu arbeiten, da ansonsten in diesem Fall Katalysatorrückstände im Produkt verbleiben.

[0007] Neuere aktive Katalysatorsysteme basieren auf cyclopalladierten Phosphanen (W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, N. Fischer, Angew. Chem. 1995, 107, 1989; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 1844) oder Gemischen von sterisch anspruchsvollen Arylphosphanen (J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, Angew. Chem. 1999, 111, 2570; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1999, 38, 2413) bzw. Tri-tert. butylphosphan (A. F. Littke, G. C. Fu, Angew. Chem. 1998, 110, 3586; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1998, 37, 3387) mit Palladiumsalzen oder Palladiumkomplexen.

[0008] Chloraromaten sind jedoch auch mit diesen Katalysatoren generell nicht technisch befriedigend zu aktivieren. Somit müssen für das Erreichen von hohen Ausbeuten vergleichsweise große Katalysatormengen eingesetzt werden. Daher sind trotz aller Weiterentwicklungen der Katalysatoren in den letzten Jahren bis dato nur wenige industrielle Umsetzungen der Arylierung, Carbonylierung, Olefinierung etc. von Chloraromaten bekannt geworden.

[0009] Aus den genannten Gründen lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, neue, für großtechnische Anwendungen geeignete Liganden und Katalysatoren bereitzustellen, die leicht zugänglich sind und die Chlor- und Bromaromaten sowie entsprechende Vinylverbindungen in hoher Ausbeute und Reinheit bei hoher Katalysatorproduktivität zu den jeweiligen Kupplungsprodukten umsetzen.

[0010] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch neue Phosphanliganden der Formel (I)



X unabhängig von Y ein Stickstoffatom oder eine C-R²-Gruppe darstellt und

Y unabhängig von X ein Stickstoffatom oder eine C-R⁹-Gruppe darstellt,

R¹ für jede der beiden Gruppen R¹ unabhängig voneinander für einen Rest ausgewählt aus der Gruppe C₁-C₂₄ Alkyl,

C₃-C₂₀ Cycloalkyl, worunter insbesondere neben den monocyclischen auch bi- und tricyclische Cycloalkylreste fallen,

C₅-C₁₄ Aryl, worunter insbesondere Phenyl-, Naphthyl-, Fluorenylrest fällt,

C₂-C₁₃ Heteroaryl, wobei die Zahl der Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe N, O, S, 1-2 betragen kann, stehen,

wobei die beiden Reste R¹ auch miteinander verknüpft sein können, wodurch bevorzugt ein 4 bis 8 gliedriger gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Zyklus gebildet wird.

[0011] Die vorgenannten Reste R¹ können selbst jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein. Diese Substituenten können dabei unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀ Alkyl, C₂-C₂₀ Alkenyl, C₃-C₈ Cycloalkyl, C₂-C₉ Heteroalkyl, C₅-C₁₀ Aryl, C₂-C₉ Heteroaryl, wobei die Zahl der Heteroatome, insbesondere aus der Gruppe N, O, S, 1-4 betragen kann, C₁-C₂₀ Alkoxy, bevorzugt C₁-C₁₀ Alkoxy, insbesondere bevorzugt OMe, C₁-C₁₀ Haloalkyl, bevorzugt Trifluormethyl, Hydroxy, sekundäre, tertiäre Aminogruppen der Formen NH-(Alkyl-C₁-C₂₀), NH-(Aryl-C₅-C₁₀), N(Alkyl-C₁-C₂₀)₂, N(Alkyl-C₁-C₂₀)(Aryl-C₅-C₁₀), N(Aryl-C₅-C₁₀)₂, N(Alkyl-C₁-C₂₀/Aryl-C₅-C₁₀)₃⁺, NH-CO-Alkyl-C₁-C₂₀, NH-CO-Aryl-C₅-C₁₀, Carboxylato der Formen COOH und COOQ wobei Q entweder ein einwertiges Kation oder C₁-C₈-Alkyl darstellt, C₁-C₆-Acyloxy, Sulfinato, Sulfonato der Formen SO₃H und SO₃Q, wobei Q entweder ein einwertiges Kation, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₅-C₁₀ Aryl darstellt, Tri-C₁-C₆ Alkylsilyl, besonders SiMe₃ sind,

wobei zwei der genannten Substituenten auch miteinander verbrückt sein können, wobei bevorzugt ein 4-8 gliedriger Zyklus gebildet wird, der bevorzugt mit linearen oder verzweigten C₁-C₁₀ Alkyl, C₆-Aryl, Benzyl, C₁-C₁₀ Alkoxy, Hydroxy oder Benzyloxy -Gruppen, weiter substituiert sein kann.

[0012] R²-R⁹ einen Wasserstoff-, Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, aromatischen oder heteroaromatischen Aryl-, O-Alkyl, NH-Alkyl, N-(Alkyl)₂, O-(Aryl), NH-(Aryl), N-(Alkyl)(Aryl), O-CO-Alkyl, O-CO-Aryl, F, Si(Alkyl)₃, CF₃, CN, CO₂H, COH, SO₃H, CONH₂, CONH(Alkyl), CON(Alkyl)₂, SO₂(Alkyl), SO(Alkyl), SO(Aryl), SO₂(Aryl), SO₃(Alkyl), SO₃(Aryl), S-Alkyl, S-Aryl, NH-CO(Alkyl), CO₂(Alkyl), CONH₂, CO(Alkyl), NHCOH, NHCO₂(Alkyl), CO(Aryl), CO₂(Aryl) Rest darstellen,

wobei jeweils zwei oder mehr benachbarte Reste jeweils unabhängig voneinander auch miteinander verknüpft sein können, so dass ein kondensiertes Ringsystem vorliegt und

wobei in R² bis R⁹

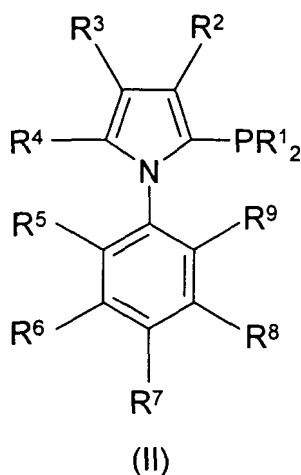
Alkyl für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, die jeweils linear oder verzweigt sein können, Alkenyl für einen ein- oder mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 C-Atomen, die jeweils linear oder verzweigt sein können und Cycloalkyl für einen Kohlenwasserstoff mit 3 bis 20 C-Atomen steht, wobei die Alkyl, Alkenyl und Cycloalkylgruppen auch weitere Substituenten, wie die für R¹ definierten, tragen können. Bevorzugte Substituenten sind hierzu aus der Gruppe Br, Cl, F, Alkyl-(C₁-C₁₂), O-Alkyl-(C₁-C₁₂), Phenyl, O-Phenyl, NH(Alkyl-(C₁-C₁₂)), N(Alkyl-(C₁-C₁₂))₂ -ausgewählt und

Aryl für einen 5 bis 14 gliedrigen aromatischen Rest steht, indem ein bis vier Kohlenstoffatome auch durch Heteroatome aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel ersetzt sein können, so dass ein 5 bis 14 gliedriger heteroaromatischer Rest vorliegt und worin der Aryl oder Heteroarylrest weitere Substituenten, wie die für R¹ definierten, tragen kann, wobei bevorzugte Substituenten aus der Gruppe Br, Cl, F, Alkyl-(C₁-C₁₂), O-Al-

kyl-(C₁-C₁₂), Phenyl, O-Phenyl, NH₂, NH(Alkyl-(C₁-C₁₂)), N(Alkyl-(C₁-C₁₂)₂) ausgewählt sind.

