

Zur Synthese und Reaktivität von niederkoordinierten Phosphor(III)- Verbindungen

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

Steven Giese

aus Berlin

2020

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum Oktober 2015 bis Januar 2020 am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Professor Dr. Christian Müller angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Christian Müller

2. Gutachter: Prof. Dr. Biprajit Sarkar

Disputation am 25.5.2020

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 30.01.2020

Steven Giese

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Professor Dr. Christian Müller für die Möglichkeit bedanken, meine Promotion in seinem Arbeitskreis zu absolvieren. Diese gemeinsame Zeit war besonders durch das mir entgegengebrachte Vertrauen geprägt, wodurch ich uneingeschränkt meiner Forschung nachgehen durfte. Weiterhin bedanke ich mich für die Großzügigkeit in der Finanzierung zahlreicher Konferenzen, auf denen ich wertvolle Erfahrungen sammeln und Kontakte knüpfen konnte.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Professor Dr. Biprajit Sarkar für die Übernahme der Zweitkorrektur und für die angenehme Zeit am Institut bedanken.

Einen herzlichen Dank geht an Dr. Jelena Wiecko sowohl für die wertvollen Ratschläge in persönlichen Angelegenheiten als auch für das Zusammenhalten der Arbeitsgruppe.

Herrn Professor Dr. Dieter Lentz danke ich für die vielen lehrreichen Stunden am Diffraktometer und der Hilfe bei kristallographischen Problemen.

Für die schöne Zeit in Boston und seiner hervorragenden Betreuung bedanke ich mich bei Dr. Peter Müller.

Bei all den ehemaligen und aktuellen Kollegen bedanke ich mich für das freundschaftliche Arbeitsklima und all den Anregungen und Hilfestellungen. Weiterhin danke ich den Servicemitarbeitern der analytischen Abteilungen und den Festangestellten des Hauses.

Für die unterhaltsame Zeit möchte ich mich bei meinen Freunden Daniel Frost, Dorian Reich, Dr. Gregor Pfeifer, Dr. Marija Habicht und Dr. Stefan Ellrodt bedanken. Ganz besonders danke ich Dr. Martin Papke, Domenik Nowak und Caroline Apel.

Ich bedanke mich weiterhin bei allen Studierenden, welche mir im Rahmen von Forschungspraktika und Bachelorarbeiten weitergeholfen haben: Jan Joswig, Franziska Fratzke, René Jäger, Paul Golz, Johanna Schlögl und ganz besonders Katrin Klimov.

Meinen größten Dank gilt Mary für den unendlichen Rückhalt und ihr entgegengebrachtes Verständnis.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung in dieser Zeit bedanken.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
Abb.	Abbildung
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
aq.	wässrig
Äq.	Äquivalente
Ar	Aromat
br	breit
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
COD	Cycloocta-1,5-dien
CV	Cyclovoltammetrie
δ	chemische Verschiebung
d	Tage oder Dublett
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
dba	1,5-Diphenylpenta-1,4-dien-3-on
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett von Dublett
ddd	Dublett von Dublett von Dublett
ddt	Dublett von Dublett von Triplet
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	1,2- <i>Bis</i> (diphenylphosphin)ethan
dppf	1,1'- <i>Bis</i> (diphenylphosphin)ferrocen
dppp	1,3- <i>Bis</i> (diphenylphosphin)propan
dt	Dublett von Triplet
- <i>d</i> _x	<i>x</i> -fach deuteriertes Lösungsmittel
e	Elektronen
E	Energie
EI	Elektronenstoßionisation
EN	Elektronegativität
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
EtCN	Propionitril

EtOAc	Ethylacetat
exc.	excess
h	hour
HOMO	highest occupied molecular orbital
Hz	Hertz
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
konz.	konzentriert
L	Ligand
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	Multiplett
<i>m</i>	meta
M	Metall oder Molar
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
min	Minuten
MO	Molekülorbital
NBO	natural bond orbital
NICS	nucleus independent chemical shift
NMR	Kernspinresonanz
<i>o</i>	ortho
OLED	organische Leuchtdiode
OTf	Triflat
<i>p</i>	para
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett
qd	Quartett von Dublett
s	Singulett
R	Rest
RT	Raumtemperatur
t	Triplett
<i>T</i>	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
u.a.	unter anderem
ü.N.	über Nacht

UV

vgl.

z.B.

z.T.

Ultraviolett

vergleiche

zum Beispiel

zum Teil

Liste der erfolgten Publikationen

- S. Giese, D. Buzsáki, L. Nyulászi, C. Müller, **Four Consecutive Reactions in One Pot: Cascade Formation of an Unprecedented Triphosphatrimethylene[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-ene**, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 13812-13815.

Manuskripte in Bearbeitung

- S. Giese, K. Klimov, L. Nyulászi, C. Müller, **2-Aminophosphinines: The First Phosphor Derivatives of Aniline**
- S. Giese, F. Fratzke, C. Müller, **Synthesis and Reactivity of Thiomethyl-substituted 2,4,6-Triarylphosphinines: From Coordination Polymers to λ^5 -Phosphinines**
- S. Giese, J. Schlögl, C. Müller, **Phosphine-substituted 3H-1,2,3,4-Triazaphospholes: Combining Two Prominent Representatives of Low Coordinated Phosphorus Compounds**

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 Einleitung	1
1.1 Niederkoordinierte Phosphorverbindungen.....	1
1.2 Phosphinine	2
1.2.1 Strukturelle Eigenschaften.....	2
1.2.2 Elektronische Eigenschaften	3
1.2.3 Synthese von Phosphininen.....	6
1.2.4 Koordinationschemie.....	10
1.3 Motivation und Zusammenfassung	13
1.4 Motivation and Summary	16
Kapitel 2 Koordinationschemie von Thiomethyl-substituierten 2,4,6-Triarylphosphininen	21
2.1 Einleitung	21
2.2 Ergebnisse und Diskussion.....	23
2.2.1 Synthese der 2,4,6-Triarylphosphinine.....	23
2.2.2 Koordinationschemie der 2,4,6-Triarylphosphinine.....	27
2.2.3 Synthese und Reaktivität von 2,4,6- <i>Tris</i> (4-(methylthio)phenyl)-phosphinin.....	43
2.3 Zusammenfassung	64
2.4 Experimenteller Teil.....	65
2.4.1. Allgemeine Angaben.....	65
2.4.2 DFT-Berechnungen	66
2.4.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)	67
2.4.4. Synthese der 2,4,6-Triarylpyryliumsalze.....	67
2.4.5 Synthese der 2,4,6-Triarylphosphinine.....	71
2.4.6 Koordinationschemie der 2,4,6-Triarylphosphinine.....	73
Kapitel 3 Kupplungsreaktionen an λ^3-Phosphininen.....	85
3.1 Einleitung	85

3.2 Ergebnisse und Diskussion.....	90
3.2.1 Synthese und Koordinationschemie der Phosphinine	90
3.2.2 Kupplungsreaktionen an λ^3 -Phosphinen.....	111
3.3 Zusammenfassung	145
3.4 Experimenteller Teil.....	146
3.4.1 Synthese der Phosphinine und deren Vorstufen.....	146
3.4.2 Koordinationschemie.....	154
3.4.3 Amid-vermittelte Homokupplung	157
3.4.4 Stille-Kreuz-Kupplungen	157
3.4.5 Zirconium-Nickel-Route	160
3.4.6 Übergangsmetallvermittelte Homokupplungen.....	161
3.4.7 Negishi-Kreuz-Kupplungen	167
Kapitel 4 2<i>H</i>,2'<i>H</i>-[3,3'-Bipyran]-2,2'-dion: Synthese, Struktur und Reaktivität.....	171
4.1 Einleitung	171
4.2 Ergebnisse und Diskussion.....	173
4.2.1 Stille-Kupplung zur Synthese von Di-2-Pyron.....	173
4.2.2 Suzuki-Kupplung zur Synthese von Di-2-Pyron.....	175
4.2.3 Reaktivität gegenüber TMS-Phosphaalkin.....	177
4.2.4 Reaktivitätsstudien zur Beeinflussung des Produktverhältnisses	187
4.2.5 Reaktivität des Di-2-Pyrons gegenüber NaOCP und ^t Bu-CP.....	200
4.2.6 Koordinationschemie der neuen Phosphinin-Derivate	205
4.2.7 Koordinationschemie der P ₃ -Käfig-Verbindung	209
4.3 Zusammenfassung	214
4.4 Experimenteller Teil.....	216
4.4.1 DFT-Rechnungen	216
4.4.2 Synthese der Pyrone und Phosphinine	219
4.4.3 Koordinationschemie.....	226
4.4.4 Reaktionsoptimierung 2-Dipyron + TMS-Phosphaalkin.....	229
Kapitel 5 Synthese und Reaktivität von Azid- und Amino-substituierten 2-Pyronen: Auf dem Weg zu neuen, Donor-funktionalisierten Phosphinen.....	233

5.1 Einleitung	233
5.2 Ergebnisse und Diskussion.....	238
5.2.1 Elektronische Eigenschaften von 2-Aminophosphininen.....	238
5.2.2 Synthese und Reaktivität von Amin-funktionalisierten Phosphininen.....	241
5.2.3 Synthese von Pyron-substituierten Triazaphospholen.....	255
5.2.4 Synthese und Reaktivität von Phosphinin-Triazaphospholen	261
5.3 Zusammenfassung	279
5.4 Experimenteller Teil.....	282
5.4.1 DFT-Rechnungen	282
5.4.2 Synthese der Aminophosphinine.....	283
5.4.3 Koordinationschemie der Aminophosphinine	287
5.4.4 Synthese der Phosphinin-Triazaphosphole.....	289
5.4.5 Koordinationschemie der Phosphinin-Triazaphosphole.....	300
Kapitel 6 Quellen.....	301

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Niederkoordinierte Phosphorverbindungen

Das Gebiet der Organophosphorchemie umfasst im erheblichen Ausmaß die Chemie der „klassischen“ Phosphor(III)-Verbindungen, in denen die Valenz des Phosphoratoms (λ) gleich der Anzahl dessen Bindungspartner (σ) ist.^[1,2] Im Gegensatz dazu stehen die niederkoordinierten Phosphorverbindungen, bei denen durch Bildung von π_{PC} -Bindungen die Anzahl der Bindungspartner kleiner als dessen Valenz ist. Diese unterscheiden sich erheblich in ihren sterischen, elektronischen als auch koordinationschemischen Eigenschaften von den „klassischen“ trivalenten Phosphorverbindungen.^[3] Als einen der ersten Vertreter dieser Substanzklasse wurde 1961 von GIER das instabile, unsubstituierte Phosphaalkin $\text{HC}\equiv\text{P}$ ($\lambda^3\sigma^1$) **A** synthetisiert.^[4] DIMROTH und HOFFMAN berichteten 1964 über die Synthese eines trivalenten Phosphacyanins ($\lambda^3\sigma^2$) **B**, dessen Molekülstruktur im Kristall einen partiellen Doppelbindungscharakter der P-C-Bindung aufweist.^[5,6] Die Synthese des 2,4,6-Triphenylphosphinin ($\lambda^3\sigma^2$) **C** durch MÄRKL im Jahr 1966 war ein Meilenstein in der Chemie der niederkoordinierten Phosphorverbindungen, da die reaktive P=C-Doppelbindung durch den Einbau in das aromatische Grundgerüst stabilisiert wird.^[7] Diese Entdeckung ermöglichte einen einfachen Zugang zu formal sp^2 -hybridisierten Phosphor(III)-Heterozyklen, welche 1971 mit der erstmaligen Synthese aromatischer Triazaphosphole ($\lambda^3\sigma^2$) **D** durch SCHMIDPETER und später durch REGITZ erweitert wurden (**Abbildung 1**).^[8,9]

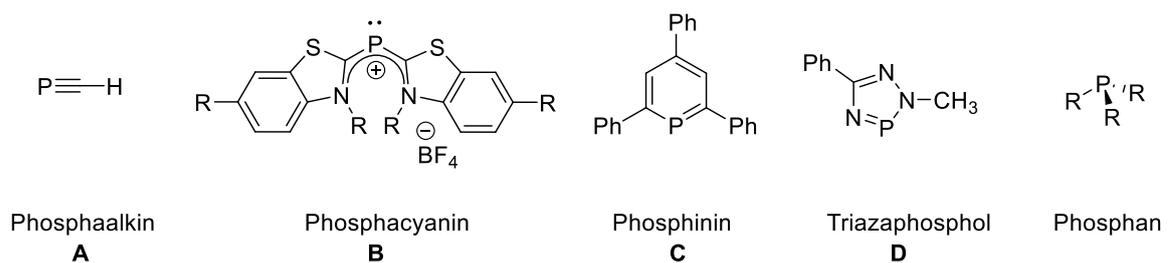


Abbildung 1: Ausgewählte Verbindungen und deren $\lambda^n\sigma^m$ -Nomenklatur.

Diese Beispiele niederkoordinierter Phosphorverbindungen repräsentieren in eindrucksvoller Weise die Schrägbeziehung zwischen Phosphor und Kohlenstoff. Diese drückt sich entsprechend in vergleichbaren Eigenschaften und Reaktivitäten der zueinander analogen Kohlenstoff/Phosphor-Verbindungen aus.^[10-12] Ein relevantes Beispiel dieses Konzeptes stellen die Phosphinine dar, die einen integralen Bestandteil dieser Arbeit ausmachen.

1.2 Phosphinine

Der Begriff Phosphinin beschreibt einen sechsgliedrigen, aromatischen Heterozyklus, welcher formal von Benzol durch Substitution einer CH-Gruppe durch ein isolobales Phosphor(III)-Atom abgeleitet werden kann. Phosphinine, welche veraltet auch Phosphabenzole oder Phosphorine genannt werden, wurden lange Zeit als „Labor-Kuriositäten“ betrachtet. Sie verletzen die klassische Doppelbindungsregel, gemäß welcher Elemente der dritten und höheren Periode keine stabilen Doppelbindungen ausbilden können. MÄRKL widerlegte mit der erstmaligen Synthese eines Phosphinins in Form des 2,4,6-Triphenylphosphinins im Jahre 1966^[7] diese veraltete Anschauung und zeigte zudem, dass das Konzept der Aromatizität auf höhere Hauptgruppenelemente übertragen werden kann.^[13] Mit der Synthese der Stammverbindung (C_5H_5P) gelang ASHE III 1971 einen weiteren, wichtigen Beitrag auf dem Gebiet der niederkoordinierten Phosphorverbindungen (**Abbildung 2**).^[14]

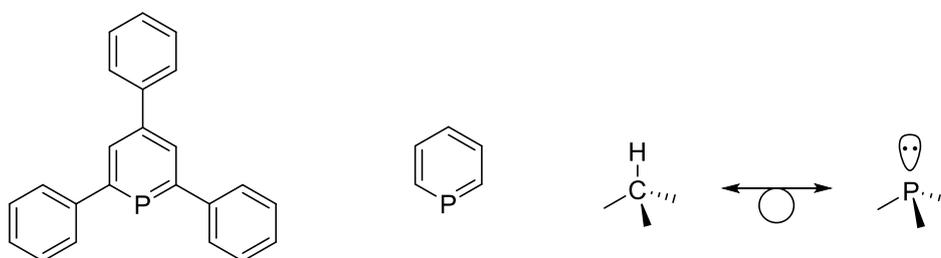


Abbildung 2: 2,4,6-Triphenylphosphinin und dessen Stammverbindung, isolobale Beziehung zwischen CH und P.

Seitdem wurden durch neuartige Synthesemethoden^[15–18] ein Zugang zu verschiedensten Derivaten dieser Phosphor(III)-Heterozyklen geschaffen, die auch in anwendungsbezogenen Forschungsgebieten eingesetzt werden. Folglich finden Phosphinine z.B. Anwendung als Liganden in homogenkatalytischen Reaktionen, wie der Gold(I)-katalysierten Cycloisomerisierung von *N*-2-Propin-1-ylbenzamid,^[19] der Oxidation von Wasser^[20] und der Fixierung von Kohlenstoffdioxid.^[21] Weiterhin können Phosphinine als lumineszierende, molekulare Materialien und in der Aktivierung von C-H-Bindungen eingesetzt werden.^[20,22,23]

1.2.1 Strukturelle Eigenschaften

Phosphinine sind planare Heterozyklen, welche im Unterschied zum Benzol und zum leichteren Homolog, dem Pyridin, als ein verzerrtes Hexagon beschrieben werden können. Entsprechend ist der C-P-C-Winkel mit ungefähr 100° kleiner als der C-N-C-Winkel im Pyridin (117°). Dies ist sowohl in der Größe des Phosphoratoms als auch dessen schlechter Fähigkeit zur Hybridisierung begründet. Die $P-C_\alpha$ -Bindungslängen liegen mit einem Wert von $\sim 1.75 \text{ \AA}$ zwischen denen einer P-

C-Einfachbindung (Triphenylphosphin: $1.83 \text{ \AA}^{[24]}$) und einer P-C-Doppelbindung (Triphenylmethylen-phosphaalken: $1.66 \text{ \AA}^{[25]}$). Die nicht alternierenden P-C $_{\alpha}$ - und C-C-Bindungslängen ($\sim 1.39 \text{ \AA}$) implizieren das Vorhandensein eines delokalisierten π -Systems und die Präsenz eines aromatischen Systems. Dies wird sowohl durch die $[4n+2]$ -Hückel-Regel als auch die Beobachtung von typischen Ringstromeffekten in ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren unterstützt, die eine Tieffeldverschiebung der entsprechenden Resonanzen zur Folge hat. Quantenchemische Berechnungen in Form von homodesmischen Reaktionen zeigen eine 90%ige Aromatizität bezogen auf Benzol.^[26] Für Phosphinine berechnete „Nucleus-independent Shift Values“ (NICS) sind mit den Werten von Benzol und Pyridin vergleichbar und untermauern ebenfalls die Aromatizität von Phosphininen.^[27]

Der Planarität der Phosphinine geschuldet, unterscheidet sich der sterische Anspruch dieser Ligandenklasse an Metallkomplexen erheblich von den „klassischen“, trivalenten Phosphinen. Während für letzteres der Tolman Kegelwinkel θ zur Bestimmung des besetzten Volumens durch Phosphinliganden herangezogen werden kann, versagt dieses Modell bei der quantitativen Beschreibung der sterischen Eigenschaften von Phosphininen. Diese werden bevorzugt mit dem Konzept der zueinander orthogonalen Besetzungswinkel α und β quantifiziert (**Abbildung 3**).^[28]

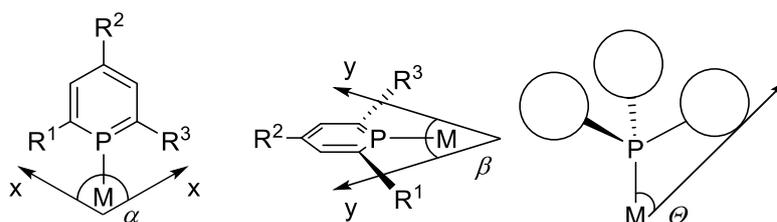


Abbildung 3: Besetzungswinkel α und β für Phosphinine und Tolman Kegelwinkel θ eines Phosphins.

Entsprechend ist der sterische Anspruch in der x-Ebene wesentlich größer als in der y-Ebene, wodurch das besetzte Volumen von Phosphininen an Metallkomplexen eher als abgeflachter Kegel beschrieben werden kann. In diesem Sinne ist der sterische Anspruch von Phosphininen vergleichbar mit denen von Pyridinen oder *N*-heterozyklischen Carbenen.

1.2.2 Elektronische Eigenschaften

Im Vergleich zum Pyridin weisen Phosphinine erhebliche Unterschiede in deren elektronischen Eigenschaften auf. Während die C $_{\alpha}$ -Atome im Pyridin eine positive Partialladung aufweisen, erfolgt aufgrund der geringeren Elektronegativität des Phosphors (EN = 2.19 nach Pauling) im Vergleich zum Kohlenstoff (EN = 2.55) eine formale Umpolung der Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung. Folglich besitzen Phosphinine am Phosphoratom einen elektrophilen Charakter, während das

Stickstoffatom im Pyridin die nukleophilste Position im Heterozyklus repräsentiert. Dieser Umstand resultiert offensichtlich in unterschiedlichen Reaktivitäten, sodass für Pyridin- und Benzolderivate erfolgreiche Reaktionen nicht ohne Weiteres auf Phosphinine übertragen werden können (siehe Kapitel 3).^[29] Dies wird zusätzlich durch die Betrachtung der entsprechenden Grenzorbitale des unsubstituierten Phosphinins und Pyridins verdeutlicht (**Abbildung 4**).

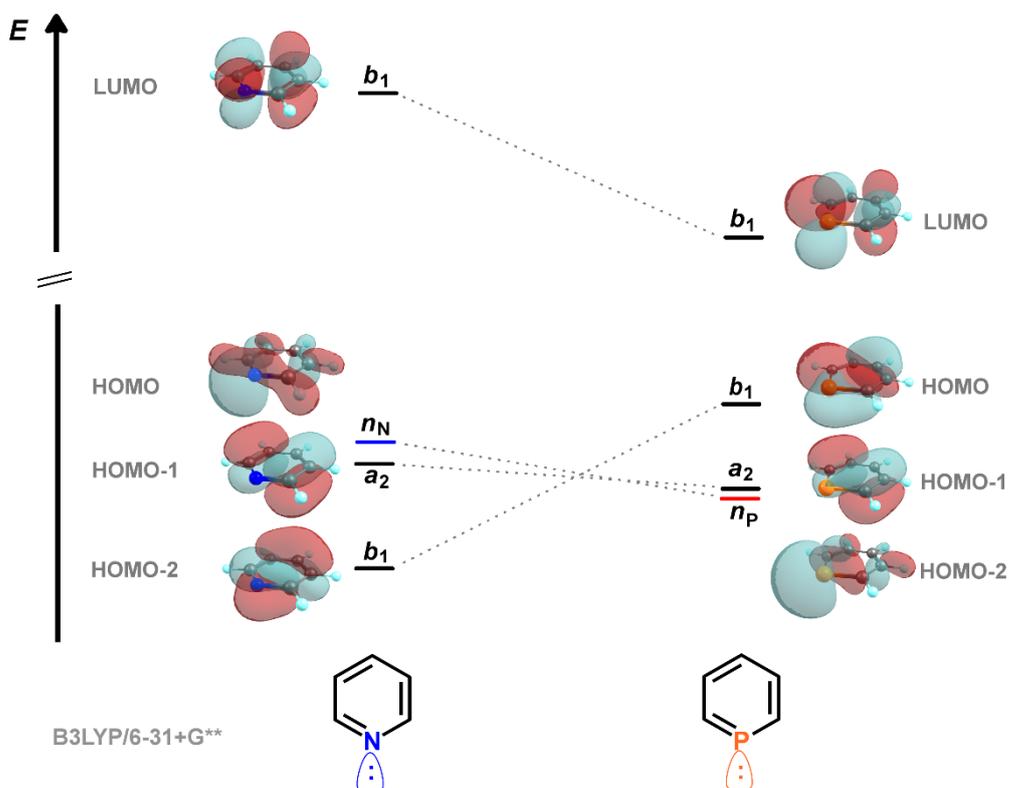


Abbildung 4: Energieniveaus der Grenzorbitale des Pyridins und Phosphinins.

Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs wird durch das HOMO repräsentiert und liegt energetisch höher als das freie Elektronenpaar am Phosphoratom, welches durch das HOMO-2 dargestellt wird. Dieses Molekülorbital ist zudem diffuser und weniger gerichtet als das entsprechende HOMO des Pyridins, was erneut auf die schlechte Hybridisierung des Phosphors zurückgeführt werden kann. Entsprechend weist das freie Elektronenpaar des Phosphinins einen hohen 3s-Charakter auf (63.8% verglichen mit 29.1% in Pyridin).^[27] Diese Umstände resultieren in den schwächeren σ -Donor Eigenschaften von Phosphininen. Im Gegensatz dazu liegen die Molekülorbitale, welche das π -System beschreiben (HOMO und HOMO-1), des Phosphinins energetisch höher als im Pyridin (HOMO-1 und HOMO-2) und ermöglichen die Bildung von Phosphinin-Metallkomplexen unter η^6 -Koordination des delokalisierten π -Systems. Des Weiteren wurden in jüngsten Ergebnissen signifikante π -Donoreigenschaften von Phosphininen beobachtet, was mit der erhöhten energetischen Lage und der π -Symmetrie vom HOMO im Phosphinin erklärt wird.^[15] Das LUMO im Phosphinin liegt mit einem größeren Koeffizient im Vergleich zum Pyridin energetisch niedriger

und beschreibt mit dessen π -Symmetrie die guten π -Akzeptoreigenschaften der Phosphine, wodurch vor allem späte Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen stabilisiert werden können.

Zur Quantifizierung der hier beschriebenen qualitativen Betrachtungen der elektronischen Eigenschaften von monodentaten Phosphinliganden kann Tolmans Konzept des elektronischen Parameters χ herangezogen werden.^[30] In diesem Modell werden die Wellenzahlen der intensiven A_1 -Schwingungsmode $\tilde{\nu}_{(C-O)}$ entsprechender Komplexe des Typs $[LNi(CO)_3]$ miteinander verglichen, wobei L den zu untersuchenden Liganden darstellt. Der elektronische Parameter χ ergibt sich aus der Differenz der jeweiligen Wellenzahl zu einem Referenzwert, welcher auf $\tilde{\nu}_{(C-O)} = 2056.1 \text{ cm}^{-1}$ für den Nickelkomplex mit $L = P(t\text{-Bu})_3$ festgesetzt wurde. Da die Wellenzahl direkt proportional zur Kraftkonstante der C-O-Bindung in einem harmonischen Oszillator ist, werden für Liganden mit starken π -Akzeptoreigenschaften und somit in der Regel mit schwachen Netto-Donoreigenschaften höhere Wellenzahlen beobachtet. Historisch bedingt wurde Nickeltetracarbonyl eingesetzt, welches heutzutage aufgrund der extremen Toxizität dieser Verbindung beispielsweise durch *trans*- $[L_2Rh(CO)Cl]$ -Komplexe ersetzt werden kann (**Abbildung 5**).

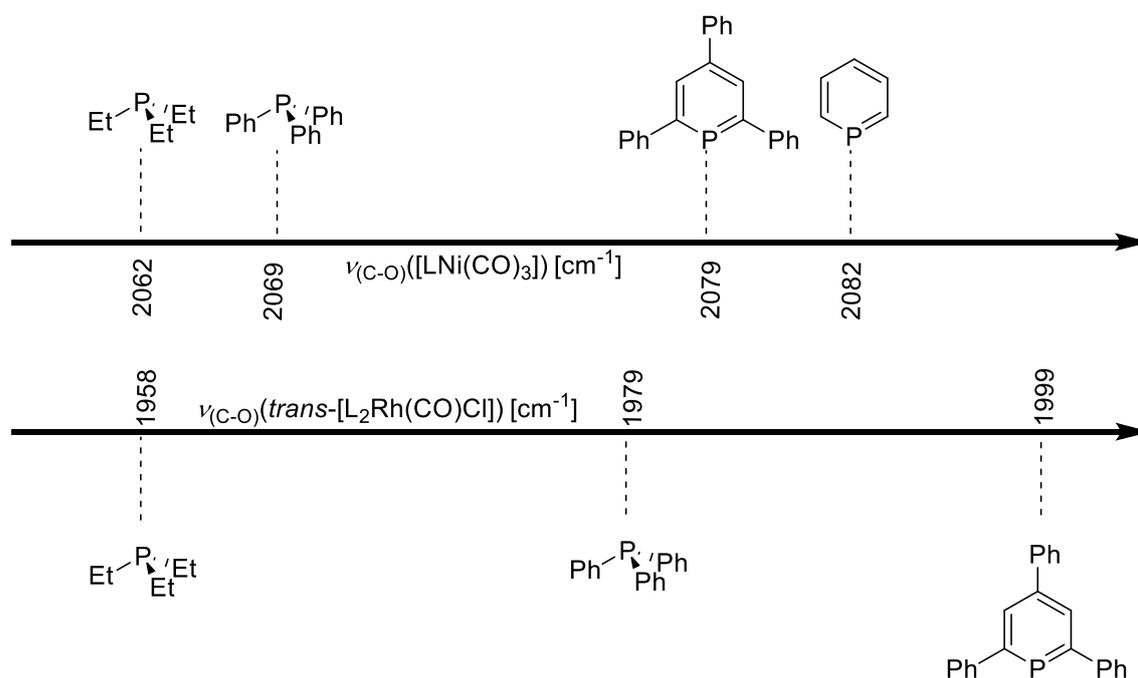


Abbildung 5: Ausgewählte Beispiele und deren Wellenzahlen sowohl für Nickelcarbonyl- als auch Rhodiumcarbonylkomplexe.^[28,31]

Die im Vergleich zu Phosphanen erhöhten Wellenzahlen von Phosphininen stehen im Einklang mit den Überlegungen aus dem eingangsgezeigten MO-Schema.

1.2.3 Synthese von Phosphininen

In den letzten Jahrzehnten wurde eine Vielzahl an Synthesemethoden zur Darstellung von Phosphininen entdeckt. Diese unterscheiden sich hauptsächlich in der Funktionalisierung der Phosphinine, sodass heutzutage auf ein breitgefächertes Substitutionsmuster zurückgegriffen werden kann. Das erste Phosphinin wurde ausgehend von 2,4,6-Triphenylpyrylium Tetrafluorborat und $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ durch MÄRKL im Jahre 1966 in einer O⁺/P-Substitutionsreaktion dargestellt (**Abbildung 6**).^[7]

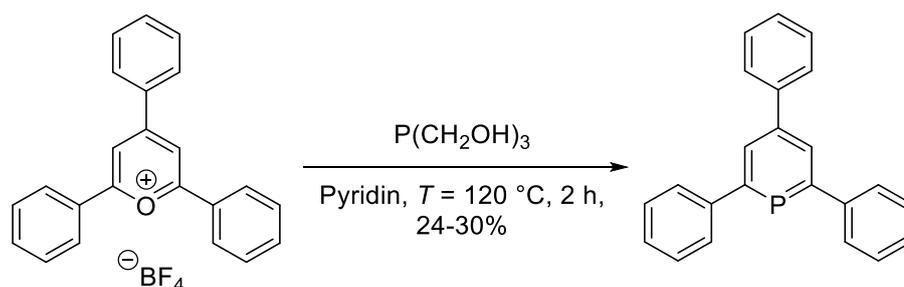


Abbildung 6: Synthese des 2,4,6-Triphenylphosphinins.

Durch Verwendung von alternativen Phosphorquellen können die Ausbeuten dieser Reaktion erhöht werden. Die höchsten Ausbeuten mit 77% werden mit dem hochgiftigen PH_3 erzielt^[28], während die Substitution des Tetrafluorborats durch Iodid und der Einsatz von *tris*-Trimethylsilylphosphan $\text{P}(\text{TMS})_3$ ebenfalls die Ausbeuten auf bis zu 45% erhöht.^[32] Letzteres hat sich seither als hervorragende, alternative Phosphorquelle etabliert, dessen Einsatz unter Mikrowellenstrahlung zur erheblichen Verringerung der Reaktionszeit führt.^[33] Weiterhin kann $\text{P}(\text{TMS})_3$ durch Zusatz von *n*-BuLi in das nukleophilere $\text{Li}[\text{P}(\text{TMS})_2]$ überführt werden, welches die Phosphinin-Ausbeuten auf bis zu 76% erhöht.^[34] Die Postfunktionalisierung von Phosphininen ist aufgrund dessen besonderen elektronischen Eigenschaften nicht trivial.^[28] In diesem Zusammenhang erlaubt die Pyryliumsalzroute einen indirekten Einbau von funktionellen Gruppen in das Phosphinin durch die Verwendung von entsprechend substituierten Benzaldehyd- und Acetophenonderivaten (siehe Kapitel 2). Folglich wurden von BREIT und MÜLLER eine Vielzahl unterschiedlich substituierter 2,4,6-Triarylphosphinine beschrieben.^[35-37]

Die Synthese des unsubstituierten Phosphinins wurde durch ASHE III 1971 über die sogenannte Zinnroute erstmalig beschrieben (**Abbildung 7**).^[14]

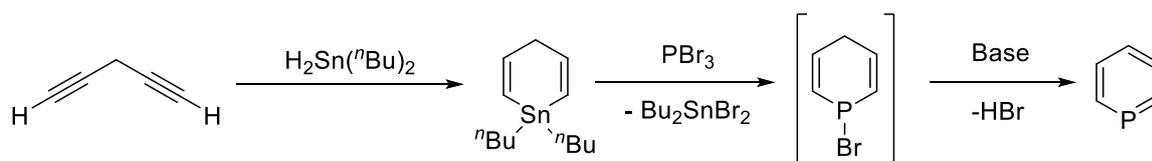


Abbildung 7: Zinnroute zur Darstellung der Stammverbindung $\text{C}_3\text{H}_3\text{P}$.

Das Intermediat der Hydrostannierungsreaktion zwischen Penta-1,4-diin und Di(*n*-Butyl)zinndihydrid wird in Anwesenheit von Phosphor(III)-bromid unter Eliminierung von HBr zum unsubstituierten Phosphinin umgesetzt. Diese vielseitige Route erlaubt ebenfalls die Synthese der höheren Homologen des Phosphinins, dem Arsabenzol, Stibabenzol und Bismabenzol.^[38]

Gemäß der Schrägbeziehung zwischen Phosphor und Kohlenstoff können sowohl Phosphaalkene als auch Phosphaalkine analog zu deren kohlenstoffhaltigen Vertretern perizyklische Reaktionen eingehen. Diese besondere Eigenschaft wurde erstmalig von MÄRKL im Jahre 1982 in einer Diels-Alder-Reaktion zur Synthese von Phosphininen beschrieben (**Abbildung 8**).^[39]

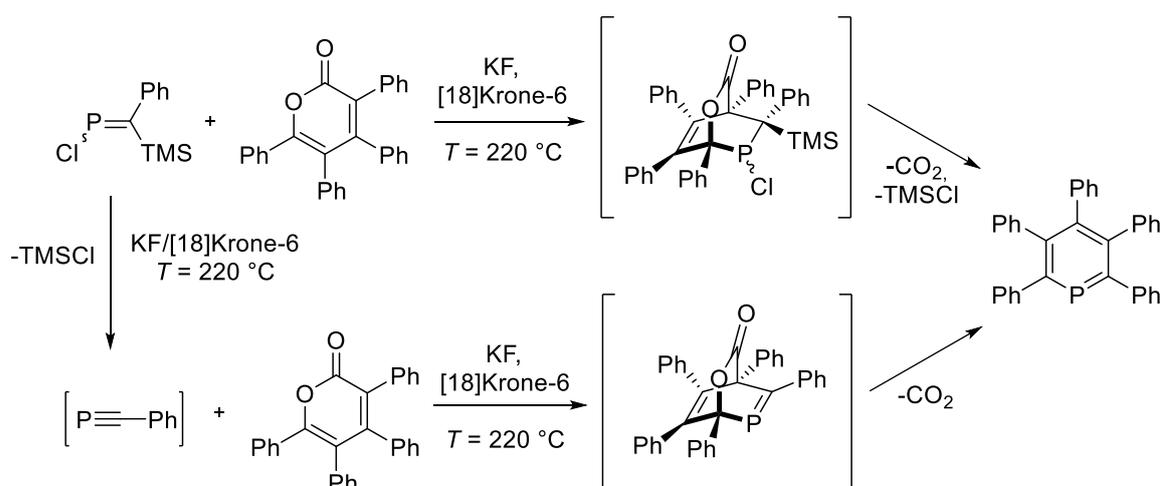


Abbildung 8: Erstmalige Synthese von Phosphininen in einer perizyklischen Reaktion und alternativer Reaktionsmechanismus.

Den drastischen Bedingungen geschuldet, sind die Ausbeuten dieser Reaktionen mit bis zu 10% sehr gering. Ein alternativer Mechanismus, welcher die Umwandlung des Phosphaalkens in das entsprechende Phosphaalkin berücksichtigt, erscheint unter diesen Reaktionsbedingungen plausibler.^[39]

Dass Phosphaalkine ebenfalls zur Synthese von Phosphininen in perizyklischen Reaktionen eingesetzt werden können, wurde von Regitz 1986 in der Reaktion zwischen 2-Pyron und *tert*-Butylphosphaalkin gezeigt (**Abbildung 9**).^[16]

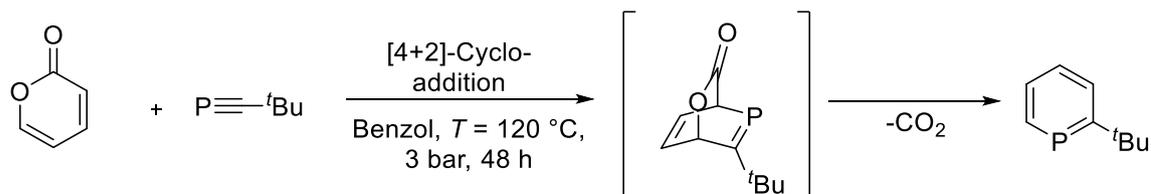


Abbildung 9: Synthese von 2-*t*Bu-Phosphinin unter Verwendung eines Phosphaalkins.

Der Einsatz von Phosphaalkinen gegenüber Phosphaalkenen erlaubt mildere Bedingungen und führt zu höheren Ausbeuten mit 92%. Die Funktionalisierung der Phosphinine über die Pyron-Route ist durch den Substitutionsgrad der eingesetzten Reagenzien eingeschränkt. Entsprechend gelang MÜLLER in neuesten Ergebnissen über diese Route die Synthese von substituierten Phosphininen, welche eine Postfunktionalisierung erlaubten (**Abbildung 10**).^[40,41]

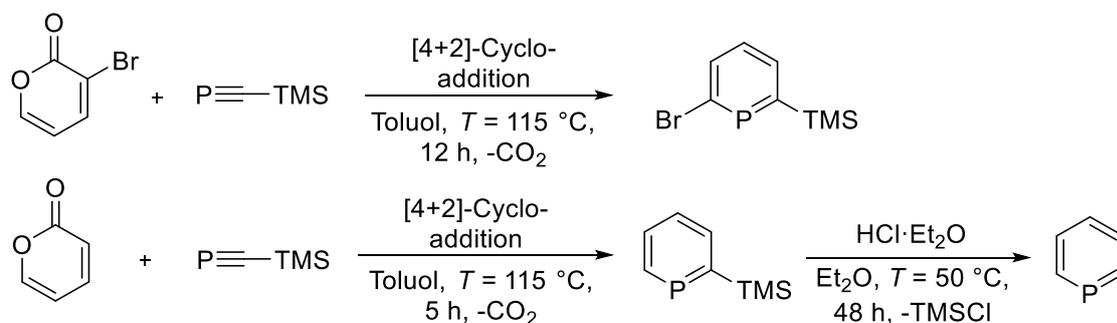


Abbildung 10: Synthese von Phosphininen mit reaktiven, funktionellen Gruppen.

Mit der Verwendung des 3-Brom-2-Pyrone wurde regioselektiv eine Bromid-Gruppe in die 6-Position des Phosphinins eingebaut, welche verschiedene Kupplungsreaktionen erlaubt (*vide infra*). Die eingeführte TMS-Gruppe durch Einsatz des reaktiven TMS-Phosphaalkins ermöglicht zudem eine alternative Syntheseroute zur Stammverbindung C₅H₅P.

In einer Cycloadditions-Cycloreversions-Sequenz zeigte MATHEY 1996 die Fähigkeit von 1,3,2-Diazaphosphininen auf, als Diene mit substituierten Alkinen unter Bildung von 1,3-Azaphosphininen zu fungieren. Letztere können mit einem weiteren Äquivalent des Alkins in die entsprechenden Phosphinine umgewandelt werden (**Abbildung 11**).^[17]

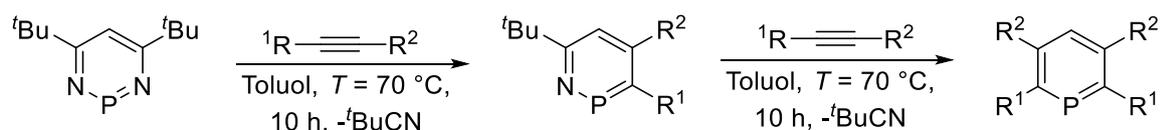


Abbildung 11: 1,3,2-Diazaphosphinine und 1,3-Azaphosphinine als Diene in Cycloadditionsreaktionen.

Dieser synthetischer Zugang zu 1,3-Azaphosphininen und deren Phosphinine weist eindeutige Vorteile auf: Die beschriebene Reaktionssequenz ist eine Eintopfreaktion, wobei die relativ milden Bedingungen hohe Ausbeuten (60-85%) gewährleisten. Weiterhin toleriert die Reaktion eine Vielzahl an funktionellen Gruppen, wie z.B. CO₂Et, 2-Pyridin, SiMe₃, PPh₂ und CH(OEt)₂ und erlaubt den Einsatz zweier unterschiedlicher Alkine. Zusätzlich verläuft die Reaktion in allen Fällen regioselektiv, sofern keine Diene eingesetzt werden.

Die Ringerweiterung von substituierten Phospholen repräsentiert einen weiteren synthetischen Zugang zu funktionalisierten Phosphininen und wurde erstmalig von MATHEY 1982 beschrieben (**Abbildung 12**).^[18]

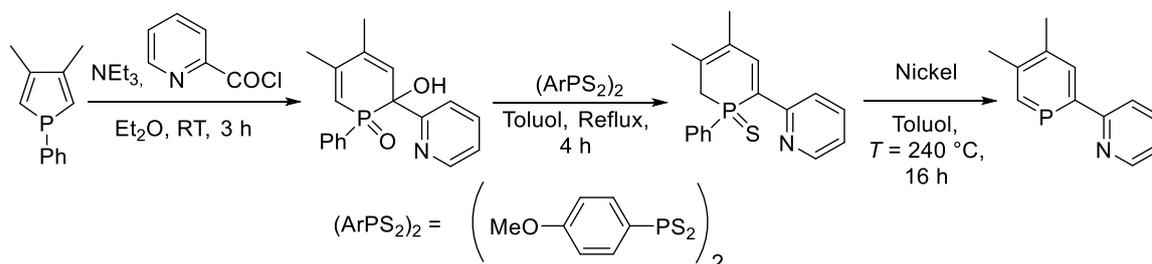


Abbildung 12: Ringerweiterung zur Synthese von funktionalisierten Phosphininen.

Mit dieser aufwendigen Mehrstufensynthese wurde das erste Phosphinin-Derivat eines 2,2'-Dipyridins in insgesamt 35%iger Ausbeute synthetisiert. Der Mechanismus der Ringerweiterung und der Folgereaktion mit Lawessons Reagenz $(\text{ArPS}_2)_2$ ist noch nicht vollständig aufgeklärt^[42], jedoch erlaubt der Einsatz von unterschiedlichen Säurechloriden und Phospholen eine gewisse Flexibilität bezüglich der Funktionalisierung der Produkte. Mit der Verwendung von 2,2'-Diphospholen konnte MATHEY das Konzept der Ringerweiterung zur Synthese eines substituierten 2,2'-Diphosphinins adaptieren (**Abbildung 13**).^[43]

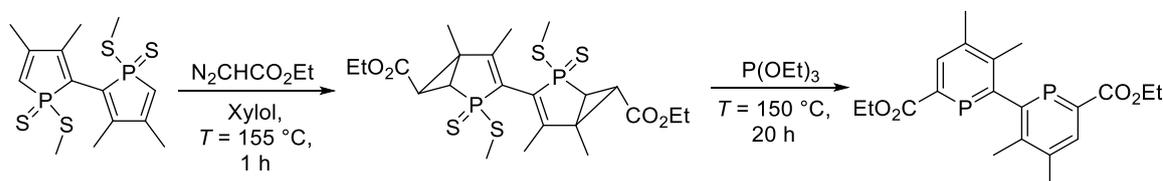


Abbildung 13: Ringerweiterung zur Synthese eines 2,2'-Diphosphinin-Derivats.

Das 6,6'-difunktionalisierte 2,2'-Diphosphinin kann möglicherweise als Ausgangspunkt für die Synthese von Polyphosphininen eingesetzt werden^[44], jedoch schränkt die aufwändige Synthese mit insgesamt nur 11% Ausbeute den Zugang zu diesen höheren Homologen der 2,2'-Dipyridine stark ein. Alternativ können diese Verbindungen durch übergangsmetallvermittelte Kupplungsreaktionen erhalten werden (**Abbildung 14**).^[45]

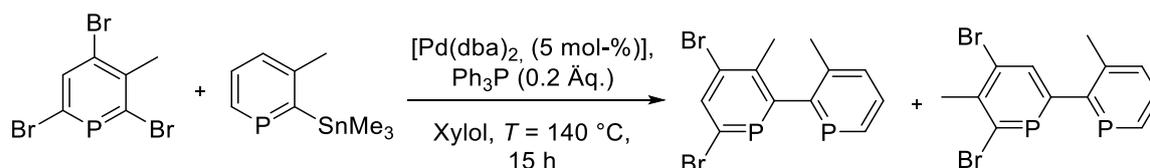


Abbildung 14: Stille-Kupplung zur Synthese von 2,2'-Diphosphinin-Derivaten.

Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften im Vergleich zu Pyridinen und Benzol-Derivaten existieren bis heute nur wenige Kupplungsprotokolle für Phosphinine, was Gegenstand des dritten Kapitels dieser Arbeit ist.

1.2.4 Koordinationschemie

Den besonderen elektronischen Eigenschaften geschuldet (*vide supra*), können Phosphinine als ambidente Liganden fungieren. Eine Koordination ist sowohl über das delokalisierte π -System als auch über das freie Elektronenpaar des Phosphors möglich (**Abbildung 15**).

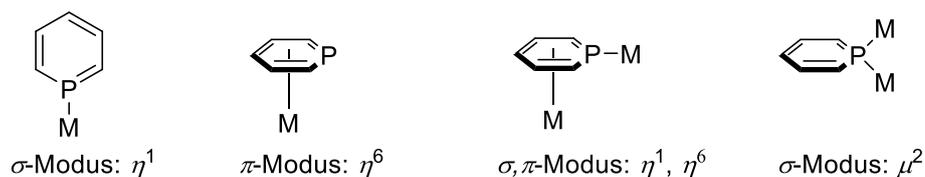


Abbildung 15: Verschiedene Koordinationsmodi von Phosphinen.

Die Bildung von σ -Komplexen über das freie Elektronenpaar des Phosphors ist am häufigsten vertreten und wird vorrangig mit späten Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen beobachtet, was auf die eingangserwähnten, starken π -Akzeptoreigenschaften der Phosphinine zurückzuführen ist (**Abbildung 16**).^[19,28,40]

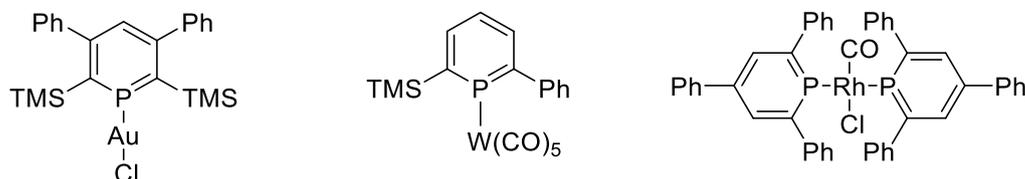


Abbildung 16: Ausgewählte Beispiele des σ -Koordinationsmodus.

Die Koordination an Übergangsmetallen in höheren Oxidationsstufen geht üblicherweise mit dem Verlust der Aromatizität des Phosphinins einher. Dies ist teilweise auf die mangelnde π -Rückbindung der Metalle in das delokalisierte π^* -System des Phosphinins (siehe LUMO in **Abbildung 4**) zurückzuführen.^[46,47] Folglich verhalten sich die Phosphinine wie Cyclophosphahexatriene, deren reaktive P-C-Doppelbindungen nukleophilen Additionen oder Cycloadditionen unterliegen können (**Abbildung 17**).^[46]

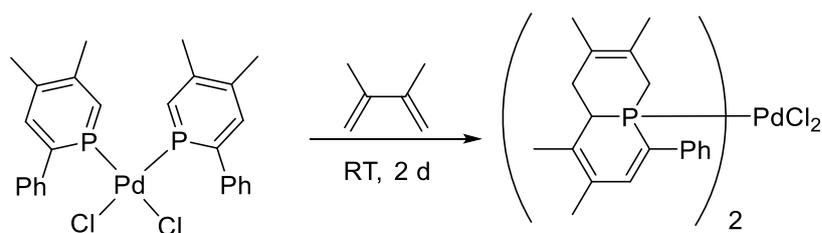


Abbildung 17: Verlust der Aromatizität von Phosphininen durch Koordination an Übergangsmetalle in höheren Oxidationsstufen.

Die erhöhte Reaktivität der koordinierten Phosphinine kann sowohl durch den Einbau von zusätzlichen Donor-Funktionalitäten (Chelat-Effekt) als auch durch Verwendung von elektronenreichen Metallverbindungen ($[ML_nCp^*]$) vermindert werden. Dementsprechend wurden von MATHEY und MÜLLER unterschiedliche Komplexe mit Metallen in mittleren Oxidationsstufen mit bidentaten Phosphinin-Liganden strukturell charakterisiert (**Abbildung 18**).^[20,47–49]

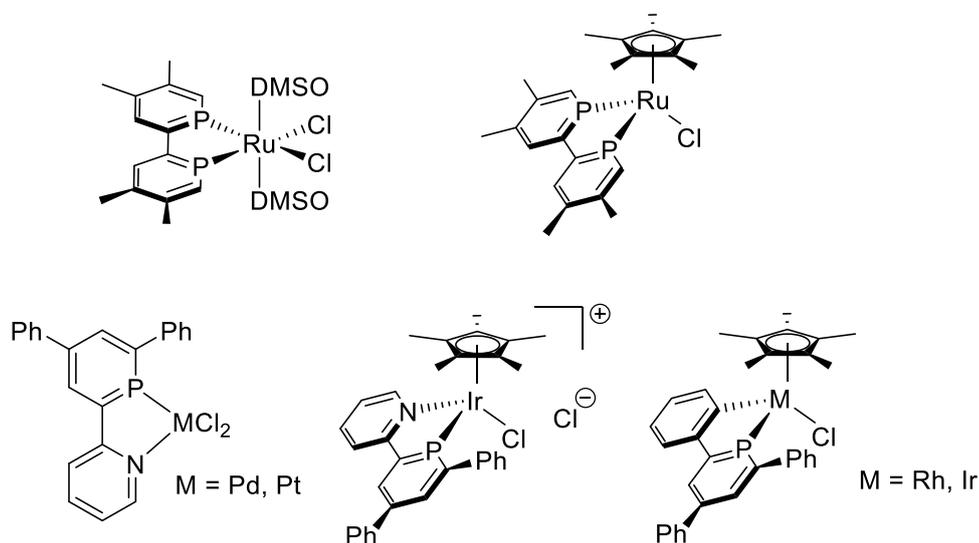


Abbildung 18: Bidentate Phosphinin-Liganden zur Stabilisierung von Komplexen mit Metallen in mittleren Oxidationsstufen.

Die Verwendung von frühen Übergangsmetallverbindungen der Gruppe 4 und 5 resultiert üblicherweise in der Koordination des Phosphinins über dessen π -System, während für spätere Übergangsmetallverbindungen ebenfalls Beispiele dokumentiert sind (**Abbildung 19**).^[50–52]

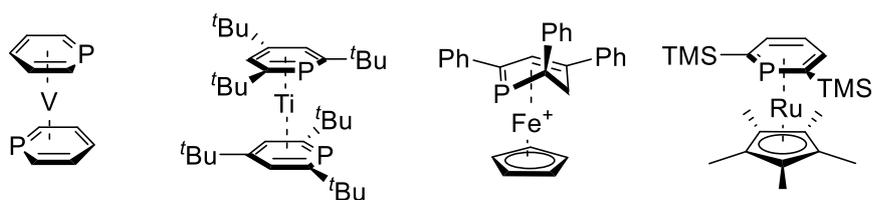


Abbildung 19: η^6/η^5 -koordinierte Komplexverbindungen.

Die Darstellung von η^6/η^1 -koordinierten Komplexverbindungen erfolgte in den wenigen Beispielen durch die Umsetzung des zuvor gebildeten σ -Komplexes bei erhöhten Temperaturen (**Abbildung 20**).^[53–55]

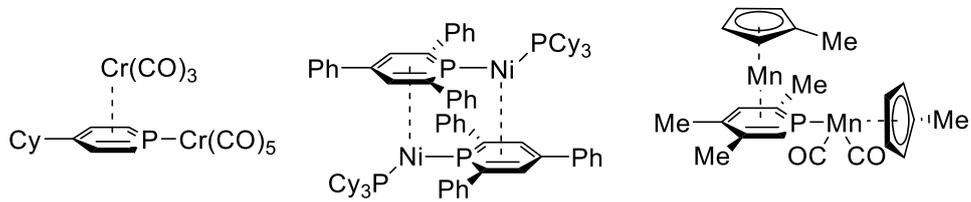


Abbildung 20: η^6/η^1 -koordinierten Komplexverbindungen.

Weiterhin wurde in wenigen Beispielen der verbrückende Koordinationsmodus μ^2 in Komplexverbindungen mit späten Übergangsmetallen beobachtet (**Abbildung 21**).^[41,56–58]

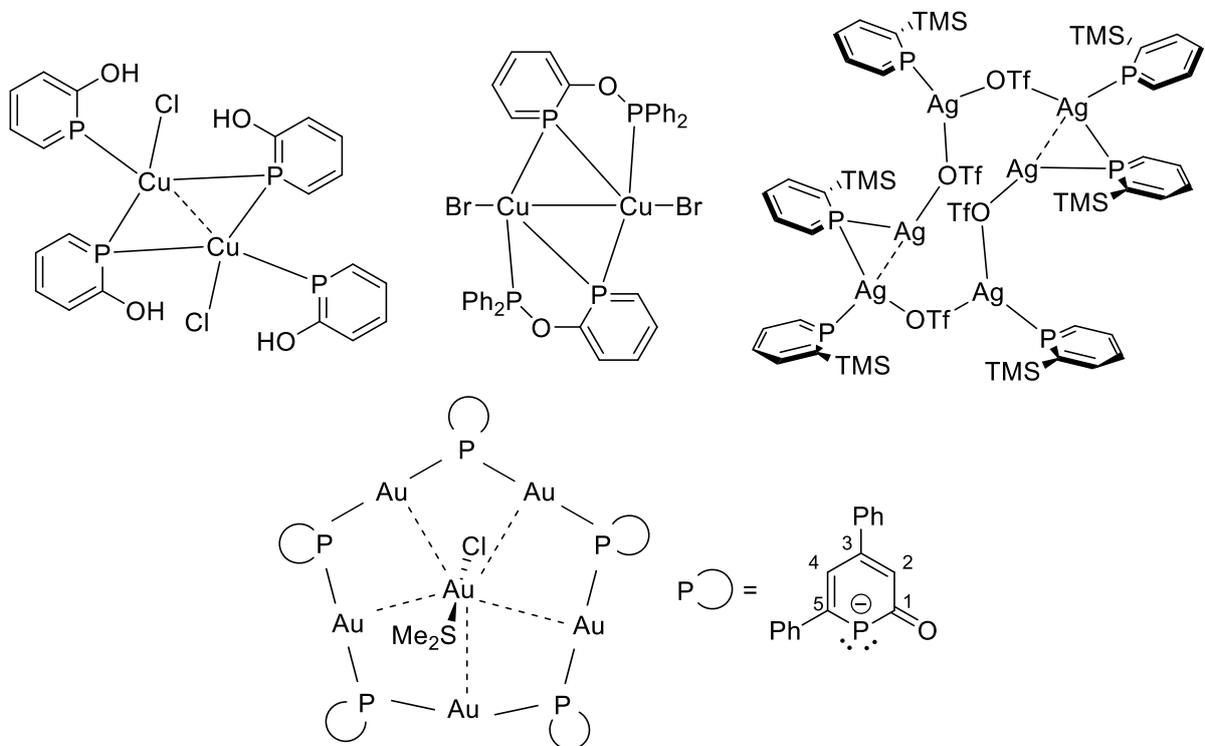


Abbildung 21: Verbrückender μ^2 -Koordinationsmodus.

1.3 Motivation und Zusammenfassung

Die Substanzklasse der Phosphinine als Vertreter niederkoordinierter Phosphorverbindungen weisen faszinierende und einzigartige Eigenschaften auf. Auch wenn vor allem in den letzten Jahrzehnten verschiedene Anwendungsgebiete gefunden wurden, in denen das Potential der Phosphinine genutzt werden kann, ist die weiterführende Forschung auf diesen Gebieten hauptsächlich durch den nicht trivialen synthetischen Zugang dieser Verbindungen eingeschränkt. Dieser Umstand wird zusätzlich mit einer limitierten Funktionalisierung der Phosphinine bezüglich der eingesetzten Reagenzien begleitet. Folglich repräsentiert die vorliegende Arbeit sowohl neuartige Synthesestrategien für bisher unbekannte Phosphinine als auch die Adaptierung bewährter Synthesemethoden, um das Substitutions-Spektrum der Phosphinine zu erweitern. Zur Untersuchung des Substituenten-Einflusses und die damit einhergehenden Veränderungen der Eigenschaften wurden die Phosphinin-Derivate mit verschiedenen Metallverbindungen komplexiert und röntgenkristallographisch charakterisiert.

In Kapitel II dieser Arbeit ist die Synthese und Reaktivität von 2,4,6-Triarylphosphininen über die Pyryliumsalz-Route beschrieben. Die Koordinationschemie dieser hochfunktionalisierten Phosphinine mit Münzmetallverbindungen resultierte in der Bildung unterschiedlichster Koordinationspolymere. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Einbau von zusätzlichen Donor-Funktionalitäten in Form von Thiomethylgruppen in das Phosphinin-Gerüst eine Verbrückung der Kupfer(I)-Zentren durch den Liganden ermöglicht (**Abbildung 22**).

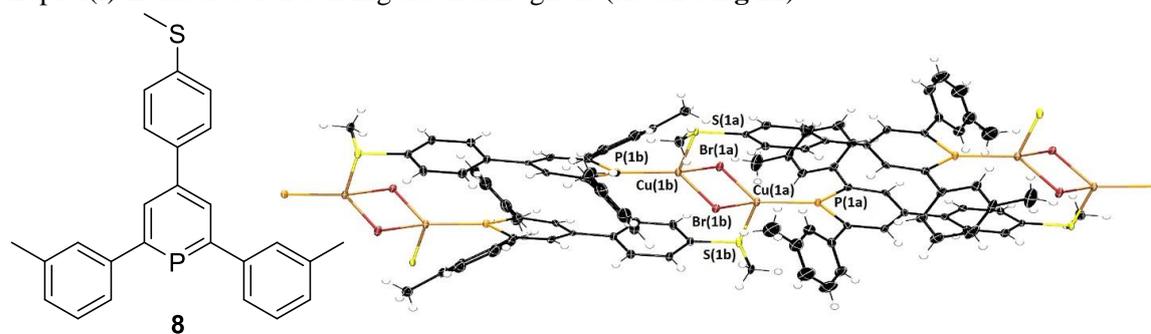


Abbildung 22: Links: 2,4,6-Triarylphosphinin **8**, rechts: eindimensionales Koordinationspolymer, in dem das Phosphinin verbrückend koordiniert.

Durch den Einbau zusätzlicher Thiomethylgruppen wurde versucht, das Koordinationspolymer in die zweite Dimension zu erweitern. Dabei zeigte die Reaktion mit $[\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2]$ eine unerwartete Redoxreaktion unter Bildung eines 1,1-Dichlor- λ^5 -Phosphinins **30** (**Abbildung 23**).

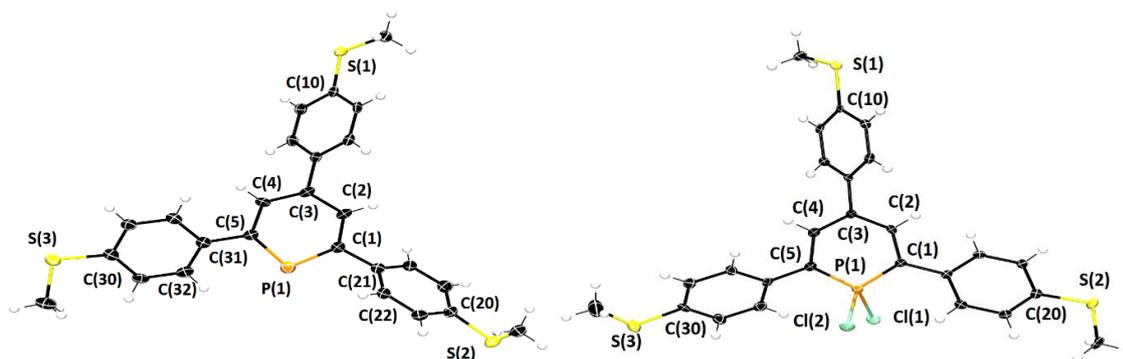


Abbildung 23: Links: Einbau weiterer Thiomethylgruppen in das Phosphinin-Gerüst unter Bildung von **11**, rechts: 1,1-Dichlor- λ^5 -Phosphinin **30**

Die mechanistischen Hintergründe wurden mittels DFT-Berechnungen, Vergleichsexperimenten und cyclovoltammetrischen Experimenten untersucht.

In Kapitel III wurde in verschiedenen Kupplungsreaktionen an niedersubstituierten Phosphininen ein Zugang zum literaturunbekannten 6,6'-Bis(trimethylsilyl)-2,2'-Diphosphinin **52** gesucht. Die Adaptierung unterschiedlichster Kupplungsprotokolle konnte nicht ohne Weiteres auf die Verknüpfung von TMS-substituierten Phosphininen übertragen werden, während im Erfolgsfall das gewünschte Produkt nur in Spuren erhalten wurde (**Abbildung 24**).

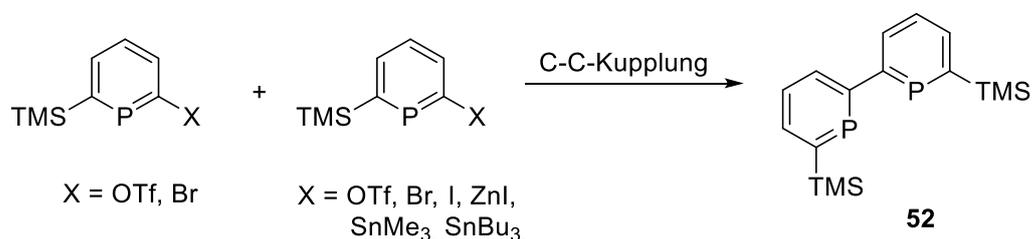


Abbildung 24: C-C-Kupplung von Phosphininen zur Synthese von 6,6'-Bis(trimethylsilyl)-2,2'-Diphosphinin **52**.

Im Zuge dieser Untersuchungen wurden die über die Pyron-Route erhaltenen Phosphinine erstmals mittels unterschiedlichster Postfunktionalisierungen in die entsprechenden Kupplungspartner überführt.

In einem alternativen synthetischen Zugang zum 6,6'-Bis(trimethylsilyl)-2,2'-Diphosphinin **52** ist in Kapitel IV die Homokupplung zur Synthese des Di-2-Pyrone **63** und dessen erstaunliche Reaktivität gegenüber TMS-Phosphaalkin beschrieben (**Abbildung 25**).

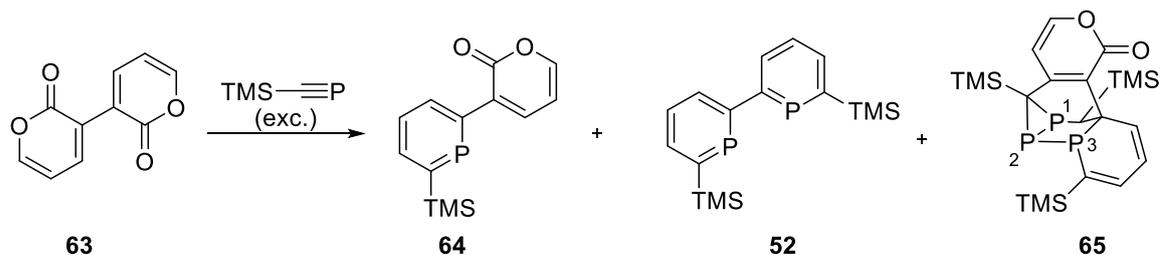


Abbildung 25: Kaskadenreaktion von **63** mit einem Überschuss an TMS-Phosphaalkin.

Mit Hilfe von DFT-Berechnungen wurde ein Vorschlag zum Mechanismus dieser Kaskadenreaktion postuliert, dessen Hauptprodukt **65** regioselektiv über das P(3)-Atom an Münzmetallverbindungen koordiniert (**Abbildung 26**).

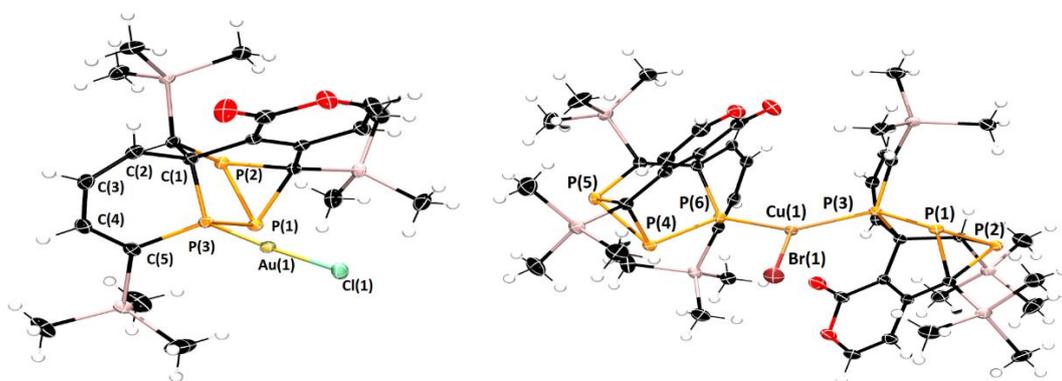


Abbildung 26: Komplexverbindungen von **65** mit Münzmetallverbindungen.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit wurde das Spektrum der funktionalisierten Phosphinine um die Substanzklassen der Phosphinin-Triazaphosphole und der 2-Aminophosphinine erweitert (**Abbildung 27**).

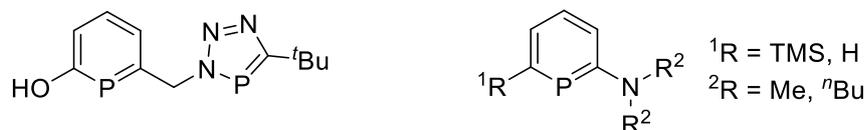


Abbildung 27: Neuartige Donor-funktionalisierte Phosphinine, links: Phosphinin-Triazaphosphol, rechts: substituierte 2-Aminophosphinine.

Die Phosphinin-Triazaphosphole vereinen zwei bedeutende Vertreter der niederkoordinierten Phosphorverbindungen - den Phosphininen und 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen - in einem Molekül, dessen synthetischer Zugang erstmalig beschrieben werden konnte. In den zuvor noch unbekannt 2-Aminophosphininen wurde mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen eine Konjugation des freien Elektronenpaares der Aminogruppe in den aromatischen Heterozyklus vorhergesagt. Die damit einhergehenden erhöhten π -Donoreigenschaften des 2-Aminophosphinins äußerten sich

erwartungsgemäß in der Bildung von Komplexverbindungen, in denen der neuartige 2-Aminophosphinin-Ligand den verbrückenden μ^2 -Koordinationsmodus einnimmt (**Abbildung 28**).

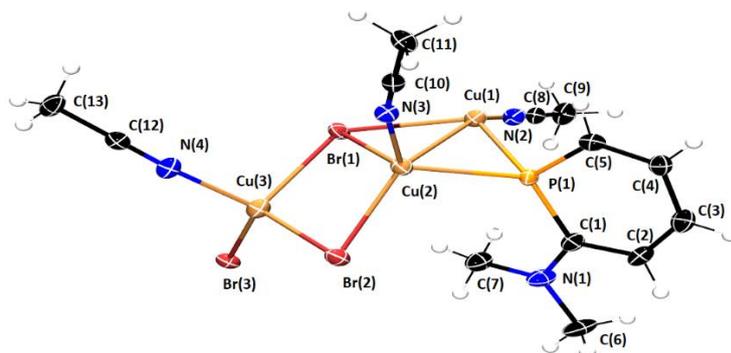
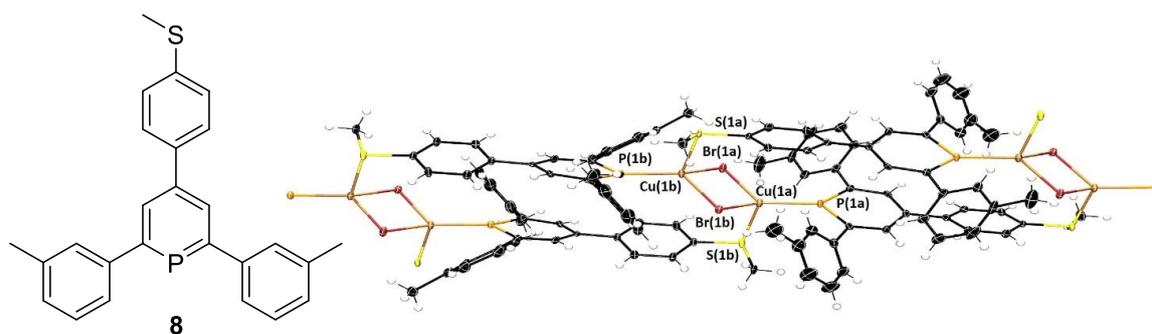


Abbildung 28: μ^2 -Komplexverbindung mit Kupfer(I)-bromid und 2-Dimethylaminophosphinin, asymmetrische Einheit.

1.4 Motivation and Summary

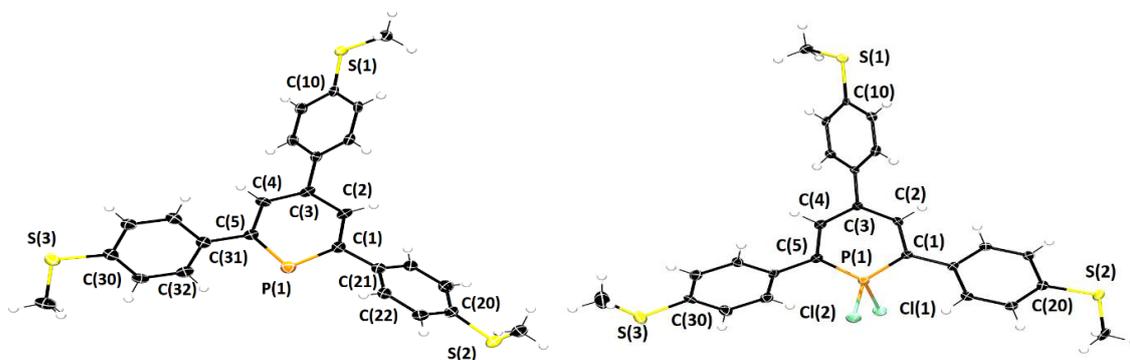
As a representative of low-coordinated phosphorus compounds, phosphinines exhibit fascinating and unique properties. Although phosphinines have been used in more applied research fields the continuative study in those areas is constrained by the laborious accessibility of those compounds. Furthermore, the substitution pattern is usually dictated by the limited scope of reagents as the post-functionalization of phosphinines is still challenging. In this regard, the work in hand includes novel synthetic protocols for unprecedented phosphinines as well as the adaption of known synthetic procedures in order to expand the substrate scope. The coordination of these phosphinines to different metal precursors and the characterization of the resulting complexes *via* X-ray crystallography allowed the investigation of the impact the various substituents have on the properties of novel phosphinines.

Chapter II of this work deals with the synthesis and reactivity of 2,4,6-triarylphosphinines which were obtained *via* the pyrylium-salt route. The coordination chemistry of these highly functionalized phosphinines with coinage metal precursors resulted in the unexpected formation of coordination polymers. The presence of an additional donating functional group in the form of a SMe_2 -group in the backbone of the phosphinine yielded a novel coordination polymer in which the phosphinine acts as a bridging ligand (**Scheme 29**).



Scheme 29: Left: 2,4,6-triarylposphinine **8**, right: one-dimensional coordinationpolymer, in which the phosphinine acts as a bridging ligand.

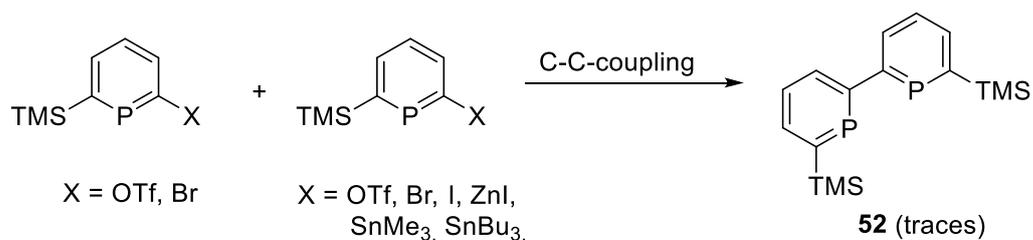
It was anticipated that the incorporation of additional SMe_2 -groups in the phosphinine scaffold would allow the extension of the coordinationpolymer into the second dimension. However, the reaction of the *tris*-thiomethyl-substituted phosphinine **11** with $[\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2]$ resulted in the unexpected formation of a 1,1-dichloro- λ^5 -phosphinine **30** (**Scheme 30**).



Scheme 30: Left: incorporation of additional SMe_2 -groups in the phosphinine scaffold of **11**, right: 1,1-dichloro- λ^5 -phosphinine **30**.

With the help of DFT-calculations, comparison experiments and cyclic voltammetry valuable mechanistic insights of this unusual redox reaction were obtained.

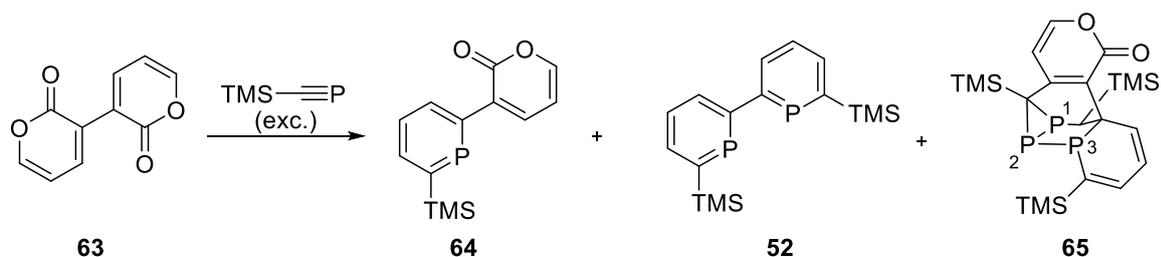
In chapter III a synthetic route towards the unknown 6,6'-*bis*-(trimethylsilyl)-2,2'-biphosphinine **52** based on C-C-coupling reactions of phosphinines was investigated. However, the application of typical coupling protocols on the coupling of TMS-substituted phosphinines were hardly successful (**Scheme 31**).



Scheme 31: C-C-coupling of phosphinines for the synthesis of 6,6'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-biphosphinine **52**.

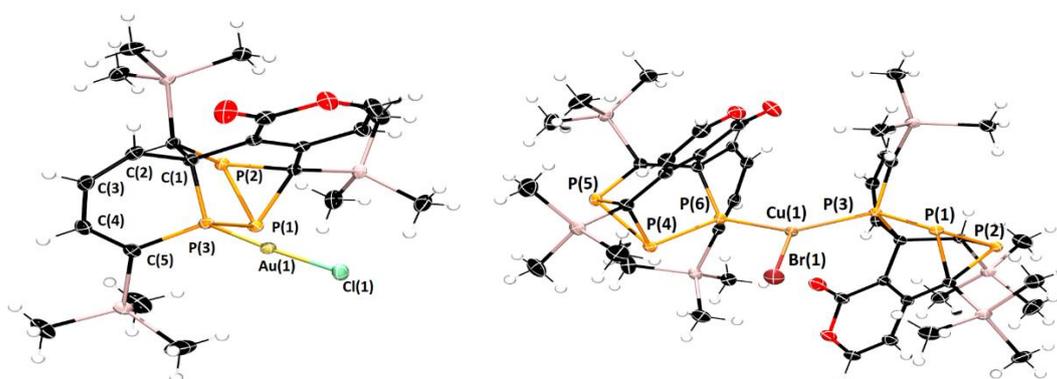
While synthesizing the respective coupling partners, the scope of functionalization of phosphinines was expanded. In this regard, several novel phosphinines were characterized.

In chapter IV the synthesis of the di-2-pyrone **63** and its remarkable reactivity towards TMS-phosphaalkyne as an alternative synthetic approach towards 6,6'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-biphosphinine **52** is described (**Scheme 32**).



Scheme 32: Cascade reaction of di-2-pyrone **63** in presence of an excess of TMS-phosphaalkyne.

DFT-calculations allowed the postulation of a mechanism of this cascade reaction, whose main product **65** participates regioselectively *via* its P(3)-atom in complexation reactions with coinage metal precursors (**Scheme 33**).



Scheme 33: Complexation products of **65** with coinage metal precursors.

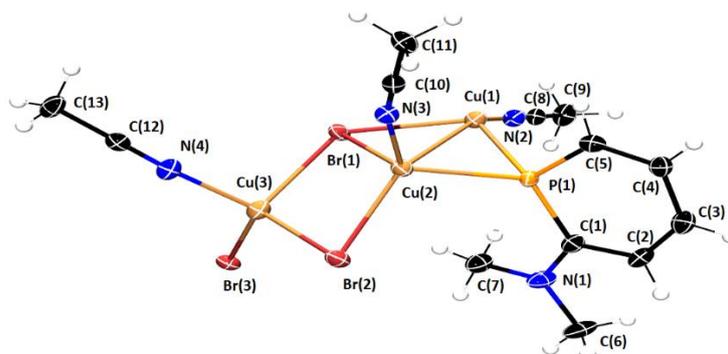
In the last chapter of this work the synthesis and reactivity of novel donor functionalized phosphinines in the form of phosphinine-triazaphospholes and 2-aminophosphinines are described (**Scheme 34**).



Scheme 34: Novel donor functionalized phosphinines, left: phosphinine-triazaphosphole, right: substituted 2-aminophosphinines.

The phosphinine-triazaphospholes incorporate two prominent representatives of low coordinated phosphorus compounds in one molecule, which might lead to hemilabile properties of this new ligand class.

It was predicted that the incorporation of an amino group in the 2-position of a phosphinine would lead to a delocalization of the lone pair of the nitrogen atom into the aromatic π -system. This would be accompanied by an increase of the π -donating properties of 2-aminophosphinines making them more suitable as μ^2 -bridging ligands, which was indeed observed in a structurally characterized copper(I) complex of the 2-aminophosphinine (**Scheme 35**).



Scheme 35: μ^2 -complexation compound consisting of copper(I)-bromide and 2-aminophosphinine, asymmetric unit.

Kapitel 2

Koordinationschemie von Thiomethyl-substituierten 2,4,6-Triarylphosphininen

2.1 Einleitung

In der Entwicklung von neuartigen und immer effizienteren optoelektronischen Vorrichtungen spielen lumineszierende Materialien eine entscheidende Rolle.^[59,60] Unter den gängigen eingesetzten Übergangsmetallen zeichnet sich vor allem Kupfer zur Bildung von lumineszierenden Clustern aus.^[61–63] Diese meist aus Kupfer(I)-Halogeniden und Phosphanen bestehenden Heterocuban-Verbindungen weisen einzigartige mechano- und thermochromatische Eigenschaften auf und besitzen potentielle Anwendungsmöglichkeiten in der Entwicklung von „smart materials“.^[64–66] Verglichen mit trivalenten Phosphanen besitzen Phosphinine unterschiedliche elektronische Eigenschaften und deren Einsatz als starke π -Akzeptor-Liganden in der Synthese dieser Kupfer(I)-Cluster wurde erstmalig von MÜLLER *et al.* beschrieben (**Abbildung 36**).^[22] Es zeigte sich eine ungewöhnliche, bei Raumtemperatur auftretende, orangene Phosphoreszenz des Heterocubans **A**.

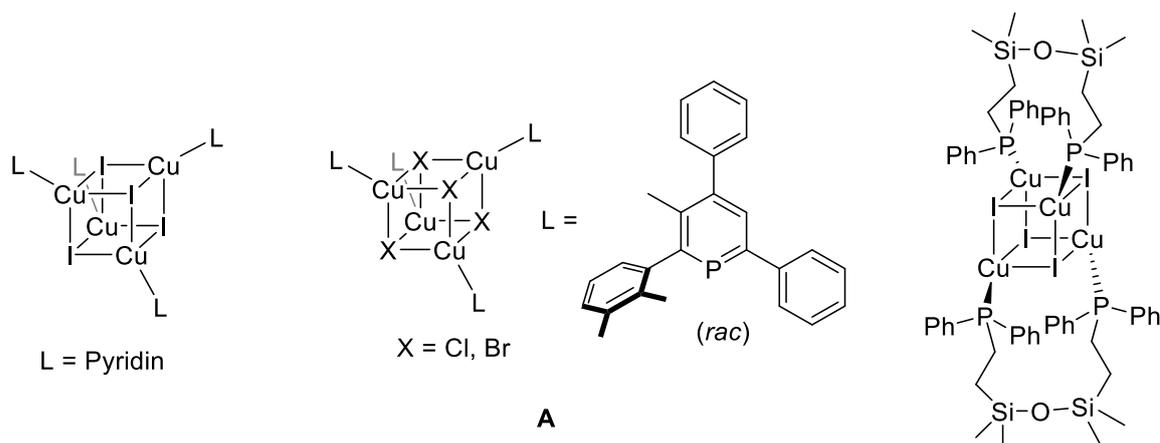


Abbildung 36: Ausgewählte Beispiele von Cu(I)-Heterocuban-Verbindungen.^[22,61,64]

Weitere Beispiele der Koordinationschemie von Phosphininen mit Kupfer(I)-Verbindungen sind erstaunlicherweise selten in der Literatur beschrieben, obwohl die π -Akzeptoreigenschaften von Phosphininen die Bildung von stabilen Komplexen mit elektronenreichen Metallen begünstigen. Neben der einfachen η^1 -Koordination (**A**, **B**) können substituierte Phosphinine auch als chelatierende Liganden fungieren, wie MÜLLER und GRÜTZMACHER (**C**, **D**) aufzeigten (**Abbildung**

37).^[41,67–69] Sowohl der verbrückende μ^2 - als auch terminale η^1 -Koordinationsmodus wurden in einem dimeren Komplex von MATHEY *et al.* beschrieben (**E**).^[56] Die Synthese von Phosphinin-basierten Polymeren ist ebenfalls dokumentiert und führte im Falle von niedrig-substituierten Phosphininen mit Kupfer(I)-Halogeniden zu einer eindimensionalen Struktur (**F**, **G**).^[41,56] Der Einsatz von Diphosphininen als Linker in Koordinationspolymeren wurde von MATHEY *et al.* in der Synthese eines helikalen Polymers mit einem kationischen Diphosphinin erfolgreich gezeigt (**H**).^[70]

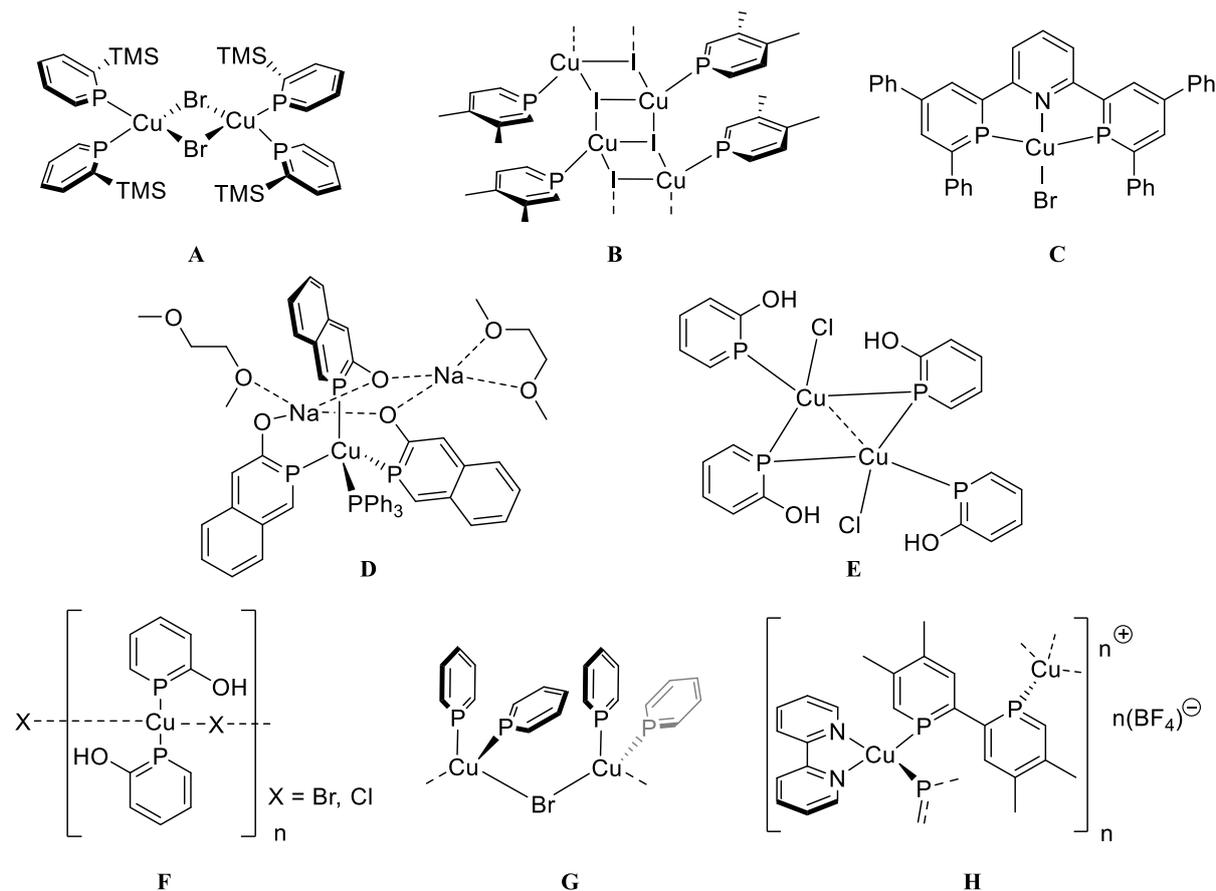


Abbildung 37: Ausgewählte Cu(I)-Phosphinin-Komplexverbindungen.

Die Anwendungsgebiete von Koordinationspolymeren sind breit gefächert. Sie werden als „Molekulare Lager“ durch Adsorption von Gast-Molekülen eingesetzt und finden Anwendung als elektrische Leiter. Des Weiteren können Koordinationspolymere lumineszierende Eigenschaften aufweisen.^[63,71–73]

Im Hinblick auf den von MÜLLER *et al.* beschriebenen lumineszierenden Heterocuban-Cluster sollte evaluiert werden, inwiefern die photophysikalischen Eigenschaften durch Veränderung der elektronischen Natur des 2,4,6-Triarylphosphinins beeinflusst werden können. Dies sollte durch die Einführung entsprechender funktioneller Gruppen in das Grundgerüst des konjugierten 2,4,6-

Triarylphosphininis erreicht werden. Die Synthese möglicher Kupfer(I)-basierten Koordinationspolymere sollte ebenfalls in Betracht gezogen werden.

2.2 Ergebnisse und Diskussion

2.2.1 Synthese der 2,4,6-Triarylphosphinine

Die Darstellung der 2,4,6-Triarylphosphinine erfolgte über die Pyryliumsalz-Route. Diese modulare Synthese erlaubt den gezielten Einbau von funktionellen Gruppen in das Grundgerüst des Phosphinins durch Verwendung entsprechend substituierter Edukte (**Abbildung 38**).

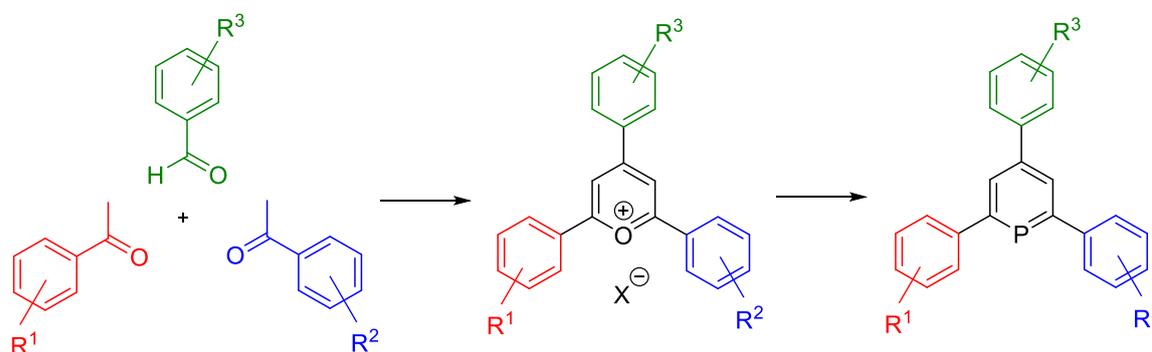


Abbildung 38: Modulare Pyryliumsalz-Route zur Synthese von 2,4,6-Triarylphosphininen.

Für die Synthese symmetrischer Pyryliumsalze ($R^1=R^2$) wurden die entsprechenden Benzaldehyd- und Acetophenon-Derivate im Verhältnis 1:2 in einer Eintopfreaktion säurekatalytisch umgesetzt. Ein plausibler Mechanismus beschreibt im ersten Schritt dieser Kaskadenreaktion eine Claisen-Schmidt-Kondensation (**Abbildung 39**).

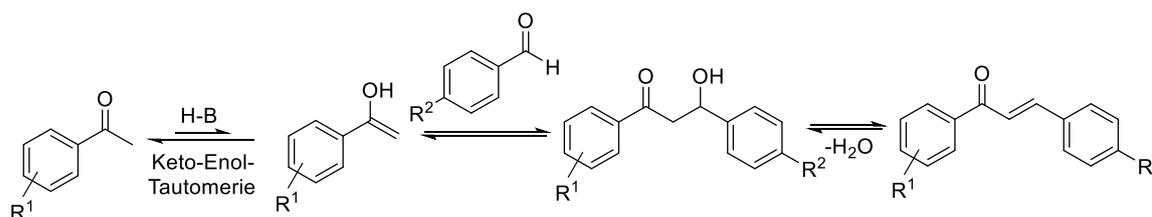


Abbildung 39: Claisen-Schmidt-Kondensation zur Synthese des *trans*-Chalkons.

Dieser Spezialfall der gekreuzten Aldolkondensation zeichnet sich durch eine hohe Chemoselektivität aus, da das eingesetzte Aldehyd kein α -Wasserstoff zur Bildung des Enols aufweist. Auch der schwächere sterische Anspruch des Wasserstoffs des Aldehyds im Vergleich zur Methylgruppe des Acetophenons fördert die Bildung des gekreuzten Aldols, welches anschließend dehydratisiert wird. Die erhöhten Temperaturen als auch die Bildung eines konjugierten π -Systems fördern die Reaktion zum *trans*-Chalkon. Die Reaktion verläuft auch

Basen-katalysiert und wird vor allem als Zwischenschritt in der Synthese von unsymmetrischen Pyryliumsalzen zur Isolation des *trans*-Chalkons eingesetzt.^[15]

Das entsprechende Chalkon wird als Michael-Akzeptor im nächsten Schritt durch ein weiteres Äquivalent des Acetophenons zum 1,5-Diketon umgesetzt, welches anschließend in einer oxidativen Cyclisierung das 2,4,6-Triarylpyryliumsalz ausbildet (**Abbildung 40**).

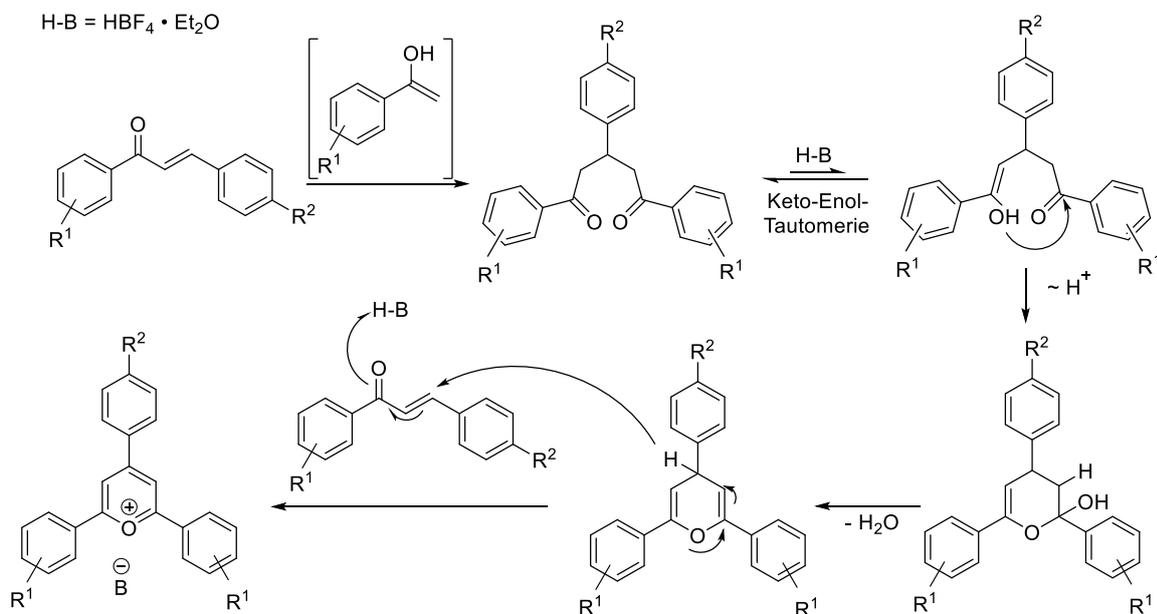


Abbildung 40: Vorgeschlagener Mechanismus zur Synthese des 2,4,6-Triarylpyryliumsalzes.^[74]

Nach der Dehydratisierung des gebildeten Halbacetals erfolgt unter Abspaltung eines Hydridanions die oxidative Cyclisierung des 4*H*-Pyrans zum Pyryliumsalz. Aus dem Mechanismus geht hervor, dass die Ausbeute auf 50% des eingesetzten Benzaldehyds beschränkt ist, da das *in situ* gebildete *trans*-Chalkon als Hydridakzeptor angegriffen wird. Eine 1,2-Addition in diesem Schritt kann nicht ausgeschlossen werden.

Über diese Route wurden in einer vorangegangenen Arbeit von MÜLLER und GIESE neun neuartige, symmetrische 2,4,6-Triarylpyryliumsalze synthetisiert, deren elektronische Eigenschaften durch Substitution an der 4,4'-Position des Heterozyklus durch Einführung einer elektronenziehenden CF₃-Gruppe oder einer elektronenschiebenden Thiomethyl-Gruppe beeinflusst wurde.^[75] Mit dem variablen Einbau der *ortho*, *meta* und *para*-Tolyl-Gruppen in der 2- und 6-Position wurde ein möglicher sterischer Einfluss auf die Bildung entsprechender Phosphinin-Kupfer-Komplexe untersucht. Darauf basierend wurden in dieser Arbeit ausgewählte, symmetrische Pyryliumsalze synthetisiert (**Abbildung 41**).

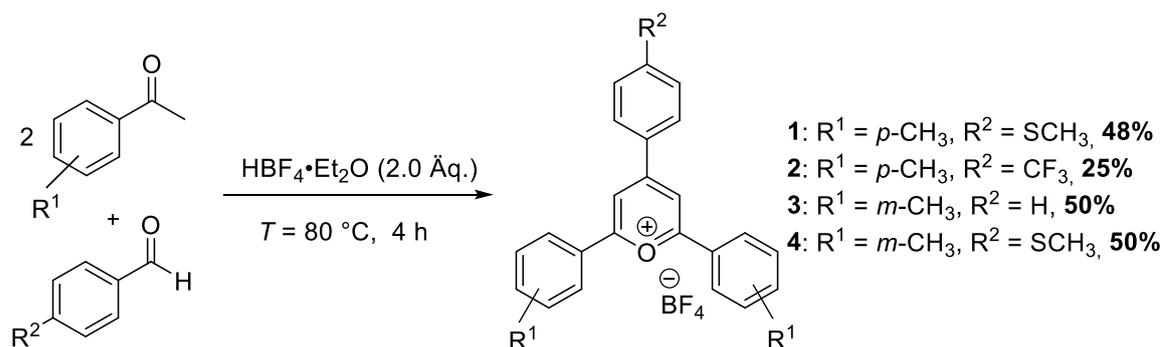


Abbildung 41: Synthetisierte 2,4,6-Triarylpyryliumsalze.

Die erhaltenen Pyryliumsalze wurden über der postulierten Eintopfreaktion als kristalline Feststoffe erhalten, deren Charakterisierungen mit den Ergebnissen der vorangegangenen Arbeit übereinstimmen.^[75] Erklärungsansätze für die unbefriedigenden Ausbeuten lassen sich in der Kaskadenreaktion finden. Die Möglichkeit der Bildung des Aldolproduktes durch die Reaktion zweier Acetophenon-Derivate kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Des Weiteren kann das *trans*-Chalkon als Michaelakzeptor auch an der Carbonylgruppe nucleophil angegriffen werden. Die Bildung dieses kinetischen 1,2-Produktes sollte jedoch reversibel sein und unter den thermodynamisch kontrollierten Reaktionsbedingungen müsste die Bildung des 1,4-Produktes begünstigt sein.^[76] Dieses ist durch die Bildung der starken C=O-Bindung thermodynamisch stabiler und der nucleophile Angriff des weichen Kohlenstoff-Nucleophils an die weichere Doppelbindung ist nach dem HSAB-Prinzip begünstigt. Die Reaktionskontrollen zeigten auch nach erheblicher Verlängerung der Reaktionszeit nicht reagiertes Benzaldehyd und *trans*-Chalkon. Offensichtlich ist diese Beobachtung auf das Vorhandensein eines Gleichgewichtes zurückzuführen, welches in der Tat für säurekatalysierte Aldol-Reaktionen und Michael-Additionen bekannt ist.^[76]

Die dargestellten Pyryliumsalze wurde erfolgreich isoliert und anschließend dem in der Arbeitsgruppe MÜLLER etablierten Protokoll zur Synthese von 2,4,6-Triarylphosphininen unterzogen (**Abbildung 42**).^[15]

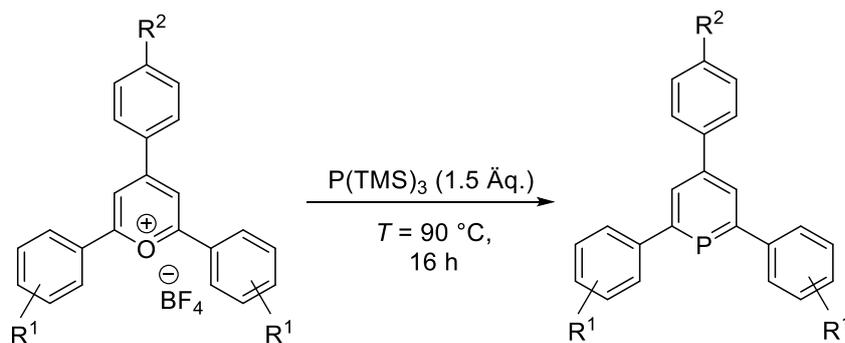


Abbildung 42: P(TMS)₃ in der Phosphinin-Synthese.

MÄRKL verwendete in der Synthese des 2,4,6-Triphenylphosphinins $P(CH_2OH)_3$ als Phosphorquelle, doch zeigte BREIT, dass die Verwendung von $P(TMS)_3$ zu höheren Ausbeuten führt.^[37] Für diese formale O^+/P -Substitutions-Reaktion konnte bisher kein verifizierter Mechanismus aufgestellt werden, jedoch wurde von BREITMEIER und JUNG ein Mechanismus vorgeschlagen (Abbildung 43).^[77]

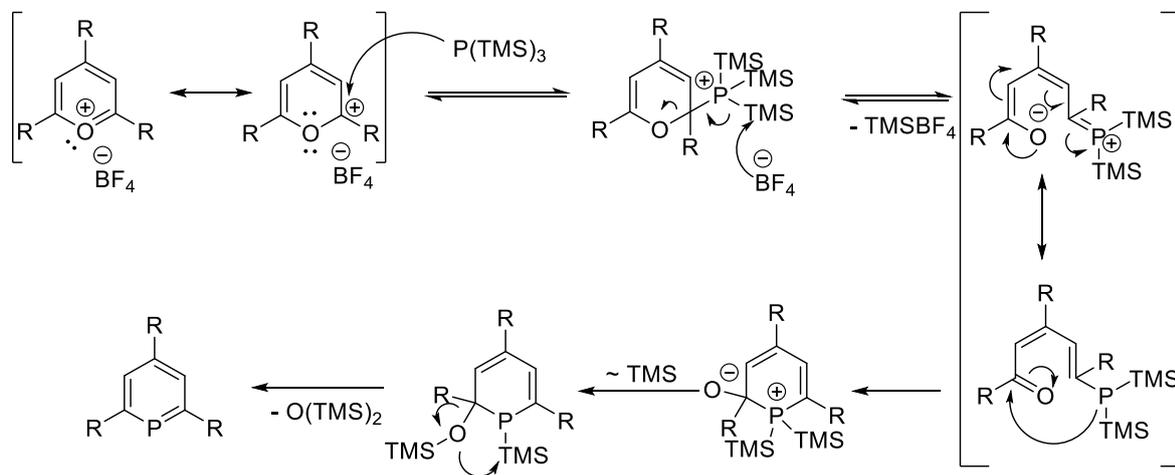
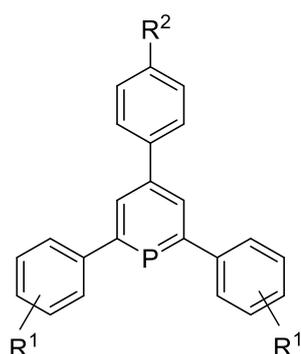


Abbildung 43: Vorgeschlagener Mechanismus zur Synthese von 2,4,6-Triarylphosphininen.

Nach dem nukleophilen Angriff der Phosphorverbindung an das α -Kohlenstoffatom des Pyryliumsalzes wird die Ringöffnung durch Eliminierung des Trimethylsilyltetrafluorborats eingeleitet. Das vorgeschlagene Intermediat ist mesomeriestabilisiert und unterläuft eine intramolekulare Additionsreaktion des nucleophilen Phosphoratoms. Es erfolgt eine Umlagerung der Trimethylsilyl-Gruppe mit anschließender Eliminierung von Hexamethyldisiloxan unter Bildung des aromatischen Phosphinins.



- 5:** $R^1 = p\text{-CH}_3$, $R^2 = \text{SCH}_3$, **38%** $\delta = 181.1$ ppm
- 6:** $R^1 = p\text{-CH}_3$, $R^2 = \text{CF}_3$, **33%** $\delta = 186.7$ ppm
- 7:** $R^1 = m\text{-CH}_3$, $R^2 = \text{H}$, **29%** $\delta = 183.0$ ppm
- 8:** $R^1 = m\text{-CH}_3$, $R^2 = \text{SCH}_3$, **46%** $\delta = 183.0$ ppm

Abbildung 44: Synthetisierte 2,4,6-Triarylphosphinine und deren chemische Verschiebungen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Die entsprechenden 2,4,6-Triarylphosphinine wurden in moderaten Ausbeuten erhalten, wobei die gängige Umkristallisation in Acetonitril nach der säulenchromatographischen Aufreinigung nicht nötig war (Abbildung 44). Tatsächlich ist **8** komplett unlöslich in Acetonitril und konnte so von

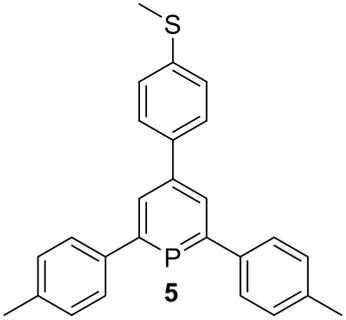
den restlichen Verunreinigungen gewaschen und als farbloses Pulver erhalten werden. Neueste Ergebnisse der Arbeitsgruppe MÜLLER zeigen zudem, dass der Umsatz der Reaktion durch Verwendung eines Mikrowellenreaktors bei $T = 150\text{ °C}$ mit erheblich kürzeren Reaktionszeiten (30 Minuten) gesteigert werden kann.^[33] Die Identifikation der 2,4,6-Triarylphosphinine erfolgte über den Vergleich mit der vorangegangenen Arbeit.^[75]

2.2.2 Koordinationschemie der 2,4,6-Triarylphosphinine

Zur Erweiterung des Spektrums möglicher tetramerer Kupfer(I)-Komplexe und zur Untersuchung etwaiger lumineszierender Eigenschaften wurden die dargestellten 2,4,6-Triarylphosphinine mit Kupfer(I)-Halogeniden umgesetzt. Dabei wurde aus Löslichkeitsgründen ein Addukt des Kupfer(I)-Halogenids mit Dimethylsulfid eingesetzt.

5 wurde mit jeweils einem Äquivalent der entsprechenden Kupfer(I)-Verbindung umgesetzt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Koordinationsreaktionen von **5** mit Kupfer(I)-Verbindungen

 5	CuX	Reaktionsbedingungen	³¹ P{ ¹ H}-NMR [ppm]
	[CuBr·SMe ₂]	DCM, RT, 2 h	161.4
	CuCl	DCM, $T = 90\text{ °C}$, 2 h	166.9
	[CuI·SMe ₂]	EtCN, $T = 45\text{ °C}$, 12 h	172.3

³¹P{¹H}-NMR: $\delta = 181.1\text{ ppm}$

Die Reaktion mit [CuBr·SMe₂] führte nach einer halben Stunde Rühren bei Raumtemperatur zu einer Niederschlagsbildung, die auch bei erhöhten Temperaturen präsent war. Die Reaktionskontrolle der gelben Suspension mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie zeigte eine vollständige Umsetzung ($\delta = 164.1\text{ ppm}$) und die Hochfeld-Verschiebung der einzelnen Resonanz im Vergleich zum Edukt ($\delta = 181.1\text{ ppm}$) unterstützt die Annahme einer erfolgreichen Koordination an das Kupfer(I)-Zentrum. Der abfiltrierte Feststoff war in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich und fiel beim Abkühlen aus der Hitze stets als amorpher Feststoff aus. Lediglich DMSO löste den Niederschlag bei Raumtemperatur, jedoch unter Zersetzung des Produktes. Das Filtrat enthielt in geringen Konzentrationen das Produkt und konnte nach dem Entfernen des Lösungsmittels nicht mehr in Lösung gebracht werden. Dieses gravierende Löslichkeitsproblem könnte für die Bildung

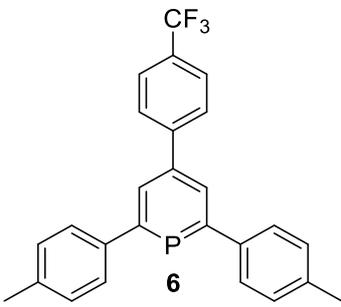
von polymeren Strukturen im Festkörper sprechen.

Die Koordination mit Kupfer(I)-Chlorid erforderte höhere Temperaturen, vermutlich bedingt durch die schlechtere Löslichkeit des Metall-Präkursors in Dichlormethan. Das Phosphinin war nach zwei Stunden vollständig umgesetzt und die Reaktionskontrolle der gelben Suspension zeigte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine einzelne, neue Resonanz bei $\delta = 166.9$ ppm. Die Reaktionslösung verhielt sich identisch zu der Reaktion mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$, sodass aufgrund der schlechten Löslichkeit die Struktur der Koordinationsverbindung ebenfalls nicht aufgeklärt werden konnte.

Für die Reaktion mit $[\text{CuI}\cdot\text{SMe}_2]$ wurde Propionitril als Lösungsmittel eingesetzt, da die Kupferiodid-Verbindungen nur in Nitrilen eine erhöhte Löslichkeit zeigen. Die Reaktionslösung rührte über Nacht bei $T = 45$ °C und ergab eine klare, orangene Lösung, in der sich **5** vollständig umgesetzt hatte ($\delta = 172.3$ ppm). Die entsprechenden Kristallisationsansätze in Propionitril zeigten jedoch nach wenigen Tagen einen grünen Farbumschlag und das fehlende Produktsignal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Ansätze implizieren die Zersetzung des Produktes.

Die Komplexierungsreaktionen von **6** als elektronenärmeres 2,4,6-Triarylphosphinin mit jeweils einem Äquivalent entsprechender Kupfer(I)-Verbindungen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Koordinationsreaktionen von **6** mit Kupfer(I)-Verbindungen.

 6	CuX	Reaktionsbedingungen	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]
		$[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$	THF/MeCN $T = 85$ °C, 2 h
	CuCl	THF/MeCN $T = 90$ °C, 2 h	166.9/180.1
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 186.7$ ppm			

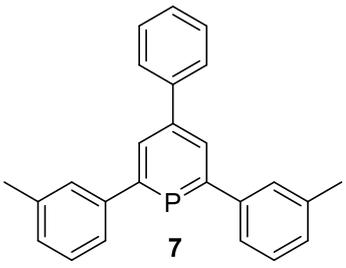
Der Einsatz von $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ in refluxierendem THF führte erneut zur starken Niederschlagsbildung in der Reaktionslösung, welche im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine neue Resonanz bei $\delta = 172.7$ ppm aufweist. Die vollständige Charakterisierung des vermutlichen Koordinationsproduktes war jedoch erfolglos. Die Durchführung der Reaktion in Acetonitril resultierte in einer Suspension mit einer unterschiedlichen chemischen Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta = 170.3$ ppm). Der Unterschied in den chemischen Verschiebungen kann möglicherweise auf Lösungsmittelleffekte zurückgeführt werden. Wird jedoch die Tatsache berücksichtigt, dass Nitrile Kupfer(I)-Verbindungen durch Koordination in Lösung bringen, könnte es sich hierbei um einen Acetonitril-Phosphinin-Kupfer-Komplex handeln. Jedoch sollte das

Gleichgewicht zwischen zwei Komplex-Verbindungen, bei denen einerseits Acetonitril und andererseits ein Bromid-Anion an das Kupfer(I)-Zentrum gebunden ist, zu Gunsten des Halogenid-Komplexes verschoben sein, da das Bromid-Anion als weichere Base einen stabileren Komplex mit dem weichen Cu(I)-Zentrum bildet. Diese Annahme beruht jedoch nur auf dem „Hard and Soft Acids and Bases“-Prinzip und bezieht nicht andere Faktoren ein. Jegliche Versuche zur Strukturaufklärung durch Einkristallröntgenstrukturanalyse beider Verbindungen schlugen jedoch fehl.

Im Gegensatz dazu unterstützt die Reaktion von **6** mit CuCl in entweder Tetrahydrofuran oder Acetonitril die Annahme der Bildung eines Acetonitril-Kupfer(I)-Komplexes. Die in Acetonitril erhaltene Suspension weist eine unterschiedliche chemische Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf ($\delta = 166.9$ ppm). Die Verwendung von THF als Lösungsmittel lieferte erneut eine Suspension mit einer einzigen Resonanz bei $\delta = 180.1$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Chlorid-Anionen sind gemäß dem HSAB-Prinzip harte Lewis-Basen, während Nitrile eher als weiche Basen eingestuft werden, wodurch diese unterschiedliche Reaktivität durchaus plausibel erscheint. Entsprechende Versuche der vollständigen Strukturaufklärung waren erfolglos, was der geringen Löslichkeit der Produkte geschuldet ist.

7 als unsubstituiertes 2,4,6-Triarylphosphinin in 4,4'-Position wurde mit den folgenden Kupfer(I)-Verbindungen umgesetzt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Koordinationsreaktionen von **7** mit Kupfer(I)-Verbindungen.

 7	CuX	Reaktionsbedingungen	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]
	[CuBr·SMe ₂]	THF, T = 50 °C, 1 h	175.8
	CuCl	MeCN, T = 60 °C, 0.5 h	166.3
	[CuI·SMe ₂]	EtCN, RT, 0.5 h	174.1
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR: $\delta = 181.1$ ppm			

Die Reaktion mit [CuBr·SMe₂] war nach einer Stunde Rühren vollständig ($\delta = 175.8$ ppm) und zeigte neben der typischen Niederschlagsbildung und der damit einhergehenden Unlöslichkeit des Feststoffes keine neuen Erkenntnisse.

Umso interessanter waren die Beobachtungen bei der Reaktion mit CuCl. Im starken Kontrast zu den bisherigen Ergebnissen bildete sich kein unlöslicher Niederschlag aus, der jegliche

Strukturaufklärungsversuche der bisher beschriebenen Reaktionen schwierig gestaltetete. Nach einer halben Stunde Rühren bei $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Acetonitril war die Reaktion vollständig und zeigte eine einzige Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta = 166.9\text{ ppm}$, **Abbildung 45**).

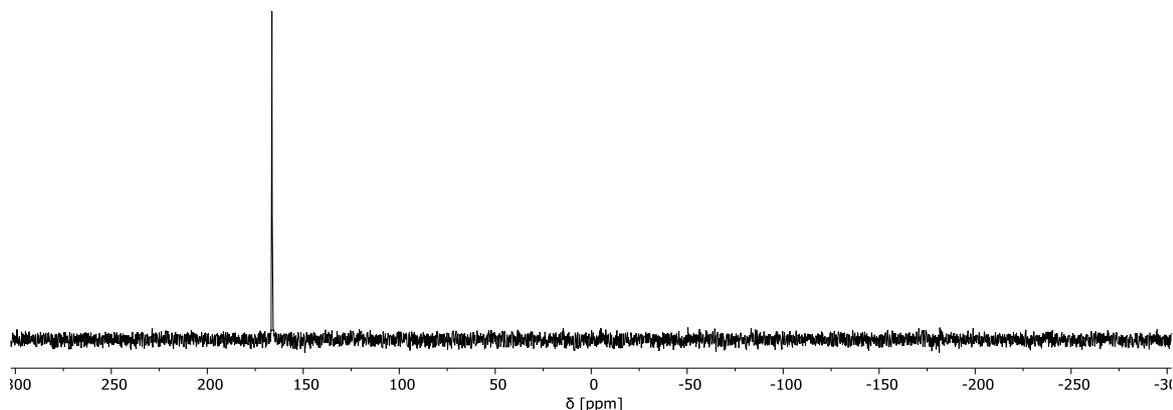


Abbildung 45: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, vollständige Umsetzung von **7** mit CuCl in Acetonitril.

Die Reaktionslösung wurde über Celite filtriert und ergab nach einigen Wochen messbare Einkristalle durch langsames Diffundieren von *n*-Pentan in eine gesättigte THF-Lösung (**Abbildung 46**).

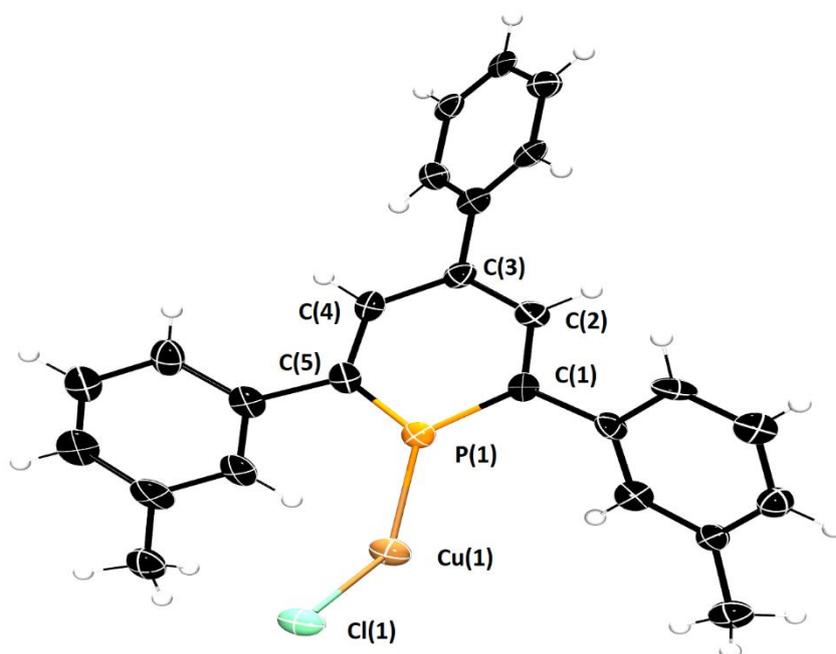


Abbildung 46: Molekülstruktur von **17** im Kristall, asymmetrische Einheit, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^{\circ}$): P(1)-Cu(1): 2.194(4), Cu(1)-Cl(1): 2.233(5), P(1)-C(1): 1.703(16), C(1)-C(2): 1.41(2), C(2)-C(3): 1.41(2), C(3)-C(4): 1.41(2), C(4)-C(5): 1.42(2), P(1)-C(5): 1.704(16).

Die asymmetrische Einheit zeigt die zu erwartende Koordination über das freie Elektronenpaar des Phosphors an das Kupfer(I)-Zentrum.

Des Weiteren ist aus der Molekülstruktur im Kristall ein Koordinationspolymer ersichtlich, in der jedes Kupfer(I)-Zentrum trigonal-planar über eine Chlorid-Brücke miteinander verbunden ist (**Abbildung 47**). Diese Beobachtung ist bemerkenswert, da Kupfer(I)-Verbindungen üblicherweise tetraedrisch koordiniert sind.

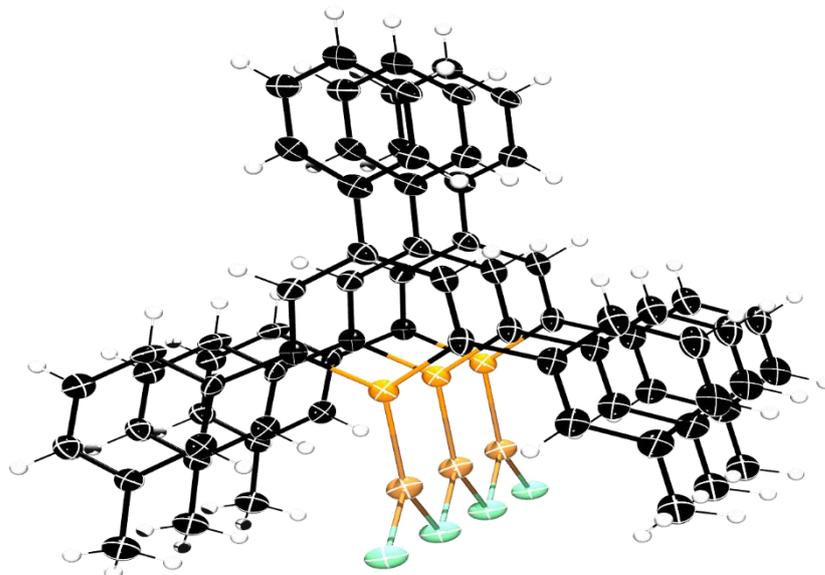


Abbildung 47: Koordinationspolymer von **17** im Kristall.

Halogenid-verbrückte Koordinationspolymere mit Phosphinin-Liganden wurden bereits von Müller *et al.* beschrieben.^[41] Die Reaktion vom unsubstituierten Phosphinin mit Kupfer(I)-Bromid resultierte ebenfalls in der Bildung von eindimensionalen Koordinationspolymere (**Abbildung 48**).

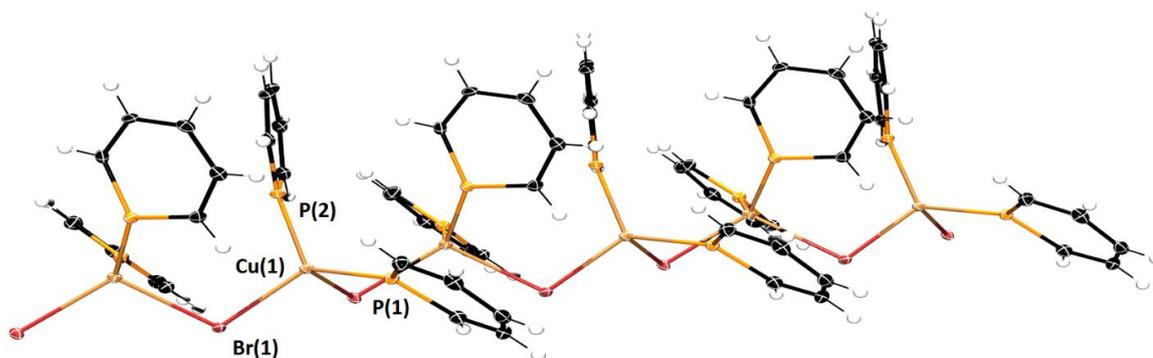


Abbildung 48: Koordinationspolymer aus der Reaktion von Phosphinin und Kupfer(I)-Bromid.

Das Kupfer(I)-Zentrum besitzt in der asymmetrischen Einheit eine verzerrt tetraedrische Geometrie und weist eine Koordinationszahl von 4 auf, wodurch die Bromid-Brücke und die Phosphinin-Liganden alternierend angeordnet sind. Die unterschiedliche Koordinationszahl und die damit eingehende Geometrie kann möglicherweise durch den größeren sterischen Anspruch der 2,4,6-Triarylphosphininine im Vergleich zum unsubstituierten Phosphinin erklärt werden. Des Weiteren könnten π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen des 2,4,6-Triarylphosphinins eine treibende Kraft für die Darstellung dieses Strukturmotivs sein (**Abbildung 49**).

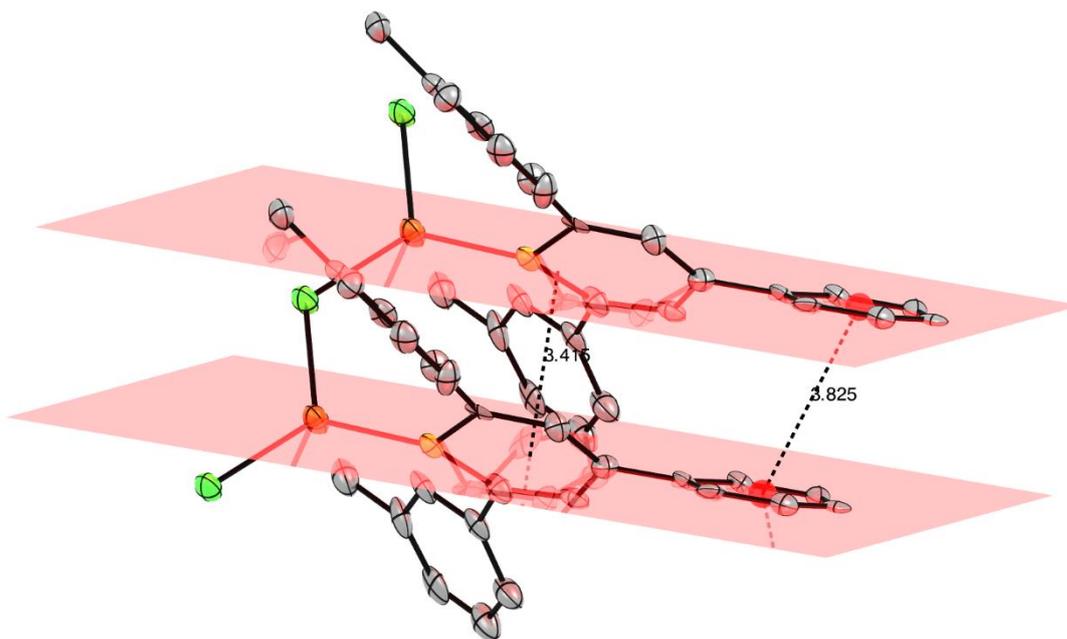


Abbildung 49: Potenzielle π - π -Wechselwirkungen des Koordinationspolymers **17**.

Der Begriff „ π - π -Wechselwirkungen“ wird häufig für die Beschreibung von schwachen, nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen „stacked“ (aus dem Englischen von „ π -stacking““) aromatischen Ringen genutzt, die auf annähernd parallelen Ebenen mit einem Abstand von 3.3 - 3.8 Å liegen.^[78] Der intramolekulare Abstand aller Aryl-Ringe von **17** zu denselben Ringen des nächsten Monomers beträgt 3.825 Å und ist exemplarisch mit rotgefärbten Zentroiden für die Phenylgruppe in 4-Position des Phosphinin-Rings dargestellt. Der Abstand zwischen den parallelen, rotgefärbten Ebenen mit 3.415 Å ist kleiner, da die Überlappung der Ringe und deren Abstand von 3.825 Å leicht verschoben ist, was tatsächlich häufiger in der Literatur beschrieben wurde als ein perfektes Aufeinanderstapeln der Ringe.^[78] Vor allem mit Pyridin-basierten Liganden ist das Vorhandensein von π - π -Wechselwirkungen in entsprechenden Metall-Komplexen häufig beschrieben worden.^[79-81] Für Koordinationspolymere korreliert diese strukturelle Erscheinung oft mit lumineszierenden Eigenschaften im Festkörper der jeweiligen Metallkomplexe, welche den π - π^* -Übergängen zwischen den Ringen zweier Liganden zugesprochen wird.^[82,83] Tatsächlich

wurden für **17** ebenfalls lumineszierende Eigenschaften unter UV-Bestrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 365$ nm beobachtet (**Abbildung 50**).



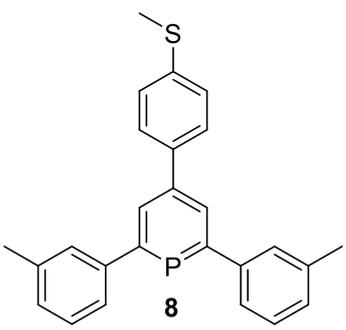
Abbildung 50: Lumineszenz von **17** in d_3 -MeCN unter UV-Bestrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 365$ nm.

