

**ZUR SYNTHESE NEUER PHOSPHININ-DERIVATE:
VON DER PYRYLIUMSALZ-ROUTE ZU
KUPPLUNGSREAKTIONEN**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

M. Sc. Marija Helena Habicht

aus Berlin

Die präparativen Arbeiten wurden im Zeitraum von April 2013 bis März 2017 unter der Anleitung von Prof. Dr. Christian Müller an der Freien Universität Berlin durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Christian Müller

2. Gutachter: Prof. Dr. Dieter Lentz

Disputation am 4. Juli 2018

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle dem Wortlaut oder dem Sinn nach übernommenen Stellen wurden unter Angaben der Literaturstellen als solche gekennzeichnet.

Ich versichere zudem, dass ich die beigefügte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Berlin, den 27.03.2018

Marija Helena Habicht

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Professor Dr. Christian Müller, unter dessen Anleitung und mit dessen Unterstützung die Bearbeitung dieses interessanten Forschungsthemas erst möglich war. Ebenso möchte ich mich für die Möglichkeit zur Teilnahme an vielen lehrreichen Konferenzen sowie das Vertrauen zur Präsentation unserer Forschungsergebnisse bedanken.

Herrn Professor Dr. Dieter Lentz danke ich für die Übernahme des Koreferats. Zudem möchte ich mich ganz herzlich für die vielseitige Unterstützung, wie z.B. am NMR oder vor allem am Diffraktometer bedanken.

Ein ganz herzliches Dankeschön geht an Dr. Jelena Wiecko für die unzähligen wertvollen Anregungen und experimentellen Hilfestellungen, vor allem aber für die freundschaftlichen Ratschläge. Ihr gehört auch der Dank für das Korrekturlesen dieser Dissertation.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Servicemitarbeitern der analytischen Abteilungen des Instituts, die bei der Anfertigung vieler Spektren und Analysen geholfen haben. Herrn Dr. Evgeny Pidko danke ich für die durchgeführten DFT-Rechnungen. Manuela Weber danke ich sehr für die Einweisung an das Diffraktometer und bei der stetigen Hilfe beim Lösen der Kristallstrukturen.

Für das freundschaftliche Arbeitsklima, die gegenseitigen Anregungen und die hilfreichen Diskussionen möchte ich mich bei allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern und Studenten der Arbeitsgruppe Müller bedanken.

Dafür, dass ich auch nie den Spaß an der Arbeit verloren habe, danke ich ganz besonders meinen Kollegen Gregor Pfeifer, Steven Giese, Martin Papke, Daniel Frost und Dorian Reich, dem mein ganz besonderer Dank gilt für die wunderbaren Jahre, die wir miteinander als Laborpartner verbracht haben.

Für ihren Einsatz und ihr Interesse an meiner Arbeit möchte ich meinen Praktikanten und Bacheloranten Caroline Apel, Steven Giese, Friedrich Wossidlo, Jakob Leppkes, Matthias Mura und Tobias Bens danken.

Mein herzlicher Dank gilt meinen lieben Eltern Jelena und Živko Ivančić für ihre beständige Unterstützung während meiner gesamten Studienzzeit.

Meinem wundervollen Ehemann Axel Habicht möchte ich für sein großes Verständnis und seinen stetigen Rückhalt danken.

Veröffentlichungen

Publikationen aus der Dissertation

- Marija H. Habicht, Friedrich Wossidlo, Tobias Bens, Evgeny A. Pidko, and Christian Müller, 2-(Trimethylsilyl)- λ^3 -Phosphinine: Synthesis, Coordination Chemistry and Reactivity, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 944.
- Marija H. Habicht, Friedrich Wossidlo, Manuela Weber, Christian Müller, 3-Bromo-2-Pyrone: An Alternative and Convenient Route to Functionalized Phosphinines, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12877.
- Gregor Pfeifer, Martin Papke, Daniel Frost, Julian Sklorz, Marija Habicht, and Christian Müller, Clicking the Arsenic–Carbon Triple Bond: An Entry into a New Class of Arsenic Heterocycles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11760.
- Christian Müller, Julian A. W. Sklorz, Iris de Krom, Antonia Loibl, Marija Habicht, Marlene Bruce, Gregor Pfeifer, Jelena Wiecko, Recent Developments in the Chemistry of Pyridyl-functionalized, Low-coordinate Phosphorus Heterocycles, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 9, 1390.

Weitere Publikationen

- Tobias Seitz, Peng Fu, Franz-Lucas Haut, Lutz Adam, Marija Habicht, Dieter Lentz, John B. MacMillan, and Mathias Christmann, One-Pot Synthesis of 5-Hydroxy-4*H*-1,3-thiazin-4-ones: Structure Revision, Synthesis, and NMR Shift Dependence of Thiasporine A, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3070.
- Sebastian Marks, Joachim G. Heck, Marija Habicht, Pascual Oña-Burgos, Claus Feldmann, and Peter W. Roesky, [Ln(BH₄)₂(THF)₂](LN = Eu, Yb)–A Highly Luminescent Material. Synthesis, Properties, Reactivity, and NMR Studies, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16983.

Manuskripte in Bearbeitung

- Marija H. Habicht, Steven Giese, and Christian Müller, 4-(Pyrid-4'-yl)-2,6-(diphenyl)- λ^3 -Phosphinine: Synthesis and Coordination Chemistry.

Auszeichnungen

- Posterpreis (**2015**, EWPC-12 in Kassel, Deutschland)

Abkürzungsverzeichnis

$\%V_{\text{bur}}$	Precent Buried Volume
Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
Äq.	Äquivalent(e)
aq.	wässrig
Ar	Aromat
ber.	berechnet
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
COD	Cycloocta-1,5-dien
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
dba	1,5-Diphenylpenta-1,4-dien-3-on
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCE	Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett vom Dublett
ddd	Dublett vom Dublett vom Dublett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
E	Element
<i>E</i>	Energie
e ⁻	Elektron(en)
Et	Ethyl
EN	Elektronegativität

gef.	gefunden
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
HSAB	harte und weiche Säure- und Basepaare
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
konz.	konzentriert
KPG	kerngezogenes Präzisions-Glasgerät
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
L	Ligand
li.	links
M	Metall
m	Multipllett
Me	Methyl
mi.	mittig
Min.	Minute(n)
MO	Molekülorbital
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimid
NMR	Kernspinresonanz
NICS	kernabhängige chemische Verschiebung
o.	oben
OLED	organische Leuchtdiode
<i>p</i>	Druck
Ph	Phenyl
Phos	Phosphinanyl
Pip	Piperidin
Py	Pyridinyl
q	Quintett
R	Rest
re.	rechts
s	Singulett
s.	siehe
Std.	Stunde(n)
<i>t</i>	Zeit

t	Triplett
<i>T</i>	Temperatur
θ	Tolmans Kegelwinkel
TBAF	Tetrabutylamoniumfluorid
TEP	Tolmans elektronischer Parameter
Tf	Triflyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
u.	unten
ü.N.	über Nacht
UV	ultraviolette Strahlung
vgl.	vergleiche
Vol.-%	Volumenprozent

Inhaltsverzeichnis

1	Phosphinine: Synthese, Eigenschaften, Koordinationschemie und Reaktivität	1
1.1	Phosphinine	2
1.2	Synthetischer Zugang	3
1.3	Elektronische Eigenschaften	8
1.4	Sterische Eigenschaften	11
1.5	Koordinations-eigenschaften	12
1.6	Zielsetzung und Aufgabenstellung	14
1.7	Literatur	15
2	Über die Pyryliumsalzroute zu neuartigen, mehrzähligen und pyridylfunktionalisierten P,N-Hybridliganden	19
2.1	Einleitung	20
2.2	Ergebnisse und Diskussion	24
2.2.1	Darstellung des Tris(trimethylsilyl)phosphans	27
2.2.2	Darstellung des PNP-Liganden und seiner Komplexverbindungen	28
2.2.3	Darstellung des verbrückten PNP-Liganden	36
2.2.4	Darstellung des NPN-Liganden und seiner Komplexverbindungen	37
2.2.5	Darstellung des verbrückten NPN-Liganden	45
2.2.6	Darstellung des PN'-Liganden	48
2.3	Zusammenfassung	61
2.4	Experimenteller Teil	62
2.4.1	Allgemeine Angaben	62
2.4.2	Darstellung des Tris(trimethylsilyl)phosphans	63
2.4.3	Darstellung des PNP-Liganden und seiner Komplexverbindungen	64
2.4.4	Darstellung des PNP _{verbrückt}	68
2.4.5	Darstellung des NPN-Liganden und seiner Komplexverbindungen	70
2.4.6	Darstellung des NPN _{verbrückt}	75
2.4.7	Darstellung des PN'-Liganden und seiner Komplexverbindungen	78
2.4.8	Röntgenkristallographische Daten	85
2.5	Literatur	87
3	[4+2]-Cycloadditions- und C-C-Kreuzkupplungsreaktionen an niedersubstituierten Phosphininen	91
3.1	Einleitung	92
3.2	Ergebnisse und Diskussion	93

3.2.1	Darstellung des TMS-Phosphaalkins.....	94
3.2.2	Darstellung der Pyrone	95
3.2.3	Darstellung der TMS-Phosphinine	99
3.2.4	C-C-Kupplungsreaktionen.....	106
3.2.5	Protodesilylierung.....	109
3.2.6	Darstellung der Übergangsmetallkomplexe	110
3.2.7	DFT-Rechnungen	121
3.3	Zusammenfassung	122
3.4	Experimenteller Teil	123
3.4.1	Allgemeine Angaben.....	123
3.4.2	Darstellung des TMS-Phosphaalkins.....	124
3.4.3	Darstellung der Pyrone	125
3.4.4	Darstellung der TMS-Phosphinine	130
3.4.5	C-C-Kupplungsreaktionen.....	133
3.4.6	Protodesilylierung.....	136
3.4.7	Darstellung der Übergangsmetallkomplexe	137
3.4.8	Röntgenkristallographische Daten	142
3.5	Literatur.....	146
4	Zusammenfassung aller Ergebnisse	149
5	Abstract.....	155

Kapitel I

- 1 Phosphinine: Synthese, Eigenschaften,
Koordinationschemie und Reaktivität

1.1 Phosphinine

Das Phosphinin (C_5H_5P) und seine Derivate, auch Phosphabenzole oder Phosphorine genannt, sind sechsgliedrige Heterozyklen und zählen zur Klasse der sogenannten niederkoordinierten, dreiwertigen Phosphorverbindungen, wobei das Phosphoratom an zwei Kohlenstoffatome bindet (Abb. 1.1).¹⁻⁵ Daher werden sie auch als $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphinine bezeichnet; λ steht hierbei für die Valenz des Phosphoratoms und σ für die Anzahl der Bindungspartner des Phosphoratoms.⁶

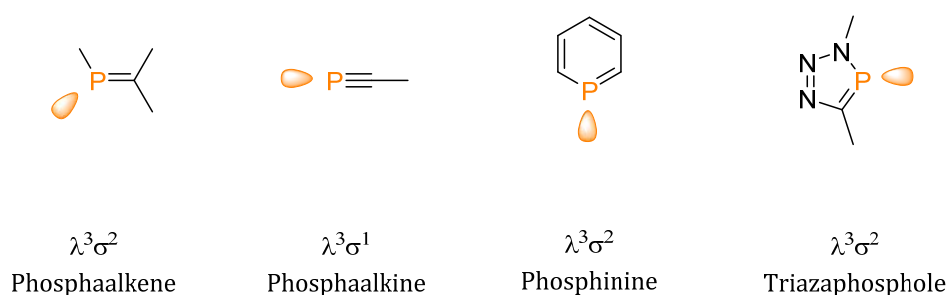


Abb. 1.1 Ausgewählte niederkoordinierte Phosphorverbindungen.^{2-5,7}

Betrachtet man sowohl die chemischen als auch physikalischen Eigenschaften, ähnelt das Phosphinin aufgrund der Schrägbeziehung im Periodensystem dem Benzol sehr stark.⁸ Somit besitzen auch Phosphinine, ähnlich wie ihre niederen Homologe, die Pyridine, aromatische Eigenschaften. Das Doppelbindungssystem ist polar, vollständig über den Ring konjugiert und die Anzahl der delokalisierten π -Elektronen genügt der Hückel-Regel ($4n+2$).⁹ Die P-C-Bindungslängen von 173 pm liegen zwischen typischen Bindungslängen für P-C-Einfachbindungen (Triphenylphosphin: 183 pm)¹⁰ und P-C-Doppelbindungen (Diphenylmethylenphosphaalken: 166 pm)¹¹. Zudem ist der P-C-P-Bindungswinkel mit 101° deutlich kleiner als der C-N-C-Bindungswinkel in Pyridin mit 117° .¹²

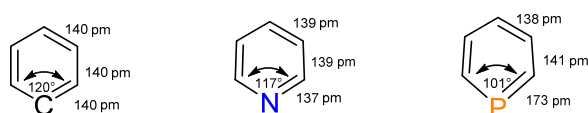


Abb. 1.2 Benzol (li.), Pyridin (mi.) und Phosphinin (re.) mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln.¹³

Die damit verbundene Verzerrung des Phosphininheterozyklus ist zum einen zurückzuführen auf den großen Atomradius des Phosphoratoms und zum anderen auf sein Unvermögen zur Hybridisierung, da es nur zu einer geringen Überlappung

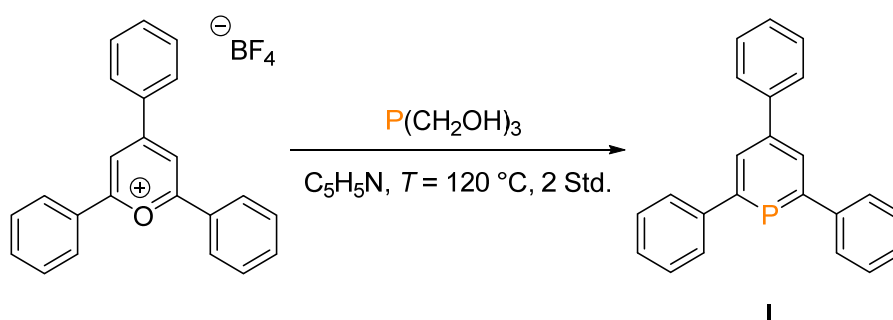
der 3s- und 3p-Orbitale kommt.¹⁴ In Folge dessen besitzt das freie Elektronenpaar am Phosphoratom im λ^3 -Phosphinin mit 63.8% einen sehr starken 3s-Orbitalcharakter im Gegensatz zu 29.1% s-Charakter des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom des Pyridins, welches klassisch sp^2 -hybridisiert ist.¹⁵

Der Einbau eines dreiwertigen Phosphoratoms in ein aromatisches System hat dabei signifikanten Einfluss auf die elektronischen, sterischen und koordinativen Eigenschaften von Phosphininen. Dies bestimmt ihre einzigartige Reaktivität und ermöglicht unterschiedliche chemische Anwendungen. Daher ist es von großer Bedeutung, solche Verbindungsklassen genauer zu untersuchen.

1.2 Synthetischer Zugang

Obwohl Phosphinine bereits seit mehr als 50 Jahren bekannt sind, galten sie lange Zeit als „chemische Kuriositäten“. Grund hierfür ist einerseits die oben erwähnte ungünstige formale sp^2 -Hybridisierung am Phosphoratom und andererseits die Unvereinbarkeit mit der Doppelbindungsregel.⁸ Jedoch wurden in den letzten Jahren vor allem durch die Arbeitsgruppen um Mathey, Le Floch und Müller viele Synthesemethoden entwickelt, die es erlauben verschiedene Phosphininderivate durch einfachste Modifikationen darzustellen.^{14,16-18}

Ein Meilenstein in der Geschichte der Phosphorheterozyklen setzte Märkl bereits im Jahre 1966 mit der ersten Synthese eines Phosphinins.⁷ Somit konnte erstmals die hochreaktive P-C-Doppelbindung stabilisiert und dadurch der Zugang zu einem ganz neuen Feld der Phosphorchemie geschaffen werden.

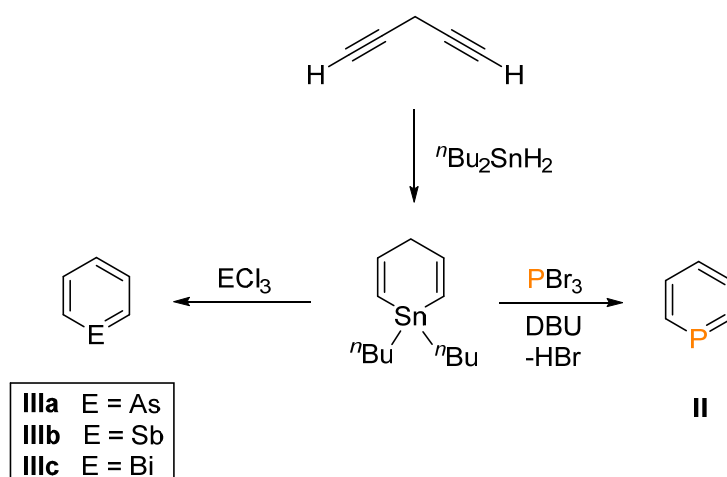


Schema 1.1 Erste Synthese des 2,4,6-Triphenylphosphinins (**I**).

Das 2,4,6-Triphenylphosphinin (**I**) wurde dabei durch einen O⁺/P-Austausch des korrespondierenden Pyryliumsalzes mit $P(CH_2OH)_3$ als Phosphorquelle erhalten. Zur

Darstellung des Pyryliumsalzes nutzte Märkl Benzaldehyd und Acetophenon im Verhältnis 1:2 (Schema 1.1). Arbeitsgruppen um Müller oder Breit machten sich diese Syntheseroute zu Nutze und durch Abwandlungen des Syntheseansatzes gelang es ihnen, ein weites Spektrum an verschiedenen, 2,4,6-substituierten Arylphosphininen zu erschließen.¹⁹⁻²¹ Der wohl größte Vorteil dieser modularen Methode ist, dass sie den Einbau von verschiedenen Substituenten durch den Einsatz funktionalisierter Benzaldehyde und Acetophenone gestattet.²²⁻²³ Infolgedessen können die elektronischen und sterischen Eigenschaften von Phosphininen zu einem gewissen Grad beeinflusst werden, ohne dass harsche Reaktionsbedingungen oder aufwendige Synthesemethoden verwendet werden müssen. Zusätzlich können die eingesetzten Phosphine als Phosphorquelle variiert werden, um somit höhere Ausbeuten zu erzielen.

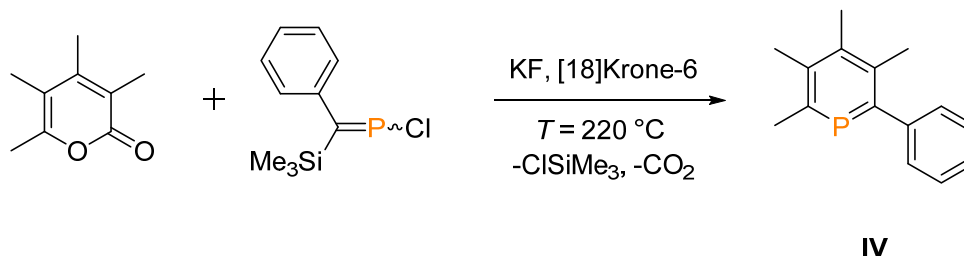
Die Zinn-Route ermöglicht die Darstellung des Grundkörpers. Erstmals wurde sie 1971 von Ashe III durchgeführt.²⁴ Das unsubstituierte Phosphinin (**II**) wurde dabei durch Hydrostannierung von Penta-1,4-diin mit Di(*n*butyl)zinndihydrid und anschließender Salzmetathese mit PBr₃ und Abtrennung von HBr synthetisiert (Schema 1.2).²⁴⁻²⁵ Der bei der Hydrostannierung entstandene Zinnzyklus diente Ashe III ebenfalls als Ausgangsverbindung zur Darstellung der höheren Homologe des Phosphinins, dem Arsabenzol (**IIIa**), Stibabenzol (**IIIb**) und Bismabenzol (**IIIc**).



Schema 1.2 Zinn-Route: Synthese des unsubstituierten Phosphinins **II**, Arsabenzols **IIIa**, Stibabenzols **IIIb** und Bismabenzols **IIIc**.

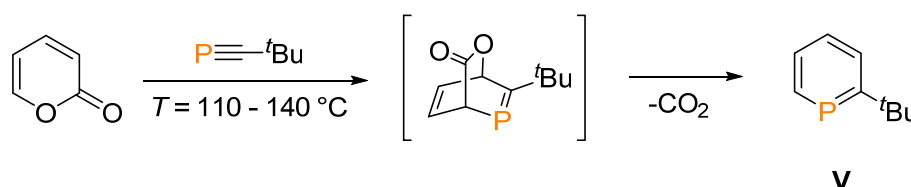
In den darauffolgenden Jahrzehnten wurden viele verschiedene Syntheserouten zur Darstellung substituierter Phosphinine veröffentlicht. 1982 wurde von Märkl und

Mitarbeitern die erste [4+2]-Cycloadditionsreaktion zur Darstellung von Phosphininen beschrieben.²⁶ Dabei reagiert ein Phosphaalken zunächst unter Abspaltung von Trimethylsilylchlorid *in situ* zum Phosphaalkin, welches anschließend mit einem 2-Pyron zu dem entsprechenden Phosphinin **IV** umgesetzt wird (Schema 1.3). Die Ausbeute bei dieser Reaktion liegt allerdings bei nur 10%.



Schema 1.3 Synthese von Phosphininen über [4+2]-Cycloadditionsreaktionen.

1986 veröffentlichte die Arbeitsgruppe um Regitz eine verbesserte Syntheseroute, bei der die Darstellung des Phosphinins direkt über ein Phosphaalkin verläuft. Dabei dienen alkylsubstituierte Phosphaalkine als Dienophile in [4+2]-Cycloadditionsreaktionen mit Cyclopentadienonen oder Pyronen zur Darstellung alkylsubstituierter Phosphinine (Schema 1.4) Diese Reaktionen konnten bei deutlich niedrigeren Temperaturen erfolgen und erzielten signifikant höhere Ausbeuten von 68 bis 92%.²⁷⁻²⁸

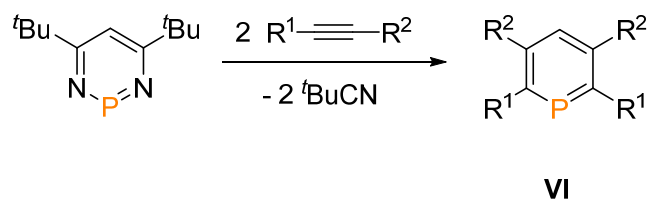


Schema 1.4 Synthese des *t*Bu-Phosphinins (**V**) ausgehend vom 2-Pyron.

Dieser Syntheseweg ist jedoch stark limitiert in Bezug auf die zur Verfügung stehenden stabilen Phosphaalkine. Diese Verbindungsklasse ist äußerst reaktiv und häufig nur bei sehr geringen Temperaturen stabil.²⁹ Somit erlaubt diese Darstellungsmethode nur wenige Substituenten in 2-Position am Phosphinin, die über diesen Reaktionsweg eingeführt werden können.

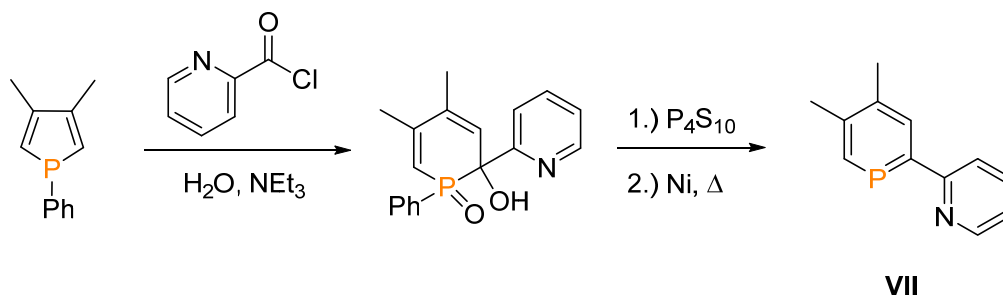
Eine weitere Möglichkeit, substituierte Phosphinine über eine [4+2]-Cycloaddition darzustellen, lieferten Le Floch und Mathey. Ausgangsprodukt sind dabei

(Di)azaphosphinine, welche erstmals von Märkl synthetisiert wurden.³⁰⁻³¹ Diese werden mit Alkinen zu den entsprechenden Phosphininen umgesetzt (Schema 1.5).³²



Schema 1.5 Synthese von Phosphininen ausgehend von Diazaphosphininen.

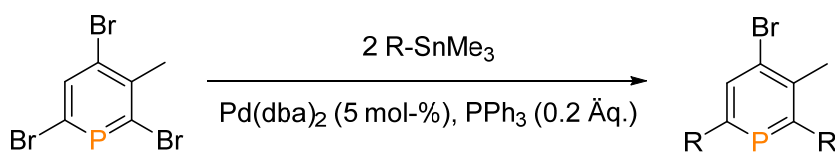
Die von Mathey und Mitarbeitern beschriebenen Ringerweiterungsreaktionen von Phospholen durch den formalen Einbau einer Methylengruppe bieten eine weitere Möglichkeit, um 2-substituierte Phosphinine darzustellen.³³ Dabei wird zunächst ein Phosphanoxid gebildet, welches in ein Phosphansulfid umgewandelt wird. Durch anschließende Pyrolyse des Phosphansulfids mit Nickel erhält man das gewünschte Produkt **VII** (Schema 1.6). Mit dieser Methode gelang es das erste Phosphinderivat des 2,2'-Bipyridines, das NIPHOS (**VII**) zu synthetisieren.



Schema 1.6 Synthese des NIPHOS über Ringerweiterung.

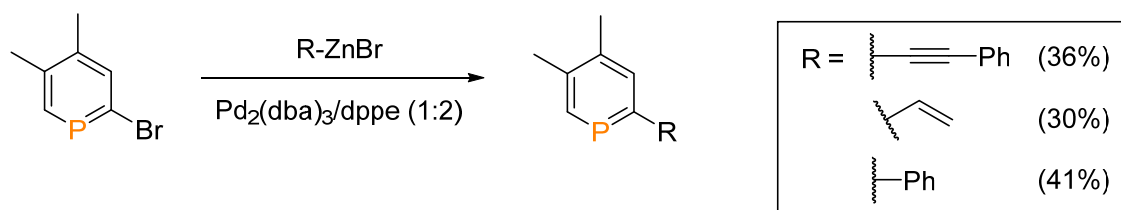
Obwohl die mehrstufige Synthese schwierig durchzuführen ist, vor allem im größeren Maßstab, bleibt sie bis heute jedoch die beste Route, um NIPHOS darzustellen. Ein Einsatz von NIPHOS als Ligand in Koordinationsreaktionen ist bislang jedoch nur an wenigen Beispielen bekannt, da NIPHOS sehr sensibel gegenüber nukleophilen Angriffen am Phosphoratom und Protonierungen am Stickstoffzentrum ist.³⁴ Auch dieser Syntheseweg bietet nur eine geringe Flexibilität bei der Einführung neuer Substituenten. Verschiedene Carboxylsäurechloridderivate können zwar eingesetzt werden,³⁵ die Phosphole hingegen müssen zum einen aufwendig hergestellt werden und zum anderen hängt das Substitutionsmuster von dem synthetischen Zugang der Phosphole ab.³⁶

Die funktionellen Gruppen an Phosphinen werden somit immer sehr stark von der jeweiligen Syntheseroute bestimmt und können nur schwer variiert werden. Im Gegensatz zu arylischen oder pyridylischen Ringsystemen gibt es keine generelle Methode zur Herstellung komplexer Phosphinstrukturen. Der Syntheseweg entscheidet sowohl über das Substitutionsmuster, als auch über die Art der Substituenten. Lange Zeit war es zudem nicht möglich, Phosphine direkt zu funktionalisieren, da sowohl Reagenzien für elektrophile Substitutionen als auch für Metallierungsreaktionen entweder die P-C-Doppelbindung oder das freie Elektronenpaar am Phosphoratom angreifen.³⁷ Ein wichtiger Durchbruch in der Funktionalisierung von Phosphinen gelang Le Floch und Mathey 1993 über Pd-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen an halogenierten Phosphinen. Die dabei synthetisierten furyl-, thienyl- und *N*-methyl-pyrrol-substituierten Phosphine wurden in einer Stille-Kreuzkupplung ausgehend von 2,6-Dibromphosphin und der jeweiligen Organozinnverbindung dargestellt (Schema 1.7).³⁸



Schema 1.7 Pd-katalysierte Stille-Kupplung an Bromphosphinen.

Mehr als zehn Jahre danach stellten Bayer und Mitarbeiter Untersuchungen bezüglich der Organometallverbindungen und der optimalen Reaktionsbedingungen für Pd-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen an Bromphosphinen vor.³⁹ Neben Stille- wurden auch Grignard- und Negishi-Kupplungsreaktionen durchgeführt. Als katalytisches System wurde jeweils $\text{Pd}(\text{dba})_3$ und *dppe* im Verhältnis 1:2 eingesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten deutlich, dass weniger reaktive Zinnorganyle wie Vinyl- oder Phenylzinn-Verbindungen keine Stille-Kupplungsreaktion eingehen. Beim Einsatz von Magnesiumorganylen wurde ein Produktgemisch erhalten.



Schema 1.8 Pd-katalysierte Negishi-Kupplung an Bromphosphinen.

Die vielversprechendsten Ergebnisse lieferten die Negishi-Kupplungsreaktionen mit den eingesetzten Zinkverbindungen (Schema 1.8).³⁹

1.3 Elektronische Eigenschaften

Neben den in Kapitel 1.1 erwähnten strukturellen Unterschieden zwischen Pyridinen und Phosphininen zeigen sich besonders in den elektronischen Eigenschaften signifikante Unterschiede.⁴⁰ Bei der Betrachtung der π -Elektronendichte an den einzelnen Atomen dieser beiden Heterozyklen fällt auf, dass Phosphinine eine erhöhte Ladungsdichte in 2- und 4-Position und eine geringe Ladungsdichte am Phosphoratom besitzen (Abb. 1.3). Für Pyridin verhält sich die Verteilung der Ladungsdichte genau umgekehrt.⁴¹⁻⁴³

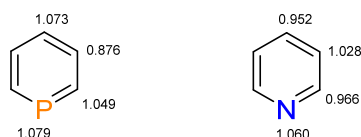


Abb. 1.3 π -Elektronendichte von Phosphinin (li.) und Pyridin (re.)

Grund hierfür ist die unterschiedliche Elektronegativität der Atome. Das Stickstoffatom ist mit einem Wert von $EN = 3.04$ deutlich elektronegativer als das Phosphoratom mit $EN = 2.19$. Das Kohlenstoffatom liegt mit einem Wert von $EN = 2.55$ zwischen diesen beiden Werten (Pauling-Skala).⁴⁴ Somit lässt sich sagen, dass das Stickstoffatom im Pyridin eine negative Partialladung und das Phosphoratom im Phosphinin eine positive Partialladung besitzt. Folglich besitzen Pyridine einen nukleophilen und Phosphinine einen elektrophilen Charakter am Heteroatom, dies macht sich in den unterschiedlichen Reaktionsverhalten beider Verbindungsklassen bemerkbar.³⁷ Besonders verdeutlicht wird dies durch die Betrachtung der MO-Diagramme der Grenzorbitale von dem jeweils unsubstituierten Phosphinin und Pyridin (Abb. 1.4). Im Falle des Pyridins wird das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms vom HOMO (in rot) repräsentiert. Der große Koeffizient am HOMO-2 (in rot) im Phosphinin, welcher diffuser und weniger gerichtet ist als im Pyridin, repräsentiert im Wesentlichen das freie Elektronenpaar am Phosphoratom. Betrachtet man die energetische Lage und die Form des HOMO und des HOMO-1, können diese Grenzorbitale zu den π -Donoreigenschaften des Phosphinins beitragen. Loibl und Müller konnten vor kurzem zeigen, dass

Phosphine ebenfalls als π -Donoren fungieren können.⁴⁵ Der große Koeffizient am Phosphoratom im LUMO hingegen verhilft dem System als π -Akzeptor-Ligand zu fungieren und das LUMO des Phosphinins liegt energetisch deutlich niedriger als das LUMO im Pyridin.

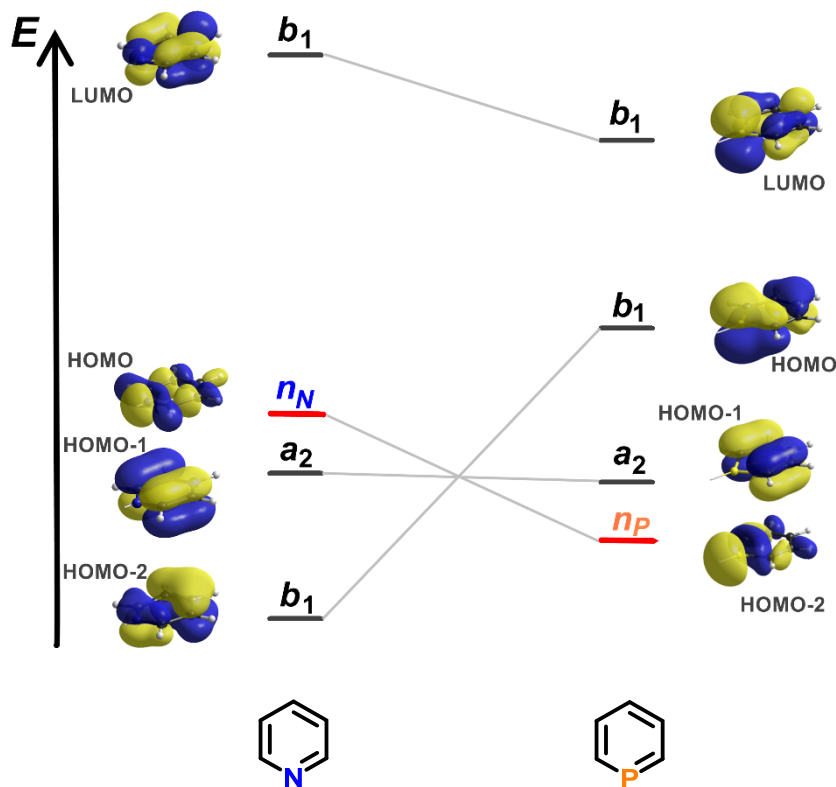


Abb. 1.4 MO-Diagramm der Grenzorbitale von Pyridin (li.) und Phosphinin (re.).

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass Phosphine bei einer Koordination des Phosphoratoms an ein Metallzentrum deutlich bessere π -Akzeptorliganden im Vergleich zu Pyridinen sind, allerdings weniger gute σ -Donoreigenschaften besitzen. Aufgrund dieser besonderen elektronischen Eigenschaften eignen sich Phosphine hervorragend zur Stabilisierung später Übergangsmetallzentren in niedrigen Oxidationsstufen.

Da Phosphine die Kriterien für ein aromatisches System erfüllen, bestand anfangs ein starkes Interesse an der Bestimmung des Grades der Aromatizität verglichen zu Benzol. Hierzu wurden verschiedene theoretische Berechnungen an einer Serie Heteroanaloga des Benzols durchgeführt, mit dem Ergebnis, dass das Pyridin ebenso aromatisch wie das Benzol ist, das Phosphinin jedoch nur etwa 88-90% von der Aromatizität des Benzols besitzt.⁴⁶⁻⁴⁷ Durch Photoelektronenspektroskopie⁴⁸, NMR-

Spektroskopie⁴⁹, Elektronenbeugung⁵⁰ und Elektronentransmissionsspektroskopie⁵¹ als auch durch theoretische Berechnungen konnten noch weitere elektronische Eigenschaften der Phosphinine bestimmt werden und auch diese unterscheiden sich wesentlich von ihren leichteren Homologen, den Phosphinen.^{26,52-54} Phosphinine zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine typische Tieffeldverschiebung von ungefähr $\delta = +200$ ppm und im ^1H -NMR-Spektrum sind alle Protonen am Phosphininring etwas weiter ins Tieffeld verschoben als die korrespondierenden Protonen im Benzol. Diese Tieffeldverschiebung der aromatischen Protonen wird dem für Aromaten typischen Ringstromeffekt zugeschrieben. Berechnete NICS-Werte von Phosphininen bestätigen diese Annahme.¹⁵

Voraussetzung, um passende Katalysatoren für homogenkatalysierte Reaktionen zu konzipieren, ist ein einfaches aber grundlegendes Verständnis des elektronischen Einflusses von Liganden in Übergangsmetallkomplexen notwendig. Hierzu kann Tolmans elektronischer Parameter (TEP) herangezogen werden. Dieser beschreibt durch experimentelle Messungen die elektronischen Eigenschaften eines phosphorbasierten Liganden in einzähnigen Übergangsmetallkomplexen. Der TEP ergibt sich aus der symmetrischen CO-Streckschwingung ($\nu_s(\text{C-O})$) im IR-Spektrum von Nickelkomplexen der Form $[\text{LNi}(\text{CO})_3]$, da sich diese Schwingungsfrequenz gut von den anderen unterscheiden lässt und zudem leicht im gemessenen IR-Spektrum detektiert werden kann.⁵⁵⁻⁵⁶

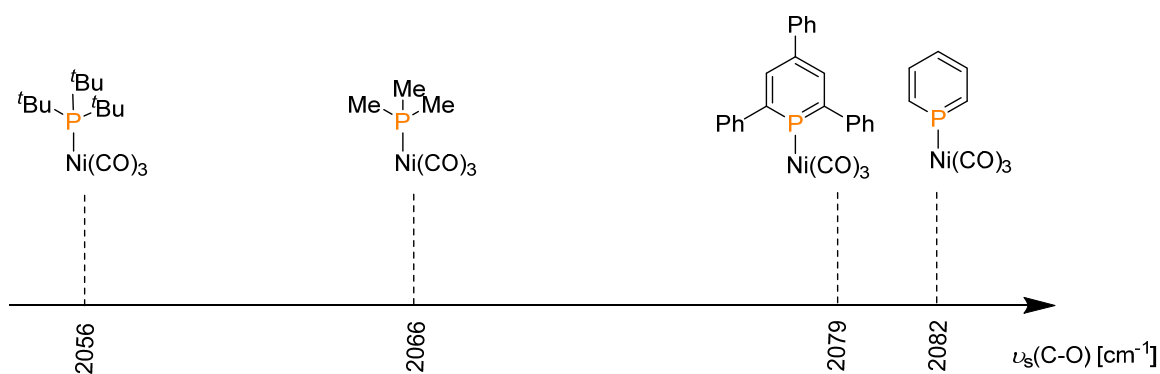


Abb. 1.5 Ausgewählte TEP-Werte für Phosphine und Phosphinine.

Elektronenziehende Liganden erniedrigen die Elektronendichte am Metallzentrum, dementsprechend ist die π -Rückbindung von dem Metallzentrum zu den Carbonylliganden geschwächt. Infolgedessen wird die CO-Bindung gestärkt und die Schwingungsfrequenz der symmetrischen CO-Streckschwingung im IR-Spektrum

erhöht. Ausgewählte Phosphin- und Phosphininliganden mit den jeweiligen TEP-Werten sind in Abb. 1.5 graphisch dargestellt.⁵⁷⁻⁵⁸

Aufgrund der Toxizität von Nickelcarbonylverbindungen wird heutzutage versucht, auf die Synthese von anderen Metallcarbonylen zurückzugreifen. Als eine gute Alternative zu $[\text{LNi}(\text{CO})_3]$ -Komplexen haben sich *trans*- $[\text{L}_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ -Komplexe bewährt.⁵⁷ Der Vergleich zwischen TEP-Werten von Phosphinen mit typischen TEP-Werten von Phosphinen zeigt auf, dass Phosphinine elektronenziehende Eigenschaften besitzen und somit als π -Akzeptorliganden fungieren können. Diese Ergebnisse decken sich somit hervorragend mit den bereits beschriebenen MO-Diagrammen (Abb. 1.4). So einfach und nützlich Tolmans elektronischer Parameter auch ist, er hat ein großes Manko: Die Betrachtung der Größe und Raumeinnahme des Liganden ist ebenfalls nicht zu vernachlässigen, da der sterische Anspruch den elektronischen Eigenschaften entgegenwirken kann. Daher ist es zudem wichtig, die sterischen Eigenschaften des Liganden zu untersuchen.

1.4 Sterische Eigenschaften

Die erste Molekülstruktur eines Phosphinins im Kristall wurde fast zeitgleich von Fischer und Hellner bzw. von Bart und Daly bereits 1968 beschrieben.⁵⁹⁻⁶⁰ Die kristallographische Untersuchung 2,4,6-aryls substituierter Phosphinine gestaltete sich anfangs schwierig und konnte erstmals 2006, somit erst 40 Jahre nach der von Märkl beschriebenen Synthese, von Müller und Mitarbeitern veröffentlicht werden.²¹ Die Molekülstruktur des 4-(*p*-Methylthio)phenyl-2,6-diphenylphosphinins im Kristall wurde dabei aus Acetonitril erhalten. Nach diesem Durchbruch gelang es, eine Vielzahl von Phosphinen kristallographisch zu untersuchen.⁶¹⁻⁶⁷ Die Ergebnisse haben eindeutig gezeigt, dass die Phosphininheterozyklen im Wesentlichen planare, leicht verzerrte Sechsringe sind, wie bereits in Abb. 1.2 beschrieben. Aufgrund des planaren Systems unterscheiden sich Phosphinine sterisch signifikant von Phosphinen. Der sterische Anspruch von Phosphinen als Liganden an ein Metallzentrum gebunden, lässt sich nur schwer mit Tolmans Kegelwinkelkonzept (θ) beschreiben.⁵⁶ Das Konzept der Besetzungswinkel α und β entlang der beiden Achsen *x* und *y* ist in dem Fall weitaus dienlicher. Dabei ist der sterische Anspruch in der *x*-Ebene ziemlich groß, wohingegen er in der *y*-Ebene sehr gering ist (Abb. 1.6). Eine neuere Methode von Nolan und Cavallo beschreibt den sterischen Anspruch eines an

ein Metallzentrum gebundenen Liganden durch das „Percent Buried Volume“ ($\%V_{\text{bur}}$). Hierbei wird davon ausgegangen, dass der Ligand ein kugelförmiges Volumen einnimmt, welches einen definierten Radius besitzt und das Metallzentrum dabei genau in der Mitte der Kugel liegt. Die Werte für das $\%V_{\text{bur}}$ werden mit Hilfe kristallographischer Daten berechnet (Abb. 1.6).⁶⁸⁻⁶⁹ Erste Werte für Phosphinine wurden bereits von Müller und Mitarbeitern bestimmt und ergaben für das 2,4,6-Triphenylphosphinin einen Wert von $\%V_{\text{bur}} = 33.1\%$ mit einem Phosphor-Metall-Abstand von 2.28 \AA .⁵⁸

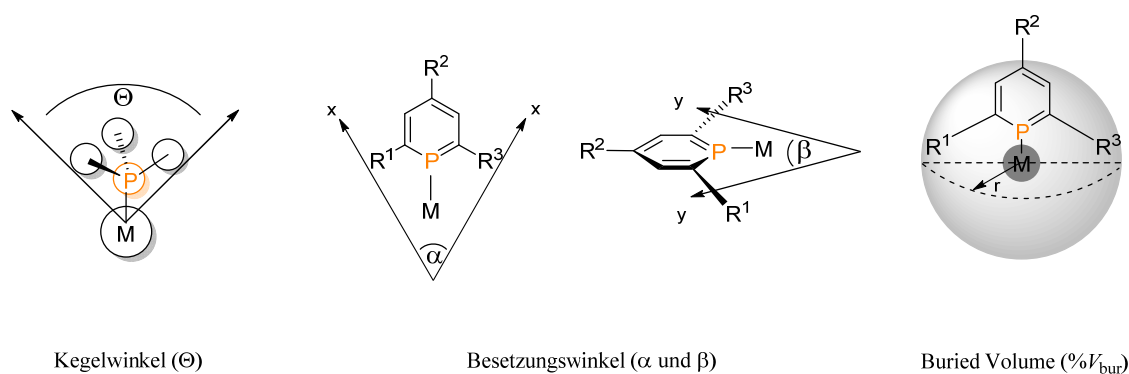


Abb. 1.6 Konzepte zur Beschreibung des sterischen Anspruches von Phosphinen und Phosphininen.

1.5 Koordinationseigenschaften

Aufgrund der ungewöhnlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften können Phosphinine als vielversprechende Liganden in Übergangsmetallkomplexen eingesetzt werden. Zudem sind Phosphinine ambidente Liganden; sie können zum einen über das freie Elektronenpaar am Phosphoratom (HOMO-2) und zum anderen über das aromatische π -System (HOMO-1 und HOMO) an ein Metallzentrum koordinieren. Auch Kombinationen dieser Bindungsmodi sind möglich. Zusätzlich ist das Phosphoratom aufgrund des diffusen Elektronenpaares in der Lage, verbrückende Bindungsmodi zu erreichen (Abb. 1.7).⁷⁰⁻⁷²

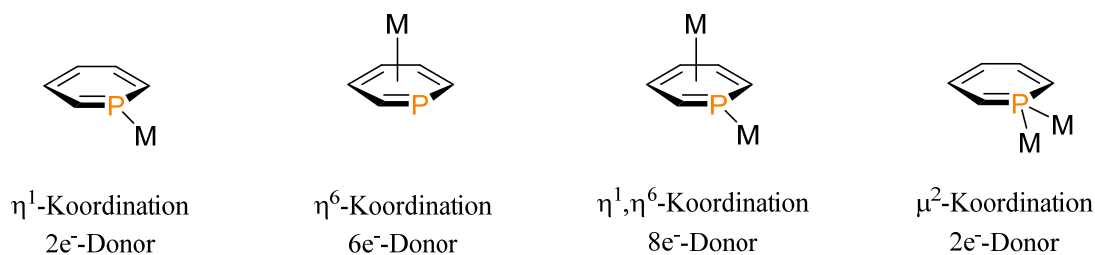


Abb. 1.7 Übliche Bindungsmodi von Phosphininen.

Die bei weitem verbreitetste η^1 -Koordination von Phosphininen wird hauptsächlich mit Übergangsmetallzentren in niedrigen Oxidationsstufen erreicht (Abb. 1.8). Dies ist zurückzuführen auf die in Kapitel 1.3 beschriebenen guten π -Akzeptoreigenschaften der Phosphininliganden.⁷³⁻⁷⁸ Ein Beispiel für einen homoleptischen Phosphinin-Nickel(0)-Komplex beschrieben Elschenbroich und Mitarbeiter (**VIII**, Abb. 1.8).⁷⁷ Breit und Mitarbeitern ist es gelungen, Rh(I)-Komplexe mit η^1 -koordinierenden Phosphininen (**IX**, Abb. 1.8) darzustellen.⁷³ Eine Vielzahl von η^1 -Koordinationen konnte auch von Müller und Mitarbeitern gezeigt werden. Ein sehr aktuelles Beispiel ist ein linearer Phosphinin-Gold(I)-Komplex (**X**, Abb. 1.8).⁷⁹

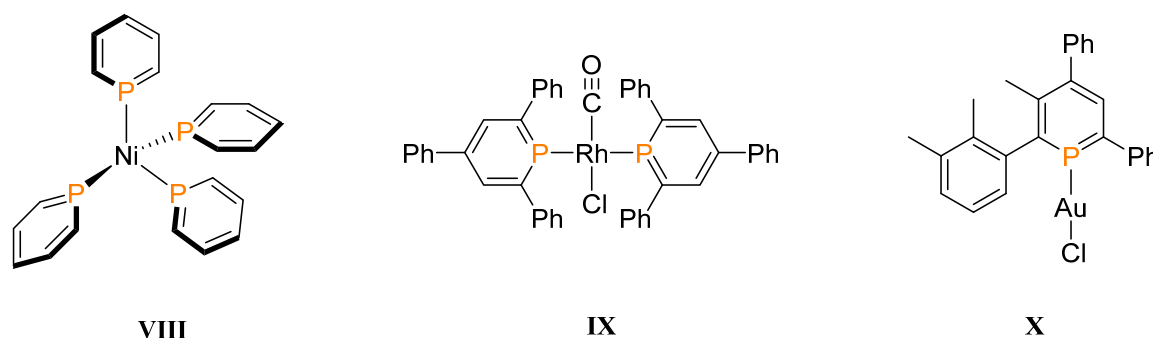


Abb. 1.8 σ -Koordinierte Übergangsmetallkomplexe mit Phosphininliganden.

Die Darstellung eines η^6 -koordinierenden Komplexes wird typischerweise für frühe Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen und für Phosphininliganden mit sterisch anspruchsvollen Substituenten in 2- und 6-Position der Phosphininringe beobachtet (Abb. 1.9).⁸⁰⁻⁸⁶

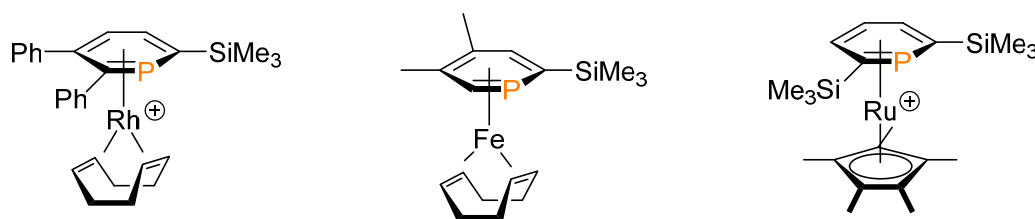


Abb. 1.9 π -Koordinierte Übergangsmetallkomplexe mit Phosphininliganden.

Eine Kombination der η^1 - und η^6 -Bindungsmodi, bei denen der Phosphininligand als 8e-Donor fungiert, ist ebenfalls in der Literatur beschrieben, beispielsweise mit Nickel (**XI**, Abb. 1.10), Chrom (**XII**, Abb. 1.10) oder Mangan als Metallzentrum.⁸⁷⁻⁸⁹ Ferner sind Phosphinine in der Lage über das diffuse Elektronenpaar des

Phosphoratoms in einer (η^1, η^1)-Koordination an zwei Metallzentren zu binden (**XIII**, Abb. 1.10).⁹⁰

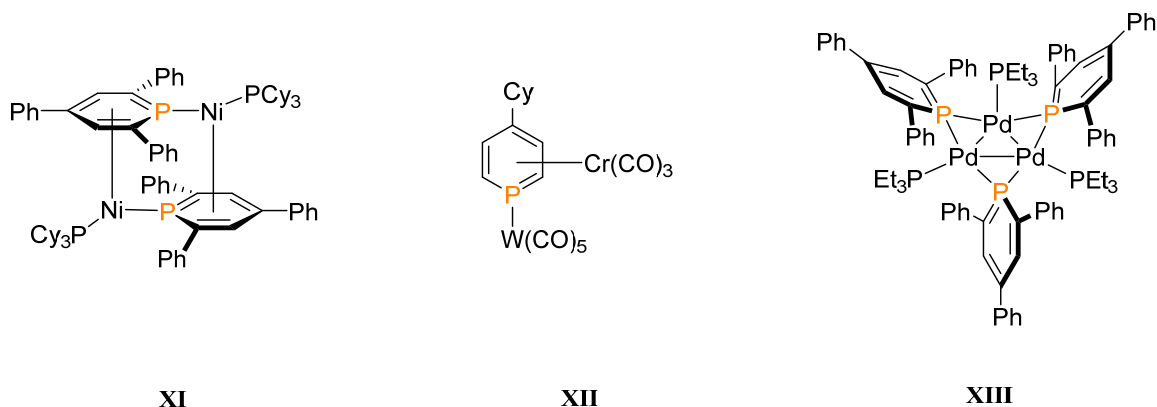


Abb. 1.10 Verbrückende Koordinationsmodi von Phosphininliganden.

Im Gegensatz zu klassischen Phosphor(III)-Verbindungen besitzen Phosphinine eine umfangreiche und vielseitige Koordinationschemie. Einige Phosphininkomplexe fanden bereits interessante und vielversprechende Anwendungen in Gebieten wie der Homogenkatalyse^{6,20,81,91-93}, Photokatalyse⁹⁴, C-H-Aktivierung⁹⁵ und lumineszierender molekularer Materialien⁹⁶.

1.6 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit kann in zwei Themengebiete aufgeteilt werden: Untersuchungen von P,N-Hybridliganden und Funktionalisierungen von Phosphininen.

Motiviert wird der erste Teil der Arbeit durch diverse Untersuchungen an mehrzähligen P,N-Hybridliganden. Besonders in der Arbeitsgruppe um Müller wurden interessante Ergebnisse auf dem Gebiet der Koordinationschemie und Reaktivität von 2-(Pyridin-2'-yl)-4,6-(diphenyl)phosphinin (**PN**) (Abb. 1.11) erzielt.

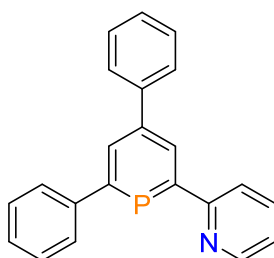


Abb. 1.11 2-(Pyridin-2'-yl)-4,6-(diphenyl)phosphinin (**PN**).

Aufgrund der gegensätzlichen elektronischen Eigenschaften der Phosphinine (π -Akzeptoren) und Pyridine (σ -Donoren) konnten erstmals Übergangsmetalle in höheren Oxidationsstufen stabilisiert und einzigartige η^1 -Komplexe gebildet werden. Ziel ist es, ähnliche Moleküle zu synthetisieren und deren faszinierende koordinative Eigenschaften an Metallzentren wie Cu(I), Ag(I), Au(I) und W(0) weiter zu untersuchen und u. a. neue, von den üblichen P,N-chelatisierenden Bindungszuständen andere Koordinationsmodi zu erhalten.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit einer alternativen Darstellung funktionalisierter Phosphinine, angelehnt an die von Märkl und Regitz beschriebenen [4+2]-Cycloadditionsreaktionen. Die dabei synthetisierten Phosphinine sollen anschließend bezüglich ihrer Reaktivität und Koordinationschemie erforscht werden sowie als Ausgangsverbindungen für Untersuchungen verschiedener, kaum literaturbekannter Funktionalisierungsreaktionen an Phosphininringen dienen (Abb. 1.12).

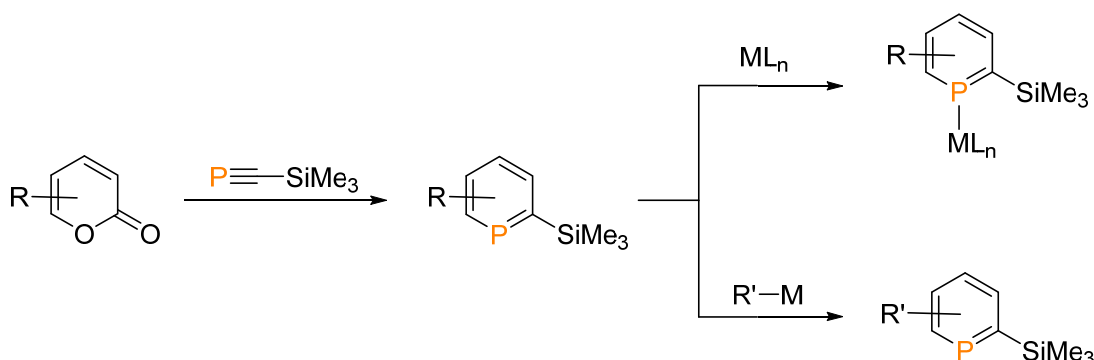


Abb. 1.12 Geplanter Syntheseweg zu funktionalisierten TMS-Phosphininen.

Im Rahmen dieses Projektes sollten zunächst unterschiedliche 2-Pyrone mit interessanten Substituenten dargestellt werden und mit dem TMS-Phosphaalkin zu den entsprechenden TMS-substituierten Phosphininen umgesetzt werden. Die einzigartigen Phosphinine mit ihren neuartigen Substitutionsmustern sollen anschließend in verschiedenen Pd-katalysierten Kupplungsreaktionen funktionalisiert werden, um somit einen besseren Zugang zu PN-Hybridliganden zu entwickeln.

1.7 Literatur

- 1 M. A. Shameem, A. Orthaber, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10718.
- 2 W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 900.

- 3 G. Recker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 242.
- 4 G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 16.
- 5 A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1982**, 1, 1488.
- 6 C. Müller, D. Vogt, Phosphinine Ligands. In *Phosphorus Compounds: Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences*, M. Peruzzini, L. Gonsalvi, Hrsg. Springer: Dordrecht, **2011**, 37. Auflage.
- 7 G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 907.
- 8 A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. de Gruyter: Berlin; New York, **1995**, 101. Auflage.
- 9 K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, K. Peter, *Organische Chemie*. Wiley-VCH: Weinheim, **2011**, 5. Auflage.
- 10 J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799.
- 11 J. C. J. Bart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 730.
- 12 A. J. Ashe, *Comprehensive heterocyclic chemistry II*. Pergamon: New York, **1996**.
- 13 C. Elschenbroich, *Organometallchemie*. Vieweg+Teubner: Wiesbaden, **2008**, 6. Auflage.
- 14 M. Regitz, O. J. Scherer, *Multiple bonds and low coordination in phosphorus chemistry*. Georg Thieme Verlag: New York, **1990**.
- 15 G. Frison, A. Sevin, N. Avarvari, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5524.
- 16 F. Mathey, P. Le Floch, *Science of Synthesis* **2005**, 15, 1097.
- 17 P. Le Floch, *Phosphorus-carbon heterocyclic chemistry: the rise of a new domain*. Pergamon: Palaiseau, **2001**.
- 18 C. Müller, *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*. Wiley: **2012**, 1. Auflage.
- 19 C. Müller, D. Wasserberg, J. J. M. Weemers, E. A. Pidko, S. Hoffmann, M. Lutz, A. L. Spek, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, R. A. van Santen, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 4548.
- 20 C. Müller, L. G. López, H. Kooijman, A. L. Spek, D. Vogt, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 2017.
- 21 C. Müller, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, *J. Chem. Crystallogr.* **2006**, 36, 869.
- 22 C. Müller, E. A. Pidko, D. Totev, M. Lutz, A. L. Spek, R. A. van Santen, D. Vogt, *Dalton Trans.* **2007**, 5372.
- 23 C. Müller, E. A. Pidko, A. J. P. M. Staring, M. Lutz, A. L. Spek, R. A. van Santen, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4899.
- 24 A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3293.
- 25 A. J. Ashe, P. Shu, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1804.
- 26 J. Waluk, H. P. Klein, A. J. Ashe, J. Michl, *Organometallics* **1989**, 8, 2804.
- 27 W. Rösch, M. Regitz, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 931.
- 28 M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1541.
- 29 S. M. Mansell, M. Green, R. J. Kilby, M. Murray, C. A. Russell, *C. R. Chim.* **2010**, 13, 1073.
- 30 G. Märkl, G. Dorfmeister, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 1093.
- 31 G. Märkl, C. Dörges, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 106.
- 32 N. Avarvari, P. Le Floch, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11978.
- 33 J.-M. Alcaraz, A. Breque, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 1565.
- 34 A. Breque, C. C. Santini, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3463.
- 35 F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 1753.