[0013] Bevorzugt besitzen die genannten Alkylreste 1 bis 10 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 1 bis 5. Die Alkenylreste besitzen bevorzugt 2 bis 10 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 2 bis 5. Die Cycloalkylreste besitzen bevorzugt 3 bis 8 Kohlenstoffatome. Die Arylreste besitzen bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatome, die Heteroarylreste 4 bis 9.

[0014] Bevorzugt sind Liganden mit X gleich CR² und Y gleich CR⁹, wodurch sich Verbindungen der Formel (II) ergeben



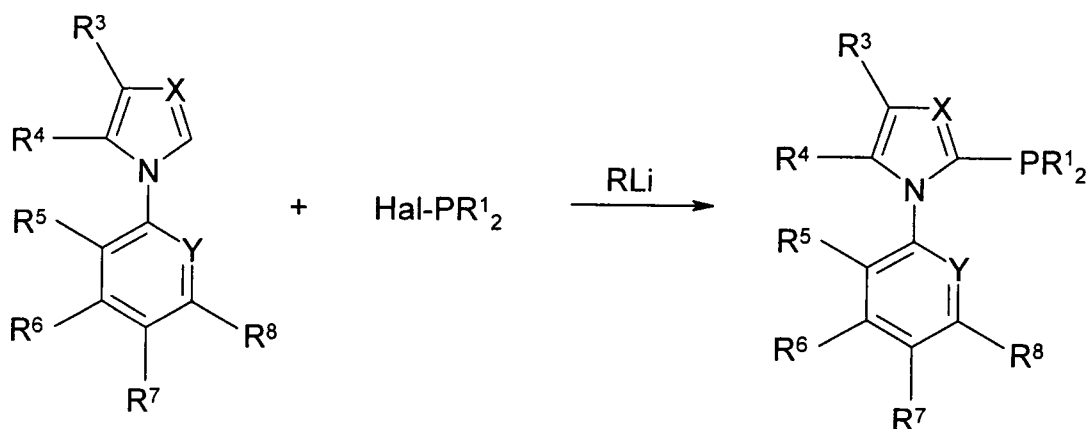
wobei die Reste R¹ bis R⁹ die oben genannte Bedeutung haben. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht X für Stickstoff und Y für eine CR⁹-Gruppe.

[0015] Bevorzugte Liganden der Formeln (I) oder (II) tragen mindestens einen Rest R¹ ausgewählt aus der Gruppe der Phenyl-, C₁-C₁₀ Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, 1-Adamantyl, 2-Adamantyl, 5H-Dibenzophospholyl, 9-Phosphabicyclo[3.3.1]nonanyl, 9-Phosphabicyclo[4.2.1]nonanyl-Reste. Beispiele für bevorzugte C₁-C₁₀ Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, wobei insbesondere der iso-Propyl- und tert. Butylrest besonders bevorzugt sind.

[0016] Bevorzugte Reste R² bis R⁹ sind ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff, C₁-C₁₀ Alkyl, C₂-C₁₀ Alkenyl, C₁-C₁₀ Haloalkyl, C₃-C₈ Cycloalkyl, C₆-C₁₀ Aryl, worunter insbesondere auch Phenyl, Naphthyl, Fluorenyl fallen, und C₂-C₆ Heteroaryl, wobei 1 bis 3 Stickstoffatome oder ein Sauerstoff oder Schwefelatom als Heteroatom enthalten sein kann

und worin zwei benachbarte Reste R² bis R⁹ miteinander verbrückt sein können, wobei bevorzugt ein 4-8 gliedriger, bevorzugt aromatischer Zyklus gebildet wird.

[0017] Die erfindungsgemäßen Liganden können durch Umsetzung des entsprechenden Phenylpyrrolderivates in Gegenwart einer starken Basen, wie z. B. Alkylolithiumverbindungen, und anschließender Zugabe eines Halogenphosphans gemäß dem folgenden beispielhaften Reaktionsschema



hergestellt werden.

[0018] Die neuen Phosphanliganden werden erfindungsgemäß in Kombination mit Übergangsmetallkomplexen oder Übergangsmetallsalzen der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente wie beispielsweise Palladium, Nickel, Platin, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Cobalt als Katalysatoren eingesetzt. Dabei können die erfindungsgemäßen Liganden in der Regel in situ zu entsprechenden Übergangsmetallprecursorverbindungen gegeben werden und so für katalytische Anwendungen verwendet werden. Mitunter kann es aber vorteilhaft sein, dass definierte Mono-, Di-, Tri- oder Tetraphosphankomplexe der genannten Übergangsmetalle zunächst hergestellt und im Anschluss für Katalysereaktionen verwendet werden. Dadurch kann bei manchen Katalysatorsystemen die katalytische Aktivität weiter erhöht werden.

[0019] Als Übergangsmetallverbindungen werden bevorzugt Palladium- oder Nickel-Verbindungen und besonders bevorzugt Palladium-Verbindungen eingesetzt.

[0020] Die erfindungsgemäßen Liganden werden in der Regel in situ bevorzugt zu Nickel(II)- oder Palladium(II)salzen bzw. zu Nickel(II)-, Palladium(II)- bzw. Nickel(0)- oder Palladium(0)komplexen zugegeben. Bevorzugte Palladiumkomplexe sind z. B. Palladium(II)acetat, Palladium(II)chlorid, Palladium(II)bromid, Lithiumtetrachloropalladat(II), Palladium(II)acetylacetonat, Palladium(0)-dibenzylidenaceton-Komplexe, Palladium(0)tetrakis(triphenylphosphan), Palladium(0)bis(tri-*o*-tolylphosphan), Palladium(II)propionat, Palladium(II)-bis(triphenylphosphan)dichlorid, Palladium(0)diallylether-Komplexe, Palladium(II)nitrat, Palladium(II)chlorid-bis(acetonitril), Palladium(II)chlorid-bis(benzonitril).

[0021] Im allgemeinen wird der Phosphanligand bei katalytischen Anwendungen im Überschuß zum Übergangsmetall eingesetzt. Das Verhältnis Übergangsmetall zu Ligand beträgt vorzugsweise von 1 : 1 bis 1 : 1000. Besonders bevorzugt werden Verhältnisse von Übergangsmetall zu Ligand von 1 : 1 bis 1 : 100. Das genaue zu verwendende Übergangsmetall/Ligand-Verhältnis hängt von der konkreten Anwendung, aber auch von der eingesetzten Katalysatormenge ab. So ist es generell üblich, bei sehr niedrigen Übergangsmetallkonzentrationen (< 0.01 Mol-%) niedrige Übergangsmetall/Ligand-Verhältnisse zu verwenden als bei Übergangsmetallkonzentrationen zwischen 0.5 und 0.01 Mol-% Übergangsmetall.

[0022] Vorzugsweise werden die Katalysatoren bei Temperaturen von 20 bis 200 °C eingesetzt; in vielen Fällen hat es sich bewährt, bei Temperaturen von 30 bis 180 °C, bevorzugt 40 bis 160 °C, zu arbeiten. Die Liganden können ohne Verlust an Aktivität auch bei Druckreaktionen verwendet werden, wobei üblicherweise nur bis zu einem Druck von 100 bar gearbeitet wird, vorzugsweise jedoch im Bereich des Normaldrucks bis zu 60 bar.