Ob der Ursprung dieser photophysikalischen Eigenschaften in den π - π -Wechselwirkungen unter Bildung des Koordinationspolymers liegt, wurde jedoch nicht genauer untersucht.

Die Reaktion von **7** mit $[\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2]$ in Propionitril resultierte nach dreißigminütigem Rühren bei Raumtemperatur in einer gelben Suspension, die mit einer einzigen Resonanz bei $\delta = 174.1$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht strukturaufklärend aufgearbeitet werden konnte.

Das elektronenreichere Phosphinin **8** mit einer Thiomethyl-Gruppe wurde ebenfalls mit jeweils einem Äquivalent der aufgelisteten Kupfer(I)-Verbindungen umgesetzt (Tabelle 4).

*Tabelle 4: Koordinationsreaktionen von **8** mit Kupfer(I)-Verbindungen.*

 8	CuX	Reaktionsbedingungen	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR [ppm]
		$[\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2]$	DCM, $T = 90$ °C, 3 h
	CuCl	DCM, $T = 90$ °C, 3 h	160.5
	$[\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2]$	EtCN, RT, 3 h	172.0
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR: $\delta = 183.0$ ppm	$[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$	DCM, RT, 1 h	144.7
	CuSCN	EtCN, RT, 10 min	178.7

In einem geschlossenen System wurde **8** mit $[\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2]$ in DCM bei $T = 90$ °C für drei Stunden

erhitzt und ergab nach Abkühlen auf Raumtemperatur eine orange-gelbe Suspension. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte eine vollständige Umsetzung mit einer einzigen Resonanz bei $\delta = 164.7$ ppm. Da die starke Niederschlagsbildung erneut die gängigen Kristallisationsversuche aufgrund der sehr geringen Löslichkeit bei Raumtemperatur unmöglich machte, wurde die Suspension unter Reflux vollständig in Lösung gebracht und pro Tag um $T = 5$ °C abgekühlt. Es wurden nach wenigen Tagen oberhalb der Lösungsmittelgrenze messbare Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten (**Abbildung 51**).

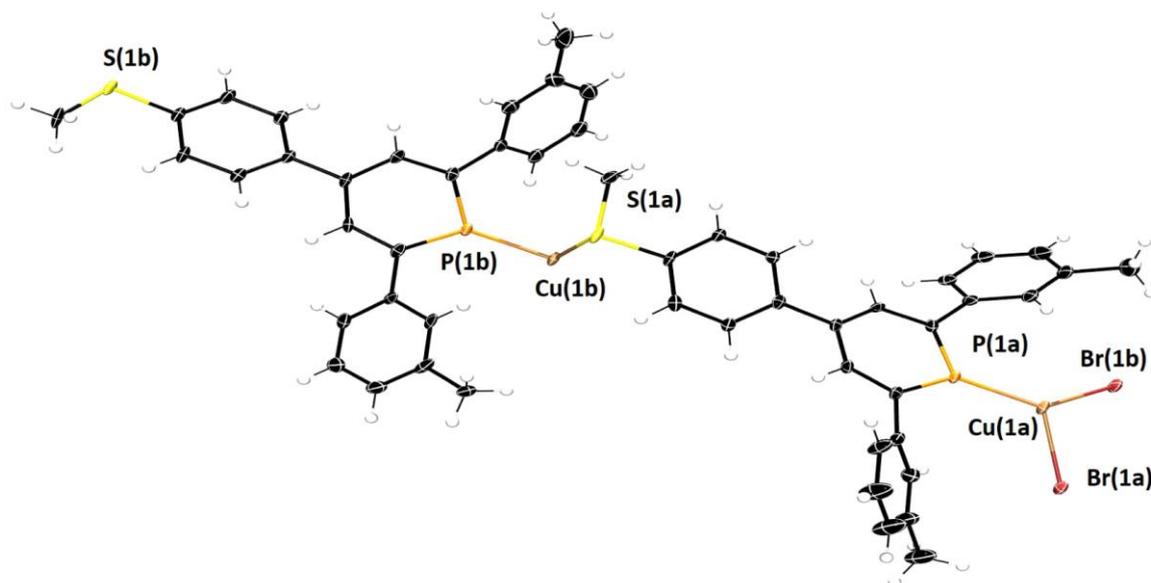


Abbildung 51: Asymmetrische Einheit von **21**, Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtsgründen nicht dargestellt.

Neben der zu erwartenden σ -Koordination des freien Elektronenpaares des Phosphors zeigt die Molekülstruktur von **21** im Kristall zusätzlich eine Koordination des Schwefels der Thiomethylgruppe an das Kupfer(I)-Zentrum. Mittels des HSAB-Prinzips nach Pearson ist die Synthese eines Komplexes mit einem weichen Schwefel-Liganden und einem weichen Kupfer(I)-Zentrum zu erklären und wird durch zahlreiche Beispiele in der Literatur und auch in der Natur, u.a. in Form von tetrameren Clustern in Enzymen, beschrieben.^[84] Die Anwendung der Symmetrieoperatoren der Raumgruppe führt zur Bildung eines eindimensionalen Koordinationspolymers (**Abbildung 52**).

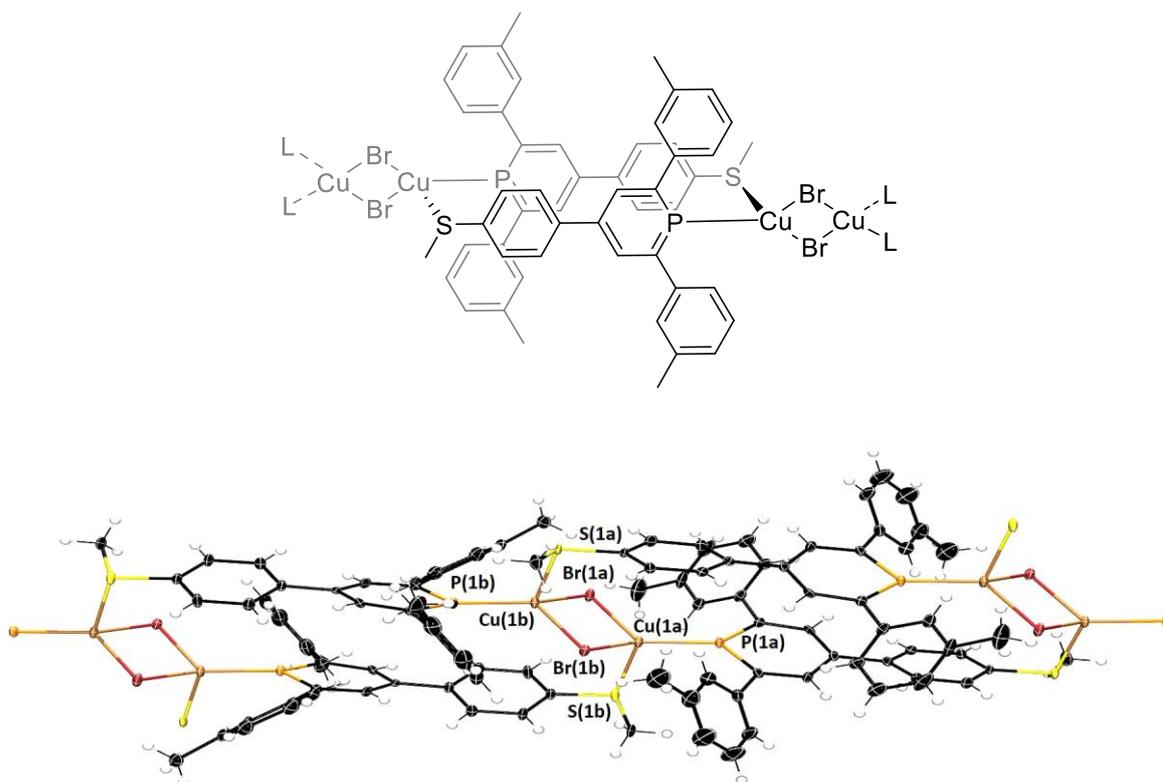


Abbildung 52: Eindimensionales Koordinationspolymer **21** und dessen schematische Struktur, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtsgründen nicht dargestellt, Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P(1a)-Cu(1a): 2.2059(15), Cu(1a)-S(1b): 2.1456(16), Cu(1a)-Br(1a): 2.4705(9), Cu(1a)-Br(1b): 2.4821(9), P(1b)-Cu(1b): 2.1979(15), Cu(1b)-Br(1b): 2.4751(9), Cu(1b)-Br(1a): 2.4589(9), Cu(1b)-S(1a): 2.415; Br(1b)-Cu(1a)-Br(1a): 97.377, Br(1b)-Cu(1a)-S(1b): 98.479, Br(1b)-Cu(1a)-P(1a): 123.647, Br(1a)-Cu(1a)-S(1b): 101.356, Br(1a)-Cu(1a)-P(1a): 124.081 S(1b)-Cu(1a)-P(1a): 107.282, Br(1b)-Cu(1b)-Br(1a): 97.873, Br(1b)-Cu(1b)-S(1a): 98.689, Br(1b)-Cu(1b)-P(1b): 123.990, Br(1a)-Cu(1b)-S(1a): 101.151, Br(1a)-Cu(1b)-P(1b): 124.604, S(1a)-Cu(1b)-P(1b): 105.706.

Die Molekülstruktur im Kristall zeigt zwei zueinander antiparallel liegende Phosphinin-Liganden, welche über das Phosphor- und Schwefelatom jeweils zwei Kupfer(I)-Zentren verbinden. Diese sind zudem über zwei Bromid-Liganden miteinander verbrückt, wodurch die Verbindung beider Phosphinin-Liganden zueinander geschlossen wird. Der Einsatz von Phosphininen als verbrückende Liganden wurde bisher nur einmal in der Literatur beschrieben (*vide supra*) und die hier gezeigte Struktur ist das erste Beispiel eines auf Triarylphosphininen basierenden Koordinationspolymers. Durch die sehr geringe Löslichkeit bei Raumtemperatur entzieht sich **21** einer vollständigen Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Erste, einfache Untersuchungen zu lumineszierenden Eigenschaften des Polymeren unter Einsatz von UV-Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 245$ und 365 nm waren erfolglos. Möglicherweise ist

der Grund in Quenching-Effekten zu suchen, die nicht ohne genauere Experimente ausgeschlossen werden können. Weitere Untersuchungen auf mögliche Anwendungen wurden nicht durchgeführt, da der Erhalt des kristallinen Feststoffs sehr aufwendig und schwer reproduzierbar war.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wurde **8** mit einem Äquivalenten CuCl umgesetzt. Die erhaltene Suspension zeigte nur eine einzige Resonanz im $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 160.5$ ppm und es wurden erneut nur durch langsames Abkühlen um $T = 5$ °C pro Tag einer refluxierenden, klaren Lösung Einkristalle von **20** oberhalb der Lösungsmittelgrenze erhalten (**Abbildung 53**).

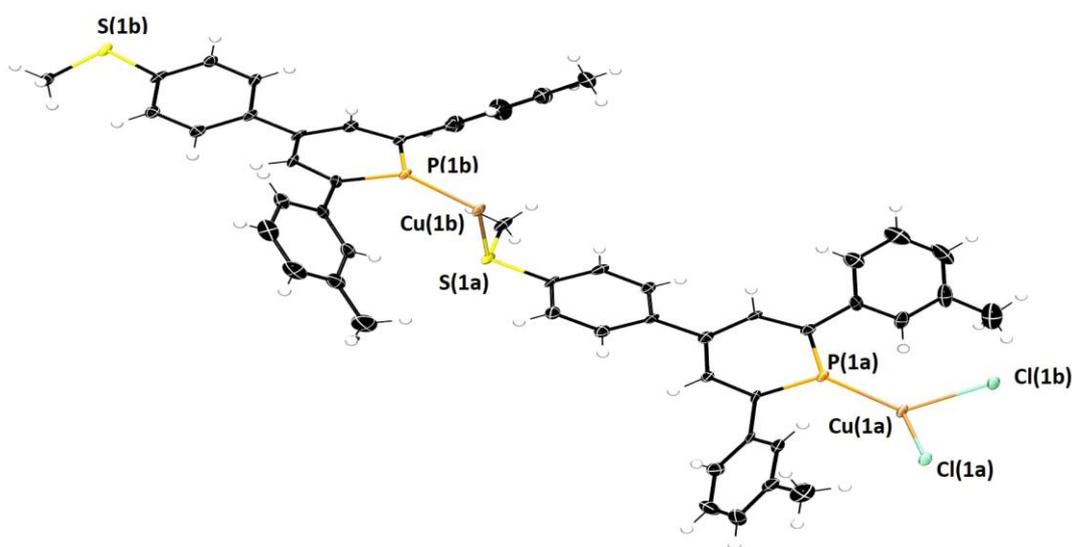


Abbildung 53: Asymmetrische Einheit von **20**, Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtsgründen nicht dargestellt.

Die asymmetrische Einheit von **20** zeigt dieselbe Konnektivität von **21** und durch Anwendung der Symmetrieoperatoren der Raumgruppe wird ebenfalls dasselbe Koordinationspolymer erhalten (**Abbildung 54**).

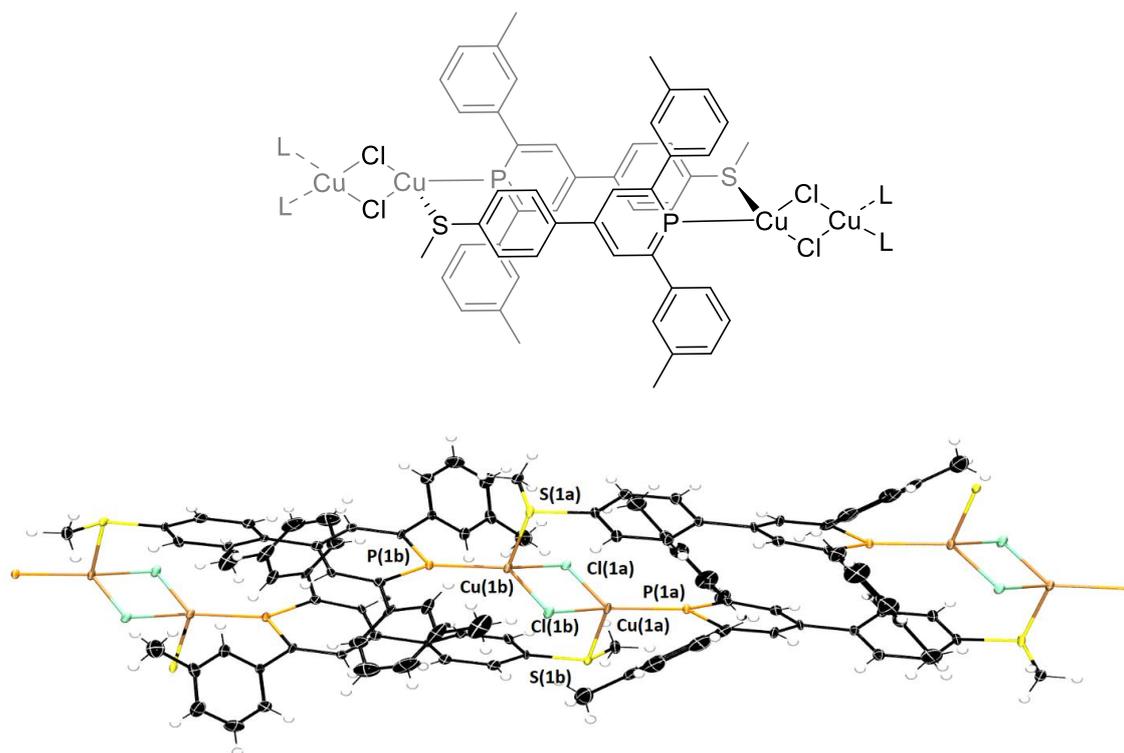


Abbildung 54: Eindimensionales Koordinationspolymer **20**, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtsgründen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Cu(1a)-P(1a): 2.1833(13), Cu(1a)-S(1b): 2.4245(13), Cu(1a)-Cl(1a): 2.3414(12), Cu(1a)-Cl(1b): 2.3467(13), Cu(1b)-P(1b): 2.1858(13), Cu(1b)-Cl(1b): 2.3468(12), Cu(1b)-Cl(1a): 2.3455(13), Cu(1b)-S(1a): 2.420; Cl(1b)-Cu(1a)-Cl(1a): 96.203, Cl(1b)-Cu(1a)-S(1b): 98.631, Cl(1b)-Cu(1a)-P(1a): 123.563, Cl(1a)-Cu(1a)-S(1b): 101.794, Cl(1a)-Cu(1a)-P(1a): 126.303, S(1b)-Cu(1a)-P(1a): 105.490, Cl(1b)-Cu(1b)-Cl(1a): 96.090 Cl(1b)-Cu(1b)-S(1a): 98.307, Cl(1b)-Cu(1b)-P(1b): 123.781, Cl(1a)-Cu(1b)-S(1a): 101.497, Cl(1a)-Cu(1b)-P(1b): 124.013, S(1a)-Cu(1b)-P(1b): 106.182.

Auch der Vergleich der Bindungslängen und -winkel beider Polymere zeigt sehr ähnliche Werte, weshalb die formale Substitution des Bromid-Anions durch Chlorid keinen bedeutenden strukturellen Einfluss hat.

Die Reaktion von **8** mit $[\text{CuI}\cdot\text{SMe}_2]$ sollte die Reihe der Kupfer(I)-Halogenid-Komplexe vervollständigen. Die gelbliche Suspension weist nur eine Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 172.0$ ppm auf. Langsames Abkühlen nach der Umkristallisation in Propionitril ergab Kristallnadeln, die für die Durchführung einer Einkristallröntgenstrukturanalyse qualitativ minderwertig waren. Andere Versuche zum Erhalt besserer Kristalle waren erfolglos. Die Verwendung von Molybdän-Strahlung war ungenügend, da die kleinen Nadeln nicht ausreichend streuten. Der Einsatz von Kupfer-Strahlung führte jedoch zu großen Absorptionskorrektur-Problemen, die keine zuverlässigen Angaben von Bindungslängen

und -winkeln erlaubten (**Abbildung 55**).

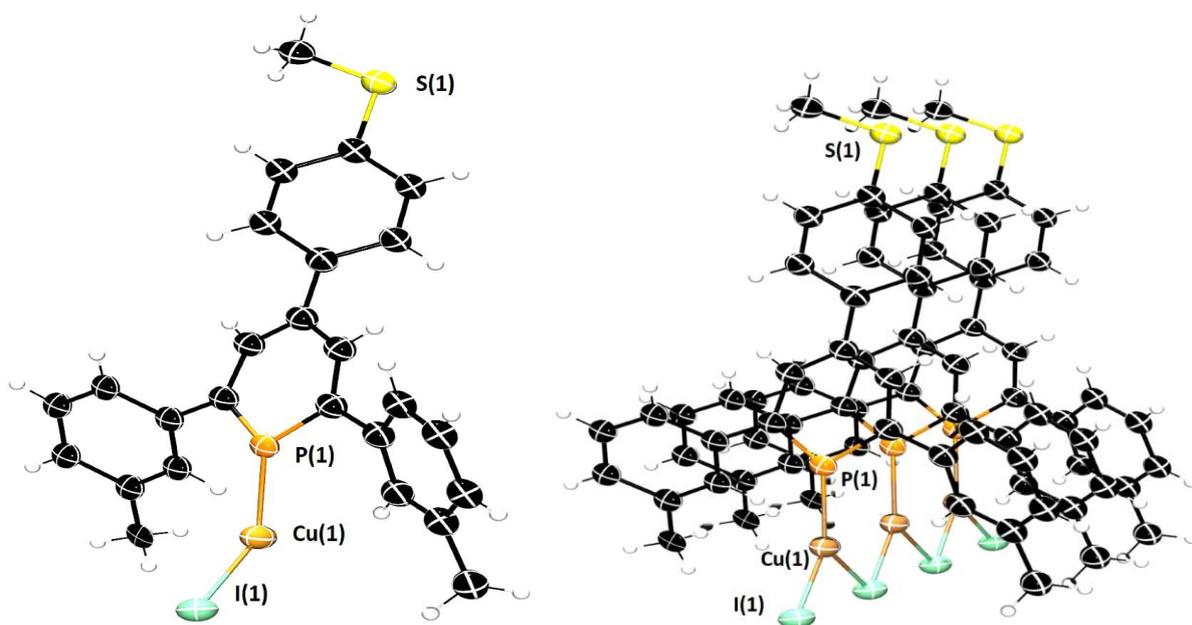


Abbildung 55: Asymmetrische Einheit (links) und Molekülstruktur von **22** im Kristall (rechts).

Trotz der schlechten Qualität des Kristalls bestehen keine Zweifel bezüglich der Konnektivität des Komplexes. Entgegen der Erwartung aus den vorherigen Koordinationspolymeren ist die Thiomethylgruppe nicht an einer Koordination beteiligt. Die vollständige Molekülstruktur von **22** im Kristall zeigt dennoch die Bildung eines Koordinationspolymers, unter Einnahme einer trigonalen-planaren Geometrie des Kupfer(I)-Zentrums. Dieses Strukturmotiv ist identisch mit dem Koordinationspolymer **17** aus der Reaktion des unsubstituierten 2,4,6-Triarylphosphinins mit CuCl in Acetonitril. Eine mögliche Erklärung, warum mit $[\text{CuI}\cdot\text{SMe}_2]$ nicht dieselbe Schichtstruktur unter Koordination der Thiomethylgruppe ausgebildet wird, wäre der größere sterische Anspruch und die damit einhergehende stärkere elektrostatische Abstoßung der theoretisch verbrückenden Iodid-Liganden im Koordinationszentrum.

In einer weiteren Experimentreihe wurde versucht, die freie Thiomethylgruppe dieses Koordinationspolymers unter Verwendung weiterer Äquivalente von verschiedenen Kupfer(I)-Salzen zu koordinieren, was in der Bildung eines mehrkernigen Komplexes resultieren könnte (**Abbildung 56**).

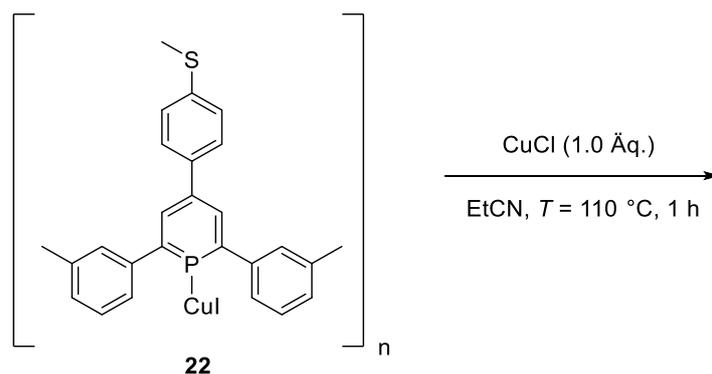


Abbildung 56: Reaktion zur Bildung eines mehrkernigen Komplexes durch Koordination über die Thiomethylgruppe.

Mit der Verwendung von CuCl wurde bereits eine Koordination der Thiomethylgruppe an das Kupfer(I)-Zentrum beobachtet (*vide supra*). Dementsprechend wurde das CuI-Koordinationspolymer **22** zusammen mit CuCl unter Reflux erhitzt, um sowohl das Kupfersalz als auch das Polymer in Lösung zu bringen. Tatsächlich wurde eine vollständige Umsetzung des CuI-Koordinationspolymers im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet (**Abbildung 57**).

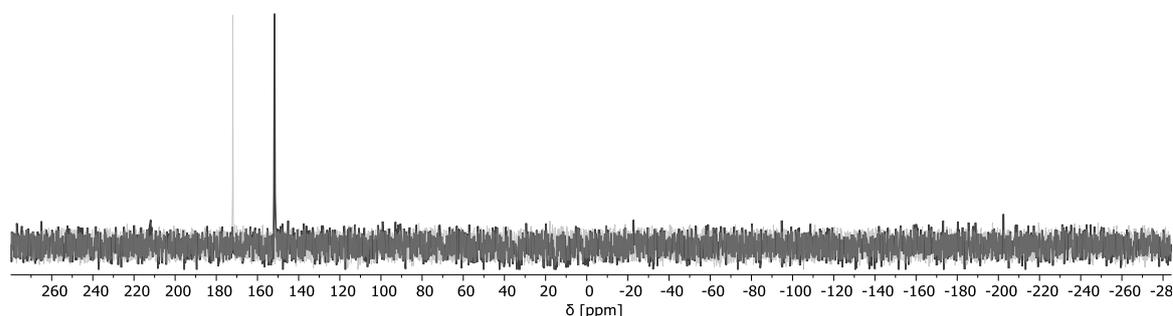


Abbildung 57: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, Reaktion von **22** mit CuCl in Propionitril nach einer Stunde Erhitzen bei $T = 110\text{ °C}$. In dunkel: Produkt-Resonanz, in hell: Edukt-Resonanz.

Das Edukt **22** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 172.0\text{ ppm}$ ist unter Bildung zweier neuer Resonanzen bei $\delta = 153.1$ und 66.3 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum umgesetzt worden. Die Resonanz bei $\delta = 153.1\text{ ppm}$ liegt einerseits noch im Bereich von Phosphinin-Kupfer-Komplexen und weicht andererseits von der chemischen Verschiebung des CuCl-Koordinationspolymers mit $\delta = 160.5\text{ ppm}$ stark ab. Dies impliziert die Bildung einer neuer Komplex-Verbindung. Die Abkühlung der Reaktionslösung auf Raumtemperatur ging mit einer starken Niederschlagsbildung einher, welche auf die Bildung eines Koordinationspolymers hindeutet. Eine abschließende Strukturaufklärung war jedoch nicht möglich. Die Resonanz bei $\delta = 66.3\text{ ppm}$ lässt sich keinem sinnvollen Nebenprodukt zuordnen. Die Bildung etwaiger anionischer λ^4 - oder halogenierter λ^5 -

Phosphinine ist mit einer stärkeren Hochfeld-Verschiebung im Bereich von $\delta = 20$ bis -50 ppm begleitet.^[85,86] Vermutlich handelt es sich um ein Zersetzungsprodukt unter Verlust der Aromatizität in Form eines Phosphans.

Die Reaktivität der Triarylphosphinine mit Kupfer(I)-Halogeniden ist eindeutig durch die Bildung der gezeigten Koordinationspolymere geprägt. Mit der Verwendung von Tetrakisacetonitrilkupfer(I)-Tetrafluorborat wurde die Koordinationschemie an Kupfer(I)-Zentren ohne die Anwesenheit von verbrückenden Halogenid-Liganden mit **8** untersucht.

Die Reaktion wurde in DCM mit einem Äquivalenten des $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ bei Raumtemperatur durchgeführt und ergab nach einer Stunde im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine einzige, breite Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 140.6$ ppm. Analog zu den Koordinationsreaktionen mit Kupfer(I)-Halogeniden spricht die Hochfeld-Verschiebung für eine erfolgreiche Koordination. Das Integral der Protonen der Acetonitril-Liganden im ^1H -NMR-Spektrum deutet auf ein dreifach koordiniertes Kupfer(I)-Zentrum hin, welches von einem Äquivalenten **8** und zwei Äquivalenten der Acetonitril-Liganden koordiniert ist (**Abbildung 58**).

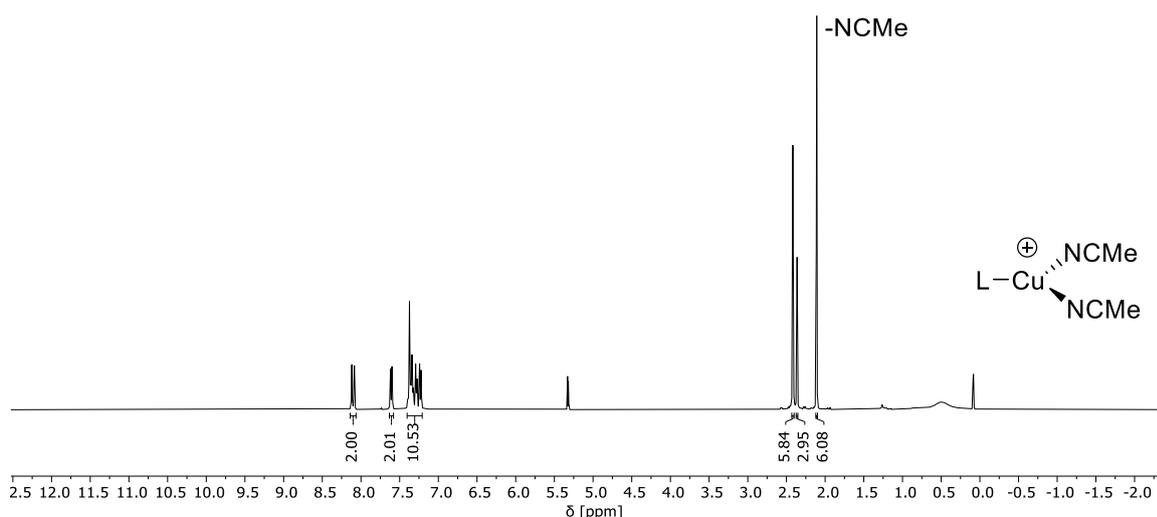


Abbildung 58: ^1H -NMR-Spektrum von **23** in Methylenchlorid- d_2 . Die Resonanz bei $\delta = 2.11$ ppm ist den Acetonitril-Protonen zuzuordnen, postulierte Struktur, L = Phosphinin **8**

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das eingesetzte $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ eine tetraedrische Struktur aufweist, geht die Substitution mit **8** scheinbar unter Erniedrigung der Symmetrie und der Koordinationszahl des Kupfer(I)-Zentrums einher. Der Verlust eines labilen Acetonitril-Liganden kann durch das Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum während der Aufarbeitung der Reaktionslösung erklärt werden, welche vorher im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei $\delta = 144.0$ ppm aufwies (**Abbildung 59**).

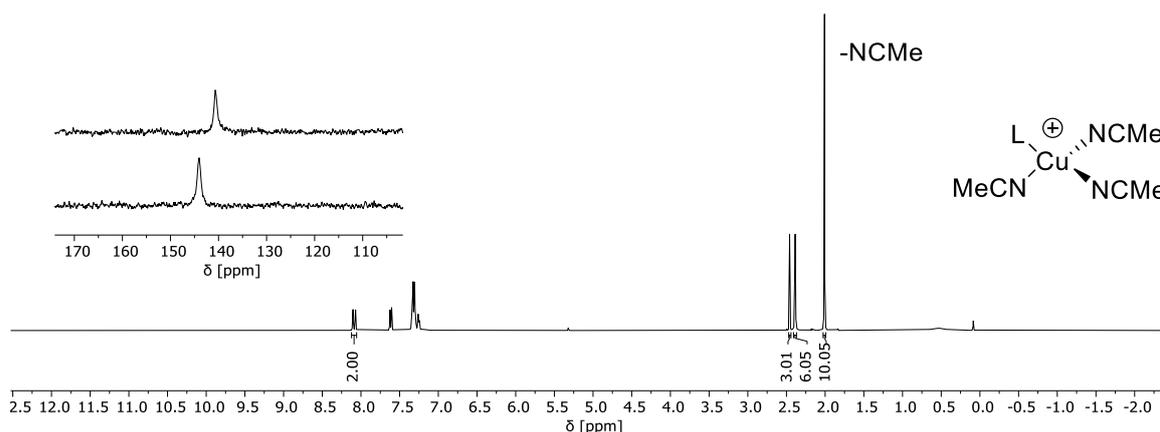


Abbildung 59: ^1H -NMR-Spektrum von **23** in Methylenchlorid- d_2 vor der Aufarbeitung und Ausschnitt aus dem Vergleich beider $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sowohl vor der Aufreinigung (unten) als auch nach der Aufreinigung (oben), postulierte Struktur, L = Phosphinin **8**

Der Unterschied in der chemischen Verschiebung von ~ 4 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist nicht auf Lösungsmittelleffekte rückföhrbar und das erhöhte Integral der Acetonitril-Protonen und die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum lassen die Vermutung zu, dass vor der Aufarbeitung der Reaktionslösung ein vierfach koordinierter Kupfer(I)-Komplex vorlag. Dieser war vermutlich an einem Äquivalenten **8** und drei Äquivalenten Acetonitril gebunden. Die Molekülstrukturen beider Produkte konnten jedoch nicht aufgeklärt werden. Unter Berücksichtigung der vermutlichen Labilität der Cu-MeCN-Bindung, wurde die Reaktion mit 0.5 Äquivalenten des Kupfer-Salzes durchgeführt, um eine zweifache Koordination des Phosphinins **8** zu erreichen. Die Durchführung unter den gleichen Reaktionsbedingungen führte ebenfalls zu einer vollständigen Umsetzung des Liganden mit einer einzigen Resonanz bei $\delta = 153.7$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Die unterschiedliche chemische Verschiebung bei Verwendung von einem Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ ($\delta = 140.6$ ppm) spricht eindeutig für eine Abhängigkeit der Reaktion von den eingesetzten Äquivalenten der Reaktanden und führt zur Bildung unterschiedlicher Komplexverbindungen. Die Annahme einer zweifachen Substitution der labilen Acetonitril-Liganden ist wahrscheinlich, doch würde eine solche zweifache Koordination des Phosphinins **8** über das Phosphoratom bei allen anzunehmenden Geometrien des Komplexes (trigonal-planar, tetraedrisch, quadratisch-planar) keine Unterscheidung beider Liganden mittels NMR-Spektroskopie erlauben, unabhängig der *cis*- oder *trans*-Stellung zueinander. Das relative Verhältnis der Acetonitril-Protonen zu den Phosphinin-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum würde jedoch darüber Aufschluss geben, ob eine zweifache Substitution tatsächlich stattgefunden hat. Für einen vierfach koordinierten Kupfer(I)-Komplex nach Substitution zweier Acetonitril-Liganden sollte das Verhältnis 2:6 betragen, doch zeigte die unaufgearbeitete Reaktionslösung ein Verhältnis von nur 2:4.2 auf (**Abbildung 60**).

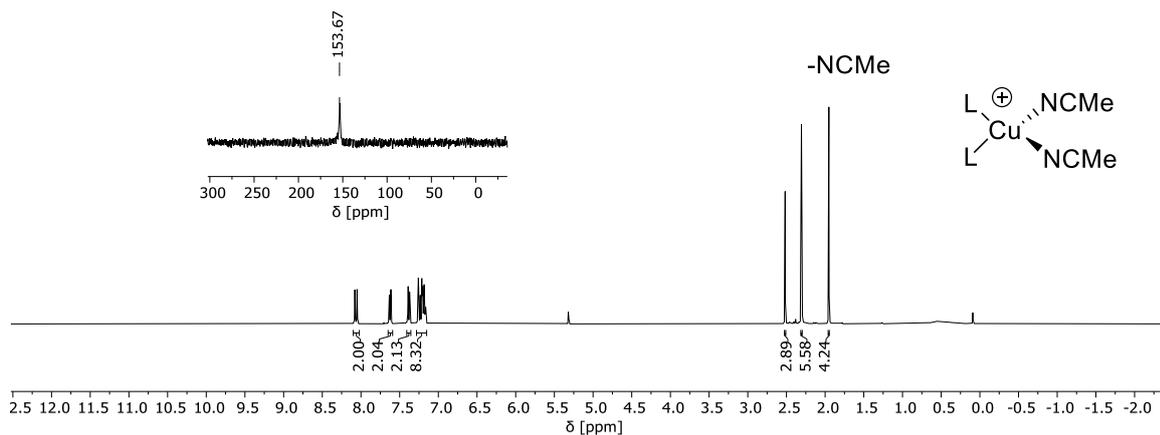


Abbildung 60: ^1H -NMR-Spektrum von **24** in Methylenchlorid- d_2 vor der Aufarbeitung und Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, postulierte Struktur, L = Phosphinin **8**

Die Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum resultierte erneut in der Abspaltung eines weiteren Acetonitril-Liganden unter vermutlicher Einnahme einer trigonalen Struktur (**Abbildung 61**).

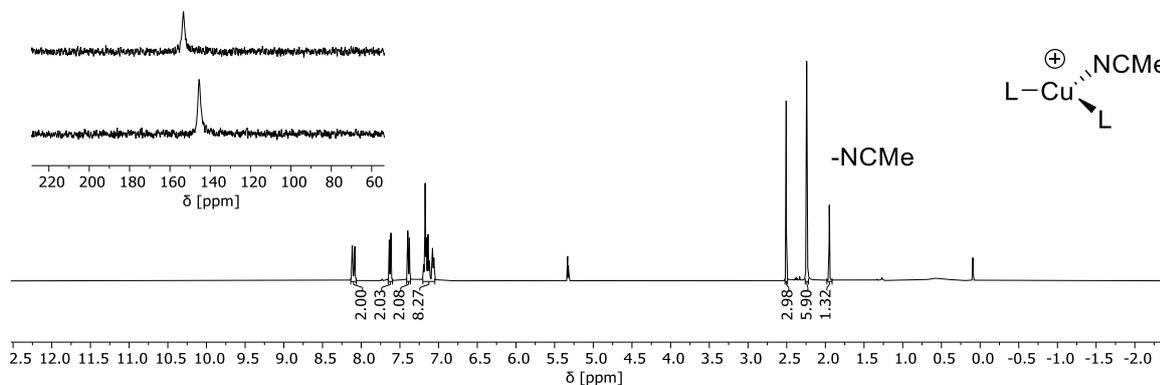


Abbildung 61: ^1H -NMR-Spektrum von **24** in Methylenchlorid- d_2 nach der Aufarbeitung und Ausschnitt aus dem Vergleich beider $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sowohl vor der Aufreinigung (oben) als auch nach der Aufreinigung (unten), postulierte Struktur, L = Phosphinin **8**

Das Integral der Acetonitril-Protonen beträgt nur noch 1.3, wobei ein Wert von 1.5 für das Vorhandensein nur eines chemisch äquivalenten Acetonitril-Liganden spricht. Zusätzlich ist eine Hochfeld-Verschiebung der Phosphor-Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu $\delta = 145.5$ ppm zu erkennen, welches ebenfalls für die Reaktion mit einem Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ beschrieben wurde. Erneut war eine endgültige Struktursicherung erfolglos.

Als Pseudohalogenid wurde Thiocyanat als Kupfer(I)-Salz mit **8** umgesetzt. Die Reaktion wurde

aus Löslichkeitsgründen in Propionitril durchgeführt und zeigte bereits nach wenigen Minuten eine starke Niederschlagsbildung auf. Die Umsetzung von **8** zur Komplexverbindung war vollständig und zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine einzige Resonanz bei $\delta = 178.7$ ppm. Die Suspension konnte nur durch Reflux bei $T = 150$ °C in Lösung gebracht werden, sodass sich nach sehr langsamen Abkühlen ebenfalls Kristalle bildeten. Der schlechten Qualität der Kristalle geschuldet, war eine anschließende Einkristallröntgenstrukturanalyse erfolglos. Dennoch liegt die Vermutung nahe, dass es erneut zur Bildung eines Koordinationspolymeres gekommen ist, da deren Bildung oft mit einem starken Löslichkeitsproblem einhergegangen ist.

2.2.3 Synthese und Reaktivität von 2,4,6-Tris(4-(methylthio)phenyl)-phosphinin

Basierend auf der erfolgreichen Synthese von neuartigen Koordinationspolymeren mit Thiomethyl-substituierten 2,4,6-Triarylphosphininen wurde versucht, das eindimensionale Polymer in die zweite Dimension durch Einführung weiterer Thiomethylgruppen zu erweitern. HUNTER *et al.* berichten diesbezüglich über die Synthese dreidimensionaler Koordinationspolymere in der Reaktion von Thiomethyl-substituierten Aromaten mit Bismut(III)bromid.^[87] Die Modularität der beschriebenen Piryliumsalz-Route würde den einfachen Einbau der zusätzlichen Thiomethylgruppen in das Gerüst des Phosphinins ermöglichen (**Abbildung 62**).

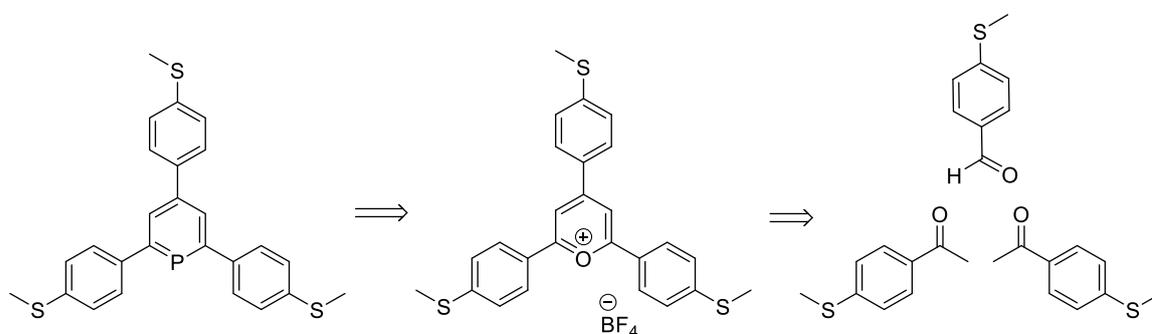


Abbildung 62: Retrosynthese zur Einführung weiterer Thiomethylgruppen unter Ausnutzung der modularen Piryliumsalz-Route.

Das entsprechende Benzaldehyd ist kommerziell erhältlich, während das Thiomethyl-substituierte Acetophenon nach einer Vorschrift von LIU *et al.* hergestellt wurde (**Abbildung 63**).^[88]

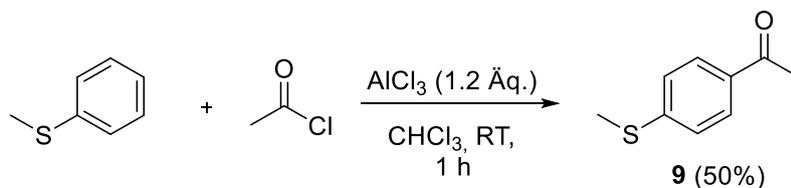


Abbildung 63: Friedel-Crafts-Acylierung zur Synthese des Thiomethyl-substituierten Acetophenon-Derivates.

In einer klassischen Friedel-Crafts-Acylierung wurde **9** in 50%iger Ausbeute als ein beiger Feststoff erhalten. Die Zugabe von Thioanisol zum Acetylchlorid muss dabei unter Eiskühlung geschehen, da die Reaktion stark exotherm verläuft. Auch das Quenchen der resultierenden Reaktionslösung muss sehr vorsichtig unter portionsweiser Zugabe von wenigen Millilitern Eiswasser ablaufen, um einen Siedeverzug zu verhindern. Der Nachweis der erfolgreichen Synthese erfolgte über den Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit der Literatur. Die Ausbeute von 50% ist im Vergleich zur Literatur mit einer fast quantitativen Ausbeute unbefriedigend. Vermutlich wäre die Verwendung von frisch sublimiertem AlCl_3 förderlich, jedoch wurden keine Versuche zur Ausbeutenoptimierung durchgeführt, da **9** in ausreichenden Mengen mit einer Reaktion erhalten werden konnte.

Die Synthese des entsprechenden Pyryliumsalzes erfolgte gemäß der bereits beschriebenen Kaskadenreaktion (**Abbildung 64**).

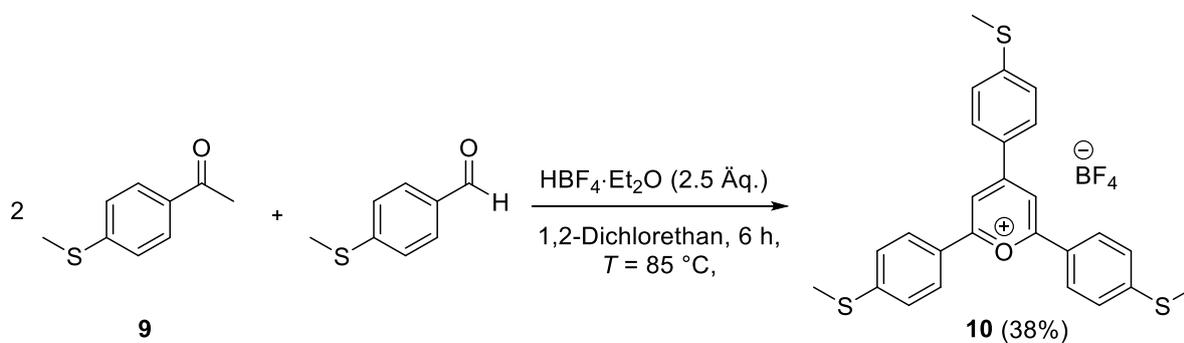


Abbildung 64: Synthese von **10** mit der Pyryliumsalz-Route.

Die Eintopfreaktion erfordert im Vergleich zu den anderen Beispielen die Zugabe eines Lösungsmittels in Form von 1,2-Dichlorethan, da das eingesetzte Acetophenon-Derivat als ein Feststoff vorliegt. Während der tropfenweisen Zugabe der Säure, nahm die Viskosität der Lösung stark zu, sodass zusätzliches Lösungsmittel zugegeben werden musste. Das Ausfällen und Filtrieren des gebildeten Niederschlages ergaben eine grüne, klebrige Substanz, welche nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels dunkelrot wurde. Das Auftreten von Solvatochromie ist eine bereits bekannte Eigenschaft von Pyryliumsalzen und wurde auch für **4** beobachtet.^[89] **10** wurde als ein grünroter Feststoff nach Umkristallisation in Acetonitril mit einer guten Ausbeute von 38%

erhalten. Die Verbindung wurde NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch vollständig charakterisiert und anschließend mit $P(TMS)_3$ umgesetzt (**Abbildung 65**).

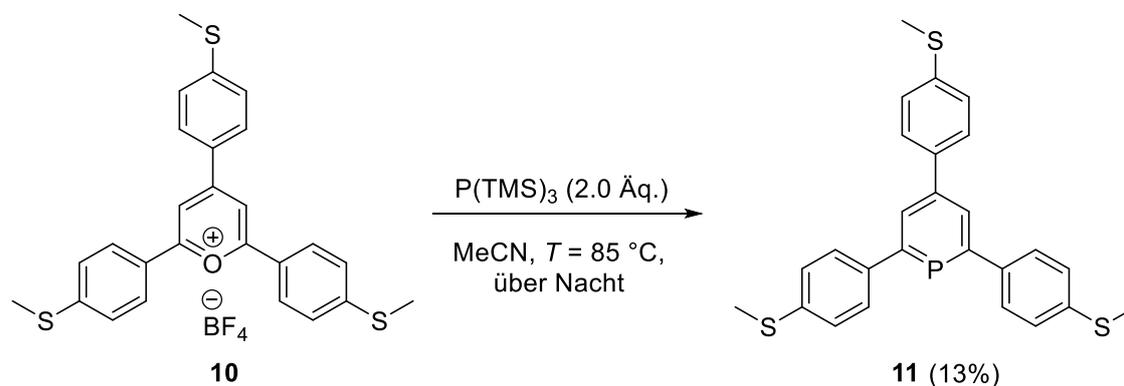


Abbildung 65: Synthese von **11**.

Diese O⁺/P-Austausch-Reaktion verlief problemlos, jedoch ließ sich das Produkt **11** nach der säulenchromatographischen Aufreinigung nicht in Acetonitril umkristallisieren. Tatsächlich führte das Waschen mit Acetonitril zu höheren Ausbeuten. Dennoch ist die Ausbeute mit 13% schlecht, vor allem unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das Phosphinin nicht von kleineren Verunreinigungen getrennt werden konnte. Die inzwischen in der AG Müller etablierte Mikrowellen-Reaktion als Alternative zu der hier beschriebenen Phosphinin-Synthese könnte sicherlich die Ausbeute und die Reaktionszeiten optimieren.

11 wurde vollständig NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert und weist eine chemische Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\delta = 180.4$ ppm auf. Das Phosphinin **8**, welches nur eine Thiomethylgruppe besitzt, zeigt mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 181.1$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR nur eine geringere Tieffeld-Verschiebung im Vergleich zu **11** auf. Somit scheint die Substitution der Methylgruppen durch Thiomethylgruppen keine mit NMR-spektroskopischen Methoden nachweisbare Veränderung der elektronischen Eigenschaften zu bewirken. Es war zudem möglich geeignete Einkristalle durch Verdampfen einer gesättigten Lösung von **11** in DCM für die Einkristallröntgenstrukturanalyse zu erhalten (**Abbildung 66**).

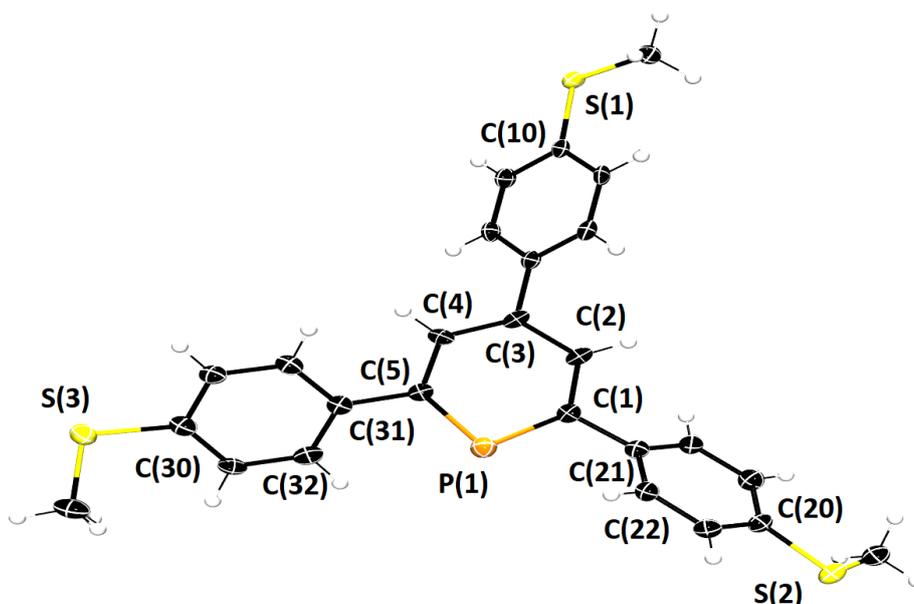


Abbildung 66: Molekülstruktur von **11** im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P(1)-C(1): 1.746(4), C(1)-C(2): 1.411(5), C(2)-C(3): 1.407(4), C(3)-C(4): 1.448(5), C(4)-C(5): 1.404(6), C(5)-P(1): 1.740(4), S(1)-C(10): 1.765(4), S(2)-C(20): 1.774(4), S(3)-C(30): 1.772(4); C(5)-P(1)-C(1): 100.97(18), P(1)-C(1)-C(21): 116.9(3), P(1)-C(5)-C(31): 115.4(3), P(1)-C(1)-C(21)-C(22): -34.0, P(1)-C(5)-C(31)-C(32): -45.1.

Die Molekülstruktur von **11** im Kristall zeigt die für Phosphinine typische Hexagon-Struktur mit einem C-P-C-Winkel von 100.9°. Die S(1)-C(10)-Bindungslänge von 1.765 Å liegt zwischen den Bindungslängen einer typischen C-S-Bindung (1.81 Å) und einer C=S-Bindung (1.61 Å) und kann den elektronenschiebenden Eigenschaften der Thiomethylgruppen in das π -System zugeschrieben werden.^[90] Dieser partielle Doppelbindungscharakter ist für die Thioanisol-Substituenten in der 4-Position ausgeprägter, da die Bindungslängen der S(2)-C(20)- und S(3)-C(30)-Bindungen mit 1.774 Å und 1.772 Å etwas länger sind.

Der Einfluss der zusätzlichen Thiomethylgruppen auf die Koordinationschemie mit Kupfer(I)-Verbindungen wurde durch die Reaktion mit einem Äquivalenten [CuBr·SMe₂] untersucht (**Abbildung 67**).

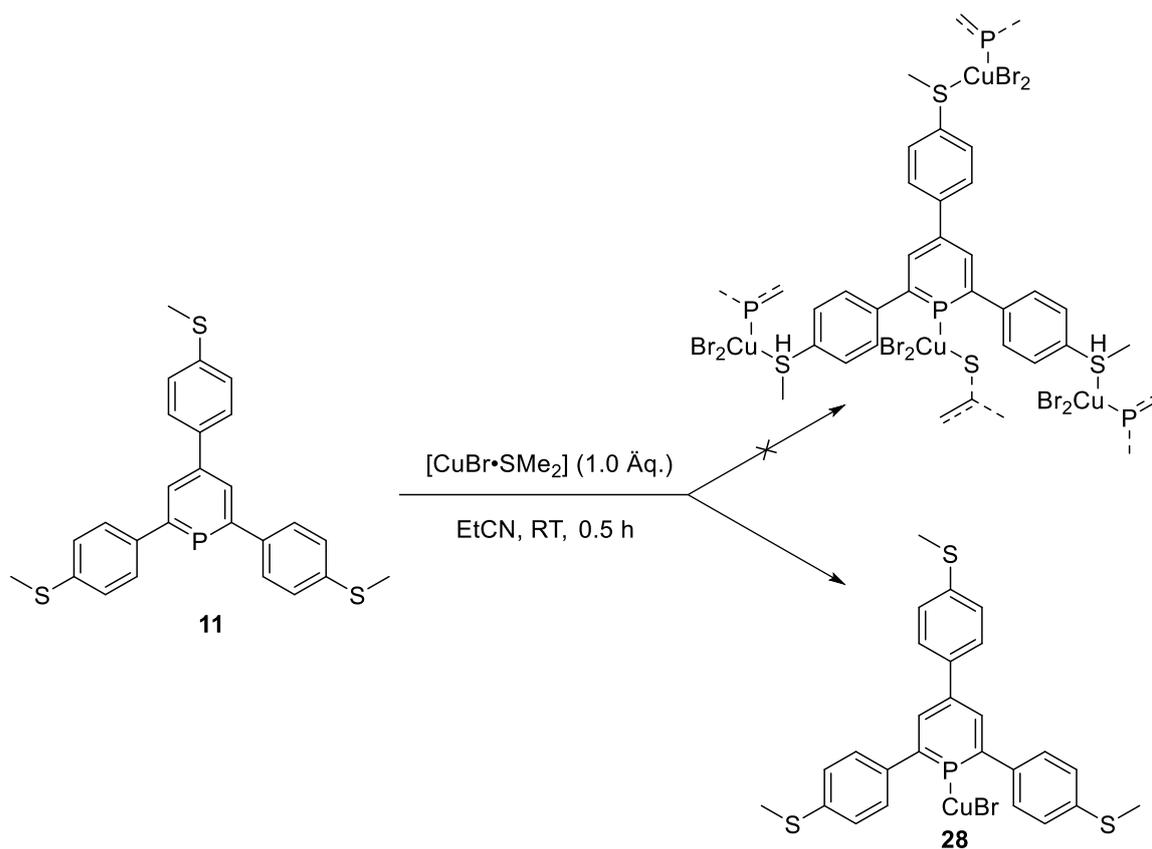


Abbildung 67: Umsetzung von **11** mit Kupfer(I)bromid-Dimethylsulfid, oben: Ausdehnung des Koordinationspolymers in die zweite Dimension unter Einbeziehung der zusätzlichen Thiomethylgruppen, unten: Isoliertes Koordinationsprodukt **28**.

Nach einer halben Stunde Rühren bei Raumtemperatur zeigte die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle eine vollständige Umsetzung des Phosphinins zum Koordinationsprodukt ($\delta = 176.5$ ppm). Interessanterweise ist das Reaktionsgemisch oberhalb von $T = 115$ °C vollständig gelöst und fällt unterhalb der Temperatur sofort aus. Dementsprechend wurde die refluxierende, klare Lösung innerhalb einer Woche auf $T = 110$ °C langsam abgekühlt, sodass sich Kristalle von schlechter Qualität bildeten, die jedoch für eine Strukturaufklärung geeignet waren (**Abbildung 68**).

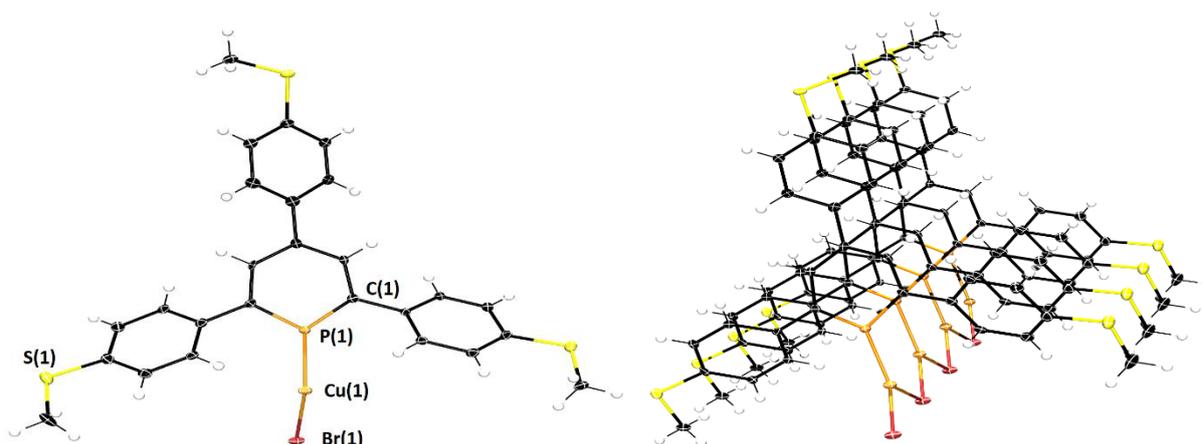


Abbildung 68: Molekülstruktur von **28** im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an, links: Asymmetrische Einheit, rechts: polymere Struktur, die Angaben von Winkeln und Bindungslängen ist aufgrund der schlechten Qualität des Kristalls nicht vertretbar.

Unerwarteterweise zeigt die Molekülstruktur im Kristall keine Einbeziehung jeglicher Thiomethylgruppen in die Koordination. Stattdessen ist erneut das bereits bekannte Polymer-Strukturmotiv, in der die Kupferzentren lediglich durch das Bromid verbrückt sind, zu erkennen. Offensichtlich spielen die in *meta*-Position befindlichen Methylgruppen bei den Kupferbromid- und -chlorid-Komplexen **21** (Abbildung 51) und **20** (Abbildung 53) eine entscheidende Rolle bezüglich der Bildung des alternativen, polymeren Strukturmotivs.

Zusätzlich wurde die Koordinationschemie von **11** mit $[\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2]$ als ein weiteres Münzmetall untersucht (Abbildung 69).

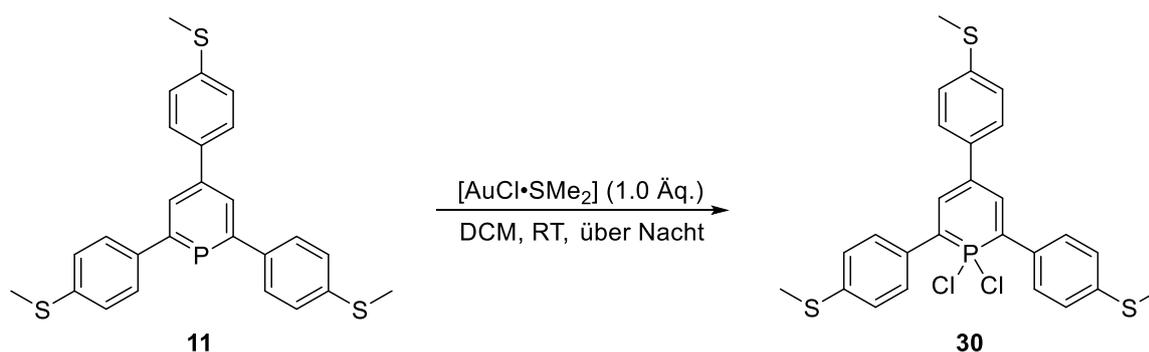


Abbildung 69: Reaktion von **11** mit $[\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2]$.

Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss durchgeführt und zeigte nach einer Stunde eine einzige Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 150.1$ ppm. Das vermeintliche Koordinationsprodukt setzte sich jedoch über Nacht unter Bildung eines neuen Produktes mit einer Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 16.2$ ppm vollständig um (Abbildung 70).

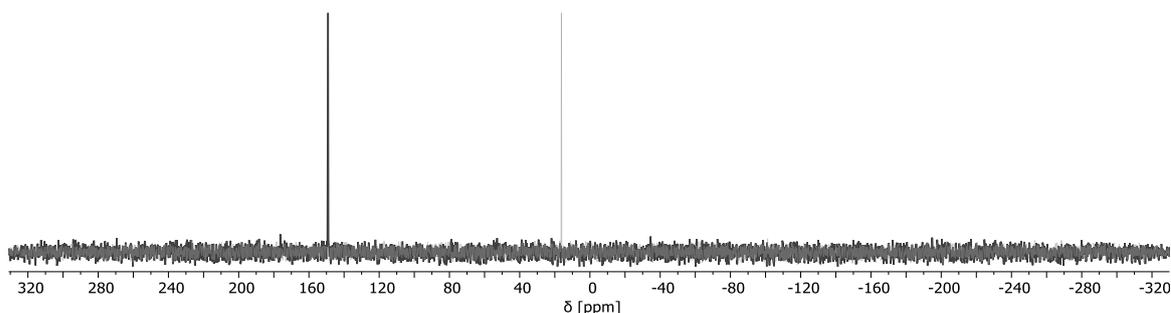


Abbildung 70: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, Resonanz des vermeintlichen Koordinationsproduktes **29** bei $\delta = 150.1$ ppm nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur (dunkel) und Resonanz des Endproduktes **30** nach Rühren über Nacht (hell) mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 16.2$ ppm.

Offensichtlich hat sich die elektronische Umgebung des Phosphors drastisch verändert, was durch den Erhalt geeigneter Einkristalle nach Filtration der dunklen Reaktionslösung und anschließendem Verdampfen einer gesättigten DCM-Lösung bestätigt wurde (**Abbildung 71**).

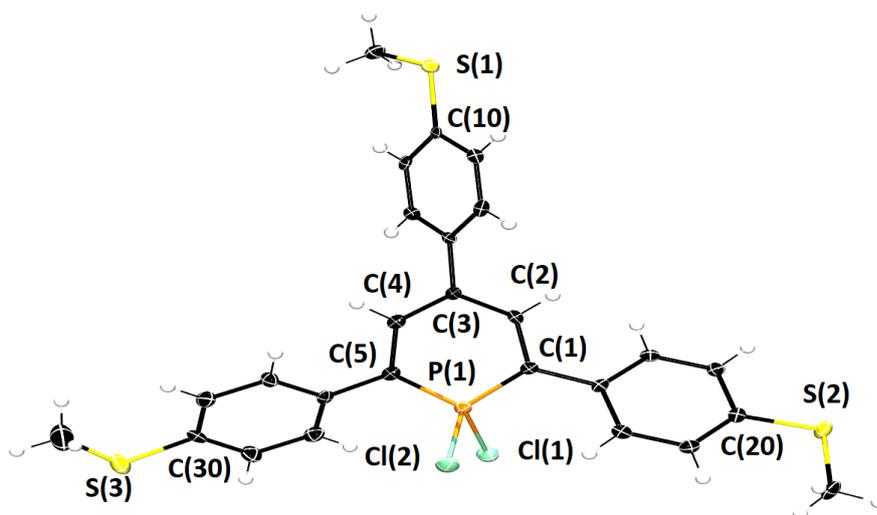


Abbildung 71: Molekülstruktur von **30** im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): P(1)-Cl(1): 2.0447(13), P(1)-Cl(2): 2.0669(14), P(1)-C(1): 1.716(4), P(1)-C(5): 1.719(4), C(1)-C(2): 1.394(5), C(2)-C(3): 1.396(5), C(3)-C(4): 1.392(5), C(4)-C(5): 1.395(5), S(1)-C(10): 1.762(4), S(2)-C(20): 1.764(4), S(3)-C(30): 1.765(4); Cl(1)-P(1)-Cl(2): 94.91(6), Cl(1)-P(1)-C(1): 117.19(12), Cl(2)-P(1)-C(1): 109.03(18), Cl(1)-P(1)-C(5): 109.92(13), Cl(2)-P(1)-C(5): 116.62(13), C(1)-P(1)-C(5): 109.03(18).

Die Molekülstruktur von **30** im Kristall zeigt ein 1,1-Dichlor- λ^5 -2,4,6-Triarylphosphinin, welches scheinbar unter Oxidation des P(III)-Zentrums durch das eingesetzte Gold(I)-Chlorid gebildet wurde. Vermutlich wurde die Gold(I)-Verbindung unter Reduktion in elementares Gold umgesetzt,

welches in der Reaktionslösung kolloidal vorliegt und die dunkle bzw. purpurfarbene Reaktionslösung erklären würde (Cassiuscher Goldpurpur). Der Vergleich mit der λ^3 -Ausgangsverbindung **11** zeigt vor allem Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln innerhalb des Phosphinin-Ringes. Der C-P-C-Winkel mit 109.03° ist durch die Oxidation größer als im entsprechenden λ^3 -Phosphinin, welcher einen C-P-C-Winkel von 101.0° aufweist. Diese stärkere Verzerrung des Hexagons geht zusätzlich mit einer Verkürzung der Bindungslängen des Phosphininringes einher. Die P-C-Bindungen sind mit einer Länge von 1.716 bzw. 1.719 Å wesentlich kleiner als in **11**, mit P-C-Bindungslängen von 1.746 und 1.740 Å. Auch die C-C-Bindungslängen sind geringfügig verkürzt und weisen im Schnitt einen Abstand von 1.390 Å verglichen mit 1.410 Å auf. Diese Verkürzung könnte auf den elektronenziehenden, negativen induktiven Effekt beider Chlor-Atome zurückzuführen sein. Die P-Cl-Bindungslänge von 2.0447 beziehungsweise 2.0669 Å liegt im Bereich einer P-Cl-Einfachbindung (2.04 Å).^[90]

In der Literatur wurden dihalogenierte λ^5 -2,4,6-Triarylphosphinine bisher lediglich mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie beschrieben, sodass **30** die erste Verbindung ist, welche vollständig strukturell aufgeklärt wurde.^[91,92] Durch UV-Bestrahlung einer Lösung aus dem jeweiligen 2,4,6-Triarylphosphinin und PCl_5 beziehungsweise elementarem Brom in Tetrachlormethan wurden die bisherigen Literaturbeispiele dargestellt. Die hier beschriebene Syntheseroute repräsentiert einen alternativen Zugang zu 1,1-Dichlor- λ^5 -2,4,6-Triarylphosphininen.

Die beiden Phosphinin-Ring-Protonen an der 3- und 5-Position erscheinen typischerweise im Tieffeld als Dublett durch die Kopplung mit dem ^{31}P -Kern (**Abbildung 72**).

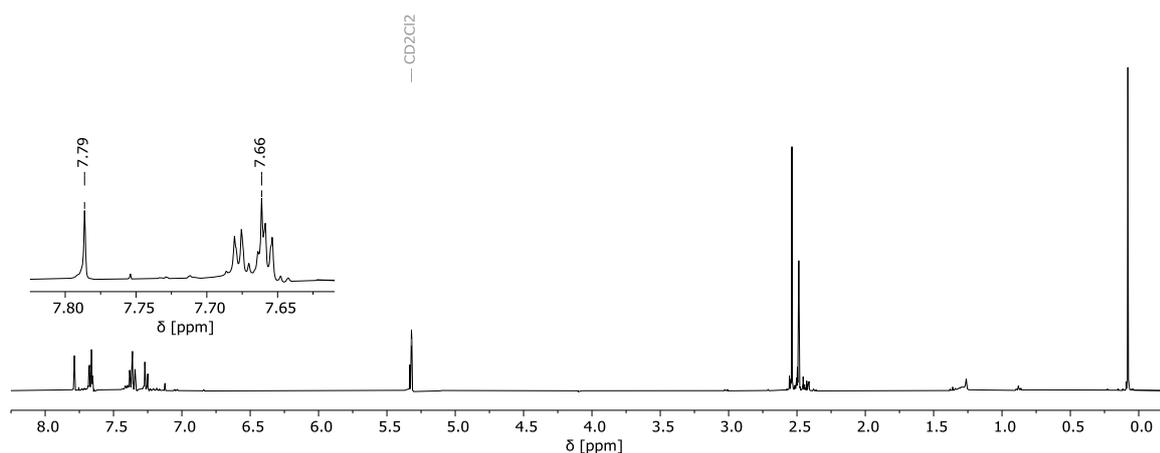


Abbildung 72: ^1H -NMR-Spektrum der Kristalle von **30** in trockenem Methylenchlorid- d_2 . Das Multipllett bei 7.72 ppm ist vergrößert dargestellt.

Der Einfluss der Chlorid-Gruppen unter Oxidation des P(III)-Zentrums lässt sich auch an der $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante der beiden Protonen erkennen. Das Dublett ist mit einem Wert von

$^3J_{HP} = 50.1$ Hz wesentlich vergrößert (Vergleich mit **11**: $^3J_{HP} = 6.0$ Hz) und überlagert sich mit den anderen aromatischen Multipletts. Die erhöhte Kopplungskonstante könnte durch den erhöhten C-P-C-Winkel zurückzuführen sein und ist in Übereinstimmung mit den literaturbekannten Kopplungskonstanten von λ^5 -2,4,6-Triarylphosphininen.^[92] Die nicht-alternierenden Bindungslängen im Phosphinin-Ring und die chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen sprechen für die Aromatizität der Verbindung.

Die Bildung von **30** geht mit einigen, bisher ungeklärten Fragen einher. Es wurde bei der Reaktion ein Äquivalent der Gold(I)-Chlorid-Verbindung eingesetzt, dennoch kam es zur vollständigen, selektiven Umsetzung zu **30**, also unter dem theoretischen Verbrauch zweier Äquivalente des Gold-Präkursors. Konsequenterweise müssten 0.5 Äquivalente des unreaktierten Phosphinins **11** in der Reaktionslösung vorliegen, was im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung jedoch nicht nachgewiesen wurde. Die Reaktion wurde zunächst in DCM durchgeführt, sodass angenommen wird, dass das zweite Chlor-Atom möglicherweise aus dem Lösungsmittel stammt. Dementsprechend wurde die Reaktion in THF wiederholt. Doch auch hier wurde nach einer längeren Reaktionszeit eine Umsetzung zu **30** beobachtet (**Abbildung 73**).

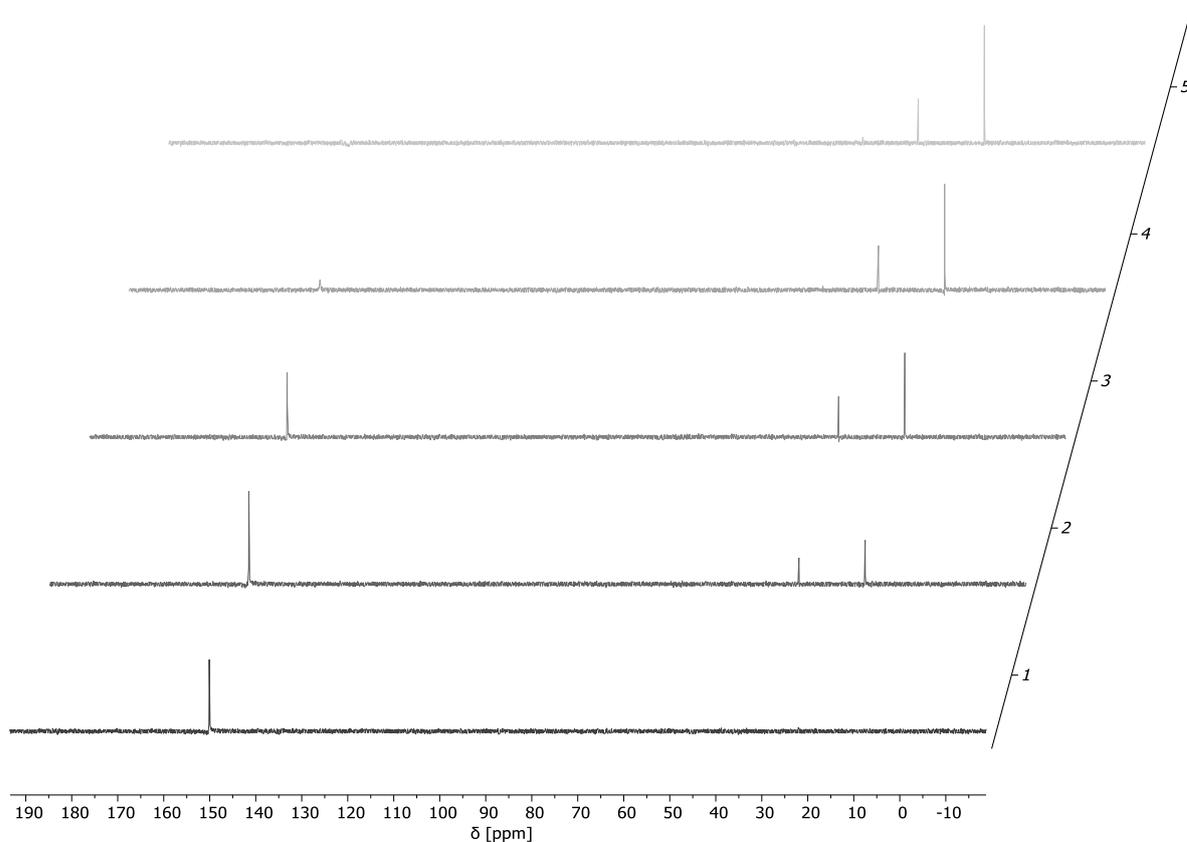


Abbildung 73: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, Reaktionsverlauf der Umsetzung von **11** mit $[\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2]$ in THF bei Raumtemperatur, #1: Nach 20 Minuten, #2: Nach einer Nacht, #3: Nach zwei Tagen, #4: Nach 4 Tagen, #5: Nach einer Woche.

Das vermeintliche Koordinationsprodukt **29** bei $\delta = 150.1$ ppm hat sich nach einer Nacht teilweise zu **30** und einer unbekanntem Verbindung mit einer neuen Resonanz bei $\delta = 31.1$ ppm umgesetzt und wurde nach einer Woche Rühren bei Raumtemperatur vollständig aufgebraucht. Dieser Reaktionsverlauf steht im Gegensatz zu der Reaktionsdurchführung in DCM, bei der **30** bereits nach einer Nacht quantitativ und selektiv gebildet wurde. Es scheint, dass die Durchführung in DCM die Reaktion erheblich beschleunigt und dass die Verwendung von THF mit einem Selektivitätsverlust einher geht. Die von DIMROTH *et al.* aufgeführten Literaturbeispiele sind äußerst reaktiv und reagieren unter anderem mit Wasser unter Verlust der Aromatizität zu cyclischen Phosphinsäure-Derivaten (**Abbildung 74**).^[91]

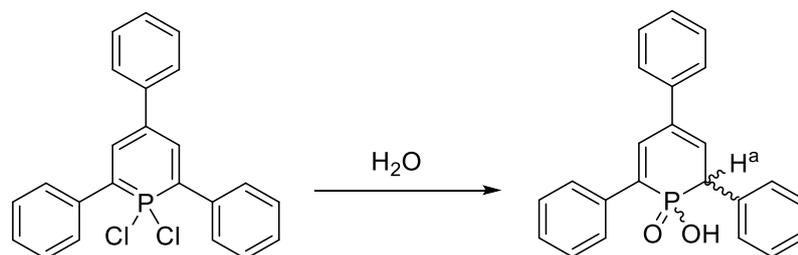


Abbildung 74: Synthese einer cyclischen Phosphinsäure-Verbindung nach DIMROTH.

Möglicherweise ist die Resonanz bei $\delta = 31.1$ ppm der Anwesenheit von Wasser bedingt und spiegelt das entsprechende Phosphinsäure-Derivat wider. Dementsprechend wurde zu einer Reaktionslösung aus vollständig gebildetem **30** in DCM einige Tropfen Wasser zugegeben (**Abbildung 75**).

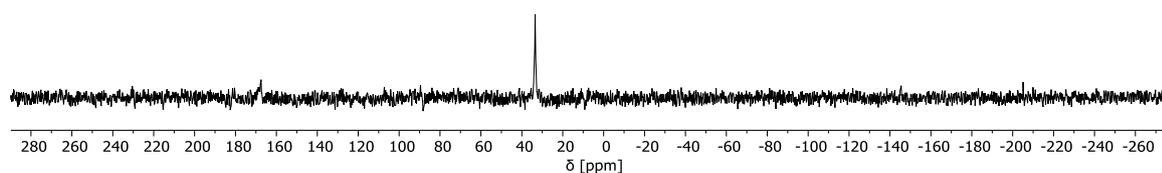


Abbildung 75: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, Zugabe von wenigen Tropfen dest. Wasser zu einer Reaktionslösung von **30** unter Bildung von **30a**.

Tatsächlich zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Präsenz einer neuen Resonanz bei $\delta = 32.2$ ppm ($\delta(\mathbf{30}) = 16.2$ ppm), welche mit der beobachteten Resonanz bei der Durchführung der Reaktion in THF gut übereinstimmt ($\delta = 31.1$ ppm). Wird die Reaktion mit trockenem DCM durchgeführt, welches nicht frisch entnommen wurde, bildet sich ebenfalls nach einer Nacht die Resonanz mit der chemischen Verschiebung von $\delta = 31.7$ ppm aus, welche nach wenigen Tagen unter dem vollständigen Verbrauch von **30** quantitativ gebildet wird. Offensichtlich ist **30** äußerst

wasserempfindlich, sodass kleinste Mengen Wasser in den verwendeten Lösungsmitteln die Synthese von **30** und Aufarbeitung schwierig gestalten. Die säulenchromatographische Aufreinigung lieferte das vermeintliche Wasser-Additionsprodukt **30a** als eine verunreinigte Fraktion durch Eluieren mit 1:1 EtOAc / *n*-Hexan. Das sehr polare Laufverhalten und das ^1H -NMR könnten für das Vorhandensein eines Phosphinsäure-Derivates sprechen. Dabei zeigt die Resonanz des vermeintlichen H^a ein scheinbares Dublett von Dublett mit $J = 15.4$ und 11.0 Hz (**Abbildung 76**).

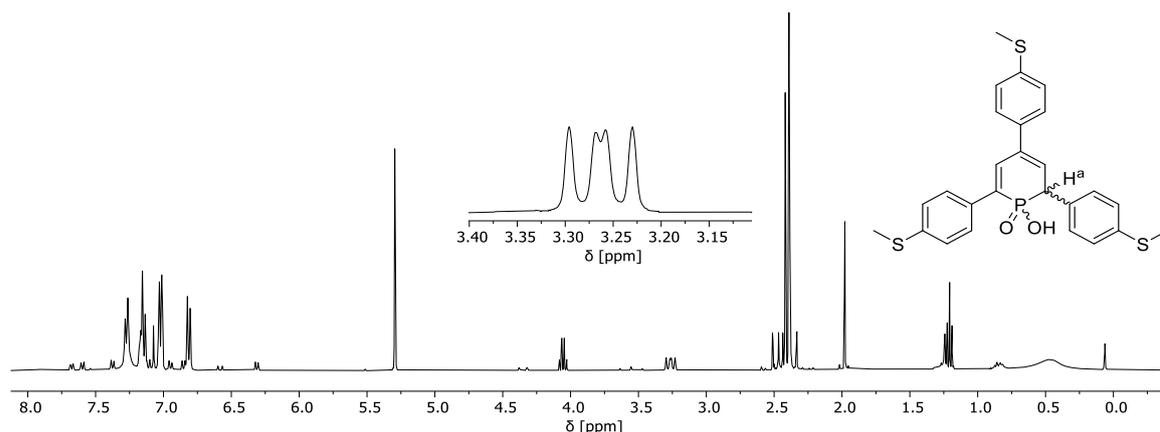


Abbildung 76: ^1H -NMR-Spektrum in Methylenchlorid- d_2 von **30a** nach säulenchromatographischer Aufreinigung. Die H^a -Resonanz ist größer dargestellt. Postulierte Struktur von **30a**.

Im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum erscheint die H^a -Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.26$ ppm als ein Singulett, wodurch beide Kopplungskonstanten offensichtlich durch Kopplungen mit ^{31}P -Kernen zustande kommen müssen. Da im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC-NMR-Spektrum nur eine Kopplung dieser Resonanz mit demselben Phosphorkern beobachtet wurde, liegt die Vermutung nahe, dass das scheinbare Dublett von Dublett H^a in Wirklichkeit durch zwei diastereomere Protonen H^a und H^{a*} als zwei naheliegende Dubletts beschrieben wird (**Abbildung 77**). Dies würde eine Überlagerung beider Resonanzen der Diastereomere im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum voraussetzen, da nur eine einzige, jedoch leicht verbreiterte Resonanz zu erkennen ist.

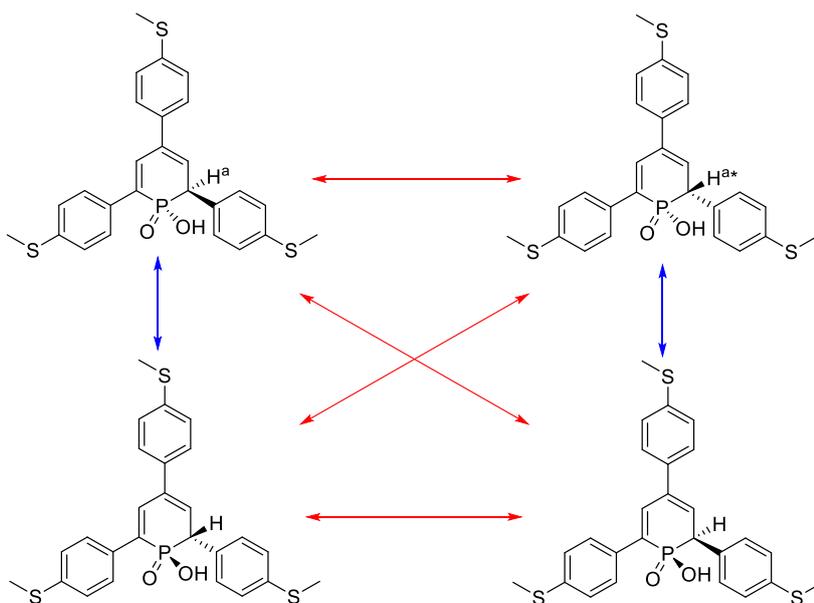


Abbildung 77: Mögliche Diastereomere von **30a**. Rot: Diastereomere, Blau: Enantiomere.

Jedes dieser vier möglichen Isomere hat zwei Diastereomere, welche untereinander ein Enantiomeren-Paar bilden, das nicht im NMR-Spektrum unterschieden werden kann. Somit sind maximal nur zwei Resonanzen zu erwarten, unabhängig davon, ob die P-OH-Bindung am prochiralen Phosphor auf der *Re* oder *Si*-Seite der P=C-Bindung gebildet wird. Säulenchromatographie mit einer chiralen HPLC könnte die Anwesenheit von zwei Diastereomeren beweisen, doch konnte dies im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr untersucht werden.

Interessanterweise führt die Addition von Wasser zu dem *in situ* gebildeten Gold(I)-Komplex **29**, aus dem sich **30** über Nacht bildet, ebenfalls zu einer sofortigen Umsetzung zu einer neuen Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 35.5$ ppm (**Abbildung 78**).

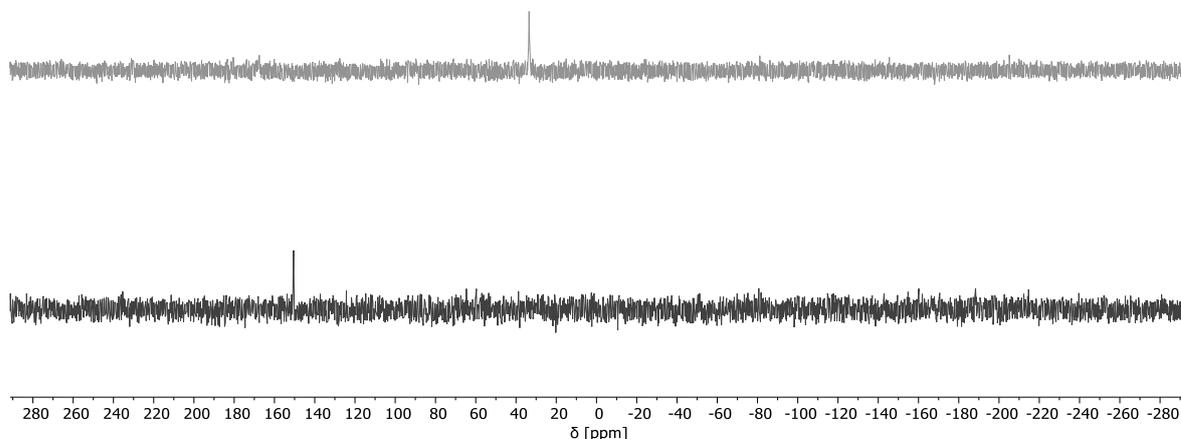


Abbildung 78: Zugabe von einem Tropfen Wasser zu dem vermeintlichen Gold(I)-Komplex **29** unter Bildung einer neuen Verbindung mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 35.5$ ppm (oben), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vor der Zugabe von Wasser (unten).

Es handelt sich hierbei nicht um dasselbe Wasser-Additionsprodukt, welches nach der Zugabe von Wasser zu dem 1,1-Dichlor-Phosphinin **30** (*vide supra*) beobachtet wurde. Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der jeweiligen Wasser-Additionsprodukte ($\delta(\mathbf{30a}) = 31.7$ ppm und $\delta(\mathbf{29a}) = 35.5$ ppm) sind referenziert und die entsprechenden ^1H -NMR-Spektren unterschiedlich. Bei der Aufarbeitung dieser neuen Verbindung zeigte eine erneute NMR-Kontrolle die reversible Bildung des vermeintlichen Gold(I)-Komplexes **29** (**Abbildung 79**).

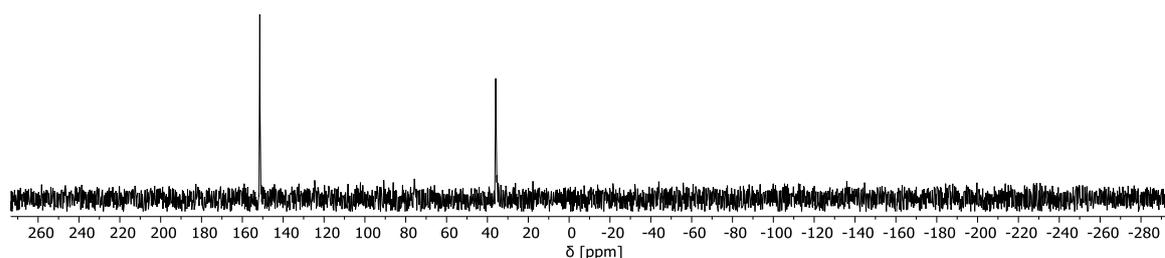


Abbildung 79: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Chloroform-*d*, Reversible Bildung des Gold(I)-Komplexes **29** ($\delta = 151.5$ ppm) unter gleichzeitiger Anwesenheit des Wasser-Additionsproduktes **29a** ($\delta = 35.9$ ppm).

Es wurde lediglich das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in deuteriertem Chloroform aufgenommen. Entweder bewirkte das Anlegen des Vakuums die formale Abspaltung von Wasser aus dem unbekanntem Wasser-Additionsprodukt oder die Rückreaktion zum Gold(I)-Komplex **29** wurde durch die Zugabe von Chloroform induziert. Die Zugabe von einem Tropfen

Wasser führte erneut zur vollständigen Bildung des Wasser-Additionsproduktes **29a**. Nachdem die Suspension vom Lösungsmittel befreit wurde, zeigte die NMR-Kontrolle in THF nur die Resonanz von **29a**; die Resonanz des Gold(I)-Komplexes **29** war erst durch Zugabe von DCM im NMR-Spektrum zu erkennen. Dies würde für ein lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht sprechen.

Eine Isolation von **29a** war erfolglos, sodass keine vollständige Strukturaufklärung möglich war. Dennoch liegt die Vermutung nahe, dass es sich um den Gold(I)-Komplex **29** handelt, an dessen Phosphinin-Liganden ein Molekül Wasser formal addiert hat (**Abbildung 80**).

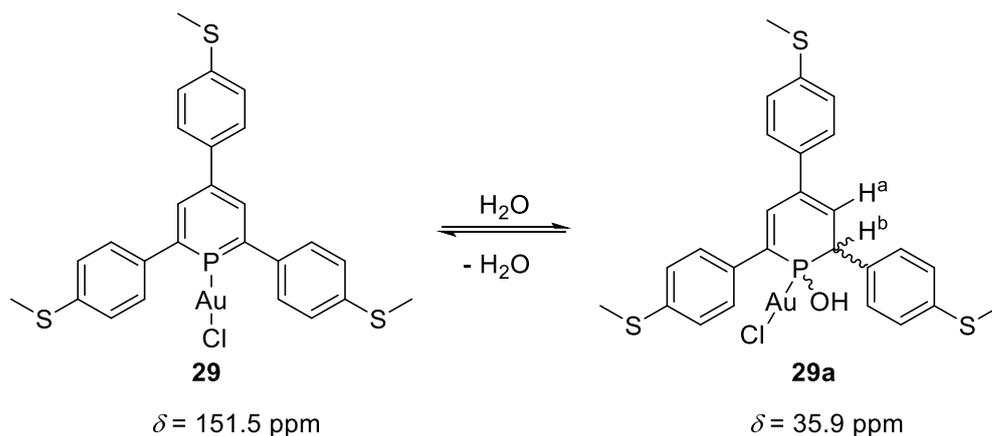


Abbildung 80: Reversible Wasseraddition an Phosphinin-Gold(I)-Komplex **29**.

Dass Komplexe mit Triarylphosphininen als Liganden in der Lage sind Wasser zu addieren, wurde bereits an Rhodium-, Iridium- und Rhenium-Komplexe beobachtet und in der Literatur beschrieben, wobei letztere Komplexverbindungen eine temperaturabhängige Reversibilität der Wasseraddition zeigten (**Abbildung 81**).^[20,36]

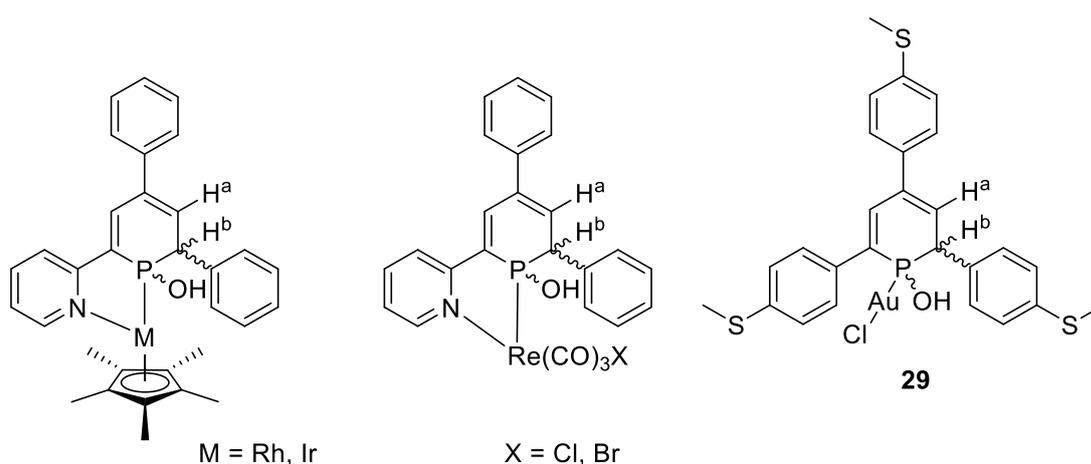


Abbildung 81: Literaturbekannte Beispiele von Wasseradditionen an 2,4,6-Triarylphosphinin-Komplexen und postulierte Struktur von **29a**.

Die entsprechenden Wasser-Additionsprodukte zeigen ebenfalls eine erhebliche Verschiebung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Resonanz ins Hochfeld. Für das vermeintliche Wasser-Additionsprodukt **29a** wurde eine für olefinische Protonen typische chemische Verschiebung von $\delta = 6.25$ ppm für H^{a} mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HP}} = 21.7$ Hz beobachtet, während H^{b} eine erwartungsgemäß größere Kopplungskonstante zum Phosphor mit $^2J_{\text{HP}} = 26.1$ Hz bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.98$ ppm aufweist. Die Werte stimmen gut mit den Werten des Rhodium- (H^{a} : 6.53 ppm, ($^3J_{\text{HP}} = 8.0$ Hz), H^{b} : $\delta = 4.78$ ppm ($^2J_{\text{HP}} = 12.0$ Hz)) und des Iridium-Komplexes (H^{a} : 6.66 ppm, ($^3J_{\text{HP}} = 9.6$ Hz), H^{b} : $\delta = 4.61$ ppm ($^2J_{\text{HP}} = 12.4$ Hz)) überein. Die Beobachtung nur eines Satzes an H^{a} und H^{b} Resonanzen schließt die Bildung von diastereomeren Produkten durch zufällige *syn*- oder *anti*-Addition aus. Eine zusätzliche Unterstützung des Strukturvorschlages für **29a** durch sowohl massenspektrometrische Untersuchungen als auch die Isolation der Verbindung schlugen jedoch fehl.

Zusammengefasst zeigt die Reaktion ein außergewöhnliches Verhalten gegenüber Wasser, da einerseits der intermediär gebildete Gold(I)-Komplex **29** ($\delta = 151.5$ ppm) durch Zugabe eines Tropfen Wassers sofort quantitativ zum vermeintlichen Wasser-Additions-Gold(I)-Komplex **29a** ($\delta = 35.9$ ppm) reagiert, welcher im lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht zu **29** steht. Andererseits zeigt die Reaktionsdurchführung über Nacht bei Raumtemperatur eine Redoxreaktion unter Bildung des λ^5 -Phosphinins **30** ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 16.2$ ppm), welches in Anwesenheit kleinster Wassermengen ebenfalls zu einem vermeintlichen Wasser-Additionsprodukt **30a** ($\delta = 31.7$ ppm) weiterreagiert (**Abbildung 82**).

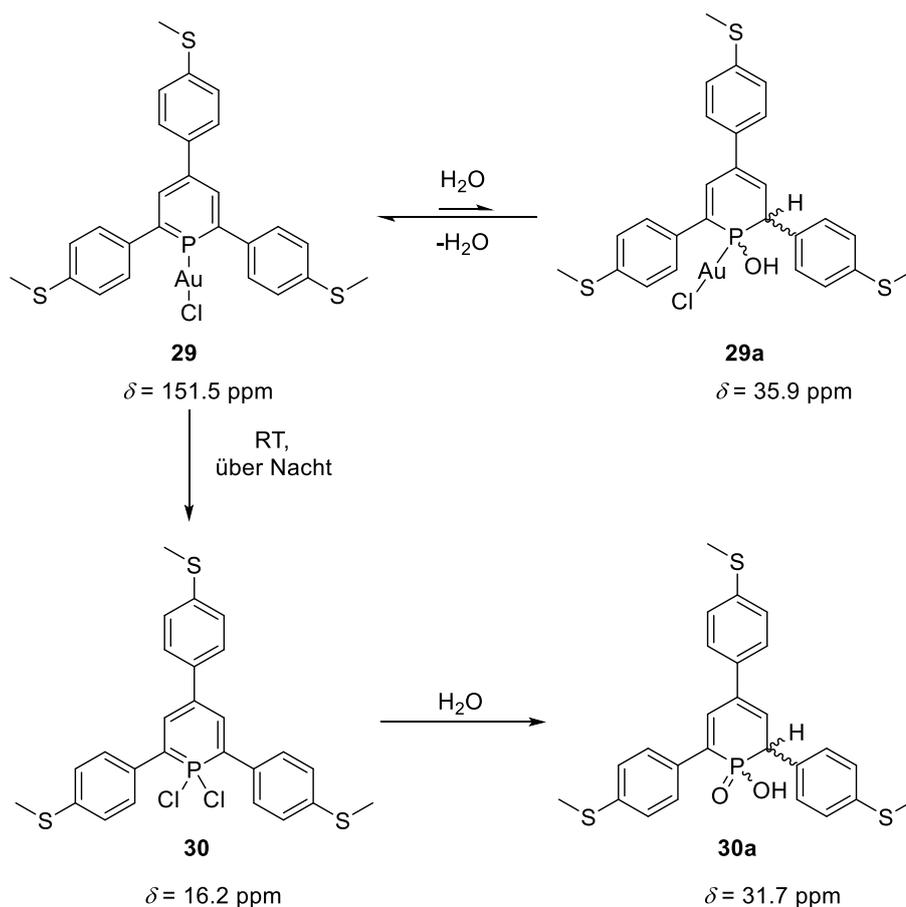


Abbildung 82: Zusammengefasste Reaktivitäten gegenüber Wasser und postulierte Wasser-Additionsprodukte des Gold(I)-Komplexes **29** und von **30**.

Die Durchführung der Reaktion zu **30** in nicht 100%ig wasserfreien Lösungsmitteln zeigte die selektive Bildung der unbekanntes Spezies **30a** ($\delta = 31.7 \text{ ppm}$) über die Intermediate des Gold(I)-Komplexes **29** und des 1,1-Dichlor- λ^5 -Phosphinins **30**. Obwohl der Gold(I)-Komplex **29** mit Wasser eine Konkurrenz-Reaktion zu **29a** eingeht, erfolgt in Anwesenheit von Wasser selektiv die Bildung von **30a**. Diese Chemoselektivität kann nur erklärt werden, wenn das beobachtete Gleichgewicht zwischen dem Gold(I)-Komplex **29** und dem entsprechenden Wasser-Additionsprodukt **29a** stärker auf der Seite des Gold(I)-Komplexes **29** liegt, sofern kein Überschuss an Wasser vorhanden ist. Die Reaktion zum 1,1-Dichlor- λ^5 -Phosphinin **30** muss dabei über den Gold(I)-Komplex **29** verlaufen. Dies wird durch die nicht beobachtete Umsetzung zu **30**, während das Gleichgewicht zwischen **29** und **29a** vollständig auf der Seite von **29a** liegt, zusätzlich unterstützt. Unter ständiger Umsetzung des Gold(I)-Komplexes zu **30** verschiebt sich nach Le Chatelier das Gleichgewicht zwischen **29** und **29a** zum Gold(I)-Komplex **29**, wodurch **29a** ebenfalls aufgebraucht wird. Dies erklärt sowohl die Selektivität als auch die Tatsache, dass trotz Anwesenheit von Wasser, keine Resonanz des entsprechenden Wasser-Additionsproduktes des Gold(I)-Komplexes **29a** ($\delta = 35.9 \text{ ppm}$) nach beendeter Reaktion beobachtet wurde.

Die beobachtete Redoxreaktion in Anwesenheit eines Gold(I)-Präkursors wurde bisher nicht für Phosphinine in der Literatur beschrieben. Offensichtlich ist die Oxidation des P(III)-Zentrums in **11** begünstigt, vermutlich durch den Einbau der zusätzlichen, elektronenschiebenden Thiomethylgruppen. Durch die Einbeziehung der freien Elektronenpaare des Schwefels und die damit verbundene Erweiterung des delokalisierten π -Systems, was durch den partiellen Doppelbindungscharakter der S-C-Bindung unterstützt wird (*vide supra*), ist eine erhöhte Elektronendichte am P(III)-Zentrum möglich. Dies könnte mit einem stärkeren Oxidations-Bestreben einhergehen. Konsequenterweise wurde ein Vergleichsexperiment mit **8**, in dem nur eine Thiomethylgruppe in das Phosphinin-Gerüst eingebaut wurde, durchgeführt (**Abbildung 83**).



Abbildung 83: Vergleichsexperiment, Koordination von **8** mit $[\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2]$.

Die Reaktion war nach 15-minütigem Rühren bei Raumtemperatur beendet und zeigte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine einzelne Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 152.4$ ppm. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Zwischenprodukt **29** bei der Synthese des 1,1-Dichlor- λ^5 -Phosphinins mit einem Wert von $\delta = 150.1$ ppm, was die Annahme eines linearen Gold-Komplexes als Zwischenprodukt zusätzlich bestärkt. Tatsächlich wurde keine weitere Reaktion des Komplexes in Form einer Wasser-Addition oder Redoxreaktion beobachtet und das langsame Abkühlen einer gesättigten Lösung ergab geeignete Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse (**Abbildung 84**).

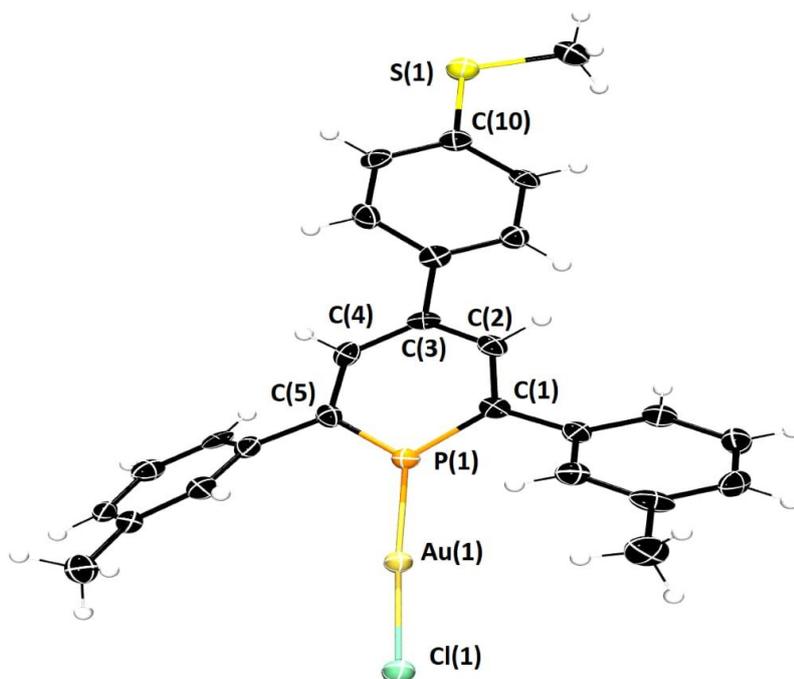


Abbildung 84: Molekülstruktur von **27** im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an, Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtsgründen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P(1)-Au(1): 2.2022(19), Cl(1)-Au(1): 2.2743(19), P(1)-C(1): 1.727(8), P(1)-C(5): 1.737(7), C(1)-C(2): 1.404(10), C(2)-C(3): 1.390(10), C(3)-C(4): 1.403(10), C(4)-C(5): 1.398(10), S(1)-C(10): 1.770(7); Cl(1)-Au(1)-P(1): 176.82(7), Au(1)-P(1)-C(1): 125.0(3), Au(1)-P(1)-C(5): 127.6(3), C(5)-P(1)-C(1): 107.3(4).

Die Molekülstruktur von **27** im Kristall weist keine strukturellen Besonderheiten auf und gibt die erwartete, annähernd lineare Koordination wieder. Das Ausbleiben der Redoxreaktion unter denselben Reaktionsbedingungen verstärkt die Annahme, dass die zusätzlichen Thiomethylgruppen in der Tat für die unterschiedliche Reaktivität verantwortlich sind. Diese erhöhte Reaktivität könnte mit einem energetisch höher liegendem HOMO einhergehen, weshalb quantenchemische Berechnungen mit dem Basissatz RB3LYP 6-311+G(d,p) durchgeführt wurden (**Abbildung 85**).

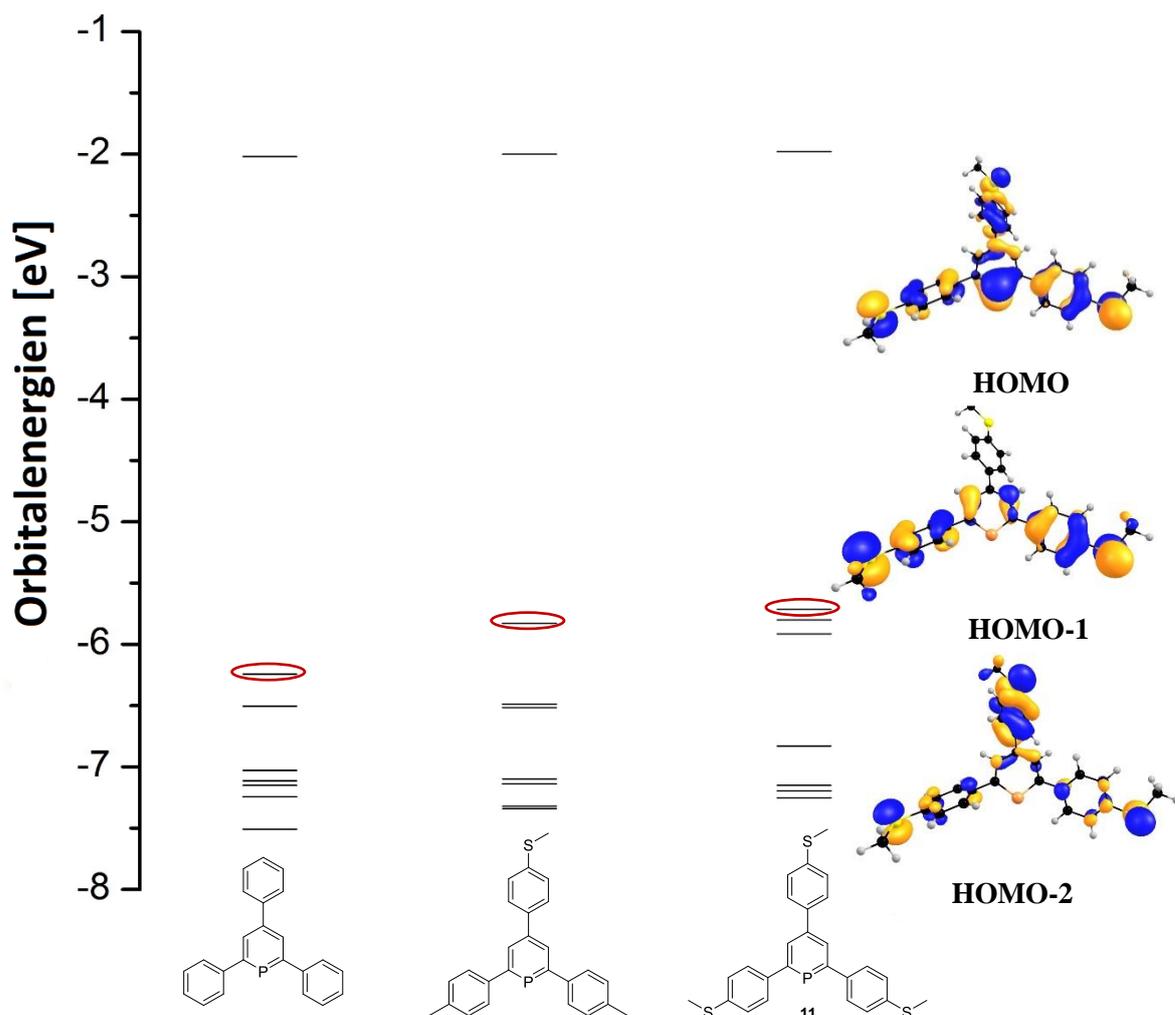


Abbildung 85: Energetische Niveaus der Grenzorbitale ausgewählter 2,4,6-Triarylphosphinine.

Das jeweilige HOMO ist rot eingekreist. Die Grenzorbitale von **11** sind dargestellt.

Die energetischen Niveaus der Grenzorbitale der drei abgebildeten 2,4,6-Triarylphosphinine wurden berechnet, wobei der Trend der jeweiligen HOMO-Grenzorbitale in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen steht. Das HOMO des Phosphinins **11** mit drei Thiomethylgruppen liegt energetisch am höchsten, was die höhere Oxidationsempfindlichkeit erklären könnte. Verglichen mit dem energetisch niedrig liegenden HOMO des unsubstituierten 2,4,6-Triphenylphosphinins, ist der elektronenschiebende Einfluss der Thiomethyl-Gruppe sichtbar ausgeprägt. Die entsprechenden LUMO-Grenzorbitale sind praktisch unbeeinflusst, sodass der LUMO-HOMO-Abstand mit zunehmendem Grad der Thiomethyl-Substitution kleiner wird. Auch wenn der energetische Unterschied der HOMO-Grenzorbitale von **11** und dem Phosphinin, welches lediglich eine Thiomethylgruppe besitzt, nur 0.1 eV beträgt, weist **11** anstatt einem Orbital drei energetisch ähnliche Orbitale auf, in denen die Elektronenpaare der Schwefel-Atome antibindend mit dem aromatischen Phosphinin-Ring konjugiert sind. Lägen alle drei Aryl-Ringe in einer Ebene, wäre der antibindende Charakter durch eine bessere Konjugation stärker ausgeprägt und der

energetische Wert des HOMO-Grenzorbitals vermutlich höher, womit das stärkere Bestreben zur Oxidation eventuell erklärt werden könnte. Ob die entsprechenden Rotationsbarrieren bei Raumtemperatur in Lösung überwunden werden können, wurde jedoch nicht untersucht. Des Weiteren tragen das HOMO, HOMO-1 und HOMO-2 zu den π -Donoreigenschaften bei, sodass **11** mit dem energetisch höchst liegenden HOMO theoretisch bessere π -Donoreigenschaften aufweisen sollte.

Ergänzend zu den quantenchemischen Berechnungen wurden die entsprechenden Phosphinine auf ihr Redoxverhalten cyclovoltammetrisch untersucht (**Abbildung 86**).

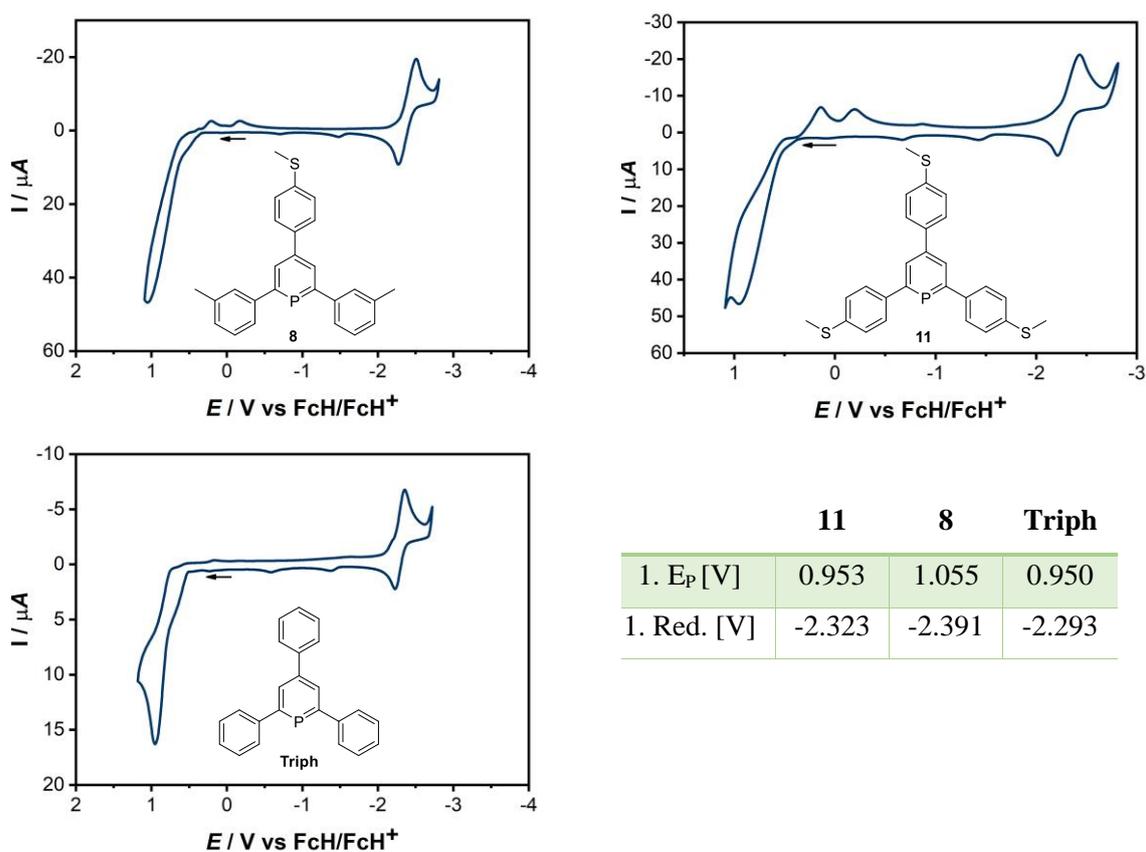


Abbildung 86: CV-Messungen der 2,4,6-Triarylphosphinine **11**, **8** und 2,4,6-Triphenylphosphinin (**Triph**) in THF, 0.1 mmol $(^t\text{Bu})_4\text{NPF}_6$.

Die cyclovoltammetrischen Messungen zeigten kein bedeutsam kleineres Oxidationspotential für **11** auf. Das Oxidationspotential ist nahezu identisch mit dem des 2,4,6-Triphenylphosphinins (1. $E_p = 0.953$ V und 0.950 V) und ist nur unwesentlich kleiner als **8** (1. $E_p = 1.055$ V), welches im Vergleichsexperiment nicht dieselbe Reaktivität zeigte. In der Hinsicht stimmen die hier beschriebenen Ergebnisse nicht mit den quantenchemischen Berechnungen überein, da besonders

das HOMO von 2,4,6-Triphenylphosphinin energetisch bedeutsam niedriger liegt. Eine direkte Korrelation der Oxidationspotentiale und der Energieniveaus der HOMO-Grenzzorbitale ist somit ausgeschlossen. Die reversiblen Reduktionsbanden sind klar zu erkennen und weisen fast identische Werte auf, was in Übereinstimmung mit den untereinander entarteten LUMO-Grenzzorbitalen der Phosphinine ist. Bemerkenswert ist das Auftreten zweier Re-Reduktions-Banden von **8** (1.ReRed.: 0.138 V, 2. ReRed.: -0.197 V) und **11** (1.ReRed.: 0.206 V, 2. ReRed.: -0.173 V), wobei diese für das dreifach thiomethylierte Phosphinin besonders intensiv sind. Die Vermutung liegt nahe, dass die Thiomethylgruppen dabei eine ausschlaggebende Rolle spielen, da etwaige Re-Reduktionsbanden nicht beim 2,4,6-Triphenylphosphinin zu beobachten sind. Da das Oxidationspotential des 2,4,6-Triphenylphosphinins nahezu identisch zu **11** ist und da die Anwesenheit von Thiomethylgruppen möglicherweise einen Einfluss auf die Redox-Chemie der Reaktion hat, wurde 2,4,6-Triphenylphosphinin unter denselben Bedingungen mit $[\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2]$ sowohl in An- als auch in Abwesenheit von Thioanisol durchgeführt (**Abbildung 87**).

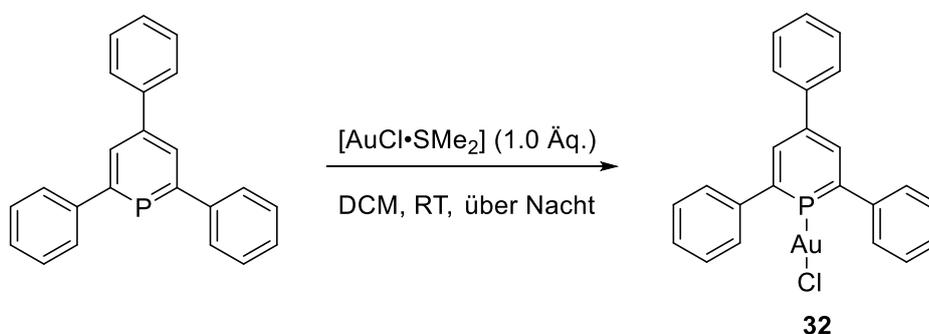


Abbildung 87: Vergleichsexperiment mit 2,4,6-Triphenylphosphinin.

Die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte eine sofortige, vollständige Reaktion zum Gold(I)-Komplex **32** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 154.3$ ppm bzw. $\delta = 157.4$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Anwesenheit von Thioanisol. Die Gold(I)-Komplexe wurden nach einer Nacht Rühren nicht weiter umgesetzt. Die einzigartige Gold(I)-induzierte Oxidation von **11** hängt somit vermutlich von einem Zusammenspiel mehrerer Faktoren ab.

Sowohl die quantenchemischen Berechnungen als auch die experimentellen Befunde aus den cyclovoltametrischen Untersuchungen können diese unterschiedliche Reaktivität von **11** nicht eindeutig erklären. Wahrscheinlich ist ein komplexerer Mechanismus für die Bildung des λ^5 -Phosphinins verantwortlich. Ein möglicher Erklärungsansatz könnte die von STÄDE und MÄRKL beschriebenen Reaktionen von 2,4,6-Triphenylphosphininen mit Quecksilber(II)-Verbindungen liefern (**Abbildung 88**).^[93,94]

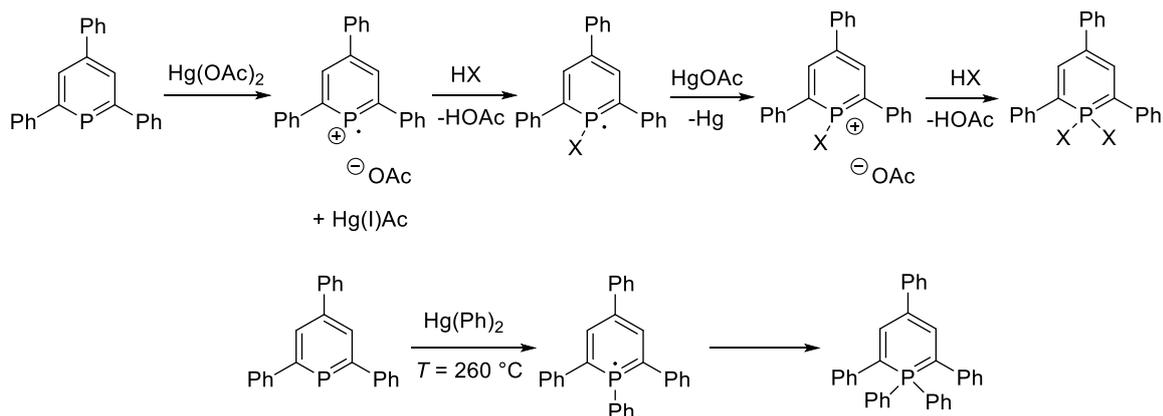


Abbildung 88: Quecksilbervermittelte Oxidation und nucleophile Addition an 2,4,6-Triphenylphosphinin, oben: mit Quecksilber(II)-Acetat in Anwesenheit von Alkoholen durch STÄDE, unten: mit Diphenyl-Quecksilber(II) bei hohen Temperaturen durch MÄRKL.

In beiden beschriebenen Reaktionen wird angenommen, dass das weiche Phosphoratom unter Reduktion des ebenfalls weichen Quecksilbers oxidiert wird. Das kationische Radikal, welches anschließend nucleophil angegriffen wird, konnte von STÄDE im ESR-Spektrum nachgewiesen werden. Dieses Radikal wird erneut unter Bildung von elementarem Quecksilber oxidiert und das resultierende, kurzlebige λ^4 -Phosphinin sofort nucleophil angegriffen, was letztendlich in der Bildung der entsprechenden λ^5 -Phosphinine resultiert. Dieser Mechanismus ist möglicherweise auf die Synthese von **30** übertragbar. Gold(I)-Verbindungen sind ebenfalls weiche Lewis-Säuren und Chlorid-Anionen sollten sicherlich kationische Spezies durch einen nucleophilen Angriff stabilisieren können. Die beschriebenen kationischen Spezies sollten durch die erhöhte π -Elektronendichte durch den Einbau dreier Thiomethylgruppen zusätzlich stabilisiert werden.

2.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Synthese neuartiger 2,4,6-Triarylphosphininie über die Perylumsalz-Route beschrieben. Diese Phosphinine wurden auf ihre koordinationschemischen Eigenschaften mit Kupfer(I)-Verbindungen untersucht, um den Einfluss der unterschiedlichen Substitution im Gerüst des Phosphinins auf mögliche lumineszierenden Eigenschaften der entsprechenden Kupfer(I)-Komplexe zu bestimmen. Dabei wurden eine Vielzahl unterschiedlicher Kupfer(I)-Salze verwendet, deren Komplex-Verbindungen mit den Phosphininen z.T. vollständig strukturell aufgeklärt wurden. Diese zeigten nicht die erwartete Bildung von Heterocuban-Strukturen, sondern stets die Anwesenheit von Koordinationspolymeren im Festkörper. Ein immer wiederkehrendes Strukturmotiv waren dabei die verbrückenden Halogenid-Liganden, welche die Bildung der Polymer-Struktur durch Verknüpfung zweier Kupfer(I)-Zentren erst ermöglichen. Besitzt der Phosphinin-Ligand eine Thiomethylgruppe, so ist eine weitere Verbrückung durch die

Koordination über das Phosphor- als auch das Schwefelatom möglich, was in der Bildung von antiparallel geschichteten, polymeren Strukturen unter Verwendung von Kupfer(I)-Bromid und -Chlorid resultierte. Die zusätzliche Koordination über das Schwefelatom wurde nicht im Kupfer(I)-Iodid-basierten Koordinationspolymer beobachtet, was möglicherweise auf sterische Gründe zurückzuführen ist. Die Reaktion mit Tetrakisacetonitrilkupfer(I)-Tetrafluorborat sollte die Bildung von polymeren Strukturen durch die Abwesenheit von verbrückenden Halogenid-Liganden verhindern. Das Ausbleiben der typischen, immensen Niederschlagsbildung unterstützt diese Vermutung und es wurde eine Produkt-Abhängigkeit von den eingesetzten Äquivalenten festgestellt.

In der Intention ein zweidimensionales Koordinationspolymer-Netzwerk durch die Koordination von zusätzlichen Thiomethylgruppen zu erschaffen, wurde das neuartige 2,4,6-*Tris*(4-(methylthio)phenyl)-phosphinin **11** über die Pyryliumsalz-Route synthetisiert. Die Koordination mit Kupfer(I)-Bromid zeigte lediglich die Bildung des Bromid-verbrückten Koordinationspolymers ohne Einbeziehung der Thiomethylgruppen in die Koordination. Die Reaktion mit Gold(I)-Chlorid-Dimethylsulfid als ein weiteres, weiches Münzmetall resultierte in einer beispiellosen Redoxreaktion unter Bildung eines 1,1-Dichlor- λ^5 -Phosphinins **30**. Dabei zeigte sowohl der intermediär gebildete Gold(I)-Phosphinin-Komplex **29** als auch das 1,1-Dichlor- λ^5 -Phosphinin eine erhöhte Reaktivität gegenüber Wasser, was in der Synthese vermeintlicher Wasser-Additions-Addukte resultierte. Diese Beobachtungen sind bisher für das 2,4,6-*Tris*(4-(methylthio)phenyl)-phosphinin **11** einmalig, da entsprechende Vergleichsexperimente mit einem geringeren Grad an Thiomethyl-Substitution am Phosphinin nicht dieselbe Reaktivität aufzeigten. Zur Erklärung dieser einzigartigen Reaktivität wurden quantenchemische Berechnungen als auch cyclovoltammetrische Untersuchungen durchgeführt, welche letztendlich keine schlüssigen Antwort geben konnten, sodass ein komplexes Zusammenspiel mehrerer Faktoren angenommen wird.

2.4 Experimenteller Teil

2.4.1. Allgemeine Angaben

Luft- und hydrolyseempfindliche Reaktionen wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre in Schlenkgefäßen an einer Schlenkanlage mit einem Ölpumpenvakuum (bis zu 10^{-3} mbar) durchgeführt. Alle Reaktionen wurden mit einem elektrischen Magnetprüher gerührt. Die angegebenen Reaktionstemperaturen beziehen sich auf die Temperaturen des Silikonöl-Heizbades. Die verwendeten Lösungsmittel *n*-Pentan, *n*-Hexan, Acetonitril, Toluol und Dichlormethan wurden dem Solventsystem MB SPS-800 der Firma MBRAUN entnommen. Diethylether wurde einer Argon-Schutzgasatmosphäre über Natrium/Benzophenon, Tetrahydrofuran und Ethylenglycoldimethylether über Natrium/Benzophenon getrocknet. Käuflich erworbene

Chemikalien, sowie die deuterierten Lösungsmittel (99.5 Atom%D), wurden ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt. Trockenes d_8 -THF wurde über einer Natrium/Kalium Legierung, d_2 -DCM und d_3 -Acetonitril über CaH_2 getrocknet. Die Dünnschicht-Chromatogramme wurden standardmäßig auf SiO_2 -Fertigplatten Kieselgel 60 F254 der Firma Merck durchgeführt. Säulenchromatische Trennungen wurden an einer *Puriflash SX 420* der Firma Interchim mit sphärischen Hochdruck Kieselgel der Korngröße 30 μm durchgeführt. Das angegebene Laufmittel entspricht dem Laufmittelverhältnis zum Zeitpunkt der Elution des Produktes. ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren wurden an den 400 MHz-Spektrometern *JNM ECA 400 II* oder *JEOL Lamda 400* sowie am *Avance III 700* (700 MHz) gemessen und alle chemischen Verschiebungen sind in Relation zum deuterierten Lösungsmittel angegeben. Die massenspektrometrischen ESI-TOF-Messungen wurden am *Agilent 6210 ESI-TOF* der Firma Agilent Technologies durchgeführt. Elektronenstoß-Ionisationen wurden an einem modifizierten *MAT 711* der Firma Varian MAT aufgenommen. Elementaranalysen wurden am *Vario El* der Firma Elementar durchgeführt. IR-Spektren wurden am *5 SXC Nicolet FT-IR Spektrometer* aufgenommen. Die Durchführung von Mikrowellenreaktionen erfolgte mit einem *Microwave Synthesis Reactor-Monowave 300* der Firma Anton Paar.

Die Daten aller in dieser Arbeit gezeigten Molekülstrukturen im Kristall befinden sich auf dem beigefügtem Massenspeichergerät.

2.4.2 DFT-Berechnungen

Die in **Abbildung 85** dargestellten Ergebnisse der DFT-Rechnungen auf dem Niveau RB3LYP 6-311+G(d,p) wurden von Dr. Evgeny Pidko (*Technische Universität Delft, NL*) erhalten. Die entsprechenden Werte befinden sich auf dem beigefügten Massenspeichergerät.