- 36 N. H. T. Huy, B. Donnadiou, F. Mathey, *Organometallics* **2007**, *26*, 6497.
- 37 G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 87.
- 38 P. Le Floch, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10665.
- 39 N. Kostenko, C. Ericsson, M. Engqvist, S. V. Gonzalez, A. Bayer, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 4756.
- 40 C. Müller, J. A. W. Sklorz, I. de Krom, A. Loibl, M. Habicht, M. Bruce, G. Pfeifer, J. Wiecko, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1390.
- 41 H. H. Perkampus, U. Krüger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 447.
- 42 C. Lepetit, V. Peyrou, R. Chauvin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 303.
- 43 B. Sharma, D. Umadevi, N. Sastry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13922.
- 44 A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 215.
- 45 A. Loibl, I. de Krom, E. A. Pidko, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8842.
- 46 K. K. Baldridge, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4204.
- 47 L. Nyulaszi, T. Veszpremi, J. Reffy, B. Burkhardt, M. Regitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9080.
- 48 C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A. J. Ashe, D. T. Clark, U. T. Cogley, D. Kilcast, I. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 928.
- 49 A. J. Ashe, R. R. Sharp, J. W. Tolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5451.
- 50 T. C. Wong, A. J. Ashe, L. S. Bartel, *J. Mol. Struct.* **1975**, *25*, 65.
- 51 P. D. Burrow, A. J. Ashe, D. J. Bellville, K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 425.
- 52 L. Nyulászi, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1229.
- 53 L. Nyulászi, T. Veszpremi, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6456.
- 54 A. Modelli, B. Hajgató, J. F. Nixon, L. Nyulászi, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7440.
- 55 R. Kalescky, E. Kraka, D. Cremer, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 478.
- 56 C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- 57 O. Köhl, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 693.
- 58 M. Rigo, *Phosphinines as platforms for the design of new phosphorus based ligands*. Dissertation, Freie Universität Berlin, Berlin, **2017**.
- 59 W. Fischer, E. Hellner, A. Chatzidakis, K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 6227.
- 60 J. C. J. Bart, J. J. Daly, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 843.
- 61 P. Jutzi, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 269.
- 62 G. Maas, J. Fink, H. Wingert, K. Blatter, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 819.
- 63 A. J. Arce, A. J. Deeming, Y. De Sanctis, A. M. Garcia, J. Manzur, E. Spodine, *Organometallics* **1994**, *13*, 3381.
- 64 N. Avarvari, P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, *16*, 4089.
- 65 L. Cataldo, S. Choua, T. Berclaz, M. Geoffroy, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. L. Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6654.
- 66 M. Doux, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3878.
- 67 I. de Krom, M. Lutz, C. Müller, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 10304.
- 68 H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841.
- 69 J. A. Bilbrey, A. H. Kazez, J. Locklin, W. D. Allen, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1189.
- 70 P. Le Floch, F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 771.
- 71 C. Müller, D. Vogt, *Dalton Trans.* **2007**, 5505.

- 72 N. Mézailles, F. Mathey, P. L. Floch, The Coordination Chemistry of Phosphinines: Their Polydentate and Macrocyclic Derivatives. In *Prog. Inorg. Chem.*, John Wiley & Sons, Inc.: **2007**, 455.
- 73 B. Breit, R. Winde, T. Mackewitz, R. Paciello, K. Harms, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3106.
- 74 C. Elschenbroich, M. Nowotny, A. Behrendt, K. Harms, S. Wocadlo, J. Pebler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6217.
- 75 Y. Mao, F. Mathey, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1162.
- 76 C. Wallis, D. McGuinness, P. D. Newman, R. P. Tooze, P. G. Edwards, *Dalton Trans.* **2009**, 2178.
- 77 C. Elschenbroich, M. Nowotny, A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1388.
- 78 C. Elschenbroich, J. Six, K. Harms, *Chem. Commun.* **2006**, 3429.
- 79 M. Rigo, L. Hettmanczyk, F. J. L. Heutz, S. Hohloch, M. Lutz, B. Sarkar, C. Müller, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 86.
- 80 M. Doux, L. Ricard, F. Mathey, Pascal L. Floch, N. Mézailles, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 687.
- 81 F. Knoch, F. Kremer, U. Schmidt, U. Zenneck, P. Le Floch, F. Mathey, *Organometallics* **1996**, *15*, 2713.
- 82 P. Le Floch, F. Knoch, F. Kremer, F. Mathey, J. Scholz, W. Scholz, K.-H. Thiele, U. Zenneck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 119.
- 83 J. Deberitz, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2541.
- 84 J. Deberitz, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2222.
- 85 H. Vahrenkamp, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1148.
- 86 N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2001**, *20*, 3304.
- 87 H. Lehmkuhl, R. Paul, R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, *1981*, 1139.
- 88 K. C. Nainan, C. T. Sears, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, C31.
- 89 F. Nief, C. Charrier, F. Mathey, M. Simalty, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187*, 277.
- 90 M. T. Reetz, E. Bohres, R. Goddard, M. C. Holthausen, W. Thiel, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2101.
- 91 B. Breit, *Chem. Commun.* **1996**, 2071.
- 92 M. T. Reetz, H. Guo, *Synlett* **2006**, *2006*, 2127.
- 93 M. Yoshihiro, I. Eigo, I. Masahiko, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 836.
- 94 A. Loibl, *Pyridyl-substituted Phosphinines and Pyridines: Tuning Ligand Properties for Applications in Catalysis*. Freie Universität Berlin, Berlin, **2017**.
- 95 L. E. E. Broeckx, M. Lutz, D. Vogt, C. Müller, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2003.
- 96 P. Roesch, J. Nitsch, M. Lutz, J. Wiecko, A. Steffen, C. Müller, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9855.

Kapitel II

- 2 Über die Pyryliumsalzroute zu neuartigen, mehrzähligen und pyridylfunktionalisierten P,N-Hybridliganden

2.1 Einleitung

Sowohl Bipyridine als auch Terpyridine und ihre Derivate sind vermutlich die meist studierten stickstoffhaltigen Ligandensysteme im Bereich der Koordinationschemie und metallorganischen Chemie.¹⁻³ Eine Vielzahl an Komplexen mit Metallen, wie z.B. Rh^I, Ir^I, Ru^I, finden Anwendung in der Homogenkatalyse und, aufgrund ihrer photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften, in molekularen Materialien.⁴⁻⁵ Durch das Ersetzen einer oder mehrerer vorwiegend σ -donierender Pyridineinheiten durch gute π -Akzeptorsysteme, wie z.B. Phosphinine, können Hybridliganden synthetisiert werden, die neuartige und interessante Eigenschaften aufweisen können. Hybridliganden sind mehrzählige Liganden mit wenigstens zwei verschiedenen funktionellen Gruppen, die sich zur Koordination an Metallzentren eignen.⁶ Um eine bessere Abgrenzung zwischen den Wechselwirkungen der einzelnen funktionellen Gruppen mit den Metallzentren zu ermöglichen, werden diese Gruppen oftmals so gewählt, dass sie sich deutlich voneinander unterscheiden. Eine sehr beliebte Kombination ist dabei die einer nach Pearsons HSAB-Konzept⁷ „weichen“ phosphorenhaltenden Gruppe mit einer „harten“ stickstoffenthaltenden Gruppe. Einige literaturbekannte Beispiele für solche P,N-Hybridliganden sind in Abb. 2.1 dargestellt.⁸⁻¹⁴

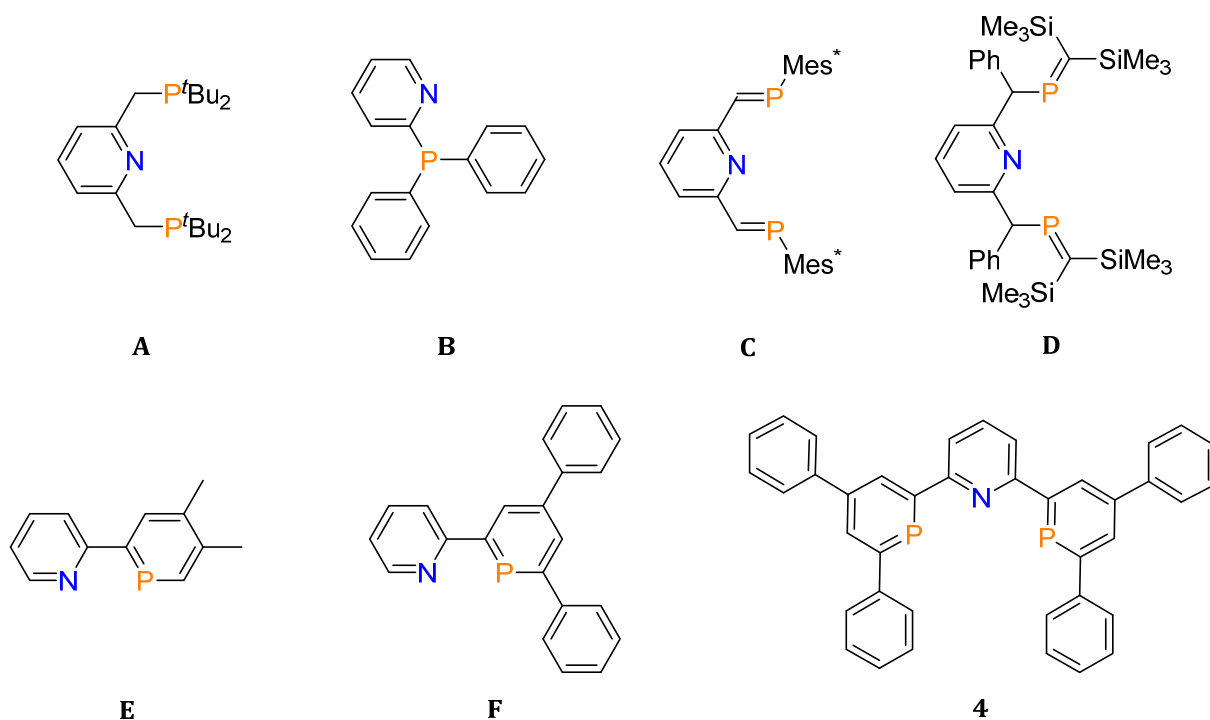


Abb. 2.1 Ausgewählte P,N-Hybridliganden.

Die pyridylsubstituierten Phosphine **A** und **B** und Phosphaalkene **C** und **D** unterscheiden sich in ihren sterischen und elektronischen Eigenschaften jedoch erheblich von den pyridylsubstituierten Phosphininen **E**, **F** und **4**. Dies ermöglicht die Darstellung neuartiger Übergangsmetallkomplexe mit phosphininbasierten P,N-Hybridliganden.

Die Koordinationschemie von pyridylsubstituierten Phosphininen ist bereits vielseitig in der Literatur beschrieben.¹⁵⁻¹⁹ Verbindung **F** ist ein von Müller und Mitarbeitern häufig eingesetzter Ligand in zahlreichen Übergangsmetallkomplexen.¹⁹⁻²⁰ Abb. 2.2 zeigt einige Beispiele von Carbonylkomplexen mit **F** als Ligand.^{16,21}

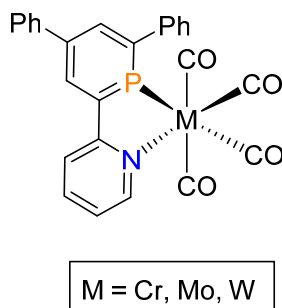


Abb. 2.2 Carbonylkomplexe mit **F** als Ligand.

Kupfer(I)-Komplexe, die Phosphinine als Liganden enthalten, sind bereits bekannt und in der Literatur beschrieben.²²⁻²⁴ Anhand der in Abb. 2.3 abgebildeten Komplexe lässt sich veranschaulichen, dass sich die Bindungsmodi der Phosphinine in Cu^I-Komplexen dieser Art deutlich voneinander unterscheiden. In der Molekülstruktur von Komplex **G** konnte eine unendliche Treppenstruktur von [CuI]_n beobachtet werden, bei der jeweils ein Molekül des Phosphinins in einer η¹-Koordination an ein Cu^I-Zentrum bindet. Komplex **H** zeigt eine dimere Struktur, bei der zwei Moleküle des Phosphinins in einer η¹-Koordination an zwei verschiedene Cu^I-Zentren koordinieren. Die beiden Metallzentren sind zusätzlich über zwei weitere Moleküle des Phosphinins über eine μ²-Koordination verbrückt. Komplex **I** ist das erste Beispiel für einen tetrameren Cu^I-Cluster, bei dem Phosphinine als Liganden an die vier Cu^I-Zentren koordinieren. Die gezeigten Kupferkomplexe verdeutlichen, dass die Koordination von Phosphininliganden an Cu^I-Metallzentren stark variieren kann und nur schwer vorhersehbar ist. Um die mögliche Ligandenaustauschreaktion des PNP-Liganden **4** mit einem Cu^I-Salz dennoch besser abschätzen zu können, diente der

bislang einzige literaturbekannte, von Müller und Mitarbeitern beschriebene **PNP**-Cu^IBr-Komplex (**J**, Abb. 2.4) als Referenz.¹⁴

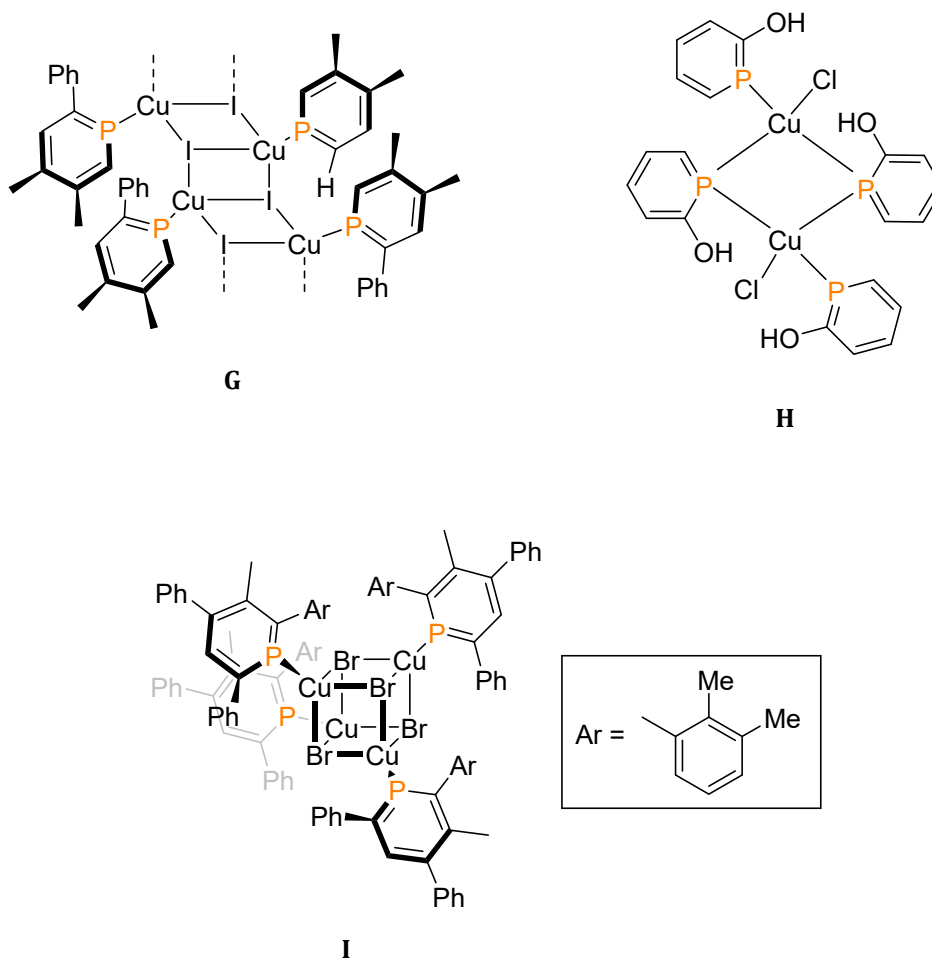


Abb. 2.3 Ausgewählte literaturbekannte Phosphinin-Kupfer(I)-Komplexe.

Zudem gelang es Oschmann und Müller vor einiger Zeit, einen bimetallicen Au^I-Komplex mit **4** als Ligand (**K**, Abb. 2.4) darzustellen.²⁵

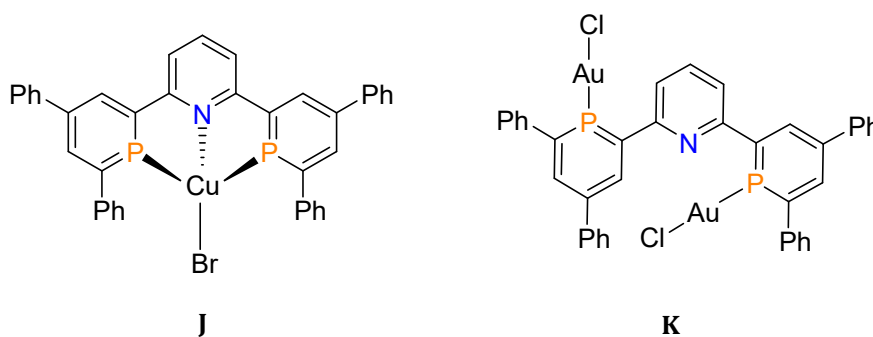


Abb. 2.4 Cu^I- und Au^I-Komplex mit **PNP** als Ligand.

Obwohl die Synthese des unsubstituierten Phosphorderivates des 2,2'-Bipyridines (**L**) bislang nicht gelungen ist, liefern die durchgeführten DFT-Berechnungen seiner Grenzorbitale Voraussagen über die elektronische Situation in solchen Hybridliganden (Abb. 2.5).²⁶ Aus der Form und Verteilung der Koeffizienten im LUMO ist ersichtlich, dass die Phosphinineinheit über eine Koordination des Phosphoratoms an das Metallzentrum als starker π -Akzeptor fungieren kann, wohingegen bei der Pyridineinheit die Elektronendichte über den carbozyklischen Teil des Pyridinrings verteilt ist, was seine schwache π -Akzeptoreigenschaft verdeutlicht. Das HOMO deutet auf π -Donoreigenschaften des Phosphoratoms an das Metallzentrum hin und die freien Elektronenpaare der Heteroatome, die an einer σ -Bindung mit dem Metallzentrum beteiligt sind, werden vom HOMO-1 repräsentiert.

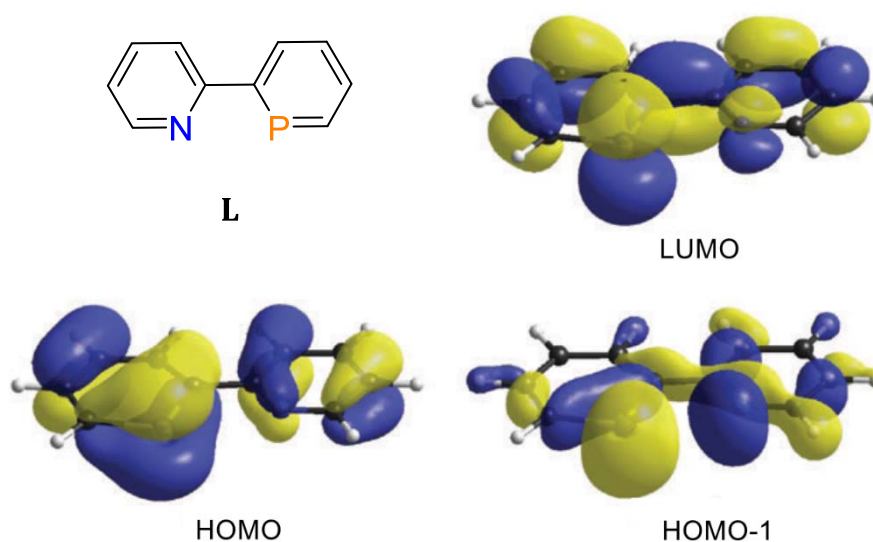


Abb. 2.5 Grenzorbitale des unsubstituierten P,N-Hybridliganden **L**.

Die Einbindung einer oder mehrerer Phosphinineinheiten in ein Bipyridin- oder Terpyridinderivat hat somit signifikanten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des gesamten Systems und liefert bemerkenswerte Hybridliganden, die Anwendung in Gebieten, wie z.B. der Homogenkatalyse und in molekularen Materialien finden können.

Daher war es Ziel der in diesem Kapitel präsentierten Arbeit verschiedene, noch literaturunbekannte P,N-Hybridligandensysteme zu synthetisieren (Abb. 2.6) und ihre Koordinationschemie zu untersuchen. Darüber hinaus sollte ein optimierter, synthetischer Zugang zu dem **PNP**-Derivat **4** gefunden werden.

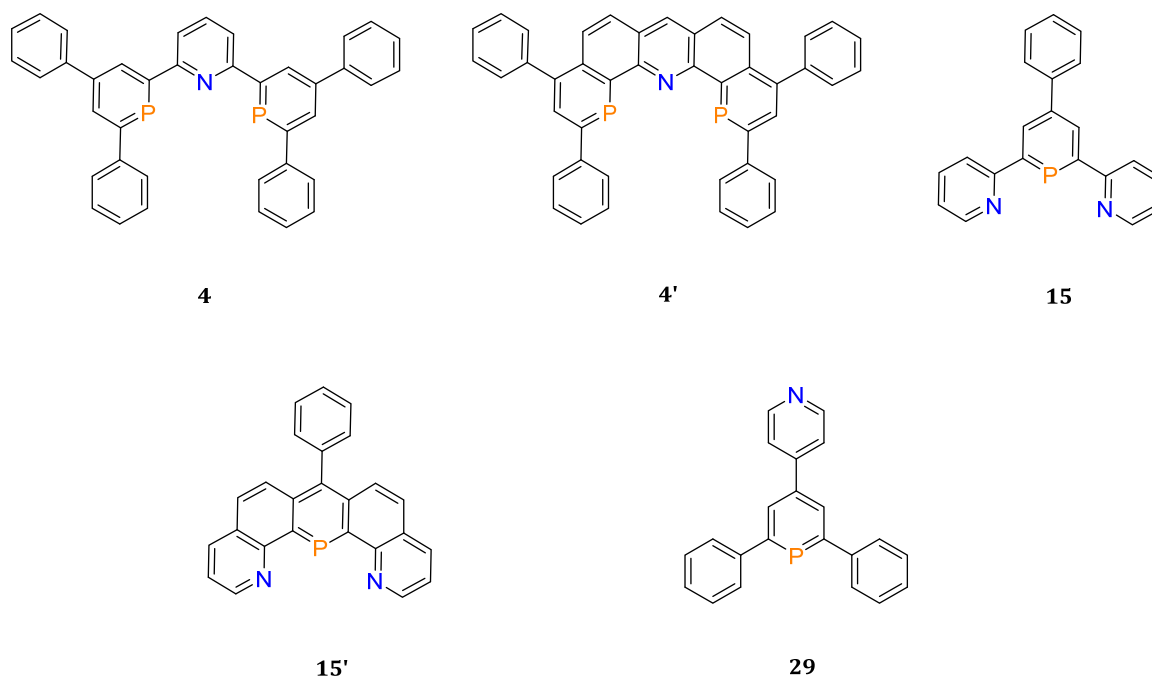
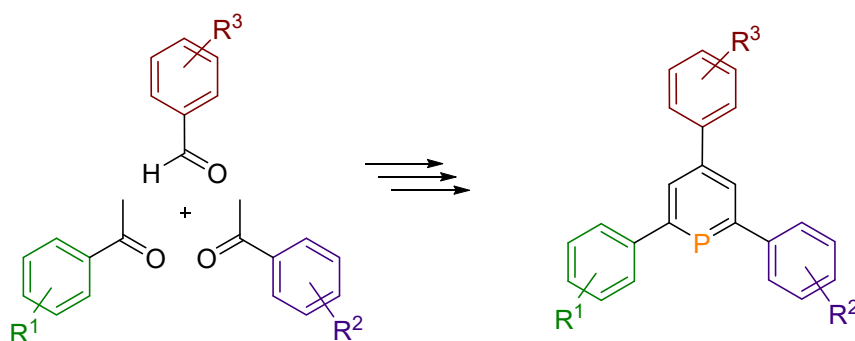


Abb. 2.6 Geplante P,N-Hybridliganden.

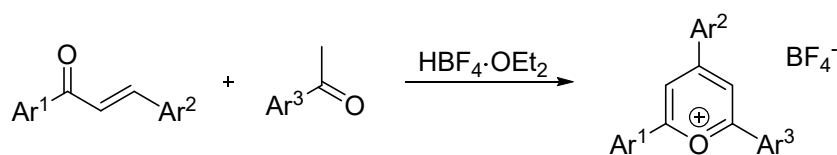
2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die in diesem Kapitel dargestellten 2,4,6-Triarylphosphinine werden aus den entsprechenden Piryliumsalzen synthetisiert (Kapitel 1.2). Ausgehend von einem Äquivalent eines Benzaldehyds und zwei Äquivalenten eines Acetophenons können Phosphinine in einer mehrstufigen Synthese dargestellt werden (Schema 2.1). Diese Piryliumsalz-Route ist sehr flexibel, da eine Vielzahl von Acetophenonen und Benzaldehyden kommerziell erhältlich sind und liefert somit einen einfachen Zugang zu symmetrischen und unsymmetrischen 2,4,6-Triarylphosphininen, wie Müller und Mitarbeiter bereits zeigen konnten.^{13-14,21,27-34}

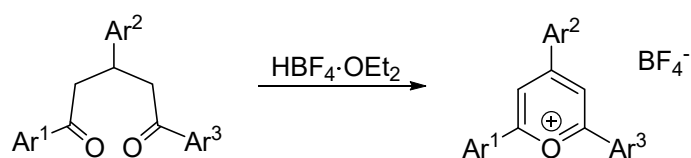


Schema 2.1 Modulare Synthese der 2,4,6-Triarylphosphinine.

Für symmetrische Phosphinine lassen sich die korrespondierenden Pyryliumsalze oftmals in einer Eintopfreaktion mit guten Ausbeuten ausgehend von Acetophenon und Benzaldehyd in Gegenwart von $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ darstellen.³⁵⁻³⁶ Um unsymmetrische Phosphinine zu synthetisieren, können die korrespondierenden Pyryliumsalze entweder über die Chalkon-Route³⁷⁻³⁹ durch eine Kondensationsreaktion von den entsprechenden Acetophenonen mit Chalkonen (Schema 2.2), oder über die Diketon-Route⁴⁰ durch eine Zyklisierung der entsprechenden 1,5-Diketone in Gegenwart von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ bzw $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ dargestellt werden (Schema 2.3).

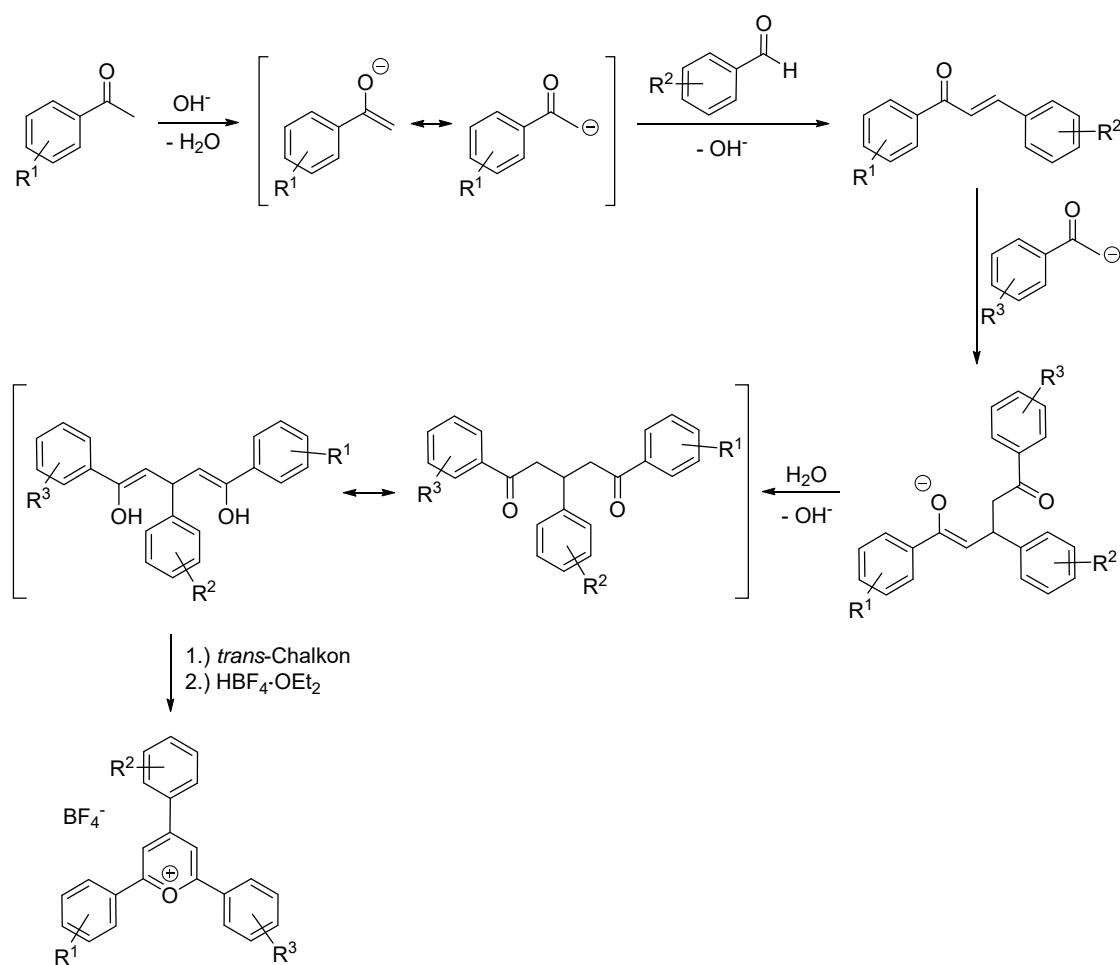


Schema 2.2 Darstellung der Pyryliumsalze über die Chalkon-Route.



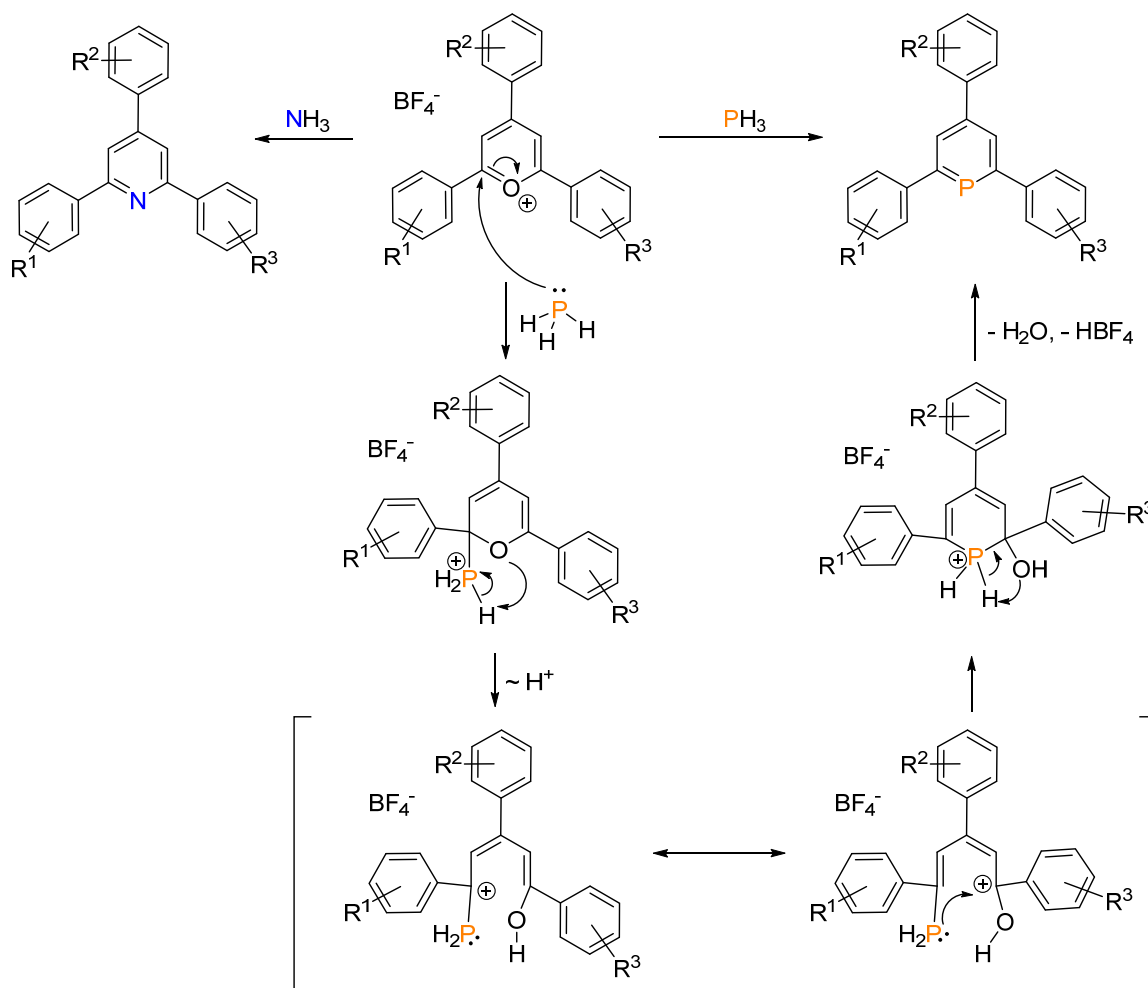
Schema 2.3 Darstellung der Pyryliumsalze über die Diketon-Route.

Der vorgeschlagene Mechanismus der Pyryliumsalzsynthese verläuft dabei nach einem ähnlichen Prinzip (Schema 2.4).³⁵ Im ersten Reaktionsschritt erfolgt eine Aldolkondensation eines Äquivalents Acetophenon mit Benzaldehyd in Gegenwart einer Base. Dabei wird zunächst Acetophenon durch die Base deprotoniert. Das dabei entstandene Enolat kann dann nukleophil an das Benzaldehyd angreifen, um das entsprechende Chalkon darzustellen.⁴¹ Im nächsten Schritt wird ein weiteres Äquivalent Acetophenon durch den Einsatz einer Base deprotoniert, um in einer Michael-Addition mit dem Chalkon ein Penta-1,5-dion zu bilden. Dieses wird in seiner Enolform durch ein weiteres Äquivalent Chalkon, welches als Wasserstoffakzeptor fungiert, in Anwesenheit von $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ dehydriert, um dann im finalen Schritt das entsprechende Pyryliumsalz zu bilden.



Schema 2.4 Vorgeschlagener Mechanismus der Pyryliumsalzsynthese.

Die symmetrischen bzw. unsymmetrischen Phosphinine werden anschließend in einer O^+/P -Austauschreaktion der entsprechenden Pyryliumsalze mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**2**) als Phosphorquelle erhalten.²⁹ Der O^+/P -Austausch verläuft vermutlich nach dem im Schema 2.5 angegebenen Mechanismus, wobei aus Übersichtsgründen PH_3 als Phosphorquelle dient. Neuere Untersuchungen zu diesem Mechanismus gibt es allerdings nicht. Das Phosphoratom des PH_3 greift zunächst als Nukleophil an das α -Kohlenstoffatom des Pyryliumringes an, so dass eine Ringöffnung erfolgt. Nach anschließender Ringschließung findet im finalen Reaktionsschritt durch Wasserabspaltung und Eliminierung von HBF_4 die Rearomatisierung des Heterozyklus statt.⁴² Analog dazu können interessanterweise durch eine O^+/N -Austauschreaktion mit NH_3 die entsprechenden Pyridine mit den identischen Substitutionsmustern zugänglich gemacht werden (Schema 2.5).²⁹

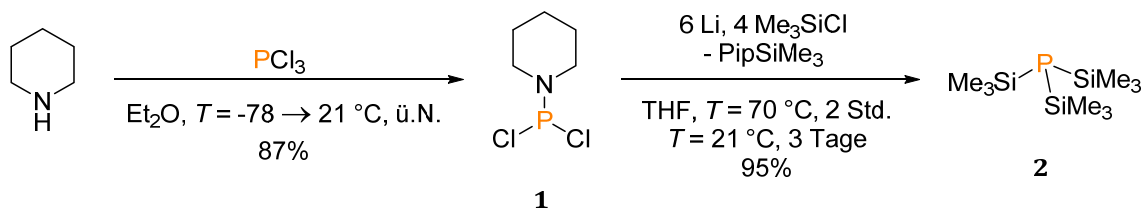


Schema 2.5 O⁺/P-Austausch mit vorgeschlagenem Mechanismus und O⁺/N-Austausch.

Im Folgenden werden die einzelnen Reaktionen der in dieser Arbeit synthetisierten 2,4,6-arylsubstituierten Ligandensysteme diskutiert und ihr Einsatz als P,N-Hybridliganden für die Darstellung von Übergangsmetallkomplexen beschrieben.

2.2.1 Darstellung des Tris(trimethylsilyl)phosphans

Das für die in dieser Arbeit beschriebenen O⁺/P-Austauschreaktionen eingesetzte P(SiMe₃)₃ (**2**) wurde analog einer literaturbekannten zweistufigen Synthese nach Niecke und Westermann hergestellt (Schema 2.6).⁴³⁻⁴⁴

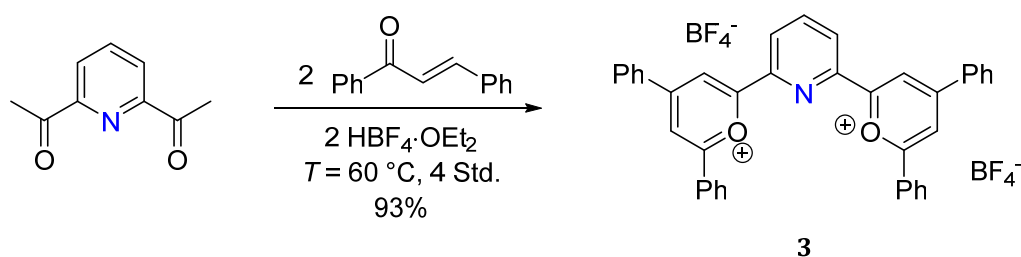


Schema 2.6 Synthese des Tris(trimethylsilyl)phosphans (**2**).

Im ersten Schritt wird zunächst Piperidindichlorphosphan (**1**) aus Piperidin und Phosphortrichlorid synthetisiert.⁴⁴ Die gemessenen spektroskopischen Daten von **1** stimmen mit den Literaturwerten⁴⁴ überein. Im zweiten Schritt wurde **1** mit Trimethylsilylchlorid und Lithium zum gewünschten Phosphan **2** umgesetzt.⁴³ Wichtig bei dieser Reaktion ist das Aktivieren von Lithium im zweiten Reaktionsschritt durch starkes Rühren für mind. $t = 12$ Stunden unter Argon, um so eine schnelle Umsetzungszeit zum Produkt von $t = 24\text{--}48$ Stunden zu erzielen und eine sehr gute Ausbeute von 95% zu gewährleisten, was deutlich über der Literaturausbeute⁴³ von 71% liegt. Die Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** bei $\delta = -251.5$ ppm stimmt mit den Literaturwerten⁴³ überein.

2.2.2 Darstellung des PNP-Liganden und seiner Komplexverbindungen

2,6-(Bis(4',6'-diphenylphosphin-2'-yl)-4-phenylpyridin (**PNP, 4**) wurde nach einer abgewandelten und optimierten literaturbekannten Vorschrift von Müller dargestellt.¹⁴ In einer Eintopfsynthese wurde zunächst das Bispyryliumsalz **3** dargestellt. Hierzu wurden 2,6-Diacetylpyridin und vier Äquivalente *trans*-Chalkon in Tetrafluoroborsäure-Diethyletherat bei $T = 70$ °C gerührt (Schema 2.7). Im ersten Schritt der Reaktion findet eine säurekatalysierte nukleophile Addition des 2,6-Diacetylpyridins an die Doppelbindung des *trans*-Chalkons statt. Die eingesetzte Tetrafluoroborsäure dient dabei nicht ausschließlich als Katalysator. Im nächsten Schritt verhilft sie dem System zu einer Ringschlussreaktion und dient als Anion, um das gebildete Pyryliumkation zu stabilisieren. Die vollständige Oxidation zu einem aromatischen π -Elektronensystem wird dabei durch die Zugabe von dem im Überschuss eingesetzten *trans*-Chalkon, welches als Wasserstoffakzeptor fungiert, gewährleistet.⁴⁵



Schema 2.7 Synthese des Bispyryliumsalzes **3**.

Das Bispyryliumsalz **3** ist luft- und wasserstabil und zeigt in Lösung die für Pyryliumsalze typische Fluoreszenz unter UV-Licht (Abb. 2.7). Die sehr gute Ausbeute von 93% ist höher als die Literaturausbeute¹⁴ von 56%.

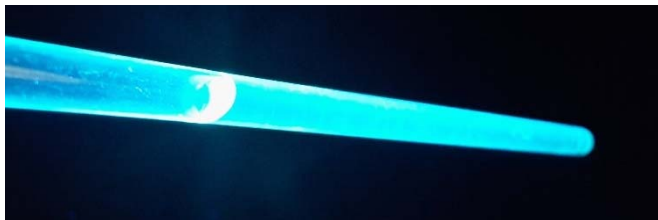


Abb. 2.7 Pyryliumsalz **3** gelöst in Aceton unter Bestrahlung von UV-Licht.

Das gemessene ¹H-NMR-Spektrum von **3** (Abb. 2.8) zeigt eine starke Tieffeldverschiebung der Signale für die Protonen am Pyryliumring bei $\delta = 9.46$ ppm und $\delta = 8.98$ ppm. Auch die am Pyridinring gebundenen Protonen sind durch die positive Ladung des Pyryliumrings entschirmt und erscheinen bei einer Verschiebung von $\delta = 8.90$ ppm für das Dublett der beiden β -ständigen Protonen und $\delta = 8.61$ ppm für das Triplet des γ -ständigen Protons mit einer Kopplungskonstante von $J = 8.0$ Hz.

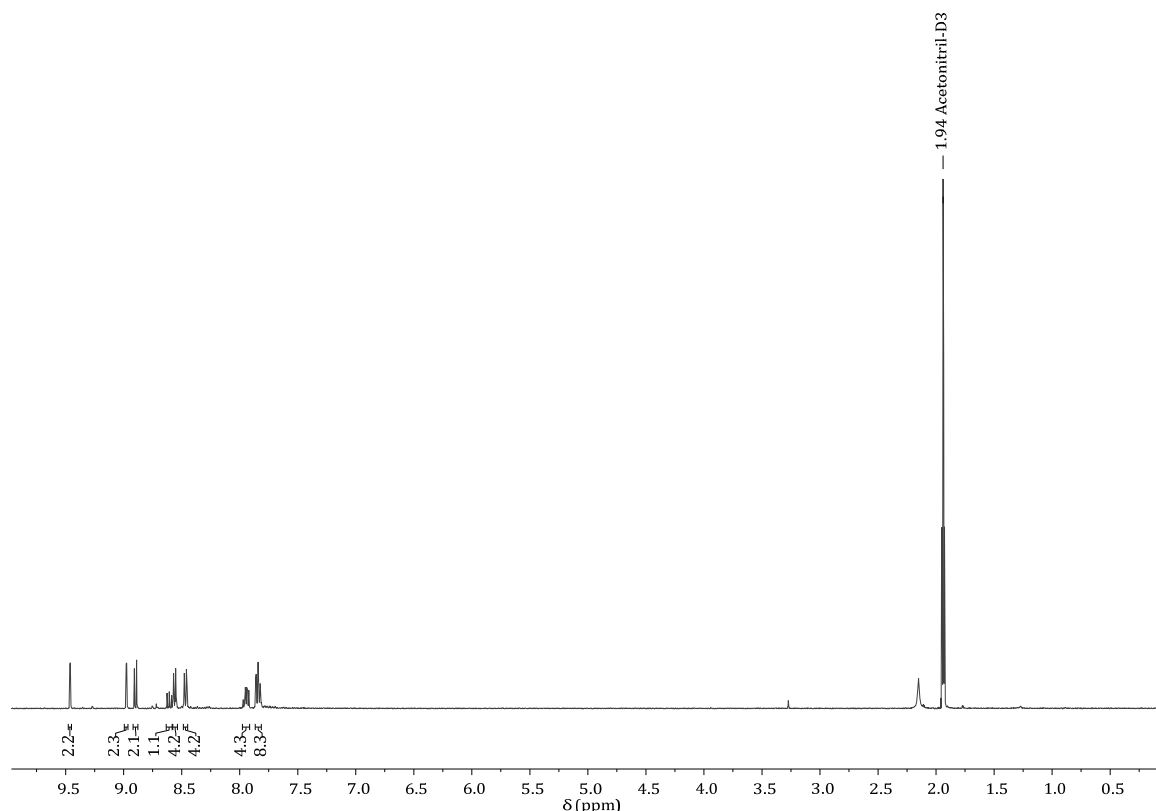
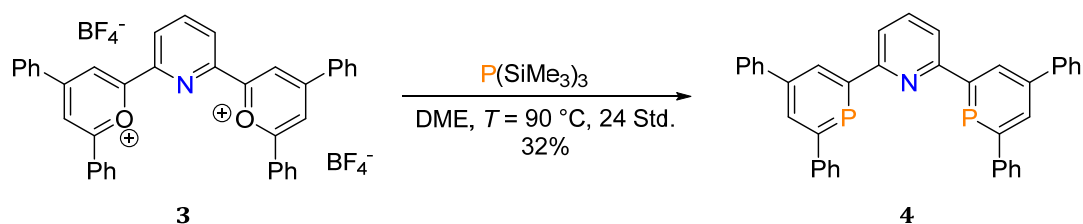


Abb. 2.8 ¹H-NMR-Spektrum von **3** in Acetonitril-D₃.

Das Tetrafluorboratanion zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum seine beiden charakteristischen Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -151.5$ bzw. -151.6 ppm im Verhältnis 1:3. Sowohl das ^1H - als auch das ^{19}F -NMR-Spektrum stimmt mit den Literaturwerten¹⁴ überein. Eine Protonierung des zentralen Stickstoffatoms wurde unter diesen Reaktionsbedingungen und der Art der Aufarbeitung nicht beobachtet.

Umsetzung des dargestellten Bispyryliumsalzes **3** mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ (**2**) in DME bei $T = 90^\circ\text{C}$ lieferte das gewünschte Bisphosphinin **4** (**PNP**) (Schema 2.8). Bei diesem O^+/P -Austausch greift das Phosphoratom des $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ (**2**) als Nukleophil an eines der beiden α -Kohlenstoffatome am Pyryliumring an. Anschließend erfolgt eine Ringöffnung und -schließung mit darauffolgender Rearomatisierung des Heterozyklus durch Dehydratisierung und Eliminierung von HBF_4 nach dem in Schema 2.5 gezeigten vorgeschlagenen Mechanismus.⁴²



Schema 2.8 Synthese von **PNP** (**4**).

Das Produkt ist oxidations- und hydrolyseempfindlich. Die Ausbeute von **PNP** lag mit 32% etwas über der Literaturausbeute¹⁴ von 24%. Die erhaltenen NMR-Daten zeigen die für Phosphinine typische Tieffeldverschiebung bei $\delta = 187.6$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und stimmen mit den Literaturwerten¹⁴ überein.

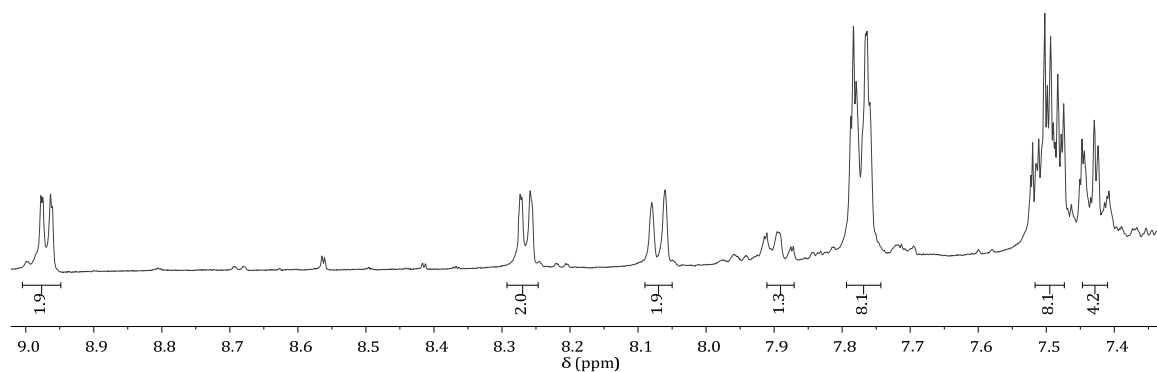
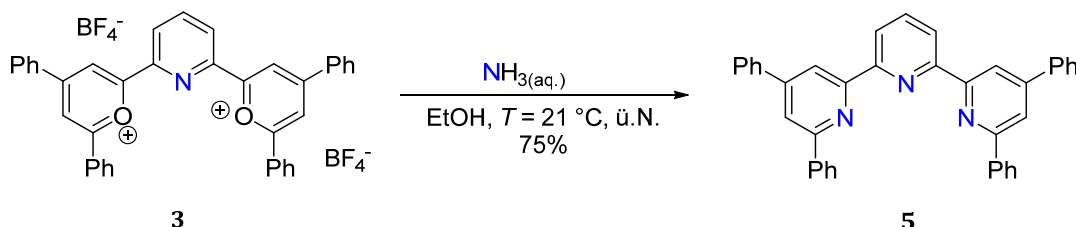


Abb. 2.9 Aromatischer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von **PNP** in DCM-D_2 .

Die Protonen der Phosphininringe zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Kopplung zu den Phosphorkernen mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{H-P}} = 5.6$ bzw. 6.0 Hz (Abb. 2.9).

Um einen direkten Vergleich zu der analogen Terpyridinverbindung zeigen zu können, wurde das Bispyryliumsalz **3** mit wässriger Ammoniaklösung bei $T = 21$ °C in EtOH zum 2,6-(Bis(4',6'-diphenylpyridin-2'-yl)pyridin (**5**) umgesetzt (Schema 2.9).⁴⁶



Schema 2.9 Synthese des Terpyridins **5**.

Der O⁺/N-Austausch erfolgte analog zum oben beschriebenen O⁺/P-Austausch, wobei NH₃ als Stickstoffquelle diente. Das Terpyridin **5** wurde als beigefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 75% erhalten. Im gemessenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die Resonanzen der Protonen an den Heterozyklen verglichen zum PNP hochfeldverschoben (Abb. 2.10) und die erhaltenen Daten stimmen mit den Literaturwerten⁴⁶ überein.

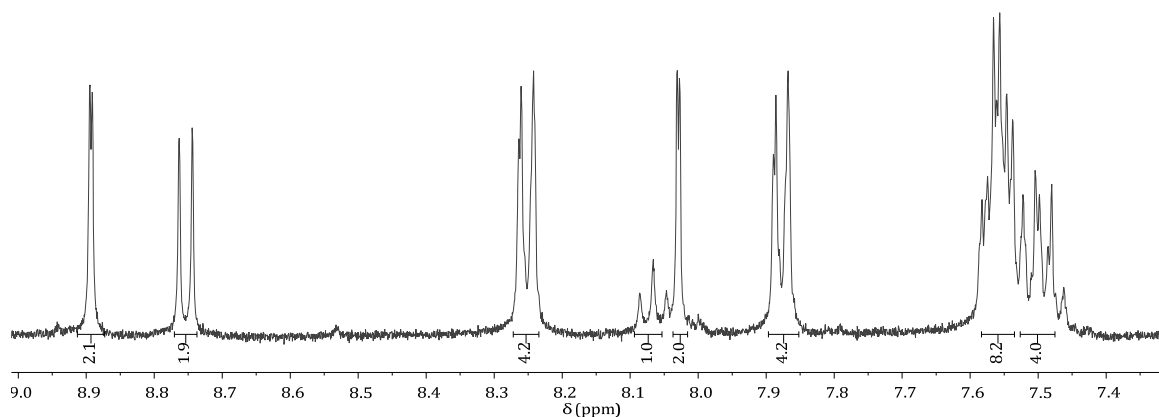


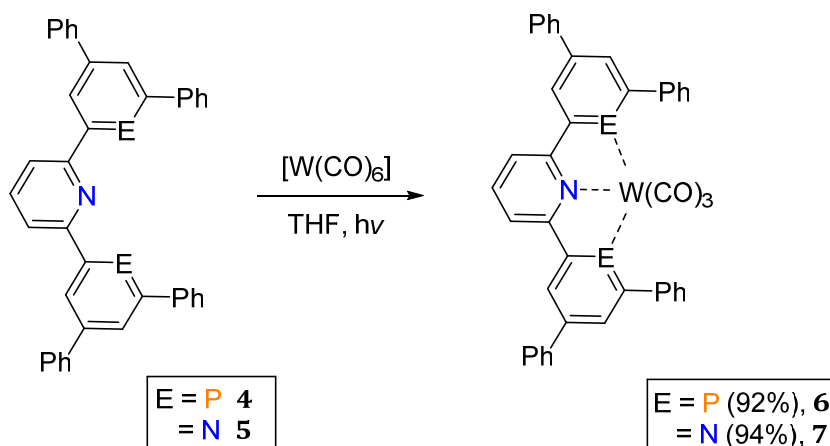
Abb. 2.10 Aromatischer Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **5** in Chloroform- D_1 .

Als nächstes wurde das dargestellte Triarylphosphinin **4** als **PNP**-Hybridligand in der Koordinationschemie von Übergangsmetallen eingesetzt. Bislang wurde nur ein Cu^I-Komplex mit **4** als Ligand von Müller und Mitarbeitern in der Literatur beschrieben (Kapitel **2.1**).¹⁴ Dabei koordiniert **PNP** über alle drei Heteroatome an das Metallzentrum, wobei die vierte Koordinationsstelle des verzerrten Tetraeders um das Cu^I-Zentrum von einem Bromid-Anion besetzt wird. Um einen detaillierteren

Einblick in die Koordinationschemie des **PNP**-Liganden **4** zu erlangen, wurden in dieser Arbeit weitere Koordinationsreaktionen mit verschiedenen Übergangsmetallzentren durchgeführt.

Zunächst wurde versucht **PNP**-Carbonylkomplexe darzustellen, um über die im IR-Spektrum detektierten CO-Streckschwingungen eine Aussage über die elektronischen Eigenschaften des **PNP**-Liganden zu erhalten. Kohlenmonoxid ist ein sehr starker π -Akzeptorligand. Durch eine starke π -Rückbindung von einem Metallzentrum wird die CO-Bindung geschwächt und der CO-Bindungsabstand länger. Die CO-Streckschwingung wird somit bereits bei niedrigeren Wellenzahlen angeregt.⁴⁷ Daher liegt die im IR-Spektrum gemessene CO-Streckschwingungsbande von gasförmigem Kohlenmonoxid bei $\tilde{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$ verglichen zu der in dem Hexacarbonylwolfram(0)-Komplex bei $\tilde{\nu} = 1998 \text{ cm}^{-1}$ deutlich höher.⁴⁷⁻⁴⁸ Über diesen, im IR-Spektrum einfach zu untersuchenden Effekt, lässt sich eine Aussage über die elektronischen Eigenschaften eines Liganden treffen. Wird die Elektronendichte am Metallzentrum durch die Summe der σ -Hin- und π -Rückbindung des koordinierenden Liganden verstärkt, bedeutet dies eine Verminderung der CO-Bindungsstärke und somit eine Verschiebung der CO-Streckschwingungsbande des heteroleptischen Carbonylkomplexes zu kleineren Wellenzahlen im Vergleich zum entsprechenden homoletischen Carbonylkomplex. Umgekehrt verschiebt sich die Wellenzahl der CO-Streckschwingungsbande zu höheren Werten, wenn die Elektronendichte am Metallzentrum durch eine starke π -Rückbindung des Metallzentrums an den neuen Liganden erniedrigt und somit die CO-Bindung gestärkt wird. Zunächst wurde versucht, Komplexe von **PNP** mit Hexacarbonylverbindungen der Gruppe VI darzustellen, mit der Absicht alle drei Donoratome von **PNP** an ein Metallzentrum zu koordinieren. Daher wurde $[\text{W}(\text{CO})_6]$ als Ausgangsverbindung zur Darstellung des **PNP**-Komplexes gewählt, da das W^0 -Metallzentrum verglichen zu Cr^0 - oder Mo^0 -Metallzentrum den größten Radius aufweist. Üblicherweise sind Hexacarbonylkomplexe von W^0 kinetisch stabiler, so dass eine thermische Ligandenaustauschreaktion eher schwierig durchzuführen ist. Daher wurde die Synthese der nachfolgenden Wolframcarbonylkomplexe mit **4** und **5** unter photochemischen Bedingungen durchgeführt. Es hat sich gezeigt, dass die W^0 -Komplexe **6** und **7** in sehr guten Ausbeuten durch eine Reaktion von $[\text{W}(\text{CO})_6]$ mit

4 bzw. **5** unter Bestrahlung mit UV-Licht in THF synthetisiert werden konnten (Schema 2.10). Beide erhaltenen Komplexe sind dunkelrote Feststoffe.



Schema 2.10 Synthese der Wolframcarbonylkomplexe **6** und **7**.

Die Reaktion zur Darstellung von **6** wurde durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt und der Reaktionsverlauf des Ligandenaustauschs unter UV-Licht in Abb. 2.11 abgebildet. Bereits nach zwei Stunden zeigt sich neben dem freien PNP-Liganden (*) bei $\delta = 187.3$ ppm ein weiteres hochfeldverschobenes Signal (*) eines Zwischenproduktes bei $\delta = 157.8$ ppm ($^1J_{\text{P-W}} = 307.8$ Hz) und das tieffeldverschobene Signal (*) des gewünschten Komplexes **6** bei $\delta = 221.6$ ppm ($^1J_{\text{P-W}} = 385.6$ Hz).

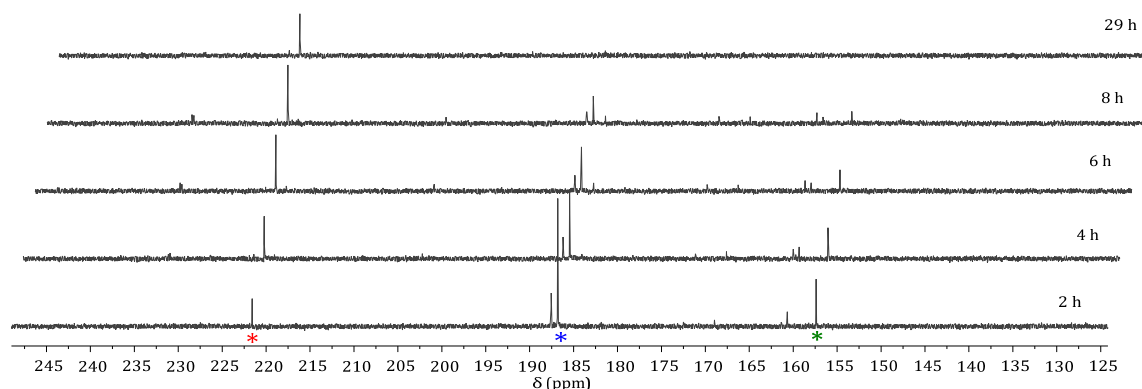
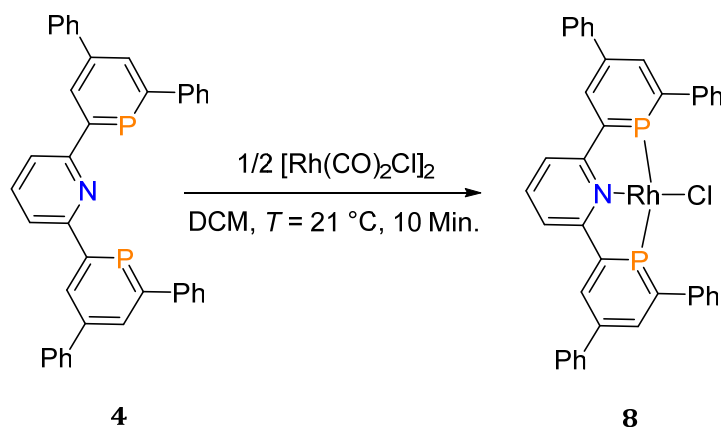


Abb. 2.11 Zeitabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von PNP mit $[\text{W}(\text{CO})_6]$ in THF-D₈.

Die beobachtete Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P-W}} = 307.8$ Hz des Zwischenproduktes ist ein Indiz dafür, dass zunächst die beiden Phosphoratome an das W^0 -Zentrum koordinieren und erst dann die Koordination über das Stickstoffatom erfolgt. Nach 29 Stunden wurde eine vollständige Umsetzung zu **6** mit einer Ausbeute von 92% beobachtet. Ähnliche Beobachtungen bei der Koordination von P,N-Hybridliganden

wie NIPHOS oder **F** (Abb. 2.1) an niedervalente Gruppe VI-Metalle wurden ebenfalls von Mathey und Müller beschrieben.^{12,16} Das aufgenommene IR-Spektrum zeigt für **6** die charakteristischen Banden der CO-Streckschwingungen bei $\tilde{\nu} = 2074, 2019$ und 1890 cm^{-1} . Diese sind im Gegensatz zu den CO-Streckschwingungsbanden von **7** ($\tilde{\nu} = 1989, 1983, 1842 \text{ cm}^{-1}$) zu größeren Wellenzahlen verschoben. Somit bestätigen diese Ergebnisse die Annahme, dass **PNP** ein weitaus besserer π -Akzeptorligand als das entsprechende Terpyridin **7** ist. Bis dato konnten leider keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle von **6** oder **7** erhalten werden.