[0023] Bei der Durchführung katalytischer Umsetzungen unter Verwennung von Liganden der Formel (I) können hohe Turn over -Raten (TON) bei niedriger Katalysatorkonzentration erreicht werden. Bevorzugt wird das Übergangsmetall im Verhältnis zwischen 5 mol% und 0,001 mol%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 mol% und 0,01 mol%, zum Substrat eingesetzt.

[0024] Die erfindungsgemäß hergestellten Phosphanliganden haben sich insbesondere als Ligandenkomponente zur katalytischen Herstellung von arylierten Olefinen (Heck-Reaktionen), Biarylen (Suzuki-Reaktionen), α -Arylketone und Aminen aus Arylhalogeniden oder Vinylhalogeniden bewährt. Für den Fachmann ist es jedoch naheliegend, daß auch andere übergangsmetallkatalysierte Reaktionen wie die Metathese oder Hydrierungen von Doppelbindungen bzw. Carbonylverbindungen, insbesondere jedoch palladium- und nickelkataly-

sierte Carbonylierungen von Arylhalogeniden, Alkinylierungen mit Alkinen (Sonogashira-Kupplungen), Kreuzkupplungen mit metallorganischen Reagenzien, wie z. B. Zink- oder Zinnreagenzien, mit den neuen Katalysatorsystemen katalysiert werden können.

[0025] Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Liganden ist die hohe Aktivität, die die Liganden bei der Aktivierung von leicht verfügbaren jedoch inerten Chloraromaten induzieren. Damit sind die beschriebenen Katalysator- und Ligandensysteme für großtechnische Zwecke nutzbar.

[0026] Die erfindungsgemäß hergestellten Phosphane können für die Herstellung von Arylolefinen, Dienen, Diarylen, Benzoessäurederivaten, Acrylsäurederivaten, Arylalkanen, Alkinen, Aminen eingesetzt werden. Die so hergestellten Verbindungen finden z. B. Anwendung als UV-Absorber, als Zwischenprodukte für Pharmazeutika und Agrochemikalien, als Ligandenvorstufen für Metallocenkatalysatoren, als Riechstoffe, als bioaktive Wirkstoffe und als Bausteine für Polymere.

Ausführungsbeispiele:

Allgemeines

[0027] Reaktionen luftempfindlicher Verbindungen wurden in einer argongefüllten Glove-Box oder in Standard Schlenkrohren durchgeführt. Die Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF), Diethylether und Dichlormethan wurden entgast und mittels einer Lösungsmitteltrocknungsanlage (Innovative Technologies) durch Filtration durch eine mit aktiviertem Aluminiumoxid gefüllte Säule absolutiert, Toluol und Pentan wurden zusätzlich durch eine mit einem Kupferkatalysator gefüllte Säule von Sauerstoff befreit.

[0028] Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken.

Herstellung Liganden 1 – 3 (L1 – L3):

[0029] 10 mmol Phenylpyrrol werden unter Argon in 20 ml absolutem Hexan gelöst. Es werden bei Raumtemperatur 10 mmol TMEDA und 10 mmol n-BuLi (1.6 M in Hexan) zugegeben. Nach drei Stunden erwärmen unter Rückfluß wird eine gelbe Suspension erhalten. Sie wird auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam mit 10 mmol Cl-PR₂ versetzt. Nach einer Stunde Reaktion unter Rückfluß wird bei Raumtemperatur mit 15 ml entgastem Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird mit Hilfe einer Kanüle unter Argon in einen Scheidetrichter überführt. Die wäßrige Phase wird zweimal mit je 15 ml Hexan extrahiert. Die Hexanfraktionen werden ebenfalls in den Scheidetrichter überführt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 15 ml entgastem Wasser gewaschen und über entgastem Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden abdestilliert und der viskose Rückstand in der Hitze in Methanol in Lösung gebracht. Nach einem Tag bei Raumtemperatur wird die Mischung vier Stunden auf 0 °C gekühlt. Der ausfallende weiße Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet (Reinheit 90-95 %).

Ausbeuten:

PR₂¹ = PCy₂ 72 % (³¹P-NMR: -28.0 ppm)(L1; N-PHOS-Cy)

PR₂¹ = PPh₂ 64 % (³¹P-NMR: -29.8 ppm)(L2; N-PHOS-Ph)

PR₂¹ = P^tBu₂ 40 % (³¹P-NMR: 3.6 ppm)(L3; N-PHOS-^tBu)

Katalysebeispiele 1 bis 32: Suzuki Kupplungen

[0030] In 2.5 ml Glasfläschen werden je 1.25 mmol Phenylboronsäure und 2.00 mmol Base eingewogen. Diese Fläschen werden mit Argon sekuriert und verschlossen. Alle weiteren Stammlösungen werden unter Argon vorbereitet.

Lösung S-1: 147 mmol 2-Chlortoluol, 58 mmol Tetradecan, 155 ml abs. Toluol

Lösung S-2: 150 mmol 4-Chloranisol, 57 mmol Tetradecan, 154 ml abs. Toluol

Lösung M-1: 0.073 mmol_{Pd} Palladium(II)acetat, 49 ml abs. Toluol

Lösung M-2: 0.065 mmol_{Pd} Tris-(dibenzylidenacetone)-dipalladium(0), 49 ml abs. Toluol

Lösung L-1: 0.04 mmol N-PHOS-Cy (L1), 10 ml abs. Toluol

Lösung L-2: 0.08 mmol N-PHOS-^tBu (L3), 21 ml abs. Toluol

[0031] Folgende Lösungen werden unter Ar gemischt und für ca. 1 h bei Raumtemperatur gerührt (Reaktion Metallprecursor mit Ligand)

	Ligand	Metall-Precursor
M-L-1	5,0ml L-1	7,5ml M-1
M-L-2	5,0ml L-1	7,5ml M-2
M-L-3	10,5ml L-2	16,0ml M-1
M-L-4	10,5ml L-2	16,0ml M-2

[0032] Von den so erhaltenen Lösungen werden mit einem „Vantage Synthesizer“:

1. 1,25 ml S-1 (Nr.1-8), (Nr. 17-24) 1,25 ml S-2 (Nr. 9-16), (Nr. 25-32)
2. 1,25 ml M-L-1 (Nr. 1-16) oder 1,25 ml M-L-2 (Nr. 17-32)

in die Vantage-Vials pipettiert

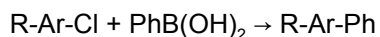
[0033] Die so befüllten Vantage-Vial werden mit der Vantage Mix/Heiz-Einheit unter schütteln (1000 Upm) für 4,0 h auf 110 °C (Einstellung Vantage) geheizt (Aufheizphase 0,5 h/Innentemp. ca. 120 °C)

[0034] Nach der Reaktion wird je 1,0 ml Reaktionslösung über Kieselgel filtriert. Die so erhaltene Lösung wird mittels GC analysiert. Die Ausbeuten zu den einzelnen Umsetzungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Katalysebeispielen 1 bis 32