2.4.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

AAV1: Synthese der symmetrischen Pyryliumsalze

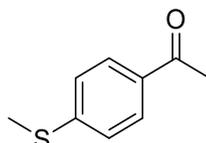
Zu einer Lösung aus dem entsprechenden Benzaldehyd (1.0 Äq.) und dem entsprechenden Acetophenon (2.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss langsam $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (2.0 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für vier Stunden bei $T = 80\text{ °C}$ unter Rückfluss gerührt. Es erfolgte die Zugabe von wenigen Millilitern 1,2-Dichlorethan, falls es die Viskosität der Lösung erforderte. Das Reaktionsgemisch wurde in 800 mL eisgekühlten Diethylether ausgefällt, abfiltriert und anschließend in Methanol oder Acetonitril umkristallisiert.

AAV2: Synthese der symmetrischen Phosphinine

Zu einer Lösung aus Pyryliumsalz (1.0 Äq.) in MeCN wurde unter Luftausschluss langsam $\text{P}(\text{TMS})_3$ (1.5 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung für 16 Stunden bei $T = 90\text{ °C}$ unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Hochvakuum entfernt, der braune Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt und gegebenenfalls mit MeCN gewaschen.

2.4.4. Synthese der 2,4,6-Triarylpyryliumsalze

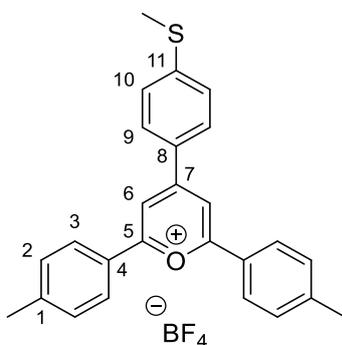
4-(Methylthio)acetophenon (**9**)^[88]



Zu einer eisgekühlten Lösung aus AlCl_3 (27.0 g, 210 mmol, 1.2 Äq.) in 200 mL CHCl_3 wurde Acetylchlorid (17.3 g, 210 mmol, 1.2 Äq.) tropfenweise zugeben. Anschließend wurde eine Lösung aus Thioanisol (26.2 g, 184 mmol, 1.0 Äq.) in 100 mL CHCl_3 innerhalb einer Stunde zu der weiterhin eisgekühlten Reaktionslösung zugegeben. Die dunkelgrüne Lösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Eiskühlung sehr vorsichtig und unter starkem Rühren portionsweise mit Eiswasser (200 mL) versetzt. Nach tropfenweiser Zugabe von 15 mL konzentrierter HCl wurde die wässrige Phase mit 100 mL CHCl_3 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit dest. H_2O (2 x 200 mL), KHCO_3 (aq.) (2 x 200 mL) und Brine (1 x 200 mL) gewaschen. Die gelbe Lösung wurde über NaSO_4 getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Nach dem Waschen des gelb-orangen Rückstandes mit *n*-Pentan konnte **9** als beiger Feststoff (15.2 g, 91.4 mmol, 50%) erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*): $\delta = 7.79$ (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 2.49 (s, 3H), 2.45 (s, 3H) ppm.

4-(4-(Methylthio)phenyl)-2,6-di-*p*-tolylpyryliumtetrafluorborat (1)

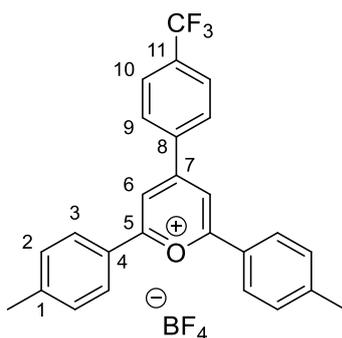


Gemäß **AAV1** wurden 4-Methylacetophenon (10.7 g, 80 mmol) und 4-(Methylthio)benzaldehyd (6.10 g, 40 mmol) mit HBF₄·Et₂O (10.9 mL, 80 mmol) umgesetzt. Nach Umkristallisation in MeCN konnte **1** als roter Feststoff (4.51 g, 9.6 mmol, 48%) erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Acetonitril-*d*₃): $\delta = 8.52$ (s, 2H, 6-H), $8.29 - 8.25$ (m, 4H, 3-H), $8.24 - 8.20$ (m, 2H, 10-H), $7.58 - 7.54$ (m, 6H, 2-H, 9-H), 2.63 (s, 3H, SCH₃), 2.52 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, Acetonitril-*d*₃): $\delta = -151.7$ (m, BF₄⁻) ppm.

2,6-Di-*p*-tolyl-4-(4-(trifluormethyl)phenyl)pyryliumtetrafluorborat (2)

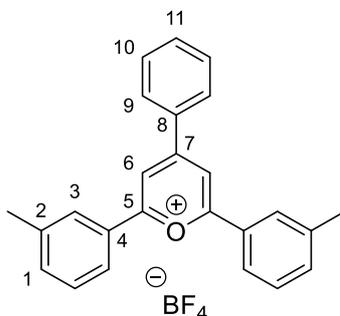


Gemäß **AAV1** wurden 4-Methylacetophenon (10.7 g, 80 mmol) und 4-(Trifluormethyl)benzaldehyd (7.00 g, 40 mmol) mit HBF₄·Et₂O (10.9 mL, 80 mmol) umgesetzt. Nach Umkristallisation in MeCN konnte **2** als orange-gelber Feststoff (2.44 g, 5 mmol, 25%) erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Acetonitril-*d*₃): $\delta = 8.59$ (s, 2H, 6-H), $8.40 - 8.31$ (m, 2H, 10-H), $8.34 - 8.24$ (m, 4H, 3-H), $8.07 - 7.98$ (m, 2H, 9-H), $7.61 - 7.52$ (m, 4H, 2-H), 2.51 (s, 6H, CH₃) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, Acetonitril- d_3): $\delta = -63.65$ (s, CF_3), -151.7 (m, BF_4^-) ppm.

4-Phenyl-2,6-di-*m*-tolylpyryliumtetrafluorborat (3)

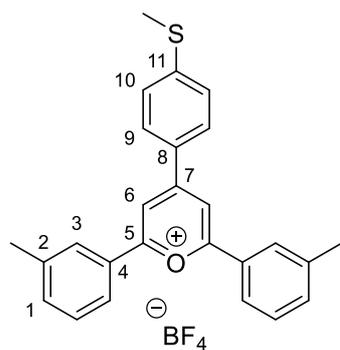


Gemäß **AAV1** wurden 3-Methylacetophenon (10.7 g, 80.0 mmol) und Benzaldehyd (4.24 g, 40.0 mmol) mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (10.9 mL, 80.0 mmol) umgesetzt. Nach Umkristallisation in MeOH konnte **3** als grüner Feststoff (4.32 g, 10.2 mmol, 50%) erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, Acetonitril- d_3): $\delta = 8.66$ (s, 2H, 6-H), 8.32 – 8.28 (m, 2H), 8.24 – 8.19 (m, 4H), 7.90 – 7.79 (m, 1H), 7.81 – 7.70 (m, 2H), 7.70 – 7.62 (m, 4H), 2.54 (s, 6H) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, Acetonitril- d_3): $\delta = -151.7$ (m, BF_4^-) ppm.

4-(4-(Methylthio)phenyl)-2,6-di-*m*-tolylpyryliumtetrafluorborat (4)

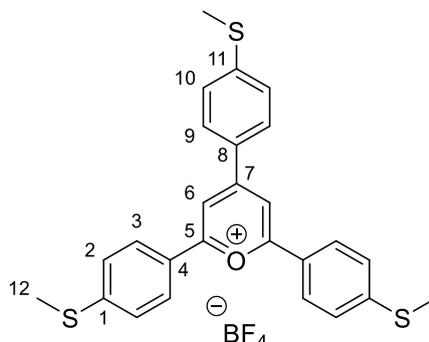


Gemäß **AAV1** wurden 3-Methylacetophenon (7.88 g, 58.8 mmol) und 4-(Methylthio)benzaldehyd (4.47 g, 29.4 mmol) mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (8.01 mL, 58.8 mmol) umgesetzt. Nach Umkristallisation in MeCN und anschließender Heißfiltration konnte **4** als kaminroter Feststoff (4.32 g, 10.2 mmol, 50%) erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, Acetonitril- d_3): $\delta = 8.48$ (s, 2H), 8.20 – 8.16 (m, 2H), 8.14 – 8.10 (m, 4H), 7.64 – 7.56 (m, 4H), 7.51 – 7.45 (m, 2H), 2.58 (s, 3H, SCH_3), 2.50 (s, 6H, CH_3) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, Acetonitril- d_3): $\delta = -151.7$ (m, BF_4^-) ppm.

2,4,6-Tris(4-(methylthio)phenyl)pyryliumtetrafluorborat (10)



Zu einer Lösung aus 4-(Methylthio)acetophenon **9** (5.00 g, 30.1 mmol, 2.0 Äq.) und 4-(Methylthio)benzaldehyd (2.30 g, 15.0 mmol, 1.0 Äq.) in 1,2-Dichlorethan (20 mL) wurde unter Luftausschluss langsam $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (6.08 g, 37.5 mmol, 2.5 Äq.) zugetropft und die Reaktionslösung für sechs Stunden bei $T = 85^\circ\text{C}$ unter Rückfluss gerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wurde in 500 mL eisgekühlten Diethylether ausgefällt, filtriert und in MeOH mit anschließender Heißfiltration umkristallisiert. Es konnte **10** als grüner Feststoff (1.50 g, 2.81 mmol, 38%) erhalten werden.

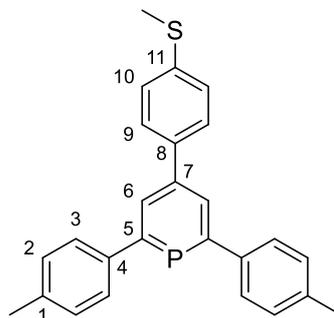
^1H -NMR (400 MHz, Acetonitril- d_3): $\delta = 8.43$ (s, 2H, 6-H), 8.26 – 8.21 (m, 4H), 8.20 – 8.17 (m, 2H), 7.57 – 7.51 (m, 6H), 2.63 (s, 3H, SCH_3), 2.62 (s, 6H, CH_3) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, Acetonitril- d_3): $\delta = -151.7$ (m, BF_4^-) ppm.

ESI-MS (m/z): berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{OS}_3$ [M^+]: 447.0911; gefunden: 447.0953

2.4.5 Synthese der 2,4,6-Triarylphosphinine

4-(4-(Methylthio)phenyl)-2,6-di-*p*-tolylphosphinin (5)

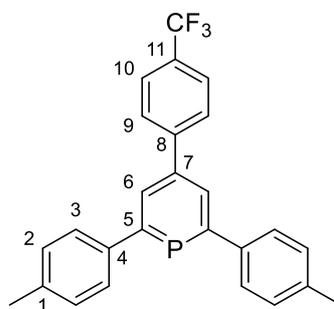


Gemäß AAV2 wurde **1** (2.00 g, 4.25 mmol) mit $\text{P}(\text{TMS})_3$ (1.60 g, 6.38 mmol) in 40 mL MeCN umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (EtOAc / *n*-Hexan: 1:10) konnte **5** als weiß-gelber Feststoff (0.65 mg, 1.63 mmol, 38%) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 8.15$ (d, $J_{\text{PH}} = 6.0$ Hz, 2H, 6-H), 7.68 – 7.62 (m, 6H), 7.40 – 7.36 (m, 2H), 7.33-7.29 (m, 4H), 2.54 (s, 3H, SCH_3), 2.42 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 181.1$ (s) ppm.

2,6-Di-*p*-tolyl-4-(4-(trifluormethyl)phenyl)phosphinin (6)



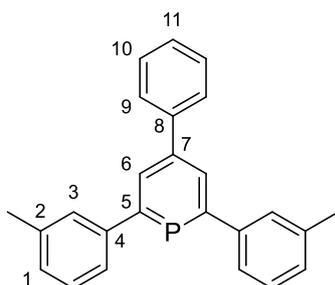
Gemäß AAV2 wurde **2** (2.00 g, 4.06 mmol) mit $\text{P}(\text{TMS})_3$ (1.53 g, 6.10 mmol) in 40 mL MeCN umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (EtOAc / *n*-Hexan: 1:10) konnte **6** als weiß-gelber Feststoff (0.57 mg, 1.36 mmol, 33%) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 8.16$ (d, $J_{\text{PH}} = 5.9$ Hz, 2H, 6-H), 7.85 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, 9-H), 7.77 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, 10-H), 7.67 – 7.64 (m, 4H, 3-H), 7.34-7.30 (m, 4H, 2-H), 2.42 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 186.7$ (s) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = -62.7$ (s, CF_3) ppm.

4-Phenyl-2,6-di-*m*-tolylphosphinin (7)

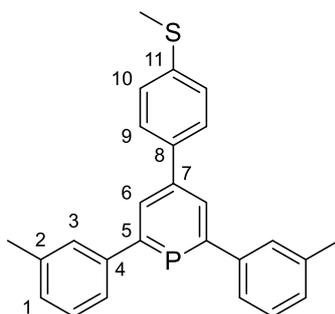


Gemäß AAV2 wurde **3** (2.00 g, 4.70 mmol) mit $\text{P}(\text{TMS})_3$ (2.36 g, 9.40 mmol) in 40 mL MeCN umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (EtOAc / *n*-Hexan: 1:8) konnte **7** als gelber Feststoff (0.48 mg, 1.36 mmol, 29%) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 8.21$ (d, $J_{PH} = 6.0$ Hz, 2H, 6-H), 7.76 – 7.72 (m, 2H), 7.61 – 7.49 (m, 6H), 7.48 – 7.36 (m, 3H), 7.26 (m, 2H), 2.46 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 183.0$ (s) ppm.

4-(4-(Methylthio)phenyl)-2,6-di-*m*-tolylphosphinin (8)

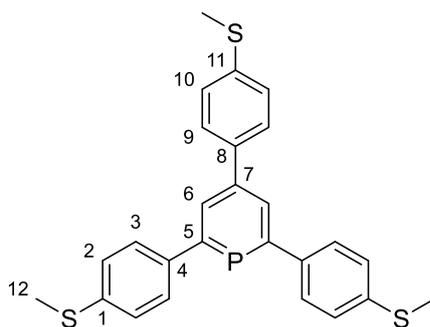


Gemäß AAV2 wurde **4** (5.86 g, 12.5 mmol, 1.0 Äq.) mit $\text{P}(\text{TMS})_3$ (6.24 g, 24.9 mmol, 2.0 Äq.) in 80 mL MeCN umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (EtOAc / *n*-Hexan: 1:9) und mehrmaligen Waschen des eluierten Produktes mit trockenem MeCN konnte **8** als weißer Feststoff (2.30 g, 5.77 mmol, 46%) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 8.18$ (d, $J_{PH} = 6.0$ Hz, 2H, 6-H), 7.69 – 7.65 (m, 2H), 7.57 (m, 2H), 7.56 – 7.51 (m, 4H), 7.41 – 7.35 (m, 4H), 7.28 – 7.23 (m, 2H), 2.54 (s, 3H, SCH_3), 2.45 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 183.0$ (s) ppm.

2,4,6-Tris(4-(methylthio)phenyl)phosphinin (11)



Gemäß **AAV2** wurde **9** (3.8 g, 8.49 mmol, 1.0 Äq.) mit $\text{P}(\text{TMS})_3$ (4.25 g, 17.0 mmol, 2.0 Äq.) in 80 mL MeCN umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (EtOAc / *n*-Hexan: 1:10) und mehrmaligen Waschen des eluierten Produktes mit trockenem MeCN konnte **11** als roter Feststoff (0.50 g, 1.09 mmol, 13%) erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 8.14$ (d, $J_{\text{PH}} = 6.0$ Hz, 2H, 6-H), 7.69 – 7.66 (m, 4H), 7.65 – 7.62 (m, 2H), 7.39 – 7.34 (m, 6H), 2.54 (s, SCH_3 9H) ppm.

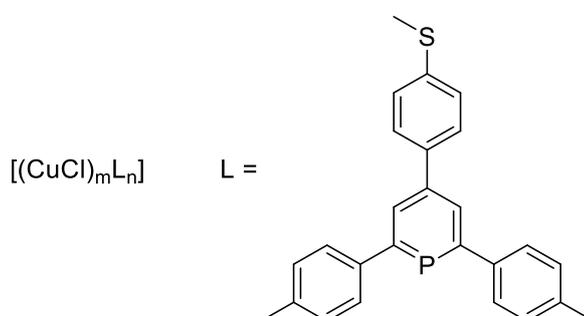
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 180.4$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 170.8$ (d, $J_{\text{PC}} = 51.5$ Hz), 143.5 (d, $J_{\text{PC}} = 13.6$ Hz), 139.8 (d, $J_{\text{PC}} = 24.5$ Hz), 139.1, 139.0 (d, $J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz), 138.4 (d, $J_{\text{PC}} = 3.3$ Hz), 130.7 (d, $J_{\text{PC}} = 12.1$ Hz), 128.0 (d, $J_{\text{PC}} = 1.1$ Hz), 127.8 (d, $J_{\text{PC}} = 13.1$ Hz), 126.6, 126.5, 15.4, 15.3 ppm.

EI-MS (m/z): berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{PS}_3^+$ [M^+]: 462.069; gefunden: 462.063.

2.4.6 Koordinationschemie der 2,4,6-Triarylphosphinine

4-(4-Methylthio)phenyl-2,6-di-*p*-tolylphosphinin-Kupfer(I)chlorid-Komplex (12)

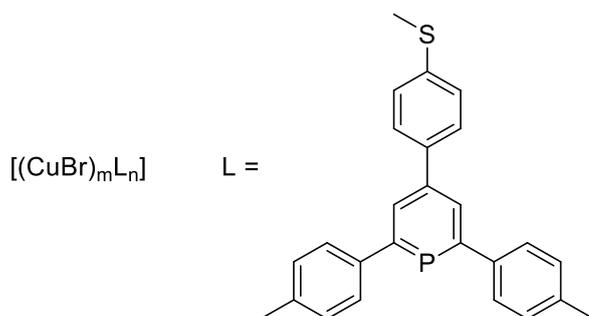


5 (20.0 mg, 50.2 μmol , 1.0 Äq.) und CuCl (5.00 mg, 50.2 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss mit 2 mL DCM versetzt und bei $T = 90$ °C für zwei Stunden in einem Young-Tube

erhitzt. Die braune Suspension wurde über Celite filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Es konnte ein schwerlöslicher, orangener Feststoff **12** erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid): $\delta = 166.9$ (br, s) ppm.

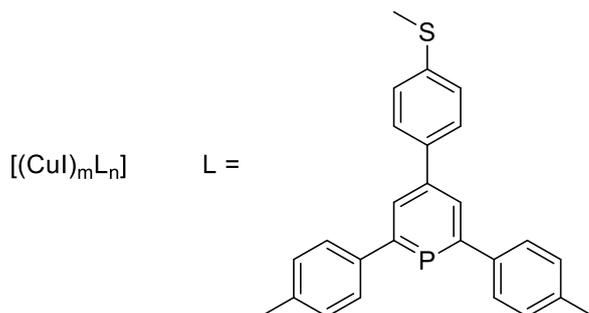
4-(4-Methylthio)phenyl)-2,6-di-*p*-tolylphosphinin-Kupfer(I)bromid-Komplex (**13**)



5 (20.0 mg, 50.2 μmol , 1.0 Äq.) und $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ (10.3 mg, 50.2 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss mit 2 mL DCM versetzt und bei $T = 90^\circ\text{C}$ für zwei Stunden in einem Young-Tube erhitzt. Die braune Suspension wurde über Celite filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Es konnte ein schwerlöslicher, orange-roter Feststoff **13** erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid): $\delta = 164.1$ (br, s) ppm.

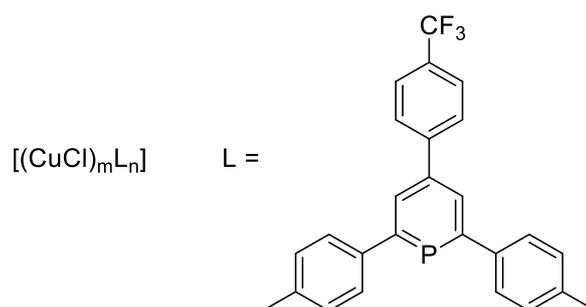
4-(4-Methylthio)phenyl)-2,6-di-*p*-tolylphosphinin-Kupfer(I)iodid-Komplex (**14**)



5 (20.0 mg, 50.2 μmol , 1.0 Äq.) und $[\text{CuI}\cdot\text{SMe}_2]$ (12.6 mg, 50.2 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss mit 1 mL DCM versetzt und bei $T = 90^\circ\text{C}$ für 3 Stunden in einem Young-Tube erhitzt. Die braune Reaktionslösung wurde über Celite filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Es konnte ein schwerlöslicher, orange-roter Feststoff **14** erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid): $\delta = 169.1$ (br, s) ppm.

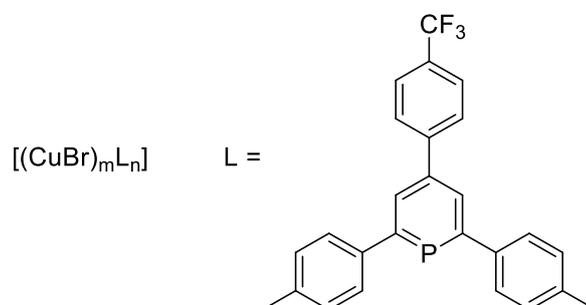
2,6-Di-*p*-tolyl-4-(4-(trifluormethyl)phenyl)phosphinin-Kupfer(I)chlorid-Komplex (15)



6 (20.0 mg, 47.6 μmol , 1.0 Äq.) und CuCl (4.7 mg, 47.6 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss mit 1 mL MeCN^a oder 1 mL THF^b versetzt und bei $T = 85\text{ }^\circ\text{C}$ für 3 Stunden in einem Young-Tube erhitzt. Nach 15 Minuten setzte eine starke Niederschlagsbildung ein. Die gelbliche Suspension wurde über Celite filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Es konnte ein gelber Feststoff **15** erhalten werden.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Acetonitril/Tetrahydrofuran): $\delta = 164.9^a$ (br, s) bzw. 180.2^b (br, s) ppm.

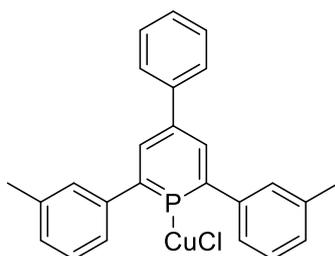
2,6-Di-*p*-tolyl-4-(4-(trifluormethyl)phenyl)phosphinin-Kupfer(I)bromid-Komplex (16)



6 (20.0 mg, 47.6 μmol , 1.0 Äq.) und [CuBr·SMe₂] (9.8 mg, 47.6 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss mit 1 mL MeCN^a oder 1 mL THF^b versetzt und bei $T = 85\text{ }^\circ\text{C}$ für 3 Stunden in einem Young-Tube erhitzt. Nach 5 Minuten setzte eine starke Niederschlagsbildung ein. Die gelbliche Suspension wurde über Celite filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Es konnte ein gelber Feststoff **16** erhalten werden.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Acetonitril/Tetrahydrofuran): $\delta = 170.4^a$ (br, s) bzw. 172.7^b (br, s) ppm.

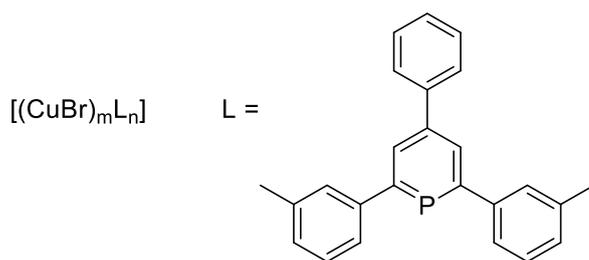
4-Phenyl-2,6-di-*m*-tolylphosphinin-Kupfer(I)chlorid-Komplex (**17**)



7 (71.0 mg, 200 μmol , 1.0 Äq.) und CuCl (20 mg, 200 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss mit 2 mL MeCN versetzt und bei $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ für 30 Minuten gerührt. Die klare gelbliche Lösung wurde über Celite filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Es konnte ein gelber Feststoff **17** erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Acetonitril): $\delta = 166.3$ (br, s) ppm.

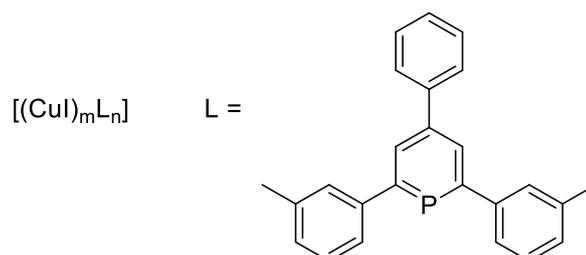
4-Phenyl-2,6-di-*m*-tolylphosphinin-Kupfer(I)bromid-Komplex (**18**)



7 (20.0 mg, 56.7 μmol , 1.0 Äq.) und $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ (12.5 mg, 60.8 μmol , 1.1 Äq.) wurden unter Luftausschluss mit 5 mL THF versetzt und bei $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht gerührt. Die gelbe Suspension wurde über Celite filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Es konnte ein gelber Feststoff **18** erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran): $\delta = 175.8$ (br, s) ppm.

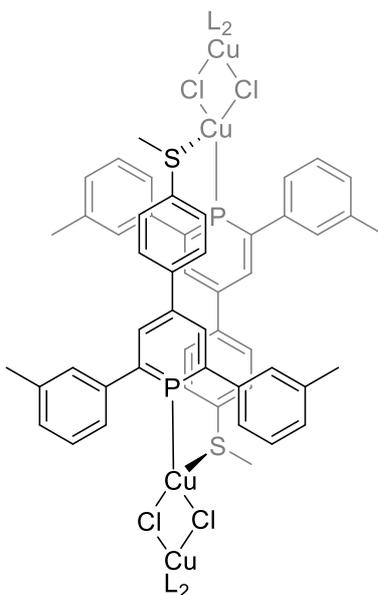
4-Phenyl-2,6-di-*m*-tolylphosphinin-Kupfer(I)diodid-Komplex (**19**)



7 (20.0 mg, 56.7 μmol , 1.0 Äq.) und $[CuI \cdot SMe_2]$ (14.0 mg, 56.7 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss mit 2 mL EtCN versetzt und bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels der gelben Suspension konnte ein gelber Feststoff **19** erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Propionitril): $\delta = 174.1$ (br, s) ppm.

4-(4-Methylthio)phenyl-2,6-di-*m*-tolylphosphinin-Kupfer(I)chlorid-Komplex (**20**)

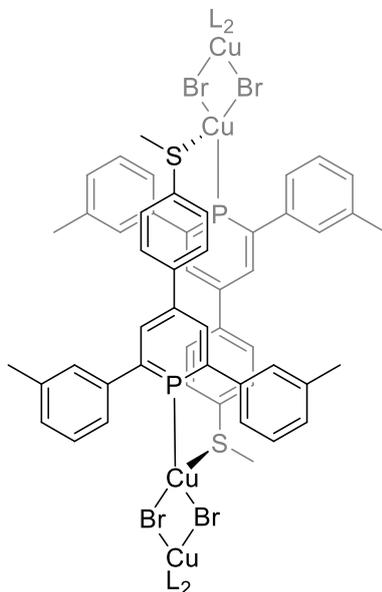


8 (20.0 mg, 50.2 μmol , 1.0 Äq.) und CuCl (5.00 mg, 50.2 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss mit 2 mL DCM versetzt und bei $T = 90$ °C für drei Stunden in einem geschlossenen System erhitzt. Die braune Reaktionslösung wurde über Celite filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Es konnte ein schwerlöslicher, brauner Feststoff **20** erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, Tetrahydrofuran- d_8): $\delta = 8.24$ (d, $J_{PH} = 10.1$ Hz, 2H), 7.75 – 7.70 (m, 2H), 7.68 – 7.66 (m, 2H), 7.60 – 7.55 (m, 2H), 7.42 – 7.37 (m, 2H), 7.35 – 7.28 (m, 2H), 7.21 – 7.17 (m, 2H), 2.52 (s, 3H, SCH₃), 2.41 (s, 6H, CH₃) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- d_8): $\delta = 160.5$ (br, s) ppm.

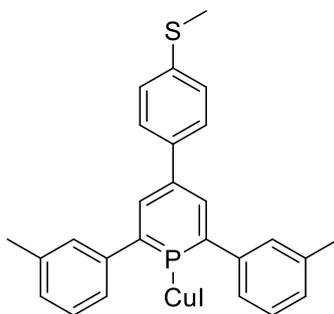
4-(4-Methylthio)phenyl)-2,6-di-*m*-tolylphosphinin-Kupfer(I)bromid-Komplex (**21**)



8 (20.0 mg, 50.2 μmol , 1.0 Äq.) und $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ (10.0 mg, 50.2 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss mit 10 mL DCM versetzt und bei $T = 90^\circ\text{C}$ für drei Stunden in einem geschlossenen System erhitzt. Die gelbe Reaktionslösung wurde sehr langsam abgekühlt. Es konnte **21** als gelbe Kristalle erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- d_8): $\delta = 164.7$ (br, s) ppm.

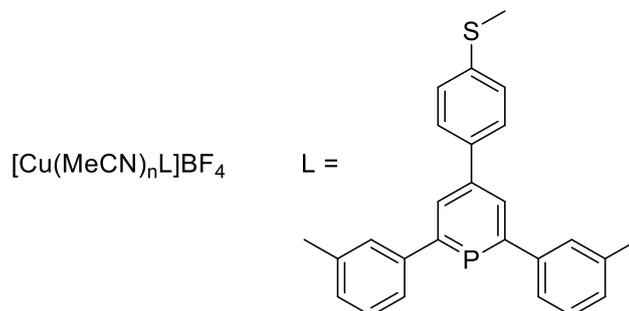
4-(4-Methylthio)phenyl)-2,6-di-*m*-tolylphosphinin-Kupfer(I)iodid-Komplex (**22**)



8 (20.0 mg, 50.2 μmol , 1.0 Äq.) und $[\text{CuI}\cdot\text{SMe}_2]$ (12.6 mg, 50.2 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss mit 3 mL EtCN versetzt und bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt. Die gelbe Suspension wurde bei 80°C umkristallisiert. Es konnte **22** als gelbe Kristalle erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- d_8): $\delta = 172.0$ (br, s) ppm.

**4-(4-Methylthio)phenyl)-2,6-di-*m*-tolylphosphinin-
Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)tetrafluoroborat-Komplex (23 und 24)**



8 (20.0 mg, 50.2 μmol , 1.0 Äq.) und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{BF}_4]$ (16.0 mg, 50.2 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss mit 1 mL deuteriertem DCM versetzt und bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt. Die gelbe, klare Lösung wurde über Celite filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Es konnte **23** als ein gelber Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Methylenchlorid- d_2): δ = 8.10 (d, $J_{\text{PH}} = 13.2$ Hz, 2H), 7.61 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.40 – 7.21 (m, 12H), 2.42 (s, 6H, CH_3), 2.36 (s, 3H, SCH_3), 2.11 (s, 6H, NCCH_3) ppm.

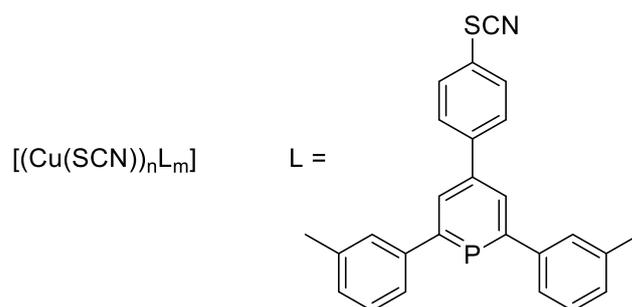
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid- d_2): δ = 140.7 (br, s) ppm.

8 (30.0 mg, 75.3 μmol , 2.0 Äq.) und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{BF}_4]$ (12.0 mg, 38.1 μmol , 1.0 Äq.) wurden mit 1 mL deuteriertem DCM versetzt und bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt. Die Reaktionslösung von **24** wurde nicht weiter aufgearbeitet.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Methylenchlorid- d_2): δ = 8.04 (d, $J_{\text{PH}} = 11.5$ Hz, 2H), 7.60 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.26 – 7.12 (m, 8H), 2.50 (s, 3H, SCH_3), 2.28 (s, 6H, CH_3), 1.93 (s, 3H, NCCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid- d_2): δ = 153.7 (br, s) ppm.

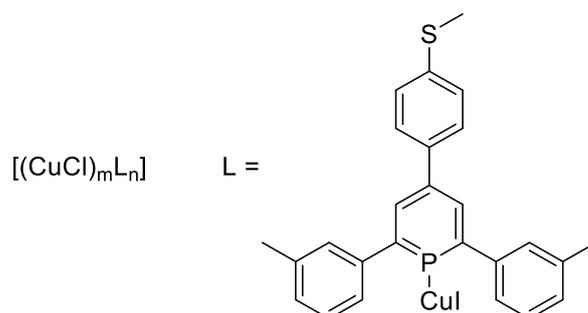
4-(4-Methylthio)phenyl)-2,6-di-*m*-tolylphosphinin-Kupfer(I)thiocyanat-Komplex (25)



8 (36.0 mg, 90.0 μmol , 1.0 Äq.) und CuSCN (11.0 mg, 90.0 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss mit 4 mL EtCN versetzt und für wenige Minuten unter Reflux erhitzt. Nach Zugabe weiterer 6 mL EtCN zu der gelben Suspension und Rühren für weitere 10 Minuten bei Raumtemperatur setzte eine sehr starke Niederschlagsbildung ein. Die anschließende Umkristallisation bei 150 °C ergab gelbe Kristalle von **25**.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Propionitril): $\delta = 178.7$ (br, s) ppm.

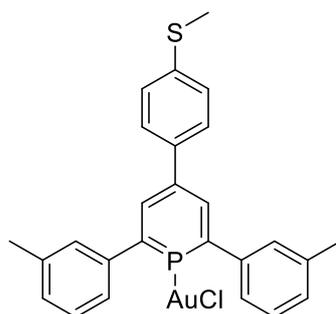
4-(4-Methylthio)phenyl)-2,6-di-*m*-tolylphosphinin-Kupfer(I)iodidchlorid-Komplex (26)



Polymer **21** (10.0 mg, 50.9 μmol , 1.0 Äq.) und CuCl (5.00 mg, 50.9 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss mit 1 mL EtCN versetzt und für wenige Minuten auf 130 °C erhitzt, bis sich das Polymer vollständig löste. Die gelbe Lösung wurde anschließend sehr langsam abgekühlt und ergab einen gelben Feststoff.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Propionitril): $\delta = 153.1$ (br, s) ppm.

4-(4-Methylthio)phenyl)-2,6-di-*m*-tolylphosphinin-Gold(I)chlorid-Komplex (27)



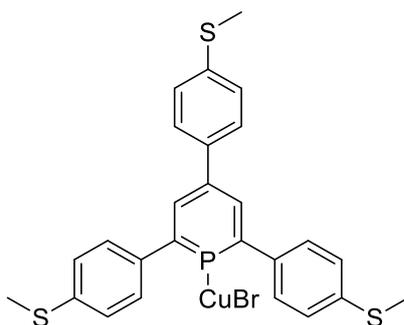
8 (100 mg, 250 μmol , 1.0 Äq.) und $[\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2]$ (73.0 mg, 250 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss mit 5 mL DCM versetzt und für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die orangene Lösung wurde über Celite filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Es konnte **27** als orangene Kristalle erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, Methylenchlorid- d_2): δ = 8.42 (d, $J_{\text{PH}} = 22.5$ Hz, 2H), 7.65 – 7.55 (m, 6H), 7.46 – 7.33 (m, 6H), 2.54 (s, 3H, SCH₃), 2.47 (s, 6H, CH₃) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid- d_2): δ = 152.4 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Methylenchlorid- d_2): δ = 160.5 (d, $J_{\text{PC}} = 36.2$ Hz), 143.5 (d, $J_{\text{PC}} = 26.5$ Hz), 141.2 (d, $J_{\text{PC}} = 1.7$), 139.9, 139.3 (d, $J_{\text{PC}} = 12.0$ Hz), 137.3 (d, $J_{\text{PC}} = 5.8$ Hz), 136.4 (d, $J_{\text{PC}} = 10.4$ Hz), 130.7 (d, $J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz), 129.8 – 129.6 (m, 2C), 128.6 (d, $J_{\text{PC}} = 3.2$ Hz), 127.0, 126.2 (d, $J_{\text{PC}} = 12.0$ Hz), 100.6, 21.7, 15.7 ppm.

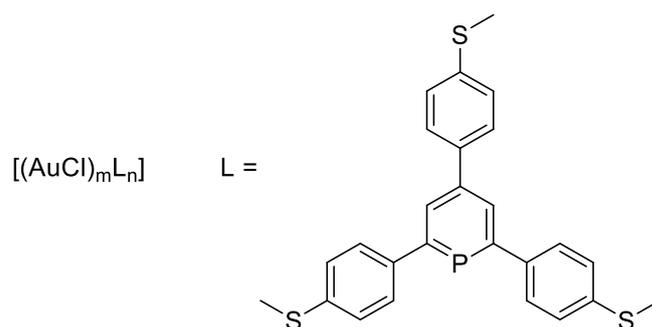
2,4,6-Tris(4-(methylthio)phenyl)phosphinin-Kupfer(I)bromid-Komplex (28)



10 (50.0 mg, 108 μmol , 1.0 Äq.) und $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ (22.0 mg, 108 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss mit 2 mL EtCN versetzt und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe weiterer 2 mL EtCN wurde die beige Suspension auf 115 °C erhitzt und auf 110 °C abgekühlt. Es konnte **28** als orangene Kristalle erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Propionitril): δ = 176.5 (s) ppm.

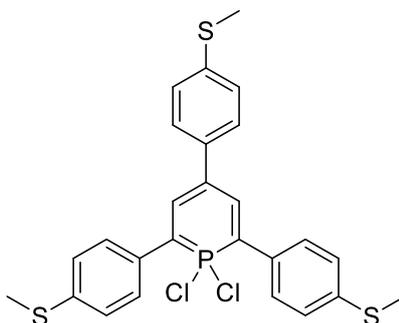
2,4,6-Tris(4-(methylthio)phenyl)phosphinin-Gold(I)chlorid-Komplex (**29**)



10 (84.0 mg, 182 μmol , 1.0 Äq.) und $[\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2]$ (53.4 mg, 182 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss wahlweise mit 5 mL DCM oder 5 mL THF versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid): $\delta = 150.0$ (s) ppm.

1,1-Dichlor-2,4,6-tris(4-(methylthio)phenyl)- λ^5 -phosphinin (**30**)



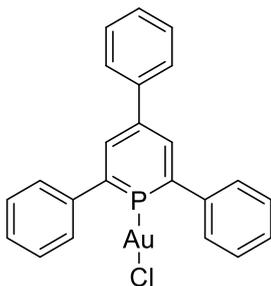
Eine Lösung aus **29** wurde unter Luftausschluss über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels der dunklen Lösung konnte ein dunkelroter Feststoff erhalten werden, welcher in DCM gelöst wurde und nach langsamen Abdampfen Kristalle von **30** ergab.

^1H -NMR (400 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 7.72$ (d, $J = 50.1$ Hz, 2H), 7.67 (dt, $J = 6.6, 2.0, 2.0$ Hz, 5H), 7.36 (t, $J = 8.4, 8.4$ Hz, 4H) 7.29 – 7.24 (m, 3H), 2.54 (s, 6H, SCH_3), 2.49 (s, 3H, SCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid - d_2): $\delta = 17.1$ (s) ppm.

EI-MS (m/z): berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{PS}_3$ $[\text{M} - 2 \text{Cl}]$, berechnet: 462.0699, gefunden: 462.05.

2,4,6-Triphenylphosphinin-Gold(I)chlorid-Komplex (32)



2,4,6-Triphenylphosphinin (20.0 mg, 61.7 μmol , 1.0 Äq.) und $[\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2]$ (18.1 mg, 61.7 μmol , 1.0 Äq.) wurden wahlweise mit^a oder ohne Thioanisol^b (7.60 mg, 61.7 μmol , 1.0 Äq.) in 1 mL DCM versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Methylenchlorid): $\delta = 154.3^a$ bzw. 157.4^b ppm.

Kapitel 3

Kupplungsreaktionen an λ^3 -Phosphininen

3.1 Einleitung

Kreuzkupplungsreaktionen gehören mit zu den wichtigsten Reaktionen der organischen und metallorganischen Chemie. Vor allem in der industriellen Herstellung von pharmazeutischen Produkten und von Polymeren sind die unterschiedlichen Kreuzkupplungsreaktionen von großer Bedeutung, während auf akademischer Ebene immer effizientere Reaktionsprotokolle entwickelt und detaillierte Einsichten in die jeweiligen Mechanismen erreicht werden.^[95,96] Letztendlich führte die erhebliche Bedeutsamkeit dieser Kupplungsreaktionen zu der Vergabe des Chemie-Nobelpreises an R. F. HECK, E.-i. NEGISHI und A. SUZUKI im Jahre 2010.^[97,98]

Dabei haben sich Palladiumkomplexe als die prominentesten Vertreter der Übergangsmetallkatalysatoren durchgesetzt. Die verschiedenen Kreuzkupplungsreaktionen unterscheiden sich mechanistisch nur im Detail, wobei in allen Fällen ein allgemein anerkannter Mechanismus vorliegt (**Abbildung 89**).

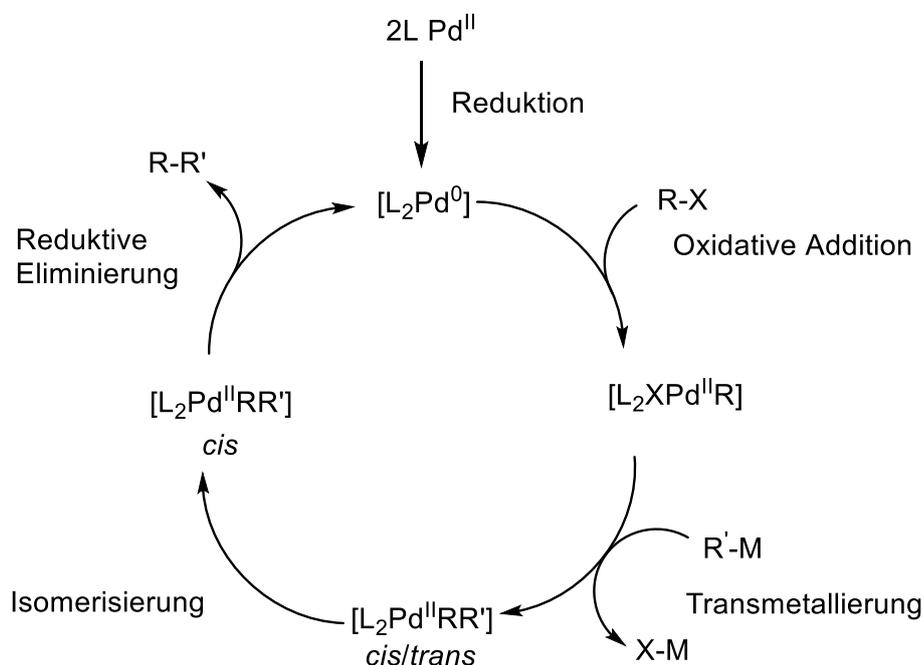


Abbildung 89: Allgemeiner Katalysezyklus für Kreuzkupplungsreaktionen.

Zumeist werden Pd(II)-Katalysatoren eingesetzt oder durch Zugabe entsprechender Liganden dargestellt, welche zunächst *in situ* reduziert werden und anschließend einer oxidativen Addition

unterliegen. Dabei inseriert die Pd(0)-Spezies unter Oxidation in die R-X-Bindung und das resultierende Intermediat $[L_2XPd(II)R]$ bindet in der folgenden Transmetallierung den nucleophilen Kupplungspartner $R'-M$ unter Abspaltung der Abgangsgruppe X. Das Intermediat $[L_2Pd(II)RR']$ isomerisiert zum entsprechenden *cis*-Komplex, welcher nach reduktiver Eliminierung das Kupplungsprodukt $R-R'$ unter Regeneration der aktiven Pd(0)-Spezies abspaltet.

Die Natur der Abgangsgruppe X hat einen erheblichen Einfluss auf die Reaktion, da die oxidative Addition oft der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Üblicherweise werden Halogenide oder Pseudohalogenide wie Triflat-Gruppen eingesetzt, wobei die Reaktivität im Trend $I > OTf > Br \gg Cl$ abnimmt.^[99]

Neben Palladium sind auch zahlreiche Beispiele der nickelvermittelten Kreuzkupplungen in der Literatur beschrieben.^[100,101] Die Vorteile in der Verwendung von Nickel sind nicht nur ökonomischer Natur, da Nickel wesentlich günstiger als Palladium ist. Tatsächlich fördert Nickel als elektropositiveres Metall die oxidative Addition von unreaktiven, elektrophilen Kupplungspartnern, jedoch ist die reduktive Eliminierung mit Nickel benachteiligt. Des Weiteren sind neben den häufigen Oxidationsstufen Ni(0) und Ni(II) auch Ni(I)- und Ni(III)-Spezies bekannt, wodurch alternative Reaktionspfade, welche auch radikalen Charakter annehmen können, möglich sind.^[101] Zudem ist Nickel in der Lage inerte C-O-Bindungen zu aktivieren, sodass unreaktive Phenolderivate ebenfalls in Kreuzkupplungen umgesetzt werden können.^[102] Alternativ können diese Phenolderivate in reaktive, Triflat-funktionalisierte Verbindungen umgewandelt werden, welche, unter Verwendung eines Nickelkatalysators, besonders zugänglich für die oxidative Addition sind.^[101]

Kreuzkupplungsreaktionen von Pyridinen sind in der Literatur häufig beschrieben worden, während die Kupplung von Phosphininen als höhere Homologe der Pyridine nahezu unerforscht ist. Dies lässt sich zum einen auf die schwierige synthetische Verfügbarkeit von Phosphininen zurückführen und zum anderen sind die Reaktionsprotokolle für die Kreuzkupplungen von Pyridinen nicht ohne Weiteres auf Phosphinine übertragbar. Vor allem die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Phosphinine könnten zu einer veränderten Reaktivität bezüglich der Koordinationschemie in den Katalysezyklen führen. MATHEY *et al.* berichtete erstmalig über palladiumvermittelte Kreuzkupplungsreaktionen von halogenierten Phosphininen und beschrieb erfolgreich die Darstellung neuer Phosphinin-Derivate unter Negishi-, Stille- und Hiyama-Bedingungen (**Abbildung 90**).^[45,103]

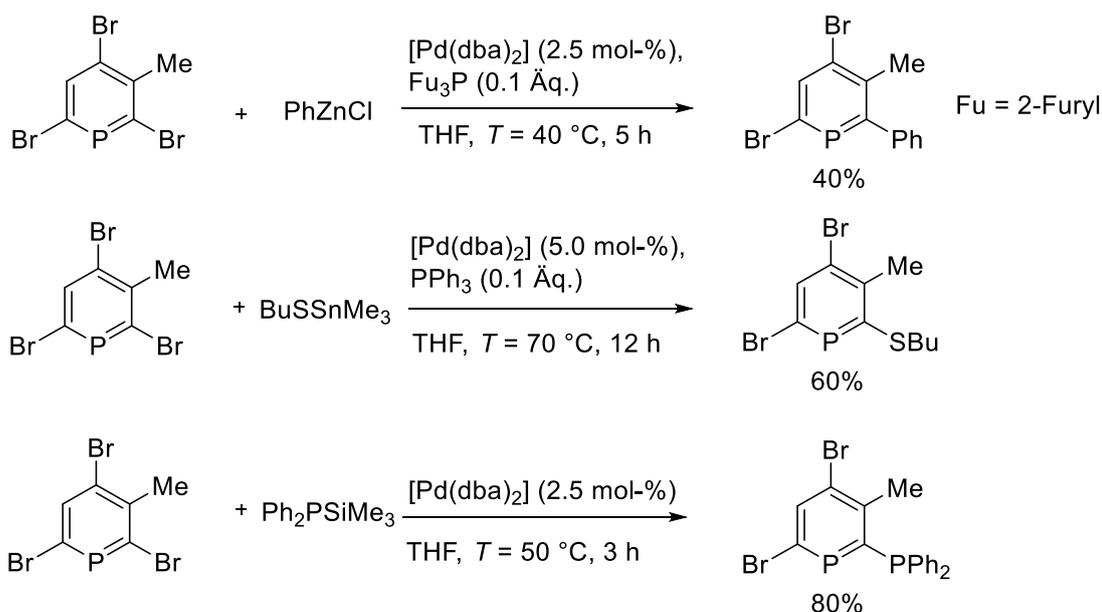


Abbildung 90: Erste Beispiele von palladiumvermittelten Kupplungsreaktionen von Tribrom-Phosphininen unter Suzuki-, Stille- und Hiyama-Bedingungen nach MATHEY.

Mono- und Dibrom-Phosphinin-Derivate zeigten eine wesentlich verminderte Reaktivität in den Kupplungsreaktionen. Die erfolgreiche Kreuzkupplung von Monobrom-Phosphininen unter Stille- und Negishi-Bedingungen gelang BAYER und MÜLLER, unter Verwendung von 2-Brom-4,5-dimethylphosphinin beziehungsweise 2-Brom-6-trimethylsilylphosphinin (**Abbildung 91**).^[40,104]

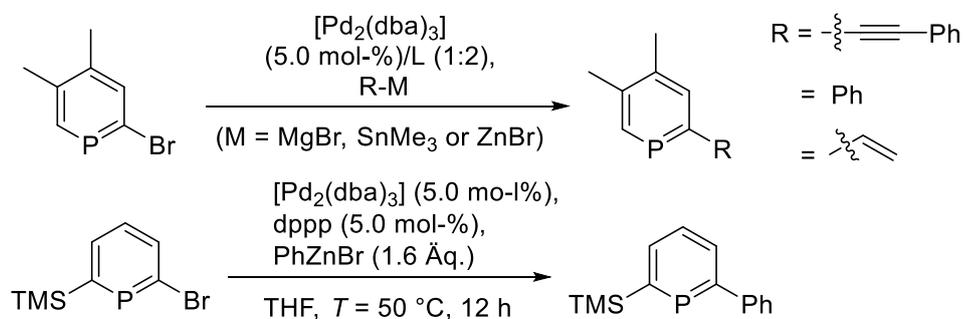


Abbildung 91: Kreuzkupplungen von niedrig-substituierten Brom-Phosphininen nach BAYER und MÜLLER.

Die palladiumvermittelte Kreuzkupplung von zwei Phosphininen wurde in einem einzigen Beispiel von MATHEY *et al.* in einer Stille-Kupplung unter harschen Bedingungen beschrieben.^[45] Dabei wurde nur das reaktivere Tribrom-Phosphinin umgesetzt, wobei unter Verwendung eines Nickelkatalysators und überschüssigem Zink eine Homokupplung in der Koordinationssphäre unter milden Bedingungen möglich war (**Abbildung 92**).

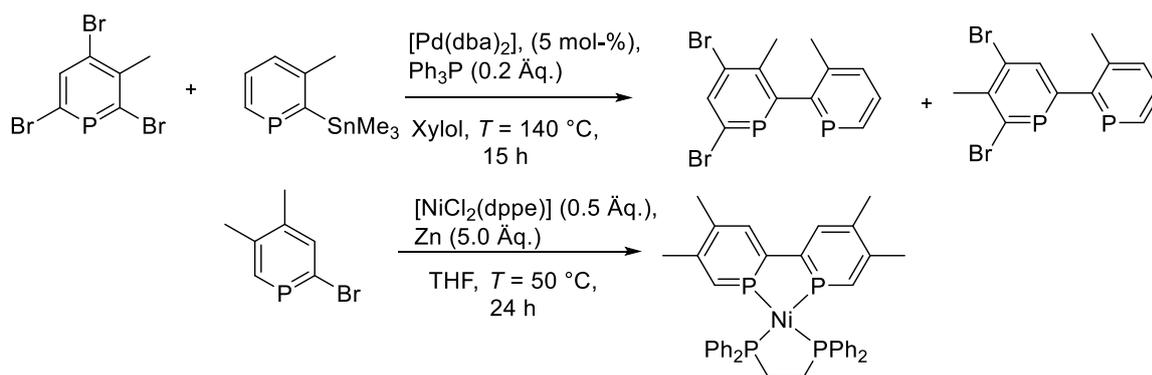


Abbildung 92: Beispiele von Übergangsmetallvermittelten Kupplungen zweier Phosphinine.

Die Übergangsmetallvermittelte Homokupplung zweier Phosphinine und die erstmalige Isolierung der entsprechenden symmetrischen 2,2'-Diphosphinine gelang LE FLOCH *et al.* unter Verwendung des Negishi-Reagenz „Cp₂Zr“ in Anwesenheit eines Nickelkatalysators (**Abbildung 93**).^[105,106]

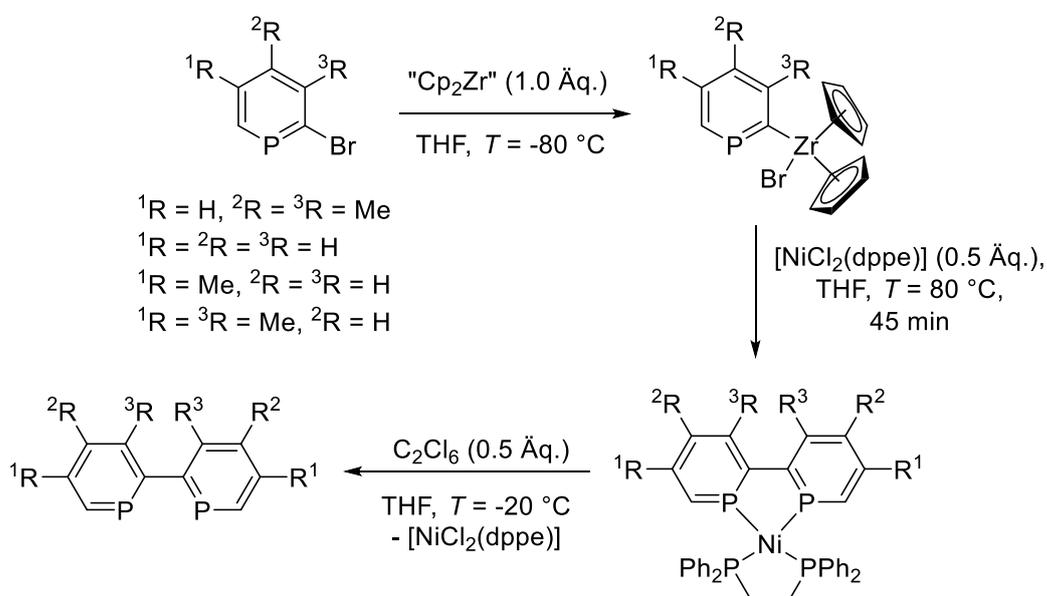


Abbildung 93: Übergangsmetallvermittelte Homokupplung zweier Phosphinine unter Verwendung des Negishi-Reagenz („Cp₂Zr“) und NiCl₂(dppe).

Über diese Zirkonium-Nickel-Route wurde u.a. die Stammverbindung - das unsubstituierte 2,2'-Diphosphinin - dargestellt.

Mit der Verwendung von sterisch anspruchsvollen Lithiumamiden beobachteten LE FLOCH und MATHEY eine unerwartete Homokupplung zweier Phosphinine, deren Bildung bis heute nicht vollständig aufgeklärt wurde (**Abbildung 94**).^[44]

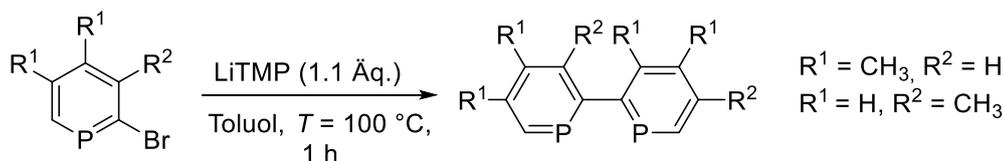


Abbildung 94: Amid-vermittelte Homokupplung von Phosphininen.

In vielen übergangsmetallvermittelten Katalysen haben phosphorhaltige Liganden einen wichtigen Einfluss auf die Reaktion, insbesondere bezüglich der Selektivität und der Aktivität der Reaktion. Die erfolgreiche Verwendung von Phosphininen als starke π -Akzeptor-Liganden zeigten das Potential dieser niederkoordinierten Phosphorverbindungen in wenigen katalytischen Reaktionen. So zeigte BREIT in einer rhodiumkatalysierten, regioselektiven Hydroformylierung von Styrol mit 2,6-Dimethyl-4-phenylphosphinin als Liganden eine zweifach erhöhte Aktivität verglichen mit dem Industriestandard Rh/PPh₃ auf. Die dabei beobachtete Selektivität zwischen verzweigten und terminalen Aldehyden war herausragend (26.6:1, **Abbildung 95**).^[107]

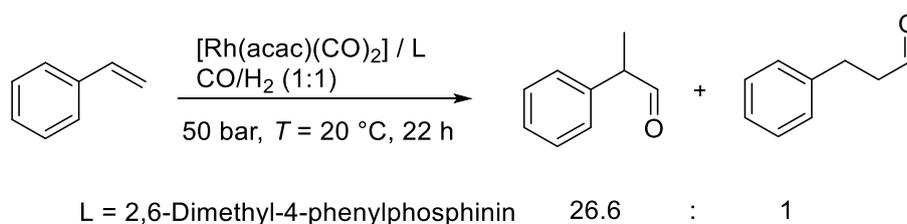


Abbildung 95: Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung mit 2,6-Dimethyl-4-phenylphosphinin als Liganden.

IYODA verwendete in der iridiumkatalysierten Hydrosilylierung von Alkinen das 4,4',5,5'-Tetramethyldiphosphinin (Tmbp) als bisher einzigen Vertreter von 2,2'-Diphosphininen in der Katalyse. Während die Reaktion in Abwesenheit des Phosphinin-Liganden mit geringen Ausbeuten und einem Selektivitätsverlust einherging, führten bereits kleine Mengen des Tmbp-Liganden (0.6 mol-%) zu der hochselektiven Bildung des *E*-Produktes in sehr guten Ausbeuten von 96% (**Abbildung X**).^[108]

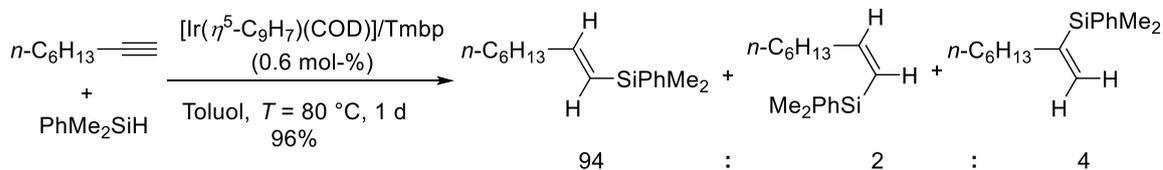


Abbildung 96: Iridiumkatalysierte Hydrosilylierung in Anwesenheit von Tmbp.

Diese Ergebnisse sind sicherlich vielsprechend, doch schränkt vor allem der aufwändige synthetische Zugang zu den 2,2'-Diphosphininen jegliche fortführenden Untersuchungen dieser

Verbindungen als potenzielle Liganden in der Katalyse ein. Im Vergleich zum Einsatz von monodentaten Liganden zeigen Katalysatoren, die bidentate Liganden gebunden haben, eine oftmals höhere Katalysatorstabilität (Chelat-Effekt) und eine erhöhte Selektivität (**Abbildung 96**). In diesem Sinne sollten die über die Pyronroute zugänglichen Phosphinine Homokupplungen unterzogen werden, um einerseits bereits literaturbekannte 2,2'-Diphosphinine leichter zugänglich zu machen und andererseits weitere 2,2'-Diphosphinin-Derivate darzustellen (**Abbildung 97**).

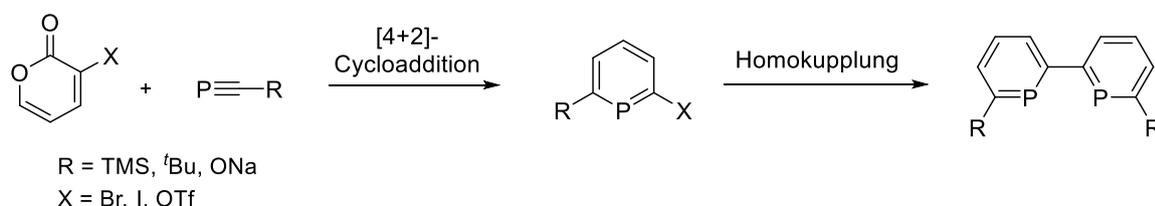


Abbildung 97: Geplante Synthese von Phosphininen und deren Homokupplung als Zielsetzung.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.2.1 Synthese und Koordinationschemie der Phosphinine

Wie in der Einleitung beschrieben, zeigten die Arbeiten von MÜLLER, dass das 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin **36** in Kreuzkupplungen eingesetzt werden kann. Die Homokupplung dieses Phosphinins würde einen Zugang zum 6,6'-Bis-(trimethylsilyl)-2,2'-diphosphinin **52** erlauben, dessen reaktive P=C-Doppelbindung kinetisch durch die TMS-Funktionalität stabilisiert ist. Zudem sollte sich dieses Phosphinin durch Protodesilylierung leicht in die unsubstituierte Stammverbindung überführen lassen und somit einen alternativen Syntheseweg darstellen (**Abbildung 98**).

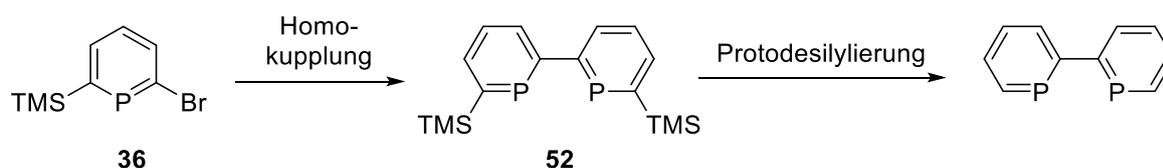


Abbildung 98: Geplante Homokupplung zur Synthese von 6,6'-Bis-(trimethylsilyl)-2,2'-diphosphinin **52** und dessen Protodesilylierung.

Des Weiteren sollte der Zugang zu bisher literaturunbekannten Triflat- und Iod-substituierten Phosphininen geschaffen werden, um die erhöhte Reaktivität der jeweiligen C-O- bzw. C-I-Bindung in Kupplungsreaktion zu untersuchen.

3.2.1.1 Synthese von 6-(Trimethylsilyl)phosphinin-2-yltrifluormethansulfonat

Der synthetische Zugang zu 2-Triflat-substituierten Phosphininen erfolgte über die Pyron-Route durch Reaktion mit TMS-Phosphaalkin. Das dafür benötigte 3-OTf-2-Pyron **38** wurde der Literatur folgend dargestellt (Abbildung 99).^[109]

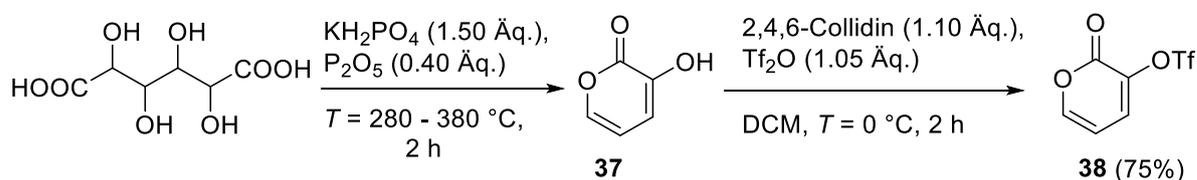


Abbildung 99: Mehrstufensynthese von **38**.

Die Pyrolyse von Mucinsäure zur Synthese des 3-Hydroxy-2-Pyrons **37** läuft nach einem bisher nicht aufgeklärtem Mechanismus ab. Unter den Reaktionsbedingungen erfolgt wahrscheinlich ein intramolekularer Ringschluss mit anschließender Wasser- und Kohlenstoffdioxid-Abspaltung. Das 3-Hydroxy-2-Pyron **37** kann dabei als Rohprodukt für die Umwandlung in das 3-OTf-Pyron **38** direkt eingesetzt werden. Unter Eiskühlung wird die Hydroxy-Gruppe deprotoniert und das resultierende Alkoholat greift das Trifluormethansulfonsäureanhydrid nucleophil unter Bildung von **38** an. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde **38** in einer guten Ausbeute (75%) als ein gelber, kristalliner Feststoff erhalten. Dessen Reaktivität gegenüber TMS-Phosphaalkin wurde anschließend in der Synthese des entsprechenden OTf-TMS-Phosphinins **39** untersucht (Abbildung 100).

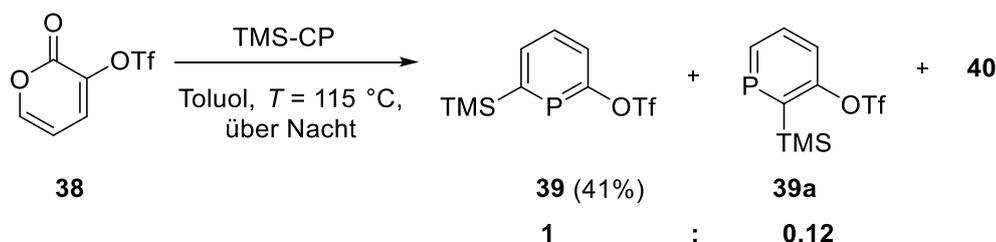


Abbildung 100: Durchgeführte Phosphinin-Synthese unter Bildung beider Regioisomere **39** und **39a** und einer unbekanntem Verbindung **40**.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist die erfolgreiche Synthese unter dem Verlust der Regioselektivität zu beobachten (Abbildung 101). Das Hauptprodukt **39** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 198.7\text{ ppm}$ spaltet aufgrund der Kopplung mit dem Fluoratomen der CF_3 -Gruppe in ein Quartett mit einer Kopplungskonstante von $^5J_{\text{PF}} = 9.5\text{ Hz}$ auf, während eine entsprechende Aufspaltung für das Regioisomer nicht beobachtet wird. Dieses zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Kopplung mit $^2J_{\text{PH}} = 39.7\text{ Hz}$, was charakteristisch für die Anwesenheit eines α -Wasserstoffatoms ist.

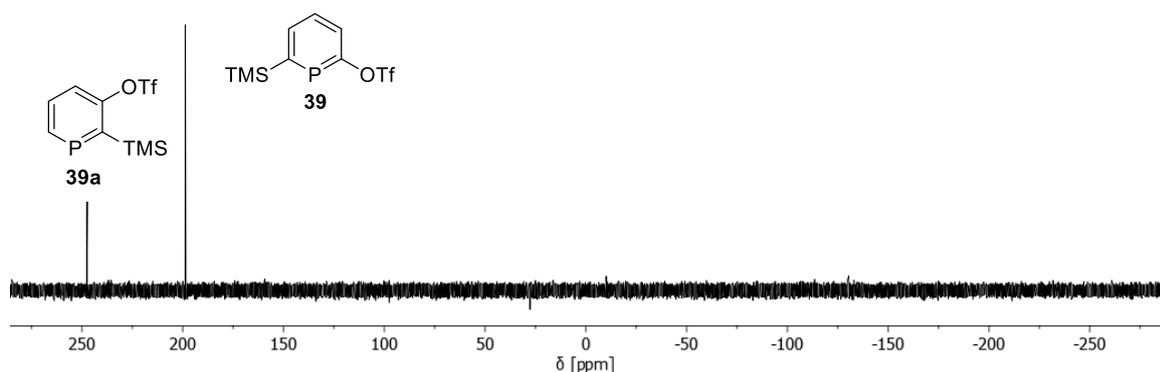


Abbildung 101: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, Darstellung beider Regioisomere **39** und **39a**, wobei das Hauptprodukt vergrößert dargestellt ist.

In der Literatur ist die Umsetzung vom 3-Chlor-2-Pyridin zum entsprechenden Chlor-TMS-Phosphinin ebenfalls mit dem Verlust der Regioselektivität beschrieben, während die Phosphinin-Synthese ausgehend vom 3-Brom-2-Pyridin regioselektiv verläuft.^[40] Dieser Unterschied wurde auf den geringeren sterischen Anspruch des Chlor-Substituenten im Vergleich zum Brom-Substituenten zurückgeführt. Die Triflat-Gruppe sollte einen ähnlichen sterischen Anspruch wie ein Bromatom besitzen, jedoch ist die C-O-Bindung frei drehbar und könnte somit zu einer Konformation führen, bei der die konkurrierende Diels-Alder-Reaktion zum anderen Regioisomer sterisch ungehindert abläuft (**Abbildung 102**).

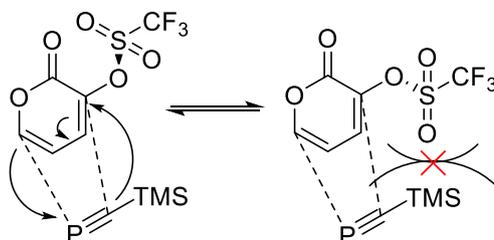


Abbildung 102: Zwei Konformationen von **38** nach Drehung um die C-O-Bindung.

Das Hauptprodukt **39** ließ sich säulenchromatographisch vom Nebenprodukt isolieren und wurde vollständig NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert. Das zweite Regioisomer **39a** eluierte stets mit einem weiteren Nebenprodukt **40**, welches drei Phosphoratome aufweist, sodass eine Isolation von **39a** unmöglich war (**Abbildung 103**).

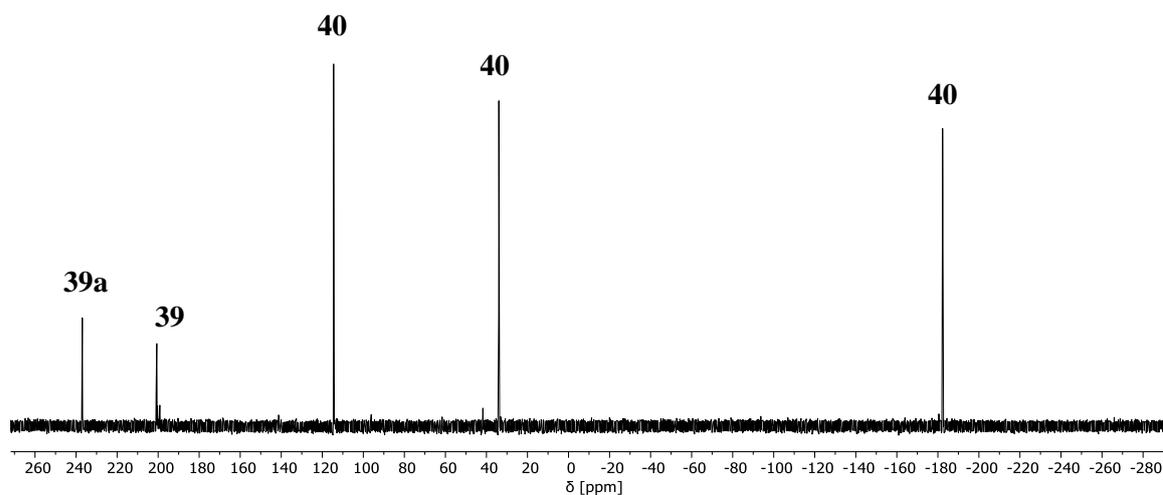


Abbildung 103: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Methylenchlorid- d_2 . Zweite Fraktion der Säulenchromatographie, welches sowohl das Regioisomer **39a** ($\delta = 237.1$ ppm) als auch definierte Nebenprodukt-Resonanzen **40** ($\delta = 114.5, 33.9, -182.3$ ppm) aufzeigt.

Die Konzentration des Nebenproduktes **40** in der Reaktionslösung variierte über mehrere Reaktionsansätze. Sowohl die Veränderung der Temperatur als auch der Reaktionszeit hatte keinen bedeutsamen Einfluss auf die Bildung des Nebenproduktes. Wurde jedoch das Verhältnis der eingesetzten Reagenzien vertauscht, sodass das Pyron im Unterschuss und TMS-Phosphaalkin im großen Überschuss eingesetzt wurde, konnte in der Reaktionslösung nach einer Nacht Rühren bei $T = 115$ °C die verstärkte Bildung des Nebenproduktes **40** beobachtet werden (**Abbildung 104**).

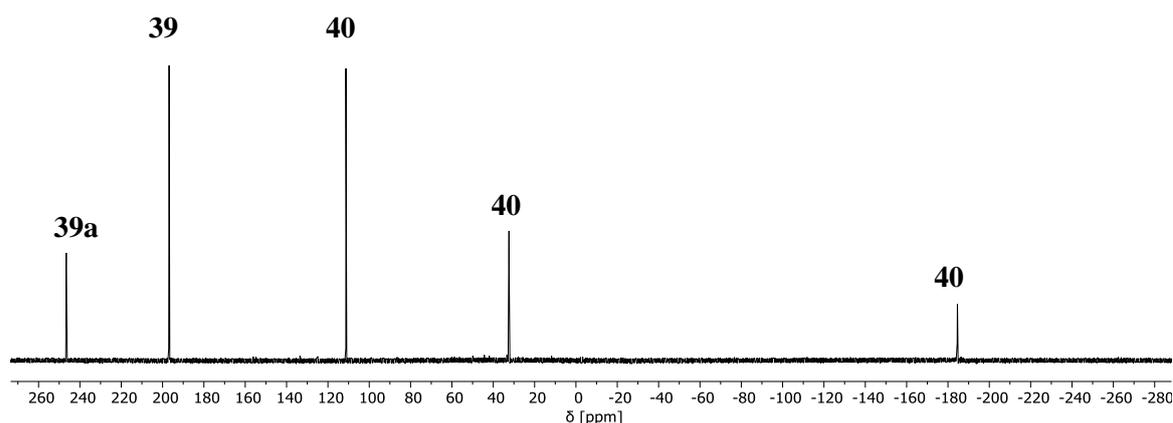


Abbildung 104: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach einer Nacht Rühren bei $T = 115$ °C, verstärkte Bildung von **40**

Mittels säulenchromatographischer Aufreinigung ließ sich das Nebenprodukt **40** als ein gelbes Öl von den Regioisomeren **39** und **39a** isolieren, welches im Hochvakuum für eine zusätzliche Aufreinigung bei $T = 80$ °C sublimiert werden kann. Interessanterweise weisen die Resonanzen im

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine gemeinsamen Kopplungskonstanten auf, obwohl aus den 2D-NMR-Spektren eindeutig hervorgeht, dass diese zu einer einzigen Verbindung gehören (**Abbildung 105** und **Abbildung 107**). Zusätzlich sind im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sowohl die Carbonylgruppe als auch eine CF_3 -Gruppe zu erkennen, was zweifelslos für die Anwesenheit des OTf-Pyron-Gerüsts spricht. Des Weiteren sind neben den drei chemisch nicht äquivalenten Methylgruppen der TMS-Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum vier weitere ^1H -Resonanzen zu beobachten (**Abbildung 106**).

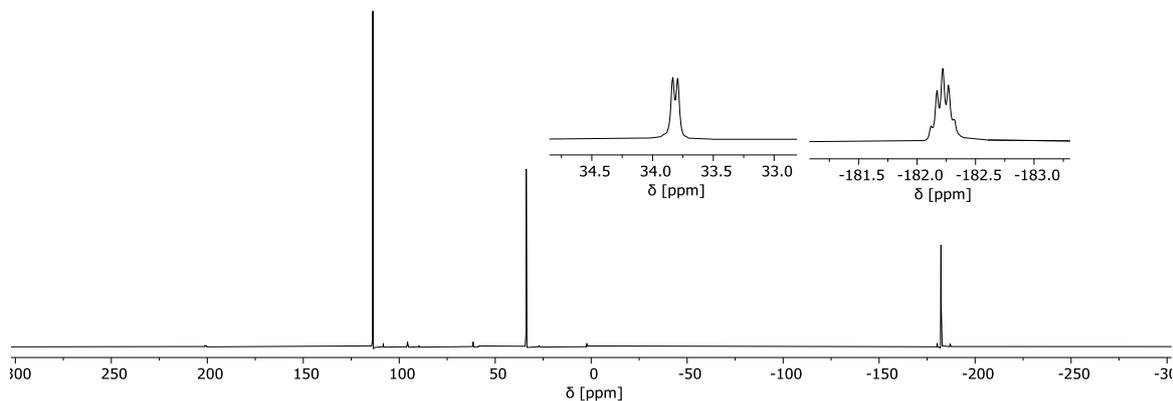


Abbildung 105: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Methylenchlorid- d_2 des Nebenproduktes **40**, die Aufspaltungen sind vergrößert dargestellt.

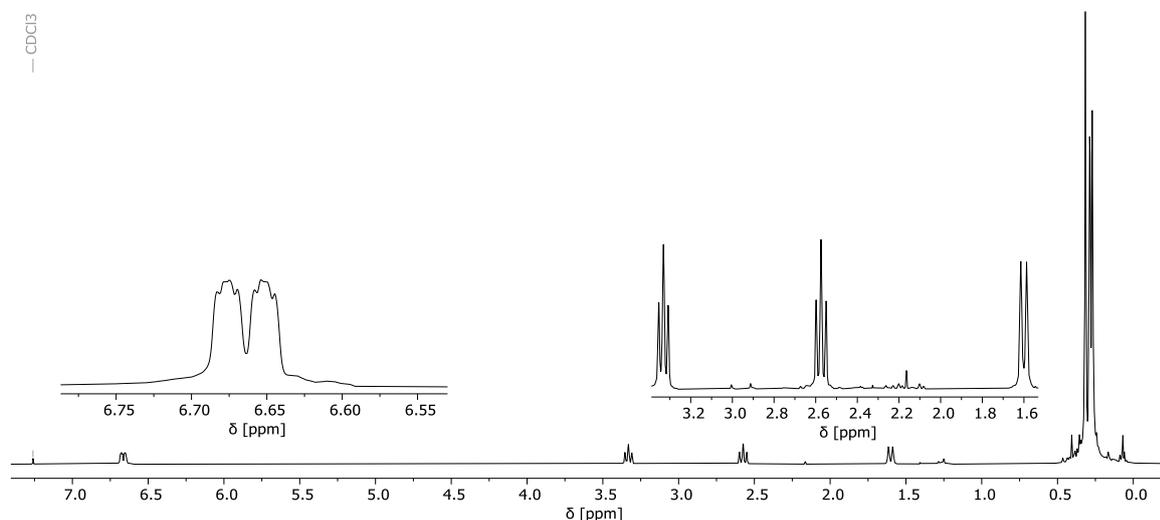


Abbildung 106: ^1H -NMR-Spektrum in Methylenchlorid- d_2 des Nebenproduktes **40**, die Aufspaltungen sind vergrößert dargestellt.

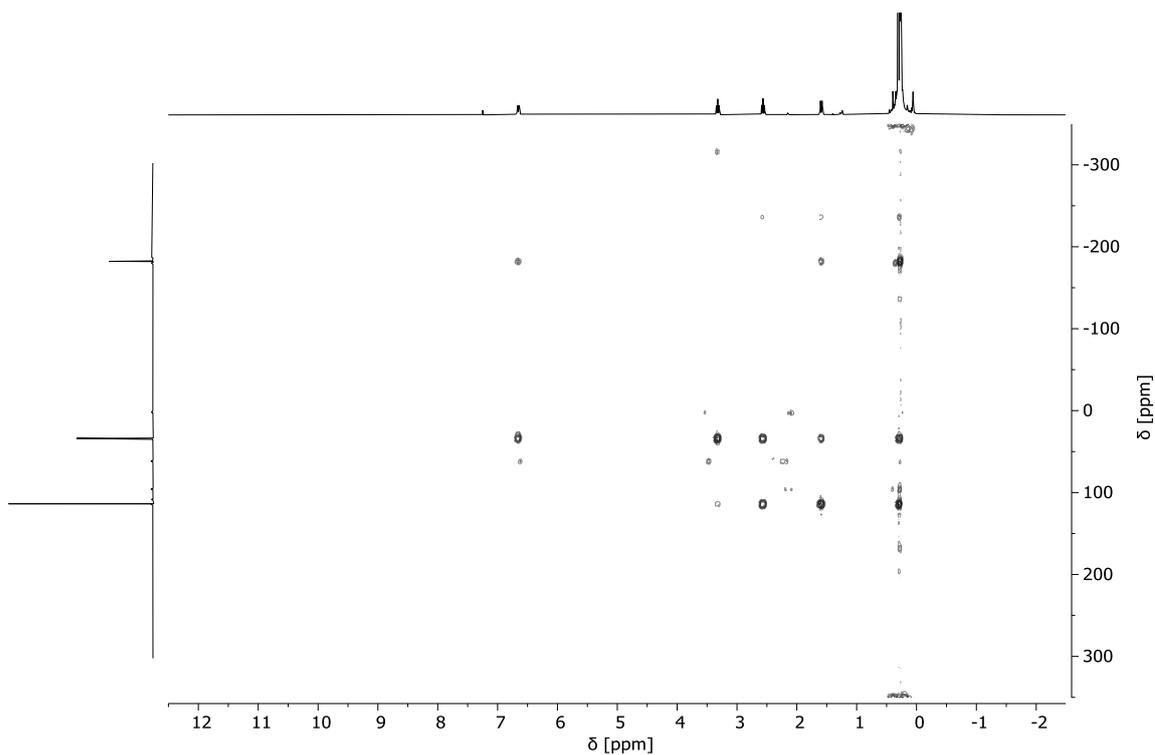


Abbildung 107: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC-Spektrum in Methylenchlorid- d_2 .

In der Literatur sind einige außergewöhnliche Käfig-Verbindungen beschrieben, welche durch perizyklische Reaktionen von TMS-Phosphaalkin ausgebildet werden (**Abbildung 108**).^[110]

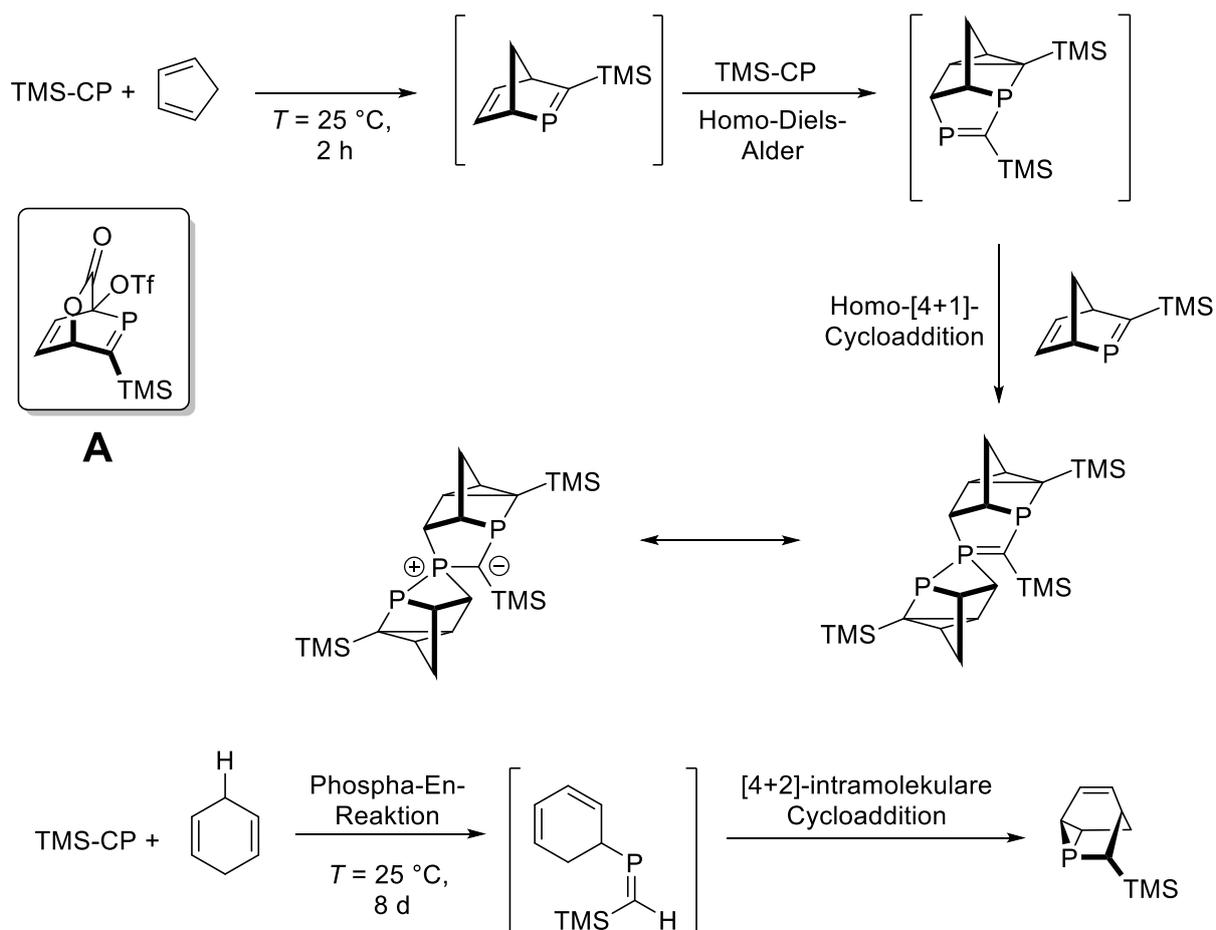


Abbildung 108: Perizyklische Reaktionen des TMS-Phosphaalkins, oben: Synthese einer Spiro-Verbindung, unten: Phospha-En-Reaktion; das Zwischenprodukt der Pyron-Route zur Phosphinin-Synthese **A** ist hervorgehoben

Unter der Berücksichtigung der Tatsache, dass das Zwischenprodukt der Diels-Alder-Reaktion des Pyrons mit TMS-Phosphaalkin (**A** in **Abbildung 108**) ebenfalls ein 1,4-Dien repräsentiert und dass die Decarboxylierung - bestätigt durch entsprechende Carbonylresonanzen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum - ausblieb, scheint ein ähnlicher Reaktionsverlauf plausibel. Dies wird zusätzlich durch den NMR-spektroskopischen Nachweis von drei verschiedenen TMS-Gruppen unterstützt. Die Existenz einer vierten Protonen-Resonanz in **Abbildung 106** spricht jedoch für einen zusätzlichen, nicht perizyklischen Reaktionsschritt, da das 3-OTf-2-Pyron **38** nur drei Protonen aufweist und perizyklische Reaktionen unter Erhalt der Protonenzahl im Molekül ablaufen.

Einen weiteren Hinweis auf eine Kaskadenreaktion mehrerer perizyklischer Reaktionen in der Synthese des Phosphinins **39** zeigt die Molekülstruktur im Kristall eines weiteren Nebenproduktes, welches an der Luft aus einer verunreinigten Säulenfraktion kristallisierte (**Abbildung 109**).

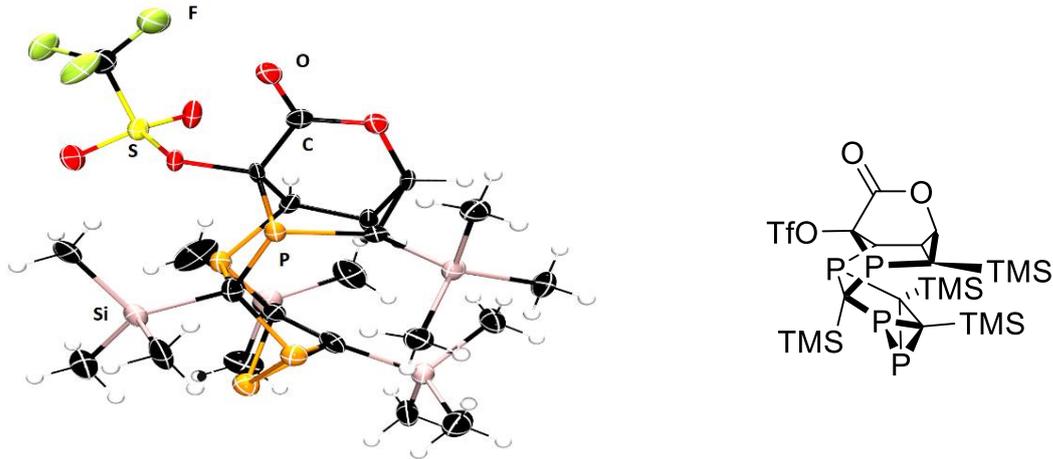


Abbildung 109: Molekülstruktur von **40a** im Kristall und dessen schematische Struktur, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an, die Angaben von Winkeln und Bindungslängen sind aufgrund der schlechten Qualität des Kristalls nicht möglich.

Die Molekülstruktur zeigt den Einbau von vier Äquivalenten des Trimethylsilylphosphaalkins in die Struktur unter Erhalt des Laktone-Gerüsts. Offensichtlich unterlief das Zwischenprodukt nicht die erwartete Decarboxylierung, sondern durch den Überschuss an TMS-Phosphaalkin eine Kaskade an perizyklischen Reaktionen, wie sie in **Abbildung 108** dargestellt sind. Es erscheint unwahrscheinlich, dass das vorher beschriebene, isolierte Nebenprodukt **40** mit drei Phosphoratomen den Vorläufer zu dieser Verbindung repräsentiert. Die hier beschriebene Käfig-Verbindung weist lediglich drei Protonen auf, sodass dessen Synthese sehr wahrscheinlich nur über perizyklische Reaktionen ablief. Dementsprechend kann auch unter Zuhilfenahme dieser Molekülstruktur im Kristall kein sinnvoller Strukturvorschlag für das P_3 -Nebenprodukt **40** gemacht werden.

Eine vollständige Charakterisierung dieser Käfig-Verbindung war nicht möglich, da die wenigen Kristalle nur eine sinnvolle Messung eines 1H -NMR-Spektrums erlaubten, in dem die entsprechenden Resonanzen nachgewiesen wurden. Infolgedessen können keine eindeutigen Angaben über die chemischen Verschiebungen der vier Phosphoratome gemacht werden.

Interessanterweise wurde die Bildung eines zu **40** ähnlichen Nebenproduktes auch bei der Synthese des 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinins **36** beobachtet, sofern das TMS-Phosphaalkin im Überschuss eingesetzt wird. Mittels Säulenchromatographie wurde das vermeintliche P_3 -Nebenprodukt zum größten Teil von den restlichen Phosphorverbindungen getrennt (**Abbildung 110**).

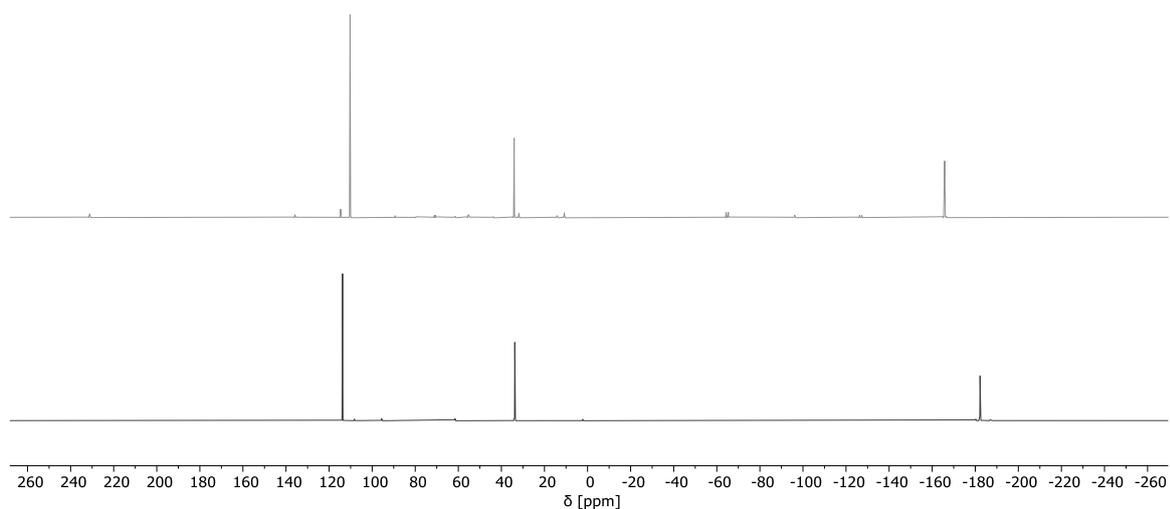


Abbildung 110: Vergleich beider $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Nebenprodukte der Reaktion eines Pyrons mit überschüssigem TMS-Phosphaalkin, oben: Reaktion des 3-Brom-2-Pyrons **35**, unten: Reaktion des 3-Triflat-2-Pyrons **38** mit TMS-Phosphaalkin.

Die chemischen Verschiebungen der Nebenprodukte beider Reaktionen liegen im selben Bereich, lediglich die Resonanz bei $\delta = -165.7$ ppm des Nebenproduktes der 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin-Synthese ist leichter in das Tieffeld verschoben. Diese spaltet aufgrund der fehlenden CF_3 -Gruppe nicht auf und erlaubt die Annahme, dass die Bildung dieser Nebenprodukte unabhängig vom Substituenten an der 3-Position des Pyrons abläuft. Im ^1H -NMR-Spektrum wurden neben den Methylgruppen der drei TMS-Gruppen ebenfalls vier unterschiedliche Resonanzen gefunden, welche in der Aufspaltung und den chemischen Verschiebungen den ^1H -Resonanzen von **40** ähneln.

3.2.1.2 Koordinationschemie von 6-(Trimethylsilyl)-phosphinin-2-yltrifluor-methansulfonat

Zur vollständigen Struktursicherung des Phosphinins **39** wurde dieses sowohl mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ als auch mit $[\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2]$ umgesetzt. Die Koordination des Phosphinins als starker π -Akzeptor an elektronenreiche, späte Übergangsmetalle verlief erwartungsgemäß unter vollständiger Umsetzung des Eduktes (**Abbildung 111**).

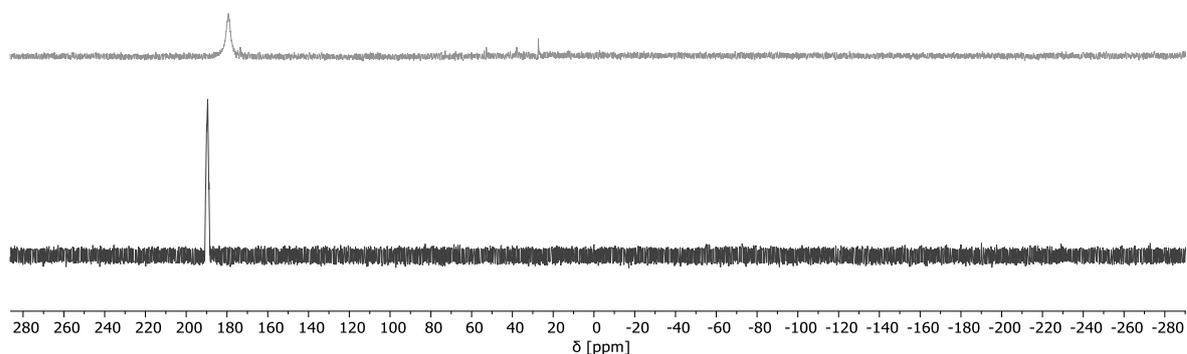


Abbildung 111: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen nach erfolgter Koordination, oben: Reaktion mit $[\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2]$ (1.0 Äq., DCM, RT, 5 min); unten: Reaktion mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ (1.0 Äq., MeCN, RT, über Nacht).

Während die Umsetzung des Phosphinins **39** mit $[\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2]$ sowohl zum erwarteten Koordinationsprodukt mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 179.2$ ppm als auch zu Nebenprodukten führt, verläuft die Reaktion mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ selektiv zum Kupferkomplex. Dieses weist eine breite Resonanz bei $\delta = 189.9$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf und wurde röntgenkristallographisch charakterisiert (**Abbildung 112**).

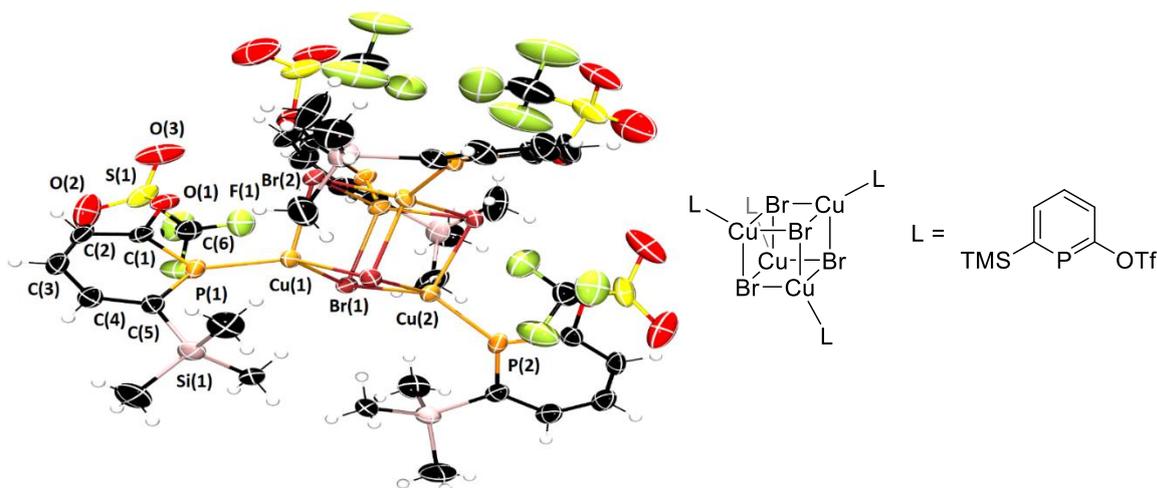


Abbildung 112: Molekülstruktur von **41** im Kristall und dessen schematische Struktur, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P(1)-Cu(1): 2.1830(14), P(1)-C(1): 1.729(5), C(1)-C(2): 1.378(8), C(2)-C(3): 1.369(9), C(3)-C(4): 1.371(9), C(4)-C(5): 1.396(7), C(5)-P(1): 1.723(5), C(5)-Si(1): 1.933(6), C(1)-O(1): 1.432(7), O(1)-S(1): 1.571(5), O(2)-S(1): 1.419(5), O(3)-S(1): 1.401(6), S(1)-C(6): 1.794(11), C(6)-F(1): 1.290(10), Cu(1)-Br(2): 2.4650(8), Cu(1)-Br(1): 2.5472(8), Cu(2)-Br(1): 2.4845(8), P(2)-Cu(2): 2.1814(14), Cu(1)-Br(1)-Cu(2): 83.01(2), Br(2)-Cu(1)-Br(1): 96.53(2), C(1)-P(1)-C(5): 102.3(3).

Die Molekülstruktur von **41** im Kristall beschreibt einen verzerrten Heterocuban, an dessen Kupfer-Zentren jeweils ein Molekül von **39** gebunden ist. Ein solches Strukturmotiv ist für Phosphinine nicht ungewöhnlich und wurde bereits von MÜLLER beschrieben.^[22] Sowohl die Länge der P(1)-Cu(1)-Bindung mit 2.1830 Å als auch die der Cu-Br-Bindungen sind vergleichbar mit den Literaturbeispielen.^[22] Etwaige lumineszierende Eigenschaften wurden unter Verwendung von UV-Licht mit den Wellenlängen $\lambda = 245$ und 365 nm bei Raumtemperatur nicht beobachtet.

Zur Strukturaufklärung wurde das P₃-Nebenprodukt **40** ebenfalls mehreren Koordinationsreaktionen unterzogen. Ein äquimolarer Reaktionsansatz der Metallverbindungen war aufgrund der fehlenden molaren Masse des P₃-Nebenproduktes **40** nicht möglich und konnte nur geschätzt werden. Die Koordination mit [Rh(CO)₂Cl]₂ verlief unter Bildung von mehreren Koordinationsprodukten erfolgreich, erkennbar an der Rhodium-Phosphor-Kopplung. Eine Isolation der Produkte war jedoch erfolglos. Die Reaktion mit [Pd(dppf)Cl₂] zeigte keine Produktbildung, während bei der Koordination mit [Re(CO)₅Br] nur eine geringe Umsetzung des Eduktes beobachtet wurde, welche jedoch unter keinen Bedingungen zur Vollständigkeit gebracht werden konnte. Der Einsatz von [AuCl·SMe₂] resultierte in der Bildung zweier Koordinationsverbindungen (**Abbildung 113**).

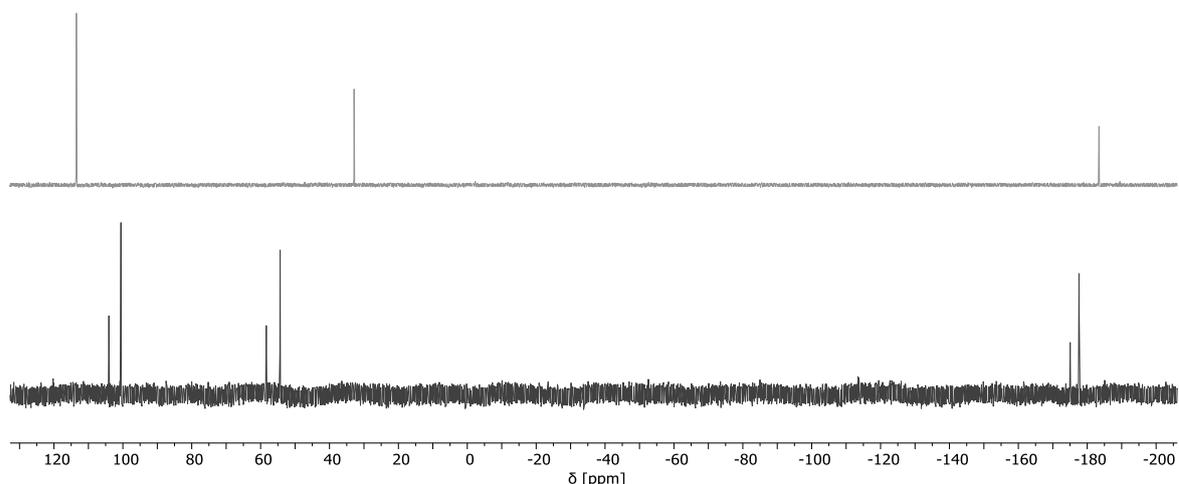


Abbildung 113: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, oben: Edukt **40**, unten: Reaktionslösung nach Reaktion mit $[\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2]$ (DCM, RT, 12 h).

Die Bildung zweier Au(I)-Komplexe ist vermutlich dem nicht äquimolaren Einsatz der Reagenzien geschuldet. Entsprechend wurde der Reaktionslösung weiter $[\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2]$ zugesetzt, was jedoch zu keiner Veränderung des Produktverhältnisses führte. Nach einer weiteren Nacht bei Raumtemperatur zeigten sich bereits Zersetzungsanzeichen, welche letztendlich in der Bildung von elementarem Gold mündeten. Bis zuletzt konnte somit die genaue Struktur von **40** nicht aufgeklärt werden.

3.2.1.3 Synthese von Phosphinin-2-yltrifluormethansulfonat

Zur Untersuchung des Einflusses der TMS-Gruppe auf die Reaktivität der Triflat-Phosphinine in den Kupplungsreaktionen wurde versucht, ein synthetischen Zugang zum Phosphinin-2-yltrifluormethansulfonat **43** zu finden, welches keine Trimethylsilylgruppe gebunden hat. Die Zugabe von HCl ist eine etablierte Methode zur Protodesilylierung von TMS-Phosphininen, sodass **39** denselben Bedingungen unterzogen wurde (**Abbildung 114**).^[41,111]

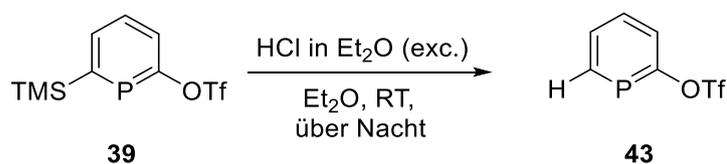


Abbildung 114: Protodesilylierung von **39** durch HCl.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt eine neue Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 179.2$ ppm, welche ebenfalls in ein Quartett, vermutlich durch die Kopplung mit den Fluoratomen der CF_3 -Gruppe, aufspaltet (**Abbildung 115**).

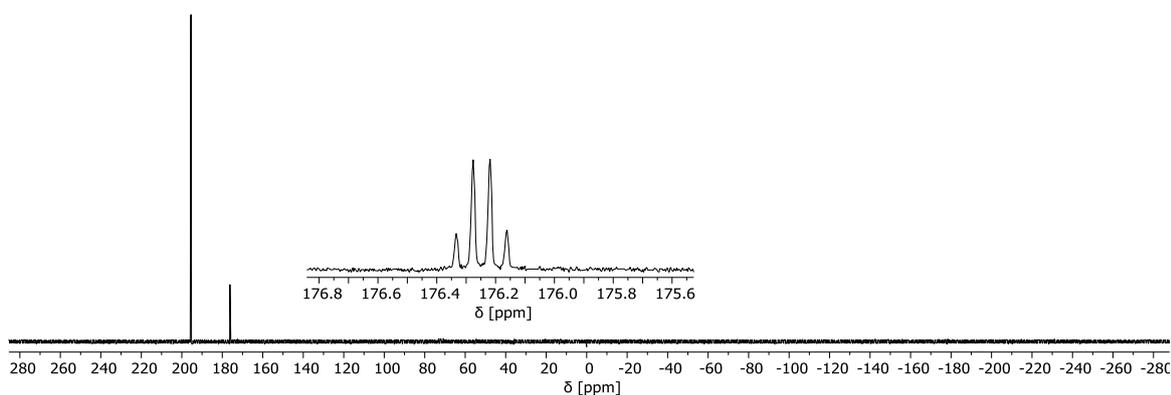


Abbildung 115: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung mit Vergrößerung des protodesilylierten Phosphinins **43**.

Bei der Reaktion ließ sich jedoch keine vollständige Umsetzung des Eduktes erreichen, auch wenn die Reaktionslösung für mehrere Tage bei $T = 80\text{ °C}$ in einem geschlossenem System gerührt wurde. Folglich wurde eine alternative Syntheseroute konzipiert, die auf der Synthese von 2-Phosphinol nach GRÜTZMACHER basiert (**Abbildung 116**).^[112]

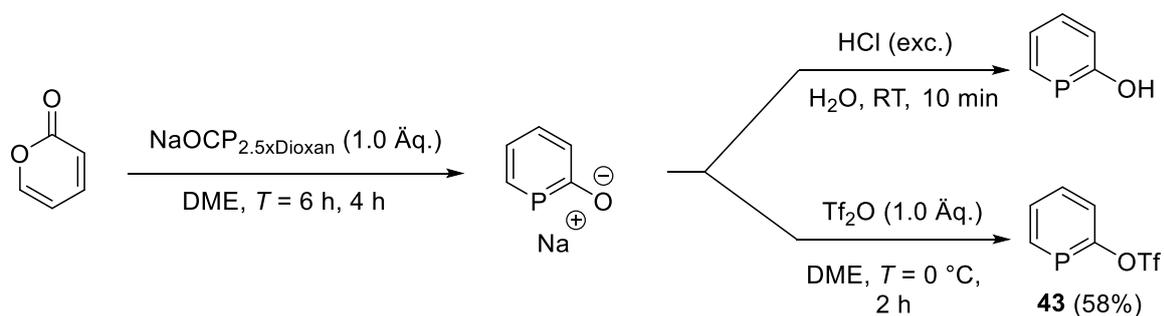


Abbildung 116: Synthese von Phosphininen unter Verwendung von NaOCP, oben: Synthese von 2-Phosphinol nach GRÜTZMACHER, unten: adaptierte Reaktionsbedingungen zur Synthese des Triflat-Derivates **43**.

GRÜTZMACHER synthetisierte unter Verwendung von NaOCP und 2-Pyron das entsprechende Phosphinolat, welches unter Zugabe von HCl in das 2-Phosphinol überführt wurde. Entsprechend der Literaturbedingungen wurde das Phosphinolat als eine orangene Suspension erhalten, zu der bei $T = 0\text{ °C}$ Trifluormethansulfonsäureanhydrid zugetropft wurde, um einen nucleophilen Angriff des Phosphinolats einzuleiten. Nach der anschließenden säulenchromatographischen Aufreinigung wurde **43** in guter Ausbeute von 58% als ein farbloses Öl erhalten. Als Nebenprodukt der Reaktion wird 2-Phosphinol gebildet, dessen Bildung der Wasserkontamination des Tf_2O -Reagenzes geschuldet ist. Die Hochfeld-Verschiebung der Phosphor-Resonanz für **39** von $\delta = 195.8\text{ ppm}$ auf $\delta = 179.8\text{ ppm}$ ist typisch für Protodesilylierungs-Produkte und zeigt den elektronenziehenden Einfluss der TMS-Gruppen auf das Phosphoratom. **43**

wurde vollständig NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert (**Abbildung 117**).

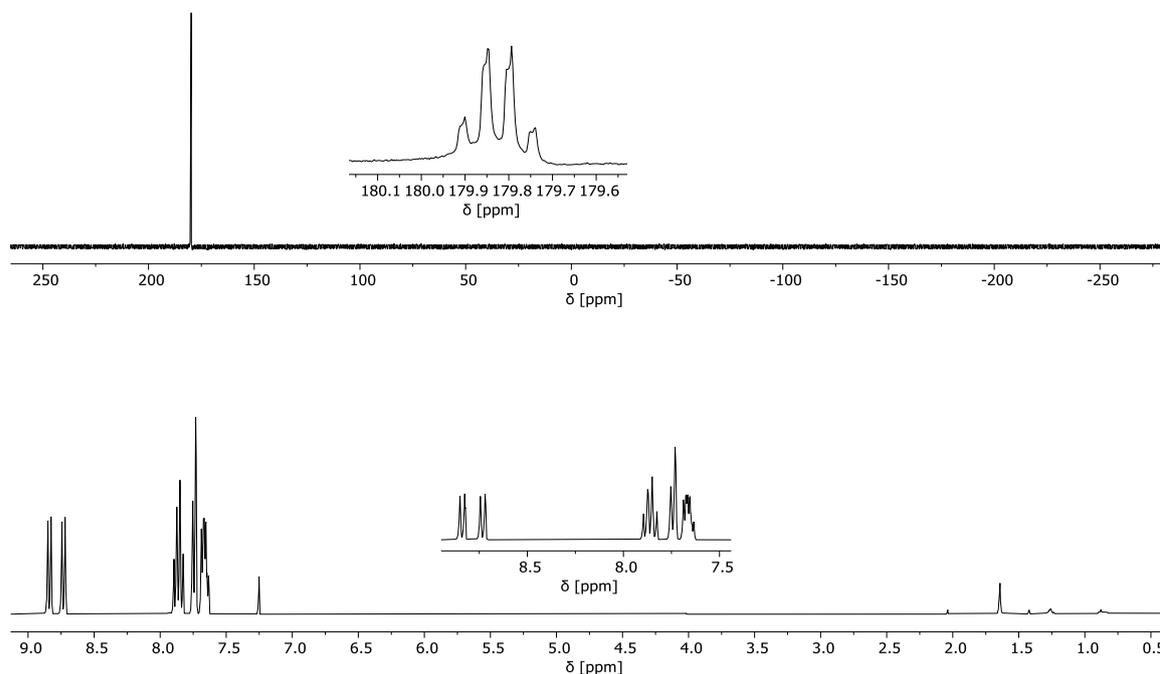


Abbildung 117: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektrum von **43** in Chloroform-*d*.

3.1.2.4 Koordinationschemie von Phosphinin-2-yltrifluormethansulfonat

Zur Strukturaufklärung des Phosphinins **43** wurden erneut die bewährten Münzmetall-Verbindungen $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ und $[\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2]$ eingesetzt (**Abbildung 118**).

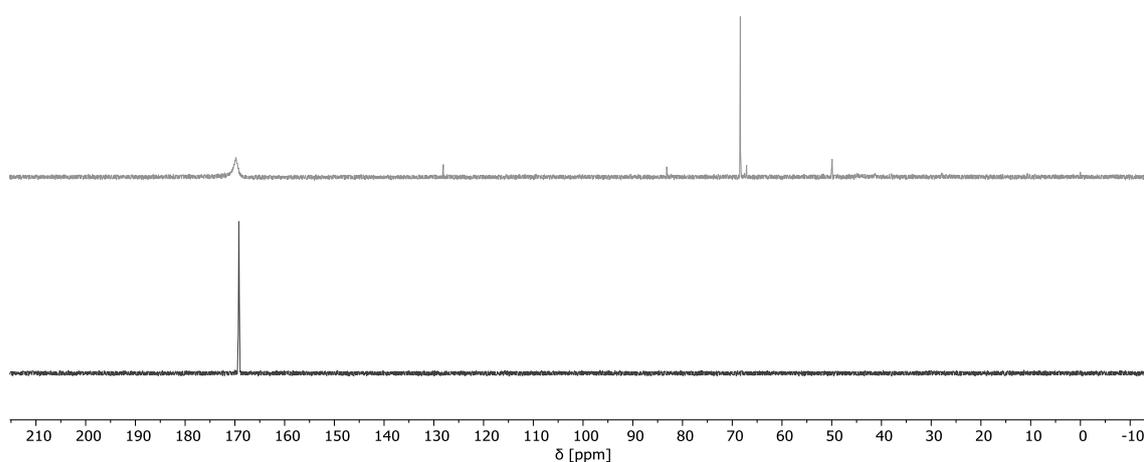


Abbildung 118: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen nach erfolgter Koordination, oben: Reaktion mit $[\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2]$ (1.0 Äq., THF, RT, über Nacht); unten: Reaktion mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ (1.0 Äq., MeCN, RT, über Nacht).

Während die Umsetzung des Phosphinins mit $[\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2]$ sowohl zum erwarteten Koordinationsprodukt mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 169.8$ ppm als auch zu Nebenprodukten mit einer intensiven Resonanz bei $\delta = 68.3$ ppm führt, verlief die Koordination mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ problemlos. Das entsprechende Koordinationsprodukt weist eine breite Resonanz bei $\delta = 169.2$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf, konnte jedoch nicht strukturell charakterisiert werden. Mit der Synthese von entsprechenden Wolframcarbonyl-Komplexen wurden bereits die Strukturen verschiedener Phosphinine röntgenkristallographisch als Metall-Komplexe aufgeklärt.^[34,40] Infolgedessen wurde **43** ebenfalls mit Wolframhexacarbonyl über Nacht unter UV-Bestrahlung umgesetzt (**Abbildung 119**).

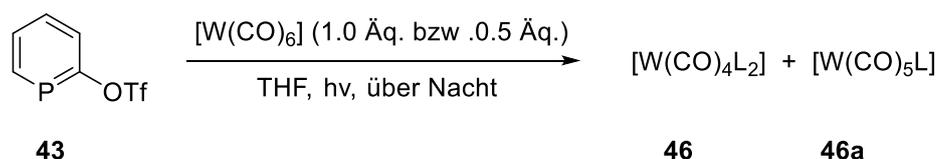


Abbildung 119: Koordination von **43** an Wolframhexacarbonyl.

Da auch der Einsatz äquimolarer Mengen der Reagenzien die Synthese des disubstituierten Komplexes nicht verhindert, wurde folglich die Reaktion mit 0.5 Äquivalenten des Wolframhexacarbonyls unter UV-Bestrahlung durchgeführt. Die vollständige Umsetzung des Phosphinins **43** war jedoch unter keinen Bedingungen möglich, sodass ein Produktgemisch erhalten wurde. Die Reaktionslösung zeigte die entsprechenden Resonanzen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für den monosubstituierten ($\delta = 163.2$ ppm) Komplex **46a**, als auch für die disubstituierte Koordinationsverbindung **46** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 160.6$ ppm (**Abbildung 120**).

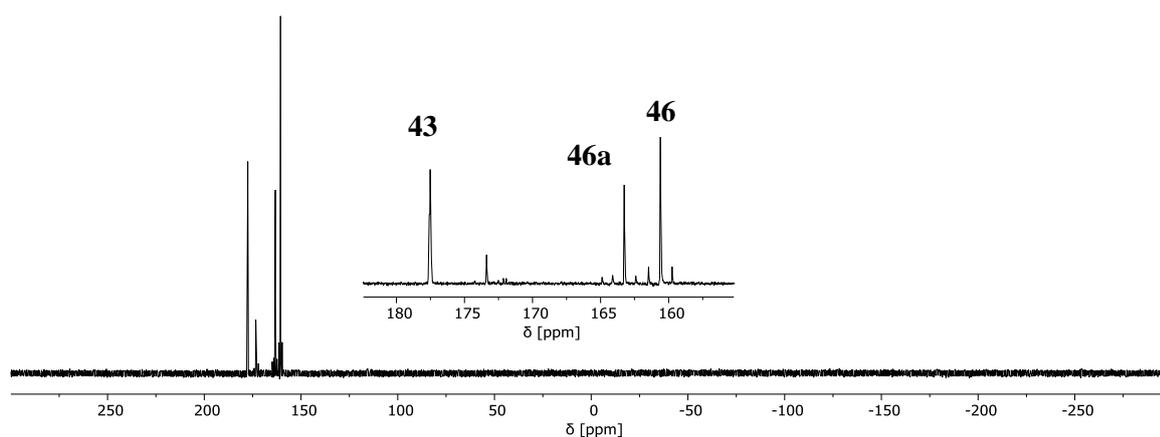


Abbildung 120: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, Reaktionslösung, relevante Resonanzen sind vergrößert dargestellt.

Die Extraktion mit *n*-Pentan ergab hauptsächlich Verbindung **46**, welche aus einer gesättigten *n*-Pentan-Lösung durch Verdampfen des Lösungsmittel kristallisierte (**Abbildung 121**).

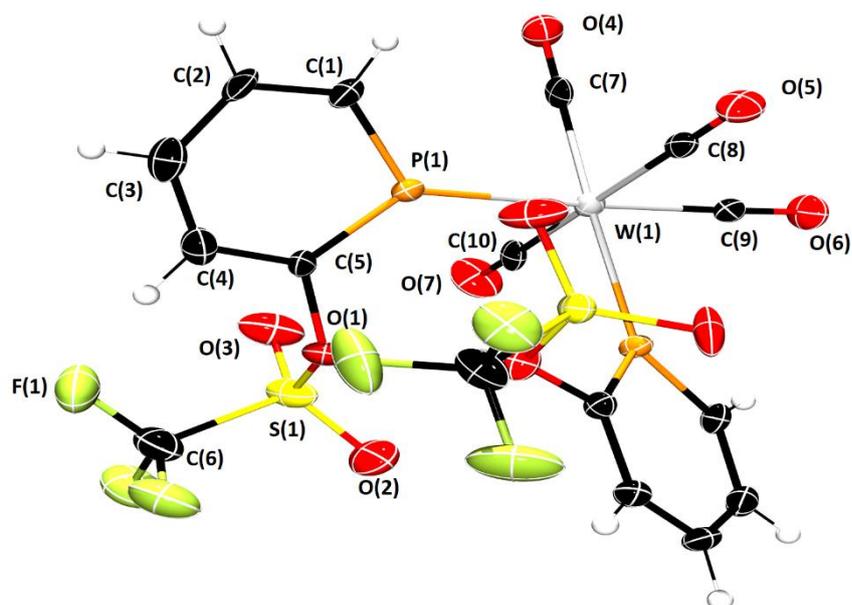


Abbildung 121: Molekülstruktur von **46** im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P(1)-W(1): 2.441(3), P(1)-C(1): 1.705(11), C(1)-C(2): 1.400(17), C(2)-C(3): 1.384(18), C(3)-C(4): 1.400(16), C(4)-C(5): 1.385(17), C(5)-P(1): 1.719(12), C(5)-O(1): 1.431(11), O(1)-S(1): 1.567(6), S(1)-O(2): 1.417(8), S(1)-O(3): 1.425(8), S(1)-C(6): 1.819(11), W(1)-C(7): 1.999(12), W(1)-C(9): 2.010(13), W(1)-C(8): 2.055(11), W(1)-C(10): 2.054(11), C(9)-O(6): 1.137(16), C(7)-O(4): 1.163(15), C(8)-O(5): 1.139(14), C(10)-O(7): 1.128(14); C(1)-P(1)-C(5): 100.9(6), P(1)-W(1)-C(7): 91.5(4), C(7)-W(1)-C(8): 88.8(5).

Die Molekülstruktur im Kristall zeigt die erwartete oktaedrische Geometrie unter *cis*-Anordnung der beiden Phosphinin-Moleküle. Die zu den Phosphininen *trans*-ständigen Carbonylgruppen weisen eine verlängerte W-C-Bindung auf (Vergleich W(1)-C(7): 1.999 Å mit W(1)-C(8): 2.055 Å), was im Einklang mit den stärkeren π -Akzeptoreigenschaften der Carbonylgruppen verglichen mit Phosphininen steht. Entsprechend ist die längste C-O-Bindung mit C(7)-O(4): 1.163 Å *trans*-ständig zu einem Molekül **43**. Das Feststoff-IR-Spektrum von **46** zeigt drei verschiedene C-O-Schwingungsbanden mit den Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 1910$, 1937 und 2048 cm^{-1} . Die Schwingungsbande mit der Wellenzahl $\tilde{\nu} = 2048 \text{ cm}^{-1}$ zeigt im Vergleich zum Wolframhexacarbonyl-Komplex mit $\tilde{\nu} = 1998 \text{ cm}^{-1}$ die erhöhten π -Akzeptoreigenschaften der Phosphinine. Verglichen mit anderen Phosphinin-Wolfram-Komplexen der Art $[\text{L}_2\text{W}(\text{CO})_4]$ weist **46** mit der größten Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 2048 \text{ cm}^{-1}$ schwächere Netto-Donoreigenschaften auf (vgl. L = 2,4,6-Triphenylphosphinin mit $\tilde{\nu} = 2024 \text{ cm}^{-1}$ und L = **8** mit $\tilde{\nu} = 2023 \text{ cm}^{-1}$).^[34,75]

3.1.2.5 Synthese von 2-Iod-6-(trimethylsilyl)phosphinin

Iodsubstituierte Verbindungen weisen aufgrund der schwächeren C-I-Bindung eine erhöhte Reaktivität in Kupplungsreaktionen auf. In der Literatur sind nur wenige 2-Iodphosphinine bekannt und wurden in einer aufwändigen Synthese nach TEUNISSEN synthetisiert (**Abbildung 122**).^[113]

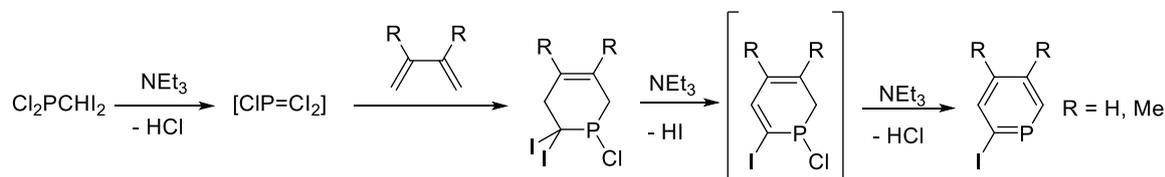


Abbildung 122: 2-Iodphosphinin-Synthese nach TEUNISSEN.

Durch die Zugabe einer Base wird das *in situ* gebildete Phosphaalken in einer Cycloadditionsreaktion zum zyklischen Zwischenprodukt umgesetzt, welches anschließend einer zweifachen Eliminierung unter Bildung des Phosphinins unterliegt. Die Adaptierung dieser Synthese zum zusätzlichen Einbau einer TMS-Gruppe in der 6-Position, würde die Synthese von (*Z*)-Buta-1,3-dien-1-yltrimethylsilan erfordern, welches nur in einer aufwändigen Mehrstufensynthese zugänglich ist.^[114] Die Synthese eines 3-Iod-2-Pyrons **49** ist naheliegend, jedoch war die einzige literaturbekannte Synthese nur selten und in schlechten Ausbeuten reproduzierbar (**Abbildung 123**).^[115]

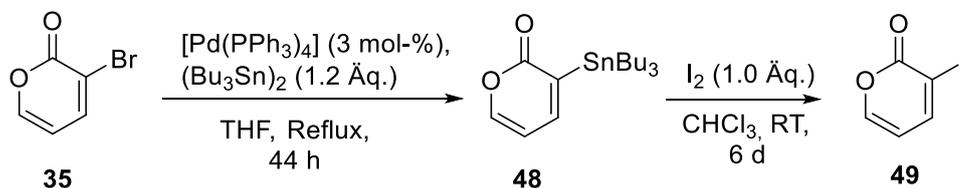


Abbildung 123: Literaturbekannte Synthese des 3-Iod-2-Pyrons **49**.

Dieser formale Halogen-Austausch verläuft über eine stanniierte Zwischenstufe **48**, welche an der 3-Position elektrophil angegriffen werden kann.^[116] Da zusätzlich zur schlechten Reproduzierbarkeit der Reaktion die Synthese des 3-Brom-2-Pyrons **35** aufwändig ist, wurde das leichter zugängliche 3-OTf-2-Pyron **38** unter ähnlichen Reaktionsbedingungen verwendet. STILLE zeigte bereits 1986, dass Vinyl-Triflate unter palladiumvermittelter Kupplung in die jeweiligen stanniierten Verbindungen überführt werden können (**Abbildung 124**).^[117]

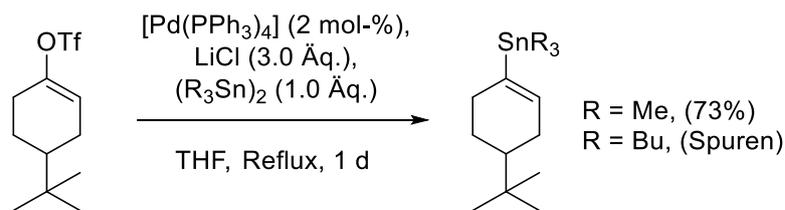


Abbildung 124: Palladiumvermittelte Kupplung von Vinyl-Triflaten zu stannylierten Verbindungen nach STILLE.

Dieselben Reaktionsbedingungen wurden für die Umsetzung des 3-OTf-2-Pyrons **38** angewandt und ermöglichten tatsächlich die Synthese der Trimethylstannyl-Verbindung **47** (**Abbildung 125**).