Rhodiumkomplexe mit pyridylsubstituierten Phosphininen wurden schon von Müller und Mitarbeitern beschrieben.^{18,26} Um zu untersuchen, ob diese Ergebnisse ebenfalls mit **PNP** als Ligandsysteme erzielt werden können, wurde ein Äquivalent $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ mit zwei Äquivalenten **PNP** in DCM umgesetzt (Schema 2.11).



Schema 2.11 Synthese des Rhodiumkomplexes **8**.

Während der Umsetzung bildete sich schnell ein schwarzer Feststoff, der sich in fast jedem gängigen organischen Lösungsmittel nicht mehr lösen ließ und somit mittels NMR-Spektroskopie nicht genauer untersucht werden konnte.

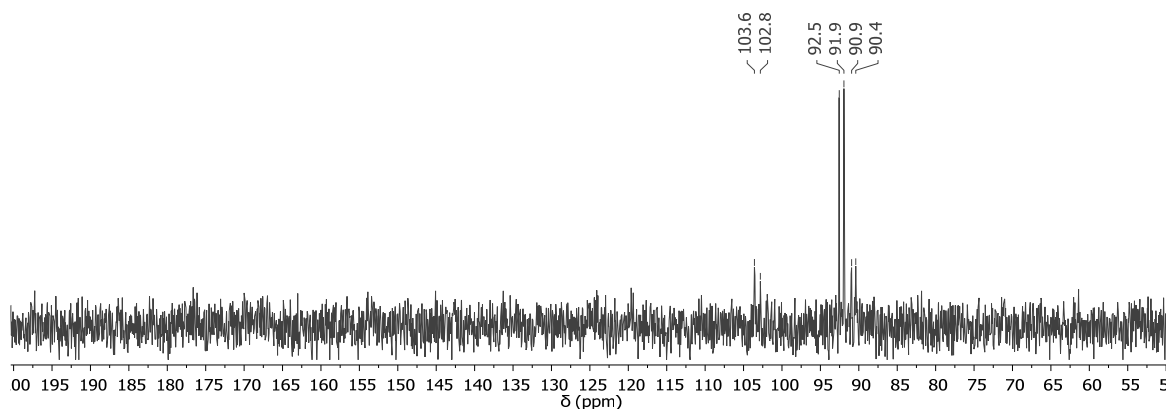
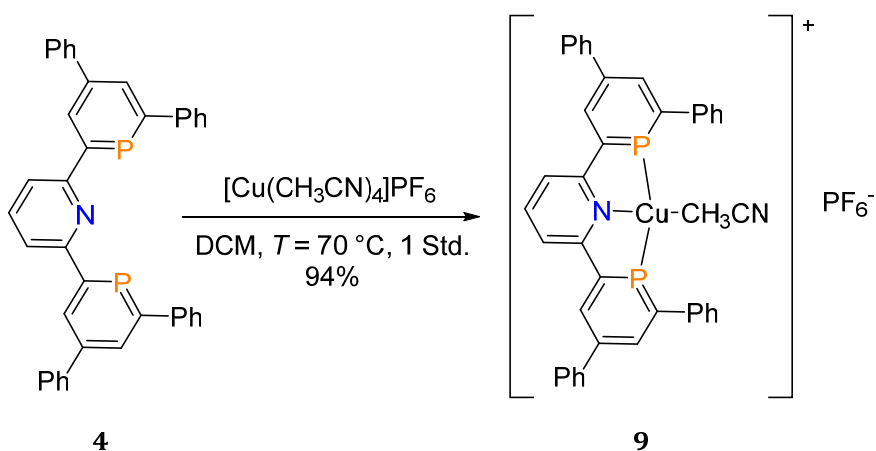


Abb. 2.12 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **8** in DCM-D_2 .

Die Aufnahme eines $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums, welches direkt nach Reaktionsstart gemessen wurde, liefert dennoch einen Hinweis auf die mögliche erfolgreiche Komplexbildung von **8** (Abb. 2.12). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Dubletts im Bereich von $\delta = 90$ bis 100 ppm, was deutlich hochfeldverschoben zu den literaturbekannten Phosphinin-Rh^I-Komplexen²⁶ bei $\delta \approx 175.0$ ppm ist. Die Resonanz bei $\delta = 92.2$ ppm ist das Hauptprodukt und weist eine Kopplungskonstante von $J = 98.8$ Hz auf, was auf eine 1J -Kopplung zwischen dem Phosphor- und dem Rhodiumkern schließen lässt. Um eine Aussage über die genauen Bindungsmodi des gebildeten Komplexes treffen zu können, wurde versucht, Einkristalle des Produktes für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Hierfür wurde die Reaktionslösung über Celite filtriert und das Filtrat durch langsames Verdampfen eingengt. Bis zur Fertigstellung dieser Arbeit wurden keine Einkristalle von **8** erhalten. Eine weitere Ausbeutebestimmung war nicht mehr möglich.

Auf Basis der von Müller und Mitarbeitern erhaltenen Ergebnisse auf dem Gebiet der Koordinationschemie von **PNP** wurde **4** mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ umgesetzt, welches das schwach koordinierende PF_6^- -Anion enthält (Schema 2.12).



Schema 2.12 Synthese des Kupferkomplexes **9**.

Es konnte die Bildung des neuen Cu^I-Komplexes **9** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 146.6$ ppm beobachtet werden. Das Signal für den literaturbekannten Cu^I-Komplex mit **PNP** als Ligand zeigt eine ähnliche Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 158.5$ ppm.¹⁴ Bis zur Fertigstellung dieser Arbeit war es jedoch nicht möglich, von **9** geeignete Einkristalle für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

2.2.3 Darstellung des verbrückten PNP-Liganden

Zusätzlich zu dem bekannten **PNP**-Phosphinin wurde versucht ein ebenso substituiertes, verbrücktes **PNP**-Phosphinin (**PNP**_{verbrückt}, **M**) darzustellen (Abb. 2.13). Die Ethylengruppen des deutlich starrereren Molekülgerüsts sollten anschließend zu ungesättigten Bindungen oxidiert werden, um so ein vollständig delokalisiertes Rückgrat zu erhalten. Ziel war die anschließende Darstellung von Übergangsmetallkomplexen mit diesem Ligandensystem, da literaturbekannte Komplexe mit ähnlichen Bi- oder Terpyridinliganden bereits vielversprechende Anwendungen unter anderem in Gebieten der C-H-Aktivierung⁴⁹ oder als Elektronentransportmaterialien in OLED's⁵⁰, elektroaktiven Materialien⁵¹ oder Farbstoffsolarzellen⁵² finden.

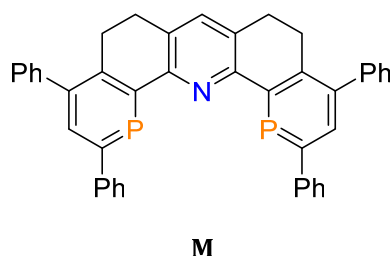
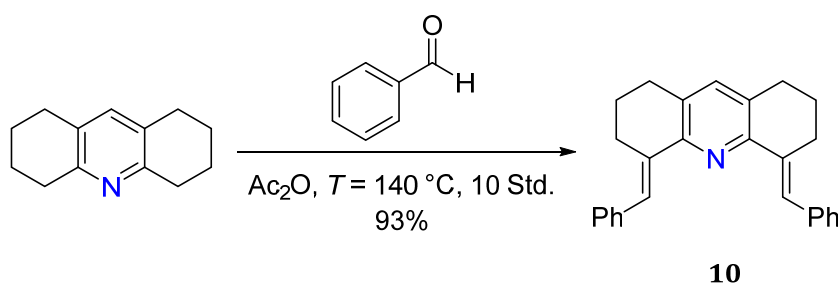


Abb. 2.13 Verbrücktes **PNP**-Phosphinin (**M**).

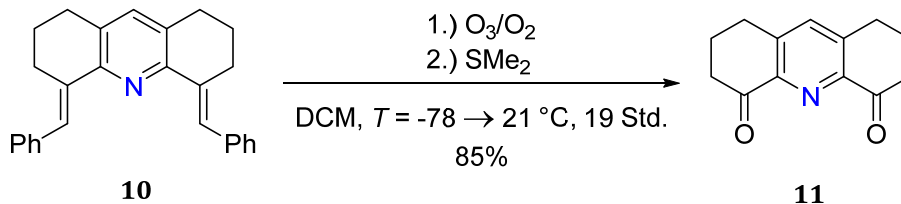
Zur Darstellung von **NPN**_{verbrückt} (**M**) wurde zunächst Octahydroacridin nach einer abgewandelten literaturbekannten Vorschrift⁵³ mit Benzaldehyd in Anwesenheit von Essigsäureanhydrid zu **10** umgesetzt (Schema 2.13).



Schema 2.13 Synthese des Benzylidenacridins **10**.

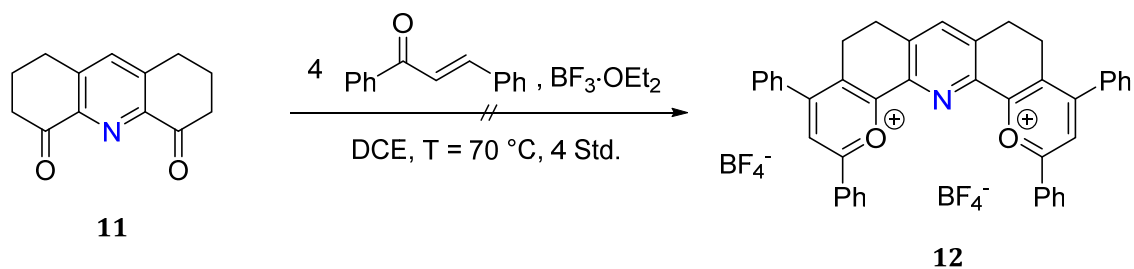
Das Produkt konnte dabei mit einer sehr guten Ausbeute von 93% erhalten werden und stimmt mit der Literatursausbeute⁵³ von 92% überein. Die anschließende Spaltung der C-C-Doppelbindung durch Ozonolyse und reduktive Aufarbeitung mit Dimethylsulfid führte zum gewünschten Keton **11** (Schema 2.14), welches als braunes

Öl mit einer deutlich höheren Ausbeute von 85% als der Literaturausbeute⁵³ von nur 69% erhalten wurde.



Schema 2.14 Synthese des Ketons **11**.

Die aufgenommenen Spektren von **10** und **11** stimmen mit den Literaturdaten⁵³ überein. Anschließend wurde versucht, **11** mit vier Äquivalenten *trans*-Chalkon in Anwesenheit von Bortrifluoriddiethyletherat in Dichlorethan umzusetzen (Schema 2.15).

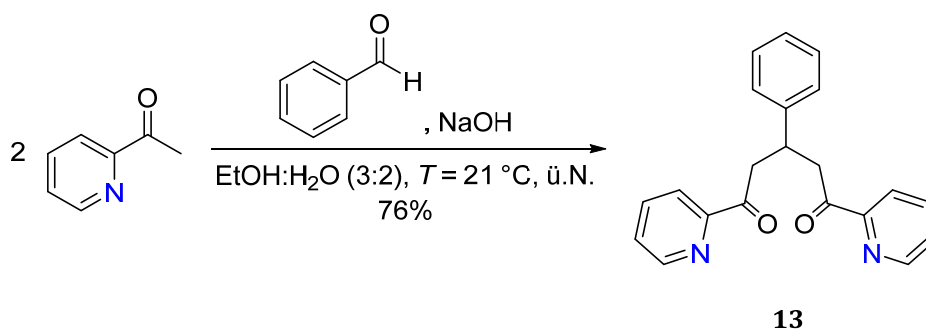


Schema 2.15 Nicht erfolgreiche Synthese des Bispyryliumsalzes **12**.

Leider zeigten weder das ¹H-NMR-Spektrum, noch das ¹⁹F-NMR-Spektrum eine Umsetzung zum gewünschten Bispyryliumsalz **12**. Keine weiteren Versuche wurden unternommen, diese Verbindung zu synthetisieren.

2.2.4 Darstellung des NPN-Liganden und seiner Komplexverbindungen

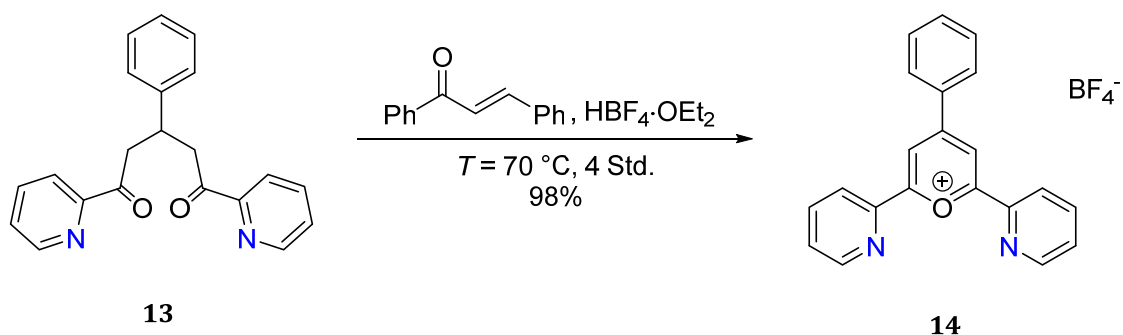
Die Darstellung von 2,2'-(4-Phenylphosphinin-2,6-diyl)dipyridin (**NPN, 15**) erfolgte über eine dreistufige Synthese. In Anlehnung an eine literaturbekannte Synthese⁵⁴ wurde zunächst das Diketon **13** ausgehend vom käuflich erworbenen 2-Acetylpyridin und frisch destilliertem Benzaldehyd unter basischen Bedingungen dargestellt. Hierbei handelt es sich um eine basenkatalysierte Claisen-Schmidt-Kondensation, gefolgt von einer Michael-Addition (Schema 2.16).



Schema 2.16 Synthese des Diketons **13**.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind die für Diketone charakteristischen Aufspaltungen der fünf aliphatischen Protonen gut zu sehen. Das sich am tertiären Kohlenstoffatom befindende Proton besitzt zwei benachbarte Methylengruppen und spaltet somit bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.15$ ppm zu einem Quintett mit einer Kopplungskonstante von $J = 7.1$ Hz auf. Die Protonen der beiden Methylengruppen dagegen sind nicht chemisch äquivalent so dass sie bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.75$ und 3.65 ppm in zwei Dubletts von Dubletts mit einer geminalen Kopplungskonstante von $^2J = 17.6$ Hz und einer Kopplungskonstante von $^3J = 6.8$ bzw. 7.4 Hz aufspalten. Die chemischen Verschiebungen der gemessenen ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren stimmen mit den Literaturdaten überein.⁵⁴

Die Darstellung des Piryliumsalzes **14** erfolgte durch Umsetzung von **13** mit Tetrafluoroborsäure-Diethyletherat und *trans*-Chalkon, wobei das *trans*-Chalkon lediglich als Wasserstoffakzeptor und somit als Oxidationsmittel fungiert (Schema 2.17). Der vermutete Reaktionsverlauf erfolgt analog zu dem in Kapitel 2.2 beschriebenem Mechanismus.



Schema 2.17 Synthese des NO^+N -Piryliumsalzes **14**.

Sowohl das aufgenommene ^1H - als auch das ^{19}F -NMR-Spektrum des Rohproduktes von **14** zeigen deutlich die für Piryliumsalze typischen Resonanzen. Das Signal für die

zwei Protonen am Pyryliumring bei $\delta = 9.19$ ppm ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tieffeldverschoben, da diese Protonen durch die auf den Ring verteilte positive Ladung stärker entschirmt werden. Zusätzlich sind im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum die zwei Signale für das Tetrafluoroboratanion bei $\delta = -151.2$ und -151.3 ppm im Verhältnis 1:3 deutlich zu sehen. Dies weist auf eine erfolgreiche Umsetzung des gewünschten Pyryliumsalzes hin, jedoch führte die Aufreinigung und somit die Isolierung des reinen Produktes zu erheblichen Problemen. Die standardmäßig durchgeführte Kristallisation aus heißem Methanol erwies sich als erfolglos. Darüber hinaus ölte das Rohprodukt bei jedem Versuch aus. Sowohl starkes Rühren beim Abkühlen der Kristallisationslösung als auch das Erhöhen des Lösungsmittelvolumens sowie die Durchführung der Umkristallisation bei geringeren Temperaturen führte nicht zur Abtrennung des gewünschten Produktes von den Verunreinigungen. Auch eine Umkristallisation aus heißem Chloroform, Aceton, Ethanol, Dichlormethan, Acetonitril oder Diethylether blieb erfolglos. Lediglich die Umkristallisation aus heißem Isopropanol führte zur Isolierung eines gelben Feststoffes. Aber auch bei diesem Schritt zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutliche Verunreinigungen (Abb. 2.14).

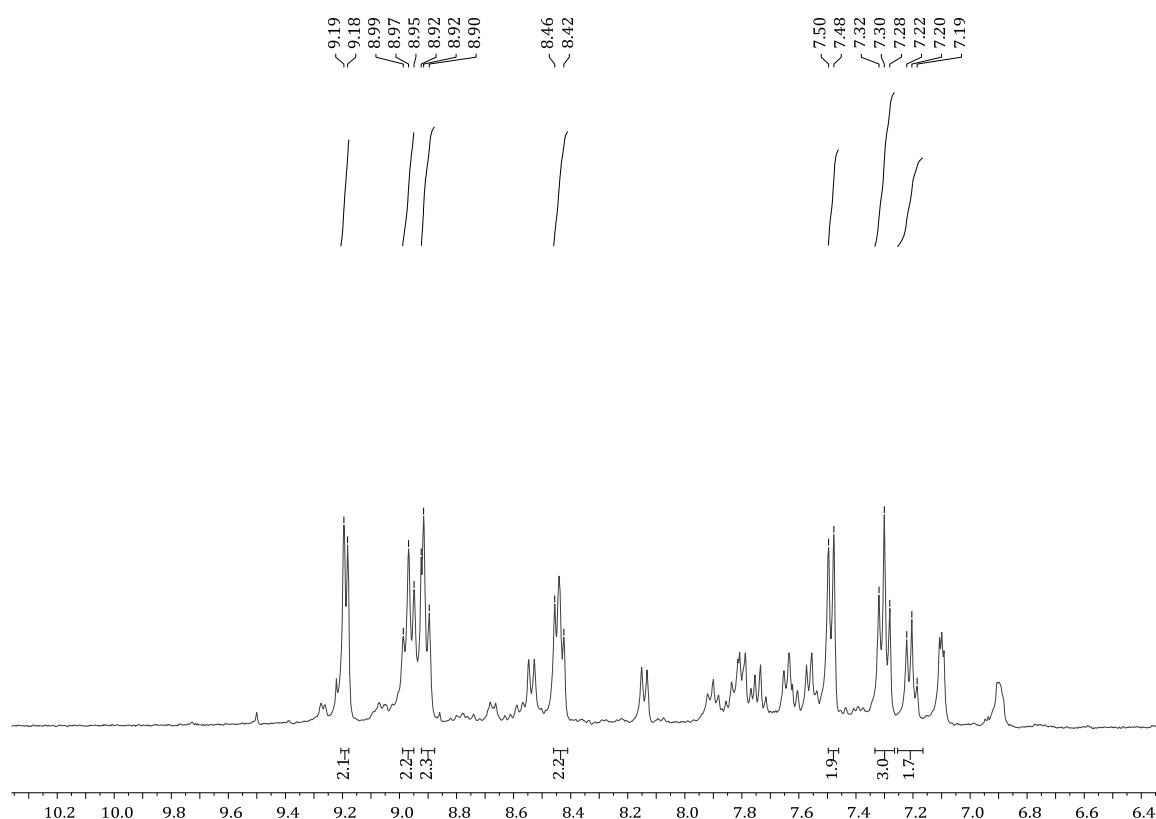
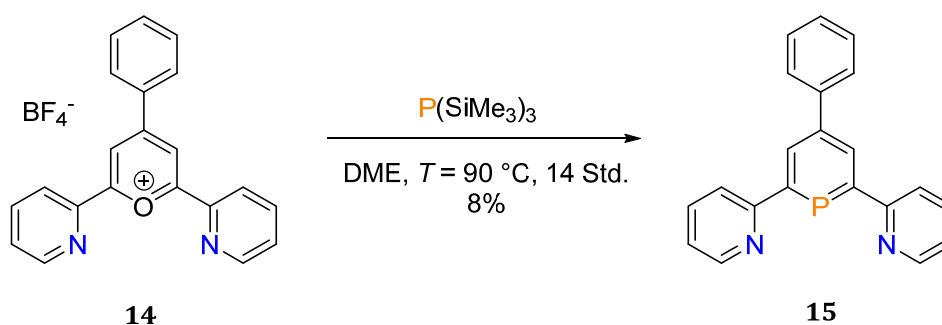


Abb. 2.14 Aromatischer Bereich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes von **14** in Aceton-D_6 .

Es ist somit nicht gelungen, das Produkt in seiner reinen Form darzustellen. Aus diesem Grund wurde Pyryliumsalz **14** ohne weitere Aufreinigung zum Phosphinin **15** umgesetzt.

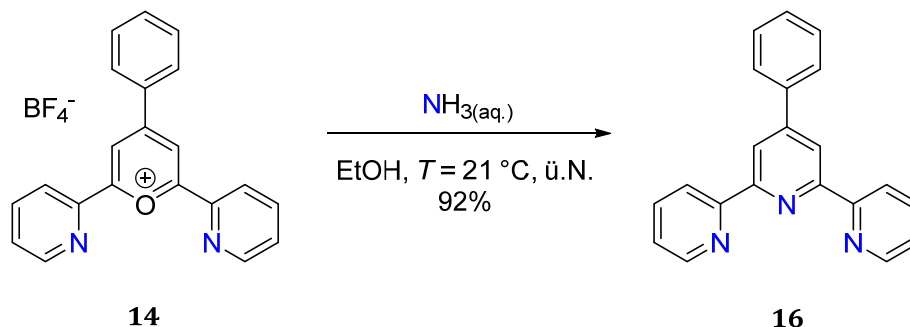
Die Darstellung der Phosphinine erfolgt üblicherweise durch Reaktion der Pyryliumsalze mit **2** in Acetonitril. In diesem Fall konnte selbst nach sehr langer Reaktionszeit von 24 Stunden keine Umsetzung zu **NPN** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung detektiert werden. Das Lösungsmittel Acetonitril wurde daraufhin durch 1,2-Dimethoxyethan ersetzt, so dass die Reaktionstemperatur auf $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ etwas erhöht werden konnte. Mithilfe der leicht veränderten Reaktionsbedingungen ist es gelungen, das gewünschte Phosphinin **15** mit einer schlechten Ausbeute von nur 8% darzustellen (Schema 2.18). Der O^+/P -Austausch erfolgt auch bei dieser Reaktion vermutlich nach dem in Kapitel **2.2** beschriebenen vorgeschlagenen Mechanismus.



Schema 2.18 Synthese von **NPN** (**15**).

Das Phosphinin **15** ließ sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum deutlich erkennen und zeigte eine Resonanz in dem für Phosphinine typischen Bereich bei $\delta = 191.2\text{ ppm}$. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung über im Hochvakuum getrocknetem Kieselgel war es wichtig, inert zu arbeiten und das Laufmittel mit Triethylamin (1 Vol.-%) zu versetzen, da sonst das Laufverhalten des Phosphinins auf der stationären Phase sehr beeinträchtigt wurde. Trotz Umkristallisation des Rohproduktes aus siedendem Acetonitril war es nicht möglich, die Verunreinigungen vollständig zu entfernen. **NPN** konnte jedoch durch ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie eindeutig nachgewiesen und charakterisiert werden. Anschließend wurde versucht das Pyridinanalogen des **NPN** darzustellen. Durch einen O^+/N -Austausch von **14** mit wässriger Ammoniaklösung in

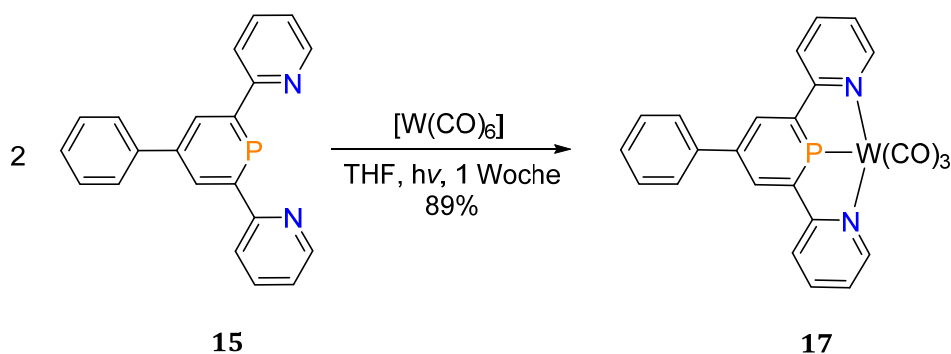
Ethanol konnte das Terpyridin **16** in sehr guter Ausbeute von 92% als gelber, kristalliner Feststoff dargestellt werden (Schema 2.19).



Schema 2.19 Synthese des Terpyridins **16**.

Die gemessenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten⁵⁵ überein.

Des Weiteren wurde das Verhalten von **NPN** als Ligand in der Koordinationschemie von Übergangsmetallen untersucht. Wie bereits in Kapitel **2.2.2** erwähnt, eignen sich Hexacarbonylwolfram(0)-Komplexe hervorragend dazu, mehrzählige Liganden zu binden. Auch hier wurde versucht **NPN** und sein Pyridinanalogue **16** jeweils als Chelatliganden an das W^0 -Metallzentrum zu koordinieren. Die Ligandenaustauschreaktionen fanden ebenfalls unter photochemischen Bedingungen statt. Es zeigte sich, dass der **NPN**- W^0 -Komplex **17** in guten Ausbeuten durch eine Reaktion von einem Äquivalent $[\text{W}(\text{CO})_6]$ mit zwei Äquivalenten **15** unter Bestrahlung mit UV-Licht in THF synthetisiert werden konnte (Schema 2.20). Der erhaltene Komplex ist ein oranger Feststoff.



Schema 2.20 Synthese des Wolframcarbonylkomplexes **17**.

Auch hier ließ sich die Komplexierung von **NPN** mit $[\text{W}(\text{CO})_6]$ sehr gut im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum verfolgen. Der Reaktionsverlauf zeigt ebenfalls zuerst ein

tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = 165.5$ ppm ($^1J_{P-W} = 275.4$ Hz), welches dem monosubstituierten Zwischenprodukt zugeordnet werden kann. Innerhalb von einer Woche konnte die vollständige Umsetzung zum gewünschten Komplex, dessen Resonanz sich bei $\delta = 176.7$ ppm ($^1J_{P-W} = 272.2$ Hz) detektieren ließ, durchgeführt werden. Im aufgenommenen ESI-Massenspektrum des isolierten Produktes konnte jedoch nur der freie Ligand beobachtet werden. Geeignete Einkristalle für die Durchführung einer röntgenkristallographischen Charakterisierung ließen sich nicht erhalten. Das aufgenommene IR-Spektrum zeigt anhand der charakteristischen CO-Streckschwingungsbanden bei $\tilde{\nu} = 2074, 2026$ und 1926 cm^{-1} auch die für **17** erwarteten, starken π -Akzeptoreigenschaften. Einige wenige Beispiele, bei denen Terpyridin **16** als Ligand an W^0 -Metallzentren koordiniert, sind in der Literatur beschrieben.⁵⁶ **16** koordiniert dabei entweder als tridentater oder als bidentater Chelatligand an das Wolfram(0)-Zentrum. Die in dieser Arbeit beschriebene Umsetzung zum Terpyridin- W^0 -Komplex **18** erfolgte ähnlich der zu Komplex **17** beschriebenen Durchführung. Für diesen Komplex ist es gelungen, geeignete Einkristalle für die Durchführung einer Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten. Die orangen Kristalle wurden durch langsames Verdampfen einer konzentrierten Lösung von **18** in Benzol erhalten. Abb. 2.15 zeigt die Molekülstruktur von **18** mit ausgewählten Bindungslängen und -winkel, die in Tabelle 2.1 aufgelistet sind.

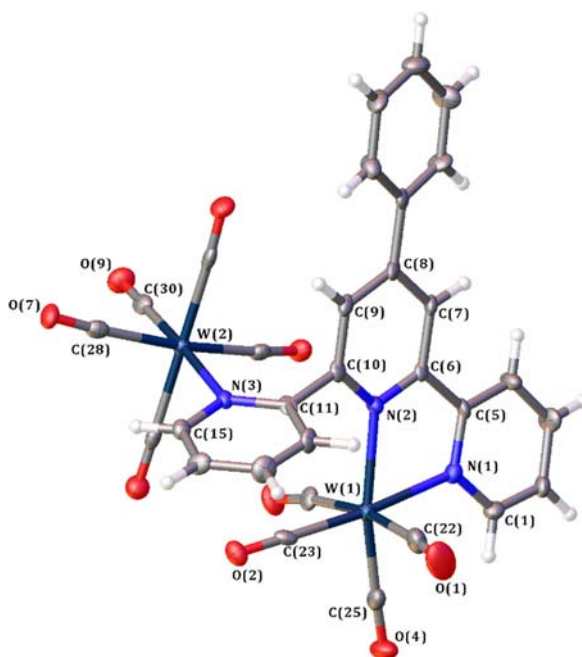
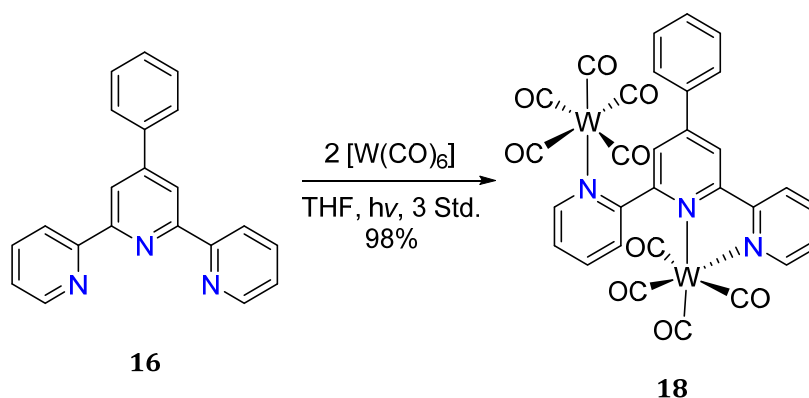


Abb. 2.15 Molekülstruktur von **18** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

Tabelle 2.1 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **18**.

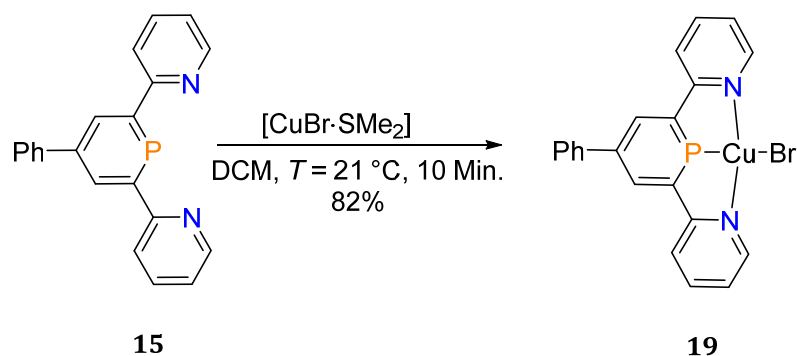
W(1)-N(1)	2.215(4)
W(1)-N(2)	2.266(4)
W(2)-N(3)	2.302(4)
W(1)-C(22)	2.056(7)
W(1)-C(23)	1.964(6)
W(1)-C(25)	1.953(6)
W(2)-C(28)	2.049(6)
W(2)-C(30)	1.973(6)
N(1)-C(1)	1.351(6)
N(1)-C(5)	1.351(7)
N(2)-C(6)	1.363(6)
N(2)-C(10)	1.352(6)
N(3)-C(11)	1.350(6)
N(3)-C(15)	1.372(6)
C(5)-C(6)	1.468(7)
C(10)-C(11)	1.501(7)
C(6)-C(7)	1.396(7)
C(7)-C(8)	1.393(7)
C(8)-C(9)	1.399(7)
C(9)-C(10)	1.386(7)
N(1)-W(1)-N(2)	72.42(15)
C(1)-N(1)-C(5)	117.4(5)
C(6)-N(2)-C(10)	116.3(4)
C(11)-N(3)-C(15)	116.2(4)

Der Terpyridin- W^0 -Komplex **18** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Einheitszelle. Überraschenderweise koordiniert der Ligand nicht wie erwartet über alle drei Stickstoffatome an ein W^0 -Zentrum. Zwei der drei Stickstoffatome koordinieren an ein W^0 -Metallzentrum und bilden dabei mit vier Carbonylliganden eine verzerrt oktaedrische Umgebung um das W^0 -Zentrum ($N(1)-W(1)-N(2)$: $72.42(5)^\circ$). Das dritte Stickstoffatom koordiniert an ein weiteres W^0 -Zentrum und bildet ebenfalls mit fünf weiteren Carbonylliganden eine verzerrt oktaedrische Umgebung um das zweite W^0 -Zentrum. Dabei ist der dritte Pyridinring aus der xy-Ebene gedreht, in der die anderen drei aromatischen Sechsringe liegen.

**Schema 2.21** Synthese des Wolframcarbonylkomplexes **18**.

Der Ligandenaustausch verlief somit nach der in Schema 2.21 gezeigten Reaktion. Ob sich das Koordinationsverhalten nach deutlich längerer Bestrahlung unter UV-Licht eventuell ändert und die gewünschte tridentate Koordination möglich ist, konnte nicht mehr untersucht werden. Die vorwiegend σ -donierenden Eigenschaften der Pyridinyliganden führen zu einer stärkeren π -Rückbindung der W^0 -Metallzentren an die zu den Stickstoffatomen *trans*-ständigen Carbonylliganden. Dieses lässt sich gut anhand der Bindungslängen zwischen den W^0 -Metallzentren und den Carbonylliganden zeigen: Die zu den Stickstoffatomen *trans*-ständigen Carbonylliganden weisen einen kürzeren Bindungsabstand zu den W^0 -Metallzentren ($W(1)-C(23)$: 1.964(6) Å; $W(1)-C(25)$: 1.953(6) Å; $W(2)-C(30)$: 1.973(6) Å) und einen längeren C-O-Abstand ($C(23)-O(2)$: 1.165(6) Å) als die *cis*-ständigen Carbonylliganden ($W(1)-C(22)$: 2.056(7) Å; $W(2)-C(28)$: 2.049(6) Å; $C(22)-O(1)$: 1.145(7) Å) auf. Diese Ergebnisse konnten durch die Auswertung der IR-Spektren bestätigt werden. Im aufgenommenen IR-Spektrum von **18** wurden die CO-Streckschwingungsbanden bei $\tilde{\nu} = 1989, 1983$ und 1842 cm^{-1} detektiert und sind zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ($W(CO)_6$: $\tilde{\nu} = 1998 \text{ cm}^{-1}$), was auf eine erhöhte Netto-donierende Eigenschaft der Stickstoffheterozyklen deutet. Zudem passen die erhaltenen Werte zu literaturbekannten Wolframcarbonylkomplexen mit **18** als Ligandsystem.⁵⁶ In dem aufgenommenen ESI-Massespektrum konnte nur der freie Ligand detektiert werden.

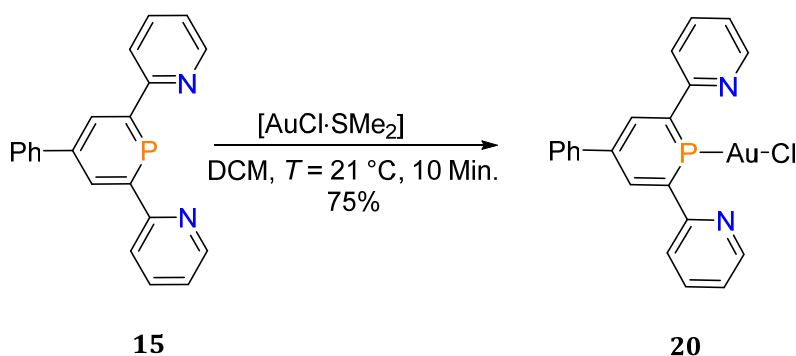
Darüber hinaus wurde **NPN** an ein Cu^I -Metallzentrum koordiniert. In einer Ligandenaustauschreaktion von $[CuBr \cdot SMe_2]$ mit **15** in Dichlormethan, ließ sich Komplex **19** als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 82% darstellen (Schema 2.22).



Schema 2.22 Synthese des Kupferkomplexes **19**.

Der Kupfer(I)-Komplex **19** konnte mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde eine Tieffeldverschiebung des Signals um $\Delta\delta = 13.5$ ppm beobachtet. Bis zur Vollendung dieser Arbeit war es jedoch nicht möglich, geeignete Einkristalle für die Durchführung einer Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten.

Auch im Falle von **NPN** wurde eine Koordination an ein Au^{I} -Zentrum durchgeführt. Hierzu wurde $[\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2]$ mit **NPN** in DCM unter Ausschluss von Licht umgesetzt (Schema 2.23).

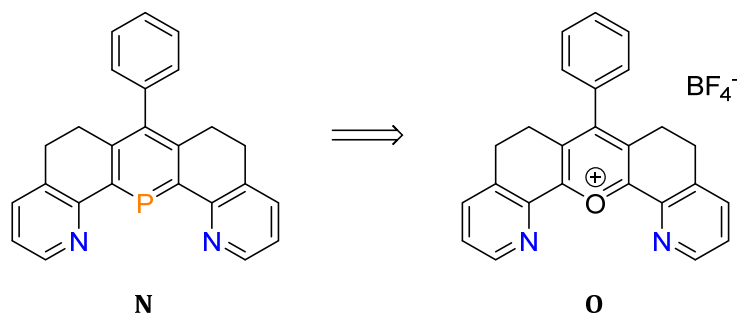


Schema 2.23 Synthese des Goldkomplexes **20**.

Der farblose Feststoff wurde mit einer Ausbeute von 75% erhalten und mittels NMR-Spektroskopie als Komplex **20** identifiziert. Auch hier ist es bis zur Vollendung dieser Arbeit nicht gelungen, geeignete Einkristalle von **20** für die Durchführung einer Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten.

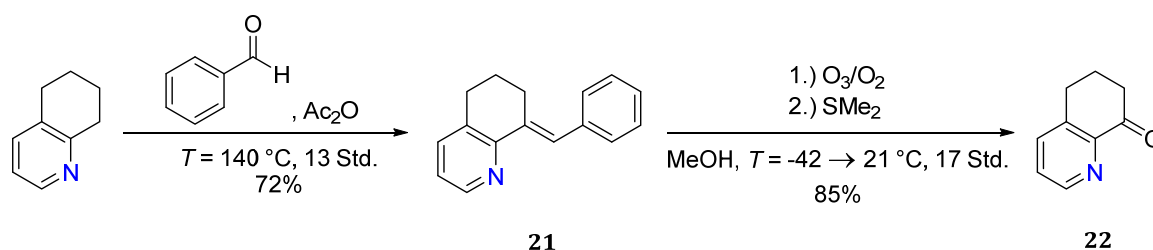
2.2.5 Darstellung des verbrückten NPN-Liganden

Auch im Falle des **NPN** wurde versucht, ein Ligandensystem zu entwickeln, welches eine vollständige Delokalisierung der π -Elektronen im gesamten System aufweist.



Schema 2.24 Darstellung des verbrückten NPN-Phosphinins (**N**).

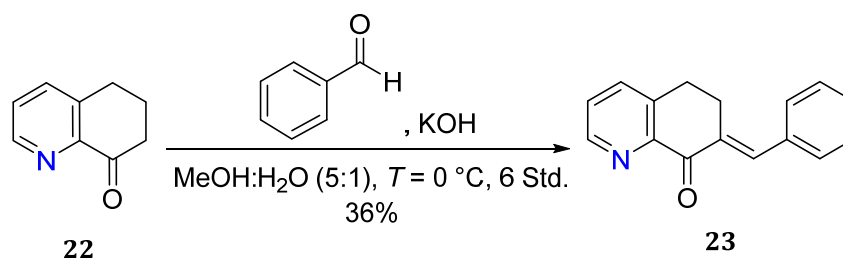
Hierzu war es zunächst notwendig, **NPN**_{verbrückt} (**N**) aus dem analogen Pyryliumsalz **O** darzustellen (Schema 2.24). Die Synthese von **NPN**_{verbrückt} (**N**) sollte über eine vierstufige Reaktion erfolgen. Zunächst wurde nach einer Vorschrift von Westerwelle und Mitarbeitern käuflich erworbenes 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin mit frisch destilliertem Benzaldehyd in Anwesenheit von Essigsäureanhydrid zu 8-Benzyliden-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**21**) umgesetzt. Die anschließende Spaltung der C-C-Doppelbindung durch Ozonolyse und reduktive Aufarbeitung mit Dimethylsulfid führte zum gewünschten Keton **22** (Schema 2.25).⁵⁷



Schema 2.25 Synthese des Ketons 22.

Die Ausbeute von **21** liegt mit 72% unter der Literatursausbeute von 94%, während die Ausbeute von **22** mit 85% deutlich höher ist als der Literaturwert von 63%.⁵⁷ Die gemessenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.⁵⁷

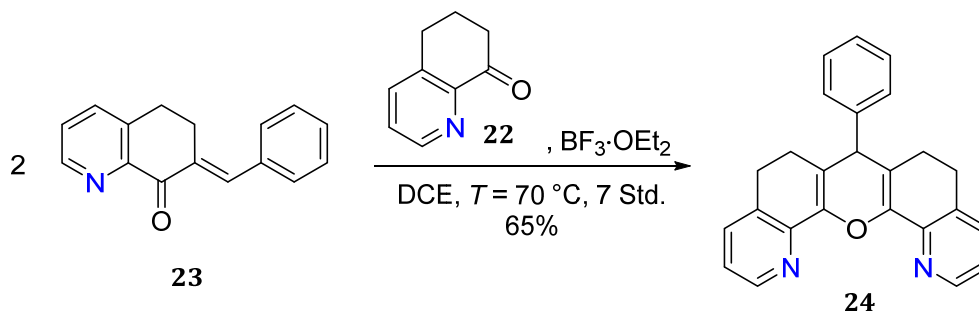
Mehrere Versuche scheiterten, dass zu **13** korrespondierende, verbrückte Diketon direkt aus dem Keton **22** und Benzaldehyd darzustellen. Daher wurde versucht das Pyryliumsalz über die Chalkon-Route zu synthetisieren. Hierfür musste zunächst die benötigte Ausgangsverbindung dargestellt werden. Die Synthese von **23** gelang nach einem abgewandelten Protokoll von Thapa und Mitarbeitern durch Kondensation des Ketons **22** mit Benzaldehyd (Schema 2.26).⁵⁸



Schema 2.26 Synthese des Chalkons 23.

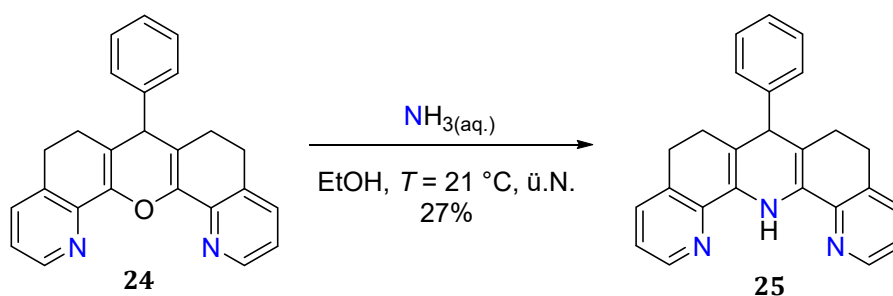
Die relativ geringe Ausbeute von 36% liegt unter dem Literaturwert⁵⁸ von 56%. Mehrere Versuche die Ausbeute zu erhöhen, waren nicht erfolgreich. Die für das

Chalkon **23** erhaltenen ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten⁵⁸ überein. Chalkon **23** wurde anschließend mit dem Keton **22** und Bortrifluorid-Diethyletherat umgesetzt, um das gewünschte Pyryliumsalz zu erhalten (**O**, Schema 2.24). Jedoch führte die Reaktion nicht zum erwarteten Pyryliumsalz **O**, sondern zum Pyran **24** (Schema 2.27). Dieses ließ sich zunächst nicht durch sein ^1H -NMR-Spektrum identifizieren, da auch in diesem Fall die Isolierung des reinen Produktes sehr schwierig war.



Schema 2.27 Synthese des Pyrans **24**.

Die Umkristallisation aus gängigen organischen Lösungsmitteln führte zum Ausölen des Rohproduktes. Erst nach weiterer Umsetzung mit wässriger Ammoniaklösung in Ethanol bei Raumtemperatur (Schema 2.28) konnte über die literaturbekannten spektroskopischen Daten des erhaltenen Dihydropyridins **25** das Pyran **24** indirekt nachgewiesen werden.



Schema 2.28 Synthese des Dihydropyridins **25**.

Das in Abb. 2.16 gezeigte ^1H -NMR-Spektrum von **25** weist die zwei charakteristischen Resonanzen für die beiden Protonen des Dihydropyridinrings auf: ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 8.25$ ppm für das am Stickstoffatom gebundene Proton und ein weiteres Singulett bei $\delta = 4.19$ ppm für das am tertiären Kohlenstoffatom gebundene Proton. Die gemessenen Werte stimmen mit den gefundenen Literaturwerten⁵⁹ überein.

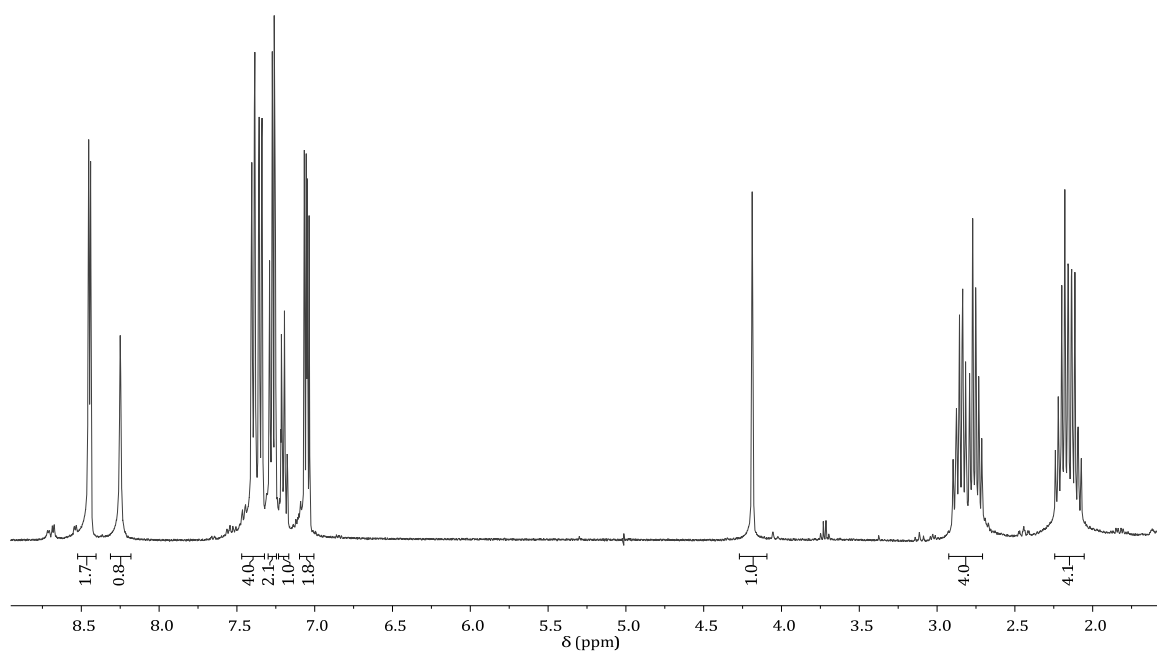
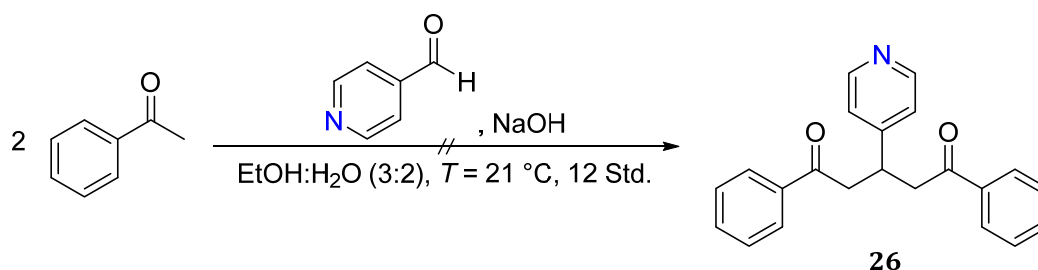


Abb. 2.16 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Dihydropyridin **25** in Chloroform- D_1 .

Da die Darstellung des gewünschten Phosphinins auch in diesem Fall nicht gelungen ist (Kapitel **2.2.3**), wurden an dieser Stelle weitere Versuche eingestellt, um verbrückte Phosphinine zu synthetisieren.

2.2.6 Darstellung des PN' -Liganden

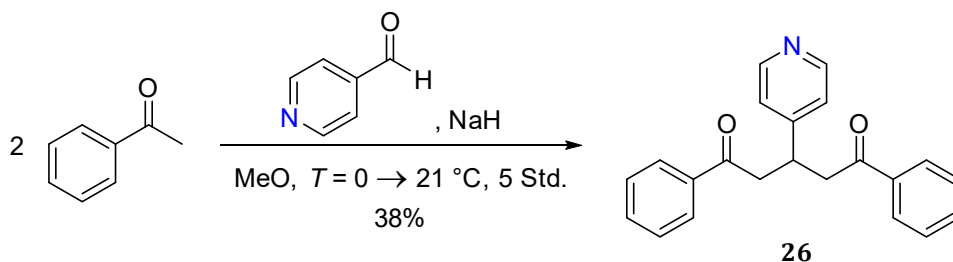
Die Synthese von 4-(2,6-Diphenylphosphinin-4-yl)pyridin (PN' , **29**) erfolgte ebenfalls über die Pyryliumsalz-Route.



Schema 2.29 Versuchte Darstellung des 1,5-Diketons **26**.

Als erstes wurde das entsprechende Diketon dargestellt. Mehrere Versuche **26** durch Umsetzen von zwei Äquivalenten Acetophenon und einem Äquivalent Pyridin-4-carbaldehyd in Natronlauge (Schema 2.29) scheiterten zunächst. Eine alternative

Vorschrift zur Synthese von **26** wurde von Clennan und Mitarbeitern beschrieben.⁶⁰ Hierbei wurden zwei Äquivalente Acetophenon mit einem Äquivalent Pyridin-4-carbaldehyd basenkatalytisch in Methanol umgesetzt, wobei in diesem Fall das deutlich basischere Natriumhydrid (NaOH (OH⁻): $pK_B = -1.75$, NaH (H⁻): $pK_B = -25$)⁶¹ als Base diente (Schema 2.30).



Schema 2.30 Synthese des 1,5-Diketons **26**.

Der Reaktionsverlauf erfolgt analog zu dem in Kapitel **2.2** beschriebenen vorgeschlagenen Mechanismus. Nach Deprotonierung des Acetophenons mit Natriumhydrid, erfolgt eine Claisen-Kondensation mit anschließender Michael-Addition mit einem zweiten Molekül des Acetophenons. Dabei konnte **26** in moderater Ausbeute von 38% erhalten werden. Die gemessenen spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁶⁰ Durch langsames Verdampfen einer konzentrierten Lösung von **26** in Toluol konnten farblose, nadelförmige Einkristalle erhalten werden, die für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von **26** im Kristall ist in Abb. 2.17 dargestellt und Tabelle 2.2 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel an.

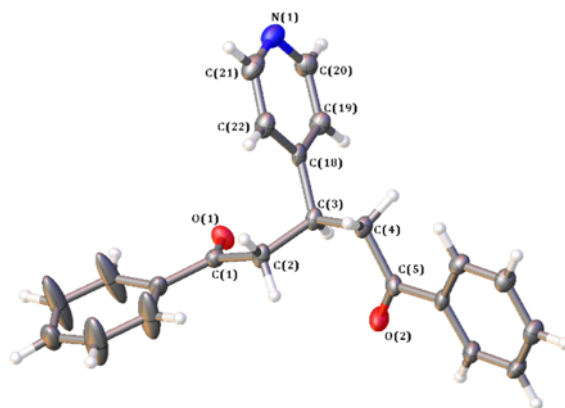
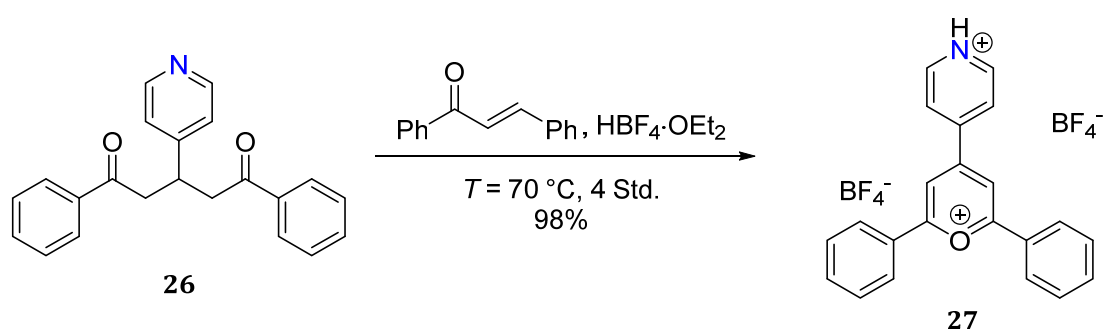


Abb. 2.17 Molekülstruktur von **26** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

Tabelle 2.2 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **26**.

O(1)-C(1)	1.217(5)
O(2)-C(5)	1.221(5)
C(1)-C(2)	1.503(5)
C(2)-C(3)	1.532(5)
C(3)-C(4)	1.537(5)
C(4)-C(5)	1.513(5)
C(3)-C(18)	1.514(5)
C(18)-C(19)	1.380(5)
C(19)-C(20)	1.380(6)
N(1)-C(20)	1.333(6)
N(1)-C(21)	1.332(6)
C(21)-C(22)	1.385(6)
C(18)-C(22)	1.394(6)
C(20)-N(1)-C(21)	115.5(4)

Zur Darstellung des Pyryliumsalzes **27** wurde Diketon **26** mit *trans*-Chalkon und Tetrafluoroborsäure-Diethyletherat versetzt (Schema 2.31). In dieser säurekatalysierten oxidativen Zyklisierung fungiert $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ sowohl als Reagenz als auch als Lösungsmittel.

**Schema 2.31** Synthese des Pyryliumsalzes **27**.

Das Pyryliumsalz **27** wurde in quantitativer Ausbeute erhalten. Sowohl das ^1H - als auch das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigen die für Pyryliumsalze typischen Signale. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die zwei Protonen des *O*-Heterozyklus stark ins Tieffeld verschoben und erscheinen bei $\delta = 9.09$ ppm. Auch hier gelang es aus einer konzentrierten Lösung von **27** in Acetonitril geeignete Einkristalle für die Durchführung einer Röntgenkristallanalyse zu erhalten. Die Molekülstruktur von **27** im Kristall ist in Abb. 2.18 dargestellt und Tabelle 2.3 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel an. Die erhaltene Molekülstruktur von **27** im Kristall zeigt, dass das Stickstoffatom protoniert ist und das Pyryliumsalz **27** somit in protonierter Form vorliegt. **27** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit acht Molekülen in der Einheitszelle. Die vier aromatischen Ringe liegen nahezu in einer

Ebene, lediglich der Pyridylring ist minimal aus der Ebene des Pyryliumringes gedreht.

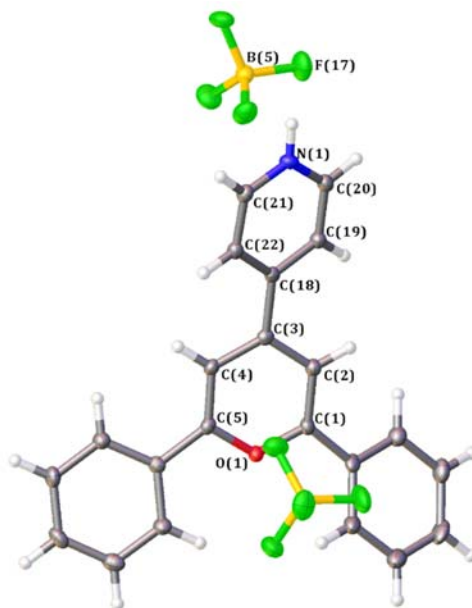


Abb. 2.18 Molekülstruktur von **27** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

Tabelle 2.3 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **27**.

O(1)-C(1)	1.343(3)
C(1)-C(2)	1.372(4)
C(2)-C(3)	1.390(4)
C(3)-C(4)	1.401(4)
C(4)-C(5)	1.367(4)
C(3)-C(18)	1.485(4)
C(18)-C(19)	1.397(4)
C(19)-C(20)	1.374(4)
N(1)-C(20)	1.328(4)
N(1)-C(21)	1.339(4)
C(21)-C(22)	1.373(4)
C(18)-C(22)	1.394(4)
C(1)-O(1)-C(5)	122.6(2)
C(20)-N(1)-C(21)	122.6(2)

Auch das Pyryliumsalz **27** zeigt die interessante Eigenschaft der Fluoreszenz unter UV-Licht (Abb. 2.19).



Abb. 2.19 Pyryliumsalz **27** gelöst in Aceton unter Bestrahlung von UV-Licht

Nach Versetzen von **27** mit Wasser wurde eine Farbveränderung von orange zu hellgelb beobachtet. Daher wurde eine gezielte Reaktion des Pyryliumsalz **27** mit H₂O in Ethanol bei $T = 80\text{ °C}$ durchgeführt. Der erhaltene hellgelbe Feststoff konnte durch langsames Verdampfen aus einer konzentrierten Lösung in Ethanol als nadelförmige, gelbgrüne Einkristalle erhalten werden, die für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von **28** im Kristall ist in Abb. 2.20 dargestellt und Tabelle 2.4 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel an. Die Qualität der Einkristalle war trotz vieler Kristallisationsversuche aus unterschiedlichen gängigen organischen Lösungsmittel nicht ausreichend, um die Fehlordnung der BF₄-Anionen zu vermeiden.

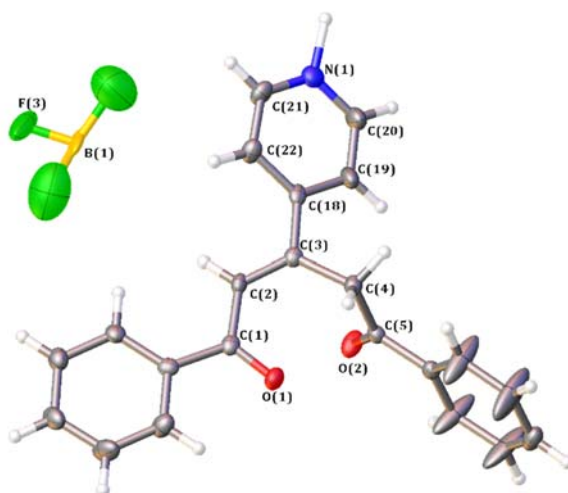


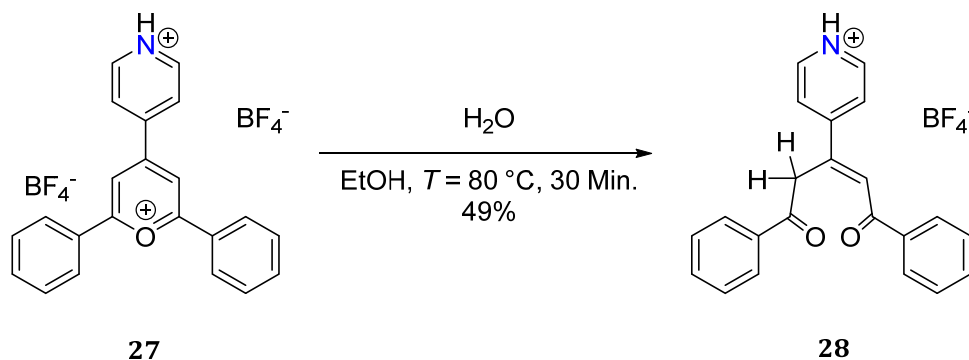
Abb. 2.20 Molekülstruktur von **28** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

Tabelle 2.4 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **28**.

O(1)-C(1)	1.229(6)
O(2)-C(5)	1.218(6)
C(1)-C(2)	1.485(7)
C(2)-C(3)	1.337(7)
C(3)-C(4)	1.512(6)
C(4)-C(5)	1.508(6)
C(3)-C(18)	1.490(7)
C(18)-C(19)	1.390(7)
C(19)-C(20)	1.377(8)
N(1)-C(20)	1.340(7)
N(1)-C(21)	1.338(7)
C(21)-C(22)	1.378(7)
C(18)-C(22)	1.403(7)
C(20)-N(1)-C(21)	119.2(4)

Das erhaltene Produkt wurde darüber hinaus mittels ¹H-NMR- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Interessanterweise zeigen die spektroskopischen und

kristallographischen Daten, dass bei der Umsetzung des Pyryliumsalzes mit H₂O offensichtlich unter Ringöffnung 4-(1,5-Dioxo-1,5-diphenylpent-2-en-3-yl)pyridin-1-iumtetrafluoroborat (**28**) gebildet wird, so dass die oben beschriebene Reaktion nach Schema 2.32 verläuft.

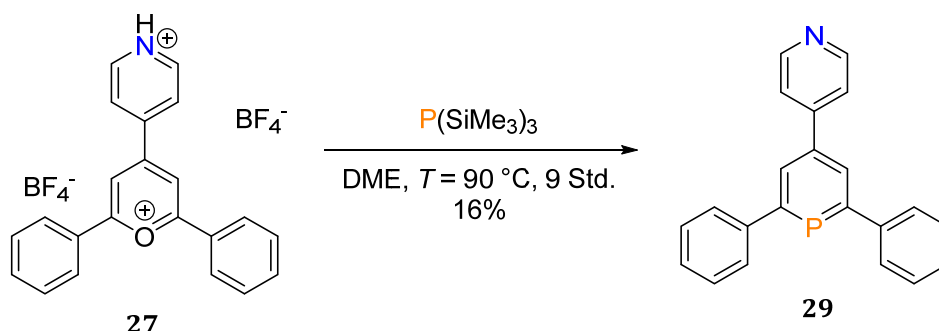


Schema 2.32 Synthese des H₂O-Adduktes **28**.

Die H₂O-Addition verläuft dabei zunächst wahrscheinlich über einen nukleophilen Angriff von H₂O an das α -ständige Kohlenstoffatom des Pyryliumrings mit anschließender Ringöffnung, Protonentransfer zum benachbarten Kohlenstoffatom und Abspaltung von HBF₄. Verbindung **28** kann daher als Intermediat für die Bildung des Pyryliumsalzes aus dem Diketon **26** angesehen werden und ist bisher literaturunbekannt.

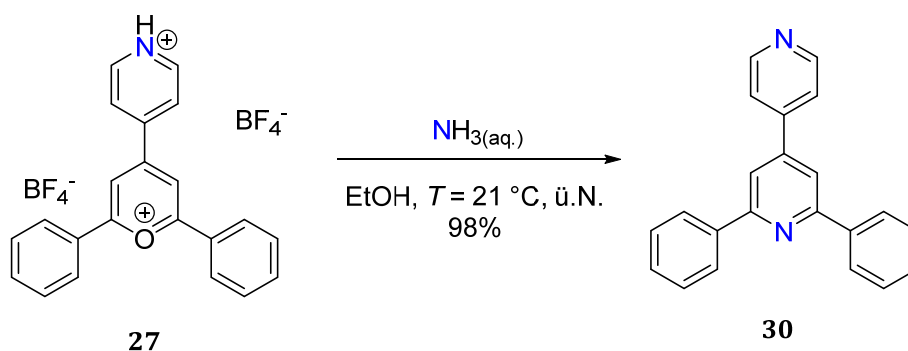
Anschließend wurde ausgehend von Pyryliumsalz **27** in einer O⁺/P-Austauschreaktion das gewünschte Phosphinin (**PN'**, **29**) dargestellt. Hierzu wurden anfangs Testreaktionen in Acetonitril bei $T = 70$ °C und Dimethoxyethan bei $T = 90$ °C durchgeführt und der jeweilige Reaktionsverlauf mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgt. Es zeigte sich, dass die Reaktion in DME deutlich schneller verlief und der Umsatz des gebildeten Phosphinins **29** sehr viel höher war als bei der Reaktion in Acetonitril. Daher wurde der O⁺/P-Austausch mit P(SiMe₃)₃ ausgehend von Pyryliumsalz **27** demnach in Dimethoxyethan bei $T = 90$ °C durchgeführt (Schema 2.33). Die Aufarbeitung von **PN'** erfolgte mittels Säulenchromatographie unter inerten Bedingungen. Auch bei diesem pyridylsubstituierten Phosphinin war es wichtig, das Laufmittel mit Triethylamin (1 Vol.-%) zu versetzen, um das Laufverhalten des Phosphinins nicht zu beeinträchtigen. Nach Umkristallisation des Rohproduktes aus heißem Acetonitril konnte das reine Phosphinin **29** mit einer geringen Ausbeute von 16% erhalten werden. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt eine

Resonanz im für Phosphinine typischen Bereich. Das aufgenommene ESI-Massenspektrum bestätigt ebenfalls die Bildung des gewünschten Phosphinins.



Schema 2.33 Synthese von PN' (29).

Die analoge Pyridinverbindung **NN'** (**30**) ließ sich in einer O⁺/N-Austauschreaktion ausgehend von Pyryliumsalz **27** und wässriger Ammoniaklösung in Ethanol als farbloser Feststoff quantitativ dargestellt (Schema 2.34).



Schema 2.34 Synthese von NN' (30).

Die aufgenommenen ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von **30** stimmen mit den Literaturdaten überein.⁶² Zudem war es möglich, durch langsames Verdampfen aus einer konzentrierten Lösung von **NN'** in Methanol farblose, nadelförmige Kristalle zu erhalten, die eine ausreichende Qualität für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse hatten. Die Molekülstruktur von **NN'** im Kristall ist in Abb. 2.21 dargestellt und Tabelle 2.5 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel an. **NN'** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pca*2₁ mit vier Molekülen in der Einheitszelle.

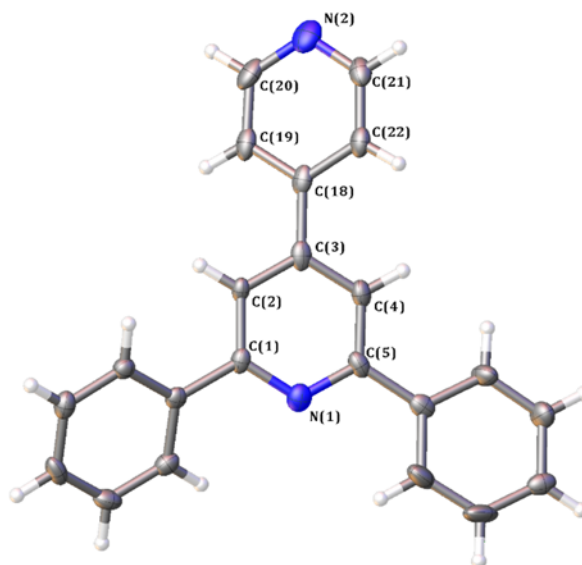


Abb. 2.21 Molekülstruktur von **30** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

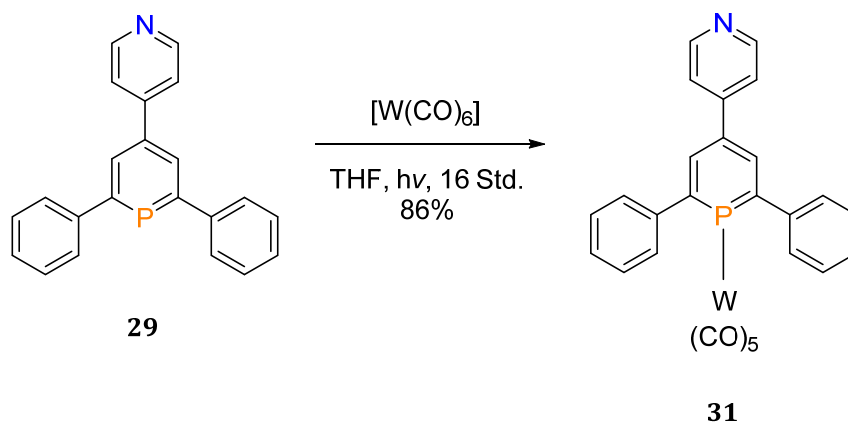
Tabelle 2.5 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **30**.

N(1)-C(1)	1.365(4)
C(1)-C(2)	1.377(4)
C(2)-C(3)	1.371(4)
C(3)-C(4)	1.398(4)
C(4)-C(5)	1.384(4)
C(3)-C(18)	1.489(5)
C(18)-C(19)	1.395(4)
C(19)-C(20)	1.379(5)
N(2)-C(20)	1.372(5)
N(2)-C(21)	1.357(4)
C(21)-C(22)	1.382(5)
C(18)-C(22)	1.395(4)
C(1)-N(1)-C(5)	119.2(3)
C(20)-N(2)-C(21)	115.9(3)

Des Weiteren wurden das Phosphinin **PN'** und das Pyridin **NN'** als Liganden in Komplexbildungsreaktionen mit Übergangsmetallkomplexen eingesetzt.

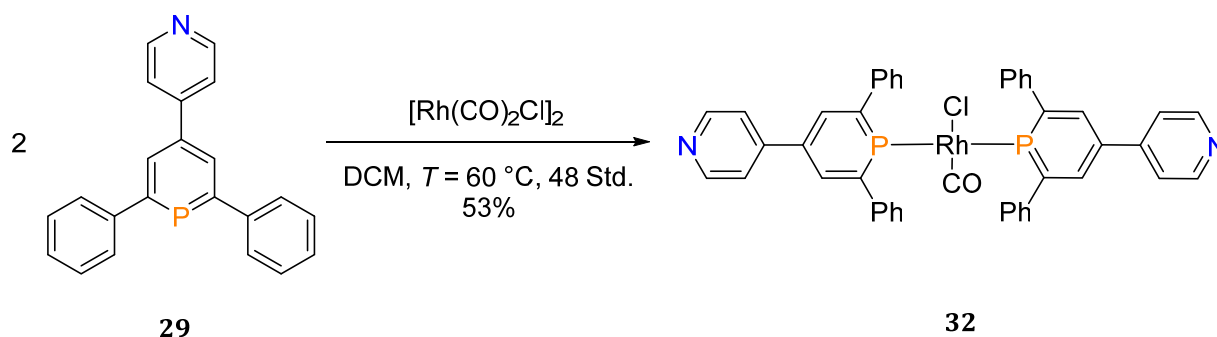
Die Darstellung des Wolframkomplexes **31** erfolgte auch im Falle des **PN'**-Phosphinins in guter Ausbeute von 86% durch Reaktion von äquimolaren Mengen an $[\text{W}(\text{CO})_6]$ und **PN'** unter Bestrahlung mit UV-Licht in Tetrahydrofuran (Schema 2.35). Der erhaltene Komplex wurde als roter Feststoff isoliert. Die Ligandenaustauschreaktion wurde mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt und bereits nach einer Stunde konnte ein hochfeldverschobenes Signal bei $\delta = 176.8$ ppm mit ^{183}W -Satelliten ($^1J_{\text{P-W}} = 268.3$ Hz) detektiert werden. Die große Kopplungskonstante spricht für eine η^1 -Koordination des Phosphoratoms an das Wolframzentrum. Mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie konnte auch in diesem Fall

nur **PN'** detektiert werden. Einkristalle für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden. Das IR-Spektrum zeigt die typischen CO-Schwingungsbanden bei $\tilde{\nu} = 2091, 2063, 1992, 1943$ und 1934 cm^{-1} . Somit hat auch Phosphinin **PN'** als Ligand starke π -Akzeptoreigenschaften.



Schema 2.35 Synthese des Wolframkomplexes **31**.

Eine Umsetzung von zwei Äquivalenten **PN'** mit einem Äquivalent $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in Dichlormethan führte nach 48 Stunden zur Bildung des Rh^I -Komplexes **32** (Schema 2.36).

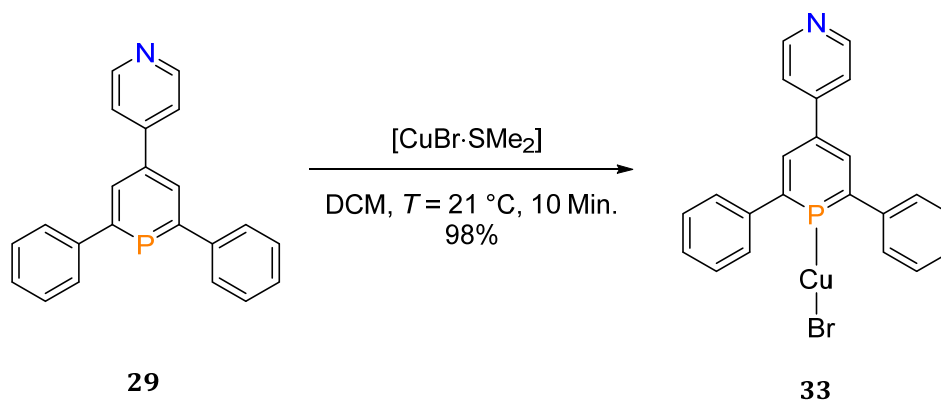


Schema 2.36 Synthese des Rhodiumkomplexes **32**.

32 wurde mit einer moderaten Ausbeute von 53% als roter Feststoff erhalten. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 188.4 \text{ ppm}$ mit einer für P-Rh-Bindungen typischen Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P-Rh}} = 231.7 \text{ Hz}$. Die Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum zeigen die erwartete Tieffeldverschiebung. Komplex **32** ist schwerlöslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln, so dass alle Kristallisationsansätze erfolglos blieben. Obwohl die Bildung eines Rh^I -Komplexes mittels NMR-Spektroskopie bestätigt werden konnte,

war es nicht möglich, Komplex **32** weder massenspektrometrisch, noch kristallographisch zu charakterisieren.

Des Weiteren wurde **PN'**-Phosphinin als Ligand zur Darstellung von Münzmetallkomplexen eingesetzt. Die Darstellung des Kupferkomplexes **33** erfolgte in einer Ligandenaustauschreaktion von $[\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2]$ mit **PN'** in DCM (Schema 2.37). Der isolierte gelbe Feststoff wurde mit einer Ausbeute von 98% erhalten.



Schema 2.37 Synthese des **PN'**-Kupferkomplexes **33**.

Auch hier wurde die Aufarbeitung durch erhebliche Löslichkeitsprobleme erschwert. Die gemessenen spektroskopischen Daten der Reaktionslösung weisen auf eine erfolgreiche Koordination hin, jedoch konnten keine Einkristalle zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Im Falle des korrespondierenden **NN'**-Cu^I-Komplexes **34** gelang es jedoch durch langsames Verdampfen einer konzentrierten Lösung von **34** in Acetonitril orange, für die röntgenkristallographische Charakterisierung geeignete Einkristalle zu erhalten. Die Molekülstruktur von **34** im Kristall ist in Abb. 2.22 dargestellt und Tabelle 2.6 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel an. **34** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit acht Molekülen in der Einheitszelle. Die Kupfer(I)-Zentren sind dabei verzerrt tetraedrisch von jeweils zwei Stickstoffatomen und zwei verbrückenden Bromidoliganden umgeben.

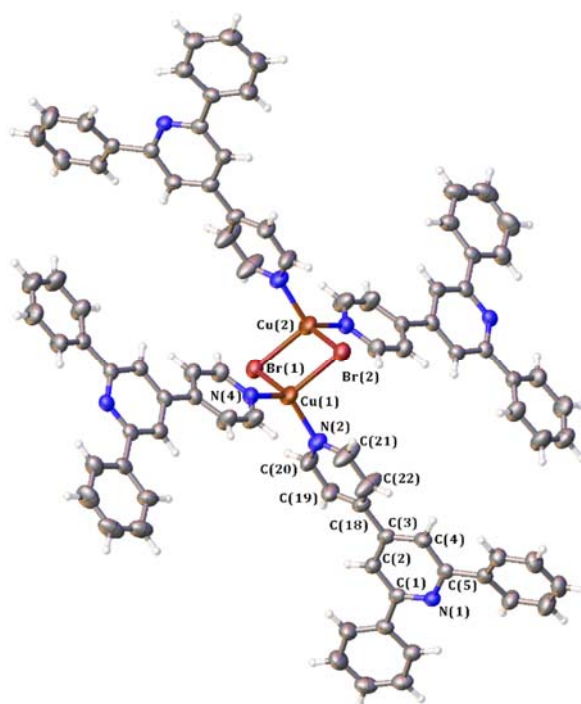
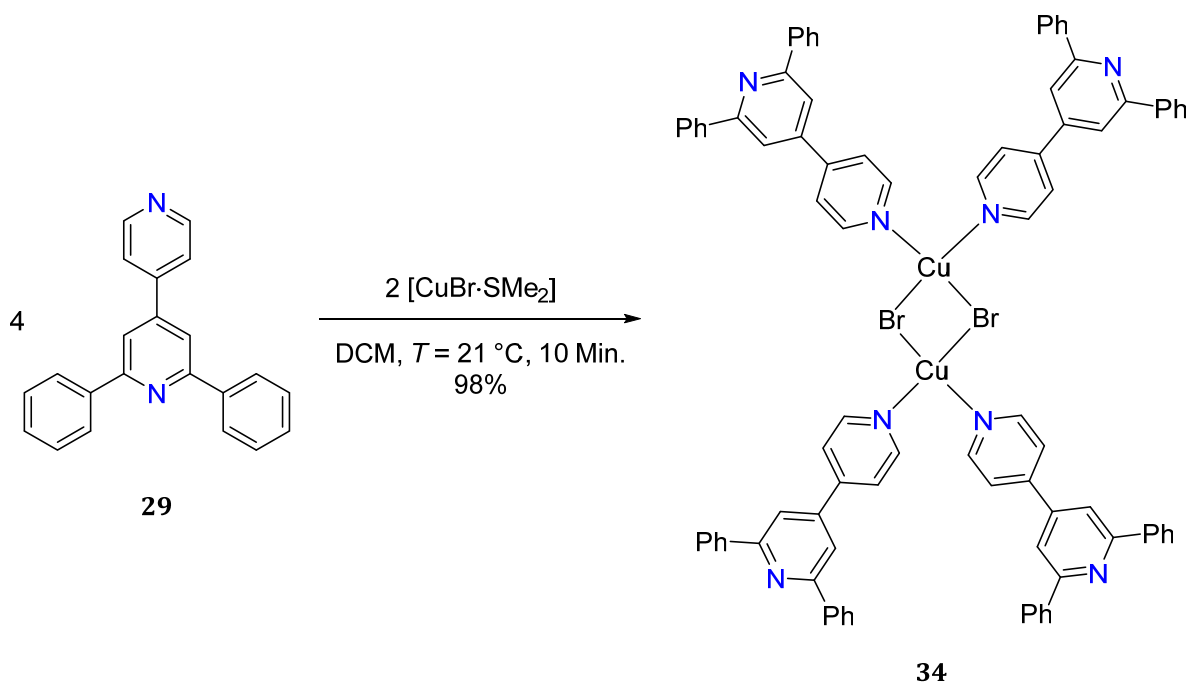


Abb. 2.22 Molekülstruktur von **34** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

Tabelle 2.6 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **34**.

Cu(1)-Cu(2)	2.8044(10)
Cu(1)-Br(1)	2.5153(7)
Cu(1)-Br(2)	2.5965(8)
Cu(1)-N(2)	2.013(2)
Cu(1)-N(4)	2.014(3)
N(1)-C(1)	1.336(4)
C(1)-C(2)	1.397(4)
C(2)-C(3)	1.394(4)
C(3)-C(4)	1.383(4)
C(4)-C(5)	1.394(4)
C(3)-C(18)	1.494(4)
C(18)-C(19)	1.374(5)
C(19)-C(20)	1.391(4)
N(2)-C(20)	1.323(4)
N(2)-C(21)	1.318(5)
C(21)-C(22)	1.368(4)
C(18)-C(22)	1.367(5)
N(2)-Cu(1)-N(4)	124.60(10)
N(4)-Cu(1)-Br(1)	102.71(8)
Br(1)-Cu(1)-Br(2)	113.48(2)
C(1)-N(1)-C(5)	119.1(2)
C(20)-N(2)-C(21)	115.6(3)

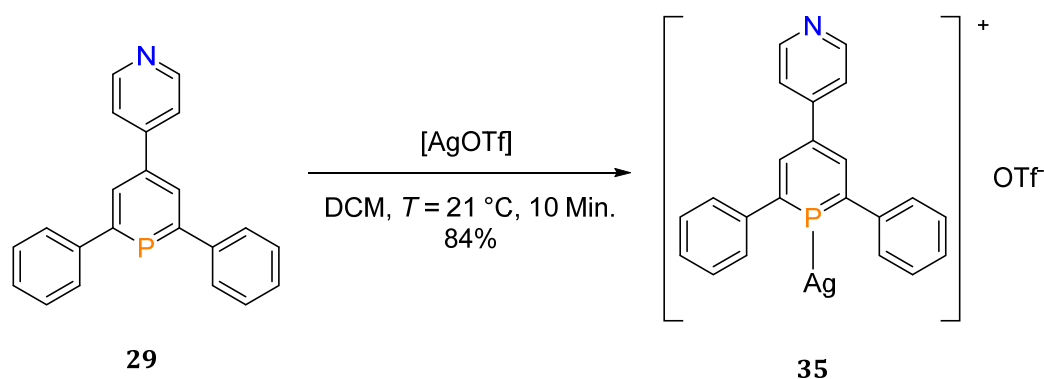
Die Molekülstruktur von **34** im Kristall zeigt, dass jeweils ein Cu^I-Zentrum von zwei NN'-Liganden umgeben ist (Schema 2.38).



Schema 2.38 Synthese des NN' -Kupferkomplexes **34**.

Die Koordination der NN' -Liganden findet über die sterisch weniger anspruchsvollen Stickstoffatome an der 4'-Position statt. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, da ältere Arbeiten von Müller und Mitarbeitern gezeigt haben, dass das 2,4,6-Triphenylpyridin im Gegensatz zum 2,4,6-Triphenylphosphinin aus sterischen Gründen nicht in der Lage ist, an ein Cu^{I} -Zentrum zu koordinieren.⁶³ Grund hierfür ist die Größe des Phosphoratoms im Vergleich zum Stickstoffatom, das im Falle des Phosphinins zu einer Aufweitung der Koordinationsstelle führt. Anhand dieser Ergebnisse wurde versucht, zunächst PN' über das freie Elektronenpaar am „weichen“ Phosphoratom an ein Cu^{I} -Zentrum zu koordinieren, um dann im Anschluss über die noch freie Koordinationsstelle des PN' am „harten“ Stickstoffatom an ein weiteres Metallzentrum zu koordinieren. Die bereits erwähnten Löslichkeitsprobleme des Cu^{I} - PN' -Komplexes **33** führten jedoch zu keiner erfolgreichen, zweiten Koordination.

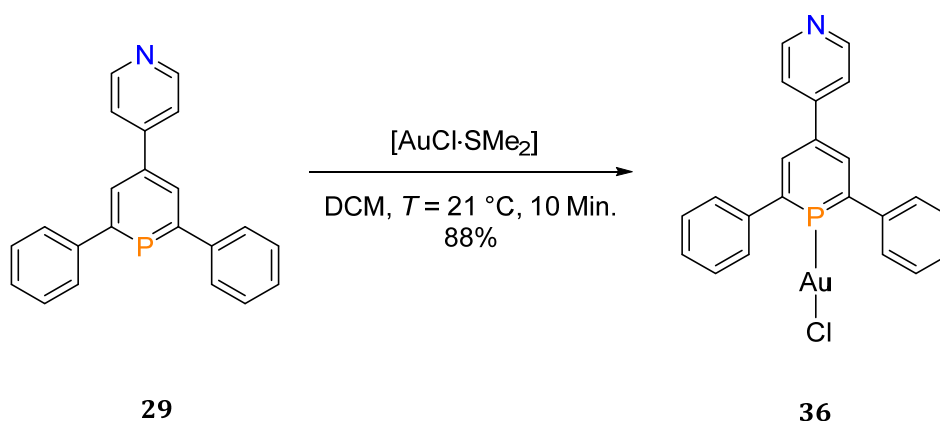
Der Silberkomplex **35** wurde unter Ausschluss von Licht durch Umsetzung von $[\text{AgOTf}]$ mit PN' in DCM synthetisiert (Schema 2.39). Mit einer guten Ausbeute von 84% konnte **35** als farbloser Feststoff erhalten werden.



Schema 2.39 Synthese des Silberkomplexes **35**.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei einer für Phosphinin-Ag^I-Komplexe typischen chemischen Verschiebung von $\delta = 177.3\text{ ppm}$. Die Signale der Protonen im ^1H -NMR-Spektrum sind auch für diesen Phosphininkomplex tieffeldverschoben. Leider ist es auch bei diesem Komplex nicht gelungen, Einkristalle zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, da auch Komplex **35** in keinem gängigen organischen Lösungsmittel löslich war.

Die Darstellung des Goldkomplexes **36** erfolgte ebenfalls unter Ausschluss von Licht. $[\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2]$ und **PN'** wurden in DCM umgesetzt (Schema 2.40). Das Produkt **36** ließ sich in guter Ausbeute von 88% als farblosen Feststoff erhalten, der mittels NMR-Spektroskopie als **36** identifiziert werden konnte.



Schema 2.40 Synthese des Goldkomplexes **36**.

Nach Isolierung des Komplexes erwies sich dieser jedoch als schwer löslich. Die massenspektrometrische Charakterisierung konnte keinen eindeutigen Nachweis für **36** liefern, jedoch ist sowohl die chemische Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\delta = 171.5\text{ ppm}$ als auch die breite Form der im NMR-Spektrum detektierten

Resonanz ein starkes Indiz für eine η^1 -Koordination des Phosphoratoms an das Au^I-Metallzentrum.

Die hier dargestellten **PN'**-Komplexe ließen sich nur bedingt charakterisieren, da sie sich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln als schwerlöslich erwiesen. Kristallisationsversuche waren aufgrund des Löslichkeitsproblems bisher nicht erfolgreich. Die Koordinationsverbindungen konnten somit nur mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht werden.

2.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnten zwei neue Phosphinine **NPN** und **PN'** synthetisiert und charakterisiert werden. Zudem ließ sich das in der Vergangenheit nur schwer zu synthetisierende Phosphinin **PNP** durch Optimierung und Abänderung der ursprünglichen Synthesevorschrift darstellen. Zu Vergleichszwecken ist es gelungen, die drei analogen Pyridinderivate **5**, **16** und **NN'** erfolgreich darzustellen. Letzteres konnte mittels Röntgenkristallstrukturanalyse eindeutig charakterisiert werden. Die Darstellung der verbrückten Phosphinine **M** und **N** ist nicht gelungen. In beiden Fällen scheiterte die Synthese des entsprechenden Pyryliumsalzes. Grund hierfür könnte ein sterisches Problem bei der O⁺/P-Austauschreaktion sein. Jedoch wurden aus Zeitgründen keine weiteren Optimierungsversuche der Reaktionsbedingungen durchgeführt, so dass an dieser Stelle noch weitere Untersuchungen erforderlich sind. Die erfolgreich synthetisierten Phosphinine und Pyridine wurden als Liganden für die Synthese von Koordinationsverbindungen mit Übergangsmetallen wie Wolfram, Rhodium, Kupfer, Silber und Gold in den Oxidationsstufen zwischen 0 und +I eingesetzt. Die Komplexe ließen sich durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie nachweisen. Koordinationsverbindungen **18** und **34** konnten röntgenkristallographisch eindeutig charakterisiert werden. Die Untersuchungen der hier dargestellten Komplexe liefern ein besseres Verständnis für die Darstellung polydentater niederkoordinierter Phosphorverbindungen und ermöglichten einen Zugang zu ungewöhnlichen und vielversprechenden Komplexen mit einem hohen Anwendungspotential.

2.4 Experimenteller Teil

2.4.1 Allgemeine Angaben

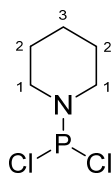
Alle oxidations- und hydrolyseempfindlichen Reaktionen wurden unter Luft- und Wasserausschluss mit Hilfe von Schlenk- oder Gloveboxtechniken in einem Ölpumpenvakuum bis zu $p = 10^{-3}$ mbar unter Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. Die angegebenen Reaktionstemperaturen beziehen sich auf die Temperaturen der Silikonölheizbäder. Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, mit einem elektrischen Magnetrührer gerührt. Für Reaktionen, die unter UV-Licht bestrahlt wurden, wurde eine *UVP Black-Ray B-100AP 100 W* Quecksilberdampfampe ohne Filter in einem Abstand von 15 cm genutzt. Alle Chemikalien und Lösungsmittel sowie die deuterierten Lösungsmittel (99.5 Atom%D) wurden käuflich erworben. Benzaldehyd wurde vor Verwendung mittels Destillation aufgereinigt. Die verwendeten trockenen Lösungsmittel *n*-Pentan, Dichlormethan, Toluol und Acetonitril wurden über handelsübliche Al_2O_3 -Säulen aufgereinigt und der Lösungsmitteltrocknungsanlage *MB SPS-800* der Firma MBRAUN entnommen. Diethylether wurde über Natrium/Benzophenon und THF sowie DME über Kalium/Benzophenon unter einer Argonschutzgasatmosphäre getrocknet. Die eingesetzten trockenen deuterierten Lösungsmittel THF- D_8 und Benzol- D_6 wurden über eine Natrium-Kalium-Legierung und DCM-D_2 sowie Acetonitril- D_3 über CaH_2 getrocknet. Die analytischen Dünnschichtchromatogramme wurden auf mit Kieselgel 60 F_{254} beschichteten Aluminiumplatten der Firma Merck angefertigt. Die Verbindungen wurden über UV-Absorption bei einer Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm ermittelt. Bei der säulenchromatographischen Trennung wurde als stationäre Phase Kieselgel 60 M mit einer Korngröße von 0.040 – 0.063 mm der Firma MACHEREY-NAGEL verwendet. Die Bedingungen für die Säulen werden in der Form (d x h; A:B, a:b (V)) angegeben. Dabei steht d für den Durchmesser und h für die Füllhöhe der Säule, A und B geben die Lösungsmittel an, die als stationäre Phase verwendet werden. Die dabei eingesetzten Volumenverhältnisse werden in der Form a:b dargestellt und das eingesetzte Gesamtvolumen als V angegeben. ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden an den 400 MHz-Spektrometern *Lambda 400* oder *JNM-ECA 400II* von der Firma JEOL Delta oder an dem 700 MHz-Spektrometer *AVANCE III 700* von der Firma Bruker aufgenommen. Als internen Standard dienten

bei ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren die Signale der deuterierten Lösungsmittel⁶⁴ und bei ^{31}P -NMR-Spektren wurde 85%ige H_3PO_4 als externer Standard eingesetzt. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ - und die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden protonenentkoppelt gemessen. Elektronenstoßionisationsmassenspektren (EI-MS) wurden an dem *MAT 711* Massenspektrometer der Firma Finnigan MAT und Elektronensprayionisationsmassenspektren (ESI-MS) wurden am Gerät *FTICR-MS* der Firma Varian Inc. aufgenommen. IR-Spektren wurden am *FTIR-ATR Nicolet iS10* Spektrometer von der Firma Thermo Scientific gemessen.

2.4.2 Darstellung des Tris(trimethylsilyl)phosphans

Piperidindichlorphosphan (1):

Die Darstellung von **1** erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.⁶⁵ In einem Schlenkkolben mit Tropftrichter und KPG-Rührer wird Phosphortrichlorid (110 g, 0.75 mol) vorgelegt, in Diethylether (150 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Über eine Zeitspanne von $t = 4$ Std. wird Piperidin (127 g, 1.50 mol) unter Rühren zugetropft und anschließend die Reaktionslösung auf $T = 21\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach Zugabe von weiterem Diethylether (200 mL) wird die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Diethylether (1.20 L) gewaschen und das Lösungsmittel bei reduziertem Druck entfernt. Der ölige Rückstand wird am Hochvakuum getrocknet. Anschließend wird das Rohprodukt am Hochvakuum fraktioniert destilliert ($T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 0.3\text{ mbar}$), um 122.4 g (87%) des Produktes als farbloses Öl darzustellen.



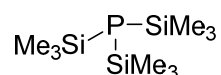
1

^1H -NMR (400 MHz, Benzol- D_6): $\delta = 2.71 - 2.92$ (m, 4 H, H-1), $1.09 - 1.06$ (m, 6 H, H-2 und H-3) ppm;
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Benzol- D_6): $\delta = 157.5$ ppm.

Tris(trimethylsilyl)phosphan (2):

Die Darstellung von **2** erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.⁶⁵ In einem Schlenkkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter

wird Lithium (9.00 g, 1.30 mol) vorgelegt und über Nacht stark gerührt. Trimethylsilylchlorid (100 g, 0.92 mol) und THF (250 mL) werden anschließend zugegeben und für vier Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Tropftrichter wird **1** (37.0 g, 0.20 mol) vorgelegt, in THF (70 mL) gelöst und zur Reaktionssuspension getropft. Die Reaktionssuspension wird für weitere zwei Stunden unter Rückfluss und anschließend bei $T = 21\text{ °C}$ gerührt, bis die Lösung hellgrau ist. Nach drei Tagen wird die Reaktionslösung eingengt, in Diethylether gelöst, filtriert und das Filtrat eingengt. Der ölige Rückstand wird am Hochvakuum fraktioniert destilliert ($T = 60\text{ °C}$, $p = 0.03\text{ mbar}$). Es werden 37.2 g (95%) des Produktes als farblose Flüssigkeit erhalten.



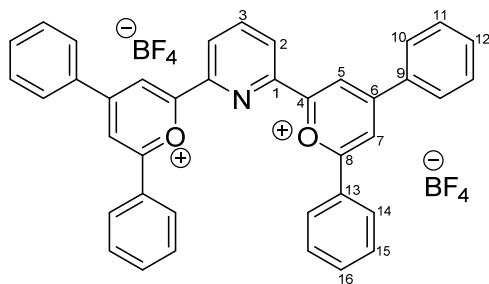
2

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Benzol- D_6): $\delta = -251.5\text{ ppm}$.

2.4.3 Darstellung des PNP-Liganden und seiner Komplexverbindungen

6,6'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(2,4-diphenylpyrylium)bis(tetrafluoroborat) (3):

Die Darstellung von **3** erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.¹⁴ In einem Schlenkcolben mit Rückflusskühler werden 2,6-Diacetylpyridin (1.57 g, 9.63 mmol) und *trans*-Chalkon (8.00 g, 38.5 mmol) vorgelegt. Zum Reaktionsgemisch wird unter ständigem Rühren Tetrafluoroborsäurediethyletherat (12.5 g, 77.0 mmol) zügig zugetropft. Die dunkelrote Reaktionslösung wird für $t = 4\text{ Std.}$ unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird diese mit Aceton (5 mL) verdünnt und langsam unter starkem Rühren in kalten Diethylether (800 mL) getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene orange Niederschlag wird abfiltriert, aus siedendem Methanol kristallisiert und der erhaltene gelbe Feststoff bei $T = 40\text{ °C}$ am Hochvakuum getrocknet, um 6.41 g (93%) des Bispyryliumsalzes **3** zu erhalten.

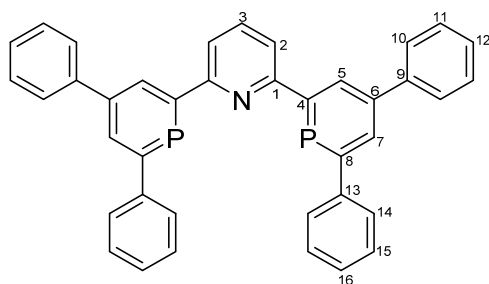


3

¹H-NMR (400 MHz, Acetonitril-D₃): δ = 9.46 (d, J = 1.6 Hz, 2 H, H-5), 8.98 (d, J = 1.6 Hz, 2 H, H-7), 8.90 (d, J = 8.0, 1.8 Hz, 2 H, H-2), 8.61 (t, J = 8.0 Hz, 1 H, H-3), 8.57 – 8.55 (m, 4 H, H-Ph), 8.48 – 8.46 (m, 4 H, H-Ph), 7.96 – 7.92 (m, 4 H, H-Ph), 7.86 – 7.82 (m, 8 H, H-Ph) ppm; **¹⁹F-NMR** (376 MHz, Acetonitril-D₃): δ = -151.5, -151.6 ppm.

2,6-Bis(4,6-diphenylphosphinin-2-yl)pyridin (PNP, 4):

Die Darstellung von **4** erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.¹⁴ In einen Schlenkkolben mit Rückflusskühler wird **3** (3.00 g, 3.38 mmol) vorgelegt und in DME (50 mL) gelöst. Zur Lösung wird **2** (3.60 g, 14.2 mmol) langsam unter Rühren getropft. Die Reaktionslösung wird für t = 24 Std. unter Rückfluss gerührt. Zur Aufarbeitung wird die dunkelrote Reaktionslösung am Hochvakuum getrocknet, anschließend in DCM (30 mL) gelöst, mit Kieselgel (2 g) versetzt und bei T = 50 °C am Hochvakuum für t = 4 h getrocknet. Das auf Kieselgel gezogene Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (3.5 cm x 20 cm; ⁿHexan:EtOAc, 1:0 (1 L); ⁿHexan:EtOAc, 7:3 (500 mL)) und anschließend aus heißem Acetonitril (4.5 mL) kristallisiert. Nach Trocknen des Produktes bei T = 40 °C am Hochvakuum wurden 613 mg (32%) von **4** als kupferfarbener Feststoff erhalten.

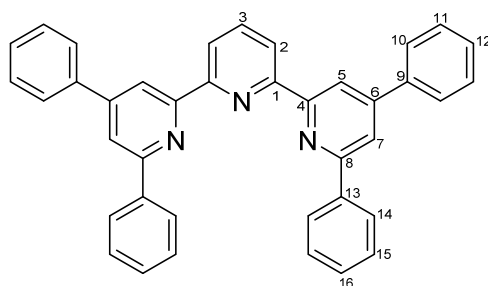


4

¹H-NMR (400 MHz, DCM-D₂): δ = 9.00 (dd, J = 5.6, 1.3 Hz, 2 H, H-5), 8.29 (dd, J = 6.0, 1.0 Hz, 2 H, H-7), 8.10 (d, J = 7.8 Hz, 2 H, H-2), 7.93 (t, J = 7.6 Hz, 1 H, H-3), 7.82 – 7.81 (m, 4 H, H-Ph), 7.80 – 7.79 (m, 4 H, H-Ph), 7.55 – 7.50 (m, 8 H, H-Ph) 7.48 – 7.45 (m, 4 H, H-Ph) ppm; **³¹P-NMR** (162 MHz, DCM-D₂): δ = 187.6 (ddd, J = 4.9, 4.8, 1.6 Hz) ppm; **³¹P{¹H}-NMR** (162 MHz, DCM-D₂): δ = 187.6 ppm.

2,6-(Bis(4',6'-diphenylpyridin-2'-yl)pyridin (5):

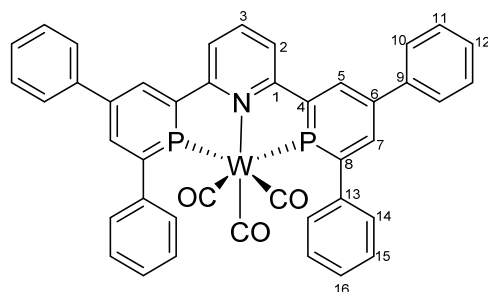
3 (3.00 g, 4.20 mmol) wird in EtOH (100 mL) gelöst und mit 25%-iger wässriger Ammoniaklösung (2.90 g, 160 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus heißem EtOH (30 mL) kristallisiert. Nach Trocknen des Produktes bei am Hochvakuum werden 1.69 g (75%) von **5** als beigefarbener Feststoff erhalten.

**5**

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*D*₁): δ = 8.89 (d, J = 1.6 Hz, 2 H, H-5), 8.75 (d, J = 7.8 Hz, 2 H, H-2), 8.26 – 8.23 (m, 4 H, *o*-H-Ph), 8.06 (t, J = 7.8 Hz, 1 H, H-3), 8.02 (d, J = 1.6 Hz, 2 H, H-7), 7.89 – 7.86 (m, 4 H, *o*-H-Ph), 7.58 – 7.53 (m, 8 H, *m*-H-Ph) 7.53 – 7.46 (m, 4 H, *p*-H-Ph) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, Chloroform-*D*₁): δ = 157.3 (2 C), 156.5 (2 C), 155.6 (2 C), 150.2 (2 C), 139.6 (2 C), 139.2 (2 C), 138.0 (1 C), 129.3 (4 C), 129.3 (2 C), 129.2 (2 C), 128.9 (4 C), 127.4 (4 C), 127.3 (4 C), 121.7 (2 C), 118.7 (2 C), 117.9 (2 C) ppm; **ESI-TOF-MS** (+, 250 V): $[M+H]^+$ = 538.2249 (gef.), 538.2278 (ber.); $[M+Na]^+$ = 560.2079 (gef.), 560.2079 (ber.); $[M_2+Na]^+$ = 1097.4236 (gef.), 1097.4302 (ber.) m/z .

[(4)W(CO)₃] (6):

4 (28.5 mg, 0.05 mmol) und $[W(CO)_6]$ (17.6 mg, 0.05 mmol) werden in THF (1 mL) für t = 29 Std. unter UV-Licht bestrahlt, anschließend über Celite filtriert und im Hochvakuum eingengt. **6** wird als dunkelroter Feststoff (38.4 mg, 92%) erhalten.

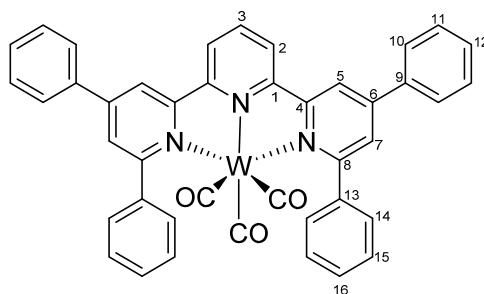
**6**

¹H-NMR (400 MHz, THF-*D*₈): δ = 8.47 – 8.43 (m, 1 H, H-Py); 8.32 – 8.27 (m, 1 H, H-Py); 8.18 – 8.16 (m, 1 H, H-Py); 7.98 (d, J = 7.7 Hz, 2 H, H-Phos); 7.74 (d, J = 7.1 Hz, 2 H, H-Phos); 7.52 – 7.32 (m, 20 H,

H-Ph) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- D_8): $\delta = 221.6$ ($^1J_{\text{P-W}} = 385.6$ Hz) ppm; **ESI-TOF-MS** (+, 250 V): $[\text{M-W}(\text{CO})_3+\text{H}]^+ = 572.2203$ (gef.), 572.1692 (ber.) m/z ; **IR**(ATR): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2074, 2019, 1890$ cm^{-1} .

[(5)W(CO)₃] (7):

In einem verschlossenen Young-NMR-Rohr werden **5** (30.0 mg, 0.06 mmol) und $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (19.6 mg, 0.06 mmol) in THF (0.8 mL) für $t = 3$ Std. unter UV-Licht bestrahlt, anschließend über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. **7** wird als dunkelroter Feststoff (38.4 mg, 94%) erhalten.

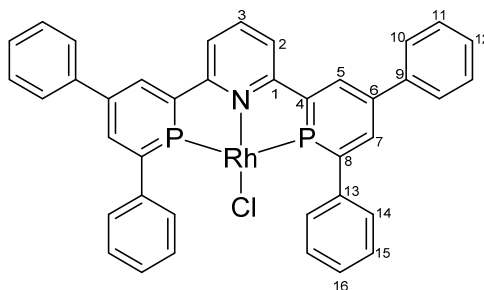


7

^1H -NMR (400 MHz, THF- D_8): $\delta = 9.16$ (d, $J = 1.5$ Hz, 2 H, H-Py), 8.89 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H, H-2), 8.30 – 8.27 (m, 4 H, H-Ph), 7.84 (d, $J = 1.3$ Hz, 2 H, H-Py), 7.63 (t, $J = 7.8$ Hz, 1 H, H-3), 7.41 – 7.36 ppm; **IR**(ATR): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1989, 1983, 1842$ cm^{-1} .

[(4)RhCl] (8):

4 (20.0 mg, 0.04 mmol) und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (6.80 mg, 0.02 mmol) werden in DCM (0.7 mL) gelöst. Die Reaktionslösung färbt sich tiefrot und es fällt ein schwarzer Feststoff aus. Anschließend wird die Reaktionssuspension im verschlossenen Young-NMR-Rohr bei $T = 90$ °C für $t = 1$ Std. erhitzt. Der Feststoff wird abgetrennt und getrocknet, um 14.4 mg (58%) von **8** als dunkelroter Feststoff erhalten.

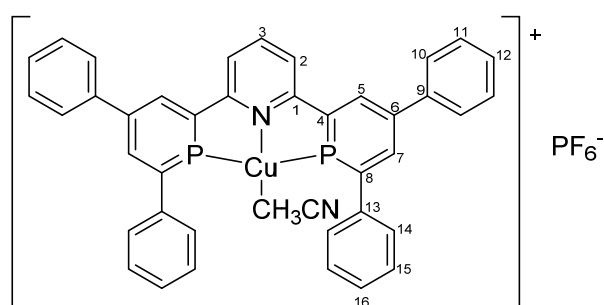


8

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DCM- D_2): $\delta = 92.2$ (d, $J = 98.8$ Hz) ppm; **ESI-TOF-MS** (+, 250 V): $[\text{M-Rh}+\text{H}]^+ = 572.1933$ (gef.), 572.1692 (ber.) m/z .

[[4**] Cu(CH₃CN)]PF₆ (**9**):**

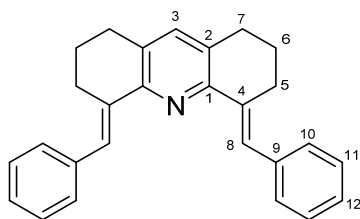
In ein Young-NMR-Rohr werden **4** (30.7 mg, 0.05 mmol) und [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ (20.0 mg, 0.05 mmol) vorgelegt und in DCM (1 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wird für $t = 1$ Std. bei $T = 70$ °C im geschlossenen Young-NMR-Rohr erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird **9** als gelber schwerlöslicher Feststoff (39.7 mg, 94%) erhalten.

**9**

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-D₂): $\delta = 146.6, -143.9$ (PF₆⁻) ppm; ESI-TOF-MS (+, 250 V): [M-Cu+H]⁺ = 572.1703 (gef.), 572.1692 (ber.) m/z .

2.4.4 Darstellung des PNP_{verbrückt}**4,5-Dibenzyliden-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroacridin (**10**):**

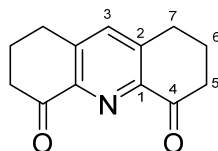
Die Darstellung von **10** erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.⁵³ In einen 25-mL-Schlenkkolben mit Rückflusskühler wird Octahydroacridin (0.50 g, 2.67 mmol) vorgelegt. Anschließend werden Benzaldehyd (2.55 g, 24.0 mmol) und Essigsäureanhydrid (2.18 g, 21.4 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung für $t = 10$ Std. unter Rückfluss gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung auf $T = -15$ °C gekühlt und der dabei entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem EtOH (5 mL) gewaschen und bei $T = 40$ °C am Hochvakuum getrocknet. **10** wird als hellgelber kristalliner Feststoff (894 mg, 93%) erhalten.

**10**

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-D₁): δ = 8.12 (s, 2 H, H-8), 7.45 – 7.43 (m, 4 H, H-Ph), 7.40 – 7.35 (m, 4 H, H-Ph), 7.26 – 7.22 (m, 2 H, H-12), 7.14 (s, 1 H, H-3), 2.91 – 2.88 (m, 4 H), 2.83 – 2.80 (m, 4 H), 1.86 – 1.80 (m, 4 H) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, Chloroform-D₁): δ = 150.1 (2 C, C-8), 138.3 (2 C), 137.7 (2 C), 135.9 (2 C), 131.5 (2 C), 129.8 (4 C, C-Ph), 128.2 (4 C, C-Ph), 126.7 (2 C), 126.3 (1 C, C-3), 29.6 (2 C), 28.3 (2 C), 23.1 (2 C) ppm.

2,3,7,8-Tetrahydroacridin-4,5(1H,6H)-dion (11):

Die Darstellung von **11** erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.⁵³ **10** (129 mg, 0.53 mmol) wird in einen Zweihalskolben vorgelegt und in DCM (40 mL) gelöst. Die gelbe Lösung wird auf $T = -70$ °C gekühlt. Anschließend wird ein O₃/O₂-Gasgemisch durch die Lösung geleitet, bis die Lösung sich blau färbt ($t = 4$ Std.). Nun wird O₂-Gas durch die Lösung geleitet, bis sie sich entfärbt ($t = 15$ Min). Zuletzt wird Dimethylsulfid (170 mg, 2.74 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung für $t = 15$ Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die rote Lösung wird am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck eingengt und der Rückstand mit heißem Hexan (2 x 20 mL) gewaschen und in DCM (50 mL) gelöst. Die organische Lösung wird mit H₂O (2 x 20 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. **11** wird als braunes Öl (96.2 mg, 85%) erhalten.



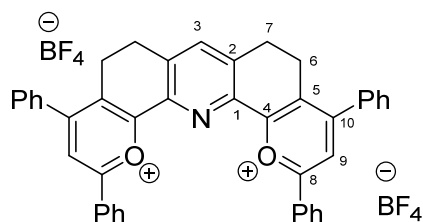
11

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-D₁): δ = 7.68 (s, 1 H, H-3), 3.10 – 3.08 (m, 4 H), 2.82 – 2.78 (m, 4 H), 2.20 – 2.17 (m, 4 H) ppm.

2,4,10,12-Tetraphenyl-5,6,8,9-tetrahydrodipyrano[3,2-c:2',3'-h]acridin-1,13-dium-bis(tetrafluoroborat) (12):

Diketon **11** (0.50 g, 2.32 mmol) und *trans*-Chalkon (1.94 g, 9.29 mmol) wurden in einen Schlenkrohr mit Schraubdeckelverschluss vorgelegt und mit DCE (2 mL) versetzt. Zum Reaktionsgemisch wurde unter ständigem Rühren Bortrifluorid-diethyletherat (2.64 g, 18.6 mmol) zügig zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für $t = 4$ Std. im verschlossenen Schlenkrohr bei $T = 70$ °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung langsam unter starkem Rühren in kalten Et₂O (50 mL) getropft

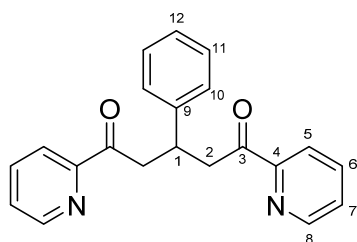
und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene braune Niederschlag wurde abfiltriert, jedoch zeigten sowohl das ^1H - als auch das ^{19}F -NMR-Spektrum keine Umsetzung zum gewünschten Produkt **12**.

**12**

2.4.5 Darstellung des NPN-Liganden und seiner Komplexverbindungen

3-Phenyl-1,5-di(pyridin-2-yl)pentan-1,5-dion (13):

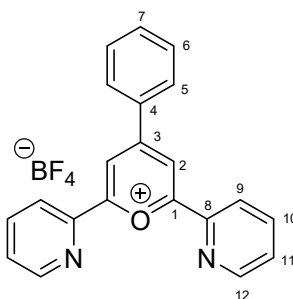
Die Darstellung von **13** erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.⁶⁶ Natriumhydroxid (9.00 g, 225 mmol) wird in einem Rundkolben vorgelegt, in H₂O (100 mL) und EtOH (150 mL) gelöst und mit frisch destilliertem Benzaldehyd (11.7 g, 110 mmol) versetzt. Zur Lösung wird 2-Acetylpyridin (26.7 g, 220 mmol) getropft. Die Reaktionslösung färbt sich von gelb über orange zu rot. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei $T = 21\text{ °C}$ gerührt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem EtOH (50 mL) gewaschen und zuletzt aus heißem EtOH:DMF-Gemisch (1:1, 350 mL) kristallisiert. Das reine Produkt **13** wird als farbloser Feststoff (27.5 g, 76%) gewonnen.

**13**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 8.62$ (d, $J = 4.8$ Hz, 2 H, H-8), 7.93 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H, H-Py), 7.76 (td, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 2 H, H-Py), 7.41 (ddt, $J = 7.5, 4.8, 1.1$ Hz, 2 H, H-Py), 7.37 (dd, $J = 7.6, 0.6$ Hz, 2 H, H-10), 7.23 (dd, $J = 7.8, 7.8$ Hz, 2 H, H-11), 7.12 (dd, $J = 7.6, 0.7$ Hz, 1 H, H-12), 4.15 (q, $J = 7.1$ Hz, 1 H, H-1), 3.75 (dd, $J = 17.6, 7.4$ Hz, 2 H, H-2), 3.65 (dd, $J = 17.6, 6.8$ Hz, 2 H, H-2') ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 200.1$ (1 C, C-3), 153.5 (1 C), 148.9 (2 C), 144.7 (1 C), 136.9 (2 C), 128.4 (2 C), 127.8 (2 C), 127.1 (2 C), 126.4 (1 C), 121.9 (2 C), 44.2 (2 C, C-2), 36.2 (1 C, C-1) ppm.

4-Phenyl-2,6-di(pyridin-2-yl)pyryliumtetrafluoroborat (14):

13 (5.00 g, 15.1 mmol) und *trans*-Chalkon (3.15 g, 15.1 mmol) werden in einem Schlenkkolben mit Rückflusskühler vorgelegt. Zum Reaktionsgemisch wird unter ständigem Rühren Tetrafluoroborsäure-Diethyletherat (19.6 g, 121 mmol) zügig zugetropft. Die Reaktionslösung wird für $t = 4$ Std. unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird die dunkelrote Lösung langsam unter starkem Rühren in kaltem Et₂O (900 mL) getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene braune Niederschlag wird abfiltriert, aus siedendem Isopropanol kristallisiert und der erhaltene gelbgrüne Feststoff bei $T = 40$ °C am Hochvakuum getrocknet, um 5.92 g (98%) des Pyryliumsalzes **14** zu erhalten.

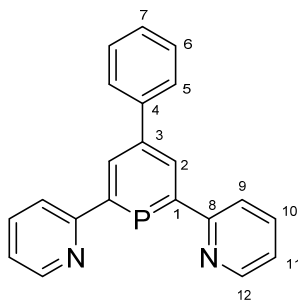


14

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-D₆): $\delta = 9.19$ (s, 2 H, H-2), 8.99 – 8.95 (m, 2 H, H-12), 8.93 – 8.90 (m, 2 H, H-9), 8.46 – 8.42 (m, 2 H, H-Py), 7.50 – 7.48 (m, 2 H, H-Py), 7.32 – 7.28 (m, 3 H, H-6, H-7), 7.22 – 7.19 (m, 2 H, H-5) ppm; ¹⁹F-NMR (376 MHz, Aceton-D₆): $\delta = -151.2, -151.3$ ppm.

2,2'-(4-Phenylphosphinin-2,6-diyl)dipyridin (NPN, 15):

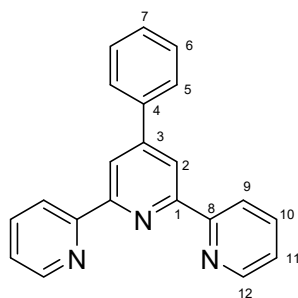
Das Pyryliumsalz **14** (5.00 g, 12.5 mmol) wird in einem Schlenkkolben mit Rückflusskühler vorgelegt und in trockenem DME (150 mL) gelöst. Zur Lösung wird langsam P(SiMe₃)₃ (6.28 g, 25.1 mmol) getropft. Die Reaktionslösung wird anschließend unter Rückfluss gerührt. Nach $t = 14$ h wird die dunkelrote Reaktionslösung am Hochvakuum eingeeengt und unter inerten Bedingungen säulenchromatographisch aufgereinigt (4 x 15 cm; ⁿHexan:NEt₃, 99:1 (1 L) ⁿHexan:Ethylacetat:NEt₃, 90:9:1 (500 mL)). Das erhaltene Rohprodukt wird aus siedendem Acetonitril kristallisiert. Es werden 302 mg (8%) des orangen Feststoffes erhalten.

**15**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM- D_2): δ = 7.97 (d, J = 5.6 Hz, 2 H, H-2), 7.76 – 7.75 (m, 2 H, H-Py), 7.74 – 7.73 (m, 2 H, H-Py), 7.47 – 7.46 (m, 4 H, H-Py), 7.34 – 7.32 (m, 2 H, H-Ph), 7.03 – 7.01 (m, 3 H, H-Ph) ppm; **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (162 MHz, DCM- D_2): δ = 191.2 ppm; **ESI-TOF-MS** (+, 250 V): $[\text{M}+\text{H}]^+$ = 327.1051 (gef.); 327.1046 (ber.) m/z .

4'-Phenyl-2,2':6',2''-terpyridin (16):

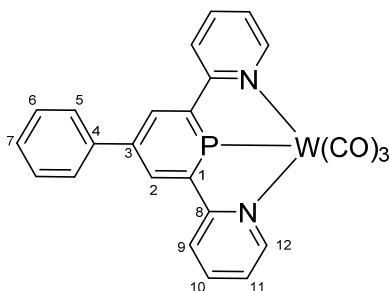
In einem Rundkolben wird das Pyryliumsalz **14** (6.03 g, 15.1 mmol) in Ethanol (100 mL) gelöst und anschließend mit 25%iger wässriger Ammoniaklösung (50 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wird für t = 24 Std. bei T = 21 °C gerührt. Der entstandene violette Niederschlag wird abfiltriert, aus siedendem Ethanol kristallisiert und zuletzt bei T = 40 °C am Hochvakuum getrocknet. Es werden 4.30 g (92%) des Produktes **16** als gelber kristalliner Feststoff erhalten.

**16**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- D_3): δ = 8.75 (s, 2 H, H-2), 8.74 – 8.73 (m, 2 H, H-12), 8.69 – 8.67 (m, 2 H, H-9), 7.92 – 7.90 (m, 2 H, H-11), 7.89 – 7.86 (m, 2 H, H-10), 7.54 – 7.49 (m, 2 H, H-6), 7.48 – 7.44 (m, 1 H, H-7), 7.37 – 7.34 (m, 2 H, H-5); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz, Chloroform- D_1): δ = 156.4 (2 C), 156.1 (2 C), 150.5 (1 C, C-3), 149.3 (2 C), 138.7 (1 C, C-4), 137.0 (2 C), 129.2 (1 C, C-7), 129.1 (2 C), 127.5 (2 C), 124.0 (2 C), 121.5 (2 C), 119.1 (2 C) ppm; **ESI-TOF-MS** (+, 250 V): $[\text{M}+\text{H}]^+$ = 310.1345 (gef.), 310.1339 (ber.); $[\text{M}+\text{Na}]^+$ = 332.1171 (gef.), 332.1158 (ber.); $[\text{M}_2+\text{Na}]^+$ = 641.2429 (gef.), 641.2424 (ber.) m/z .

[[15]W(CO)₃] (17):

In ein Young-NMR-Rohr werden **15** (20 mg, 0.06 mmol) und [W(CO)₆] (10.9 mg, 0.03 mmol) vorgelegt und mit THF (0.6 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wird im verschlossenen Young-NMR-Rohr für $t = 1$ Woche unter UV-Licht bestrahlt. Alle flüchtigen Verbindungen werden im Hochvakuum entfernt, um die Titelverbindung als orangen Feststoff (23.1 mg, 89%) zu erhalten.

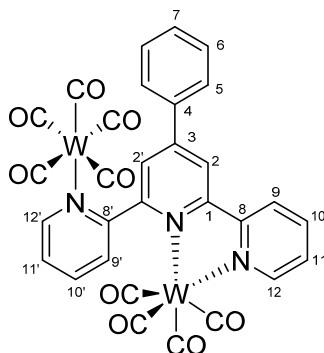


17

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF-D₈): $\delta = 176.7$ ($1J_{P-W} = 272.2$ Hz) ppm; ESI-TOF-MS (+, 250 V): [M-W(CO)₃+Na]⁺ = 349.0796 (gef.), 349.0865 (ber.) m/z; IR(ATR): $\tilde{\nu}_{CO} = 2074, 2026, 1926$ cm⁻¹.

[[16]W₂(CO)₉] (18):

In einem Schlenkrohr werden **16** (30.0 mg, 0.10 mmol) und [W(CO)₆] (16.9 mg, 0.05 mmol) mit THF (2 mL) versetzt. Die gelbe Reaktionslösung wird für $t = 3$ Std. unter UV-Licht bestrahlt. Die nun tiefrote Reaktionslösung wird im Hochvakuum getrocknet, um den Komplex **18** als dunkelroten Feststoff (38.6 mg, 98%) zu erhalten. Durch langsames Verdampfen einer konzentrierten Lösung von **18** in Benzol werden röntgenkristallographisch messbare, rote, nadelförmige Kristalle erhalten.



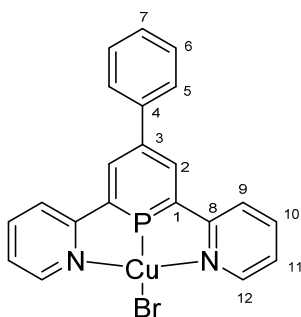
18

¹H-NMR (400 MHz, Benzol-D₆): $\delta = 9.16$ (s, 1 H, H-2), 9.16 (s, 1 H, H-2'), 8.77 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, H-Py), 8.77 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, H-Py'), 8.62 – 8.61 (m, 1 H, H-Py), 8.62 – 8.60 (m, 1 H, H-Py'), 7.61 – 7.58 (m, 1 H, H-Py), 7.61 – 7.58 (m, 1 H, H-Py'), 7.38 – 7.34 (m, 1 H, H-Py), 7.38 – 7.34 (m, 1 H, H-Py'), 7.11 – 7.09 (m,

3 H, H-Ph), 6.81 – 6.78 (m, 2 H, H-Ph) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Benzol- D_6): $\delta = 191.2$ (C=O), 156.8, 156.5, 150.5, 149.4, 139.0, 136.5, 129.2, 129.0, 127.5, 123.8, 121.3, 119.6 ppm; **ESI-TOF-MS** (+, 250 V): $[\text{M}-\text{W}_2(\text{CO})_9+\text{Na}]^+ = 332.1169$ (gef.), 332.1158 (ber.) m/z ; **IR**(ATR): $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 2069, 2002, 1986, 1945, 1874, 1847, 1819 \text{ cm}^{-1}$.

[(15)CuBr] (19):

Unter Argonatmosphäre wird in einem Schnappdeckelglas **15** (20 mg, 0.06 mmol) und $[\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2]$ (12.6 mg, 0.06 mmol) vorgelegt und in DCM (1 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wird für $t = 10$ Min. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite filtriert. Alle flüchtigen Verbindungen werden im Hochvakuum entfernt, um die Titelverbindung als gelber Feststoff (23.2 mg, 82%) zu erhalten.

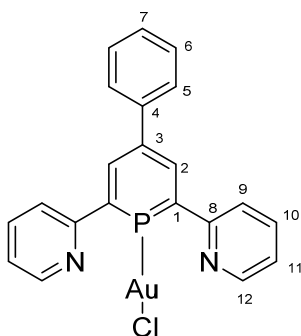


19

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- D_8): $\delta = 177.7$ ppm.

[(15)AuCl] (20):

Unter Argonatmosphäre wird in einem Schnappdeckelglas **15** (20 mg, 0.06 mmol) und $[\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2]$ (18.1 mg, 0.06 mmol) vorgelegt und in DCM (1 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wird für $t = 10$ Min. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite filtriert. Alle flüchtigen Verbindungen werden im Hochvakuum entfernt, um die Titelverbindung als farblosen Feststoff (25.0 mg, 75%) zu erhalten.



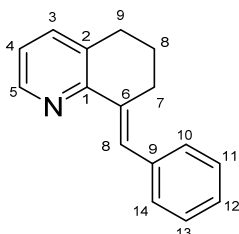
20

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- D_8): $\delta = 181.6$ ppm.

2.4.6 Darstellung des NPN_{verbrückt}

8-Benzyliden-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**21**):

Die Darstellung von **21** erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.⁶⁷ In einem Schlenkkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler werden 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin (10.0 g, 76.0 mmol), Benzaldehyd (11.9 g, 112 mmol) und Essigsäureanhydrid (14.8 g, 145 mmol) unter Rückfluss für $t = 13$ Std. gerührt. Die braune Reaktionslösung wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur am Hochvakuum eingeengt. Der ölige Rückstand wird mit H_2O (50 mL) versetzt, mit wässriger Natriumhydroxidlösung basisch ($\text{pH} = 12$) gestellt und mit DCM (4 x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H_2O (30 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck entfernt. Anschließende Vakuumdestillation ($T = 160$ °C, $p = 0.04$ mbar) liefert das Rohprodukt, welches nach Abkühlen auf Raumtemperatur aus siedendem Petrolether kristallisiert wird, um 12.1 g (72%) des gelblichen kristallinen Feststoffes zu erhalten.



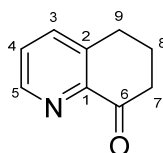
21

^1H -NMR (250 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 8.47$ (dd, $J = 4.6$ Hz, 1.8 Hz, 1 H, H-5), 7.95 (s, 1 H, H-8), 7.45 – 7.34 (m, 5 H, H-Ph), 7.26 – 7.24 (m, 1 H, H-3), 7.07 (dd, $J = 7.6$, 4.6 Hz, 1 H, H-4), 2.92 – 2.83 (m, 4 H, H-9, H-7), 1.87 – 1.81 (m, 2 H, H-8) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 153.0$, 147.4, 138.0, 137.1, 135.6, 132.8, 129.8 (2 C), 128.2 (2 C), 127.0 (C-8), 126.8, 122.1, 29.9 (C-9), 28.1. (C-7), 22.9 (C-8) ppm; ESI-TOF-MS (+, 250 V): $[\text{M}+\text{H}]^+ = 222.1300$ (gef.); 222.1277 (ber.) m/z .

6,7-Dihydro-8(5H)-chinolinon (**22**):

Die Darstellung von **22** erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.⁵⁷ In einem Zweihalskolben mit Gasableitungsrohr wird **21** (20.4 g, 92.3 mmol) in Methanol (210 mL) gelöst und auf $T = -42$ °C gekühlt. Durch die Lösung wird Ozon geleitet, bis eine leichte Blaufärbung die Vollständigkeit der

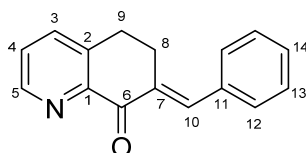
Umsetzung anzeigt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit Dimethylsulfid (13 mL) versetzt und für weitere $t = 30$ Min. bei $T = -42$ °C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung für $t = 17$ Std. gerührt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum eingengt und der Rückstand aus siedendem Aceton-Diethylether-Gemisch (1:1) kristallisiert, um somit 11.5 g (85%) der Titelverbindung in Form von farblosen Plättchen zu erhalten.

**22**

¹H-NMR (250 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 8.69 - 8.67$ (m, 1 H, H-5), 7.66 - 7.64 (m, 1 H, H-3), 7.59 - 7.35 (m, 1 H, H-4), 3.01 (t, $J = 6.1$ Hz, 1 H, H-9), 2.80 - 2.77 (m, 2 H, H-7), 2.22 - 2.17 (m, 2 H, H-6) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (62 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 196.8$ (C-6), 149.0, 148.1, 140.8, 137.7, 127.0, 39.6 (C-7), 29.1 (C-9), 22.6 (C-8) ppm; **ESI-TOF-MS** (+, 250 V): $[M+H]^+ = 148.0778$ (gef.); 148.0758 (ber.) m/z .

7-Benzyliden-6,7-dihydro-8(5H)-chinolinon (23):

Die Darstellung von **23** erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.⁵⁸ Zu einer Lösung aus KOH (1.80 g, 32.6 mmol) in einem Methanol-Wasser-Gemisch (5:1) (120 mL) wird Benzaldehyd (2.90 g, 27.3 mmol) gegeben. Anschließend wird die Lösung auf $T = 0$ °C gekühlt und mit **22** (4.00 g, 27.2 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird bei $T = 0$ °C gerührt. Nach $t = 6$ Std. wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der orangefelbe Rückstand wird mit H_2O (150 mL) versetzt und mit Chloroform (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H_2O (100 mL) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Nach Umkristallisation aus Ethanol werden 2.30 g (36%) von **23** als gelbe Kristalle erhalten.

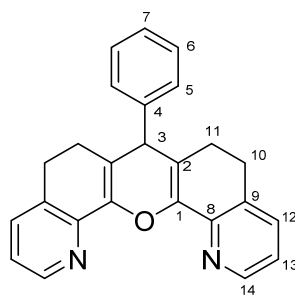
**23**

¹H-NMR (250 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 8.75 - 8.73$ (m, 1 H, H-5), 7.95 (s, 1 H, H-10), 7.64 (ddd, $J = 7.8, 1.6, 0.8$ Hz, 1 H, H-3), 7.42 - 7.36 (m, 5 H, H-Ph), 7.38 (dd, $J = 7.8, 4.4$ Hz, 1 H, H-4), 3.16 (m, 2 H, H-9),

2.97 (m, 2 H, H-8) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62 MHz, Chloroform- D_1): δ = 186.6 (C-6), 149.5, 149.2, 139.4, 138.2, 137.0, 135.4, 135.0, 129.9 (2 C), 128.9, 128.5 (2 C), 126.8 (C-10), 27.9 (C-8), 26.5 (C-9) ppm; **ESI-TOF-MS** (+, 250 V): $[\text{M}+\text{H}]^+$ = 236.1101 (gef.); 236.1070 (ber.) m/z .

7-Phenyl-5,7,8,9-tetrahydro-6H-pyran[3,2-h:5,6-h']dichinolin (24):

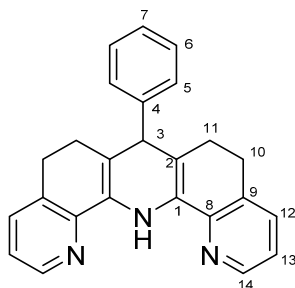
In einem Schlenkcolben mit Rückflusskühler werden Chalkon **23** (1.00 g, 4.52 mmol) sowie das Keton **22** (314 mg, 2.10 mmol) in Dichlorethan (5 mL) gelöst. Anschließend wird zum Reaktionsgemisch bei $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ Bortrifluoriddiethyletherat (2.12 mL, 18.1 mmol) zügig getropft und die Reaktionslösung für $t = 7$ Std. unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird diese in Et₂O (30 mL) getropft und über Nacht gerührt. Der entstandene braune Feststoff wird abgetrennt, mit kaltem Et₂O (10 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die erhaltene Verbindung konnte als **24** (2.51 g, 65%) identifiziert werden und wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.



24

7-Phenyl-5,6,7,8,9,14-hexahydrochinolino[8,7-b]-[1,10]phenanthrolin (25):

In einem Rundkolben wird **24** (1.00 g, 2.21 mmol) in Ethanol (10 mL) gelöst und anschließend mit einer 25%igen wässrigen Ammoniaklösung (5 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach kurzer Zeit fällt ein farbloser Niederschlag aus, der filtriert und mit kaltem n-Pentan (10 mL) gewaschen wird. Der Rückstand wird bei $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvakuum getrocknet, um 233 mg (27%) der Titelverbindung in Form eines farblosen Feststoffes zu erhalten.

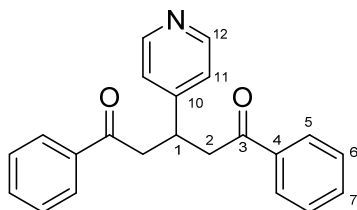
**25**

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 8.46 - 8.44$ (m, 2 H, H-14), 8.25 (s, 1 H, NH), 7.41 – 7.34 (m, 4 H, H-Py), 7.27 – 7.25 (m, 2 H, H-Ph), 7.17 – 7.22 (m, 1 H, H-7), 7.05 (m, 2 H, H-Ph), 4.19 (s, 1 H, H-3), 2.90 – 2.71 (m, 4 H, H-11), 2.24 – 2.07 (m, 4 H, H-10) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (62 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 151.8, 149.9, 148.3, 148.2, 137.1, 136.3, 133.8, 132.8, 129.0, 128.6, 128.2, 123.9, 27.4$ (C-10), 25.3 (C-11) ppm.

2.4.7 Darstellung des PN'-Liganden und seiner Komplexverbindungen

1,5-Diphenyl-3-(pyridin-4-yl)penta-1,5-dion (**26**):

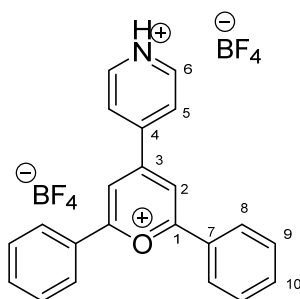
Die Darstellung von **26** erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.⁶⁰ In einem Schlenkkolben wird Natriumhydrid (0.67 g, 28.0 mmol) vorgelegt. Bei $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$ Methanol (70 mL) zugegeben. Unter ständigem Rühren werden Acetophenon (22.4 g, 187 mmol) und Pyridin-4-carbaldehyd (10.0 g, 93.4 mmol) zugefügt. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung für $t = 1$ Std. in den Tiefkühler bei $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$ gestellt. Der entstandene gummiartige Niederschlag wird abfiltriert und aus heißem Ethanol-Wasser-Gemisch (9:1) umkristallisiert. Der erhaltene farblose kristalline Feststoff wird abfiltriert, mit kaltem H_2O gewaschen und bei $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvakuum getrocknet, um 11.9 g (38%) der Titelverbindung zu erhalten. Durch langsames Verdampfen einer konzentrierten Lösung von **26** in Toluol werden röntgenkristallographisch messbare, farblose, nadelförmige Kristalle erhalten.

**26**

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-D₁): δ = 8.50 (dd, J = 4.5, 1.6 Hz, 2 H, H-12), 7.96 – 7.92 (m, 4 H, H-5), 7.60 – 7.54 (m, 2 H, H-7), 7.48 – 7.43 (m, 4 H, H-6), 7.24 (dd, J = 4.4, 1.6 Hz, 2 H, H-11), 4.09 (q, J = 6.9 Hz, 1 H, H-1), 3.45 (ddd, J = 52.5, 17.2, 6.9 Hz, 4 H, H-2) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, Chloroform-D₁): δ = 197.7 (2 C, C-3), 153.0 (1 C, C-10), 150.1 (2 C, C-12), 136.7 (2 C, C-4), 133.5 (2 C, C-7), 128.8 (4 C, C-5), 128.1 (4 C, C-6), 123.0 (2 C, C-11), 43.9 (2 C, C-2), 36.2 (1 C, C-1) ppm; **ESI-TOF-MS** (+, 250 V): $[M+H]^+$ = 330.1488 (gef.); 330.1489 (ber.) m/z .

4-(2,6-Diphenylpyrylium-4-yl)pyridin-1-ium-bis(tetrafluoroborat) (27):

In einem 2-Hals-Kolben mit Rückflusskühler werden Diketon **26** (5.00 g, 15.2 mmol) und *trans*-Chalkon (3.20 g, 15.2 mmol) vorgelegt. Zum Reaktionsgemisch wird unter ständigem Rühren Tetrafluoroborsäurediethyletherat (19.6 g, 121 mmol) zügig zutropft. Die Reaktionslösung wird für t = 4 Std. unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird die dunkelrote Lösung langsam unter starkem Rühren in kaltem Et₂O (900 mL) getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene orange Niederschlag wird abgetrennt, aus siedendem MeOH kristallisiert und der erhaltene orange Feststoff bei T = 40 °C am Hochvakuum getrocknet, um 5.92 g (98%) des Pyryliumsalzes **27** zu erhalten. Durch langsames Verdampfen einer konzentrierten Lösung von **27** in CH₃CN werden röntgenkristallographisch messbare, orange, nadelförmige Kristalle erhalten.



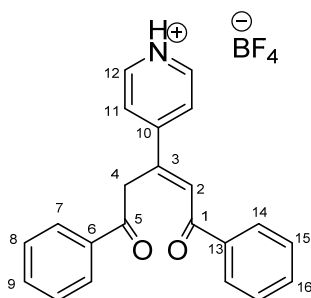
27

¹H-NMR (700 MHz, Acetonitril-D₃): δ = 9.09 (dd, J = 5.7, 1.2 Hz, 2 H, H-6), 8.84 (s, 2 H, H-2), 8.71 (d, J = 6.9 Hz, 2 H, H-5), 8.49 – 8.47 (m, 4 H, H-8), 7.91 (t, J = 7.4 Hz, 2 H, H-10), 7.83 – 7.78 (m, 4 H, H-9) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (176 MHz, Acetonitril-D₃): δ = 173.8 (2 C, C-1), 161.3 (1 C, C-3), 151.6 (1 C, C-4), 144.1 (2 C), 137.4 (2 C), 131.2 (4 C), 130.2 (4 C), 129.4 (2 C), 128.0 (2 C), 119.1 (2 C) ppm; **¹⁹F-NMR** (376 MHz, Aceton-D₆): δ = -150.4, -151.0 ppm; **ESI-TOF-MS** (+, 250 V): $[M]^+$ = 310.1225 (gef.); 310.1226 (ber.) m/z .

4-(1,5-Dioxo-1,5-diphenylpent-2-en-3-yl)pyridin-1-iumtetrafluoroborat (28):

27 (1.50 g, 3.09 mmol) wird in einem Rundkolben mit Rückflusskühler vorgelegt und mit H₂O (5 mL) und EtOH (50 mL) versetzt. Die Reaktionssuspension wird für

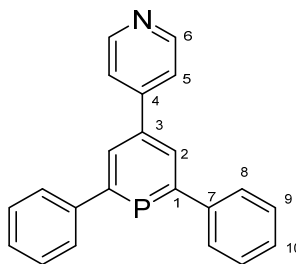
$t = 30$ Min. unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen der gelben Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird der ausgefallene Feststoff abgetrennt und aus heißem EtOH (35 mL) umkristallisiert. Die Titelverbindung **28** wird als gelbgrüner kristalliner Feststoff (618 mg, 49%) erhalten. Durch langsames Verdampfen einer konzentrierten Lösung von **28** in EtOH werden röntgenkristallographisch messbare, grüngelbe, nadelförmige Kristalle erhalten.

**28**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Acetonitril- D_3): $\delta = 8.67$ (d, $J = 6.6$ Hz, 2 H, H-12), 8.06 – 8.01 (m, 4 H, *o*-H-Ph), 7.87 (d, $J = 6.6$ Hz, 2 H, H-11), 7.69 (s, 1 H, H-2), 7.69 – 7.63 (m, 2 H, *p*-H-Ph), 7.58 – 7.51 (m, 4 H, *m*-H-Ph), 4.77 (s, 2 H, H-4) ppm; **$^{19}\text{F-NMR}$** (376 MHz, Acetonitril- D_3): $\delta = -151.6$, -151.6 ppm; **ESI-TOF-MS** (+, 250 V): $[\text{M}]^+ = 328.1361$ (gef.); 328.1333 (ber.) m/z .

4-(2,6-Diphenylphosphinin-4-yl)pyridin (**PN'**, **29**):

In einen 100-mL-Zweihalschlenkkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wird **27** (3.00 g, 6.19 mmol) vorgelegt. Nach Zugabe von DME (70 mL) wird **2** (3.01 g, 12.4 mmol) über den Tropftrichter langsam unter starkem Rühren zugegeben. Die Reaktionssuspension wird für $t = 9$ Std. unter Rückfluss gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Verbindungen im Hochvakuum wird der dunkelrote Rückstand unter inerten Bedingungen säulenchromatographisch aufgereinigt (3.5 x 10 cm; $^n\text{Hexan}:\text{NEt}_3$, 99:1 (500 mL); $^n\text{Hexan}:\text{Ethylacetat}:\text{NEt}_3$, 95:5:1 (500 mL); $^n\text{Hexan}:\text{Ethylacetat}:\text{NEt}_3$, 90:10:1 (500 mL)). Das erhaltene Rohprodukt wird aus siedendem Acetonitril kristallisiert. Es werden 406 mg (16%) des grünen Feststoffes erhalten.

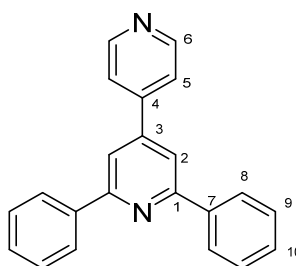


29

R_f-Wert (ⁿHexan:Ethylacetat:NEt₃, 90:10:1): 0.78; **¹H-NMR** (400 MHz, Chloroform-D₁): δ = 7.92 (d, *J* = 5.6 Hz, 2 H, H-6), 7.74 – 7.71 (m, 4 H, H-8), 7.45 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H, H-2), 7.43 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, H-5), 7.23 – 7.21 (m, 4 H, H-9), 7.01 – 6.99 (m, 2 H, H-10) ppm; **³¹P{¹H}-NMR** (162 MHz, Chloroform-D₁): δ = 192.0 ppm; **ESI-TOF-MS** (+, 250 V): [M+H]⁺ = 326.1086 (gef.); 326.1093 (ber.) *m/z*.

2,6-Diphenyl-4,4'-bipyridin (NN', 30):

In einem 100-mL-Rundkolben wird das Pyryliumsalz **27** (1.50 g, 3.09 mmol) mit Ethanol (50 mL) versetzt und anschließend 25%iger wässriger Ammoniaklösung (0.53 g, 30.9 mmol) zugetropft. Die Reaktionslösung wird für *t* = 20 Std. bei *T* = 21 °C gerührt. Der entstandene farblose Niederschlag wird abfiltriert, aus siedendem Ethanol kristallisiert und bei *T* = 40 °C am Hochvakuum getrocknet. Es werden 0.93 g (98%) des Produktes **30** als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. Durch langsames Verdampfen einer konzentrierten Lösung von **30** in Methanol werden röntgenkristallographisch messbare, farblose, nadelförmige Kristalle erhalten.

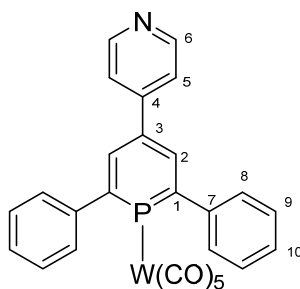


30

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-D₁): δ = 8.79 (d, *J* = 6.1 Hz, 2 H, H-6), 8.22 – 8.19 (m, 4 H, H-8), 7.90 (s, 2 H, H-2), 7.65 (d, *J* = 6.2 Hz, 2 H, H-5), 7.56 – 7.51 (m, 4 H, H-9), 7.50 – 7.45 (m, 2 H, H-10) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, Chloroform-D₁): δ = 158.1 (2 C, C-1), 150.8 (2 C, C-6), 147.5 (1 C, C-4), 146.6 (1 C, C-3), 139.2 (2 C, C-7), 129.5 (2 C), 128.9 (4 C), 127.9 (4 C), 121.8 (2 C), 116.8 (2 C) ppm.

[[29]W(CO)₅] (31):

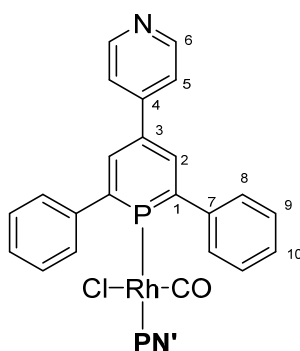
Es werden **29** (13.9 mg, 0.04 mmol) und [W(CO)₆] (15.0 mg, 0.04 mmol) mit THF (0.8 mL) versetzt. Die Reaktionssuspension wird für $t = 16$ Std. unter UV-Licht bestrahlt. Die braune Reaktionslösung wird über Celite filtriert und alle flüchtigen Verbindungen im Hochvakuum entfernt, um den Komplex **31** als gelben Feststoff (23.8 mg, 86%) zu erhalten.

**31**

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF-D₈): $\delta = 176.8$ ($^1J_{P-W} = 268.3$ Hz) ppm; IR(ATR): $\tilde{\nu}_{CO} = 2091, 2063, 1992, 1943, 1934$ cm⁻¹.

[[29]₂RhCl(CO)] (32):

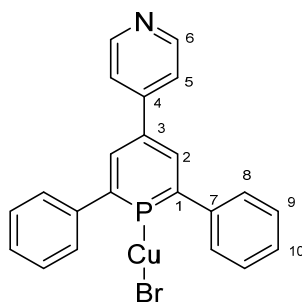
Es werden **29** (38.7 mg, 0.12 mmol) und [Rh(CO)₂Cl]₂ (26.0 mg, 0.06 mmol) in DCM (0.6 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wird für $t = 48$ Std. bei $T = 60$ °C im verschlossenen Young-NMR-Rohr erhitzt. Die dunkelrote Reaktionslösung wird über Celite filtriert und alle flüchtigen Verbindungen im Hochvakuum entfernt, um den Komplex **32** als roten Feststoff (36.5 mg, 53%) zu erhalten.

**32**

¹H-NMR (400 MHz, DCM-D₂): $\delta = 8.79$ (d, $J = 6.7$ Hz, 2 H, H-6), 8.22 (d, $J = 6.4$ Hz, 2 H, H-2), 8.04 (d, $J = 6.6$ Hz, 2 H, H-5), 7.98 – 7.87 (m, 8 H, H-8, H-9), 7.75 – 7.72 (m, 2 H, H-10) ppm; ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-D₂): $\delta = 188.4$ (d, $^1J_{P-Rh} = 231.7$ Hz) ppm.

[(29)CuBr] (33):

Unter Argonatmosphäre wird in einem Schnappdeckelglas **29** (20 mg, 0.06 mmol) und [CuBr · SMe₂] (12.6 mg, 0.06 mmol) vorgelegt und in DCM (1 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wird für $t = 10$ Min. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite filtriert. Alle flüchtigen Verbindungen werden im Hochvakuum entfernt, um die Titelverbindung als gelben Feststoff (27.8 mg, 98%) zu erhalten.

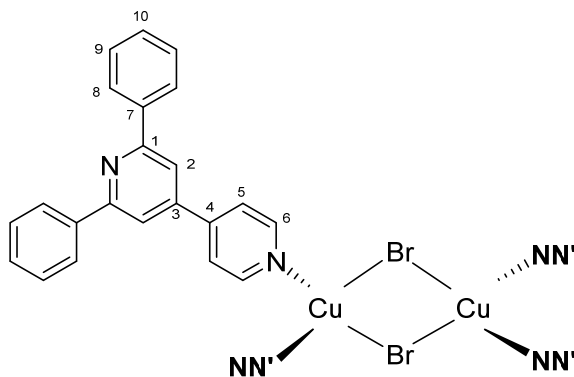


33

¹H-NMR (400 MHz, Acetonitril-D₃): $\delta = 8.71$ (d, $J = 6.9$ Hz, 2 H, H-6), 8.36 (d, $J = 9.92$ Hz, 2 H, H-2), 8.00 (d, $J = 6.8$ Hz, 2 H, H-5), $7.84 - 7.81$ (m, 4 H, H-8), $7.76 - 7.73$ (m, 6 H, H-9, H-10) ppm; ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Acetonitril-D₃): 182.0 ppm.

[(30)₂CuBr]₂ (34):

30 (100 mg, 0.32 mmol) und CuBr · SMe₂ (33.3 mg, 0.16 mmol) wird mit CH₃CN (15 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für $t = 1$ Std. bei $T = 21$ °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der hellgelbe Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und aus siedendem CH₃CN umkristallisiert, um **34** als orange Kristalle (88.2 mg, 72%) zu erhalten. Durch langsames Verdampfen einer Lösung von **34** in CH₃CN werden röntgenkristallographisch messbare, orange Kristalle erhalten.

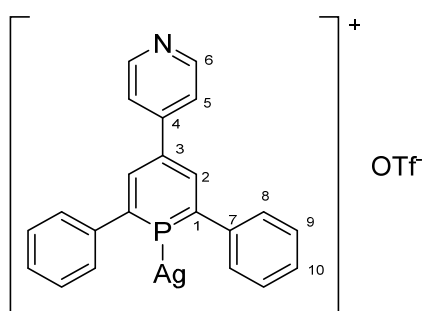


34

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Acetonitril- D_3): $\delta = 8.23 - 8.19$ (m, 4 H, H-5, H-6), 7.98 (s, 2 H, H-2), 7.56 – 7.46 (m, 10 H, H-Ph) ppm.

[(29)Ag(OTf)] (35):

Unter Argonatmosphäre wird in einem Schnappdeckelglas **29** (26.0 mg, 0.09 mmol) und $[\text{AgOTf}]$ (20.0 mg, 0.08 mmol) vorgelegt und in DCM (0.8 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wird unter Ausschluss von Licht für $t = 10$ Min. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite filtriert. Alle flüchtigen Verbindungen werden im Hochvakuum entfernt, um die Titelverbindung als farbloser Feststoff (38.6 mg, 84%) zu erhalten.

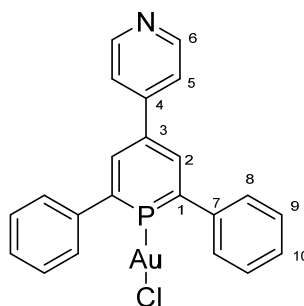


35

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM- D_2): $\delta = 8.83$ (d, $J = 6.9$ Hz, 2 H, H-6), 8.29 (d, $J = 11.6$ Hz, 2 H, H-2), 8.08 (d, $J = 6.7$ Hz, 2 H, H-5), 7.64 – 7.62 (m, 4 H, H-8), 7.45 – 7.43 (m, 6 H, H-9, H-10) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, DCM- D_2): 177.3 ppm.

[(29)AuCl] (36):

Unter Argonatmosphäre wird in einem Schnappdeckelglas **29** (20.0 mg, 0.06 mmol) und $[\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2]$ (18.1 mg, 0.06 mmol) vorgelegt und in DCM (1 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wird unter Ausschluss von Licht für $t = 10$ Min. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite filtriert. Alle flüchtigen Verbindungen werden im Hochvakuum entfernt, um die Titelverbindung als farbloser Feststoff (26.5 mg, 88%) zu erhalten.



36

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- D_8): 171.5 ppm.

2.4.8 Röntgenkristallographische Daten

Verbindung 18: $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_9\text{W}_2$; $M = 929.15$ g/mol; $0.09 \times 0.03 \times 0.02$ mm 3 ; dunkelroter Block; monoklin; $P2_1/c$; $a = 8.6104(4)$, $b = 22.2719(9)$, $c = 15.2152(6)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 105.0650(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 2817.5(2)$ Å 3 ; $Z = 4$; $D_x = 2.190$ g·cm $^{-3}$; $\mu = 8.221$ mm $^{-1}$. 27334 Reflexe wurden an einem *D8 Venture, Bruker Photon CMOS* Diffraktometer mit einer rotierenden Anode (MoK $_{\alpha}$ -Strahlung; $\lambda = 0.71073$ Å) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.60$ Å bei einer Temperatur von $T = 103$ K gemessen. 5178 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0490$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014⁶⁸ mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014⁶⁸ mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 397 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0296$ für 4162 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0451$ für 5178 Reflexe, $S = 1.050$, die Restelektronendichte liegt zwischen -0.700 und 0.881 eÅ $^{-3}$.

Verbindung 26: $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_2$; $M = 329.38$ g/mol; $0.18 \times 0.14 \times 0.12$ mm 3 ; farbloser Block; orthorhombisch; $P2_12_12_1$; $a = 5.3902(4)$, $b = 10.3632(8)$, $c = 30.908(2)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1726.5(2)$ Å 3 ; $Z = 4$; $D_x = 1.267$ g·cm $^{-3}$; $\mu = 0.081$ mm $^{-1}$. 7124 Reflexe wurden an einem *D8 Venture, Bruker Photon CMOS* Diffraktometer mit einer rotierenden Anode (MoK $_{\alpha}$ -Strahlung; $\lambda = 0.71073$ Å) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.60$ Å bei einer Temperatur von $T = 100$ K gemessen. 3053 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0210$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014⁶⁸ mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014⁶⁸ mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie

berechnet. 227 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0587$ für 2834 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.1320$ für 3053 Reflexe, $S = 1.066$, die Restelektronendichte liegt zwischen -0.505 und $0.506 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung 27: $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{B}_2\text{F}_8\text{NO}$; $M = 484.98 \text{ g/mol}$; $0.40 \times 0.35 \times 0.03 \text{ mm}^3$; gelbes Plättchen; triklin; $P\bar{1}$; $a = 7.3259(14)$, $b = 14.464(3)$, $c = 39.920(8) \text{ \AA}$; $\alpha = 97.2434(19)^\circ$, $\beta = 93.9267(18)^\circ$, $\gamma = 92.6209(18)^\circ$; $V = 4179.9(14) \text{ \AA}^3$; $Z = 8$; $D_x = 1.541 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 0.142 \text{ mm}^{-1}$. 69094 Reflexe wurden an einem *D8 Venture, Bruker Photon CMOS* Diffraktometer mit einer rotierenden Anode (MoK α -Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.59 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 14646 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0732$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014⁶⁸ mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014⁶⁸ mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 1241 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0619$ für 12388 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.1572$ für 14646 Reflexe, $S = 1.055$, die Restelektronendichte liegt zwischen -0.484 und $1.180 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung 28: $\text{C}_{22}\text{H}_{17.5}\text{NO}_2$, $\text{B}_{0.5}\text{F}_3$; $M = 390.27 \text{ g/mol}$; $0.28 \times 0.11 \times 0.11 \text{ mm}^3$; gelber Block; monoklin; $C2/c$; $a = 37.605(5)$, $b = 5.1488(6)$, $c = 18.414(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91.322(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 3564.4(8) \text{ \AA}^3$; $Z = 8$; $D_x = 1.455 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 0.114 \text{ mm}^{-1}$. 6621 Reflexe wurden an einem *D8 Venture, Bruker Photon CMOS* Diffraktometer mit einer rotierenden Anode (MoK α -Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.63 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 3720 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1685$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014⁶⁸ mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014⁶⁸ mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet nur das Proton am Stickstoffatom wurde verfeinert. 259 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.1156$ für 2418 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.3510$ für 3720 Reflexe, $S = 1.047$, die Restelektronendichte liegt zwischen -1.425 und $0.871 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung 30: $C_{44}H_{32}N_4$; $M = 616.73$ g/mol; $0.55 \times 0.04 \times 0.03$ mm³; farblose Nadel; orthorhombisch; $Pca2_1$; $a = 38.02090(10)$, $b = 7.30440(10)$, $c = 11.0722(3)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 3074.97(9)$ Å³; $Z = 4$; $D_x = 1.332$ g·cm⁻³; $\mu = 0.607$ mm⁻¹. 12425 Reflexe wurden an einem *D8 Venture, Bruker Photon CMOS* Diffraktometer mit einer rotierenden Anode (CuK α -Strahlung; $\lambda = 1.54178$ Å) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0.60$ Å bei einer Temperatur von $T = 100$ K gemessen. 5151 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0452$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014⁶⁸ mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014⁶⁸ mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 433 Parameter wurden mit einer Beschränkung verfeinert. $R_1 = 0.0402$ für 4738 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.1037$ für 5151 Reflexe, $S = 1.019$, die Restelektronendichte liegt zwischen -0.184 und 0.197 eÅ⁻³.

Verbindung 34: $C_{46}H_{35}BrCuN_4$, C_2H_3N ; $M = 801.24$ g/mol; $0.36 \times 0.27 \times 0.16$ mm³; gelbes Plättchen; monoklin; $C2/c$; $a = 44.395(9)$, $b = 9.5987(19)$, $c = 17.751(4)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.79(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 7548(3)$ Å³; $Z = 8$; $D_x = 1.410$ g·cm⁻³; $\mu = 1.678$ mm⁻¹. 10060 Reflexe wurden an einem *STOE IPDS 2T* Diffraktometer mit einer rotierenden Anode (MoK α -Strahlung; $\lambda = 0.71073$ Å) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0.69$ Å bei einer Temperatur von $T = 220$ K gemessen. 25207 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1196$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014⁶⁸ mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014⁶⁸ mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 480 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0444$ für 4794 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0969$ für 10060 Reflexe, $S = 0.833$, die Restelektronendichte liegt zwischen -0.424 und 0.454 eÅ⁻³.

2.5 Literatur

- 1 F. H. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2574.
- 2 F. H. Case, T. J. Kasper, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5842.
- 3 C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553.
- 4 O. Pàmies, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5052.
- 5 H. Yang, H. Gao, R. J. Angelici, *Organometallics* **2000**, *19*, 622.
- 6 P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 702.
- 7 R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.

- 8 S. M. Kloek, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4820.
- 9 K. Kartashova, S. Mallet-Ladeira, M. R. Axet, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *799–800*, 226.
- 10 A. Jouaiti, M. Geoffroy, G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5071.
- 11 S. Ekici, D. Gudat, M. Nieger, L. Nyulaszi, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3515.
- 12 A. Breque, C. C. Santini, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3463.
- 13 C. Müller, D. Wasserberg, J. J. M. Weemers, E. A. Pidko, S. Hoffmann, M. Lutz, A. L. Spek, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, R. A. van Santen, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4548.
- 14 C. Müller, E. A. Pidko, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8803.
- 15 F. Knoch, F. Kremer, U. Schmidt, U. Zenneck, P. Le Floch, F. Mathey, *Organometallics* **1996**, *15*, 2713.
- 16 I. de Krom, M. Lutz, C. Müller, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 10304.
- 17 A. Campos-Carrasco, L. E. E. Broeckx, J. J. M. Weemers, E. A. Pidko, M. Lutz, A. M. Masdeu-Bultó, D. Vogt, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2510.
- 18 I. de Krom, L. E. E. Broeckx, M. Lutz, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3676.
- 19 M. Bruce, *Synthesis of Novel Ligands Based on 2-(2'-Pyridyl)-4,6-diphenylphosphinine: Coordination Chemistry and Reactivity*. Freie Universität Berlin, Berlin, **2016**.
- 20 A. Loibl, *Pyridyl-substituted Phosphinines and Pyridines: Tuning Ligand Properties for Applications in Catalysis*. Freie Universität Berlin, Berlin, **2017**.
- 21 A. Loibl, I. de Krom, E. A. Pidko, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8842.
- 22 S. Michito, M. Yoshihisa, *Chem. Lett.* **1994**, *23*, 351.
- 23 Y. Mao, K. M. H. Lim, Y. Li, R. Ganguly, F. Mathey, *Organometallics* **2013**, *32*, 3562.
- 24 P. Roesch, J. Nitsch, M. Lutz, J. Wiecko, A. Steffen, C. Müller, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9855.
- 25 W. Oschmann, C. Müller, *unpublished results*.
- 26 A. C. Carrasco, E. A. Pidko, A. M. Masdeu-Bulto, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, C. Müller, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1547.
- 27 C. Müller, L. E. E. Broeckx, I. de Krom, J. J. M. Weemers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 187.
- 28 C. Müller, J. A. W. Sklorz, I. de Krom, A. Loibl, M. Habicht, M. Bruce, G. Pfeifer, J. Wiecko, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1390.
- 29 C. Müller, D. Vogt, *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 1127.
- 30 C. Müller, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, *J. Chem. Crystallogr.* **2006**, *36*, 869.
- 31 C. Müller, L. G. López, H. Kooijman, A. L. Spek, D. Vogt, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2017.
- 32 C. Müller, E. A. Pidko, D. Totev, M. Lutz, A. L. Spek, R. A. van Santen, D. Vogt, *Dalton Trans.* **2007**, 5372.
- 33 C. Müller, E. A. Pidko, A. J. P. M. Staring, M. Lutz, A. L. Spek, R. A. van Santen, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4899.
- 34 L. E. E. Broeckx, S. Güven, F. J. L. Heutz, M. Lutz, D. Vogt, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13087.
- 35 E. Kleinpeter, R. Spitzner, W. Schroth, *Magn. Reson. Chem.* **1987**, *25*, 688.
- 36 G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 907.
- 37 C. Gastaldi, *Gazz. Chim. Ital.* **1934**, *64*, 234.

- 38 W. Schneider, A. Ross, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, 55, 2775.
- 39 W. Diltthey, J. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, 56, 1012.
- 40 G. N. Dorofeenko, S. M. Lukyanov, E. S. Matskovskaya, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1972**, 8, 2006.
- 41 A. Stroba, F. Schaeffer, V. Hindie, L. Lopez-Garcia, I. Adrian, W. Fröhner, R. W. Hartmann, R. M. Biondi, M. Engel, *J. Med. Chem.* **2009**, 52, 4683.
- 42 J. Santamaria, C. Valdés, Six-Membered Rings with One Oxygen: Pyrylium Ion, Related Systems and Benzo-Derivatives. In *Modern Heterocyclic Chemistry*, J. Alvarez-Builla, J. J. Vaquero, J. Barluenga, Hrsg. Wiley-VCH: Weinheim, **2011**, 4. Auflage.
- 43 E. Niecke, H. Westermann, *Synthesis* **1988**, 4, 330.
- 44 R. B. King, N. D. Sadanani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1985**, 15, 5.
- 45 J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*. Wiley: Chichester, **2010**, 5. Auflage.
- 46 E. C. Constable, G. Baum, E. Bill, R. Dyson, R. van Eldik, D. Fenske, S. Kaderli, D. Morris, A. Neubrand, M. Neuburger, D. R. Smith, K. Wieghardt, M. Zehnder, A. D. Zuberbühler, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 498.
- 47 C. E. Housecroft, A. G. Sharp, *Anorganische Chemie*. Pearson Studium: München, **2008**, 2. Auflage.
- 48 Y. G. Budnikova, T. V. Gryaznova, O. G. Sinyashin, S. A. Katsyuba, T. P. Gryaznova, M. P. Egorov, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4067.
- 49 K. Manna, T. Zhang, F. X. Greene, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2665.
- 50 G. Velmurugan, B. K. Ramamoorthi, P. Venuvanalingam, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 21157.
- 51 A. Pariyar, G. Vijaykumar, M. Bhunia, S. K. Dey, S. K. Singh, S. Kurungot, S. K. Mandal, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 5955.
- 52 S. M. Feldt, E. A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16714.
- 53 R. P. Thummel, Y. Jahng, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2407.
- 54 D. P. Harrison, A. M. Lapidés, R. A. Binstead, J. J. Concepcion, M. A. Méndez, D. A. Torelli, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 4747.
- 55 S. Tu, R. Jia, B. Jiang, J. Zhang, Y. Zhang, C. Yao, S. Ji, *Tetrahedron* **2007**, 63, 381.
- 56 S. A. Moya, R. Pastene, H. Le Bozec, P. J. Baricelli, A. J. Pardey, J. Gimeno, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 312, 7.
- 57 U. Westerwelle, A. Esser, N. Risch, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 571.
- 58 P. Thapa, R. Karki, H. Y. Yoo, P.-H. Park, E. Lee, K.-H. Jeon, Y. Na, W.-J. Cho, Y. Kwon, E.-S. Lee, *Bioorg. Chem.* **2012**, 40, 67.
- 59 R. Keuper, N. Risch, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 1996, 705.
- 60 E. L. Clennan, C. Liao, E. Ayokosok, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7552.
- 61 D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press/Taylor and Francis: Boca Raton, **2010**, 90. Auflage.
- 62 J. E. Downes, *J. Chem. Soc.* **1967**, 1491.
- 63 L. E. E. Broeckx, M. Lutz, D. Vogt, C. Müller, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2003.
- 64 H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512.
- 65 S. M. Mansell, M. Green, R. J. Kilby, M. Murray, C. A. Russell, *C. R. Chim.* **2010**, 13, 1073.
- 66 E. C. Constable, J. Lewis, M. C. Liptrot, P. R. Raithby, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 178, 47.
- 67 R. P. Thummel, F. Lefoulon, D. Cantu, R. Mahadevan, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2208.
- 68 G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.

Kapitel III

- 3 [4+2]-Cycloadditions- und C-C-Kreuz-
kupplungsreaktionen an niedersubstituierten
Phosphininen

3.1 Einleitung

Bis heute ist eine Vielzahl an synthetischen Zugängen zu Phosphininen in der Literatur beschrieben (vgl. Kapitel 1.2).¹⁻⁴ Jede dieser Synthesen ermöglicht ein unterschiedliches und individuelles Substitutionsmuster sowie das Einführen verschiedener funktioneller Gruppen an unterschiedliche Positionen des aromatischen C₅H₅P-Ringsystems. Das Einführen von Silylgruppen als Substituenten an λ³-Phosphinine ist besonders interessant, da es die Darstellung von Phosphininen mit ganz speziellen Eigenschaften ermöglicht.⁵ Zum einen haben Silylgruppen einen starken Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von Phosphininen und zum anderen kann der hohe sterische Bedarf der Silylgruppe die Koordinationschemie solcher Phosphininkomplexe wesentlich beeinflussen. In extremen Fällen kann der bevorzugte η¹-Koordinationsmodus zum eher seltenen η⁶-Modus geändert werden, so dass die Koordination über das gesamte aromatische π-System erfolgt.⁶ Am deutlichsten lässt sich der starke elektronische Einfluss der TMS-Gruppe anhand der ³¹P{¹H}-NMR-Spektren erkennen. Ein Vergleich des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums des unsubstituierten Phosphinins C₅H₅P mit dem des 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinins **P** zeigt eine starke Tieffeldverschiebung von fast Δδ = 50 ppm des silylsubstituierten Phosphinins.⁷⁻⁸ Eine Vielzahl von Studien konnte belegen, dass Silylsubstituenten, die an ein π-Elektronensystem gebunden sind, als schwache π-Akzeptoren fungieren.⁹ Jedoch konnten neuere theoretische Berechnungen belegen, dass Silylgruppen in *ortho*-Position zum Phosphoratom sowohl die σ-Donor- als auch die π-Akzeptoreigenschaften erhöhen können.⁵

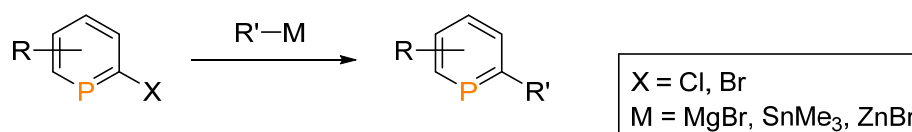
Zudem lassen sich silylsubstituierte Phosphinine protodesilylieren, wie Le Floch und Mézailles erstmals am Beispiel vom TMS-Phosphinin **P** zeigen konnten, um somit die korrespondierenden 2,6-unsubstituierten Phosphininderivate **Q** zu erhalten (Schema 3.1).¹⁰



Schema 3.1 Protodesilylierung von TMS-substituierten Phosphininen.

Darüber hinaus dienen Silylgruppen als Abgangsgruppen für Pd-katalysierte Hiyama-Kreuzkupplungsreaktionen.¹¹

Eine weitere interessante Möglichkeit zur Funktionalisierung von Phosphininen konnten Mathey, Le Floch und später auch Bayer und Mitarbeiter zeigen.¹²⁻¹³ Die Funktionalisierung erfolgt dabei über Pd-katalysierte C-C-Kreuzkupplungsreaktionen von halogensubstituierten Phosphininen mit verschiedensten Metallorganyle (Schema 3.2).



Schema 3.2 C–C-Kreuzkupplungsreaktionen an Phosphininen.

Obwohl 2-TMS-Phosphinin literaturbekannt ist, gibt es keine publizierte Synthesevorschrift zur Darstellung dieser Verbindung. Ziel war es somit, die Synthese, Koordinationschemie und Reaktivität dieser Verbindung detailliert zu untersuchen. Zudem sollten halogensubstituierte TMS-Phosphininderivate dargestellt werden, die für anschließende C–C-Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt werden sollten, um so funktionalisierte Phosphinine zu synthetisieren (Abb. 3.1).

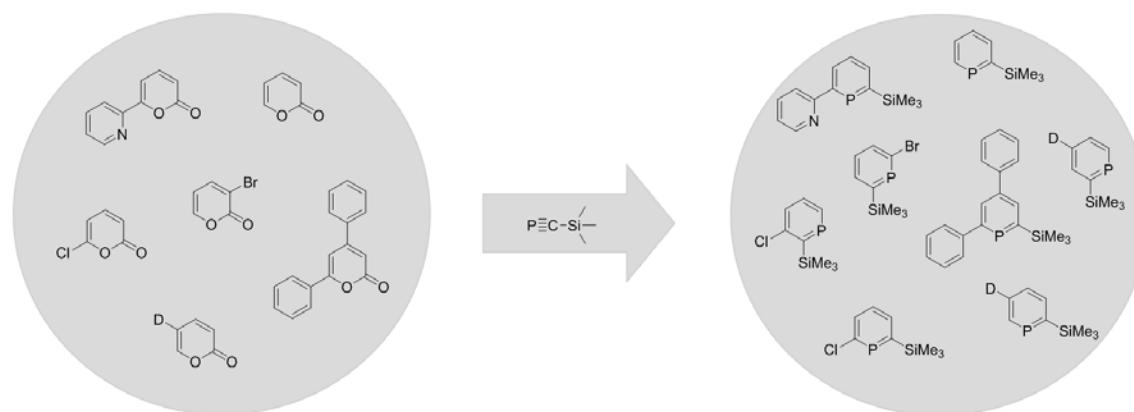
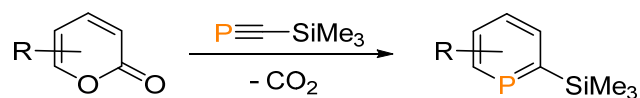


Abb. 3.1 Geplante Darstellung silylsubstituierter Phosphinine.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

Die in diesem Kapitel synthetisierten Trimethylsilylphosphinine wurden in Anlehnung an die von Rösch und Regitz beschriebene 2-*t*-Butylphosphininsynthese über eine [4+2]-Cycloadditionsreaktion dargestellt (Kapitel 1.2).¹⁴ Ausgehend von einem entsprechenden 2-Pyron und TMS-Phosphaalkin (**38**) konnten die

gewünschten 2-TMS-Phosphinine in einer einstufigen Synthese zugänglich gemacht werden (Schema 3.3).



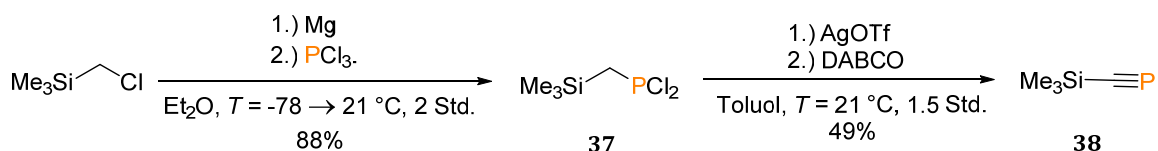
Schema 3.3 [4+2]-Cycloadditionsreaktion zur Darstellung der 2-TMS-Phosphinine.

Diese Syntheseroute ist bezüglich der 2-Pyrone sehr flexibel, da bereits eine Vielzahl an verschiedensten 2-Pyronen literaturbekannt ist und deren Synthesen häufig unter geringem Aufwand durchführbar sind. Die Zugänglichkeit der Phosphaalkine ist jedoch stark limitiert. Aufgrund der sehr hohen Reaktivität einer C-P-Dreifachbindung sind nur wenige Phosphaalkine in der Literatur beschrieben und lediglich einige davon sind bei Raumtemperatur kinetisch stabil, wie bereits in Kapitel 3.1 erläutert. Erste Versuche 2-Pyrone mit dem gängigen *t*-Butylphosphaalkin umzusetzen, lassen auf eine sehr lange Reaktionszeit schließen. Selbst nach einer Woche konnte nur eine sehr geringe Umsetzung zum gewünschten Phosphinin beobachtet werden.¹⁵ Daraufhin wurde auf das deutlich reaktivere Phosphaalkin $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{P}$ (**38**) zurückgegriffen.

Im Folgenden werden die einzelnen Reaktionen der synthetisierten 2-TMS-Phosphinine diskutiert und ihr Einsatz als Liganden in Übergangsmetallkomplexen sowie deren Reaktivität beschrieben.

3.2.1 Darstellung des TMS-Phosphaalkins

Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, wurde $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{P}$ (**38**) als Phosphaalkin eingesetzt. Die Darstellung dieses Phosphaalkins erfolgte über eine zweistufige Synthese nach einer Vorschrift von Russell und Mitarbeitern (Schema 3.4).¹⁶



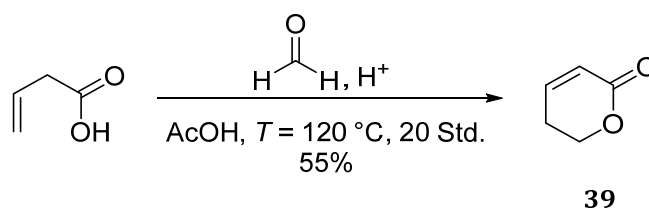
Schema 3.4 Darstellung des Phosphaalkins **38**.

Im ersten Reaktionsschritt wurde Phosphan **37** über eine Grignard-Reaktion ausgehend von Chlormethyl(trimethyl)silan und PCl_3 in guter Ausbeute von 88% dargestellt. Phosphan **37** ist eine gelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche

Flüssigkeit, die bei $T = -20\text{ °C}$ über einen längeren Zeitraum gelagert werden kann. Im zweiten Schritt wird die benötigte Menge des Phosphaalkins **38** frisch für eine direkte Verwendung hergestellt. Hierfür wird das dargestellte Phosphan **37** mit Silbertriflat und DABCO in Toluol umgesetzt. Da in dieser Reaktion formal zwei Äquivalente HCl eliminiert werden, ist es nötig durch Zugabe von AgOTf die entstandenen Chlorid-Anionen durch Fällung als Silberchlorid aus der Lösung zu entfernen, da diese sonst als Nukleophile agieren würden. Anschließend wurde durch Kondensation aller flüchtigen Verbindungen $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{P}$ (**38**) als Lösung in Toluol erhalten. Die Ausbeute wurde mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt und lag bei 49%. Phosphaalkin **38** ist eine farblose, hochreaktive Flüssigkeit, die als Lösung in Toluol bei $T = -20\text{ °C}$ für bis zu vier Wochen gelagert werden kann. Die ermittelten spektroskopischen Daten beider erhaltenen Verbindungen stimmen mit den Literaturwerten überein.¹⁶

3.2.2 Darstellung der Pyrone

Das benötigte 2-Pyron (**40**) wurde aus Dihydropyron **39** dargestellt. Die Cyclisierung zum Dihydropyron **39** verlief nach einer modifizierten säurekatalysierten Prins-Reaktion ausgehend von 3-Butensäure und *para*-Formaldehyd in Essigsäure (Schema 3.5).¹⁷

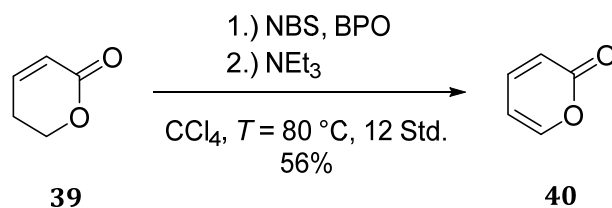


Schema 3.5 Darstellung des Dihydropyrone **39**.

Zunächst erfolgt ein elektrophiler Angriff des säurekatalytisch aktivierten, protonierten *para*-Formaldehyds an die C-C-Doppelbindung und anschließende Eliminierung. Zuletzt erfolgt der Ringschluss. Unter Abspaltung von Wasser wird schließlich das Dihydropyron **39** nach Aufreinigung mit einer Ausbeute von 55% als farblose Flüssigkeit erhalten. Die aufgenommenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.¹⁷

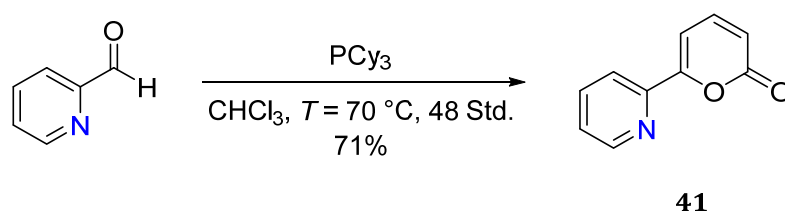
In einer radikalischen Wohl-Ziegler-Bromierung wurde Dihydropyron **39** mit NBS in CCl_4 mit Dibenzoylperoxid als Radikalstarter umgesetzt. Durch anschließende Eliminierung von HBr wurde 2-Pyron (**40**) als farblose, luft- und wasserempfindliche

Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 56% erhalten (Schema 3.6).¹⁷ Die gemessenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.¹⁷



Schema 3.6 Darstellung des 2-Pyrone (**40**).

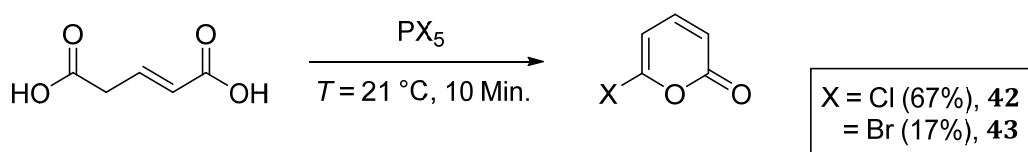
Das pyridinsubstituierte 2-Pyrone **41** wurde nach einer von Raubo und Mitarbeitern beschriebenen, einstufigen Synthese dargestellt.¹⁸ Hierzu wurde Pyridin-2-carbaldehyd mit Ethylbuta-2,3-dienoat umgesetzt (Schema 3.7).



Schema 3.7 Darstellung des pyridinsubstituierten 2-Pyrone **41**.

Das Pyridin-2-ylpyrone **41** konnte nach Aufarbeitung mit einer guten Ausbeute von 71% als hellgelber, kristalliner Feststoff erhalten werden. Die aufgenommenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.¹⁸

Die Darstellung des 6-Chlor-2-pyrone (**42**) und des 6-Brom-2-pyrone (**43**) erfolgte über die Umsetzung von Glutakonsäure mit PCl₅ bzw. PBr₅ (Schema 3.8).¹⁹



Schema 3.8 Darstellung der 6-Halogen-2-pyrone **42** und **43**.

Die Darstellung des Chlorpyrone **42** ist bekannt und die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.¹⁹ Da Bromsubstituenten eine bessere Abgangsgruppe für spätere Folgereaktionen darstellen, wurde versucht das Brompyrone **43** über dieselbe Syntheseroute zu erhalten. Jedoch erschwerte der niedrigere Schmelzpunkt von **43** die Aufarbeitung, so dass die Ausbeute bei nur 17% lag. Die aufgenommenen ¹H- und

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Resonanzen für **43** (Abb. 3.2). Aufgrund der schwierigen Aufarbeitung und der schlechten Ausbeute sowie der sehr teuren Ausgangsverbindung Glutakonsäure wurde nach einem alternativen Syntheseweg zu Brompyronen gesucht.

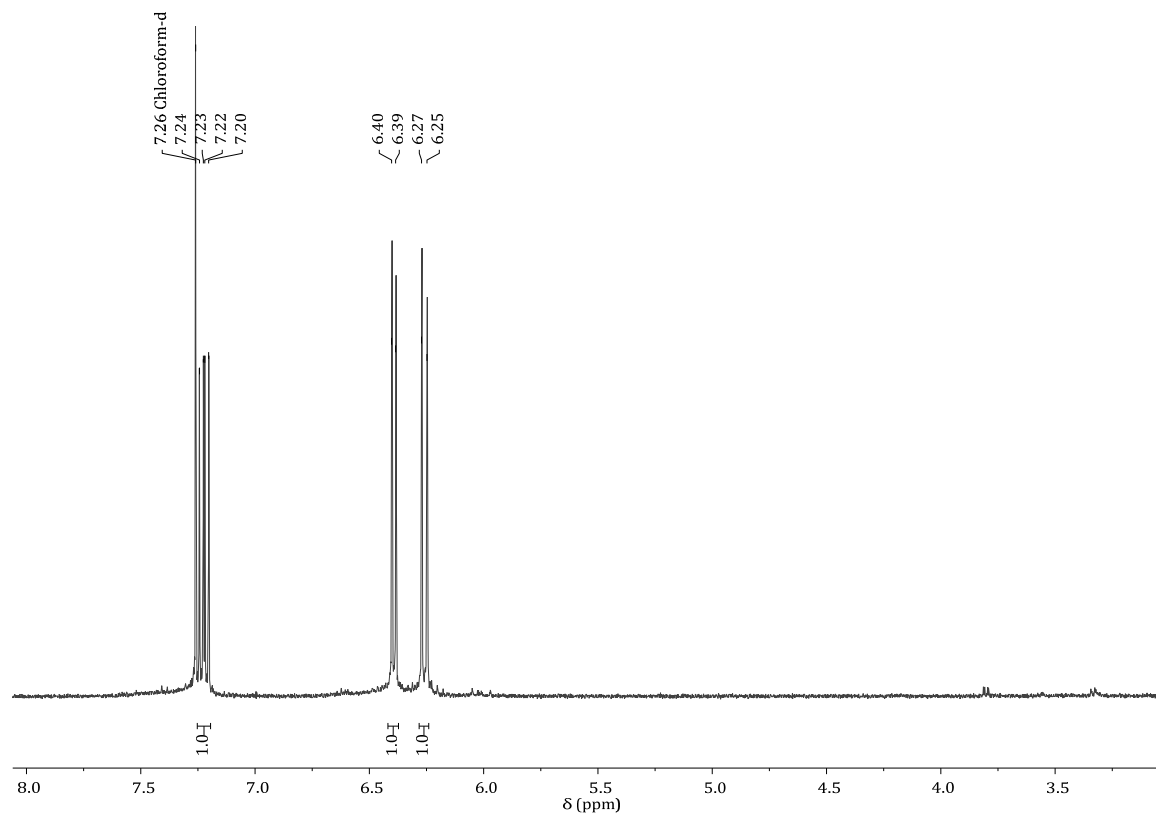
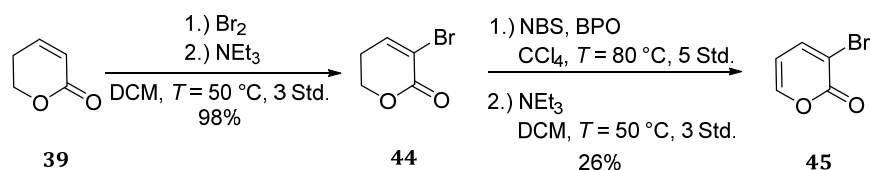


Abb. 3.2 ^1H -NMR-Spektrum von Brompyron **43** in Chloroform- D_1 .

Eine Möglichkeit 3-Brom-2-pyron (**45**) darzustellen wurde von Dai und Mitarbeitern beschrieben.²⁰



Schema 3.9 Darstellung des Brompyrons **45**.

Ausgehend von Dihydropyron **39** wurde zunächst das Bromdihydropyron **44** durch Bromierung an der C3-Position dargestellt. Die Bromierung erfolgte über eine Additionsreaktion von Br_2 an die C-C-Doppelbindung mit anschließender HBr-Eliminierung und Rückbildung der konjugierten Doppelbindung. Anschließend folgte eine Wohl-Ziegler-Bromierung mit NBS in CCl_4 mit nachfolgender

E2-Eliminierung, um das Brompyron **45** mit einer moderaten Ausbeute von 26% zu erhalten (Schema 3.9). Zusätzlich wurden die Brompyrone 5-Brom-2-pyron (**46**) und 3,5-Dibrom-2-pyron (**47**) als Nebenprodukte erhalten. Die erhaltenen spektroskopischen Daten aller drei isolierten Brompyrone stimmen mit den Literaturwerten überein.²⁰ Zudem konnten durch langsames Verdampfen einer Lösung des jeweiligen Brompyrons in Methanol lange, farblose, nadelförmige Einkristalle erhalten werden, die für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstrukturen von **45**, **46** und **47** im Kristall sind in Abb. 3.3, Abb. 3.4 und Abb. 3.5 dargestellt. Die zugehörigen ausgewählten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.1, Tabelle 3.2 und Tabelle 3.3 wiedergegeben.



Abb. 3.3 Molekülstruktur von **45** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

Tabelle 3.1 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **45**.

C(2)-Br(1)	1.891(7)
C(1)-O(1)	1.373(10)
C(1)-O(2)	1.213(11)
C(5)-O(1)-C(1)	123.4(7)

Verbindung **45** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Molekülen in der Einheitszelle.

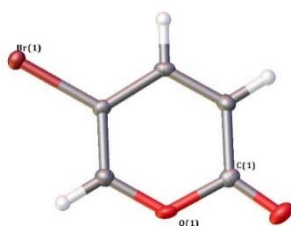


Abb. 3.4 Molekülstruktur von **46** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

Tabelle 3.2 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **46**.

C(4)-Br(1)	1.8828(16)
C(1)-O(1)	1.390(2)
C(1)-O(2)	1.209(2)
C(5)-O(1)-C(1)	122.19(14)

Verbindung **46** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Einheitszelle.



Abb. 3.5 Molekülstruktur von **47** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

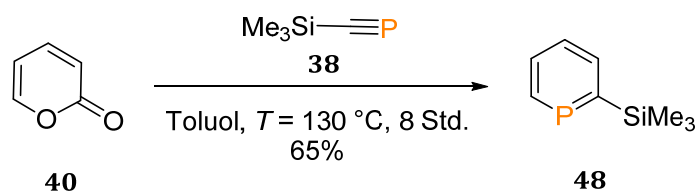
Tabelle 3.3 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **47**.

C(2)-Br(1)	1.884(3)
C(4)-Br(2)	1.883(4)
C(1)-O(1)	1.374(5)
C(1)-O(2)	1.205(5)
C(5)-O(1)-C(1)	123.6(3)

Verbindung **47** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Einheitszelle.

3.2.3 Darstellung der TMS-Phosphinine

Die 2-(Trimethylsilyl)phosphinine wurden im Folgenden über eine [4+2]-Cycloaddition aus (Trimethylsilyl)phosphaalkin (**38**) und den entsprechenden 2-Pyronen und anschließender CO_2 -Abspaltung nach einer stark abgewandelten Vorschrift von Rösch und Regitz dargestellt (Kapitel **3.2**).¹⁴ Zunächst wurde 2-Pyron (**40**) mit frisch hergestelltem $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{P}$ (**38**) als Lösung in Toluol zum 2-(Trimethylsilyl)phosphinin (**48**) umgesetzt (Schema 3.10).



Schema 3.10 Darstellung des 2-TMS-Phosphinins (**48**).

Da die genaue Konzentration der Phosphaalkin-Toluol-Lösung schwer zu bestimmen ist, ließen sich mitunter nicht umgesetzte Reste des 2-Pyrons im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum detektieren. Daher war es wichtig den Überschuss an Edukt sowie evtl. Verunreinigungen durch säulenchromatographische Aufreinigung zu entfernen. Nach Aufarbeitung konnte das Phosphinin **48** als farblose, charakteristisch riechende

Flüssigkeit mit einer guten Ausbeute von 65% erhalten werden. Erstaunlicherweise ist **48** recht stabil gegenüber Luft und Wasser, so dass es unter normalen Bedingungen gehandhabt werden kann. Das ^1H -NMR-Spektrum von **48** zeigt die vier erwarteten Resonanzen der Protonen des Heterozyklus im aromatischen Bereich sowie ein Dublett für die TMS-Gruppe bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 0.41$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^4J_{\text{H-P}} = 0.6$ Hz (Abb. 3.6).

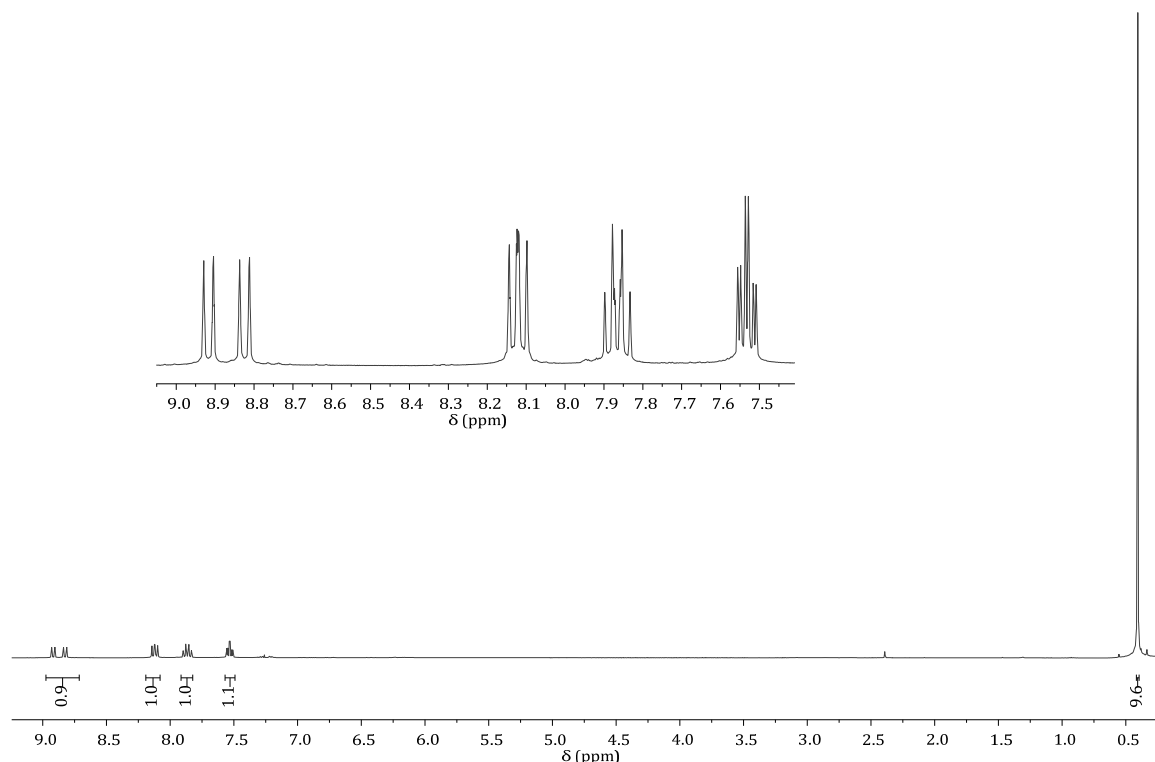
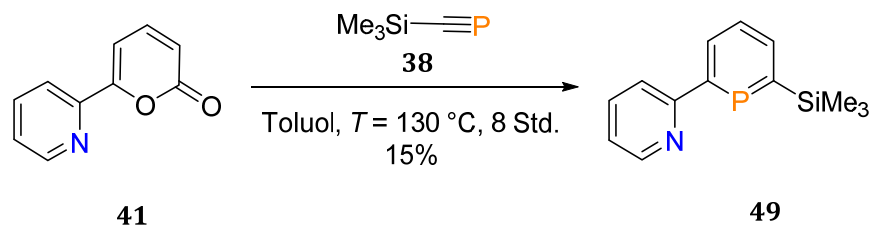


Abb. 3.6 ^1H -NMR-Spektrum von Phosphinin **48** in $\text{Chloroform-}D_1$.

Das Dublett vom Dublett bei $\delta = 8.87$ ppm kann dem H_α -Proton, aufgrund der großen Kopplungskonstante von $^2J_{\text{H-P}} = 37.0$ Hz zugeordnet werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **48** wurde ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 231.4$ ppm detektiert. Zudem konnte bei jeder durchgeführten Umsetzung ein sehr kleines Signal bei $\delta = 231.4$ ppm beobachtet werden. Dieses kann dem unsubstituierten Phosphinin zugeordnet werden, welches durch Abspaltung der TMS-Gruppe gebildet wird. Weshalb diese Abspaltung spontan erfolgte, konnte bisher nicht geklärt werden. Das aufgenommene EI-Massenspektrum des Produktes bestätigt das Vorliegen von **48**.

Da nun gezeigt wurde, dass die Umsetzung eines 2-Pyrone mit TMS-Phosphaalkin **38** einen alternativen Syntheseweg zu 2-Phosphininen eröffnet, wurde versucht über diese Syntheseroute, ausgehend von dem pyridinsubstituierten 2-Pyron **41**, das entsprechende 6-(Pyridin-2-yl)-2-(trimethylsilyl)phosphinin (**49**) zu erhalten (Schema 3.11).



Schema 3.11 Darstellung des pyridinsubstituierten Phosphinins **49**.

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde **49** als oranger Feststoff mit einer Ausbeute von 15% isoliert.

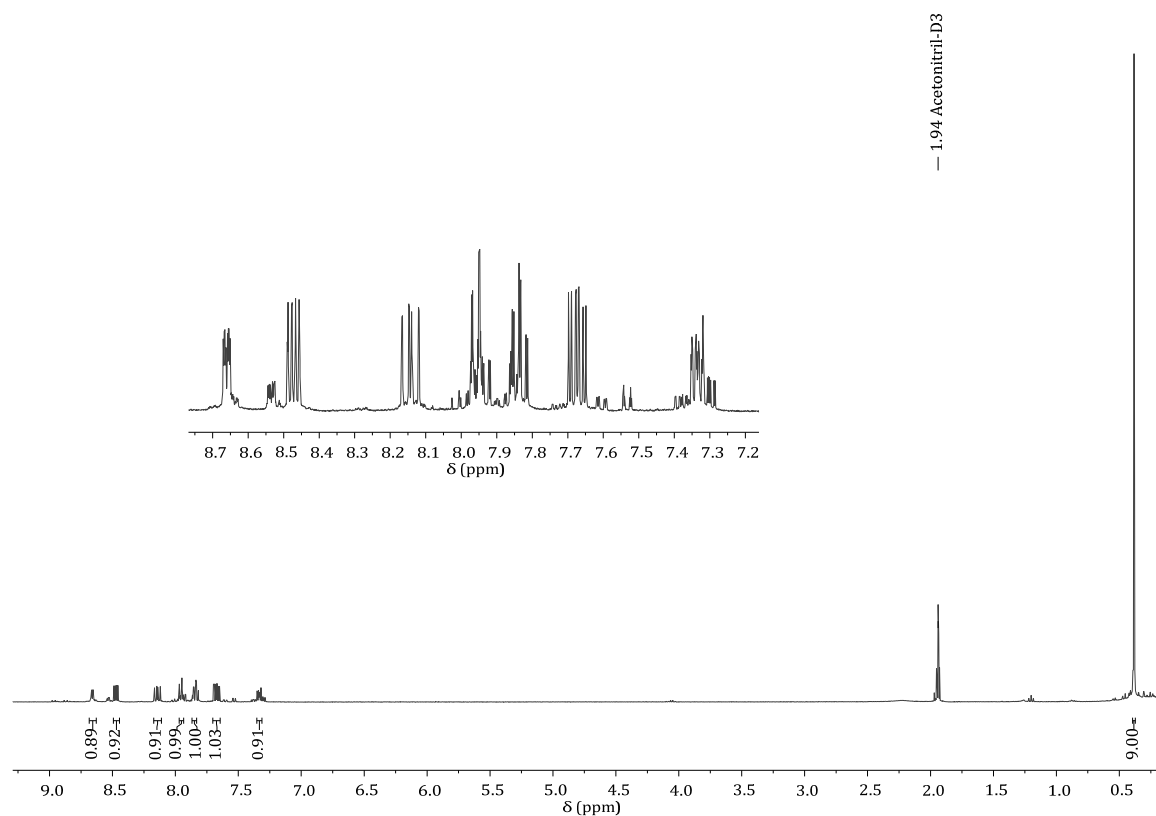
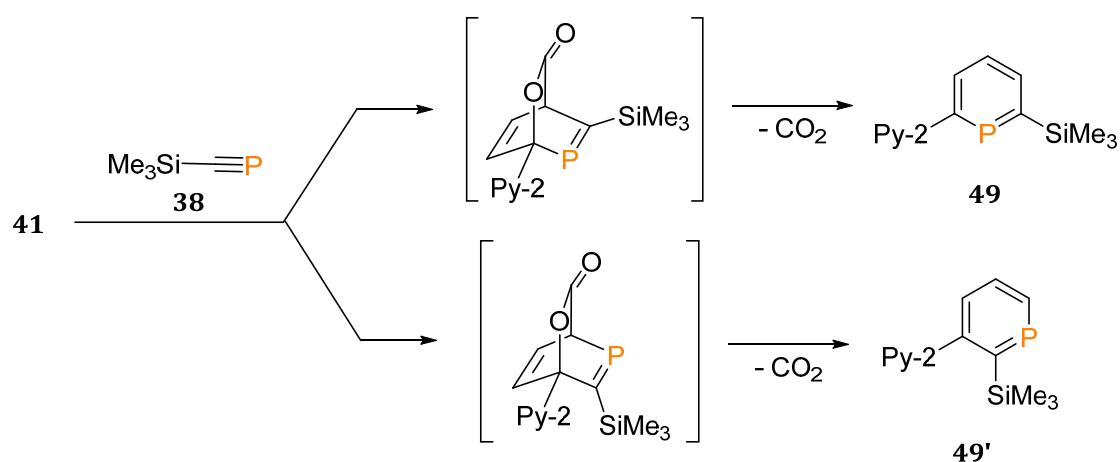


Abb. 3.7 ^1H -NMR-Spektrum von **49** in Acetonitril- D_3 .

Das ^1H -NMR-Spektrum von **49** zeigt die sieben erwarteten Signale der aromatischen Protonen im Bereich von $\delta = 8.66$ bis 7.32 ppm und ein Dublett für die neun Protonen der TMS-Gruppe bei $\delta = 0.38$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^4J_{\text{H-P}} = 0.9$ Hz

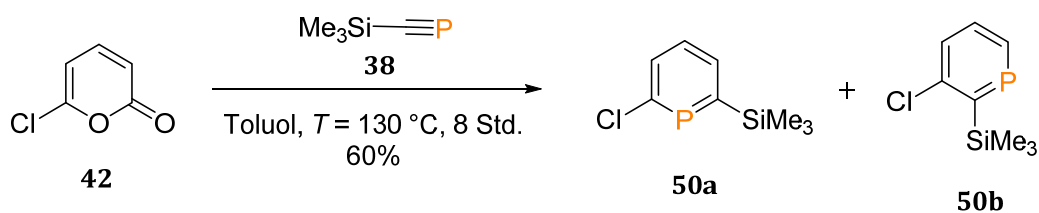
(Abb. 3.7). Die im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennenden Verunreinigungen im aromatischen Bereich konnten trotz säulenchromatographischer Aufreinigung und mehrfacher Umkristallisationen nicht vollständig entfernt werden. Auch das aufgenommene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zusätzlich zu dem Hauptsignal bei einer chemischen Verschiebung, im für 2-TMS-Phosphinine typischen Bereich, von $\delta = 226.6$ ppm zwei weitere, sehr kleine Resonanzen bei $\delta = 237.4$ und 203.0 ppm. Letzteres kann auch in diesem Fall dem Produkt, welches durch spontane Abspaltung der TMS-Gruppe gebildet wird, zugeordnet werden. Das Signal bei $\delta = 237.4$ ppm deutet auf das zweite mögliche Regioisomer hin, das bei dieser [4+2]-Cycloadditionsreaktion gebildet werden kann (Schema 3.12). Bezüglich der Regioselektivität dieser [4+2]-Cycloadditionen mit Phosphaalkinen wurden jedoch bisher keine genaueren Untersuchungen in der Literatur beschrieben. Erste deuteriummarkierte Experimente zur Aufteilung der Regioselektivität der [4+2]-Cycloaddition wurden vor kurzem von Müller und Mitarbeitern durchgeführt.²¹



Schema 3.12 Bildung der beiden Regioisomere **49** und **49'**.

Um einen Zugang zu halogensubstituierten Phosphininen zu schaffen, wurden die hergestellten chlor- und bromsubstituierten 2-Pyrone **42**, **43**, **45** und **46** mit Phosphaalkin **38** umgesetzt.

Im Falle des chloresubstituierten Pyrons **42** konnte tatsächlich erstmals die Bildung von zwei regioisomeren Phosphininen beobachtet werden (Schema 3.13).



Schema 3.13 Darstellung der Chlorphosphinine **50a** und **50b**.

Das Regioisomerengemisch wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung als gelbe, ölige Flüssigkeit mit einer Gesamtausbeute von 60% erhalten. Es ist nicht gelungen, beide Regioisomere voneinander zu trennen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt deutlich die beiden Signalsets für **50a** und **50b** im Verhältnis 1:1 (Abb. 3.8). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnten zwei Resonanzen bei $\delta = 243.9$ und 218.8 ppm gefunden werden.

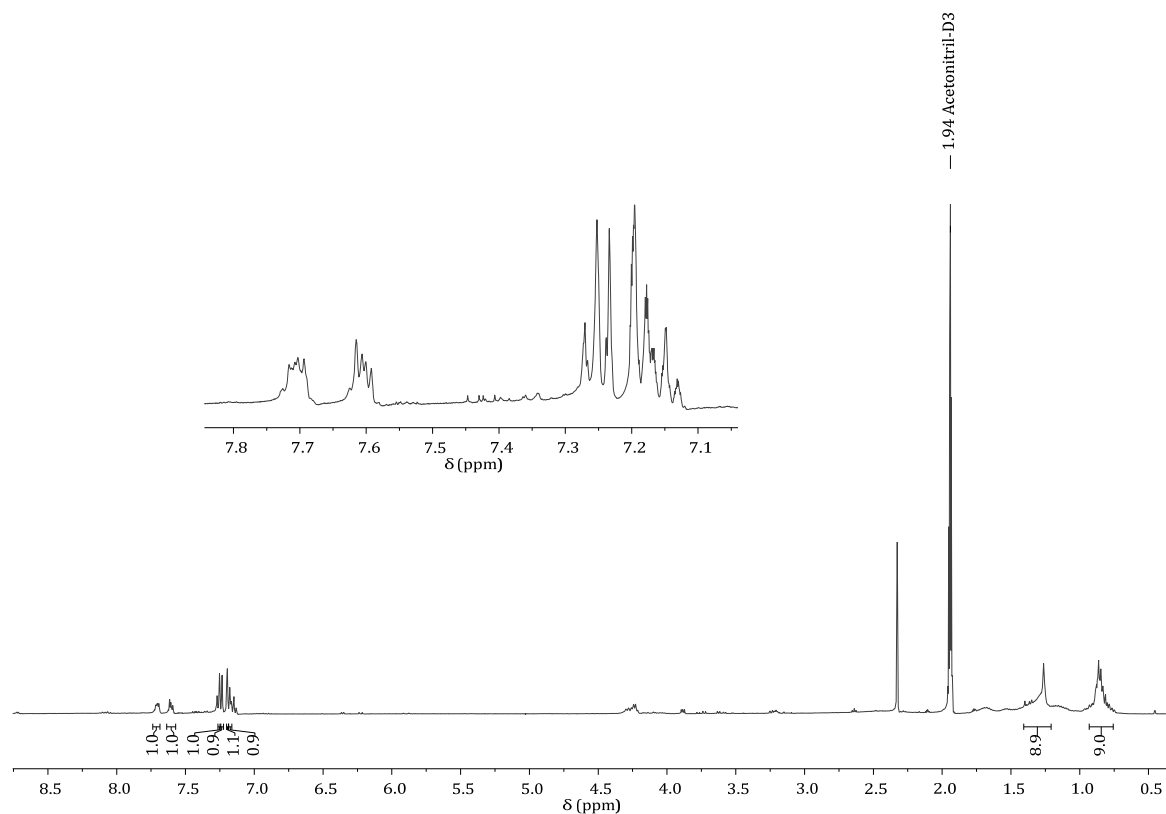
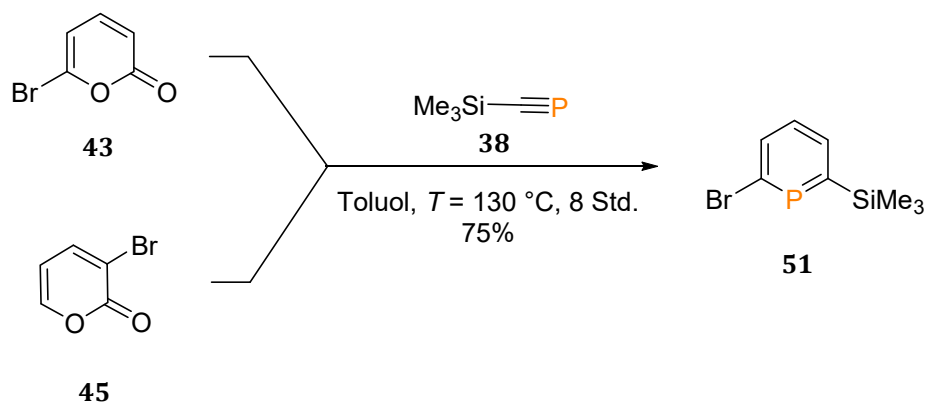


Abb. 3.8 ^1H -NMR-Spektrum des Regioisomerengemisches von **50a** und **50b** in Acetonitril- D_3 .

Aufgrund der sehr schlechten Regioselektivität wurde diese Reaktion zurückgestellt und ein neuer Zugang zu halogensubstituierten Phosphininen über Brompyrone untersucht. Dieses erfolgte in der Hoffnung durch den sterisch anspruchsvollen Bromsubstituenten nur ein Regioisomer zu formen.

Die zuvor synthetisierten Brompyrone **43** und **45** wurden beide mit frisch hergestelltem Phosphaalkin **38** umgesetzt (Schema 3.14).



Schema 3.14 Darstellung des Bromphosphinins **51**.

Bei beiden [4+2]-Cycloadditionsreaktionen wurde regioselektiv ausschließlich das 6-Brom-2-pyron (**51**) gebildet. Das neue Bromphosphinin **51** konnte ohne großen Aufwand säulenchromatographisch aufgereinigt werden, und als gelbe, ölige Flüssigkeit mit einer guten Ausbeute von 75% erhalten werden.

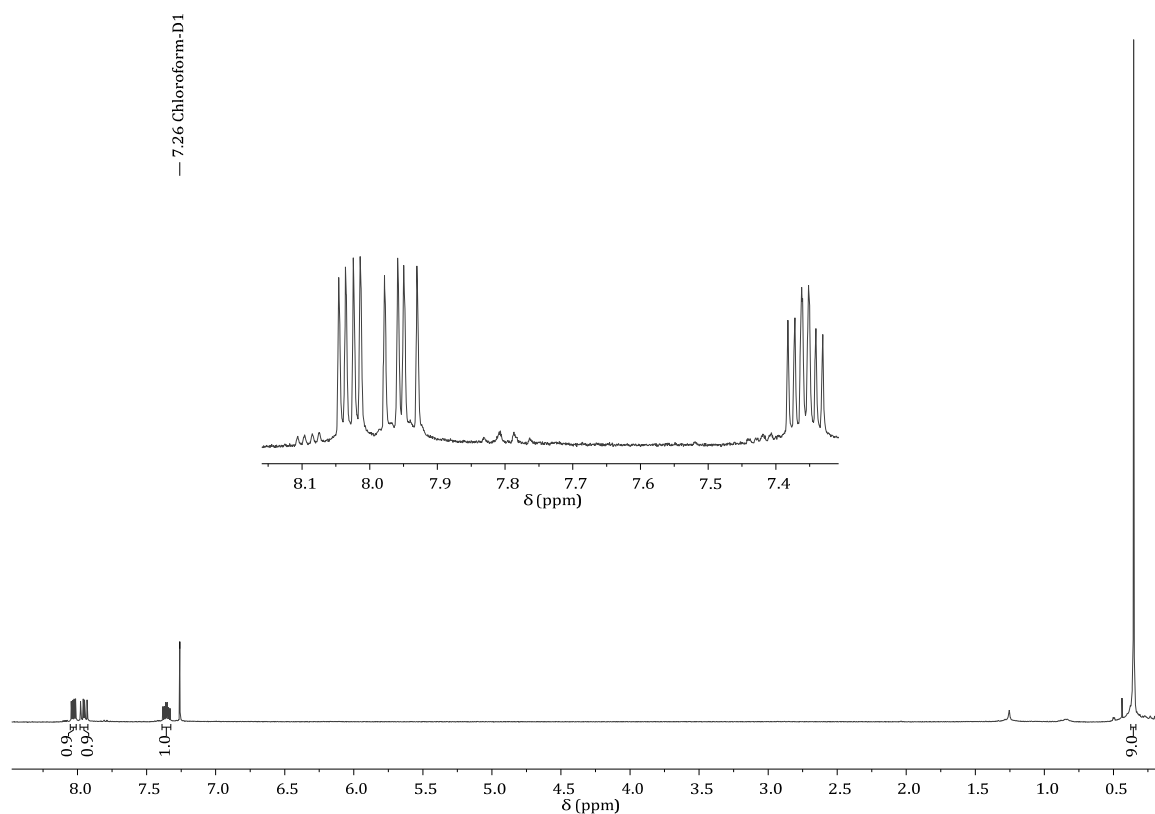
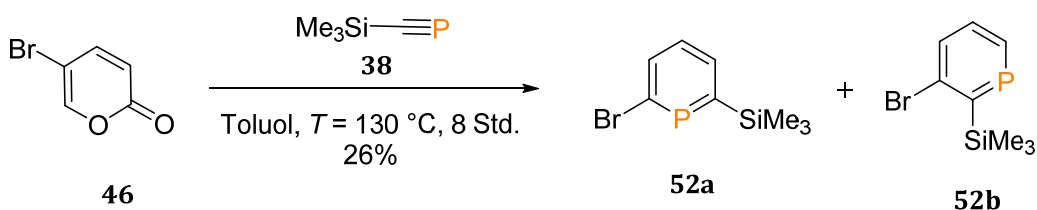


Abb. 3.9 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **51** in $\text{Chloroform-}D_1$.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz für die neun Protonen der TMS-Gruppe im charakteristischen Bereich bei $\delta = 0.35$ ppm und die Signale für die drei am Phosphininring gebundenen Protonen im aromatischen Bereich (Abb. 3.9). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde in beiden Fällen nur ein Signal bei $\delta = 231.5$ ppm detektiert. Auch die gefundenen Fragmente im EI-Massespektrum bestätigen die Bildung des Bromphosphinins **51** (248.0 m/z (29%) $[\text{M}^{(81}\text{Br})]^+$, 246.0 m/z (28%) $[\text{M}^{(79}\text{Br})]^+$, 232.9 m/z (100%) $[\text{M}^{(81}\text{Br})-\text{CH}_3]^+$, 230.9 m/z (95%) $[\text{M}^{(79}\text{Br})-\text{CH}_3]^+$, 152.9 m/z (15%) $[\text{M}-(\text{BrCH}_3)]^+$, 73.0 m/z (75%) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$). Auch **51** weist eine hohe kinetische Stabilität gegenüber Luft und Wasser auf.

Im Falle des 5-Brom-2-pyrone (**46**) erfolgte die [4+2]-Cycloaddition mit Phosphaalkin **38** jedoch nicht regioselektiv. Es wurde, wie im Falle des Chlorpyrone **42**, ein Regioisomergemisch von **52a** und **52b** erhalten (Schema 3.15). Die Isolierung der einzelnen Produkte ist nicht gelungen, so dass das Gemisch als hellgelbes Öl mit einer Gesamtausbeute von 26% erhalten wurde.



*Schema 3.15 Darstellung der Bromphosphinine **52a** und **52b**.*

Das aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt deutlich die beiden Signalsätze für **52a** und **52b** im Verhältnis 1:1 (Abb. 3.10) und im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnten zwei Resonanzen bei $\delta = 241.5$ und 219.6 ppm ebenfalls in einem Verhältnis von 1:1 gefunden werden. [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von bromsubstituierten Pyronen, bei denen der Bromsubstituent nicht in 3- oder 6-Position ist, führen somit auch zu keinem regioselektiven Produkt. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Reaktionen von substituierten Pyronen mit anderen sterisch anspruchsvollen Phosphaalkinen ($^t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{P}$ und $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{P}$) bereits erzielt.^{14,22} Dies bestätigt ebenfalls die Annahme, dass hauptsächlich sterische Effekte die Regioselektivität der [4+2]-Cycloadditionen beeinflussen, im Gegensatz zu typischen Diels-Alder-Reaktionen, bei denen die Regioselektivität meist über die Symmetrie und Form der Grenzorbitale erklärt wird (Orbitalsymmetrie-kontrollierte Reaktion).²³ Weitere Untersuchungen bezüglich der Regioselektivität wurden in der vorliegenden Arbeit nicht unternommen.

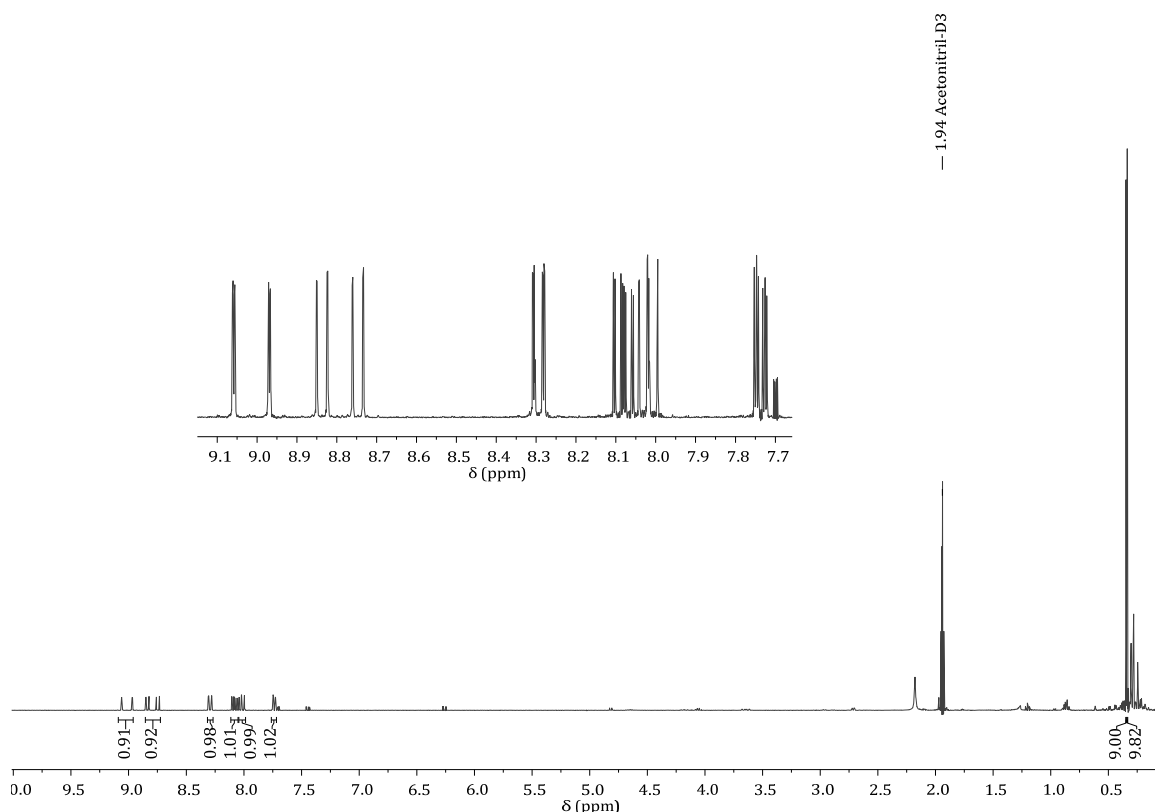
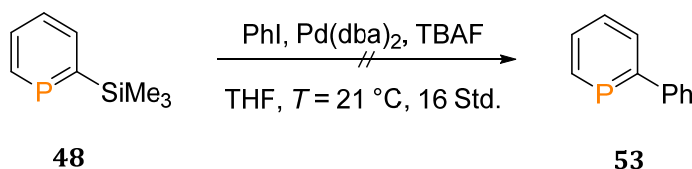


Abb. 3.10 ^1H -NMR-Spektrum des Regioisomerenmischungs von **52a** und **52b** in Acetonitril- D_3 .

3.2.4 C-C-Kupplungsreaktionen

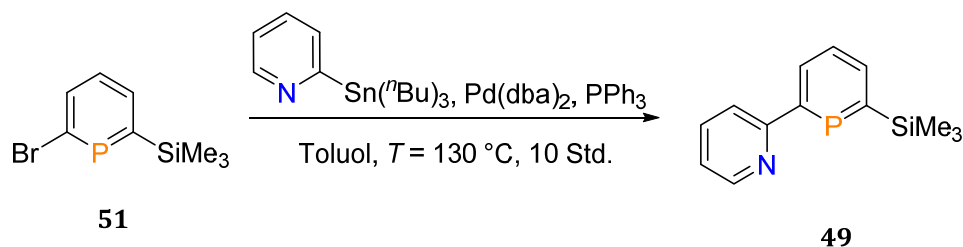
Die synthetisierten TMS-Phosphinine wurden durch Pd-katalysierte C-C-Kreuzkupplungsreaktionen weiter funktionalisiert. Aufgrund der TMS-Gruppe lag es nahe, zunächst Hiyama-Kupplungen zu testen. Hierzu wurde Phosphinin **48** mit Iodobenzol unter Verwendung von katalytischer Menge $\text{Pd}(\text{dba})_2$ und TBAF als Aktivierungsreagenz in THF umgesetzt (Schema 3.16). Diese Reaktion war jedoch nicht erfolgreich. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt lediglich ein undefiniertes Produktgemisch mit Resonanzen bei $\delta = 61.5, 54.7, 20.8$ und 9.9 ppm.



Schema 3.16 Nicht erfolgreiche Darstellung des Phenylphosphinins **53**.

Da die Reaktionsbedingungen und -mechanismen von Hiyama-Kupplungsreaktionen nicht detailliert literaturbeschrieben sind und erste Reaktionen nicht erfolgsversprechend waren, wurde versucht, über das hergestellte Bromphosphinin **51** andere Kreuzkupplungsreaktionen zu erschließen. Zunächst wurde in einer Stille-

Kupplung mit 2-(Tributylstannyl)pyridin, welches nach einer literaturbekannten Vorschrift synthetisiert wurde,²⁴ das pyridinsubstituierte Phosphinin **49** dargestellt (Schema 3.17).



Schema 3.17 Darstellung des Pyridinphosphinins **49** über eine Stille-Kreuzkupplung.

Als katalytisches System diente Pd(dba)₂ und PPh₃. Nach 10 Stunden bei T = 130 °C konnten im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum drei dominante Resonanzen bei δ = 231.0, 228.2 und 5.6 ppm und viele kleinere Signale detektiert werden (Abb. 3.11). Von den drei Hauptsignalen lässt sich PPh₃ bei δ = 5.6 ppm zuordnen. Das Signal bei δ = 231.0 ppm gehört zum eingesetzten Bromphosphinin **51** und die neue Resonanz bei δ = 228.2 ppm ist vermutlich das gewünschte Produkt **53**.

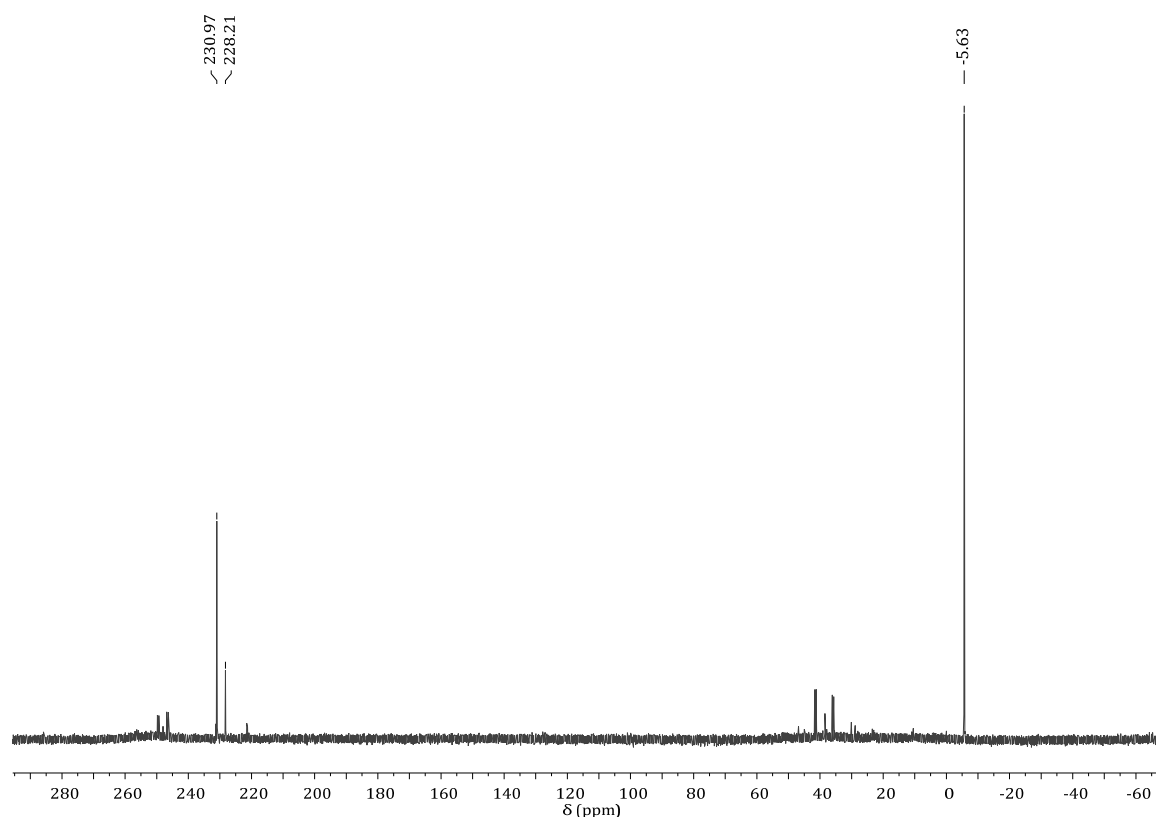
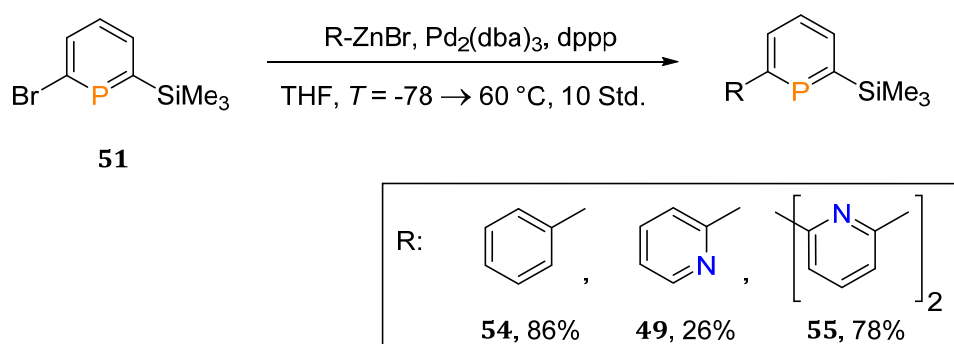


Abb. 3.11 Stille-Kupplung: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung in Benzol-D₆.

Es ist deutlich zu erkennen, dass nur eine geringe Umsetzung erfolgt ist und bei dieser Reaktion sehr viele Nebenprodukte gebildet werden. Zudem sind Zinnorganyle toxisch, weshalb anschließend nach einer besseren Alternative gesucht wurde.

Von Bayer und Mitarbeitern wurden gute Ergebnisse mit Negishi-Kupplungsreaktionen an Phosphininen erzielt,¹³ so dass auch im Falle des Bromphosphinins **51** versucht wurde, diese C-C-Kreuzkupplungen durchzuführen. Hierzu wurde **51** mit verschiedenen Zinkorganyle in THF umgesetzt (Schema 3.18).

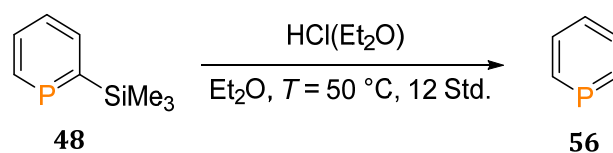


Schema 3.18 Darstellung der Phosphinine **54**, **49** und **55** über eine Negishi-Kreuzkupplung.

Verbindung **54** konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit einer sehr guten Ausbeute von 86% als gelbe, ölige Flüssigkeit isoliert werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist eine einzige Resonanz bei $\delta = 223.5$ ppm zu beobachten. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Signal für die neun Protonen der TMS-Gruppe bei $\delta = 0.39$ ppm und die zugehörigen Signale der acht aromatischen Protonen im typischen Bereich von $\delta = 8.07$ bis 7.34 ppm. Auch die gefundenen Fragmente im EI-Massenspektrum bestätigen die Bildung des gewünschten Produktes (244.0 m/z (40%) $[\text{M}]^+$, 229.0 m/z (100%) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$). Um zu überprüfen, ob die Negishi-Kupplung auch mit anderen Zinkorganyle erfolgt, wurde Bromphosphinin **54** mit pyridylsubstituierten Zinkorganyle bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen umgesetzt (Schema 3.18). Beide Reaktionen wurden aus Zeitgründen jeweils zwei Mal im NMR-Maßstab als Testreaktionen ohne weitere säulenchromatographische Aufreinigung durchgeführt. Die erhaltenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Rohspektren zeigen in beiden Fällen die Bildung eines neuen Phosphinins im erwarteten Bereich (**49**: $\delta = 226.5$ ppm; **55**: $\delta = 229.6$ ppm). Somit konnte bewiesen werden, dass der Zugang zu niedersubstituierten P,N-Hybridliganden auf Basis von Phosphininen ohne großen Aufwand auch über Pd-katalysierte Negishi-Kreuzkupplungsreaktionen möglich ist.

3.2.5 Protodesilylierung

Da in der vorausgehenden Arbeit (Kapitel 3.2.3) ein erfolgreicher direkter, einfacher synthetischer Zugang zu 2-(Trimethylsilyl)phosphininen geschaffen wurde, sollte nun durch Protodesilylierung von TMS-Phosphinin **48** das unsubstituierte Phosphinin (**56**) dargestellt werden. Die Synthese von **56** erfolgt üblicherweise über die von Ashe III beschriebene Zinn-Route, die über einen toxischen Zinnzyklus verläuft und synthetisch aufwändig ist.²⁵ Hierzu wurde **48** mit im Überschuss eingesetzter, etherischer HCl-Lösung versetzt und die Reaktionslösung auf $T = 50\text{ °C}$ erhitzt (Schema 3.19). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte **56** als farblose, flüchtige Flüssigkeit erhalten werden. Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.²⁵



Schema 3.19 Darstellung des unsubstituierten Phosphinins (**56**)

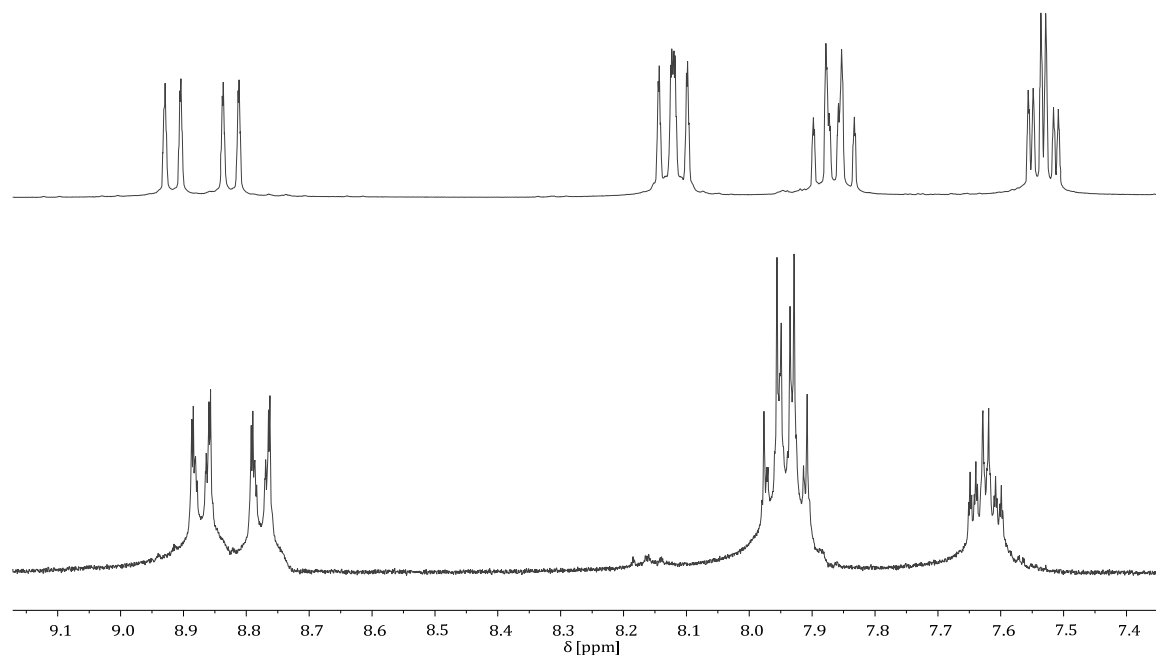
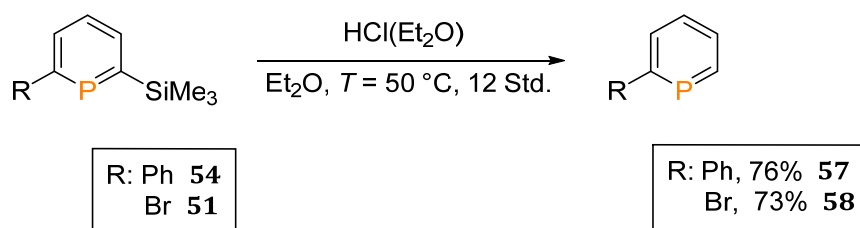


Abb. 3.12 Vergleich der aromatischen Bereiche der ^1H -NMR-Spektren von **48** (o.) und **56** (u.) in Chloroform- D_1 .

Ein Vergleich des aromatischen Bereichs der beiden ^1H -NMR-Spektren von **56** mit **48** ist in Abb. 3.12 illustriert und zeigt das Nichtvorhandensein des Signals der TMS-Gruppe bei **56**. Zudem sind die nun fünf aromatischen Protonen im Verhältnis 2:2:1 sichtbar. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **56** zeigt die erwartete Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 206.6$ ppm und ist, verglichen zu dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von **48**, um $\Delta\delta = 24.8$ ppm hochfeldverschoben.

Nach erfolgreicher Darstellung der Stammverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$ (**56**), wurde versucht auch andere TMS-Phosphinine mit HCl zu protodesilylieren (Schema 3.20).



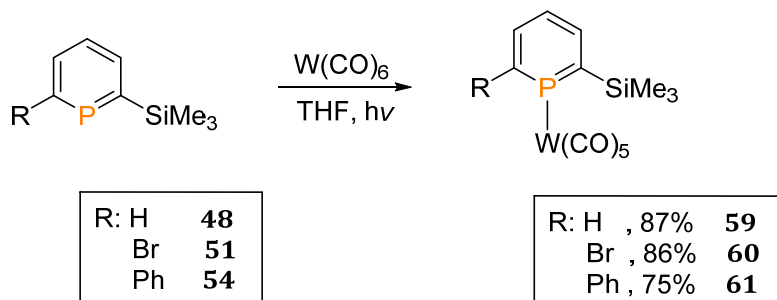
Schema 3.20 Darstellung der Phosphinine **57** und **58** durch Protodesilylierung.

Die beiden Phosphinine **57** und **58** konnten in guten Ausbeuten dargestellt werden. Phenylphosphinin **57** wurde als gelbes Öl erhalten und zeigte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein hochfeldverschobenes Signal ($\Delta\delta = 23.8$ ppm) bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 199.7$ ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum von **57** ist das Signal der TMS-Gruppe bei $\delta = 0.39$ ppm nicht mehr vorhanden und die Signale der vier Protonen am Heteroring weisen eine leichte Tieffeldverschiebung auf. Bei dem Bromphosphinin **58** konnte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ebenfalls eine Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta = 22.0$ ppm) beobachtet werden.

3.2.6 Darstellung der Übergangsmetallkomplexe

Des Weiteren wurden die dargestellten Phosphinine als Liganden in der Koordinationschemie von Übergangsmetallen eingesetzt. Hierfür wurde zunächst versucht, Wolfram(0)-Carbonylkomplexe von den monodentaten Phosphinen **48**, **51** und **54** darzustellen. Anschließend kann über die im IR-Spektrum detektierten CO-Streckschwingungen eine Aussage über die elektronischen Eigenschaften dieser Ligandensysteme erhalten werden (vgl. Kapitel 2.2.2). Die W^0 -Komplexe wurden dabei, ausgehend von den entsprechenden Phosphinen, unter photochemischen Bedingungen dargestellt. Es zeigte sich, dass die W^0 -Komplexe **59**, **60** und **61** durch

Reaktion mit $[W(CO)_6]$ in THF unter Bestrahlung mit UV-Licht in guten Ausbeuten zugänglich sind (Schema 3.21).



Schema 3.21 Darstellung der Phosphinin- W^0 -Komplexe **59**, **60** und **61**.

Komplex **59** wurde nach 48 Stunden als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 87% erhalten. **59** zeigt eine einzige Resonanz im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 195.3$ ppm mit Wolframsatelliten ($^1J_{P-W} = 249.0$ Hz). Es ist bis zur Vollendung der Arbeit nicht gelungen geeignete Einkristalle zur Durchführung einer Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten.

Komplex **60** zeigte nach 40 Stunden unter Bestrahlung mit UV-Licht ebenfalls nur eine Resonanz im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 198.2$ ppm mit Wolframsatelliten ($^1J_{P-W} = 280.1$ Hz) für die Kopplung zwischen dem Phosphoratom und dem NMR-aktiven ^{181}W -Kern. Es ist gelungen, geeignete Einkristalle für die Durchführung einer Röntgenkristallstrukturanalyse durch langsames Überschichten einer konzentrierten Lösung von **60** in THF mit n -Pentan bei $T = -35$ °C zu erhalten. Die Molekülstruktur von **60** im Kristall ist in Abb. 3.13 dargestellt und Tabelle 3.4 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel an. **60** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Einheitszelle. Das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse beweist nicht nur den genauen Koordinationsmodus der neuen Koordinationsverbindung **60**, sondern auch die Anwesenheit des 6-Brom-2-TMS-Phosphinins **51** als Ligand. Somit konnte nun auch strukturell bewiesen werden, dass Phosphinin **51** regioselektiv ausgehend von Brompyron **45** und $Me_3Si-C\equiv P$ (**38**) gebildet werden kann. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen TMS-Gruppe und des Bromsubstituenten, beide in α -Position des Phosphinins, ist der planare, aromatische Ring etwas aus der Ebene gedreht, welche durch drei der fünf Carbonylliganden definiert ist (Torsionswinkel: $C(5)-P(1)-W(1)-C(12) = 41.9^\circ$). Eine

ähnliche Beobachtung wurde bereits für andere Phosphininkomplexe mit $\text{Cr}(\text{CO})_5$ oder $\text{W}(\text{CO})_5$ beschrieben.²⁶⁻²⁷

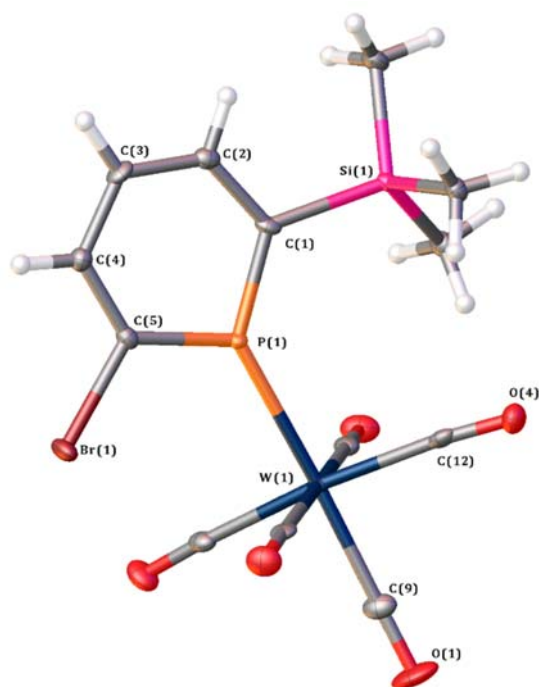


Abb. 3.13 Molekülstruktur von **60** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

Tabelle 3.4 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **60**.

C(1)-P(1)	1.739(4)
C(1)-Si(1)	1.908(4)
C(1)-C(2)	1.395(5)
C(2)-C(3)	1.381(5)
C(3)-C(4)	1.392(5)
C(4)-C(5)	1.377(5)
C(5)-P(1)	1.737(4)
C(5)-Br(1)	1.902(3)
P(1)-W(1)	2.4819(9)
W(1)-C(9)	2.011(4)
C(9)-O(1)	1.138(5)
W(1)-C(12)	2.042(4)
C(12)-O(4)	1.137(5)
C(5)-P(1)-C(1)	103.15(17)
P(1)-W(1)-C(9)	174.97(10)
P(1)-W(1)-C(12)	93.80(10)

Komplex **61** konnte nach 12 Stunden unter Bestrahlung mit UV-Licht ebenfalls quantitativ gewonnen werden. Auch in diesem Fall zeigt **61** nur eine Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 181.2$ ppm mit Wolframsatelliten ($^1J_{\text{P-W}} = 264.7$ Hz). Es ist auch hier gelungen, geeignete Einkristalle für die Durchführung einer Röntgenkristallstrukturanalyse durch langsames Verdampfen einer konzentrierten

Lösung von **61** in Acetonitril zu erhalten. Die Molekülstruktur von **61** im Kristall ist in Abb. 3.14 dargestellt und Tabelle 3.5 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel an. **61** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Einheitszelle.

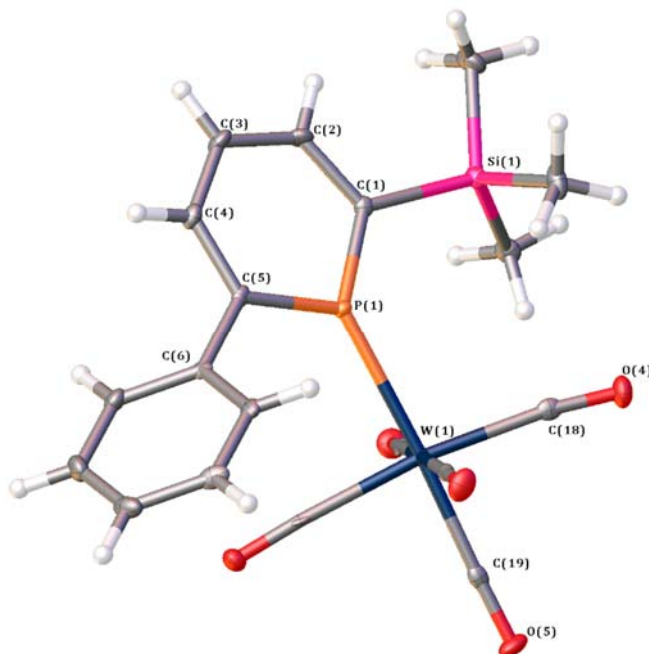


Abb. 3.14 Molekülstruktur von **61** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

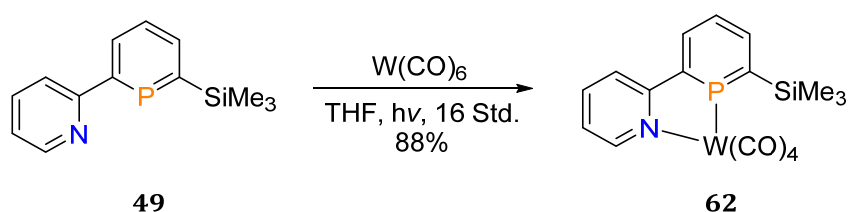
Tabelle 3.5 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **61**.