Nr	Edukt [mmol]	Lig.	Metallprecursor		Ligand eq. auf Pd	Base		Ausbeute [%]
			Name	mol-% _{Pd}		Name	eq. auf Edukt	
1	1,0	L-1	Pd(OAc) ₂	0,1	2	K ₃ PO ₄	2	83,8 / 89,1
2	1,0	L-1	Pd(OAc) ₂	0,1	2	K ₂ CO ₃	2	78,4 / 85,0
3	1,0	L-1	Pd(OAc) ₂	0,1	2	NaOAc	2	9,1 / 7,8
4	1,0	L-1	Pd(OAc) ₂	0,1	2	Cs ₂ CO ₃	2	51,0 / 60,8
5	1,0	L-1	Pd ₂ (dba) ₃	0,1	2	K ₃ PO ₄	2	94,0 / 89,8
6	1,0	L-1	Pd ₂ (dba) ₃	0,1	2	K ₂ CO ₃	2	94,8 / 93,0
7	1,0	L-1	Pd ₂ (dba) ₃	0,1	2	NaOAc	2	34,4 / 35,2
8	1,0	L-1	Pd ₂ (dba) ₃	0,1	2	Cs ₂ CO ₃	2	57,7 / 53,7
9	1,0	L-1	Pd(OAc) ₂	0,1	2	K ₃ PO ₄	2	60,3 / 64,8
10	1,0	L-1	Pd(OAc) ₂	0,1	2	K ₂ CO ₃	2	28,0 / 40,5
11	1,0	L-1	Pd(OAc) ₂	0,1	2	NaOAc	2	3,6 / 3,7
12	1,0	L-1	Pd(OAc) ₂	0,1	2	Cs ₂ CO ₃	2	36,3 / 10,0
13	1,0	L-1	Pd ₂ (dba) ₃	0,1	2	K ₃ PO ₄	2	84,8 / 95,8
14	1,0	L-1	Pd ₂ (dba) ₃	0,1	2	K ₂ CO ₃	2	65,5 / 68,2
15	1,0	L-1	Pd ₂ (dba) ₃	0,1	2	NaOAc	2	23,5 / 24,0
16	1,0	L-1	Pd ₂ (dba) ₃	0,1	2	Cs ₂ CO ₃	2	34,7 / 27,2
17	1,0	L-2	Pd(OAc) ₂	0,1	2	K ₃ PO ₄	2	61,4 / 84,5
18	1,0	L-2	Pd(OAc) ₂	0,1	2	K ₂ CO ₃	2	52,5 / 50,1
19	1,0	L-2	Pd(OAc) ₂	0,1	2	NaOAc	2	19,4 / 16,5
20	1,0	L-2	Pd(OAc) ₂	0,1	2	Cs ₂ CO ₃	2	18,1 / 12,8
21	1,0	L-2	Pd ₂ (dba) ₃	0,1	2	K ₃ PO ₄	2	98,9 / 96,1
22	1,0	L-2	Pd ₂ (dba) ₃	0,1	2	K ₂ CO ₃	2	93,4 / 91,3
23	1,0	L-2	Pd ₂ (dba) ₃	0,1	2	NaOAc	2	17,4 / 6,1
24	1,0	L-2	Pd ₂ (dba) ₃	0,1	2	Cs ₂ CO ₃	2	36,5 / 31,7
25	1,0	L-2	Pd(OAc) ₂	0,1	2	K ₃ PO ₄	2	83,5 / 97,3
26	1,0	L-2	Pd(OAc) ₂	0,1	2	K ₂ CO ₃	2	74,1 / 60,1
27	1,0	L-2	Pd(OAc) ₂	0,1	2	NaOAc	2	33,2 / 39,4
28	1,0	L-2	Pd(OAc) ₂	0,1	2	Cs ₂ CO ₃	2	69,6 / 66,4
29	1,0	L-2	Pd ₂ (dba) ₃	0,1	2	K ₃ PO ₄	2	91,5 / 99,6
30	1,0	L-2	Pd ₂ (dba) ₃	0,1	2	K ₂ CO ₃	2	81,7
31	1,0	L-2	Pd ₂ (dba) ₃	0,1	2	NaOAc	2	26,6 / 24,5
32	1,0	L-2	Pd ₂ (dba) ₃	0,1	2	Cs ₂ CO ₃	2	71,5 / 56,7

Suzuki-Reaktion von Arylchloriden mit Phenylboronsäure/Pyrrolylphosphane



[0035] Reagenzien: 3 mmol ArCl, 4.5 mmol PhB(OH)₂, 6 mmol K₃PO₄, Pd(OAc)₂, Pd/L = 1 : 2, 6 ml Toluol, 20 h.

[0036] Die Reaktion wird als Eintopf-Reaktion unter Schutzgas durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgt mit je 10 ml Methylenchlorid und 1 N Natronlauge. Die Umsetzung wird mittels GC verfolgt, interner GC-Standard: Hexadecan.

[0037] Die eingesetzten Edukte und die Ergebnisse der Umsetzungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Katalysebeispielen 33 bis 59

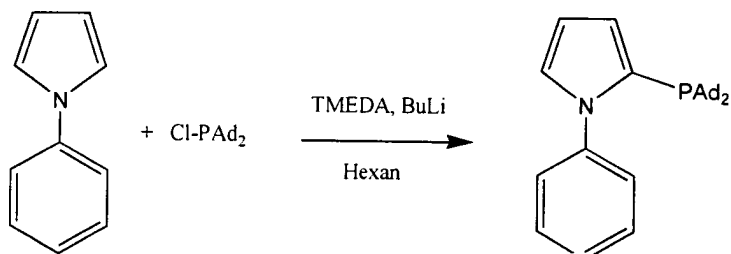
Nr.	R	Ligand	Konz. [mol%]	T [°C]	U [%]	Ausbeute (gemittelt) [%]	TON
Aromaten							
33	4-CF ₃	PtBu ₂	0.01	60	71-84	74	7400
34	4-COMe	PtBu ₂	0.01	60	100	100	10000
35	4-CN	PtBu ₂	0.01	60	100	100	10000
36	H	PtBu ₂	0.01	60	83-98	96	9600
37	4-Me	PtBu ₂	0.01	60	98-100	99	9900
38	4-Ome	PtBu ₂	0.01	60	73-89	80	8000
39	2-CF ₃	PtBu ₂	0.05	60	91		
40	2-CF ₃	PCy ₂	0.05	60	99	95	
41	2-CF ₃	PAd ₂	0.05	60	75		
42	2-COMe	PtBu ₂	0.05	60	78-84	85	
43	2-COMe	PCy ₂	0.05	60	55		
44	2-COMe	PAd ₂	0.05	60	70		
45	2-CN	PtBu ₂	0.05	60	100	100	2000
46	2-CN	PCy ₂	0.05	60	100	100	2000
47	2-CN	PAd ₂	0.05	60	100	99	1980

48	2-Me	PtBu ₂	0.01	60	80-87	81	8100
49	2-Ome	PtBu ₂	0.01	60	97-100	97	9700
50	2-F	PtBu ₂	0.01	60	100	97	9700
51	2,6-Me ₂	PtBu ₂	0.05	60	20-22	16	320
52	2,6-Me ₂	PCy ₂	0.05	60	76	72	1440
53	2,6-Me ₂	PAd ₂	0.05	60	18	15	300
Heterocyclen							
54	3-Chlorpyridin	PtBu ₂	0.01	60	99-100	99	9900
55	2-Chlorchinolin	PtBu ₂	0.05	60	100	87	1740
56	5-Chlorindol	PtBu ₂	0.05	100	97-100	90	
57	2-Chlorbenzoxazol	PtBu ₂	0.05	100	99	0 ^{a)}	0
58	3-Chlorthiophen	PtBu ₂	0.05	100	11	5	100
59	5-Chlorfurfural	PtBu ₂	0.05	100	100	99	1980

unbekannte (nicht im GC sichtbare) Zersetzungsprodukte. Sowohl Edukt als auch Produkt überstehen die basische Aufarbeitung unbeschadet. Auch bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C wird Zersetzung (> 60 %), aber kaum Produkt (< 10 %) beobachtet.