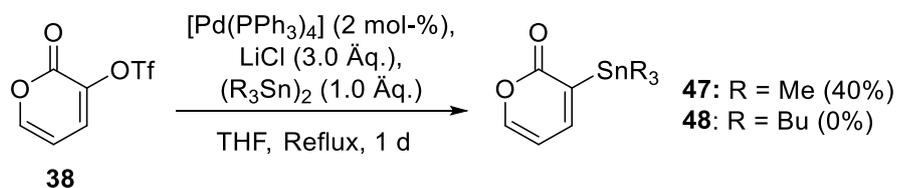


Abbildung 125: Stannylierung von 3-OTf-2-Pyron **38**.

Verglichen mit den Beobachtungen von STILLE war auch bei der hier beschriebenen Umsetzung die Reaktion mit Hexabutyldizinn nicht erfolgreich, während das trimethylstannylierte Pyron **47** in 40% Ausbeute als ein farbloses Öl erhalten wurde. Die Anwesenheit der Chloridionen ist wichtig für eine erfolgreiche Reaktion. STILLE postulierte, dass die Chloridionen den intermediär gebildeten, oxidativen Additionskomplex $[RPd(II)(PPh_3)_2]^+OTf^-$ unter Bildung von $[RPd(II)(PPh_3)_2Cl]$ stabilisieren, da die Triflatgruppe ionisch vorliegt. Die Verwendung von DMF als ein typisches Lösungsmittel für Kupplungsreaktionen resultierte in der Bildung von zahlreichen Nebenprodukten. Die Durchführung der Reaktion in THF lieferte die höchsten Ausbeuten, sodass die Reaktionsbedingungen nach STILLE nicht weiter optimiert wurden. Die erfolgreiche Stille-Kupplung des 3-Triflat-2-Pyrons **38** und dessen einfache Synthese in Multigramm-Maßstab eröffnet neue, effiziente Möglichkeiten zur Funktionalisierung an der 3-Position. Tatsächlich beschrieb STILLE vorrangig die Kupplung von Vinyltriflaten mit $SnBu_3R$ unter Einführung verschiedener organischer Gruppen (**Abbildung 126**).

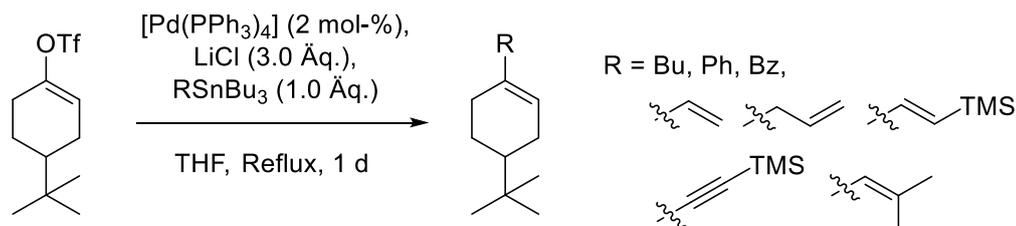


Abbildung 126: Stille-Kupplung unter Einführung verschiedener Gruppen.

Die Funktionalisierung von Phosphininen ist nicht trivial und die verminderte Reaktivität von 3-Brom-2-Pyron **35** in Kupplungs-Reaktionen ist ebenfalls hinderlich.^[109] Die Erweiterung möglicher Funktionalisierungen an Pyronen durch Stille-Kupplung des 3-OTf-2-Pyrons **38** würde theoretisch einen Zugang zu einer Vielzahl an neuartigen Phosphininen schaffen, auch weil Stille-Kupplungen die meisten funktionellen Gruppen toleriert. Im Rahmen dieser Arbeit konnten diese neuartigen Funktionalisierungen jedoch nicht weiter untersucht werden.

47 wurde vollständig NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert und anschließend der Halodemetallierung mit elementarem Iod unterzogen (**Abbildung 127**).

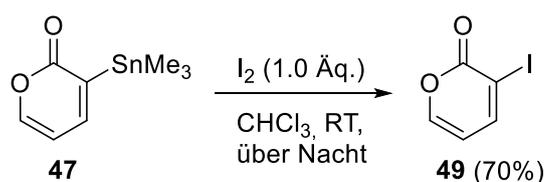


Abbildung 127: Halodemetallierung von **47**.

Die Aufreinigung *via* Säulenchromatographie lieferte **49** als ein beigefarbener Feststoff in guten Ausbeuten von 70%. Die Synthese von **49** kann auch ohne Isolation von **47** mit einer Gesamtausbeute von 53% (über zwei Schritte) durchgeführt werden. Neben der vollständigen NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Analyse wurde **49** ebenfalls röntgenkristallographisch charakterisiert (**Abbildung 128**).

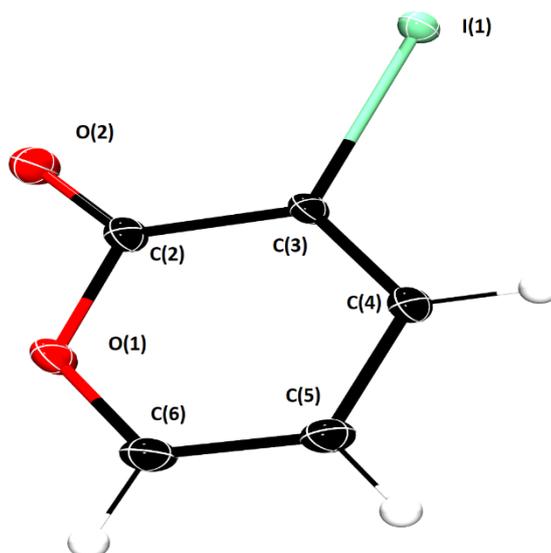


Abbildung 128: Molekülstruktur von **49** im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): O(1)-C(6): 1.3626(19), O(1)-C(2): 1.3852(19), O(2)-C(2): 1.2106(19), C(2)-C(3): 1.449(2), C(3)-I(1): 2.0876(14), C(3)-C(4): 1.356(2), C(4)-C(5): 1.427(2), C(5)-C(6): 1.339(2); C(6)-O(1)-C(2): 122.68(13), O(2)-C(2)-O(1): 116.73(14).

Im Vergleich zu der C-Br-Bindungslänge (1.891 Å) im 3-Brom-2-Pyron **35** ist der Abstand der C-I-Bindung mit 2.0876(14) Å deutlich länger und impliziert die erhöhte Reaktivität dieser Bindung.^[40] Das 3-Iod-2-Pyron **49** wurde anschließend mit TMS-Phosphaalkin umgesetzt (**Abbildung 129**).

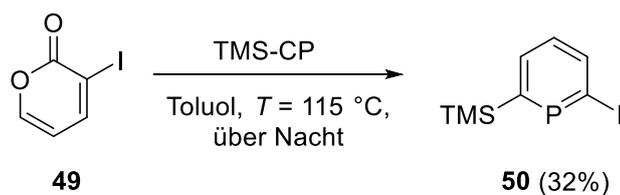


Abbildung 129: 2-Iod-6-(trimethylsilyl)phosphinin-Synthese.

Die Reaktion verlief regioselektiv und steht im Einklang mit der Annahme einer Abhängigkeit der Regioselektivität von dem sterischen Anspruch des Substituenten des Pyrons (**Abbildung 130**).

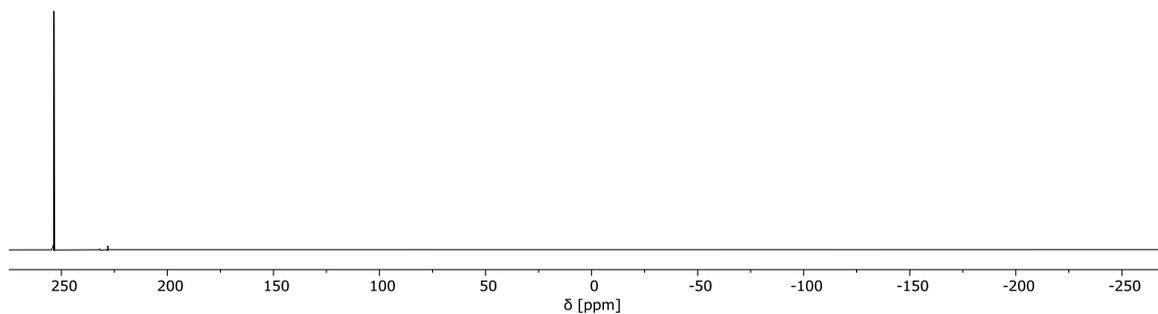


Abbildung 130: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, regioselektive Synthese unter Bildung des 2-Iod-6-(trimethylsilyl)phosphinins **50**.

Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung wurde **50** als ein farbloses Öl mit einer Ausbeute von 32% erhalten. Die chemische Verschiebung des neuartigen Phosphinins im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit $\delta = 254.1$ ppm setzt den steigenden Trend der Tieffeld-Verschiebung der 2-Halogen-6-(trimethylsilyl)phosphinine fort ($\delta(\text{Cl}) = 219.1$ ppm $<$ $\delta(\text{Br}) = 231.5$ ppm $<$ $\delta(\text{I}) = 254.1$ ppm).^[40] Durch die fehlende α -H-P-Kopplung kann die Synthese des regioisomeren 3-Iod-2-(trimethylsilyl)phosphinins ausgeschlossen werden. **50** wurde vollständig NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert.

3.2.2 Kupplungsreaktionen an λ^3 -Phosphininen

3.2.2.1 Amid-vermittelte Homokupplung

Die von MATHEY beschriebene Amid-vermittelte Homokupplung repräsentiert eine scheinbar unkomplizierte Reaktion (**Abbildung 131**).^[44]

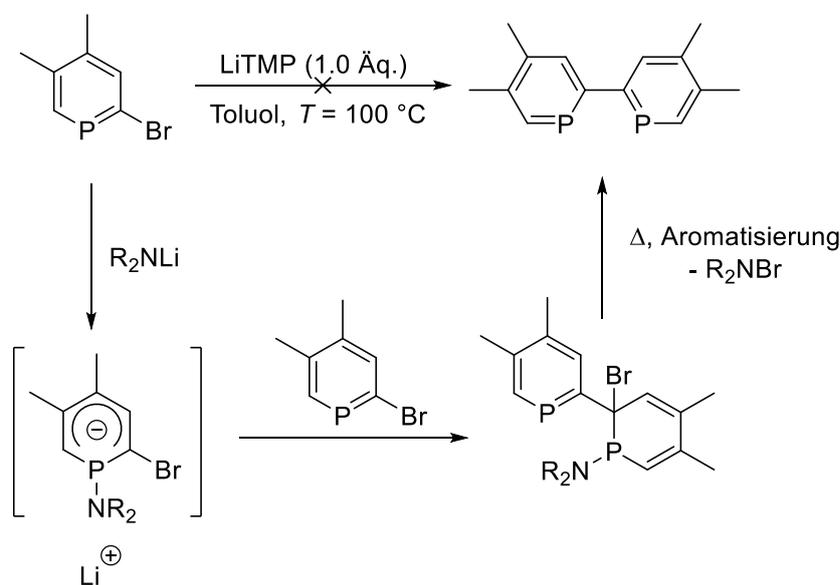


Abbildung 131: Amid-vermittelte Homokupplung nach MATHEY und postulierter Mechanismus

Diese einzigartige und unerwartete Homokupplung von bromierten Phosphininen wird von den Autoren LE FLOCH und MATHEY auf einen ersten nucleophilen Angriff der Base an das P(III)-Zentrum zurückgeführt. Das resultierende Carbanion greift in einer nucleophilen Substitutionsreaktion die α -C-Br-Bindung eines weiteren Moleküls unter Bildung eines Zwischenproduktes an, welches unter den harschen Reaktionsbedingungen aromatisiert wird.

Unter denselben Reaktionsbedingungen wurde das 2-Brom-6-TMS-phosphinin **36** eingesetzt, wobei jedoch keine Umsetzung zu **52** beobachtet wurde (**Abbildung 132**).

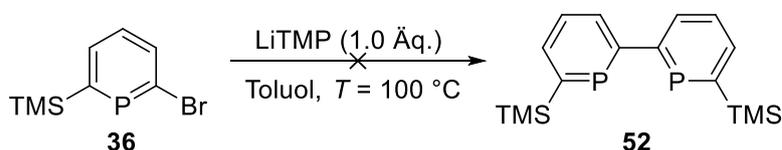


Abbildung 132: Erfolgreiche Homokupplung unter den Bedingungen nach MATHEY.

Unter der Annahme, dass der postulierte, nucleophile Angriff der Base aufgrund der größeren sterischen Abschirmung der TMS-Gruppe im Vergleich zum 2-Brom-4,5-dimethylphosphinin benachteiligt ist, wurde LDA als weniger sterisch anspruchsvolle Base zu der Reaktionslösung gegeben. Dies resultierte in der Präsenz einer neuen Resonanz mit einer chemischen Verschiebung

von $\delta = 221.3$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Diese Resonanz liegt ebenfalls im typischen Bereich für Phosphinine, sodass die Reaktion unter Annahme einer erfolgreichen Kupplung nur unter Verwendung von LDA wiederholt wurde, da letzteres scheinbar die Kupplung initiierte. Jedoch zeigte die anschließende Reaktionskontrolle nur eine sehr geringe Umsetzung. Die darauffolgende Zugabe von einem weiteren Äquivalenten LiTMP zu der Reaktionslösung initiierte die Homokupplung erneut, doch konnte jeweils keine vollständige Umsetzung erreicht werden. Offensichtlich existiert ein synergistischer Effekt bei der Verwendung beider Lithiumbasen, welcher interessanterweise bei gleichzeitiger Verwendung inhibiert wird. Die vermeintliche Homokupplung wurde ebenfalls beobachtet, wenn zuerst LiTMP und nach einer Nacht LDA zugegeben wurde. Die Reaktionen konnten jedoch nicht optimiert werden und die Durchführung in größeren Ansätzen war nicht möglich. Das Diphosphinin **52** konnte nur in Spuren verunreinigt erhalten und massenspektrometrisch nachgewiesen werden (**Abbildung 133** und **Abbildung 134**).

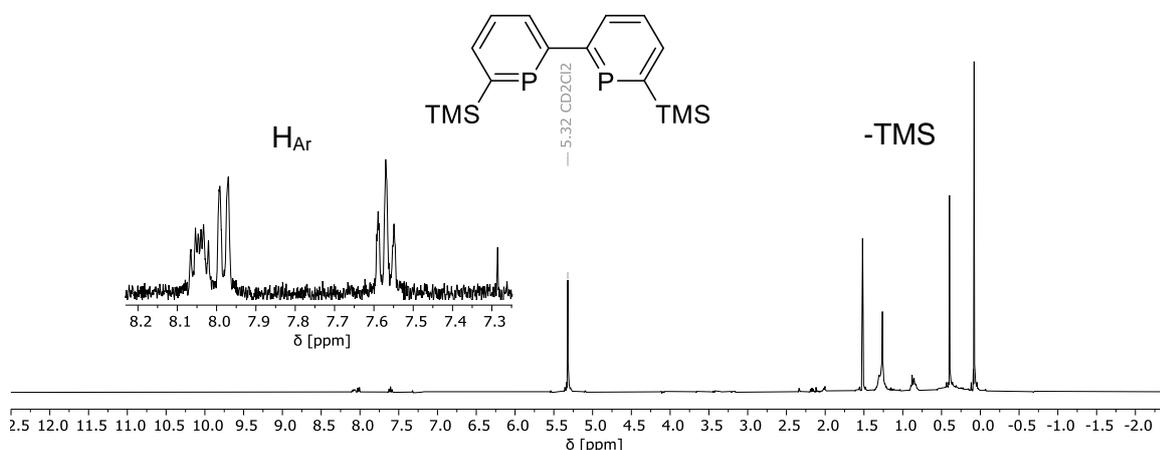


Abbildung 133: ^1H -NMR-Spektrum von **52** in Methylenechlorid- d_2 des in Spuren erhaltenen Diphosphinins **52**.

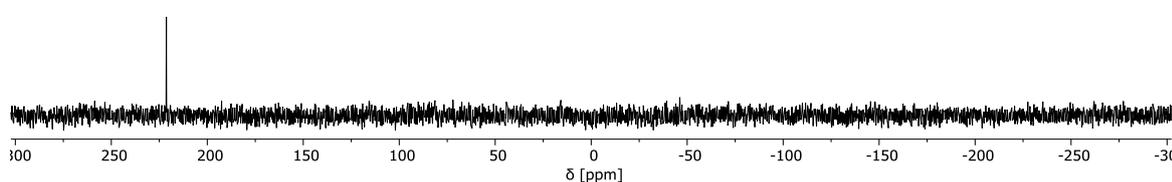


Abbildung 134: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Methylenechlorid- d_2 des in Spuren erhaltenen Diphosphinins **52** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 221.3$ ppm.

3.2.2.2 Stille-Kupplungen

Da die Amid-vermittelte Homokupplung von schlechten Ausbeuten begleitet war und nicht zuverlässig reproduziert werden konnte, wurden die TMS-substituierten Phosphinine der Stille-

Kupplung unterzogen. Die von MATHEY beschriebene Stille-Kupplung zur Synthese eines Diphosphinins wurde unter harschen Bedingungen durchgeführt und repräsentiert die einzige palladiumvermittelte Kupplung zweier Phosphinine (**Abbildung 135**).^[45]

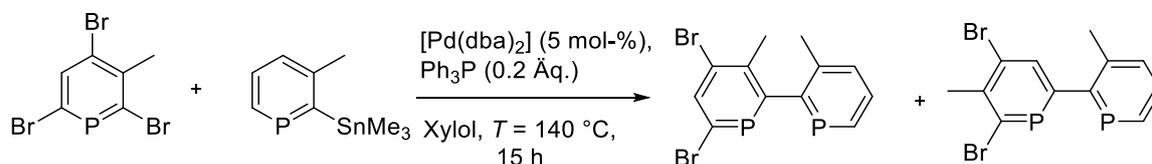


Abbildung 135: Stille-Kupplung zweier Phosphinine zur Synthese von 2,2'-Diphosphinin-Derivaten.

Die Synthese des nucleophilen Kupplungspartners in Form eines stannylierten Phosphinins erfolgte in dieser Arbeit durch die Adaptierung der Reaktionsbedingungen zur Überführung von Arylhalogeniden in die entsprechenden stannylierten Aryle nach UCHIYAMA (**Abbildung 136**).^[118]

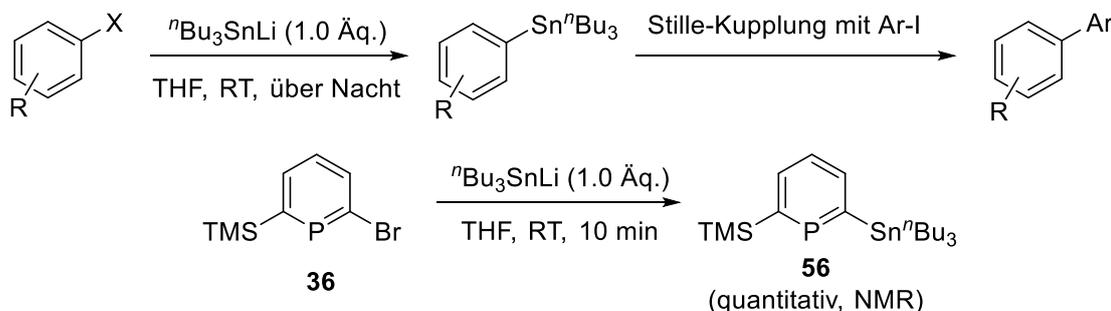


Abbildung 136: Oben: Stannylierung von Arylhalogeniden nach UCHIYAMA mit anschließender Kupplung, Unten: Erfolgreiche Adaptierung der Reaktionsbedingungen zur Synthese von **56**.

Die Darstellung des Stannylierungs-Reagenzes ${}^n\text{Bu}_3\text{SnLi}$ **54** verlief über einen Single-Electron-Transfer- zwischen Naphthalin und Lithium und anschließender Zugabe von Tributylzinnchlorid. Das Reagenz ist für mehrere Wochen in einer THF-Lösung bei Raumtemperatur stabil und wurde stöchiometrisch zu **36** zugegeben. Die Reaktion verlief instantan und die Reaktionskontrolle im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt eine neue Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 256.4$ ppm (**Abbildung 137**).

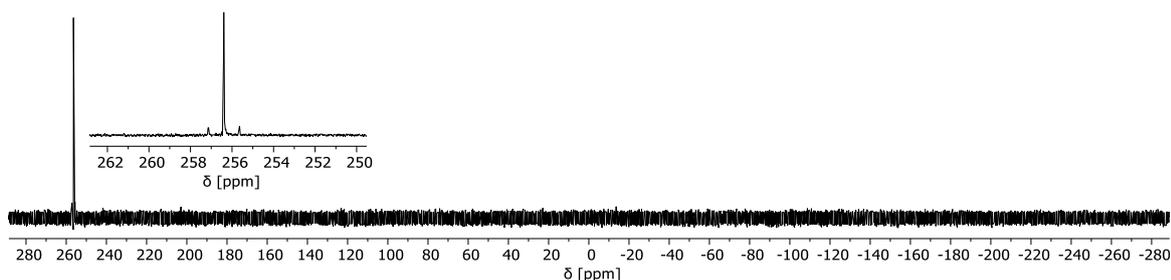


Abbildung 137: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, sofortige Stannylierung von **36** mit sichtbarer Kopplung zum Zinnkern.

Die neue Resonanz ist stärker in das Tieffeld verschoben und zeigt die zu erwartende Kopplung zu dem Zinnkern mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{SnP}} = 240.3$ Hz. Die Zugabe des Stannylierungs-Reagenzes muss hierbei langsam und tropfenweise geschehen, um die Bildung von Nebenprodukten zu unterdrücken.

Zu der Reaktionslösung von 2-(Tributylstannyl)-6-(trimethylsilyl)phosphinin **56** wurde in stöchiometrischen Mengen 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin **36** und anschließend die Reagenzien in Analogie zu der Vorschrift von MATHEY zugegeben (**Abbildung 138**).

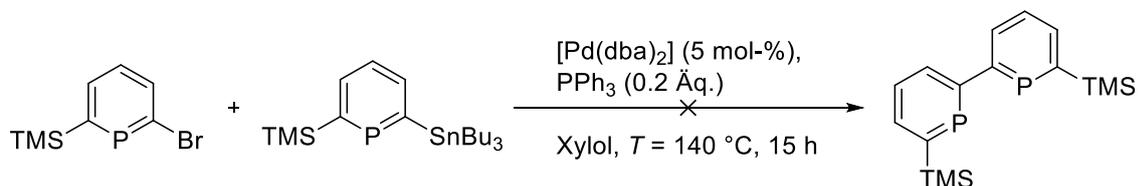


Abbildung 138: Fehlgeschlagene Stille-Kupplung nach MATHEY.

Dabei wurde jedoch keine Umsetzung beobachtet, was in Übereinstimmung mit dem inerten Verhalten monobromierter Phosphinine in Stille-Kupplungen unter den Bedingungen nach MATHEY steht.^[45] Entsprechend wurde ein alternatives Kupplungs-Protokoll nach FU angewandt (**Abbildung 139**).^[119]

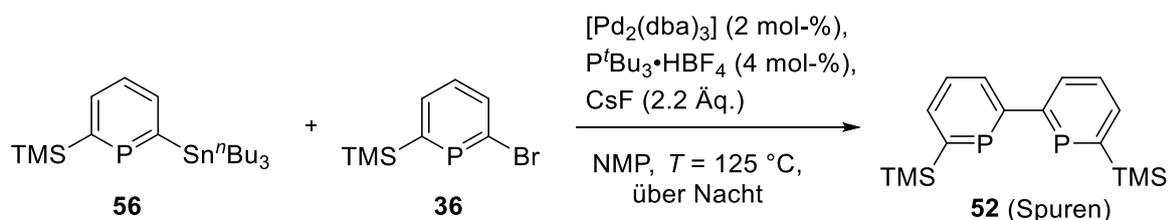


Abbildung 139: Stille-Kupplung nach FU.

In der Literatur sind zahlreiche Reaktionsprotokolle für Stille-Kupplungen beschrieben. Die

Bedingungen, welche FU erstmalig einführte, toleriert in großem Umfang zahlreiche Verbindungen und erhöht deren Reaktivität, zu denen auch aromatische Heterozyklen, wie Pyridine und Thiophene, zählen.^[119] Des Weiteren fördert die Verwendung von CsF die Transmetallierung in der Stille-Kupplung.^[120] Nach einer Nacht Rühren unter diesen Bedingungen wurde **52** nur in Spuren im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert. Das 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin **36** wurde vollständig verbraucht, vermutlich unter der Bildung des 2-Trimethylsilylphosphinins, welches mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 227.5$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eindeutig nachgewiesen wurde. Die Anwesenheit von 2-Trimethylsilylphosphinin kann erklärt werden, wenn das Zwischenprodukt der oxidativen Addition gegenüber der anschließenden Transmetallierung reaktionsträge ist und unter diesen Bedingungen langsam zerfällt. Die Möglichkeit, dass 2-(Tributylstannyl)-6-(trimethylsilyl)phosphinin **56** ebenfalls unter Verlust der Tributylstannyl-Gruppe in 2-Trimethylsilylphosphinin überführt wird, ist unwahrscheinlich, da das intensive Signal von **56** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 255.1$ ppm zu beobachten ist (**Abbildung 140**).

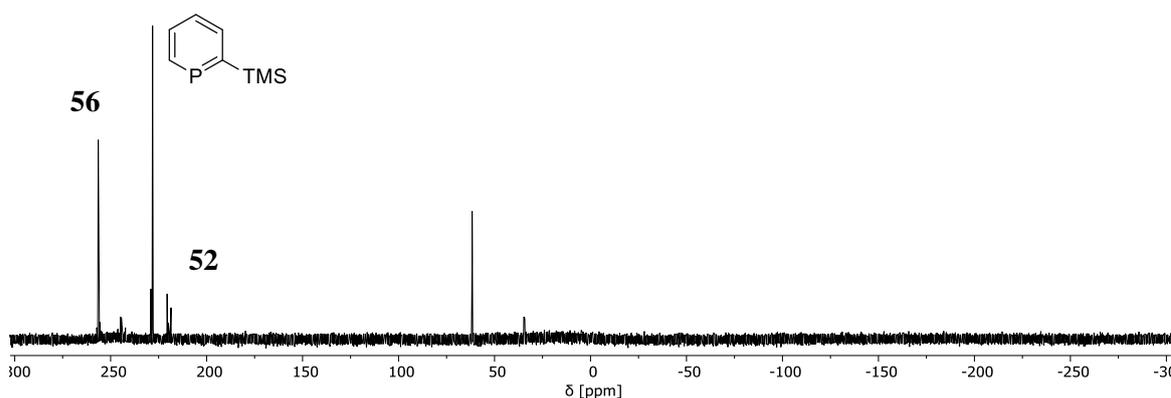


Abbildung 140: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung. Vermeintliche Produktbildung (**52**) bei $\delta = 219.4$ ppm, unreaktiertes, stannyliertes Phosphinin **56** bei $\delta = 255.1$ ppm, 2-Trimethylsilylphosphinin bei $\delta = 227.5$ ppm, Ligand bei $\delta = 61.7$ ppm.

Zur Steigerung der Produktbildung wurde die Reaktion unter Mikrowellen-Strahlung für drei Stunden bei $T = 180$ °C gerührt. Tatsächlich wurde eine verstärkte Intensität der Resonanz des vermeintlichen Kupplungsproduktes **52** beobachtet ($\delta = 219.2$ ppm), dessen Aufreinigung aufgrund der Vielzahl der gebildeten Nebenprodukte allerdings erfolglos war (**Abbildung 141**). Eine Optimierung der Bedingungen für eine maximale Umsetzung unter minimaler Nebenproduktbildung konnte nicht erreicht werden.

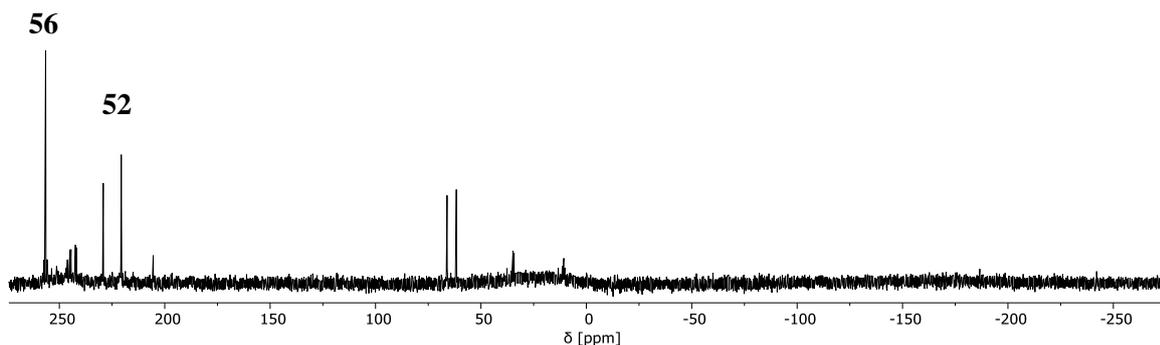


Abbildung 141: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach mehrstündiger Mikrowellenbestrahlung bei $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$, erhöhte Bildung von **52**.

Um einen möglichen sterischen Einfluss der Tributylstannyl-Gruppe auf die Katalyse auszuschließen, wurde 2-(Trimethylsilyl)-6-(trimethylstannyl)phosphinin **55**, welches eine weniger sterisch anspruchsvolle Zinn-Funktionalität aufweist, der Stille-Reaktion unterzogen. Dafür wurde das Stannylierungs-Reagenz SnMe_3Li **53** analog zur Synthese von SnBu_3Li **54** dargestellt und langsam zu einer Lösung aus 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin **36** zugetropft (**Abbildung 142**).



Abbildung 142: Einführung der Trimethylzinn-Gruppe in **36**.

Die Bildung des stannylierten Phosphinins **55** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 256.0$ ppm war erfolgreich, was an der Präsenz der Satelliten durch die Kopplung mit den Zinn-Kernen zu erkennen ist ($^2J_{\text{PSn}} = 296.5$ Hz). Erneut muss die Zugabe des Stannylierungs-Reagenzes langsam erfolgen, um die verstärkte Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden (**Abbildung 143**).

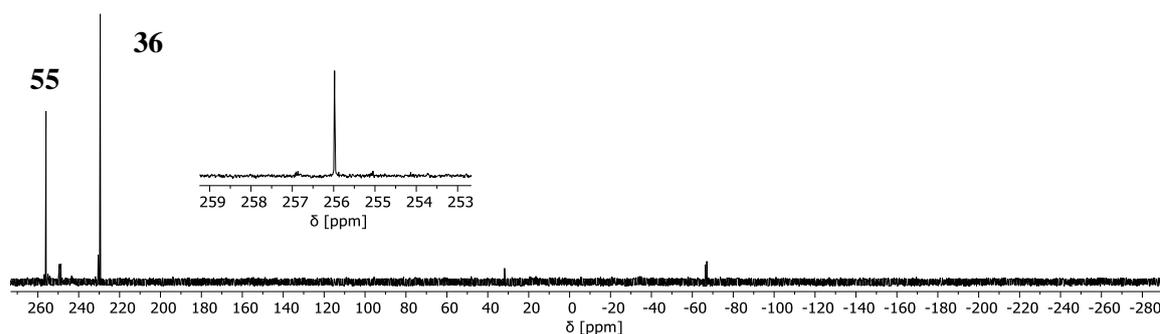


Abbildung 143: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach Zugabe von SnMe_3Li **53**, das stannylierte Phosphinin **55** ist vergrößert dargestellt.

Im Gegensatz zu der Verwendung von $^n\text{Bu}_3\text{SnLi}$ war eine quantitative Umsetzung des Eduktes in diesem Fall nicht möglich, was an der intensiven Resonanz von **36** bei $\delta = 230.1$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum offensichtlich ist. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das Edukt **36** als Kupplungs-Partner fungieren soll, wurde die Reaktionslösung mit den Reagenzien nach FU versetzt und unter Mikrowellen-Strahlung umgesetzt (**Abbildung 144**).

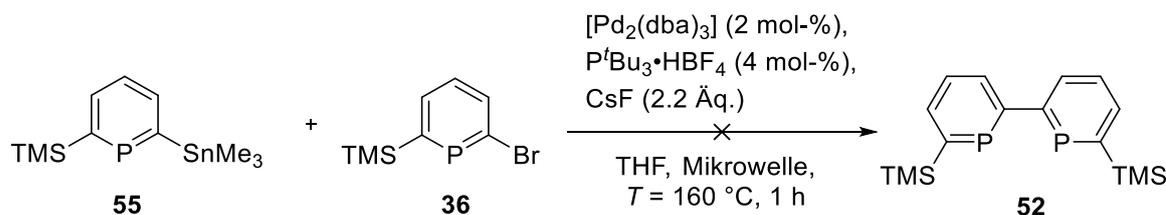


Abbildung 144: Fehlgeschlagene Stille-Kupplung nach FU.

Die einstündige Mikrowellen-Bestrahlung bei $T = 160$ °C resultierte in keiner Umsetzung. Die Erhöhung der Temperatur auf $T = 180$ °C war ebenfalls erfolglos, sodass die Reaktion unter diesen Bedingungen nicht weiterverfolgt wurde. Anscheinend inhibiert die Verwendung von SnMe_3 -Phosphinin **55** als Kupplungspartner die Reaktion, da eine Umsetzung unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit dem SnBu_3 -Phosphinin **56** beobachtet wurde. Dies könnte als ersten Hinweis gedeutet werden, dass die Transmetallierung und somit die Kupplung verhindert wird.

Die Verwendung von 2-Iod-6-(trimethylsilyl)phosphinin **50** in der Stille-Kupplung mit **56** wurde ebenfalls in einer ersten Reaktion untersucht (**Abbildung 145**).

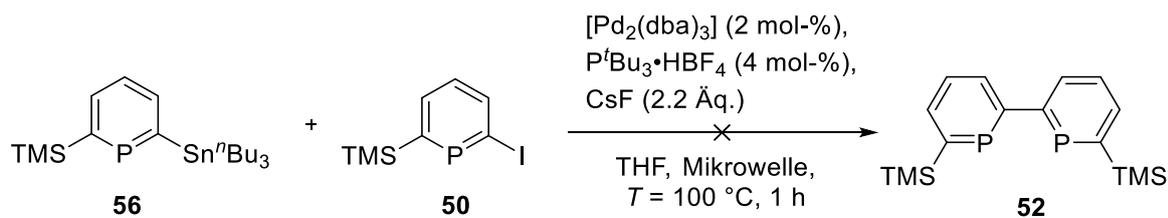


Abbildung 145: Stille-Kupplung mit 2-Iod-6-(trimethylsilyl)phosphinin **50**.

50 wurde unter den Bedingungen der Stille-Kupplung des 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinins **36**, bei der die Bildung von **52** beobachtet wurde, umgesetzt. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist neben der Resonanz von **50** eine neue Phosphor-Spezies mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 82.0$ ppm zu erkennen (**Abbildung 146**).

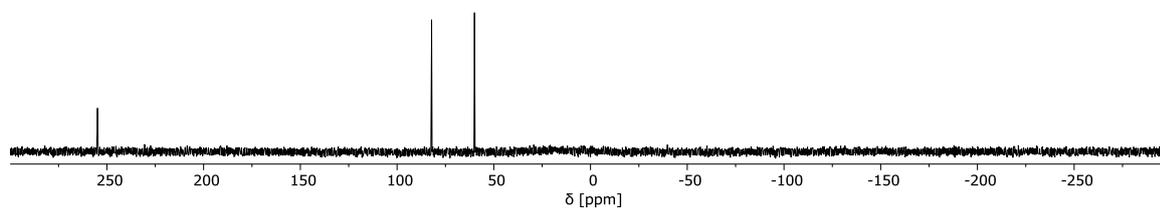


Abbildung 146: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach einstündiger Mikrowellenbestrahlung.

Das Singulett bei $\delta = 82.0$ ppm impliziert eine vollständige und saubere Umsetzung der Phosphinine und spiegelt möglicherweise die unterschiedliche Reaktivität der C-I-Bindung im 2-Iod-6-(trimethylsilyl)phosphinin **50** im Vergleich zur C-Br-Bindung des 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinins **36** wider. Die chemische Verschiebung von $\delta = 82.0$ ppm spricht nicht für ein λ^3 -Phosphinin, sodass kein sinnvoller Strukturvorschlag gemacht werden kann. Die erheblich unterschiedliche Reaktivität von Iod-substituierten Phosphininen in Form von **50** konnte aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden.

Zusammengefasst zeigen die durchgeführten Stille-Kupplungs-Experimente, dass eine triviale Kupplung von Phosphininen nicht möglich ist. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen des bisher einzigen Literaturbeispiels von MATHEY. Vermutlich ließen sich die optimalen Reaktionsbedingungen durch zahlreiche Experimente finden, besonders die erhöhte Reaktivität des 2-Iod-6-(trimethylsilyl)phosphinins **50** sollte unter weniger spezifischen Reaktionsbedingungen untersucht werden.

3.2.2.3 Zirconium-Nickel-Route

Die vielversprechendste Methode zur Darstellung von substituierten 2,2'-Diphosphinen ist die von MATHEY beschriebene Zirconium-Nickel-Route, welche ebenfalls auf die Synthese des Diphosphinins **52** angewandt wurde (**Abbildung 147**).

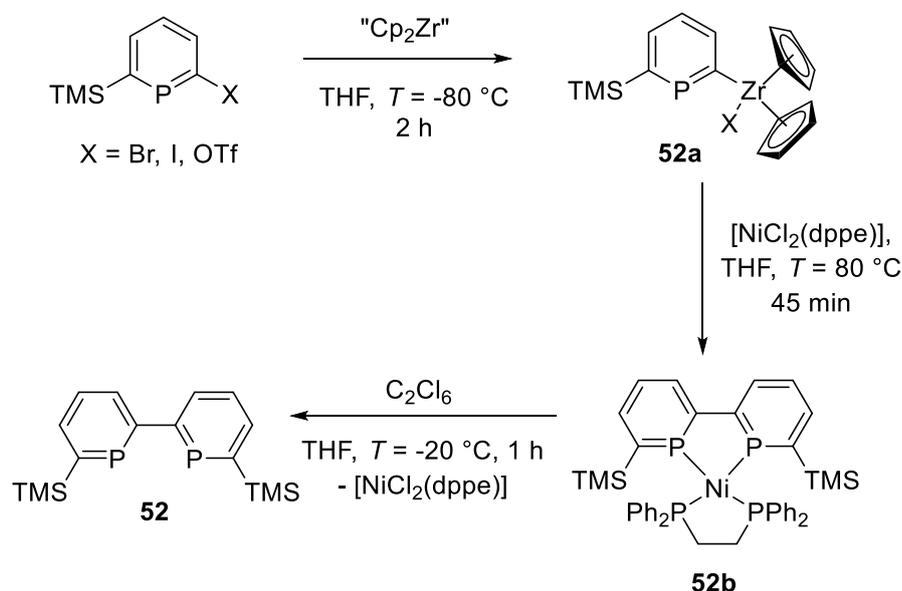


Abbildung 147: Zirconium-Nickel-Route zur Synthese des Diphosphinins **52**.

Die Darstellung von „Cp₂Zr“, welches auch Negishi-Reagenz genannt wird, erfolgte *in situ* durch Reaktion von Zirconocendichlorid mit *n*-BuLi. Die anschließende Zugabe des Phosphinins resultiert in einer oxidativen Addition der Zirconium-Spezies in die C-Br-Bindung, was gleichzeitig mit einer starken Verschiebung der Resonanz im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in das Tieffeld einhergeht ($\delta(\mathbf{52a}) = 262.1$ ppm) und mit den Literaturbeispielen von MATHEY übereinstimmt. In der Anwesenheit eines *cis*-Nickel(II)-Katalysators, erfolgt eine zweifache C-Zr/C-Ni Bindungs-Metathese unter Bildung des intermediären Ni-Komplexes **52b**, welcher in einer anschließenden reduktiven Eliminierung das Diphosphinins **52** bildet. Die Abspaltung des chelatierenden Diphosphinin-Liganden erfolgt durch die Oxidation des Nickel-Komplexes in Anwesenheit von Hexachlorethan (**Abbildung 148**).

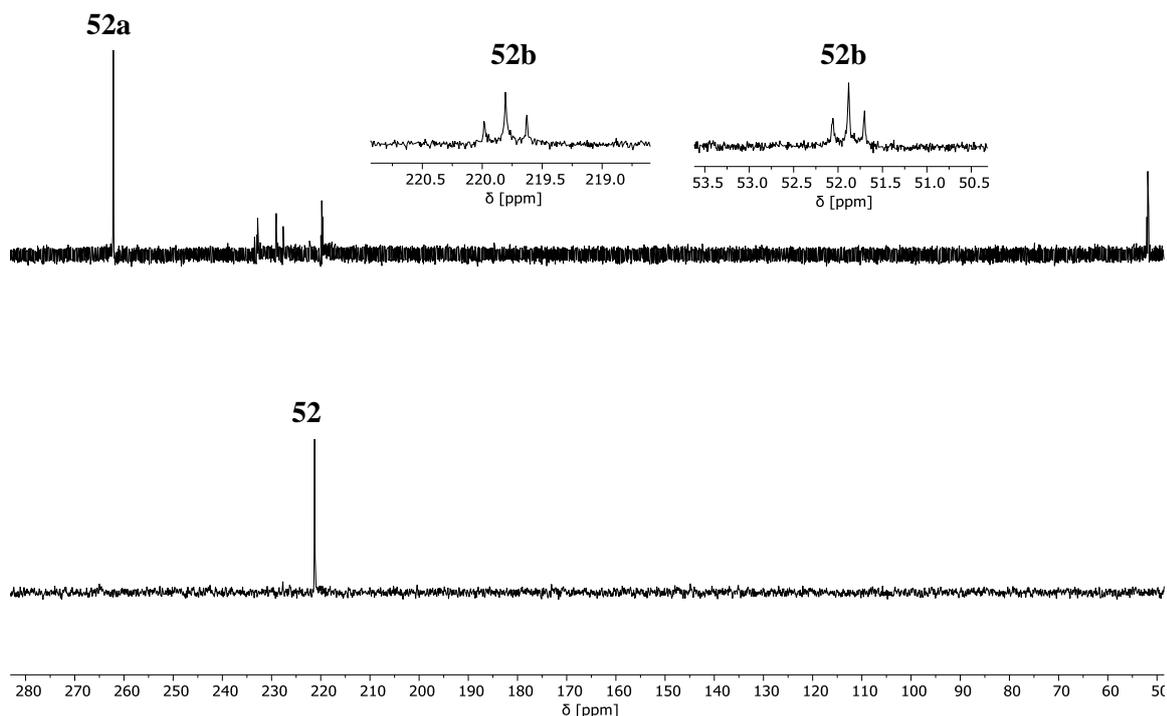


Abbildung 148: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, oben: Nach der Zugabe des Nickel(II)-Katalysators zur Reaktionslösung mit $[\text{ZrCp}_2\text{Br}(\mathbf{52})]$ unter Bildung des Diphosphinin-Nickel-Komplexes **52b**. Die Resonanzen der miteinander koppelnden, Diphosphinin- und dppe-Liganden sind vergrößert dargestellt. Unten: Isoliertes Diphosphinin **52** nach Zugabe von Hexachlorethan.

Im Unterschied zu den Beobachtungen von MATHEY war es nicht möglich, eine quantitative Umsetzung des 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinins **36** zur Zirconium-Phosphinin-Spezies **52a** zu erzielen. Die Synthese des Diphosphinin-Nickel-Komplexes **52b**, welcher zusätzlich den dppe-Liganden enthält, ist durch beide Triplett-Resonanzen von sowohl dem Diphosphinin ($\delta = 219.7$ ppm) als auch dem dppe-Liganden ($\delta = 51.8$ ppm) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (**Abbildung 148**, oben) zu erkennen. Die Kopplungskonstante beider chelatierender Liganden beträgt $^2J_{PP} = 28.8$ Hz und ist in Übereinstimmung mit den von MATHEY beschriebenen Werten. Die postulierte zweifache Bindungs-Metathese von **52a** zum Nickel-Komplex **52b** verlief nie vollständig und zeigte nur einen sehr geringen Umsatz. Die Abspaltung des Diphosphinins **52** mit Hexachlorethan und die anschließende Aufreinigung mittels Säulenchromatographie ergab **52** in insgesamt geringen Ausbeuten von 10%.

Die Verwendung von 6-(Trimethylsilyl)phosphinin-2-yltrifluormethansulfonat **39** scheiterte im ersten Schritt, der oxidativen Addition des Negishi-Reagenzes in die C-O-Bindung des Triflats. In der Annahme, dass die Umsetzung zum Oxidativen-Additions-Produkt durch Verwendung des 2-Iod-6-(trimethylsilyl)phosphinins **50** aufgrund der erhöhten Reaktivität der C-I-Bindung begünstigt

ist, wurde die Reaktion mit **50** durchgeführt (**Abbildung 149**).

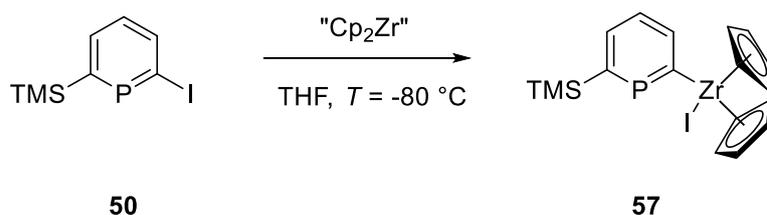


Abbildung 149: Oxidative Addition des Negishi-Reagenzes in die C-I-Bindung von **50** unter Bildung von **57**.

Die oxidative Addition verlief im Gegensatz zum 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin **36** quantitativ unter Bildung von **57** ($\delta = 268.4$ ppm) und spiegelt die erhöhte Reaktivität der C-I-Bindung wider (**Abbildung 150**).

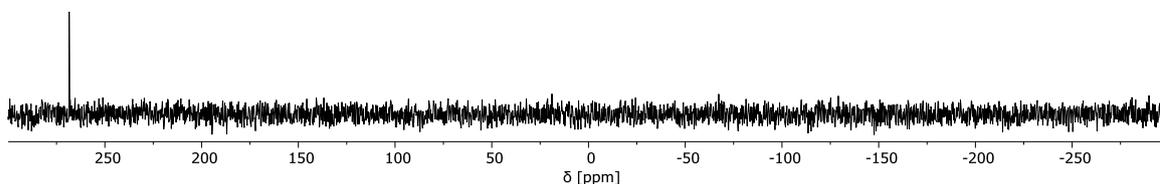


Abbildung 150: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, oxidative Addition von **50** mit dem Negishi-Reagenz.

Die zweifache Bindungs-Metathese zur Synthese des Nickel-Komplexes wurde jedoch nicht beobachtet. Sowohl die Verwendung von $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$ und $[\text{NiCl}_2(\text{dppf})]$ in refluxierendem THF als auch unter Mikrowellenbestrahlung waren erfolglos und zeigten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum noch immer das reaktionsträge Zwischenprodukt **57** der oxidativen Addition.

Die von MATHEY beschriebene, scheinbar triviale Synthese von unterschiedlich substituierten 2,2'-Diphosphininen konnte nur auf das 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin **36** in schlechten Ausbeuten übertragen werden. Der elementare Schritt besteht scheinbar in der zweifachen Bindungs-Metathese, dessen Bedingungen für den Iod-Phosphinin-Zirconium-Komplex **57** weiter erforscht und optimiert werden müssen.

3.2.2.4 Nickelvermittelte Homokupplungen

Im Jahr 1989 beschrieb ODA *et al.* eine optimierte nickelvermittelte Homokupplung von Arylhalogeniden in der Anwesenheit von überschüssigem Zink und Tetraethylammoniumiodid.^[121] Mit der Kupplung von 2-substituierten Pyridinen wurde ebenfalls gezeigt, dass die Homokupplung auch auf aromatische Heterozyklen anwendbar ist. Ein einziger Mechanismus, welcher alle nickelvermittelte Homokupplungen beschreibt, wurde bis heute nicht gefunden, da eine Vielzahl

an unterschiedlichen, erfolgreichen Reaktionsprotokollen keine gemeinsame Basis bezüglich der postulierten Nickel-Intermediate erlaubt.^[122–125] Diese Tatsache spiegelt die in der Einleitung erwähnte Vielseitigkeit des Nickels bezüglich der Bildung stabiler Verbindungen mit unterschiedlichen Oxidationszahlen und radikalen Charakter wider. Ungeachtet dessen sind zwei Schritte des Katalyse-Zyklus allgemein akzeptiert: Die oxidative Addition des Nickel(0)-Katalysators und die reduktive Eliminierung des Diaryls. Ein durch elektrochemische Experimente unterstützter Mechanismus, der die Anwesenheit eines überschüssigen Reduktionsmittels berücksichtigt, soll im Folgenden beschrieben werden (**Abbildung 151**).

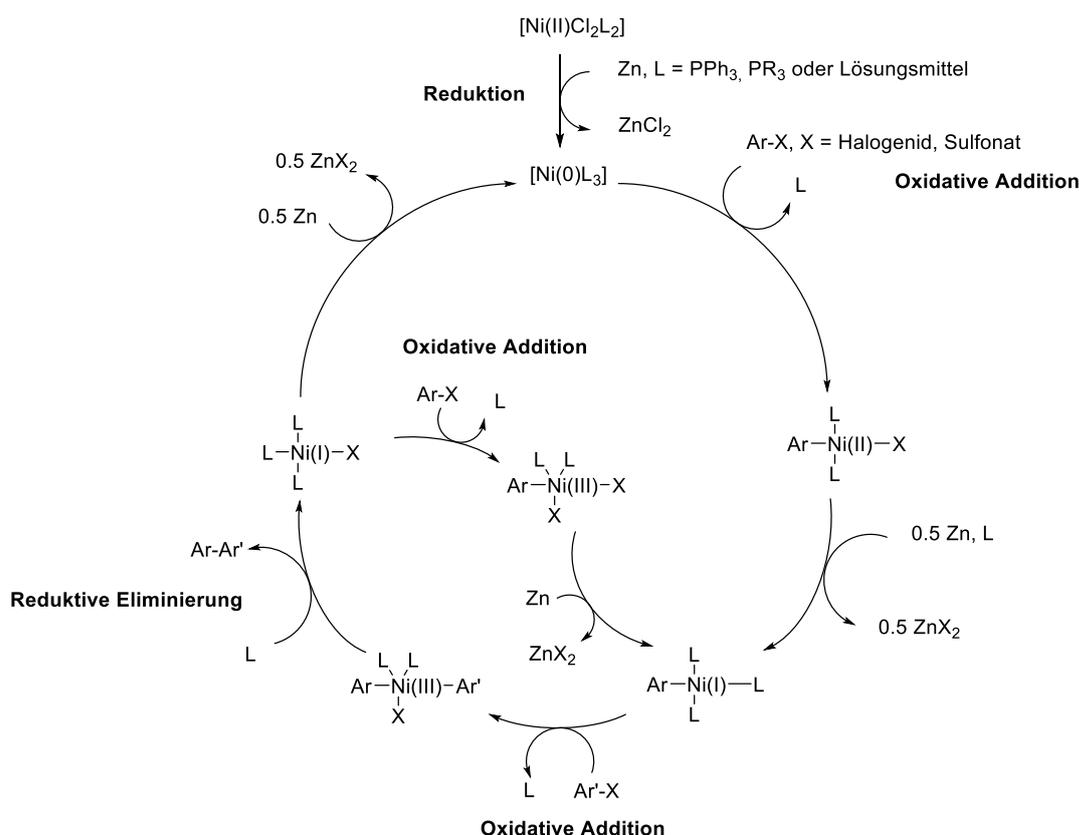


Abbildung 151: Postulierter Mechanismus der nickelvermittelten Homokupplung in Anwesenheit eines Reduktionsmittels.

Die aktive $\text{Ni}(0)\text{L}_3$ -Spezies wird *in situ* durch Reduktion mit Zink gebildet, welches anschließend der oxidativen Addition unter Bildung des $[\text{ArNi}(\text{II})\text{XL}_2]$ -Komplexes unterliegt. In Abwesenheit eines nucleophilen Kupplungspartner erfolgt keine Transmetallierung, wie es in den klassischen Kupplungsreaktionen beschrieben wird, sondern die erneute Reduktion mit einem halben Äquivalenten des Reduktionsmittels. Die zweite oxidative Addition des gebildeten $[\text{ArNi}(\text{I})\text{L}_3]$ -Komplexes liefert $[\text{Ar}'\text{ArNi}(\text{III})\text{XL}_2]$, welches anschließend in der reduktiven Eliminierung das Kupplungsprodukt abspaltet. Die erneute Reduktion von $[\text{Ni}(\text{I})\text{L}_3\text{X}]$ mit einem halben Äquivalenten des Reduktionsmittels würde den katalytischen Zyklus schließen, allerdings ist ein alternativer

Reaktionspfad über eine weitere oxidative Addition von Ar-X möglich. Der resultierende [ArNi(III)L₂X₂]-Komplex kann durch Reduktion wieder in den Katalysezyklus eintreten.^[100,126]

Der Katalysezyklus ist offensichtlich durch viele Faktoren beeinflussbar. So fördert die Zugabe von Iodid die reduktive Eliminierung unter Bildung eines trigonalen-bipyramidalen Komplexes und somit die Annäherung der Aryl-Liganden (**Abbildung 152**).^[127]

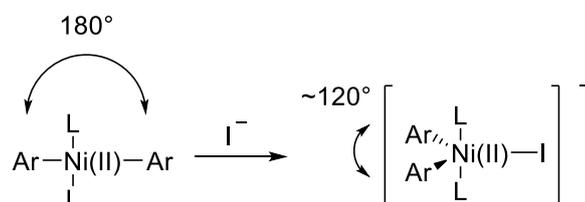


Abbildung 152: Einfluss der Iodid-Zugabe auf die reduktive Eliminierung unter Geometrie-Veränderung des Ni(II)-Komplexes.

Des Weiteren kann Iodid sowohl die dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels verändern als auch als polarisierbarer, verbrückender Ligand für den Elektronentransfer zwischen dem Nickelkomplex und dem Reduktionsmittel fungieren.^[127]

Dass die nickelvermittelte Homokupplung in Anwesenheit von Zink auf Phosphinine übertragbar ist, zeigte MATHEY in einem einzigen Beispiel (**Abbildung 153**).

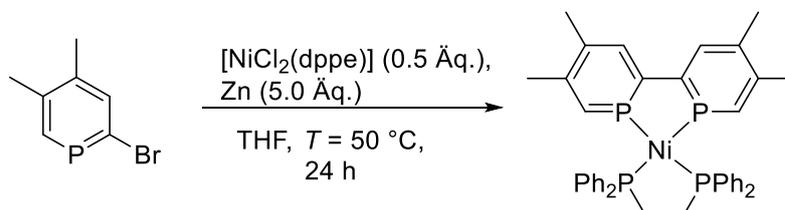


Abbildung 153: Nickelvermittelte Homokupplung zur Synthese von einem 2,2'-Diphosphinin-Derivat.

Des Weiteren zeigte JUTAND, dass Palladiumkatalysatoren ebenfalls Homokupplungen in Anwesenheit von Zink initiieren, welche für Aryl-Verbindungen mit elektronenziehenden Gruppen sogar begünstigt ist. Allerdings ist die Reduktion des [ArPd(II)XL₂]-Komplexes, welcher nach der ersten oxidativen Addition gebildet wird, benachteiligt, da es in der Regel ein kleineres Reduktionspotential als die entsprechenden Nickelkomplexe aufweist.^[127]

In dem Sinne wurde das 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin **36** und, in größerem Umfang, das 6-(Trimethylsilyl)phosphinin-2-yltrifluormethansulfonat **39** hinsichtlich nickel- und palladiumvermittelter Homokupplungen untersucht (**Abbildung 154**).

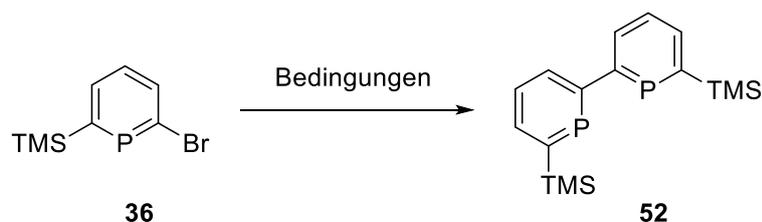


Abbildung 154: Nickel- und palladiumvermittelte Homokupplung von **36**.

Die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Kupplungsversuche von 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin **36** sind in Tabelle 5 zusammenfasst.

Tabelle 5: Reaktionsbedingungen für die Homokupplung von 2-Brom-6-trimethylsilylphosphinin (36).

#	Katalysator	Zn [Äq.]	Additiv	T [°C]	t [h]	Lösungsmittel
1	[NiBr ₂ (PPh ₃) ₂] (1.0 Äq.)	5.0	Et ₄ Ni (1.0 Äq.)	RT	1	THF
2	-	5.0	Et ₄ Ni (1.0 Äq.)	RT	1	THF
3	[NiCl ₂ (dppe)] (0.5 Äq.)	5.0	-	RT	2	THF
4	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂] (0.5 Äq.)	20	-	RT	5	THF

Die unter den Reaktionsbedingungen #1-#3 durchgeführten, nickelvermittelten Homokupplungen waren erfolglos. Sowohl die Bedingungen nach ODA (#1), unter denen die Homokupplung von 2-Brompyridinen gelang, als auch die Bedingungen nach MATHEY für Phosphinin-Homokupplungen (#3) führten zum vollständigen Verbrauch der Phosphinine unter Bildung nicht definierter Nebenprodukte im Bereich $\delta = 0 - 50.0$ ppm im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum. Konkurrenzreaktionen mit den Additiven wurden mit der Reaktion #2 ausgeschlossen.

In der Annahme, dass die Verwendung von Palladiumkatalysatoren eine kontrollierte Reaktion ermöglicht, wurde die Homokupplung mit [PdCl₂(PPh₃)₂] durchgeführt (**Abbildung 155**).

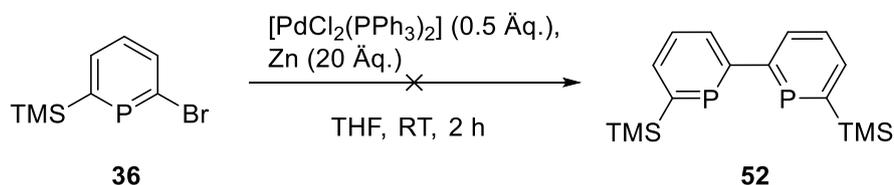


Abbildung 155: Fehlgeschlagene palladiumvermittelte Homokupplung.

Im Vergleich zu den nickelvermittelten Kupplungsversuchen wurde das vermeintliche Intermediat der oxidativen Addition im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet. Die neue Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 248.7$ ppm spaltet in ein Triplett auf und koppelt mit zwei

Triphenylphosphin-Liganden mit einer Kopplungskonstante von ${}^2J_{PP} = 40.1$ Hz. Die durch die oxidative Addition bedingte Tieffeld-Verschiebung wurde ebenfalls von MATHEY beschrieben.^[45] Die Dublett-Resonanz der Triphenylphosphin-Liganden impliziert die Präsenz nur eines Phosphinin-Liganden am Palladium-Zentrum (**Abbildung 156**).

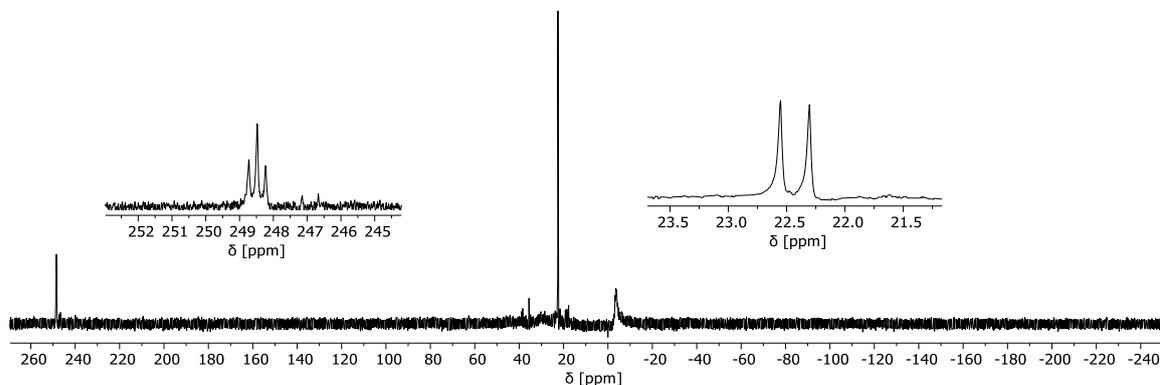


Abbildung 156: ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, erfolgreiche oxidative Addition bei Verwendung von $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Obwohl nur 0.5 Äquivalente des Katalysators eingesetzt wurden, ist die Resonanz des 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin **36** nicht mehr im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen. Folglich muss die oxidative Additionsspezies weiterreagieren. Dies könnte für das Durchlaufen des Katalysezyklus sprechen, jedoch nicht unter Bildung des gewünschten Produktes. Entsprechend zeigte die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle nach einer weiteren Stunde das vollständige Verschwinden jeglicher Phosphinin-Resonanzen und das Erscheinen neuer Resonanzen im Bereich von $\delta = 0 - 50.0$ ppm im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Das OTf-substituierte-TMS-Phosphinin **39** sollte für die oxidativen Additionen reaktiver sein (Trend der Reaktivitäten der C-X-Bindungen $\text{I} \gg \text{OTf} > \text{Br} > \text{Cl}$). Zusätzlich aktivieren Nickel-Komplexe besonders gut C-O-Bindungen für oxidative Additionen, weshalb **39** verschiedensten Reaktionsbedingungen unterzogen wurde (**Abbildung 157**, Tabelle 6).^[99,102]

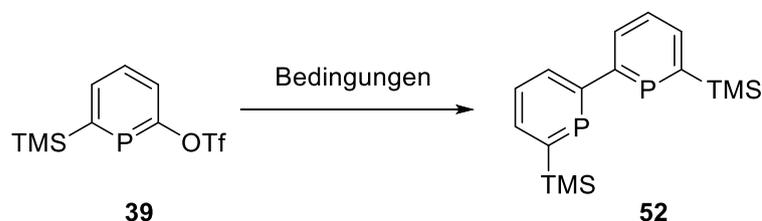


Abbildung 157: Nickel- und palladiumvermittelte Homokupplung von **39**.

Tabelle 6: Reaktionsbedingungen für die Homokupplung von 6-(Trimethylsilyl)phosphinin-2-yltrifluormethansulfonat (**39**).

#	Katalysator	Zn [Äq.]	Additiv	T [°C]	t [h]	Lösungsmittel
1	[NiCl ₂ (dppe)] (0.1 Äq.)	10	KI (4.0 Äq.)	RT - 80	24	THF/DMF (1:1)
2	[NiCl ₂ (dppe)] (0.1 Äq.)	10	KI (4.0 Äq.)	RT - 80	5	THF
3	[NiCl ₂ (dppe)] (1.0 Äq.)	20	-	RT - 80	24	THF
4	[NiCl ₂ (dppf)] (1.0 Äq.)	10	KI (4.0 Äq.)	RT	3	THF/DMF (1:1)
5	[NiCl ₂ (dppf)] (0.5 Äq.)	10	KI (4.0 Äq.)	RT	1	THF/DMF (1:1)
6	[NiCl ₂ (dppf)] (1.0 Äq.)	10	KI (1.0 Äq.)	-78 - RT	24	THF
7	[NiCl ₂ (dppf)] (0.5 Äq.)	5	-	RT - 120	48	THF
8	[NiCl ₂ (dppf)] (0.5 Äq.)	5	Et ₄ NI (1.0 Äq.)	-78 - 80	24	THF
9	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂] (1.0 Äq.)	-	-	RT - 80	24	THF
10	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂] (0.5 Äq.)	20	-	RT - 60	20	THF

Die Reaktionsparameter der Reaktion #1 und #2 wurden den erfolgreichen Homo-Kupplungen von Aryl-Triflaten nach JUTAND entnommen, jedoch wurde keine Produktbildung unter vollständigem Verbrauch der Edukte beobachtet. Die Möglichkeit, dass das Phosphinin einen stabilen σ -Komplex über das freie Elektronenpaar des Phosphors mit dem Nickelkatalysator bildet, womit der Katalysator nicht für den Katalyse-Zyklus zur Verfügung stünde, wurde mit der Reaktion #3 ausgeschlossen.

JUTAND zeigte ebenfalls, dass [NiCl₂(dppf)] ein besserer Katalysator für die Homokupplungen von Aryl-Triflaten darstellt. Der größere Biss-Winkel fördert die reduktive Eliminierung, da sich die Kupplungs-Partner räumlich annähern.^[127] Dementsprechend wurde das Triflat-Phosphinin **39** mit jeweils 0.5 und 1.0 Äquivalenten des Katalysators in Anwesenheit von Zink und Kaliumiodid umgesetzt (#4 und #5). Beide Reaktionen zeigten erneut die fehlende Umsetzung zum Kupplungsprodukt unter Bildung mehrerer Resonanzen im Bereich von $\delta = 0 - 55.0$ ppm im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum.

Da alle bisherigen Reaktionen bei Raumtemperatur entweder zu Nebenprodukten oder zu Zersetzungen führten, wurde die Reaktion bei $T = -78$ °C und in der Abwesenheit von der Iodid-Quelle durchgeführt (#6). Wie in der Einleitung beschrieben, kann Iodid durch Komplexbildung die Reaktivität der Homokupplungsreaktion bedeutend beeinflussen und könnte somit für die bisherigen Beobachtungen verantwortlich sein.^[127] Der Reaktionsverlauf wurde NMR-spektroskopisch verfolgt und zeigte auch nach einer Nacht keine Umsetzung des Eduktes. Die anschließende Zugabe von Kaliumiodid resultierte in der Umsetzung von **39** unter erneuter Bildung der nicht definierten Resonanzen im Bereich von $\delta = 0 - 55.0$ ppm im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum und

zeigt offensichtlich einen drastischen Einfluss der Iodidionen auf den Ausgang der Reaktion. Dementsprechend wurde die Reaktion ohne Iodid-Quelle aber bei erhöhten Temperaturen durchgeführt (#7). Tatsächlich erschien die Umsetzung des Eduktes kontrolliert und wurde über zwei Tage bei $T = 80\text{ °C}$ NMR-spektroskopisch verfolgt. Im Kontrast zu allen bisherigen Beobachtungen wurde eine vermeintliche Phosphinin-Spezies mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 251.7\text{ ppm}$ im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für mehrere Tage bei $T = 120\text{ °C}$ beobachtet (**Abbildung 158**).

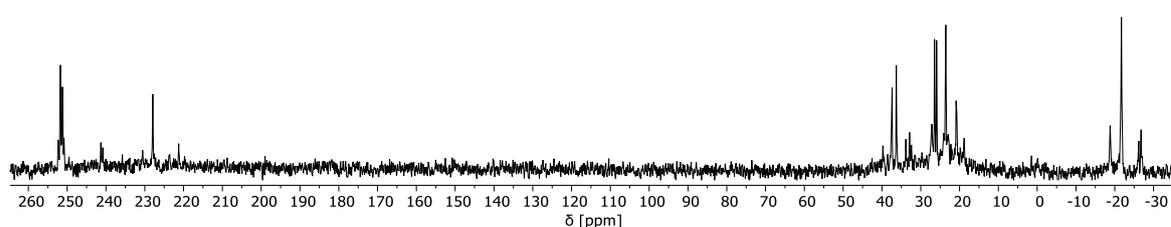


Abbildung 158: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, Reaktionslösung nach zwei Tagen Rühren bei $T = 120\text{ °C}$, neue Phosphinin-Spezies bei $\delta = 251.7\text{ ppm}$.

Diese Resonanz erscheint als Multipllett und kann aufgrund der geringen Auflösung des NMR-Spektrums nicht genauer identifiziert werden. Es handelt sich vermutlich um die Resonanz der oxidativen Additions-Spezies, da diese typischerweise mit einer Tieffeldverschiebung einhergehen.^[45] Des Weiteren ist erneut die Bildung des typischen Resonanz-Musters Bereich von $\delta = 0 - 55.0\text{ ppm}$ zu erkennen. Die Weiterführung der Reaktion zum Kupplungsprodukt konnte unter diesen Reaktionsbedingungen nicht forciert werden und die unbekannte Phosphinin-Spezies nicht isoliert werden.

Unter der Annahme, dass die Phosphinin-Spezies bei $\delta = 251.7\text{ ppm}$ das oxidative Additions-Produkt repräsentiert, erscheint die Reduktion dieser Spezies zum $[\text{ArNi}(\text{I})\text{L}_3]$ -Komplex und dessen anschließende oxidative Addition mit einem weiteren Äquivalenten des Phosphinins selbst unter erhöhten Temperaturen für mehrere Tage nicht durchführbar. Zur Erhöhung der Reaktivität wurde die Reaktion in Anwesenheit von einem Äquivalenten Iodid-Ionen wiederholt. Um der beschriebenen, unkontrollierten Reaktivität in Anwesenheit von Iodid entgegenzuwirken, wurde die Reaktion bei $T = -78\text{ °C}$ durchgeführt (#8, **Abbildung 159**).

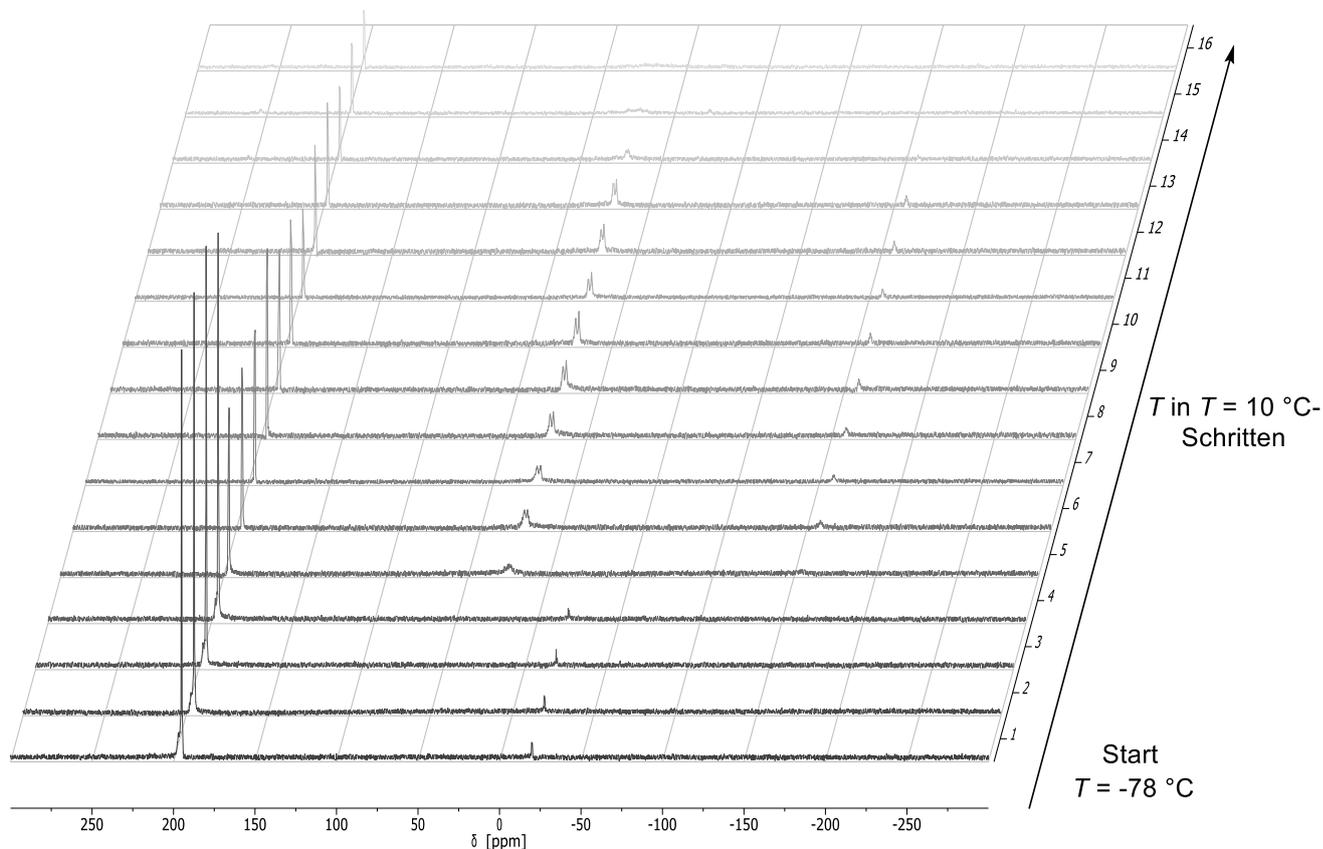


Abbildung 159: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren für die Kupplung von **39** in Anwesenheit einer Iodid-Quelle Temperaturen von $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ bis $T = 62\text{ }^\circ\text{C}$.

Die NMR-Lösung wurde, ausgehend von $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ alle 15 Minuten um $10\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt. Die intensive Resonanz bei $\delta = 195.3\text{ ppm}$ entstammt dem Edukt, während die Resonanz mit der chemischen Verschiebung von $\delta = -20.0\text{ ppm}$ dem Katalysator entspricht. Beim Übergang auf $T = -38\text{ }^\circ\text{C}$ (#5 in **Abbildung 159**) kann eine Intensitätsabnahme der Edukt-Resonanzen unter scheinbarem, vollständigem Verbrauch des Nickelkatalysators detektiert werden. Gleichzeitig ist die Präsenz von zwei neuen Resonanzen mit einer chemischen Verschiebung von jeweils $\delta = 21.1$ und -158.6 ppm zu beobachten.

Möglicherweise beschreiben die zwei neu gebildeten Resonanzen ($\delta = 21.1$ und -158.6 ppm) einen π -Komplex, welcher im Gleichgewicht zum Produkt der oxidativen Addition steht (**Abbildung 160**).

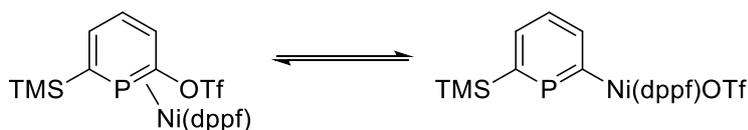


Abbildung 160: Gleichgewicht zwischen η^2 - π -Komplex und dem Produkt der oxidativen Addition.

Die Resonanz bei $\delta = 21.1$ ppm repräsentiert möglicherweise das Phosphinin des η^2 -Komplexes, während die Resonanz bei $\delta = -158.6$ ppm den gebundenen Katalysator beschreibt. Eine Hochfeld-Verschiebung der Phosphinin-Resonanz ist für entsprechende η^2 - π -Komplexe in der Literatur bekannt.^[128] Bei tieferen Temperaturen liegt das Gleichgewicht womöglich auf Seiten des π -Komplexes und lässt sich NMR-spektroskopisch detektieren, während bei höheren Temperaturen die Umwandlung beider Gleichgewichtspartner so schnell abläuft, dass die verbreiterten Resonanzen im Rauschen verschwinden. Ungeachtet dessen verlief die Reaktion trotz Anwesenheit einer Iodid-Quelle auch bei $T = 60$ °C kontrolliert und steht im Kontrast zu den bisherigen Beobachtungen der bei Raumtemperatur durchgeführten Reaktionen, in denen nach Zugabe der Iod-Quelle keine Phosphinin-Resonanzen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet wurden. Die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien hatte dabei keinen Einfluss auf den Ausgang der Reaktion, sodass entweder die Kühlung durch Unterdrückung ungewünschter Nebenreaktionen oder die Tatsache, dass nur ein Äquivalent der Iodid-Quelle eingesetzt wurde, die unterschiedliche Reaktivität erklärt. Die Reaktionslösung wurde anschließend über Nacht bei einer gleichbleibenden Temperatur von $T = 60$ °C gerührt und zeigte in der NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle eine Resonanz bei $\delta = 223.6$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, die auf das 2,2'-Diphosphinin **52** hinweisen könnte (**Abbildung 161**).

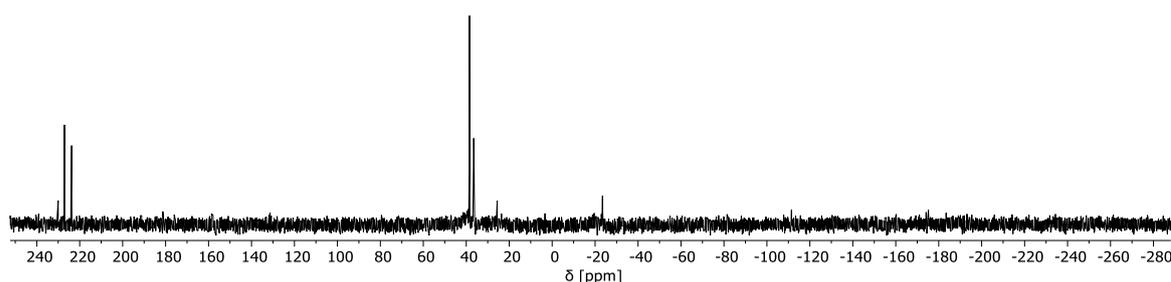


Abbildung 161: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in Methylenchlorid- d_2 .

Die vermeintliche Phosphinin-Resonanz bei $\delta = 223.6$ ppm liegt im Bereich der zu erwartenden Resonanz des 2,2'-Diphosphinins **52** ($\delta = 221.2$ ppm in Methylenchlorid- d_2), welche jedoch nicht zweifelsfrei zugeordnet werden kann. Erneut ist die Bildung des 2-Trimethylsilylphosphinins mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 226.6$ ppm zu erkennen. Eine Isolation der Phosphinin-Spezies war bis zuletzt erfolglos. Die hier beschriebenen Beobachtungen konnten nicht in größerem Maßstab reproduziert werden, sodass bessere Reaktionsbedingungen gefunden werden müssen.

Die Reaktionen des 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinins **36** mit Palladium-Katalysatoren (*vide supra*) zeigten eine gemäßigte Reaktivität, was eine bessere Interpretation der Beobachtungen ermöglichte. Dementsprechend wurden ebenfalls Homokupplungsreaktionen von **39** mit Palladiumkatalysatoren durchgeführt (#9-#10). Analog zu den Beobachtungen der Reaktion von 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin **36** mit Palladiumkatalysatoren ist die Bildung der oxidativen

Additionsspezies im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 254.2$ ppm zu erkennen (**Abbildung 162**).

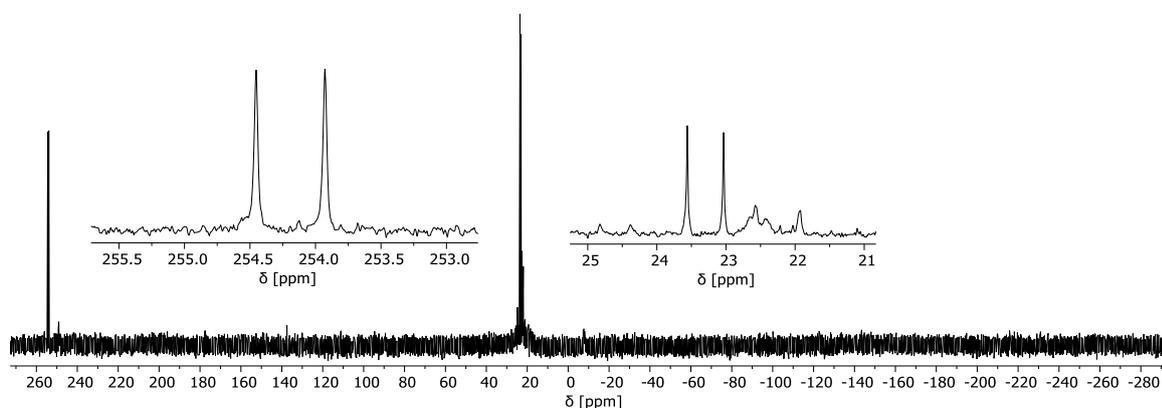


Abbildung 162: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, vollständige Umsetzung von **39** unter Bildung zweier neuer Resonanzen, welche vergrößert dargestellt sind.

Analog zu der palladiumkatalysierten Reaktion von 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin **36** führte der Einsatz von 0.5 Äquivalenten des Katalysators zum vollständigen Verbrauch des eingesetzten Phosphinins, obwohl die Dublett-Aufspaltung des Triphenylphosphin-Liganden eine zweifache Koordination des Phosphinins am Palladiumzentrum ausschließt. Erneut verschwanden die entsprechenden Resonanzen nach wenigen Stunden unter Bildung des typischen Resonanzmusters im Bereich von $\delta = 0 - 55.0$ ppm.

In den wenigen Beispielen erfolgreicher Homokupplungen nach MATHEY wurden Phosphinine eingesetzt, welche lediglich durch Methylgruppen in *meta*- und *para*-Position substituiert waren. In den in dieser Arbeit beschriebenen Beispielen waren die Phosphinine **36** und **39** durch eine *ortho*-Trimethylsilyl-Gruppe funktionalisiert, die einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Phosphinine hat.^[41] Dementsprechend wurde in einem Experiment das protodesilylierte Triflat-Phosphinin **43** den Reaktionsbedingungen der vermeintlichen erfolgreichen nickelvermittelten Homokupplung unterzogen (**Abbildung 163**).

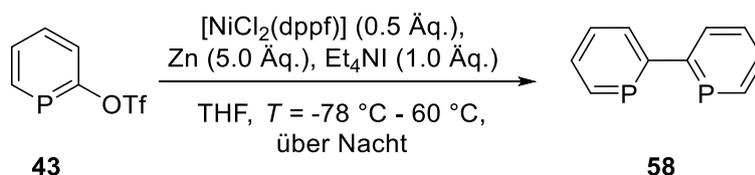


Abbildung 163: Nickelvermittelte Homokupplung des protodesilylierten Triflat-Phosphinins **43**.

Unter Trockeneis-Kühlung wurden die Reaktanten zugegeben, die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht bei $T = 60$ °C erhitzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der

dunklen Reaktionslösung zeigt eindeutige Hinweise auf die erfolgreiche Homokupplung (**Abbildung 164**).

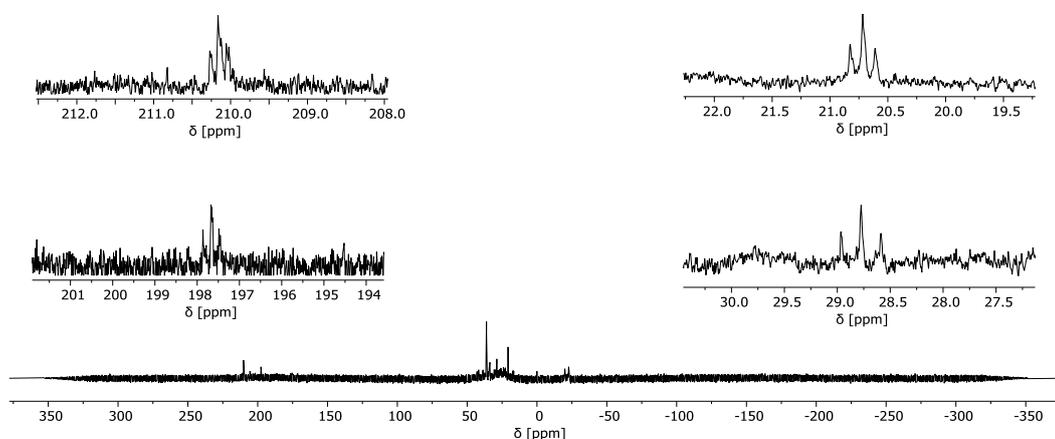


Abbildung 164: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, die Bereiche der Phosphinin- und dppf-Resonanzen sind vergrößert dargestellt.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Sätze an miteinander koppelnden Triplets, welche jeweils dem Diphosphinin und dem dppf-Ligand zugeordnet werden können. Die Triplet-Resonanz bei $\delta = 197.8$ ppm entspricht vermutlich dem unsubstituierten, am Nickelkomplex gebundenen 2,2'-Diphosphinin und koppelt ($^2J_{PP} = 30.7$ Hz) mit dem dppf-Liganden mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 28.7$ ppm (**A** in **Abbildung 165**). Die chemische Verschiebung des freien 2,2'-Diphosphinins liegt bei $\delta = 196.8$ ppm und der entsprechende von MATHEY beschriebene $\text{Ar}_2\text{Ni}(\text{dppe})$ -Komplex (**B**) weist ebenfalls ein Triplet bei $\delta = 201.8$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{PP} = 53.1$ Hz auf.^[105] Die unterschiedliche Kopplungskonstante des hier beschriebenen Nickelkomplexes mit $^2J_{PP} = 30.7$ Hz könnte auf die Verwendung von dppf als chelatierenden Liganden zurückzuführen sein. Ungeachtet dessen spricht die ähnliche chemische Verschiebung und die Präsenz einer Triplet-Resonanz des dppf-Liganden für eine erfolgreiche Homokupplung.

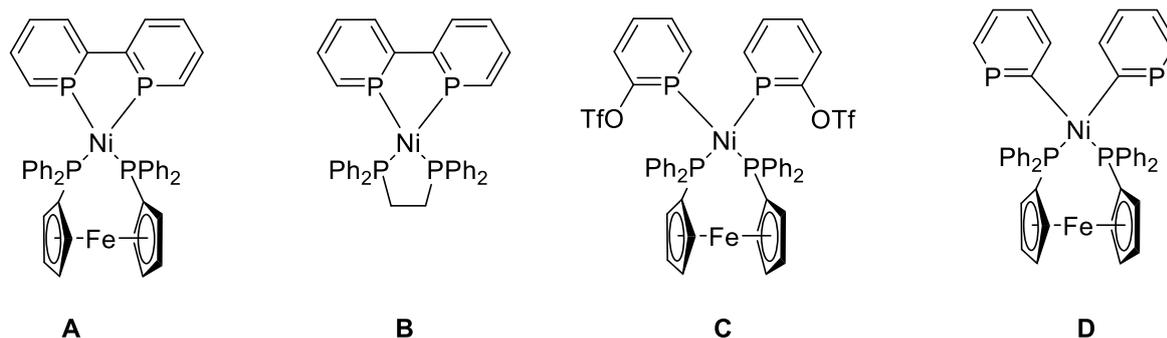


Abbildung 165: Homokupplungsprodukt (**A**) und literaturbekannte Verbindung (**B**), Strukturvorschläge für den zweiten Satz an Triplets (**C** und **D**).

Die Interpretation des zweiten Signalsatzes an Triplett-Resonanzen mit einer chemischen Verschiebung von jeweils $\delta = 210.2$ und 20.7 ppm und einer Kopplungskonstante von $J_{PP} = 17.4$ Hz ist nicht trivial. Die Triplett-Aufspaltung der Phosphan-Resonanz impliziert eine Kopplung mit zwei chemisch äquivalenten Phosphoratomen. Dabei kann es sich nicht um ein weiteres Diphosphinin handeln, da die eingesetzten Reagenzien nur die Synthese eines symmetrischen 2,2'-Diphosphinins erlauben, welches bereits dem anderen Satz an Triplets zugeordnet wurde. Dementsprechend wird die Triplett-Aufspaltung der dppf-Resonanz vermutlich durch die Anwesenheit zweier chemisch äquivalenter Phosphinine bedingt. Von den Strukturvorschlägen **C** und **D** in **Abbildung 165** erscheint letzteres am wahrscheinlichsten: Unter den Reaktionsbedingungen und gemäß den bisherigen Beobachtungen sollte Nickel(0) die oxidative Addition (**D**) gegenüber der Bildung eines σ -Komplexes (**C**) bevorzugen. Des Weiteren spricht die kleinere Kopplungskonstante von $J_{PP} = 17.4$ Hz (Vergleich ${}^2J_{PP} = 53.1$ Hz für **A**) nicht für eine 2J -Kopplung. Die postulierte Struktur von **D** wird zusätzlich durch die Tatsache unterstützt, dass die chemische Verschiebung des unsubstituierten Phosphinins $\delta = 206.4$ ppm beträgt und dass die bisherigen Nickel-Komplexe der Phosphinine nur eine geringe Tieffeld-Verschiebung aufzeigen.^[41,105] Eine Reaktionsoptimierung für eine exaktere Struktursicherung war aus Zeitgründen jedoch nicht mehr möglich.

Zusammengefasst wurde gezeigt, dass die übergangsmetallvermittelten Homokupplungen in Anwesenheit von überschüssigen Reduktionsmitteln für Phosphinine nicht ohne weiteres übertragbar sind. Die vielversprechendsten Ergebnisse wurden unter Verwendung von $[\text{NiCl}_2(\text{dppf})]$ und Trockeneiskühlung erhalten, da die restlichen nickelvermittelten Kupplungsversuche unter Verlust aller Phosphinin-Resonanzen abliefen. Die Intensitätsabnahme der Resonanzen ist eine Eigenschaft aller beschriebenen nickelvermittelten Kupplungsreaktionen und ist nicht auf eine geringe Löslichkeit zurückzuführen. Paramagnetische, intermediäre Nickelkomplexe könnten eine starke Resonanzverbreiterung im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum verursachen, was unter der Berücksichtigung der verschiedenen Oxidationsstufen und die damit

einhergehenden unterschiedlichen Geometrien von Nickelkomplexen nicht unwahrscheinlich ist. Dennoch ist das Kupplungsprodukt, der $[\text{Ar}_2\text{Ni}(0)\text{L}_2]$ -Komplex, NMR-aktiv und wurde sowohl in dieser Arbeit als auch in der Literatur beschrieben, sodass möglicherweise ein Großteil der Reaktionen entweder nicht vollständig abliefen oder bevorzugt Nebenprodukte bildeten. Das stets erhaltene Resonanzmuster im Bereich von $\delta = 0 - 55.0$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum unterstützt diese Annahme. Die palladiumvermittelten Kupplungsreaktionen erlaubten eine bessere Reaktionskontrolle der oxidativen Addition, zeigten aber keine Anzeichen für erfolgreiche Kupplungen.

Zur genaueren Untersuchung des Mechanismus und der Detektion möglicher Intermediate müsste die Homokupplung cyclovoltammetrisch verfolgt werden. Zusätzlich könnten Einsichten bezüglich der Redoxpotentiale erhalten werden, die womöglich eine erfolgreiche Homokupplung vorweg ausschließen würden. Ist das Reduktionspotential des Intermediates der ersten oxidativen Addition $[\text{ArM}(\text{II})\text{XL}_2]$ kleiner als das Reduktionspotential von Ar-X, wird letzteres bevorzugt reduziert und steht im Falle einer Reduktion von $[\text{ArM}(\text{II})\text{XL}_2]$ zu $[\text{ArM}(\text{I})\text{L}_3]$ nicht für eine erneute oxidative Addition zur Verfügung. JUTAND zeigte in einer Reihe elektrochemischer Experimente, dass die Reduktionspotentiale von unterschiedlich substituierten Aryl-Triflaten denen der entsprechenden Oxidativen-Additions-Intermediate $[\text{ArPd}(\text{II})\text{XPPH}_3]$ ähnlich und in einigen Fällen sogar größer sind, was in der Bildung von entweder Ar-OH oder Ar-H resultierte (**Abbildung 166**).^[127]

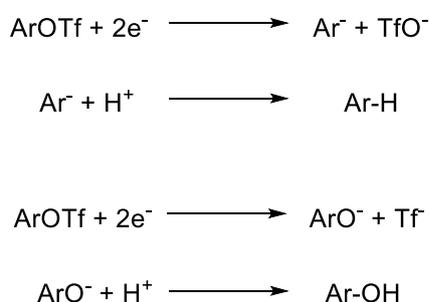


Abbildung 166: Elektrochemische Reduktion von Aryl-Triflaten und deren Quenching-Produkte durch Protonen.

Diese Beobachtungen nach JUTAND würden die Synthese von 2-Trimethylsilylphosphinin, welches in einigen wenigen Reaktionsprotokollen detektiert wurde, erklären. Es ist jedoch fraglich, inwiefern ein Vergleich der hier beschriebenen Beobachtungen mit den Literaturbeispielen, welche zumeist die Verwendung von Benzolderivaten beschrieben, möglich ist, da Phosphinine durch die Inkorporation des Phosphoratoms in das aromatische System einzigartige elektronische Eigenschaften aufweisen.

3.2.2.5 Negishi-Kupplungen

Die Arbeiten von MÜLLER haben gezeigt, dass das 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin **36** in Negishi-Kupplungen erfolgreich umgesetzt werden kann.^[40] Da die versuchten Homokupplungen der Triflat-Phosphinine erfolglos waren, wurde deren Einsatz in Kreuzkupplungen untersucht. Die Kreuzkupplung des protodesilylierten Triflat-Phosphinins **43** mit 2-Brompyridinen würde einen synthetischen Zugang zum P,N-Derivat des 2,2-Dipyridins ermöglichen (**Abbildung 167**).

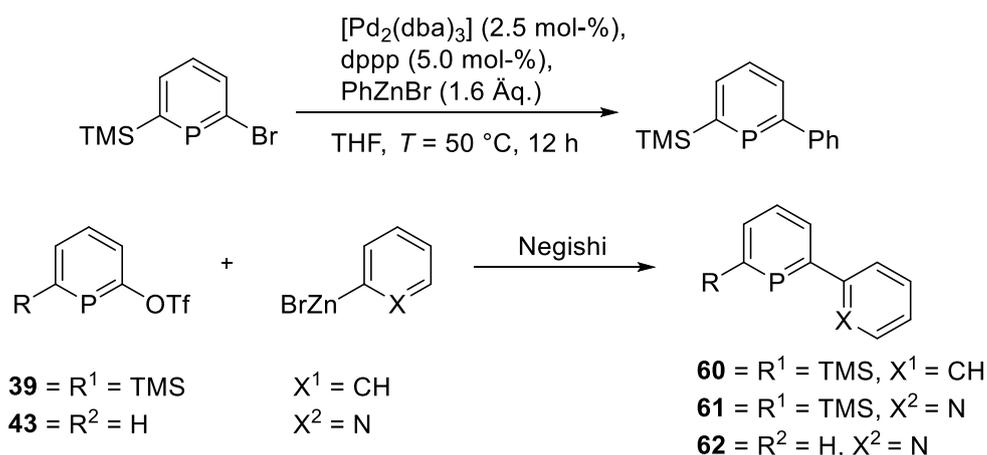


Abbildung 167: Oben: Literaturbekannte Negishi-Kupplung, unten: geplante Negishi-Reaktionen mit Triflat-Phosphininen.

Unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen wurde **39** mit einer Lösung aus Brombenzol und *n*-BuLi in Anwesenheit von ZnBr₂ über Nacht umgesetzt (**Abbildung 168**).

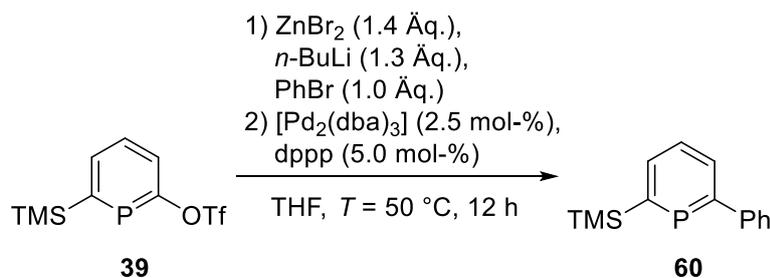


Abbildung 168: Erfolgreiche Negishi-Kupplung von **39** mit Brombenzol.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der dunklen Reaktionslösung zeigte das Kupplungsprodukt **60** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 220.1$ ppm. Des Weiteren ist eine zusätzliche Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 225.7$ ppm erkennbar (**Abbildung 169**).

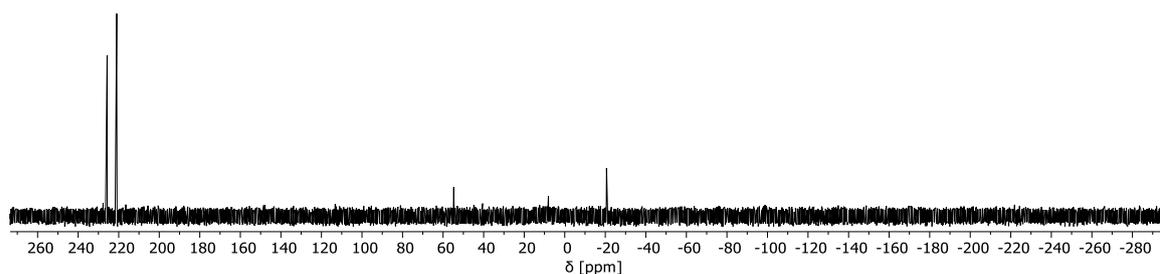


Abbildung 169: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Negishi-Kupplung, Bildung zweier Phosphinin-Resonanzen mit einer chemischen Verschiebung von jeweils $\delta = 220.1$ und 225.7 ppm.

Unter Berücksichtigung der Reaktionsbedingungen ist die Bildung einer vermeintlichen zweiten Phosphinin-Spezies nicht offensichtlich. Die Annahme einer unerwarteten Homokupplung zum 2,2'-Diphosphinin, welches eine sehr ähnliche chemische Verschiebung von $\delta = 221.1$ ppm aufweist, erschien plausibel, doch stimmten die entsprechenden Resonanzen der Protonen nicht überein. Ein Vergleichsexperiment, in dem kein Kupplungspartner vorgelegt wurde, zeigte ebenfalls die alleinige Präsenz der Resonanz bei $\delta = 225.7$ ppm. Diese wird bei Durchführung der Reaktion in Abwesenheit des Katalysators nicht beobachtet. Eine Nebenreaktion des Katalysators oder des *n*-BuLi/ZnBr₂-Systems mit dem Triflat-Phosphinin **39** wurde ebenfalls ausgeschlossen, sodass die Resonanz bei $\delta = 225.7$ ppm ein Kupplungsprodukt repräsentieren muss, welches vermutlich aus der Reaktion von ⁿBu-ZnBr mit dem Phosphinin entstanden ist (**Abbildung 170**).

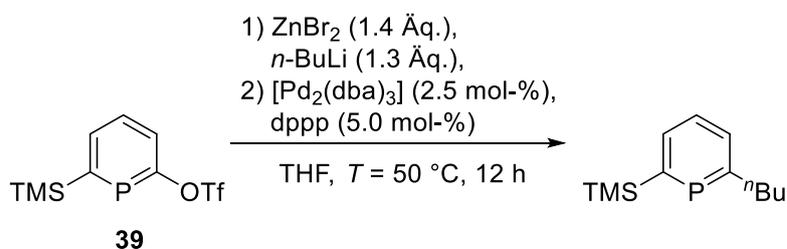


Abbildung 170: Vergleichsexperiment mit postuliertem Produkt der Negishi-Kupplung.

Unter den Reaktionsbedingungen sollte formal ⁿBu-ZnBr gebildet werden, welches als Zink-Reagenz in Negishi-Kupplungen in der Literatur ebenfalls erfolgreich umgesetzt wurde.^[129] Das postulierte Kupplungsprodukt mit ⁿBu-ZnBr konnte jedoch nicht weiter charakterisiert werden, da dessen Isolation erfolglos blieb.

In der Arbeitsgruppe MÜLLER wurde das Kupplungsprodukt **61** bisher nur in mäßigen Ausbeuten erhalten. In der Annahme, dass die Verwendung des Triflat-Phosphinins **39** zu einer besseren Umsetzung führt, wurde **39** mit 2-Brompyridin umgesetzt (**Abbildung 171**).

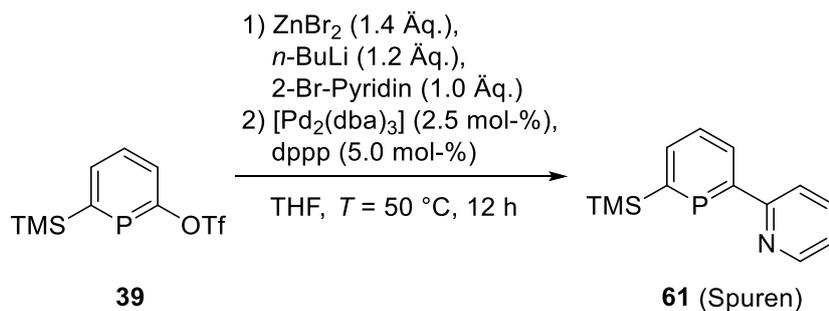


Abbildung 171: Negishi-Kupplung von **39** mit 2-Brompyridin.

Das Kupplungsprodukt wurde dabei nur in Spuren im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen als auch die Isolation waren erfolglos. Die gleichen Beobachtungen wurden für die versuchte Synthese des 2-(Phosphinin-2-yl)pyridins **62** gemacht (**Abbildung 172**).

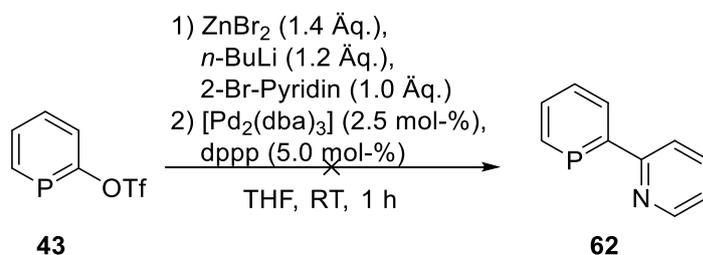


Abbildung 172: Negishi-Kupplung von **43** mit 2-Brompyridin.

Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde in der NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle keine Phosphinin-Resonanzen detektiert, welche für eine erfolgreiche Kupplung sprechen könnten. Auch der Einsatz von anderen Palladiumkatalysatoren, wie z.B. [PdCl₂(dppf)] oder [PdCl₂(PPh₃)₂], war erfolglos.

Die theoretische Synthese von 2,2'-Diphosphininen über die Negishi-Kreuz-Kupplung ist durch die Generierung einer nucleophilen Phosphinin-Spezies, welche über dessen ZnX-Bindung *via* Transmetallierung in den Katalyse-Zyklus einsteigt, limitiert. In der Literatur zeigte MATHEY die erfolglose Zink-Insertion in C-Cl- und C-Br-Bindungen von entsprechenden Phosphininen.^[130] Mit der Synthese eines Iod-substituierten Phosphinins gelang BICKELHAUPT die Insertion und beschrieb erfolgreich die Reaktivität dieser Phosphinin-ZnI-Spezies gegenüber Elektrophilen (**Abbildung 173**).^[113]

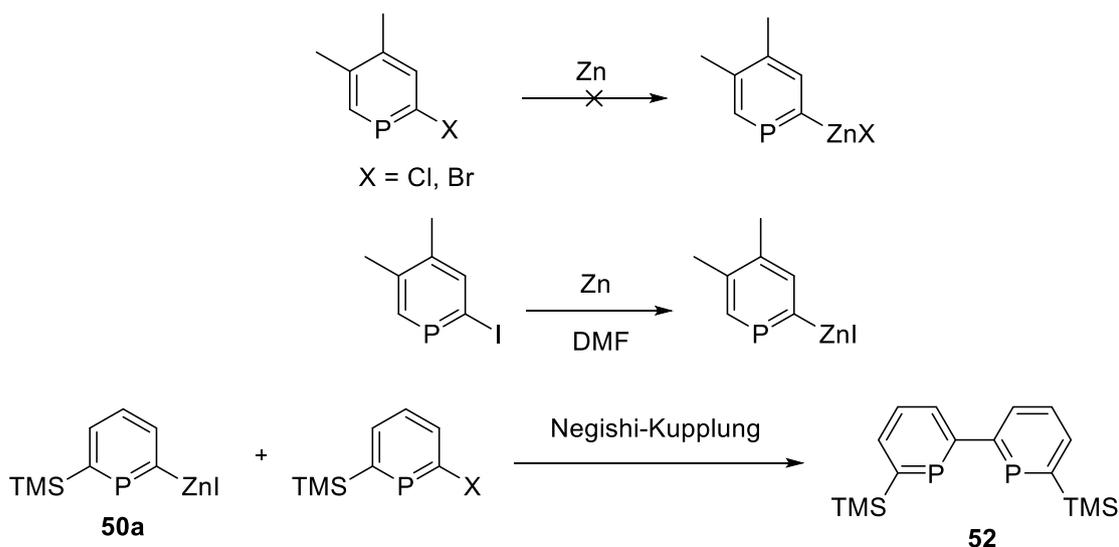


Abbildung 173: Erfolgreiche Zink-Insertion nach MATHEY (oben), erfolgreiche Zink-Insertion in das entsprechende Iod-Phosphinin (mittig) nach BICKELHAUPT, geplante Diphosphinin-Synthese unter Bildung einer nucleophilen Zn-I-Phosphinin-Spezies (unten).

Die erfolgreiche Zink-Insertion im Falle der Iod-Verbindung wurde auf die erhöhte Reaktivität der C-I-Bindung gegenüber der C-Cl- und C-Br-Bindungen zurückgeführt. Tatsächlich war die Zink-Insertion mit 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin **36** mit den von BICKELHAUPT beschriebenen Bedingungen erfolglos (**Abbildung 174**).

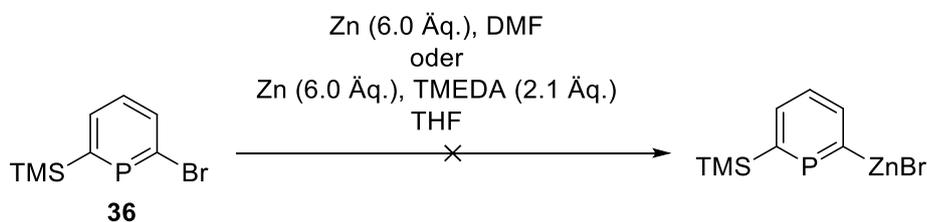


Abbildung 174: Erfolgreiche Zink-Insertionen in **36**.

Die Reaktion des 2-Iod-6-(trimethylsilyl)phosphinins **50** mit Zink führte zu einer geringen chemischen Verschiebung der Edukt-Resonanz von $\Delta\delta = 1.01$ ppm (**Abbildung 175**).

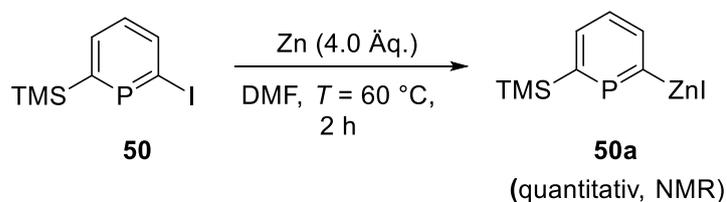


Abbildung 175: Erfolgreiche Zink-Insertion in **50**.

Der Unterschied in der chemischen Verschiebung kann auf Lösungsmittelleffekte zurückgeführt

werden, jedoch ist die Präsenz einer weiteren Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 227.5$ ppm zu erkennen, welche mit längerer Reaktionszeit und steigender Temperatur intensiver wurde (**Abbildung 176**).

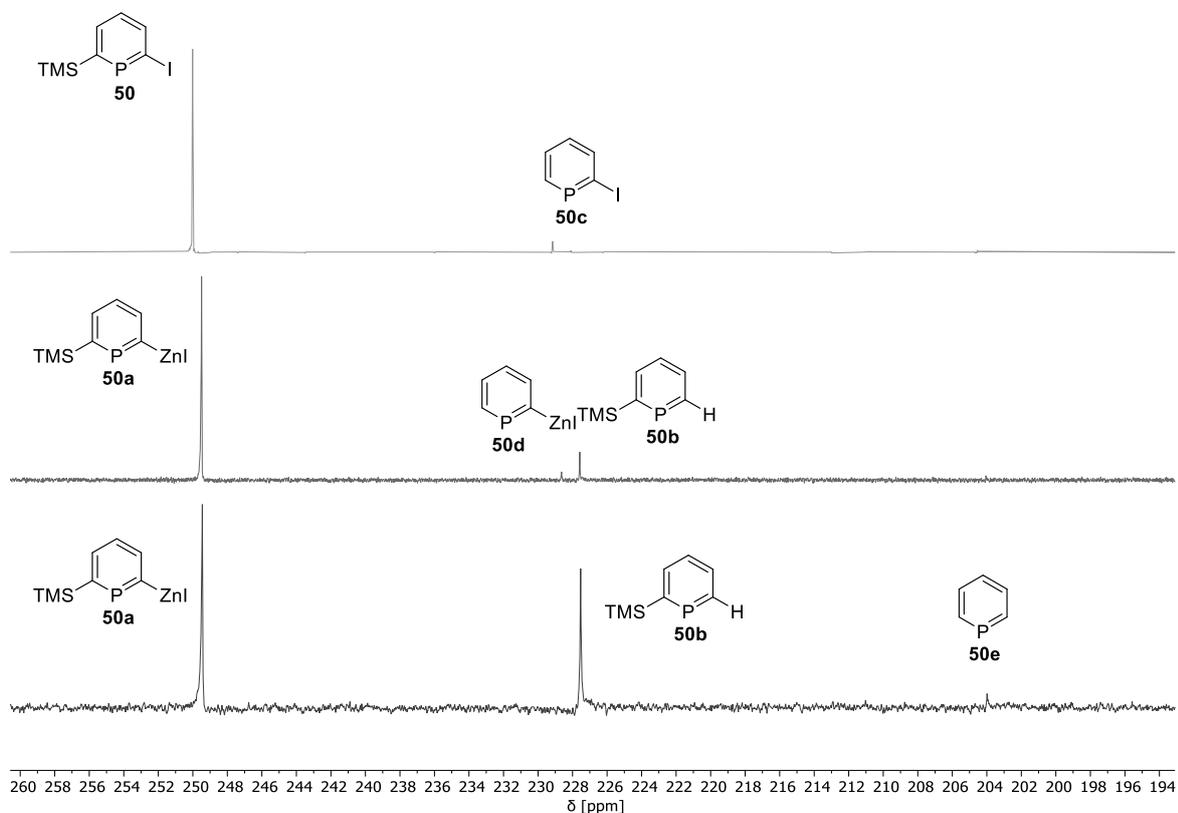


Abbildung 176: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, Reaktionsverlauf der Zink-Insertion in DMF, Start der Reaktion (oben), Erhitzen der Reaktionslösung auf $T = 60$ °C für zwei Stunden (Mitte), Erhitzen der Reaktionslösung auf $T = 100$ °C über Nacht (unten).

Die intensitätsschwache Resonanz bei $\delta = 229.1$ ppm im obigen Spektrum der **Abbildung 176** repräsentiert das protodesilylierte 2-Iodphosphinin **50c**, welches bei der Säulenchromatographie des 2-Iod-6-(trimethylsilyl)phosphinins **50** gebildet wurde. Ungeachtet dessen spricht die neue Resonanz mit einer chemischen Verschiebung $\delta = 227.5$ ppm im mittlerem Spektrum für die erfolgreiche Zink-Insertion in **50** und repräsentiert das Quenching-Produkt **50b** mit Protonen. Das 2-Trimethylsilylphosphinin weist eine fast identische chemische Verschiebung wie **50b** auf. Nach einer Nacht Rühren bei $T = 100$ °C (unteres Spektrum) nimmt die Intensität dieser neuen Resonanz zu, was im Einklang mit der Umsetzung der reaktiven Zn-I-Spezies **50a** bei $\delta = 249.5$ ppm steht. Die intensitätsschwache Resonanz im unteren Spektrum der **Abbildung 176** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 203.5$ ppm ist vermutlich dem unsubstituierten Phosphinin zuzuordnen, welches ebenfalls eine sehr ähnliche chemische Verschiebung wie **50e** aufweist. Die Bildung von **50e** kann nur erklärt werden, wenn das protodesilylierte 2-Iodphosphinin **50c** ebenfalls einer erfolgreichen Zink-Insertion und anschließendem Quenchen durch Protonen unterliegt. Tatsächlich

könnte sich die intensitätsschwache Resonanz im mittlerem Spektrum bei $\delta = 228.6$ ppm dem protodesilylierten Phosphinin mit einer Zn-I-Bindung **50d** zuordnen lassen, welches anschließend vollständig unter Bildung des unsubstituierten Phosphinins **50e** im unteren Spektrum umgesetzt wird. Erneut bewirkt die Einführung der Zinkfunktionalität nur einen geringen Unterschied in der chemischen Verschiebung von **50d** (Vergleich 2-Iodphosphinin **50c** mit $\delta = 229.1$ ppm und 2-ZnI-Phosphinin **50d** mit $\delta = 228.6$ ppm) und ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, welche für die Zinkinsertion in 2-Iod-6-(trimethylsilyl)phosphinin **50** ($\delta(\mathbf{50}) = 250.0$ ppm und $\delta(\mathbf{50a}) = 249.5$ ppm) gemacht wurden.

Klarheit sollte durch die Reaktion mit dem elektrophilen Triphenylzinnchlorid erfolgen, womit BICKELHAUPT die Existenz der Zn-I-Bindung im Phosphinin durch Bildung eines stannylierten Phosphinins mit einer charakteristischen Kopplungskonstante nachweisen konnte (**Abbildung 177**).

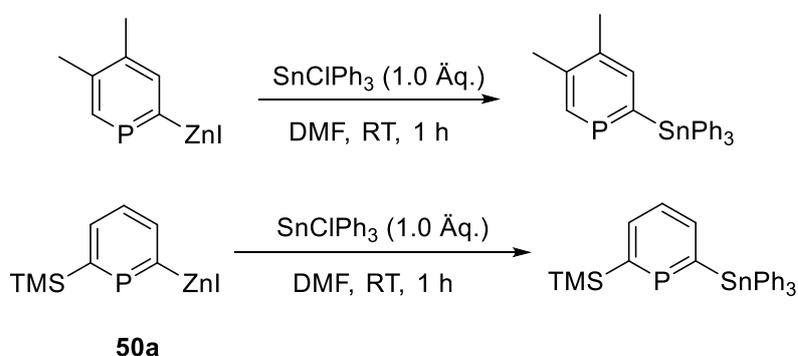


Abbildung 177: Stannylierung der ZnI-Phosphinine nach BICKELHAUPT (oben) und für **50a** (unten).

Unter den Bedingungen von BICKELHAUPT wurde sowohl bei Raumtemperatur als auch bei $T = 50$ °C keine Umsetzung von **50a** festgestellt, sodass die Reaktion für eine Stunde bei $T = 90$ °C gerührt wurde. Die anschließende Reaktionskontrolle zeigte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lediglich die Resonanz des 2-Trimethylsilylphosphinins als Quenchingsprodukt mit Protonen, welches unter diesen Bedingungen erwartungsgemäß nicht mit SnClPh_3 reagiert. Dass die stannylierten Phosphinin-Derivate thermisch labil sind, wurde ebenfalls von BICKELHAUPT aber auch von MATHEY beschrieben.^[131,132] Das 2-Iod-6-(trimethylsilyl)phosphinin **50** zeigte in einem Vergleichsexperiment mit SnClPh_3 unter denselben Bedingungen keine Umsetzung. Dementsprechend war die Stannylierung von **50a** höchstwahrscheinlich unter Bildung eines thermisch labilen SnPh_3 -Phosphinins erfolgreich.

Die endgültige Bestätigung der erfolgreichen Zink-Insertion sollte durch Zugabe einer HCl-Lösung in trockenem Diethylether sowohl zum vermeintlichen Zink-Iod-Phosphinin-Addukt **50a** als auch zum Edukt **50** gelingen (**Abbildung 178**).

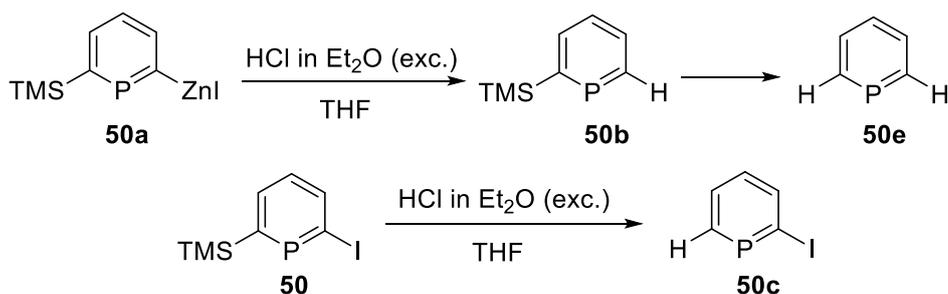


Abbildung 178: Vergleichsexperiment und postulierte Produkte in der Anwesenheit von HCl.

Das Zink-Insertions-Produkt **50a** sollte in der Anwesenheit von überschüssigem HCl in Diethylether sowohl der Protodesilylierung als auch dem Quenchen mit Protonen unter Bildung des vollständig unsubstituierten Phosphinins **50e** unterliegen, während das Edukt **50** lediglich das Protodesilylierungs-Produkt **50c** liefern sollte. Als ein alternatives Zink-Insertions-Protokoll wurde „Rieke-Zink“ durch Zugabe von Zink(II)-Chlorid zu einer Lösung aus Naphthalin und Lithium in THF hergestellt. Die erfolgreiche Bildung des hochreaktiven, elementaren Zinks geht mit einer dunklen Färbung der Suspension einher und wurde anschließend zu einer Lösung aus 2-Iod-6-(trimethylsilyl)phosphinin **50** in THF gegeben. Die Reaktion des vermeintlichen Zink-Insertions-Produktes **50a** in Anwesenheit von HCl wurde NMR-spektroskopisch verfolgt und auf einen Standard bei $\delta = 2.326$ ppm referenziert (**Abbildung 179**).

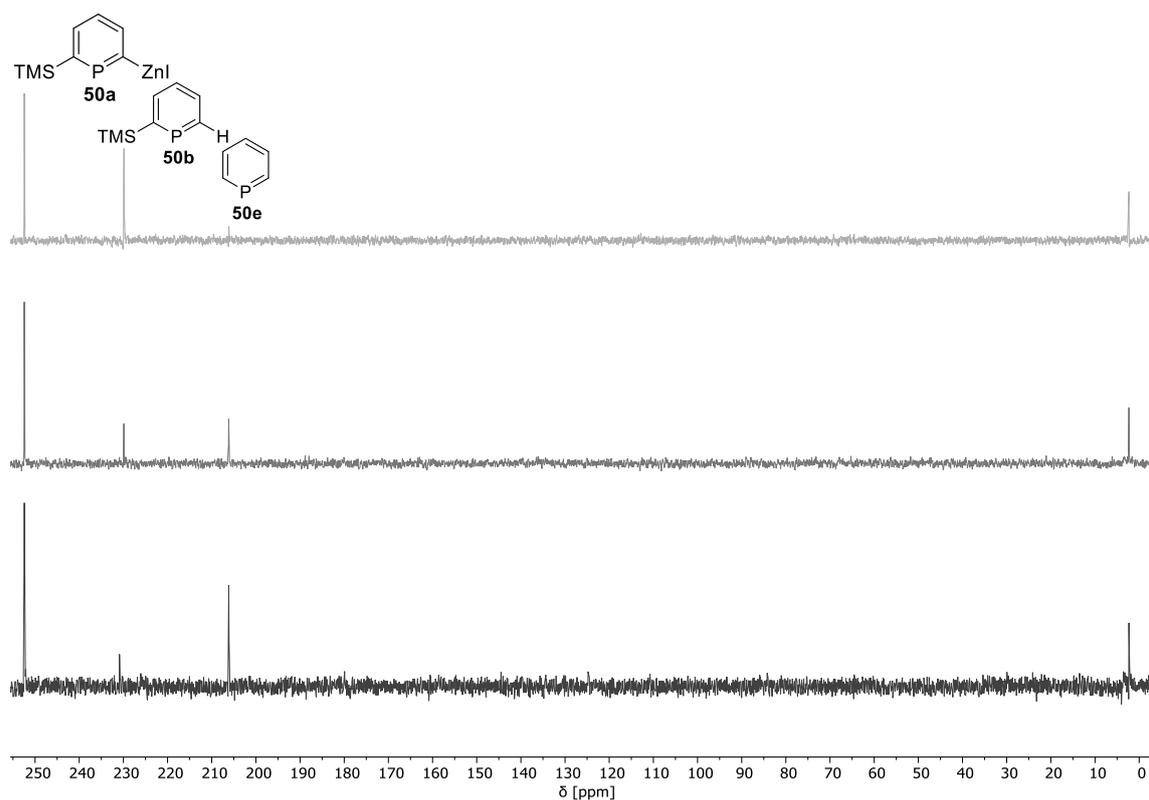


Abbildung 179: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, Reaktionsverlauf des Zink-Insertion-Produktes **50a** unter HCl-sauren Bedingungen, oben: Reaktionsstart bei HCl-Zugabe, mittig: Rühren für drei Stunden bei Raumtemperatur, unten: Rühren über Nacht bei $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, zugesetzte Referenz bei $\delta = 2.326\text{ ppm}$.

Die Reaktionskontrolle direkt nach der Zugabe von HCl in trockenem Diethylether (oben, **Abbildung 179**) zeigt die zu erwartende Intensitätszunahme der Resonanz des 2-Trimethylsilylphosphinins **50b** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 229.8\text{ ppm}$. Gleichzeitig ist die Resonanz des Protodesilylierungs-Produktes **50e** bei $\delta = 206.1\text{ ppm}$ zu erkennen. Der Reaktionsverlauf nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur zeigt die weitere Umsetzung des 2-Trimethylsilylphosphinins **50b** als Zwischenprodukt dieser Reaktionssequenz zum unsubstituierten Phosphinin **50e**. Die Reaktion wurde anschließend über Nacht bei $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und führt den zu erwartenden Trend unter weiterer Bildung des unsubstituierten Phosphinins **50e** fort. Eine vollständige Umsetzung wurde nicht weiterverfolgt, da der gezeigte Reaktionsverlauf und das Vergleichsexperiment (*vide infra*) eindeutig für eine erfolgreiche Zink-Insertion sprechen.

Die Reaktion des Eduktes **50** in HCl lieferte das protodesilylierte Produkt **50c** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 231.2\text{ ppm}$ (**Abbildung 180**).

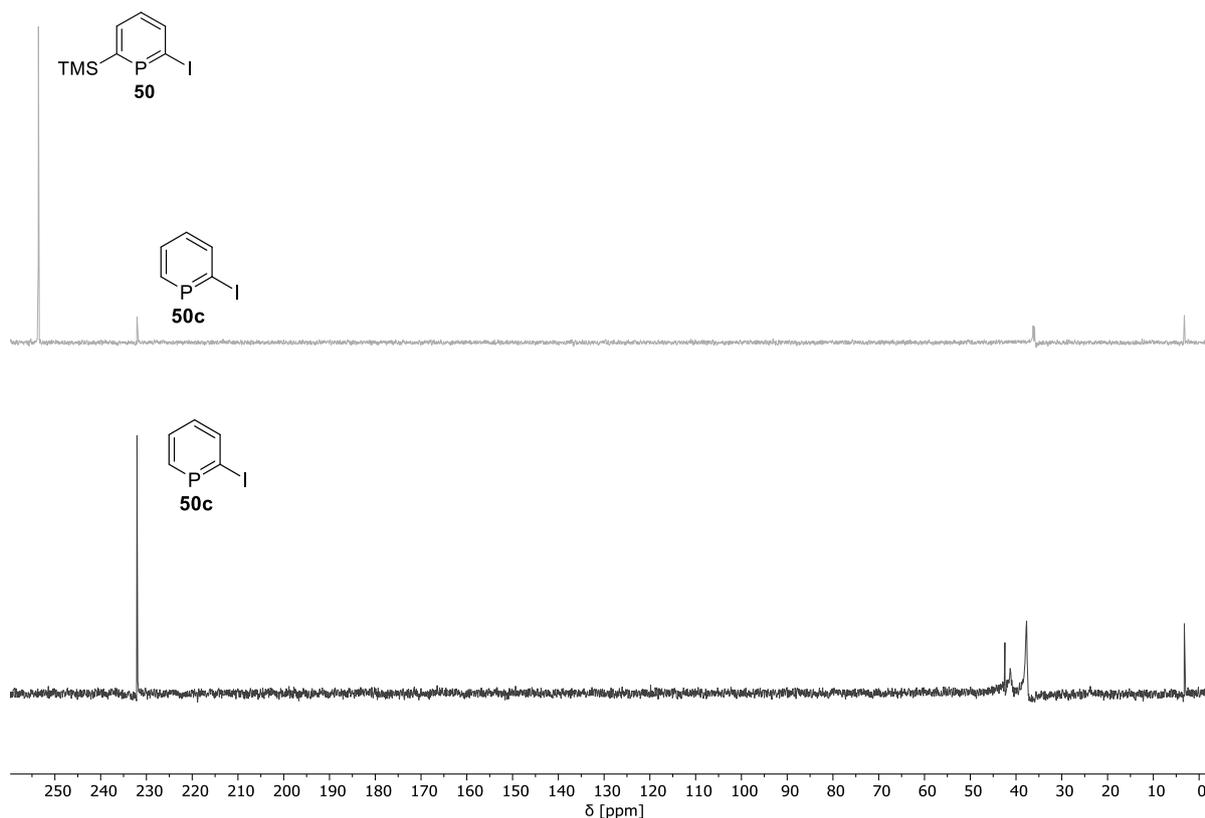


Abbildung 180: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, Reaktionsverlauf des Eduktes **50** unter HCl-sauren Bedingungen, vollständige Protodesilylierung nach einer Nacht bei $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, zugesetzte Referenz bei $\delta = 2.326\text{ ppm}$.

Erwartungsgemäß blieb die Bildung des unsubstituierten Phosphinins **50e** aus, sodass alle bisherigen Beobachtungen auf einer erfolgreichen Zink-Insertion zurückgeführt werden können. Dementsprechend wurde versucht unter Negishi-Bedingungen das TMS-Triflat-Phosphinin **39** mit dem *in situ* gebildeten Zink-Insertions-Produkt des 2-Iod-6-(trimethylsilyl)phosphinins **50a** zur Reaktion zu bringen (**Abbildung 181**).

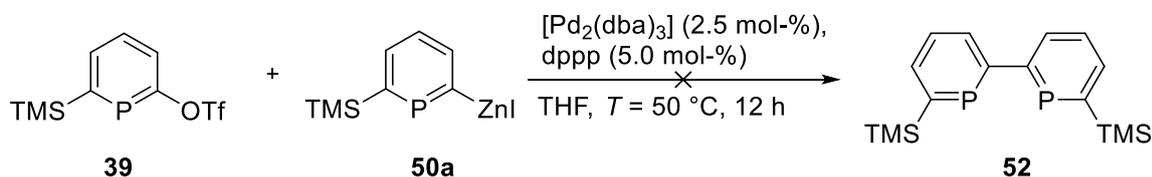


Abbildung 181: Erfolgreiche Negishi-Kupplung von **50a** zur Synthese von **52**.

Unter Anwendung des für die Kreuzkupplung von **36** und **39** erfolgreichen Negishi-Protokolls wurde keine Umsetzung des Eduktes nach einer Nacht Rühren bei $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ festgestellt. Unter der Annahme, dass das gebildete Diphosphinin **52** als Produkt einen sehr stabilen Palladium-Komplex $[\text{Ar}_2\text{Pd}(0)\text{dppp}]$ bildet und somit die geringe Menge des Katalysators aus der Reaktion entfernt,

wurde die Katalysator- und Liganden-Menge auf einen Äquivalenten erhöht. Dies führte tatsächlich zu einer Umsetzung beider Kupplungspartner zu bisher unbekanntem Kupplungsprodukten, welche entweder nicht NMR-aktiv sind oder eine chemische Verschiebung im Bereich von $\delta = -20 - 25$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufweisen (**Abbildung 182**).

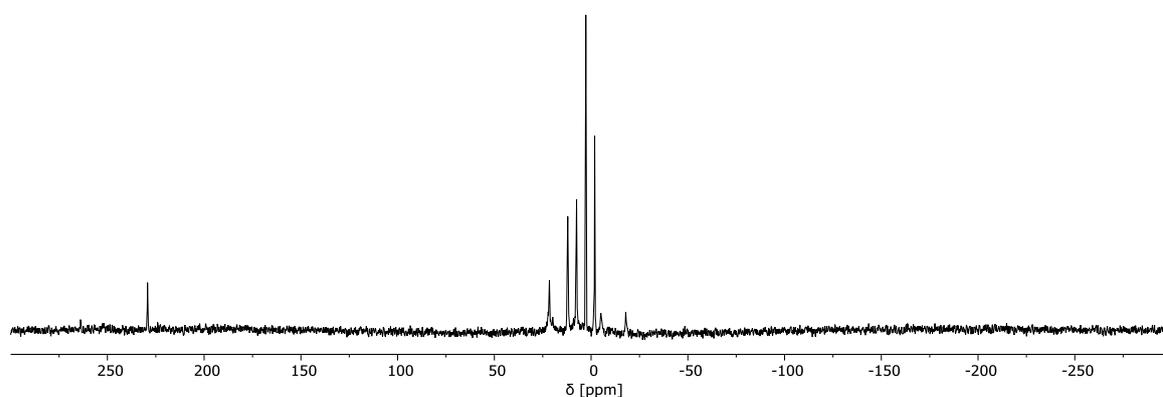


Abbildung 182: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, Reaktionskontrolle nach Erhöhung der Katalysator- und Liganden-Menge und einer Nacht Rühren bei $T = 50$ °C.

Die Resonanz mit einer chemischen Verschiebung bei $\delta = 229.3$ ppm repräsentiert erneut das 2-Trimethylsilylphosphinin **50b**, während das Fehlen weiterer Phosphinin-Resonanzen bisher nicht zu erklären ist. Ein Vergleichsexperiment des TMS-Triflat-Phosphinins **39** in Abwesenheit des Kupplungspartners **50a** schließt Nebenreaktionen von **39** mit dem Katalysatorsystem aus. Möglicherweise sind die intensiven Resonanzen im Bereich von $\delta = -20 - 25$ ppm Nebenprodukte zu zuordnen, die speziell aus dem Einsatz des Triflat-Phosphinins **39** herrühren. Ähnliche Resonanzmuster wurden auch bei den erfolglosen übergangsmetallvermittelten Homokupplungen von **39** mit Zink beobachtet (siehe Kapitel 3.2.2.4).

In einem letzten Experiment wurde versucht, das Zink-Insertions-Produkt **50a** mit Brombenzol zum bereits bekannten Phenyl-Phosphinin **60** umzusetzen (**Abbildung 183**).

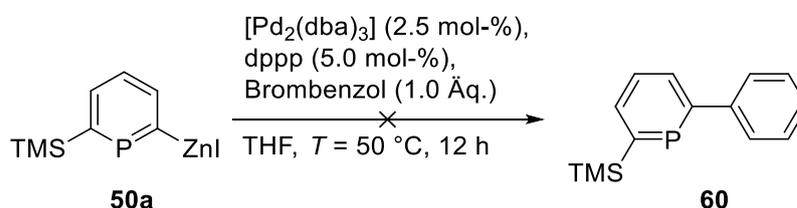


Abbildung 183: Erfolgreiche Negishi-Kupplung mit Brombenzol.

Die Reaktion wurde unter denselben Bedingungen durchgeführt, die eine erfolgreiche Negishi-Kupplung von 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin **36** mit *in situ* generiertem ZnBr-Benzol beschreiben. Das Ausbleiben der Reaktion durch Umkehr der nucleophilen und elektrophilen

Kupplungspartner ist auffällig. Während in den Arbeiten von MÜLLER das Phosphinin **36** als elektrophiler Partner sauber umgesetzt wird, geht **50a** als nucleophiler Kupplungspartner in der hier beschriebenen Reaktion keine Reaktion ein.^[40] Diesbezüglich zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung eine neue Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -2.32$ ppm (**Abbildung 184**).

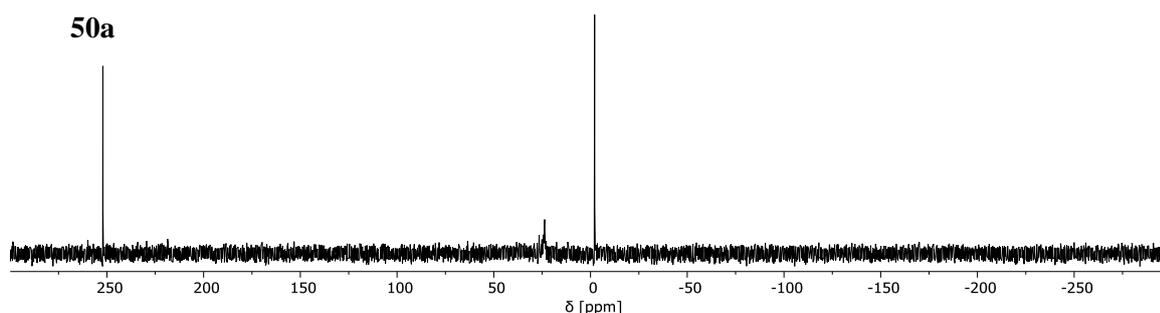


Abbildung 184: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach einer Nacht Rühren bei $T = 50$ °C.

Diese neue Resonanz könnte dem dppe-Liganden zugeschrieben werden, welcher bei einer erfolgreichen oxidativen Addition des entsprechenden Palladium-Komplexes in das Brombenzol eine chemische Verschiebung in das Tieffeld erfährt (vgl. mit $\delta = -17.5$ ppm im Palladium-Komplex). Ungeachtet dessen scheint die Transmetallierung der Zink-Phosphinin-Spezies **50a** in den Palladium-Komplex unter diesen Bedingungen nicht abzulaufen. Dieses inerte Verhalten wurde auch für das SnMe_3 -funktionalisierte Phosphinin **55** in den Stille-Kupplungs-Versuchen beobachtet und könnte auf einen reaktionsträgen Trend von Phosphininen als nucleophile Kupplungspartner hindeuten. Dies wird zusätzlich durch die Tatsachen unterstützt, dass sowohl die erfolgreiche Stille-Kupplung von MATHEY als auch die vermutlich, erfolgreiche Stille-Kupplung von 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin **36** mit dem SnBu_3 -Phosphinin **56** nur unter sehr harschen Bedingungen beobachtet wurde. Dies steht ebenfalls im Einklang mit den erfolgreichen Kreuzkupplungen, wenn das Phosphinin als elektrophiler Kupplungspartner eingesetzt wird.^[40] Möglicherweise ist die Transmetallierung von Phosphininen benachteiligt, weil die Bildung des entsprechenden Intermediates, ein $[\text{Ar}_2\text{M}(0)\text{L}_2]$ -Komplex, entweder aus sterischen oder elektronischen Gründen eine hohe Aktivierungsenergie aufweist oder weil das Intermediat energetisch instabil ist. Die Rolle der in α -Position substituierten TMS-Gruppe hat sowohl einen sterischen Einfluss auf die Koordination als auch einen bedeutsamen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Phosphinine. Wird die Tatsache berücksichtigt, dass die bisherigen übergangsmetallvermittelten Synthesen von 2,2'-Diphosphininen in der Literatur mit Phosphininen durchgeführt wurden, welche keine TMS-Gruppe, sondern ein α -Proton aufwiesen, und das die

einzig, vermeintlich erfolgreiche Übergangsmetallvermittelte Homokupplung in dieser Arbeit mit OTf-H-Phosphinin **43** beobachtet wurde, so ist ein inhibierender Einfluss dieser TMS-Funktionalität wahrscheinlich.

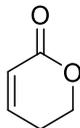
3.3 Zusammenfassung

Ziel dieser im Kapitel 3 beschriebenen Versuche war es, einen einfachen Zugang zum 2,2'-Diphosphinin **52** zu entwickeln. Folglich wurde die Anwendbarkeit von verschiedenen 2-X-6-(trimethylsilyl)-phosphininen mit X = Br, OTf und I in Kreuz- und Homokupplungen untersucht. In diesem Zusammenhang wurde die Synthese neuartiger Phosphinine **39**, **43** und **50** über die Darstellung bisher unbekannter Pyrone beschrieben, von denen sowohl **39** als auch **43** über entsprechende Metallkomplexe kristallographisch charakterisiert wurden. Die Homokupplung mit Amiden und über der Zirconium-Nickel-Route lieferte vielversprechende Ergebnisse, jedoch waren die Synthesen von schlechter Reproduzierbarkeit und sehr geringen Ausbeuten begleitet. Für die Stille-Kupplung wurde ein sehr effizientes Stannylierungsprotokoll für das 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin **36** unter Einführung der SnBu₃- und SnMe₃-Gruppe gefunden, wobei die Verwendung von letzterem keine Umsetzung in der Stille-Kupplung zeigte. Nur unter harschen Bedingungen wurde eine vermeintliche Homokupplung des SnBu₃-Phosphinins beobachtet. Die Übergangsmetallvermittelte Homokupplung in Anwesenheit von Zink als Reduktionsmittel war für **36** und in größerem Umfang für das 6-(Trimethylsilyl)phosphinin-2-yltrifluormethansulfonat **39** erfolglos, während die Verwendung von Phosphinin-2-yltrifluormethansulfonat **43** eindeutige Hinweise für eine erfolgreiche Homokupplung lieferte. In Negishi-Kreuzkupplungs-Reaktionen wurde **39** erfolgreich eingesetzt und das 2-Iod-6-(trimethylsilyl)phosphinin **50** wurde in das entsprechende Zink-Organyl überführt. In wenigen Testreaktionen wurde jedoch keine Umsetzung des Zink-Organyls als nucleophiler Kupplungspartner beobachtet, was für eine Inhibierung der Transmetallierung sprechen könnte. Letztendlich scheint die TMS-Gruppe einen bedeutsamen Einfluss auf die Reaktivität der Phosphinine in Kupplungs-Reaktionen zu besitzen. Das gewünschte 2,2'-Diphosphinin **52** konnte bisher nicht in größeren Mengen isoliert werden.

3.4 Experimenteller Teil

3.4.1 Synthese der Phosphinine und deren Vorstufen

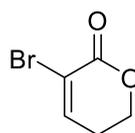
5,6-Dihydro-2H-pyran-2-on (**33**)^[40]



Zu einem Reaktionsgemisch aus *para*-Formaldehyd (28.0 g, 932 mmol, 2.0 Äq.), Vinyllessigsäure (40.5 g, 470 mmol, 1.0 Äq.) und 125 mL Eisessig wurde langsam 3 mL konzentrierte Schwefelsäure zugetropft. Die Lösung wurde für sechs Stunden bei $T = 110\text{ °C}$ gerührt und anschließend mit NaOAc (9.40 g, 115 mmol, 0.2 Äq.) versetzt. Die resultierende Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und vom Lösungsmittel befreit. Nach Neutralisation mit wässriger NaHCO_3 wurde das Reaktionsgemisch mit DCM (2 x 100 mL) extrahiert, über NaSO_4 getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Destillation des Rückstandes bei 105 °C und 15 mbar ergab ein farbloses Öl **33** (15.1 g, 154 mmol, 31%).

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*): $\delta = 6.94$ (dt, $J = 9.7, 4.2, 0.7$ Hz, 1H), 6.03 (dtd, $J = 9.8, 1.8, 0.5$ Hz, 1H), 4.42 (t, $J = 6.3$, Hz, 2H), 2.45 (tdd, $J = 6.2, 4.2, 1.8$ Hz, 2H) ppm.

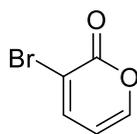
3-Brom-5,6-dihydro-2H-pyran-2-on (**34**)^[40]



Zu einer Lösung aus **33** (19.5 g, 199 mmol, 1.0 Äq.) in 600 mL DCM wurde über einen Zeitraum von drei Stunden eine Lösung aus Br_2 (5.20 mL, 200 mmol, 1.0 Äq.) in 130 mL DCM zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Eisbadkühlung mit Triethylamin (28.0 mL, 202 mmol, 1.0 Äq.) tropfenweise versetzt. Die Lösung wurde für 40 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss mit dest. Wasser (2 x 300 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, über Kieselgel filtriert und mit 500 mL DCM nachgespült. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels konnte **34** verunreinigt als dunkles Öl (14.1 g, 79,7 mmol, 40%) erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*): $\delta = 7.28$ (tq, $J = 4.6, 0.6$ Hz, 1H), 4.48 (td, $J = 6.4, 0.5$ Hz, 2H), 2.56 (tdd, $J = 6.1, 4.6, 0.4$ Hz, 2H) ppm.

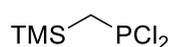
3-Brom-2H-pyran-2-on (35)^[40]



Eine Lösung aus **34** (14.0 g, 79.1 mmol, 1.00 Äq.), *N*-Bromsuccinimid (14.8 g, 83.1 mmol, 1.05 Äq.) und Dibenzoylperoxid (0.80 g, 3.30 mmol, 0.04 Äq.) in 500 mL CCl₄ wurde für vier Stunden bei $T = 100$ °C unter Reflux und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der resultierende Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Das gelbe Öl wurde in 350 mL DCM gelöst und tropfenweise mit 11 mL Triethylamin versetzt. Die dunkelrote Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit dest. H₂O (3 x 100 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit 100 mL DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 100 mL Brine-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung des dunklen Rückstandes (EtOAc / *n*-Hexan: 1:4) konnte **35** als beiger Feststoff (3.11 g, 17.8 mmol, 23%) erhalten werden. Sublimation bei $T = 40$ °C und 1 mbar ergibt farblose Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*): $\delta = 7.70$ (ddd, $J = 6.9, 1.8, 1.1$ Hz, 1H), 7.51 (ddd, $J = 5.1, 1.8, 1.0$ Hz, 1H), 6.15 (ddd, $J = 6.9, 5.1, 1.0$ Hz, 1H) ppm.

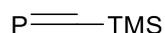
Dichlor((trimethylsilyl)methyl)phosphan



Zu einer Suspension aus mechanisch aktiviertem Magnesium (5.90 g, 243 mol, 1.36 Äq.) in 50 mL Et₂O wurde unter Luftausschluss langsam eine Lösung aus (Chlormethyl)trimethylsilan (24.8 mL, 178 mmol, 1.00 Äq.) in 60 mL Et₂O zugetropft. Nach der vollständigen Zugabe wurde das dunkle, refluxierende Reaktionsgemisch für eine weitere Stunde gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Filtrat wurde langsam zu einer Lösung aus PCl₃ (15.5 mL, 178 mmol, 1.00 Äq.) in 100 mL Et₂O bei $T = -78$ °C unter starkem Rühren zugetropft. Die weiße Suspension wurde auf Raumtemperatur gebracht und für eine Stunde gerührt. Nach der Zugabe von 50 mL HCl·Et₂O (2M) wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Filtration über Celite und Waschen des Rückstandes mit Et₂O (3 x 100 mL) ergab ein gelbes Filtrat, welches im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit wurde. Es konnte Dichlor((trimethylsilyl)methyl)phosphan (16.5 g, 87.1 mmol, 49%) als ein gelbes Öl erhalten werden.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Methylenchlorid -*d*₂): $\delta = 206.7$ (s) ppm.

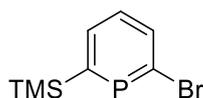
((Trimethylsilyl)methyliden)phosphan



Zu einer Suspension aus AgOTf (20.0 g, 77.8 mmol, 2.2 Äq.) in 100 mL Toluol wurde unter Luft- und Lichtausschluss Dichlor((trimethylsilyl)methyl)phosphan (6.64 g, 35.4 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend portionsweise unter starkem Rühren mit DABCO (8.73 g, 77.8 mmol, 2.2 Äq.) versetzt. Die beige Suspension wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend umkondensiert. Es konnte ((Trimethylsilyl)methyliden)phosphan als eine Toluol-Lösung erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Toluol): $\delta = 97.9$ (s) ppm.

2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin (36)

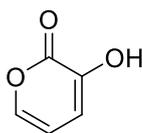


35 (1.14 g, 6.50 mmol, 1.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss mit einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin (6.50 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol versetzt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei $T = 115$ °C refluxiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und nach säulenchromatographischer Aufreinigung des braunen Rückstandes (*n*-Hexan) konnte **36** (383 mg, 1.55 mmol, 24%) als ein farbloses Öl erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 8.05$ (ddd, $J = 8.7, 4.1, 0.6$ Hz, 1H), 7.99 (ddd, $J = 11.5, 7.8, 0.6$ Hz, 1H), 7.38 (ddd, $J = 8.7, 7.8, 4.1$ Hz, 1H), 0.35 (d, $J = 0.9$ Hz, 9H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 229.9$ (s) ppm.

3-Hydroxy-2H-pyran-2-on (37)

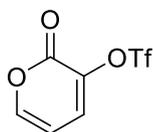


Mucinsäure (60.0 g, 0.28 mol, 1.0 Äq.), P_2O_5 (31.7 g, 0.11 mol, 0.4 Äq.) und KH_2PO_4 (58.3 g, 0.43 mol, 1.5 Äq.) wurden gründlich miteinander in einem 1L Kolben vermengt und ohne

Magnetrührkern mit einem Heizpilz auf $T = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich schwarz und die entstandenen gelben Dämpfe wurden über eine Destillationsbrücke aufgefangen. Die Reaktionstemperatur wurde bis auf $T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ periodisch um $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht, bis jeweils kein Destillat mehr aufgefangen wurde. Das gelbe Destillat wurde anschließend mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Es konnte ein gelbbrauner Feststoff **37** erhalten werden, der ohne weitere Aufreinigung für den nächsten Schritt eingesetzt wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform-*d*): $\delta = 7.16$ (ddd, $J = 5.2, 1.7, 0.4$ Hz, 1H), 6.68 (ddd, $J = 7.1, 1.7, 0.3$ Hz, 1H), 6.22 (ddd, $J = 7.1, 5.2, 0.4$ Hz, 1H) ppm.

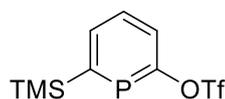
2-Oxo-2H-pyran-3-yltrifluormethansulfonat (**38**)^[109]



Zu einer Lösung aus **37** (2.00 g, 17.8 mmol, 1.0 Äq.) und 2,4,6-Collidin (2.38 g, 19.6 mmol, 1.1 Äq.) in 30 mL DCM wurde unter Luftausschluss bei $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam Trifluormethansulfonsäureanhydrid (5.29 g, 18.7 mmol, 1.05 Äq.) zugetropft. Die Lösung wurde bei fortwährender Kühlung für zwei Stunden gerührt und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung des dunklen Öls (EtOAc / *n*-Hexan: 1:6) konnte **38** (3.26 g, 13.4 mmol, 75%) als gelber Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform-*d*): $\delta = 7.52$ (dd, $J = 5.2, 1.8$ Hz, 1H), 7.36 (dd, $J = 7.2, 1.8$ Hz, 1H), 6.31 (dd, $J = 7.2, 5.2$ Hz, 1H) ppm.

6-(Trimethylsilyl)phosphinin-2-yltrifluormethansulfonat (**39**)



38 (2.89 g, 11.8 mmol, 1.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss mit einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin in Toluol (3.22 mmol) versetzt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei $T = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$ refluxiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und nach säulenchromatographischer Aufreinigung des braunen Rückstandes (*n*-Hexan) konnte **39** (438 mg, 1.32 mmol, 41%) als ein farbloses Öl erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): $\delta = 8.09$ (ddd, $J = 12.8, 7.4, 0.9$ Hz, 1H), 7.74 – 7.63 (m, 2H), 0.42 (s, 9H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): $\delta = 182.7$ (d, $J_{PC} = 64.6$ Hz), 174.6 (d, $J_{PC} = 75.9$ Hz), 138.6 (d, $J_{PC} = 13.6$ Hz), 131.8 (d, $J_{PC} = 17.7$ Hz), 130.1 (dd, $J_{PC} = 11.8, 0.5$ Hz), 124.4 – 114.6 (m, CF₃), 0.06 (CH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): $\delta = 199.3$ (q, $J_{PF} = 8.6$ Hz) ppm.

¹⁹F-NMR (377 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): $\delta = -73.0$ (d, $J_{PF} = 8.6$ Hz) ppm.

ESI-MS (m/z) berechnet für C₉H₁₂F₃O₃PSSiNa⁺ [M+Na⁺]: 338.9858; gefunden: 338.9864

Wurde die Reaktion mit einem großen Überschuss an TMS-Phosphaalkin in Toluol durchgeführt, konnte ein weiteres Nebenprodukt als ein gelber, öliges Feststoff erhalten werden, welcher durch Sublimation im Hochvakuum ($T_{Bad} = 80$ °C, 10^{-3} mbar) ein farbloses Öl **40** ergab.

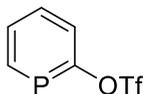
¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*): $\delta = 6.66$ (ddd, $J = 9.9, 3.4, 2.0$ Hz, 1H), 3.33 (t, $J = 8.9, 8.9$ Hz, 1H), 2.57 (t, $J = 9.6, 9.6$ Hz, 1H), 1.60 (d, $J = 11.1$ Hz, 1H), 0.32 (s, 9H), 0.30 – 0.28 (m, 9H), 0.28 – 0.26 (m, 9H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*): $\delta = 148.3$ (dd, $J = 70.5, 8.3$ Hz), 127.3, 118.8 (q, $J = 321.8$ Hz, CF₃), 60.4 – 59.8 (m), 44.5 (d, $J = 14.2$ Hz), 36.2 (dd, $J = 73.0, 52.0$ Hz), 34.4 (dd, $J = 59.3, 29.6$ Hz), 27.7 – 25.8 (m), 3.4 (dd, $J = 9.2, 5.3$ Hz), 2.6 (t, $J = 7.4, 7.4$ Hz), 1.6 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Chloroform-*d*): $\delta = 113.8$ – 113.7 (m), 33.8 (d, $J = 6.6$ Hz), -182.2 (p, $J = 8.2, 8.2, 8.1, 8.1$ Hz) ppm.

¹⁹F-NMR (377 MHz, Chloroform-*d*): $\delta = -72.53$ (d, $J_{PF} = 8.5$ Hz) ppm.

Phosphinin-2-yltrifluormethansulfonat (**43**)



Eine Lösung aus NaOCP_{2.5xDioxan} (333 mg, 1.04 mmol, 1.0 Äq.) und 2-Pyron (100 mg, 1.04 mmol, 1.0 Äq.) in 1 mL DME wurde unter Luftausschluss für vier Stunden bei $T = 60$ °C gerührt. Die orangene Suspension wurde bei $T = 0$ °C tropfenweise mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (293 mg, 1.04 mmol, 1.0 Äq.) versetzt und das schwarze Reaktionsgemisch für zwei Stunden bei fortwährender Kühlung gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Hochvakuum entfernt

und der dunkle Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*-Hexan). **43** (147 mg, 0.6 mmol, 58%) konnte als ein farbloses Öl erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 8.81 (ddd, J = 42.7, 9.8, 3.4 Hz, 1H), 7.93 – 7.83 (m, 1H), 7.78 – 7.64 (m, 3H) ppm.

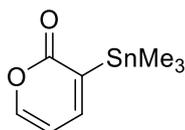
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 181.8 (d, J_{PC} = 51.3 Hz), 155.9 (d, J_{PC} = 50.9 Hz), 134.3 (d, J_{PC} = 14.5 Hz), 132.8 – 132.6 (d, J_{PC} = 15.5 Hz), 130.4 (d, J_{PC} = 12.7 Hz), 121.3 – 117.1 (m, CF₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 179.82 (q, J_{PF} = 8.7 Hz) ppm.

¹⁹F-NMR (377 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = -72.8 (d, J = 8.5, 3.7 Hz) ppm.

EI-MS (m/z) berechnet für C₆H₃F₃O₃PSSi⁻ [M⁻]: 243.9576; gefunden: 243.97

3-(Trimethylstannyl)-2*H*-pyran-2-on (**47**)



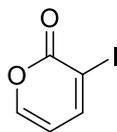
Eine Lösung aus **38** (223 mg, 0.92 mmol, 1.0 Äq.) und Sn₂Me₆ (300 mg, 0.92 mmol, 1.0 Äq.) in 7 mL THF wurde unter Luftausschluss zu einem Reaktionsgemisch aus LiCl (116 mg, 2.74 mmol, 3.0 Äq.) und [Pd(PPh₃)₄] (21.0 mg, 18.3 μ mol, 0.02 Äq.) in 3 mL THF gegeben und die Lösung über Nacht bei T = 90 °C unter Reflux gerührt. Die schwarze Reaktionslösung wurde mit 40 mL dest. H₂O versetzt und das Gemisch mit EtOAc (3 x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 30 mL einer wässrigen NH₃-Lösung (10%) und anschließend mit 30 mL Brine-Lösung gewaschen und die gelbe organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der helle Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (EtOAc / *n*-Hexan: 1:1). **47** konnte als farbloses Öl (92.1 mg, 0.36 mmol, 40%) erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*): δ = 7.42 (dd, J = 5.2, 2.3 Hz, 1H), 7.37 (dd, J = 6.0, 2.3 Hz, 1H), 6.14 (dd, J = 6.0, 5.2 Hz, 1H), 0.27 (s, 9H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*): δ = 164.8, 151.9, 150.8, 132.6, 106.8, -9.5 ppm.

ESI-MS (m/z) berechnet für C₈H₁₂O₂SnNa⁺ [M+Na⁺]: 282.9571 ; gefunden: 282.9757

3-Iod-2*H*-pyran-2-on (49)



Methode A

Zu einer lichtgeschützten Lösung aus **47** (88.0 mg, 339 μ mol, 1.0 Äq.) wurde eine Lösung aus I₂ (86.0 mg, 339 μ mol, 1.0 Äq) in 20 mL Chloroform langsam zugetropft und die resultierende Lösung für 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die klare Lösung wurde vom Lösungsmittel im Vakuum befreit und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (EtOAc / *n*-Hexan: 1:2). **49** (52.1 mg, 234 μ mol, 70%) konnte als ein hellgelber Feststoff erhalten werden.

Methode B

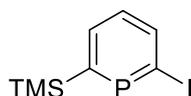
Eine Lösung aus **38** (744 mg, 3.05 mmol, 1.00 Äq.) und Sn₂Me₆ (1.90 g, 3.05 mmol, 1.00 Äq.) in 20 mL THF wurde unter Luftausschluss zu einem Reaktionsgemisch aus LiCl (388 mg, 9.15 mmol, 3.00 Äq.) und [Pd(PPh₃)₄] (70.0 mg, 60.6 μ mol, 0.02 Äq.) in 6 mL THF gegeben und die Lösung über Nacht bei *T* = 90 °C unter Reflux gerührt. Die schwarze Reaktionslösung wurde mit 75 mL dest. H₂O versetzt und das Gemisch mit EtOAc (3 x 75 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 30 mL einer wässrigen NH₃-Lösung und anschließend mit 30 mL Brine-Lösung gewaschen und die gelbe organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Die Lösung wurde filtriert und vom Lösungsmittel im Vakuum befreit. Der resultierende orangene Rückstand (703 mg) wurde ohne weitere Aufarbeitung mit einer Lösung aus I₂ (685 mg, 2.7 mmol) in 60 mL Chloroform tropfenweise unter Lichtausschluss versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkle Lösung wurde mit einer wässrigen NaS₂O₃-Lösung gewaschen (3 x 50 mL) und über MgSO₄ getrocknet. Nach anschließender Filtration und dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (EtOAc / *n*-Hexan: 1:2). **49** (354 mg, 1.6 mmol, 52% über zwei Schritte) konnte als ein hellgelber Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 7.96 (ddd, *J* = 6.8, 1.9, 0.2 Hz, 1H), 7.52 (ddd, *J* = 5.0, 1.9, 0.2 Hz, 1H), 6.04 – 6.00 (m, 1H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 158.9, 152.7, 152.5, 107.8, 86.9 ppm.

ESI-MS (*m/z*) berechnet für C₅H₃O₂INa⁺ [*M*+Na⁺]: 244.9070; gefunden: 244.9097

2-Iod-6-(trimethylsilyl)phosphinin (**50**)



49 (350 mg, 1.58 mmol, 1.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss mit einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin (exc.) in Toluol versetzt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei $T = 115\text{ °C}$ refluxiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der braune Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*-Hexan). **50** (146 mg, 0.49 mmol, 32%) konnte als farbloses Öl erhalten werden.

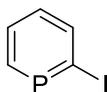
^1H -NMR (400 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 8.32$ (ddd, $J = 8.6, 5.2, 0.6$ Hz, 1H), 8.08 (ddd, $J = 10.9, 7.9, 0.7$ Hz, 1H), 7.22 (ddd, $J = 8.6, 7.8, 3.7$ Hz, 1H), 0.36 (d, $J = 0.8$ Hz, 9H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 177.5$ (d, $J_{PC} = 82.6$ Hz), 143.5 (d, $J_{PC} = 13.6$ Hz), 136.7 (d, $J_{PC} = 12.4$ Hz), 130.2 (d, $J_{PC} = 21.2$ Hz), 126.6 (d, $J_{PC} = 87.9$ Hz), 0.1 ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 253.5$ (s) ppm.

EI-MS (m/z) berechnet für	$\text{C}_7\text{H}_9\text{PISi}^-$ [M - CH_3]:	278.9261;	gefunden: 278.9232
	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{PISi}^-$ [M^-]:	293.9496;	gefunden: 293.9474

2-Iodphosphinin (**51**)

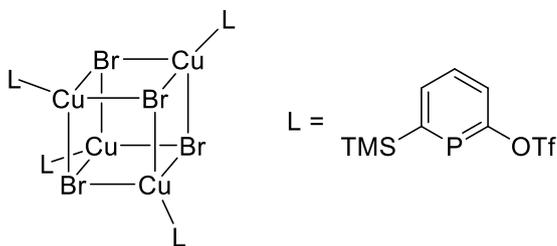


Zu einer Lösung aus 2-Iod-6-(trimethylsilyl)phosphinin **50** (15.0 mg, $51.0\text{ }\mu\text{mol}$, 1.0 Äq.) in 0.6 mL THF wurden zwei Tropfen einer 2M HCl-Lösung in trockenem Diethylether (exc.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei $T = 60\text{ °C}$ gerührt. **51** wurde nicht isoliert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran): $\delta = 231.2$ ppm.

3.4.2 Koordinationschemie

Reaktion von **39** mit [CuBr·SMe₂] (**41**)



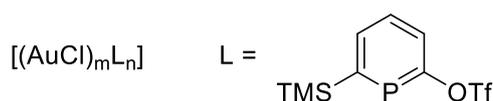
39 (50.0 mg, 0.16 mmol, 1.0 Äq) und [CuBr·SMe₂] (32.5 mg, 0.16 mmol, 1.0 Äq) wurden unter Luftausschluss mit 1 mL MeCN versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel der gelben Lösung wurde entfernt und ergab einen gelben Rückstand **41**.

¹H-NMR (400 MHz, Acetonitril-*d*₃): δ = 8.17 (ddd, *J* = 14.2, 7.7, 0.6 Hz, 1H), 7.83 (dd, *J* = 8.9, 2.6 Hz, 1H), 7.73 (ddd, *J* = 9.0, 7.7, 4.8 Hz, 1H), 0.39 (d, *J* = 0.9 Hz, 9H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (176 MHz, Acetonitril-*d*₃): δ = 182.0 (d, *J* = 59.1 Hz), 174.0 (d, *J* = 72.2 Hz), 139.7 (d, *J* = 13.8 Hz), 132.6 (d, *J* = 18.2 Hz), 131.1 (d, *J* = 11.2 Hz), 122.9 – 116.8 (m, CF₃), -0.25 (d, *J* = 5.2 Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Acetonitril-*d*₃): δ = 192.9 (s) ppm.

Reaktion von **39** mit [AuCl·SMe₂] (**42**)



39 (50.0 mg, 0.16 mmol, 1.0 Äq) und [AuCl·SMe₂] (46.6 mg, 0.16 mmol, 1.0 Äq) wurden unter Luftausschluss mit 1 mL DCM versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. **42** konnte nicht isoliert werden.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Methylenchlorid): δ = 179.3 (s) ppm.

Reaktion von **40** mit [Rh(CO)₂Cl]₂

Ein Reaktionsgemisch aus **40** (24.5 mg) und [Rh(CO)₂Cl]₂ (13.2 mg) wurden unter Luftausschluss mit 1 mL DCM versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Methylenchlorid): δ = 112.9 – 110.1 (m), 106.4 – 103.9 (m), 77.9 – 75.4 (m), 70.1 – 64.7 (m), -175.2 – -179.6 (m) ppm.

Reaktion von **40** mit [Pd(dppf)Cl₂]

Ein Reaktionsgemisch aus **40** (40.0 mg) und [Pd(dppf)Cl₂] (80.5 mg) wurden unter Luftausschluss mit 1 mL DCM versetzt. Die Reaktionslösung rührte zwei Tage bei $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

Reaktion von **40** mit [Re(CO)₅Br]

Ein Reaktionsgemisch aus **40** (15.0 mg) und [Re(CO)₅Br] (14.6 mg) wurden unter Luftausschluss mit 1 mL DCM versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt.

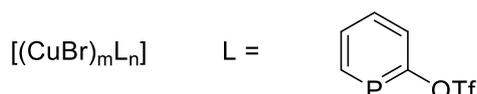
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Methylenchlorid): $\delta = 110.9$ (s), 109.6 (s), 50.1 (s), 32.4 (s), -178.7 (s), -179.4 (s) ppm.

Reaktion von **40** mit [AuCl·SMe₂]

Ein Reaktionsgemisch aus **40** (15.0 mg) und [AuCl·SMe₂] (12 mg) wurden unter Luftausschluss mit 1 mL DCM versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Methylenchlorid): $\delta = 104.0$ (dd, $J = 14.5, 3.0$ Hz), 100.5 (dd, $J = 11.2, 4.6$ Hz), 58.3 (dd, $J = 14.6, 7.6$ Hz), 54.4 – 54.2 (m), -174.9 – -175.2 (m), -177.4 – -177.7 (m) ppm.

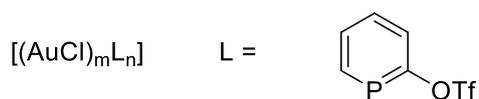
Reaktion von **43** mit [CuBr·SMe₂] (**44**)



43 (30.0 mg, 123 μmol , 1.0 $\text{\AA}q$) und [CuBr·SMe₂] (25.3 mg, 123 μmol , 1.0 $\text{\AA}q$) wurden unter Luftausschluss mit 1 mL THF versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 0.3 mL MeCN und erneutem Rühren für zwei Stunden bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel der gelben Lösung entfernt und ergab einen gelben Rückstand **44**.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Acetonitril): $\delta = 169.1$ ppm.

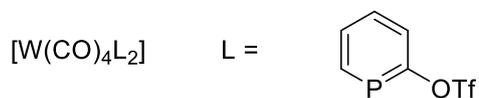
Reaktion von **43** mit [AuCl·SMe₂] (**45**)



43 (30.0 mg, 123 μmol, 1.0 Äq) und [AuCl·SMe₂] (36.2 mg, 123 μmol, 1.0 Äq) wurden unter Luftausschluss mit 1 mL THF versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. **45** konnte nicht isoliert werden.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran): δ = 169.7 (br, s), 68.4 (s) ppm.

Reaktion von **43** mit [W(CO)₆] (**46**)



Eine Lösung aus **43** (30.0 mg, 123 μmol, 1.0 Äq.) in 1.5 mL THF wurde unter Luftausschluss zu [W(CO)₆] (21.6 mg, 61.5 μmol, 0.5 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur unter UV-Bestrahlung gerührt. Die dunkle Lösung wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der braune Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert. Aus der *n*-Pentan-Lösung fielen nach einer Nacht kristallines **46** aus, während das monosubstituierte Produkt in Lösung blieb.

¹H-NMR (400 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 8.45 (ddd, *J* = 26.8, 10.0, 1.4 Hz, 1H), 7.87 – 7.82 (m, 1H), 7.76 (dddd, *J* = 24.7, 10.1, 8.0, 1.0 Hz, 1H), 7.45 – 7.38 (m, 1H) ppm.

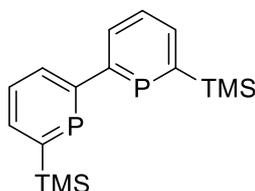
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 165.6 (*J*_{PW} = 276.8 Hz) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = -73.36 ppm.

IR $\tilde{\nu}$ = 2048, 1937, 1910 (CO) cm⁻¹.

3.4.3 Amid-vermittelte Homokupplung

6,6'-Bis(trimethylsilyl)-2,2'-diphosphinin (52)

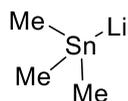


Zu einer Lösung aus **36** (150 mg, 607 μmol , 1.00 Äq.) in 5 mL Toluol wurde unter Luftausschluss bei $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ eine frisch hergestellte LDA-Lösung (0.43 mL, 610 μmol , 1.00 Äq.) über einen Zeitraum von zwei Minuten zugetropft und die resultierende rote Lösung für eine Stunde bei $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter Reflux gerührt und anschließend mit LiTMP (0.6 mL, 530 μmol , 0.87 Äq.) zu der refluxierenden Lösung zugetropft. Nach dreistündigem Rühren unter Reflux wurde die dunkle Lösung vom Lösungsmittel befreit und der dunkle Rückstand versucht säulenchromatographisch aufzureinigen. **52** konnte nicht isoliert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Toluol): $\delta = 222.3$ (s) ppm.

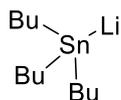
3.4.4 Stille-Kreuz-Kupplungen

(Trimethylstannyl)lithium (53)



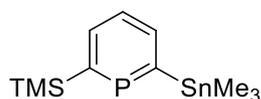
Naphthalin (13.0 mg, 101 μmol , 0.10 Äq.) wurde unter Luftausschluss in 4 mL THF gelöst und mit Lithium Granularen (10.0 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und das nun dunkelgrüne Gemisch mit Hexamethyldizinn (3.28 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

(Tributylstannyl)lithium (54)



Naphthalin (51.0 mg, 398 μ mol, 0.1 Äq.) wurde unter Luftausschluss in 16 mL THF gelöst und mit Lithium Granularen (84.0 mg, 12.0 mmol, 3.0 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und das nun dunkelgrüne Gemisch mit Hexabutyldizinn (2.30 g, 4.00 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Die Lösung färbte sich orange und wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

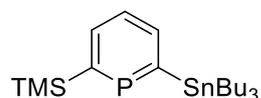
2-(Trimethylsilyl)-6-(trimethylstannyl)phosphinin (55)



Zu einer Lösung aus **36** (30.0 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) in 2 mL THF wurde unter Luftausschluss eine Lösung aus SnMe_3Li **53** (0.24 mL, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) langsam zugetropft und das dunkle Reaktionsgemisch für zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach der erneuten Zugabe von SnMe_3Li (0.04 mL, 0.02 mmol, 0.16 Äq.) und Rühren bei Raumtemperatur über Nacht konnte keine vollständige Umsetzung erreicht werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran): $\delta = 255.9$ (s, $J_{\text{PSn}} = 297.1$ Hz) ppm.

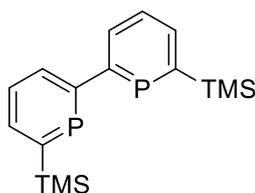
2-(Tributylstannyl)-6-(trimethylsilyl)phosphinin (56)



Zu einer Lösung aus **36** (200 mg, 0.81 mmol, 1.0 Äq.) in 2 mL THF wurde unter Luftausschluss eine Lösung aus SnBu_3Li **54** (1.6 mL, 0.81 mmol, 1.0 Äq.) langsam zugetropft und das dunkle Reaktionsgemisch für zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der dunkle Rückstand versucht säulenchromatographisch (*n*-Hexan) aufzureinigen. **56** konnte nicht als Reinprodukt erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 257.9$ (s, $J_{\text{PSn}} = 234.5$ Hz) ppm.

6,6'-Bis(trimethylsilyl)-2,2'-diphosphinin (**52**)



Kupplung mit Ar-SnMe₃

Eine Lösung aus 2-(Trimethylsilyl)-6-(trimethylstannyl)phosphinin **55** und 2-Brom-6-(trimethylsilyl)-phosphinin **36** in einem Verhältnis von 0.58 : 1 in 1mL THF wurde unter Luftausschluss zu einem Gemisch aus [Pd₂(dba)₃] (0.25 Äq.), P^tBu₃·HBF₄ (0.5 Äq.) und CsF (2.2 Äq.) gegeben und die schwarze Lösung unter Mikrowellen-Strahlung für zwei Stunden bei *T* = 180 °C gerührt. Anschließend wurde 2-Iod-6-(trimethylsilyl)-phosphinin **50** (1.0 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei *T* = 180 °C gerührt. Die Bildung von **52** konnte nicht beobachtet werden.

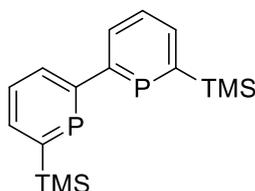
Kupplung mit Ar-SnBu₃

2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin **36** (42.0 mg, 0.17 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Luftausschluss mit einer Lösung aus SnBu₃Li **54** (1.00 Äq.) in 0.2 mL THF versetzt und zu einem Gemisch aus 2-Brom-6-(trimethylsilyl)phosphinin **36** (42.0 mg, 0.17 mmol, 1.00 Äq.), [Pd₂(dba)₃] (3.00 mg, 3.40 μmol, 0.02 Äq.), P^tBu₃·HBF₄ (2.00 mg, 6.80 μmol, 0.04 Äq.) und CsF (56 mg, 374 μmol, 2.2 Äq.) gegeben und die schwarze Lösung unter Mikrowellen-Strahlung für zwei Stunden bei *T* = 180 °C gerührt. **52** konnte nicht isoliert werden.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran): δ = 220.7 (s) ppm.

3.4.5 Zirconium-Nickel-Route

6,6'-Bis(trimethylsilyl)-2,2'-diphosphinin (52)



Methode A

Zu einer Lösung aus ZrCp_2Cl_2 (118 mg, 0.40 mmol, 1.0 Äq.) in 4 mL THF wurde unter Luftausschluss bei $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam $n\text{-BuLi}$ (0.35 mL, 0.80 mmol, 2.0 Äq.) zugetropft. Die gelbe Lösung wurde für 30 Minuten bei fortwährender Kühlung gerührt und mit wenigen Tropfen Trimethylsilylchlorid versetzt. Anschließend wurde **36** (100 mg, 0.40 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben und die Lösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende dunkle Lösung wurde mit $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ (107 mg, 0.20 mmol, 0.5 Äq.) versetzt und das Reaktionsgemisch für drei Tage bei $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Hexachlorethan (48.0 mg, 0.20 mmol, 0.5 Äq.) wurde bei $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben und die Lösung für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der schwarze Rückstand mit 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über einen Aluminium-Plug filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung des orangenen Rückstandes (EtOAc / $n\text{-Hexan}$: 1:9) konnte **52** (13.1 mg, 0.04 mmol, 10%) als ein weißer Feststoff erhalten werden.

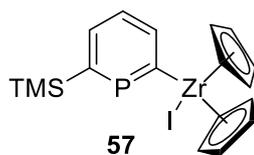
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 8.11 - 8.05$ (m, 1H), $8.04 - 8.00$ (m, 1H), $7.64 - 7.58$ (m, 1H), 0.40 (s, 9H, CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 221.3$ (s) ppm.

Methode B

Zu einer Lösung aus ZrCp_2Cl_2 (35.1 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) in 1 mL THF wurde unter Luftausschluss bei $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam $n\text{-BuLi}$ (0.1 mL, 0.24 mmol, 2.0 Äq.) zugetropft. Die gelbe Lösung wurde für 30 Minuten bei fortwährender Kühlung gerührt und mit wenigen Tropfen Trimethylsilylchlorid versetzt. Anschließend wurde **39** (30.0 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben und die schwarze Lösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es konnten keine Phosphor-Resonanzen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ festgestellt werden und die Reaktion wurde abgebrochen.

Methode C



Zu einer Lösung aus ZrCp_2Cl_2 (35.1 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) in 1 mL THF wurde unter Luftausschluss bei $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam *n*-BuLi (0.1 mL, 0.24 mmol, 2.0 Äq.) zugetropft. Die gelbe Lösung wurde für 30 Minuten bei fortwährender Kühlung gerührt und mit wenigen Tropfen Trimethylsilylchlorid versetzt. Anschließend wurde **50** (35.2 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben und die schwarze Lösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende dunkle Lösung wurde mit $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ (107 mg, 0.20 mmol, 0.5 Äq.) versetzt und das Reaktionsgemisch für drei Tage bei $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde die Lösung für 10 Minuten unter Mikrowellenstrahlung bei $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Es wurde keine Umsetzung des Zirconium-Phosphinin-Komplexes **57** beobachtet.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran) von **57**: $\delta = 268.4$ ppm.

3.4.6 Übergangsmetallvermittelte Homokupplungen

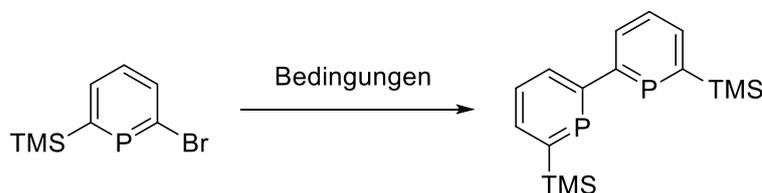


Tabelle 7: Reaktionsbedingungen für die Homokupplung von 2-Brom-6-trimethylsilylphosphinin (**36**).

#	Katalysator	Zn [Äq.]	Additiv	T [$^\circ\text{C}$]	t [h]	Lösungsmittel
1	$[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (1.0 Äq.)	5	Et_4NI (1.0 Äq.)	RT	12	THF
2	-	5	Et_4NI (1.0 Äq.)	RT	1	THF
3	$[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (1.0 Äq.)	-	-	RT	48	THF
4	$[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$ (0.5 Äq.)	5	-	RT	2	THF
5	$[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (1.0 Äq.)	-	PPh_3 (0.5 Äq.)	RT	24	THF
6	$[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (0.5 Äq.)	20	-	RT	5	THF

Wenn nicht anders angegeben, waren die folgenden Homokupplungsversuche erfolglos. Die eingesetzten Phosphinine wurden unter den Reaktionsbedingungen stets vollständig umgesetzt. Alle Versuche wurden unter Luftausschluss durchgeführt.

Ansatz #1

Zu einem Gemisch aus $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (150 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äq.), Et_4NI (51.4 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äq.) und Zn (66.1 mg, 1.0 mmol, 5.0 Äq.) wurde eine Lösung aus **36** (50.0 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äq.) in 1 mL THF zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Ansatz #2

Zu einem Gemisch aus Et_4NI (30.9 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) und Zn (39.2 mg, 0.60 mmol, 5.0 Äq.) wurde eine Lösung aus **36** (30.0 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) in 1 mL THF zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Ansatz #3

$[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (33.0 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) wurde mit einer Lösung **36** (30.0 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) in 1 mL THF versetzt und das Reaktionsgemisch anschließend für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Ansatz #4

Zu einer Lösung aus $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$ (15.8 mg, 0.03 mmol, 0.5 Äq.) und **36** (15.0 mg, 0.06 mmol, 1.0 Äq.) in 1 mL THF wurde Zn (19.6 mg, 0.30 mmol, 5.0 Äq.) zugegeben und das orangefarbene Reaktionsgemisch anschließend für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Ansatz #5

$[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (69.8 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) und PPh_3 (15.7 mg, 0.06 mmol, 0.5 Äq.) wurden mit einer Lösung aus **36** (30.0 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) in 1 mL THF versetzt und das Reaktionsgemisch anschließend für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt.

Ansatz #6

[PdCl₂(PPh₃)₂] (42.0 mg, 0.06 mmol, 0.5 Äq.) und Zn (157 mg, 2.40 mmol, 20 Äq.) wurden mit einer Lösung aus **36** (30.0 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) in 1 mL THF versetzt und das Reaktionsgemisch anschließend für fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran): δ = 248.5 (t, J = 40.1 Hz), 22.43 (d, J = 40.4 Hz) ppm.

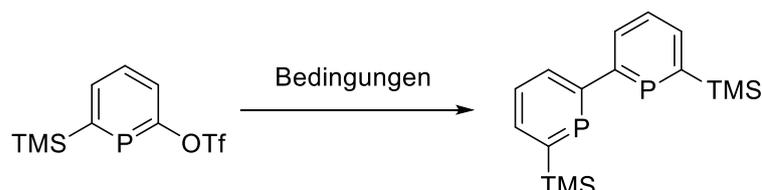


Tabelle 8: Reaktionsbedingungen für die Homokupplung von 6-(Trimethylsilyl)phosphinin-2-yltrifluor-methansulfonat (**39**)

#	Katalysator	Zn [Äq.]	Additiv	T [°C]	t [h]	Lösungsmittel
1	[NiCl ₂ (dppe)] (0.1 Äq.)	10	KI (4.0 Äq.)	RT/80	24	THF/DMF (1:1)
2	[NiCl ₂ (dppe)] (0.1 Äq.)	10	KI (4.0 Äq.)	RT	5	THF
3	[NiCl ₂ (dppe)] (1.0 Äq.)	20	-	RT - 80	24	THF
4	[Ni(COD) ₂] (1.0 Äq.)	-	-	85	48	THF
5	[NiCl ₂ (dppf)] (1.0 Äq.)	10	KI (4.0 Äq.)	RT	3	THF/DMF (1:1)
6	[NiCl ₂ (dppf)] (0.5 Äq.)	10	KI (4.0 Äq.)	RT	1	THF/DMF (1:1)
7	[NiCl ₂ (dppf)] (1.0 Äq.)	10	KI (1.0 Äq.)	-78 - RT	24	THF
8	[NiCl ₂ (dppf)] (0.5 Äq.)	5	-	RT - 120	48	THF
9	[NiCl ₂ (dppf)] (0.5 Äq.)	5	Et ₄ Ni (1.0 Äq.)	-78 - 80	24	THF
10	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂] (0.1 Äq.)	20	-	RT - 60	20	DMF
11	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂] (0.1 Äq.)	20	-	RT - 60	20	THF
12	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂] (1.0 Äq.)	20	-	RT - 80	24	THF
13	[Pd(dba) ₂] (1.0 Äq.)	-	-	RT	1	THF

Wenn nicht anders angegeben, waren die folgenden Homokupplungsversuche ergebnislos. Die eingesetzten Phosphinine wurden unter den Reaktionsbedingungen stets vollständig umgesetzt. Alle Versuche wurden unter Luftausschluss durchgeführt.

Ansatz #1

Zu einem Gemisch aus [NiCl₂(dppe)] (5.80 mg, 11.0 µmol, 0.1 Äq.), KI (73.0 mg, 440 µmol, 4.0 Äq.) und Zn (72.0 mg, 1.10 mmol, 10 Äq.) wurde eine Lösung aus **39** (35.0 mg, 0.11 mmol,

1.0 Äq.) in 0.6 mL einer THF/DMF -Lösung (1:1) zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für einen Tag bei Raumtemperatur oder bei $T = 80\text{ °C}$ gerührt.

Ansatz #2

Zu einem Gemisch aus $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$ (4.70 mg, 8.90 μmol , 0.1 Äq.), KI (59.8 mg, 0.36 mmol, 4.0 Äq.) und Zn (58.8 mg, 0.90 mmol, 10 Äq.) wurde eine Lösung aus **39** (30.0 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) in 0.6 mL THF zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Ansatz #3

$[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$ (47.5 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) wurde mit einer Lösung aus **39** (30.0 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) in 1 mL THF versetzt und das Reaktionsgemisch anschließend für eine Stunde bei Raumtemperatur und anschließend über Nacht bei $T = 80\text{ °C}$ unter Reflux gerührt. Nach Zugabe von Zn (117.8 mg, 1.80 mmol, 20 Äq.) kam es zum sofortigen Farbumschlag und die schwarze Lösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das gleichzeitige Vorlegen aller Reagenzien war ergebnislos.

Ansatz #4

$[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (24.8 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) wurde mit einer Lösung **39** (30.0 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) in 1 mL THF versetzt und das Reaktionsgemisch anschließend für zwei Tage bei $T = 85\text{ °C}$ gerührt.

Ansatz #5

Zu einem Gemisch aus $[\text{NiCl}_2(\text{dppf})]$ (41.0 mg, 0.06 mmol, 1.0 Äq.), KI (39.8 mg, 0.24 mmol, 4.0 Äq.) und Zn (41.3 mg, 0.60 mmol, 10 Äq.) wurde eine Lösung aus **39** (20.0 mg, 0.06 mmol, 1.0 Äq.) in 0.6 mL THF/DMF (1:1) zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Ansatz #6

Zu einem Gemisch aus [NiCl₂(dppf)] (20.5 mg, 0.03 mmol, 0.5 Äq.), KI (39.8 mg, 0.24 mmol, 4.0 Äq.) und Zn (41.3 mg, 0.60 mmol, 10 Äq.) wurde eine Lösung aus **39** (20.0 mg, 0.06 mmol, 1.0 Äq.) in 0.6 mL THF/DMF (1:1) zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Ansatz #7

Zu einem Gemisch aus [NiCl₂(dppf)] (64.9 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) und Zn (62.0 mg, 0.95 mmol, 10 Äq.) wurde eine Lösung aus **39** (30.0 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) in 1 mL THF bei $T = -78\text{ °C}$ zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 2 Stunden bei fortwährender Kühlung gerührt. Die grüne Suspension wurde über Nacht auf Raumtemperatur gebracht und anschließend mit KI (15.8 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) versetzt.

Ansatz #8

Zu einem Gemisch aus [NiCl₂(dppf)] (32.4 mg, 0.05 mmol, 0.5 Äq.) und Zn (31.1 mg, 0.48 mmol, 5.0 Äq.) wurde eine Lösung aus **39** (30.0 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) in 1 mL THF zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde für einen Tag bei $T = 80\text{ °C}$ und anschließend einen weiteren Tag bei $T = 120\text{ °C}$ gerührt.

Ansatz #9

Zu einem Gemisch aus [NiCl₂(dppf)] (32.4 mg, 0.05 mmol, 0.5 Äq.), Et₄Ni (24.4 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) und Zn (62.2 mg, 0.95 mmol, 10 Äq.) wurde eine Lösung aus **39** (30.0 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) in 1 mL THF bei $T = -78\text{ °C}$ zugegeben und das Reaktionsgemisch gerührt. Die Temperatur wurde alle 15 Minuten um $T = 10\text{ °C}$ erhöht und die Lösung anschließend über Nacht bei $T = 60\text{ °C}$ gerührt.

Ansatz #10

Zu einem Gemisch aus [PdCl₂(PPh₃)₂] (6.70 mg, 9.50 μmol, 0.1 Äq.) und Zn (124 mg, 1.90 mmol, 20 Äq.) wurde eine Lösung aus **39** (30.0 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) in 1 mL DMF zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur und anschließend für 20 Stunden bei $T = 60\text{ °C}$ gerührt.

Ansatz #11

Zu einem Gemisch aus $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (6.70 mg, 9.50 μmol , 0.1 Äq.) und Zn (124 mg, 1.90 mmol, 20 Äq.) wurde eine Lösung aus **39** (30.0 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) in 1 mL THF zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (26.8 mg, 38.0 μmol , 0.4 Äq.) wurde die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

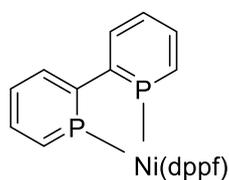
Ansatz #12

$[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (63.0 mg, 0.09 μmol , 1.0 Äq.) wurde mit einer Lösung aus **39** (30.0 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) in 1 mL THF versetzt und das Reaktionsgemisch für vier Stunden bei Raumtemperatur und anschließend über Nacht bei $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach der Zugabe von Zn (124 mg, 1.90 mmol, 20 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Ansatz #13

$[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (54.5 mg, 9.50 μmol , 1.0 Äq.) wurde mit einer Lösung aus **39** (30.0 mg, 9.50 μmol , 1.0 Äq.) in 1 mL THF versetzt und das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Homokupplung des Phosphinin-2-yltrifluormethansulfonat (**58**)

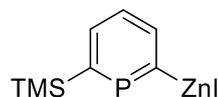


Zu einem Gemisch aus $[\text{NiCl}_2(\text{dppf})]$ (42.1 mg, 0.06 mmol, 0.5 Äq.) und Zn (40.2 mg, 0.62 mmol, 5.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss eine Lösung aus **43** (30.0 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) in 1 mL THF bei $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde im Kältebad langsam auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht bei $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. **58** konnte nicht aus der Reaktionslösung isoliert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran): $\delta = 210.16$ (t, $J = 17.4$ Hz), 197.6 (t, $J = 30.7$ Hz), 28.78 (t, $J = 30.7$ Hz), 20.72 (t, $J = 17.4$ Hz) ppm.

3.4.7 Negishi-Kreuz-Kupplungen

(6-(Trimethylsilyl)phosphinin-2-yl)zink(II)-iodid (**59**)



Methode A

50 (30.0 mg, 102 μmol , 1.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss in DMF gelöst und mit Zink (27.0 mg, 408 μmol , 4.0 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur und anschließend bei $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht gerührt. Die Lösung wurde anschließend zu einer in DMF aktivierten Zn-Lösung (27.0 mg, 408 μmol , 4.0 Äq.) gegeben und für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. **59** wurde nicht isoliert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dimethylformamid): $\delta = 250.3$ (s) ppm.

Methode B - Rieke-Zink

Ein Gemisch aus Lithium (33.0 mg, 4.78 mmol, 1.0 Äq.) und Naphthalin (623 mg, 4.86 mmol, 1.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss in 10 mL THF gelöst und für eine Stunde mit Ultraschall behandelt. Die resultierende dunkle Lösung wurde mit ZnCl_2 (325 mg, 2.39 mmol, 0.5 Äq.) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. 1.3 mL dieser Lösung (153.6 μmol) wurden mit **50** (45.0 mg, 153.6 μmol) versetzt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. **59** wurde nicht isoliert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, AcCap): $\delta = 253.0$ (s) ppm.

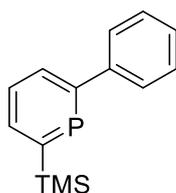
Reaktionen mit Elektrophilen

Die Reaktionslösung aus Methode **A** wurde mit SnClPh_3 (exc.) versetzt und bei $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Stunde gerührt. Es konnte kein Produkt NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Reaktionslösung aus Methode **B** wurde mit HCl in Et_2O (exc.) versetzt und bei $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wurde nicht aufgearbeitet.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, AcCap): $\delta = 229.8$ (s, 2-(Trimethylsilyl)phosphinin), 206.1 (s, $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$) ppm.

2-Phenyl-6-(trimethylsilyl)phosphinin (**60**)



Methode A

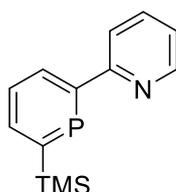
50 (15.0 mg, 51.0 μmol , 1.0 Äq.) wurde mit einer frisch hergestellten Rieke-Zink-Lösung (1.0 Äq.) unter Luftausschluss versetzt und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zu diesem Reaktionsgemisch wurde Brombenzol (8.00 mg, 51.0 μmol , 1.0 Äq.), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (2.00 mg, 2.18 μmol , 0.04 Äq.) und dppp (2.00 mg, 4.85 μmol , 0.09 Äq.) gegeben und die Lösung anschließend über Nacht bei $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Es wurde keine Produktbildung beobachtet.

Methode B

Zu einer Lösung aus Brombenzol (50.0 mg, 316 μmol , 1.0 Äq.) in 2 mL THF wurde unter Luftausschluss bei $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ *n*-BuLi (0.16 mL, 411 μmol , 1.3 Äq.) tropfenweise zugegeben und die Reaktionslösung bei fortwährender Kühlung für zwei Stunden gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus ZnBr_2 (100 mg, 443 μmol , 1.4 Äq.) in 2 mL THF bei $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben und nach 30 Minuten Rühren das Kältebad entfernt. Eine Lösung aus **39** (100 mg, 316 μmol , 1.0 Äq.), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (7.20 mg, 7.90 μmol , 0.025 Äq.) und dppp (6.50 mg, 15.8 μmol , 0.05 Äq.) in 1 mL THF wurde bei Raumtemperatur zu der Reaktionslösung tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan) konnte **60** nicht als Reinprodukt erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 223.8$ (s) ppm.

2-(6-(Trimethylsilyl)phosphinin-2-yl)pyridin (**61**)

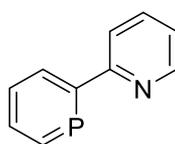


Zu einer Lösung aus 2-Brompyridin (46.3 mg, 293 μmol , 1.0 Äq.) in 2 mL THF wurde unter Luftausschluss bei $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ *n*-BuLi (0.15 mL, 381 μmol , 1.3 Äq.) tropfenweise zugegeben und die Reaktionslösung bei fortwährender Kühlung für drei Stunden gerührt. Anschließend wurde eine

Lösung aus ZnBr_2 (92.4 mg, 410 μmol , 1.4 Äq.) in 1 mL THF bei $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ zu der orangegelben Reaktionslösung zugegeben und nach 30 Minuten Rühren das Kältebad entfernt. Eine Lösung aus **39** (92.8 mg, 293 μmol , 1.0 Äq.), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (6.70 mg, 7.30 μmol , 0.025 Äq.) und dppp (6.00 mg, 15.0 μmol , 0.05 Äq.) in 1 mL THF wurde bei Raumtemperatur zu der Reaktionslösung tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Bildung von **61** konnte nicht verifiziert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran): $\delta = 228.5$ (s), 227.0 (s) ppm.

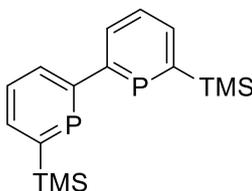
2-(Phosphinin-2-yl)pyridin (**62**)



Zu einer Lösung aus 2-Brompyridin (32.4 mg, 205 μmol , 1.0 Äq.) in 1 mL THF wurde unter Luftausschluss bei $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ $n\text{-BuLi}$ (0.10 mL, 267 μmol , 1.3 Äq.) tropfenweise zugegeben und die Reaktionslösung bei fortwährender Kühlung für drei Stunden gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus ZnBr_2 (64.6 mg, 287 μmol , 1.4 Äq.) in 1 mL THF bei $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ zu der braunen Reaktionslösung zugegeben und nach 30 Minuten Rühren das Kältebad entfernt. Eine Lösung aus **43** (50.0 mg, 205 μmol , 1.0 Äq.), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (4.70 mg, 5.10 μmol , 0.025 Äq.) und dppp (4.20 mg, 10.3 μmol , 0.05 Äq.) in 1 mL THF wurde bei Raumtemperatur zu der Reaktionslösung tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Bildung von **62** konnte nicht verifiziert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran): $\delta = 203.8$ ppm.

6,6'-Bis(trimethylsilyl)-2,2'-diphosphinin (**52**)



2-Iod-6-(trimethylsilyl)phosphinin **50** (30.6 mg, 104 μmol , 1.0 Äq.) wurde mit einer frisch hergestellten Riecke-Zink-Lösung in THF (1.0 Äq.) versetzt. Zu dem dunklen Reaktionsgemisch wurde eine Lösung aus 6-(Trimethylsilyl)phosphinin-2-yltrifluormethansulfonat **39** (33.0 mg, 104 μmol , 1.0 Äq.), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (2.38 mg, 2.61 μmol , 0.025 Äq.), dppp (2.15 mg, 5.22 μmol ,

0.05 Äq.) in 1 mL THF zugegeben und die Reaktion über Nacht bei $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurden die eingesetzten Mengen von $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ und dppp auf einen Äquivalenten erhöht und die Reaktion für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Unter Verlust der Kupplungspartner konnte keine Produktbildung beobachtet werden.

Kapitel 4

2*H*,2'*H*-[3,3'-Bipyran]-2,2'-dion: Synthese, Struktur und Reaktivität

4.1 Einleitung

Die im Kapitel 3 gezeigten Ergebnisse zur Kupplung von Phosphininen beschreiben keinen optimalen synthetischen Zugang zum 6,6'-*Bis*(trimethylsilyl)-2,2'-diphosphinin **52**. Entsprechend wurde eine mögliche Homokupplung von 2-Pyronen zu einem 2*H*,2'*H*-[3,3'-Bipyran]-2,2'-dion **63** (im Folgenden Di-2-Pyron genannt) untersucht, welches in einer zweifachen Diels-Alder-Reaktion mit TMS-Phosphaalkin zur Synthese von **52** umgesetzt werden könnte (**Abbildung 185**).

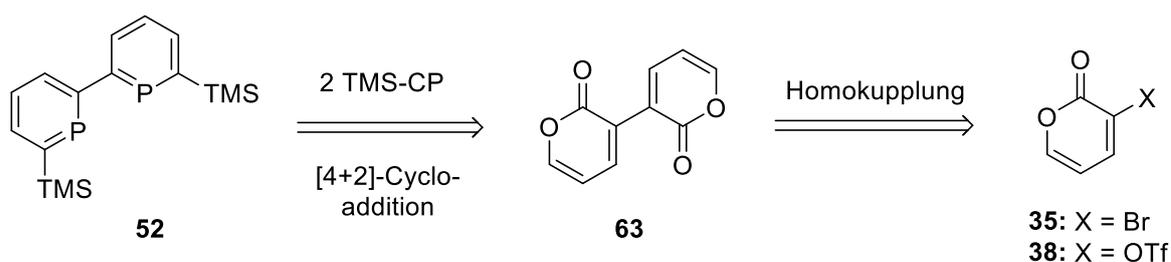


Abbildung 185: Geplante Retrosynthese von **52** über das literaturunbekannte Di-2-Pyron **63**.

Während die Stammverbindung **63** noch immer unbekannt ist, werden substituierte Di-2-Pyrone mehrfach in der Literatur beschrieben.^[133,134] Deren Darstellungen verlaufen üblicherweise *via* übergangsmetallvermittelten Cyclisierungsreaktionen. Der Einsatz von substituierten 2-Pyronen für die Synthese von symmetrischen Homokupplungsprodukten hingegen, ist bisher nur auf ein einziges Beispiel beschränkt.^[135] In einem wesentlich größerem Ausmaß sind Kreuzkupplungen von 2-Pyronen unter Stille-, Suzuki- und Negishi-Bedingungen in der Literatur bekannt (**Abbildung 186**).^[109,136,137]

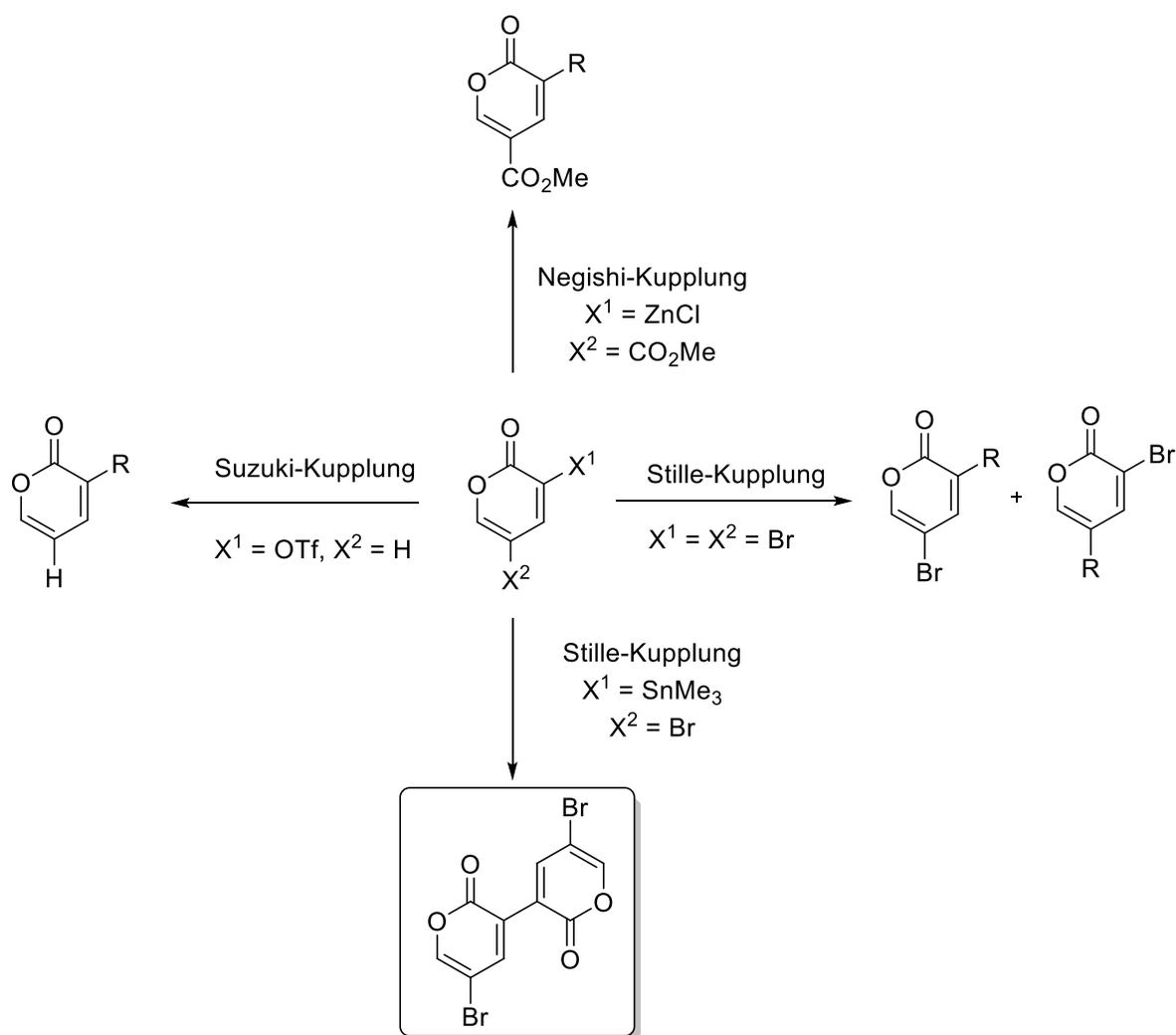


Abbildung 186: Übergangsmetallvermittelte Kupplungsreaktionen von 2-Pyronen, einziges Homokupplungsprodukt hervorgehoben.

Die zahlreichen Kreuzkupplungsreaktionen von 2-Pyronen beschreiben nicht die Bildung von Homokupplungsprodukten, auch wenn die Homokupplung eine oft beobachtete Nebenreaktion dieser Kreuzkupplungen darstellt. Dennoch unterstützt das einzige, literaturbekannte Homokupplungsprodukt von substituierten 2-Pyronen die Möglichkeit der Synthese des unsubstituierten Di-2-Pyrone **63**. Folglich wurde versucht, entsprechende Kupplungsbedingungen zu finden, um einen erstmaligen synthetischen Zugang zum Di-2-Pyron **63** zu beschreiben, welches anschließend auf dessen Reaktivität gegenüber TMS-Phosphaalkin untersucht werden sollte.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 Stille-Kupplung zur Synthese von Di-2-Pyron

In ersten Untersuchungen zur Synthese des Di-2-Pyrone **63** wurden optimale Stille-Bedingungen gesucht, da sowohl die einzige bekannte Homokupplung von 2-Pyrone unter Stille-Bedingungen (**Abbildung 186**) durchgeführt wurde als auch die Synthese des stannylierten 2-Pyrone **48** literaturbekannt ist und in Kapitel 3 bereits beschrieben wurde (**Abbildung 187**).

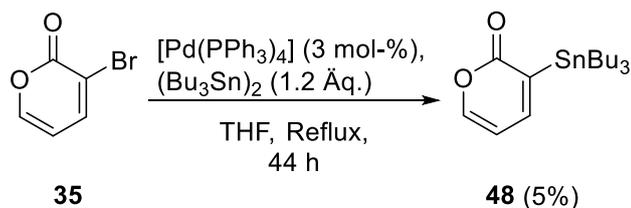


Abbildung 187: Stannylierung von 3-Brom-2-Pyron **35**.

Die palladiumkatalysierte Reaktion von **35** mit Hexabutyldizinn zur Synthese von **48** konnte nur in schlechten Ausbeuten reproduziert werden, auch wenn die Literatur eine Ausbeute von 76% verspricht.^[115] Tatsächlich schlug die Synthese oft aus unbekanntem Grund fehl. Ungeachtet dessen wurde **48** unter denselben Bedingungen für die Synthese des literaturunbekannten Homokupplungsproduktes **63** umgesetzt (**Abbildung 188**).^[135]

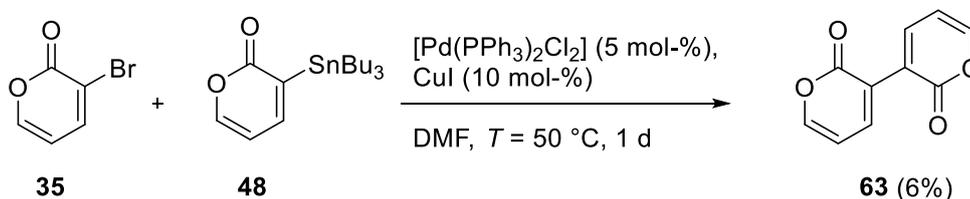


Abbildung 188: Stille-Kupplung von 3-Brom-2-Pyron **35** unter Bildung von Di-2-Pyron **63**.

Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung wurde neben **35** das Di-2-Pyron **63** als verunreinigte Fraktion erhalten. Die Filtration über Celite ergab einen bräunlichen Feststoff **63**, welcher aus einer gesättigten DCM-Lösung kristallisiert werden konnte (**Abbildung 189**).

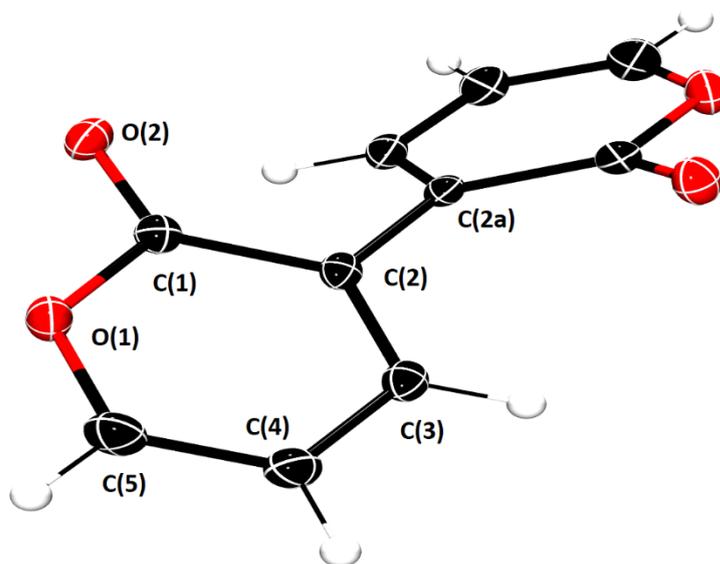


Abbildung 189: Molekülstruktur von **63** im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): O(1)-C(1): 1.3816(19), C(1)-O(2): 1.210(2), C(1)-C(2): 1.456(2), C(2)-C(2a): 1.475(3), C(2)-C(3): 1.358(2), C(3)-C(4): 1.423(2), C(4)-C(5): 1.330(2), C(5)-O(1): 1.365(2); C(1)-C(2)-C(2a)-C(1a): 135.7.

Die Molekülstruktur von **63** im Kristall gibt die erwartete Konnektivität wieder, in der einerseits die Carbonylgruppen antiperiplanar mit einem Dieder-Winkel von 135.7° zueinanderstehen und andererseits das Tetraen-System durch die alternierenden Bindungslängen eindeutig beschrieben wird.

Auf der Suche nach einer verlässlichen Stannylierungs-Methode des 3-Brom-2-Pyrone **35** wurde das in Kapitel 3 beschriebene SnBu_3Li **54** auf dessen Reaktivität mit **35** getestet. Dabei wurde jedoch keine zielführende Umsetzung beobachtet. Eine Reaktionssequenz aus Lithium-Halogen-Austausch und anschließender Reaktion mit SnBu_3Cl führte lediglich zur Ringöffnung des 2-Pyrone durch Zugabe von *n*-BuLi. Folglich ist die Stannylierung *via* Stille-Kupplung scheinbar die einzige Alternative, welche jedoch mit schlechten Ausbeuten, unzuverlässiger Reproduzierbarkeit und mit der Handhabung von giftigen Chemikalien begleitet ist. Des Weiteren ist die Kupplung zum Di-2-Pyron **63** ebenfalls stark eingeschränkt, was nicht zuletzt auf die geringe Reaktivität des 3-Brom-2-Pyrone **35** in palladiumvermittelten Kupplungen zurückgeführt werden kann.^[109]

4.2.2 Suzuki-Kupplung zur Synthese von Di-2-Pyron

Die erhöhte Reaktivität der C-O-Bindung der Triflat-Gruppe bezüglich der oxidativen Addition stellt das 3-OTf-2-Pyron **38** als eine vielversprechende Alternative zu 3-Brom-2-Pyron **35** in den Vordergrund. MAULIDE *et al.* beschreibt in einer Reihe von Reaktivitätsstudien die Anwendung von 3-OTf-2-Pyronen in Suzuki-Kreuzkupplungen (**Abbildung 190**).^[109]

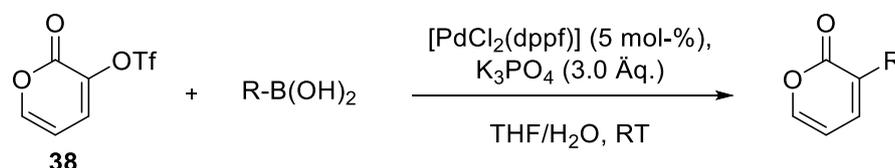


Abbildung 190: Suzuki-Kupplung von 3-OTf-2-Pyron nach MAULIDE.

MAULIDE beobachtete für das 3-OTf-2-Pyron **38** eine Vielzahl an Kupplungen unter Suzuki-Bedingungen, während die jeweiligen Umsetzungen mit 3-Brom-2-Pyron **35** von schlechteren Ausbeuten begleitet waren. Demzufolge sollte das reaktivere 3-OTf-2-Pyron **38** in einer Suzuki-Kupplung zur Synthese des Di-2-Pyrons **63** untersucht werden. Für dessen Darstellung musste ein Borylierungs-Protokoll für 2-Pyrone entwickelt werden, da keine an der 3-Position durch Bor-substituierte 2-Pyrone literaturbekannt sind. In den Arbeiten von MIYAURA ist die Borylierung von Vinyl-Triflaten unter Palladiumkatalyse beschrieben (**Abbildung 191**).^[138]

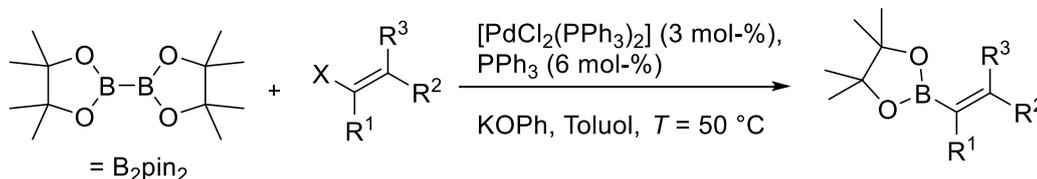


Abbildung 191: Borylierung von Vinyltriflaten nach MIYAURA.

In dieser nach MIYAURA benannten palladiumvermittelten Borylierung können auch Katalysatoren wie [PdCl₂(dppf)] oder [PdCl₂(PhCN)₂] eingesetzt werden. Die Base hat dabei einen bedeutenden Einfluss in der Inhibierung der konkurrierenden Suzuki-Reaktion. KOPh wird in der Miyaura-Borylierung eingesetzt, da es keine aktivierten Bpin-Komplexe bildet, welche anschließend in der Suzuki-Reaktion umgesetzt werden könnten (**Abbildung 192**).^[138]

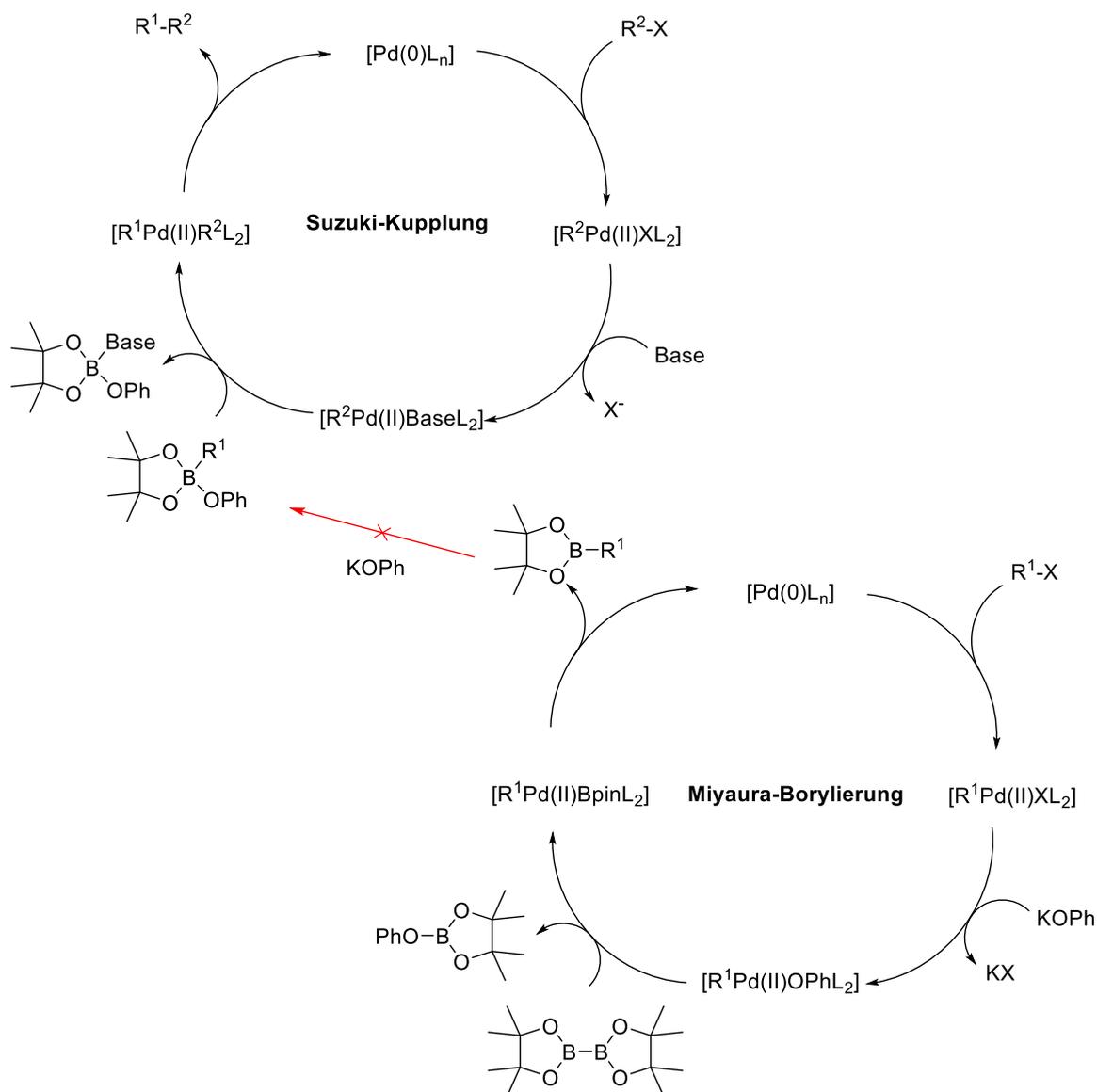


Abbildung 192: Postulierte Interaktion zwischen Miyaura-Borylierung und Suzuki-Reaktion.^[139,140] In Anwesenheit einer schwach aktivierenden Base läuft die konkurrierende Suzuki-Reaktion nicht ab (roter Pfeil). Aus Übersichtsgründen sind die Katalysezyklen vereinfacht dargestellt.

Da sowohl die Miyaura-Borylierung als auch die Suzuki-Reaktion basen- und palladiumkatalysiert ablaufen, würde die Verwendung einer stark aktivierenden Base die *in situ* gebildeten Bpin-Verbindungen mit dem Edukt in einer Suzuki-Kupplung umsetzen. Der Einsatz von K_2CO_3 fördert tatsächlich die Synthese symmetrischer Homokupplungsprodukte in dieser Borylierungs-Kupplungs-Sequenz.^[138,140]

Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen wurde versucht, unter Verwendung von *Bis*-(pinakolato)-dibor und K_3PO_4 das 3-OTf-2-Pyron **38** palladiumkatalysiert entweder in das entsprechende Bpin-Derivat zu überführen oder unter diesen Bedingungen direkt einer Homokupplung zu unterziehen.

Auch wenn der Einsatz von K_2CO_3 die Borylierung-Kupplungs-Sequenz in einigen Literaturbeispielen förderte, wurde in einer ersten Reaktion K_3PO_4 als Base eingesetzt, da MAULIDE dessen Kompatibilität gegenüber des basenlabilen 3-OTf-2-Pyrons **38** in verschiedenen Suzuki-Kupplungen gezeigt hatte (**Abbildung 193**).^[138,140]

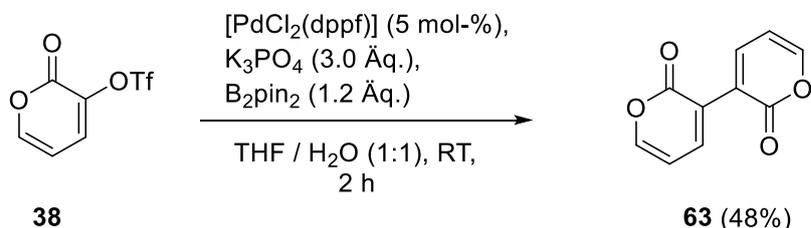


Abbildung 193: Miyaura-Borylierung und anschließende Suzuki-Kupplung von **38**.

Tatsächlich laufen unter diesen Reaktionsbedingungen sowohl die Miyaura-Borylierung als auch die anschließende Suzuki-Kupplung ab. Offensichtlich ist das eingesetzte Kaliumphosphat nicht nur in der Lage die Suzuki-Reaktion zu initiieren, was sowohl MAULIDE als auch MIYAUURA zeigen konnten, sondern es eignet sich auch zur Aktivierung der Miyaura-Borylierung. Entsprechend wurde die Reaktion mit 0.5 Äquivalenten des Borylierungs-Reagenzes wiederholt, um keinen Überschuss an 3-Bpin-2-Pyron zu erzeugen, welcher nicht vollständig mit 3-OTf-2-Pyron **38** umgesetzt werden kann. Die Ausbeute wurde dadurch erfreulicherweise auf 70% erhöht. **63** wurde vollständig NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert.

4.2.3 Reaktivität gegenüber TMS-Phosphaalkin

In der Annahme, dass das Di-2-Pyron **63** in einer zweifachen Diels-Alder-Reaktion und anschließender Decarboxylierung mit TMS-Phosphaalkin zu **52** reagiert, wurde **63** mit einem Überschuss des Phosphaalkins in Toluol versetzt und über Nacht bei $T = 115\text{ °C}$ gerührt (**Abbildung 194**).

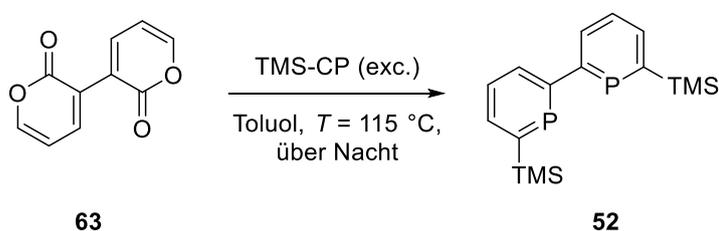


Abbildung 194: Reaktion von **63** mit einem Überschuss an TMS-Phosphaalkin.

Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte entgegen der Erwartung die Anwesenheit mehrerer Phosphorverbindungen (**Abbildung 195**).

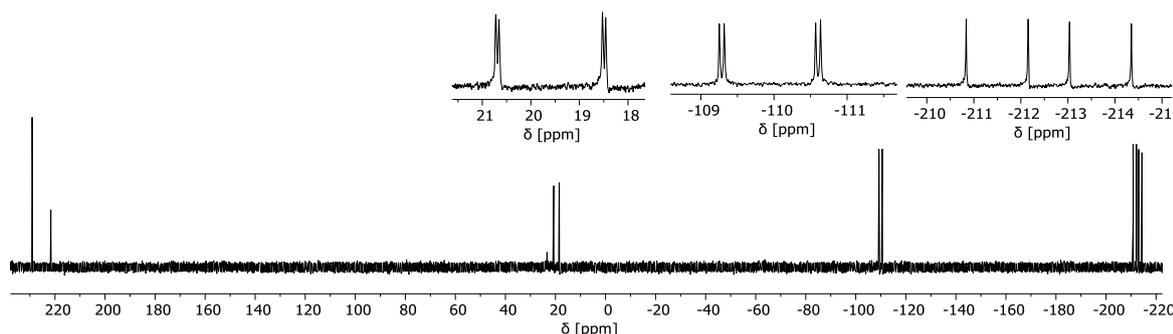


Abbildung 195: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion zwischen Di-2-Pyron **63** und TMS-Phosphaalkin.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zwei Resonanzen mit einer chemischen Verschiebung von jeweils $\delta = 228.5$ und 222.2 ppm zu beobachten, die für Phosphinin-Verbindungen charakteristisch sind. Die zusätzlichen Resonanzen im Hochfeld weisen eine chemische Verschiebung von 20.8 , -107.3 und -210.8 ppm auf, welche jeweils in Dubletts von Dubletts mit einer Kopplungskonstante von $J_{PP} = 360.7$, 10.4 Hz (dd, $\delta(\text{ppm}) = 20.8$), $J_{PP} = 214.2$, 10.4 Hz (dd, $\delta(\text{ppm}) = -107.3$) und $J_{PP} = 360.8$, 214.2 Hz (dd, $\delta(\text{ppm}) = -210.8$) aufspalten. Die Annahme, dass es sich dabei um eine Verbindung mit drei chemisch nicht äquivalenten Phosphoratomen handelt, wurde durch die erfolgreiche säulenchromatographische Aufreinigung und Isolierung der drei Verbindungen bestätigt. Mit Hilfe der NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Analyse wurde die Synthese des Phosphinin-Pyrons **64** (Ausbeute: 15%) mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 228.5$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eindeutig nachgewiesen. Die Resonanz bei $\delta = 222.2$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte dem 2,2'-Diphosphinin **52** zugeordnet werden, welches als weißer, kristalliner Feststoff nach der Sublimation im Hochvakuum mit einer Ausbeute von 11% erhalten wurde. In der dritten Fraktion wurde eindeutig das Hauptprodukt **65** in 40%iger Ausbeute isoliert, welches die drei Hochfeld-Resonanzen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt. Zur vollständigen Strukturaufklärung von **65** wurden erfolgreich Einkristalle aus einer gesättigten *n*-Pentan-Lösung erhalten (**Abbildung 196**).

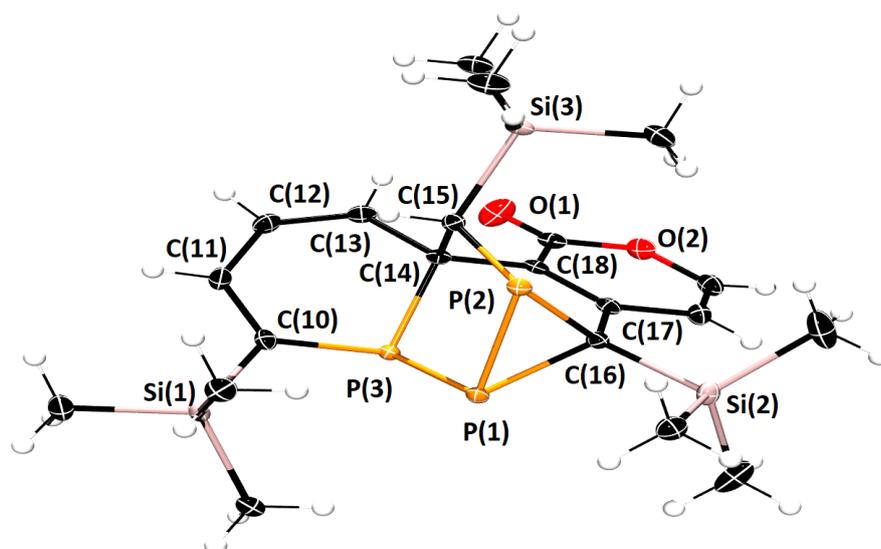


Abbildung 196: Molekülstruktur von **65** im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P(1)–P(2): 2.1886(9), P(1)–P(3): 2.1846(9), P(2)–C(15): 1.8444(19), C(14)–C(15): 1.560(2), P(3)–C(14): 1.8885(17), P(1)–C(16): 1.914(2), P(2)–C(16): 1.8857(19), C(16)–C(17): 1.493(3), C(17)–C(18): 1.378(3), C(18)–C(15): 1.513(3), P(3)–C(10): 1.821(2), C(10)–C(11): 1.353(2), C(11)–C(12): 1.462(3), C(12)–C(13): 1.363(3), C(13)–C(14): 1.521(3); P(1)–C(16)–P(2): 70.34(8), P(3)–C(15)–C(14): 113.06(12), P(3)–P(1)–P(2): 98.24(4).

Die Molekülstruktur von **65** im Kristall zeigt die unerwartete Bildung eines achtgliedrigen Käfigs, welcher drei Phosphoratome beinhaltet. Eine Pyron-Einheit aus dem Di-2-Pyron **63** ist noch immer vorhanden, während der sechsgliedrige Heterozyklus mit P(3) eindeutig aus der Cycloaddition mit TMS-Phosphaalkin und der zweiten Pyron-Einheit entstammt. Diese Tatsache impliziert, dass **65** aus dem Phosphinin-Pyron **64** gebildet wurde. Die Bildung des achtgliedrigen Käfigs geht mit dem Verlust der Aromatizität der Phosphinin-Einheit einher, was durch die alternierenden Bindungslängen im Ring unterstützt wird. Die Bindungslängen der Diphosphiran-Einheit mit P(1)–P(2): 2.189 Å, P(1)–C(16): 1.914 Å und P(2)–C(16): 1.886 Å sind vergleichbar mit den Literaturbeispielen.^[141] Die Anwesenheit von drei TMS-Gruppen ist offensichtlich der dreifachen Diels-Alder-Reaktion mit TMS-Phosphaalkin geschuldet. Des Weiteren sind aus der Molekülstruktur sechs stereogene Zentren ersichtlich, sodass **65** unter den Reaktionsbedingungen, mit nur einem Satz an Resonanzen in den NMR-Spektren und mit der Raumgruppe *P-1* als Racemat vorliegen muss. Mittels 2D-NMR-Spektroskopie wurde die chemische Verschiebung von $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 20.8$ ppm zweifelsfrei P(3) zugeordnet. Über die beiden großen Kopplungskonstanten $J_{PP} = 360.8, 214.2$ Hz kann P(1) der Resonanz bei $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -210.8$ ppm zugewiesen werden, sodass P(2) die Resonanz bei $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -107.3$ ppm repräsentiert. **Abbildung 197** zeigt das

Gesamtreaktionsschema für die Umsetzung des Di-2-Pyrone **63** mit TMS-Phosphaalkin zu **64**, **52** und **65**:

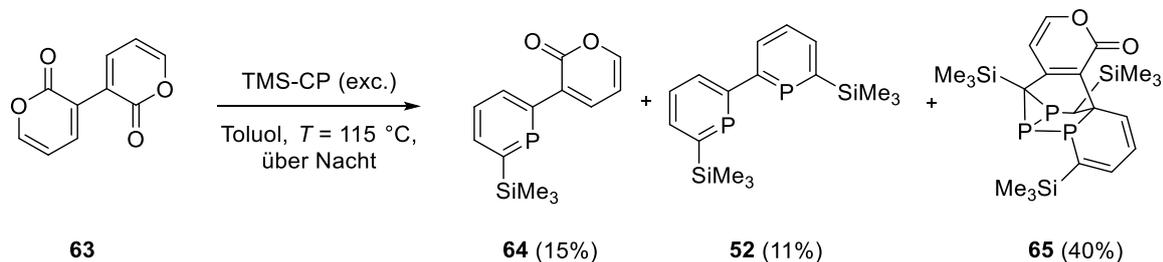


Abbildung 197: Reaktion von **63** mit einem Überschuss an TMS-Phosphaalkin unter Bildung von **64**, **52** und **65**.

Da das Hauptprodukt **65** offensichtlich sowohl strukturelle Ähnlichkeiten zu den definierten Nebenprodukten aufweist als auch der Einbau der drei TMS-Gruppen in **65** hochselektiv ablaufen muss, wurden mechanistische Untersuchungen zur Bildung von **52**, **64** und **65** erwogen.

In der Annahme, dass das Phosphinin-Pyrone **64** ein Zwischenprodukt in der Bildung des 2,2'-Diphosphinins **52** darstellt, wurden zur Unterstützung dieser postulierten Reaktionssequenz DFT-Berechnungen (Gaussian 09) und CCSD(T)-Berechnungen (MRCC) durchgeführt. Die auf dem ω B97XD/6-311+G**-Niveau erhaltenen Ergebnisse (PCM: Toluol, $T = 383\text{ K}$, $p =$ Atmosphärendruck) zeigen, dass die Synthese des Phosphinin-Pyrone **64** in der Tat durch eine [4+2]-Cycloaddition von einem Äquivalent TMS-Phosphaalkin an Di-2-Pyrone **63** und anschließende Decarboxylierung des Intermediates ablaufen kann (**Abbildung 198**).

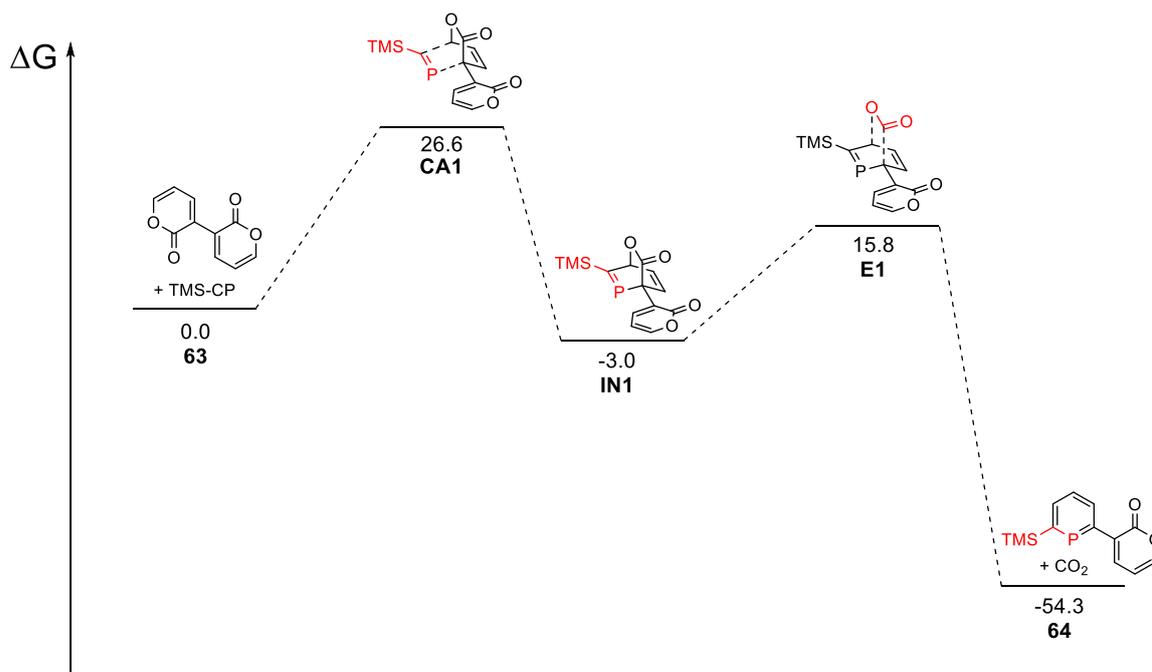


Abbildung 198: Gibbs-Energien (kcal·mol⁻¹) für die Bildung von **64** aus **63**, Gibbs-Energien wurden auf dem ω B97XD/6-311+G**⁺-Niveau der Theorie erhalten (PCM: Toluol, $T = 383$ K, $p =$ Atmosphärendruck).

Die Bildung von **64** ist mit einem Wert von $\Delta G = -54.3$ kcal·mol⁻¹ exergonisch, während die Aktivierungsenergien sowohl der Cycloaddition ($\Delta G^\ddagger = 26.6$ kcal·mol⁻¹) als auch die der Decarboxylierung ($\Delta G^\ddagger = 15.8$ kcal·mol⁻¹) im refluxierenden Toluol problemlos erreicht werden können. Berechnungen auf anderen Niveaus der Theorie zeigen ähnliche Ergebnisse und sind im experimentellen Teil gegeben. Die anschließende Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent TMS-Phosphaalkin zur Synthese von **52** verläuft ebenfalls exergonisch ($\Delta G = -49.9$ kcal·mol⁻¹) und weist mit $\Delta G^\ddagger = 31.6$ kcal·mol⁻¹ eine ähnliche Aktivierungsbarriere für die Cycloaddition beziehungsweise für die Decarboxylierung auf ($\Delta G^\ddagger = 18.6$ kcal·mol⁻¹) (**Abbildung 199**).

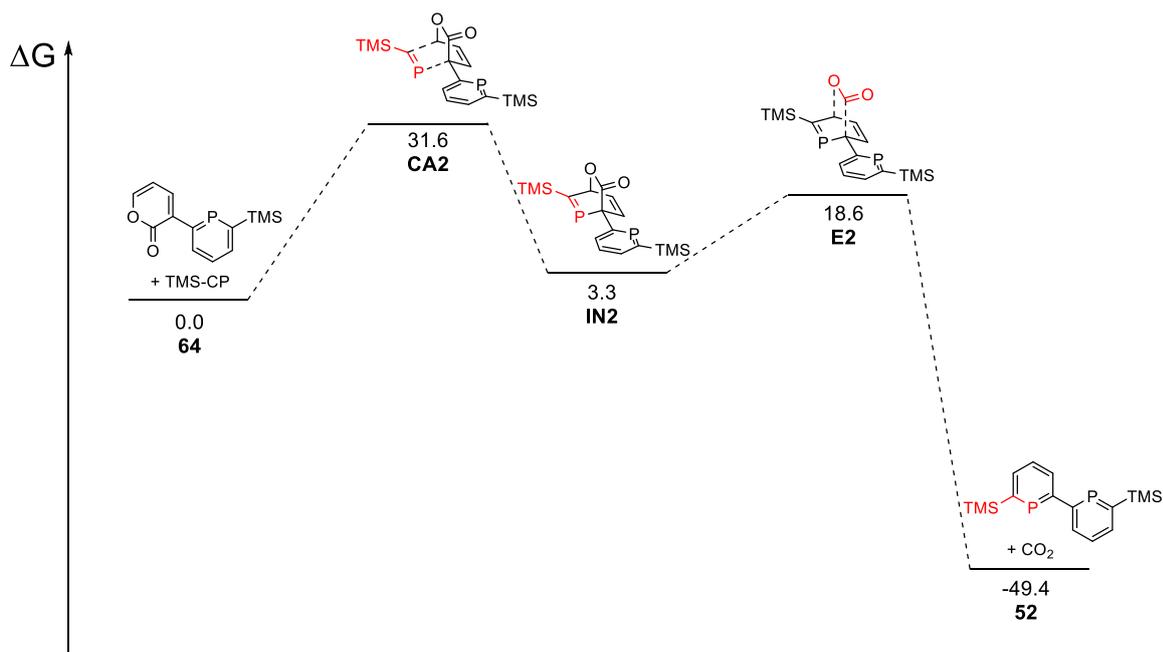


Abbildung 199: Gibbs-Energien ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) für die Bildung von **52** aus **64**, Gibbs-Energien ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) wurden auf dem $\omega\text{B97XD}/6\text{-311+G}^{**}$ -Niveau der Theorie erhalten (PCM: Toluol, $T = 383\text{ K}$, $p = \text{Atmosphärendruck}$).

Die gezeigten Berechnungen unterstützen einen plausiblen Mechanismus für die Bildung der beiden Phosphinin-Nebenprodukte **64** und **52**, während das Hauptproduktes **65** in einer Kaskade von insgesamt vier perizyklischen Reaktionen entsteht (**Abbildung 200**).

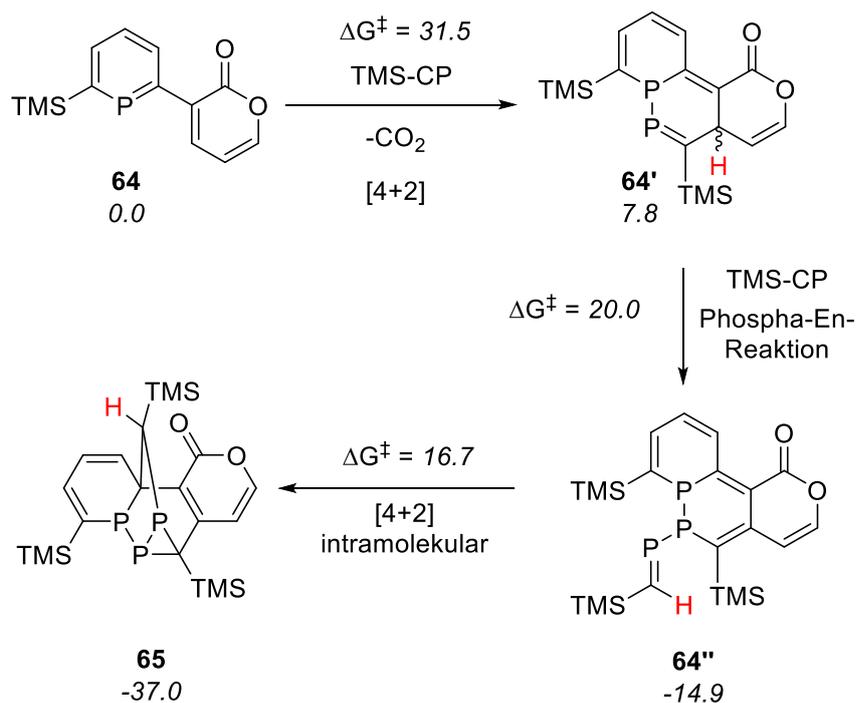


Abbildung 200: Postulierter Mechanismus zur Bildung von **65**. Die berechneten Gibbs-Energien der Übergangszustände und der (Zwischen)-Produkte basierend auf dem ω B97XD/6-311+G**⁻-Niveau (PCM: Toluol, $T = 383$ K, $p =$ Atmosphärendruck) sind kursiv und in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben.

Die in **Abbildung 200** entsprechenden Energiewerte der einzelnen Reaktionsschritte sind in **Abbildung 201** in einem Energiediagramm dargestellt.

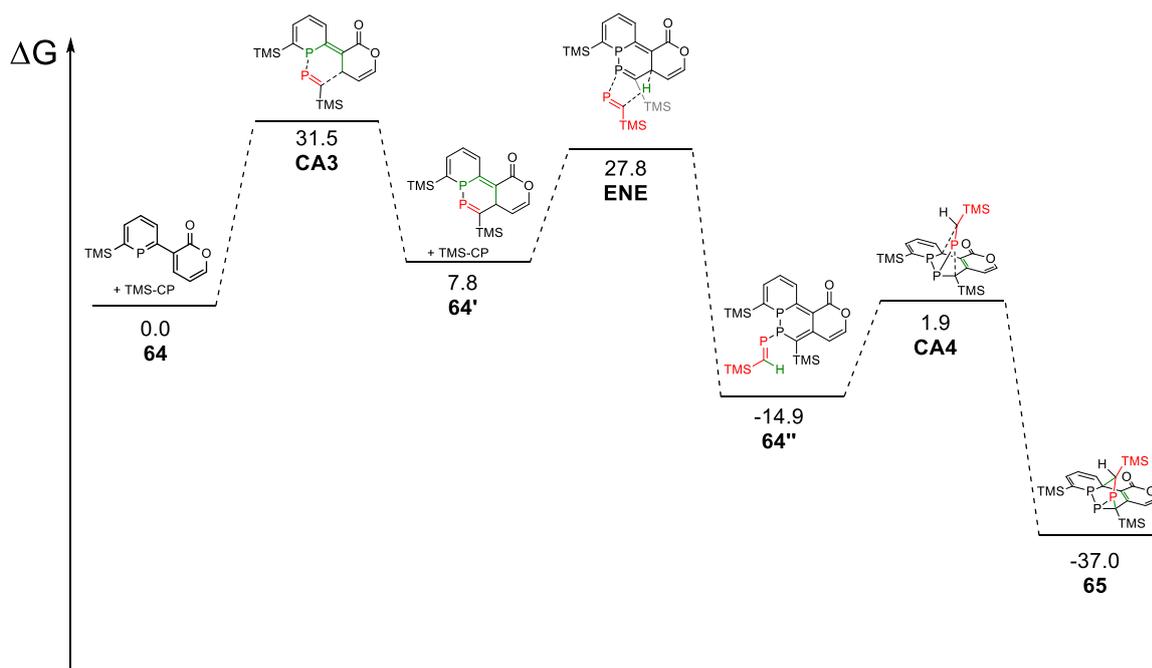


Abbildung 201: Gibbs-Energien für die Bildung von **65**, Gibbs-Energien ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) wurden auf dem $\omega\text{B97XD}/6\text{-311+G}^{**}$ -Niveau der Theorie erhalten (PCM: Toluol, $T = 383\text{ K}$).

Das Phosphinin-Pyron **64** kann offensichtlich nicht nur am Dien der Pyron-Einheit mit TMS-Phosphaalkin zum 2,2'-Diphosphinin **52** weiterreagieren, sondern ermöglicht auch als P=C-C=C-Dien eine konkurrierende [4+2]-Cycloaddition mit dem Phosphaalkin unter Bildung von **64'**. Die entsprechende Energiebarriere beträgt $\Delta G^\ddagger = 31.5\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\omega\text{B97XD}/6\text{-311+G}^{**}$ -Niveau, PCM: Toluol, $T = 383\text{ K}$), während der Phosphor-Heterozyklus **64'** eine freie Gibbs-Energie von $\Delta G = 7.8\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ liefert. Auch wenn dieser Reaktionsschritt endergonisch ist, ermöglicht die Präsenz eines allylischen Wasserstoffatoms eine anschließende Phospha-En-Reaktion mit einer relativ kleinen Energiebarriere ($\Delta G^\ddagger = 20.0\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) unter Bildung von **64''**. Diese Reaktionssequenz ist insgesamt exergonisch ($\Delta G(\mathbf{64}'') = -14.9\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) mit einer geschwindigkeitsbestimmenden Barriere von $\Delta G^\ddagger = 31.5\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Phospha-En-Reaktion resultiert in der Bildung eines Z-konfigurierten Diens im gebildeten Heterozyklus, welches mit der P=C-Doppelbindung eine intramolekulare [4+2]-Cycloadditions-Reaktion eingehen kann ($\Delta G^\ddagger = 16.8\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Diese Barriere, als auch die Energiebarriere für die Bildung von **64''**, sind relativ klein und würden die Tatsache erklären, dass die postulierten Zwischenprodukte **64'** als auch **64''** spektroskopisch nicht beobachtet wurden. Die freie Gibbs-Energie beträgt $\Delta G = -37.0\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, wodurch die gesamte Kaskadenreaktion thermodynamisch begünstigt ist. Die geschwindigkeitsbestimmenden Energiebarrieren für die Bildung des 2,2'-Diphosphinins **52** ($\Delta G^\ddagger = 31.6\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und von **65** ($\Delta G^\ddagger = 31.5\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) sind vergleichbar und spiegeln die ähnlichen Reaktivitäten konjugierter P=C-C=C- und C=C-C=C-Systeme wider.^[142] Entsprechend

wurden beide Produkte experimentell beobachtet, jedoch sollte ein Überschuss an TMS-Phosphaalkin die Bildung von **65** fördern, was ebenfalls gezeigt werden konnte.

Der postulierte Mechanismus wird zusätzlich durch die erfolgreiche Synthese des Hauptproduktes **65** ausgehend vom isolierten Phosphinin-Pyron **64** und TMS-Phosphaalkin unterstützt. Des Weiteren zeigte REGITZ eine Reaktionssequenz mit einem Ge=C-C=C-System und ^tBu-CP unter Bildung einer ähnlichen Käfig-Verbindung (**Abbildung 202**).^[143]

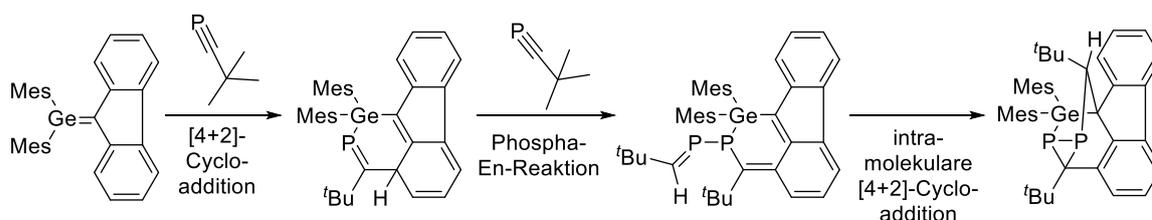


Abbildung 202: Reaktionssequenz nach REGITZ.

Wird ausgehend vom Di-2-Pyron **63** bei der Reaktion ein hoher Überschuss an TMS-Phosphaalkin eingesetzt, kann die Bildung eines weiteren Produktes beobachtet werden, welches nach säulenchromatographischer Aufreinigung vier verschiedene Resonanzen im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum aufweist (**Abbildung 203**).

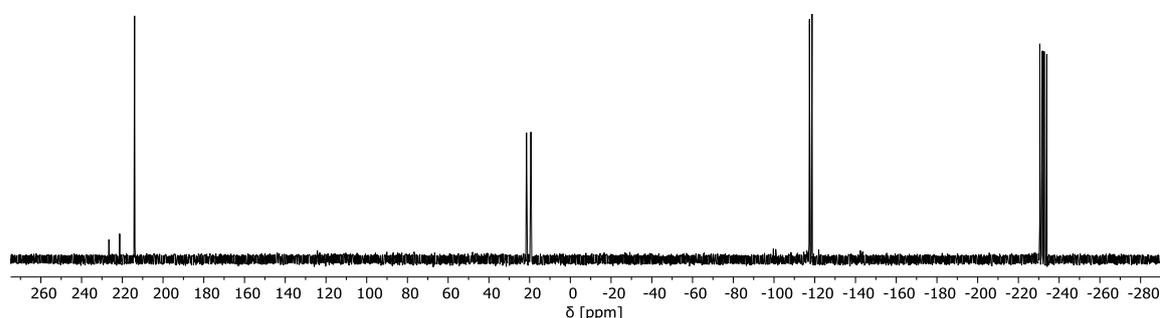


Abbildung 203: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in Methylenchlorid-*d*₂ von **66**.

Die neue Verbindung weist im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum sowohl ein Dublett bei $\delta = 214.0$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $J_{PP} = 19.2$ Hz als auch drei zu **65** ähnliche Resonanzen im Hochfeld auf. Deren Kopplungskonstanten betragen $J_{PP} = 350.9, 19.1, 10.0$ Hz (ddd, $\delta(\text{ppm}) = 20.5$), $J_{PP} = 204.2, 10.1$ Hz (dd, $\delta(\text{ppm}) = -118.1$) und $J_{PP} = 351.1, 204.2$ Hz (dd, $\delta(\text{ppm}) = -232.2$). Bemerkenswert ist die zusätzliche Aufspaltung der Resonanz bei $\delta = 20.5$ ppm in ein ddd, dessen Kopplungspartner eindeutig der neuen Phosphinin-Resonanz bei $\delta = 214.0$ ppm zuzuordnen ist. Ein plausibler Strukturvorschlag für **66** ist in **Abbildung 204** gegeben.

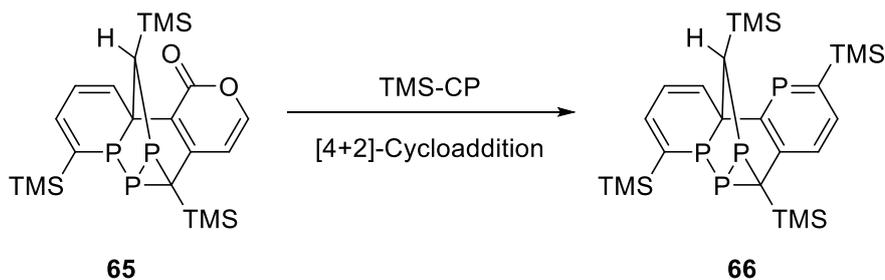


Abbildung 204: Postulierte Bildung von **66**.

In einer weiteren Cycloadditionsreaktion wird die Pyron-Einheit von **65** in das entsprechende Phosphinin überführt. Sowohl die NMR-spektroskopischen als auch massenspektrometrischen Untersuchungen unterstützen die postulierte Struktur von **66**. Zur Überprüfung der postulierten Reaktion wurde isoliertes **65** mit einem Überschuss an TMS-Phosphaalkin umgesetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt eindeutig die zu erwartenden Resonanzen für **66** (**Abbildung 205**).

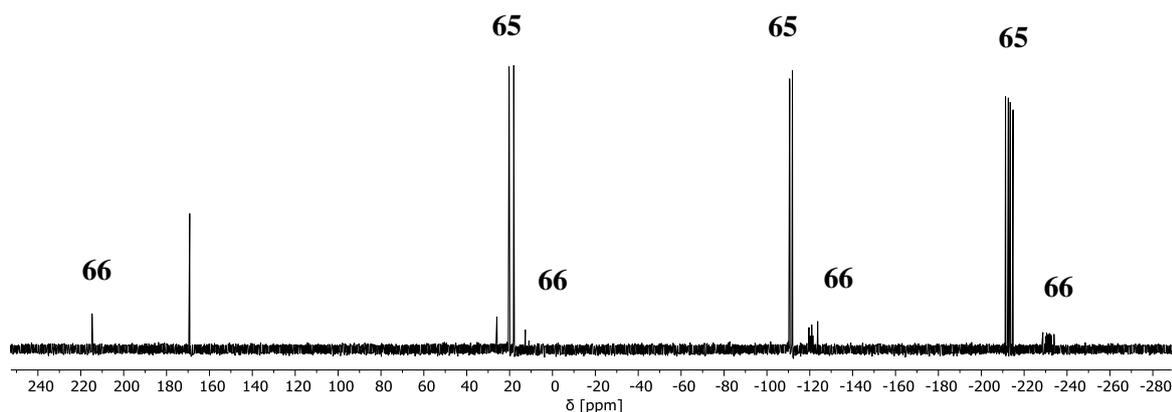


Abbildung 205: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion zwischen **65** und TMS-Phosphaalkin.

Die Umsetzung, erkennbar an der Phosphinin-Resonanz bei $\delta = 214.7$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, ist sehr gering, was in Übereinstimmung mit den Beobachtungen steht, dass ein deutlicher Überschuss an TMS-Phosphaalkin nötig ist. Neben den intensiven Hochfeld-Resonanzen des P_3 -Käfigs **65** in **Abbildung 205** ist ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 169.7$ ppm zu beobachten. Die Existenz dieser Resonanz konnte bis zuletzt nicht erklärt werden. Ungeachtet dessen unterstützt dieses Experiment die postulierte Bildung von **66** ausgehend von der P_3 -Verbindung **65** in Anwesenheit eines Überschusses an TMS-Phosphaalkin.

Als alternative Route zur Darstellung der P_4 -Käfigverbindung **66** könnte das Diphosphinin **52** über dieselbe Kaskadenreaktion, wie oben beschrieben, gebildet werden (**Abbildung 206**).

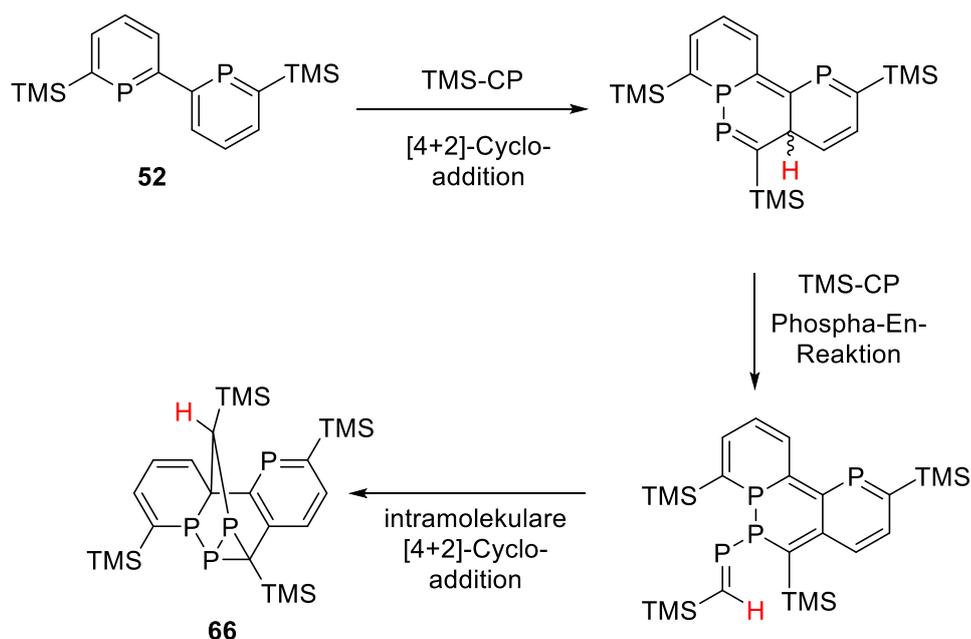


Abbildung 206: Postulierte Synthese von **66** über 2,2'-Diphosphinin **52**.

Im ersten Reaktionsschritt wäre die C=C-Bindung des aromatischen Systems an der Cycloadditions-Reaktion beteiligt, welche jedoch wesentlich unreaktiver verglichen mit der C=C-Bindung im Di-2-Pyron **63** sein sollte. Dennoch ist eine Beteiligung der aromatischen C=C-Bindungen von Phosphininen in Cycloadditionsreaktionen bereits für die Synthese von Phosphabarrelenen beschrieben worden.^[144] Des Weiteren zeigte die von REGITZ beschriebene Reaktion der Germanium-Verbindung ebenfalls die Einbeziehung der aromatischen C=C-Bindung (**Abbildung 202**), sodass der postulierte Mechanismus nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann. Unglücklicherweise konnte bis zur Anfertigung dieser Arbeit kein entsprechendes Vergleichsexperiment mit **52** durchgeführt werden.

4.2.4 Reaktivitätsstudien zur Beeinflussung des Produktverhältnisses

Wie in **Abbildung 195** ersichtlich, wurde das gewünschte 2,2'-Diphosphinin **52** nur als Nebenprodukt in 11%iger Ausbeute erhalten. Die Berechnungen zeigen ähnliche Aktivierungsbarrieren für die Bildung von **52** und **65**, sodass versucht wurde, das Produktverhältnis zu Gunsten von **52** zu beeinflussen.

Der Einsatz eines Überschusses an TMS-Phosphaalkin erklärt offensichtlich die Bildung von **65** als Hauptprodukt. Würde die Reaktion mit einem oder zwei Äquivalenten des Phosphaalkins durchgeführt werden, könnte die Reaktion möglicherweise beim Phosphinin-Pyron **64** oder beim 2,2'-Diphosphinin **52** gestoppt werden. Demzufolge wurde die Reaktion mit 1.0 beziehungsweise 2.0 Äquivalenten des Phosphaalkins wiederholt, jedoch zeigte die NMR-spektroskopischen

Reaktionskontrolle erneut die Bildung von **65** als Hauptprodukt. Die im NMR-Experiment eingesetzten 20 mg des Di-2-Pyrone **63** waren in 3.0 mL refluxierendem Toluol praktisch ungelöst, sodass möglicherweise die erheblich schlechte Löslichkeit von **63** in Toluol für die Unabhängigkeit des Produktverhältnisses bezüglich der eingesetzten Äquivalente des Phosphaalkins verantwortlich ist. Unter diesen Bedingungen liegt effektiv stets ein Überschuss an TMS-Phosphaalkin vor, sogar unter Einsatz von 0.5 Äquivalenten des Alkins. Auch eine refluxierende Lösung aus 25 mg Di-2-Pyron **63** in 50 mL Toluol war noch immer an **63** übersättigt, dessen Reaktion mit einem Äquivalent TMS-Phosphaalkin jedoch überraschend zur selektiven Bildung des Phosphinin-Pyrone **64** führt (**Abbildung 207**).

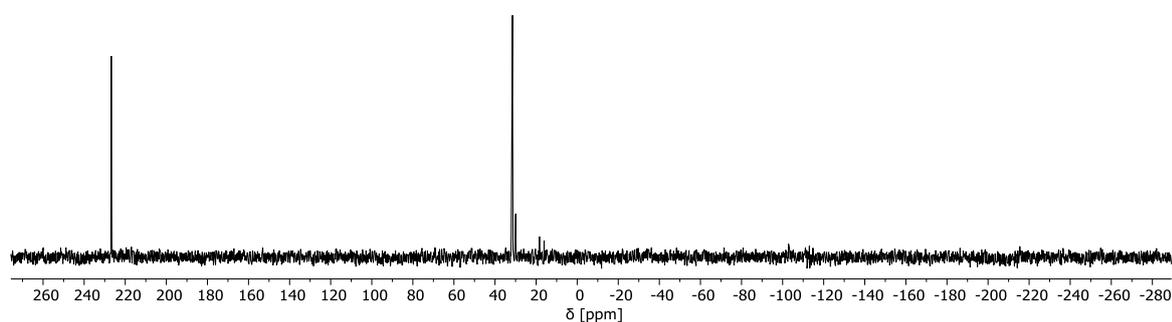


Abbildung 207: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von Di-2-Pyron **63** und einem Äquivalent TMS-Phosphaalkin in 50 mL Toluol.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist neben der Phosphinin-Pyron-Resonanz bei $\delta = 229.7$ ppm eine weitere intensive Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 33.5$ ppm zu erkennen, welche keiner sinnvollen Struktur zugeordnet werden konnte. Schließlich scheint die Löslichkeit des Eduktes eine entscheidende Rolle bezüglich des Produktverhältnisses zu spielen, sodass die Reaktion in DME wiederholt wurde. Bereits bei Raumtemperatur war das Di-2-Pyron **63** vollständig gelöst, jedoch zeigte die Umsetzung mit zwei Äquivalenten TMS-Phosphaalkin bei $T = 115$ °C über Nacht erneut die Bildung der P_3 -Käfig-Verbindung **65** als Hauptprodukt der Reaktion. Dies steht im klaren Widerspruch zu der vorherigen Beobachtung, jedoch können stabilisierende Lösungsmittelleffekte des Ethers bei der Bildung von **65** nicht ausgeschlossen werden.

Durch Verdünnung und sehr langsames Zutropfen der TMS-Phosphaalkin/Toluol-Lösung wurde versucht, der schlechten Löslichkeit des Di-2-Pyrone **63** und dem damit einhergehenden, effektiven Überschuss des Phosphaalkins entgegenzuwirken. Tatsächlich wurde unter dieser optimierten Reaktionsdurchführung die Umsetzung des reaktionsträgen Di-2-Pyrone **63** und somit die Ausbeuten des Phosphinin-Pyrone **64** und die des 2,2'-Diphosphinins **52** in geringem Maße erhöht. Die Durchführung der Reaktion unter Mikrowellenstrahlung führte zu keinem signifikanten Unterschied bezüglich des Produktverhältnisses.

Des Weiteren wurde der Temperatureinfluss auf das Produktverhältnis untersucht. Die Reaktion des Di-2-Pyrone **63** mit TMS-Phosphaalkin wurde sowohl in $T = 60\text{ °C}$, 80 °C , 100 °C und 125 °C durchgeführt. Die Reaktion bei $T = 60\text{ °C}$ führte zu keiner Umsetzung, während die Erhöhung der Reaktionstemperatur eine nicht signifikante Steigerung der 2,2'-Diphosphinin-Bildung aufzeigte, welche bei $T = 125\text{ °C}$ am stärksten war. Diese Beobachtungen stimmen mit den fast identischen Energiebarrieren beider Reaktionen überein, sodass eine Beeinflussung des Produktverhältnisses durch die Reaktionstemperatur nicht zielführend erscheint.

Zudem wurde der Einfluss einer möglichen Lewis-Säuren-Aktivierung über die Carbonylgruppen des Di-2-Pyrone **63** untersucht. Es ist einschlägig bekannt, dass sowohl die Umsetzung als auch die Regioselektivität von Diels-Alder-Reaktionen in Anwesenheit von Lewis-Säuren drastisch beeinflusst werden können.^[145] Durch Komplexierung der Reaktanden mit einer Lewis-Säure wird das jeweilige LUMO durch den damit einhergehenden stärkeren Elektronenmangel energetisch abgesenkt und dessen Reaktivität erhöht. In diesem Sinne wurde die Umsetzung des Di-2-Pyrone **63** mit TMS-Phosphaalkin in Anwesenheit von AlCl_3 als klassische Lewis-Säure durchgeführt (**Abbildung 208**).

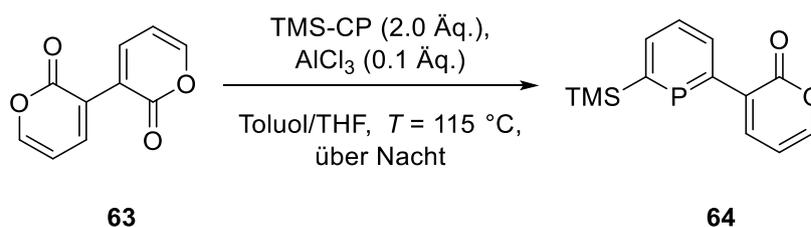


Abbildung 208: Versuchte Lewis-Säure-Aktivierung von **63**.

Die Reaktionstemperatur wurde schrittweise um $T = 10\text{ °C}$ erhöht, bis bei $T = 75\text{ °C}$ erste Anzeichen einer Umsetzung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet wurden. Die Reaktion verläuft ohne Lewis-Säure-Aktivierung ebenfalls ab $T = 70\text{ °C}$, sodass offensichtlich kein Lewis-Säure-Einfluss auf die Reaktivität erfolgt. Die geringe Löslichkeit des Aluminiumtrichlorids in Toluol erforderte die Zugabe von wenigen Millilitern THF. Letztendlich wurde im Produktverhältnis keine signifikante Veränderung festgestellt, sodass die Reaktion mit einer erhöhten Menge Lewis-Säure (1.0 Äquivalent AlCl_3) wiederholt wurde. Tatsächlich wurde das Ausbleiben der Bildung von **65** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet (**Abbildung 209**).

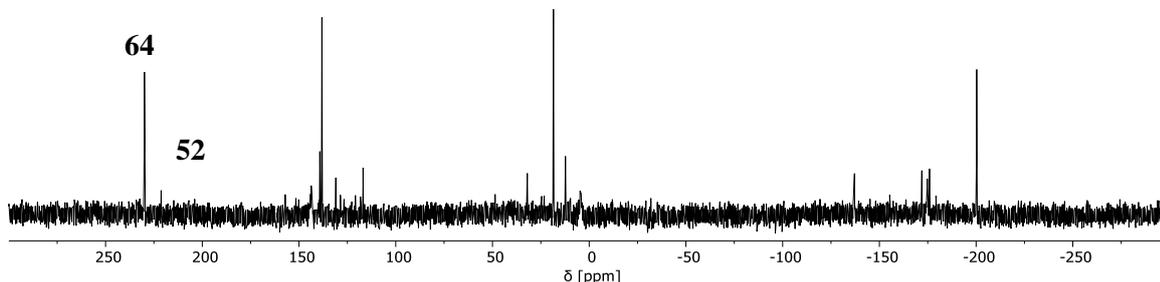


Abbildung 209: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, keine Bildung der P_3 -Käfig-Verbindung **65**, starke Bildung von Nebenprodukten.

Die Bildung des Phosphinin-Pyrans **64** ($\delta = 227.1$ ppm) und im geringen Maße die des 2,2'-Diphosphinins **52** ($\delta = 222.1$ ppm) ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen, während offensichtlich eine Vielzahl an Nebenprodukten gebildet wurde. Folglich wurde alternativ die Verwendung von ZnBr_2 als Lewis-Säure untersucht. Dabei wurde angenommen, dass selbst im Fall einer ausbleibenden Aktivierung des Di-2-Pyrans **63** das Phosphinin-Pyran **64** an das ZnBr_2 chelatierend koordiniert und somit die Diels-Alder-Reaktion unter Bildung der P-P-Bindung inhibiert (**Abbildung 210**).

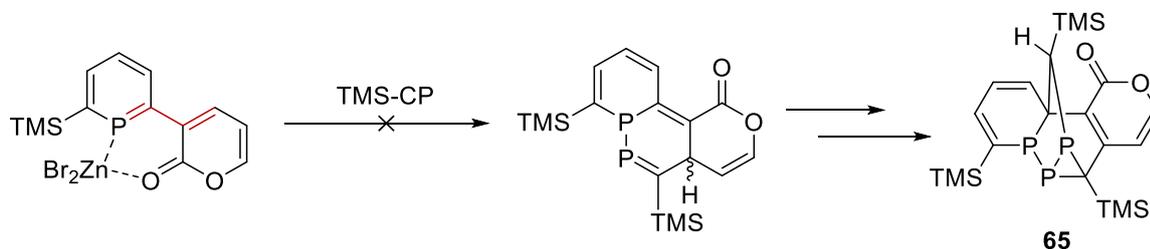


Abbildung 210: Interaktion des Phosphinin-Pyrans **64** mit ZnBr_2 mit einhergehender Inhibierung der Cycloaddition an das $\text{P}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ -Dien.

Durch eine mögliche chelatierende Wechselwirkung mit der Lewis-Säure sollte die Cycloaddition, welche den ersten Schritt zur Synthese von **65** darstellt, unmöglich sein, da das $\text{P}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ -Dien (rot in **Abbildung 210**) eine *trans*-Konfiguration einnehmen würde. Entsprechend wurde die Reaktion mit einem Äquivalenten an ZnBr_2 durchgeführt (**Abbildung 211**).

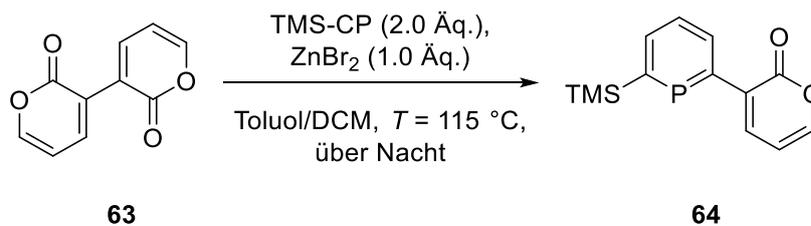


Abbildung 211: Lewis-Säure-Aktivierung mit ZnBr_2 .

Nach einer Nacht wurde eine braune Suspension erhalten, welche am Kolbenrand die Bildung polymerähnlicher Feststoffe aufzeigte. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der braunen Suspension sind in der Tat Resonanzen, die für eine vielversprechende Umsetzung sprechen könnten, zu erkennen (**Abbildung 212**).

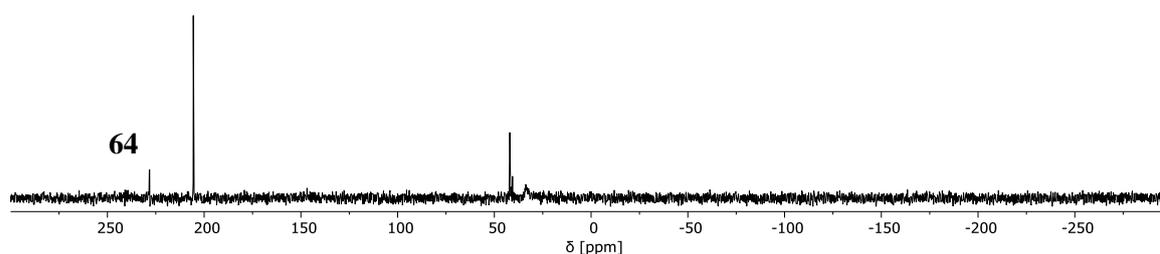


Abbildung 212: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der mit ZnBr_2 aktivierten Reaktion zwischen Di-2-Pyrone **63** und TMS-Phosphaalkin.

Neben der alleinigen Bildung des Phosphinin-Pyrone **64** ($\delta = 227.4 \text{ ppm}$) von den drei möglichen Produkten der Reaktion ist eine intensive, neue Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 206.1 \text{ ppm}$ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen. Diese liegt im Phosphinin-typischen Bereich und könnte womöglich das Koordinationsprodukt des Phosphinin-Pyrone **64** mit ZnBr_2 repräsentieren. Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur war die Suspensionsbildung stark fortgeschritten, sodass trotz verschiedenster Aufarbeitungsversuche keine Resonanzen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mehr beobachtet werden konnten. Unglücklicherweise war es nicht möglich, die hier beschriebenen Beobachtungen zu reproduzieren. In weiteren Versuchen wurde stets die begleitende Bildung des P_3 -Produktes **65** beobachtet, sodass die beobachtete Selektivität zu Gunsten des Phosphinin-Pyrone **64** nicht zweifelsfrei der Wechselwirkung mit ZnBr_2 zugeschrieben werden kann.

In der erstmaligen Synthese eines Phosphinins aus 2-Pyrone und $t\text{Bu}$ -Phosphaalkin führte REGITZ die Reaktion unter höheren Drücken (3 bar) durch, um die geringe Umsetzung des $t\text{Bu}$ -Phosphaalkins zu erhöhen.^[16] Tatsächlich ist die Druckabhängigkeit von Diels-Alder-Reaktionen in der Literatur mehrfach beschrieben.^[146,147] Eine etwaige Begünstigung der Reaktion des Di-2-Pyrone **63** mit TMS-Phosphaalkin durch Erhöhung des Druckes wurde dementsprechend

untersucht, indem die Reaktion in einem Autoklaven bei jeweils 10 und 30 bar durchgeführt wurde (**Abbildung 213**).

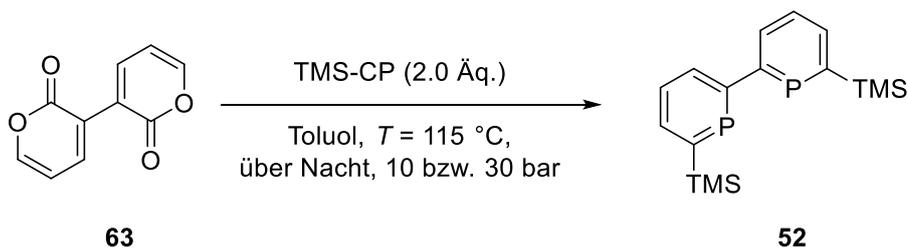


Abbildung 213: Untersuchung der Druckabhängigkeit der Reaktion von Di-2-Pyron **63** und TMS-Phosphaalkin.

Anstatt einer Verschiebung des Produktverhältnisses zu Gunsten des 2,2'-Diphosphinins **52** wurde die Bildung eines weiteren Nebenproduktes beobachtet (**Abbildung 214**).

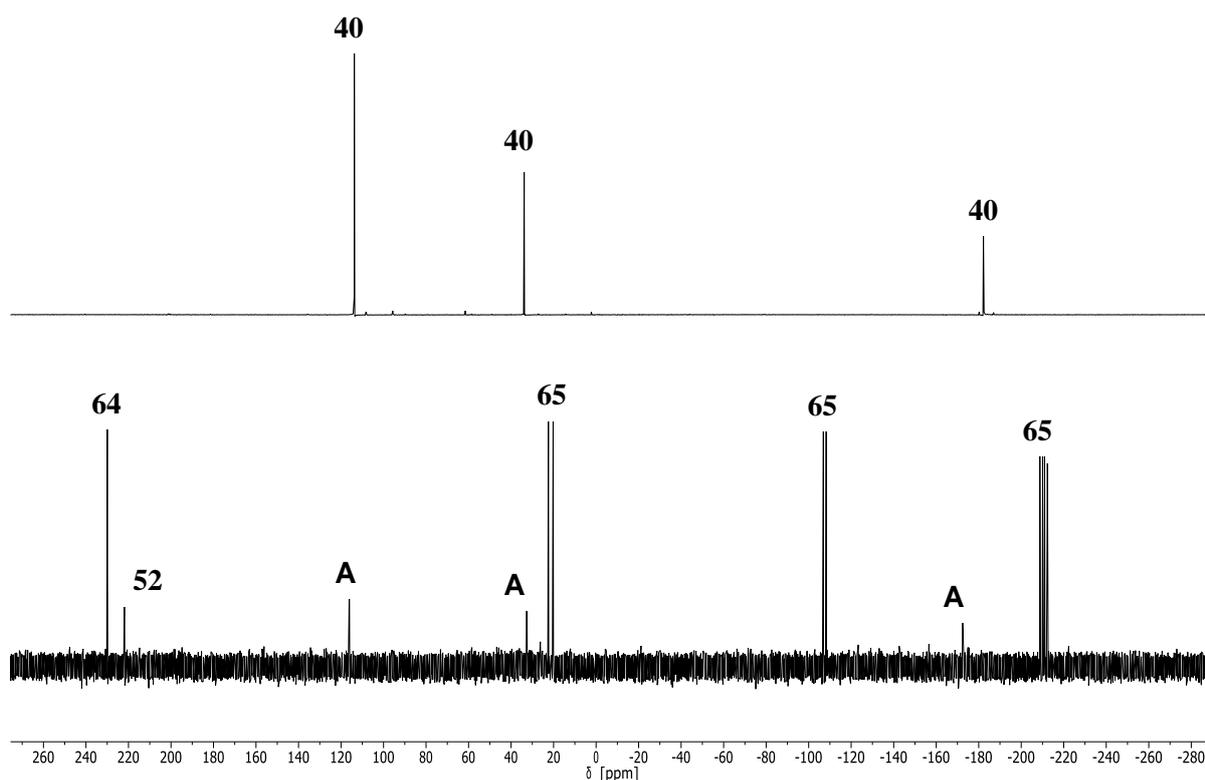


Abbildung 214: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, oben: isoliertes Nebenprodukt der 2-OTf-6-TMS-Phosphinin-Synthese **40** über die Pyron-Route (Kapitel 3), unten: Reaktionslösung der unter erhöhtem Druck durchgeführten Umsetzung von Di-2-Pyron **63** mit TMS-Phosphaalkin, Nebenprodukt: **A**.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben den drei bereits beschriebenen Cycloadditions-Produkten ($\delta(\text{Phosphinin-Pyron } \mathbf{64}) = 229.5 \text{ ppm}$, $\delta(\text{Diphosphinin } \mathbf{52}) = 221.8 \text{ ppm}$,

$\delta(\text{P}_3\text{-Käfig } \mathbf{65}) = 21.3, -107.6, -210.6 \text{ ppm}$) drei intensitätsschwächere Resonanzen bei $\delta = 116.1, 32.6$ und -127.4 ppm , deren chemischen Verschiebungen sehr ähnlich zu dem in Kapitel 3 beschriebenen Nebenprodukt **40** aus der Reaktion des 3-OTf-2-Pyrone **38** mit einem Überschuss an TMS-Phosphaalkin sind. Dasselbe Nebenprodukt wurde ebenfalls in der Reaktion des 3-Brom-2-Pyrone **35** - erneut mit einem Überschuss an TMS-Phosphaalkin - beobachtet, sodass eine Unabhängigkeit der Reaktion bezüglich des Substituenten am Pyron postuliert wird. Formal gesehen weist das hier beschriebene Di-2-Pyron **63** an der 3-Position ebenfalls einen Substituenten auf, sodass die erneute Bildung des Nebenproduktes in das Gesamtbild passt. Die vollständige Strukturaufklärung dieser Nebenprodukte konnte in Kapitel 3 nicht beschrieben werden, dennoch wurde die Anwesenheit des Pyron-Ringes NMR-spektroskopisch nachgewiesen, was für eine fehlende Decarboxylierung zur Synthese der Phosphinine spricht. Es wird angenommen, dass das Zwischenprodukt der ersten Cycloadditionsreaktion nicht über die Decarboxylierung zum Phosphinin, sondern mit zwei weiteren Äquivalenten TMS-Phosphaalkin zum beobachteten Nebenprodukt reagiert (**Abbildung 215**).

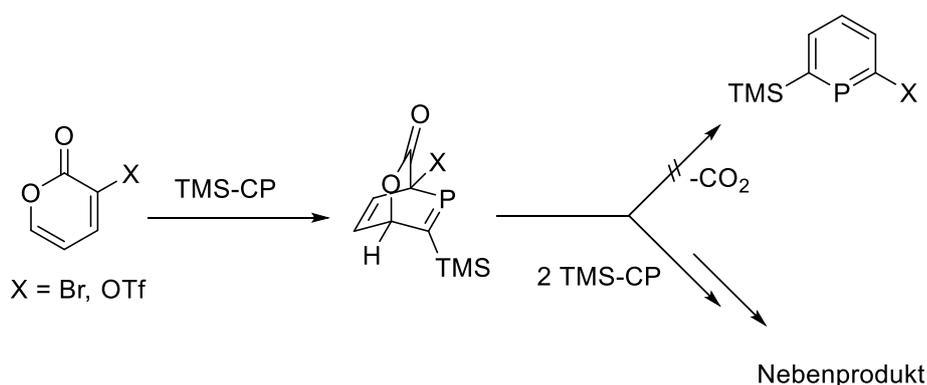


Abbildung 215: Postulierter Reaktionspfad unter ausbleibender Decarboxylierung und gleichzeitiger Reaktion mit zwei Äquivalenten von TMS-Phosphaalkin.

Der Überschuss an TMS-Phosphaalkin würde diese alternative Reaktivität des Zwischenproduktes begünstigen, jedoch wurde bei der hier beschriebenen, druckabhängigen Reaktion des Di-2-Pyrone **63** kein großer Überschuss des Phosphaalkins eingesetzt. Trotzdem wurde anscheinend dieselbe Reaktivität unter Bildung desselben Nebenproduktes beobachtet. Dieser scheinbare Widerspruch kann jedoch unter der Annahme erklärt werden, dass die Decarboxylierung des Zwischenproduktes unter hohen Drücken benachteiligt ist, sodass der untere Reaktionspfad in **Abbildung 215** begünstigt wird. Des Weiteren resultiert die geringe Löslichkeit des Di-2-Pyrone **63** in Toluol in einem formalen Überschuss an TMS-Phosphaalkin.

In einem weiteren Versuch wurde die Reaktivität des Di-2-Pyrone **63** gegenüber (*Bis*(trimethylsilyl)methylen)chlorphosphan **68** untersucht. In der Literatur ist der Einsatz des

Phosphaalkens **68** als Dienophil in Diels-Alder-Reaktionen zur Synthese von Phosphininen beschrieben (**Abbildung 216**).^[148]

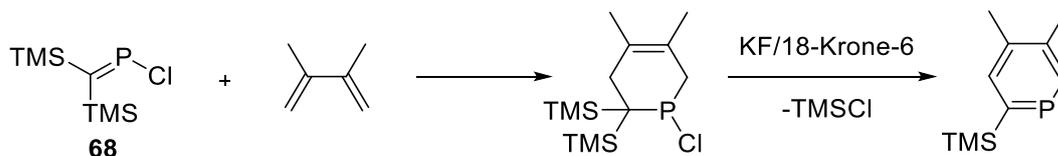


Abbildung 216: Diels-Alder-Reaktion von **68** und anschließender, zweifacher Eliminierung zur Synthese eines Phosphinins.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Synthese der P_3 -Käfigverbindung **65** über das reaktive $P=C-C=C$ -Dien im Phosphinin-Pyron **64** initiiert wird, würde die Reaktion des Di-2-Pyrons **63** mit Phosphaalken **68** ein Chlorphosphan-Derivat generieren, welches nicht der beschriebenen Kaskadenreaktion unterliegen kann (**Abbildung 217**).

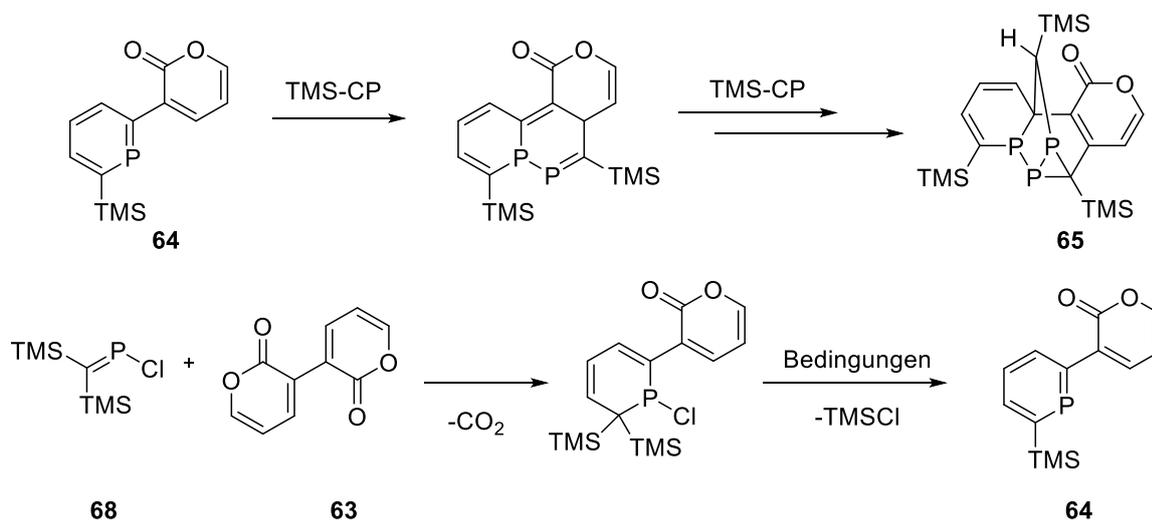


Abbildung 217: Oben: Kaskadenreaktion zur Synthese der P_3 -Käfig-Verbindung **65**, unten: möglicher Reaktionspfad unter Einsatz des Phosphaalkens **68**.

Selbstverständlich kann die Regioselektivität der Diels-Alder-Reaktion mit dem Phosphaalken **68** nicht vorhergesagt werden. Des Weiteren sollte die Umsetzung mit Di-2-Pyron **63** unter relativ milden Bedingungen ablaufen, da hohe Temperaturen die Eliminierung von TMS-Cl fördern könnten, sodass das Phosphinin-Pyron **64** zusammen mit dem Phosphaalken **68** in der Lösung vorliegt. Dies könnte erneut in perizyklischen Folgereaktionen mit dem $P=C-C=C$ -Dien resultieren. Zusätzlich könnte das im Phosphanring gebildete Dien mit dem Phosphaalken **68** reagieren.

Im Gegensatz zu diesen nachteiligen Umständen erlaubt die Verwendung von Phosphaalken **68** einen äquimolaren Ansatz beider Reagenzien, da **68** im Gegensatz zum TMS-Phosphaalkin als Reinsubstanz erhalten werden kann. Die mit dem Einsatz einer TMS-Phosphaalkin/Toluol-Lösung

einhergehenden Löslichkeitsprobleme können auch vermieden werden, da das Phosphaalken **68** als Flüssigkeit in verschiedensten Lösungsmitteln löslich ist. Des Weiteren ist die Reaktion des Phosphaalkens **68** mit 2-Pyronen gänzlich unerforscht und würde das Spektrum der Reaktivität von niederkoordinierten Phosphorverbindungen in perizyklischen Reaktionen erweitern.

Folglich wurde das Phosphaalken **68** in einer zweistufigen Reaktion synthetisiert (**Abbildung 218**).^[149]

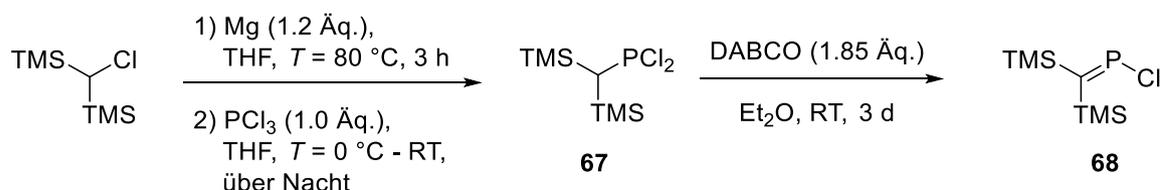


Abbildung 218: Synthese des Phosphaalkens **68**.

Ausgehend vom kommerziell erh\u00e4ltlichen (Chlormethylen)*bis*(trimethylsilan) wurde das Dichlorphosphan **67** in einer Grignard-Reaktion mit PCl_3 dargestellt. Die Aufreinigung der Grignard-Reaktion erforderte die Filtration der farblosen Suspension \u00fcber Celite, wobei das Filtrat nicht vollst\u00e4ndig von den Magnesiumsalzen getrennt werden konnte. Entsprechend konnte keine Ausbeutebestimmung des tr\u00fcben \u00d6ls durchgef\u00fchrt werden, jedoch war die eindeutige Charakterisierung von **67** *via* $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie durch den Vergleich mit der Literatur erfolgreich ($\delta = 224.6$ ppm). Der Literatur entsprechend erfolgte die baseninduzierte Eliminierung unter Bildung des Phosphaalkens **68** durch den Einsatz von DABCO.^[149] Dies resultierte jedoch in einer aufw\u00e4ndigen Aufarbeitung zur Entfernung der \u00fcbersch\u00fcssigen Base. Durch Filtration \u00fcber Celite wird das DABCO nicht abgetrennt, sodass das \u00f6lige Rohprodukt \u00fcber Kieselgel filtriert wurde. Auch dabei konnte jedoch das DABCO nicht vollst\u00e4ndig entfernt werden. Ungeachtet dessen wurde das Rohprodukt einer Vakuumdestillation unterzogen, wobei sich das Phosphaalken **68** nicht von den unreaktierten Eduktresten isolieren lie\u00df. Die Destillationsbedingungen von **68** weichten auch von der Literatur ab, was wahrscheinlich auf die Anwesenheit von DABCO als Verunreinigung zur\u00fcckzuf\u00fchren ist. Folglich konnte erneut keine genaue Ausbeute bestimmt werden, auch wenn das Phosphaalken **68** eindeutig durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie identifiziert wurde ($\delta = 339.6$ ppm). Zuk\u00fcnftig sollte trockenes Triethylamin eingesetzt werden, da die \u00fcbersch\u00fcssige Base leicht im Vakuum entfernt werden kann. Dies w\u00fcrde auch eine Filtration \u00fcber Celite erlauben und erfordert nicht den aufw\u00e4ndigen Einsatz von Kieselgel.

Die Reaktivit\u00e4t des Di-2-Pyrons **63** gegen\u00fcber dem Phosphaalken **68** wurde anschlie\u00dfend untersucht (**Abbildung 219**).

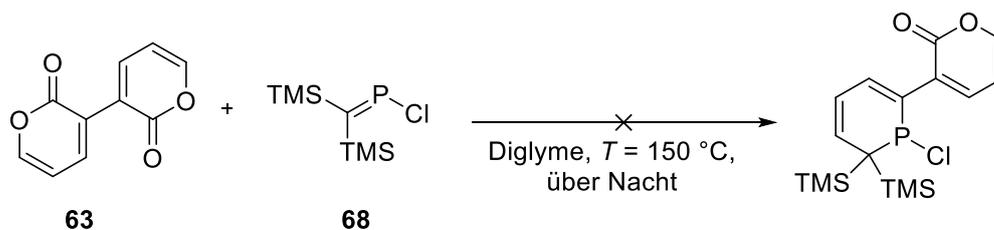


Abbildung 219: Reaktion zwischen Di-2-Pyron **63** und Phosphaalken **68**.

Die Reaktion wurde in refluxierendem THF, DME, Toluol oder DMF durchgeführt, wobei in allen Fällen keine Umsetzung des Phosphaalkens **68** beobachtet wurde. Entsprechend wurde die Reaktion in Diglyme bei $T = 150\text{ °C}$ durchgeführt, jedoch führte dies letztendlich zur Zersetzung des Phosphaalkens **68**. Dieses wird zusätzlich durch die nahezu quantitative Rückgewinnung des Di-2-Pyrone **63** bekräftigt. Wenn von sterischen Gründen abgesehen wird, kann die fehlende Reaktivität möglicherweise auf eine zu hohe Aktivierungsenergie zurückgeführt werden.

Zur weiteren Aufklärung der fehlenden Reaktivität wurde das Phosphaalken **68** mit weiteren 2-Pyronen umgesetzt, deren unterschiedliche Substituenten einen Einfluss auf die Energiedifferenz der beteiligten Grenzorbitale und somit auf die Reaktivität haben (**Abbildung 220**).

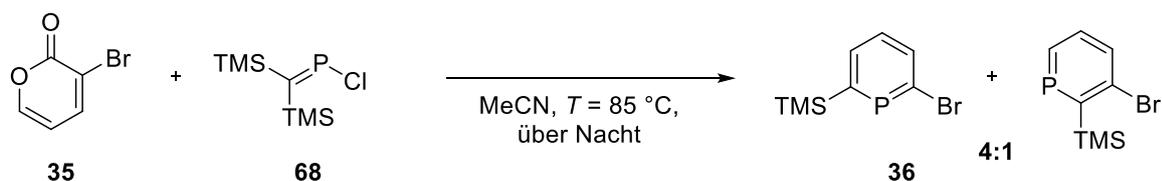


Abbildung 220: Reaktion zwischen 3-Brom-2-Pyron **35** und Phosphaalken **68**.

Die Reaktion mit 3-Brom-2-Pyron **35** führt tatsächlich zu einer erfolgreichen Umsetzung der Reaktanden. Nach einer Nacht Rühren bei $T = 85\text{ °C}$ wurden zweifelsfrei beide Phosphinin-Regioisomere unter vollständigem Verbrauch des Phosphaalkens **68** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet (**Abbildung 221**).

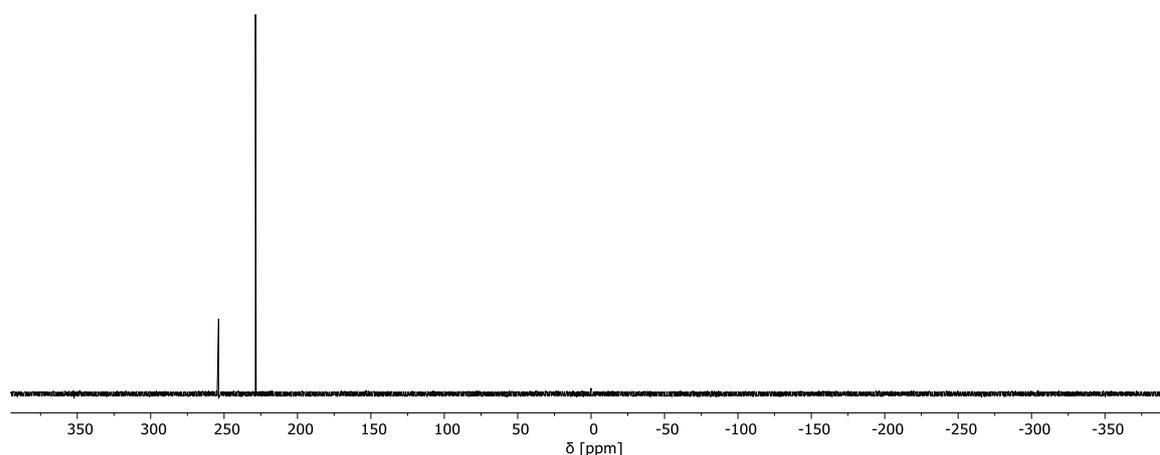


Abbildung 221: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, $\delta(\mathbf{36}) = 228.6$ ppm, $\delta(\text{3-Brom-Isomer}) = 253.7$ ppm.

Die Tatsache, dass kein Phosphan-Intermediat beobachtet wurde, spricht für eine sofortige Eliminierung von TMSCl unter diesen Bedingungen. Im Vergleich zur Reaktion des 3-Brom-2-Pyrons **35** mit TMS-Phosphaalkin ist die Verwendung des Phosphaalkens **68** mit einem Verlust der Regioselektivität der Diels-Alder-Reaktion begleitet. Scheinbar ist die planare Ausrichtung der beiden TMS-Substituenten an der $\text{P}=\text{C}$ -Bindung des Phosphaalkens weniger sterisch anspruchsvoll als die lineare Konformation im TMS-Phosphaalkin.

In einer weiteren Reaktion wurde das Phosphaalken **68** mit 3-Iod-2-Pyron **49** umgesetzt (**Abbildung 222**).

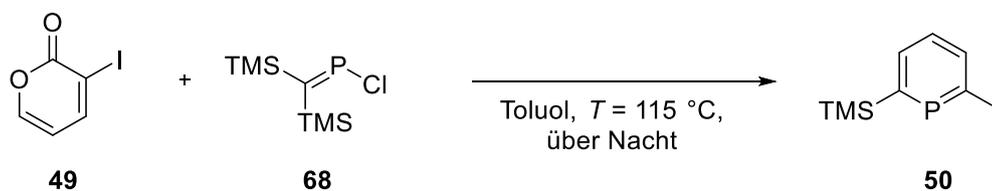


Abbildung 222: Reaktion des Phosphaalkens **68** mit 3-Iod-2-Pyron **49**.

Das Phosphaalken **68** war nicht, wie im Falle des 3-Brom-2-Pyrons **35**, nach einer Nacht vollständig umgesetzt, was die verminderte Reaktivität des 3-Iod-2-Pyrons **49** in der Diels-Alder-Reaktion widerspiegelt. Die geringere Umsetzung zu **50** wurde ebenfalls bei der Reaktion von **49** mit TMS-Phosphaalkin beobachtet, welche von schlechteren Ausbeuten im Vergleich zu der Reaktion mit 3-Brom-2-Pyron **35** begleitet war. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt eine weitere Phosphinin-Spezies, welche bis zuletzt nicht identifiziert werden konnte (**Abbildung 223**).

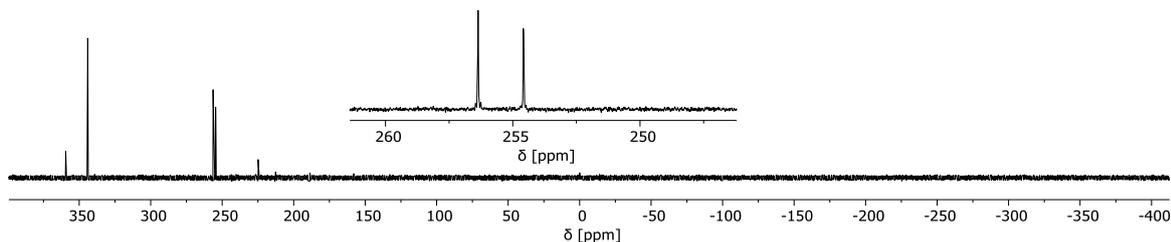


Abbildung 223: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, relevante Phosphinin-Resonanzen vergrößert dargestellt.

Die Resonanz bei $\delta = 359.8$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Zersetzungsprodukt des Phosphaalkens **68** ($\delta = 344.6$ ppm), während die Resonanz bei $\delta = 225.1$ ppm die Verunreinigung von **68** mit dessen Vorstufe **67** repräsentiert. Neben der chemischen Verschiebung $\delta = 254.1$ ppm für 2-Iod-6-(trimethylsilyl)phosphinin **50** ist ein intensitätsähnliches Signal mit einer chemischen Verschiebung bei $\delta = 256.1$ ppm zu beobachten. Es handelt sich dabei vermutlich nicht um das Regioisomer 3-Iod-2-(trimethylsilyl)phosphinin, da die typische $^2J_{\text{HP-}\alpha}$ -Kopplung im ^{31}P -NMR-Spektrum, welche üblicherweise im Bereich $^2J_{\text{HP}} \sim 30 - 40$ Hz liegt, nicht beobachtet wird.^[58] Ein anderer Strukturvorschlag konnte bis zuletzt nicht gemacht werden.

In einer weiteren Testreaktion resultierte die Umsetzung des Phosphaalkens mit dem unsubstituierten 2-Pyron in der Bildung eines unerwarteten Produktes (**Abbildung 224**).

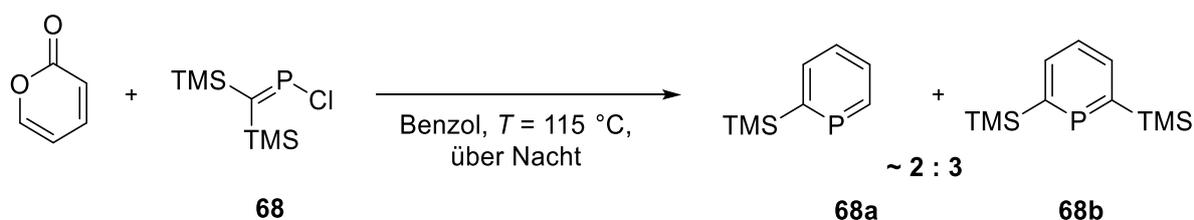


Abbildung 224: Reaktion zwischen 2-Pyron und Phosphaalken **68**.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt eindeutig die erfolgreiche Synthese des 2-(Trimethylsilyl)phosphinins **68a** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 231.1$ ppm, während eine weitere Resonanz bei $\delta = 255.9$ ppm für die Bildung einer zweiten Phosphinin-Spezies spricht (**Abbildung 225**). Das Verhältnis beider Signale beträgt dabei ungefähr 2(**68a**) : 3(**68b**).

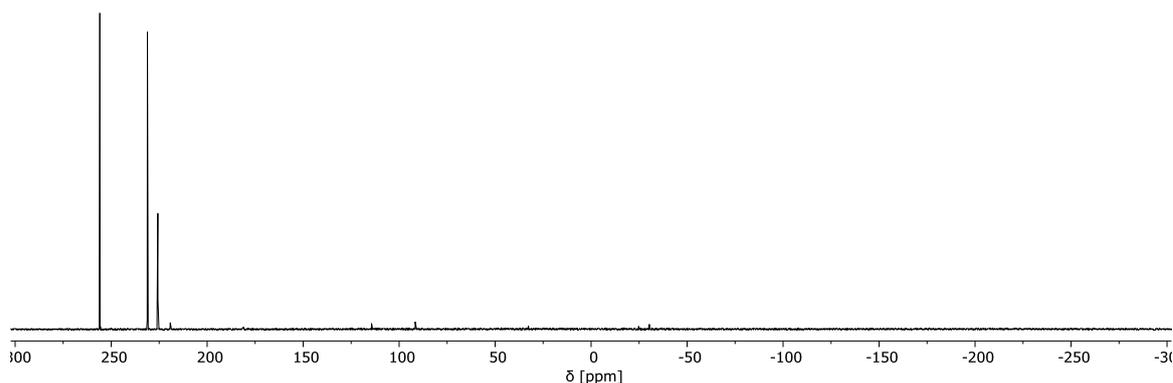


Abbildung 225: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion zwischen 2-Pyron und Phosphaalken **68**, die Resonanz bei $\delta = 225.1$ ppm ist der Verunreinigung in **68** geschuldet.

Mit Hilfe von 2D-NMR-Experimenten und dem Literaturvergleich ist das Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 255.9$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dem 2,6-Bis(trimethylsilyl)-phosphinin **68b** zuzuordnen.^[17] Ein Vorschlag für dessen unerwartete Bildung involviert einen [1,5]-Silyl-Shift einer TMS-Gruppe mit anschließender Aromatisierung des Phosphorheterozyklus **B** durch formale Eliminierung von HCl (**Abbildung 226**).

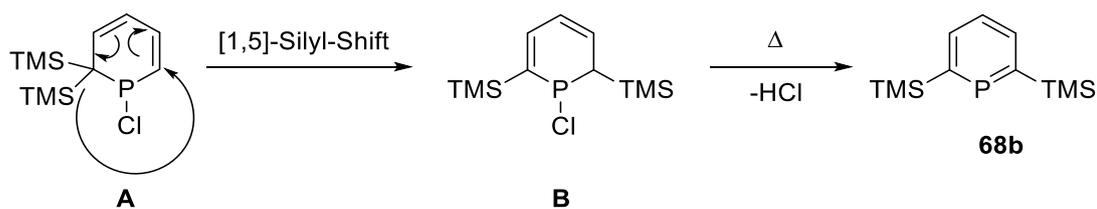


Abbildung 226: Postulierter Mechanismus zur Bildung des 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinins **68b**.

[1,5]-Silyl-Shifts wurden mehrfach in der Literatur beschrieben.^[150,151] Dass eine entsprechende Umlagerung in der Reaktion mit den halogenierten 2-Pyronen **35** und **49** nicht beobachtet wurde, unterstützt die postulierte Eliminierung von HCl als letzten Schritt der Reaktionssequenz. Die zyklischen Phosphanintermediate von **35** und **49** binden an der C_α -Position neben der TMS-Gruppe ein Halogen, welches nicht zusammen mit Chlorid eliminiert werden kann. Die äquimolare Eliminierung von HCl aus **B** könnte in einer Protodesilylierung als Folgereaktion resultieren, wodurch das Produkt **68b** zu **68a** überführt wird.^[111] Letzteres sollte ebenfalls durch die Eliminierung von TMSCl aus beiden Zwischenprodukte **A** und **B** zugänglich sein (**Abbildung 227**).

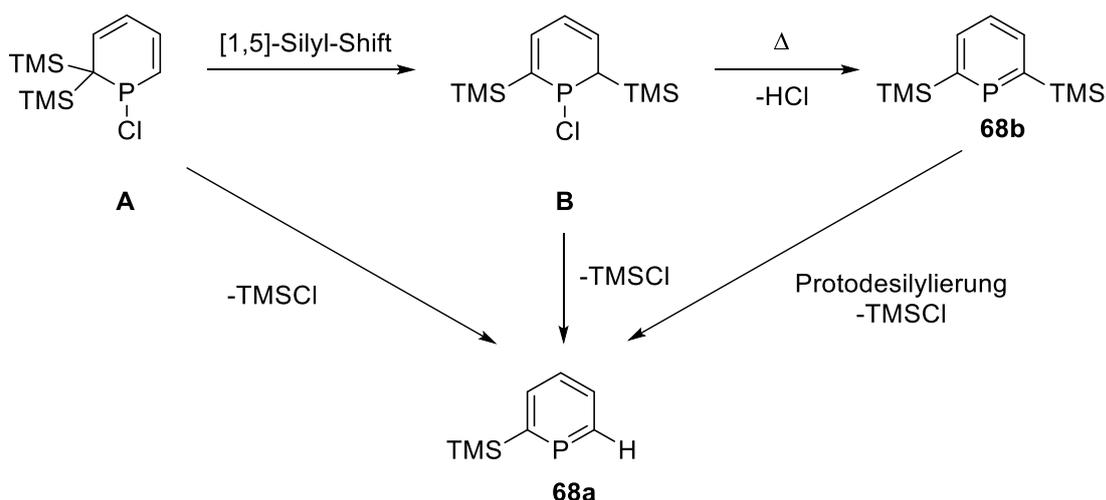


Abbildung 227: Alternative Reaktionswege zur Bildung von **68a**.

Unter diesen Reaktionsbedingungen wäre eine quantitative Protodesilylierung von **68b** zu **68a** zu erwarten, was jedoch nicht beobachtet wurde. Die Durchführung der Reaktion in Anwesenheit einer Base könnte wertvolle Informationen zum Mechanismus dieser Reaktion gewähren, da unter diesen Bedingungen die Protodesilylierung inhibiert werden sollte. Diese vorläufigen Untersuchungen zur Reaktivität des Phosphaalkens **68** mit diversen 2-Pyronen sollten zukünftig bezüglich der Regio- und Chemoselektivität optimiert und in einem größeren Maßstab reproduziert werden. Die Synthese des thermisch stabileren Phosphaalkens **68** gegenüber dem TMS-Phosphaalkin ist mit besseren Ausbeuten begleitet und eröffnet einen alternativen Zugang zu Phosphininen über die Pyron-Route.

4.2.5 Reaktivität des Di-2-Pyrons gegenüber NaOCP und *t*Bu-CP

In Anbetracht der einzigartigen Ergebnisse bezüglich der Reaktion des Di-2-Pyrons **63** mit TMS-Phosphaalkin wurde die Reaktivität gegenüber *tert*-Butylphosphaalkin (*t*Bu-CP) und Natriumphosphaethinolat (NaOCP) untersucht. Entsprechend wurde in einem Young-Tube-NMR-Experiment Di-2-Pyron **63** mit einem Überschuss an *tert*-Butylphosphaalkin umgesetzt (**Abbildung 228**).

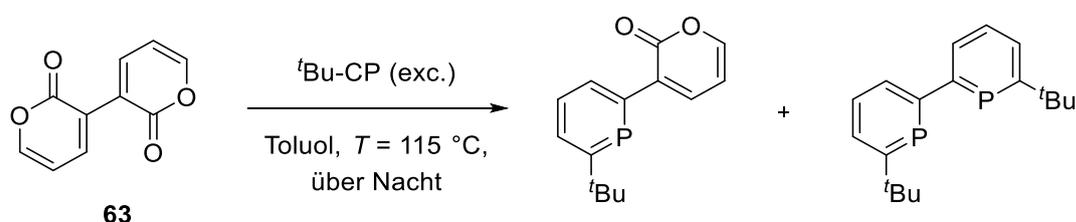


Abbildung 228: Reaktion zwischen Di-2-Pyron **63** und *tert*-Butylphosphaalkin.

Die geringe Reaktivität des ^tBu-Phosphaalkins gegenüber **63** ist anhand der intensiven Edukt-Resonanz bei $\delta = -70.1$ ppm im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum eindeutig zu erkennen (**Abbildung 229**) und ist vergleichbar mit den Beobachtungen von REGITZ, in denen eine fast vollständige Umsetzung zum 2-*Tert*-butylphosphinin erst nach mehreren Tagen unter erhöhten Drücken erreicht wurde.^[16]

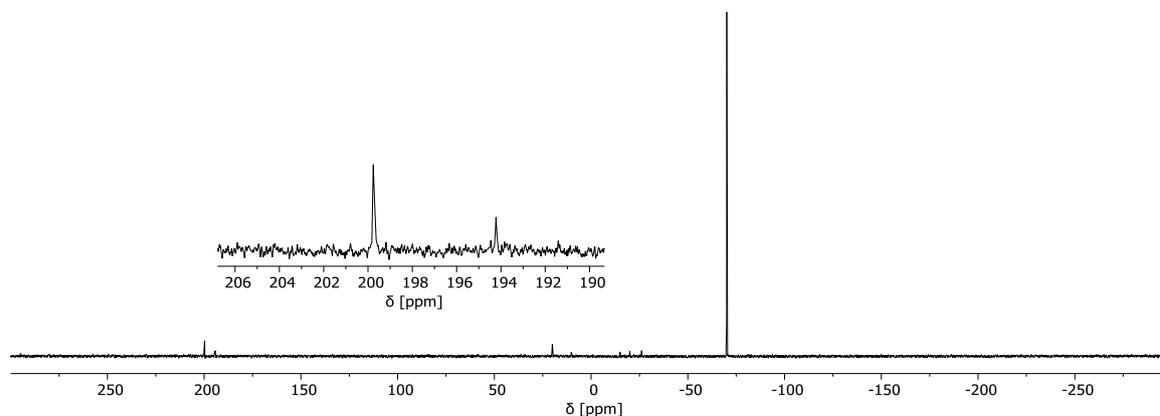


Abbildung 229: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktion zwischen Di-2-Pyron **63** und ^tBu-Phosphaalkin. Mögliche Phosphinin-Resonanzen sind vergrößert dargestellt.

Ungeachtet dessen sind im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung keine Anzeichen einer möglichen P₃-Käfig-Verbindung zu erkennen, während im Phosphinin-Bereich tatsächlich zwei Resonanzen bei jeweils $\delta = 199.8$ und 194.2 ppm zu beobachten sind. Der mangelnden Umsetzung geschuldet, wurde die Reaktion nicht weiter optimiert und die etwaigen Phosphinin-Produkte nicht isoliert. Jedoch wurde in neuesten Untersuchungen im Arbeitskreis MÜLLER die Reaktion unter erhöhten Drücken (15 bar) durchgeführt, wodurch eine vollständige Umsetzung des ^tBu-Phosphaalkins unter Bildung der hier beschriebenen Phosphinin-Resonanzen erreicht wurde. Diese wurden tatsächlich dem erhofften 6,6'-Di-*tert*-butyl-2,2'-diphosphinin und dem entsprechenden Phosphinin-Pyron zugeordnet.^[152] Die geringere Reaktivität des ^tBu-Phosphaalkins verglichen mit TMS-Phosphaalkin könnte das Ausbleiben der Bildung der P₃-Käfig-Verbindung **65** in dieser Reaktion erklären.

Die Reaktion mit NaOCP wurde sowohl in Chlorbenzol, DME und THF durchgeführt, wobei letzteres Lösungsmittel die beste Umsetzung ermöglichte (**Abbildung 230**). Die restlichen Reaktionsbedingungen wurden dem Reaktionsprotokoll nach GRÜTZMACHER entnommen.^[112]

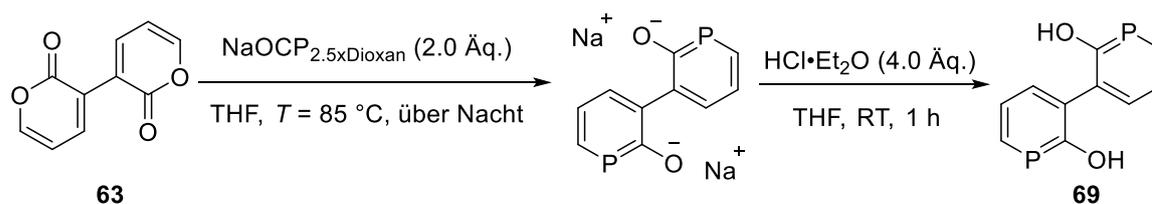


Abbildung 230: Reaktion des Di-2-Pyrons **63** mit NaOCP.

Nach Zugabe eines Überschusses an 2M HCl zu der orangenen Suspension des 2-Phosphininolats wurde die Suspension NMR-spektroskopisch untersucht (**Abbildung 231**).

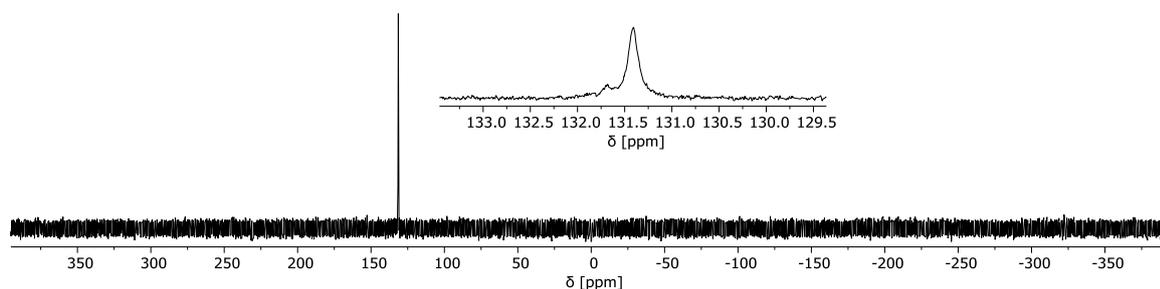


Abbildung 231: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion zwischen Di-2-Pyron **63**, NaOCP und HCl. Die Resonanzen sind vergrößert dargestellt.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt eine neue Resonanz mit einer chemischen Verschiebung $\delta = 131.1$ ppm und liegt im Bereich der literaturbekannten 2-Phosphininole.^[112] Bei genauerer Betrachtung der Resonanz scheint diese entweder aufzuspalten oder von intensitätsschwächeren Signalen überlagert zu sein. Die Aufarbeitung des Rohproduktes ist problematisch, da einerseits das vermeintliche 2-Phosphininol gegenüber DCM und Wasser instabil ist und andererseits die säulenchromatographische Aufreinigung nur durch Zugabe von 1%iger Essigsäure möglich ist. Des Weiteren zeigt die erhaltene Fraktion tatsächlich die Anwesenheit mehrerer Phosphininol-Produkte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, welche weder durch Sublimation noch Umkristallisation voneinander getrennt werden konnten (**Abbildung 232**).

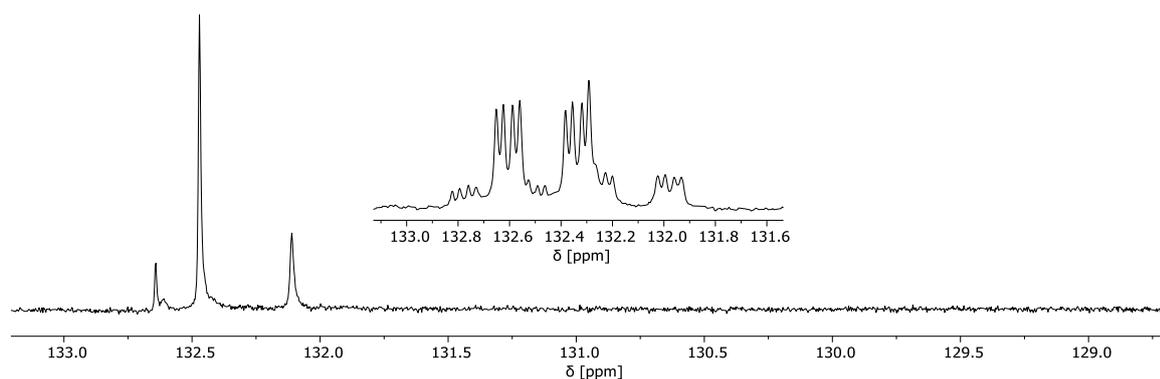


Abbildung 232: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der verunreinigten Fraktion nach säulenchromatographischer Aufreinigung, ^{31}P -NMR-Spektrum mit ^1H -Kopplung vergrößert dargestellt.

Alle drei Resonanzen weisen eine große Kopplung von $^2J_{HP} = \sim 43$ Hz auf, was typisch für die Anwesenheit von α -Protonen ist. Sowohl die entsprechenden Kopplungen als auch ein Satz von

Pyron-typischen Resonanzen wurden im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet. Folglich werden folgende Strukturvorschläge gemacht, deren Zusammensetzungen durch APCI-massenspektrometrischen Analysen unterstützt werden (**Abbildung 233**).

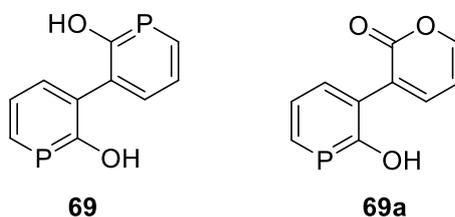


Abbildung 233: Strukturvorschläge der Produkte der Reaktion zwischen Di-2-Pyron **63** und NaOCP.

Ein sinnvoller, letzter Strukturvorschlag für die dritte Resonanz konnte bis zuletzt aufgrund von mangelnden Informationen nicht gemacht werden. Da keine P-P-Kopplungen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden, muss die fehlende Struktur entweder ein einziges oder mehrere, chemisch äquivalente Phosphoratome enthalten. Somit sind asymmetrische Diphosphinine ausgeschlossen, jedoch ist die Existenz der anderen Regioisomere der Strukturvorschläge in **Abbildung 233** durch die α -HP-Kopplungskonstante $J_{HP} = 43.1$ Hz ebenfalls auszuschließen.

Die unerwartete Regioselektivität der Reaktion zur Synthese der 3,3'-Phosphinin-Derivate könnte auf eine elektrostatische Wechselwirkung von NaOCP mit dem Di-2-Pyron **63** zurückgeführt werden (**Abbildung 234**).

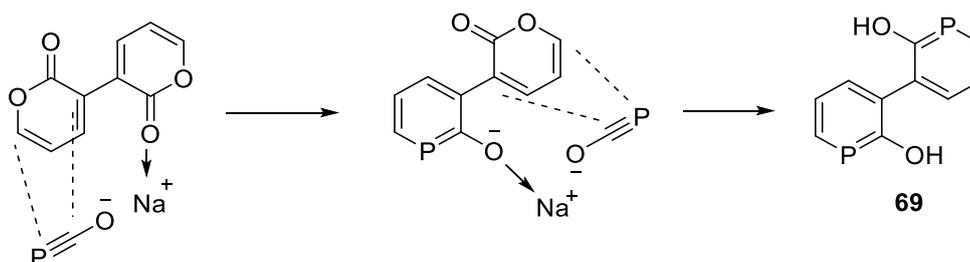


Abbildung 234: Postulierte Wechselwirkungen zwischen Di-2-Pyron **63** und NaOCP zur regioselektiven Bildung des 3,3'-Diphosphinins **69**.

Durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren der Carbonylgruppe und dem Natrium-Kation des Salzes wird letzteres in der Art ausgerichtet, dass regioselektiv das 3-substituierte Phosphinin ausgebildet wird. Das resultierende 2-Phosphininolat kann in gleicher Weise mit einem zweiten Äquivalenten des Salzes wechselwirken, sodass erneut das OCP-Anion ausgerichtet wird. Ähnliche Beobachtungen wurden von HANSMANN in der Synthese von Aza- λ^3 -Phosphininen gemacht (**Abbildung 235**).^[153]

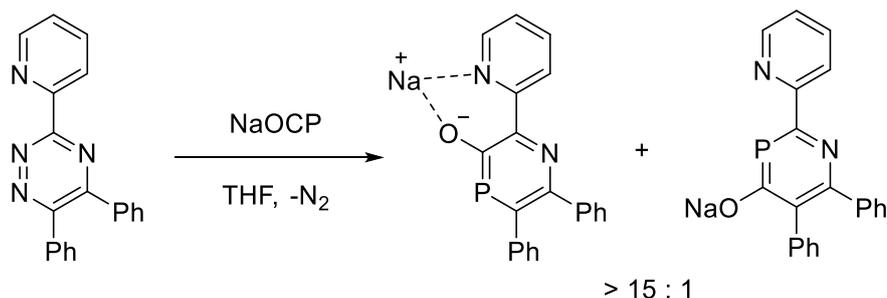


Abbildung 235: Einfluss auf die Regioselektivität durch Einbau des Pyridins an der 3-Position des 1,2,4-Triazins.

Unter Einsatz einer Pyridin-Gruppe in der 3-Position des 1,2,4-Triazins wurde fast ausschließlich die Bildung des 1,4-Azaphosphinin-Derivates beobachtet, während der Einbau einer weiteren Phenylgruppe in die 3-Position des Eduktes zu einem Produktgemisch führte.

In einem weiteren Experiment wurde versucht, den lenkenden Einfluss der NaOCP-Gruppe durch Komplexierung mit einem Kronenether zu inhibieren (**Abbildung 236**).

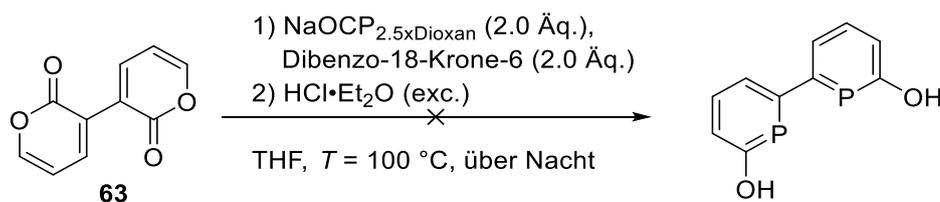


Abbildung 236: Reaktion zwischen Di-2-Pyron **63** und NaOCP in Anwesenheit von Dibenzo-18-Krone-6.

Zuerst wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift das NaOCP mit dem Kronenether umgesetzt.^[154] Die neue chemische Verschiebung von $\delta = -389.0$ ppm ($\delta(\text{NaOCP}) = -398.1$ ppm) im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum spricht für eine erfolgreiche Komplexierung des Natrium-Kations und stimmt mit der Literatur überein, sodass zu dieser Suspension das Di-2-Pyron **63** zugegeben und über Nacht bei $T = 100$ °C gerührt wurde. Nach erfolgter Zugabe der HCl-Lösung und Filtration über Celite wurden jedoch keine Phosphinin-Resonanzen im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet. Die fehlgeschlagene Umsetzung könnte auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass das mit Kronenether komplexierte Natrium-Ion vermutlich in Lösung noch immer eine starke Wechselwirkung mit dem Phosphaalkin eingeht. Dies wird durch einer entsprechenden Molekülstruktur im Kristall von den Autoren um GRÜTZMACHER unterstützt, sodass der stark erhöhte sterische Anspruch des Phosphaalkins durch den Zusatz des Kronenethers die Diels-Alder-Reaktion inhibieren könnte (**Abbildung 237**).^[154]

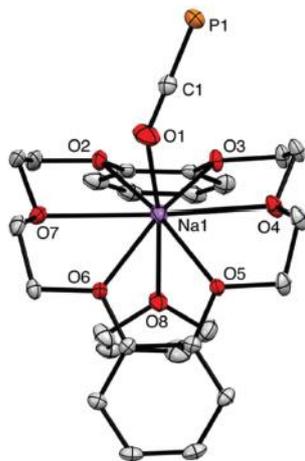


Abbildung 237: Molekülstruktur im Kristall des Natriumphosphaethinolats-Dibenzo-18-Krone-6-Addukts nach GRÜTZMACHER.^[154]

4.2.6 Koordinationschemie der neuen Phosphinin-Derivate

Zur vollständigen Strukturaufklärung der Phosphinin-Derivate aus der Reaktion des Di-2-Pyrons **63** mit TMS-Phosphaalkin wurden diese komplexiert, um entsprechende Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse zu erhalten. Die Reaktion des Phosphinin-Pyrone **64** mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ würde zudem Einblicke in die Reaktivität dieses neuartigen Phosphinin-Derivates gegenüber Münzmetallen geben. Andererseits wurde durch Zugabe von TMS-Phosphaalkin zu einem etwaigen Komplex untersucht, inwiefern die Komplexierung des Phosphoratoms die ungewünschte Diels-Alder-Reaktion zwischen dem Phosphaalkin und dem $\text{P}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ -Dien beeinflusst wird (**Abbildung 238**).

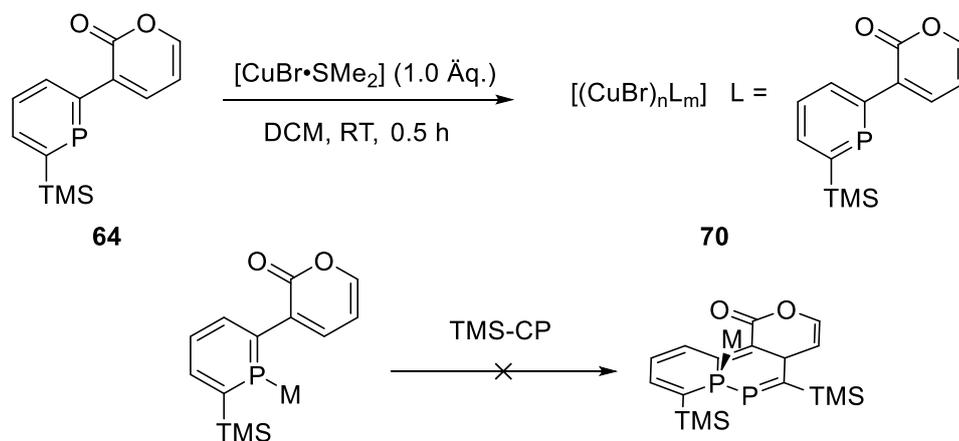


Abbildung 238: Oben: Erfolgreiche Komplexierung des Phosphinin-Pyrone **64** mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$, unten: mögliche Unterdrückung des zur Bildung der P_3 -Käfig-Verbindung führenden ersten Reaktionsschrittes durch Komplexierung des Phosphoratoms.

Die Unterdrückung der Reaktivität des P=C-C=C-Diens könnte dabei entweder aus rein sterischen Gründen oder durch die unterschiedliche elektronische Natur des Systems, bedingt durch die Komplexierung des Phosphoratoms, begünstigt werden, sodass die Pyron-Einheit bevorzugt mit dem TMS-Phosphaalkin reagiert. Die Reaktionskontrolle der Komplexierung zeigte in der Tat nach halbstündigem Rühren bei Raumtemperatur die vollständige Umsetzung des Phosphinin-Pyrons **64** (**Abbildung 239**).

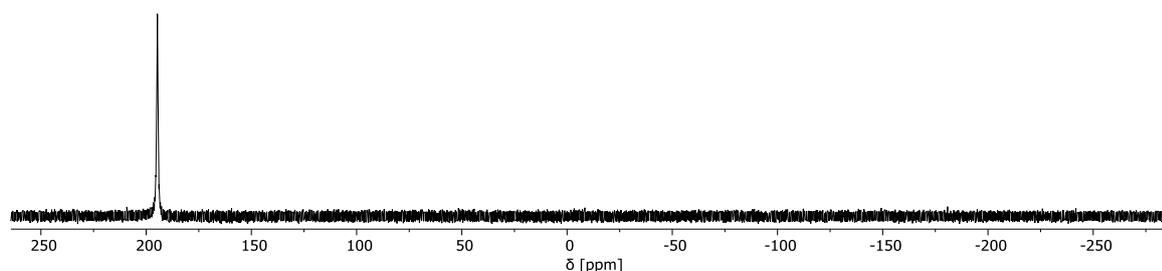


Abbildung 239: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der erfolgreichen Komplexierung des Phosphinin-Pyrons **64** mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ unter Bildung von **70**.

Sowohl die verbreiterte Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als auch die Hochfeld-Verschiebung des Signals ($\delta = 195.6$ ppm, Vergleich Edukt: $\delta = 227.1$ ppm) sind typisch für Phosphinin-Kupfer-Komplexe, sodass von einer erfolgreichen Komplexierung über das Phosphoratom in **70** ausgegangen werden kann. Zu der Reaktionslösung wurde TMS-Phosphaalkin zugegeben und innerhalb weniger Minuten die Umsetzung NMR-spektroskopisch verfolgt (**Abbildung 240**).

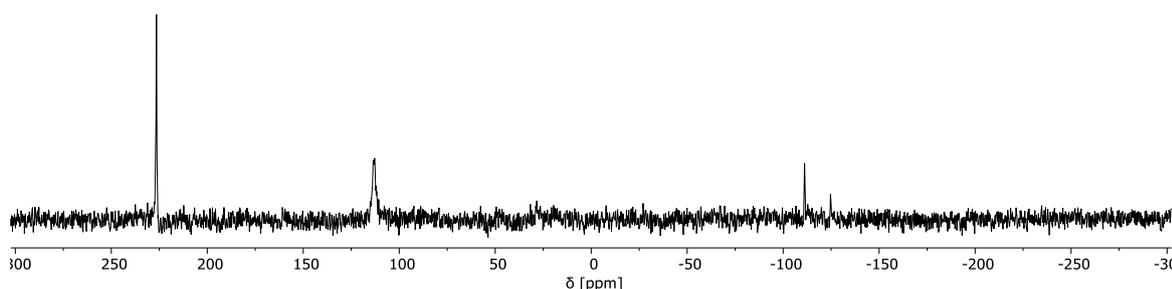


Abbildung 240: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion nach Zugabe von TMS-Phosphaalkin zu **70**.

Offensichtlich führt die Zugabe von TMS-Phosphaalkin zur Zersetzung des Komplexes **70**, was anhand der intensiven Phosphinin-Pyren-Resonanz bei $\delta(\mathbf{64}) = 226.5$ ppm $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen ist. Gleichzeitig ist eine verbreiterte Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 112.1$ ppm zu beobachten. Die Breite der Resonanz könnte entweder für eine Oligomerisierung oder für eine Komplexierung des Phosphaalkins sprechen, welches in der Tat eine vielseitige

Koordinationschemie aufweist.^[155] In einem entsprechenden Vergleichsexperiment wurde eine Lösung aus TMS-Phosphaalkin in Toluol mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ bei Raumtemperatur versetzt (**Abbildung 241**).

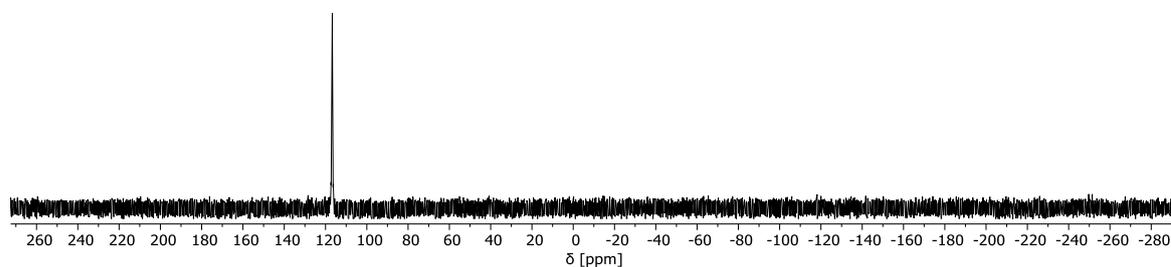


Abbildung 241: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion zwischen TMS-Phosphaalkin und $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ in Toluol bei Raumtemperatur nach 10 Minuten Rühren.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist eine einzelne, verbreiterte Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 115.1$ ppm zu erkennen, welche mit der Verschiebung von $\delta = 112.1$ ppm in **Abbildung 240** gut übereinstimmt und tatsächlich für ein Koordinationsprodukt **71** sprechen könnte ($\delta(\text{TMS-Phosphaalkin}) = 99.4$ ppm). Ein Vergleich mit den literaturbekannten Koordinationsprodukten ist schwierig, da unabhängig von einer *side-on*- oder *head-on*-Koordinations des TMS-Phosphaalkins kein Trend in den chemischen Verschiebungen erkennbar ist.^[155]

Der unerwartete Zerfall des Phosphinin-Pyron-Komplexes **70** erlaubt offensichtlich keine Reaktivitätsstudien bezüglich des $\text{P}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ -Diens, wenn das Phosphoratom komplexiert ist. Entsprechend wurde alternativ $[\text{W}(\text{CO})_6]$ als Metall-Präkursor eingesetzt, da gemäß der Literatur sowohl viele stabile Phosphinin-Wolfram-Komplexe beschrieben wurden, als auch die Reaktivität von Phosphininen in der Koordinationssphäre drastisch beeinflusst werden kann (**Abbildung 242**).^[34,40,45,113]

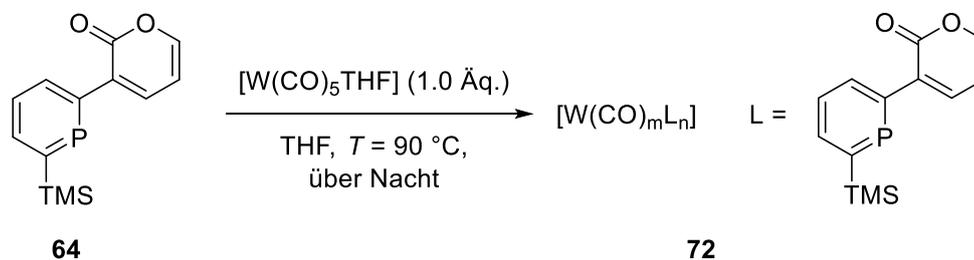


Abbildung 242: Komplexierung des Phosphinin-Pyrons **64** mit aktiviertem Wolframhexacarbonyl.

Die Umsetzung der Reaktion war ungewöhnlich gering, sodass die rote Reaktionslösung für zwei Tage unter UV-Bestrahlung gerührt wurde. Der Reaktionsverlauf wurde NMR-spektroskopisch verfolgt und zeigte keinen signifikanten Fortschritt der Reaktion, sodass die Reaktion abgebrochen und die geplanten Reaktivitätsstudien nicht weiterverfolgt wurden. Selbst unter der Annahme, dass ein System gefunden werden könnte, mit dem TMS-Phosphaalkin nicht ebenfalls unter Koordination reagiert und somit den Zerfall des Phosphinin-Pyron-Komplexes begünstigt, müssten Bedingungen gefunden werden, um einen etwaigen Diphosphinin-Komplex vom Metall zu trennen (**Abbildung 243**).

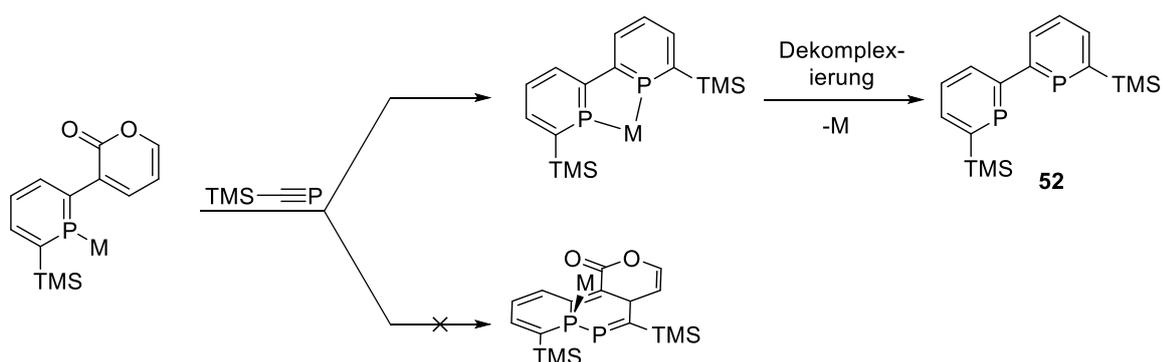


Abbildung 243: Hypothetischer Einfluss auf die Reaktivität des Phosphinin-Pyrons durch Komplexierung zur Synthese von **52**.

Zur vollständigen Struktursicherung wurde das 6,6'-Bis(trimethylsilyl)-2,2'-diphosphinin **52** ebenfalls mit Wolframhexacarbonyl unter UV-Strahlung umgesetzt (**Abbildung 244**).

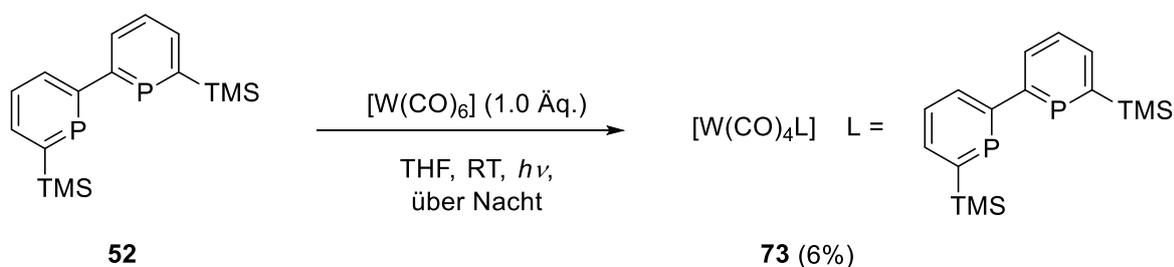


Abbildung 244: Komplexierung von **52** mit Wolframhexacarbonyl.

Die direkte Bestrahlung von Phosphininen mit nicht aktiviertem Wolframhexacarbonyl geht üblicherweise mit einem Selektivitätsverlust einher, da sowohl der mono- als auch der disubstituierte Komplex gebildet wird. Da **52** sehr wahrscheinlich als chelatierender Ligand fungiert, sollten etwaige Zwischenprodukte unter Bildung des thermodynamisch stabileren Chelat-Komplexes umgesetzt werden. Folglich konnte ein einzelnes Koordinationsprodukt **73** in unbefriedigender Ausbeute von 6% erhalten werden (**Abbildung 245**). Die geringe Ausbeute ist der nicht optimierten Aufreinigung geschuldet. Das Rohprodukt konnte bisher nur

säulenchromatographisch aufgereinigt werden, wobei jedoch eindeutig Zersetzungsprodukte von **73** eluierten.

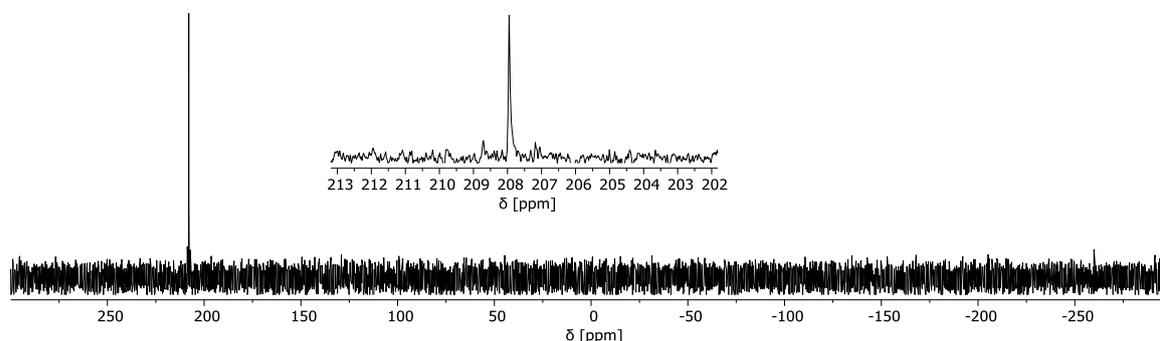


Abbildung 245: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des isolierten Diphosphinin-Wolfram-Komplexes **73** in $\text{THF-}d_8$.

Die erfolgreiche Komplexierung zum Diphosphinin-Wolframkomplex mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 207.4$ ppm ($J_{PW} = 251.1$ Hz) ist eindeutig anhand der Wolfram-Satelliten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen. Das ^1H -NMR-Spektrum unterstützt ebenfalls die Präsenz eines 2,2'-Diphosphinin-Wolframkomplexes **73**, jedoch blieb eine endgültige Strukturaufklärung *via* Einkristallröntgenstrukturanalyse erfolglos.

4.2.7 Koordinationschemie der P_3 -Käfig-Verbindung

Die Koordinationschemie des P_3 -Käfigs **65** ist von besonderem Interesse, da drei verschiedene Phosphoratome theoretisch an der Koordination beteiligt sein könnten. Die quantenchemischen Berechnungen der Grenzorbitale zeigen, dass das freie Elektronenpaar von P(3) hauptsächlich im HOMO und HOMO-1 involviert ist (**Abbildung 246**).

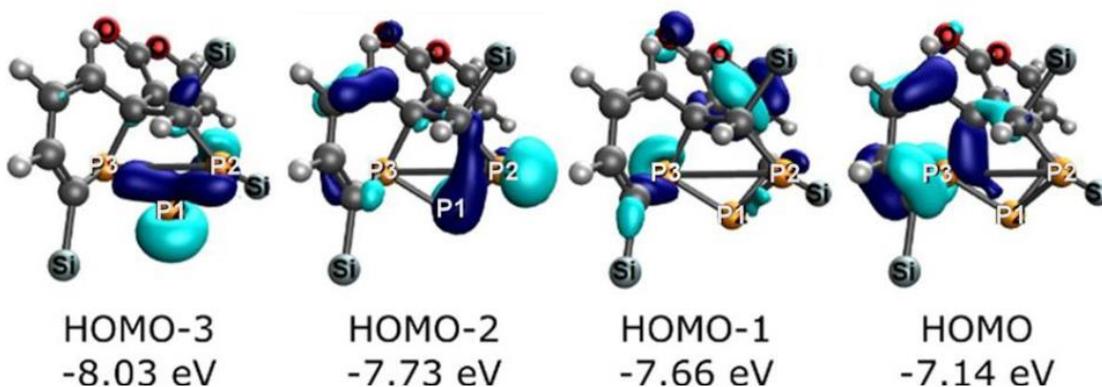


Abbildung 246: Die HOMO-3, HOMO-2, HOMO-1 und HOMO Grenzorbitale von **65**. Die Methylgruppen an den Trimethylsilyl-Gruppen sind der Übersicht halber nicht dargestellt.

Folglich sollten bevorzugt über das P(3)-Atom entsprechende Koordinationsprodukte gebildet werden, weshalb **65** mit $[\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2]$ und $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ umgesetzt wurde (**Abbildung 247**)

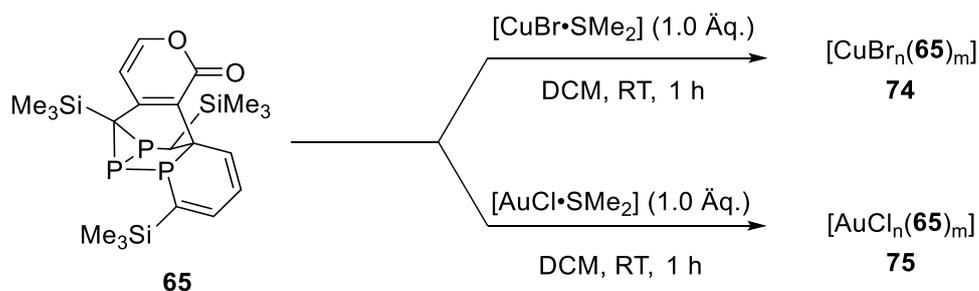


Abbildung 247: Komplexierung von **65** mit $[\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2]$ und $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$.

Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde **65** vollständig zu definierten Koordinationsverbindungen **74** und **75** umgesetzt (**Abbildung 248**).

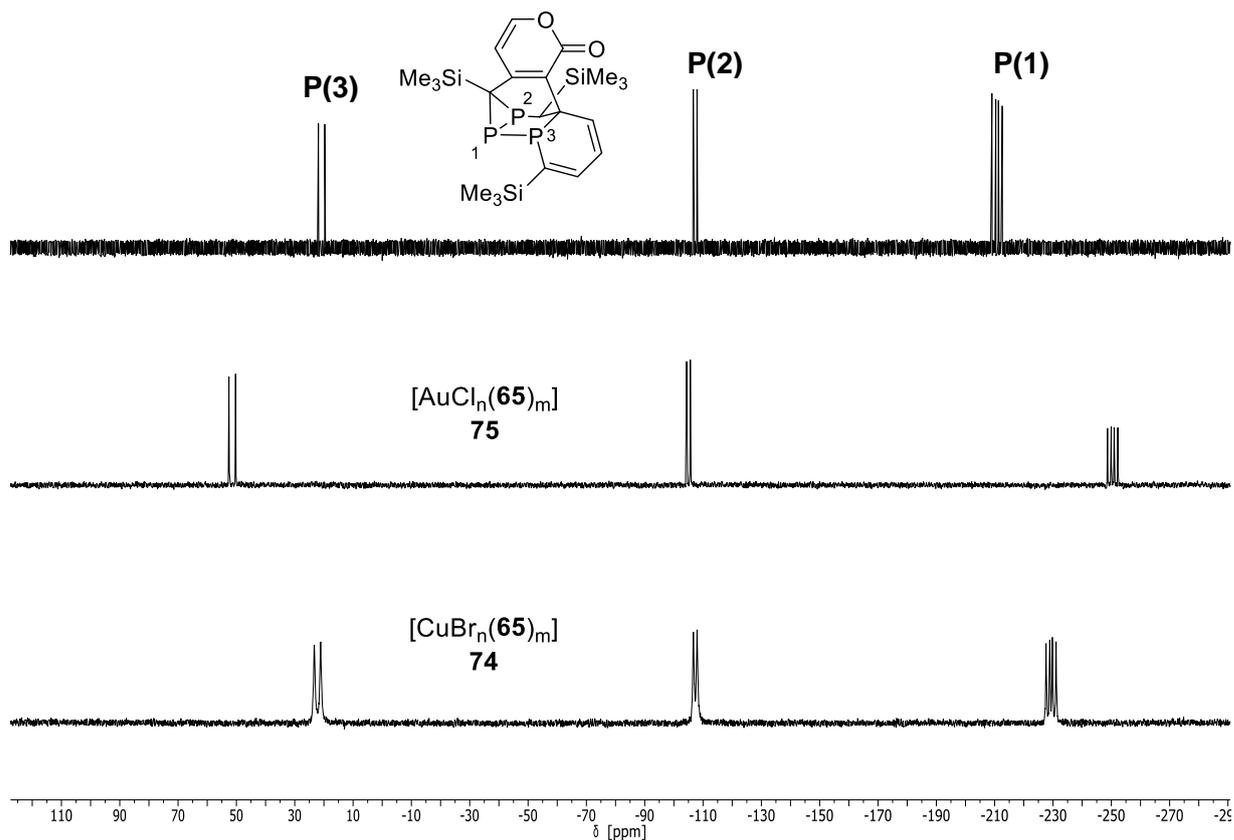


Abbildung 248: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Eduktes und von dessen Koordinationsverbindungen.

Interessanterweise ist die P(3)-Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit der chemischen Verschiebung von $\delta = 22.7$ ppm in der CuBr-Verbindung **74** im Vergleich zum Edukt ($\delta = 20.7$ ppm) nur gering verschoben, während für den Au(I)-Komplex **75** eine stärkere Verschiebung beobachtet wird.

Durch langsames Verdampfen einer gesättigten DCM-Lösung wurden für das CuBr-Koordinationsprodukt **74** messbare Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten (**Abbildung 249**).

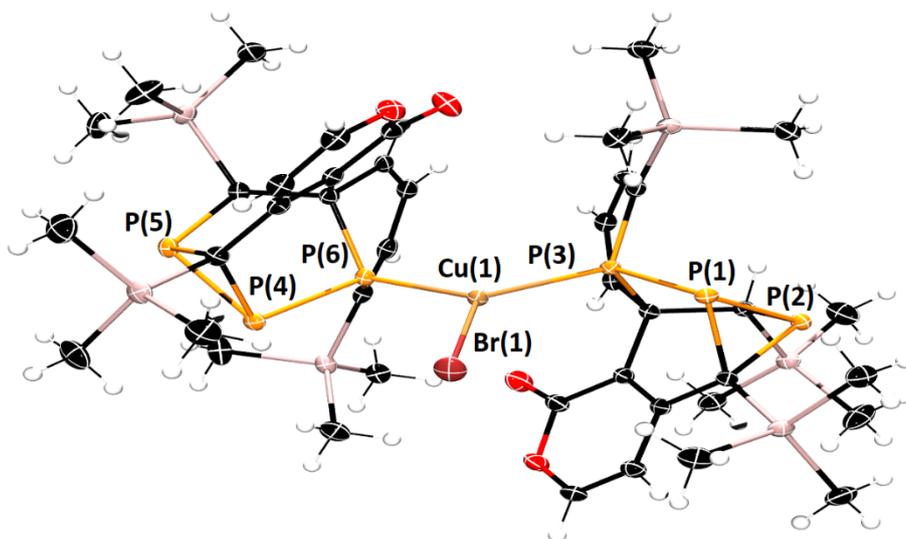


Abbildung 249: Molekülstruktur von **74** im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P(3)-Cu(1): 2.2477(8), P(6)-Cu(1): 2.2516(9), Cu(1)-Br(1): 2.3551(8), P(3)-(P1): 2.1832(10), P(1)-P(2): 2.1852(10), P(6)-P(4): 2.1850(10), P(4)-P(5): 2.1837(11); P(6)-Cu(1)-P(3): 129.48(3), P(6)-Cu(1)-Br(1): 112.76(2), P(3)-Cu(1)-Br(1): 117.60(2).

Das Kupfer(I)-Zentrum von **74** besitzt in der Molekülstruktur im Kristall eine trigonal-planare Geometrie. Zwei Liganden koordinieren in der Tat über das P(3)-Atom an das Metallzentrum. Die Struktur weist neben der Identität keine Symmetrie-Elemente auf, sodass das Produkt als ein racemisches Gemisch vorliegt, da beide Liganden die gleiche absolute Konfiguration besitzen. Die P-Cu-Bindungen mit 2.2477 und 2.2516 Å sind länger als die P-Cu-Bindungen in Phosphinin-Kupferkomplexen (~ 2.19 Å, Vergleich Kapitel 2 und 3) und sind möglicherweise auf den Verlust der Aromatizität der ehemaligen Phosphinin-Einheit und somit den schlechteren π -Akzeptoreigenschaften geschuldet. Der P-Cu-P-Winkel mit 129.5° ist größer als die benachbarten P-Cu-Br-Winkel, sodass die vorliegende Struktur eher eine verzerrte trigonal-planare Geometrie beschreibt. Dies ist eventuell auf den unterschiedlichen sterischen Anspruch der antiparallel zueinander liegenden Liganden zurückzuführen. Die strukturellen Parameter der P₃-Einheit erfahren durch die Komplexbildung keine signifikante Veränderung.

Aus einer gesättigten DCM-Lösung des AuCl-Koordinationsproduktes **75** konnten ebenfalls messbare Einkristalle erhalten werden (**Abbildung 250**).

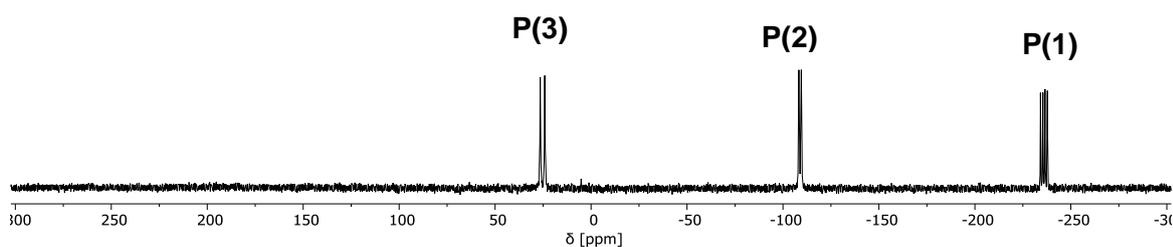


Abbildung 251: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion zwischen **65** und AgOTf in THF.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die vollständige Umsetzung des Eduktes unter Bildung einer definierten Koordinationsverbindung **76**, vergleichbar mit den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der CuBr- und AuCl-Koordinationsprodukte **74** und **75**. Entsprechend wird die Synthese eines ähnlichen Komplexes angenommen, welcher vermutlich ebenfalls über das P(3)-Atom des Liganden koordiniert ist. Eine vollständige strukturelle Charakterisierung über Einkristallröntgenstrukturanalyse war bis jetzt jedoch erfolglos.

4.3 Zusammenfassung

Auf der Suche nach einem alternativen synthetischen Zugang zu 6,6'-Bis(trimethylsilyl)-2,2'-diphosphinin **52** wurde in diesem Kapitel die erstmalige Homokupplung von in 3-Position substituierten 2-Pyronen zur Darstellung des neuartigen Di-2-Pyrons **63** beschrieben. Der Einsatz von Kaliumphosphat ermöglichte sowohl die Miyaura-Borylierung des 3-OTf-2-Pyrons **38** mit B_2pin_2 als auch die anschließende Negishi-Kupplung von **38** mit *in situ* generiertem 3-Bpin-2-Pyron in einer Eintopfreaktion. Dieses Reaktionsprotokoll ist der Stille-Kupplung von 3- SnBu_3 -2-Pyron **48** mit 3-Brom-2-Pyron **35** und den damit einhergehenden geringen Ausbeuten und der Handhabung von giftigen Verbindungen wesentlich überlegen, sodass die Reaktivität des Di-2-Pyrons **63** gegenüber verschiedenen Phosphaalkinen untersucht wurde. Während die Reaktion mit NaOCP und $t\text{Bu}$ -Phosphaalkin zu unschlüssigen Ergebnissen führte, wurde unter Verwendung von überschüssigem TMS-Phosphaalkin eine unerwartete Kaskaden-Reaktion, bestehend aus insgesamt vier perizyklischen Reaktionen, beobachtet. Die bei dieser hochselektiven Reaktion erhaltenen Produkte wurden erfolgreich als Phosphinin-Pyron **64**, das 6,6'-Bis(trimethylsilyl)-2,2'-diphosphinin **52** und als eine neuartige P_3 -Käfig-Verbindung **65** charakterisiert, wobei die Struktur von letzterem durch Einkristallröntgenstrukturanalyse vollständig aufgeklärt wurde. Ein durch DFT-Berechnungen unterstützter Mechanismus gibt einen detaillierten Einblick in die Reaktionsabfolge und beschreibt das Phosphinin-Pyron **64** als ein elementares Zwischenprodukt, welches in zwei konkurrierenden Reaktionen entweder zum 2,2'-Diphosphinin **52** oder zum Hauptprodukt **65** umgesetzt werden kann. Entsprechend wurde in einer Reihe von

Reaktivitätsstudien versucht, das Produktverhältnis zu Gunsten des 2,2'-Diphosphinins **52** zu verschieben, was nur im Ansatz erfolgreich war. In diesem Zusammenhang wurde die Reaktivität des (*Bis*(Trimethylsilyl)methylen)chlorphosphans **68** als Phosphaalken mit dem Di-2-Pyron **63** und unterschiedlich substituierten 2-Pyronen untersucht, wobei ein alternativer synthetischer Zugang zu Phosphininen aufgezeigt wurde. Des Weiteren wurde die Koordinationschemie des Phosphinin-Pyrons **64**, des 2,2'-Diphosphinins **52** und der P₃-Käfig-Verbindung **65** untersucht, wobei die vollständig strukturell charakterisierten CuBr- und AuCl-Koordinationsprodukte **74** und **75** von letzterem die bevorzugte Koordination des Liganden über dessen P(3)-Atom aufweisen, was ebenfalls durch DFT-Berechnungen unterstützt wird.

4.4 Experimenteller Teil

4.4.1 DFT-Rechnungen

Die Inhalte der DFT-Rechnungen in **Abbildung 198**, **Abbildung 199**, **Abbildung 201** und **Abbildung 246** wurden von Dániel Buzsáki und von Prof. Dr. László Nyulászi (*Budapest University of Technology and Economics, HU*) erstellt.

*Tabelle 9: Gibbs-Energien ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) der Übergangszustände und Intermediate aus **Abbildung 198** auf unterschiedlichen Niveaus der Theorie. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Gibbs-Energien bei $T = 298\text{ K}$ erhalten.*

Niveau der Theorie	CA1	IN1	E1	64
M06-2X/ 6-31+G*	25.2	-2.1	21.2	-44.9
M06-2X/ cc-pVTZ	22.7	-4.0	19.0	-55.5
M06-2X-D3/ cc-pVTZ, PCM = Toluol	23.0	-3.6	18.8	-54.0
M06-2X-D3/ cc-pVTZ, $T = 383\text{ K}$	26.6	0.3	22.5	-50.5
B3LYP/ cc-pVTZ, $T = 383\text{ K}$	29.4	10.0	23.3	-50.3
ω B97XD/ 6-311+G**	26.3	-3.6	15.4	-51.4
local-CCSD(T)/ cc-pVTZ ^a	27.4	0.0	21.9	-51.3

^aGeometrie und Korrekturen der Gibbs-Energien wurden durch Rechnungen auf dem M06-2X/cc-pVTZ-Niveau bei $T = 383\text{K}$ erhalten

Tabelle 10: Gibbs-Energien ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) der Übergangszustände und Intermediate aus **Abbildung 199** auf unterschiedlichen Niveaus der Theorie. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Gibbs-Energien bei $T = 298\text{ K}$ erhalten.

Niveau der Theorie	CA2	IN2	E2	52
M06-2X/ 6-31+G*	20.0	-6.3	13.7	-51.0
M06-2X/ cc-pVTZ	24.0	-2.1	17.9	-55.4
M06-2X-D3/ cc-pVTZ, PCM = Toluol	24.6	-1.0	18.3	-53.1
M06-2X-D3/ cc-pVTZ, $T = 383\text{ K}$	28.7	3.2	22.5	-49.2
B3LYP/ cc-pVTZ, $T = 383\text{ K}$	31.4	14.6	23.8	-48.7
ω B97XD/ 6-311+G**	27.8	-1.0	14.7	-50.8
local-CCSD(T)/ cc-pVTZ ^a	28.6	2.2	21.4	-50.3

^aGeometrie und Korrekturen der Gibbs-Energien wurden durch Rechnungen auf dem M06-2X/cc-pVTZ-Niveau bei $T = 383\text{ K}$ erhalten

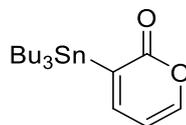
*Tabelle II: Gibbs-Energien (kcal·mol⁻¹) der Übergangszustände und Intermediate aus **Abbildung 201** auf unterschiedlichen Niveaus der Theorie. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Gibbs-Energien bei T = 298 K erhalten.*

Niveau der Theorie	CA3	64'	ENE	64''	CA4	65
M06-2X/ 6-31+G*	22.9	-1.2	14.0	-17.3	-3.9	-44.4
M06-2X/ cc-pVTZ	23.4	1.3	12.5	-18.6	-4.0	-39.5
M06-2X-D3/ cc-pVTZ, PCM = Toluol	25.0	2.2	13.9	-16.2	-3.2	-41.9
M06-2X-D3/ cc-pVTZ, T = 383 K	29.1	6.7	22.5	-8.3	5.8	-32.4
B3LYP/ cc-pVTZ, T = 383 K	28.6	12.4	26.2	-2.2	13.7	-24.4
ωB97XD/ 6-311+G**	27.5	3.2	18.9	-14.8	0.8	-39.7

Die Werte bezüglich der totalen Energien, thermischen Korrekturen und Kartesischen Koordinaten der in den Tabellen 9-11 aufgelisteten Übergangszustände und Intermediate befinden sich auf dem beigefügten Massenspeichergerät.

4.4.2 Synthese der Pyrone und Phosphinine

3-(Tributylstannyl)-2H-pyran-2-on (48)



Methode A

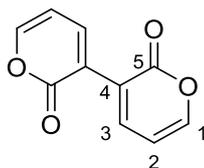
Zu einer Lösung aus **35** (85.0 mg, 486 μ mol, 1.0 Äq.) in 2 mL THF wurde unter Luftausschluss bei $T = 78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise *n*-BuLi (0.40 mL, 971 μ mol, 2.0 Äq.) zugegeben. Die orangefarbene Lösung wurde für zwei Stunden bei $T = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend mit SnBu₃Cl (160 mg, 486 μ mol, 1.0 Äq.) unter fortwährender Kühlung zugegeben. Die dunkle Lösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und mit wässriger NH₄Cl-Lösung (50 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Es konnte ein braunes Öl isoliert werden, das nicht dem Produkt entspricht.

Methode B

35 (900 mg, 5.14 mmol, 1.00 Äq.) und [Pd(PPh₃)₄] (178 mg, 0.15 mmol, 0.03 Äq.) wurden unter Luftausschluss in 25 mL THF gelöst und für zwei Stunden unter Reflux gerührt. Nach der Zugabe von Hexa-*n*-butyldizinn (3.60 g, 6.20 mmol, 1.20 Äq.) wurde die türkisfarbene Lösung für zwei Tage unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde von der schwarzen Lösung entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (EtOAc / *n*-Hexan: 1:10). Es konnte **48** (100 mg, 0.26 mmol, 5%) als farbloses Öl erhalten werden.

¹H-NMR (401 MHz, Chloroform-*d*): $\delta = 7.43$ (dd, $J = 5.1, 2.3$ Hz, 1H), 7.37 (dd, $J = 6.0, 2.3$ Hz, 1H), 6.13 (dd, $J = 6.0, 5.2$ Hz, 1H), $1.56 - 1.48$ (m, 6H), $1.37 - 1.25$ (m, 6H), $1.10 - 1.04$ (m, 6H), 0.88 (t, $J = 7.3$ Hz, 9H).

2H,2'H-[3,3'-Bipyran]-2,2'-dion (63)



Methode A

48 (90.0 mg, 233.7 μmol , 1.00 Äq.), 3-Brom-2-Pyron **35** (45.0 mg, 257 μmol , 1.10 Äq.), CuI (7.00 mg, 36.7 μmol , 0.10 Äq.) und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (15.0 mg, 13.0 μmol , 0.05 Äq.) wurden unter Luftausschluss mit 3 mL DMF versetzt und für einen Tag bei $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Zu dem dunklen Reaktionsgemisch wurden 50 mL einer gesättigten KF-Lösung zugegeben und der resultierende graue Niederschlag mit 80 mL Diethylether über Kieselgel abfiltriert. Die wässrige Phase der gelben Reaktionslösung wurde mit 50 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Die säulenchromatographische Aufreinigung des gelben Rückstandes lieferte einen braunen Rückstand (EtOAc / *n*-Hexan: 1:1), welcher in DCM suspendiert und anschließend über Celite filtriert wurde. Es konnte **63** als braune Kristalle erhalten werden (2.71 mg, 26.3 μmol , 6%).

Methode B

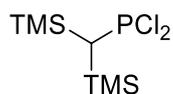
Ein Gemisch aus **38** (0.50 g, 2.05 mmol, 1.00 Äq.), Bis-(pinakolato)-dibor (0.29 g, 1.13 mmol, 0.55 Äq.), K_3PO_4 (1.31 g, 6.15 mmol, 3.00 Äq.) und $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$ (0.07 g, 0.01 mmol, 0.05 Äq.) wurde unter Luftausschluss mit einer entgasten Lösung aus 40 mL THF und 4 mL dest. H_2O versetzt und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkle Lösung wurde mit 100 mL dest. H_2O versetzt und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (EtOAc / *n*-Hexan: 1:1) konnte **63** als beiger Feststoff (0.14 g, 0.74 mmol, 70%) erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 8.12$ (dd, $J = 6.9, 2.2$ Hz, 1H, 3-H), 7.52 (dd, $J = 5.1, 2.1$ Hz, 1H, 1-H), 6.38 (dd, $J = 6.9, 5.1$ Hz, 1H, 2-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 161.1$ (5-C), 152.0 (1-C), 142.9 (3-C), 121.4 (4-C), 107.1 (2-C) ppm.

ESI-MS (m/z) berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{Na}^+$ [$\text{M}+\text{Na}^+$]: 213.0158; gefunden: 213.0149

(Bis(trimethylsilyl)methyl)dichlorphosphan (67)

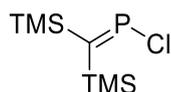


Zu einer Suspension aus mechanisch aktiviertem Magnesium (0.75 g, 30.8 mmol, 1.2 Äq) in 20 mL THF wurde unter Luftausschluss bei $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ langsam eine Lösung aus

(Chlormethylen)bis(trimethylsilan) (5.00 g, 25.7 mmol, 1.0 Äq.) in 10 mL THF zugetropft. Nach dem Einsetzen der Reaktion wurde die Heizquelle entfernt und die Lösung refluxiert durch fortwährendes Zutropfen gemäßigt weiter. Nach beendeter Zugabe wurde das dunkle Reaktionsgemisch für drei Stunden bei $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend filtriert. Das dunkle Filtrat wurde zu einer eisgekühlten Lösung aus PCl_3 (4.27 g, 30.8 mmol, 1.0 Äq.) in 15 mL THF unter starkem Rühren zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde das Kältebad entfernt und es setzte innerhalb von 10 Minuten eine farblose Niederschlagsbildung ein. Die farblose Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite filtriert und mit Et_2O (4 x 20 mL) gewaschen. Die erhaltene Suspension wurde vom Lösungsmittel befreit und ergab einen öligen, gelben Rückstand als Rohprodukt **67**.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, no solvent): $\delta = 224.6$ (s) ppm.

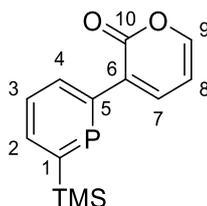
(Bis(trimethylsilyl)methylen)chlorphosphan (68)



Zu einem Reaktionsgemisch aus dem Rohprodukt **67** (Annahme: 20.5 mmol, 1.00 Äq.) der vorherigen Reaktion in 20 mL Et_2O wurde unter Luftausschluss langsam eine Lösung aus DABCO (4.26 g, 38.0 mmol, 1.85 Äq.) in 60 mL Et_2O zugetropft. Die gelbe Suspension wurde für 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, über Kieselgel filtriert und mit 20 mL Et_2O eluiert. Das orangene Filtrat wurde bei 11 mbar vom Lösungsmittel befreit und bei $5.6 \cdot 10^{-2}$ mbar und $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Trockeneiskühlung des Auffangkolbens destilliert. Es konnte **68** als ein rosafarbenes Öl (2.48 g, 11.0 mmol) erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Acetonitril- d_3): $\delta = 339.6$ (s) ppm.

3-(6-(Trimethylsilyl)phosphinin-2-yl)-2H-pyran-2-on (64)



Zu einer refluxierenden Suspension aus **63** (350 mg, 1.84 mmol, 1.0 Äq.) in 100 mL Toluol wurde unter Luftausschluss eine Lösung aus TMS-Phosphaalkin (2.88 mmol, 1.56 Äq.) in 80 mL Toluol in einem Zeitraum von 4 Stunden zugetropft und anschließend für 12 Stunden unter Reflux gerührt.

Das dunkle Reaktionsgemisch wurde vom Lösungsmittel im Vakuum befreit und der braune Rückstand säulenchromatographisch (EtOAc / *n*-Hexan: 1:4) aufgereinigt. Es konnte **64** (74.8 mg, 0.29 mmol, 15%) als ein beiger Feststoff erhalten werden.

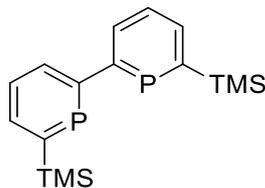
¹H-NMR (400 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 8.13 (ddd, J = 8.5, 4.8, 0.7 Hz, 1H, 4-H), 8.06 (ddd, J = 11.1, 7.9, 0.7 Hz, 1H, 2-H), 7.60 - 7.52 (m, 3H, 3-H, 7-H, 9-H), 6.37 (ddd, J = 6.7, 5.1, 0.4 Hz, 1H, 8-H), 0.38 (d, J = 0.9 Hz, 9H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 171.4 (d, J_{PC} = 77.4 Hz, 1-C), 164.2 (d, J_{PC} = 61.4 Hz, 5-C), 161.8 (d, J_{PC} = 4.4 Hz, 10-C), 151.8 (d, J_{PC} = 1.5 Hz, 9-C), 140.0 (d, J_{PC} = 15.3 Hz, 7-C), 138.3 (d, J_{PC} = 12.6 Hz, 2-C), 135.2 (d, J_{PC} = 10.9 Hz, 4-C), 131.2 (d, J_{PC} = 23.7 Hz, 6-C), 128.6 (d, J_{PC} = 20.3 Hz, 3-C), 107.4 (s, 8-C), 0.1 (d, J_{PC} = 6.4 Hz, CH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Methylenchlorid -*d*₂): δ = 229.9 (s) ppm.

ESI-MS (m/z) berechnet für C₁₃H₁₅O₂PSiNa⁺ [M+Na⁺]: 285.0471; gefunden: 285.0470

6,6'-Bis(trimethylsilyl)-2,2'-diphosphinin (**52**)



Methode A

Ein Reaktionsgemisch aus **63** (15.0 mg, 78.9 μ mol, 1.0 Äq.) in entweder MeCN/DME/Toluol/Diglyme wurde unter Luftausschluss mit (Bis(trimethylsilyl)methylen)chlorphosphan **68** (17.7 mg, 78.9 μ mol, 1.0 Äq.) versetzt und über Nacht bei der Lösungsmittel entsprechenden Siedetemperatur unter Rückfluss gerührt. Es konnte keine Produktbildung festgestellt werden.

Methode B

Zu einer refluxierenden Suspension aus **63** (350 mg, 1.84 mmol, 1.0 Äq.) in 100 mL Toluol wurde unter Luftausschluss eine Lösung aus TMS-Phosphaalkin (2.88 mmol, 1.56 Äq.) in 80 mL Toluol in einem Zeitraum von 4 Stunden zugetropft und anschließend für 12 Stunden unter Reflux gerührt. Das dunkle Reaktionsgemisch wurde vom Lösungsmittel im Hochvakuum befreit und der braune Rückstand säulenchromatographisch (*n*-Hexan) aufgereinigt. Nach Sublimation (T = 50 °C, 5×10^{-2} mbar) konnte **52** (70.1 mg, 0.21 mmol, 11%) als ein weißer, kristalliner Feststoff erhalten werden.

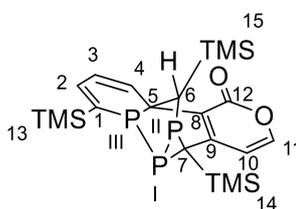
¹H-NMR (400 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 8.11 – 8.05 (m, 1H, Ar), 8.04 – 8.00 (m, 1H, Ar), 7.64 - 7.58 (m, 1H, Ar), 0.40 (s, 9H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 173.6 (d, J_{PC} = 38.4 Hz), 171.8 (d, J_{PC} = 76.3 Hz), 137.6 (t, J_{PC} = 5.5 Hz), 133.7, 129.4 (t, J_{PC} = 9.9 Hz), 0.2 (t, J_{PC} = 3.1 Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Methylenchlorid -*d*₂): δ = 221.3 (s) ppm.

ESI-MS (m/z) berechnet für C₁₆H₂₄P₂Si₂Na⁺ [M+Na⁺]: 357.0784; gefunden: 357.0778

(1*R*,2*R*,7*aR*,11*bS*,12*R*)-4,11*b*,12-*Tris*(trimethylsilyl)-1,7*a*-methanodiphosphireno[1',3':1,6]phosphinino[1',2':2,3][1,2]diphosphinino[4,5-*c*]pyran-8(11*bH*)-on (65)



Zu einer refluxierenden Suspension aus **63** (350 mg, 1.84 mmol, 1.0 Äq.) in 100 mL Toluol wurde unter Luftausschluss eine Lösung aus TMS-Phosphaalkin (2.88 mmol, 1.56 Äq.) in 80 mL Toluol in einem Zeitraum von 4 Stunden zugetropft und anschließend für 12 Stunden unter Reflux gerührt. Das dunkle Reaktionsgemisch wurde vom Lösungsmittel im Hochvakuum befreit und der braune Rückstand säulenchromatographisch (EtOAc / *n*-Hexan: 1:4) aufgereinigt. Nach Sublimation ($T = 110$ °C, 5×10^{-2} mbar) konnte **65** (367 mg, 0.74 mmol, 40%) als ein weißer Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 8.01 – 7.95 (m, 1H, 4-H), 7.30 (dd, $J = 5.6, 2.1$ Hz, 1H, 10-H), 6.55 (ddd, $J = 15.5, 5.5, 1.4$ Hz, 1H, 2-H), 6.46 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H, 11-H), 5.97 (dd, $J = 10.7, 5.5$ Hz, 1H, 3-H), 1.70 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H, 6-H), 0.28 (s, 9H, 13-Si(CH₃)₃), 0.26 (s, 9H, 14-Si(CH₃)₃) 0.05 (s, 9H, 15-Si(CH₃)₃) ppm.

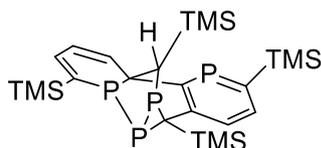
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*): δ = 159.7 (d, J_{PC} = 4.0 Hz, 12-C), 152.8 – 152.6 (m, 9-C), 147.4 (d, J_{PC} = 3.3 Hz, 10-C), 136.7 (t, J_{PC} = 5.5 Hz, 2-C), 134.9 – 134.7 (m, 4-C), 129.1 (d, J_{PC} = 57.0 Hz, 1-C), 123.3 (dd, J_{PC} = 13.4, 2.5 Hz, 3-C), 121.5 (d, J_{PC} = 12.9 Hz, 8-C), 110.3 (d, J_{PC} = 2.9 Hz, 11-C), 45.5 (d, J_{PC} = 29.9 Hz, 5-C), 40.9 (dt, J_{PC} = 61.7, 4.9 Hz, 6-C), 23.7 – 22.4 (m, 7-C), 1.8 (d, J_{PC} = 6.2 Hz, 15-Si(CH₃)₃), 0.3 (t, J_{PC} = 6.4 Hz), -0.2 (dd, J_{PC} = 5.5, 1.0 Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Methylenchlorid -*d*₂): δ = 20.8 (dd, J_{PP} = 360.7, 10.4 Hz, III-P), -107.3 (dd, J_{PC} = 214.2, 10.4 Hz, II-P), -210.8 (dd, J_{PC} = 360.8, 214.2 Hz, I-P) ppm.

ESI-MS (m/z) berechnet für $C_{21}H_{33}O_2P_3Si_3K^+$ [M+K⁺]: 533.0633; gefunden: 533.0835.

Elementaranalyse berechnet für $C_{21}H_{33}O_2P_3Si_3$ C: 50.99 H: 6.72; gefunden: C 50.99 H 6.776.

(1*R*,2*R*,7*aR*,11*bS*,12*R*)-4,9,11*b*,12-Tetrakis(trimethylsilyl)-11*bH*-1,7*a*-methanodiphosfireno[1,3-*b*]bis(phosphinino)[3,2-*d*:2',1'-*f*][1,2]Diphosphinin (66**)**



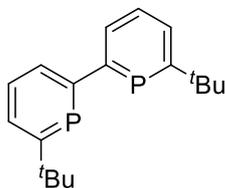
Zu einer refluxierenden Suspension aus **63** (350 mg, 1.84 mmol, 1.0 Äq.) in 100 mL Toluol wurde unter Luftausschluss eine Lösung aus TMS-Phosphaalkin (2.88 mmol, 1.56 Äq.) in 80 mL Toluol in einem Zeitraum von 4 Stunden zugetropft und anschließend für 12 Stunden unter Reflux gerührt. Das dunkle Reaktionsgemisch wurde vom Lösungsmittel im Hochvakuum befreit und der braune Rückstand säulenchromatographisch (*n*-Hexan) aufgereinigt. Es konnte verunreinigtes **66** als gelber Feststoff (73.0 mg, 0.14 mmol, 8%) erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 7.91 (ddd, J = 10.7, 8.4, 2.0 Hz, 1H), 7.76 – 7.69 (m, 2H), 6.65 – 6.58 (m, 1H), 6.20 (dd, J = 10.4, 5.4 Hz, 1H), 1.72 (dd, J_{PH} = 3.5, 1.9 Hz, 1H), 0.36 (s, 9H), 0.34 (s, 19H), 0.29 (s, 9H), 0.09 (s, 9H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Methylenchlorid -*d*₂): δ = 214.02 (d, J_{PP} = 19.2 Hz), 20.47 (ddd, J_{PP} = 350.9, 19.1, 10.0 Hz), -118.06 (dd, J_{PP} = 204.2, 10.1 Hz), -232.21 (dd, J_{PP} = 351.1, 204.2 Hz) ppm.

ESI-MS (m/z) berechnet für $C_{23}H_{44}P_4Si_4$ [M+H⁺]: 567.1387; gefunden: 567.1374.

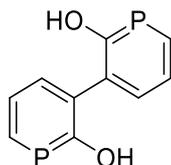
6,6'-Di-*tert*-butyl-2,2'-diphosphinin



In einer Testreaktion wurde ein Reaktionsgemisch aus **63** (10.0 mg, 52.6 μ mol) und 1 mL ^tBu-CP (unbekannte Konzentration) in Toluol unter Luftausschluss für 24 Stunden bei T = 115 °C gerührt.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Toluol): δ = 199.8 (s), 194.3 (s) ppm.

[3,3'-Diphosphinin]-2,2'-diol (**69**)

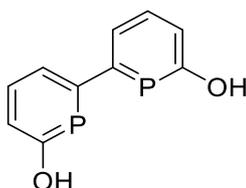


Eine Lösung aus **63** (57.0 mg, 303 μmol , 1.0 Äq.) und $\text{NaOCP}_{(2.5\times\text{Dioxane})}$ (194 mg, 606 μmol , 2.0 Äq.) in 10 mL THF wurde unter Luftausschluss über Nacht bei $T = 85\text{ }^\circ\text{C}$ unter Reflux gerührt. Zu der gelborangenen Suspension wurden anschließend 0.6 mL einer 2M $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch für dreißig Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die nun gelbe Suspension wurde über Celite filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel im Hochvakuum befreit. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung ($\text{EtOAc} / n\text{-Hexan}$: 2:1) mit 1%iger Essigsäure konnte ein Produktgemisch von **69** erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- d_8): $\delta = 132.6$ (s), 132.5 (s), 132.1 (s) ppm.

APCI-MS (m/z)	für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OP}_2^-$ [M-OH $^+$]	berechnet 204.99 gefunden 204.9
	für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{P}_2^-$ [M-H $^+$]	berechnet 220.99 gefunden 220.9

[2,2'-Diphosphinin]-6,6'-diol

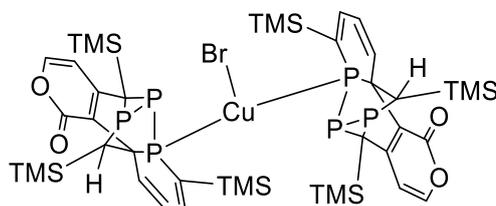


Eine Suspension aus $\text{NaOCP}_{(2.5\times\text{Dioxan})}$ (177 mg, 555 μmol , 2.0 Äq.) in 10 mL THF wurde unter Luftausschluss langsam zu einer Lösung aus Dibenzo-[18]Krone-6 (200 mg, 555 μmol , 2.0 Äq.) in 10 mL THF zugetropft und das beige Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von **63** (50.0 mg, 263 μmol , 1.0 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ unter Reflux gerührt. Die orangerote Suspension wurde bei Raumtemperatur mit 0.6 mL einer 2M $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung versetzt und das resultierende gelbe Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Nachdem das gelbe Filtrat vom Lösungsmittel befreit wurde, konnte ein gelber Rückstand als Nebenprodukt erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- d_8): $\delta = 5.0$ (s), 2.8 (s) ppm.

4.4.3 Koordinationschemie

Reaktion von (65) mit [CuBr·SMe₂] (74)



Ein Gemisch aus **65** (25.0 mg, 50.5 μmol , 1.0 Äq.) und [CuBr·SMe₂] (10.0 mg, 50.5 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss in 2 mL DCM gelöst und für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbgrüne Lösung wurde über Celite filtriert und vom Lösungsmittel im Hochvakuum befreit. Es konnte **74** (51.0 mg, 45.1 μmol , 89%) als gelber Feststoff erhalten werden.

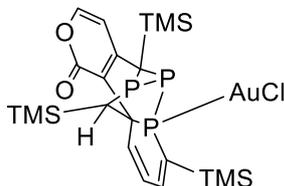
¹H-NMR (400 MHz, Methylenchlorid -d₂): δ = 8.21 (dd, J = 11.6, 11.6 Hz, 1H), 7.40 – 7.33 (m, 1H), 6.64 (dd, J = 27.3, 5.5 Hz, 1H), 6.47 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 6.01 (ddd, J = 10.6, 5.4, 2.2 Hz, 1H), 1.76 (d, J = 4.1 Hz, 1H), 0.33 (s, 9H), 0.32 (s, 9H), 0.05 (s, 9H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Methylenchlorid -d₂): δ = 159.8 (d, J_{PC} = 4.4 Hz), 153.1 (d, J_{PC} = 6.3 Hz), 148.6, 139.4 (d, J_{PC} = 2.9 Hz), 135.3, 125.1 (d, J_{PC} = 20.9 Hz), 123.4 (d, J_{PC} = 21.1 Hz), 120.2 (d, J_{PC} = 6.0 Hz), 110.5, 43.9, 39.7 (d, J_{PC} = 51.6 Hz), 23.0, 1.4, 0.5 (d, J_{PC} = 5.7 Hz), 0.4 (t, J_{PC} = 6.4 Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Methylenchlorid -d₂): δ = 22.2 (d, J_{PP} = 359.3 Hz), -107.3 (d, J_{PP} = 205.1 Hz), -229.3 (dd, J_{PP} = 351.3, 206.7 Hz) ppm.

ESI-MS (m/z) berechnet für C₄₂H₆₆O₄P₆Si₆CuBrNa⁺ [M+Na⁺]: 1153.0374; gefunden: 1153.0329

Reaktion von (65) mit [AuCl·SMe₂] (75)



Ein Gemisch aus **65** (25.0 mg, 50.5 μmol , 1.0 Äq.) und [AuCl·SMe₂] (15.0 mg, 50.5 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss in 2 mL DCM gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Lösung wurde über Celite filtriert und vom Lösungsmittel im Hochvakuum befreit. Es konnte **75** (31.0 mg, 42.6 μmol , 85%) als gelber Feststoff erhalten werden.

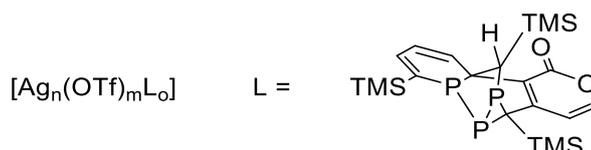
^1H -NMR (400 MHz, Methylenchlorid- d_2): δ = 8.13 (dd, J = 15.2, 10.8 Hz, 1H), 7.48 (dd, J = 5.6, 2.3 Hz, 1H), 6.81 (dd, J = 37.8, 5.8 Hz, 1H), 6.55 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 6.19 (ddd, J = 10.7, 5.8, 3.4 Hz, 1H), 1.64 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 0.38 (s, 9H), 0.33 (s, 9H), 0.09 (s, 9H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Methylenchlorid- d_2): δ = 159.2 (d, J_{PC} = 4.7 Hz), 152.0 (d, J_{PC} = 12.9 Hz), 149.6 (d, J_{PC} = 3.2 Hz), 143.6 (dd, J_{PC} = 5.4, 2.2 Hz), 136.3, 122.7 (d, J_{PC} = 26.2 Hz), 121.7, 120.3, 110.0 (d, J_{PC} = 3.6 Hz), 43.3 (d, J_{PC} = 15.6 Hz), 38.1 (dd, J_{PC} = 63.7, 3.4 Hz), 25.2 (d, J_{PC} = 2.6 Hz), 1.3 – 1.1 (m), -0.1 (t, J_{PC} = 6.7 Hz), -0.2 (dd, J_{PC} = 5.1, 1.5 Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid - d_2): δ = 51.4 (d, J_{PP} = 369.6 Hz), -105.0 (dd, J_{PP} = 203.9, 6.6 Hz), -250.5 (dd, J_{PP} = 369.6, 205.1 Hz) ppm.

ESI-MS (m/z) berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{P}_3\text{Si}_3\text{AuClNa}^+$ [$\text{M}+\text{Na}^+$]: 749.0247; gefunden: 749.0230.

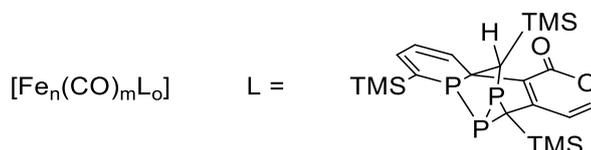
Reaktion von (65) mit AgOTf (76)



Ein Gemisch aus **65** (40.0 mg, 80.9 μmol , 1.0 Äq.) und AgOTf (20.0 mg, 80.9 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss in 1 mL THF gelöst und für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Lösung wurde über Celite filtriert und vom Lösungsmittel im Hochvakuum befreit. Es konnte **76** als ein gelber Feststoff erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF): δ = 25.28 (d, J = 378.1 Hz), -108.91 (d, J = 207.3 Hz), -235.99 (dd, J = 380.2, 204.4 Hz) ppm.

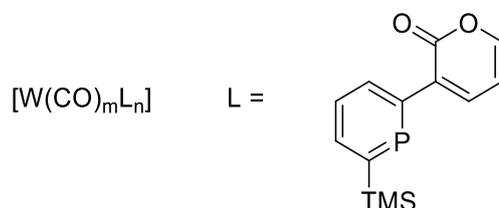
Reaktion von (65) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$



Ein Gemisch aus **65** (10.0 mg, 20.2 μmol , 1.0 Äq.) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (8.00 mg, 22.2 μmol , 1.1 Äq.) wurden unter Luftausschluss in 5 mL *n*-Pentan gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Suspension wurde vom Lösungsmittel im Hochvakuum befreit, der Rückstand in 1 mL DCM aufgenommen und über Celite filtriert.

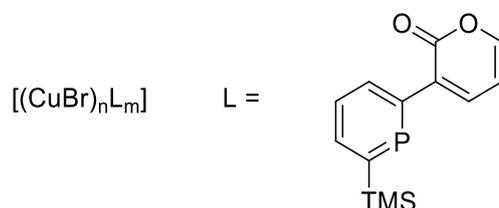
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid): $\delta = 86.03$ (d, $J = 356.7$ Hz), -107.28 (d, $J = 214.6$ Hz), -226.12 (dd, $J = 357.3, 215.1$ Hz) ppm.

Reaktion von (64) mit $[\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}]$ (72)



$[\text{W}(\text{CO})_6]$ (40.0 mg, 114 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss in 4 mL THF gelöst und für 4 Stunden unter UV-Licht bestrahlt, wobei alle 60 Minuten der Überdruck abgelassen wurde. Zu der gelben Lösung wurde eine Lösung aus **64** (30.0 mg, 114 μmol , 1.0 Äq.) in 2 mL THF zugegeben und die resultierende orangebraune Lösung über Nacht bei $T = 90$ °C gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch für zwei Tage unter UV-Licht bestrahlt. Es wurde keine Umsetzung beobachtet.

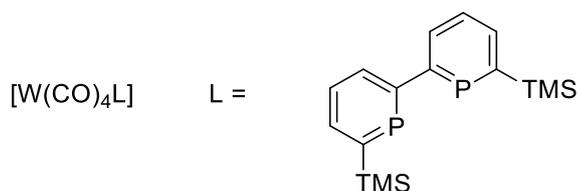
Reaktion von (64) mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ (70)



Eine Lösung aus **64** (30 mg, 114 μmol , 1.0 Äq.) und $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ (23.0 mg, 114 μmol , 1.0 Äq.) in 1 mL DCM wurde unter Luftausschluss für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und in einer Folgereaktion mit TMS-Phosphaalkin eingesetzt (*vide infra*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid): $\delta = 194.6$ (s) ppm.

Reaktion von (52) mit $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (73)

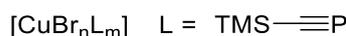


Eine Lösung aus **52** (10.0 mg, 29.9 μmol , 1.0 $\text{\AA}\text{q}$) und $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (10.5 mg, 29.9 μmol , 1.0 $\text{\AA}\text{q}$) in 3 mL THF wurde unter Luftausschluss für 24 Stunden unter UV-Licht gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan) konnte **73** als ein brauner Feststoff (1.21 mg, 1.90 μmol , 6%) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Tetrahydrofuran-*d*₈): δ = 8.67 – 8.59 (m, 1H), 8.17 – 8.03 (m, 1H), 7.59 – 7.52 (m, 1H), 0.59 (s, 9H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz Tetrahydrofuran-*d*₈): δ = 208.0 (s, $J_{\text{PW}} = 254.5$ Hz) ppm.

Reaktion von TMS-Phosphaalkin mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ (71)



1 mL einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin in Toluol unbekannter Konzentration wurde zu $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ (15.0 mg, 72.9 μmol) gegeben und die Suspension für 10 Minuten gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde nicht weiter aufgearbeitet.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Toluol): δ = 116.7 ppm.

4.4.4 Reaktionsoptimierung 2-Dipyron + TMS-Phosphaalkin

In allen folgenden Reaktionsdurchführungen wurde, wenn nicht anders angegeben, stets die Bildung des P_3 -Käfigs **65** als Hauptprodukt durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie identifiziert und nicht weiter aufgearbeitet. Alle Versuche wurden unter Luftausschluss durchgeführt.

Lewis-Säuren-Aktivierung

Ein Reaktionsgemisch aus **63** (50.0 mg, 263 μmol , 1.0 $\text{\AA}\text{q}$.) und AlCl_3 (4.00 mg, 26.3 μmol , 0.1 $\text{\AA}\text{q}$.) in einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin (2.0 $\text{\AA}\text{q}$.) in 15 mL Toluol wurde für zwei Stunden bei $T = 50$ °C gerührt. Nach Zugabe von 5 mL THF wurde das Reaktionsgemisch schrittweise alle 60 Minuten um 15 °C erhöht und anschließend über Nacht bei $T = 85$ °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte ein beiger Rückstand erhalten werden.

AlCl_3 (35.0 mg, 263 μmol , 1.0 Äq.) wurde mit 1 mL Et_2O versetzt und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von **63** (50.0 mg, 263 μmol , 1.0 Äq.) wurde die resultierende Suspension mit weiteren 4 mL Et_2O versetzt und kurzzeitig zum Sieden gebracht. Nach zwei Stunden wurden 5 mL DCM zugegeben, wobei es zu einer schwach exothermen Reaktion kam, in der das eingesetzte Dipyrone hoch viskos wurde. Es wurde im Anschluss eine Lösung aus TMS-Phosphaalkin (2.0 Äq.) in 15 mL Toluol zugegeben und das Reaktionsgemisch für 36 Stunden bei $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ refluxiert. Die dunkle Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit und ergab einen braunen Rückstand.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 229.9$ (s), 221.3 (s) ppm.

Ein Reaktionsgemisch aus **63** (60.0 mg, 316 μmol , 1.0 Äq.) und ZnBr_2 (70.0 mg, 316 μmol , 1.0 Äq.) wurde am Hochvakuum getrocknet. Nach der Zugabe von 1 mL DCM und einer Lösung TMS-Phosphaalkin in 0.5 mL Toluol wurde die Suspension über Nacht bei $T = 85\text{ }^\circ\text{C}$ refluxiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Toluol/Methylenchlorid): $\delta = 228.3$ (s), 205.6 (s) ppm.

Zu einer Lösung aus ZnBr_2 (15.0 mg, 66.6 μmol , 1.1 Äq.) in 1 mL THF wurde **63** (12.0 mg, 63.1 μmol , 1.0 Äq.) zugegeben. Nach der Zugabe einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin (exc.) in 3 mL Toluol wurde die gelbe Lösung über Nacht bei $T = 85\text{ }^\circ\text{C}$ refluxiert. Die orangebraune Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit, mit 1 mL THF und anschließend mit 50 mg ZnBr_2 versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei $T = 95\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und nach Zugabe einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin in 3 mL Toluol nochmals über Nacht bei $T = 95\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- d_8): $\delta = 229.1$ (s) ppm.

Temperatur-Einfluss

63 (30.0 mg, 158 μmol , 1.0 Äq.) wurde mit einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin in Toluol (553 μmol , 3.5 Äq.) über Nacht bei $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend für 24 Stunden bei $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt.

63 (30.0 mg, 158 μmol , 1.0 Äq.) wurde mit einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin in Toluol (553 μmol , 3.5 Äq.) über Nacht bei $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die dunkle Lösung wurde mit weiteren TMS-Phosphaalkin in Toluol (553 μmol , 3.5 Äq.) versetzt und erneut über Nacht bei $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt.

63 (30.0 mg, 158 μmol , 1.0 Äq.) wurde mit einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin in Toluol (553 μmol , 3.5 Äq.) über Nacht bei $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die dunkle Lösung wurde mit weiteren TMS-Phosphaalkin in Toluol (553 μmol , 3.5 Äq.) versetzt und erneut über Nacht bei $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt.

63 (30.0 mg, 158 μmol , 1.0 Äq.) wurde mit einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin in Toluol (553 μmol , 3.5 Äq.) über Nacht bei $T = 125\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt.

Druck-Einfluss

63 (78.0 mg, 410 μmol , 1.0 Äq.) wurde in einen Autoklaven vorgelegt und mit 9 mL einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin in Toluol (exc.) versetzt und über Nacht bei jeweils 10 oder 30 bar bei $T = 115\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt.

Reaktionsdurchführung-Optimierung

Zu einer refluxierenden Suspension aus **63** (46.0 mg, 242 μmol , 1.00 Äq.) in 15 mL Toluol wurde eine Lösung aus TMS-Phosphaalkin (exc.) in 17 mL Toluol langsam zugetropft und anschließend für 4 Stunden unter Reflux gerührt. Nach Zugabe von weiteren 30 mg **63** (157 μmol , 0.65 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch über Nacht unter Reflux gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum konnte ein beiger Rückstand erhalten werden.

Ein Gemisch aus **63** (30.0 mg, 158 μmol , 1.0 Äq.), TMS- $\text{CH}_2\text{-PCl}_2$ (60.0 mg, 316 μmol , 2.0 Äq.) und DABCO (78.0 mg, 695 μmol , 4.4 Äq.) wurde mit 10 mL DME versetzt und 15 Minuten unter Mikrowellenstrahlung gerührt. Es konnte keine Produktbildung beobachtet werden.

Zu einer refluxierenden Lösung aus **63** (120 mg, 632 μmol , 1.0 Äq.) in 100 mL DME wurde eine Lösung aus TMS-Phosphaalkin (1.26 mmol, 2.0 Äq.) in 17 mL Toluol langsam zugetropft und über Nacht bei $T = 115\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels der orangeroten Lösung konnte ein beiger Rückstand erhalten werden.

Einfluss der Stöchiometrie

63 (22.0 mg, 115 μmol , 1.0 Äq.) wurde mit 0.9 mL einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin in Toluol (115 μmol , 1.0 Äq.) über Nacht bei $T = 115\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt.

63 (25.0 mg, 131 μmol , 1.0 \AA q.) wurde mit 0.5 mL einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin in Toluol (131 μmol , 0.5 \AA q.) über Nacht bei $T = 115\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt.

63 (26.0 mg, 137 μmol , 1.0 \AA q.) wurde mit 50 mL Toluol und anschließend mit 1.1 mL einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin in Toluol (137 μmol , 1.0 \AA q.) versetzt und über Nacht bei $T = 115\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach einer weiteren Nacht Rühren bei Raumtemperatur hat sich das Rohprodukt zersetzt.

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Toluol): $\delta = 226.79$ (s), 31.5 (s) ppm.

Kapitel 5

Synthese und Reaktivität von Azid- und Amino-substituierten 2-Pyronen: Auf dem Weg zu neuen, Donor-funktionalisierten Phosphininen

5.1 Einleitung

Wie in Kapitel 1 gezeigt wurde, weisen Phosphinine verschiedene Koordinationsmodi auf, von denen der verbrückende Modus μ^2 nur selten in der Literatur erwähnt wurde. In einem aktuellen Beispiel beschreiben MATHEY *et al.* die Synthese von 2-Phosphinol, welches in der Reaktion mit Kupfer(I)chlorid den verbrückenden μ^2 -Koordinationsmodus einnimmt.^[56] Basierend auf dieser Beobachtung führte die Gruppe um GRÜTZMACHER Natural Resonance Theory (NRT) Berechnungen für das unsubstituierte Phosphinin, das 2-Phosphinol und das anionische 2-Phosphinolat durch.^[58] Die Ergebnisse für letzteres sind besonders interessant und sind in **Abbildung 252** dargestellt.

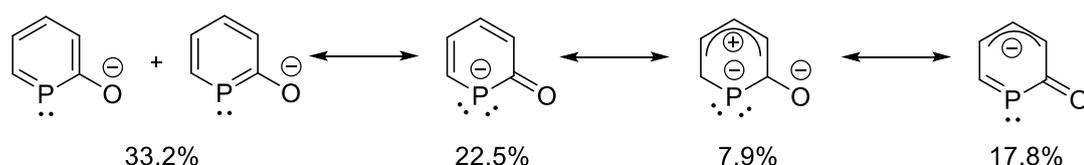


Abbildung 252: Gewichtung der verschiedenen Resonanzstrukturen anteilig am elektronischen Grundzustand des 2-Phosphinolats.

Der Anteil der Resonanzstruktur mit sechs π -Elektronen am elektronischen Grundzustand beträgt nur 33.2%, während die beiden Resonanzstrukturen, bei denen das Phosphoratom zwei freie Elektronenpaare besitzt, zusammen einen fast gleichwertigen Anteil von 30.4% aufweisen. Durch die π -donierenden Eigenschaften des Sauerstoffs wird dem 2-Phosphinolat folglich eine erhöhte Tendenz zugeschrieben, als ein verbrückender Vier-Elektronen-Donor zu fungieren, was letztendlich an entsprechenden Gold(I)- und Kupfer(I)-Koordinationsverbindungen gezeigt werden konnte.^[58] In dieser Hinsicht ist der mögliche Einfluss eines noch stärkeren π -Donors in Form einer Aminogruppe in α -Stellung zum Phosphoratom äußerst interessant. Die Delokalisierung des freien

Elektronenpaares der Aminogruppe in das π -System des Phosphinins sollte durch den elektropositiveren Charakter des Stickstoffs im Vergleich zum Sauerstoff begünstigter sein und würde mit einer planaren C-N-Bindung einhergehen (**Abbildung 253**).

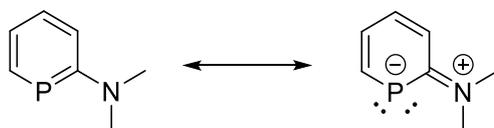


Abbildung 253: Resonanzstrukturen eines bisher unbekanntes Dimethylaminophosphinins.

Die Synthese von Komplexverbindungen, in denen das niederkoordinierte Phosphoratom verbrückend wirkt, wurde von HEINICKE mit einem ähnlichen Ligandensystem bereits beschrieben (**Abbildung 254**).^[156] Die cyclischen 1,3-Benzazaphosphole sind der Abfolge der Donoratome und Doppelbindungen nach mit einem offenen 2-Aminophosphinin vergleichbar.

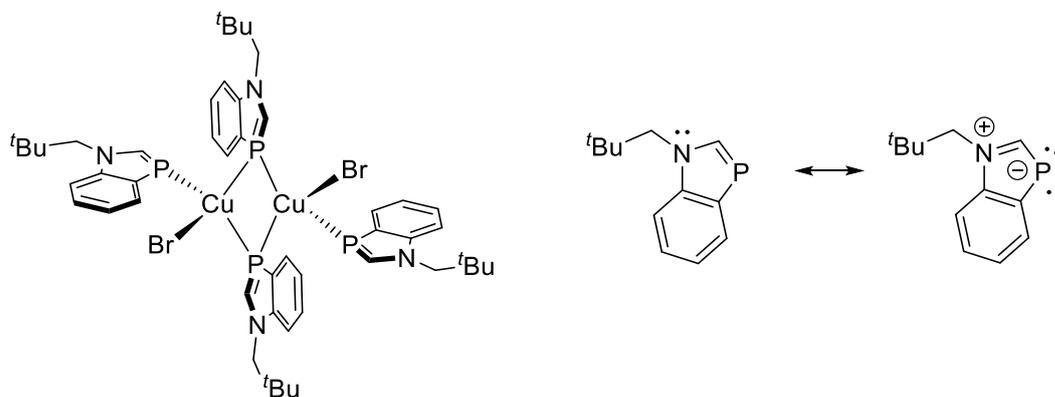


Abbildung 254: Verbrückende Koordination des 1,3-Benzazaphosphols mit Kupfer(I)-bromid und postulierte π -Konjugation.

Die erhöhten π -Donoreigenschaften des Phosphors im 1,3-Benzazaphosphol werden der Konjugation des freien Elektronenpaares des Amins zugeschrieben und zusätzlich durch DFT-Berechnungen unterstützt.^[156] Diese 1,3-Benzazaphosphol-Derivate weisen zudem Ähnlichkeiten zu den invers-polarisierten Phosphaalkenen auf. Diese unterscheiden sich von den „klassisch-polarisierten“ Phosphaalkenen ($P^{\delta+}=C^{\delta-}$, gemäß der Elektronegativitäten) durch eine inverse Elektronenverteilung der P-C-Doppelbindung ($P^{\delta-}=C^{\delta+}$). Die inverse Polarisierung wird ebenfalls auf die π -Konjugation der jeweiligen Substituenten am Kohlenstoff zurückgeführt und wird durch quantenchemische Berechnungen unterstützt (**Abbildung 255**).^[157]

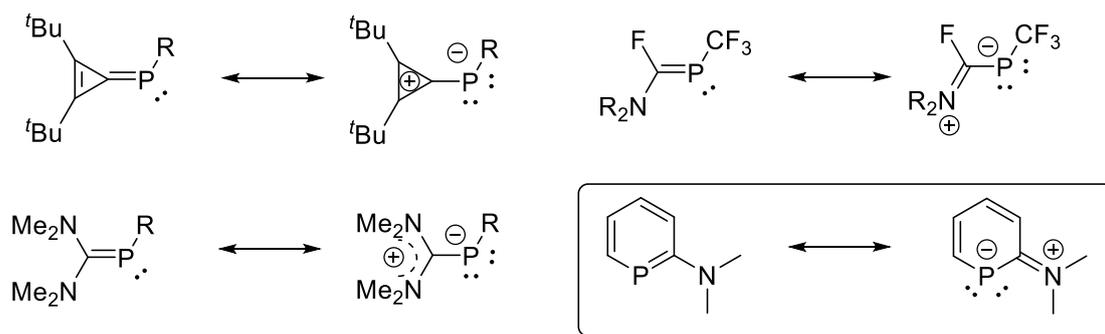


Abbildung 255: Resonanzstrukturen von Phosphaalkenen mit inverser Elektronenverteilung und Anwendung des Konzeptes auf ein bisher unbekanntes 2-Aminophosphinin.

Als einen weiteren Vertreter der invers-polarisierten Phosphaalkene können Carben-stabilisierte Phosphinidene genannt werden, deren Phosphoratome in Komplexverbindungen ebenfalls einen μ^2 -Modus aufweisen (**Abbildung 256**).^[158]

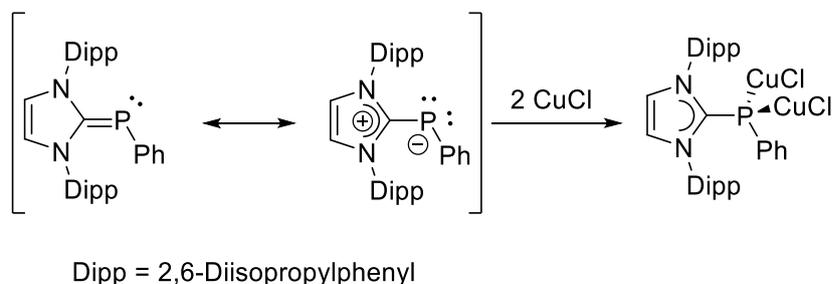


Abbildung 256: Carben-stabilisierte Phosphinidene als invers polarisierte Phosphaalkene.

Die Synthese eines bisher unbekanntes 2-Aminophosphinins könnte somit das Konzept der invers-polarisierten Phosphaalkene auf Phosphinine als eine der bedeutendsten Vertreter der niederkoordinierten Phosphorverbindungen erweitern.

Der Einbau von stickstoffhaltigen Donor-Funktionalitäten unter Bildung eines chelatierenden Phosphinin-Liganden wurde erstmalig von MATHEY in Form des NIPHOS-Liganden und später von MÜLLER durch die Synthese eines Pyridin-funktionalisierten Phosphinins beschrieben (**Abbildung 257**).^[15,18]

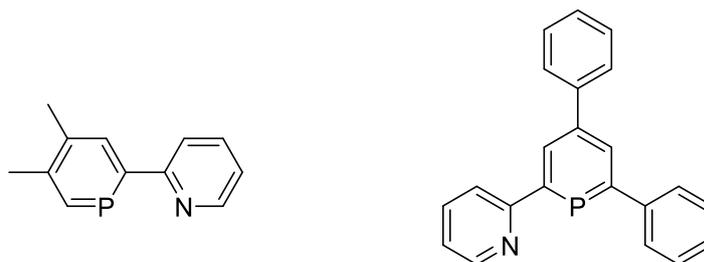


Abbildung 257: P,N-Hybridliganden, links: NIPHOS-Ligand, rechts: Pyridin-funktionalisiertes 2,4,6-Triarylphosphinin.

P,N-Hybridliganden ermöglichen eine vielseitige Koordinationschemie, da sowohl das härtere Stickstoff- als auch das weichere Phosphoratom unter unterschiedlichen Bedingungen an einer Koordination beteiligt sein kann.^[159] Die Kombination der charakteristischen Bindungspräferenzen der P,N-Donoratome ermöglichen ein effektives Zusammenspiel zwischen dem Hybridliganden und dem Metallzentrum. Der hemilabile Charakter von P,N-Hybridliganden findet vor allem Anwendung in der homogenen Katalyse.^[160] In dieser Hinsicht ist die Substitution der Pyridin-Einheit durch 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole ebenfalls von Interesse, da der fünfgliedrige Heterozyklus sowohl über das Phosphor- als auch über die Stickstoffatome an ein Metallzentrum koordinieren kann.^[12] Analog zu den Phosphininen repräsentieren Triazaphosphole aromatische, niederkoordinierte Phosphorverbindungen, welche zudem in verschiedenen Konstitutionsisomeren auftreten können. Die Synthese dieser Substanzklasse geschieht typischerweise über eine [3+2]-Cycloaddition eines organischen Azids und eines Phosphaalkins und verläuft aufgrund der polarisierten P-C-Bindung regioselektiv (**Abbildung 258**).^[161]

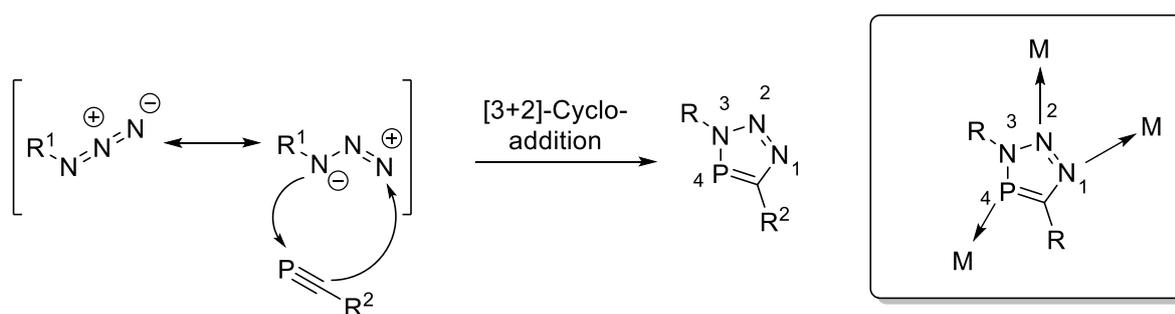


Abbildung 258: Synthese und Koordinationseigenschaften von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen.

Donorsubstituierte und somit chelatierende Triazaphosphole sind hauptsächlich mit Pyridin-Substituenten in der Literatur beschrieben und koordinieren nur äußerst selten über das jeweilige Phosphoratom.^[12,162] Ein auf Triazaphospholen basierender P,N-Hybridligand müsste in Form eines Phosphinin-Triazaphosphols synthetisiert werden, welche bisher literaturunbekannt sind (**Abbildung 259**).

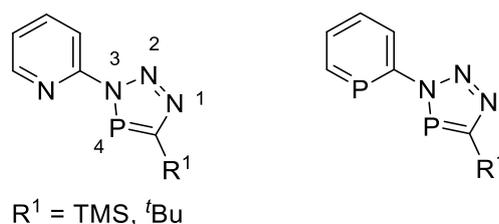


Abbildung 259: Links: literaturbekannte, Pyridin-Triazaphosphole, rechts: unbekannte Phosphinin-Triazaphosphole.

Durch die bevorzugte Koordination über das Stickstoffatom (N2) im Triazaphospholring^[12,162] könnte durch den Einbau eines Phosphinin-Substituenten formal der Zugang zu einem neuartigen PN-Hybridliganden geschaffen werden. Über die Phosphinin-Einheit wird eine stabile Bindung mit späten Übergangsmetallen ermöglicht, wobei der Heterozyklus des Triazaphosphols wahlweise über eines der „harten“ Stickstoffatome oder über das „weiche“ Phosphoratom koordinieren kann (**Abbildung 260**). Diese Hemilabilität könnte in Katalysezyklen ausgenutzt werden, da der Katalysator meist unterschiedliche Oxidationsstufen durchläuft und somit auch die Lewis-Acidität des Metallzentrums nach dem HSAB-Prinzip von Pearson variiert.

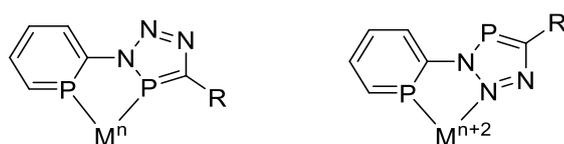


Abbildung 260: Hemilabilität der Triazaphospholeinheit in Abhängigkeit des Metallzentrums gemäß dem HSAB-Prinzip; postulierte Strukturen.

Sowohl ein literaturunbekanntes 2-Aminophosphinin **A** als auch ein Phosphinin-Triazaphosphol **B** sollte über entsprechend substituierte 2-Pyrone durch Umsetzung mit Phosphaalkinen zugänglich sein (siehe Kapitel 1, **Abbildung 261**).

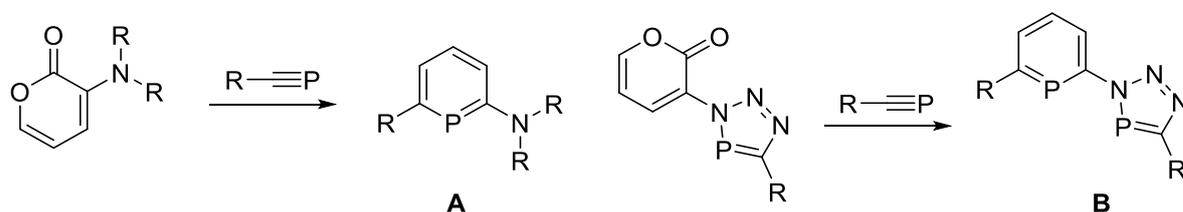


Abbildung 261: Geplante Phosphinin-Synthesen *via* der Pyron-Route.

Die Untersuchung der Anwendbarkeit der Pyron-Route zur Synthese dieser neuartigen Phosphinine als auch deren Koordinationsverbindungen sind Gegenstand dieses Kapitels.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

5.2.1 Elektronische Eigenschaften von 2-Aminophosphininen

Um einen Einblick in die elektronische Natur der noch unbekannten 2-Aminophosphinine zu erhalten und um deren potentielle Eignung als μ^2 -verbrückende Liganden zu untersuchen, wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt. In **Abbildung 262** sind die auf dem B3LYP-D3/def2-TZVP-Niveau erhaltenen Energien der Grenzorbitale vom unsubstituierten Phosphinin, 2-Methoxyphosphinin und 2-Dimethylaminophosphinin dargestellt.

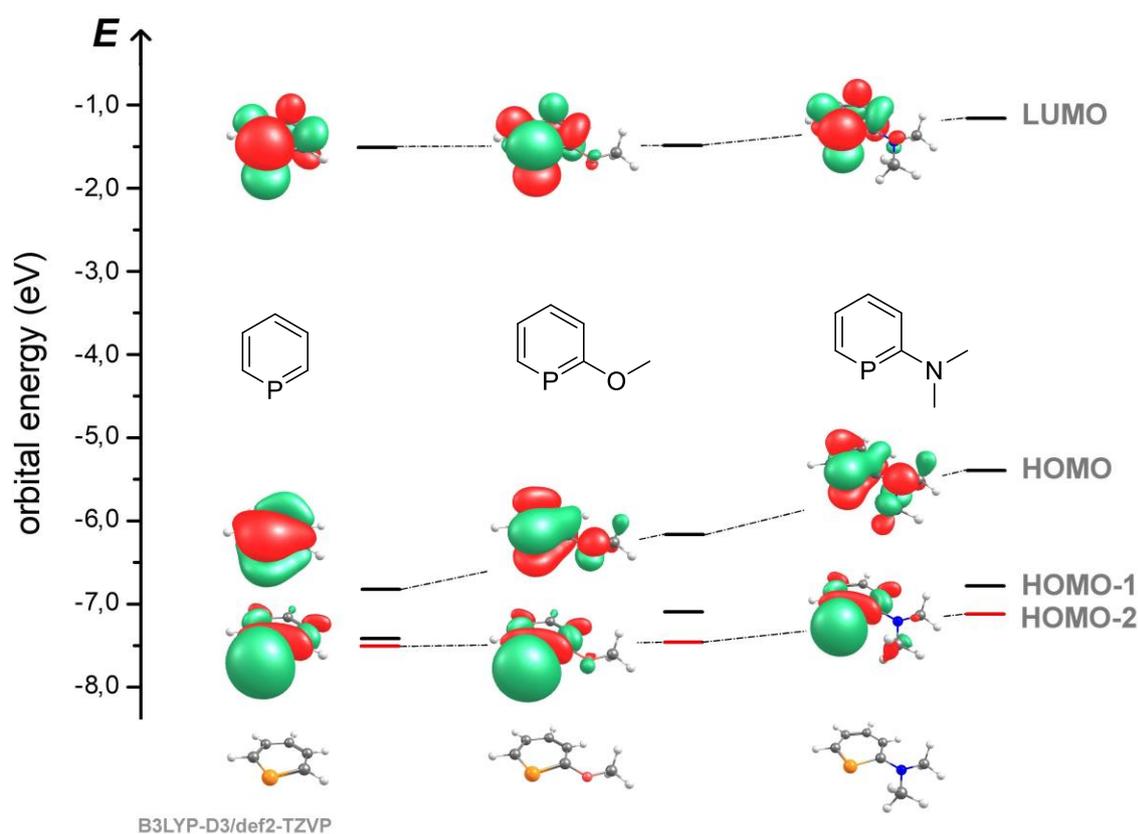


Abbildung 262: Grenzorbitale und deren Orbitalenergien von Phosphinin (C₅H₅P), 2-Methoxyphosphinin und 2-Dimethylaminophosphinin.

Das HOMO der gezeigten Phosphinine weist π -Symmetrie auf und repräsentiert die π -Donor-Eigenschaften. Durch den Einbau von π -donierenden Substituenten in Form einer Methoxygruppe in der 2-Position des Heterozyklus wird das HOMO energetisch angehoben. Dies steht im Einklang mit den Untersuchungen von GRÜTZMACHER, in denen 2-Phosphininolate als Vier-Elektronen-Donor-Liganden in Komplexverbindungen mit Münzmetallen fungieren.^[58] Im Vergleich dazu liegt das HOMO im 2-Dimethylaminophosphinin bezogen auf die Stammverbindung C₅H₅P energetisch um mehr als 1 eV höher und sollte noch stärkere π -Donor-Eigenschaften aufweisen. Dies lässt sich vermutlich auf den elektropositiveren Charakter des Stickstoffatoms im 2-

Dimethylaminophosphinin im Vergleich zum Sauerstoffatom im 2-Methoxyphosphinin zurückführen, sodass das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms besser in das aromatische π -System delokalisiert werden kann. Die damit einhergehende Koplanarität der Dimethylaminogruppe zum Heterozyklus ist ebenfalls in der geometrieoptimierten Struktur gegeben. Entsprechend ist die Rotationsbarriere mit 7.4 und 7.0 kcal·mol⁻¹ (abhängig von der Position der Methylgruppen im Übergangszustand) relativ hoch (**Abbildung 263**).^[163]

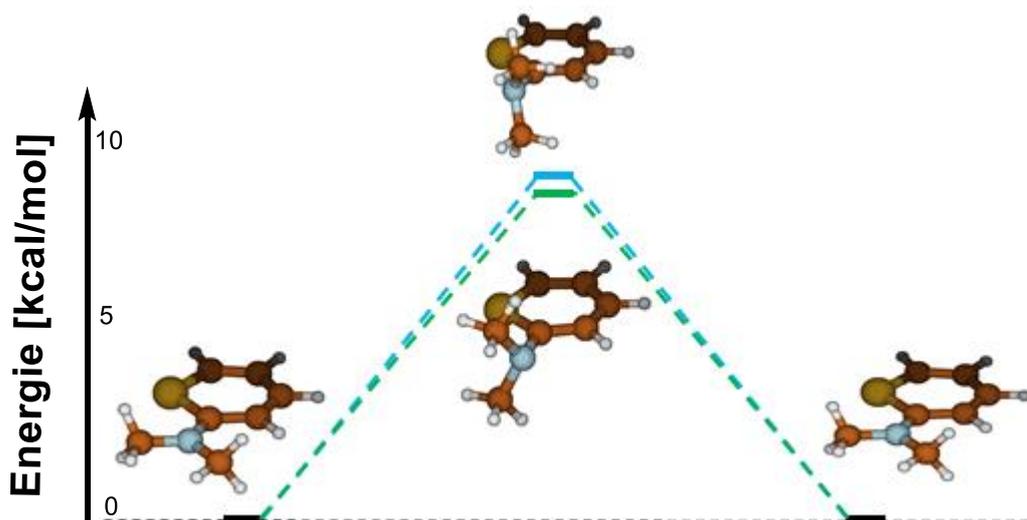


Abbildung 263: Rotationsbarriere der Dimethylamino-Gruppe, B3LYP/cc-pVTZ-Niveau.

In Folgenden sind die geometrieoptimierten Strukturen der Anilin- und Dimethylanilinderivate von Phosphinin und Pyridin gegenübergestellt (**Abbildung 264**).

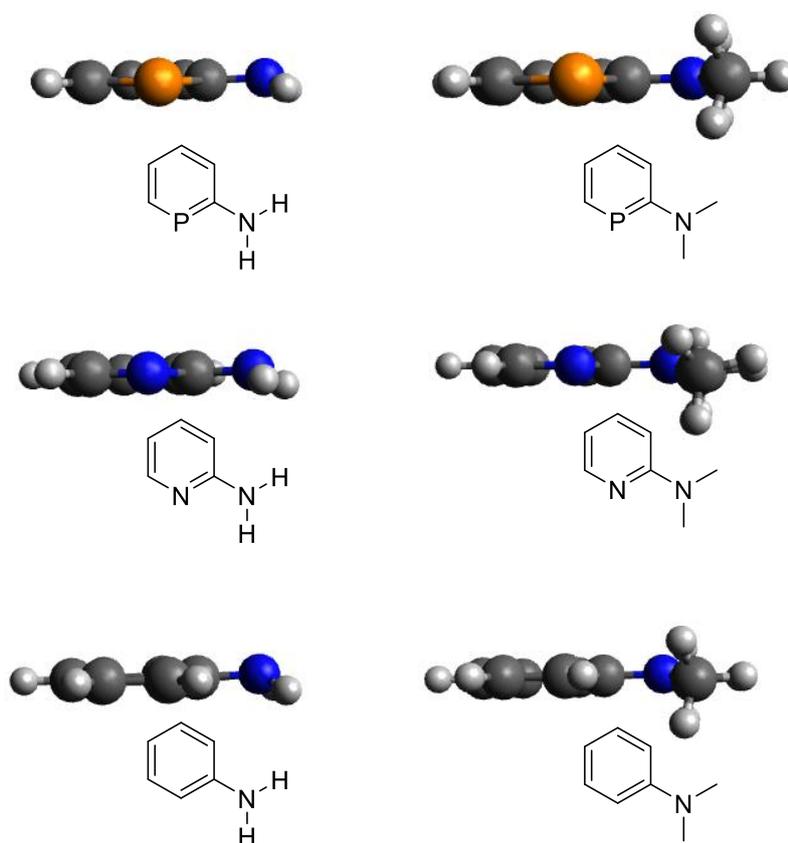


Abbildung 264: Geometrieoptimierte Strukturen von Anilin- und *N,N*-Dimethylanilinderivaten.

Im Phosphorderivat des unsubstituierten Anilins (NH_2 -Gruppe) weist das Stickstoffatom den Berechnungen zufolge eine pyramidale Geometrie auf, was für einen stärkeren sp^3 -Charakter des Stickstoffatoms sprechen würde. Im Gegensatz zu den pyramidalen Stickstoffatomen in den Anilinderivaten erhöht die Substitution mit Methylgruppen in den *N,N*-Dimethylanilinderivaten den planaren Charakter der Stickstoffatome. Dieser Effekt ist für das Phosphininderivat mit einer Summe der drei C-N-C-Bindungswinkel am Stickstoffatom mit exakt 360° am stärksten ausgeprägt, während sowohl im *N,N*-Dimethylanilin als auch im jeweiligen Pyridinderivat das Stickstoffatom nur annähernd planar vorliegt. Dieser Unterschied unterstreicht die erhöhten π -Akzeptoreigenschaften der Phosphinine.

NRT-Rechnungen auf dem B3LYP/cc-pVTZ-Niveau unterstützen die Existenz einer planaren Dimethylaminogruppe im 2-Dimethylaminophosphinin mit einem C=N-Bindungsanteil am elektronischen Grundzustand von $\sim 11\%$ (**Abbildung 265**).

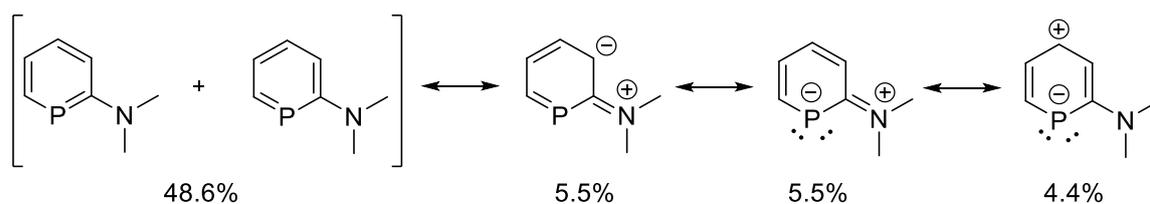


Abbildung 265: Gewichtung der Grenzstrukturen am elektronischen Grundzustand (NRT-Berechnungen).

5.2.2 Synthese und Reaktivität von Amin-funktionalisierten Phosphininen

Die Einführung einer Aminogruppe in das 2-Pyron-Gerüst ist nicht trivial, was an den wenigen Literaturbeispielen erkennbar ist. Eine Möglichkeit besteht in der Buchwald-Hartwig-Aminierung von substituierten 2-Pyronen, welche von CHO *et al.* erstmalig beschrieben wurde (**Abbildung 266**).^[164]

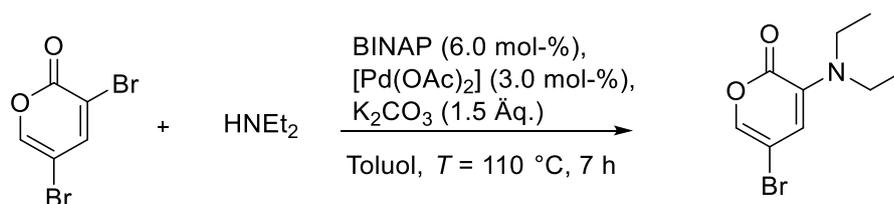


Abbildung 266: Buchwald-Hartwig-Aminierung von 3,5-Dibrom-2-Pyridon nach CHO.

Diese regioselektive Aminierung von 3,5-Dibrom-2-Pyridon ist ebenfalls für Anilin-Derivate und andere Alkylamine erfolgreich, jedoch müssen die Reaktionsbedingungen stets sorgfältig ausgewählt werden, da die eingesetzte Base in einer Konkurrenzreaktion den Pyridon-Ring öffnen kann. Ungeachtet dessen, wurde dieses Aminierungsprotokoll auf die Umsetzung des monobromierten 3-Brom-2-Pyridons **35** mit Dibutylamin angewandt (**Abbildung 267**).

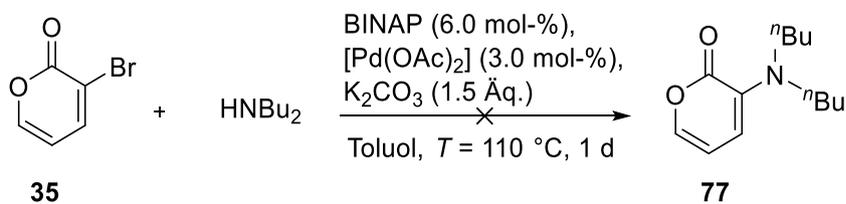


Abbildung 267: Fehlgeschlagene Aminierung mit Dibutylamin.

Unter den Bedingungen nach CHO erfolgt keine Aminierung des 3-Brom-2-Pyridons **35**. Vermutlich findet eine Konkurrenzreaktion oder die Zersetzung von **35** statt, welches in der Reaktionskontrolle nicht mehr detektiert wurde. Auch der Einsatz von 3-OTf-2-Pyridon **38**, das in palladiumvermittelten

Kupplungs-Reaktionen typischerweise bessere Umsetzungen zeigt (Kapitel 3 und 4), führt unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu keiner nachweisbaren Amino-funktionalisierten Pyron-Spezies. Entsprechend wurden in einem weiteren Versuch die erfolgreichen Kupplungsbedingungen aus Kapitel 4 für die Kupplung von **38** übernommen. Jedoch wurde auch unter Einsatz des bewährten Katalysatorsystems aus $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]/\text{K}_3\text{PO}_4$ keine Umsetzung festgestellt. Die Verwendung von Kalium und Natrium-*tert*-butanolat als typische Basen in der Buchwald-Hartwig-Aminierung resultiert in der Ringöffnung des 2-Pyrons. Der Einsatz von K_3PO_4 , Na_2CO_3 oder K_2CO_3 in refluxierendem Toluol führt nicht zur Zersetzung von **38**, sodass diese Basen in zukünftigen Kupplungsversuchen eingesetzt werden sollten. Die *in situ*-Bildung der aktiven Pd(0)-Spezies wurde erfolgreich mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt, während die oxidative Addition von **38** nicht zweifelsfrei NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte (Vergleich Kapitel 3, oxidative Additionen von Phosphininen). Entsprechend kann zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden, welcher Schritt im Katalysezyklus für den Misserfolg der Reaktion verantwortlich ist. Die palladiumvermittelte Aminierung von 3-substituierten 2-Pyronen erfordert offensichtlich extensive Untersuchungen optimaler Reaktionsbedingungen, was in dieser Arbeit nicht weiterverfolgt wurde.

Ein alternativer Zugang zu aminierten 2-Pyronen wurde in einer neuartigen, kupferkatalysierten Eintopf-Synthese nach MA beschrieben (**Abbildung 268**).^[165]

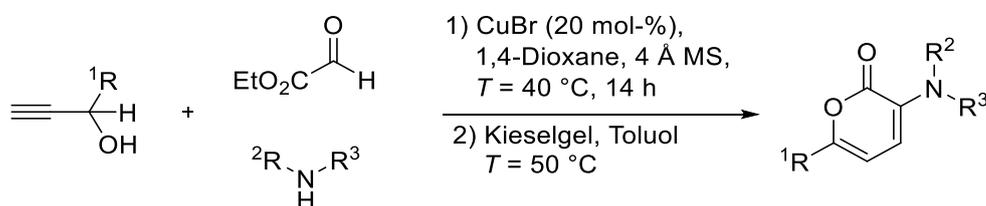


Abbildung 268: Eintopfreaktion zur Synthese unterschiedlicher aminosubstituierter 2-Pyrone.

Die Autoren dieser Drei-Komponenten-Synthese beschreiben die erfolgreiche Verwendung von Dibutylamin als einziges azyklisches Amin. Folglich wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen die Synthese dieses Pyrons **77** unternommen (**Abbildung 269**).

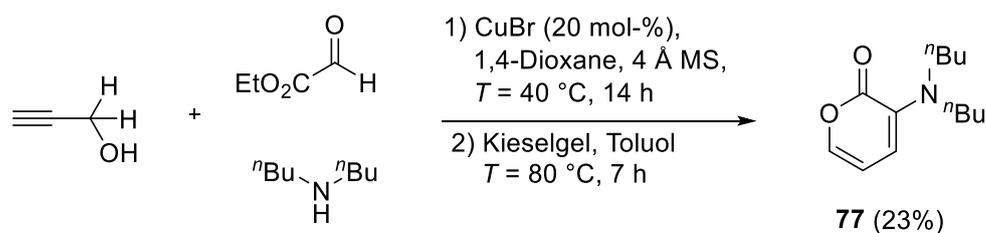


Abbildung 269: Synthese von **77** nach MA.

Die Literaturausbeute von 44% wurde auch in mehreren Ansätzen nicht erreicht. Tatsächlich sind die nicht isolierten Zwischenprodukte nur postuliert, sodass eine Reaktionskontrolle zur Ausbeuteoptimierung erschwert ist. Des Weiteren ist die Verwendung von Molsieb unter trockenen Bedingungen für eine erfolgreiche Reaktion essenziell, da *in situ* gebildetes Wasser den Kupferkatalysator deaktiviert. Entsprechende Reaktionen schlugen mit wasserhaltigen CuBr oder nicht trockenem Lösungsmittel fehl.

77 wurde anschließend mit TMS-Phosphaalkin zum entsprechenden Phosphinin umgesetzt (**Abbildung 270**).

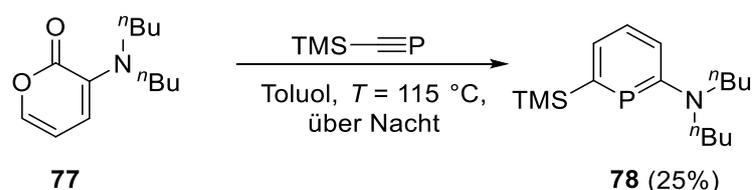


Abbildung 270: Synthese eines 2-Dibutylaminophosphinins **78**.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte lediglich die Bildung eines einzigen Regioisomers mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 146.1$ ppm, welches sich nach der vollständigen NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Charakterisierung dem gewünschten und hier erstmals synthetisierten 2-Dibutylaminophosphinin **78** zuordnen lässt. Die für Phosphinine eher untypische Hochfeld-Verschiebung ist möglicherweise auf die oben beschriebene π -Donor-Eigenschaft der Aminogruppe zurückzuführen. Entsprechende Hochfeld-Verschiebungen wurden auch für 2-Phosphininol-Derivate beobachtet.^[58,112] Das Phosphinin **78** fällt als ein blaugrünes Öl in 25%iger Ausbeute nach der säulenchromatographischen Aufreinigung an und wurde anschließend mit verschiedenen Münzmetallen umgesetzt. Die Synthese von Koordinationsprodukten, in denen das Phosphinin den verbrückenden μ^2 -Modus einnimmt, scheint in Reaktionen mit elektronenreichen Metallen begünstigt zu sein, was durch entsprechende Komplexverbindungen mit 2-Phosphininol und CuCl oder $[\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2]$ durch GRÜTZMACHER *et al.* gezeigt wurde.^[58] Folglich wurde das 2-Aminophosphinin **78** mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ zur Reaktion gebracht (**Abbildung 271**).

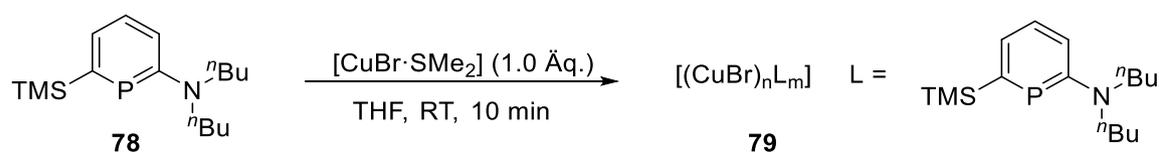


Abbildung 271: Koordination des 2-Aminophosphinins **78** mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$.

Erwartungsgemäß geht die Koordination mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ mit einer zusätzlichen Hochfeldverschiebung der Phosphorresonanz zu $\delta = 124.5$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einher (Abbildung 272).

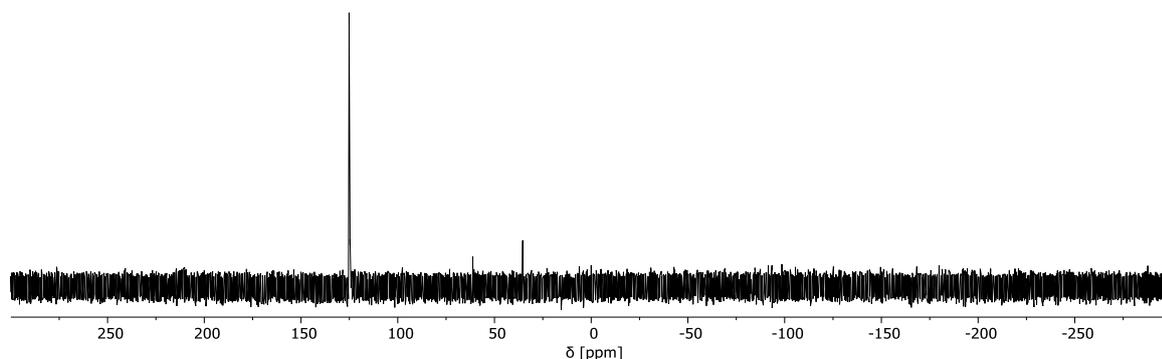


Abbildung 272: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion zwischen 2-Aminophosphinin **78** und $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der grünen Reaktionslösung sind zwei Phosphor-Resonanzen mit geringer Intensität bei $\delta = 61.1$ und 35.3 ppm zu erkennen, deren Identität bis zuletzt nicht aufgeklärt werden konnte. Das vermeintliche Koordinationsprodukt zersetzte sich nach wenigen Tagen, sodass entsprechende Kristallisationsansätze erfolglos blieben. Auch das 2-Dibutylaminophosphinin **78** zersetzt sich nach einigen Tagen vollständig, was möglicherweise auf nicht abgetrennte Verunreinigungen zurückzuführen ist. Dafür spricht die ungewöhnliche blaugrüne Farbe des öligen 2-Dibutylaminophosphinins **78**.

Die Reaktivität des 3-Dibutylamino-2-Pyrone **77** wurde durch die Reaktion mit NaOCP weiter untersucht (Abbildung 273).

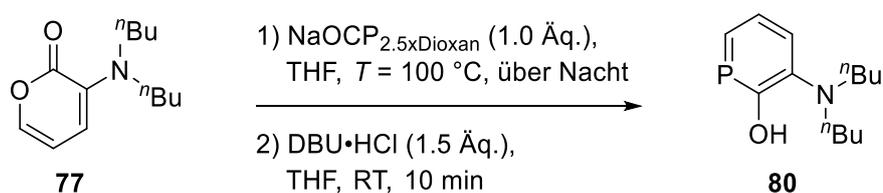


Abbildung 273: Reaktion zwischen 3-Dibutylamino-2-Pyron **77** und NaOCP.

Die Umsetzung mit NaOCP ist nur in THF erfolgreich und ergibt eine einzige Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 147.2$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Das 2-Phosphininolat in der orangenen Suspension wurde mit $\text{DBU}\cdot\text{HCl}$ als schwache Säure versetzt, da der ansonsten übliche Einsatz von HCl vermutlich die Amino-Funktionalität protonieren würde. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, zeigte das ^1H -NMR-Spektrum des orangenen Rückstandes eindeutig eine Phosphinin-Resonanz mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HP}} = 42.7$ Hz, welche ebenfalls im

^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet wurde. Entsprechend wird die Bildung des 3-(Dibutylamino)phosphinin-2-ols **80** als einziges Regioisomer postuliert, was sehr wahrscheinlich auf die in Kapitel 3 beschriebene, lenkende Eigenschaft der Amino-Funktionalität zurückzuführen ist (**Abbildung 274**). Die erstmalige Synthese eines Dibutylamino-substituierten 2-Phosphininols wird zusätzlich durch die erfolgreiche massenspektrometrische Charakterisierung unterstützt.

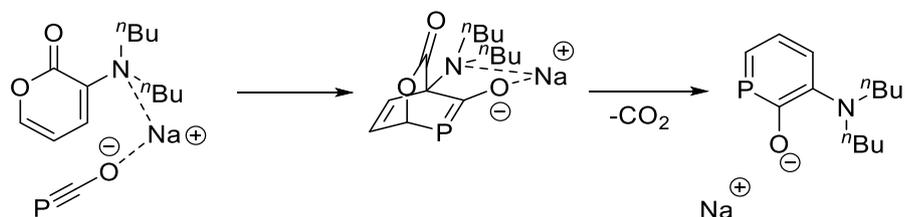


Abbildung 274: Postulierte Wechselwirkung des freien Elektronenpaares der Amino-Funktionalität mit NaOCP unter selektiver Bildung des 3-Regioisomers.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt nur eine sehr geringe Umsetzung des entsprechenden Pyrons, trotz des vollständigen Verbrauchs des Phosphaalkins. Eine Isolierung des Produktes **80** war bis zuletzt erfolglos.

Zur Erweiterung des Spektrums an 2-Aminophosphininen wurde die kupferkatalysierte Eintopfreaktion zur Darstellung von aminsubstituierten 2-Pyronen mit Dimethylamin durchgeführt (**Abbildung 275**).

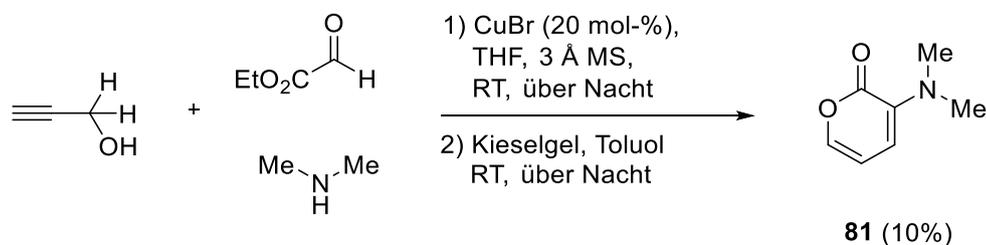


Abbildung 275: Synthese des literaturunbekannten 3-Dimethylamino-2-Pyrons **81**.

Die Reaktionsbedingungen für die erfolgreiche Synthese des neuartigen 3-Dimethylamino-2-Pyrons **81** wurden mit THF als Lösungsmittel der Literatur entnommen.^[165] Die Autoren charakterisierten ein mögliches Zwischenprodukt bei der Umsetzung mit Pyrrolidin und 3-Butin-2-ol. Ein entsprechendes Intermediat wurde ebenfalls bei der Synthese von **81** im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung beobachtet (**Abbildung 276**).

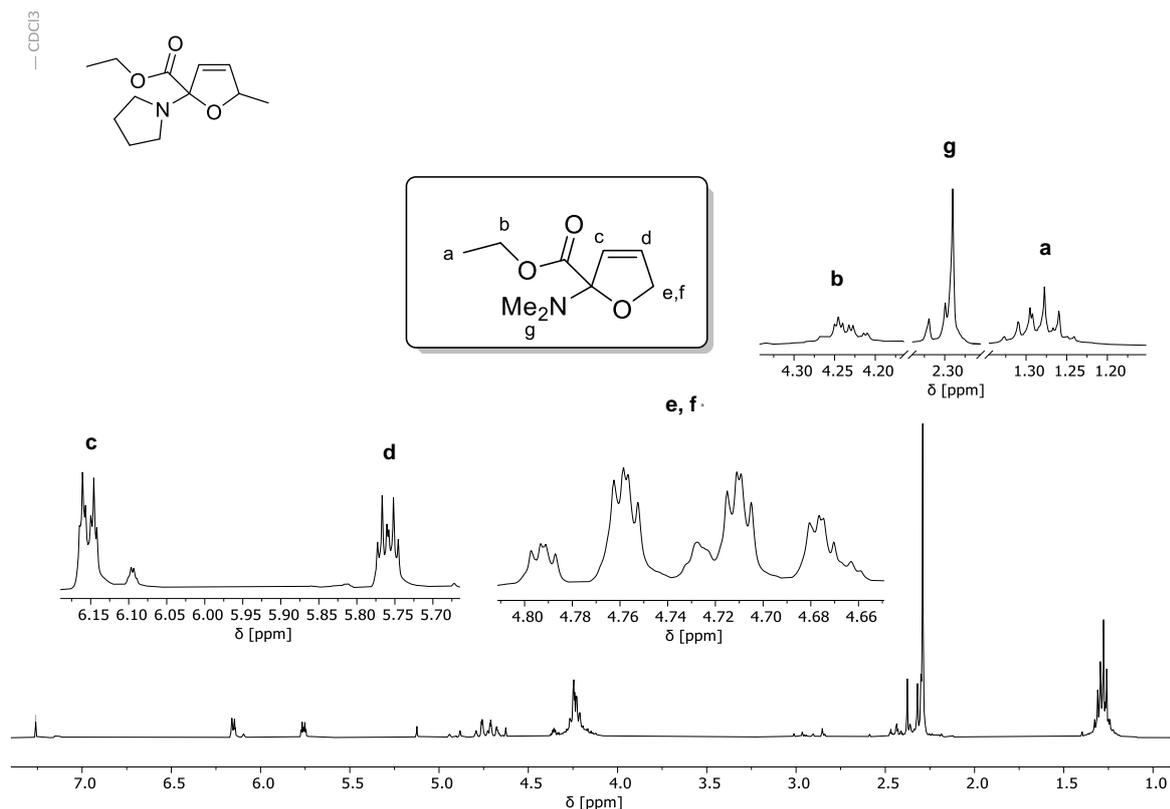


Abbildung 276: oben links: von den Autoren postuliertes Zwischenprodukt, darauf basierende Zuordnung der Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes nach dem ersten Reaktionsschritt in Chloroform-*d*.

Sowohl das ¹H-COSY-NMR-Spektrum als auch die Integrale der Resonanzen unterstützen den Strukturvorschlag. Die Protonen **c** ($J = 6.0, 1.6, 1.6$ Hz) und **d** ($J = 5.9, 2.5, 2.5$ Hz) koppeln sowohl untereinander als auch mit den diastereotopen Protonen **e** ($J = 13.9, 2.4, 1.6$ Hz) und **f** ($J = 13.9, 2.6, 1.7$ Hz). Kopplungskonstanten geminaler Protonen sind stark von der chemischen Umgebung abhängig, sodass kein definierter Bereich angegeben werden kann. Die hier detektierte Kopplungskonstante zwischen beiden diastereotopen Protonen **e** und **f** $^2J_{ef} = 13.9$ Hz ähnelt den Literaturbeispielen substituierter 2,5-Dihydrofurane mit Kopplungskonstanten von $J \sim 13.0$ Hz und spricht ebenfalls für die postulierte Struktur.^[166] Dieses Zwischenprodukt konnte jedoch nicht isoliert werden, da die hohe Wechselwirkung mit dem Kieselgel keine säulenchromatographische Aufreinigung erlaubte. Weder die Aktivierung des Kieselgels noch die Verwendung von Aluminiumoxid waren erfolgreich. Bis zuletzt konnte die geringe Ausbeute von 10% durch versuchte Optimierung der Reaktionsbedingungen nicht erhöht werden. Das 3-Dimethylamino-2-Pyron **81** wurde vollständig NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert und nachfolgend mit TMS-Phosphaalkin umgesetzt (**Abbildung 277**).

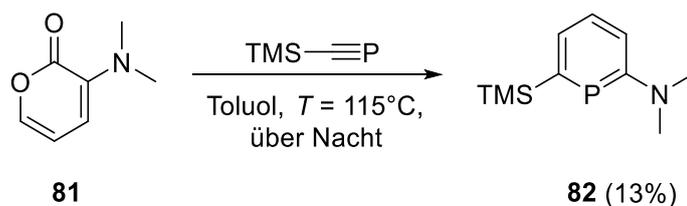


Abbildung 277: Synthese von *N,N*-Dimethyl-6-(trimethylsilyl)phosphinin-2-amin **82**.

Unter den etablierten Bedingungen zur Synthese von Phosphininen *via* der Pyron-Route wurde das *N,N*-Dimethyl-6-(trimethylsilyl)phosphinin-2-amin **82** als einziges Regioisomer in 13%iger Ausbeute erhalten. Die chemische Verschiebung des braunen \u00d6ls von $\delta = 145.4$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum \u00e4hnt der Verschiebung des Dibutylamino-Phosphinin-Derivates **78** ($\delta = 146.1$ ppm) und repr\u00e4sentiert ebenfalls den π -donierenden Charakter der Dimethylamino-Gruppe. In der Annahme, dass erh\u00f6hte Reaktionstemperaturen die thermische Zersetzung des Phosphaalkins und nicht die Umsetzung der Reaktion f\u00f6rdern, wurde die Reaktion zur Ausbeuteoptimierung sowohl bei $T = 80$ $^\circ\text{C}$ als auch bei $T = 100$ $^\circ\text{C}$ durchgef\u00fchrt. Dieses resultierte jedoch in geringen Ausbeuten, weshalb bis zuletzt die Ausbeute der Reaktion zum Phosphinin nicht optimiert werden konnte. **82** wurde vollst\u00e4ndig NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert.

Die Reaktion von **82** mit einem \u00c4quivalent $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ in DCM bei Raumtemperatur resultierte in der Bildung einer definierten Koordinationsverbindung **83** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 120.6$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (**Abbildung 278**).

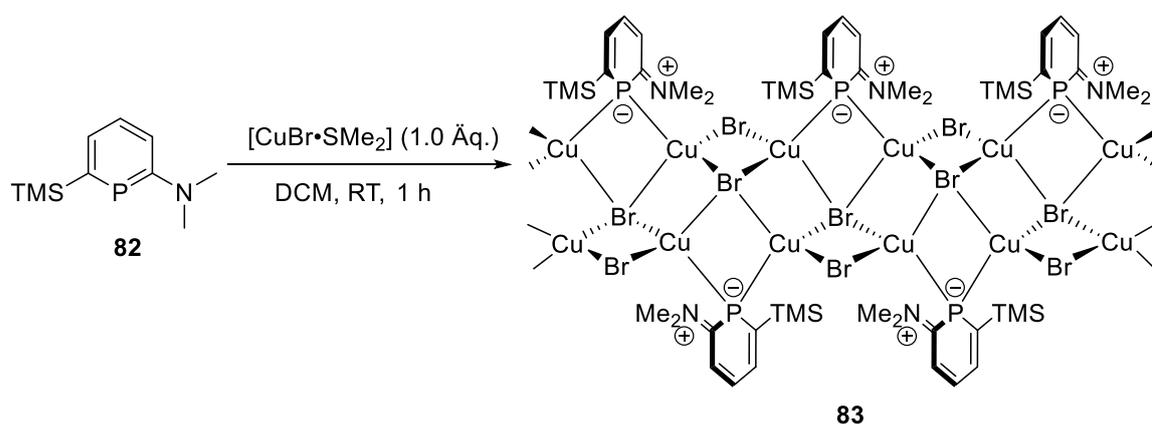


Abbildung 278: Komplexierung von **82** mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$.

Aus einer ges\u00e4ttigten L\u00f6sung von **83** in DCM konnten durch langsames Verdampfen geeignete Kristalle f\u00fcr die Einkristallr\u00f6ntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 279**).

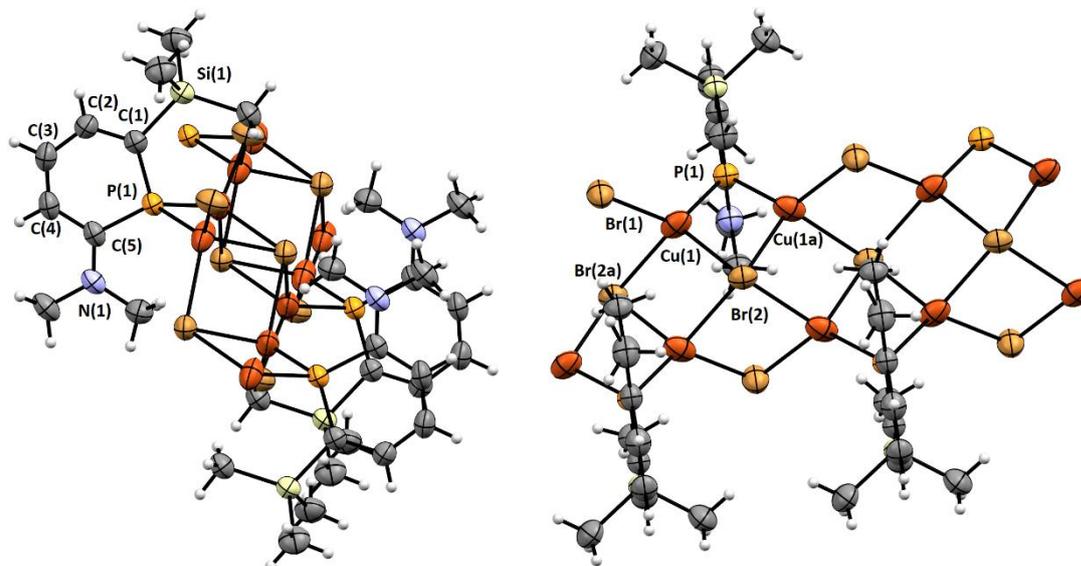


Abbildung 279: Molekülstruktur von **83** im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P(1)-Cu(1): 2.226(11), Cu(1)-Br(1): 2.488(11), Cu(1)-Br(2): 2.623(9), Cu(1)-Br(2a): 2.784(14), P(1)-C(1): 1.769(4), C(1)-C(2): 1.374(5), C(2)-C(3): 1.397(6), C(3)-C(4): 1.358(6), C(4)-C(5): 1.422(6), C(5)-N(1): 1.331(5), C(5)-P(1): 1.803(4), C(1)-Si(1): 1.897(4); C(5)-P(1)-C(1): 104.6(18).

Die Molekülstruktur von **83** im Kristall zeigt in der Tat, dass das Phosphoratom zwei Kupferzentren verbrückt, welche zudem von zwei weiteren Bromidionen koordiniert sind und somit eine verzerrt tetraedrische Geometrie einnehmen. Dies resultiert in der Bildung einer polymeren Struktur, welche für niedrig substituierte Phosphinine bereits in der Literatur beschrieben wurden (siehe Kapitel 2).^[41] Die P(1)-C(5)-Bindung ist mit einem Wert von 1.80 Å länger als der durchschnittliche P-C-Bindungsabstand in Phosphininen (~1.70 - 1.73 Å) und zeigt deutlich den Einfluss der π -Konjugation der Aminogruppe. Für diese Wechselwirkung muss der Dimethylamino-Substituent in der Ebene des Phosphinins liegen, was mit einem Torsionswinkel von 0° und mit der Summe der C-N-C-Winkel mit $\Sigma_{\text{C-N-C}} = 360^\circ$ eindeutig aus der Molekülstruktur hervorgeht. Die π -Konjugation geht zusätzlich mit einem partiellen Doppelbindungscharakter der C(5)-N(1)-Bindung einher, welche mit einem Abstand von 1.331 Å zwischen der Länge einer C-N-Einfachbindung (1.47 Å) und der einer C-N-Doppelbindung (1.22 Å) liegt.^[90] Werden des Weiteren die alternierenden C-C-Bindungslängen im Heterozyklus berücksichtigt, so scheint die zwitterionische, mesomere Grenzstruktur **A** einen bedeutsamen Anteil am elektronischen Grundzustand des Phosphinins **82** zu besitzen (**Abbildung 280**, siehe auch **Abbildung 265**).

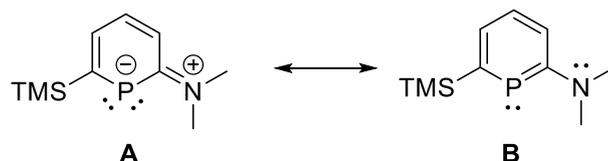


Abbildung 280: Mesomere Grenzstrukturen der Verbindung **82**.

Diese strukturellen Eigenschaften im Festkörper stehen im Einklang zu den Münzmetallkomplexen des 2-Phosphininolats, in denen der μ^2 -verbrückende Ligand **A** als Vier-Elektronen-Donor fungiert (**Abbildung 281**).^[58]

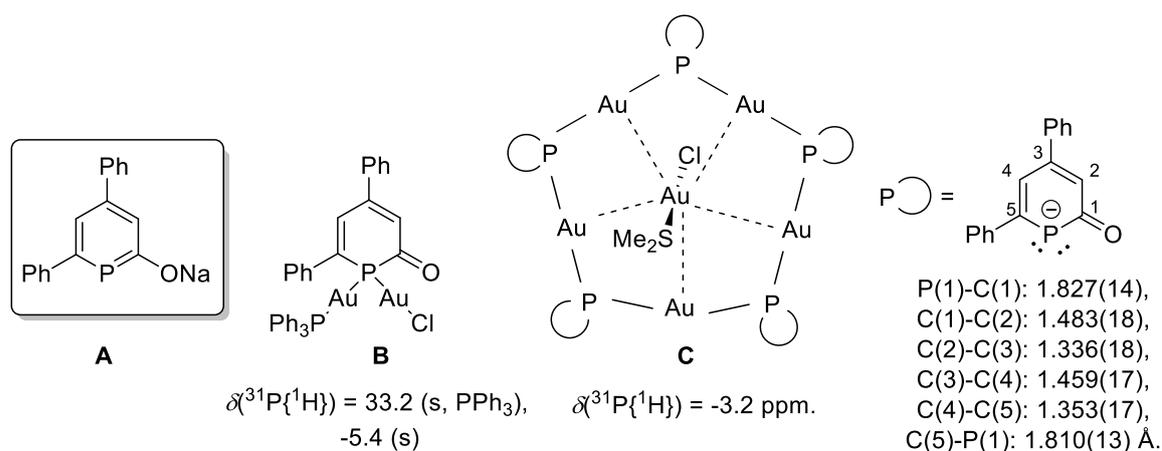
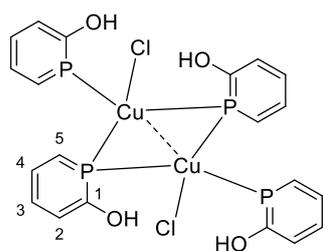


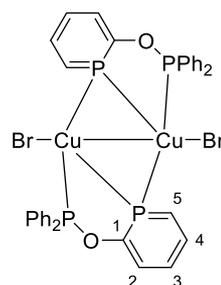
Abbildung 281: Au(I)-Komplexverbindungen mit einem μ^2 -verbrückenden 2-Phosphininolat-Liganden **A**.

Die entsprechenden Komplexverbindungen (**B** und **C**) besitzen im Vergleich zum freien Liganden ($\delta(\text{A}) = 140.3$ ppm) stark abgeschirmte chemische Verschiebungen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und die C-O-Bindung hat wesentlichen Doppelbindungscharakter mit einem Abstand von 1.25 Å. Weiterhin sind die P-C-Bindungen verlängert und die C-C-Bindungen weisen stark alternierende Abstände auf. Entsprechend werden zwei unterschiedliche μ^2 -Koordinationsmodi für Phosphinine postuliert: Diese können entweder als Vier-Elektronen-Donor ($\eta^2\text{-}4\text{e}$) gemäß **Abbildung 281** oder als Zwei-Elektronen-Donor ($\eta^2\text{-}2\text{e}$) fungieren.^[58] Die chemischen Verschiebungen der Komplexe letzter Kategorie liegen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im für Phosphinine typischen Bereich und implizieren, dass die Aromatizität der Liganden noch immer intakt ist. Dementsprechend erfolgt die Verbrückung zweier Metallzentren über das einzelne, freie Elektronenpaar am Phosphor, welches aufgrund des hohen 3s-Charakters diffus und weniger gerichtet ist. Somit zeigen die $\eta^2\text{-}2\text{e}$ -Komplexverbindungen keine alternierenden C-C-Bindungslängen und auch die P-C-Abstände liegen im üblichen Bereich für Phosphinine (**Abbildung 282**).^[56,57]



$$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 114.9 \text{ ppm.}$$

P(1)-C(1): 1.734(2), C(1)-C(2): 1.390(3), C(2)-C(3): 1.387(3), C(3)-C(4): 1.389(3), C(4)-C(5): 1.384(3), C(5)-P(1): 1.724(2) Å.



$$\delta(^{31}\text{P}) = 134.5 \text{ (d, } ^3J_{\text{PP}} = 205.3 \text{ Hz, phosphinine-P), } 96.3 \text{ (d, } ^3J_{\text{PP}} = 205.3 \text{ Hz, diphenylphosphine-P) ppm.}$$

P(1)-C(1): 1.7364(19), C(1)-C(2): 1.378(3), C(2)-C(3): 1.393(3), C(3)-C(4): 1.393(3), C(4)-C(5): 1.387(3), C(5)-P(1): 1.7153(19) Å.

Abbildung 282: η^2 -2e-Komplexverbindungen.

Der Amino-Phosphinin-Komplex **83** lässt sich nicht eindeutig einer dieser beiden Kategorien zuordnen. Das Ausmaß der alternierenden Bindungslängen der C-C-Bindungen ist größer als in den η^2 -2e-Komplexverbindungen (Abbildung 282), jedoch wesentlich geringer verglichen mit den η^2 -4e-Komplexstrukturen (Abbildung 281). Weiterhin sprechen die verlängerten P-C-Bindungen für die η^2 -4e-Kategorie, doch spiegelt die chemische Verschiebung von $\delta = 120.6$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **83** die η^2 -2e-Kategorie wider.

Die NRT-Rechnungen zum *N,N*-Dimethylphosphinin-2-amin in Abbildung 265 (Kapitel 5.2.1) stimmen mit den experimentellen Beobachtungen in dem Sinne überein, dass eine verbrückende Koordination des Phosphinins möglich ist. Ein partieller Doppelbindungscharakter der $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$ -Bindung würde mit der chemischen Inäquivalenz der Methylgruppen einhergehen, welche im ^1H -NMR-Spektrum jedoch selbst bei $T = -92$ °C äquivalent erscheinen. Diese Beobachtung impliziert einen hohen Einfachbindungsanteil der $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$ -Bindung, was ebenfalls durch die NRT-Berechnungen unterstützt wird. Die mesomeren Grenzstrukturen, welche eine $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$ -Einfachbindung aufweisen, besitzen einen Anteil von 53% am elektronischen Grundzustand (Abbildung 265).

N,N-Dimethyl-6-(trimethylsilyl)phosphinin-2-amin **82** wurde anschließend mit einem Überschuss an HCl in Diethylether und folglich mit trockenem Triethylamin versetzt, um einen synthetischen Zugang zum unsubstituierten *N,N*-Dimethylphosphinin-2-amin **84** zu schaffen (Abbildung 283).

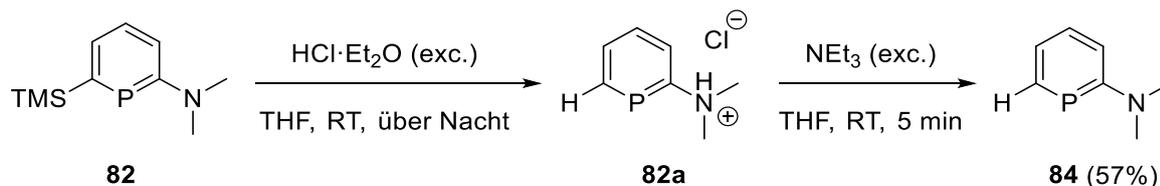


Abbildung 283: Protodesilylierung und Deprotonierung zur Synthese von **84**.

Der Reaktionsverlauf wurde dabei NMR-spektroskopisch verfolgt (**Abbildung 284**).

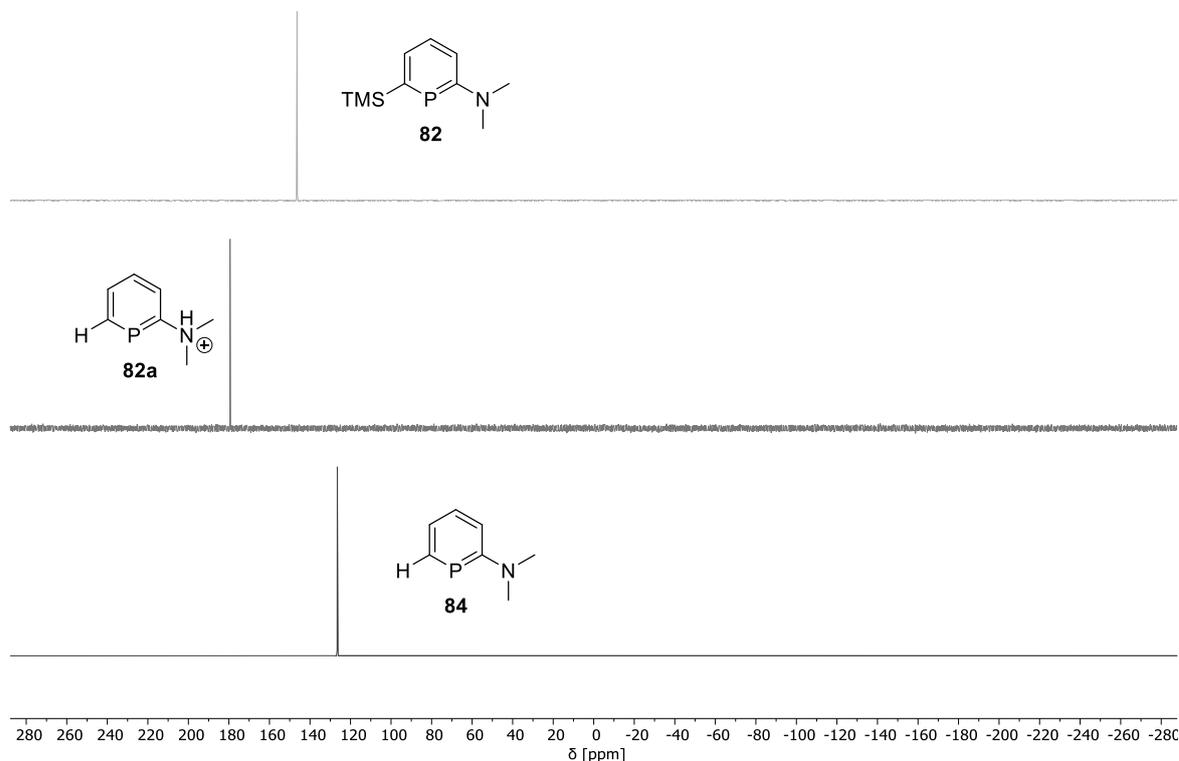


Abbildung 284: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, Reaktionsverlauf der Protonierung/Deprotonierungssequenz zur Synthese von *N,N*-Dimethylphosphinin-2-amin **84**, oben: Reaktionsstart, Mitte: Nach Zugabe von HCl in Diethylether, unten: Nach Zugabe von trockenem Triethylamin.

Die Protodesilylierung verläuft quantitativ unter Bildung einer neuen Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 179.1$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Diese elektronische Entschirmung am Phosphoratom geht mit der Protonierung des Amins einher und spiegelt indirekt die π -donierenden Eigenschaften des freien Elektronenpaares der Amino-Funktionalität wider. Die quantitative Deprotonierung des Intermediates durch Zugabe von trockenem Triethylamin liefert das *N,N*-Dimethylphosphinin-2-amin **84** als Rohprodukt mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 126.5$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Nach Filtration und Waschen mit trockenem *n*-Pentan lässt sich **84** in 57%iger Ausbeute als ein farbloses Öl erhalten. *N,N*-Dimethylphosphinin-2-amin **84** wurde vollständig NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert und repräsentiert das erste Phosphorderivat des *N,N*-Dimethylanilins (**Abbildung 285**).

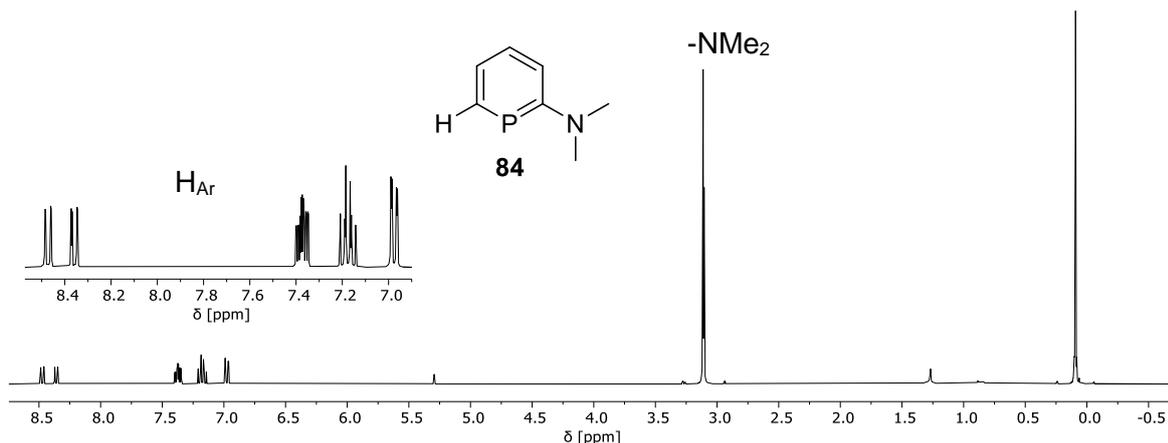


Abbildung 285: ^1H -NMR-Spektrum von **84** in Methylenchlorid- d_2 .

In der Reaktion mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ wurde die Tendenz von **84** zur Bildung des verbrückenden μ^2 -Koordinationsmodi untersucht (**Abbildung 286**).

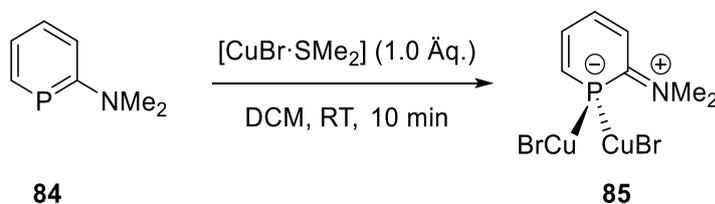


Abbildung 286: Komplexierung von **84** mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ und postuliertes Produkt **85**.

Nach zehn Minuten wird **84** quantitativ zum Koordinationsprodukt **85** umgesetzt, dessen Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta = 87.1$ ppm) erwartungsgemäß in das Hochfeld verschoben ist (**Abbildung 287**).

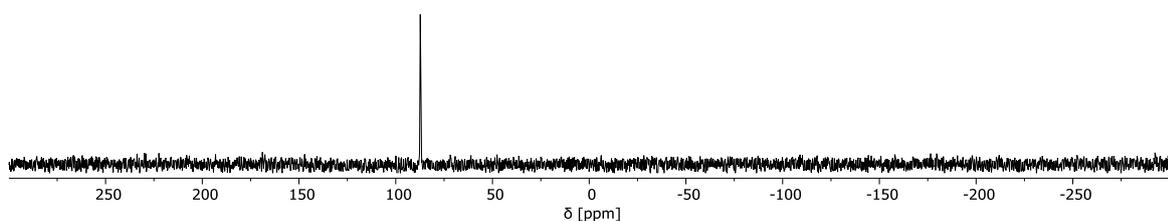


Abbildung 287: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **85** in $\text{MeCN-}d_3$.

Erneut ist ein etwaiger, partieller Doppelbindungscharakter der $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$ -Bindung nicht aus dem ^1H -NMR-Spektrum ersichtlich, da die Methylgruppen durch eine einzelne Resonanz repräsentiert werden. Durch Diffusion von n -Pentan in eine gesättigte Acetonitril-Lösung aus **85** konnten geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 288**).

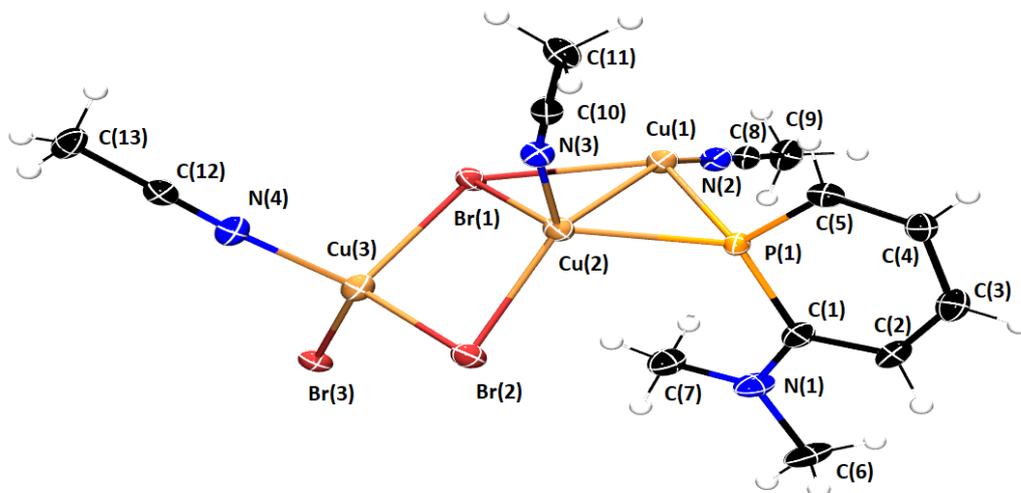


Abbildung 288: Molekülstruktur von **86** im Kristall, asymmetrische Einheit, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P(1)-C(1): 1.775(6), C(1)-N(1): 1.359(8), C(1)-C(2): 1.411(8), C(2)-C(3): 1.388(9), C(3)-C(4): 1.407(9), C(4)-C(5): 1.372(8), C(5)-P(1): 1.729(6), P(1)-Cu(1): 2.2778(17), P(1)-Cu(2): 2.3028(17), Cu(1)-Br(1): 2.5009(10), Cu(2)-Br(1): 2.5969(9), Cu(2)-Br(2): 2.4513(9), Cu(2)-Cu(1): 2.6077(10), Br(2)-Cu(3): 2.4337(10), Cu(3)-Br(1): 2.5678(10), Cu(3)-Br(3): 2.4652(10); C(1)-P(1)-C(5): 104.2(3), P(1)-Cu(2)-Br(2): 112.53(5), Br(2)-Cu(2)-Br(1): 104.64(3), Br(1)-Cu(2)-P(1): 108.70(5), N(3)-Cu(2)-P(1): 109.33(15).

Die Molekülstruktur von **86** im Kristall zeigt in der asymmetrischen Einheit einen ungewöhnlichen Kupferkomplex, in dem jedoch erwartungsgemäß der Dimethylaminophosphinyl-Ligand μ^2 -verbrückend an zwei Kupfer(I)-Zentren koordiniert. Analog zu dem Kupferkomplex **83** mit dem verbrückenden TMS-Dimethylaminophosphinyl-Liganden ist die C(1)-N(1)-Bindung planar und weist mit einer Bindungslänge von 1.359 Å einen Doppelbindungscharakter auf. Die mit der π -Konjugation der Aminogruppe einhergehende Verlängerung der P(1)-C(1)-Bindung ist mit 1.775 Å eindeutig erkennbar, welche jedoch im Vergleich zum TMS-substituierten Dimethylaminophosphinyl-Kupferkomplex **83** (P-C: 1.803 Å) weniger ausgeprägt ist. Die alternierenden C-C-Bindungslängen sind mit der TMS-substituierten Verbindung vergleichbar, sodass kein bedeutender Einfluss der TMS-Gruppe auf die strukturellen Parameter der Dimethylaminophosphinyl-Kupferkomplexe festgestellt werden kann. Der Cu(2)-Cu(1)-Abstand mit 2.6077 ist kleiner als die Summe der Van der Waals Radien für Kupfer(I) und liegt im Bereich „cuprophiler“ Wechselwirkungen.^[167] Wird von letzterem abgesehen, weisen alle drei Kupfer(I)-Zentren eine verzerrt-tetraedrische Geometrie unter Ausbildung eines Koordinationspolymers auf (**Abbildung 289**).

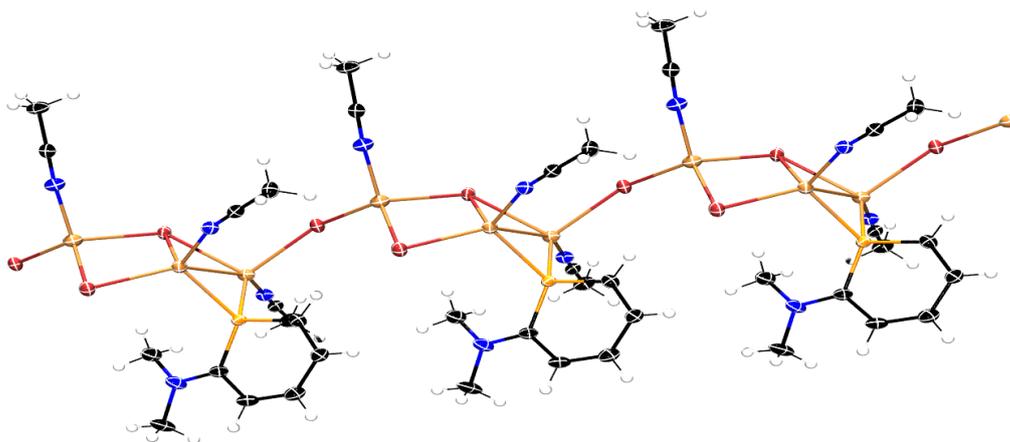


Abbildung 289: Eindimensionales Koordinationspolymer **86**.

Weiterhin zeigt die Molekülstruktur von **86** im Kristall entgegen der Erwartung die Koordination von Acetonitril-Molekülen, was offensichtlich der Verwendung von Acetonitril im Kristallisationsansatz geschuldet ist. Ein vorher aufgenommenes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von isoliertem **85** in Acetonitril zeigte keine Veränderung der chemischen Verschiebung des Produkt-Signals (**Abbildung 287**), weshalb keine Beeinflussung des koordinierenden Lösungsmittels angenommen wurde. Die hier beobachtete Koordination von Acetonitril muss demzufolge über einen längeren Zeitraum verlaufen sein; tatsächlich bildeten sich die orangenen Kristalle in einem zweiwöchigen Zeitraum. Zusätzlich besteht die Komplexverbindung **86** formal aus drei Äquivalenten $\text{CuBr}\cdot\text{MeCN}$ und einem Äquivalenten des Liganden. Die Bildung von **86** durch die Koordination der Acetonitril-Liganden muss entsprechend mit dem Verlust von zwei Äquivalenten des Phosphinin-Liganden einhergehen, da die Reaktanden in äquimolaren Mengen eingesetzt wurden (**Abbildung 290**).

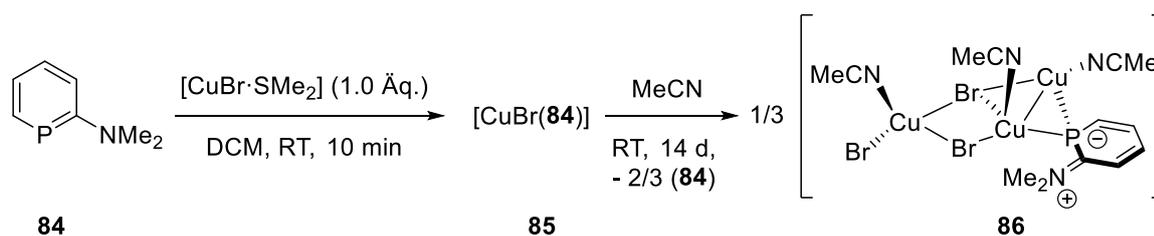


Abbildung 290: Postulierte Reaktionsabfolge zur Synthese von **86**.

Ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Kristallisationslösung zeigte jedoch nicht mehr die Resonanz des freien Liganden **84**, sondern lediglich eine neues Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 105.7$ ppm, welche nicht dem ursprünglichem Produkt der Reaktion **85** ($\delta = 87.1$ ppm) entspricht. Dies impliziert die Zersetzung des freien Phosphinin-Liganden **84**, sodass das Signal bei $\delta = 105.7$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum möglicherweise der hier beschriebenen

Koordinationsverbindung **86** zugeordnet werden kann. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung der Kristalle von **86** war aufgrund deren schlechter Löslichkeit nicht möglich. Ein Vergleichsexperiment, in dem das 2-Dimethylaminophosphinin **84** mit drei Äquivalenten $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ in Acetonitril umgesetzt wird, konnte bis zum Ende dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Ob 2-Dimethylaminophosphinin **84** als ein η^2 -4e- oder η^2 -2e-Ligand fungiert, kann aufgrund der fehlenden chemischen Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht eindeutig geklärt werden. Das geringe Ausmaß der alternierenden C-C-Bindungslängen und der Elongation der P-C-Bindung sprechen für die Einstufung als η^2 -2e-Ligand.

5.2.3 Synthese von Pyron-substituierten Triazaphospholen

Die Synthese der in der Einleitung erwähnten Phosphinin-Analoga der Pyridin-substituierten Triazaphosphole (**Abbildung 259**) kann möglicherweise über die Darstellung eines literaturunbekannten Azid-substituierten 2-Pyrons erfolgen. Eine Azid-Gruppe sowohl an der 3- als auch an der 6-Position sollte in der [4+2]-Cycloaddition mit Phosphaalkinen dasselbe Azid-substituierte Phosphinin liefern. Die dafür benötigten Reaktionsbedingungen sollten ebenfalls die simultane Klick-Reaktion mit einem weiteren Äquivalent Phosphaalkin zum Phosphinin-Triazaphosphol ermöglichen, da letztere typischerweise bei Raumtemperatur ablaufen (**Abbildung 291**).

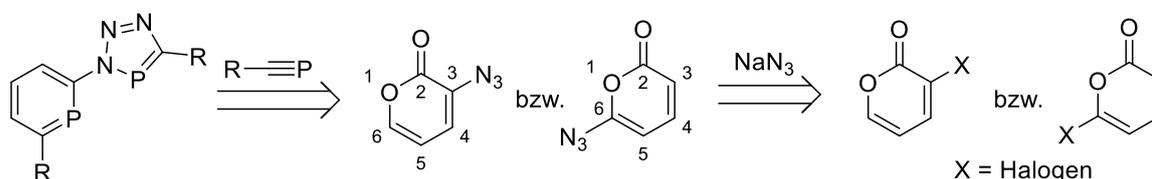


Abbildung 291: Retrosynthese zur Darstellung von Phosphinin-Triazaphospholen.

Die Azid-Funktionalität wird üblicherweise in einer Substitutionsreaktion unter Einsatz von Natriumazid in polaren, aprotischen Lösungsmitteln wie DMSO oder DMF in das Zielmolekül eingeführt. Substitutionen an Vinyl-Kohlenstoffen sind nur selten beschrieben. Das in $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen gebildete, vinyliche Carbokation liegt aufgrund dessen *sp*-Hybridisierung energetisch höher als *sp*²-hybridisierte, alkylische Carbokationen und ist somit instabiler. Des Weiteren vermindert die elektronenziehende Eigenschaft der Doppelbindung die Stabilität des Carbokations, sodass $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen an der vinylichen Position des 2-Pyrons unwahrscheinlich erscheinen. Auch wenn die Reaktionsdurchführung in polaren, aprotischen Lösungsmitteln und die kleine Größe des Azid-Ions $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen fördern, ist ein Rückseitenangriff an das vinyliche Kohlenstoffatom aufgrund des blockierenden, planaren Rings gehindert. Im Gegensatz zu diesen Umständen ist in der Literatur die vinyliche Substitutionsreaktion von 2-Pyronen mit

Malonsäuredimethylester als einziges Beispiel beschrieben, ^[168] sodass die Möglichkeit der Einführung der Azid-Gruppe in das Pyron-Gerüst nicht gänzlich ausgeschlossen werden sollte. Entsprechend wurde versucht die Azid-Gruppe direkt an der 3-Position des 2-Pyrons einzuführen (**Abbildung 292**).

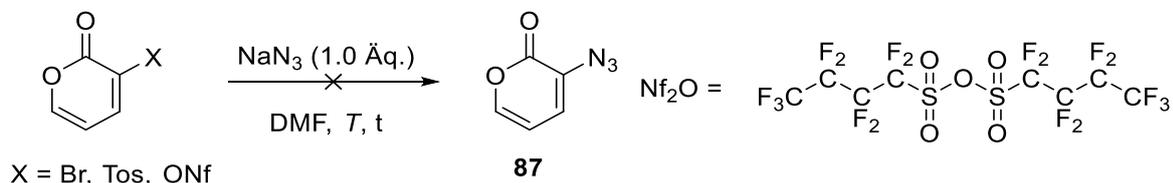


Abbildung 292: Fehlgeschlagene Substitutionsreaktionen an verschiedenen 2-Pyronen.

Die Reaktion mit 3-Brom-2-Pyron **35** führte bereits bei Raumtemperatur nach einer Stunde zur Zersetzung des Startmaterials. Das 3-Tosyl-2-Pyron mit der besseren Tosyl-Abgangsgruppe **88** wurde der Literatur nach über das 3-Hydroxy-2-Pyron **37** synthetisiert und anschließend mit Natriumazid über Nacht bei $T = 50\text{ °C}$ umgesetzt.^[109] Dabei wurde lediglich 3-Hydroxy-2-Pyron **37** und Tosylazid gebildet, was vermutlich durch einen nucleophilen Angriff des Azids an die Tosyl-Gruppe erklärt werden kann. Mit der Synthese des literaturunbekannten 3-ONf-2-Pyron **89** durch Reaktion des 3-Hydroxy-2-Pyron **37** mit Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid in Gegenwart einer Base wurde eine wesentlich bessere Abgangsgruppe in der 3-Position des 2-Pyrons eingeführt (**Abbildung 293**).

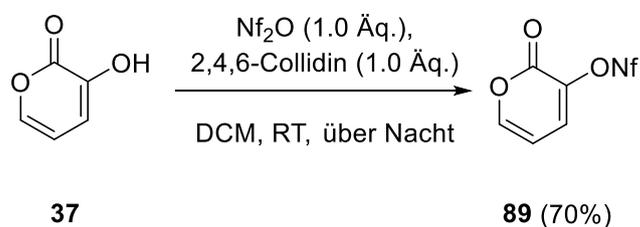


Abbildung 293: Synthese von **89**.

89 wurde als ein beiger Feststoff in 70%iger Ausbeute erhalten und vollständig NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert. Die anschließende Substitution mit Natriumazid zeigte jedoch selbst bei $T = 100\text{ °C}$ über mehrere Tage keine Umsetzung des Eduktes **89** zum gewünschten Produkt.

Die Substitution an der 6-Position des 2-Pyron-Ringes wurde am Beispiel des 6-Chlor-2-Pyrons **91** ebenfalls untersucht. Dessen Synthese erfolgte über die Umsetzung von Glutaconsäure in Anwesenheit von PCl_5 (**Abbildung 294**).^[168]

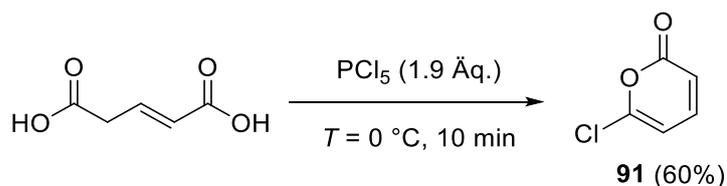


Abbildung 294: Synthese von 6-Chlor-2-Pyron **91**.

91 wurde in einer guten Ausbeute von 60% erhalten und anschließend unter Mikrowellenstrahlung mit Natriumazid in DMF umgesetzt (**Abbildung 295**).

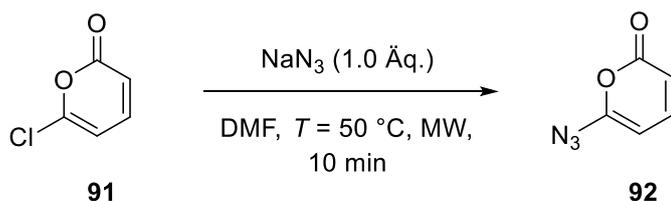


Abbildung 295: Versuchte Darstellung von 3-Azido-2-Pyron.

Die dunkle Reaktionslösung ergab nach der säulenchromatographischen Aufreinigung einen weißen Feststoff, welcher die für 2-Pyrone typische Aufspaltungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt (**Abbildung 296**).

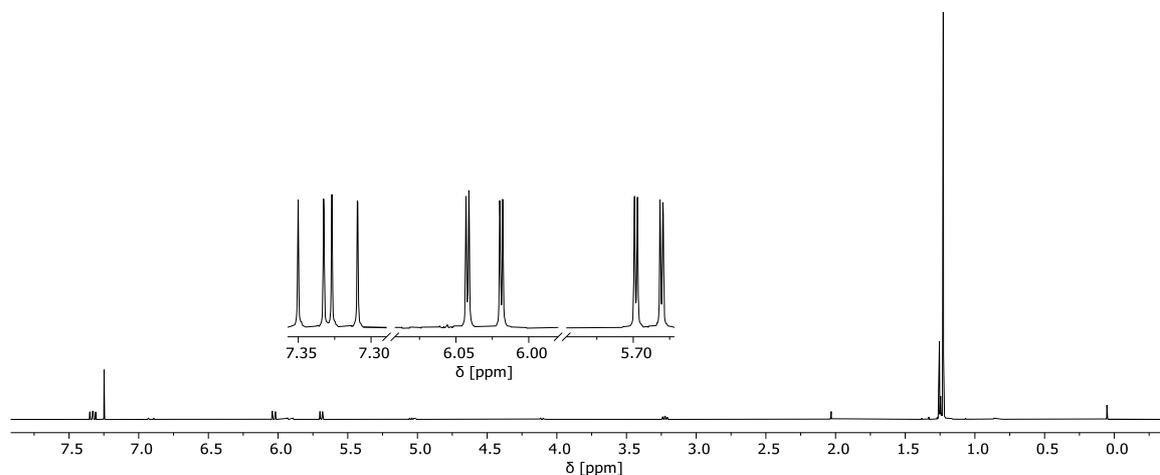


Abbildung 296: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der unbekannt 2-Pyron-Verbindung in Chloroform-*d*.
Pyron-Aufspaltungen sind vergrößert dargestellt.

Sowohl das Kopplungsmuster als auch die Kopplungskonstanten der drei Aufspaltungen ($\delta = 7.33$ (dd, $J = 9.3, 7.1$ Hz, 1H), 6.03 (dd, $J = 9.3, 0.8$ Hz, 1H), 5.69 (dd, $J = 7.1, 0.8$ Hz, 1H) ppm) sowie die chemischen Verschiebungen der Protonen sind typisch für substituierte 2-Pyrone. Des Weiteren weist die unbekannte Pyron-Verbindung im IR-Spektrum eine für Azid-Gruppen charakteristische Bande mit einer Wellenzahl von $\tilde{\nu}_{\text{N}=\text{N}} = 2150\text{ cm}^{-1}$ auf, welches aufgrund der säulenchromatographischen Aufreinigung nicht vom eingesetzten Natriumazid stammen kann.^[169]

Die intensive Resonanz bei $\delta = 1.26$ ppm spricht gegen die Bildung des gewünschten Produktes, jedoch könnte es sich dabei um eine Verunreinigung handeln. Die massenspektrometrische Charakterisierung des Produktes war erfolglos. Weiterhin zersetzt sich die Verbindung nach wenigen Stunden, sodass keine weiteren Charakterisierungen durchgeführt werden konnten. Die Zugabe von TMS-Phosphaalkin zum Rohprodukt dieser Reaktion führte zur Bildung einer Verbindung, die eine einzelne Phosphor-Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 20.1$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt und nicht weiter charakterisiert werden konnte. Die Synthese von Triazaphospholen geschieht normalerweise bei Raumtemperatur, wobei typischerweise eine chemische Verschiebung um $\delta \sim 200$ ppm $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet wird. Eine chemische Verschiebung von $\delta = 20.1$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erlaubt somit keine Annahme einer erfolgreichen Triazaphosphol-Pyron-Synthese.

Zusammengefasst wurde die eingangs beschriebene, vinyliche Substitution an 2-Pyronen^[168] zur Einführung einer Azid-Gruppe auch unter verschiedenen Bedingungen nicht beobachtet. Folglich wurde die Synthese von methylenverbrückten Azidpyronen und deren Folgechemie genauer untersucht (**Abbildung 297**).

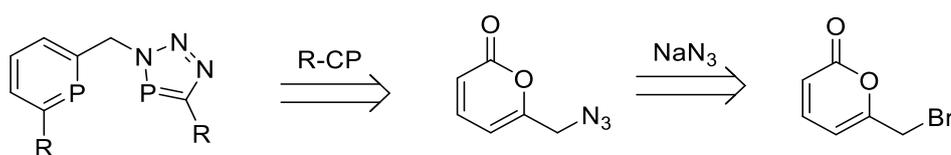


Abbildung 297: Alternative Retrosynthese von Phosphinin-Triazaphospholen.

Die Methylen-Verbrückung des Azids zum Pyron sollte eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion an einem halogenierten, primären Kohlenstoffatom ermöglichen. Das entsprechend substituierte Pyron **93** wurde nach DICKSCHAT erfolgreich dargestellt (**Abbildung 298**).^[170]

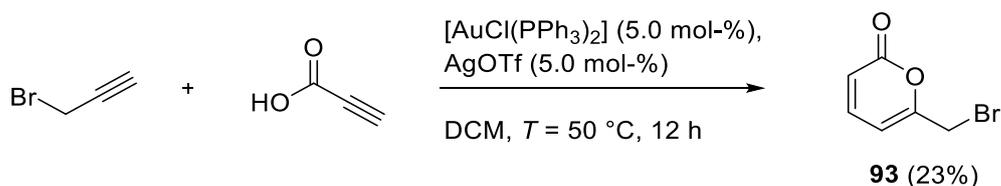


Abbildung 298: Synthese von **93**.

In dieser Gold(I)-induzierten Kaskadenreaktion wurde **93** in einer Ausbeute von 23% als ein gelber Feststoff erhalten. Die säulenchromatographische Aufreinigung trennte auch in mehreren Anläufen das $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ nicht von **93**, was von den Autoren um DICKSCHAT nicht erwähnt wird. Entsprechend musste **93** durch Sublimation im Hochvakuum zusätzlich aufgereinigt werden, weil der Einsatz von Natriumazid im nächsten Schritt in Anwesenheit von Triphenylphosphin zum

Staudinger-Produkt führen könnte. Die Verwendung von $[\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2]$ als alternativer Gold(I)-Katalysator zur Erhöhung der Ausbeute war erfolglos.

Die anschließende Substitutionsreaktion führt erwartungsgemäß die Azid-Gruppe in das Pyron ein (**Abbildung 299**).

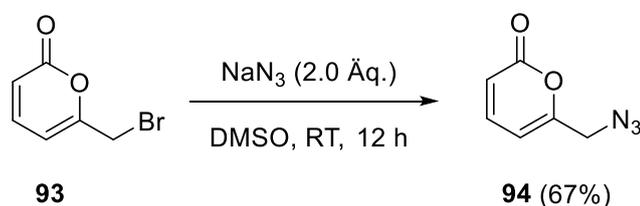


Abbildung 299: Einführung der Azid-Gruppe unter Synthese von **94**.

94 wurde als ein dunkles Öl in 67%iger Ausbeute erhalten und vollständig NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert. Die Anwesenheit der Azid-Gruppe zeigt sich ebenfalls durch eine entsprechenden Bande von $\tilde{\nu} = 2101 \text{ cm}^{-1}$ im Feststoff-IR-Spektrum. **94** wurde anschließend auf dessen Reaktivität gegenüber Phosphaalkinen untersucht (**Abbildung 300**).

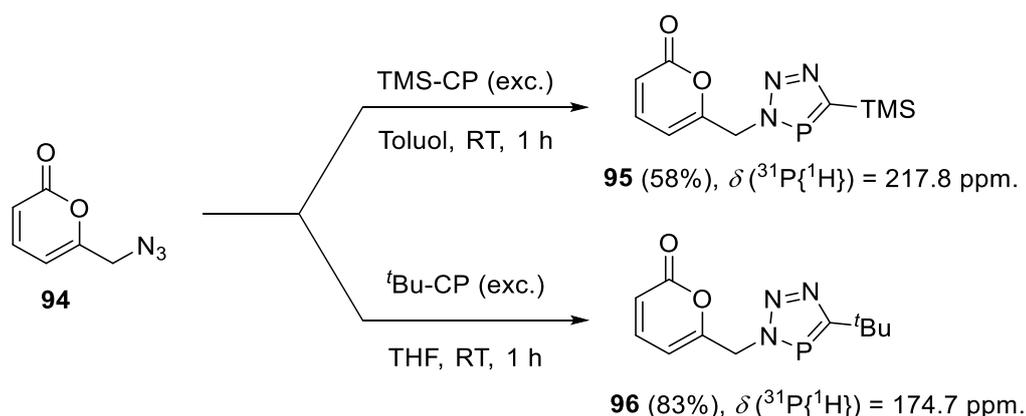


Abbildung 300: Erfolgreiche Umsetzungen von **94** mit TMS-Phosphaalkin bzw. ^tBu-CP.

Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur zeigen beide Reaktionen eine quantitative Umsetzung des Azid-Pyrons **94**. Erwartungsgemäß bleibt die Reaktion bei Raumtemperatur auf der Stufe des Pyron-Triazaphosphols stehen; typische Resonanzen entsprechender Phosphinin-Verbindungen wurden nicht in den ^1H und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren detektiert. Die erhaltenen Triazaphosphol-Derivate wurden unter Normalbedingungen säulenchromatographisch aufgereinigt und wurden als beige Feststoffe erhalten. Sowohl **95** als auch **96** zersetzen sich jedoch langsam nach mehreren Tagen an der Luft. Die geringere Ausbeute von **95** ist vermutlich in der säulenchromatographischen Aufreinigung und einer damit einhergehenden Protodesilylierung begründet. Die für Triazaphosphole typische Aufreinigung durch Waschen mit verschiedenen Lösungsmitteln waren für **95** und **96** nur bedingt erfolgreich, da beide Verbindungen unter diesen

Umständen nur als Öl erhalten wurden. Die stärkere Tieffeld-Verschiebung von **95** ist dem elektronenziehenden Charakter der TMS-Gruppe geschuldet, welche für niederkoordinierte Phosphorverbindungen mehrfach beschrieben wurde.^[40,41] Beide Triazaphosphol-Derivate wurden vollständig NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert und ihre Molekülstruktur wurde zweifelsfrei mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt (**Abbildung 301** und **Abbildung 302**).

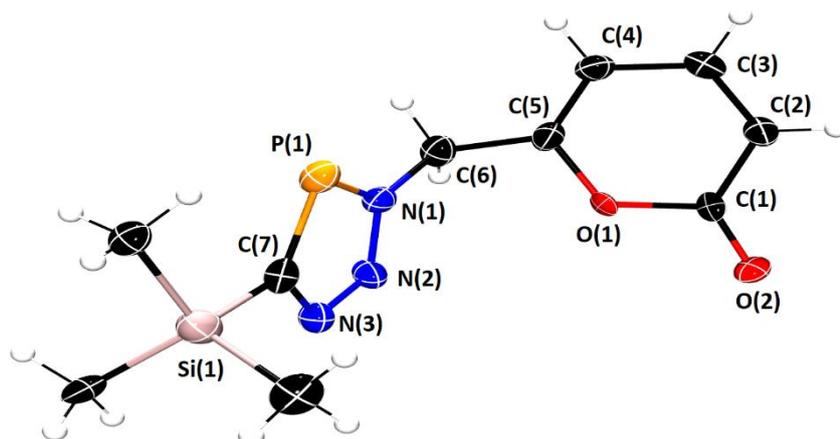


Abbildung 301: Molekülstruktur von **95** im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C(2)-C(3): 1.342(7), C(3)-C(4): 1.416(7), C(4)-C(5): 1.328(8), N(1)-N(2): 1.350(6), N(2)-N(3): 1.318(7), N(3)-C(7): 1.384(8), C(7)-P(1): 1.710(8), P(1)-N(1): 1.677(7); N(1)-C(6)-C(5): 112.4(7), C(7)-P(1)-N(1): 88.4(4).

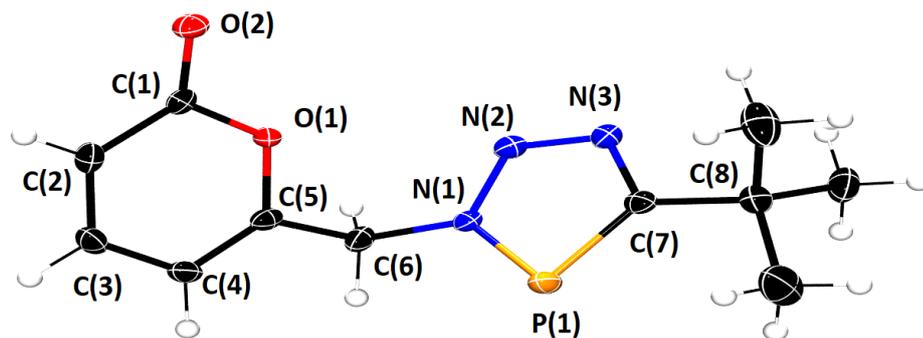


Abbildung 302: Molekülstruktur von **96** im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C(2)-C(3): 1.346(3), C(3)-C(4): 1.423(3), C(4)-C(5): 1.337(3), N(1)-N(2): 1.345(2), N(2)-N(3): 1.307(2), N(3)-C(7): 1.356(2), C(7)-P(1): 1.7144(19), P(1)-N(1): 1.6868(16); N(1)-C(6)-C(5): 112.54(15), C(7)-P(1)-N(1): 86.22(9).

Die Bindungslängen und -winkel beider Molekülstrukturen weisen nahezu identische Werte auf, sodass kein struktureller Einfluss der unterschiedlichen Substituenten zu erkennen ist. Die strukturellen Parameter der planaren Triazaphospholringe stimmen ebenfalls mit den Literaturbeispielen überein.^[162]

5.2.4 Synthese und Reaktivität von Phosphinin-Triazaphospholen

Mit der erfolgreichen Klick-Reaktion bei Raumtemperatur wurde versucht, das Azid-Pyron **94** bei höheren Temperaturen direkt in die Phosphinin-Triazaphosphole zu überführen (**Abbildung 303**).

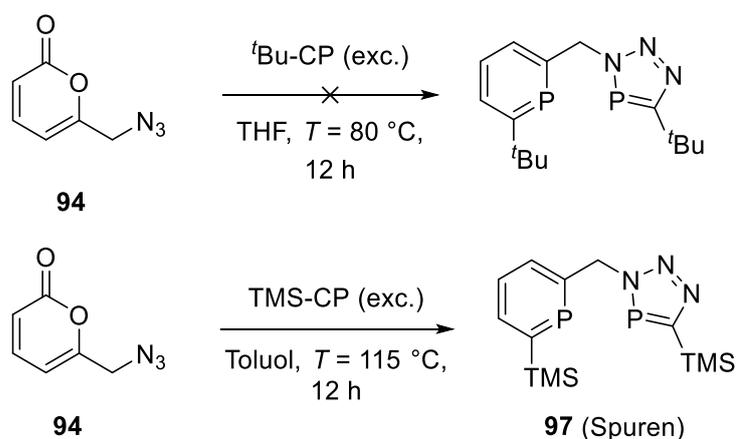


Abbildung 303: Eintopfreaktionen zu Phosphinin-Triazaphospholen.

Die Umsetzung von **94** mit *t*Bu-Phosphaalkin zum Phosphinin-Triazaphosphol erfolgt jedoch nur zum Triazaphosphol-Pyron **96**. Die Reaktion mit dem reaktiveren TMS-Phosphaalkin führt zur

Bildung des Phosphinin-Triazaphosphols **97**. Dieses konnte jedoch nur in Spuren erhalten werden und ließ sich nicht vollständig von den Nebenprodukten trennen. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **97** ist die Phosphinin-Resonanz bei $\delta = 230.1$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^4J_{PP} = 12.8$ Hz zu erkennen, während das verbreiterte Signal der Triazaphospholeinheit eine chemische Verschiebung von $\delta = 213.2$ ppm aufweist (**Abbildung 304**).

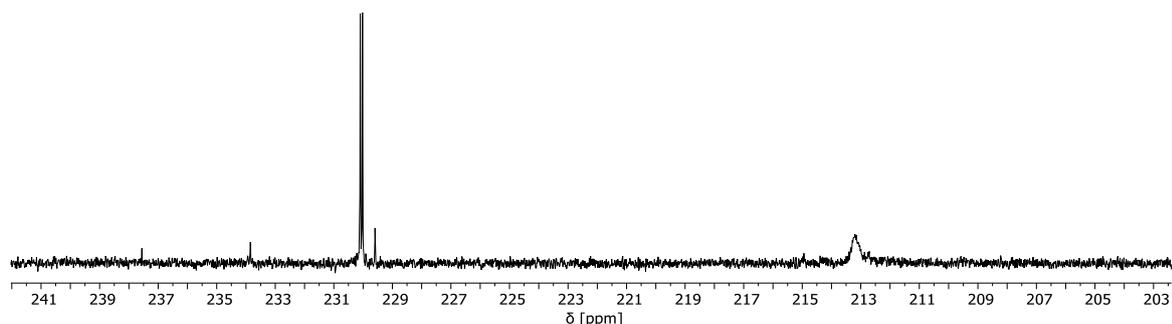


Abbildung 304: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **97** in Methylenchlorid- d_2 .

Im ^1H -NMR-Spektrum spalten die Methylen-Protonen ($\delta = 6.03$ ppm, $J = 12.1, 6.0$ Hz) aufgrund ihrer Nähe zu zwei chemisch unterschiedlichen Phosphoratomen in ein Dublett von Dublett auf, was charakteristisch für Phosphinin-Triazaphosphole ist (*vide infra*). **97** wurde ebenfalls massenspektrometrisch nachgewiesen, jedoch erlaubte die geringe Menge keine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung. Die sehr geringe Ausbeute ist nicht nur der thermischen Labilität des TMS-Phosphaalkins geschuldet: Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der unaufgearbeiteten Reaktionslösung zeigte sowohl in großen Mengen nicht umgesetztes Triazaphosphol-Pyron **95** als auch die Bildung eines definierten Nebenproduktes **A**, welches bis zuletzt nicht isoliert und charakterisiert werden konnte (**Abbildung 305**).

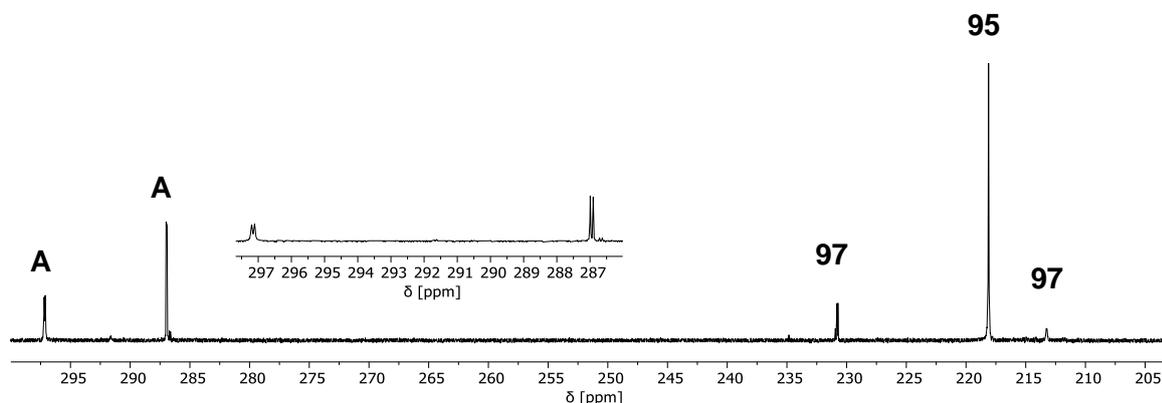


Abbildung 305: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, Nebenprodukt **A** vergrößert, Triazaphosphol-Pyron **95**, Produkt **97**.

Die Signale für **A** bei $\delta = 297.2$ und 286.9 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum stehen im 1:1-Verhältnis und spalten jeweils in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $J_{PP} = 14.8$ Hz auf. Dies impliziert die Bildung einer Verbindung, in der zwei chemisch nicht äquivalente Phosphoratome eingebaut sind. In der Annahme, dass das bei Raumtemperatur gebildete Triazaphosphol-Pyron **95** unter den Reaktionsbedingungen zu diesem Nebenprodukt weiterreagiert, sollte ein zusätzliches Signal der Methylenprotonen im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten sein (**Abbildung 306**).

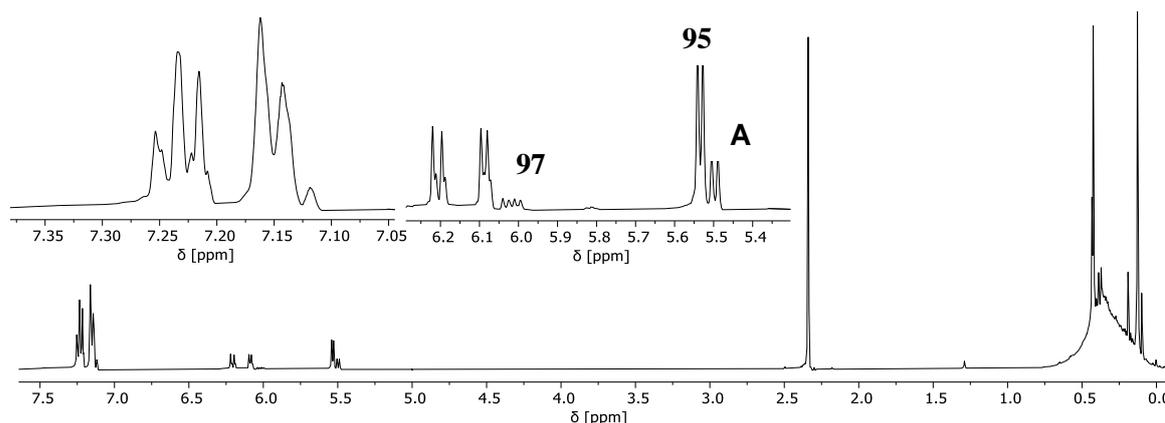


Abbildung 306: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in Chloroform-*d*. Methylen-Resonanzen des Eduktes (**95**), des Produktes (**97**) und des unbekanntes Nebenproduktes (**A**).

In der Tat ist neben den Methylen-Resonanzen des Eduktes (**95**, $^3J_{PH} = 5.4$ Hz) und des Produktes (**97**, $J_{PH} = 12.1, 6.0$ Hz) ein weiteres Dublett (**A**) mit einer Kopplungskonstante von $J_{PH} = 6.4$ Hz zu erkennen. Die ähnliche chemische Verschiebung und Kopplungskonstante könnte dem Nebenprodukt zugeordnet werden, dessen Pyron-Resonanzen unaufgelöst im Bereich zwischen $\delta = 7.10$ und 7.26 ppm im ^1H -NMR-Spektrum zu finden sind. Gegen die Zuordnung von (**A**) als Methylen-Resonanz des Nebenproduktes spricht die fehlende Dublett von Dublett Aufspaltung, welche für eine Verbindung, die zwei nicht äquivalente Phosphoratome enthält, zu erwarten wäre. Im Kapitel 3 wurde die außergewöhnliche Reaktivität des TMS-Phosphaalkins in perizyklischen Reaktionen ausführlich beschrieben. Der Heterozyklus eines Triazaphosphols repräsentiert ebenfalls ein Dien, auch wenn es sich um ein aromatisches und somit delokalisiertes π -System handelt. Dass Cycloadditionen an phosphorhaltigen, aromatischen Heterozyklen dennoch möglich sind, wurde sowohl in Kapitel 3 als auch in der Literatur u.a. durch die Synthese von Phosphabarrelenen beschrieben.^[144] Entsprechend wurde in einem Vergleichsexperiment die Reaktivität von Triazaphospholen mit TMS-Phosphaalkin erstmalig unter erhöhten Temperaturen untersucht (**Abbildung 307**).

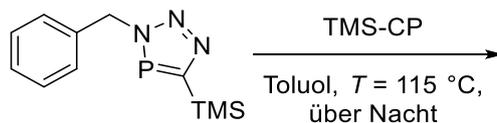


Abbildung 307: Vergleichsexperiment zur Untersuchung der Reaktivit\u00e4t von Triazaphospholen mit TMS-Phosphaalkin.

Um einen Einfluss der Pyron-Einheit, welche unter den Bedingungen ebenfalls reagiert, auszuschlie\u00dfen, wurde ein Benzyl-substituiertes TMS-Triazaphosphol im Vergleichsexperiment mit TMS-Phosphaalkin umgesetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsl\u00f6sung nach einer Nacht R\u00fchren bei $T = 115 \text{ }^\circ\text{C}$ ist in **Abbildung 308** zu sehen.

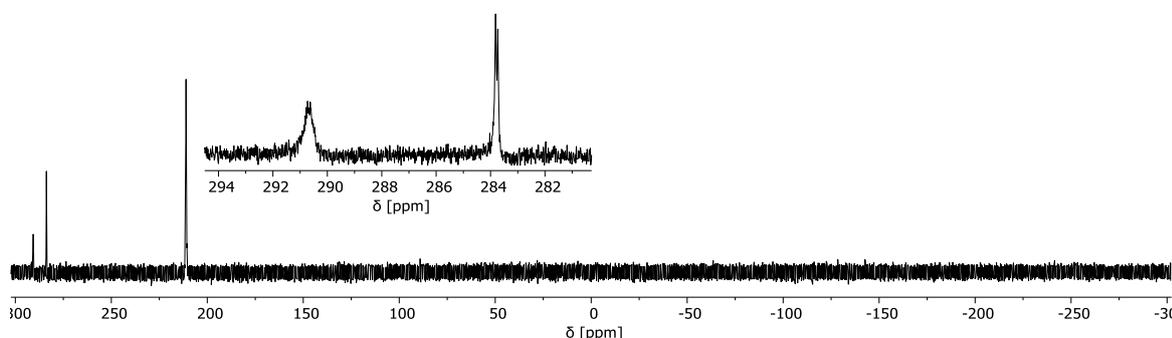


Abbildung 308: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsl\u00f6sung.

Neben der Resonanz des Benzyl-substituierten TMS-Triazaphosphols bei $\delta = 211.1 \text{ ppm}$ im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist eindeutig die Bildung einer neuen Verbindung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen. Dessen Resonanzen bei $\delta = 290.6$ und 283.8 ppm sind mit den Signalen aus der Reaktion des Triazaphosphol-Pyrons **95** mit TMS-Phosphaalkin vergleichbar ($\delta = 297.2$ und 286.9 ppm). Erneut konnte diese unbekannte Verbindung nicht isoliert und charakterisiert werden. Die Reaktion von Triazaphospholen mit Alkinen wurde jedoch in der Reaktion zwischen dem Benzyl-substituierten TMS-Triazaphosphol mit Hexafluor-2-butin bereits in der Arbeitsgruppe M\u00dcLLER beschrieben (**Abbildung 309**).

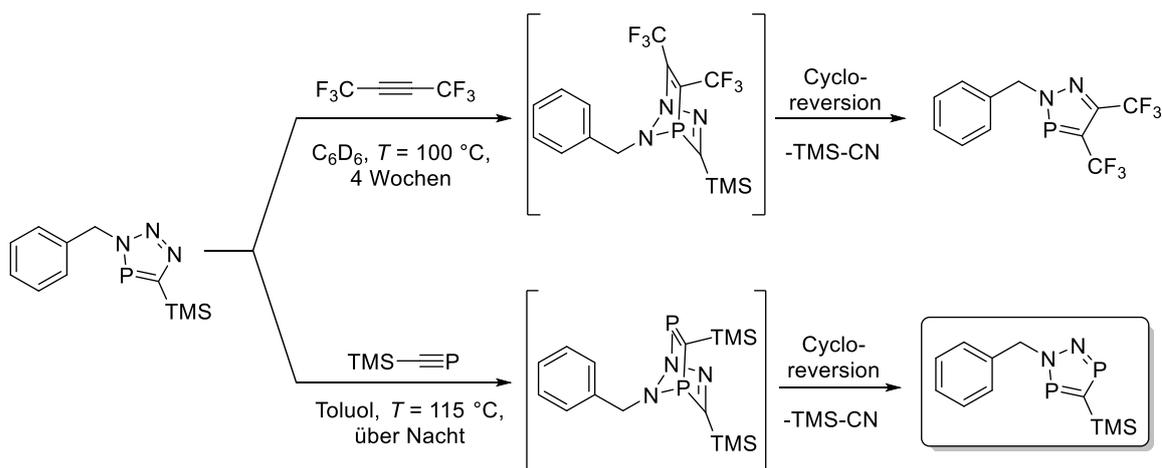


Abbildung 309: Literaturbekannte Cycloaddition-Reversion von Benzyl-substituierten TMS-Triazaphospholen mit Hexafluor-2-butin (oben) und postulierter Reaktionsverlauf der Reaktion mit TMS-Phosphaalkin (unten).

Ein Strukturvorschlag ist im unteren Reaktionsverlauf der **Abbildung 309** gegeben. Die Bildung des anderen Regioisomers der Cycloaddition erscheint unwahrscheinlich, da die resultierende P-P-Bindung eine höhere Kopplungskonstante als die beobachtete mit $J = 13.9$ Hz aufweisen sollte. Das Produkt wäre ein Derivat der 1,2,3,5-Diazadiphosphole, welche in der Literatur einmalig von SCHMIDPETER beschrieben wurden.^[171] Diese Verbindungen sind durch eine Kondensationsreaktion primärer Hydrazine mit *Bis*(dichlorphosphino)methan und anschließender Eliminierung von HCl in Anwesenheit von Triethylamin zugänglich (**Abbildung 310**).

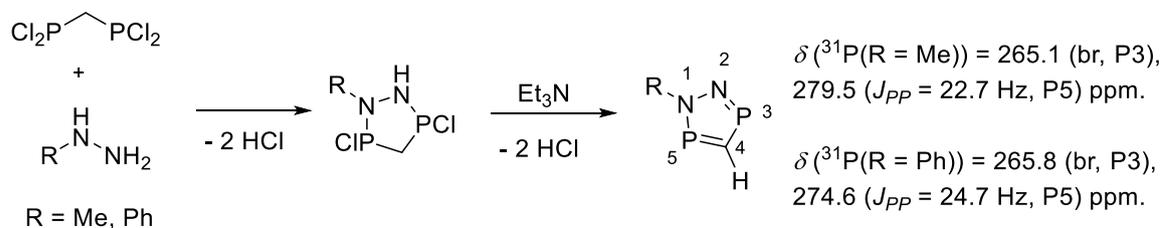


Abbildung 310: Substituierte 1,2,3,5-Diazadiphosphole nach SCHMIDPETER und deren ^{31}P -NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten.

Die chemischen Verschiebungen der Produkte der Reaktionen zwischen TMS-Phosphaalkin und dem Triazaphosphol-Pyron **95** ($\delta = 297.2$ und 286.9 ppm) sowie dem Benzyl-substituierten TMS-Triazaphosphol ($\delta = 290.6$ und 283.8 ppm) befinden sich in dem vom SCHMIDTPETER beschriebenen Bereich der 1,2,3,5-Diazadiphosphole. Die geringe Tieffeld-Verschiebung der hier beschriebenen Produkte könnte auf den bereits beschriebenen elektronenziehenden Effekt der TMS-Gruppen zurückzuführen sein. Auch die Kopplungskonstanten von $J_{PP} = 14.8$ Hz für die Reaktion von **95** beziehungsweise $J_{PP} = 13.9$ Hz für die Reaktion mit dem Benzyl-substituierten TMS-Triazaphosphol sind den beschriebenen Werten von SCHMIDTPETER ähnlich. Mit den hier

gezeigten Beobachtungen wird folglich die Bildung von 1,2,3,5-Diazadiphosphol-Derivaten postuliert, wenn 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole mit TMS-Phosphaalkinen unter erhöhten Temperaturen umgesetzt werden. Tatsächlich zeigt die Reaktion des *tert*-butyl substituierten Triazaphosphol-Pyrons **96** mit TMS-Phosphaalkin die gleiche Reaktivität (**Abbildung 311**).

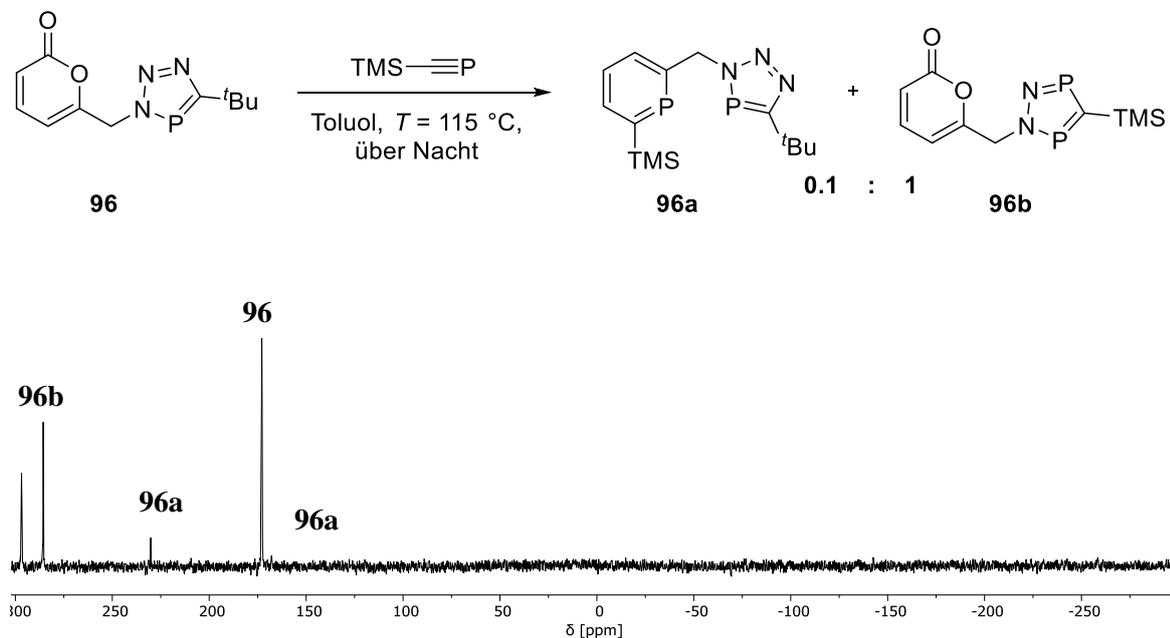


Abbildung 311: Reaktion des *tert*-Butyl substituierten Triazaphosphol-Pyron **96** mit TMS-Phosphaalkin unter Bildung von **96a** und **96b** im Verhältnis 0.1:1 und das entsprechende ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung.

Während das Produkt der Cycloadditionsreaktion des Pyron-Ringes **96a** in geringen Mengen im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zu erkennen ist ($\delta = 230.5$ und 167.9 ppm), wird erneut die deutliche Bildung des postulierten 1,2,3,5-Diazadiphosphol-Derivat **96b** beobachtet ($\delta = 296.8$ und 285.6 ($J_{PP} = 13.2$ Hz) ppm). Die Möglichkeit, dass **96a** *in situ* mit überschüssigem TMS-Phosphaalkin zum Phosphinin-Derivat des entsprechenden 1,2,3,5-Diazadiphosphols reagiert **96b**, würde die geringe Ausbeute an **96a** erklären, jedoch wurde keine weitere Resonanz für die Phosphinin-Einheit im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet. Die hier gezeigten, postulierten 1,2,3,5-Diazadiphosphol-Derivate konnten nicht isoliert werden, da sie sich scheinbar während der Aufarbeitung zersetzen. SCHMIDTPETER berichtete für die einzigen literaturbekannten 1,2,3,5-Diazadiphosphole eine erhöhte Labilität gegenüber Sauerstoff und hohen Temperaturen, was die hier beschriebenen Beobachtungen möglicherweise erklären könnte.^[171]

Die Verwendung von *tert*-Butyl-Phosphaalkin zeigt nicht dieselbe Reaktivität und ist im Einklang mit der beschriebenen Tendenz von TMS-Phosphaalkin, perizyklische Reaktionen einzugehen.^[110] Darüber hinaus ist die Umwandlung der Pyron-Einheit zum Phosphinin durch den Einsatz von *tert*-Butyl-Phosphaalkin bei $T = 80$ °C nicht möglich gewesen (**Abbildung 312**).

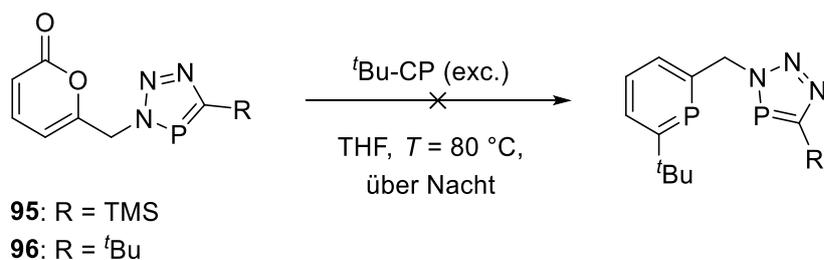


Abbildung 312: Fehlgeschlagene Synthesen von Phosphinin-Triazaphospholen mit *tert*-Butyl-Phosphaalkin.

Die Phosphinin-Synthese scheint somit nur mit TMS-Phosphaalkin abzulaufen, was jedoch von der Bildung der 1,2,3,5-Diazadiphosphol-Derivate begleitet ist. Folglich wurde in einer alternativen Synthesestrategie versucht, das Brommethylen-Pyron **93** in das entsprechende Phosphinin zu überführen, welches dann mit Natriumazid in das Phosphinin-Azid umgewandelt werden könnte. Die anschließende [3+2]-Cycloaddition mit einem Äquivalenten eines Phosphaalkins würde ebenfalls das gewünschte Phosphinin-Triazaphosphol liefern (**Abbildung 313**).

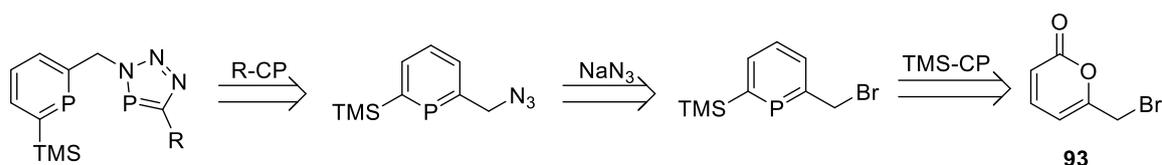


Abbildung 313: Alternative Synthesestrategie zur Darstellung von Phosphinin-Triazaphospholen.

Die [4+2]-Cycloaddition von **93** zum entsprechenden Phosphinin als ersten Schritt der alternativen Reaktionssequenz läuft unter den typischen Reaktionsbedingungen jedoch nicht ab (**Abbildung 314**).

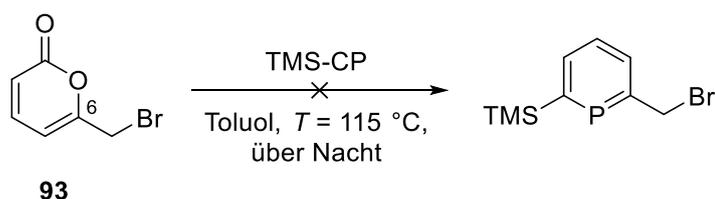


Abbildung 314: Fehlgeschlagene Phosphinin-Synthese ausgehend von **93**.

Aufgrund der freien Drehung um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung sollte ein sterischer Anspruch des Substituenten in der 6-Position keinen bedeutsamen Einfluss auf den Ausgang der Cycloaddition haben. Der Brommethylen-Substituent deaktiviert möglicherweise das Pyron **93**, sodass wahrscheinlich elektronische Gründe für das Ausbleiben der Reaktion eine Rolle spielen.

Entsprechend wurde NaOCP als ein alternatives Reagenz für die Synthese von Phosphinin-Triazaphospholen über die eingangs beschriebene Synthesestrategie eingesetzt. Sofern keine

Nebenreaktionen mit dem Triazaphosphol-Ring ablaufen, würde das resultierende Phosphininolat eine Reihe von unterschiedlichen Funktionalisierungen erlauben (**Abbildung 315**).

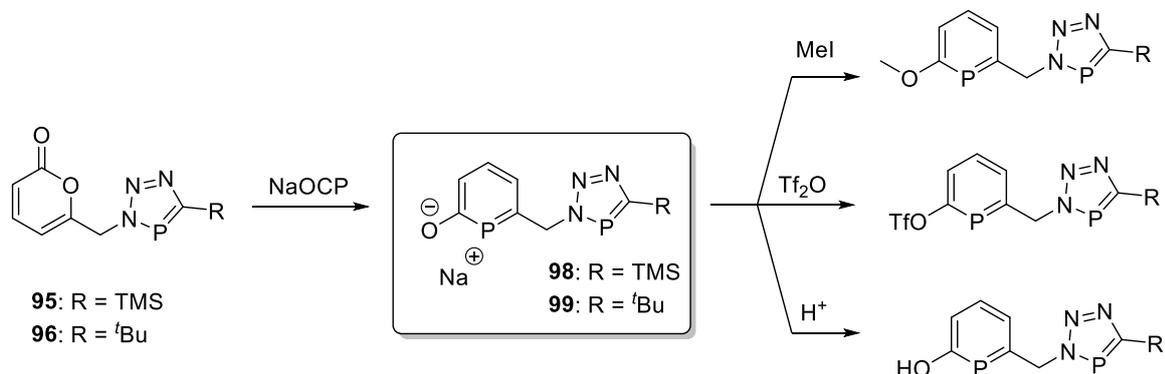


Abbildung 315: Phosphinin-Triazaphosphole unter Einsatz von NaOCP.

Die Reaktion von sowohl **95** als auch **96** mit NaOCP erfolgte nach dem Reaktionsprotokoll von GRÜTZMACHER zur Synthese von 2-Phosphininolat (**Abbildung 316**).^[112]

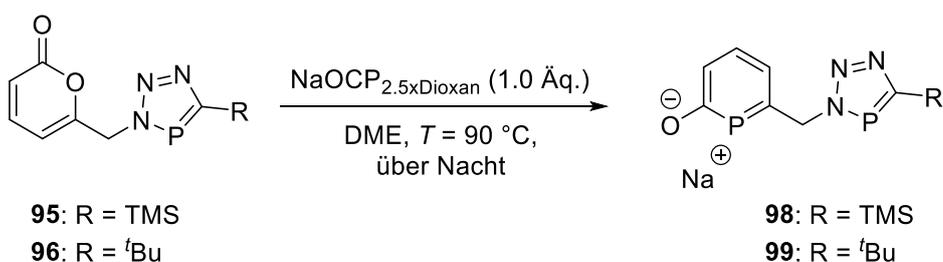


Abbildung 316: Synthese der Phosphininolate substituierter Triazaphosphole

Erfreulicherweise wurde in beiden Reaktionen die Bildung des jeweiligen Phosphininolats NMR-spektroskopisch beobachtet (**Abbildung 317**).

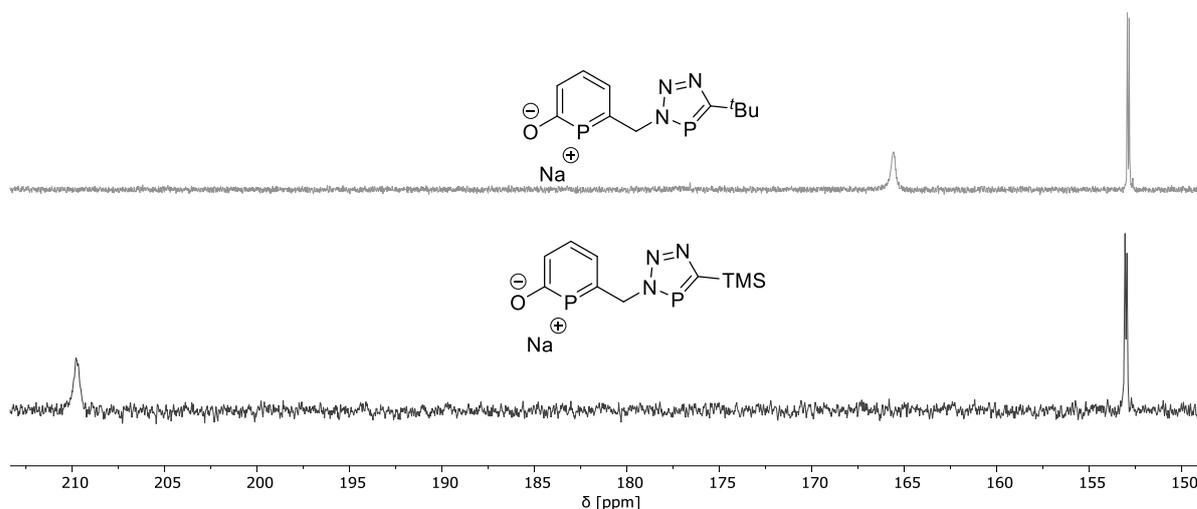


Abbildung 317: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der jeweiligen Reaktionslösungen, oben: Reaktion des ^tBu -substituierten Triazaphosphol-Pyrons **96** mit NaOCP, unten: Reaktion des TMS-substituierten Triazaphosphol-Pyrons **95** mit NaOCP.

Die Triazaphosphol-Pyrone wurden unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen vollständig und regioselektiv umgesetzt. Die fehlende $\text{H}_\alpha\text{-P}$ -Kopplung spricht für die Darstellung des gewünschten Regioisomers. Der Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigt erwartungsgemäß zwei neue Resonanzen, von denen das hochfeldverschobene Signal dem Phosphoratom des Phosphinolats ($\delta(\mathbf{98}, \text{R} = \text{TMS}) = 153.1 \text{ ppm}$ und $\delta(\mathbf{99}, \text{R} = ^t\text{Bu}) = 152.8 \text{ ppm}$) zuzuordnen ist. In beiden Rohprodukten weist dieses Signal dieselbe Dublett-Aufspaltung mit $^4J_{\text{PP}} = 16.5 \text{ Hz}$ auf, während erneut die Resonanz des Triazaphosphol-Phosphors verbreitert ist. Des Weiteren ist der bereits erwähnte elektronenziehende Einfluss der TMS-Gruppe auf das Phosphoratom des Triazaphospholrings durch das tieffeldverschobene Signal bei $\delta = 209.7 \text{ ppm}$ (Vergleich $\delta = 165.6 \text{ ppm}$ für $\text{R} = ^t\text{Bu}$) gut zu erkennen. Die Rohprodukte wurden nicht aufgearbeitet und bei $T = -78 \text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise mit Tf_2O versetzt (**Abbildung 318**).

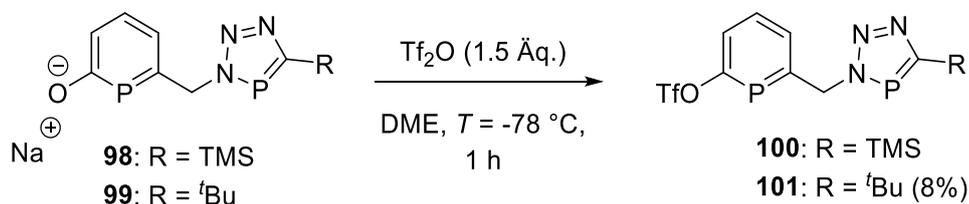


Abbildung 318: Synthese der Triflat-funktionalisierten Phosphinin-Triazaphosphole.

Die Umsetzung von **98** war unter diesen Bedingungen erfolgreich, jedoch zeigte die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle nur intensitätsschwache Produkt-Resonanzen. Die anschließende Extraktion mit DCM war von einer Rauchentwicklung begleitet und führte zur Zersetzung des Produktes. Die Einführung der Triflat-Gruppe in das Phosphinolat **99** verlief unter

den Reaktionsbedingungen vollständig, jedoch ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung eindeutig die Bildung von zwei verschiedenen Produkten zu erkennen (**Abbildung 319**).

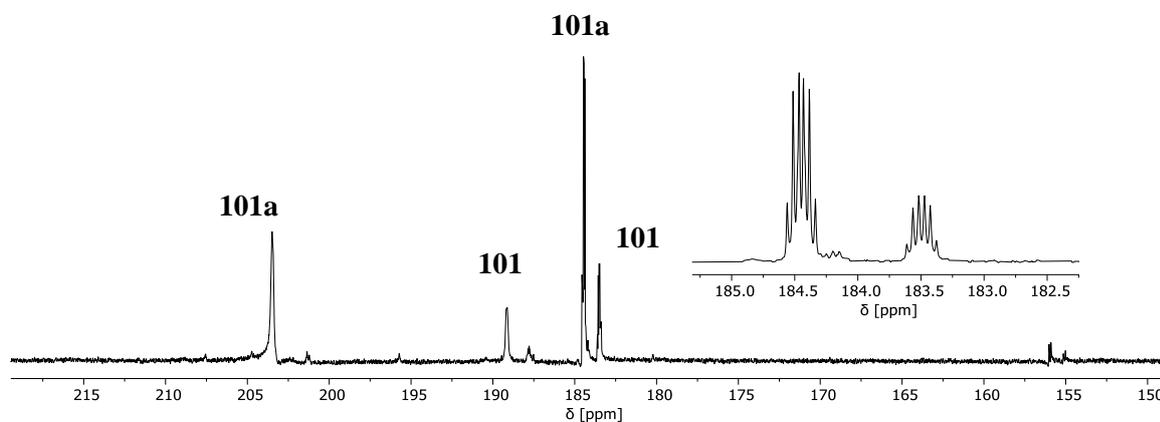


Abbildung 319: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten von Tf_2O unter Bildung des gewünschten Produktes **101** und eines Nebenproduktes **101a**.

Analog zu der Synthese der Triflat-substituierten Phosphinine **39** und **43** in Kapitel 3 resultiert die Funktionalisierung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in einer Verschiebung der Phosphinin-Resonanz in das Tieffeld ($\delta(\mathbf{99}) = 152.8$ ppm, $\delta(\mathbf{101}) = 183.5$ ppm). Die Dublett von Quartett Aufspaltung der Phosphinin-Resonanz ist durch die Kopplung mit der CF_3 -Gruppe und mit der Triazaphosphol-Einheit zu erklären. Die Signale der Phosphoratome im jeweiligen Triazaphospholring sind erneut verbreitert, wobei die chemische Verschiebung von **101a** bei $\delta = 203.4$ ppm für eine stärkere Entschirmung des Phosphoratoms im Vergleich zu **101** mit $\delta = 189.1$ ppm spricht. Dieser Umstand impliziert eine weitere Funktionalisierung des Triazaphospholringes von **101** unter diesen Reaktionsbedingungen. Die Durchführung der Reaktion mit einem Äquivalenten des Anhydrids resultiert nicht in der erwünschten Synthese nur eines der Produkte **101** und **101a**, sondern zeigt unerwarteterweise keine vollständige Umsetzung des Phosphininolats **99**. Die Verbindungen **101** und **101a** lassen sich darüber hinaus nicht durch Extraktionen mit verschiedensten Lösungsmitteln voneinander trennen. Folglich wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt und lieferte **101** als ein farbloses, trübes Öl in 8%iger Ausbeute, welches vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Durch das Eluieren mit reinem Ethylacetat wurde auch **101a** als verunreinigte Fraktion aufgefangen. Dieses Laufverhalten impliziert einen starken polaren Charakter der Verbindung, welcher vermutlich durch die Methylierung des Triazaphosphol-Ringes bedingt ist (**Abbildung 320**).

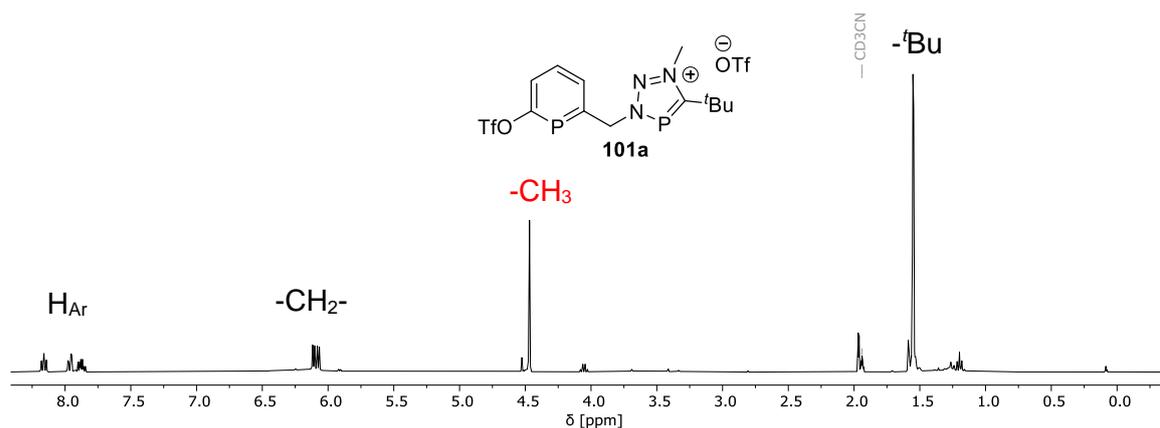


Abbildung 320: ^1H -NMR-Spektrum von **101a** in Methylenchlorid- d_2 , postulierte Struktur.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Phosphinin-Triazaphosphols **101a** ist eine neue Resonanz zu erkennen, dessen Integral und chemische Verschiebung bei $\delta = 4.46$ ppm für eine Methylgruppe sprechen könnte. Des Weiteren sind im ^{19}F -NMR-Spektrum zwei Signale zu beobachten, von denen die Resonanz bei $\delta = -73.3$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^5J_{PF} = 8.6$ Hz eindeutig der eingeführten Triflatgruppe zuzuordnen ist (**Abbildung 321**).

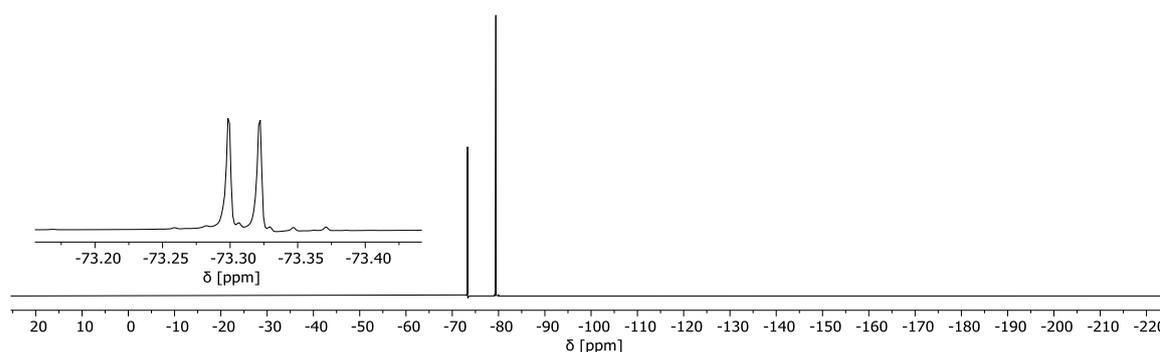


Abbildung 321: ^{19}F -NMR-Spektrum von **101a** in Methylenchlorid- d_2 .

Die zweite Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -79.4$ ppm liegt als Singulett im typischen Bereich für Triflat-Anionen und unterstützt zusammen mit dem sehr polaren Laufverhalten den Strukturvorschlag eines methylierten Triazaphosphols.^[172] Die Methylierung von Triazaphospholen wurde erstmalig von MÜLLER im Jahre 2017 beschrieben.^[12] Die Verwendung des elektrophilen Methylierungsreagenzes in Form des Meerweinsalzes $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ ermöglichte den Zugang zu dieser neuartigen Verbindungsklasse, den Triazaphospholeniumsalzen (**Abbildung 322**).

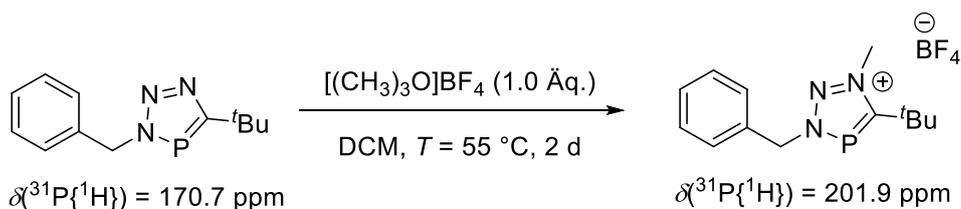


Abbildung 322: Methylierung von Triazaphospholen mit $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ nach MÜLLER.

Die Methylierung erfolgt dabei am nukleophilsten Stickstoffatom und resultiert in einer neuen Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.53 \text{ ppm}$ im ^1H -NMR-Spektrum, die mit der in **101a** beobachteten chemischen Verschiebung von $\delta = 4.46 \text{ ppm}$ gut übereinstimmt. Die mit der Methylierung berichtete Tieffeldverschiebung der Phosphorresonanz ist ebenfalls für **101a** zu beobachten (Vergleich $\delta(\mathbf{101}) = 189.1 \text{ ppm}$ und $\delta(\mathbf{101a}) = 204.1 \text{ ppm}$) und unterstützt somit den Strukturvorschlag. **101a** wurde vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert, konnte jedoch nicht von den Verunreinigungen getrennt werden.

Um die Möglichkeit auszuschließen, dass die Bildung von **101a** nicht in der Methylierung begründet ist, sondern lediglich eine Nebenreaktion des Phosphininolats darstellt, wurde in einem Vergleichsexperiment ein Phenyl-substituiertes Triazaphosphol unter denselben Reaktionsbedingungen umgesetzt (**Abbildung 323**).

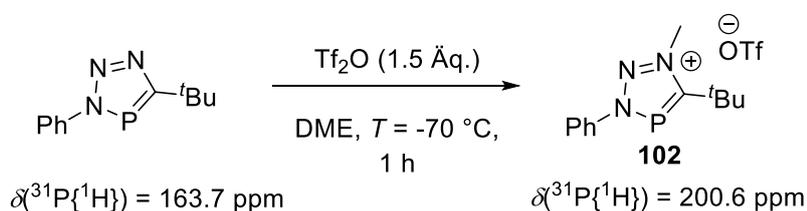


Abbildung 323: Vergleichsexperiment zur Methylierung von Triazaphospholen.

Der Erwartung entsprechend wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung unter vollständiger Umsetzung des Eduktes eine tieffeldverschobene Resonanz bei $\delta = 200.6 \text{ ppm}$ beobachtet. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls die Präsenz der Methylgruppe mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.64 \text{ ppm}$, während im ^{19}F -NMR erwartungsgemäß das Signal des Triflat-Anions bei $\delta = -78.9 \text{ ppm}$ zu finden ist. Die chemischen Verschiebungen stimmen mit der Literatur überein, in der **102** über die Meerweinsalz-Route erhalten wurde.^[173] Offensichtlich handelt es sich bei den hier beschriebenen Beobachtungen um ein Methylierungsprotokoll auf Basis von DME und Tf_2O , welches in der Literatur noch nicht berichtet wurde. Vermutlich erfolgt die Methylierung durch *in situ* gebildete Oxonium-Ionen oder durch Methyltriflat, welches ebenfalls als Methylierungsreagenz für Triazaphosphole von MÜLLER beschrieben wurde (**Abbildung 324**).^[12]

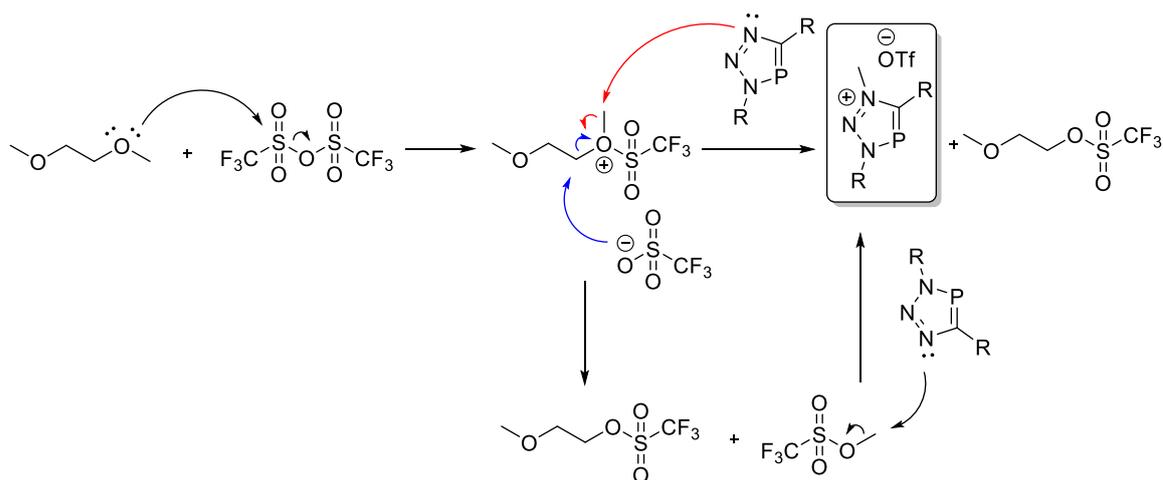


Abbildung 324: Postulierter Mechanismus zur Methylierung von Triazaphosphen in Anwesenheit von 1,2-Dimethoxyethan und Trifluormethansulfonsäureanhydrid.

In diesem postuliertem Mechanismus erfolgt zuerst ein nukleophiler Angriff der Ethergruppe an das Trifluormethansulfonsäureanhydrid, was in der Bildung eines Oxonium-Ions als Zwischenprodukt resultiert. Dieser erste Reaktionsschritt ist für THF in dessen kationischer Polymerisation in Anwesenheit von Trifluormethansulfonsäureanhydrid bereits bekannt.^[174] Das Oxonium-Ion kann anschließend direkt als elektrophiles Methylierungs-Reagenz (rot in **Abbildung 324**) fungieren oder in einem unwahrscheinlicheren Szenario vom äußerst schwach-nucleophilen Triflat-Anion am sekundären Kohlenstoffatom angegriffen werden (blau). Dies würde in der Bildung von Methyltriflat resultieren, welches bekannterweise in der Lage ist, Triazaphosphole zu methylieren.^[12] Zur Überprüfung des postulierten Mechanismus sollte zukünftig die Reaktion von DME und Tf₂O NMR-spektroskopisch verfolgt werden, um gegebenenfalls die verschiedenen Triflat-Verbindungen zu detektieren. Des Weiteren müssen andere Nucleophile eingesetzt werden, um einen substratspezifischen Einfluss der Triazaphosphole in dem Mechanismus auszuschließen.

Da die Verwendung von Trifluormethansulfonsäureanhydrid keinen selektiven Zugang zu Phosphinin-Triazaphosphen ermöglicht, wurde in einem weiteren Funktionalisierungsansatz versucht, das Phosphininolat-Triazaphosphol **99** in einen Methylether durch Zugabe von Methyljodid umzuwandeln (**Abbildung 325**). Die Methylierung des Triazaphosphols (*vide supra*) mit Methyljodid wurde in den Literaturbeispielen nicht beobachtet, sodass die Bildung des Methylethers ohne diese Nebenreaktion ablaufen sollte.

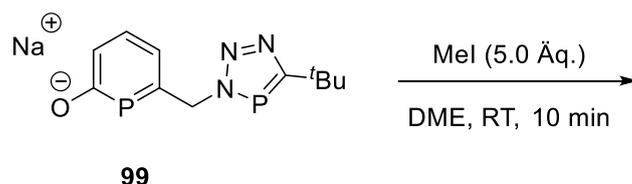


Abbildung 325: Reaktion des Phosphininolats mit Methyljodid.

Unerwarteterweise resultierte die Zugabe von Methyljodid bei Raumtemperatur in der selektiven Bildung eines unbekanntes Nebenproduktes (**Abbildung 326**).

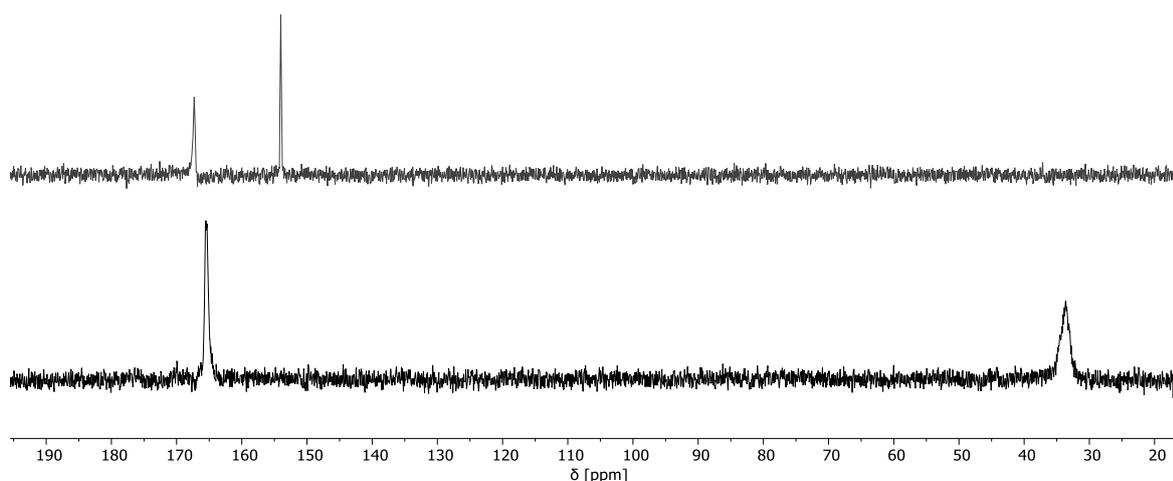


Abbildung 326: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, oben: Phosphininolat-Triazaphosphol vor der Zugabe von Methyljodid, unten: Nach der Zugabe von Methyljodid.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist eine neue, verbreiterte Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 33.6$ ppm zu beobachten, während das Signal bei $\delta = 165.3$ ppm entweder die Phosphinin- oder Triazaphosphol-Einheit repräsentiert. Wird nur ein Äquivalent des Methyljodids eingesetzt, erfolgt nur eine unvollständige Umsetzung des Phosphininolats. Die weitere Zugabe von jeweils einen Äquivalenten Methyljodid führt zur Intensitätsabnahme der Resonanzen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, was auf eine langsame Zersetzung des Nebenproduktes hindeutet. Das Rohprodukt kann durch Waschen mit *n*-Pentan und Acetonitril von Verunreinigungen getrennt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum des beigen Rückstandes in Methylenchlorid- d_2 erlaubt aufgrund starker Signalverbreiterung keine sinnvolle Interpretation. Dieses deutet möglicherweise auf einen dynamischen Prozess hin. Bis zuletzt konnte das Rohprodukt nicht strukturell charakterisiert werden.

Um auszuschließen, dass diese Beobachtungen keine Nebenreaktion des Triazaphospholringes durch die Zugabe von Methyljodid darstellt, wurde das unsubstituierte 2-Phosphininolat mit Methyljodid umgesetzt (**Abbildung 327**).

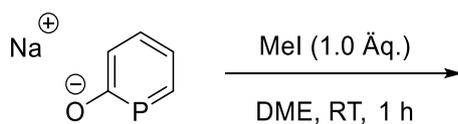


Abbildung 327: Vergleichsexperiment zur Reaktivit\u00e4t von Phosphininolaten in Anwesenheit von Methyljodid.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt nach einer Stunde R\u00fchren bei Raumtemperatur unter fast quantitativer Umsetzung von des Eduktes ($\delta = 151.6$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum) eine \u00e4hnliche Reaktivit\u00e4t zu der Methylierung des Phosphininolats-Triazaphosphol **99** (unten, **Abbildung 328**).

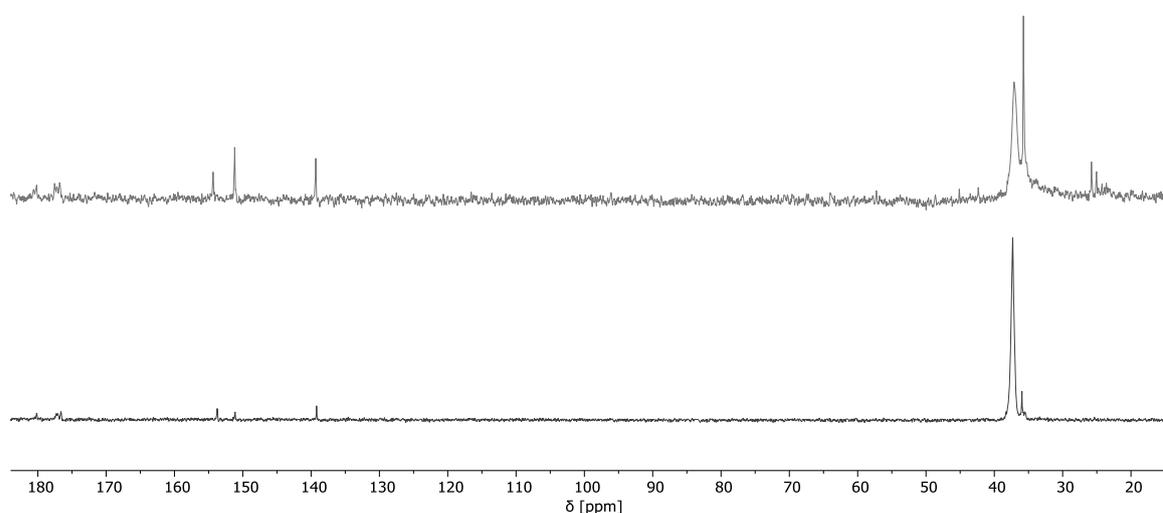


Abbildung 328: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, unten: Eine Stunde nach Zugabe von Methyljodid, oben Zugabe von insgesamt f\u00fcnf \u00c4quivalenten von Methyljodid.

Erneut ist eine verbreiterte Resonanz ($\delta = 37.5$ ppm) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu beobachten, welche vergleichbar zu $\delta = 33.6$ ppm aus der Reaktion von Methyljodid und dem Phosphininolat-Triazaphosphol **99** ist. Zus\u00e4tzlich ist ein schw\u00e4cheres Signal bei $\delta = 35.9$ ppm zu beobachten, welches nach der Zugabe von weiteren \u00c4quivalenten des Methyljodids unter gleichzeitiger Intensit\u00e4tsabnahme der verbreiterten Resonanz an Intensit\u00e4t gewinnt (oben, **Abbildung 328**). Die Aufarbeitung der dunklen Reaktionsl\u00f6sung war jedoch erfolglos. Der Versuch der s\u00e4ulenchromatographischen Aufreinigung resultierte lediglich in der Umwandlung der vermeintlichen Produktsignale zu neuen Resonanzen im Bereich von $\delta = 0 - 26.0$ ppm. Auch wenn die Strukturaufkl\u00e4rung erfolglos war, k\u00f6nnten die Beobachtungen f\u00fcr die Umwandlung des Phosphininolats in ein methyliertes Phosphan sprechen (**Abbildung 329**).

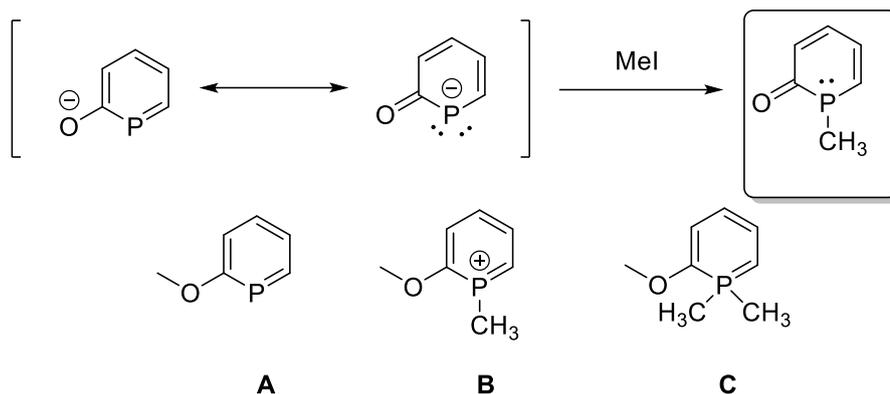


Abbildung 329: Postulierte Struktur des Produktes (hervorgehoben) und auszuschließende Strukturvorschläge.

Sowohl die Bildung des Phosphinin-Methylethers **A** durch die Reaktion des Alkoholats mit Methyljodid als auch die Bildung eines λ^4 -Phosphinins **B** gehen nicht mit einem Verlust der Aromatizität und somit einer Hochfeldverschiebung, wie sie für die hier beschriebene Reaktion beobachtet wurde, einher.^[86] λ^5 -Phosphinine können als Ylide beschrieben werden und weisen ebenfalls chemische Verschiebungen im Bereich $\delta = 0 - 50.0$ ppm auf, jedoch erlauben die Reaktionsbedingungen keine zweifache Methylierung am Phosphoratom.^[92] Unter Berücksichtigung der eingangserwähnten Tendenz des Phosphininolats als Vier-Elektronen-Donor zu fungieren, können die Beobachtungen mit der Bildung eines methylierten Phosphans erklärt werden. In der Literatur sind ähnliche Verbindungen in Form von substituierten Phospholanen und Phosphinane beschrieben (**Abbildung 330**).^[175,176]

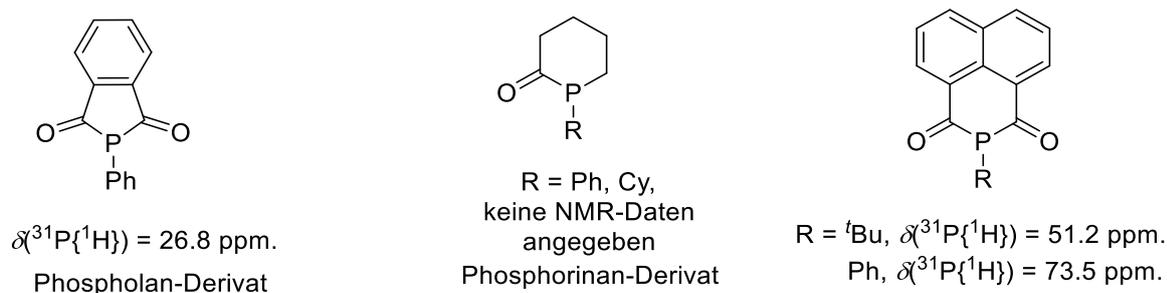


Abbildung 330: Literaturbekannte Phospholane und Phosphinane.

Auch wenn die chemischen Verschiebungen der literaturbekannten Verbindungen den hier beschriebenen Phosphorresonanzen der Reaktionen von **99** ($\delta = 33.6$ ppm) und des 2-Phosphininolats ($\delta = 37.5$ ppm) mit Methyljodid ähneln, werden weitere Informationen für die Struktursicherung benötigt. Die Existenz der Carbonylgruppe muss zukünftig mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Weiterhin sollten verschiedene Methylierungsreagenzien eingesetzt werden, um eine Methyljodid-spezifische Reaktivität auszuschließen. Die Signalverbreiterung der ^1H -NMR-Resonanzen muss in gezielten NMR-Experimenten ergründet

werden. Eine Methylierung am Phosphoratom wäre somit problemlos im ^{31}P -, ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR zu erkennen.

Die Funktionalisierung des Phosphininolat-Triazaphosphols **99** wurde in einem letzten Experiment in Anwesenheit einer Säure durchgeführt (**Abbildung 331**).

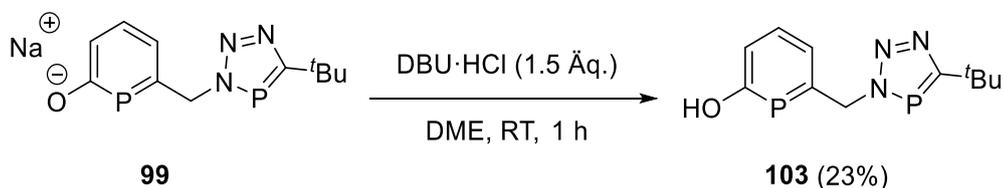


Abbildung 331: Synthese von **103** durch Zugabe von DBU·HCl zu **99**.

Das Standard-Protokoll für die Darstellung von 2-Phosphininolen durch Verwendung von HCl nach der Vorschrift von GRÜTZMACHER^[112] wurde für die Umsetzung von **99** nicht angewandt. Da Triazaphosphole in Anwesenheit starker Säuren am nukleophilen Stickstoffatom protoniert werden, wurde folglich die schwächere Säure DBU·HCl eingesetzt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur war die Umsetzung von **99** vollständig und ergab nach säulenchromatographischer Aufreinigung einen gelben Feststoff **103** in befriedigender Ausbeute von 23%. Die geringe Ausbeute kann höchstwahrscheinlich optimiert werden, da die hier beschriebene Reaktion bisher nur einmalig durchgeführt wurde und das Produkt nur unter starker Bandenverbreitung eluierte. **103** wurde vollständig NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert. Auf der Suche nach einer optimalen Synthesestrategie für Phosphinin-Triazaphosphole repräsentiert **103** somit den einfachsten Zugang zu dieser neuen Verbindungsklasse, da dessen Synthese nicht von spezifischen Nebenreaktionen (*vide supra*) begleitet ist.

In ersten Komplextierungsreaktionen wurde die Reaktivität von **103** gegenüber einigen Metallverbindungen untersucht. Die Umsetzung mit Wolframhexacarbonyl war unvollständig und resultiert trotz der potentiell chelatierenden Eigenschaften von **103** in einem Produktgemisch (**Abbildung 332**).

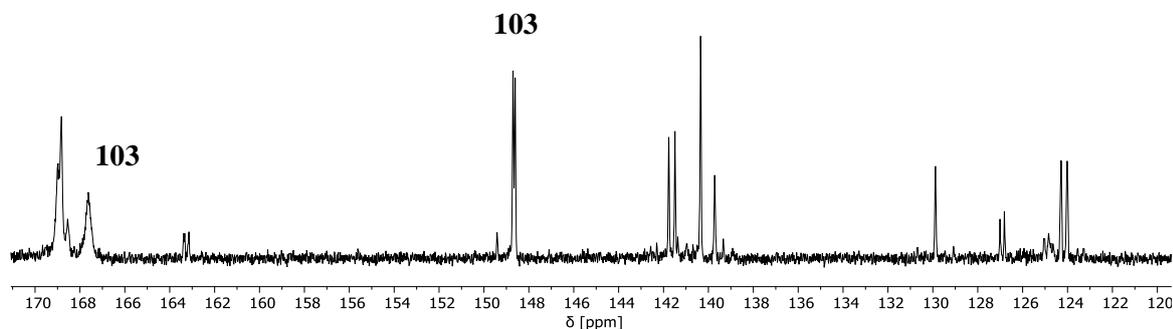
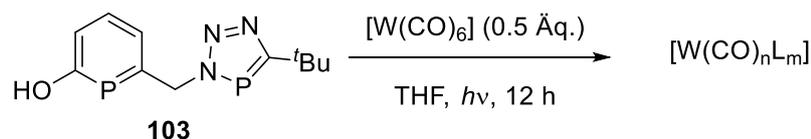


Abbildung 332: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung.

Die Durchführung der Reaktion bei erhöhten Temperaturen und längerer Bestrahlungsdauer führte lediglich zur Intensitätsabnahme der Signale. Wird die Tatsache berücksichtigt, dass der Triazaphosphorling mehrere Koordinationsstellen aufweist, ist die Existenz mehrerer Koordinationsprodukte vertretbar, auch wenn die literaturbekannten Komplexierungsreaktionen von Triazaphospholen kein Selektivitätsproblem beschreiben.^[162,173] Möglicherweise führte die UV-Bestrahlung von **103** zu Radikal-induzierten Folgereaktionen des Phosphinin-Triazaphosphols, was jedoch in entsprechenden Vergleichsexperimenten nicht mehr genauer untersucht werden konnte. Zukünftig sollte die Reaktion mit zweifach aktivierten Wolframhexacarbonyl in Form von $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{MeCN})_2]$ durchgeführt werden, da keine UV-Bestrahlung für die Substitution der Lösungsmittelmoleküle benötigt wird. So kann der Einfluss der Bestrahlung vollständig ausgeschlossen werden, was eine kontrollierte Umsetzung erlauben würde.

Das Pyridin-substituierte Triazaphosphol wurde in einer Publikation von MÜLLER mit Rhenium(I)-pentacarbonylbromid erfolgreich komplexiert, sodass **103** unter den gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt wurde (**Abbildung 333**).^[162]

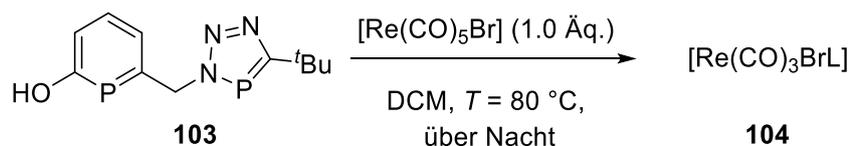


Abbildung 333: Komplexierung von **103** mit Rhenium(I)-pentacarbonylbromid.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte nach einer Nacht Rühren bei $T = 80\text{ °C}$ eine neue Resonanz, die für das Koordinationsprodukt **104** sprechen könnte (**Abbildung 334**).

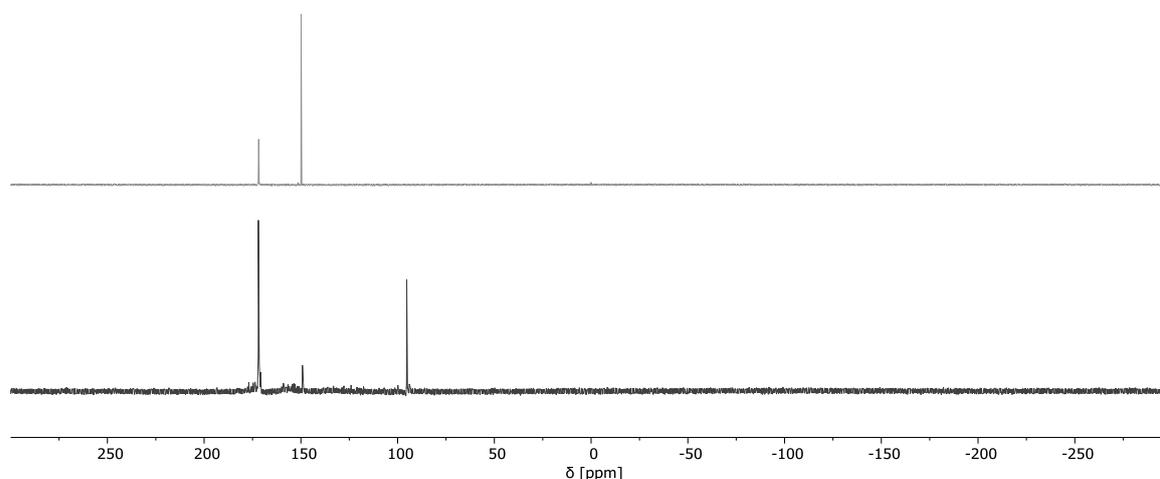


Abbildung 334: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, oben: **103** beim Reaktionsstart, unten: erfolgreiche Komplexbildung unter Bildung von **104**.

Während die Resonanz des Phosphoratoms im Triazaphospholring bei $\delta = 172.6\text{ ppm}$ im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine chemische Verschiebung nach der Komplexbildung erfuhr, ist eine eindeutige Hochfeldverschiebung des Phosphinin-Signals zu $\delta = 95.0\text{ ppm}$ zu erkennen. Diese Beobachtungen sprechen für die erwartete Koordination über die Phosphinin-Einheit, welche üblicherweise mit einer Abschirmung einhergeht.^[34,40,41] Jedoch ist die hier beobachtete Hochfeldverschiebung zu $\delta = 95.0\text{ ppm}$ im Vergleich zu den Literaturbeispielen extrem und könnte auch auf den Verlust der Aromatizität hindeuten. Dass Phosphinine nach erfolgreicher Koordination besonders anfällig für Additions-Reaktionen an der P-C-Doppelbindung sind, ist ebenfalls literaturbekannt und geht mit dem Verlust der Aromatizität einher.^[20,36] Sowohl das ^1H -NMR-Spektrum als auch das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -HMBC-Experiment des Koordinationsproduktes **104** zeigen jedoch keine Hinweise für Additionsprodukte, sodass die starke Hochfeldverschiebung der Phosphinin-Resonanz wahrscheinlich der Koordination geschuldet ist. Ob die Triazaphospholeinheit von **104** über das freie Elektronenpaar eines der Stickstoffatome oder über das Phosphoratom an das Metallzentrum koordiniert, kann anhand der NMR-Daten nicht eindeutig bestimmt werden. Bis zuletzt war die röntgenkristallographische Strukturbestimmung des gelben Feststoffes **104** erfolglos.

5.3 Zusammenfassung

Gegenstand dieses Kapitels war die Verwendung der Pyron-Route zur Synthese von neuartigen Phosphininen, welche in der Seitenkette Amino- und Azid-Gruppen aufweisen. Die Darstellung von bisher literaturunbekannten Amino-substituierten Phosphininen war dabei von großem

Interesse, da Phosphininolate und Hydroxy-Phosphinine eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung des verbrückenden μ^2 -Koordinationsmodus aufweisen. In der Annahme, dass die π -donierenden Eigenschaften des Stickstoffatoms in den Amino-substituierten Phosphininen stärker sind, wurde der Zugang zu dieser neuartigen Verbindungsklasse über Amino-substituierte 2-Pyrone untersucht. Dabei war die Adaption der Reaktionsbedingungen einer kupferkatalysierten Eintopfreaktion für die Synthese von Dibutyl- und Dimethylamino-substituierten 2-Pyronen **77** und **81** erfolgreich. Deren Umsetzungen mit TMS-Phosphaalkin lieferten selektiv die entsprechenden TMS-Amino-Phosphinine **78** und **82**, welche vollständig NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert wurden. Im Falle des TMS-Dimethylamino-substituierten Phosphinin **82** wurde der verbrückende μ^2 -Koordinationsmodus in der Koordination mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ röntgenkristallographisch nachgewiesen. Dieser resultierte in ein eindimensionales Koordinationspolymer, in dem das Kupferbromid eine Band-ähnliche Struktur einnimmt. Des Weiteren gelang die Protodesilylierung von **82** zu einem Phosphorderivat des *N,N*-Dimethylanilins, welches in der Reaktion mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ erneut ein eindimensionales Koordinationspolymer bildet. Erwartungsgemäß zeigt die Molekülstruktur im Kristall den verbrückenden μ^2 -Koordinationsmodus des 2-Dimethylaminophosphinin Liganden **84**.

Mit der Einführung einer Azid-Gruppe an das 2-Pyron-Gerüst wurde der Zugang zu der neuen Verbindungsklasse der Phosphinin-Triazaphosphole geschaffen, welche zwei bedeutende Vertreter der niederkoordinierten Phosphorverbindungen in einem Molekül vereint. Mit der Verwendung von 6-Brommethylen-2-Pyron **93** wurde ein Zugang zum entsprechenden Azid-Pyron **94** geschaffen, welches sowohl mit TMS- als auch mit *t*Bu-Phosphaalkin zu den jeweiligen Pyron-substituierten Triazaphosphole **95** und **96** umgesetzt wurde. Die Überführung der Pyron-Einheit in das jeweilige Phosphinin war mit *t*Bu-Phosphaalkin hingegen sowohl für **95** als auch für **96** erfolglos. Der Einsatz von TMS-Phosphaalkin resultierte in der Bildung des gewünschten Phosphinin-Triazaphosphols **97**, welches jedoch nur in sehr geringen Ausbeuten erhalten wurde. Dies ließ sich neben der thermischen Instabilität vom TMS-Phosphaalkin auf eine spezifische Konkurrenzreaktion zur Synthese von 1,2,3,5-Diazadiphosphol-Derivate zurückführen. Es wurde postuliert, dass unter den harschen Reaktionsbedingungen das TMS-Phosphaalkin entsprechend seiner Tendenz für perizyklische Reaktionen mit dem Triazaphospholring eine Reaktionssequenz aus Cycloaddition und -reversion eingeht. Dies wurde mit einem Vergleichsexperiment unterstützt, jedoch konnten die vermeintlichen 1,2,3,5-Diazadiphosphol-Derivate nicht isoliert werden. Das in dieser Arbeit beschriebene Reaktionsprotokoll repräsentiert einen alternativen synthetischen Zugang zu dieser seltenen Verbindungsklasse, welche in der Literatur bisher nur einmal beschrieben wurde. Die Reaktionen der Pyron-Triazaphosphole **95** und **96** mit NaOCP lieferten selektiv die entsprechenden Phosphininolate, dessen Funktionalisierung im Falle des *t*Bu-substituierten Triazaphosphols **99** mit Tf_2O in DME zwei Produkte lieferte. Neben der Isolierung des OTf-Phosphinin-Triazaphosphols

101 repräsentiert der Einsatz von Tf_2O in DME ein bisher unbekanntes Methylierungsprotokoll, wodurch die Triazaphosphol-Einheit unter Synthese des entsprechenden Triazaphospholeniumsalzes **101a** quaternisiert wurde. Die Reaktion des Phosphininolat-Triazaphosphol **99** mit Methyljodid führt ebenfalls zu einer unerwarteten, selektiven Bildung eines bisher unbekanntes Produktes, welches in einem Vergleichsexperiment auf die Interaktion des Methyljodids mit der Phosphininolat-Einheit zurückgeführt wurde. Der Einsatz von $\text{DBU}\cdot\text{HCl}$ ermöglichte erstmals die Synthese von Hydroxy-Phosphinin-Triazaphosphol **103**, welches zum Zeitpunkt dieser Arbeit den am besten zugänglichen Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse repräsentiert.

5.4 Experimenteller Teil

5.4.1 DFT-Rechnungen

Wenn nicht anders angegeben, wurden alle DFT-Berechnungen mit dem Programm-Paket ORCA 4.0.1.2 durchgeführt.^[177,178] An mit dem Programm Avogadro^[179] erstellten Molekülstrukturen wurden Geometrieoptimierungen durchgeführt, wobei die von GRIMME und Mitarbeiter entwickelte PBEh-3c Methode verwendet wurde.^[180,181] Die Abwesenheit imaginärer Vibrationsfrequenzen bestätigte, dass die optimierte Struktur dem lokalen Minimum entspricht. Anschließend wurden von den optimierten Molekülstrukturen Single-Point-Berechnungen durchgeführt, wobei das B3LYP-Funktional verwendet wurde.^[182,183] Des Weiteren wurden für alle Berechnungen empirische Van der Waals Korrekturen (D3) genutzt.^[184–187] Die eingeschränkten und uneingeschränkten DFT-Verfahren wurden für geschlossene und offene Valenzschalen verwendet, sofern nicht anders angegeben. Standardisierte Konvergenzkriterien wurden für die Geometrieoptimierung (OPT) und der Zusatz „tight“ für SCF-Berechnungen (TIGHTSCF) festgelegt. Triple- ζ -Valenz-Basissätze (def2-TZVP) wurden auf alle Atome angewendet.^[188] Single-Point-Berechnungen wurden unter Verwendung des B3LYP-Funktional mit der RIJCOSX-Approximation durchgeführt.^[189–195] Lösungsmittelleffekte wurden mit dem Conductor-like-Polarizable-Continuum-Modell (CPCM) berücksichtigt.^[196–199] Die Visualisierung der Grenzmolekülorbitale erfolgte mit dem frei zugänglichen Avogadro-Programm-Paket 1.2.0.^[179]

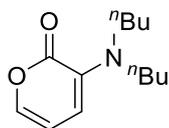
Darauf basierend wurden die in **Abbildung 262** dargestellten Ergebnisse der DFT-Rechnungen auf dem Niveau B3LYP-D3/def2-TZVP von Dr. Martin Papke (*Freie Universität Berlin*) erhalten.

Darauf basierend wurden die in **Abbildung 264** dargestellten Ergebnisse der DFT-Rechnungen auf dem Niveau B3LYP-D3/def2-TZVP von M. Sc. Daniel Frost (*Freie Universität Berlin*) erhalten. Die entsprechenden Werte befinden sich auf dem beigefügten Massenspeichergerät.

Die Inhalte der DFT-Rechnungen auf dem Niveau B3LYP/cc-pVTZ in **Abbildung 263** und **Abbildung 265** wurden von Prof. Dr. László Nyulászi (*Budapest University of Technology and Economics, HU*) erstellt.

5.4.2 Synthese der Aminophosphinine

3-(Dibutylamino)-2H-pyran-2-on (77)



Methode A

Ein Gemisch aus 3-Brom-2H-pyran-2-on **35** (53.0 mg, 303 μmol , 1.0 Äq.), BINAP (11.3 mg, 18.2 μmol , 0.06 Äq.), K_2CO_3 (63.0 mg, 454 μmol , 1.5 Äq.) und $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (2.00 mg, 9.09 μmol , 0.03 Äq.) wurde unter Luftausschluss mit 4 mL Toluol und Dibutylamin (39.1 mg, 303 μmol , 1.0 Äq.) versetzt. Die gelbe Suspension wurde für 90 Minuten bei Raumtemperatur und anschließend übers Wochenende bei $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ unter Reflux gerührt. Die dunkle Lösung wurde vom Lösungsmittel im Vakuum befreit und mit 100 mL EtOAc und 50 mL dest. H_2O versetzt. Die wässrige Phase wurde anschließend mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Der resultierende dunkle Rückstand enthielt nicht das Produkt **77**.

Methode B

Ein Gemisch aus 2-Oxo-2H-pyran-3-yltrifluormethansulfonat **38** (50.0 mg, 205 μmol , 1.0 Äq.), BINAP (7.00 mg, 12.3 μmol , 0.06 Äq.), K_2CO_3 (42.0 mg, 307 μmol , 1.5 Äq.) und $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (1.50 mg, 6.15 μmol , 0.03 Äq.) wurde unter Luftausschluss mit 4 mL Toluol und Dibutylamin (26.5 mg, 303 μmol , 1.0 Äq.) versetzt. Die gelbe Suspension wurde über Nacht bei $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **77** wurde nicht gebildet.

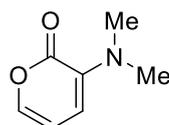
Methode C

Zu vorgelegtem Kupfer(I)-bromid (287 mg, 2.00 mmol, 0.2 Äq.) wurde unter Luftausschluss in Folge Propargylalkohol (560 mg, 10.0 mmol, 1.0 Äq.), Ethylglyoxylat (50% in Toluol, 2.44 g, 12.0 mmol, 1.2 Äq.), Dibutylamin (1.55 g, 12.0 mmol, 1.2 Äq.) und 24 mL THF zugegeben und die gelbe Suspension über Nacht bei $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Das dunkle Reaktionsgemisch wurde über einen Kieselgel-Plug filtriert und mit Diethylether (250 mL) eluiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der dunkle Rückstand in Toluol (25 mL) gelöst. Nach Zugabe von Kieselgel (7.00 g) wurde die Toluol-Suspension für drei Stunden bei $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend über einen Kieselgel-Plug mit EtOAc (250 mL) filtriert. Das rote Filtrat wurde vom Lösungsmittel im

Vakuum befreit und säulenchromatographisch aufgereinigt (EtOAc / *n*-Hexan: 1:9). **77** konnte als ein braunes Öl (552 mg, 2.36 mmol, 23.6%) erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 7.10 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 6.22 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 6.12 (dd, *J* = 6.9, 5.2 Hz, 1H), 3.28 – 3.18 (m, 4H, N(CH₂)₂), 1.52 – 1.42 (m, 4H), 1.34 – 1.23 (m, 4H), 0.90 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H) ppm.

3-(Dimethylamino)-2H-pyran-2-on (**81**)



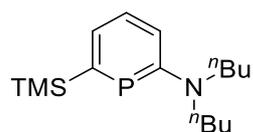
Zu vorgelegtem Kupfer(I)-bromid (287 mg, 2.00 mmol, 0.2 Äq.) in 10 mL THF wurde unter Luftausschluss in Folge Propargylalkohol (560 mg, 10.0 mmol, 1.0 Äq.), Ethylglyoxylat (50% in Toluol, 2.44 g, 12.0 mmol, 1.2 Äq.) und Dimethylamin (2M in THF, 6 mL, 12.0 mmol, 1.2 Äq.) zugegeben und die gelbe Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde über einen Kieselgel-Plug filtriert und mit Diethylether (250 mL) eluiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der dunkle Rückstand in Toluol (20 mL) gelöst. Nach Zugabe von Kieselgel (7.00 g) wurde die Toluol-Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das gelbe Filtrat wurde vom Lösungsmittel im Vakuum befreit und der dunkle Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (EtOAc / *n*-Hexan: 1:4). **81** konnte als ein braunes Öl (139.3 mg, 1.00 mmol, 10.0 %) erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 7.15 (dd, *J* = 4.9, 1.6 Hz, 1H), 6.36 – 6.31 (m, 1H), 6.15 (dd, *J* = 7.1, 5.0 Hz, 1H), 2.86 (s, 6H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 160.0, 142.7, 139.3, 117.6, 106.7, 41.3 ppm.

ESI-MS (m/z): berechnet für C₇H₉O₂NNa⁺ [M+Na⁺]: 162.0525; gefunden: 162.0540.

N,N-Dibutyl-6-(trimethylsilyl)phosphinin-2-amin (**78**)



77 (178 mg, 797 μ mol, 1.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss mit einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin (exc.) in Toluol versetzt und über Nacht bei *T* = 110 °C unter Reflux gerührt. Die dunkle Lösung wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und das braune Öl

säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*-Hexan). **78** (59.5 mg, 201 μ mol, 25%) konnte als ein blaugrünes Öl erhalten werden.

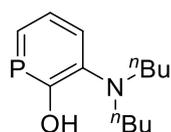
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 7.32 - 7.25$ (m, 2H), 6.87 – 6.82 (m, 1H), 3.54 – 3.48 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 1.68 – 1.60 (m, 4H, CH_2), 1.42 – 1.32 (m, 4H, CH_2), 0.97 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H), 0.32 (d, $J = 1.0$ Hz, 6H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 177.7$ (d, $J_{\text{PC}} = 66.3$ Hz), 167.7 (d, $J_{\text{PC}} = 75.8$ Hz), 131.1 (d, $J_{\text{PC}} = 15.2$ Hz), 126.3 (d, $J_{\text{PC}} = 13.2$ Hz), 114.0 (d, $J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz), 52.1 (d, $J_{\text{PC}} = 12.5$ Hz), 28.5, 20.8, 14.3, 0.2 (d, $J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz Methylenchlorid- d_2): $\delta = 146.4$ (s) ppm.

ESI-MS (m/z): berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{NPSi}^+$ [$\text{M}+\text{H}^+$]: 296.1958; gefunden: 296.1966.

3-(Dibutylamino)phosphinin-2-ol (**80**)



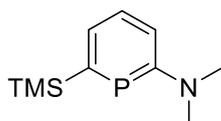
Zu einem Gemisch aus **X** (54.0 mg, 231 μ mol, 1.0 Äq.) und $\text{NaOCP}_{2.5 \times \text{Dioxan}}$ (74.0 mg, 231 μ mol, 1.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss mit 4 mL THF versetzt und die orangene Suspension über Nacht bei $T = 100$ °C für zwei Tage unter Reflux gerührt. $\text{DBU} \cdot \text{HCl}$ (65.5 mg, 347 μ mol, 1.5 Äq.) wurde bei Raumtemperatur zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde weitergerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in 3 mL MeCN aufgenommen. Die Lösung wurde über Celite filtriert und ergab nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum ein orangenes Öl, welches **80** als Rohprodukt enthielt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Acetonitril- d_3): $\delta = 144.1$ (s) ppm.

^{31}P -NMR (162 MHz, Acetonitril- d_3): $\delta = 144.1$ (ddd, $J = 43.9, 8.9, 3.2$ Hz) ppm.

ESI-MS (m/z): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NOP}^+$ [$\text{M}+\text{H}^+$]: 240.1512; gefunden: 240.1513.

N,N-Dimethyl-6-(trimethylsilyl)phosphinin-2-amin (**82**)



81 (91.5 mg, 658 μ mol, 1.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss mit einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin (exc.) in Toluol versetzt und über Nacht bei $T = 110$ °C unter Reflux gerührt. Die dunkle Lösung wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und das braune Öl säulenchromatographisch aufgereinigt (EtOAc / *n*-Hexan: 1:30). **82** (18.5 mg, 85.3 μ mol, 13%) konnte als ein braunes Öl erhalten werden.

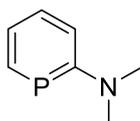
¹H-NMR (400 MHz, Acetonitril-*d*₃): $\delta = 7.44 - 7.34$ (m, 1H), $7.03 - 6.93$ (m, 1H), 3.10 (d, $J = 2.7$ Hz, 6H), 0.31 (d, $J = 1.0$ Hz, 9H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Acetonitril-*d*₃): $\delta = 180.3$ (d, $J_{PC} = 64.3$ Hz), 167.7 (d, $J_{PC} = 74.6$ Hz), 131.4 (d, $J_{PC} = 15.4$ Hz), 127.7 (d, $J_{PC} = 13.3$ Hz), 115.4 (d, $J_{PC} = 4.5$ Hz), 41.7 (d, $J_{PC} = 15.3$ Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Acetonitril-*d*₃): $\delta = 145.4$ (s) ppm.

ESI-MS (m/z): berechnet für C₁₀H₁₈NPSiNa⁺ [$M+Na^+$]: 234.0838; gefunden: 234.0843

N,N-Dimethylphosphinin-2-amin (**84**)



82 (270 mg, 1.27 mmol, 1.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss in 0.5 mL THF gelöst und mit 0.3 mL HCl·Et₂O (7.5 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Reaktionsgemisch anschließend im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Der gelbe Rückstand wurde in DCM gelöst und mit einem Überschuss an Triethylamin versetzt. Die klare Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit und der farblose Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen (3 x 10 mL). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wurde **84** als ein farbloses Öl (101 mg, 0.72 mmol) in 57%iger Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): $\delta = 8.44$ (dddd, $J = 45.6, 9.8, 1.5, 0.5$ Hz, 1H), $7.43 - 7.37$ (m, 1H), $7.24 - 7.16$ (m, 1H), 7.00 (dd, $J = 9.4, 1.9$ Hz, 1H), 3.14 (d, $J = 2.8, 6H$) ppm.

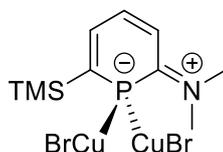
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 179.8$ (d, $J_{PC} = 53.7$ Hz), 152.5 (d, $J_{PC} = 49.6$ Hz), 131.8 (d, $J_{PC} = 13.0$ Hz), 122.7 (d, $J_{PC} = 14.8$ Hz), 115.1 (d, $J_{PC} = 6.0$ Hz), 41.9 (d, $J_{PC} = 15.7$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 126.5$ (s) ppm.

ESI-MS (m/z) berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NP}^+$ [M+H $^+$]: 140.0624; gefunden: 140.0630

5.4.3 Koordinationschemie der Aminophosphinine

Reaktion von **82** mit [CuBr·SMe $_2$] (**83**)



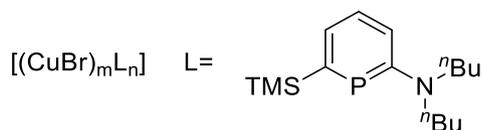
Ein Gemisch aus **82** (18.0 mg, 85.3 μmol , 1.0 Äq.) und [CuBr·SMe $_2$] (17.5 mg, 85.3 μmol , 1.0 Äq) wurde unter Luftausschluss mit 2 mL DCM versetzt und die Lösung für zwei Stunden bei $T = 35$ °C gerührt. Die orangene Suspension wurde vom Lösungsmittel befreit und ergab einen orangenen Niederschlag **83**.

^1H -NMR (400 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 7.45 - 7.34$ (m, 2H), 7.03 – 6.97 (m, 1H), 3.23 (d, $J = 3.2$ Hz, 6H), 0.40 (d, $J = 0.9$ Hz, 9H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 174.9$ (d, $J_{PC} = 35.9$ Hz), 162.5 (d, $J_{PC} = 52.3$ Hz), 130.2 (d, $J_{PC} = 20.2$ Hz), 127.9 (d, $J_{PC} = 15.4$ Hz), 115.7 (dd, $J_{PC} = 29.7, 3.9$ Hz), 41.9 (d, $J_{PC} = 13.4$ Hz), -0.11 (d, $J_{PC} = 6.1$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 120.6$ ppm.

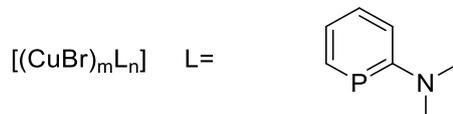
Reaktion von **78** mit [CuBr·SMe $_2$] (**79**)



Ein Gemisch aus **78** (30.0 mg, 101 μmol , 1.0 Äq.) und [CuBr·SMe $_2$] (20.9 mg, 101 μmol , 1.0 Äq) wurde unter Luftausschluss mit 1 mL THF versetzt und die Lösung für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die grüne Suspension wurde vom Lösungsmittel befreit und ergab einen grünen Niederschlag **79**.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF): $\delta = 124.5$ ppm.

Reaktion von **84** mit $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ (**85**)

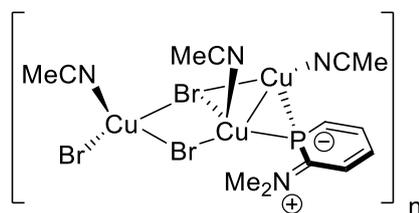


Ein Gemisch aus **84** (23.5 mg, 169 μmol , 1.0 Äq.) und $[\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2]$ (34.7 mg, μmol , 1.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss mit 1 mL DCM versetzt und die Lösung für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die orangene Suspension wurde vom Lösungsmittel befreit und ergab einen orangenen Rückstand **85**.

^1H -NMR (400 MHz, Methylchlorid- d_2): $\delta = 8.35$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 37.7$ Hz, 1H), 7.42 – 6.91 (m, 3H), 3.18 (s, 6H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylchlorid- d_2): $\delta = 85.4$ ppm.

Reaktion von **85** mit Acetonitril (**86**)

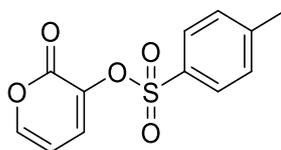


Ein in Acetonitril durchgeführter Kristallisationsansatz von **85** ergab nach 2 Wochen bei Raumtemperatur orangene Kristalle von **86**.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Acetonitril): $\delta = 105.7$ ppm

5.4.4 Synthese der Phosphinin-Triazaphosphole

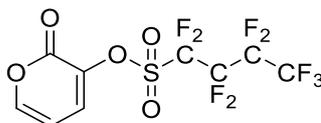
2-Oxo-2H-pyran-3-yl-4-methylbenzolsulfonat (**88**)



Ein Gemisch aus **37** (100 mg, 0.89 mmol, 1.0 Äq.) und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (187 mg, 0.98 mmol, 1.0 Äq.) wurde in 5 mL DCM gelöst und anschließend mit Pyridin (140 mg, 1.78 mmol, 2.0 Äq.) versetzt. Die orangene Lösung wurde für sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt und vom Lösungsmittel im Vakuum befreit. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (EtOAc / *n*-Hexan: 1:3) des dunklen Rückstandes konnte **88** als ein gelbes Öl (151 mg, 0.57 mmol, 64%) erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*): δ = 7.88 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.40 – 7.34 (m, 4H), 6.23 (dd, J = 7.1, 5.1 Hz, 1H), 2.46 (s, 3H) ppm.

2-Oxo-2H-pyran-3-yl-1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorbutan-1-sulfonat (**89**)



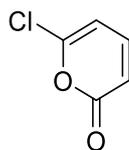
Zu einem Gemisch aus **37** (100 mg, 0.89 mmol, 1.0 Äq.) und 2,4,6-Collidin (113 mg, 0.93 mmol, 1.05 Äq.) in 2 mL DCM wurde tropfenweise Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid (544 mg, 0.93 mmol, 1.05 Äq.) zugegeben und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkle Lösung wurde vom Lösungsmittel im Vakuum befreit und der dunkle Rückstand säulenchromatographisch (EtOAc / *n*-Hexan: 1:3) aufgereinigt. Es konnte **89** als ein farbloser Feststoff (248 mg, 0.63 mmol, 70%) erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*): δ = 7.52 (dd, J = 5.1, 1.8 Hz, 1H), 7.36 (dd, J = 7.2, 1.8 Hz, 1H), 6.31 (dd, J = 7.2, 5.1 Hz, 1H) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, Chloroform-*d*): δ = -80.6 (tt, J = 9.8, 9.8, 2.1, 2.1 Hz, CF₃), -108.9 – -109.0 (m, CF₂), -120.6 – -120.7 (m, CF₂), -125.7 – -125.9 (m, CF₂) ppm.

ESI-MS (m/z): berechnet für C₉H₃O₅F₉SNa⁺ [M+Na⁺]: 416.9455; gefunden: 416.9443

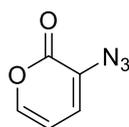
6-Chlor-2*H*-pyran-2-on (91)



Unter Eisbadkühlung wurde zu *trans*-Glutaconsäure (1.00 g, 7.60 mmol, 1.0 Äq.) PCl_5 (3.00 g, 14.4 mmol, 1.9 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für zehn Minuten unter fortwährender Kühlung bei $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Das inzwischen flüssige Gemisch wurde anschließend im Hochvakuum mit aufgesetzter Vigreux-Kolonne bei $T_{\text{Bad}} = 150\text{ }^\circ\text{C}$ destilliert. Es wurde **91** als ein gelbes Öl (0.59 g, 4.56 mmol, 60%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform-*d*): $\delta = 7.31$ (dd, $J = 9.3, 6.9$ Hz, 1H), 6.24 – 6.19 (m, 2H) ppm.

3-Azido-2*H*-pyran-2-on (87)



Methode A

Ein Gemisch aus **88** (151 mg, 0.57 mmol, 1.0 Äq.) und NaN_3 (37.0 mg, 0.57 mmol, 1.0 Äq.) wurde in 10 mL DMF gelöst und die orangebraune Lösung anschließend über Nacht bei $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Lösung wurde mit 100 mL dest. H_2O versetzt und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 mL Brine-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Es konnte keine Umsetzung zu **87** beobachtet werden.

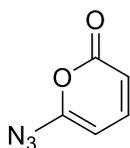
Methode B

Ein Gemisch aus **35** (64.0 mg, 0.36 mmol, 1.0 Äq.) und NaN_3 (35.0 mg, 0.54 mmol, 1.0 Äq.) wurde in 5 mL DMF gelöst und die Lösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es konnte nur die Zersetzung von **35** beobachtet werden.

Method C

Ein Gemisch aus **89** (50.0 mg, 127 μmol , 1.0 Äq.) und NaN_3 (8.00 mg, 127 μmol , 1.0 Äq.) wurde in 5 mL DMF gelöst und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Auch die Durchführungen der Reaktion bei $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht oder bei $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Stunde unter Mikrowellenbestrahlung waren erfolglos.

6-Azido-2H-pyran-2-on (**92**)

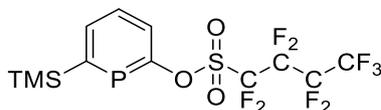


Ein Gemisch aus **91** (55.0 mg, 0.42 mmol, 1.0 Äq.) und NaN_3 (41.0 mg, 0.42 mmol, 1.0 Äq.) wurden in 5 mL DMF gelöst und für 10 Minuten bei $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ unter Mikrowellenbestrahlung gerührt. Die dunkle Lösung wurde mit 100 mL einer EtOAc/ H_2O -Lösung (1:1) versetzt und die Phasentrennung durch Zugabe von 50 mL DCM ermöglicht. Die organische Phase wurde extrahiert, mit wässriger Brine-Lösung (50 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel im Vakuum befreit. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (EtOAc/*n*-Hexan: 1:4) des dunklen Rückstandes konnte ein farbloser Feststoff (9.51 mg) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform-*d*): $\delta = 7.33$ (dd, $J = 9.3, 7.1$ Hz, 1H), 6.03 (dd, $J = 9.3, 0.8$ Hz, 1H), 5.69 (dd, $J = 7.1, 0.8$ Hz, 1H) ppm.

IR $\tilde{\nu} = 2150$ ($\text{N}\equiv\text{N}$) cm^{-1} .

6-(Trimethylsilyl)phosphinin-2-yl-1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorbutan-1-sulfonat (**90**)



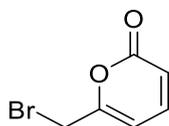
In einem J. Young-Tube wurde **89** (30.0 mg, 76.2 μmol , 1.0 Äq.) mit einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin (exc.) in Toluol versetzt und über Nacht bei $T = 115\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit und ergab einen braunen Rückstand mit **90** als Rohprodukt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Tetrahydrofuran-*d*₈): $\delta = 8.15$ (dd, $J = 12.9, 7.8$ Hz, 1H), 7.85 (dd, $J = 9.0, 2.2$ Hz, 1H), 7.75 (m, 1H), 0.39 (s, 9H, CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran-*d*₈): $\delta = 197.7$ (t, $J_{\text{PF}} = 13.7, 13.7$ Hz) ppm.

¹⁹F-NMR (377 MHz, Tetrahydrofuran-*d*₈): $\delta = -81.7 - -81.7$ (m), $-109.6 - -109.7$ (m), $-121.4 - -121.6$ (m), $-126.5 - -126.7$ (m) ppm.

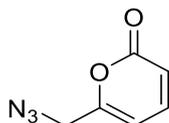
6-(Bromomethyl)-2H-pyran-2-on (93)



Ein Gemisch aus AgOTf (180 mg, 0.70 mmol, 0.05 Äq.) und [AuClPPh₃] (350 mg, 0.70 mmol, 0.05 Äq.) wurde unter Luft- und Lichtausschluss mit 60 mL DCM versetzt. Zu der Suspension wurde anschließend Propiolsäure (1.00 g, 14.3 mmol, 1.00 Äq.) und nachfolgend Propargylbromid (8.50 g, 71.5 mmol, 5.00 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei $T = 50$ °C gerührt. Die schwarze Lösung wurde im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit und der dunkle Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (EtOAc / *n*-Hexan: 1:4). Es konnte **93** als ein gelbes Öl erhalten werden. Das Produkt kann durch Sublimation im Hochvakuum ($T_{\text{Bad}} = 50$ °C, 10^{-3} mbar) zusätzlich gereinigt werden und ergibt einen hellgelben Feststoff **93** (0.62 g, 3.28 mmol, 23%).

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*): $\delta = 7.29$ (dd, $J = 9.4, 6.6$ Hz, 1H), $6.30 - 6.25$ (m, 2H), 4.15 (s, 2H, CH₂) ppm.

6-(Azidomethyl)-2H-pyran-2-on (94)



Zu einer Lösung aus **93** (962 mg, 5.09 mmol, 1.0 Äq.) in 5 mL DMSO wurde eine Lösung aus NaN₃ (397 mg, 6.11 mmol, 1.2 Äq.) in 10 mL DMSO zugegeben und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkle Lösung wurde mit 150 mL dest. H₂O vorsichtig versetzt und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung des dunklen Rückstandes (EtOAc / *n*-Hexan: 1:3) konnte **94** als ein braunes Öl (320 mg, 2.12 mmol, 67%) erhalten werden.

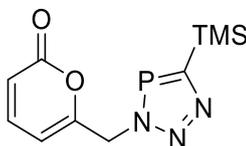
¹H-NMR (400 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): $\delta = 7.33$ (dd, $J = 9.5, 6.5$ Hz, 1H), $6.25 - 6.20$ (m, 2H), 4.14 (s, 2H, CH₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): $\delta = 161.5, 159.4, 143.5, 116.0, 104.2, 51.7$ ppm.

ESI-MS (m/z): berechnet für C₆H₅O₂N₃Na⁺ [M+Na⁺]: 174.0274; gefunden: 174.0286.

IR $\tilde{\nu}$ = 2101 (N≡N) cm^{-1} .

6-((5-(Trimethylsilyl)-3H-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)-2H-pyran-2-on (95)



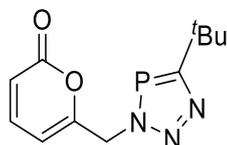
94 (50.0 mg, 0.33 mmol, 1.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss mit einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin (exc.) in Toluol versetzt und die Reaktionslösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige TMS-Phosphaalkin in Toluol wurde überkondensiert und der resultierende gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (EtOAc / *n*-Hexan: 1:3). Nach dem mehrmaligen Versetzen mit *n*-Pentan und dem anschließenden Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte **95** als ein weißgelber Feststoff (51.2 mg, 0.19 mmol, 58%) erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, Methylenchlorid- d_2): δ = 7.30 (dd, J = 9.5, 6.5 Hz, 1H), 6.22 (ddt, J = 9.5, 1.0, 0.6 Hz, 1H), 6.13 (dq, J = 6.5, 0.8 Hz, 1H), 5.61 (d, J = 5.5 Hz, 2H, CH₂), 0.39 (d, J = 0.7 Hz, 9H, CH₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Methylenchlorid- d_2): δ = 186.3 (d, J_{PC} = 74.7 Hz), 160.4 (d, J_{PC} = 175.9 Hz), 143.4, 116.3, 104.9, 52.7 (d, J_{PC} = 12.6 Hz), 30.2, -0.2 (d, J_{PC} = 3.3 Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid- d_2): δ = 217.8 (s) ppm.

6-((5-(Tert-butyl)-3H-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)-2H-pyran-2-on (96)



Zu einer Lösung aus **94** (320 mg, 2.12 mmol, 1.0 Äq.) in 10 mL THF wurde unter Luftausschluss *t*Bu-CP (exc.) hineinkondensiert und die Lösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Phosphaalkin wurde mit dem Lösungsmittel zurückkondensiert und der resultierende gelbe Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (EtOAc / *n*-Hexan: 1:4). **96** konnte als ein gelber Feststoff (441 mg, 1.76 mmol, 83%) erhalten werden, welcher durch extensives Extrahieren mit *n*-Pentan in einen kristallinen, farblosen Feststoff überführt werden konnte.

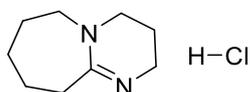
¹H-NMR (400 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 7.30 (dd, J = 9.5, 6.5 Hz, 1H), 6.22 (ddt, J = 9.5, 1.0, 0.5 Hz, 1H), 6.12 (dq, J = 6.5, 0.8 Hz, 1H), 5.49 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 1.44 (d, J = 1.5 Hz, 9H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 199.4 (d, J_{PC} = 56.6 Hz), 161.3, 159.5 (d, J_{PC} = 1.6 Hz), 143.4, 116.2, 104.8, 53.2 (d, J_{PC} = 13.7 Hz), 35.8 (d, J_{PC} = 15.6 Hz), 31.7 (d, J_{PC} = 7.8 Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 174.7 (s) ppm.

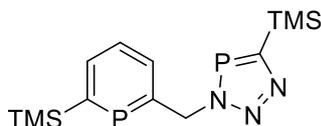
ESI-MS (m/z): berechnet für C₁₁H₁₅O₂N₃P [M+H⁺]: 252.0896; gefunden: 252.0898.

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en Hydrochlorid



1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (510 mg, 3.35 mmol, 1.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss mit 5 mL Diethylether und anschließend tropfenweise mit HCl·Et₂O (2.51 mL, 5.03 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Unter sofortiger Niederschlagsbildung wurde das Gemisch für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und vom Lösungsmittel im Hochvakuum befreit. Das Produkt wurde als ein weißer, kristalliner Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten.

5-(Trimethylsilyl)-3-((6-(trimethylsilyl)phosphinin-2-yl)methyl)-3H-1,2,3,4-triazaphosphol (97)



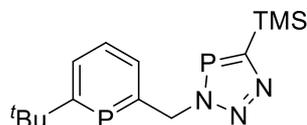
94 (159 mg, 1.06 mmol, 1.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss mit einer Lösung aus TMS-Phosphaalkin (exc.) in Toluol über Nacht bei T = 115 °C unter Reflux gerührt. Die dunkle Lösung wurde vom Lösungsmittel im Vakuum befreit und der dunkle Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*-Hexan). Es konnte **97** (Spuren) als ein gelber Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 8.03 (dd, J = 10.9, 8.0 Hz, 1H), 7.86 (dd, J = 8.4, 5.2 Hz, 1H), 7.52 (td, J = 8.2, 3.6 Hz, 1H), 6.06 (dd, J = 12.0, 6.0 Hz, 2H) 0.35 (d, J = 0.5 Hz, 9H, CH₃), 0.35 (d, J = 0.8 Hz, 9H, CH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 228.7 (d, J_{PP} = 12.8 Hz), 211.8 (br. s) ppm.

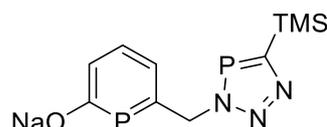
ESI-MS (m/z): berechnet für $C_{13}H_{23}N_3P_2Si_2Na^+$ [$M+Na^+$]: 362.0798; gefunden: 362.0803.

3-((6-(*Tert*-butyl)phosphinin-2-yl)methyl)-5-(trimethylsilyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol



95 (22.6 mg, 90.1 μ mol, 1.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss mit einer Lösung aus *t*Bu-CP (exc.) in Toluol versetzt und für drei Tage bei $T = 115$ °C unter Reflux gerührt. Es konnte keine Umsetzung von **95** beobachtet werden.

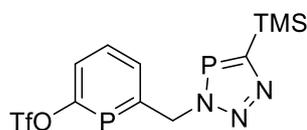
Natrium 6-((5-(Trimethylsilyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)phosphinin-2-olat (98**)**



Eine Gemisch aus **95** (110 mg, 413 μ mol, 1.0 Äq.) und $NaOCP_{2.5x}Dioxan$ (132 mg, 413 μ mol, 1.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss mit 12 mL DME versetzt und bei $T = 110$ °C über Nacht gerührt. **98** wurde nicht isoliert und im nächsten Schritt direkt umgesetzt.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, DME): $\delta = 209.8$ (br. s), 153.1 (d, $J = 16.5$ Hz) ppm.

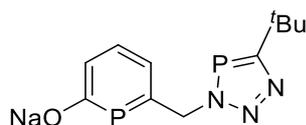
6-((5-(Trimethylsilyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)phosphinin-2-yltrifluormethansulfonat (100**)**



Rohprodukt **98** wurde unter Luftausschluss unter Trockeneis-Kühlung tropfenweise mit Tf_2O (173 mg, 615 μ mol, 1.5 Äq.) versetzt und im Kühlbad langsam auf Raumtemperatur gebracht. Die dunkle Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und vom Lösungsmittel befreit. Der dunkle Rückstand wurde unter Rauchentwicklung mit DCM extrahiert und anschließend versucht säulenchromatographisch aufzureinigen. **100** konnte nicht isoliert werden.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 240.8$ (br. s), 207.2 (br. s), 184.3 (dd, $J = 12.6, 7.6$ Hz), 183.7 (dd, $J = 12.9, 7.7$ Hz) ppm.

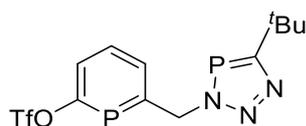
Natrium 6-((5-(*Tert*-butyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)phosphinin-2-olat (99**)**



96 (141 mg, 561 μmol , 1.0 Äq.) und $\text{NaOCP}_{2.5\text{xDioxan}}$ (177 mg, 561 μmol , 1.0 Äq.) wurden unter Luftausschluss mit 5 mL DME versetzt und über Nacht bei $T = 85\text{ }^\circ\text{C}$ unter Reflux gerührt. Die orangene Suspension enthält **99** als Rohprodukt und wurde ohne Aufarbeitung im nächsten Schritt eingesetzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DME): $\delta = 165.5$ (br. s), 152.8 (d, $J = 16.4$ Hz) ppm.

6-((5-(*Tert*-butyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)phosphinin-2-yltrifluormethansulfonat (101**)**



Rohprodukt **99** wurde unter Luftausschluss unter Trockeneis-Kühlung tropfenweise mit Tf_2O (244 mg, 842 μmol , 1.5 Äq.) versetzt und die Lösung bei fortwährender Kühlung für eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der orangene Rückstand in 5 mL DCM aufgenommen. Die DCM-Phase wurde vom ungelösten Rückstand getrennt und säulenchromatographisch aufgereinigt (EtOAc / *n*-Hexan: 1:10). Es konnte ein farbloses Öl **101** (12.5 mg, 31.3 μmol , 6%) erhalten werden.

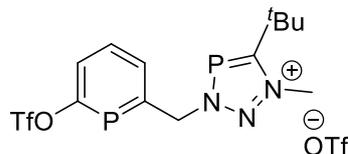
^1H -NMR (400 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 7.91$ (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.72 – 7.62 (m, 2H), 5.98 (dd, $J = 13.4, 6.5$, 2H, CH_2), 1.41 (d, $J = 1.4$, 9H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H},^{19}\text{F}\}$ -NMR (101 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 199.4$ (d, $J_{\text{PC}} = 56.7$ Hz), 181.3 (d, $J_{\text{PC}} = 49.1$ Hz), 169.3 (d, $J_{\text{PC}} = 48.7$ Hz), 135.1 (d, $J_{\text{PC}} = 13.0$ Hz), 133.1 (d, $J_{\text{PC}} = 13.1$ Hz), 129.9 (d, $J_{\text{PC}} = 12.2$ Hz), 119.4 (d, $J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz), 57.7 (dd, $J_{\text{PC}} = 40.7, 13.3$ Hz), 35.8 (d, $J_{\text{PC}} = 15.7$), 31.8 (d, $J_{\text{PC}} = 7.7$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 178.5$ (dq, $J = 16.5, 8.3$ Hz), 171.6 (br. s) ppm.

^{19}F -NMR (377 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = -72.71$ (d, $J_{\text{PF}} = 8.4$ Hz) ppm.

5-(*Tert*-butyl)-1-methyl-3-((6-(((trifluormethyl)sulfonyl)oxy)phosphinin-2-yl)methyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-1-ium-trifluormethansulfonat (101a)



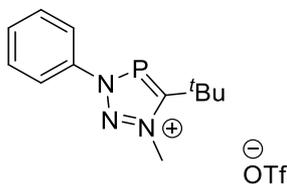
Das Eluieren mit 100% EtOAc bei der säulenchromatographischen Aufreinigung der Synthese von **101** ergab ein orangenes Öl als Rohprodukt **101a**, welches nicht isoliert werden konnte.

¹H-NMR (400 MHz, Acetonitril-*d*₃): δ = 8.16 (t, *J* = 7.5, Hz, 1H), 7.96 (dd, *J* = 9.0, 2.5 Hz, 1H), 7.87 (td, *J* = 8.9, 8.6, 4.9 Hz, 1H), 6.09 (dd, *J* = 14.2, 6.2, 2H, CH₂), 4.47 (s, 3H, NCH₃), 1.55 (d, *J* = 2.4 Hz, 9H, CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, Acetonitril-*d*₃): δ = -73.3 (d, *J* = 8.6 Hz), -79.4 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Acetonitril-*d*₃): δ = 204.1 (br. s), 182.74 (dq, *J* = 12.8, 8.6 Hz) ppm.

5-(*Tert*-butyl)-1-methyl-3-phenyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-1-iumtrifluormethansulfonat (102)



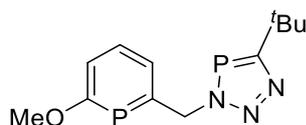
Zu einer Lösung aus 5-(*Tert*-butyl)-3-phenyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol (18.0 mg, 82.1 μ mol, 1.0 \AA q.) in 1 mL DME wurde unter Luftausschluss und bei Trockeneiskühlung Tf₂O (23.2 mg, 82.1 μ mol, 1.0 \AA q.) zugetropft. Unter fortwährender Kühlung wurde das Gemisch für eine Stunde weitergerührt und anschließend auf Raumtemperatur gebracht. Die Lösung wurde für eine Stunde gerührt und vom Lösungsmittel im Vakuum befreit. Es konnte **102** als Rohprodukt erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 7.86 – 7.77 (m, 3H), 7.69 – 7.57 (m, 5H), 7.42 (s, 1H), 4.64 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H), 1.67 (d, *J* = 2.5 Hz, 9H), 1.62 (d, *J* = 1.8 Hz, 9H) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz Methylenchlorid-*d*₂): δ = 200.2 (br. s), 185.2 (br. s) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = -78.9 (s) ppm.

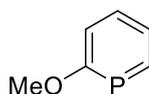
5-(*Tert*-butyl)-3-((6-methoxyphosphinin-2-yl)methyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol



Ein Gemisch aus **96** (44.0 mg, 175 μ mol, 1.0 Äq.) und NaOCP_{2.5xDioxan} (56.0 mg, 175 μ mol, 1.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss mit 6 mL DME versetzt und über Nacht bei $T = 85$ °C unter Reflux gerührt. Die orangene Suspension wurde anschließend mit Methyljodid (0.05 mL, 875 μ mol, 5.0 Äq.) tropfenweise versetzt und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Die Bildung des gewünschten Produktes wurde nicht beobachtet.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz Methylenchlorid-*d*₂): $\delta = 165.3$ (s), 33.6 (br. s) ppm.

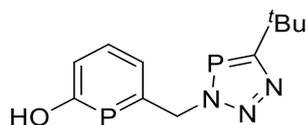
2-Methoxyphosphinin



Ein Gemisch aus 2*H*-pyran-2-on (50.0 mg, 0.52 mmol, 1.0 Äq.) und NaOCP_{2.5xDioxan} (166 mg, 0.52 mmol, 1.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss mit 6 mL DME versetzt und über Nacht bei $T = 60$ °C gerührt. Die orangene Suspension wurde mit Methyljodid (73.8 mg, 0.52 mmol, 1.0 Äq.) versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden drei weitere Äquivalente Methyljodid zugegeben. Die Bildung des gewünschten Produktes wurde nicht beobachtet.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz Methylenchlorid-*d*₂): $\delta = 37.3$ (br. s), 35.9 (s) ppm.

6-((5-(*Tert*-butyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)phosphinin-2-ol (103)



Ein Gemisch aus **96** (352 mg, 1.40 mmol, 1.0 Äq.) und NaOCP_{2.5xDioxan} (448 mg, 1.40 mmol, 1.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss mit 20 mL DME versetzt und über Nacht bei $T = 85$ °C unter Reflux gerührt. Zu der orangenen Suspension wurde anschließend DBU·HCl (396 mg, 2.1 mmol, 1.5 Äq.) portionsweise zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Suspension wurde über einen Kieselgel-Plug mit DCM filtriert und die gelbe

Lösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der gelbe, ölige Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (EtOAc / *n*-Hexan: 1:5) und ergab einen gelben Feststoff **103** (85.1 mg, 0.32 mmol, 23%).

¹H-NMR (400 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 7.50 – 7.45 (m, 1H), 7.40 (td, J = 8.4, 8.1, 4.4 Hz, 1H), 7.25 (dd, J = 8.8, 3.2 Hz, 1H), 5.83 (dd, J = 13.5, 6.7 Hz, 2H, CH₂), 1.41 (d, J = 1.4 Hz, 9H, CH₃) ppm.

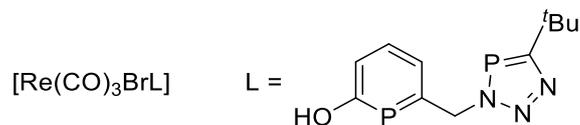
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, Methylenchlorid-*d*₂): δ = 198.7 (d, J_{PC} = 57.2 Hz), 191.4 (d, J_{PC} = 48.9 Hz), 165.8 (d, J_{PC} = 47.9 Hz), 133.1 (d, J_{PC} = 11.9 Hz), 128.5 (d, J_{PC} = 14.0 Hz), 121.8 (d, J_{PC} = 6.7 Hz), 58.9 (dd, J_{PC} = 40.0, 12.4 Hz), 35.6 (d, J_{PC} = 15.3 Hz), 31.8 (d, J_{PC} = 7.8 Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz Methylenchlorid-*d*₂): δ = 172.6 (d, J_{PP} = 13.2 Hz), 150.8 (d, J_{PP} = 13.5 Hz) ppm.

ESI-MS (m/z): berechnet für C₁₁H₁₅N₃OP₂Na [M+Na⁺]: 290.0583; gefunden: 290.0563.

5.4.5 Koordinationschemie der Phosphinin-Triazaphosphole

Reaktion von **103** mit $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (**104**)

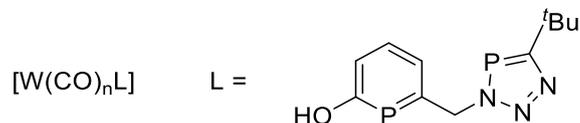


Ein Gemisch aus **103** (35.0 mg, 131 μmol , 1.0 Äq.) und $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (53.0 mg, 131 μmol , 1.0 Äq.) wurde unter Luftausschluss in einem J. Young-Tube vorgelegt und mit 0.7 mL DCM versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei $T = 85^\circ\text{C}$ erhitzt und anschließend über Celite filtriert. Das gelbe Filtrat bildete nach wenigen Stunden einen gelben Niederschlag aus, sodass die überstehende Lösung entnommen und vom Lösungsmittel befreit wurde. Es konnte verunreinigtes **104** als ein gelber Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Methylenchlorid- d_2): $\delta = 7.68 - 7.45$ (m, 3H), 5.94 (dd, $J = 17.8, 6.0$ Hz, 2H), 1.42 (d, $J = 1.4$ Hz, 9H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz Methylenchlorid- d_2): $\delta = 172.3$ (s), 95.0 (s) ppm.

Reaktion von **103** mit $[\text{W}(\text{CO})_6]$



Ein Gemisch aus **103** (35.0 mg, 131 μmol , 1.0 Äq.) und $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (22.4 mg, 63.6 μmol , 0.5 Äq.) wurde unter Luftausschluss in 2 mL THF gelöst und über Nacht unter UV-Bestrahlung gerührt. Die Bildung des Produktes konnte nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Kapitel 6

Quellen

- [1] E. I. Musina, A. S. Balueva, A. A. Karasik, *Organophosphorus Chemistry*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2019**.
- [2] A. Kraszewski, J. Stawinski, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 2217–2227.
- [3] C. Müller, D. Vogt, *Dalton Trans.* **2007**, 5505–5523.
- [4] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1769–1770.
- [5] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 384–384.
- [6] R. Allmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 150–151.
- [7] G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 907–908.
- [8] A. Schmidpeter, J. Lubber, H. Tautz, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 554–555.
- [9] W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 898–899.
- [10] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, John Wiley & Sons, New York, **1998**.
- [11] M. Rigo, M. Weber, C. Müller, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7090–7093.
- [12] M. Papke, L. Dettling, J. A. W. Sklorz, D. Szieberth, L. Nyulászi, C. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16484–16489.
- [13] P. L. E. Floch, in *Phosphorus-Carbon Heterocycl. Chem. Rise a New Domain* (Ed.: F. Mathey), Elsevier Science, **2001**, pp. 485–533.
- [14] A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3293–3295.
- [15] A. Loibl, I. De Krom, E. A. Pidko, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8842–8844.
- [16] W. Rösch, M. Regitz, *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1986**, *41*, 931–934.
- [17] N. Avarvari, P. Le Floch, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11978–11979.
- [18] J.-M. Alcaraz, A. Breque, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1565–1568.

- [19] M. Rigo, E. R. M. Habraken, K. Bhattacharyya, M. Weber, A. W. Ehlers, N. Mézailles, J. C. Slootweg, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8769–8779.
- [20] L. E. E. Broeckx, A. Bucci, C. Zuccaccia, M. Lutz, A. Macchioni, C. Müller, *Organometallics* **2015**, *34*, 2943–2952.
- [21] J. Leidl, M. Marquardt, P. Coburger, D. J. Scott, V. Streitferdt, R. M. Gschwind, C. Müller, R. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15407–15411.
- [22] P. Rösch, J. Nitsch, M. Lutz, J. Wiecko, A. Steffen, C. Müller, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9855–9859.
- [23] G. Pfeifer, F. Chahdoura, M. Papke, M. Weber, R. Szücs, B. Geffroy, D. Tondelier, L. Nyulászai, M. Hissler, C. Müller, *Submitted for Publication*, **2020**.
- [24] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799–3810.
- [25] J. C. J. Bart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 730–730.
- [26] K. K. Baldrige, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4204–4208.
- [27] G. Frison, A. Sevin, N. Avarvari, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5524–5529.
- [28] C. Müller, in *Phosphorus(III) Ligands Homog. Catal. Des. Synth.* (Eds.: P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen), John Wiley & Sons, Ltd, **2012**, pp. 287–308.
- [29] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 59–59.
- [30] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [31] M. Rigo, Phosphinines as Platforms for the Design of New Phosphorus-Based Ligands, Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, **2017**.
- [32] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 458–459.
- [33] F. Wossidlo, D. Frost, C. Müller, *Unpublished Results*
- [34] M. Rigo, J. A. W. Sklorz, N. Hatje, F. Noack, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Dalton Trans.* **2016**, *3*, 2218–2226.
- [35] 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*, 4548–4559.
- [36] A. Loibl, Pyridyl-Substituted Phosphinines and Pyridines : Tuning Ligand Properties for

- Applications in Catalysis, Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, **2017**.
- [37] B. Breit, R. Winde, T. Mackewitz, R. Paciello, K. Harms, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3106–3121.
- [38] A. J. Ashe, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 153–157.
- [39] G. Märkl, G. Y. Jin, E. Silbereisen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 370–371.
- [40] M. H. Habicht, F. Wossidlo, M. Weber, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12877–12883.
- [41] M. H. Habicht, F. Wossidlo, T. Bens, E. A. Pidko, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 944–952.
- [42] N. H. T. Huy, B. Donnadiou, F. Mathey, *Organometallics* **2007**, *26*, 6497–6500.
- [43] S. Holand, L. Ricard, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4031–4035.
- [44] P. Le Floch, F. Mathey, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 263–268.
- [45] P. Floch, F. Mathey, *Synthesis* **1995**, *6*, 717–726.
- [46] N. Mézailles, F. Mathey, P. Le Floch, *The Coordination Chemistry of Phosphinines: Their Polydentate and Macrocyclic Derivatives*, **2001**.
- [47] P. Le Floch, S. Mansuy, L. Ricard, F. Mathey, A. Jutand, C. Amatore, *Organometallics* **1996**, *15*, 3267–3274.
- [48] D. Carmichael, P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *Inorganica Chimica Acta* **1992**, *198–200*, 437–441.
- [49] 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*, 2510–2517.
- [50] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, K. Khan, P. Scott, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 77–81.
- [51] C. Elschenbroich, M. Nowotny, B. Metz, W. Massa, J. Graulich, K. Biehler, W. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 547–550.
- [52] N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2001**, *20*, 3304–3307.
- [53] H. Lehmkuhl, R. Paul, R. Mynott, *Liebigs Ann. der Chemie* **1981**, *1981*, 1139–1146.
- [54] K. C. Nainan, C. T. Sears, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 31–34.
- [55] F. Nief, C. Charrier, F. Mathey, M. Simalty, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187*, 277–285.
- [56] Y. Mao, K. M. H. Lim, Y. Li, R. Ganguly, F. Mathey, *Organometallics* **2013**, *32*, 3562–

- 3565.
- [57] X. Chen, Z. Li, F. Yanan, H. Grützmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 633–638.
- [58] Y. Hou, Z. Li, Y. Li, P. Liu, C. Y. Su, F. Puschmann, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3168–3180.
- [59] A. Kumar Soni, B. Pratap Singh, in *Lumin. - OLED Technol. Appl.* (Eds.: C.W. Han, S.L. Pyshkin), IntechOpen, **2019**, pp. 1–23.
- [60] J. Liu, Z. Yang, B. Ye, Z. Zhao, Y. Ruan, T. Guo, X. Yu, G. Chen, S. Xu, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 4934–4955.
- [61] A. Lapprand, M. Dutartre, N. Khiri, E. Levert, D. Fortin, Y. Rousselin, A. Soldera, S. Jugé, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7958–7967.
- [62] M. N. Pillay, J. H. Liao, C. W. Liu, W. E. Van Zyl, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7099–7106.
- [63] M. Vitale, P. C. Ford, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 3–16.
- [64] Q. Benito, X. F. Le Goff, S. Maron, A. Fargues, A. Garcia, C. Martineau, F. Taulelle, S. Kahlal, T. Gacoin, J. P. Boilot, S. Perruchas, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11311–11320.
- [65] Q. Benito, X. F. Le Goff, G. Nocton, A. Fargues, A. Garcia, A. Berhault, S. Kahlal, J. Y. Saillard, C. Martineau, J. Trébosc, T. Gacoin, J. P. Boilot, S. Perruchas, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4483–4494.
- [66] P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3625–3647.
- [67] C. Müller, E. A. Pidko, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8803–8807.
- [68] M. Shiotsuka, T. Tanamachi, T. Urakawa, M. Munakata, Y. Matsuda, *J. Supramol. Chem.* **2002**, *2*, 211–217.
- [69] Y. Mei, D. J. Wu, J. E. Borger, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5512–5515.
- [70] P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 691–696.
- [71] S. Bureekaew, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, *9*, 1–12.
- [72] K. Sinzger, S. Hünig, M. Jopp, D. Bauer, W. Bietsch, J. U. von Schütz, H. C. Wolf, R. K. Kremer, T. Metzenthin, R. Bau, S. I. Khan, A. Lindbaum, C. L. Lengauer, E. Tillmanns, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7696–7705.
- [73] J. Zhang, R. G. Xiong, J. L. Zuo, X. Z. You, *Chem. Commun.* **2000**, 1495–1496.

- [74] G. N. Dorofeenko, L. B. Olekhnovich, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1972**, 8, 800–802.
- [75] S. Giese, Synthese und Charakterisierung von 2,4,6-Triarylphosphininen und deren Koordinationsverbindungen, Masterarbeit, Freie Universität Berlin, **2015**.
- [76] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Clayden - Organic Chemistry*, Oxford University Press, Bristol, **2001**.
- [77] E. Breitmeier, G. Jung, *Organische Chemie II, Spezielle Verbindungsklassen, Naturstoffe, Synthesen, Strukturaufklärung.*, Wiley-VCH Verlag, Stuttgart, **1983**.
- [78] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.
- [79] L. Hao, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, R. Eisenberg, N. York, I. M. Division, E. K. Company, N. York, R. V. June, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4616–4617.
- [80] M. Kato, C. Kosuge, K. Morii, J. Sun Ahn, H. Kitagawa, T. Mitani, M. Matsushita, T. Kato, S. Yano, M. Kimura, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1638–1641.
- [81] R. Büchner, C. T. Cunningham, J. S. Field, R. J. Haines, D. R. McMillin, G. C. Summerton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4, 711–717.
- [82] N. W. Alcock, P. R. Barker, J. M. Haider, M. J. Hannon, C. L. Painting, Z. Pikramenou, E. A. Plummer, K. Rissanen, P. Saarenketo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1447–1461.
- [83] Y. Yan, N. N. Zhang, R. Li, J. G. Xu, J. Lu, F. K. Zheng, G. C. Guo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 3811–3814.
- [84] J. T. York, I. Bar-Nahum, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8105–8107.
- [85] M. Bruce, G. Meissner, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1719–1726.
- [86] A. Moores, L. Ricard, P. Le Floch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4940–4944.
- [87] G. Huang, Y. Q. Sun, Z. Xu, M. Zeller, A. D. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, 5083–5093.
- [88] G. Z. Liu, H. W. Xu, P. Wang, Z. T. Lin, Y. C. Duan, J. X. Zheng, H. M. Liu, *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, 65, 323–336.
- [89] A. M. Bonch-Bruevich, E. N. Kaliteevskaya, T. K. Razumova, A. D. Roshal', A. N. Tarnovskii, *Opt. Spectrosc.* **2000**, 89, 216–224.
- [90] N. Wiberg, A. F. Holleman, *Holleman-Wiberg, Lehrbuch Der Anorganischen Chemie, 101. Aufl.*, De Gruyter, **2007**.

- [91] K. D. Hartmut Kanter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 1090–1091.
- [92] K. Dimroth, S. Berger, H. Kaletsch, *Phosphorus and Sulfur* **1981**, *10*, 305–315.
- [93] K. Dimroth, W. Städe, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 966–967.
- [94] G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 1231–1234.
- [95] A. O. King, N. Yasuda, *Top. Organomet. Chem.* **2004**, *5*, 205–245.
- [96] A. Biffis, P. Centomo, A. Del Zotto, M. Zecca, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2249–2295.
- [97] A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6723–6733.
- [98] E. I. Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6738–6764.
- [99] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [100] B. M. Rosen, K. W. Quasdorf, D. A. Wilson, N. Zhang, A. M. Resmerita, N. K. Garg, V. Percec, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1346–1416.
- [101] S. Z. Tasker, E. A. Standley, T. F. Jamison, *Nature* **2014**, *509*, 299–309.
- [102] C. Chuit, H. Feltun, C. Frajerman, G. Roussi, G. Swierczewski, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, 371–384.
- [103] P. Le Floch, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10665–10670.
- [104] N. Kostenko, C. Ericsson, M. Engqvist, S. V. Gonzalez, A. Bayer, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 4756–4759.
- [105] P. Rosa, N. Mézailles, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4826–4828.
- [106] E. Ichi Negishi, S. J. Holmes, J. M. Tour, J. A. Miller, F. E. Cederbaum, D. R. Swanson, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3336–3346.
- [107] B. Breit, *Chem. Commun.* **1996**, 2071–2072.
- [108] Y. Miyake, E. Isomura, M. Iyoda, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 836–837.
- [109] F. Frébault, M. T. Oliveira, E. Wöstefeld, N. Maulide, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7962–7965.
- [110] W. Fiedler, O. Löber, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 363–371.
- [111] M. Blug, O. Piechaczyk, M. Fustier, N. Mézailles, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3258–3261.
- [112] X. Chen, S. Alidori, F. F. Puschmann, G. Santiso-Quinones, Z. Benko, Z. Li, G. Becker, H.

- F. Grützmacher, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1641–1645.
- [113] H. T. Teunissen, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1995**, *15*, 794–801.
- [114] M. Jung, B. Gaede, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 621–625.
- [115] K. Afarinkia, M. J. Bearpark, A. Ndibwami, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1122–1133.
- [116] J. Sauer, D. K. Heldmann, K. Range, M. Zabel, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12807–12822.
- [117] W. J. Scott, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3033–3040.
- [118] D. Y. Wang, C. Wang, M. Uchiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10488–10491.
- [119] A. F. Littke, L. Schwarz, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6343–6348.
- [120] T. Okitsu, K. Iwatsuka, A. Wada, *Chem. Commun.* **2008**, 6330–6332.
- [121] M. Iyoda, H. Otsuka, K. Sato, N. Nisato, M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 80–87.
- [122] T. T. Tsou, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7547–7560.
- [123] G. Schiavon, G. Bontempelli, B. Corain, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1074–1981.
- [124] G. Meyer, Y. Rollin, J. Perichon, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 263–267.
- [125] T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 223–237.
- [126] C. Amatore, A. Jutand, *Organometallics* **1988**, *7*, 2203–2214.
- [127] A. Jutand, A. Mosleh, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 261–274.
- [128] A. Moores, N. Mézailles, L. Ricard, Y. Jean, P. Le Floch, *Organometallics* **2004**, *23*, 2870–2875.
- [129] L. Jin, A. Lei, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 6817–6825.
- [130] P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *Polyhedron* **1990**, *9*, 991–997.
- [131] H. T. Teunissen, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1996**, *15*, 802–808.
- [132] P. Le Floch, D. Carmichael, F. Mathey, *Organometallics* **1991**, *10*, 2432–2436.
- [133] M. Itoh, M. Shimizu, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11427–11432.
- [134] H. A. Wegner, S. Ahles, M. Neuburger, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11310–11313.
- [135] W. S. Kim, H. J. Kim, C. G. Cho, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9015–9017.
- [136] D. S. Ziegler, L. Klier, N. Müller, K. Karaghiosoff, P. Knochel, *Synth.* **2018**, *50*, 4383–4394.

- [137] W. S. Kim, H. J. Kim, C. G. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14288–14289.
- [138] J. Takagi, K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8001–8006.
- [139] A. Hooper, A. Zambon, C. J. Springer, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 963–969.
- [140] C. F. Nising, U. K. Schmid, M. Nieger, S. Bräse, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6830–6833.
- [141] J. I. Bates, D. P. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15998–15999.
- [142] L. Nyulászi, T. Veszprémi, J. Réffy, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4011–4015.
- [143] C. Couret, M. Lazraq, J. Escudié, U. Bergsträsser, M. Regitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, *7*, 569–570.
- [144] G. Märkl, F. Lieb, *Angew. Chem.* **1968**, *7*, 733.
- [145] T. Inukai, T. Kojima, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1121–1123.
- [146] V. D. Kiselev, *Int. J. Chem. Kinet.* **2013**, *45*, 613–622.
- [147] G. Jenner, M. Papadopoulos, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4333–4336.
- [148] Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1640–1641.
- [149] J. Y. Thoraval, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 3859–3868.
- [150] M. C. Pirrung, L. Fallon, J. Zhu, Yong Rok Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3638–3643.
- [151] R. H. Neilson, D. W. Goebel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 769–770.
- [152] M. Marquardt, S. Giese, C. Müller, *Unpublished Results*
- [153] M. M. Hansmann, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11573–11577.
- [154] R. J. Gilliard, D. Heift, Z. Benko, J. M. Keiser, A. L. Rheingold, H. Grützmacher, J. D. Protasiewicz, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 666–669.
- [155] S. M. Mansell, M. Green, C. A. Russell, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14360–14368.
- [156] M. Ghalib, P. G. Jones, C. Schulzke, D. Sziebert, L. Nyulászi, J. W. Heinicke, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2117–2127.
- [157] L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 2425.
- [158] A. Doddi, D. Bockfeld, A. Nasr, T. Bannenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16178–16189.
- [159] S. Maggini, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1793–1832.

- [160] H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 1814–1818.
- [161] J. A. W. Sklorz, S. Hoof, M. G. Sommer, F. Weißer, M. Weber, J. Wiecko, B. Sarkar, C. Müller, *Organometallics* **2014**, *33*, 511–516.
- [162] J. A. W. Sklorz, S. Hoof, N. Rades, N. Derycke, L. Könczöl, D. Szieberth, M. Weber, J. Wiecko, L. Nyulászi, M. Hissler, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11096–11109.
- [163] S. Giese, L. Nyulászi, C. Müller, *Unpublished Results*
- [164] J. H. Lee, C. G. Cho, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 65–67.
- [165] W. Fan, S. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14542–14545.
- [166] B. M. Trost, B. S. Brown, E. J. McEachern, O. Kuhn, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4442–4451.
- [167] Y. Morimoto, K. Muragaki, T. Iwai, Y. Morishita, T. Kinoshita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4084–4088.
- [168] H. M. Nelson, B. M. Stoltz, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 25–28.
- [169] E. Lieber, C. N. R. Rao, C. W. W. Hoffman, T. S. Chao, *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 916–918.
- [170] S. M. Wickel, C. A. Citron, J. S. Dickschat, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2906–2913.
- [171] A. Schmidpeter, C. Leyh, K. Karaghiosoff, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 127–128.
- [172] N. V. Ignat'ev, P. Barthen, A. Kucheryna, H. Willner, P. Sartori, *Molecules* **2012**, *17*, 5319–5338.
- [173] M. Papke, Zur Synthese, Reaktivität und Koordinationschemie von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen, Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, **2019**.
- [174] T. Hashimoto, K. Takeda, T. Kodaira, *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem.* **2000**, *37 A*, 293–306.
- [175] A. R. Barron, S. W. Hall, A. H. Cowley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1753–1754.
- [176] K. Issleib, K. Mohr, H. Sonnenschein, *Z. anorg. allg. Chem.* **1974**, *408*, 266–274.
- [177] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, 4–9.
- [178] F. Neese, *Interdiscp. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [179] Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.2.0. modified version with extended ORCA support, <http://avogadro.openmolecules.net/> and <https://orcaforum.cec.mpg.de>

- [180] S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 054107.
- [181] R. Sure, J. G. Brandenburg, S. Grimme, *ChemistryOpen* **2016**, *5*, 94–109.
- [182] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [183] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [184] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [185] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [186] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [187] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.
- [188] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [189] F. Neese, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1740–1747.
- [190] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109.
- [191] O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 514–518.
- [192] J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **1973**, *4496*, 4496–4501.
- [193] R. Izsák, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 144105.
- [194] F. Neese, G. Olbrich, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 170–178.
- [195] T. Petrenko, S. Kossmann, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 054116.
- [196] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [197] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995–2001.
- [198] J. Andzelm, C. Kölmel, A. Klamt, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 9312–9320.
- [199] Y. Takano, K. N. Houk, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 70–77.