C(1)-P(1)	1.735(3)
C(1)-Si(1)	1.899(3)
C(1)-C(2)	1.398(4)
C(2)-C(3)	1.390(4)
C(3)-C(4)	1.379(4)
C(4)-C(5)	1.400(4)
C(5)-P(1)	1.737(3)
C(5)-C(6)	1.486(4)
P(1)-W(1)	2.5225(8)
W(1)-C(19)	1.996(3)
C(19)-O(5)	1.153(3)
W(1)-C(18)	2.046(3)
C(18)-O(4)	1.137(3)
C(5)-P(1)-C(1)	105.76(14)
P(1)-W(1)-C(19)	176.97(9)
P(1)-W(1)-C(18)	98.62(8)

Das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt das Vorhandensein des 6-Phenyl-2-TMS-Phosphinins (**54**) als Ligand und somit die erfolgreiche, in Kapitel **3.2.4** gezeigte, Pd-katalysierte Negishi-Kreuzkupplung. Ein Vergleich der Molekülstrukturen von **60** und **61** im Kristall zeigt weiterhin, dass die Phosphor-

Wolfram- sowie die CO-Bindungslänge des *trans*-ständigen CO-Liganden in **60** kürzer ist als in **61** (**60**: P(1)-W(1) = 2.4819(9) Å, C(9)-O(1) = 1.138(5) Å; **61**: P(1)-W(1) = 2.5255(8) Å, C(19)-O(5) = 1.153(3) Å). Die erhaltenen Daten spiegeln somit die stärkeren π -Akzeptoreigenschaften des Bromphosphinins **51** verglichen zu dem Phenylphosphinin **54** wieder.

Zuletzt wurde das pyridinsubstituierte TMS-Phosphinin **49** an ein W^0 -Metallzentrum koordiniert (Schema 3.22).



Schema 3.22 Darstellung des Phosphinin- W^0 -Komplexes **62**.

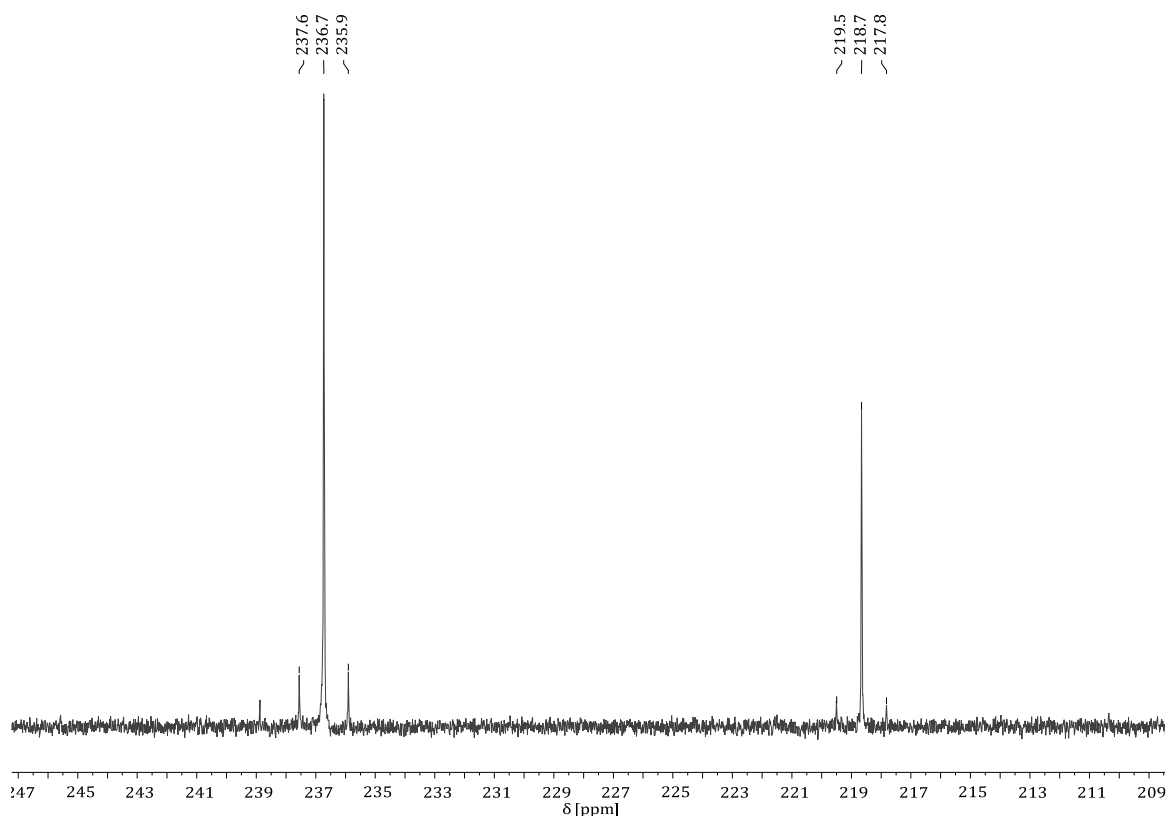


Abb. 3.15 Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach $t = 10$ Std. in $\text{THF-}D_8$ (rechts das Signal für die monokoordinierte und links für die biskoordinierte Komplexverbindung).

Bei der photochemischen Ligandenaustauschreaktion konnte zusätzlich zu dem biskoordinierten Komplex **62** wieder die Bildung eines monokoordinierten Zwischenproduktes im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 218.7$ ppm ($^1J_{\text{P-W}} = 272.7$ Hz)

beobachtet werden (Abb. 3.15). Nach 40 Stunden zeigte die Reaktionslösung nur noch ein Signal bei $\delta = 236.7$ ppm ($^1J_{P-W} = 266.9$ Hz). Bis zur Vollendung dieser Arbeit ist nicht gelungen, geeignete Einkristalle für die Durchführung einer Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten.

Einige der synthetisierten Phosphinine wurden ebenfalls an Münzmetalle koordiniert. Zuerst wurde TMS-Phosphinin **48** mit $[\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2]$ in THF umgesetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **63** zeigt ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 189.3$ ppm, welches somit hochfeldverschoben ($\Delta\delta = 42.1$ ppm) im Bezug zum Signal des freien Liganden **48** ist. Es ist gelungen, geeignete Einkristalle für die Durchführung einer Röntgenkristallstrukturanalyse durch langsames Überschichten einer konzentrierten Lösung von **63** in THF mit n -Pentan zu erhalten. Die Molekülstruktur von **63** im Kristall ist in Abb. 3.16 dargestellt und Tabelle 3.6 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel an. Komplexverbindung **63** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Molekülen in der Einheitszelle.

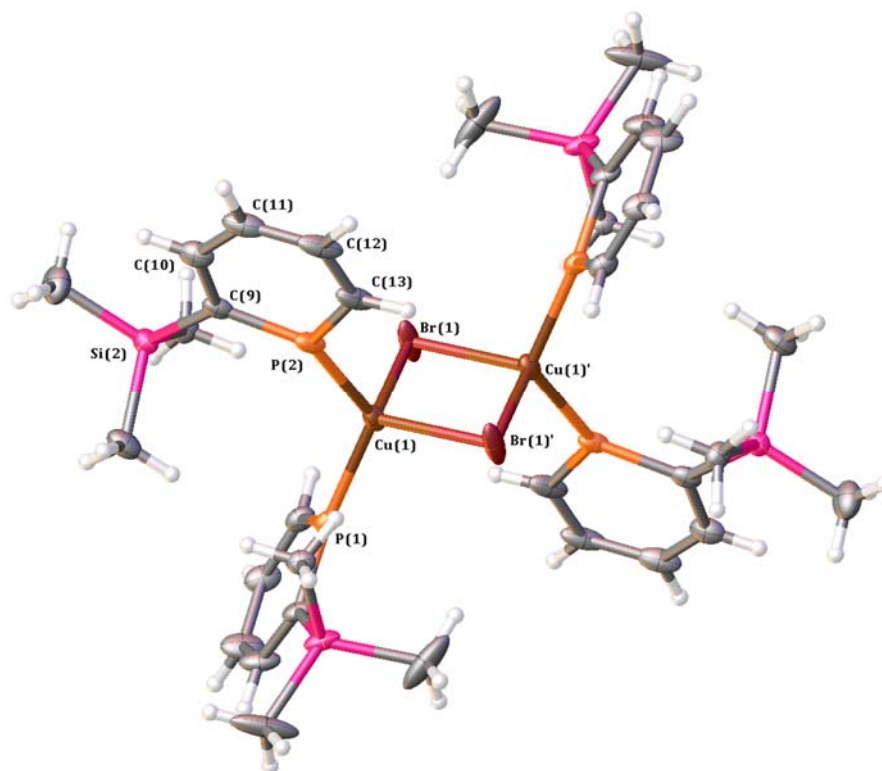
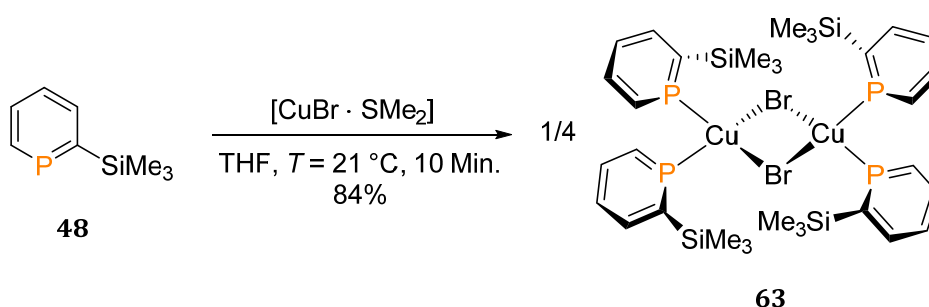


Abb. 3.16 Molekülstruktur von **63** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

Tabelle 3.6 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **63**.

P(2)-C(9)	1.723(3)
C(9)-C(10)	1.402(4)
C(10)-C(11)	1.395(4)
C(11)-C(12)	1.386(5)
C(12)-C(13)	1.374(5)
C(13)-P(2)	1.722(3)
C(9)-Si(2)	1.895(3)
P(2)-Cu(1)	2.2402(8)
P(1)-Cu(1)	2.2276(8)
Cu(1)-Br(1)	2.4861(4)
Cu(1)-Cu(1)'	2.9669(7)
P(1)-Cu(1)-P(2)	125.52(3)
P(2)-Cu(1)-Br(1)	102.36(2)

Die Molekülstruktur von **63** im Kristall zeigt die Bildung des Dimers $[(\mathbf{48})_2\text{CuBr}]_2$, so dass die Ligandenaustauschreaktion nach Schema 3.23 verläuft. Dabei sind zwei Cu^{I} -Metallzentren jeweils tetraedrisch von zwei Phosphininliganden und zwei Bromidliganden umgeben, wobei sie über die beiden Bromatome verbrückt sind.

**Schema 3.23** Darstellung des Phosphinin- Cu^{I} -Dimers **63**.

In einer ähnlichen Reaktion wurde die Stammverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$ (**56**) mit $[\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2]$ äquimolar in DCM zu Komplex **64** umgesetzt. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ließ sich ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 189.9$ ppm, welches somit hochfeldverschoben ($\Delta\delta = 16.7$ ppm) im Bezug zum Signal des freien Liganden **56** ist, detektieren. Auch hier ist es gelungen durch langsames Überschichten einer konzentrierten Lösung von **64** in DCM mit Et_2O geeignete Einkristalle für die Durchführung einer Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten. Die erhaltenen kristallographischen Daten zeigen, dass zwei Phosphininliganden **56** an nur ein Cu^{I} -Metallzentrum koordinieren, obwohl die Edukte im 1:1-Verhältnis eingesetzt wurden. Die Molekülstruktur von **64** im Kristall ist in Abb. 3.17 illustriert und Tabelle 3.7 gibt ausgewählte Bindungslängen

und -winkel an. Komplexverbindung **64** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Molekülen in der Einheitszelle.

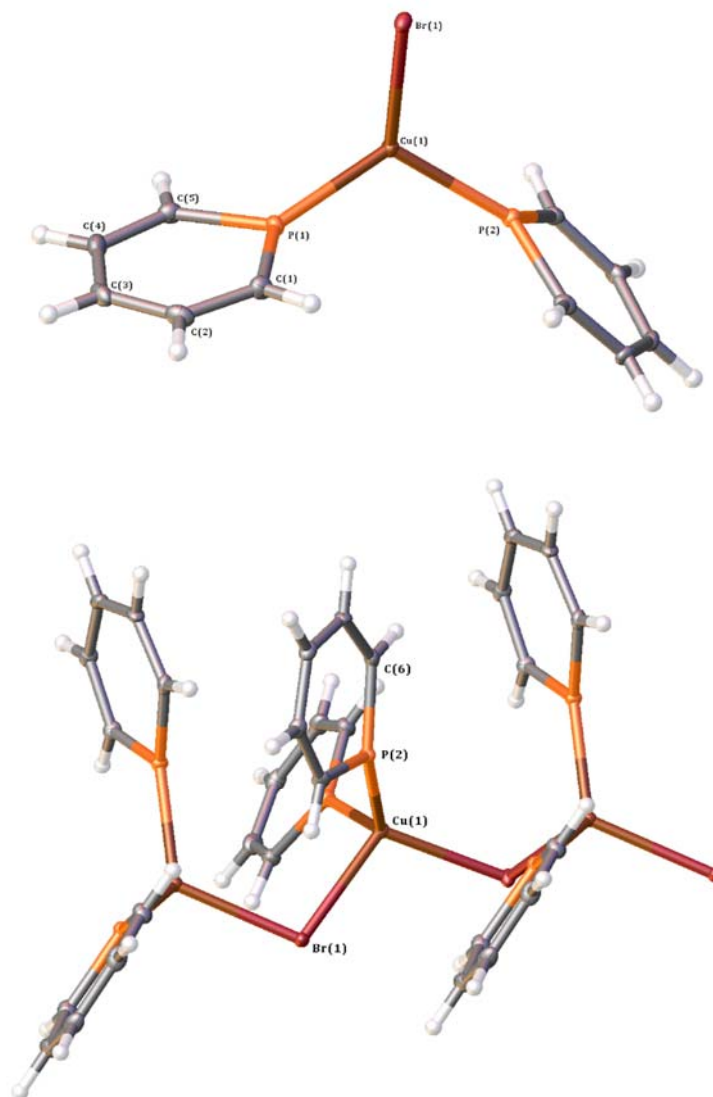
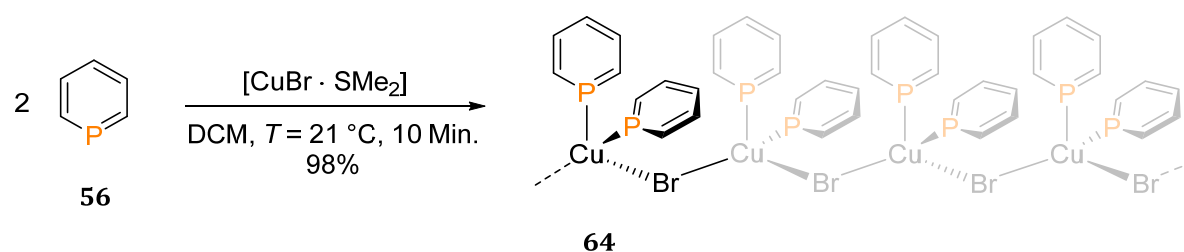


Abb. 3.17 Molekülstruktur von **64** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

Tabelle 3.7 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **64**.

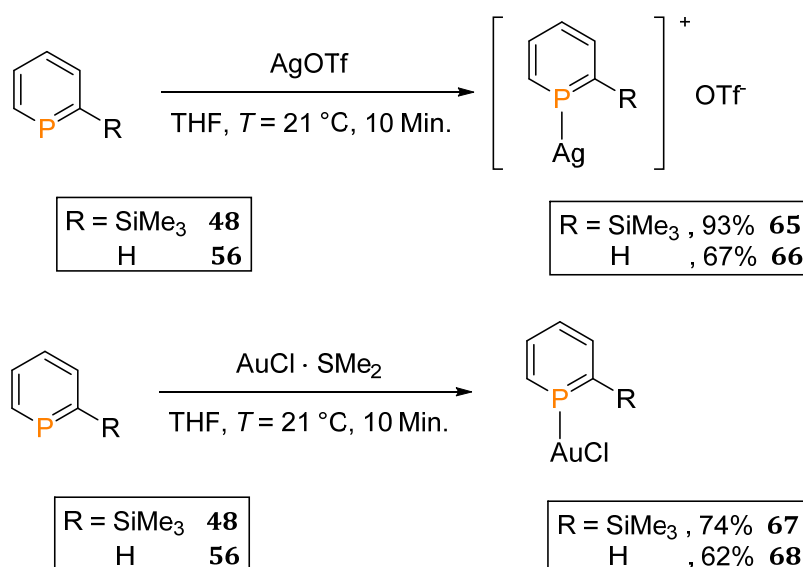
P(1)-C(1)	1.713(2)
C(1)-C(2)	1.392(3)
C(2)-C(3)	1.387(4)
C(3)-C(4)	1.394(3)
C(4)-C(5)	1.388(3)
C(5)-P(1)	1.717(2)
C(5)-Br(1)	1.902(3)
P(1)-Cu(1)	2.2452(6)
P(2)-Cu(1)	2.2323(7)
Cu(1)-Br(1)	2.4620(4)
P(1)-Cu(1)-P(2)	119.05(2)
P(1)-Cu(1)-Br(1)	118.75(2)

Die Molekülstruktur von **64** im Kristall beweist zum einen die erfolgreiche Synthese des Phosphinins **56** durch Protodesilylierung von TMS-Phosphinin **48** mit HCl in Et₂O. Zum anderen zeigt sie die Bildung eines Koordinationspolymers, welches aus einer unendlichen Kette von [(**56**)₂CuBr]-Einheiten besteht (Schema 3.24). Dabei sind zwei Phosphininliganden und ein Bromidligand trigonal pyramidal an das Cu^I-Metallzentrum koordiniert, wobei die vierte noch freie Koordinationsstelle am Cu^I-Zentrum durch eine Bromverbrückung von einer weiteren [(**56**)₂CuBr]-Einheit besetzt wird. Ein ähnlicher, seltener Koordinationsmodus wurde von Mathey und Mitarbeitern beschrieben.²⁸ Es handelt sich dabei um einen Kupfer(I)bromidkomplex mit 2-Hydroxyphosphinin als Ligand.



*Schema 3.24 Darstellung des Phosphinin-Cu^I-Koordinationspolymers **64**.*

Die beiden Phosphininliganden **48** und **56** wurden darüber hinaus auch unter Ausschluss von Licht im Verhältnis 1:1 mit [AgOTf] bzw. [AuCl · SMe₂] in THF umgesetzt (Schema 3.25).



*Schema 3.25 Darstellung der Phosphininsilber(I)- und Phosphiningold(I)-Komplexe **65**, **66**, **67** und **68**.*

Die vier neuen Komplexverbindungen **65**, **66**, **67** und **68** wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten als farblose Feststoffe erhalten. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Komplex **65**, **67** und **68** zeigen für Phosphinin- Ag^{I} - und - Au^{I} -Komplexe typische Signale im Bereich von $\delta = 170$ bis 190 ppm. Lediglich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **66** lässt sich ein sehr weit ins Hochfeld verschobenes Signal bei $\delta = 127.9$ ppm detektieren. Dies kann auf einen deutlich anderen Koordinationsmodus hinweisen, jedoch ließen sich bis zur Vollendung dieser Arbeit keine geeigneten Einkristalle von Komplex **66** erhalten, um dieses zu bestätigen. Für den Phosphininsilber(I)-Komplex **65** wurden durch langsames Verdampfen einer konzentrierten Lösung von **65** in THF farblose Einkristalle gewonnen, die für die Durchführung einer Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von **65** im Kristall ist in Abb. 3.18 dargestellt und Tabelle 3.8 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel an. Komplexverbindung **65** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit sechs Molekülen in der Einheitszelle.

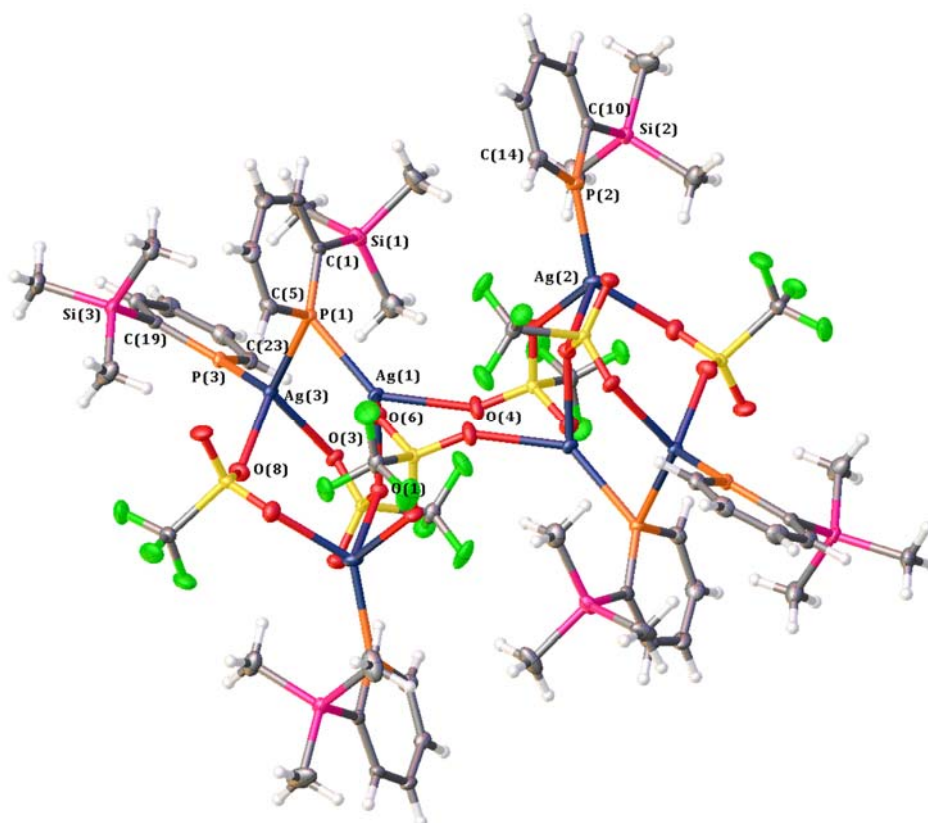
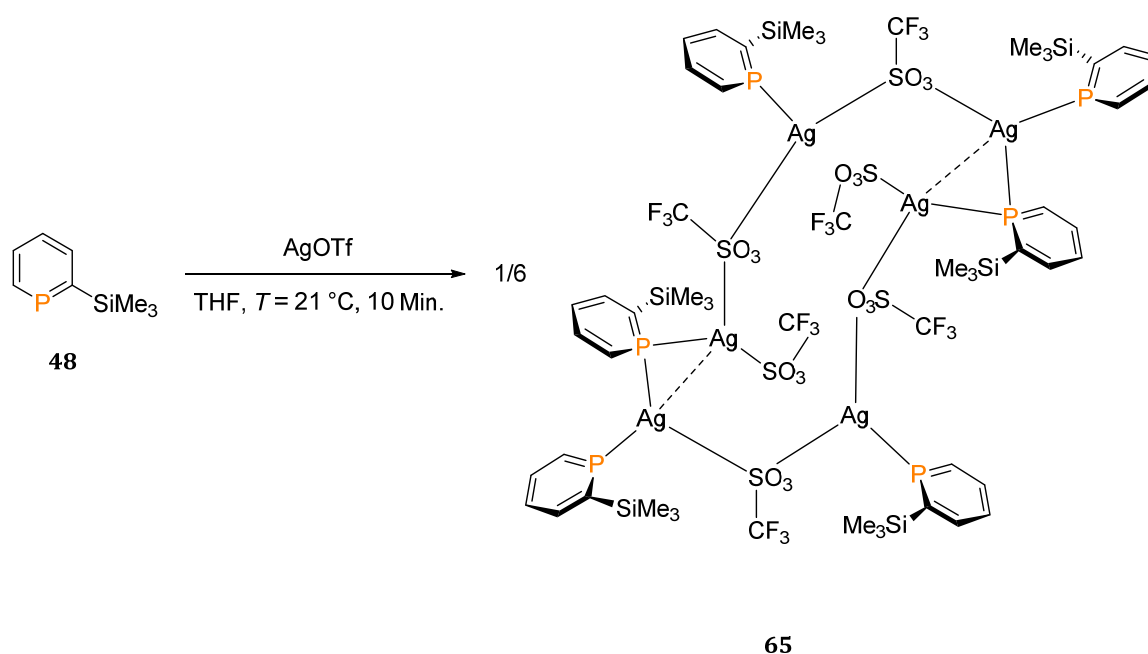


Abb. 3.18 Molekülstruktur von **65** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

Tabelle 3.8 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **65**.

P(1)-C(1)	1.722(3)
P(1)-C(5)	1.709(3)
P(2)-C(10)	1.7171(3)
P(2)-C(14)	1.711(3)
P(3)-C(19)	1.725(3)
P(3)-C(23)	1.713(3)
Si(1)-C(1)	1.886(3)
Si(2)-C(10)	1.882(3)
Si(3)-C(19)	1.888(3)
P(1)-Ag(1)	2.4016(15)
P(1)-Ag(3)	2.5043(15)
P(2)-Ag(2)	2.3351(19)
P(3)-Ag(3)	2.4218(15)
Ag(1)-O(1)	2.363(3)
Ag(1)-O(4)	2.333(2)
Ag(3)-O(8)	2.323(2)
Ag(1)-Ag(3)	2.9190(16)
C(1)-P(1)-C(5)	106.90(15)
C(10)-P(2)-C(14)	106.21(15)
C(19)-P(3)-C(23)	106.16(14)

Obwohl die Darstellung von Phosphinin-Ag^I-Komplexen bereits in der Literatur beschrieben wurden,²⁹ gelang es hier zum allerersten Mal, einen Silber(I)-Komplex kristallographisch zu beschreiben. Das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse von **65** zeigt die Bildung eines Phosphinin-Ag^I-Hexamers vom Typ $\{[(\mathbf{48})\text{Ag}]\text{OTf}\}_6$ (Schema 3.26).

**Schema 3.26** Darstellung des Phosphinin-Ag^I-Komplexes **65**.

Die Bindungsmodi der koordinierenden Phosphinine sowie der Silber(I)-Kationen sind nicht identisch: Vier der sechs Phosphininliganden binden über das freie Elektronenpaar am Phosphoratom in einer η^1 -Koordination an jeweils ein Ag^{I} -Kation und die restlichen zwei Phosphininliganden dienen in einer η^2 -Koordination als verbrückende Liganden zwischen zwei Ag^{I} -Kationen. Dieser verbrückende Koordinationsmodus von Phosphininen ist nur möglich durch das wenig gerichtete und diffuse Elektronenpaar am formal sp^2 -hybridisierten Phosphoratom.

3.2.7 DFT-Rechnungen

Entgegen der üblichen Annahme, niedersubstituierte Phosphinine seien sehr luft- und hydrolyseempfindlich,²⁵ zeigen TMS-Phosphinine eine hohe kinetische Stabilität gegenüber Luft und Wasser. Zudem zeigten die dargestellten TMS-Phosphinine interessante Eigenschaften bezüglich ihrer Synthese, Koordinationschemie und Reaktivität, sodass weitere Untersuchungen durchgeführt wurden, um einen besseren Einblick von dem Einfluss der Silylgruppen auf die elektronischen Eigenschaften des aromatischen $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$ -Ringsystems zu erhalten. Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, zeigen neuere Untersuchungen von de la Vega und Mitarbeitern, dass *ortho*-Silylsubstituenten sowohl die σ -Donor- als auch die π -Akzeptoreigenschaften von Phosphininen erhöhen.⁵ Aufgrund dessen wurden in einer Kooperation mit Dr. Evgeny A. Pidko (TU Delft, Niederlande) DFT-Berechnungen an dem unsubstituierten Phosphinin **56** und seinem Silylderivat **48** durchgeführt (Abb. 3.19). Die theoretischen Berechnungen zeigen keinen starken Effekt der Silylgruppe in **48** auf die Energiewerte des LUMOs (-1.705 eV in **56**, -1.659 eV in **48**). Das lässt auf keine signifikante Änderung der π -Akzeptoreigenschaften von **48** im Vergleich zum unsubstituierten Phosphinin **56** schließen. Es fällt hingegen auf, dass im $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$ (**56**) das freie Elektronenpaar (in Abb. 3.19 orange dargestellt) vom HOMO-2 und im silylsubstituierten Phosphinin **48** vom HOMO-1 repräsentiert wird, welches zudem einen deutlich höheren Energiewert aufweist (-7.568 eV in **56**, -7.335 eV in **48**). Somit ist **48** ein deutlich stärkerer σ -Donor im Vergleich zu **56**.

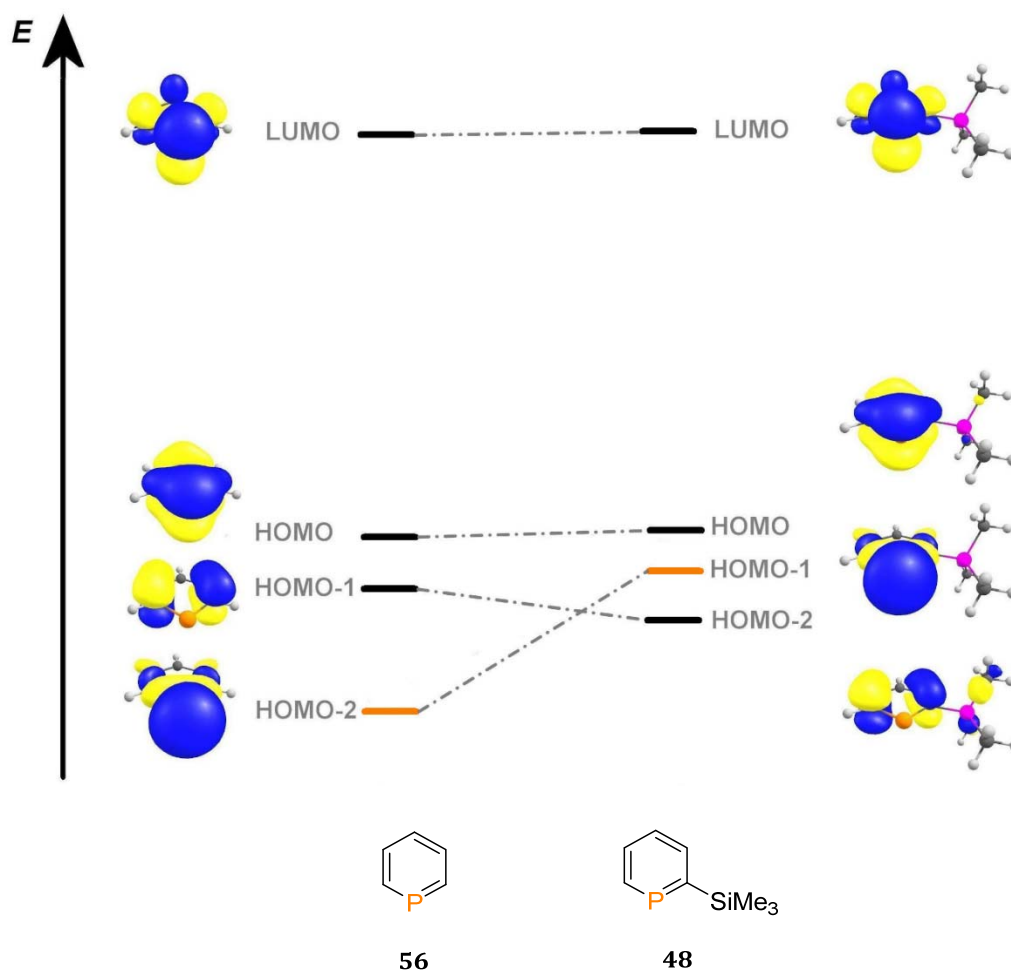


Abb. 3.19 MO-Diagramm der Grenzorbitale von **56** (li.) und **48** (re.).

3.3 Zusammenfassung

Es wurde ein leicht zugänglicher und gut umsetzbarer Syntheseweg zu 2,6-disubstituierten Phosphininen ausgehend von 2-Pyronen gezeigt. Diese [4+2]-Cycloadditionsreaktionen mit Me₃Si-C≡P als Phosphorquelle und anschließende Abspaltung von CO₂ ermöglichen durch geeignete Substituenten am Pyron eine regioselektive Darstellung von 2-TMS-Phosphininen. Dies konnte in bestimmten Fällen mittels Röntgenkristallstrukturanalyse der korrespondierenden W⁰-, Cu^I, und Ag^I-Komplexe bestätigt werden. Bei der Silber(I)-Verbindung handelt es sich um den ersten kristallographisch charakterisierten Phosphinin-Ag^I-Komplex. Die erhaltenen TMS-Phosphinine zeigten erstaunlicherweise eine hohe kinetische Stabilität gegenüber Luft und Wasser im Gegensatz zu der in der Literatur beschriebenen Hydrolyse- und Luftempfindlichkeit der Stammverbindung C₅H₅P. Anhand von sterisch weniger anspruchsvollen Resten in 6-Position von 2-Pyronen ließen sich erste Informationen über die Regioselektivität dieser Reaktion sammeln

sowie die Bildung von zwei Regioisomeren demonstrieren. Durch Pd-katalysierte Negishi-Kreuzkupplungsreaktionen konnte das bromsubstituierte Phosphinin leicht funktionalisiert werden. Zudem ließ sich zeigen, dass sowohl die Stammverbindung C_5H_5P als auch weitere niedersubstituierte 2-Phosphinine mittels Protodesilylierung mit HCl sauber erhalten werden können. Auch dies konnte im Falle eines Phosphinin- Cu^I -Komplexes kristallographisch bewiesen werden. Zuletzt haben durchgeführte DFT-Rechnungen zeigen können, dass die TMS-Gruppe in *ortho*-Position am Phosphinin-Heterozyklus eine starke Veränderung auf die σ -donierenden Eigenschaften des Phosphoratoms hat.

3.4 Experimenteller Teil

3.4.1 Allgemeine Angaben

Alle oxidations- und hydrolyseempfindlichen Reaktionen wurden unter Luft- und Wasserausschluss mit Hilfe von Schlenk- oder Gloveboxtechniken in einem Ölpumpenvakuum bis zu $p = 10^{-3}$ mbar unter Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. Die angegebenen Reaktionstemperaturen beziehen sich auf die Temperaturen der Silikonölheizbäder. Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, mit einem elektrischen Magnetrührer gerührt. Für Reaktionen, die unter UV-Licht bestrahlt wurden, wurde eine UVP Black-Ray B-100AP 100 W Quecksilberdampfampe ohne Filter in einem Abstand von 15 cm genutzt. Alle Chemikalien und Lösungsmittel sowie die deuterierten Lösungsmittel (99.5 Atom%D) wurden käuflich erworben. Benzaldehyd wurde vor Verwendung mittels Destillation aufgereinigt. 2-(Tributylstannyl)pyridin²⁴ und *t*-Butylphosphaalkin³⁰ wurden nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt. Die verwendeten trockenen Lösungsmittel *n*-Pentan, Dichlormethan, Toluol und Acetonitril wurden über handelsübliche Al_2O_3 -Säulen aufgereinigt und der Lösungsmitteltrocknungsanlage MB SPS-800 der Firma MBRAUN entnommen. Diethylether wurde über Natrium/Benzophenon und THF sowie DME über Kalium/Benzophenon unter einer Argonschutzgasatmosphäre getrocknet. Die eingesetzten trockenen deuterierten Lösungsmittel THF- D_8 und Benzol- D_6 wurden über eine Natrium-Kalium-Legierung und DCM- D_2 sowie Acetonitril- D_3 über CaH_2 getrocknet. Die analytischen Dünnschichtchromatogramme wurden auf mit Kieselgel 60 F₂₅₄ beschichteten Aluminiumplatten der Firma Merck angefertigt. Die

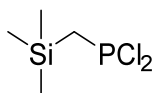
Verbindungen wurden über UV-Absorption bei einer Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm ermittelt. Bei der säulenchromatographischen Trennung wurde als stationäre Phase Kieselgel 60 M mit einer Korngröße von 0.040 – 0.063 mm der Firma MACHEREY-NAGEL verwendet. Die Bedingungen für die Säulen werden in der Form (d x h; A:B, a:b (V)) angegeben. Dabei steht d für den Durchmesser und h für die Füllhöhe der Säule, A und B geben die Lösungsmittel an, die als stationäre Phase verwendet werden. Die dabei eingesetzten Volumenverhältnisse werden in der Form a:b dargestellt und das eingesetzte Gesamtvolumen als V angegeben. ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden an den 400 MHz-Spektrometern *Lambda 400* oder *JNM-ECA 400II* von der Firma JEOL Delta oder an dem 700 MHz-Spektrometer *AVANCE III 700* von der Firma Bruker aufgenommen. Als internen Standard dienten bei ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren die Signale der deuterierten Lösungsmittel³¹ und bei ^{31}P -NMR-Spektren wurde 85%ige H_3PO_4 als externer Standard eingesetzt. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ - und die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden protonenentkoppelt gemessen. Elektronenstoßionisationsmassenspektren (EI-MS) wurden an dem *MAT 711* Massenspektrometer der Firma Finnigan MAT und Elektronensprayionisationsmassenspektren (ESI-MS) wurden am Gerät *FTICR-MS* der Firma Varian Inc. aufgenommen. IR-Spektren wurden am *FTIR-ATR Nicolet iS10* Spektrometer von der Firma Thermo Scientific gemessen.

3.4.2 Darstellung des TMS-Phosphaalkins

Dichlor[(trimethylsilyl)methyl]phosphan (37):

Die Darstellung von **37** erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.¹⁶ In einen Zweihalschlenkkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden Magnesiumspäne (7.70 g, 317 mmol) vorgelegt und Et_2O (100 mL) zugegeben. Über den Tropftrichter wird unter Rühren eine Lösung aus (Chlormethyl)trimethylsilan (17.3 g, 141 mmol) in Et_2O (80 mL) langsam zugetropft. Anschließend wird die Reaktionssuspension für $t = 1$ Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionssuspension wird über Celite filtriert und das Filtrat bei $T = -78$ °C zu einer Lösung aus PCl_3 (19.4 g, 141 mmol) in Et_2O (100 mL) zugetropft. Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung für eine weitere Stunde gerührt. Zuletzt wird die Reaktionslösung mit einer 2-molaren etherischen HCl -Lösung (65 mL) versetzt. Nachdem die

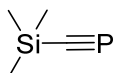
Reaktionssuspension für $t = 30$ Min. bei Raumtemperatur gerührt wird, wird sie über Celite filtriert und das Filtrat am Hochvakuum eingengt. Die Titelverbindung wird als gelbe Flüssigkeit (23.2 g, 88%) erhalten.

**37**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Benzol- D_6): $\delta = 1.54$ (d, $J = 15.8$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_2$), $-0.08 - -0.10$ (m, 9 H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm;
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Benzol- D_6): $\delta = 34.9$ (d, $J = 61.5$ Hz, 1 C, $-\text{CH}_2$), $-0.09 - -0.55$ (m, 3 C, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Benzol- D_6): $\delta = 206.1$ ppm.

Trimethylsilylphosphaalkin (38):

Die Darstellung von **38** erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.¹⁶ In einen Schlenkkolben wird **37** (2.50 g, 13.2 mmol) vorgelegt und mit Toluol (20 mL) versetzt. Unter Ausschluss von Licht wird AgOTf (6.80 g, 26.4 mmol) zugegeben und die Reaktionssuspension für $t = 30$ Min. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird DABCO (2.98 g, 26.4 mmol) zugegeben und die Reaktionssuspension für weitere $t = 1.5$ Std. gerührt. Die Lösung wird am Hochvakuum in einen Schlenkkolben kondensiert, um das Produkt **38** als farblose Toluollösung (20 mL, 6.50 mmol, 49%) zu erhalten.

**38**

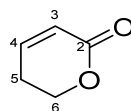
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Benzol- D_6): $\delta = 0.15$ (d, $J = 0.6$ Hz, 9 H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Benzol- D_6): $\delta = 99.3$ ppm.

3.4.3 Darstellung der Pyrone

5,6-Dihydro-2-pyron (39):

Die Darstellung von **39** erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.¹⁷ In einen Rundkolben werden Paraformaldehyd (3.5 g, 116 mmol), Essigsäure (25 mL) und konz. Schwefelsäure (0.4 mL) vorgelegt und unter Rühren 3-Butensäure (10.0 g, 116 mmol) zugetropft. Die Reaktionssuspension wird $t = 7$ Std. unter Rückfluss gerührt. Zur Aufarbeitung wird wasserfreies Natriumacetat (2.00 g) zugegeben und die Essigsäure am Rotationsverdampfer

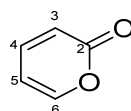
entfernt. Der dunkelbraune, ölige Rückstand wird mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert, anschließend mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert, mit H_2O (50 mL) und NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Zuletzt wird das erhaltene gelbe Öl destilliert ($T = 81\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 10\text{ mbar}$), um 6.20 g (55%) von **39** als farbloses Öl zu erhalten

**39**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 6.93$ (dt, $J = 9.8, 4.2$ Hz, 1 H, C-4), 6.00 (dt, $J = 9.8, 1.8$ Hz, 1 H, C-3), 4.40 (t, $J = 6.3$ Hz, 2 H, C-6), 2.46 – 2.41 (m, 2 H, C-5) ppm.

2-Pyron (**40**):

Die Darstellung von **40** erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.¹⁷ Zu einer Suspension aus NBS (19.1 g, 107 mmol) in CCl_4 (1.5 L) werden unter Rühren **39** (9.55 g, 97.4 mmol) und Dibenzoylperoxid (478 mg, 1.97 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für $t = 12$ Std. unter Rückfluss gerührt, anschließend filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Nach Zugabe von NEt_3 (300 mL) wird die Reaktionslösung für weitere fünf Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird diese im Hochvakuum eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (3.5 cm x 25 cm; DCM (2 L)). Das erhaltene Rohprodukt wird anschließend destilliert ($T = 130\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 90\text{ mbar}$) und es werden 5.23 g (56%) des Produktes als gelbliches Öl erhalten.

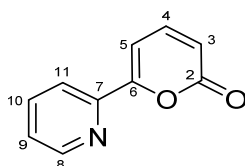
**40**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 7.38$ (ddd, $J = 5.2, 2.2, 1.2$ Hz, 1 H, H-3), 7.23 (ddd, $J = 9.5, 4.2, 2.2$ Hz, 1 H, H-6), 6.17 (ddd, $J = 9.5, 1.2, 1.2$ Hz, 1 H, H-5), 6.13 (ddd, $J = 5.2, 2.2, 1.2$ Hz, 1 H, H-4) ppm;
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 161.5$ (C-2), 151.9 (C-3), 142.9 (C-6), 116.5, 106.0 ppm;
 R_f -Wert (DCM): 0.38.

3-(Pyridin-2-yl)-2-pyron (**41**):

Die Darstellung von **41** erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.¹⁸ Pyridin-2-carbaldehyd (2.00 g, 18.7 mmol) und

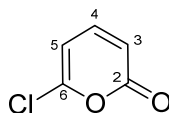
Tri(cyclohexyl)phosphin (1.57 g, 5.60 mmol) werden in einem Rundkolben mit Rückflusskühler in CHCl_3 (30 mL) gelöst und unter Rühren wird Ethylbuta-2,3-dienoat (419 mg, 3.70 mmol) zugetropft. Die Reaktionslösung wird für $t = 48$ Std. unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (3.5 x 32 cm; $^n\text{Hexan}$:Ethylacetat, 9:1 (500 mL); $^n\text{Hexan}$:Ethylacetat, 2:1 (800 mL)). Das isolierte Produkt **41** wird im Hochvakuum bei $T = 40$ °C getrocknet, um 1.09 g (71%) des hellgelben, kristallinen Feststoffes zu erhalten.

**41**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 8.65$ (ddd, $J = 4.7, 1.6, 0.8$ Hz, 1 H, H-8), 8.01 (dd, $J = 8.0, 0.9$ Hz, 1 H, H-5), 7.82 (ddd, $J = 7.8, 7.8, 1.8$ Hz, 1 H, H-Py), 7.50 (dd, $J = 9.2, 6.8$ Hz, 1 H, H-4), $7.36 - 7.33$ (m, 2 H, H-Py), 6.39 (dd, $J = 9.2, 0.9$ Hz, 1 H, H-3) ppm; **Rf-Wert** ($^n\text{Hexan}$:Ethylacetat, 2:1): 0.18.

6-Chlor-2-pyron (42):

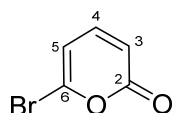
Die Darstellung von **42** erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.¹⁹ In einen Zweihalsrundkolben mit aufgesetzter Vigreux-Kolonne und Destillationsaufsatz wird Glutakonsäure (2.00 g, 15.4 mmol) vorgelegt und auf $T = 0$ °C gekühlt. Phosphorpentachlorid (6.10 g, 29.2 mmol) wird unter Rühren zugegeben. Nun wird das Reaktionsgemisch für $t = 10$ Min. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Hochvakuum fraktioniert destilliert ($T = 71$ °C, $p = 0.9$ mbar). Es werden 1.33 g (67%) von **42** als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

**42**

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 7.31$ (dd, $J = 9.4, 6.9$ Hz, 1 H, H-4), 6.24 (dd, $J = 9.4, 0.8$ Hz, 1 H, H-5), 6.22 (dd, $J = 6.9, 0.8$ Hz, 1 H, H-3) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (175 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 160.5$ (C-2), 150.3 (C-6), $144.3, 113.2, 104.3$ ppm.

6-Brom-2-pyron (43):

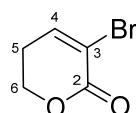
In einen Zweihalsrundkolben mit aufgesetzter Vigreux-Kolonne und Destillationsaufsatz wird Glutakonsäure (1.00 g, 7.70 mmol) vorgelegt und bei $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ portionsweise Phosphorpentabromid (6.20 g, 14.4 mmol) unter Rühren zugegeben. Nun wird das Reaktionsgemisch für $t = 10\text{ Min.}$ bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Hochvakuum fraktioniert destilliert ($T = 71\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 0.9\text{ mbar}$). Es werden 0.23 g (17%) von **43** als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

**43**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 7.22$ (dd, $J = 9.4, 6.8\text{ Hz}$, 1 H, H-4), 6.39 (dd, $J = 6.9, 0.7\text{ Hz}$, 1 H, H-5), 6.26 (dd, $J = 9.4, 0.7\text{ Hz}$, 1 H, H-3) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (101 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 160.6$ (C-2), 144.1 (C-6), 139.6 (C-3), 113.3, 109.1 ppm.

3-Brom-5,6-dihydro-2-pyridon (44):

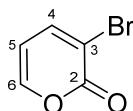
Die Darstellung von **44** erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.²⁰ In einem 1 L-Dreihalsrundkolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Thermometer wird **39** (10.0 g, 102 mmol) in DCM (350 mL) gelöst und die Lösung auf $T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Über den Tropftrichter wird eine Lösung aus Br_2 (16.3 g, 102 mmol) in DCM (130 mL) unter ständigem Rühren langsam zugetropft. Anschließend wird die Reaktionslösung unter Rückfluss gerührt bis sich die Lösung entfärbt hat ($t = 2\text{ Std.}$). Die Reaktionslösung wird mit NEt_3 (10.3 g, 102 mmol) versetzt und für $t = 40\text{ Min.}$ unter Rückfluss gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit H_2O (3 x 100 mL) gewaschen und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet, über Kieselgel (10.0 g) filtriert und mit DCM (700 mL) gespült. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeengt. Es werden 18.0 g (98%) von **44** als hellgelbe, ölige Flüssigkeit erhalten.

**44**

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-D₁): δ = 7.19 (t, J = 4.6 Hz, 1 H, H-4), 4.33 (t, J = 6.0 Hz, 2 H, H-6), 2.45 (td, J = 6.3, 4.6 Hz, 2 H, H-5) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, Chloroform-D₁): δ = 159.3 (C-2), 146.5 (C-3), 113.1 (C-4), 66.8 (C-6), 26.5 (C-5) ppm.

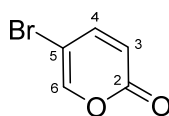
3-Brom-5,6-dihydro-2-pyron (**45**):

Die Darstellung von **45** erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift.²⁰ **44** (18.0 g, 102 mmol) wird in einen Schlenkkolben mit Rückflusskühler vorgelegt und mit CCl₄ (500 mL) versetzt. Zur Lösung werden NBS (20.0 g, 112 mmol) und Dibenzoylperoxid (916 mg, 3.78 mmol) unter Rühren zugegeben und die Reaktionssuspension für t = 5 Std. unter Rückfluss gerührt. Nach Beenden der Reaktion wird die Suspension filtriert und das Filtrat im Hochvakuum bei T = 50 °C eingeeengt. Der erhaltene gelbe, ölige Rückstand (25.6 g, 100 mmol) wird in DCM (350 mL) gelöst und mit NEt₃ (12.7 g, 125 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird für t = 3 Std. unter Rückfluss gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit H₂O (3 x 150 mL) gewaschen und die wässrige Phase mit DCM (3 x 100 mL) extrahiert. Alle organischen Phasen werden vereinigt, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird über Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt (4 x 40 cm; ⁿHexan:Ethylacetat, 1:0 (300 mL); ⁿHexan:Ethylacetat, 9:1 (800 mL); ⁿHexan:Ethylacetat, 4:1 (1.5 L)). **45** wird mittels DC in der dritten Fraktion detektiert und konnte nach Umkristallisation aus heißem MeOH als farbloser kristalliner Feststoff (4.47 g, 26%) erhalten werden. Das Nebenprodukt 5-Brom-2-pyron (**46**) konnte aus der zweiten und das 3,5-Dibrom-2-pyron (**47**) aus der ersten Fraktion isoliert werden. **46** wird als hellrosa kristalliner Feststoff (1.13 g, 5%) und **47** als hellgelber kristalliner Feststoff (512 mg, 3%) erhalten. Für alle drei Brompyrone konnte durch langsames Verdampfen einer konzentrierten Lösung des jeweiligen Brompyrons in Methanol lange, farblose, nadelförmige Einkristalle gewonnen werden, die für eine röntgenkristallographische Messung geeignet waren.



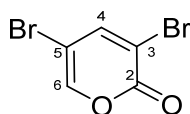
45

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 7.68$ (dd, $J = 6.9, 1.8$ Hz, 1 H, H-4), 7.50 (dd, $J = 5.0, 1.8$ Hz, 1 H, H-6), 6.16 (dd, $J = 6.9, 5.0$ Hz, 1 H, H-5) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (101 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 158.3$ (C-2), 151.1 (C-3), 144.3 (C-6), 112.6 (C-4), 106.7 (C-5) ppm; **R_r-Wert** (*n*Hexan:Ethylacetat, 9:1): 0.22.



46

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 7.57$ (dd, $J = 2.7, 1.0$ Hz, 1 H, H-6), 7.33 (dd, $J = 9.8, 2.7$ Hz, 1 H, H-4), 6.28 (dd, $J = 9.9, 1.1$ Hz, 1 H, H-3) ppm; **R_r-Wert** (*n*Hexan:Ethylacetat, 9:1): 0.40.



47

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 7.74$ (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H), 7.59 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H) ppm; **R_r-Wert** (*n*Hexan:Ethylacetat, 9:1): 0.54.

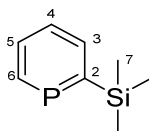
3.4.4 Darstellung der TMS-Phosphinine

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der TMS-Phosphinine:

Eine frisch hergestellte Lösung von **38** in Toluol (20 mL, 6.50 mmol) wird mit dem jeweiligen 2-Pyron (6.50 mmol) versetzt und die Reaktionslösung für $t = 8$ Std. unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt, um das jeweilige Rohprodukt zu erhalten.

2-(Trimethylsilyl)phosphinin (48):

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (2.5 x 25 cm; *n*Hexan:Ethylacetat, 9:1 (800 mL)) und zuletzt destilliert ($T = 72$ °C, $p = 15$ mbar), um **48** als farblose Flüssigkeit (0.71 g, 65%) zu erhalten.



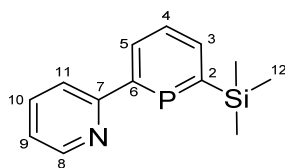
48

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 8.87$ (dddd, $J = 37.0, 10.0, 1.4, 0.7$ Hz, 1 H, H-6), 8.12 (dddd, $J = 10.1, 8.0, 2.7, 0.9$ Hz, 1 H), 7.87 (dddd, $J = 8.0, 8.0, 0.8, 0.6$ Hz, 1 H), 7.53 (dddd, $J = 8.0, 8.0, 2.9, 0.7$ Hz, 1 H, H-4), 0.41 (d, $J = 0.6$ Hz, 9 H, H-7) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (101 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 170.7$ (d, $J = 77.8$ Hz, 1 C, C-2), 154.8 (d, $J = 61.6$ Hz, 1 C, C-6), 138.4 (d, $J = 13.1$ Hz, 1 C), 133.7 (d, $J = 13.1$ Hz, 1 C),

127.9 (d, $J = 25.3$ Hz, 1 C), -0.01 (d, $J = 6.1$ Hz, 3 C, C-7) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = -0.7$ (d, $J = 36.0$ Hz) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 231.4$ ppm; ^{31}P -NMR (162 MHz, Chloroform- D_1): $\delta = 231.4$ (ddd, $J = 37.3, 8.1, 8.1$ Hz) ppm; **EI-MS** (30 °C, 80 eV): m/z (%) = 168.1 (22) $[\text{M}]^+$, 153.1 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 96.0 (45) $[\text{M}-\text{SiMe}_3]^+$, 68.1 (45) $[\text{C}_5\text{H}_8]^+$; **HREI-MS**: $[\text{M}]^+ = 168.0521$ (gef.); 168.0524 (ber.) m/z ; **R_f-Wert** ($^n\text{Hexan}$): 0.78.

6-(Pyridin-2-yl)-2-(trimethylsilyl)phosphinin (49):

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (2.5 x 25 cm; $^n\text{Hexan}:\text{NEt}_3$, 99:1 (500 mL); $^n\text{Hexan}:\text{Ethylacetat}:\text{NEt}_3$, 90:9:1 (800 mL)), um **49** als orangen Feststoff (0.24 g, 15%) zu erhalten.

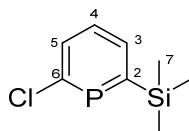


49

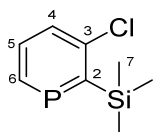
^1H -NMR (400 MHz, Acetonitril- D_3): $\delta = 8.66$ (ddd, $J = 4.6, 1.8, 1.0$ Hz, 1 H, H-Py), 8.47 (ddd, $J = 8.5, 4.6, 0.8$ Hz, 1 H, H-Py), 8.14 (ddd, $J = 11.0, 7.8, 0.8$ Hz, 1 H, H-Phos), 7.96 (ddd, $J = 9.1, 2.2, 1.1$ Hz, 1 H, H-Phos), 7.83 (ddd, $J = 7.6, 7.5, 1.8$ Hz, 1 H, H-Py), 7.67 (ddd, $J = 11.2, 7.8, 3.4$ Hz, 1 H, H-Py), 7.35 – 7.32 (m, 1 H, H-Phos), 0.38 (d, $J = 0.9$ Hz, 9 H, H-12) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Acetonitril- D_3): $\delta = 226.6$ ppm; **R_f-Wert** ($^n\text{Hexan}:\text{NEt}_3$, 99:1): 0.54.

6-Chlor-2-(trimethylsilyl)phosphinin (50a):

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (2.5 x 20 cm; $^n\text{Hexan}:\text{Ethylacetat}$, 9:1 (800 mL); $^n\text{Hexan}:\text{Ethylacetat}$, 4:1 (800 mL)), um ein hellgelbes Öl (602 mg, 60%) zu erhalten, welches aus dem Regioisomerengemisch **50a** und **50b** besteht. Eine Trennung der beiden Phosphine ist nicht gelungen.



50a



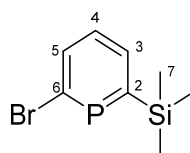
50b

¹H-NMR (400 MHz, Acetonitril-D₃): δ = 7.72 – 7.69 (m, 1 H), 7.61 – 7.59 (m, 1 H), 7.26 – 7.25 (m, 1 H), 7.24 – 7.23 (m, 1 H), 7.20 – 7.19 (m, 1 H), 7.18 – 7.17 (m, 1 H), 1.26 (s, 9 H), 0.86 (s, 9 H) ppm; **³¹P{¹H}-NMR** (162 MHz, Acetonitril-D₃): δ = 218.8, 243.9 ppm; **R_r-Wert** (ⁿHexan:Ethylacetat, 4:1): 0.83.

6-Brom-2-(trimethylsilyl)phosphinin (51):

Variante A (ausgehend von Pyron **43**): Das Rohprodukt wird über Kieselgelsäulenchromatographisch aufgereinigt (1.0 x 10 cm; ⁿHexan:Ethylacetat, 1:0 (200 mL); ⁿHexan:Ethylacetat, 9:1 (300 mL), um **51** als gelbe, ölige Flüssigkeit zu erhalten.

Variante B (ausgehend von Pyron **45**): Das Rohprodukt wird über Kieselgelsäulenchromatographisch aufgereinigt (2.5 x 20 cm; ⁿHexan:Ethylacetat, 1:0 (500 mL); ⁿHexan:Ethylacetat, 9:1 (500 mL)), um **51** als gelbe, ölige Flüssigkeit (1.19 g, 75%) zu erhalten.

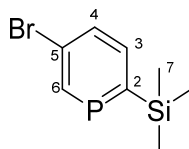


51

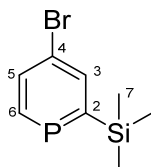
¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-D₁): δ = 8.03 (dd, J = 8.7, 4.1 Hz, 1 H, H-Phos), 7.95 (dd, J = 11.4, 7.8 Hz, 1 H, H-Phos), 7.36 (ddd, J = 8.7, 8.1, 4.1 Hz, 1 H, H-Phos), 0.35 (d, J = 0.6 Hz, 9 H, H-7) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, Chloroform-D₁): δ = 175.3 (d, J = 80.2 Hz, 1 C), 154.0 (d, J = 81.0 Hz, 1 C), 137.8 (d, J = 12.7 Hz, 1 C), 136.1 (d, J = 13.1 Hz, 1 C), 130.2 (d, J = 19.7 Hz, 1 C), -0.09 (d, J = 6.5 Hz, 3 C) ppm; **²⁹Si{¹H}-NMR** (80 MHz, Chloroform-D₁): δ = 83.0 ppm; **³¹P{¹H}-NMR** (162 MHz, Chloroform-D₁): δ = 231.5 ppm; **EI-MS** (30 °C, 80 eV): m/z (%) = 248.0 (29) [M(⁸¹Br)]⁺, 246.0 (28) [M(⁷⁹Br)]⁺, 232.9 (100) [M(⁸¹Br)-CH₃]⁺, 230.9 (95) [M(⁷⁹Br)-CH₃]⁺, 152.9 (15) [M-(BrCH₃)]⁺, 73.0 (75) [Si(CH₃)₃]⁺; **R_r-Wert** (ⁿHexan:Ethylacetat, 9:1): 0.78.

5-Brom-2-(trimethylsilyl)phosphinin (52a):

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (0.5 x 5 cm; ⁿHexan:Ethylacetat, 1:0 (100 mL); ⁿHexan:Ethylacetat, 4:1 (100 mL)), um **52** als hellgelbes Öl (412 mg, 26%) zu erhalten, welches aus dem Regioisomerengemisch **52a** und **52b** besteht. Eine Trennung der beiden Phosphinine ist nicht gelungen.



52a



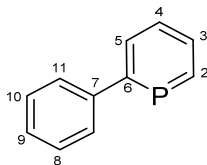
52b

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Acetonitril- D_3): δ = 9.01 (ddd, J = 35.7, 1.8, 0.6 Hz, 1 H, H-6), 8.79 (ddd, J = 35.9, 10.7, 0.7 Hz, 1 H, H-6), 8.29 (ddd, J = 10.7, 9.8, 0.7 Hz, 1 H, H-3), 8.08 (ddd, J = 10.7, 7.6, 1.8 Hz, 1 H, H-5), 8.02 (ddd, J = 10.0, 8.5, 0.6 Hz, 1 H, H-4), 7.74 (ddd, J = 8.5, 2.4, 1.8 Hz, 1 H, H-3), 0.35 (d, J = 0.9 Hz, 9 H, H-7), 0.34 (d, J = 0.9 Hz, 9 H, H-7) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Acetonitril- D_3): δ = 241.5, 219.6 ppm; $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, Acetonitril- D_3): δ = 241.5 (dd, J = 35.6, 24.0 Hz), 219.6 (ddd, J = 35.6, 8.1, 8.0 Hz) ppm; **R_f-Wert** (ⁿHexan:Ethylacetat, 9:1): 0.81.

3.4.5 C-C-Kupplungsreaktionen

2-Phenylphosphinin (53):

In einem 25-mL-Schlenkkolben wurde Phosphinin **48** (168 mg, 1.00 mmol) vorgelegt und mit THF (20 mL) versetzt. Anschließend wurden Iodobenzol (204 mg, 1.00 mmol), 2-molare TBAF-Lösung in THF (1 mL, 2.00 mmol) und $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (92 mg, 2.5 mol-%) zugegeben. Die Reaktionssuspension wurde für t = 16 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Das Roh-NMR-Spektrum zeigte keine Umsetzung zur Titelverbindung.

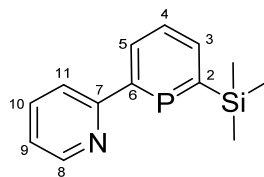


53

6-(Pyridin-2-yl)-2-(trimethylsilyl)phosphinin (49):

In einem 10-mL-Schlenkrohr mit Schraubdeckel werden $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (28.8 mg, 5 mol-%) und PPh_3 (52.5 mg, 0.20 mmol) mit Toluol (6 mL) versetzt. Nach t = 5 Min. wird das Phosphinin **51** (175 mg, 1.00 mmol) zugetropft. Nach weiteren t = 10 Min. wird 2-(Tributylstannyl)pyridin (1.10 g, 3.00 mmol) zugetropft und die

Reaktionssuspension für $t = 10$ Std. bei $T = 130$ °C im geschlossenen Schlenkrohr gerührt. Anschließend wird die Reaktionssuspension im Hochvakuum eingengt.

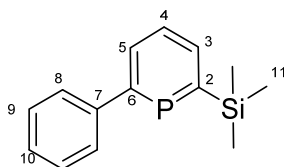


49

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Benzol- D_6): $\delta = 228.2$ ppm.

6-Phenyl-2-(trimethylsilyl)phosphinin (54):

Zu einer Lösung aus ZnBr_2 (360 mg, 1.60 mmol) in THF (2 mL) wird eine 1.8-molare PhLi-Lösung in Dibutylether (0.56 mL, 1.00 mmol) bei $T = -70$ °C zugetropft und für $t = 30$ Min. bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird eine Suspension von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (11.5 mg, 5 mol-% in Pd), dppp (10.4 mg, 5 mol-%) und Phosphinin **51** (124 mg, 0.50 mmol) in THF (2 mL) langsam bei $T = -50$ °C zugetropft. Die Reaktionssuspension wird für $t = 24$ Std. bei $T = 50$ °C gerührt. Nach Beenden der Reaktion werden alle flüchtigen Verbindungen in Hochvakuum entfernt und der Rückstand unter inerten Bedingungen mittels Säulenchromatographie über Kieselgel aufgereinigt (2.0 x 10 cm; n Pentan:DCM, 9:1 (500 mL)), um das reine Produkt als gelbe, ölige Flüssigkeit (105 mg, 86%) zu erhalten.



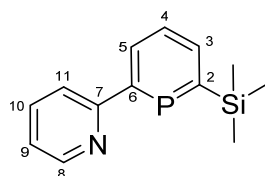
54

^1H -NMR (400 MHz, THF- D_8): $\delta = 8.07 - 8.05$ (m, 1 H), $8.01 - 7.99$ (m, 1 H), 7.65 (t, $J = 5.9$ Hz, 2 H, H-8), $7.62 - 7.58$ (m, 1 H), 7.41 (dt, $J = 7.2, 5.8$ Hz, 2 H, H-9), 7.34 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H, H-10), 0.39 (s, 9 H, H-11) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, THF- D_8): $\delta = 176.7$ (d, $J = 81.8$ Hz, 1 C), 155.6 (d, $J = 81.9$ Hz, 1 C), 137.7 (d, $J = 12.9$ Hz, 1 C), 134.0 (d, $J = 10.9$ Hz, 1 C), 129.9 (d, $J = 19.4$ Hz, 1 C), 129.7 (s, 2 C, C-9), 128.6 (s, 1 C, C-10), 128.2 (d, $J = 12.6$ Hz, 2 C, C-8), 0.19 (d, $J = 6.3$ Hz, 3 C) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- D_8): $\delta = 223.5$ ppm; **EI-MS** (30 °C, 80 eV): m/z (%) = 244.0 (40) $[\text{M}]^+$, 229.0 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$.

6-(Pyridin-2-yl)-2-(trimethylsilyl)phosphinin (49):

In einem Schlenkcolben wird 2-Brompyridin (158 mg, 1.00 mmol) in THF (4 mL) gelöst und die farblose Lösung auf $T = -78$ °C gekühlt. Bei $T = -78$ °C wird unter

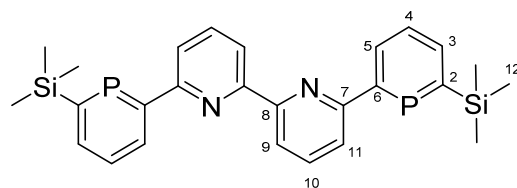
Rühren eine 2.5-molare $n\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan (0.40 mL, 1.00 mmol) zugetropft und die nun gelbe Reaktionslösung bei dieser Temperatur gerührt. Nach $t = 2$ Std. wird bei $T = -78$ °C zur Reaktionslösung eine Lösung aus ZnBr_2 (360 mg, 1.60 mmol) in THF (2 mL) zugetropft und die dunkelbraune Reaktionssuspension für weitere $t = 30$ Min. gerührt. Zuletzt wird eine Suspension von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (11.5 mg, 5 mol-% in Pd), dppp (10.4 mg, 5 mol-%) und Phosphinin **51** (124 mg, 0.50 mmol) in THF (2 mL) bei $T = -78$ °C zur Reaktionssuspension zugetropft und die Reaktionssuspension langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend bei $T = 60$ °C für $t = 24$ Std. gerührt. Nach Beenden der Reaktion werden alle flüchtigen Verbindungen in Hochvakuum entfernt und das Produkt als gelber Feststoff (63.2 mg, 26%) erhalten.

**49**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- D_8): $\delta = 220.5$ ppm.

6,6'-Bis(6-(trimethylsilyl)phosphinin-2-yl)-2,2'-bipyridin (55):

In einem Schlenkkolben wird 6,6'-Dibrom-2,2'-dipyridin (50.0 mg, 0.16 mmol) in THF (2 mL) gelöst und die farblose Lösung auf $T = -78$ °C gekühlt. Bei $T = -78$ °C wird unter Rühren eine 2.5-molare $n\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan (0.07 mL, 0.16 mmol) zugetropft und die nun grüne Reaktionslösung bei dieser Temperatur gerührt. Nach $t = 2.5$ Std. wird bei $T = -78$ °C zur Reaktionslösung eine Lösung aus ZnBr_2 (43.0 mg, 0.19 mmol) in THF (1 mL) zugetropft und die dunkelgrüne Reaktionssuspension für weitere $t = 30$ Min. gerührt. Zuletzt wird eine Suspension von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (7.30 mg, 5 mol-% in Pd), dppp (6.60 mg, 5 mol-%) und Phosphinin **51** (78.7 mg, 0.32 mmol) in THF (1 mL) bei $T = -78$ °C zur Reaktionssuspension zugetropft und die Reaktionssuspension langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend bei $T = 60$ °C für $t = 24$ Std. gerührt. Nach Beenden der Reaktion werden alle flüchtigen Verbindungen in Hochvakuum entfernt und das Produkt als gelber Feststoff (61.4 mg, 78%) erhalten.



55

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- D_8): $\delta = 229.6$ ppm.

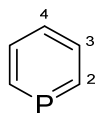
3.4.6 Protodesilylierung

Allgemeine Vorschrift zur Protodesilylierung:

In ein Schlenkrohr mit Schraubdeckelverschluss wird das jeweilige TMS-Phosphinin (1.00 mmol) vorgelegt und mit Et_2O (10 mL) versetzt. Eine 2-molare etherische HCl-Lösung (2 mL) wird zugetropft. Die Reaktionslösung wird im geschlossenen Schlenkrohr für $t = 12$ Std. bei $T = 50$ °C gerührt. Alle leicht flüchtigen Verbindungen werden bei vermindertem Druck entfernt, um das jeweilige Produkt zu erhalten.

Phosphinin (56):

Ausgehend von **48** (168.3 mg) wird die Titelverbindung nach säulenchromatographischer Aufreinigung als farblose Flüssigkeit (65.2 mg, 68%) dargestellt.

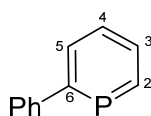


56

^1H -NMR (400 MHz, DCM-D_2): $\delta = 8.78$ (dtd, $J = 37.5, 10.9, 1.0$ Hz, 2 H, H-2), 7.89 (dtd, $J = 10.7, 8.2, 8.2$ Hz, 2 H, H-3), 7.57 (ttd, $J = 8.1, 3.7, 1.0$ Hz, 1 H, H-4) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DCM-D_2): $\delta = 155.1$ (d, $J = 53.5$ Hz, 2 C, C-2), 134.6 (d, $J = 14.4$ Hz, 2 C, C-3), 129.8 (d, $J = 22.1$ Hz, 1 C, C-4) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DCM-D_2): $\delta = 206.6$ ppm.

2-Phenylphosphinin (57):

Ausgehend von **54** (244.4 mg) wird die Titelverbindung als gelbes Öl (130.9 mg, 76%) erhalten.

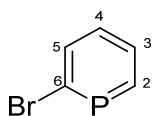


57

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- D_8): $\delta = 8.78$ (ddd, $J = 39.6, 10.2, 0.8$ Hz, 1 H, H-2), 8.05 – 8.02 (m, 2 H, H-3, H-5), 7.82 – 7.79 (m, 1 H, H-4), 7.32 – 7.23 (m, 5 H, H-Ph) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, THF- D_8): $\delta = 199.7$ ppm.

2-Bromphospinin (**58**):

Ausgehend von **51** (247.1 mg) wird die Titelverbindung als gelbes Öl (127.7 mg, 73%) erhalten.



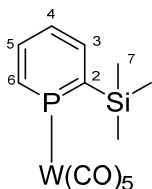
58

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, Benzol- D_6): $\delta = 209.5$ ppm.

3.4.7 Darstellung der Übergangsmetallkomplexe

$[\text{W}(\text{CO})_5(\mathbf{48})]$ (**59**):

Es werden **48** (24.0 mg, 0.14 mmol) und $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (50.0 mg, 0.14 mmol) mit THF (0.8 mL) versetzt. Die Reaktionssuspension wird für $t = 48$ Std. unter UV-Licht bestrahlt. Die dunkelgelbe Reaktionslösung wird im Hochvakuum eingeeengt, um den Komplex **59** als gelben Feststoff (59.9 mg, 87%) zu erhalten.

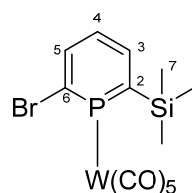


59

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, THF- D_8): $\delta = 195.3$ ($^1J_{\text{P-W}} = 249.0$ Hz) ppm.

$[\text{W}(\text{CO})_5(\mathbf{51})]$ (**60**):

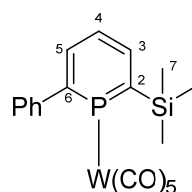
Es werden **51** (13.9 mg, 0.09 mmol) und $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (30.0 mg, 0.09 mmol) mit THF (0.8 mL) versetzt. Die Reaktionssuspension wird für $t = 40$ Std. unter UV-Licht bestrahlt. Die dunkelgelbe Reaktionslösung wird über Celite filtriert und alle flüchtigen Verbindungen im Hochvakuum entfernt, um den Komplex **60** als gelben Feststoff (23.8 mg, 86%) zu erhalten. Durch langsames Übersichten einer konzentrierten Lösung von **60** in THF mit n -Pentan konnten gelbe Einkristalle gewonnen werden, die für eine röntgenkristallographische Messung geeignet waren.

**60**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM- D_2): δ = 8.22 (dd, J = 12.3, 8.9 Hz, 1 H, H-5), 8.05 (dd, J = 27.5, 8.0 Hz, 1 H, H-3), 7.27 (dd, J = 8.7, 8.1 Hz, 1 H, H-4), 0.49 (s, 9 H, H-7) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (101 MHz, DCM- D_2): δ = 198.6 (d, J = 33.0 Hz, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{O}$), 196.0 (d, J = 9.1 Hz, 4 C, $\underline{\text{C}}\text{O}$), 168.3 (d, J = 27.1 Hz, 1 C, C-6), 152.9 (d, J = 3.0 Hz, 1 C, C-2) 141.5 (d, J = 19.4 Hz, 1 C, C-5), 141.3 (d, J = 10.8 Hz, 1 C, C-3), 128.0 (d, J = 30.7 Hz, 1 C, C-4), 1.70 (d, J = 2.9 Hz, 3 C, C-7) ppm; **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (80 MHz, DCM- D_2): δ = 3.4 (J = 24.2 Hz) ppm; **$^{31}\text{P-NMR}$** (162 MHz, DCM- D_2): δ = 198.2 (ddd, J = 28.2, 12.3, 7.5 Hz) ppm; **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (162 MHz, DCM- D_2): δ = 198.2 ($^1J_{\text{P-W}}$ = 140.9 Hz) ppm.

$[\text{W}(\text{CO})_5(\mathbf{54})]$ (61**):**

Es werden **54** (20.0 mg, 0.08 mmol) und $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (28.8 mg, 0.08 mmol) mit THF (0.7 mL) versetzt. Die Reaktionssuspension wird für t = 12 Std. unter UV-Licht bestrahlt. Die Reaktionslösung wird über Celite filtriert und im Hochvakuum eingengt. Der Komplex **61** wird als gelber Feststoff (33.0 mg, 75%) erhalten. Durch langsames Verdampfen einer konzentrierten Lösung von **61** in Acetonitril konnten gelbe Einkristalle gewonnen werden, die für eine röntgenkristallographische Messung geeignet waren.

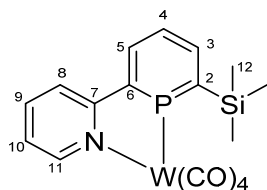
**61**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- D_8): δ = 8.19 (ddd, J = 26.5, 8.2, 1.2 Hz, 1 H, H-3), 7.88 (ddd, J = 13.0, 8.4, 1.2 Hz, 1 H, H-5), 7.57 (ddd, J = 8.3, 8.2, 7.2 Hz, 1 H, H-4), 7.46 – 7.41 (m, 5 H, H-Ph) 0.56 (s, 9 H, H-7) ppm; **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (80 MHz, THF- D_8): δ = 2.3 (J = 23.9 Hz) ppm; **$^{31}\text{P-NMR}$** (162 MHz, THF- D_8): δ = 181.0 (ddd, J = 26.1, 15.2, 7.0 Hz) ppm; **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (162 MHz, THF- D_8): δ = 181.2 ($^1J_{\text{P-W}}$ = 264.7 Hz) ppm.

$[\text{W}(\text{CO})_4(\mathbf{49})]$ (62**):**

Es werden **49** (20.0 mg, 0.08 mmol) und $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (28.7 mg, 0.08 mmol) mit THF (0.7 mL) versetzt. Die Reaktionssuspension wird für t = 31 Std. unter UV-Licht bestrahlt. Die braune Reaktionslösung wird über Celite filtriert und alle flüchtigen

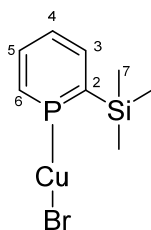
Verbindungen im Hochvakuum entfernt, um den Komplex **62** als gelben Feststoff (37.8 mg, 88%) zu erhalten.

**62**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- D_8): $\delta = 236.4$ ($J_{\text{P-W}} = 135.6$ Hz) ppm.

[Cu(48)]Br (63):

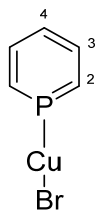
Es werden **48** (20.8 mg, 0.12 mmol) und $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ (25.4 mg, 0.12 mmol) mit THF (0.9 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wird für $t = 10$ Min. bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Reaktionslösung wird im Hochvakuum eingeeengt, um den Komplex **63** als gelben Feststoff (31.4 mg, 84%) zu erhalten. Durch langsames Überschichten einer konzentrierten Lösung von **63** in THF mit *n*-Pentan konnten gelbe Einkristalle gewonnen werden, die für eine röntgenkristallographische Messung geeignet waren.

**63**

^1H -NMR (400 MHz, THF- D_8): $\delta = 8.81$ (dd, $J = 26.5, 10.1$ Hz, 1 H, H-6), 8.11 (dd, $J = 19.0, 8.0$ Hz, 1 H, H-3), 7.89 (ddd, $J = 15.7, 9.0, 8.9$ Hz, 1 H, H-5), 7.46 (dd, $J = 9.0, 8.0$ Hz, 1 H, H-4), 0.45 (s, 9 H, H-7) ppm;
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- D_8): $\delta = 189.3$ ppm.

[Cu(56)]Br (64):

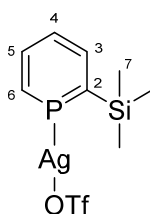
Es werden **56** (20.0 mg, 0.21 mmol) und $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ (42.8 mg, 0.21 mmol) mit DCM (2 mL) versetzt und für $t = 10$ Min. bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Reaktionslösung wird über Celite filtriert und im Hochvakuum eingeeengt, um den Komplex **64** als gelben Feststoff (49.4 mg, 98%) zu erhalten. Durch langsames Überschichten einer konzentrierten Lösung von **64** in DCM mit Et_2O konnten gelbe Einkristalle gewonnen werden, die für eine röntgenkristallographische Messung geeignet waren.

**64**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM- D_2): δ = 8.68 (dddd, J = 32.6, 10.9, 1.4, 0.9 Hz, 2 H, H-2), 7.92 (m, 2 H, H-3), 7.57 (tdt, J = 8.1, 5.0, 1.0 Hz, 1 H, H-4) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (101 MHz, DCM- D_2): δ = 151.1 (d, J = 31.4 Hz, 2 C, C-2), 135.6 (d, J = 16.0 Hz, 2 C, C-3), 129.7 (d, J = 25.7 Hz, 1 C, C-4) ppm; **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (162 MHz, THF- D_8): δ = 189.9 ppm.

$[\text{Ag}(\mathbf{48})]\text{OTf}(\mathbf{65})$:

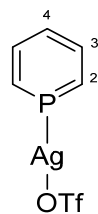
Es werden **48** (14.4 mg, 0.08 mmol) und AgOTf (20.0 mg, 0.08 mmol) mit THF (0.7 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wird für t = 20 Min. bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Licht gerührt. Die Reaktionslösung wird über Celite filtriert und im Hochvakuum eingengt, um den Komplex **65** als farblosen Feststoff (31.9 mg, 93%) zu erhalten. Durch langsames Verdampfen einer konzentrierten Lösung von **65** in THF konnten farblose Einkristalle gewonnen werden, die für eine röntgenkristallographische Messung geeignet waren.

**65**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM- D_2): δ = 8.83 (dd, J = 31.7, 10.0 Hz, 1 H, H-6), 8.31 (dd, J = 13.0, 7.8 Hz, 1 H, H-3), 8.09 (dd, J = 9.5, 5.8 Hz, 1 H, H-5), 7.71 (dd, J = 7.8, 5.9 Hz, 1 H, H-4), 0.43 (s, 9 H, H-7) ppm; **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (162 MHz, THF- D_8): δ = 180.8 ppm.

$[\text{Ag}(\mathbf{56})]\text{OTf}(\mathbf{66})$:

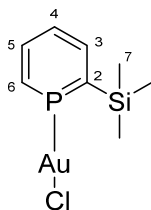
Es werden **56** (18.7 mg, 0.20 mmol) und AgOTf (50.0 mg, 0.20 mmol) mit THF (0.5 mL) versetzt und für t = 10 Min. bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Licht gerührt. Die farblose Reaktionslösung wird über Celite filtriert und im Hochvakuum eingengt, um den Komplex **66** als farblosen Feststoff (46.9 mg, 67%) zu erhalten.

**66**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- D_8): $\delta = 127.9$ ppm.

$[\text{Au}(\mathbf{48})]\text{Cl}$ (**67**):

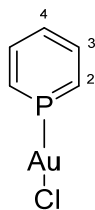
Es werden **48** (10.6 mg, 0.06 mmol) und $\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$ (18.5 mg, 0.06 mmol) mit THF (1.1 mL) versetzt. Die Reaktionssuspension wird für $t = 10$ Min. bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Licht gerührt. Die farblose Reaktionslösung wird im Hochvakuum eingengt, um den Komplex **67** als farblosen Feststoff (17.6 mg, 74%) zu erhalten.

**67**

^1H -NMR (400 MHz, THF- D_8): $\delta = 8.55$ (dddd, $J = 20.6, 10.2, 1.0, 0.8$ Hz, 1 H, H-3), 8.44 (dddd, $J = 32.1, 8.2, 1.3, 0.8$ Hz, 1 H, H-6), 8.25 (dddd, $J = 26.4, 8.3, 8.2, 1.4$ Hz, 1 H, H-5), 7.71 (ddd, $J = 15.7, 10.0, 8.3, 0.9$ Hz, 1 H, H-4), 0.52 (d, $J = 0.4$ Hz, 9 H, H-7) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, THF- D_8): $\delta = 146.3$ (d, $J = 30.2$ Hz, 1 C), 144.5 (d, $J = 19.4$ Hz, 1 C), 140.3 (d, $J = 16.6$ Hz, 1 C), 129.5 (d, $J = 44.4$ Hz, 1 C), 0.56 (d, $J = 4.3$ Hz, 3 C, C-7) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- D_8): $\delta = 187.3$ ppm.

$[\text{Au}(\mathbf{56})]\text{Cl}$ (**68**):

Es werden **56** (20.0 mg, 0.21 mmol) und $\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$ (61.3 mg, 0.21 mmol) mit THF (1 mL) versetzt und für $t = 10$ Min. bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Licht gerührt. Die farblose Reaktionslösung wird über Celite filtriert und im Hochvakuum eingengt, um den Komplex **68** als farblosen Feststoff (42.4 mg, 62%) zu erhalten.



68

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- D_8): $\delta = 174.4$ ppm.

3.4.8 Röntgenkristallographische Daten

Verbindung 45: $\text{C}_5\text{H}_3\text{BrO}_2$; $M = 174.98$ g/mol; $0.60 \times 0.14 \times 0.10$ mm 3 ; farblose Nadel; orthorhombisch; $Pna2_1$; $a = 10.6142(6)$, $b = 13.0601(8)$, $c = 3.9163(2)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 542.89(5)$ Å 3 ; $Z = 4$; $D_x = 2.141$ g·cm $^{-3}$; $\mu = 7.460$ mm $^{-1}$. 1704 Reflexe wurden an einem *D8 Venture, Bruker Photon CMOS* Diffraktometer mit einer rotierenden Anode (MoK $_{\alpha}$ -Strahlung; $\lambda = 0.71073$ Å) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.63$ Å bei einer Temperatur von $T = 100$ K gemessen. 978 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.069$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014³² mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014³² mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 73 Parameter wurden mit einer Beschränkung verfeinert. $R_1 = 0.035$ für 904 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.117$ für 978 Reflexe, $S = 1.136$, die Restelektronendichte liegt zwischen -1.33 und 1.04 eÅ $^{-3}$. CCDC 1476987 enthält die ergänzenden kristallographischen Daten und kann kostenfrei von dem Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhalten werden.

Verbindung 46: $\text{C}_5\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2$; $M = 174.98$ g/mol; $0.28 \times 0.22 \times 0.15$ mm 3 ; farbloser Block; monoklin; $P2_1/n$; $a = 7.99160(10)$, $b = 6.09220(10)$, $c = 11.2436(2)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 97.2180(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 543.073(15)$ Å 3 ; $Z = 4$; $D_x = 2.140$ g·cm $^{-3}$; $\mu = 0.457$ mm $^{-1}$. 9263 Reflexe wurden an einem *D8 Venture, Bruker Photon CMOS* Diffraktometer mit einer rotierenden Anode (MoK $_{\alpha}$ -Strahlung; $\lambda = 0.71073$ Å) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.63$ Å bei einer Temperatur von $T = 100$ K gemessen. 1106 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.021$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014³² mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-

2014³² mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 73 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.016$ für 1078 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.041$ für 1106 Reflexe, $S = 1.095$, die Restelektronendichte liegt zwischen -0.42 und $0.32 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. CCDC 1476989 enthält die ergänzenden kristallographischen Daten und kann kostenfrei von dem Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhalten werden.

Verbindung 47: $\text{C}_5\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2$; $M = 253.88 \text{ g/mol}$; $0.34 \times 0.09 \times 0.06 \text{ mm}^3$; farbloses Plättchen; monoklin; $P2_1/c$; $a = 9.5910(4)$, $b = 8.7164(4)$, $c = 8.1895(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 105.966(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 658.22(5) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $D_x = 2.562 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 12.229 \text{ mm}^{-1}$. 5517 Reflexe wurden an einem *D8 Venture, Bruker Photon CMOS* Diffraktometer mit einer rotierenden Anode (MoK α -Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.63 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 1337 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.034$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014³² mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014³² mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet nur das Proton am Stickstoffatom wurde verfeinert. 82 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.026$ für 1134 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.066$ für 1337 Reflexe, $S = 1.067$, die Restelektronendichte liegt zwischen -0.87 und $0.77 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. CCDC 1476988 enthält die ergänzenden kristallographischen Daten und kann kostenfrei von dem Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhalten werden.

Verbindung 60: $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{BrPSiW}$; $M = 571.05 \text{ g/mol}$; $0.34 \times 0.27 \times 0.08 \text{ mm}^3$; gelbes Plättchen; triklin; $P\bar{1}$; $a = 9.0676(6)$, $b = 10.0337(7)$, $c = 10.0485(7) \text{ \AA}$; $\alpha = 73.056(3)^\circ$, $\beta = 82.106(3)^\circ$, $\gamma = 83.231(3)^\circ$; $V = 863.33(10) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; $D_x = 2.197 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 9.183 \text{ mm}^{-1}$. 20150 Reflexe wurden an einem *D8 Venture, Bruker Photon CMOS* Diffraktometer mit einer rotierenden Anode (MoK α -Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.63 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 3549 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.031$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014³² mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-

2014³² mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 202 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.021$ für 3353 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.055$ für 3549 Reflexe, $S = 1.070$, die Restelektronendichte liegt zwischen -1.98 und $1.27 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. CCDC 1476990 enthält die ergänzenden kristallographischen Daten und kann kostenfrei von dem Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhalten werden.

Verbindung 61: $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{PSiW}$; $M = 568.23 \text{ g/mol}$; $0.11 \times 0.11 \times 0.03 \text{ mm}^3$; gelber Block; monoklin; $P2_1/n$; $a = 11.5174(6)$, $b = 9.4421(4)$, $c = 18.7154(10) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.027(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 2032.43(17) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $D_x = 1.857 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 5.848 \text{ mm}^{-1}$. 35114 Reflexe wurden an einem *D8 Venture, Bruker Photon CMOS* Diffraktometer mit einer rotierenden Anode (MoK α -Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.60 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 3718 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.038$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014³² mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014³² mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 247 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.019$ für 3132 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.032$ für 3718 Reflexe, $S = 0.990$, die Restelektronendichte liegt zwischen -0.71 und $0.49 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. CCDC 1476991 enthält die ergänzenden kristallographischen Daten und kann kostenfrei von dem Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhalten werden.

Verbindung 63: $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Br}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{P}$; $M = 239.97 \text{ g/mol}$; $0.16 \times 0.07 \times 0.04 \text{ mm}^3$; farbloser Block; triklin; $P\bar{1}$; $a = 9.2308(6)$, $b = 10.3251(7)$, $c = 13.1957(8) \text{ \AA}$; $\alpha = 91.331(2)^\circ$, $\beta = 106.604(2)^\circ$, $\gamma = 114.192(3)^\circ$; $V = 1085.12(12) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $D_x = 1.469 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 3.100 \text{ mm}^{-1}$. 3999 Reflexe wurden an einem *D8 Venture, Bruker Photon CMOS* Diffraktometer mit einer rotierenden Anode (MoK α -Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.60 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 3999 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0318$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014³² mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit

SHELXL-2014³² mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 205 Parameter wurden mit einer Beschränkung verfeinert. $R_1 = 0.0283$ für 3677 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0662$ für 3999 Reflexe, $S = 1.070$, die Restelektronendichte liegt zwischen -1.76 und $0.66 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. CCDC 1484202 enthält die ergänzenden kristallographischen Daten und kann kostenfrei von dem Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhalten werden.

Verbindung 64: $\text{C}_5\text{H}_5\text{Br}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{P}$; $M = 167.78 \text{ g/mol}$; $0.55 \times 0.19 \times 0.19 \text{ mm}^3$; gelber Block; monoklin; $P2_1/c$; $a = 9.0843(2)$, $b = 17.3408(3)$, $c = 7.4264(1) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.213(6)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1169(4) \text{ \AA}^3$; $Z = 8$; $D_x = 1.907 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 5.516 \text{ mm}^{-1}$. 2135 Reflexe wurden an einem *D8 Venture, Bruker Photon CMOS* Diffraktometer mit einer rotierenden Anode (MoK α -Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.60 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 102 \text{ K}$ gemessen. 2135 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0230$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014³² mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014³² mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 127 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0206$ für 1989 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0500$ für 2135 Reflexe, $S = 1.117$, die Restelektronendichte liegt zwischen -0.57 und $0.38 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. CCDC 1575365 enthält die ergänzenden kristallographischen Daten und kann kostenfrei von dem Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhalten werden.

Verbindung 65: $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{AgF}_3\text{O}_3\text{PSSi}$; $M = 425.18 \text{ g/mol}$; $0.21 \times 0.18 \times 0.04 \text{ mm}^3$; farbloser Block; triklin; $P\bar{1}$; $a = 11.974(10)$, $b = 13.276(10)$, $c = 16.454(10) \text{ \AA}$; $\alpha = 76.640(17)^\circ$, $\beta = 80.730(17)^\circ$, $\gamma = 64.13(2)^\circ$; $V = 2285(3) \text{ \AA}^3$; $Z = 6$; $D_x = 1.854 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 1.674 \text{ mm}^{-1}$. 8410 Reflexe wurden an einem *D8 Venture, Bruker Photon CMOS* Diffraktometer mit einer rotierenden Anode (MoK α -Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.60 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 8410 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0294$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014³² mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit

SHELXL-2014³² mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 523 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0234$ für 7510 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0547$ für 8410 Reflexe, $S = 1.118$, die Restelektronendichte liegt zwischen -0.60 und $0.53 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. CCDC 1575364 enthält die ergänzenden kristallographischen Daten und kann kostenfrei von dem Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhalten werden.

3.5 Literatur

- 1 P. Le Floch, *Phosphorus-carbon heterocyclic chemistry: the rise of a new domain*. Pergamon: Palaiseau, **2001**.
- 2 F. Mathey, P. Le Floch, *Science of Synthesis* **2005**, 15, 1097.
- 3 L. E. E. Broeckx, S. Güven, F. J. L. Heutz, M. Lutz, D. Vogt, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 13087.
- 4 K. Nakajima, S. Takata, K. Sakata, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 7597.
- 5 V. R. Ferro, S. Omar, R. H. González-Jonte, J. M. G. d. l. Vega, *Heteroat. Chem.* **2003**, 14, 160.
- 6 M. Doux, L. Ricard, F. Mathey, Pascal L. Floch, N. Mézailles, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 687.
- 7 A. J. Ashe, R. R. Sharp, J. W. Tolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5451.
- 8 N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 2233.
- 9 W. Adcock, G. L. Aldous, W. Kitching, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 3387.
- 10 M. Blug, O. Piechaczyk, M. Fustier, N. Mézailles, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 3258.
- 11 Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 918.
- 12 P. Le Floch, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10665.
- 13 N. Kostenko, C. Ericsson, M. Engqvist, S. V. Gonzalez, A. Bayer, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2013, 4756.
- 14 W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 900.
- 15 M. H. Habicht, F. Wossidlo, M. Weber, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 12877.
- 16 S. M. Mansell, M. Green, R. J. Kilby, M. Murray, C. A. Russell, *C. R. Chim.* **2010**, 13, 1073.
- 17 M. Nakagawa, M. Tonozuka, M. Obi, M. Kiuchi, T. Hino, *Synthesis* **1974**, 7, 510.
- 18 D. F. P. Crépin, J. P. A. Harrity, J. Jiang, A. J. H. M. Meijer, A.-C. M. A. Nassoy, P. Raubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 8642.
- 19 W. H. Pirkle, M. Dines, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2318.
- 20 G. H. Posner, K. Afarinkia, H. Dai, *Organic Syntheses* **1996**, 73, 231.
- 21 M. H. Habicht, F. Wossidlo, T. Bens, E. A. Pidko, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 944.
- 22 G. Märkl, G. Y. Jin, E. Silbereisen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, 21, 370.
- 23 R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, 8, 781.

- 24 T. N. Y. Hoang, M. Humbert-Droz, T. Dutronc, L. Guénée, C. Besnard, C. Piguet, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5570.
- 25 A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3293.
- 26 H. Vahrenkamp, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2227.
- 27 Y. Mao, F. Mathey, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10745.
- 28 Y. Mao, K. M. H. Lim, Y. Li, R. Ganguly, F. Mathey, *Organometallics* **2013**, *32*, 3562.
- 29 H. Kanter, K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 541.
- 30 G. Becker, H. Schmidt, G. Uhl, W. Uhl, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 249.
- 31 H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
- 32 G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112.

Kapitel IV

4 Zusammenfassung aller Ergebnisse

Phosphinine galten lange Zeit als „chemische Kuriositäten“, da sich ihre Eigenschaften deutlich von sowohl klassischen Phosphor(III)-Verbindungen als auch von ihren niederen Homologen, den Pyridinen, unterscheiden (Abb. 4.1).

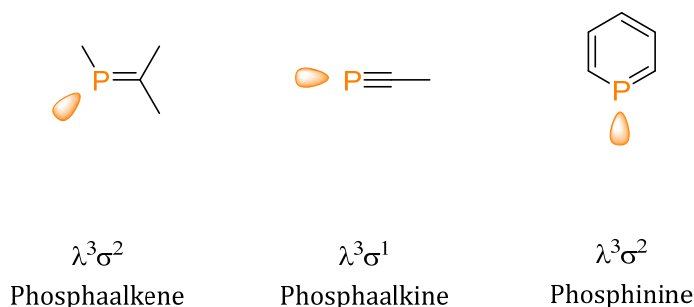
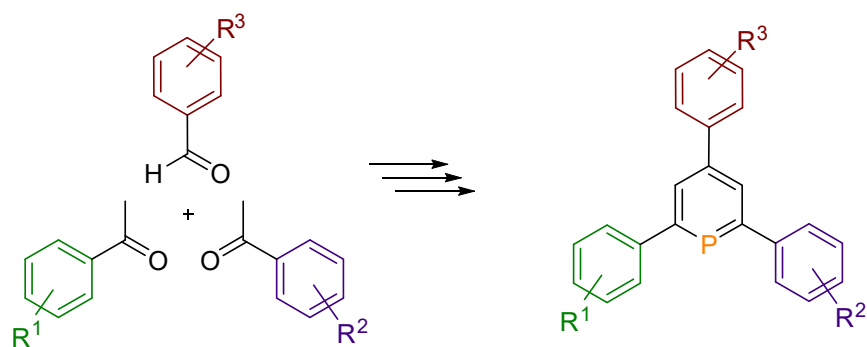


Abb. 4.1 Ausgewählte niederkoordinierte Phosphorverbindungen.

Jedoch gewinnen Phosphinine und allgemein phosphorhaltige Heterozyklen in den letzten Jahrzehnten immer mehr an Bedeutung und finden zudem Anwendung in vielen interessanten Bereichen der modernen Molekülchemie. In Anlehnung daran, dient **Kapitel I** als Einleitung und zeigt die unterschiedlichen synthetischen Zugänge, sowie die einzigartigen sterischen und elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse auf. Desweiteren wird der Einsatz von Phosphinen als Liganden in der Koordinationschemie beschrieben. Die Koordination über das Phosphoratom ist dabei die übliche Koordination und findet, aufgrund der starken π -Akzeptoreigenschaften von Phosphininen, meist an späten Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen statt. Aufgrund ihrer vielseitigen Koordinationschemie finden Phosphinine ebenfalls Anwendung in Bereichen der homogenen Katalyse und mit ihren interessanten photophysikalischen Eigenschaften eignen sie sich auch zum Einsatz in lumineszierenden, molekularen Materialien.

In **Kapitel II** wird die Synthese und Charakterisierung zweier neuartiger P,N-Hybridliganden, Phosphinine **NPN** und **PN'**, beschrieben. Die Darstellung erfolgt dabei über die Piryliumsalz-Route (Schema 4.1). Zudem konnte das in der Vergangenheit nur schwer zu synthetisierende Phosphinin **PNP** durch Änderung und Optimierung der ursprünglichen Synthesevorschrift dargestellt werden.



Schema 4.1 Modulare Pyryliumsalz-Route.

Zu Vergleichszwecken ist es gelungen, die drei analogen Pyridinderivate **5**, **16** und **NN'** ebenfalls erfolgreich zu synthetisieren. Letzteres wurde mittels Röntgenkristallstrukturanalyse eindeutig charakterisiert (Abb. 4.2).

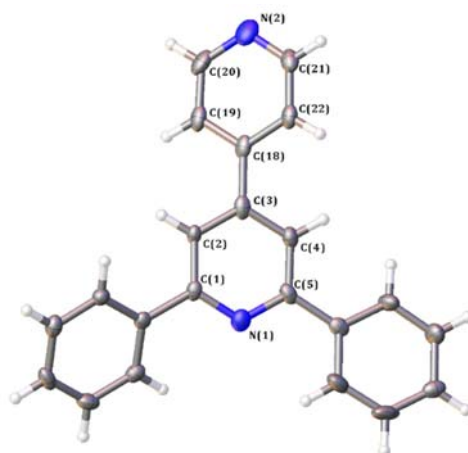


Abb. 4.2 Molekülstruktur von **NN'** im Kristall.

Die Darstellung der verbrückten Phosphine **M** und **N** ist nicht gelungen. In beiden Fällen scheiterte die Synthese des entsprechenden Pyryliumsalzes. Grund hierfür könnte ein sterisches Problem bei der O⁺/P-Austauschreaktion sein. Jedoch wurden aus Zeitgründen keine weiteren Optimierungsversuche der Reaktionsbedingungen durchgeführt, so dass an dieser Stelle noch weitere Untersuchungen erforderlich sind. Die erfolgreich synthetisierten Phosphine und Pyridine wurden als Liganden in Koordinationsverbindungen mit Übergangsmetallen wie Wolfram, Rhodium, Kupfer, Silber und Gold in den Oxidationsstufen zwischen 0 und +I eingesetzt. Die Komplexe wurden durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen. Koordinationsverbindungen **18** sowie **34** konnten darüber hinaus röntgenkristallographisch eindeutig charakterisiert werden (Abb. 4.3).

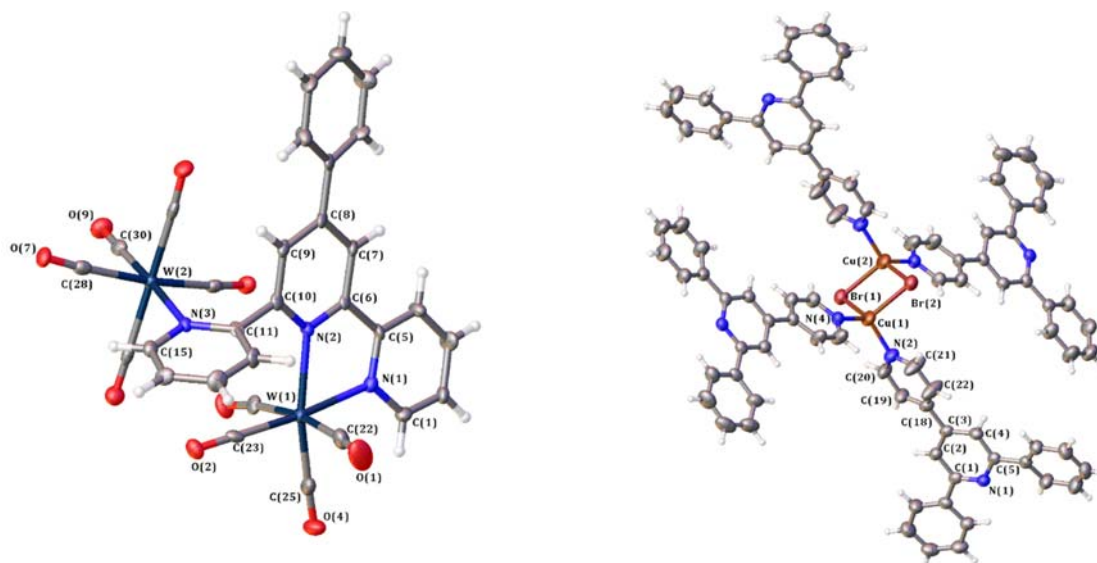
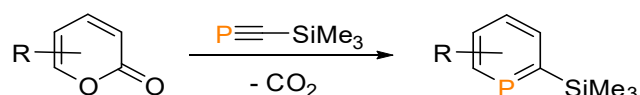


Abb. 4.3 Molekülstruktur von **18** (li.) und **34** (re.) im Kristall.

Die Untersuchungen der hier dargestellten Komplexe liefern ein besseres Verständnis für die Darstellung polydentater, niederkoordinierter Phosphorverbindungen und ermöglichen einen Zugang zu ungewöhnlichen und vielversprechenden Komplexen mit einem hohen Anwendungspotential.

Kapitel III zeigt ein leicht zugänglichen und gut umsetzbaren Syntheseweg zu Trimethylsilyl-substituierten Phosphininen, ausgehend von 2-Pyronen (Schema 4.2). Diese [4+2]-Cycloadditionsreaktionen mit $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{P}$ als Phosphorquelle und anschließende Abspaltung von CO_2 ermöglichen durch geeignete Substituenten am Pyron eine regioselektive Darstellung von 2-TMS-Phosphininen.



Schema 4.2 [4+2]-Cycloadditionsreaktion zur Darstellung der 2-TMS-Phosphinine.

Dieses konnte in bestimmten Fällen mittels Röntgenkristallstrukturanalyse der korrespondierenden W^0 -, Cu^I , und Ag^I -Komplexe bestätigt werden. Bei der Silber(I)-Verbindung handelt es sich um den ersten kristallographisch charakterisierten Phosphinin- Ag^I -Komplex (Abb. 4.4).

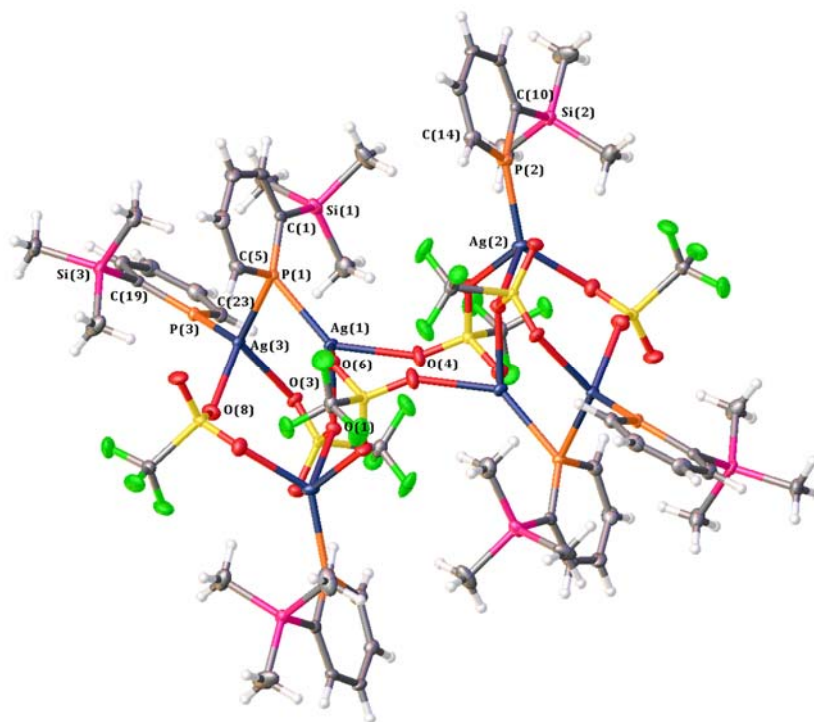
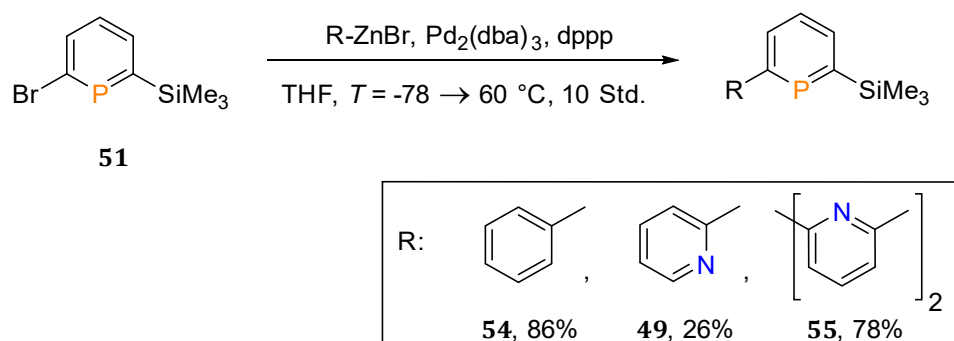


Abb. 4.4 Molekülstruktur von **65** im Kristall.

Die erhaltenen TMS-Phosphinine zeigen erstaunlicherweise eine hohe kinetische Stabilität gegenüber Luft und Wasser im Gegensatz zu der in der Literatur beschriebenen Hydrolyse- und Luftempfindlichkeit der Stammverbindung C_5H_5P . Durch sterisch weniger anspruchsvolle Reste in 6-Position von 2-Pyronen ließen sich erste Informationen über die Regioselektivität dieser Reaktion sammeln sowie die Bildung von zwei Regioisomeren demonstrieren. Durch Pd-katalysierte Negishi-Kreuzkupplungsreaktionen ließ sich das bromsubstituierte Phosphinin leicht weiter funktionalisieren (Schema 4.3).



Schema 4.3 Pd-katalysierte Negishi-Kreuzkupplungsreaktionen.

Zudem konnte gezeigt werden, dass sowohl die Stammverbindung C_5H_5P als auch weitere niedersubstituierte 2-Phosphinine mittels Protodesilylierung mit HCl sauber

erhalten werden können. Sowohl eine erfolgreiche Negishi-Kreuzkupplung als auch die Protodesilylierung konnten im Falle eines Phosphinin-W⁰-Komplexes und eines Phosphinin-Cu^I-Komplexes kristallographisch bewiesen werden (Abb. 4.5).



Abb. 4.5 Molekülstruktur von **64** (li.) und **61** (re.) im Kristall.

Zuletzt haben durchgeführte DFT-Rechnungen zeigen können, dass die TMS-Gruppe in *ortho*-Position am Phosphinin-Heterozyklus eine starke Erhöhung der σ -donierenden Eigenschaften des Phosphoratoms bewirkt.

Kapitel V

5 Abstract

For a long time, phosphinines were considered as “chemical curiosities“, because their properties differ significantly from classical phosphorus(III) compounds as well as from their lower homologous compounds, pyridines (Figure 5.1).

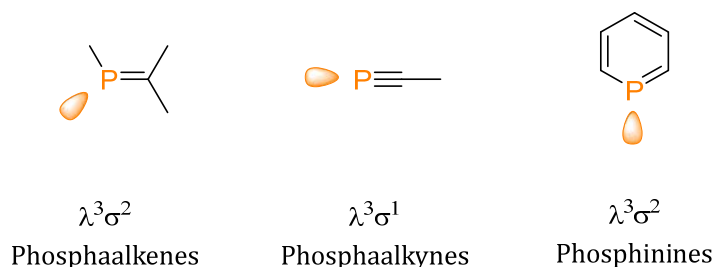
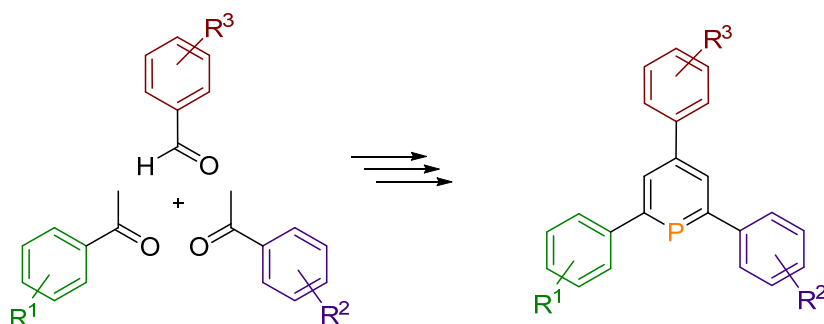


Figure 5.1 Low-coordinate phosphorus compounds.

Phosphinines and phosphorus heterocycles are becoming more and more important during the last decades and are applied in many aspects of modern molecular chemistry. The introduction in **Chapter I** shows different synthetic approaches for phosphorus heterocycles as well as their unique sterical and electronic properties. Furthermore, the use of phosphinines as ligands in coordination chemistry is described. Usually the coordination proceeds *via* the phosphorus atom with late transition metals in low oxidation states, due to the strong π -acceptor properties of the phosphorus heterocycle. According to their versatile coordination chemistry, phosphinines find application in homogeneous catalysis and due to their interesting photophysical properties they can be use in luminescent, molecular materials.

In **Chapter II** the synthesis and characterization of two novel P,N-hybrid ligands, the phosphinines **NPN** and **PN'**, is described. The synthesis was achieved *via* the pyrylium salt route (Scheme 5.1). In addition, it was possible to optimize the synthetic protocol to access phosphinine **PNP** by changing the reaction conditions. The compound used to be difficult to obtain.



Scheme 5.1 Modular pyrylium salt route.

For comparative purposes the three analogous pyridine derivatives **5**, **16** and **NN'** were synthesized successfully. **NN'** could also be characterized by means of X-ray diffraction (Figure 5.2).

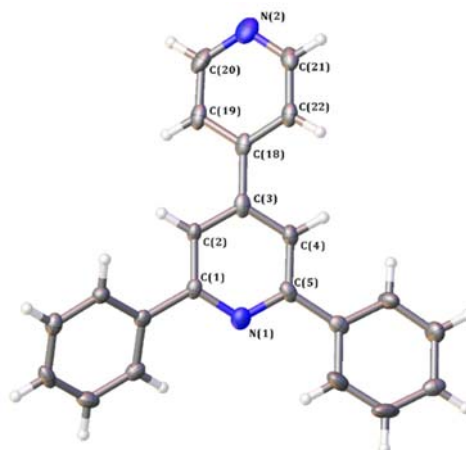


Figure 5.2 Molecular structure of **NN'** in the crystal.

The synthesis of the bridging ligands **M** and **N** was not possible. In both cases the synthesis of the corresponding pyrylium salts was unsuccessful. A reason could be steric hindrance in the O⁺/P⁻ exchange reaction, but for time reasons it was not possible to investigate this synthesis any further. The phosphinines and pyridines, which were synthesized successfully, were used as ligands in coordination compounds with transition metals, such as tungsten, rhodium, copper, silver and gold in the oxidation states between 0 and +I. The complexes were characterized by means of NMR spectroscopy and mass spectrometry. The coordination compounds **18** and **34** could even be characterized by means of X-ray diffraction (Figure 5.3).

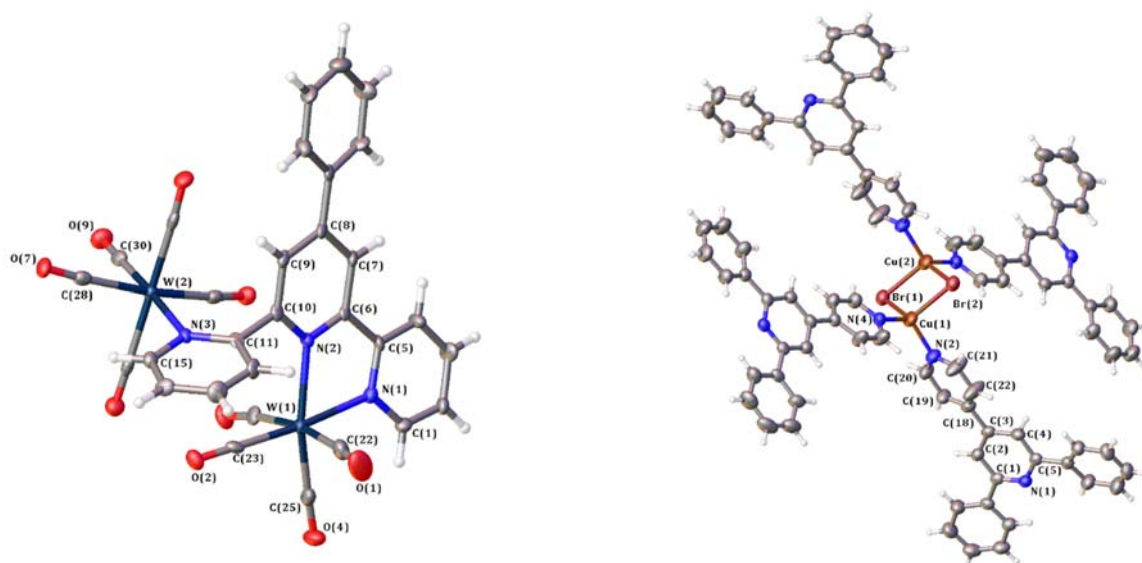
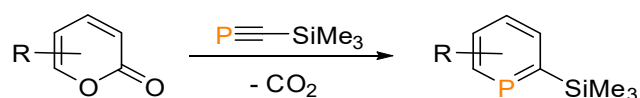


Figure 5.3 Molecular structure of **18** (left) and **34** (right) in the crystal.

The investigation of these complexes results in a deeper understanding of the synthesis of polydentate, low-coordinate phosphorus compounds and leads to unusual and promising complexes with a high potential to serve in applications.

Chapter III shows an easy accessible synthetic route towards trimethylsilyl-substituted phosphinines, starting from 2-pyrones (Scheme 5.2). This [4+2] cycloaddition reaction with $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{P}$ as phosphorus source and elimination of CO_2 allows a regioselective synthesis of 2-TMS-phosphinines with suitable substituents at the 2-pyrones.



Scheme 5.2 [4+2] Cycloaddition reactions of 2-TMS-phosphinines.

This could be validated in several cases by means of X-ray diffraction of the corresponding W^0 -, Cu^I -, and Ag^I -complexes. The silver(I) compound is the first phosphinin Ag^I -complex which could be characterized crystallographically (Figure 5.4).

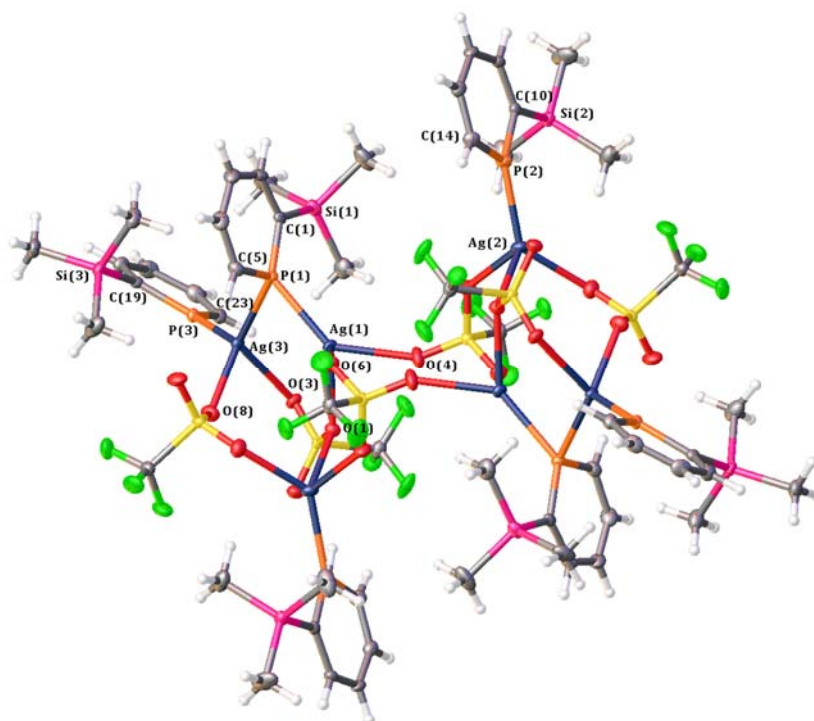
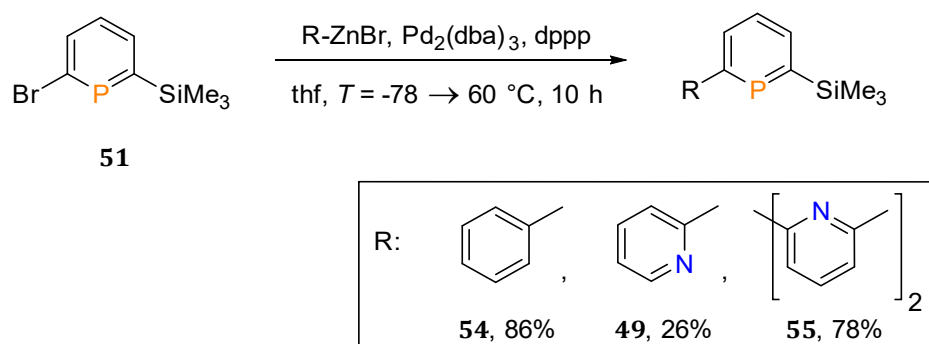


Figure 5.4 Molecular structure of **65** in the crystal.

Surprisingly, the obtained TMS-phosphinines show a high kinetic stability against water and air in contrast to the parent compound C_5H_5P . First results on the regioselectivity of those [4+2] cycloaddition reactions could be achieved by using sterically undemanding substituents in 6-position of 2-pyrones. By performing palladium-catalyzed Negishi cross-coupling reactions, bromo-substituted phosphinine can further be functionalized easily (Scheme 5.3).



Scheme 5.3 Pd-Catalyzed Negishi cross-coupling reactions.

Furthermore, it was possible to obtain both, the parent phosphinine C_5H_5P as well as low-substituted 2-phosphinines by protodesilylation with HCl. The successful Negishi cross-coupling and protodesilylation reactions could be proved in the case of a phosphinine W^0 -complex and for a phosphinine Cu^I -complex by means of X-ray diffraction (Figure 5.5).



Figure 5.5 Molecular structure of **64** (left) and **61** (right) in the crystal.

DFT calculations could further show, that the TMS-group in *ortho*-position at the phosphinine heterocycle leads to an increase of the σ -donating properties of the phosphorus atom.