Beispiele 60 – 64: Beispiele zur Ligandensynthesen

Bsp. 60: Synthese von N-Phenyl-2-(di-1-adamantylphosphino)pyrrol



[0038] 1,6 ml TMEDA (15 mmol) werden zu einer Suspension von 1,43 g (10 mmol) N-Phenylpyrrol in 30 ml Hexan gegeben. Bei Raumtemperatur werden 6,25 ml 1,6 molare n-Butyllithiumlösung (10 mmol) zugesetzt. Anschließend wird 2,5 h auf Rückflußtemperatur erwärmt (Lösung 1). In einem anderen Kolben werden 3,36 g (10 mmol) Di-1-adamantylchlorphosphan mit 40 ml Hexan gemischt und auf 76 °C erwärmt (Lösung 2). Mittels einer Kanüle wird dann die siedende Lösung 1 in die 76 °C warme Lösung 2 langsam überführt. Anschließend wird noch 2 Stunden am Rückfluß gekocht, die Lösung abgekühlt und mit 20 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat filtriert. Die Lösung wird im Vakuum eingedunstet, mit 15 ml Toluol versetzt, auf 60 °C erwärmt und anschließend abgekühlt. Nach einem Tag bei Raumtemperatur wird das Produkt abfiltriert. Ausbeute: 3,3 g (75 %).

³¹P NMR (161 Mhz, CDCl₃): δ = -4.5

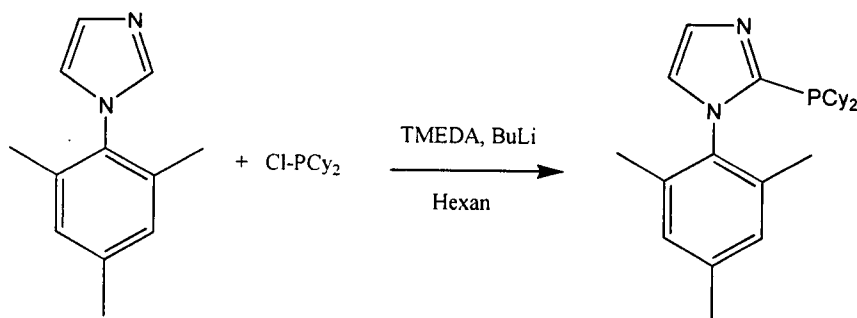
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.7 (bs, 16H), 1.7-2.0 (m, 22H), 6.4 (dd, J₁ = 8.6, 12.8, J₂ = 3.5, 1H), 6.75 (dd, J₁ = 3.5, J₂ = 1, 1H), 6.9-7.0 (m, 1H), 7.25-7.3 (m, 2H), 7.35-7.45 (m, 3H).

¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃): δ = 28,6 (d, J_{PC} = 11.5), 37, 37.5 (d, J_{PC} = 17,2), 41.6 (d, J_{PC} = 11.5), 108.2, 119.5 (d, J_{PC} = 4,7), 125.8, 126 (d, J_{PC} = 10.8), 127.3, 128.2, 128.3 (d, J_{PC} = 3.8), 141.6 (d, J_{PC} = 1.9).

MS: m/z (%): 443 (68), 308 (13), 172 (14), 135 (100), 107 (7), 93 (19), 79 (17).

HRMS: C₃₀H₃₈NP: ber. 443.2742; gef. 443.26775.

Bsp. 61: Synthese von 1-Mesityl-2-(dicyclohexylphosphino)imidazol



[0039] 1,6 ml TMEDA (15 mmol) werden zu einer Suspension von 1,86 g (10 mmol) N-Mesitylimidazol in 30 ml Hexan gegeben. Bei Raumtemperatur werden 6,25 ml 1,6 molare n-Butyllithiumlösung (10 mmol) zusetzt. Anschließend wird 2,5 h auf Rückflußtemperatur erwärmt (Lösung 1). In einem anderen Kolben werden 2,2 ml (10 mmol) Dicyclohexylchlorphosphan mit 20 ml Hexan gemischt und auf 60 °C erwärmt (Lösung 2). Mittels einer Kanüle wird dann die siedende Lösung 1 in die 60 °C warme Lösung 2 langsam überführt. Anschließend wird noch 1 Stunde im Rückfluß gekocht, die Lösung abgekühlt und mit 20 ml entgastem Wasser versetzt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat filtriert. Die Lösung wird im Vakuum eingeeengt, mit 30 ml Pentan versetzt und 1 h am Rückfluß gekocht. Bei -30 °C fällt das Produkt kristallin aus und wird kalt filtriert. Ausbeute: 2,48 g (65 %).

^{31}P NMR (161 Mhz, CDCl_3): $\delta = -18,9$.

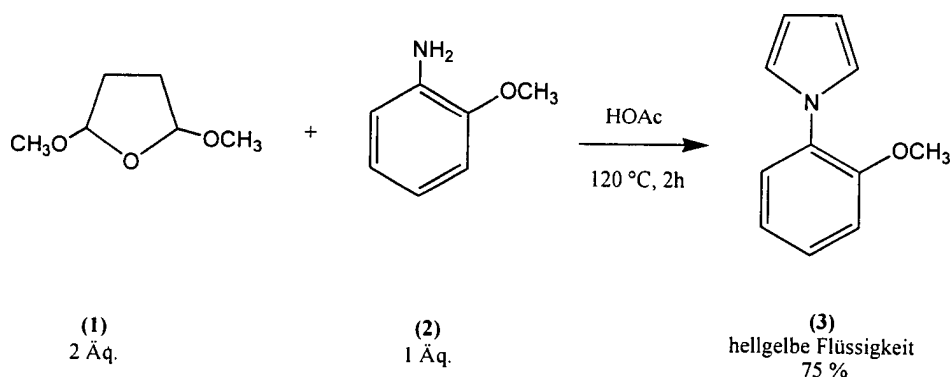
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,9-1,2$ (m, 11H), 1,5-1,7 (m, 11H), 1,9 (s, 6H), 1,9-2,0 (m, 2H), 2,2 (s, 3H), 6,8-6,9 (m, 3H), 7,3 (s, 1H).

^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3): $\delta = 18,5, 20,9, 26,9, 27,5, 27,7$ (d, $J = 9,5$), 30,4 (d $J = 14,3$), 30,9 (d, $J = 10,5$), 34,6 (d, $J = 9,5$), 122,7, 129,2, 131,5, 134,9, 135,5 138,2, 147,5 (d, $J = 16,2$).

MS: m/z (%): 382 (11), 299 (100), 217 (24), 202 (7), 185 (27), 83 (7), 55 (21).

Bsp. 62: Synthese von N-(2-Methoxyphenyl)-2-(dicyclohexylphosphino)pyrrol

a) Synthese von N-(2-Methoxyphenyl)pyrrol

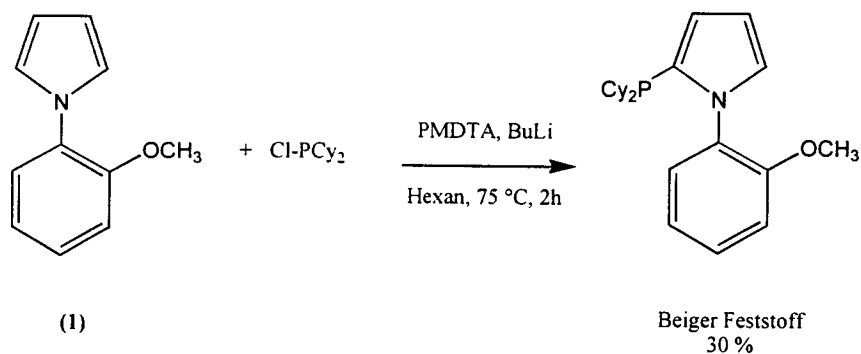


Lit.: Faigl, F.; Fogassy, K.; Thuner, A.; Toke, L. Tetrahedron 1997, 53, 4883.

[0040] 10,95 g (83 mmol) 1 und 4,7 g (38 mmol) 2 werden in 10 mL Eisessig 2 Stunden refluxiert. Die Farbe der Lösung geht von gelb über rot nach schwarz. Die Mischung wird anschließend mit 75 mL destilliertem Wasser verdünnt und 2 × mit 100 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die schwarzen organischen Lösungen werden mit Na_2CO_3 versetzt. Nach Filtration und Einengen (20 mbar, 50 °C) wird ein schwarzes Öl erhalten, das im Vakuum destilliert wird. Ausbeute: 4,45 g (25,7 mmol; 75 %).

^1H NMR (25 °C, CDCl_3): δ (ppm) = 3,8 (s, 3H), 6,3 (t, $J = 2,2$ Hz, 2H), 7,0 (m, 4H), 7,3 (m, 2H).

b) Synthese von N-(2-Methoxyphenyl)-2-(dicyclohexylphosphino)pyrrol



[0041] 3.14 mL (15 mmol) N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylenetriamin (PMDTA) werden zu einer Lösung von 1.73 g (10 mmol) 1 in 30 mL Hexan gegeben. Eine Lösung (1.6 M in Hexan) von n-BuLi (6.25 mL, 10 mmol) wird tropfenweise zugegeben. Nach 3 h unter Rückfluß (75 °C) hat sich die Farbe der Lösung von gelb nach schwarz verändert. Ohne diese Mischung zu kühlen, werden 2.2 mL (10 mmol) Chlordicyclohexylphosphan, gelöst in 20 mL Hexan, zugetropft. Es wird eine weitere Stunde refluxiert. Die Farbe der Lösung hellt sich nach orange auf, und ein weißer Niederschlag entsteht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung mit 30 mL Wasser versetzt. Die orange organische Phase wird 3 × mit je 20 mL Hexan extrahiert. Die vereinigte organischen Phasen werden mit 10 mL Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen (45 °C). Der viskose orange Rückstand wird in 30 mL MeOH für 30 min refluxiert. Beim Abkühlen auf RT fällt das Produkt aus und wird abfiltriert (1.1 g, 30 %).

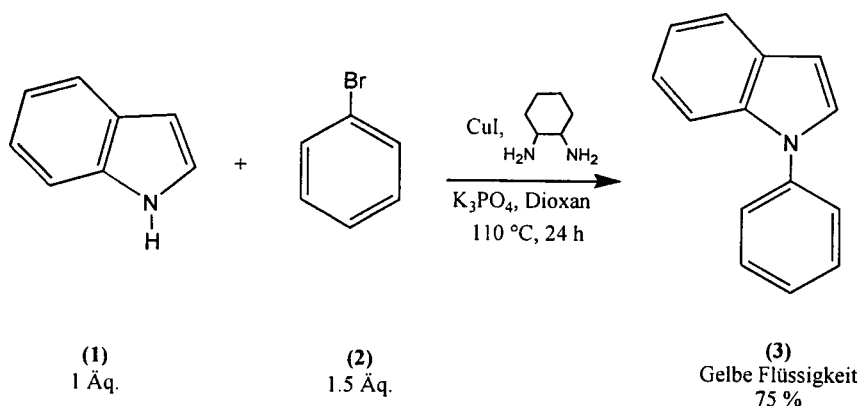
¹H NMR (25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 1.1-1.9 (m, 22H), 3.2 (s, 3H), 7.0 (m, 4H), 6.5-7.2 (m, 3H).

¹³C NMR (25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = 27.2, 27.7, 27.8, 29.6, 30.9, 34.9, 55.1, 109.8, 111.8, 116.5, 116.6, 120.2, 123.6, 129.3, 130.9, 136.3, 156.0.

³¹P NMR (25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = -26.8.

Bsp. 63: Synthese von N-Phenyl-2-(dicyclohexylphosphino)indol

a) Synthese von N-Phenylindol



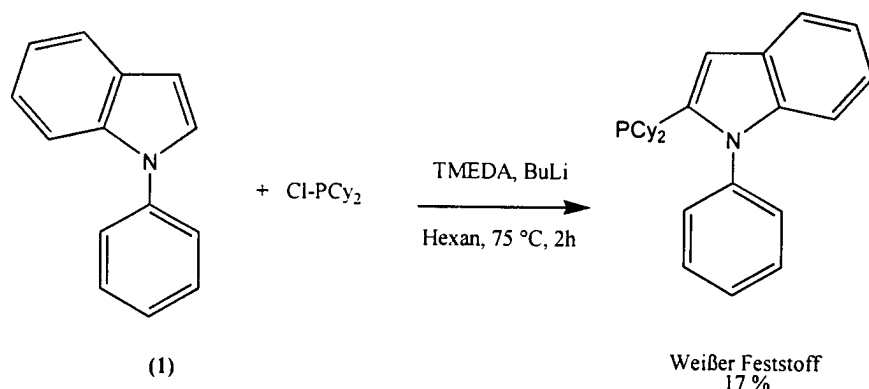
Lit.: Synthese: Klapars, A.; Antilla, J.; Huang, X.; Buchwald, S. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 7727. Analytik: (a) Nishio, T. J. Org. Chem. 1988, 53, 1323. (b) Beller, M.; Breindl, C.; Riermeier, T.; Tillack, A. J. Org. Chem. 2001, 66, 1403.

[0042] 0.19 g (0.1 mmol) CuI, 2.34 g (20 mmol) 1, 8.82 g (42 mmol) K₃PO₄, 0.48 mL (4 mmol) 1,2-Diaminocyclohexan und 3.16 mL (30 mmol) 2 werden bei 110 °C in 20 mL trockenem Dioxan 24 Stunden lang gerührt. Die Mischung wird anschließend mit 50 mL Essigester verdünnt. Der violette Niederschlag wird über Kieselgel filtriert, wobei eine gelbe Lösung erhalten wird, im Vakuum eingedunstet wird (20 mbar, 50 °C). Das verbleibende orange Öl wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Hexan/Essigester 98/2). Ausbeute: 3.0 g (15.5 mmol; 75 %).

¹H NMR (25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 6.45 (m, 1H), 6.9-7.5 (m, 10H).

¹³C NMR (25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 104.1, 111.1, 120.9, 121.7, 122.9, 124.9, 126.9, 128.5, 129.9, 130.1, 130.6, 132.1, 136.4, 140.3.

b) Synthese von N-Phenyl-2-(dicyclohexylphosphino)indol

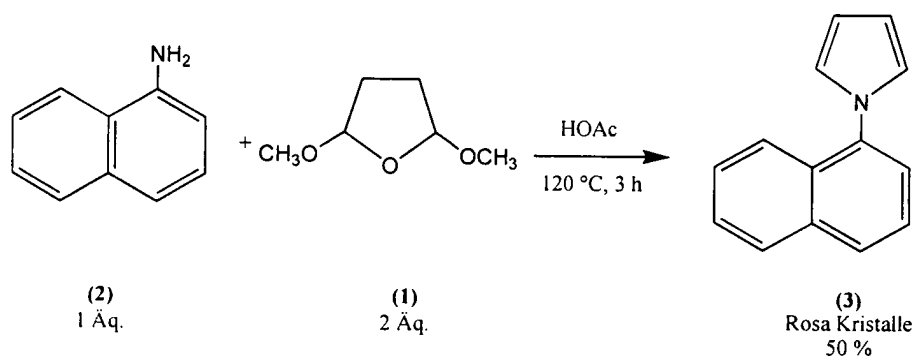


[0043] 1.6 mL (15 mmol) TMEDA werden zu 1.93 g (10 mmol) 1 in 30 mL Hexan gegeben. Eine Lösung (1.6 M in Hexan) von n-BuLi (6.25 mL, 10 mmol) wird tropfenweise zugegeben. Nach 3 h Reflux (75 °C) hat sich die Farbe von gelb nach orange vertieft. Ohne zu kühlen, wird eine Lösung von 2.2 mL (10 mmol) Chlordicyclohexylphosphan in 20 mL Hexan zugetropft. Es wird eine weitere Stunde refluxiert, wobei sich die Farbe der Mischung wieder aufhellt und ein weißer Feststoff ausfällt. Nach Abkühlen wird die Mischung mit 30 mL Wasser versetzt. Die wäßrige Phase wird 3 × mit je 20 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 mL Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt (45 °C). Der gelbe Rückstand wird in 30 mL MeOH für 30 min gekocht. Nach Abkühlen auf RT wird das ausgefallene Produkt abfiltriert (660 mg, 17 %).

³¹P NMR(25 °C, C₆D₆) : δ (ppm) = -24.8.

Bsp. 64: Synthese von N-(Naphthyl)-2-(dicyclohexylphosphino)pyrrol

a) Synthese von N-Naphthylpyrrol



Lit.: Analytik: (a) Paredes, E.; Biolatto, B.; Kneeteman, M.; Mancini, P. Tetrahedron Lett. 2000, 41, 8079. (b) Gross, H. Chem. Ber. 1962, 95, 2270.

[0044] 10.95 g (83 mmol) 1 werden zu einer violetten Lösung von 5.44 g (38 mmol) 2 in 10 mL Eisessig gegeben. Die resultierende braune Lösung wird 3 Stunden unter Argon refluxiert (120 °C), wobei sie sich schwarz färbt. Die Lösung wird im Vakuum auf das halbe Volumen eingeeengt (20 mbar, 50 °C), bevor mit 20 mL Wasser hydrolysiert wird. Die organische Phase wird mit CH₂Cl₂ (3-30 mL) extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt (20 mbar, 50 °C), wobei ein schwarzes Öl erhalten wird, das säulenchromatographisch gereinigt wird (Kieselgel, Hexan/Essigester 85/15).

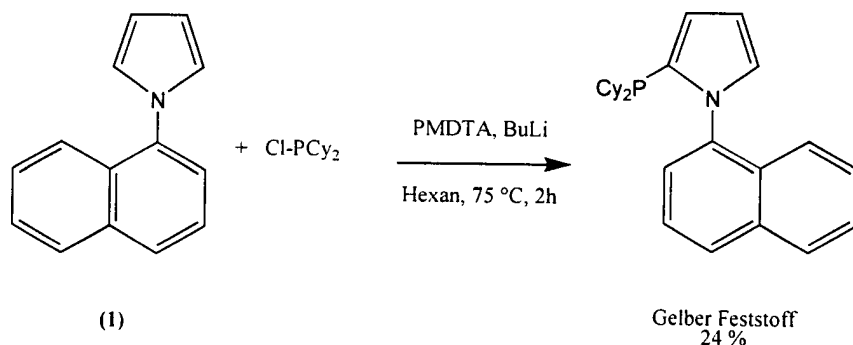
Ausbeute: 3.53 g (18.3 mmol) eines roten Öls, das bei -25 °C kristallisiert (rosa Kristalle).

¹H NMR (25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 6.3 (t, J = 2.2 Hz, 2H), 6.7 (t, J = 2.2 Hz, 2H), 6.9-7.2 (m, 4H), 7.3 (d, 8.1 Hz, 1H), 7.4 (d, 8.1 Hz, 1H), 7.7 (d, 8.1 Hz, 1H).

¹³C NMR (25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 110.0, 123.6, 123.8, 123.9, 125.7, 126.9, 127.4, 128.2, 130.7, 134.9, 139.0.

Elementaranalyse: gef. (%) C 86.7 (th: 87.0), H 5.89 (5.70), N 7.29 (7.30).

b) Synthese von N-(Naphthyl)-2-(dicyclohexylphosphino)pyrrol

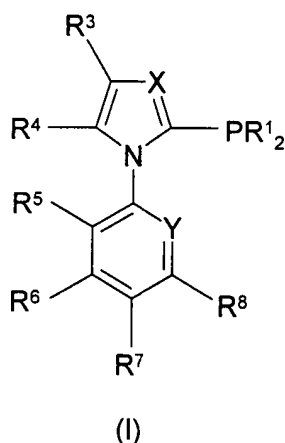


[0045] 1.6 mL (15 mmol) TMEDA werden zu einer Lösung von 1.93 g (10 mmol) 1 in 30 mL Hexan gegeben. Eine Lösung (1.6 M in Hexane) von n-BuLi (6.25 mL, 10 mmol) wird zugetropft. Nach 3 h Reflux (75 °C) hat sich die Farbe von orange über grün nach schwarz verändert. Ohne zu kühlen, wird eine Lösung von 2.2 mL (10 mmol) Chlordicyclohexylphosphan in 20 mL Hexan zugetropft und eine weitere Stunde refluxiert. Die Lösung färbt sich gelb, und ein weißer Niederschlag fällt aus. Nach Abkühlen auf RT wird die Mischung mit 30 mL Wasser versetzt. Die wäßrige Phase wird 3 × mit je 20 mL Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 mL Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedunstet (45 °C). Das zurückbleibende orange Öl wird 30 min in 30 mL McOH refluxiert (60 °C). Beim Abkühlen auf -25 °C fällt das Produkt als gelber Feststoff aus und wird abfiltriert (0.9 g, 24 %).

³¹P NMR (25 °C, C₆D₆): δ (ppm) = -23.3.

Patentansprüche

1. Phosphanliganden der Formel (I)



wobei

X unabhängig von Y ein Stickstoffatom oder eine C-R²-Gruppe darstellt und

Y unabhängig von X ein Stickstoffatom oder eine C-R⁹-Gruppe darstellt,

R¹ für jede der beiden Gruppen R¹ unabhängig voneinander für einen Rest ausgewählt aus der Gruppe

C₁-C₂₄ Alkyl,

C₃-C₂₀ Cycloalkyl, worunter insbesondere neben den monocyclischen auch bi- und tricyclische Cycloalkylreste fallen,

C₅-C₁₄ Aryl, worunter insbesondere Phenyl-, Naphthyl-, Fluorenylrest fällt,

C₂-C₁₃ Heteroaryl, wobei die Zahl der Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe N, O, S, 1-2 betragen kann, stehen,

wobei die beiden Reste R¹ auch miteinander verknüpft sein können,

und wobei die vorgenannten Reste R¹ unabhängig voneinander selbst jeweils ein- oder mehrfach mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff, C₁-C₂₀ Alkyl, C₂-C₂₀ Alkenyl, C₃-C₈ Cycloalkyl, C₂-C₉ Heteroalkyl, C₅-C₁₀ Aryl, C₂-C₉ Heteroaryl, wobei die Zahl der Heteroatome aus der Gruppe N, O, S, 1-4 betragen kann, C₁-C₂₀ Alkoxy, C₁-C₁₀ Haloalkyl, Hydroxy, Amino der Formen NH-(Alkyl-C₁-C₂₀), NH-(Aryl-C₅-C₁₀), N(Alkyl-C₁-C₂₀)₂, N(Alkyl-C₁-C₂₀)(Aryl-C₅-C₁₀), N(Aryl-C₅-C₁₀)₂, N(Alkyl-C₁-C₂₀/Aryl₃-C₅-C₁₀)₃⁺, NH-CO-Alkyl-C₁-C₂₀, NH-CO-Aryl-C₅-C₁₀, Carboxylato der Formen COOH und COOQ, wobei Q entweder ein einwertiges Kation oder C₁-C₈-Alkyl darstellt, C₁-C₆-Acyloxy, Sulfinato, Sulfonato der Formen SO₃H und SO₃Q, wobei Q entweder

ein einwertiges Kation, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_5 - C_{10} Aryl darstellt, Tri- C_1 - C_6 Alkylsilyl, substituiert sein können, wobei zwei der genannten Substituenten auch miteinander verbrückt sein können, R^2 - R^9 einen Wasserstoff-, Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, aromatischen oder heteroaromatischen Aryl-, O-Alkyl, NH-Alkyl, N-(Alkyl)₂, O-(Aryl), NH-(Aryl), N-(Alkyl)(Aryl), O-CO-Alkyl, O-CO-Aryl, F, Si(Alkyl)₃, CF₃, CN, CO₂H, COH, SO₃H, CONH₂, CONH(Alkyl), CONH(Alkyl)₂, SO₂(Alkyl), SO(Alkyl), SO(Aryl), SO₂(Aryl), SO₃(Alkyl), SO₃(Aryl), S-Alkyl, S-Aryl, NH-CO(Alkyl), CO₂(Alkyl), CONH₂, CO(Alkyl), NHCOH, NHCO₂-(Alkyl), CO(Aryl), CO₂(Aryl) Rest darstellen, wobei jeweils zwei oder mehr benachbarte Reste jeweils unabhängig voneinander auch miteinander verknüpft sein können, so dass ein kondensiertes Ringsystem vorliegt und wobei in R^2 bis R^9 Alkyl für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, die jeweils linear oder verzweigt sein können, Alkenyl für einen ein- oder mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 C-Atomen, die jeweils linear oder verzweigt sein können, Cycloalkyl für einen Kohlenwasserstoff mit 3 bis 20 C-Atomen, Aryl für einen 5 bis 14 gliedrigen aromatischen Rest steht, wobei im Arylrest ein bis vier Kohlenstoffatome auch durch Heteroatome aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel ersetzt sein können, so dass ein 5 bis 14 gliedriger heteroaromatischer Rest vorliegt, wobei die Reste R^2 bis R^9 auch weitere Substituenten, wie die für R^1 definierten, tragen können.

2. Liganden gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X für eine CR^2 -Gruppe und Y für eine CR^9 -Gruppe steht.

3. Liganden gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X Stickstoff ist und Y für eine CR^9 -Gruppe steht.

4. Liganden gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Liganden mindestens einen Rest R^1 ausgewählt aus der Gruppe der Phenyl-, C_1 - C_{10} Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, 1-Adamantyl, 2-Adamantyl, 5N-Dibenzophospholyl, 9-Phospha-bicyclo[3.3.1]nonanyl, 9-Phosphabicyclo[4.2.1]nonanyl-Reste tragen.

5. Liganden gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Ligandenreste R^2 bis R^9 ausgewählt sind aus der Gruppe Wasserstoff, C_1 - C_{10} Alkyl, C_2 - C_{10} Alkenyl, C_1 - C_{10} Haloalkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl, C_6 - C_{10} Aryl, C_2 - C_6 Heteroaryl, wobei 1 bis 3 Stickstoffatome oder ein Sauerstoff oder Schwefelatom als Heteroatom enthalten sein kann und worin zwei benachbarte Reste R^2 bis R^9 miteinander verbrückt sein können.

6. Katalysatoren enthaltend mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe und mindestens einen Phosphanliganden nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5.

7. Katalysator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Übergangsmetall mindestens ein Palladium, Nickel, Platin, Rhodium, Iridium, Ruthenium und Cobaltatom oder -ion enthalten ist.

8. Katalysator nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Mono-, Di-, Tri- oder Tetraphosphankomplexe des Übergangsmetall ist.

9. Verwendung von Liganden nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder von Katalysatoren nach einem der Ansprüche 6 bis 8 zur katalytischen Herstellung von Dienen oder arylierten Olefinen (Heck-Reaktionen), Biarylen (Suzuki-Reaktionen), α -Arylketone oder Aminen aus Arylhalogeniden oder Vinylhalogeniden.

10. Verwendung von Liganden nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder von Katalysatoren nach einem der Ansprüche 6 bis 8 bei der katalytischen Carbonylierungen von Arylhalogeniden, Alkinylierungen mit Alkinen (Sonogashira-Kupplungen) und Kreuzkupplungen mit metallorganischen Reagenzien.

11. Verwendung von Liganden nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder von Katalysatoren nach einem der Ansprüche 6 bis 8 bei der katalytischen Herstellung von Arylolefinen, Dienen, Diarylen, Benzoessäurederivaten, Acrylsäurederivaten, Arylalkanen, Alkinen oder Aminen.

12. Verfahren zur katalytischen Herstellung von Arylolefinen, Dienen, Diarylen, Benzoessäurederivaten, Acrylsäurederivaten, Arylalkanen, Alkinen, Arylketonen, Carbonylverbindungen oder Aminen aus Arylhalogeniden oder Vinylhalogeniden, dadurch gekennzeichnet, dass Katalysatoren gemäß den Ansprüchen 6 bis 8 verwendet werden, wobei der Katalysator entweder als Komplexverbindung dem Reaktionsansatz zugeführt wird oder in situ durch Mischung mindestens eines Liganden gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 und mindestens einem

Übergangsmetallsalz oder Übergangsmetallkomplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe erzeugt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen von 20 bis 200 °C erfolgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Phosphanligand im Überschuß zum Übergangsmetall im Verhältnis Übergangsmetall zu Ligand 1 : 1 bis 1 : 1000 eingesetzt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Übergangsmetall zu Ligand 1 : 1 bis 1 : 100 beträgt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15 das Übergangsmetall im Verhältnis von 5 mol% bis 0,001 mol% zum Substrat eingesetzt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen