

# Zur Synthese, Reaktivität und Anwendung von Phosphininen und ihrer Cycloadditionsprodukte

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

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

vorgelegt von

M.Sc. Friedrich Wossidlo  
aus Berlin

Berlin, 2021





Die vorliegende Dissertation wurde vom 29.10.2016 bis 19.01.2021 unter Betreuung von Prof. Dr. Christian Müller an der Freien Universität Berlin; Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie; Institut für Chemie und Biochemie; Anorganische Chemie angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Christian Müller
2. Gutachter: Prof. Dr. Sebastian Hasenstab-Riedel

Disputation am 28.04.2021

## **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 19.01.2021

Friedrich Wossidlo

## Danksagungen

Mein Dank gilt Prof. Dr. Christian Müller für die Einführung in die wunderbare Welt der Phosphorchemie. Die von Ihm angeregten Themen waren höchst interessant. Auch der gegebene Freiraum eigene Ideen zu verfolgen, habe ich sehr geschätzt. Ich möchte Ihm auch für die hervorragende Betreuung danken, sowie für das Vertrauen während der Anfertigung der Dissertation. Auch die Möglichkeit verschiedene Fachkonferenzen zu besuchen und die gemeinsamen Ergebnisse präsentieren zu können, waren Höhepunkte in den letzten Jahren.

Prof. Dr. Sebastian Hasenstab-Riedel möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachten danken, sowie für die Kooperation beim Thema der direkten elektrophilen Methylierung von Phosphininen.

Ich danke auch Dr. Simon Steinhauer für die vielen anregenden Gespräche und Idee in den letzten Jahren. Die Hilfe bei verschiedenen Experimenten und Problemen. Besonders möchte ich mich aber für das viele vermittelte Wissen im Bereich der NMR-Spektroskopie bedanken.

Ich möchte mich bedanken bei:

Dr. Jelena Wiecko, für die vielen Ratschläge, aber auch das Sie immer da war, um bei Problemen zu helfen.

Dr. Marija Habicht, für die Betreuung während meines Forschungspraktikum und für die Anleitung am Anfang meiner Doktorarbeit.

Dorian Reich, für die generelle Unterstützung aber besonders für die Hilfe beim Arbeiten an den Autoklavenpanelen und analytischen Geräten.

Dr. Steven Giese und Daniel Frost, meinen Labornachbarn der letzten zwei Jahre für die vielen Gespräche, Ratschläge und Hilfestellungen.

Dr. Martin Papke und Daniel Frost möchte ich auch für die Durchführung der DFT-Berechnungen danken.

Mein Dank gilt natürlich auch allen anderen Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppe Müller (Markus Peschke, Manuela Weber, Dr. Antonia Loibl, Dr. Gregor Pfeifer, Dr. Massimo Rigo, Michael Marquadt, Tim Görlich, Andrej Petrov, Jinxiong Lin, Dr. Erlin Yue, Dr. Cateriné Mitzenheim, Dr. Nathan Coles, Hubert Meissel, Vít Kremláček) für das gute Arbeitsklima, die stetige Hilfsbereitschaft und die vielen Gespräch über die Chemie aber auch andere Themen.

Auch den Studenten (Jamila Kassem, Clemens Lücke, Guilhem Claude, Janos Wasternack, Chiara Domestici, Frederike Fuß, Lukas Fischer), die in den letzten Jahren an meinen Themen mitgearbeitet haben und viele Ergebnisse produziert haben, bin ich zu Dank verpflichtet, besonders gilt das für Lukas Fischer.

Ich möchte mich ebenfalls bei den anderen Arbeitsgruppen bedanken für die gegenseitige Hilfsbereitschaft und die allgemein nette Atmosphäre, besonders bei gemeinsamen Feiern im Institut. Jessica Stubbe von der Arbeitsgruppe Sarkar gilt dabei mein besonderer Dank für die Hilfe mit den CV-Messungen.

Auch bei den restlichen Mitarbeitern des Instituts (Verwaltung, Glasbläsern, Hausmeistern, der NMR- und MS-Abteilung, der Materialverwaltung und Reinigung) möchte ich mich bedanken.

Mein Dank gilt auch den Kooperationspartnern Dr. Marco Haumann für die Durchführung der SILP-Katalyse und Dr. Tobias Böttcher für die DFT-Berechnungen zu den Phosphininen und Phosphinin-Boran-Addukten.

Für die finanzielle Unterstützung der Doktorarbeit danke ich der Freien Universität Berlin und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt: „Neues zur Schrägbeziehung zwischen Phosphor und Kohlenstoff: Entwicklung von 5-Phosphasemibullvalen-Derivaten und deren Anwendung als P(III)-Liganden in der Homogenkatalyse“; DFG-Projektnummer: MU 1657/3-1 beziehungsweise 336307444).

Zu Letzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Meine Eltern, Mira und Peter, kann ich nicht genug danken für all die Unterstützung während meines Weges. Meinem Bruder Carl gilt ebenfalls mein Dank, der mir immer geholfen hat, auch wenn wir uns als Kinder ab und zu in den Haaren gelegen haben. Aber auch allen anderen Mitgliedern meiner großen Familie möchte ich danken. Besonders die regelmäßigen Familientreffen waren Highlights.

## Kurzzusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Darstellung von Phosphininen führten zu signifikanten Verbesserungen bei mehreren Syntheserouten, beispielsweise lieferte der Einsatz einer Mikrowelle höhere Ausbeuten bei deutlich kürzeren Reaktionszeiten. Es gelang zudem, Einblicke in die Regioselektivität der [4+2]-Cycloaddition von Pyronen mit Phosphaalkinen zu gewinnen, deren Produkte sich unter den Reaktionsbedingungen zu Phosphininen umsetzen. Auch bisher unbekannte Phosphinine konnten auf verschiedenen Wegen dargestellt, sowie mit Übergangsmetallen zu interessanten, neuen Komplexen umgesetzt werden.

Die Untersuchung der Reaktivität der dargestellten Phosphinine führte zur ersten Synthese der bisher unbekannten Phosphinin-Boran-Addukte und Phosphininselenide. In beiden Fällen konnte ein deutlicher Einfluss von Trimethylsilylsubstituenten auf die Basizität des Phosphoratoms von Phosphininen beobachtet werden. Dieser wurde durch ausführliche DFT-Berechnungen untermauert. In Kooperation mit der Gruppe um RIEDEL wurde eine neue, einfachere Syntheseroute zu 1-Methylphosphininiumsalzen entwickelt.

Die Reaktion der Phosphinine in der [4+2]-Cycloaddition mit Alkinen führte zur Darstellung mehrerer bisher unbekannter Phosphabarrelene. Dabei zeigte sich auch eine signifikante Absenkung der Aktivierungsbarriere der Reaktion durch bestimmte Substitutionsmuster. Neben der Verbesserung der Reaktionsbedingungen der bewährten Synthese von Benzophosphabarrelenen gelang es ebenfalls, einen neuen *ortho*-Didehydrobenzol-Präkursor in der Reaktion zu etablieren, der eine deutlich kürzere Reaktionszeit sowie leicht höhere Ausbeuten lieferte.

Die Umlagerung der Benzophosphabarrelene unter UV-Licht führte zur Bildung von neuen, bisher unbekannten 5-Phosphasemibullvalenen. Zudem wurde eine Methode zur chiralen Trennung des bei der Synthese anfallenden racemischen Gemischs erarbeitet. Vertreter dieser erst seit kurzem bekannten und dementsprechend nur wenig untersuchten Verbindungsklasse, sowie die entsprechenden 2,4,6-Triarylphosphinine und Benzo-1-phosphabarrelene wurden in der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von unterschiedlichsten Alkenen eingesetzt. Die Substrate konnten teilweise mit hoher Aktivität und Selektivität umgesetzt werden. Das enantiomerenrein erhaltene 5-Phosphasemibullvalen fand erstmals Anwendung in der asymmetrischen Hydroformylierung von Styrol.



## Abstract

Investigations into the synthesis of phosphinines carried out within this thesis resulted in significant improvement of several synthetic routes. For example, using a microwave reactor led to shorter reaction times and higher yields. It has also been possible to gain insights into the regioselectivity of the [4+2] cycloaddition of pyrones with phosphalkynes, the products of which are converted to phosphinines under the reaction conditions. Previously unknown phosphinines could be prepared using various methods and converted into interesting, new complexes with transition metals.

The study of the reactivity of the prepared phosphinines resulted in the synthesis and characterisation of previously unknown phosphinine-borane adducts and phosphinine selenides. In both cases, the trimethylsilyl substituents clearly influence the basicity of the phosphorus atom. The effect was confirmed by extensive DFT calculations. In collaboration with the RIEDEL group, a new, simpler synthetic route to 1-methylphosphinium salts was developed.

The reaction of the phosphinines in [4+2] cycloaddition reactions with alkynes led to the preparation of several previously unknown phosphabarrelenes. For certain substitution patterns a significant reduction of the activation barrier for the reaction was observed. In addition to improvements of the reaction conditions of the previous synthetic route to benzophosphabarrelenes, it was also possible to establish a new benzyne precursor in the reaction, which led to significantly shorter reaction times and improved yields.

The rearrangement of the benzophosphabarrelene under UV light led to the formation of novel 5-phosphasemibullvalenes. Furthermore, a method has been developed to separate both enantiomers which are formed during the synthesis of these compounds. 5-Phosphasemibullvalenes along with the corresponding 2,4,6-triarylphosphinines and benzo-1-phosphabarrelenes were trialed as ligands in the rhodium-catalyzed hydroformylation of a selection of alkenes. In some cases, the substrate conversion takes place with high activity and selectivity. For the first time the enantiomerically pure 5-phosphasemibullvalene was used as a ligand in the asymmetric hydroformylation of styrene.

## Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in den folgenden Publikationen erwähnt:

M. H. Habicht, [F. Wossidlo](#), M. Weber, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12877–12883.

M. H. Habicht, [F. Wossidlo](#), T. Bens, E. A. Pidko, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 944–953.

Vier weitere Manuskripte befinden sich in Vorbereitung:

über die Phosphinin-Boran-Addukte (Kapitel 4.2.2): [F. Wossidlo](#), S. Steinhauer, M. Weber, T. Böttcher, C. Müller, **A Phosphinin-Borane Adduct: Synthesis and Characterization**

über die Phosphininselenide (Kapitel 4.2.3): [F. Wossidlo](#), D. S. Frost, M. Weber, T. Böttcher, C. Müller, **Making Phosphinines more Nucleophilic: Synthesis and Characterization of a Phosphinine Selenide**

über die direkte Methylierung von Phosphininen (Kapitel 4.2.4): [F. Wossidlo](#), L. Fischer, S. Steinhauer, S. Hasenstab-Riedel, C. Müller, **Direct Methylation of Phosphinines**

über die Hydroformylierung von Alkenen mit Triarylphosphininen, Benzo-1-phosphabarrelenen und 5-Phosphasemibullvalenen (Kapitel 6.2): [F. Wossidlo](#), D. S. Frost, C. Müller, **Hydroformylation of Alkenes with Phosphinine-Based Ligands**

# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Organische Phosphor(III)verbindungen</b>	<b>3</b>
1.1	Klassische Phosphor(III)verbindungen . . . . .	3
1.1.1	Einführung . . . . .	3
1.1.2	Eigenschaften . . . . .	4
1.1.3	Synthese und Reaktivität . . . . .	6
1.2	Niederkoordinierte Phosphor(III)verbindungen . . . . .	8
1.3	Phosphinine . . . . .	9
1.3.1	Synthese . . . . .	9
1.3.2	Struktur . . . . .	11
1.3.3	Eigenschaften . . . . .	12
1.3.4	Reaktivität . . . . .	18
<b>2</b>	<b>Motivation</b>	<b>21</b>
<b>II</b>	<b>Theoretischer Teil</b>	<b>23</b>
<b>3</b>	<b>Synthese von neuartigen Phosphinen und deren Koordinationschemie</b>	<b>25</b>
3.1	Einleitung . . . . .	25
3.1.1	Pyryliumsalz-Route . . . . .	25
3.1.2	Zinn-Route . . . . .	26
3.1.3	Diazaphosphinin-Route . . . . .	27
3.1.4	Pyron-Route . . . . .	28
3.1.5	Kreuzkupplung von Phosphinen . . . . .	29
3.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	31
3.2.1	Pyryliumsalz-Route . . . . .	31
3.2.2	Phosphininsynthese mittels Diazaphosphinin . . . . .	35
3.2.3	[4+2]-Cycloadditionsreaktionen mit Trimethylsilylphosphaalkin . . . . .	38
3.2.4	Funktionalisierung von Phosphinen . . . . .	53

3.2.5	Koordinationsverbindungen der Phosphinine . . . . .	63
3.3	Zusammenfassung . . . . .	83
<b>4</b>	<b>Reaktivität von Phosphinen</b>	<b>87</b>
4.1	Einleitung . . . . .	87
4.1.1	Ausgewählte Reaktionen am Phosphoratom von Phosphinen . . . . .	87
4.1.2	Einfluss von Trimethylsilylsubstituenten . . . . .	91
4.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	92
4.2.1	Quantenchemische Berechnungen zum Einfluss von Trimethylsilyl- gruppen auf Phosphinine . . . . .	92
4.2.2	Phosphin-Boran-Addukte . . . . .	95
4.2.3	Phosphin-selenide . . . . .	108
4.2.4	Elektrophile Methylierung von Phosphinen . . . . .	117
4.3	Zusammenfassung . . . . .	123
<b>5</b>	<b>Synthese und Reaktivität von Phosphabarrelenen</b>	<b>127</b>
5.1	Einleitung . . . . .	127
5.1.1	Synthese von Phosphabarrelenen . . . . .	127
5.1.2	Photochemische Umlagerung von Phosphabarrelenen . . . . .	130
5.1.3	Eigenschaften von Phosphabarrelenen und Phosphasemibullvalenen	132
5.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	133
5.2.1	Synthese von Phosphabarrelenen mit Hexafluor-2-buten . . . . .	133
5.2.2	Synthese von Phosphabarrelenen mit <i>ortho</i> -Didehydrobenzol . . . . .	138
5.2.3	Photochemische Umlagerung von 1-Phosphabarrelenen . . . . .	144
5.2.4	Racemattrennung von Phosphasemibullvalenen . . . . .	149
5.3	Zusammenfassung . . . . .	154
<b>6</b>	<b>Anwendung der synthetisierten Phosphor(III)verbindungen in Hydroformylierungsreaktionen</b>	<b>157</b>
6.1	Einleitung . . . . .	157
6.1.1	Hydroformylierung von Alkenen . . . . .	157
6.1.2	Bekannte Anwendungen von Phosphinen, Phosphabarrelenen und Phosphasemibullvalenen . . . . .	161
6.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	163
6.2.1	Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von 1-Octen und 2-Octen	163
6.2.2	Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von Styrol . . . . .	172

6.2.3	Tandem-Reaktion: Rhodium-katalysierte Hydroformylierung und Cyclisierung . . . . .	174
6.2.4	Diskussion der katalytischen Aktivität und Selektivität der untersuchten Liganden . . . . .	178
6.2.5	SILP-Hydroformylierung von Butenen . . . . .	179
6.2.6	Asymmetrische Hydroformylierung von Styrol . . . . .	183
6.3	Zusammenfassung . . . . .	184
<b>III</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>187</b>
<b>7</b>	<b>Generelle Arbeitsweise</b>	<b>189</b>
7.1	Reaktionsaufbau . . . . .	189
7.2	Chromatographie . . . . .	189
7.3	Charakterisierung . . . . .	190
7.4	Chemikalien . . . . .	191
7.5	DFT-Berchnungen . . . . .	192
<b>8</b>	<b>Ausgangsverbindungen für die Phosphininsynthese</b>	<b>195</b>
8.1	Synthese der Piryliumsalze . . . . .	195
8.2	Synthese der 2-Pyrone . . . . .	199
8.3	Synthese der Phosphaalkine . . . . .	203
<b>9</b>	<b>Phosphinine</b>	<b>205</b>
9.1	Synthese von Phosphinen per Piryliumsalzroute . . . . .	205
9.2	Phosphininsynthese via Diazaphosphin . . . . .	208
9.3	Phosphinine und Isophosphinoline mittels [4+2]-Cycloaddition . . . . .	211
<b>10</b>	<b>Funktionalisierung von Phosphinen</b>	<b>217</b>
10.1	Negishi-Kreuzkupplung . . . . .	217
10.2	Protodesilylierung der Trimethylsilylphosphinine . . . . .	221
10.3	Synthese von Phosphin-Komplexen . . . . .	222
10.4	Reaktion mit Hexafluor-2-butin . . . . .	229
<b>11</b>	<b>Synthese und Umlagerungen von Benzophosphabarrelenen</b>	<b>233</b>
11.1	Synthese der Phosphabarrelene . . . . .	233
11.2	Synthese der Phosphasemibullvalene . . . . .	240
11.3	Selenide von Phosphabarrelenen und Phosphasemibullvalenen . . . . .	245

*Inhaltsverzeichnis*

<b>12</b>	<b>Reaktivität des Phosphoratoms von Phosphininen</b>	<b>249</b>
12.1	Boran-Addukte . . . . .	249
12.2	Synthese der Phosphininselenide . . . . .	254
12.3	Direkte Methylierung und Protonierung von Phosphininen . . . . .	259
<b>13</b>	<b>Homogene Übergangsmetallkatalyse</b>	<b>265</b>
13.1	Hydroformylierungen von Alkenen . . . . .	265
<b>IV</b>	<b>Anhang</b>	<b>269</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>271</b>
	<b>Röntgenkristallographische Daten</b>	<b>275</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>287</b>







Teil I

Einleitung

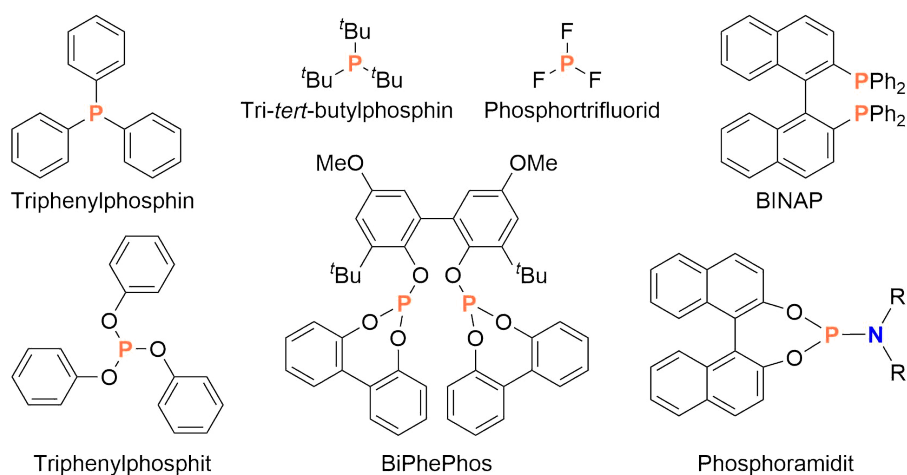


# 1 Organische Phosphor(III)verbindungen

## 1.1 Klassische Phosphor(III)verbindungen

### 1.1.1 Einführung

In der Natur kommt Phosphor hauptsächlich in der Oxidationsstufe fünf vor und ist dort von immenser Bedeutung, beispielsweise als Bestandteil von Knochen, DNA, ATP und Phospholipiden. In der chemischen Forschung spielen Phosphor(III)verbindungen eine wichtige Rolle, aufgrund ihrer Fähigkeiten als Liganden in Komplexen zu fungieren. Die klassischen Phosphor(III)verbindungen (**Abbildung 1.1**), bei denen die Anzahl der Bindungspartner ( $\sigma$ ) gleich der Valenz des Phosphoratoms ( $\lambda$ ) ist, sind in der Koordinationschemie noch immer von herausragender Bedeutung. Auch wenn andere Verbindungen, beispielsweise *N*-heterocyclische Carbene, immer häufiger als Liganden zum Einsatz kommen, finden aktuell noch immer die meisten Untersuchungen im Bereich der Koordinationschemie und der homogenen Übergangsmetallkatalyse mit  $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphorverbindungen statt.<sup>[1]</sup>



**Abbildung 1.1:** Eine Auswahl an klassischen Phosphor(III)verbindungen.

### 1.1.2 Eigenschaften

Die Dominanz der klassischen Phosphor(III)verbindungen beruht auf der bevorzugten Bindung des gemäß dem HSAB-Prinzips weichen Phosphoratoms an niedrig-valente Metallzentren. Zudem können sowohl die sterischen als auch die elektronischen Eigenschaften gezielt durch Anpassung des Substitutionsmusters beeinflusst werden. Die klassischen Phosphor(III)liganden variieren von  $\sigma$ -donierenden Alkylphosphinen zu  $\pi$ -akzeptierenden Phosphiten. Neben der Möglichkeit, die Chiralität über das Rückgrat der Liganden einzuführen, besteht auch die Option, *P*-chirale Verbindungen darzustellen, da die Inversionsbarriere von  $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphorverbindungen verglichen mit der von  $\lambda^3\sigma^3$ -Stickstoffverbindungen höher ist.<sup>[1,2]</sup> Um die Eigenschaften der verschiedenen Phosphor(III)verbindungen einordnen zu können und auch den Einfluss der einzelnen Substituenten zu quantifizieren, wurden unterschiedliche Methoden entwickelt. Die Bedeutendsten sind der Tolman elektronische Parameter und der Tolman Kegelwinkel.<sup>[3]</sup>

Der sterische Anspruch wird mittels Tolman Kegelwinkel beschrieben. Bei diesem wird ein Kegel um den Liganden aufgespannt, dessen Spitze in Richtung des über das freie Elektronenpaar gebundene Metallatom (Ni: 2.28 Å) weist. Je größer der Winkel des Kegels ( $\Theta$ ) sein muss, um den Liganden komplett einzuhüllen, umso sterisch anspruchsvoller ist der Ligand. Ähnlich zum elektronischen Parameter wird die **Gleichung 1.1** verwendet, um den Einfluss der einzelnen Substituenten auf den sterischen Anspruch zu bestimmen. Für eine Auswahl an Phosphor(III)verbindungen sind die Werte für den Tolman elektronischen Parameter und den Tolman Kegelwinkel in **Tabelle 1.1** aufgelistet. Da in diesen Verbindungen das Phosphoratom symmetrisch substituiert ist, besitzen  $\Theta$  und  $\theta$  den gleichen Wert.<sup>[3]</sup>

$$\text{Für } \text{PX}_1\text{X}_2\text{X}_3: \quad \Theta = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\theta_i}{2} \quad (1.1)$$

Der Tolman elektronische Parameter (TEP) basiert auf der CO- $A_1$ -Streckschwingung von [LNi(CO)<sub>3</sub>]-Komplexen und ermöglicht die experimentelle Quantifizierung der Netto-Donor-Eigenschaften von Liganden. Elektronenziehende Liganden reduzieren die  $\pi$ -Rückbindung des Nickels zu den Carbonylliganden, was zu einer höheren Wellenzahl der CO- $A_1$ -Streckschwingung im IR-Spektrum führt. Um den Einfluss der einzelnen Substituenten auf die elektronischen Eigenschaften zu quantifizieren, kann die **Gleichung 1.2** mit dem *tert*-Butylsubstituenten als Referenz ( $\chi_i(^t\text{Bu}) = 0 \text{ cm}^{-1}$ ) verwendet werden.<sup>[3]</sup>

## 1.1 Klassische Phosphor(III)verbindungen

$$\text{Für } \text{PX}_1\text{X}_2\text{X}_3: \quad \tilde{\nu} = 2056.1 \text{ cm}^{-1} + \sum_{i=1}^3 \chi_i \quad (1.2)$$

**Tabelle 1.1:** Ausgewählte Beispiele für den Tolman elektronischen Parameter und den Tolman Kegelwinkel.<sup>[3]</sup>

Ligand	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Theta$ [°]	Substituent	$\chi_i$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\theta$ [°]
P( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub>	2056.1	182	<sup>t</sup> Bu	0.0	182
P( <sup>n</sup> Bu) <sub>3</sub>	2060.3	132	<sup>n</sup> Bu	1.4	132
P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	2061.9	157	NMe <sub>2</sub>	1.9	157
P( <i>o</i> Tol) <sub>3</sub>	2066.6	194	<i>o</i> Tol	3.5	194
P( <i>p</i> Tol) <sub>3</sub>	2066.7	145	<i>p</i> Tol	3.5	145
PPh <sub>3</sub>	2068.9	145	Ph	4.3	145
PH <sub>3</sub>	2083.2	87	H	8.3	87
P(O- <i>o</i> Tol) <sub>3</sub>	2084.6	141	O- <i>o</i> Tol	9.3	141
P(OPh) <sub>3</sub>	2085.3	128	OPh	9.7	128
PF <sub>3</sub>	2110.8	104	F	18.2	104

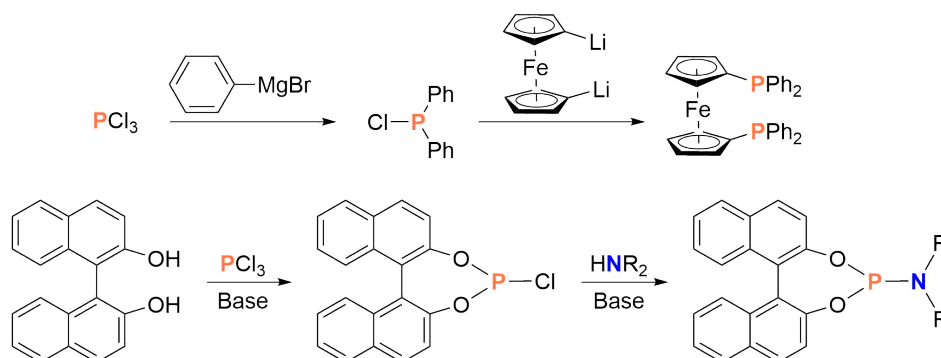
Eine weitere Methode die Donoreigenschaften des freien Elektronenpaares von Phosphor(III)verbindungen experimentell zu bestimmen, ist die Messung der Kopplungskonstante des Phosphoratoms mit einem direkt gebundenen Akzeptoratom. Die Kopplungskonstanten sind hauptsächlich von den Fermi-Kontakt-Wechselwirkungen zwischen den Kernmomenten und den Elektronenspins in s-Orbitalen abhängig. Aufgrund ihrer in der Regel einfachen Synthese eignen sich die Selenide der Phosphor(III)-verbindungen am besten, jedoch können auch die Platin-Komplexe verwendet werden. Eine höhere Phosphor-Selen-Kopplungskonstante eines Phosphorselenids (**Tabelle 1.2**) deutet auf einen größeren s-Charakter des freien Elektronenpaares der entsprechenden Phosphor(III)verbindung und somit auf eine geringere Donorfähigkeit (Basizität) des Phosphoratoms hin.<sup>[4]</sup>

**Tabelle 1.2:** Ausgewählte Beispiele für Phosphor-Selen-Kopplungskonstante.<sup>[5-7]</sup>

Ligand	<sup>Sat</sup> $J_{\text{P,Se}}$ [Hz]
Se=P( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub>	687
Se=P( <sup>n</sup> Bu) <sub>3</sub>	681
Se=P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	786
Se=P( <i>o</i> Tol) <sub>3</sub>	706
Se=P( <i>p</i> Tol) <sub>3</sub>	720
Se=PPh <sub>3</sub>	731
Se=P(OPh) <sub>3</sub>	1016

### 1.1.3 Synthese und Reaktivität

Die Synthese von Phosphor(III)verbindungen erfolgt in der Regel ausgehend von Phosphortrichlorid. Durch Reaktion mit Grignard- oder Organolithiumverbindungen können beispielsweise Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen geknüpft werden. Phosphor-Sauerstoff- und Phosphor-Stickstoff-Bindungen werden durch Reaktion mit Alkoholen beziehungsweise primären oder sekundären Aminen unter Anwesenheit einer Base ausgebildet.<sup>[8]</sup> Diese Reaktionen können häufig unter kontrollierten Reaktionsbedingungen schrittweise durchgeführt werden, was den sukzessiven Einbau unterschiedlicher Substituenten ermöglicht. Dies wird beispielsweise in der Synthese von Phosphoramiditen oder bidentaten Liganden, wie dppe, ausgenutzt (**Abbildung 1.2**).

**Abbildung 1.2:** Synthese von dppe (oben) und Phosphoramidit (unten).<sup>[9-11]</sup>

Die Fähigkeit zur Oxidation des Phosphoratoms von +III zu +V ist von großer Bedeutung. Neben der gezielten Synthese von Phosphor(V)verbindungen finden Chalkogene auch als Schutzgruppe oder/und dirigierende Gruppe in der Synthese von

## 1.1 Klassische Phosphor(III)verbindungen

komplexen Phosphor(III)verbindungen Anwendung.<sup>[12,13]</sup> Die Oxidationsempfindlichkeit der  $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphorverbindungen ist dabei abhängig von den Substituenten. Während Monophosphan und Tri-*tert*-butylphosphin pyrophor sind und an Luft oxidieren, kann Triphenylphosphin dauerhaft an der Luft gelagert werden. Die Oxidation der klassischen Phosphor(III)verbindungen mit elementarem Schwefel oder Selen erfolgt in der Regel unter milden Reaktionsbedingungen.<sup>[14]</sup>

$\lambda^3\sigma^3$ -Phosphorverbindungen haben einen ausgeprägten nukleophilen Charakter. Dies kann in der Synthese von Phosphor-Ylide ausgenutzt werden. Phosphine reagieren mit elektrophilen Alkylierungsmitteln zu Phosphoniumionen, welche nach Deprotonierung Ylide bilden. Diese können in der Wittig-Reaktion zur Knüpfung von C=C-Doppelbindungen eingesetzt werden.<sup>[15]</sup>

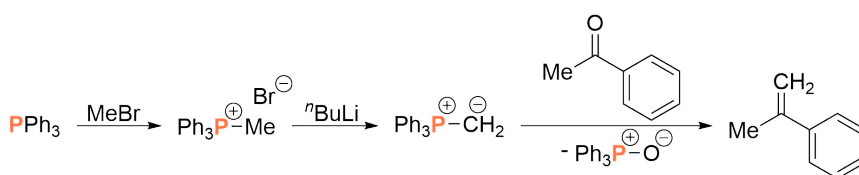


Abbildung 1.3: Wittig-Reaktion mit Acetophenon.

Substituenten beeinflussen die Nukleophilie des Phosphoratoms signifikant. Die Gruppe um DIELMANN konnte mehrere Phosphine synthetisieren, die elektronenreicher sind als Tri-*tert*-butylphosphin (Abbildung 1.4). Dies wird durch den niedrigeren TEP-Wert ( $\tilde{\nu} = 2039 \text{ cm}^{-1}$ ) bestätigt. Es handelt sich bei diesen Verbindungen um sehr starke Lewis-Basen, die ohne Zugabe einer Lewis-Säure reversibel Kohlenstoffdioxid binden.<sup>[16]</sup>

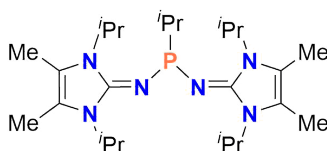
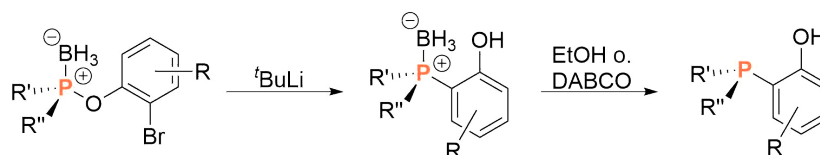


Abbildung 1.4: Imidazolin-2-ylidenamino-substituiertes Phosphin.

Auch mit den gebräuchlichen Substituenten (z. B. -Ph, -*t*Bu, -OPh) sind  $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphorverbindungen aufgrund ihrer Nukleophilie gute Lewis-Basen und bilden mit Lewis-Säuren leicht Addukte. Die Ausbildung von Addukten wird in Synthesen regelmäßig ausgenutzt, um das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms zu schützen. Beispielsweise wird bei vielen Synthesen von *P*-chiralen Phosphinen temporär ein Addukt mit einem Boran gebildet (Abbildung 1.5).<sup>[17]</sup>

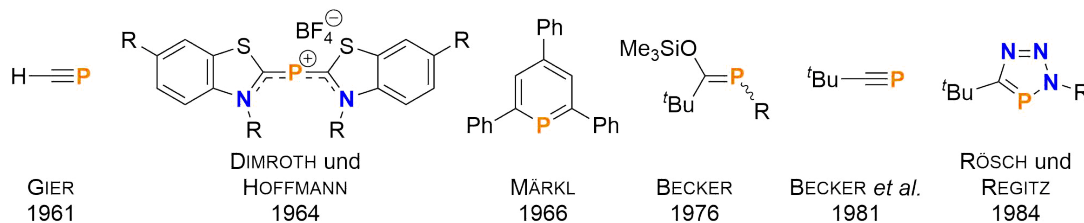
## 1 Organische Phosphor(III)verbindungen



**Abbildung 1.5:** Verwendung von Boran als Schutzgruppe in der Synthese eines *P*-chiralen Phosphins.

## 1.2 Niederkoordinierte Phosphor(III)verbindungen

Im Vergleich zu den klassischen Phosphor(III)verbindungen stellen die niederkoordinierten Phosphor(III)verbindungen ein weniger erforschtes Gebiet dar. Bei den niederkoordinierten Phosphor(III)verbindungen (**Abbildung 1.6**) ist die Anzahl der Bindungspartner ( $\sigma$ ) kleiner als die Valenz des Phosphoratoms ( $\lambda$ ), aufgrund der Ausbildung von  $\pi(\text{P-C})$ -Bindungen. Der erste Nachweis einer solchen Verbindung gelang GIER 1961. Er beobachtete die Bildung des instabilen, unsubstituierten Phosphaalkins ( $\lambda^3\sigma^1\text{-HC}\equiv\text{P}$ ) durch Lichtbogenentladung in einer Monophosphanatmosphäre.<sup>[18]</sup> Drei Jahre später berichteten DIMROTH und HOFFMANN die Darstellung von  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphacyaninen, in welchem der partielle Doppelbindungscharakter der P-C-Bindung durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte.<sup>[19,20]</sup> 1966 gelang MÄRKL mit der Synthese von 2,4,6-Triphenylphosphinin die erste Darstellung eines  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphinins.<sup>[21]</sup> Dieses war von großer Bedeutung, da in diesem die reaktive P=C-Doppelbindung durch den Einbau in das aromatische Gerüst thermodynamisch stabilisiert wird.<sup>[22]</sup> BECKER *et al.* gelang 1976 die erste Synthese eines kinetisch stabilisierten  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphaalkens und 1981 eines kinetisch stabilisierten  $\lambda^3\sigma^1$ -Phosphaalkins.<sup>[23,24]</sup> Letzteres wurde 1984 von RÖSCH und REGITZ in der Synthese von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen eingesetzt. Bei diesen wird die P=C-Doppelbindung ebenfalls durch Einbau in ein aromatisches Gerüst thermodynamisch stabilisiert.<sup>[25]</sup>



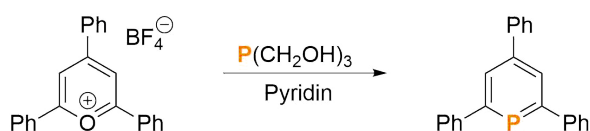
**Abbildung 1.6:** Meilensteine in der Chemie niederkoordinierter Phosphor(III)verbindungen.



## 1.3 Phosphinine

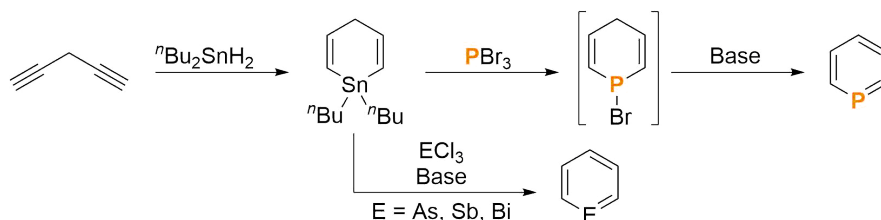
### 1.3.1 Synthese

MÄRKL synthetisierte das 2,4,6-Triphenylphosphinin ausgehend von 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluorborat und Tri(hydroxymethyl)phosphin in siedenden Pyridin (**Abbildung 1.7**).<sup>[21]</sup> Die sogenannte Pyryliumsalzroute ist mit einigen Verbesserungen heutzutage immer noch die wichtigste Syntheseroute für 2,4,6-substituierte Phosphinine. Die notwendigen Pyryliumsalze können leicht, flexibel und modular aus substituierten Acetophenonen und Benzaldehyden aufgebaut werden, sodass zum Beispiel auch Heterocyclen mit zusätzlichen Donoratomen eingebaut werden können.<sup>[22]</sup>



**Abbildung 1.7:** Erste Synthese des 2,4,6-Triphenylphosphinins.

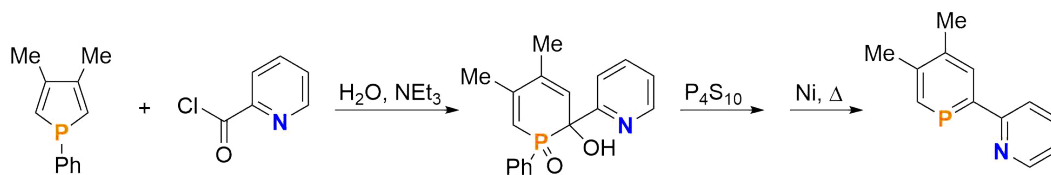
Die von ASHE III 1971 entwickelte Zinnroute ermöglichte erstmalig die Synthese des unsubstituierten Phosphinins. 1,1-Dibutyl-1,4-dihydrostannin wird dabei mit Phosphortribromid und einer Base umgesetzt (**Abbildung 1.8**). Das Dihydrostannin ist eine vielseitige Ausgangsverbindung, die auch die Synthese von Bora-, Arsa-, Stiba- und Bismabenzol ermöglicht.<sup>[26–29]</sup>



**Abbildung 1.8:** Erste Synthese des unsubstituierten Phosphinins und der höheren Homologen.

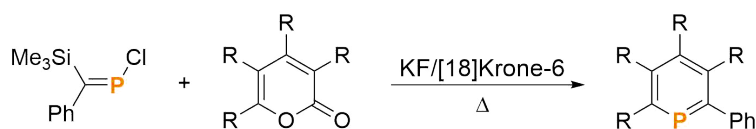
MATHEY zeigte 1979, dass Phosphinine durch die Ringerweiterung von Phospholen mit Carbonsäurechloriden dargestellt werden können.<sup>[30]</sup> Auch wenn die möglichen Substitutionsmuster durch die Verfügbarkeit der Phosphole beschränkt sind, konnte mit dieser Methode das erste Phosphorderivat des 2,2'-Bipyridins synthetisiert werden (**Abbildung 1.9**).<sup>[31]</sup>

## 1 Organische Phosphor(III)verbindungen



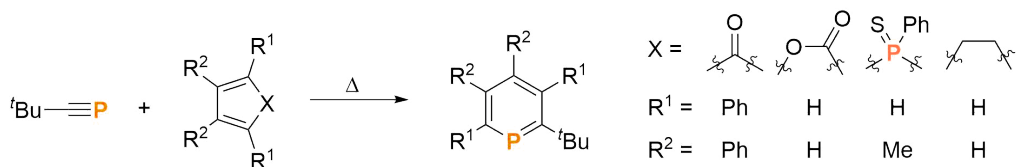
**Abbildung 1.9:** Erste Synthese von NIPHOS (4,5-Dimethyl-2-(2'-pyridyl)phosphinin).

Die Phosphininsynthese ausgehend von 2-Pyronen und einem Phosphaalken wurde 1982 von MÄRKL *et al.* berichtet (**Abbildung 1.10**). Aufgrund der notwendigen Reaktionsbedingungen bildet sich dabei voraussichtlich zuerst *in situ* das Phosphaalkin, welches dann in einer Cycloaddition mit dem Pyron reagiert.<sup>[32]</sup> PELLON *et al.* beschrieben 1986 die Reaktion eines Phosphaalkens mit Butadiene. In diesem findet die Cycloaddition vor der Eliminierungsreaktion statt.<sup>[33]</sup>



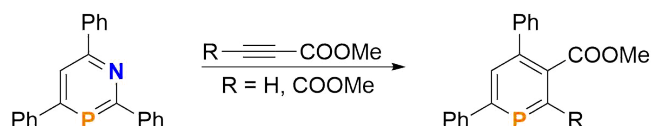
**Abbildung 1.10:** Synthese von Phosphininen durch Reaktion von 2-Pyronen mit einem Phosphaalken.

Basierend auf den Ergebnissen von MÄRKL *et al.* zeigten RÖSCH und REGITZ, dass das stabile *tert*-Butylphosphaalkin mit Dienen zu Phosphininen reagieren kann (**Abbildung 1.11**). Sie setzten erfolgreich 2-Pyron, Tetracyclon, Phosphol-1-sulfid und Cyclohexadien ein, später wurden auch Germole und Stannole in der Reaktion verwendet.<sup>[34–36]</sup>



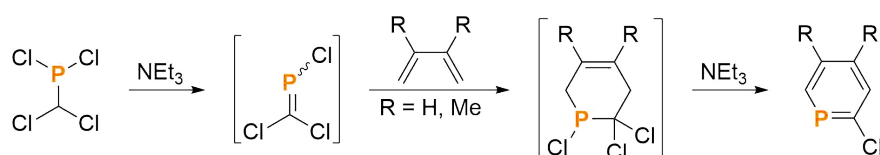
**Abbildung 1.11:** Synthese von Phosphininen durch Reaktion von verschiedenen Dienen mit *tert*-Butylphosphaalkin.

MÄRKL und DORFMEISTER gelang 1987 die Synthese von Phosphininen ausgehend von 1,3-Azaphosphininen durch Cycloaddition eines Alkins gefolgt von der Cycloeliminierung eines Nitrils (**Abbildung 1.12**).<sup>[37]</sup> Vier Jahre später zeigte MÄRKL und DÖRGES, dass die Reaktion auch ausgehend von 1,3,5-Diazaphosphinin mit zwei Äquivalenten Alkin durchgeführt werden kann.<sup>[38]</sup> 1996 berichteten AVARVARI *et al.* die erfolgreiche Synthese von 1,2,3-Diazaphosphininen und deren Umsetzung mit Alkinen zu Phosphininen.<sup>[39]</sup>



**Abbildung 1.12:** Synthese von Phosphininen durch die Reaktion eines 1,3-Azaphosphinins mit Alkinen.

Einen Zugang zu 2-Halophosphininen gelang 1989 LE FLOCH und MATHEY durch die Reaktion von Dihalo(dihalomethyl)phosphin mit substituierten Butadienen (**Abbildung 1.13**).<sup>[40]</sup> Das Halogen in 2-Position erleichtert eine weitere Funktionalisierung der Phosphinine. Diese ist im Allgemeinen anspruchsvoller, da die bekannten Methoden zur Funktionalisierung von Benzolen und Pyridinen häufig nicht anwendbar sind.<sup>[22]</sup>



**Abbildung 1.13:** Synthese von 2-Chlorophosphininen ausgehend von Dichlor(dichlormethyl)phosphin.

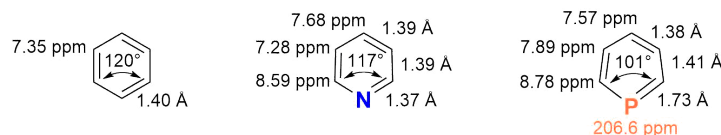
Die Syntheserouten, die integraler Bestandteil dieser Arbeit sind, werden in Kapitel 3.1 eingehender beleuchtet, ansonsten sei hier auf den umfassenden Reviewartikel von MATHEY und LE FLOCH und weitere Literaturstellen verwiesen.<sup>[22,41-43]</sup>

### 1.3.2 Struktur

Phosphinine, veraltet auch Phosphorbenzole oder Phosphorine genannt, sind sechsgliedrige, aromatische Heterocyklen, bei denen eine der CH-Gruppen von Benzol durch ein isolobales Phosphoratom ersetzt ist. Phosphinin ist, wie Benzol und Pyridin, ein planarer Sechsring mit  $4n+2$  delokalisierten  $\pi$ -Elektronen, was nach den Hückel-Regeln Indizien für Aromatizität sind.<sup>[44]</sup> Die P-C-Bindungslängen liegen mit 1.73 Å zwischen den üblichen Werten für P-C-Einfach- und Doppelbindungen.<sup>[22]</sup> Im Vergleich zum Pyridin ist der C-X-C-Winkel beim Phosphinin deutlich kleiner (**Abbildung 1.14**). Dies ist aber nur zum geringen Teil dem größeren Atomradius vom Phosphoratom geschuldet, sondern beruht eher auf seinem Unvermögen zu hybridisieren, aufgrund der geringen Überlappung der 3s- und 3p-Orbitale.<sup>[22]</sup> Im <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist eine magnetische Entschirmung zu beobachten, was dem für aromatische Systeme typischen Ringstrom zugeschrieben werden kann. Die Signale des Phosphoratoms haben

## 1 Organische Phosphor(III)verbindungen

typischerweise eine chemische Verschiebungen im Bereich von  $\delta = +200$  ppm, während die Signale der Protonen im typischen Bereich für Aromaten von  $\delta = 7$  bis 9 ppm zu beobachten sind (**Abbildung 1.14**).<sup>[45]</sup>

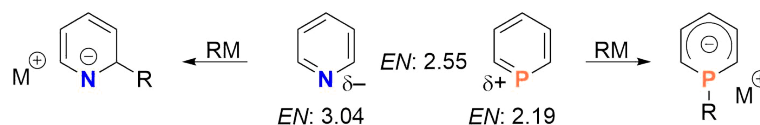


**Abbildung 1.14:** Benzol (links), Pyridin (Mitte) und Phosphinin (rechts) mit den Bindungslängen und -winkeln, sowie den <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.<sup>[45–47]</sup>

### 1.3.3 Eigenschaften

#### 1.3.3.1 Elektronische Eigenschaften

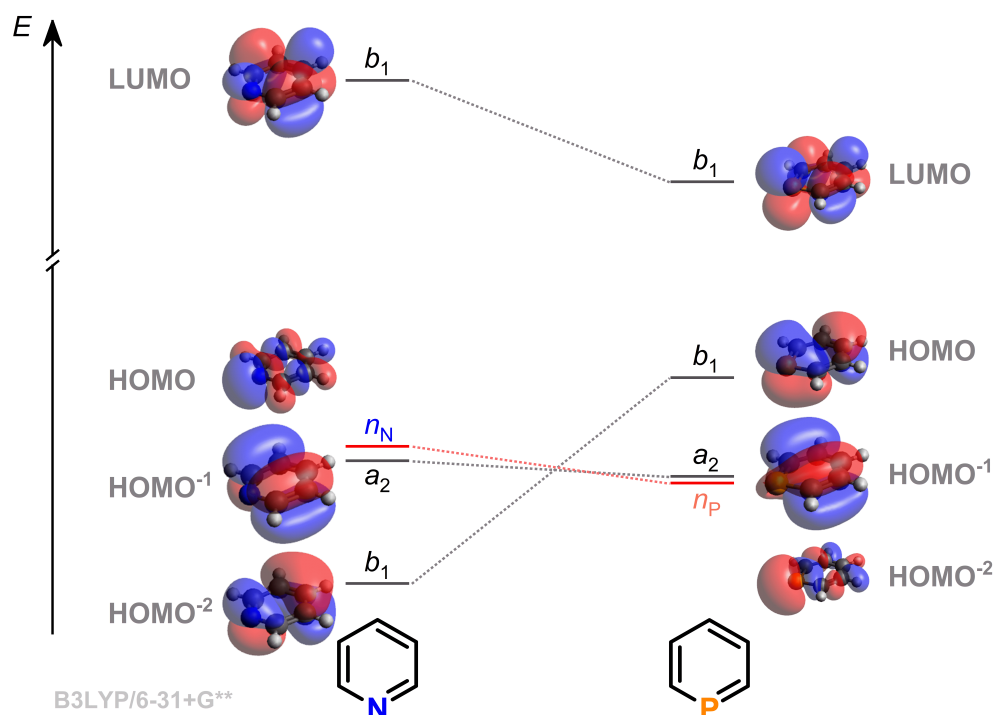
Neben der strukturellen Abweichung unterscheiden sich Phosphinine auch in den elektronischen Eigenschaften deutlich von Pyridinen. Stickstoff ist elektronegativer als Kohlenstoff, Phosphor hingegen ist elektropositiver. Aufgrund dessen besitzt das Phosphoratom eine positive Partialladung, während das Stickstoffatom in Pyridin eine negative Partialladung besitzt (**Abbildung 1.15**). Dies hat einen signifikanten Einfluss auf die Reaktivität. So greifen starke Nucleophile das Phosphinin am Heteroatom an, während beim Pyridin der Angriff am Kohlenstoffatom erfolgt.<sup>[48]</sup>



**Abbildung 1.15:** Polarisierung des Heteroatoms bei Phosphinin und Pyridin (EN: Pauling-Skala), sowie deren Reaktion mit Metallorganylanen.<sup>[48]</sup>

Dieser Unterschied wird noch deutlicher beim Betrachten der Molekülorbitale von Pyridin und Phosphinin (**Abbildung 1.16**).<sup>[49–51]</sup> Das LUMO liegt beim Phosphinin energetisch tiefer als beim Pyridin, hat einen deutlich größeren Koeffizienten am Heteroatom und weist  $\pi$ -Symmetrie auf. Aufgrund dessen ist Phosphinin ein besserer  $\pi$ -Akzeptor als Pyridin. Das freie Elektronenpaar des Pyridins wird vom HOMO repräsentiert, beim Phosphinin dagegen vom HOMO<sup>-2</sup>. Das Orbital ist ebenfalls diffuser und weniger gerichtet als beim Pyridin, was wieder auf das geringe Vermögen des Phosphors zurückzuführen ist. So zeigen DFT-Berechnungen, dass das freie Elektronenpaar beim Phosphinin einen signifikant höheren s-Charakter hat (63,8% vs. 29,1% beim Pyridin). Daraus folgt, dass das Phosphinin ein schlechterer  $\sigma$ -Donor als Pyridin ist.

Im Vergleich zum Pyridin liegt das HOMO beim Phosphinin deutlich höher und hat  $\pi$ -Symmetrie. Die Gruppe um MÜLLER konnte kürzlich zeigen, dass dies einen signifikanten Einfluss auf die Ligand-Metall-Bindung in Komplexen haben kann und Phosphinine auch potentielle  $\pi$ -Donor-Liganden sein können.<sup>[52]</sup> Auch das HOMO<sup>-1</sup> hat  $\pi$ -Symmetrie und liegt energetisch relativ hoch. Aufgrund der Form und energetische Lage des HOMOs und HOMO<sup>-1</sup> ist die Ausbildung von  $\eta^6$ -Phosphinin-Metallkomplexen im Vergleich zum Pyridin erleichtert. Der  $\eta^6$ -Koordinationsmodus ist bei Pyridinen nur in Ausnahmefälle zu beobachten.<sup>[46]</sup>



**Abbildung 1.16:** MO-Diagramm der Grenzorbitale von Pyridin (links) und Phosphinin (rechts).

Die energetische Lage des freien Elektronenpaares und die positive Partiaalladung am Phosphoratom führen dazu, dass Phosphinine im Gegensatz zu Pyridinen oder klassischen Phosphor(III)verbindungen nur einen geringen basischen und nukleophilen Charakter haben.<sup>[41]</sup> DFT-Berechnungen ergaben, dass der  $pK_a$ -Wert von Phosphinin mit  $-16.05$  deutlich unter den Werten von Pyridin ( $5.21$ ) und Trimethylphosphin ( $8.23$ ) liegt.<sup>[53]</sup> Dies wird zudem durch die Werte für die Gasphasenbasizität und Protonenaffinität bestätigt (Phosphinin: GB =  $785.3$  kcal/mol, PA =  $817.7$  kcal/mol; Pyridin: GB =  $898.1$  kcal/mol, PA =  $930$  kcal/mol; Trimethylphosphin: GB =  $926.3$  kcal/mol, PA =  $958.8$  kcal/mol).<sup>[54]</sup>

## 1 Organische Phosphor(III)verbindungen

Die durch die chemische Verschiebung im NMR-Spektrum bewiesene Aromatizität von Phosphininen wurde bei den DFT-Berechnungen ebenfalls untersucht. Diese ergaben, dass die Aromatizität von Phosphinin ungefähr 88% der von Benzol entspricht.<sup>[55]</sup> Auch die berechneten Werte der kernunabhängigen chemischen Verschiebung (nucleus-independent chemical shift, NICS) für das Phosphinin bestätigen die vorhandene Aromatizität (Phosphinin:  $-10.2$ , Pyridin:  $-10.6$ , Benzol:  $-11.5$ ).<sup>[56]</sup>

Wie bei den klassischen Phosphor(III)verbindungen (siehe Kapitel 1.1.2) kann für Phosphinine auch die CO-A<sub>1</sub>-Streckschwingung von Carbonyl-Metallkomplexe zur Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften verwendet werden. Neben [LNi(CO)<sub>3</sub>]-Komplexen werden aufgrund der hohen Toxizität von Ni(CO)<sub>4</sub> auch andere Carbonyl-Metallkomplexe verwendet, beispielsweise *trans*-[L<sub>2</sub>Rh(CO)Cl].<sup>[22]</sup> Die gemessenen Werte zeigen, dass Phosphinine, genau wie Phosphite, elektronenziehende Liganden sind, was von den Berechnungen vorhergesagt wurde (**Tabelle 1.3**).

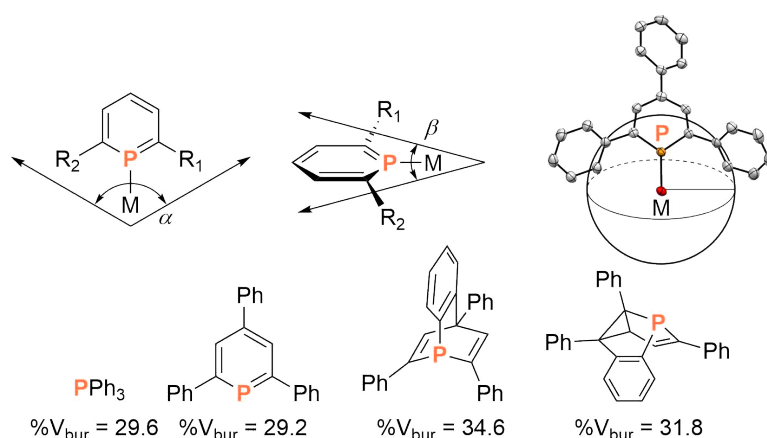
**Tabelle 1.3:** Wellenzahlen der CO-A<sub>1</sub>-Streckschwingung ausgewählter Ni(0)- und Rh(I)-Komplexe.<sup>[3,57-61]</sup>

Ligand (L)	$\tilde{\nu}([\text{LNi}(\text{CO})_3])$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}(\textit{trans}\text{-}[\text{L}_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}])$ [cm <sup>-1</sup> ]
Triphenylphosphin	2069	1960
Pyridin	2073	1962
2,4,6-Triphenylphosphinin	2079	1999
Trimethylphosphit	2080	2006
Phosphinin	2082	unbekannt
Triphenylphosphit	2085	2016

### 1.3.3.2 Sterische Eigenschaften

Zur Beschreibung der sterischen Eigenschaften von Phosphininen ist der Tolman Kegelwinkel ungeeignet. Da es sich bei Phosphininen, wie bei Pyridinen, um leicht verzerrte, planare Sechsringe handelt, ist der sterische Anspruch nicht uniform im Kegel verteilt. Die Belegungswinkel  $\alpha$  und  $\beta$  sind in diesem Fall, wie auch bei Pyridinen und *N*-heterocyclischen Carbenen, besser geeignet, um den sterischen Anspruch zu beschreiben (**Abbildung 1.17**). Dieser ist in der x-Ebene relativ groß und in der y-Ebene dagegen ziemlich gering.<sup>[22]</sup> Eine neuere Methode zur Beschreibung des sterischen

Anspruchs ist das „percent buried volume“ ( $\%V_{\text{bur}}$ ). Dieses von CAVALLO *et al.* entwickelte Konzept bestimmt den Prozentsatz, den der Ligand vom Volumen einer Kugel einnimmt. Der Mittelpunkt der Kugel ist ein hypothetisches Metallzentrum, das 2.00 Å oder 2.28 Å vom Donoratom entfernt ist. Der Radius der Kugel beträgt 3.50 Å und für die Ermittlung des Volumens des Liganden werden die van-der-Waals-Radien der Atome verwendet. Die Position der Atome werden bevorzugt den kristallographischen Daten entnommen. Diese Methode ermöglicht einen besseren Vergleich von sterisch unterschiedlichen Liganden.<sup>[62]</sup> Für verschiedenste klassische Phosphor(III)verbindungen und *N*-heterocyclischen Carbene wurden bereits Werte veröffentlicht.<sup>[63,64]</sup> Kürzlich berichtete die Gruppe von MÜLLER erste Werte für Phosphinine, 1-Phosphabarrelene und 5-Phosphasemibullvalene.<sup>[65]</sup>

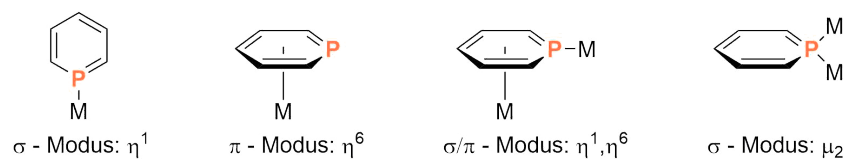


**Abbildung 1.17:** Konzepte zur Beschreibung des sterischen Anspruchs von Phosphininen (oben links: Besetzungswinkel  $\alpha$  und  $\beta$ ; oben rechts: percent buried volume  $\%V_{\text{bur}}$ ; unten:  $\%V_{\text{bur}}$  für ausgewählte Beispiele).

### 1.3.3.3 Koordinationseigenschaften

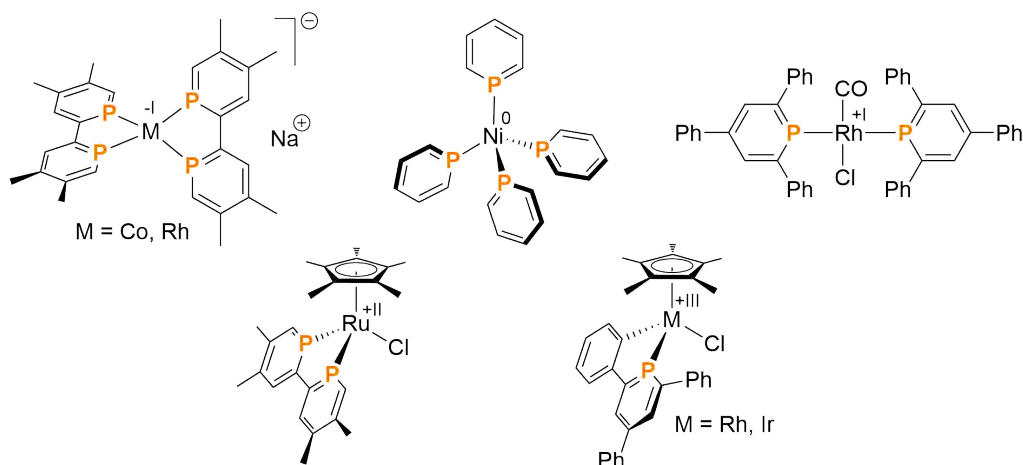
Wie bereits in Kapitel 1.3.3.1 beschrieben, können Phosphinine aufgrund der energetischen Lage und Symmetrie des LUMOs, HOMOs, HOMOs<sup>-1</sup> und HOMOs<sup>-2</sup> als ambidentate Liganden fungieren. Neben der Koordination über das freie Elektronenpaar (HOMO<sup>-2</sup>) und der Koordination über das  $\pi$ -System (HOMO und HOMO<sup>-1</sup>), ist auch die Kombination der beiden Koordinationsmodi möglich. Aufgrund des hohen s-Charakters des freien Elektronenpaares, welches im Vergleich zu Pyridin auch diffuser und weniger gerichtet ist, können Phosphinine auch einen verbrückenden Koordinationsmodus ausbilden. Zusätzlich zu diesen vier Koordinationsmodi (**Abbildung 1.18**), sind noch weitere bekannt, welche jedoch seltene Ausnahmefälle darstellen.<sup>[43]</sup>

## 1 Organische Phosphor(III)verbindungen



**Abbildung 1.18:** Übliche Koordinationsmodi von Phosphininen.

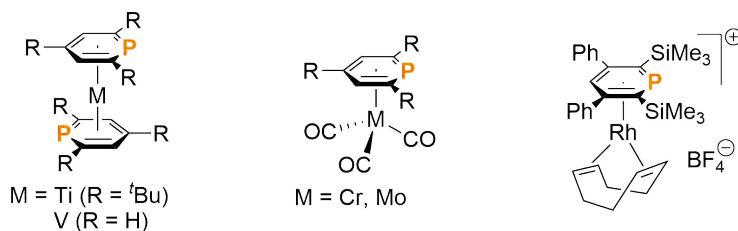
Die Koordination über das freie Elektronenpaar als  $2e^-$ -Ligand stellt bei Phosphininen den bevorzugten Koordinationsmodus dar (**Abbildung 1.19**). Aufgrund der starken  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften koordinieren Phosphinine bevorzugt an späte Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen ( $-I$ ,  $0$  und  $+I$ ). Durch das Ausnutzen des Chelateffekts konnten aber auch Komplexe mit Metallen in höheren Oxidationsstufen ( $+II$  und  $+III$ ) synthetisiert werden. Bei diesen ist jedoch durch die Koordination die Aromatizität des Phosphinin-Liganden erheblich gestört, sodass sich das Phosphinin mehr wie ein Cyclophosphahexatrien verhält. Die  $P=C$ -Doppelbindung ist dadurch wesentlich reaktiver, beispielsweise gegenüber der Addition von Wasser und Alkoholen, beziehungsweise Cycloadditionsreaktionen mit Dienen.<sup>[22]</sup>



**Abbildung 1.19:** Ausgewählte Beispiele von  $\sigma$ -Phosphinin-Komplexen.<sup>[60,66–69]</sup>

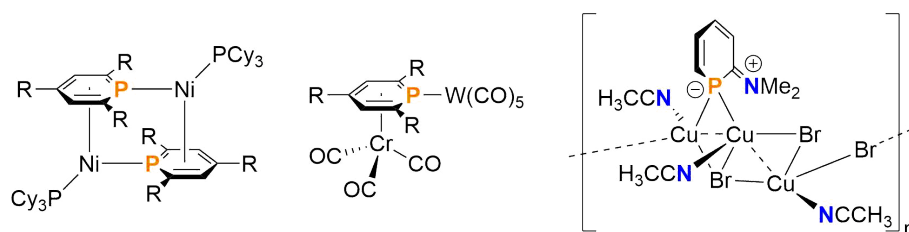
Die Koordination über das  $\pi$ -System ( $6e^-$ ) von Phosphininen tritt vor allem bei frühen Übergangsmetallen auf, um den Elektronenmangel des Metallzentrums auszugleichen. Es wurden Beispiele für  $Ti(0)$  und  $V(0)$  berichtet, sowie für Komplexe mit weiteren starken  $\pi$ -Akzeptorliganden, wie zum Beispiel Carbonylliganden. Bei späten Übergangsmetallen kann die  $\eta^6$ -Koordination durch sterisch anspruchsvolle *ortho*-Substituenten erzwungen werden (**Abbildung 1.20**).<sup>[43]</sup>





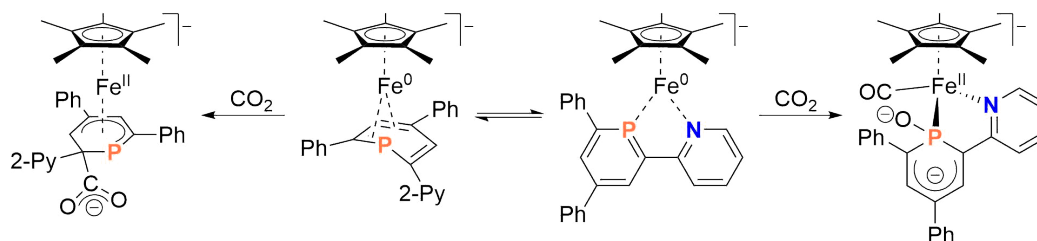
**Abbildung 1.20:** Ausgewählte Beispiele von  $\eta^6$ -Phosphinin-Komplexen.<sup>[70–75]</sup>

Neben diesen zwei Modi gibt es auch mehrere Beispiele für einen  $\eta^1$ - $\eta^6$ -Koordinationsmodus ( $8e^-$ ) und für einen verbrückenden  $\mu_2$ -Koordinationsmodus (**Abbildung 1.21**).



**Abbildung 1.21:** Ausgewählte Beispiele für Komplexe mit kombiniertem beziehungsweise verbrückendem Koordinationsmodus des Phosphinins.<sup>[76–79]</sup>

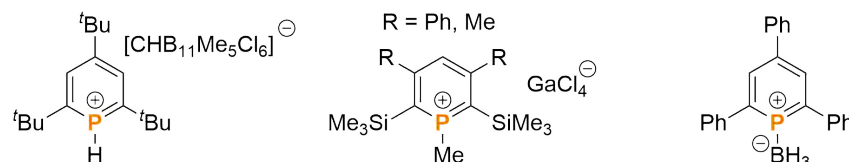
Phosphinin-Komplexe weisen mitunter interessante Reaktivitäten auf. Beispielsweise gelang den Gruppen um WOLF und MÜLLER die Synthese eines Eisen(0)-Phosphinin-Komplexes, welcher abhängig vom Koordinationsmodus des Liganden auf unterschiedliche Weise mit Kohlendioxid reagiert. Im Fall der  $\pi$ - $\eta^4$ -Koordination des Phosphinins kommt es zur elektrophilen Addition des Kohlendioxid an den Liganden. Bei der  $\sigma$ -Koordination des Phosphinins ist der Komplex in der Lage eine der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen von Kohlendioxid zu spalten (**Abbildung 1.22**).<sup>[80]</sup> Für ein umfangreichen Überblick über die Koordinationschemie von Phosphininen und der Reaktivität der gebildeten Komplexe sei hier auf die Literatur verwiesen.<sup>[22,42,43,81–83]</sup>



**Abbildung 1.22:** Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit den zwei Koordinationsisomeren des Eisen(0)-Phosphinin-Komplex von WOLF und MÜLLER (Kation:  $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]^+$ ).<sup>[80]</sup>

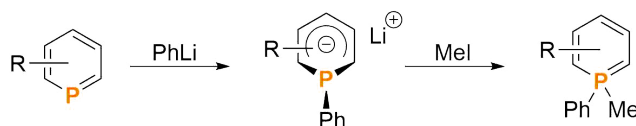
## 1.3.4 Reaktivität

Der hohe s-Charakter des freien Elektronenpaares am Phosphoratom in Kombination mit der tiefen energetisch Lage des entsprechenden Grenzorbitals sind verantwortlich für die geringe Basizität von Phosphininen, was zu einem deutlichem Unterschied der Reaktivität von Phosphininen im Vergleich zu klassischen Phosphor(III)verbindungen führt. Beim bisher einzigen Beispiel für die Protonierung eines Phosphinins durch ZHANG *et al.* war eine starke, nicht oxidierende Säure mit einem gering nukleophilen, nicht koordinierenden Anion notwendig (**Abbildung 1.23**).<sup>[84]</sup> Die Methylierung von Phosphininen zum 1-Methylphosphininiumkation wurde nur durch den Umweg über ein  $\lambda^5$ -Phosphinin erreicht.<sup>[85]</sup> Die Ausbildung von Addukten mit Lewis-Säuren basierend auf Hauptgruppenelementverbindungen sind so gut wie unbekannt. Einzig aufgrund von Indizien wird vermutet, dass 2,4,6-Triphenylphosphinin bei tiefen Temperaturen ein Addukt mit Boran ausbildet.<sup>[86]</sup>



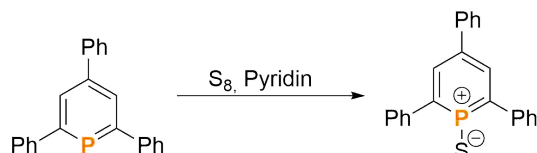
**Abbildung 1.23:** Die einzigen bekannten Beispiele für die Protonierung, Methylierung und Boran-Addukte von Phosphininen.

Während Phosphine einen nukleophilen Charakter haben, besitzen Phosphine einen ausgeprägten elektrophilen Charakter. Nucleophile, wie zum Beispiel Grignard- oder Organolithiumverbindungen, reagieren mit Phosphininen zu den sogenannten 1-R-Phosphacyclohexadienylanionen. Historisch wurden diese als  $\lambda^4$ -Phosphine bezeichnet, um sie von  $\lambda^3$ - und  $\lambda^5$ -Phosphininen zu unterscheiden. Gemäß der Molekülstruktur im Kristall handelt es sich jedoch um  $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphine mit Pseudo-Ylid-Struktur.<sup>[87,88]</sup> Durch Folgereaktionen mit Elektrophilen können  $\lambda^5$ -Phosphine erhalten werden (**Abbildung 1.24**).<sup>[48]</sup> Diese sind aufgrund ihrer interessanten Fluoreszenz-Eigenschaften Gegenstand aktueller Untersuchungen.



**Abbildung 1.24:** Reaktion eines Phosphinins mit einem starken Nukleophil (Ph-Li) zum  $\lambda^4$ -Phosphinin, gefolgt von der Reaktion mit einem Elektrophil (Me-I) zum  $\lambda^5$ -Phosphinin.

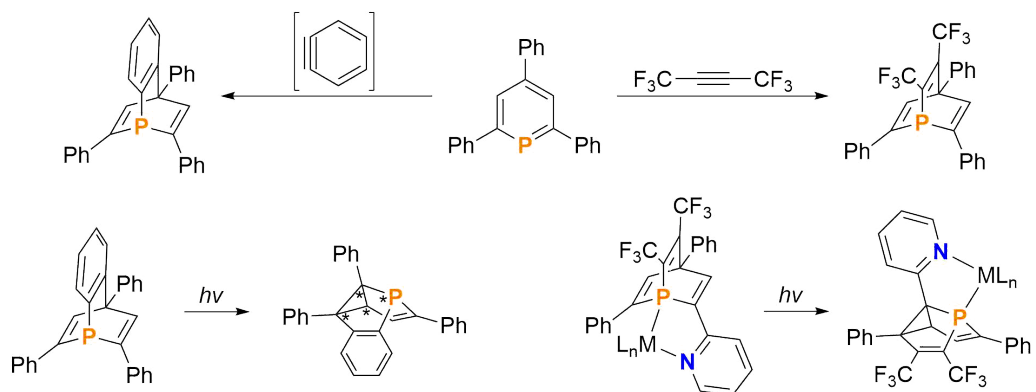
Die Oxidation von Phosphininen mit Chalkogenen ist ebenfalls im Vergleich zu klassischen Phosphor(III)verbindungen herausfordernd. In der Literatur wird nur die Synthese und Isolation von Phosphininsulfiden unter harschen Reaktionsbedingungen beschrieben (**Abbildung 1.25**).<sup>[89,90]</sup> Phosphininoxide wurden bisher nur als Zwischenprodukte postuliert und indirekt durch Abfangreaktionen nachgewiesen.<sup>[91]</sup> Die Oxidation von Phosphininen mit  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  in Anwesenheit von Alkoholen oder Aminen funktioniert gut und liefert relativ stabile und stark fluoreszierende  $\lambda^5$ -Phosphinine.<sup>[92]</sup>



**Abbildung 1.25:** Oxidation von 2,4,6-Triphenylphosphinin mit Schwefel.

Damit Benzol als Dien in Cycloadditionsreaktionen reagiert, sind hoch reaktive Dienophile, beispielsweise Hexafluor-2-butin, notwendig und selbst mit diesem werden Temperaturen von  $T = 200\text{ °C}$  benötigt. MÄRKL und LIEB konnten zeigen, dass die Cycloaddition von Hexafluor-2-butin an 2,4,6-Triphenylphosphinin nur Temperaturen von  $T = 100\text{ °C}$  benötigt (**Abbildung 1.26**).<sup>[93]</sup> Sie schufen damit den Zugang zu einer neuen, interessanten Verbindungsklasse, den 1-Phosphabarrelenen. Dabei handelt es sich um klassische Phosphor(III)verbindungen, die jedoch aufgrund des Gerüsts ein rigides Rückgrat besitzen und eine stärkere Pyramidalisierung des Phosphoratoms aufweisen.<sup>[94]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass sich die Reaktivität gegenüber Dienophilen stark erhöht, wenn die Aromatizität der Phosphinine gestört ist. DFT-Berechnungen von MOORES *et al.* zeigten, dass die Reaktion von Ethin mit 1-Methylphosphininiumion oder Phosphininsulfid geringere Aktivierungsbarrieren aufweisen als mit dem unsubstituierten Phosphinin. Experimentell konnte das durch die Reaktion des 1-Methylphosphininiumions mit 4-Octin bewiesen werden. Trotz der Verwendung eines wenig reaktiven Dienophils waren nur sehr milde Reaktionsbedingungen notwendig.<sup>[85,89]</sup> Neben den interessanten Eigenschaften dieser Phosphor(III)-Käfig-Verbindungen zeigen diese auch eine bemerkenswerte Reaktivität bei Bestrahlung mit UV-Licht. Die Gruppe um MÜLLER konnte zeigen, dass sie sich in einer Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung zu den chiralen 5-Phosphasemibullvalenen umsetzen.<sup>[59,95,96]</sup> Sowohl die Verbindungsklasse der 1-Phosphabarrelenen als auch der 5-Phosphasemibullvalenen werden in Kapitel 5 eingehend beleuchtet.

## 1 Organische Phosphor(III)verbindungen



**Abbildung 1.26:** Reaktion von 2,4,6-Triphenylphosphinin mit Dienophilen zu 1-Phospha-barrelenen (oben) und deren Umlagerung zu den 5-Phosphasemibullvalenen (unten).

## 2 Motivation

Phosphinine stellen aufgrund ihrer planaren Struktur und starken  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften interessante Liganden für Übergangsmetallkomplexe dar. Diese Komplexe könnten als Katalysatoren in homogenen Übergangsmetallkatalysen interessante Reaktivitäten aufweisen. Da jedoch die Synthesen von Phosphinen häufig aufwendig und mit niedrigen Ausbeuten verbunden sind, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit zuerst versucht, die Reaktionsbedingungen einiger Routen zu optimieren, beispielsweise durch den Einsatz einer Mikrowelle. Auch die Funktionalisierung von bereits bekannten Phosphinen per Negishi-Kreuzkupplung und Protodesilylierung war geplant, sowie deren Koordination an verschiedene Übergangsmetalle.

Phosphinine weichen in ihren Eigenschaften von Pyridinen beziehungsweise Phosphinen deutlich ab. Jedoch zeigten frühere Untersuchungen der Gruppe um MÜLLER und anderer Gruppen, dass die Substituenten ein mit unter großen Einfluss auf die Reaktivität haben. Die Reaktivität der Phosphinine und der Einfluss der Substituenten wurde zunächst durch die Bildung von Phosphinin-Boran-Addukten, der Oxidation von Phosphinen mit Selen und der elektrophilen Methylierung von Phosphinen untersucht.

Um die Reaktivität der Phosphinine detailliert zu untersuchen, wurde des Weiteren diverse [4+2]-Cycloadditionen mit Alkinen durchgeführt. Zudem war deren Umlagerung unter UV-Licht zu den noch wenig erforschten Phosphasemibullvalenen geplant. Diese sind von besonderem Interesse aufgrund ihrer Chiralität, die später in der asymmetrischen Katalyse ausgenutzt werden sollte.

Zuerst wurde die Anwendung von Phosphinen, Phosphabarrelenen und der entsprechenden Phosphasemibullvalene als Liganden in der symmetrischen Hydroformylierung verschiedener Alkene untersucht. Neben den häufig verwendeten Substraten 1-Octen, 2-Octen und Styrol war auch der Einsatz in einer Tandem-Reaktion zur Bildung von bicyclischen Imidazolderivaten geplant. Die neuen Phosphasemibullvalenen wurden teilweise auch in der SILP-Katalyse von Butenen und in der asymmetrischen Hydroformylierung von Styrol eingesetzt.



## Teil II

# Theoretischer Teil



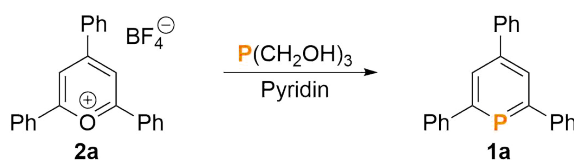


# 3 Synthese von neuartigen Phosphininen und deren Koordinationschemie

## 3.1 Einleitung

### 3.1.1 Pyryliumsalz-Route

MÄRKL lieferte 1966 mit der Synthese des 2,4,6-Triphenylphosphinins (**1a**) einen bedeutenden Beitrag zur Chemie der niederkoordinierten Phosphorverbindungen. **1a** war das erste publizierte Phosphinin und bewies, dass die reaktive P=C-Doppelbindung durch den Einbau in ein aromatisches System thermodynamisch stabilisiert werden kann.<sup>[22]</sup> Die Reaktion erfolgte durch Umsetzung von 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluorborat (**2a**) mit Tri(hydroxymethyl)phosphin in siedendem Pyridin (**Abbildung 3.1**).<sup>[21]</sup>



**Abbildung 3.1:** Erste Synthese eines Phosphinins durch MÄRKL.

Selbst 50 Jahre nach ihrer Entdeckung ist die Pyryliumsalz-Route immer noch eine wichtige Synthesemethode für Phosphinine, aufgrund ihrer Flexibilität und Simplizität. Die Produkte haben zwangsläufig Substituenten in 2-, 4- und 6-Position, jedoch können durch verbesserte Reaktionsbedingungen neben Arylsubstituenten auch Alkyl- und Heteroarylsubstituenten eingebaut werden. Es wurden ebenfalls Phosphinine über die Route dargestellt, die zusätzlich noch Substituenten in 3- und/oder 5-Position aufweisen. Über die Pyryliumsalz-Route gelang beispielsweise die Synthese von chiralen Phosphininen, Phosphorderivaten des 2,2'-Bipyridins und Diphosphininen (**Abbildung 3.2**).<sup>[97–100]</sup>

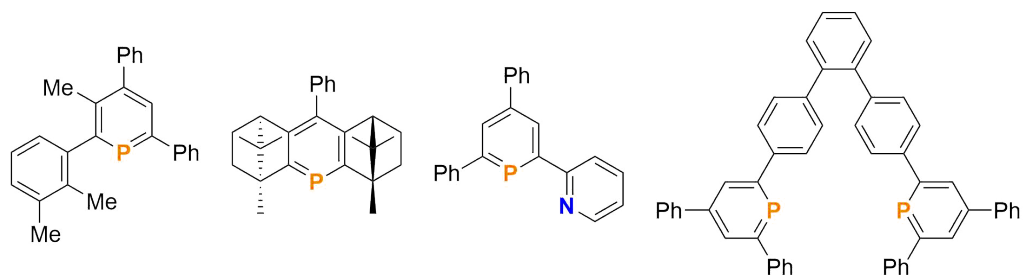


Abbildung 3.2: Ausgewählte Produkte der Pyryliumsalz-Route.

Ein Jahr nach der erstmaligen Synthese konnten MÄRKL *et al.* zeigen, dass der Austausch der Phosphorquelle die Ausbeute erhöht (**Tabelle 3.1**).<sup>[101,102]</sup> Die höchsten Ausbeuten werden mit Monophosphan erreicht, jedoch ist dafür eine spezielle Autoklavenapparatur notwendig.<sup>[60]</sup> Da der Zugang und die Handhabung von Tris(trimethylsilyl)phosphin ( $P(\text{SiMe}_3)_3$ ) im Vergleich relativ einfach ist, findet es zumeist Anwendung in der Reaktion, auch wenn es nicht die höchsten Ausbeuten liefert.

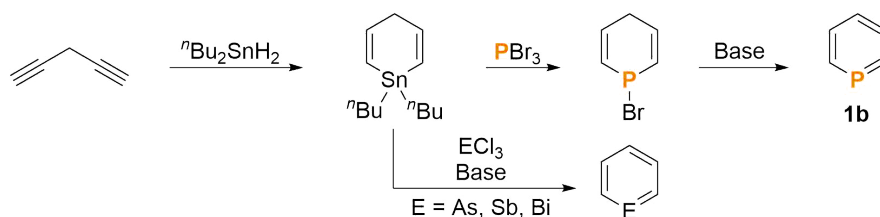
**Tabelle 3.1:** Einfluss der Phosphorquelle und des Gegenions auf die Ausbeute auf die Synthese von **1a**.

Phosphorquelle	Gegenion	Ausbeute
$P(\text{CH}_2\text{OH})_3$	$\text{BF}_4^-$	24-30% <sup>[21]</sup>
$P(\text{SiMe}_3)_3$	$\text{BF}_4^-$	35% <sup>[60]</sup>
$P(\text{SiMe}_3)_3$	$\text{I}^-$	45% <sup>[102]</sup>
$\text{PH}_4\text{I}$	$\text{BF}_4^-$	61% <sup>[101]</sup>
$\text{Li}(P(\text{SiMe}_3)_2)$	$\text{BF}_4^-$	76% <sup>[94]</sup>
$\text{PH}_3$	$\text{BF}_4^-$	77% <sup>[60]</sup>

### 3.1.2 Zinn-Route

Ein weiterer bedeutender Meilenstein in der Chemie niederkoordinierter Phosphorverbindungen war 1971 die erste Synthese der Stammverbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$  (Phosphinin, **1b**) durch ASHE III (**Abbildung 3.3**). Über die sogenannte Zinn-Route reagiert dabei 1,4-Pentadiin in einer zweifachen Hydrostannierung mit Di-*n*-butylzinndihydrid. Der entstandene Zinn-Heterocyclus bildet mit Phosphortribromid zuerst 1-Brom-1,4-dihydrophosphinin, welches unter Basen-induzierter Eliminierung von Bromwasserstoff Phosphinin (**1b**) freisetzt.<sup>[26]</sup> Mittels dieser Route können auch die höheren Homologe mit Arsen, Antimon oder Bismut dargestellt

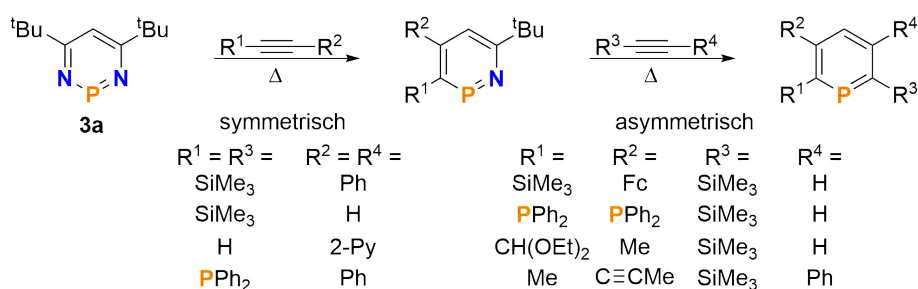
werden.<sup>[26–28]</sup> Die Synthese von substituierten Phosphininen hingegen ist nur eingeschränkt möglich. Lediglich von der Einführung von *para*-Substituenten wurde bisher berichtet.<sup>[103,104]</sup>



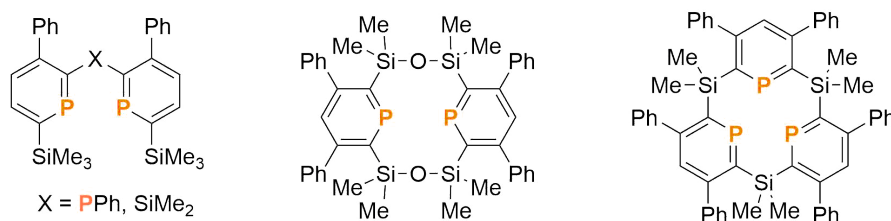
**Abbildung 3.3:** Erste Synthese der Stammverbindungen: Phosphinin (**1b**) und dessen Homologe.

### 3.1.3 Diazaphosphinin-Route

Eine Methode zur Synthese hochsubstituierter Phosphinine wurde 1996 von AVARVARI *et al.* veröffentlicht. Sie setzten 4,6-Di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaphosphinin (**3a**) mit Alkinen zu 2,3,5,6-substituierten Phosphininen um. Die Reaktion kann schrittweise mit zwei unterschiedlichen Alkinen durchgeführt werden (**Abbildung 3.4**),<sup>[39,105]</sup> was die Synthese einer Reihe von Phosphininen mit interessanten Substitutionsmustern ermöglicht, beispielsweise auch Bi- und Terphosphinine (**Abbildung 3.5**).<sup>[105–107]</sup>



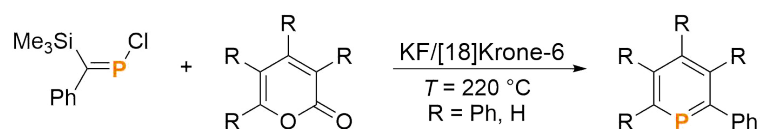
**Abbildung 3.4:** Synthese von symmetrisch und asymmetrisch 2,3,5,6-substituierten Phosphininen ausgehend vom Diazaphosphinin **3a**.



**Abbildung 3.5:** Bi- und Terphosphinine synthetisiert mittels der Diazaphosphinin-Route.

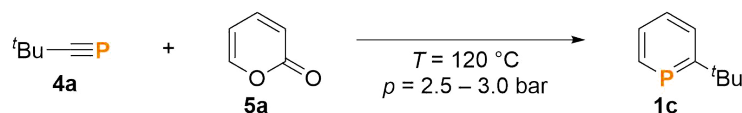
## 3.1.4 Pyron-Route

Eine weitere Methode zur Darstellung von Phosphinen stellt die [4+2]-Cycloaddition von Phosphaalkinen mit 2-Pyronen da. MÄRKL *et al.* zeigten, dass Chlor(phenyl(trimethylsilyl)methylen)phosphin mit 2-Pyronen unter harschen Bedingungen Phosphine bildet (**Abbildung 3.6**). Aus den notwendigen Reaktionsbedingungen schlussfolgerten sie, dass nicht das Phosphaalken selbst mit den Pyronen reagierte, sondern dass sich zuerst das instabile Phenylphosphaalkin durch Chlortrimethylsilan-Eliminierung bildet. Dieses setzt sich dann mit dem jeweiligen Pyron in einer [4+2]-Cycloadditionsreaktion mit anschließender Decarboxylierung zum Phosphin um.<sup>[32]</sup>



**Abbildung 3.6:** Erstes Beispiel einer Phosphininsynthese via [4+2]-Cycloaddition ausgehend von 2-Pyronen.

Der endgültige Beweis, dass Phosphaalkine mit 2-Pyronen zu Phosphinen reagieren, gelang vier Jahre später RÖSCH und REGITZ durch die Umsetzung des stabilen *tert*-Butylphosphaalkins (**4a**) mit 2-Pyron (**5a**) zum 2-*tert*-Butylphosphin (**1c**) (**Abbildung 3.7**).<sup>[34]</sup> Im Laufe der letzten Jahre berichteten verschiedene Gruppen über den Einsatz unterschiedlichster 2-Pyrone in dieser Reaktion.<sup>[60,108,109]</sup>



**Abbildung 3.7:** Phosphininsynthese via [4+2]-Cycloaddition von Phosphaalkin **4a** mit 2-Pyron (**5a**).

Die Gruppe um GRÜTZMACHER berichtete 2014 von der Reaktion von 2-Pyron (**5a**) mit Natriumphosphaethynolat. Das Produkt Natriumphosphin-2-olat eröffnet dabei den einfachen Zugang zu 2-Hydroxyphosphin und Ester-substituierten Phosphinen (**Abbildung 3.8**).<sup>[110]</sup>

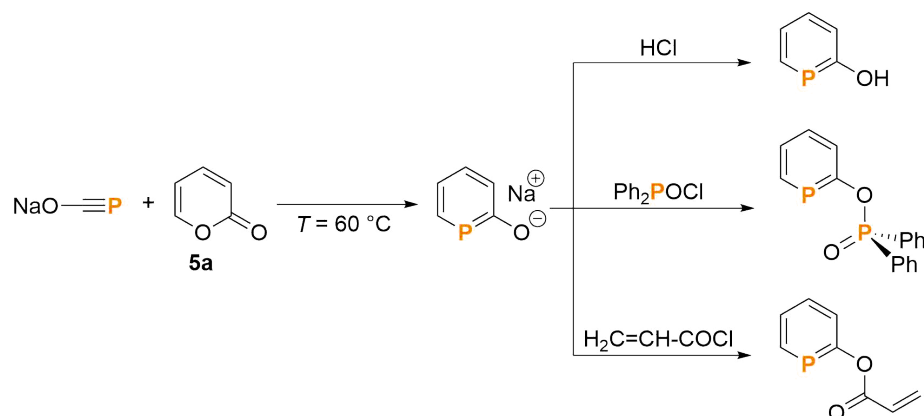


Abbildung 3.8: Synthese von Natriumphosphinin-2-olat und dessen Funktionalisierungen.

MÜLLER *et al.* gelang die erfolgreiche Umsetzung von Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**) mit 2-Pyronen unter Ausbildung der 2-Trimethylsilylphosphinine **1d** und **1e** (Abbildung 3.9).<sup>[45,111]</sup> Aufgrund der höheren Reaktivität waren die Reaktionszeiten der [4+2]-Cycloadditionsreaktion von 2-Pyronen mit Phosphaalkin **4b** trotz milderer Bedingungen kürzer als mit dem *tert*-Butylphosphaalkin (**4a**). In der Arbeitsgruppe wurden auch weitere 2-Pyrone erfolgreich eingesetzt. HABICHT beschrieb die Verwendung von 6-(2-Pyridyl)-2-pyron, 6-Chlor-2-pyron, 6-Brom-2-pyron und 5-Brom-2-pyron in der Reaktion,<sup>[112]</sup> während GIESE 3-Triflat-2-pyron, 3-Iod-2-pyron, 3-Dimethylamin-2-pyron und 3,3'-Bi-2-pyron einsetzte.<sup>[78]</sup>

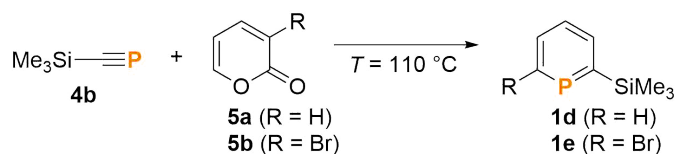


Abbildung 3.9: Synthese der Phosphinine **1d** und **1e**.

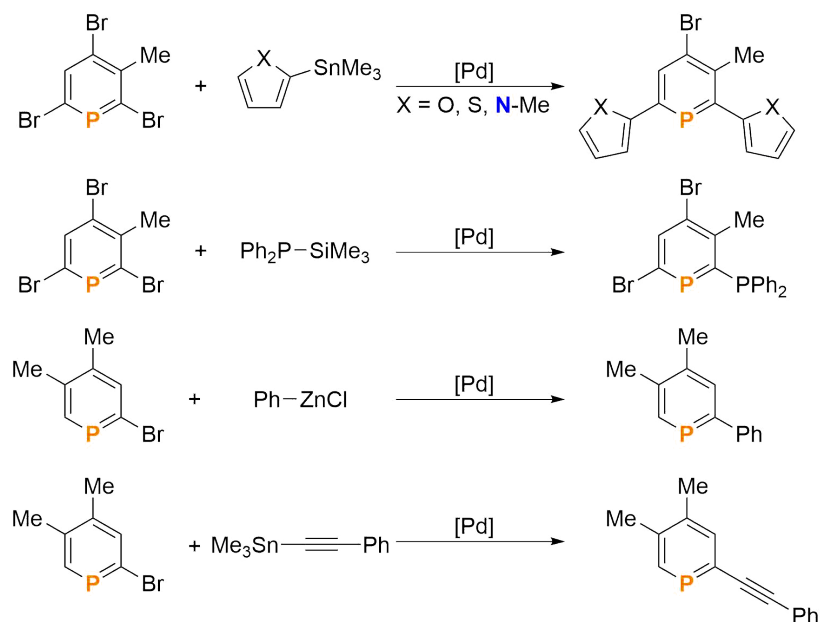
### 3.1.5 Kreuzkupplung von Phosphininen

Die Darstellung von Phosphininen mit spezifischen Substitutionsmustern kann mitunter schwierig oder gar unmöglich sein, daher ist die Funktionalisierung von Phosphininen ein interessanter Ansatz. Aufgrund der besonderen Reaktivität der Phosphinine funktionieren jedoch viele Funktionalisierungsreaktionen, die bei Benzol- oder Pyridinderivaten erfolgreich verwendet werden, nicht.<sup>[22]</sup>

1993 gelang LE FLOCH *et al.* die Funktionalisierung von Halophosphininen durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen mit Zinnorganen und

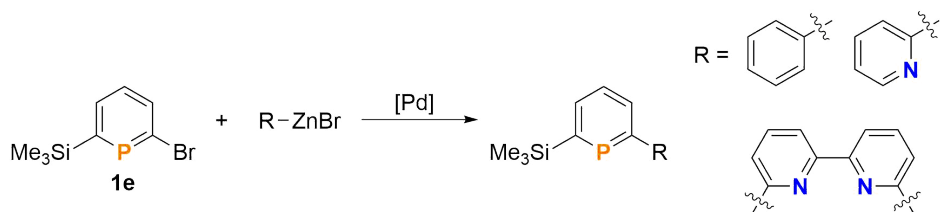
### 3 Synthese von neuartigen Phosphininen und deren Koordinationschemie

Trimethylsilyldiphenylphosphin (**Abbildung 3.10**).<sup>[113]</sup> Zwei Jahre später gelang auch die Negishi-Kreuzkupplung mit Zinkorganylen.<sup>[114]</sup> Tribromphosphinine waren in den Kreuzkupplungsreaktionen deutlich reaktiver als Mono- und Dibromphosphinine.<sup>[113]</sup> Gut funktionierende Kreuzkupplungen eines Monobromphosphinins mit Organozink- und Organozinnverbindungen wurde erst 2013 durch KOSTENKO *et al.* berichtet.<sup>[115]</sup>



**Abbildung 3.10:** Kreuzkupplungsreaktionen von Bromphosphininen.

Aufbauend auf den Ergebnissen von KOSTENKO *et al.* gelang es der Gruppe um MÜLLER, das Phosphinin **1e** erfolgreich in der Negishi-Kreuzkupplung mit Phenylzinkbromid einzusetzen.<sup>[111]</sup> Des Weiteren konnte HABICHT auf diesem Weg auch 6-Pyridyl-2-trimethylsilylphosphinin und 6,6'-Bis-(6-(2-trimethylsilyl)phosphininy)-2,2'-bipyridin darstellen (**Abbildung 3.11**).<sup>[112]</sup>



**Abbildung 3.11:** Negishi-Kreuzkupplungsreaktion von Phosphinin **1e**.

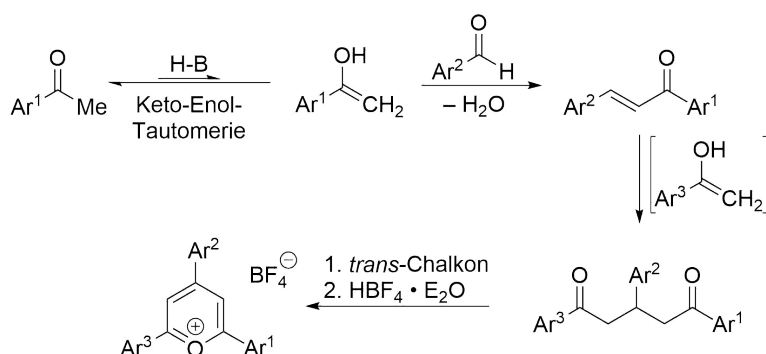
## 3.2 Ergebnisse und Diskussion

### 3.2.1 Pyryliumsalz-Route

#### 3.2.1.1 Synthese der Pyryliumsalze

Die von MÄRKL entwickelte Pyryliumsalzlroute ist immer noch eine der Hauptsynthesemethoden für Phosphinine. Das liegt unter anderem daran, dass die benötigten Pyryliumsalze gut zugänglich sind. Bei deren Synthese können leicht drei unterschiedliche Substituenten eingebaut werden, außerdem sind die Ausgangsmaterialien, Acetophenone und Benzaldehyde, in der Regel kommerziell günstig erhältlich.<sup>[21,41,43]</sup>

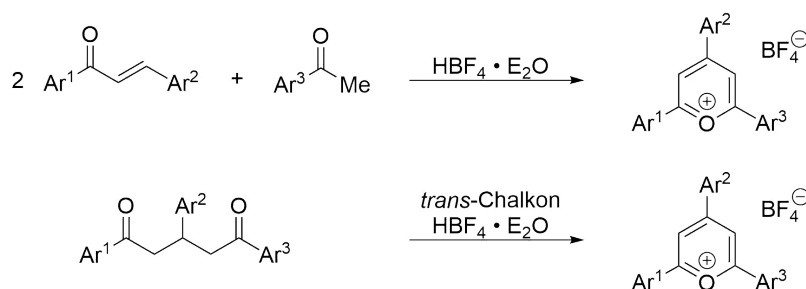
Der erste Schritt des vorgeschlagenen Mechanismus der Pyryliumsalzsynthese ist die Aldolkondensation eines Acetophenons mit dem Benzaldehyd zum *trans*-Chalkon. Im zweiten Schritt findet eine Michael-Addition des zweiten Acetophenons am *trans*-Chalkon statt. Das Pyryliumsalz entsteht am Ende durch oxidative Cyclisierung des gebildeten Penta-1,5-dions mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  und einem weiteren Äquivalent *trans*-Chalkon, welches als Wasserstoffakzeptor fungiert (**Abbildung 3.12**).<sup>[116]</sup>



**Abbildung 3.12:** Reaktionsabfolge in der Synthese von Pyryliumsalzen ausgehend von Acetophenonen und Benzaldehyd.

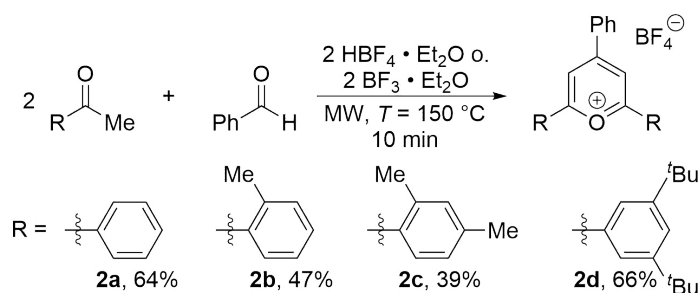
Die Synthese der Pyryliumsalze kann in der Regel als Eintopfreaktion durchgeführt werden. Symmetrisch substituierte Pyryliumsalze werden dabei direkt aus dem Acetophenon und Benzaldehyd synthetisiert, während bei asymmetrisch substituierten das Acetophenon mit dem entsprechenden *trans*-Chalkon umgesetzt wird. Bei einigen Substitutionsmustern ist es notwendig, das Diketon gezielt darzustellen, da die Eintopfsynthese in diesen Fällen nicht funktioniert. Bei dieser mehrstufigen Synthese kann jedoch das kommerziell günstig erhältliche, unsubstituierte *trans*-Chalkon als Wasserstoffakzeptor verwendet werden, anstatt der aufwendig synthetisierten oder teuren, substituierten *trans*-Chalkone (**Abbildung 3.13**).<sup>[117]</sup>

### 3 Synthese von neuartigen Phosphininen und deren Koordinationschemie



**Abbildung 3.13:** Chalkon- und Diketonroute zur Synthese asymmetrisch substituierter Pyryliumsalze.

Die Synthese von Pyryliumsalzen unter Mikrowellenbedingungen wurde bisher noch nicht beschrieben. Die aufgrund des Druckgefäß höheren möglichen Reaktionstemperaturen und die direkte Heizmethode, welche es erlaubt die hohen Temperatur innerhalb kürzester Zeit zu erreichen, könnten zur deutlichen Verkürzung der Reaktionszeiten führen. Somit wurde die Synthese der verwendeten, symmetrisch substituierten Pyryliumsalze ausgehend von den entsprechenden Acetophenonen und Benzaldehyd erstmals unter Mikrowellenbedingungen durchgeführt (**Abbildung 3.14**). Die Aufarbeitung erfolgte, wie bei Verwendung eines Ölbad, durch Ausfällen der Pyryliumsalze in kaltem Diethylether mit anschließender Umkristallisation in Methanol. Die notwendigen Reaktionszeiten verkürzten sich, wie erwartet signifikant und in einigen Fällen wurden zudem deutlich höheren Ausbeuten erhalten. Anstatt der berichteten, langen Reaktionszeiten, üblicherweise Stunden bis Tage, dauerten die Reaktionen selbst mit Aufheiz- und Abkühlphase weniger als 20 Minuten (**Tabelle 3.2**). Zusätzlich konnte auf das für manche Substrate notwendige Lösungsmittel verzichtet werden und es entfiel auch der Aufbau einer weiteren Reaktionsapparatur.



**Abbildung 3.14:** Mikrowellensynthese der symmetrisch substituierten Pyryliumsalze **2a**, **2b**, **2c** und **2d**.

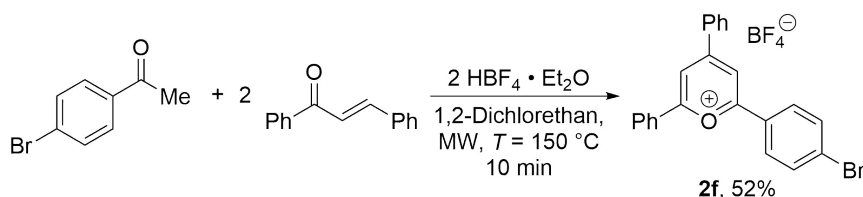


**Tabelle 3.2:** Vergleich Ölbad vs. Mikrowelle in der Pyryliumsalzsynthese.

Pyryliumsalz	Ölbad <sup>[60,118–120]</sup>			Mikrowelle		
	Lsm.	Dauer	Ausbeute	Lsm.	Dauer	Ausbeute
<b>2a</b>	–	24 h	32%	–	10 min	64%
<b>2b</b>	–	4 h	46%	–	10 min	47%
<b>2c</b>	1,2-Dichlorethan	4 h	32%	–	10 min	39%
<b>2d</b>	Dichlormethan	72 h	24%	–	5 min	66%

Es wurde auch versucht, 2,6-Dimesityl-4-phenylpyryliumtetrafluorborat (**2e**) aus 2,4,6-Trimethylacetophenon darzustellen. Die Eintopfreaktion schlug sowohl unter Mikrowellenbedingungen als auch unter Verwendung eines Ölbadts fehl.

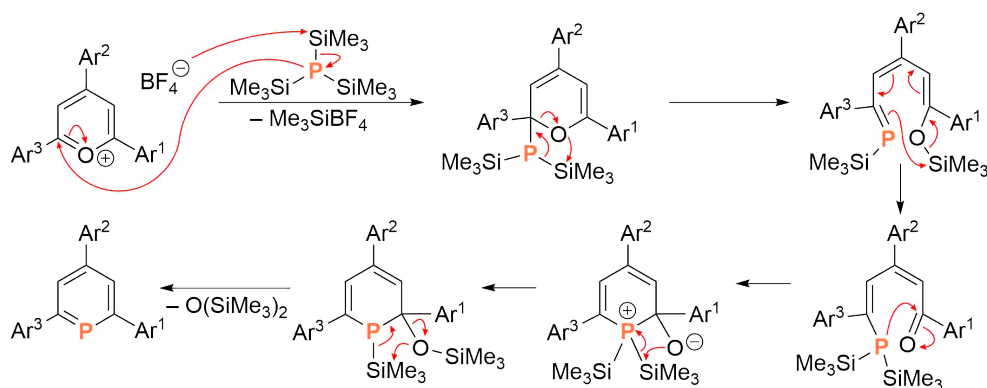
Das unbekannte, asymmetrische Pyryliumsalz **2f** wurde über die Chalkon-Route dargestellt (**Abbildung 3.15**). 4-Bromacetophenon wurde mit je zwei Äquivalenten *trans*-Chalkon und  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  unter Mikrowellenbedingungen umgesetzt. In diesem Fall war die Verwendung eines Lösungsmittels notwendig, um die Durchmischung der Reaktanden während der Reaktion zu gewährleisten. Das Produkt wurde als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 52% nach Umkristallisation aus Methanol erhalten.

**Abbildung 3.15:** Mikrowellensynthese von Pyryliumsalz **2f** mittels Chalkon-Route.

### 3.2.1.2 Umsetzung der Pyryliumsalze zu Phosphininen

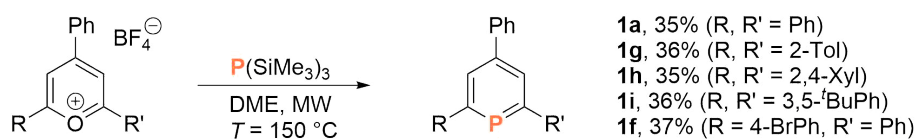
Die Umsetzung von Pyryliumsalzen zu Triarylphosphininen erfolgt mit einer Phosphorquelle (beispielsweise  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ) über eine  $\text{O}^+/\text{P}$ -Austauschreaktion. Der vorgeschlagene Mechanismus beginnt mit dem nucleophilen Angriff des Phosphoratoms an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom und der Eliminierung von Trimethylsilyliumtetrafluorborat. Nach der Öffnung des Rings findet ein erneuter nucleophiler Angriff des Phosphoratoms an das zweite  $\alpha$ -Kohlenstoffatom statt. Die Rearomatisierung des neugebildeten Rings erfolgt durch Umlagerung der Trimethylsilylgruppe und Abspaltung von Bis(trimethylsilyl)ether (**Abbildung 3.16**).<sup>[91,121]</sup>

### 3 Synthese von neuartigen Phosphininen und deren Koordinationschemie



**Abbildung 3.16:** Vorgeschlagener Mechanismus der O<sup>+</sup>/P-Austauschreaktion der Pyryliumsalze-Route.

Auch die Synthese der Triarylphosphinine aus den Pyryliumsalzen mit P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> erfolgte unter Mikrowellenbedingungen, welche für diese Reaktion ebenfalls noch nicht beschrieben sind. Die von FROST für das Triphenylpyryliumsalz **2a** optimierten Reaktionsbedingungen<sup>[122]</sup> wurden auf die anderen Pyryliumsalze übertragen. Im Fall der vier symmetrisch substituierten Pyryliumsalze erfolgte die Umsetzung mit 1.1 Äquivalenten P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in Ethylenglycoldimethylether bei  $T = 150\text{ °C}$  für 10 – 20 Minuten (**Abbildung 3.17**). Unter diesen Reaktionsbedingungen ergab die Umsetzung des asymmetrischen Pyryliumsalzes **2f** das bromsubstituierte Phosphinin **1f** nur mit einer Ausbeute von 10%. Der Einsatz von 1.7 Äquivalenten P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und einer Reaktionszeit von 150 Minuten erhöhte die Ausbeute auf akzeptable 37%. Die Aufarbeitung erfolgte in allen Fällen durch Filtration über eine größere Menge Kieselgel mit *n*-Hexan und anschließender Umkristallisation in Acetonitril.



**Abbildung 3.17:** Mikrowellensynthese der symmetrisch substituierten Triarylphosphinine.

Im Vergleich mit den klassischen Synthesebedingungen im Ölbad konnte eine geringere Menge an Lösungsmittel verwendet werden und, wie schon bei den Pyryliumsalzen, waren die Reaktionszeiten im Vergleich zu den berichteten Zeiten aufgrund der höheren Reaktionstemperaturen und der direkteren Heizmethode deutlich kürzer. Der größte

Vorteil, zumindest für die vier symmetrischen Phosphinine, ist jedoch, dass ein deutlich geringerer Überschuss an  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  verwendet werden kann (**Tabelle 3.3**).  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  ist zwar kommerziell erhältlich, jedoch sehr teuer und auch die Synthese ist nicht trivial.

**Tabelle 3.3:** Vergleich Ölbad vs. Mikrowelle in der Triarylphosphininsynthese.

Phosphinin	Ölbad <sup>[60,119,120]</sup>			Mikrowelle		
	$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	Dauer	Ausbeute	$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	Dauer	Ausbeute
<b>1a</b>	2.0 Äq.	5 h	35%	1.1 Äq.	20 min	35%
<b>1g</b>	1.3 Äq.	16 h	29%	1.1 Äq.	10 min	36%
<b>1h</b>		unbekannt		1.1 Äq.	20 min	35%
<b>1i</b>	2.0 Äq.	5 h	16%	1.1 Äq.	20 min	36%
<b>1f</b>		unbekannt		1.1 Äq.	20 min	10%
<b>1f</b>		unbekannt		1.7 Äq.	150 min	37%

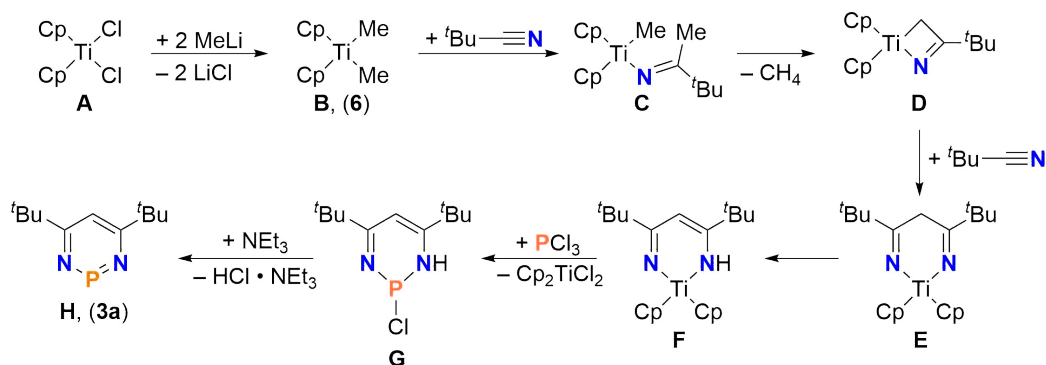
### 3.2.2 Phosphininsynthese mittels Diazaphosphinin

#### 3.2.2.1 Synthese des Diazaphosphinins

1993 berichteten DOXSEE *et al.* von der Synthese von 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-3,5-bis(*tert*-butyl)-1-titana-2,6-diazacyclohexa-2,4-dien durch Umsetzung des Petasis-Reagenz (**6**) mit Pivalonitril.<sup>[123]</sup> AVARVARI *et al.* konnten drei Jahre später zeigen, dass dieses sich mit Phosphortrichlorid und Triethylamin zu 4,6-Di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaphosphinin (**3a**) umsetzt, welches eine potente Vorläuferverbindung für die Synthese von 2,3,5,6-substituierten Phosphinen ist.<sup>[39]</sup>

Der erste Schritt des vorgeschlagenen Mechanismus der Synthese des Diazaphosphinins **H** (**3a**) ausgehend von Titanocendichlorid (**A**) ist dessen Transmetallierung mit Methyllithium. Anschließend findet eine migratorische Insertion eines Pivalonitrils in eine  $\text{Ti-CH}_3$ -Bindung des entstandenen Petasis-Reagenzes (**B**, **6**) statt. Aus Komplex **C** bildet sich unter Abspaltung von Methan der Azatitanacyclobutenkomplex **D**. Die Bildung des Diazatitanacyclohexa-2,5-dien **E** verläuft erneut über eine migratorische Insertion eines zweiten Äquivalents des Pivalonitrils in die  $\text{Ti-CH}_2$ -Bindung des Komplexes **D**. Nach der umgehenden Tautomerisierung von Diazatitanacyclohexa-2,5-dien **E** zu Diazatitanacyclohexa-2,4-dien **F**, reagiert dieses mit Phosphortrichlorid zu 4,6-Di-*tert*-butyl-2-chlor-1,2-dihydro-1,3,2-diazaphosphinin (**G**) und Titanocendichlorid. Als letzter Schritt findet eine Basen-vermittelte Eliminierung von Chlorwasserstoff statt (**Abbildung 3.18**).<sup>[39,123–125]</sup>

### 3 Synthese von neuartigen Phosphininen und deren Koordinationschemie

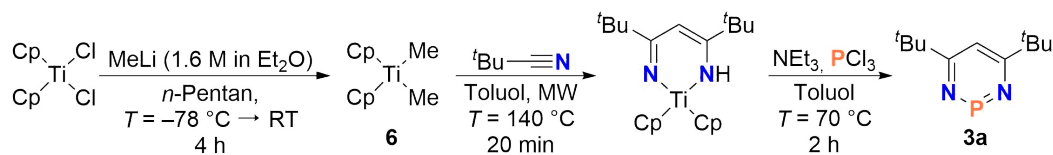


**Abbildung 3.18:** Vorgeschlagener Mechanismus der Synthese des Diazaphosphinins **3a** ausgehend von Titanocendichlorid.

Die Synthese von 4,6-Di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaphosphinin (**3a**) erfolgte in einer dreistufigen Reaktion (**Abbildung 3.19**).<sup>[39,123,126]</sup> Im ersten Schritt wurde Titanocendichlorid in *n*-Pentan mit Methyllithium zum Petasis-Reagenz (**6**) umgesetzt. Das ausfallende Nebenprodukt Lithiumchlorid wurde durch Filtration, sowie anschließend alle flüchtigen Verbindungen im Hochvakuum entfernt. Aufgrund der Empfindlichkeit des Produkts als Feststoff wurde es als Toluollösung bei  $T = -20\text{ °C}$  gelagert. Die Synthese erfolgte im großen Maßstab und die genaue Konzentration der Lösung wurde vor jeder Verwendung per quantitativem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt.

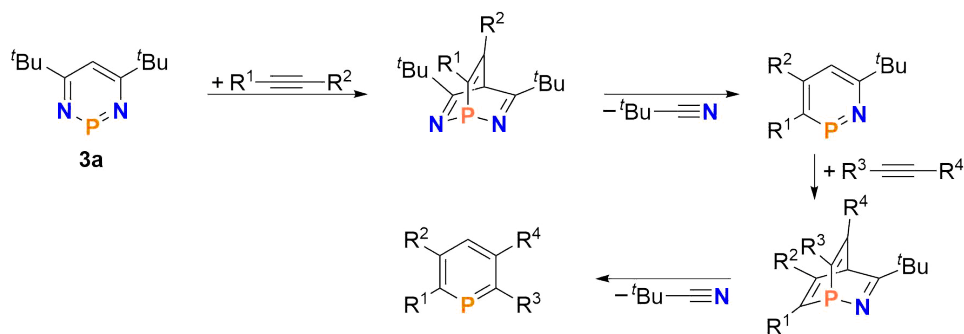
Im zweiten Schritt wurde das Petasis-Reagenz (**6**) mit Pivalonitril zum Diazacyclohexadien-titanocen umgesetzt. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Reaktionsbedingungen ( $T = 65\text{ °C}$ , 4 – 5 d)<sup>[39]</sup> konnte die Umsetzung unter Mikrowellenbedingungen ( $T = 140\text{ °C}$ ) in nur 20 Minuten mit identischen Ausbeuten durchgeführt werden.<sup>[127]</sup> Die Reaktionsmischung wurde ohne Aufarbeitung direkt weiter verwendet. Mittels quantitativem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann die Konzentration der Lösung bestimmt werden. Im Normalfall wurde jedoch von einem quantitativen Umsatz ausgegangen, da die Reagenzien im nächsten Schritt ohnehin im Überschuss zugegeben werden mussten.

Im letzten Schritt wurden bei  $T = 0\text{ °C}$  Triethylamin und Phosphortrichlorid zugegeben und das Reaktionsgemisch bei  $T = 65\text{ °C}$  für zwei Stunden gerührt. Auch in diesem Schritt folgte für gewöhnlich keine Aufreinigung. Die Ausbeute kann, falls notwendig, per quantitativem  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum bestimmt werden. Das Produkt ist bei  $T = -20\text{ °C}$  für einige Zeit stabil. Da jedoch die Synthese ausgehend vom Petasis-Reagenz (**6**) unter Mikrowellenbedingungen sehr schnell durchgeführt werden kann und das Produkt sehr reaktiv ist, wurde es in der Regel direkt weiter umgesetzt.

Abbildung 3.19: Synthese von Diazaphosphinin **3a**.

### 3.2.2.2 Synthese der Phosphinine

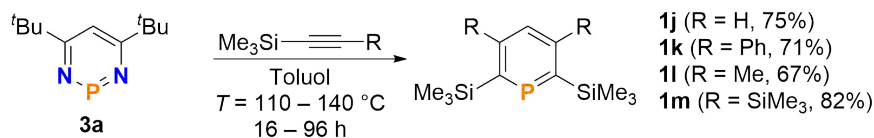
Die Umsetzung von 4,6-Di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaphosphinin (**3a**) zu 2,3,5,6-substituierten Phosphininen verläuft über zwei konsekutive [4+2]-Cycloadditionsreaktionen mit Alkinen, die jeweils gefolgt von einer [4+2]-Cycloreversion von Pivalonitril sind (**Abbildung 3.20**). Da die erste Additionsreaktion in der Regel eine deutlich niedrigere Aktivierungsbarriere hat, kann **3a** gezielt mit zwei unterschiedlichen Alkinen zur Reaktion gebracht werden. Interessant ist auch die ausgeprägte Regioselektivität bei der Verwendung von asymmetrischen Alkinen. Vermutlich wird die Regioselektivität maßgeblich durch die Polarisierung der C≡C-Dreifachbindung des Alkins bestimmt, da es sich bei Diazaphosphininen und Azaphosphininen um hoch polarisierte Moleküle handelt. Zum Beispiel enden Silylgruppen in allen bekannten Fällen immer in der *ortho*-Position des gebildeten Phosphinins.<sup>[39,105,107,128]</sup>

Abbildung 3.20: Schrittweise Reaktion des Diazaphosphinins **3a** mit Alkinen.

Für die Untersuchung in dieser Arbeit wurden ausschließlich symmetrisch substituierte Phosphinine über diese Route dargestellt, daher erfolgte die Umsetzung von **3a** jeweils mit mehr als zwei Äquivalenten des entsprechenden Alkins (**Abbildung 3.21**). Bei dem Versuch der Aufarbeitung gemäß der Literaturvorschrift<sup>[106]</sup> kam es zur teilweisen Protodesilylierung der *ortho*-Substituenten der Produkte durch eines der Nebenprodukte in Verbindung mit dem Kieselgel der Säulenchromatographie. Es gelang nicht festzustellen, welches Nebenprodukt dafür verantwortlich war, jedoch konnte es nach dem Entfernen

### 3 Synthese von neuartigen Phosphininen und deren Koordinationschemie

der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum und Suspendieren des Rohprodukts in *n*-Pentan durch Filtration über Celite abgetrennt werden. Nach der Filtration wurden die Produkte entweder per Säulenchromatographie (**1j**) oder per Umkristallisation in Acetonitril gefolgt von einer Sublimation im Hochvakuum (**1k**, **1l**, **1m**) aufgereinigt.



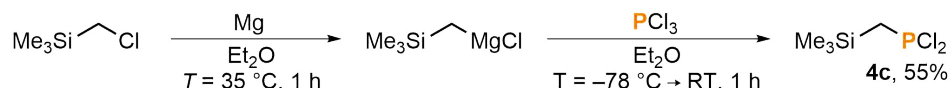
**Abbildung 3.21:** Synthese der 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinine **1j**, **1k**, **1l** und **1m**.

Testweise wurde die Umsetzung mit Bis(trimethylsilyl)acetylen unter Mikrowellenbedingungen durchgeführt. Die Reaktion mit diesem Alkin benötigt unter den normalen Bedingungen die höchsten Temperaturen ( $T = 140\text{ °C}$ ) und hat die längste Reaktionszeit (4 Tage). Nach drei Stunden bei  $T = 180\text{ °C}$  war die Reaktion zum Monoazaphosphinin abgeschlossen, jedoch hatte die Umsetzung mit dem zweiten Äquivalenten Alkin nur im geringen Ausmaß stattgefunden. Die Reaktion zum Phosphinin **1m** hätte unter Mikrowellenbedingungen schätzungsweise noch etwa zehn Stunden benötigt. Auch wenn dies trotzdem noch eine Reduzierung der Reaktionszeit darstellt, war die Durchführung der Reaktion in der Mikrowelle für über drei Stunden nicht praktikabel. Die Synthese wurde daher im Ölbad beendet.

### 3.2.3 [4+2]-Cycloadditionsreaktionen mit Trimethylsilylphosphaalkin

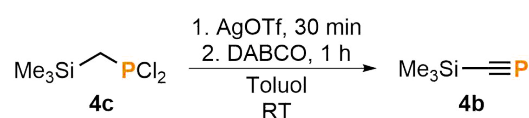
#### 3.2.3.1 Synthese des Trimethylsilylphosphaalkins

Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**) wurde 1981 erstmals von APPEL und WESTERHAUS dargestellt. Sie erhielten es durch Chlortrimethylsilan-Eliminierung von Chlor(bis(trimethylsilyl)methylen)phosphin bei  $T = 750\text{ °C}$ .<sup>[129]</sup> Eine für die normale Laborausstattung besser geeignete Synthese ausgehend von Dichloro((trimethylsilyl)methyl)phosphin (**4c**) wurde 2010 von MANSELL *et al.* veröffentlicht. Dieses kann in großen Mengen aus (Chlormethyl)trimethylsilan mittels einer Grignardreaktion dargestellt werden (**Abbildung 3.22**).<sup>[130]</sup>



**Abbildung 3.22:** Synthese des Phosphins **4c**.

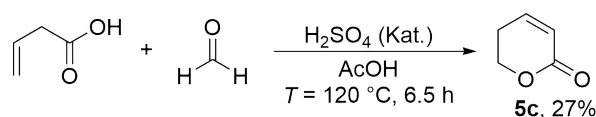
Um aus dem Phosphin **4c** Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**) darzustellen, wird es in Toluol oder Benzol zuerst mit Silber(I)triflat umgesetzt. Die Chloride müssen als Silber(I)chlorid ausgefällt werden, da diese sonst nucleophil die Trimethylsilylgruppe des Phosphaalkins angreifen können.<sup>[130]</sup> Nach der anschließenden Ausbildung des Phosphaalkins **4b** mit Hilfe von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan erfolgt die Aufarbeitung durch Kondensation zusammen mit dem Lösungsmittel (**Abbildung 3.23**). Es ist nicht möglich, auch das Lösungsmittel abzutrennen,<sup>[130]</sup> jedoch konnten alle Folgereaktionen in Toluol durchgeführt werden. Eine Konzentrationsbestimmung ist mittels quantitativem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum möglich. In der Regel wurde der Reaktionspartner jedoch im Überschuss zugegeben und nach der Reaktion wiedergewonnen. Die Phosphaalkin-Lösung **4b** lässt sich bei  $T = -20\text{ °C}$  mehrere Monate lagern. Sie färbt sich dabei langsam Rot, in den NMR-Spektren ist jedoch keine Zersetzung zu beobachten.



**Abbildung 3.23:** Synthese von Phosphaalkin **4b**.

### 3.2.3.2 Synthese der 2-Pyrone

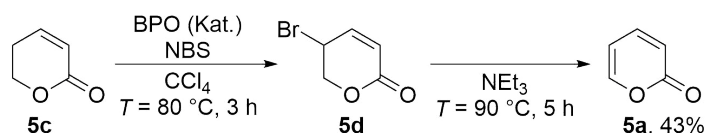
2-Pyron (**5a**) wurde über eine zweistufige Syntheseroute dargestellt. In der ersten Stufe wird das 5,6-Dihydro-2-pyron (**5c**) ausgehend von 3-Butensäure und *para*-Formaldehyd in einer säurekatalysierten, modifizierten Prins-Reaktion gebildet (**Abbildung 3.24**).<sup>[131]</sup>



**Abbildung 3.24:** Synthese des Dihydropyrone **5c**.

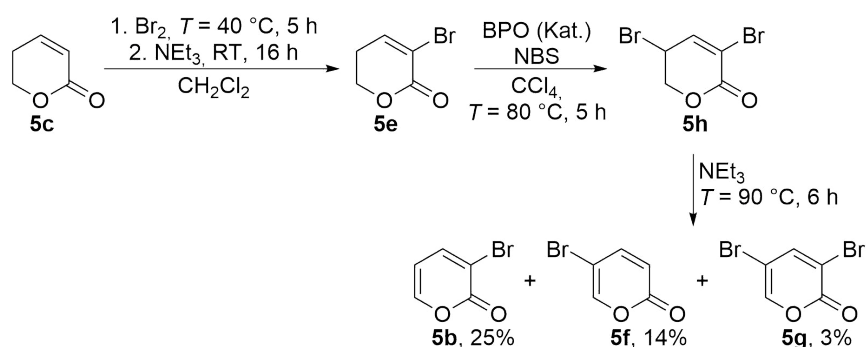
Im zweiten Schritt findet zuerst eine radikalische Wohl-Ziegler-Bromierung des allylischen Kohlenstoffatoms von **5c** statt. Das gebildete 5-Brom-5,6-dihydro-2-pyron (**5d**) untergeht in Triethylamin eine Eliminierung von Bromwasserstoff und bildet das 2-Pyron (**5a**) aus (**Abbildung 3.25**).<sup>[131]</sup>

### 3 Synthese von neuartigen Phosphininen und deren Koordinationschemie



**Abbildung 3.25:** Synthese des Pyrons **5a**.

Bei der ähnlichen Synthese des 3-Brom-2-pyrons (**5b**) wird vor der Wohl-Ziegler-Bromierung zuerst ein Bromatom in die C(3)-Position eingeführt. Dies erfolgt durch eine Additionsreaktion von  $\text{Br}_2$  an die Doppelbindung des 5,6-Dihydro-2-pyrons (**5c**) mit anschließender Triethylamin-induzierter Eliminierung von Bromwasserstoff. Das gebildete 3-Brom-5,6-dihydro-2-pyron (**5e**) wird dann unter den gleichen Bedingungen, wie in der Synthese von **5a**, zum Brompyron **5b** umgesetzt. Bei dieser Reaktion entstehen als Nebenprodukte **5f** und **5g** (**Abbildung 3.26**).<sup>[132]</sup>



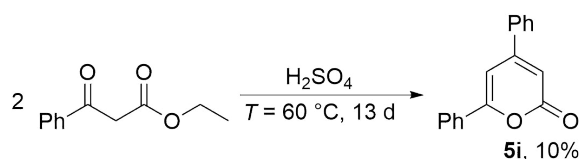
**Abbildung 3.26:** Synthese der Brompyrone **5b**, **5f** und **5g**.

Das bei der Wohl-Ziegler-Bromierung verwendete Lösungsmittel Tetrachlormethan stellt aufgrund dessen großer Toxizität und Kosten ein Problem dar, daher wäre die Verwendung eines alternativen Lösungsmittels zu bevorzugen. Es gelang, die Synthese des unsubstituierten 2-Pyrons (**5a**) in Dichlormethan mit identischer Ausbeute durchzuführen. Aufgrund der niedrigeren Reaktionstemperatur verlängerte sich dabei die Reaktionszeit von 3 Stunden auf 16 Stunden. Das entstehende Nebenprodukt *N*-Succinimid als auch das *N*-Bromsuccinimid sind in Dichlormethan löslich, während sie sich in Tetrachlormethan nur geringfügig lösen. Infolge der unterschiedlichen Dichten von *N*-Succinimid, *N*-Bromsuccinimid und Tetrachlormethan kann der Endpunkt der Reaktion durch die Lage des vorhandenen Feststoffs innerhalb der Reaktionslösung festgestellt werden. Bei Dichlormethan muss der Endpunkt mittels Dünnschichtchromatographie ermittelt werden und zudem ist es notwendig das *N*-Succinimid mittels Filtration über eine größere



Menge Kieselgel zu entfernen. Bei Tetrachlormethan reicht dafür eine einfache Filtration aus. Das teurere und umweltschädliche Tetrachlormethan kann am Ende der Reaktion leicht wiedergewonnen werden.

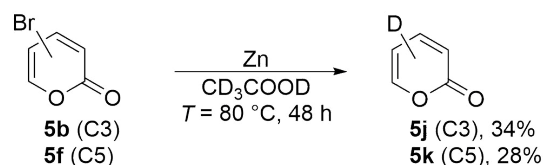
Das 4,6-Diphenyl-2-pyron (**5i**) kann unter stark sauren Bedingungen aus Ethylbenzoylacetat dargestellt werden.<sup>[133]</sup> Im Gegensatz zur Literatur wurde die Reaktionsmischung nicht auf Eis gegossen, sondern Eiswasser hinzugegeben und über Nacht gerührt. Aufgrund der hohen Viskosität der Reaktionsmischung blieb beim Versuch des Überführens der Großteil im Kolben zurück. Auch die anschließende Umkristallisation des Rohprodukts schlug fehl, weshalb das Produkt **5i** per Säulenchromatographie von den Nebenprodukten abgetrennt wurde (**Abbildung 3.27**).



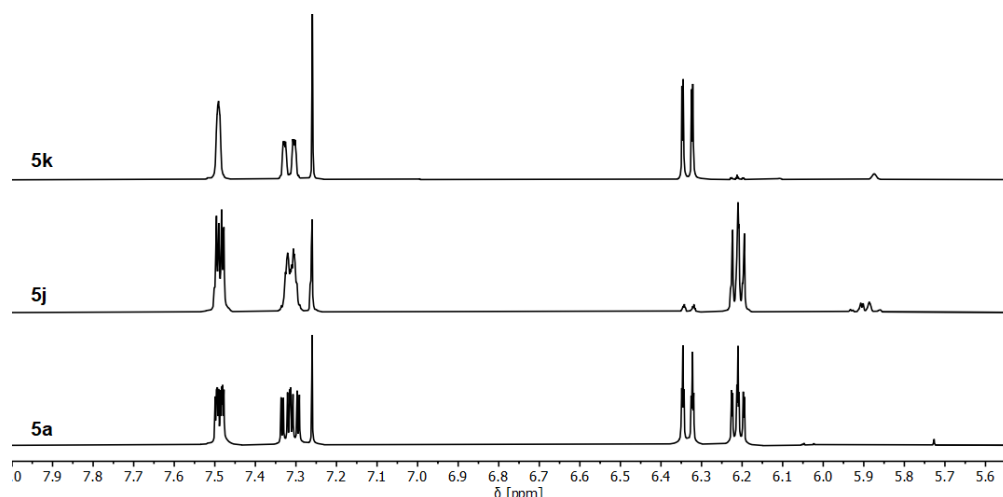
**Abbildung 3.27:** Synthese des Pyrons **5i**.

Die Pyrone **5b**, **5f**, **5g** und **5i** enthalten für gewöhnlich selbst nach säulenchromatographischer Aufreinigung noch eine sehr geringe Menge an Verunreinigungen, die jedoch im NMR-Spektrum nicht sichtbar sind. Auch stellen sie für die [4+2]-Cycloadditionsreaktion kein Problem dar, jedoch beobachtete GIESE, dass sie im Fall von 3-Brom-2-pyron (**5b**) Kupplungsreaktionen beeinträchtigen.<sup>[134]</sup> Durch Sublimation im Hochvakuum konnten die vier Pyrone als äußerst reine Produkte erhalten werden. Eine Trennung der Brompyrone durch fraktionierte Sublimation war nicht erfolgreich, sodass immer noch eine säulenchromatographische Trennung im Vorfeld erfolgen musste.

Zur Untersuchung der Regioselektivität der [4+2]-Cycloadditionsreaktion wurden 3-Deutero-2-pyron (**5j**) und 5-Deutero-2-pyron (**5k**) durch Umsetzung der entsprechenden Brompyrone **5b** und **5f** mit Zinkstaub und Essigsäure- $d_4$  dargestellt (**Abbildung 3.28**).<sup>[135]</sup> Die Isotopenreinheit wurde per  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum abgeschätzt und lag in beiden Fällen bei über 90% (**Abbildung 3.29**).



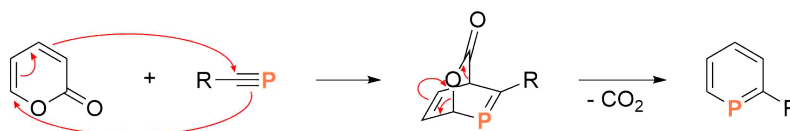
**Abbildung 3.28:** Synthese der Deuteropyrone **5j** und **5k**.



**Abbildung 3.29:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 5-Deutero-2-pyron (**5k**, oben), 3-Deutero-2-pyron (**5j**, Mitte) und 2-Pyron (**5a**, unten) in Chloroform- $d_1$ .

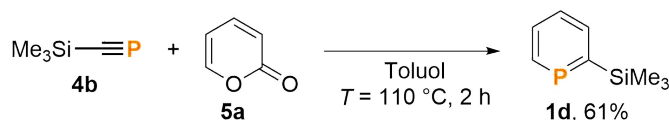
### 3.2.3.3 [4+2]-Cycloaddition von 2-Pyronen mit Trimethylsilylphosphaalkin

Phosphaalkine reagieren mit 2-Pyronen in einer [4+2]-Cycloadditionsreaktion zu einem Bicyclus, welcher jedoch NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden kann, da dieser unter den Reaktionsbedingungen sofort in einer [4+2]-Cycloreversionsreaktion weiterreagiert (**Abbildung 3.30**). Der zweite Schritt ist aufgrund der Ausbildung des aromatischen Systems des Phosphinins und der als zusätzliche Triebkraft wirkenden Decarboxylierung favorisiert.<sup>[32,34]</sup>

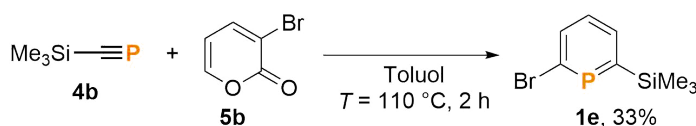


**Abbildung 3.30:** Mechanismus der Reaktion von Phosphaalkin mit 2-Pyron.

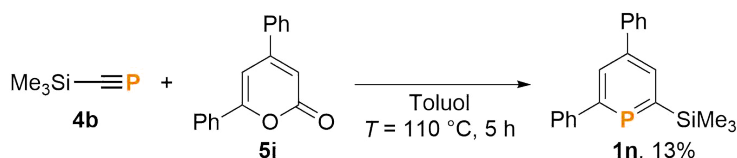
Für die Synthese von 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) aus 2-Pyron (**5a**) und Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**) wurde im Vergleich zu der Reaktion mit *tert*-Butylphosphaalkin (**4a**) eine deutlich kürzere Reaktionszeit (5 Stunden vs. 48 Stunden) berichtet.<sup>[34,45]</sup> Aufgrund der höheren Reaktivität von Phosphaalkin **4b** und dessen langsame Zersetzung bei höheren Temperaturen,<sup>[130]</sup> wurde der Einfluss der Temperaturen auf die Reaktion untersucht. Im Gegensatz zu der Reaktion bei Raumtemperatur wurde bei  $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $95\text{ }^\circ\text{C}$  und  $110\text{ }^\circ\text{C}$  voller Umsatz erreicht bei gleichbleibenden Ausbeuten. Die Reaktion bei  $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$  war bereits nach zwei Stunden beendet (**Abbildung 3.31**).

Abbildung 3.31: Synthese des Phosphinins **1d**.

Auch bei der Reaktion von 3-Brom-2-pyron (**5b**) mit Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**) ist die berichtete Reaktionszeit kürzer als mit *tert*-Butylphosphaalkin (**4a**); 12 Stunden anstatt 96 Stunden.<sup>[111]</sup> Identisch zu der Reaktion mit 2-Pyron (**5a**) konnte bei der Untersuchung der Reaktionstemperatur kein Einfluss auf die Ausbeute festgestellt werden, sowie dass voller Umsatz in der Reaktion bei  $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$  bereits nach zwei Stunden erreicht wurde (Abbildung 3.32).

Abbildung 3.32: Synthese des Phosphinins **1e**.

Die bisher unbekannte Reaktion von 4,6-Diphenyl-2-pyron (**5i**) mit Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**) benötigt mit fünf Stunden Reaktionszeit etwas länger, ist jedoch immer noch kürzer als bei der entsprechenden Reaktion mit Phosphaalkin **4a** ( $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 3 Tage).<sup>[60]</sup> Bei der Reaktion mit Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**) bildet sich selektiv das 4,6-Diphenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1n**), welches nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit einer Ausbeute von 13% als leicht-oranger Feststoff isoliert werden konnte (Abbildung 3.33).

Abbildung 3.33: Synthese des Phosphinins **1n**.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum hat das Phosphoratom eine chemische Verschiebung von  $\delta = 213.7\text{ ppm}$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt, neben den Signalen für die *meta*-Protonen ( $\delta = 8.23\text{ ppm}$  und  $8.17\text{ ppm}$ ) und die Trimethylsilylgruppe ( $\delta = 0.44\text{ ppm}$ ) in ihrem jeweiligen typischen Verschiebungsbereich, zehn weitere aromatische Protonen für die beiden Phenylgruppen (Abbildung 3.34).

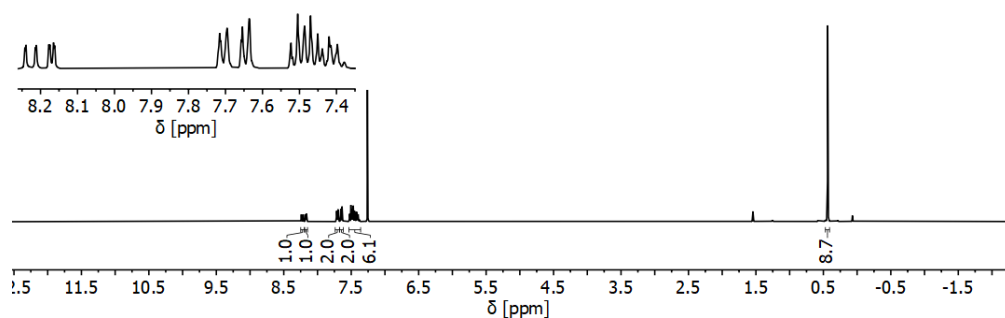


Abbildung 3.34:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1n** in Chloroform- $d_1$ .

### 3.2.3.4 Regioselektivität der [4+2]-Cycloadditionsreaktion von 2-Pyronen und Trimethylsilylphosphaalkin

In der [4+2]-Cycloadditionsreaktion eines Phosphaalkins mit einem 2-Pyron können zwei Regioisomere entstehen, die jedoch im Fall von 2-Pyron (**5a**) nach der [4+2]-Cyclo-reversion das gleiche Endprodukt bilden (**Abbildung 3.35**). Bei den bisher bekannten Reaktionen von *tert*-Butylphosphaalkin (**4a**) mit substituierten 2-Pyronen entstanden die erhaltenen Produkte ausschließlich über den C(6)-Bicyclus (**Abbildung 3.36**).<sup>[60,108,109]</sup>

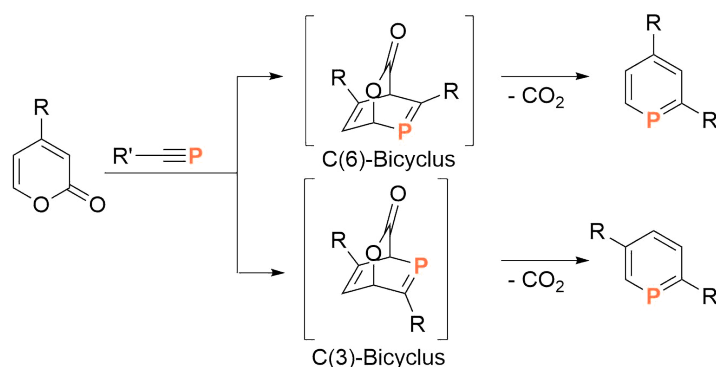


Abbildung 3.35: Mögliche Regioisomere, sowie deren Zwischenprodukte, der [4+2]-Cycloaddition eines Phosphaalkins mit einem 4-substituierten 2-Pyron.

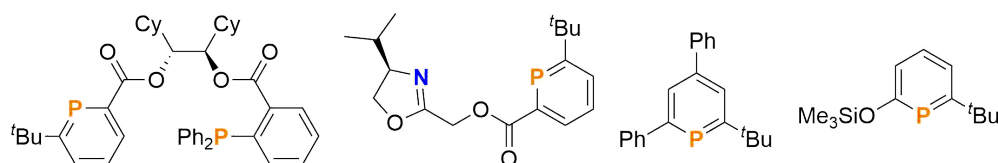
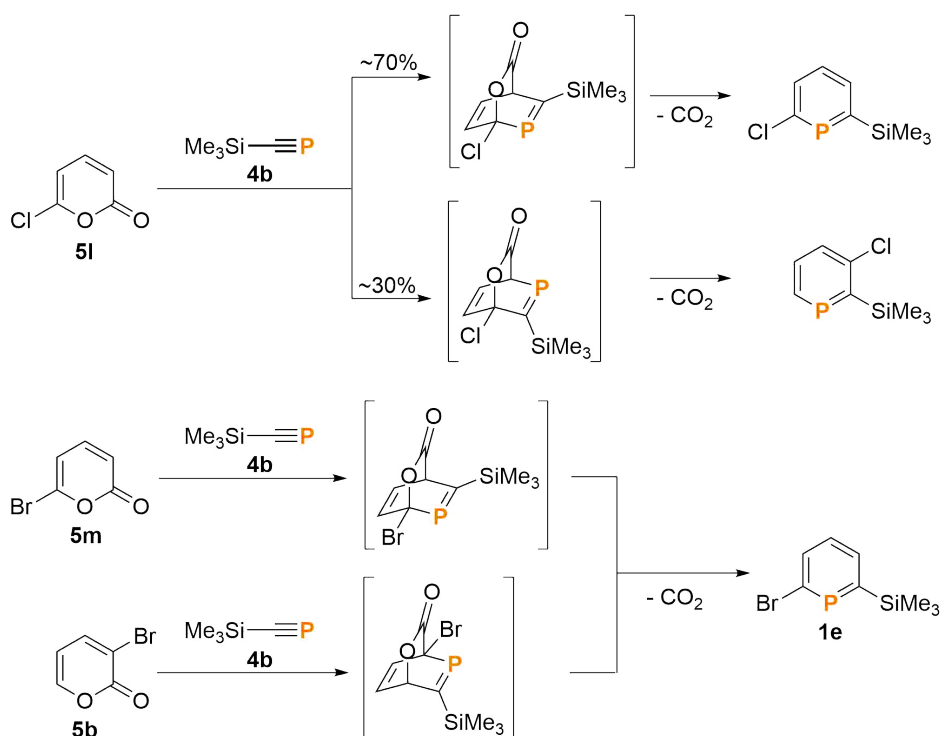


Abbildung 3.36: Beispiele für substituierte 2-*tert*-Butylphosphinine per [4+2]-Cycloaddition.

Bei den [4+2]-Cycloadditionsreaktionen des Trimethylsilylphosphaalkins (**4b**) mit substituierten 2-Pyronen konnte erstmals ein Produkt des C(3)-Bicyclus erhalten werden (**Abbildung 3.37**). Bei der Reaktion mit 6-Chlor-2-pyron (**5l**) wurden beide Regioisomere im Verhältnis 7:3 gebildet. Noch deutlicher ist die Veränderung der Regioselektivität bei den Brompyronen. Sowohl 6-Brom-2-pyron (**5m**) als auch 3-Brom-2-pyron (**5b**) bilden am Ende dasselbe Produkt. Die Reaktion mit **5m** läuft daher exklusiv über das C(6)-Zwischenprodukt ab, während die Reaktion mit **5b** ausschließlich über das C(3)-Zwischenprodukt verläuft.<sup>[111,112]</sup>

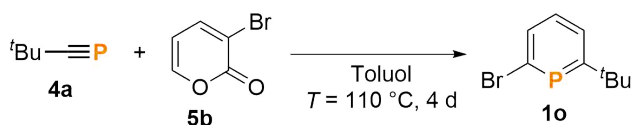


**Abbildung 3.37:** Einfluss des Halosubstituenten auf die [4+2]-Cycloaddition mit **4b**.

Zur Untersuchung der Regioselektivität der [4+2]-Cycloaddition mit 2-Pyronen wurde zuerst 3-Brom-2-pyron (**5b**) in einer Testreaktion mit *tert*-Butylphosphaalkin (**4a**) umgesetzt (**Abbildung 3.38**).<sup>[111]</sup> Das selektiv entstandene Produkt mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 205.5$  ppm im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum konnte aufgrund der Kopplungskonstanten und des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums als 6-Brom-2-*tert*-butylphosphinin (**1o**) identifiziert werden, welches über den C(3)-Bicyclus entsteht. Daraus folgt, dass die Substituenten des 2-Pyrons erwartungsgemäß einen relativ großen Einfluss auf die Regioselektivität haben. Die Tatsache, dass bisher mit Phosphaalkin **4a** ausschließlich

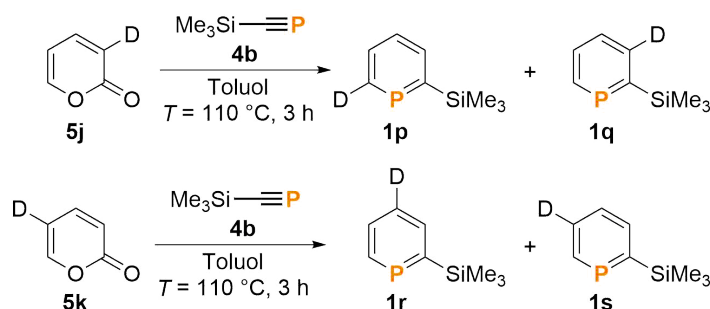
### 3 Synthese von neuartigen Phosphininen und deren Koordinationschemie

Produkte des C(6)-Bicyclus bekannt sind, liegt eher an den bisher eingesetzten, grundsätzlich an der 6-Position substituierten Pyrone. Die Testreaktion wurde auch mit 6-Chlor-2-pyron (**5l**) durchgeführt, jedoch war diese deutlich langsamer und selbst nach einer Woche bei  $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$  lag der Umsatz unter 10%, sodass dort keine Aussage über die Regioselektivität getroffen werden konnte.<sup>[111]</sup>



**Abbildung 3.38:** Vergleichsreaktion von Phosphaalkin **4a** mit Pyron **5b**.

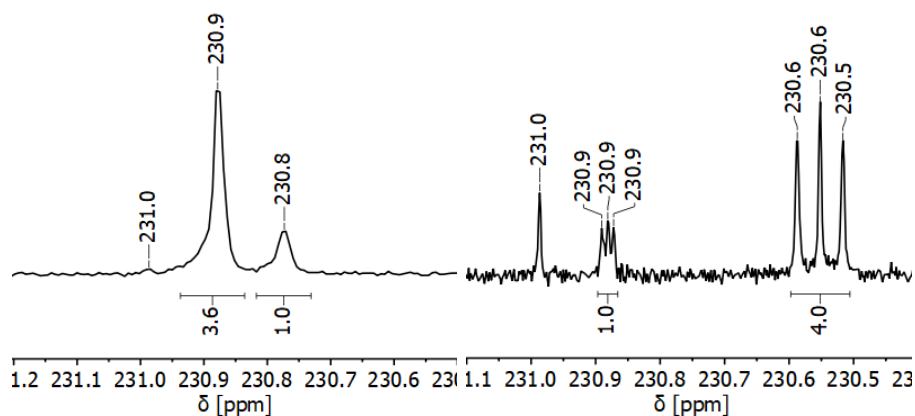
Da die Substituenten des Pyrons einen großen Einfluss auf die Regioselektivität haben, war es vom Interesse in welchem Verhältnis die Regioisomere im Fall des unsubstituierten 2-Pyrons (**5a**) gebildet werden. Aufgrund der identischen Endprodukte und der nicht beobachtbaren Zwischenprodukte wurden Isotopenmarkierungsexperimente durchgeführt. 3-Deutero-2-pyron (**5j**) und 5-Deutero-2-pyron (**5k**) wurden jeweils mit Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**) umgesetzt (**Abbildung 3.39**) und anschließend ein quantitatives  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen.



**Abbildung 3.39:** [4+2]-Cycloaddition von Deuteropyronen **5j** und **5k** mit Phosphaalkin **4b**.

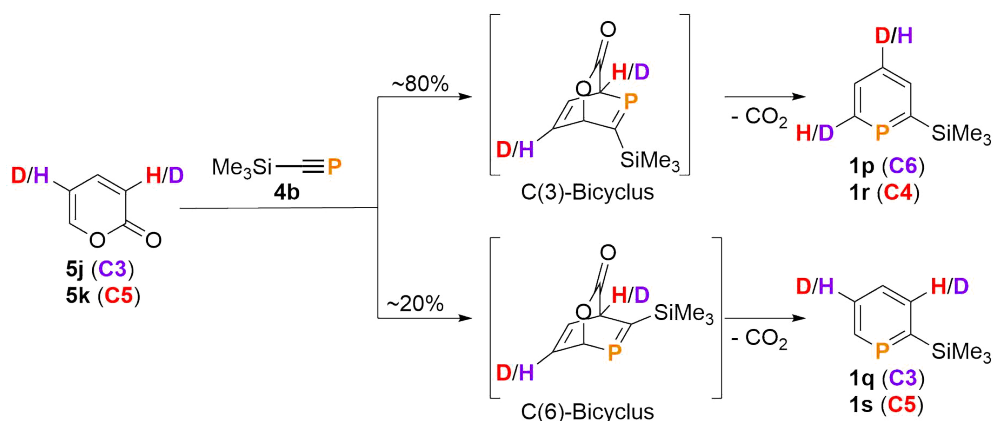
In beiden Fällen konnten drei dicht nebeneinander liegende Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden. Aufgrund der nicht vollständigen Isotopenreinheit der eingesetzten Deuteropyrone konnte ein Signal dem nicht deuterierten 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) zu geordnet werden, während die beiden anderen Signale jeweils zu den beiden Regioisomeren gehören. Die Zuordnung erfolgte im Fall von 5-Deutero-2-pyron (**5k**) über das  $^{31}\text{P},^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum. Im Fall von 3-Deutero-2-pyron (**5j**) war es möglich, aufgrund der besseren Qualität des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums, die Zuordnung anhand der Phosphor-Deuterium-

Kopplungen durchzuführen (**Abbildung 3.40**). Die Werte der Kopplungskonstanten ( $J_{P,D} = 5.8$  und  $1.5$  Hz) stimmen im Rahmen der Messunsicherheit und unter Beachtung der gyromagnetischen Verhältnisse ( $\gamma(^1\text{H}) = 26.75 \times 10^7 \text{ rads}^{-1}\text{T}^{-1}$ ,  $\gamma(\text{D} \cong ^2\text{H}) = 4.11 \times 10^7 \text{ rads}^{-1}\text{T}^{-1}$ )<sup>[136]</sup> mit den Werten der Kopplungskonstanten des nicht-deutერიerten 2-Trimethylsilylphosphinines (**1d**) überein ( $J_{P,H} = 37.0$  und  $8.1$  Hz).



**Abbildung 3.40:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktion mit **5k** (links) und **5j** (rechts).

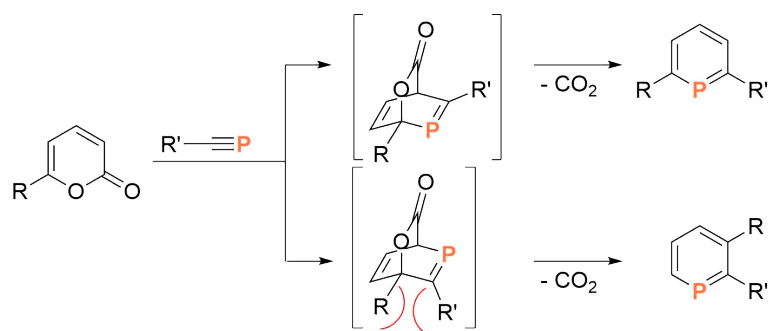
Im Fall vom 3-Deutero-2-pyron (**5j**) bildete sich 6-Deutero-2-trimethylsilylphosphinin (**1p**) und 3-Deutero-2-trimethylsilylphosphinin (**1q**) im Verhältnis 4:1 und ausgehend von 5-Deutero-2-pyron (**5k**) 4-Deutero-2-trimethylsilylphosphinin (**1r**) und 5-Deutero-2-trimethylsilylphosphinin (**1s**) ebenfalls im Verhältnis 4:1. Beide Hauptprodukte **1p** und **1r** entstehen über das C(3)-Zwischenprodukt (**Abbildung 3.41**).



**Abbildung 3.41:** Reaktion der Deuteropyrone **5j** (lila) und **5k** (rot) mit **4b**.

### 3 Synthese von neuartigen Phosphininen und deren Koordinationschemie

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Reaktion über das C(3)-Zwischenprodukt bevorzugt ist, jedoch Substituenten am Pyron die Regioselektivität vollständig zu einem der Zwischenprodukte verschieben können. In den bekannten Fällen wiesen die Pyrone immer Substituenten am C(6)-Kohlenstoffatom auf, sodass eine mögliche Erklärung für die Regioselektivität neben eventuellen elektronischen Effekten auch die sterische Abstoßung des Substituenten des Pyrons (R) mit dem Rest des Phosphaalkins (R') ist (**Abbildung 3.42**). Dies würde auch den Unterschied in der Regioselektivität zwischen 6-Chlor-2-pyron (**5l**) und 6-Brom-2-pyron (**5m**) erklären, da Brom deutlich größer ist als Chlor. Aufgrund der Bildung des C(6)-Zwischenprodukts in durchaus signifikanten Mengen bei den Isotopenmarkierungsexperimenten sollte dementsprechend der Unterschied der Energieniveaus der Aktivierungsbarrieren nur gering sein. Die Regioselektivität bei der Reaktion mit 3-Brom-2-pyron (**5b**) kann wahrscheinlich ebenfalls durch die sterische Abstoßung des Bromsubstituentens und des Rest des Phosphaalkins erklärt werden.



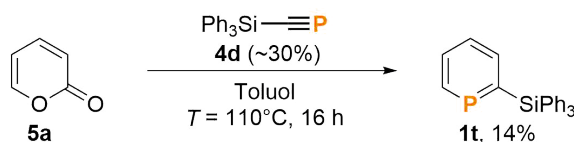
**Abbildung 3.42:** Mögliche sterische Abstoßung zwischen dem Substituenten (R) am C(6)-Kohlenstoffatom und dem Rest (R') des Phosphaalkins im Fall des C(3)-Zwischenprodukts.

#### 3.2.3.5 [4+2]-Cycloaddition von 2-Pyron mit Triphenylsilylphosphaalkin

Die Synthese des Trimethylsilylphosphaalkins (**4b**) nach MANSELL *et al.* basierte auf der von CORDARO *et al.* entwickelten Synthese des Triphenylsilylphosphaalkins (**4d**).<sup>[130,137]</sup> Die Reaktion von **4d** mit 2-Pyronen ist noch unbekannt, durch den höheren sterischen Anspruch könnten mit diesem auch bei Pyronen mit kleineren Substituenten, beispielsweise dem 6-Chlor-2-pyron (**5l**), vollständige Regioselektivität erreicht werden. Synthesebedingt lag das Phosphaalkin **4d** nur mit einer Reinheit von ungefähr 30% vor.<sup>[138]</sup> Nach 16 Stunden bei  $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ausschließlich ein neues Signal bei  $\delta = 240.4\text{ ppm}$  beobachtet werden, was für ein Erfolg der [4+2]-Cycloadditionsreaktion spricht. Aufgrund der starken Verunreinigung des Edukts war nach säulenchromatographischer Aufreinigung und Sublimation noch eine

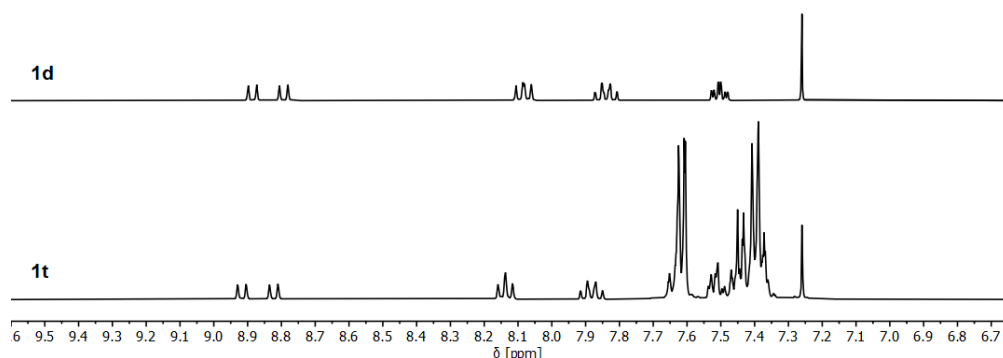


zweifache Umkristallisation notwendig, um das Produkt **1t** sauber als farblosen Feststoff mit einer Ausbeute von 14% zu erhalten (**Abbildung 3.43**). Möglicherweise könnte die Aufarbeitung einfacher und die Ausbeuten höher sein, wenn das Phosphaalkin **4d**, wie bei den Reaktionen mit dem Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**), nicht isoliert wird, sondern direkt als Lösung in der Reaktion Verwendung findet.



**Abbildung 3.43:** Synthese des Phosphinins **1t**.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Phosphinins **1t** zeigt drei definierte Signale bei  $\delta = 8.87$ , 8.14 und 7.88 ppm und zwei Multipletts mit hoher Intensität bei  $\delta = 7.95 - 7.79$  ppm und 7.67 - 7.58 ppm. Die drei Signale können dem Phosphininring zugeordnet werden und haben eine nahezu identische chemische Verschiebung und Kopplungsmuster, wie die Signale im 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**). Das Signal vom vierten Phosphininproton überlagert sich mit den Signalen der 15 Phenylprotonen (**Abbildung 3.44**).



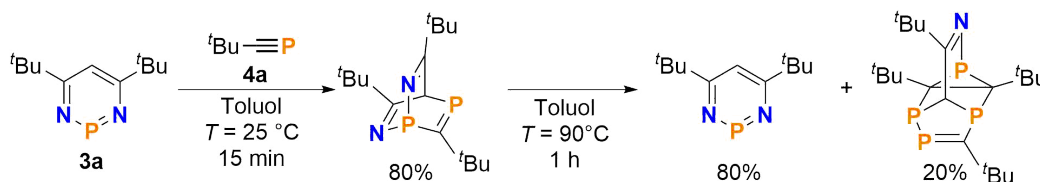
**Abbildung 3.44:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1d** (oben) und **1t** (unten).

### 3.2.3.6 [4+2]-Cycloaddition von Azaphosphininen mit Trimethylsilylphosphaalkin

Wie bereits in den Kapiteln 3.1.3 und 3.2.2 besprochen, ist das Diazaphosphinin **3a** eine gute Ausgangsverbindung für die Synthese von Phosphininen. Der Einsatz von Phosphaalkinen anstatt von Alkinen in der Diazaphosphinin-Route könnte zur Bildung von Di- und Triphosphininen führen. Bereits 1998 berichteten AVARVARI *et al.* über [4+2]-Cycloadditionsreaktionen zwischen Azaphosphininen und Phosphaalkin **4a**. Bei

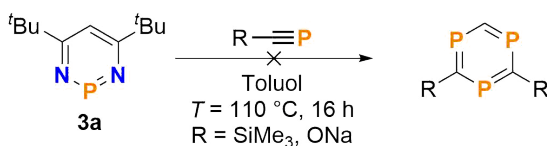
### 3 Synthese von neuartigen Phosphininen und deren Koordinationschemie

der Reaktion mit Diazaphosphinin **3a** entstand zunächst das erwartete Zwischenprodukt Diazadiphosphabarrelen (**Abbildung 3.45**). Dessen Thermolyse ergab jedoch nicht das gewünschte Azadiphosphinin, stattdessen wurde das Edukt wiedergewonnen, sowie in kleiner Menge eine neue Käfigverbindung mit vier Phosphoratomen. Diese wird als Hauptprodukt gebildet, wenn mit einem Überschuss von *tert*-Butylphosphaalkin (**4a**) gearbeitet wird. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass bevorzugt an Stelle des Nitrils das Phosphaalkin **4a** eliminiert wird, welches direkt mit noch vorhandenem Diazadiphosphabarrelen reagiert.<sup>[139]</sup>



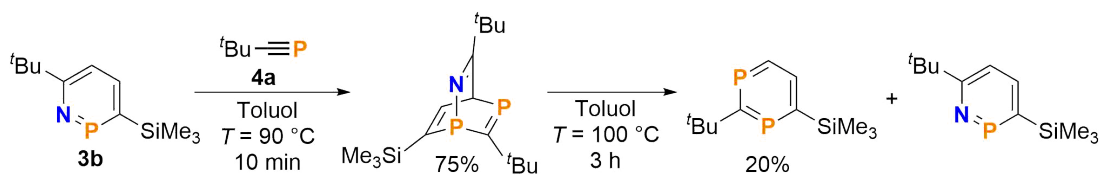
**Abbildung 3.45:** Reaktion von Diazaphosphinin **3a** mit **4a** und anschließende Thermolyse.

Um die Reaktivität mit Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**) zu untersuchen, wurde dieses ebenfalls mit Diazaphosphinin **3a** umgesetzt, zusätzlich wurde auch Natriumphosphaethynolat (NaOCP) in einem zweitem Ansatz eingesetzt. **3a** wurde jeweils mit einem Überschuss zur Reaktion gebracht (**Abbildung 3.46**). In beiden Fällen konnte in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren kein relevantes Produktsignal beobachtet werden. Bei der Reaktion mit **4b** ist im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum lediglich das Signal für das Startmaterial zu erkennen. Das Spektrum der Reaktion mit Natriumphosphaethynolat zeigt kein Signal, außerdem fiel bei der Reaktion ein Feststoff aus. Nach der Zugabe von Tf<sub>2</sub>O, was GIESE erfolgreich für die Synthese von 2-Triflatphosphinin aus Natriumphosphinin-2-olat einsetzte,<sup>[78]</sup> löste sich der Feststoff wieder. Es wurden aber über 20 unabhängige Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet.



**Abbildung 3.46:** Fehlgeschlagene Reaktion von Diazaphosphinin **3a** mit **4b** und NaOCP.

Wie schon beim Diazaphosphinin **3a** beobachteten AVARVARI *et al.* bei der Reaktion des Azaphosphinin **3b** mit Phosphaalkin (**4a**) das erwartete Zwischenprodukt Azadiphosphabarrelen. In diesem Fall lieferte dessen Thermolyse neben dem Hauptprodukt Azaphosphinin **3b** das gewünschte 1,3-Diphosphinin (**Abbildung 3.47**).<sup>[139]</sup>



**Abbildung 3.47:** Reaktion von Azaphosphinin **3b** mit **4a** und anschließende Thermolyse.

Auch das Azaphosphinin **3b** wurde mit Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**) und Natriumphosphaethynolat zur Reaktion gebracht (**Abbildung 3.48**). Bei der Reaktion mit Natriumphosphaethynolat fand erneut keine selektive Bildung eines Produktes statt. Bei der Reaktion mit **4b** konnte die Ausbildung eines Diphosphinins nicht beobachtet werden, jedoch wurde nahezu selektiv ein neues Produkt mit Signalen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 28.6$  und  $-72.6$  ppm gebildet. Die chemische Verschiebungen weichen jedoch stark von denen ab, die AVARVARI *et al.* für ihr Zwischenprodukt berichtet haben ( $\delta = 219.5$  und  $-14.6$  ppm).<sup>[139]</sup> Es handelt sich daher vermutlich um ein anderes Produkt, welches auch unter den Thermolysebedingungen von AVARVARI *et al.*<sup>[139]</sup> nicht zerfällt. Die Strukturaufklärung des Produktes gelang nicht. In Kombination mit den Ergebnissen von AVARVARI *et al.* zeigen die Resultate, dass die Reaktion von Azaphosphininen mit Phosphaalkinen ein ungeeigneter Weg zur Darstellung von Di- und Triphosphininen ist.

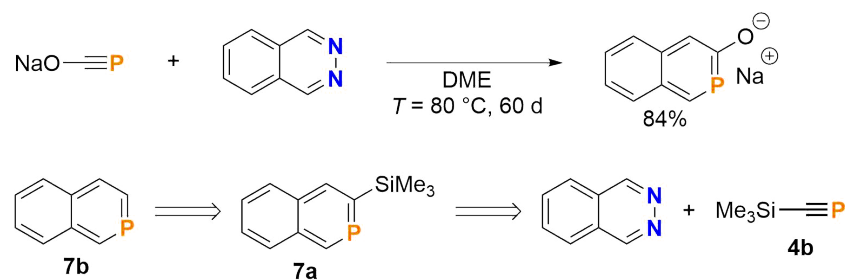


**Abbildung 3.48:** Fehlgeschlagene Reaktion von Azaphosphinin **3b** mit **4b** und NaOCP.

### 3.2.3.7 [4+2]-Cycloaddition von Phthalazin mit Trimethylsilylphosphaalkin

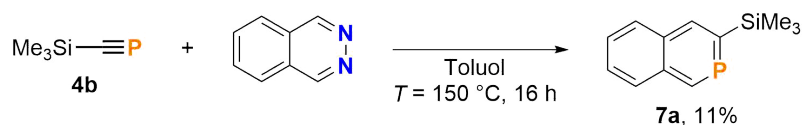
MEI *et al.* berichteten 2018 von der Synthese des Natriumisophosphinolin-3-olats durch [4+2]-Cycloaddition zwischen Phthalazin und Natriumphosphaethynolat, dabei wird die  $\text{N}_2$ -Einheit durch die CP-Einheit ausgetauscht (**Abbildung 3.49**). Sie konnten anschließend das entstandene Salz in die entsprechenden Ether- und Ester-Verbindungen umwandeln.<sup>[140]</sup> Die Reaktion des Phthalazins mit Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**) könnte zum 3-Trimethylsilylisophosphinolin (**7a**) führen, welches durch Protodesilylierung möglicherweise zur bisher unbekanntem Stammverbindung, dem Isophosphinolin (**7b**), umgesetzt werden könnte.

### 3 Synthese von neuartigen Phosphininen und deren Koordinationschemie

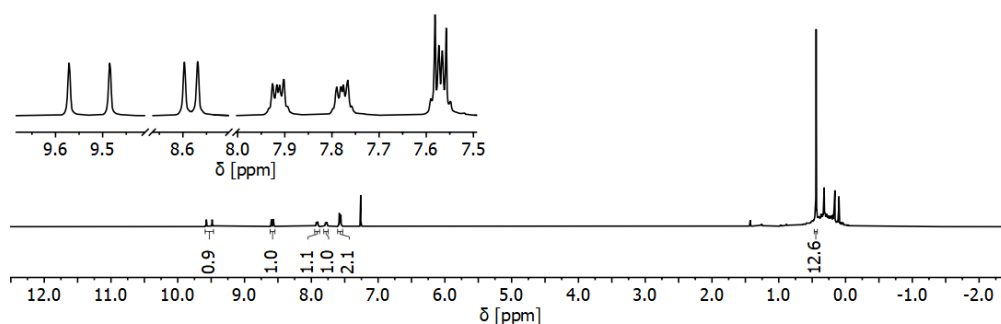


**Abbildung 3.49:** Synthese von Natriumisophosphinolin-3-olat und Retrosynthese von Isophosphinolin (**7b**).

Bei  $T = 110\text{ °C}$  fand keine Reaktion zwischen Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**) und Phthalazin in Toluol statt. Wird die Reaktion jedoch im geschlossenen System bei  $T = 150\text{ °C}$  durchgeführt, kann im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die selektive Bildung eines neuen Signals bei  $\delta = 212.2\text{ ppm}$  beobachtet werden. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das Produkt als rotes Öl mit einer Ausbeute von 11% isoliert werden (**Abbildung 3.50**). Bei dem Öl handelte es sich um eine unterkühlte Schmelze, die selbst bei tiefen Temperaturen nur sehr langsam erstarrt. Die spektroskopische Untersuchung bestätigte, dass es sich um das erwartete Produkt **7a** handelte (**Abbildung 3.51**).



**Abbildung 3.50:** Synthese von 3-Trimethylsilylisophosphinolin (**7a**).

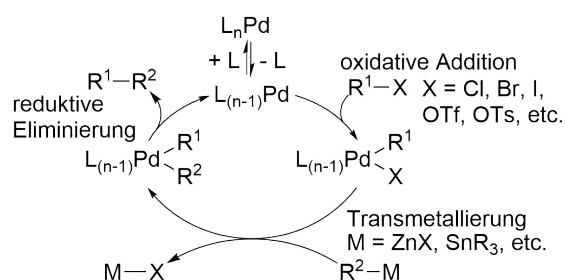


**Abbildung 3.51:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des 3-Trimethylsilylisophosphinolins (**7a**) in Chloroform- $d_1$ .

### 3.2.4 Funktionalisierung von Phosphininen

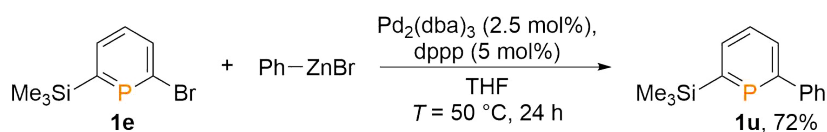
#### 3.2.4.1 Negishi-Kreuzkupplung

Negishi-Kreuzkupplungen ausgehend von 6-Brom-2-trimethylsilylphosphinin (**1e**) verlaufen erwartungsgemäß nach dem allgemein akzeptierten Katalysezyklus von Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen. Dieser besteht aus der oxidativen Addition eines Halo- oder Pseudohaloorganyls an den Palladium(0)-Katalysator, gefolgt von der Transmetallierung der Organometallspezies. Am Ende findet die reduktive Eliminierung des Produkts unter Rückbildung des Katalysators statt (**Abbildung 3.52**).<sup>[1]</sup>



**Abbildung 3.52:** Allgemein akzeptierter Katalysezyklus von Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen.

Das für die Synthese des 6-Phenyl-2-trimethylsilylphosphinins (**1u**) benötigte Phenylzinkbromid wurde durch Lithiierung von Brombenzol mittels *n*-Butyllithium und anschließender Transmetallierung mit Zinkbromid dargestellt (**Abbildung 3.53**). Die Umsetzung mit 6-Brom-2-trimethylsilylphosphinin (**1e**) gemäß den publizierten Bedingungen<sup>[111,112]</sup> ergab das Produkt **1u** als gelbe Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 72%.



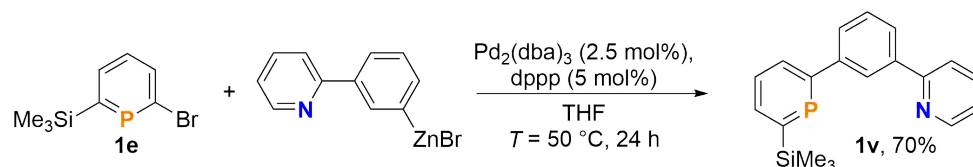
**Abbildung 3.53:** Synthese von Phosphinin **1u**.

Bei einer Testreaktion unter Mikrowellenbedingungen konnte nach 60 Minuten bei  $T = 100\text{ °C}$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ausschließlich **1u** nachgewiesen werden. Die mit einer Vergleichsreaktion identischen Ausbeuten beweisen, dass die Negishi-Kreuzkupplungsreaktion im Prinzip unter Mikrowellenbedingungen mit deutlich kürzerer Reaktionszeit

### 3 Synthese von neuartigen Phosphinen und deren Koordinationschemie

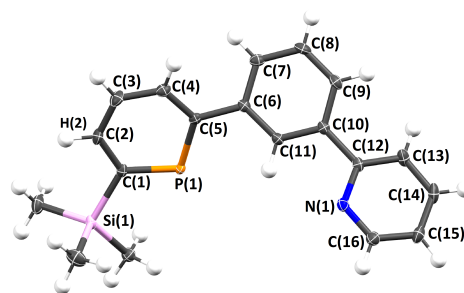
durchgeführt werden kann. Aufgrund der notwendigen Zeit für die Synthese der Zinkorganyle macht es jedoch keinen Unterschied ob die Reaktion in der Mikrowelle oder über Nacht im Ölbad durchgeführt wird. Beim Einsatz von schon präparierten Zinkorganylen könnte jedoch durch die Verwendung der Mikrowelle die Aufarbeitung bereits am gleichen Tag erfolgen.

Zur Synthese eines potenziell tridentaten Liganden wurde 2-(3-Bromphenyl)pyridin unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie bei der Synthese des Phosphins **1u**, in der Negishi-Kreuzkupplung mit Phosphinin **1e** umgesetzt. Das Produkt 6-(3-Pyrid-2-yl)phenyl-2-(trimethylsilyl)phosphinin (**1v**) konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung als gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 70% isoliert werden (**Abbildung 3.54**). Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei  $\delta = 224.8$  ppm zu beobachten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß neben dem Signal der neun Protonen der Trimethylsilylgruppe bei  $\delta = 0.41$  ppm mehrere Signale im aromatischen Bereich mit einem Integral von insgesamt 11 Protonen.



**Abbildung 3.54:** Synthese von Phosphinin **1v**.

Durch Übersichten einer Dichlormethanolösung mit *n*-Hexan wurden Einkristalle erhalten, die neben der spektroskopischen auch die kristallographische Charakterisierung von **1v** ermöglichten. Die Molekülstruktur im Kristall beweist eindeutig die erfolgreiche Synthese (**Abbildung 3.55**). Die drei Ringe sind leicht zueinander verdreht ( $35.10^\circ$  und  $19.92^\circ$ ). Die Bindungslängen und Bindungswinkel liegen im typischen Bereich für die entsprechenden Verbindungsklassen (**Tabelle 3.4**).



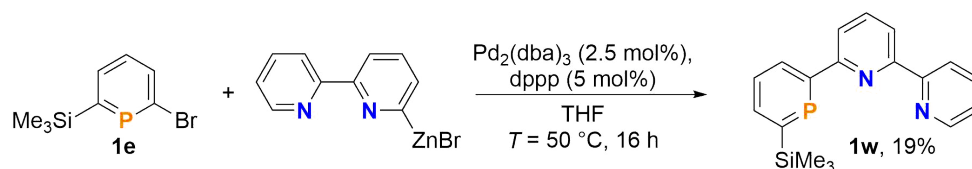
**Abbildung 3.55:** Molekülstruktur von **1v** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

**Tabelle 3.4:** Ausgewählte Bindungslänge (Å) und -winkel (°) von **1v**.

C(1)-P(1)	1.733	C(5)-P(1)	1.749
C(1)-C(2)	1.396	C(4)-C(5)	1.393
C(2)-C(3)	1.388	C(3)-C(4)	1.389
C(12)-N(1)	1.349	C(16)-N(1)	1.335
C(12)-C(13)	1.395	C(15)-C(16)	1.388
C(13)-C(14)	1.382	C(14)-C(15)	1.384
C(5)-C(6)	1.486	C(10)-C(12)	1.489
C(1)-Si(1)	1.884	P(1)-C(1)-Si(1)	118.28
C(1)-P(1)-C(5)	103.45	C(12)-N(1)-C(16)	117.73
C <sub>5</sub> P-Ring - C <sub>6</sub> -Ring	35.10	C <sub>6</sub> -Ring - C <sub>5</sub> N-Ring	19.92

Aufgrund der interessanten Ergebnisse der Koordinationsversuche mit Phosphinin **1v** (*vide infra*) wurde versucht, zwei weitere Moleküle mit einer ähnlichen Struktur darzustellen. Zum einen sollte der mittlere Phenylring gegen ein Pyridin ausgetauscht werden um einen Liganden mit dem Koordinationsmuster PNN zu erhalten, zum anderen sollte das Pyridin durch ein zweites Phosphinin ersetzt werden, um einen PCP-Liganden zu erhalten.

Für Ersteres wurde 6-Brom-2,2'-bipyridin in einer Negishi-Kreuzkupplung von **1e** abermals unter den gleichen Reaktionsbedingungen eingesetzt (**Abbildung 3.56**). Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung wurde das Produkt **1w** als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 19% erhalten, jedoch zeigte das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum noch einige Verunreinigungen im aliphatischen Bereich. Wie auch andere Pyridin-substituierte Phosphinine ist es relativ empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit und nur schwer mittels Säulenchromatographie aufzuarbeiten. Die Signale der zehn Protonen im aromatischen Bereich und der neun Protonen der Trimethylsilylgruppe sind jedoch klar zu erkennen (**Abbildung 3.57**). Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum hat es eine chemische Verschiebung von  $\delta = 228.4$  ppm.

**Abbildung 3.56:** Synthese von **1w**.

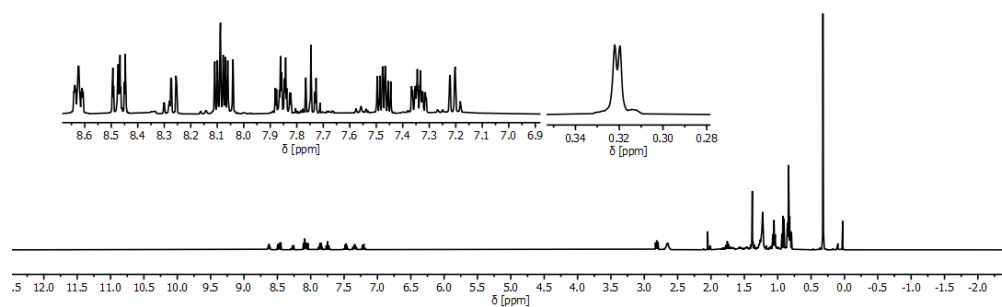


Abbildung 3.57:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1w** in Essigsäure- $d_4$ .

Für das zweite anvisierte Produkt mit dem möglichen PCP-Koordinationsmuster wurde 1,3-Dibrombenzol unter den gleichen Reaktionsbedingungen eingesetzt jedoch mit 2.2 Äquivalenten 6-Brom-2-trimethylsilylphosphinin (**1e**). Anstatt des gewünschten Produkts 1,3-Bis(2-(trimethylsilyl)phosphinin-6-yl)benzol (**1x**) wurde das Monokupplungsprodukt 6-(3-Bromphenyl)-2-trimethylsilylphosphinin (**1y**) als gelb-oranges Öl in einer Ausbeute von 90% erhalten (Abbildung 3.58). Es wurde vollständig mittels NMR-Spektroskopie und MS charakterisiert. Da das zweite Bromatom noch im Molekül vorhanden ist, liegt es nahe, dass nicht die zweite Kupplungsreaktion fehlgeschlagen ist, sondern die zweifache Lithiierung des 1,3-Dibrombenzol mit *n*-Butyllithium.

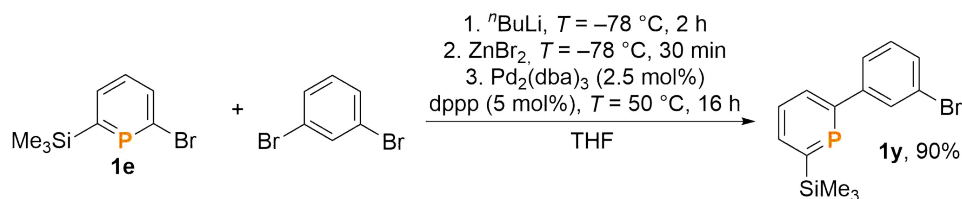


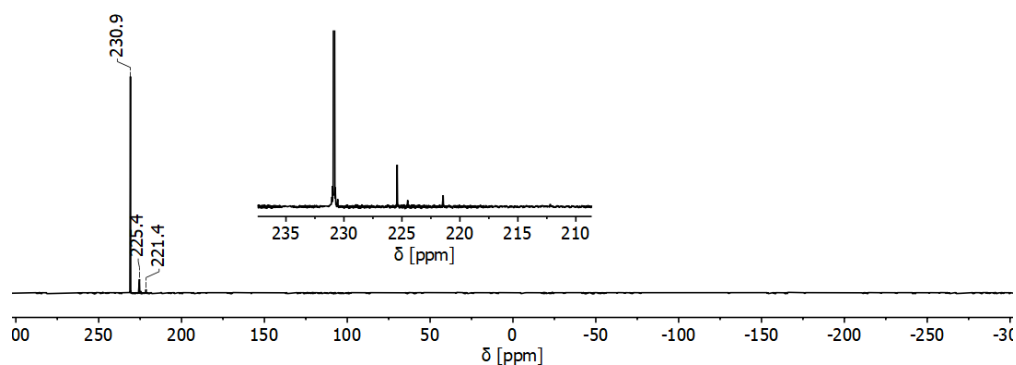
Abbildung 3.58: Synthese von **1y**.

Um das gewünschte Phosphinin **1x** doch noch zu erhalten, wurde testweise Phosphinin **1y** als Edukt in der Negishi-Kreuzkupplung eingesetzt. Auch diese Reaktion gelang nicht, da *n*-Butyllithium bevorzugt nucleophil am Phosphoratom von Phosphininen angreift und ein anionisches  $\lambda^4$ -Phosphinin bildet.

Alternativ wurde versucht, die Bedingung der Lithiierung von 1,3-Dibrombenzol anzupassen, um das zweifach lithiierte Zwischenprodukt zu erhalten, welches dann voraussichtlich zum zweifach gekuppelten Produkt **1x** reagiert. So wurde die Reaktionszeit des Lithium-Halogen austauschs bei  $T = -78\text{ °C}$  von 2 Stunden auf 3 Tage verlängert, dies führte jedoch ebenfalls nicht zum Erfolg.



Beim Versuch *tert*-Butyllithium als Lithierungsreagenz einzusetzen, war nach der Negishi-Kreuzkupplung mit Phosphinin **1e** im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum hauptsächlich das Edukt **1e** ( $\delta = 230.9$  ppm) zu beobachten. Neben diesem wurden jedoch noch zwei weitere intensitätsschwächere Signale bei  $\delta = 225.4$  ppm und  $221.4$  ppm beobachtet (**Abbildung 3.59**). Das Signal bei  $\delta = 225.4$  ppm lässt sich vermutlich dem Monokupplungsprodukt zuordnen, während es sich bei dem Signal bei  $\delta = 221.4$  ppm um das gewünschte Produkt **1x** handeln könnte. Jedoch war der Umsatz extrem gering, sodass die Synthese des PCP-Liganden auf diese Weise nicht weiterverfolgt wurde. Ein möglicher Alternativansatz wäre die Synthese eines entsprechenden Dipyrons, welches dann mit Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**) zum Produkt reagiert. Erste Tests ein entsprechendes Dipyron durch Reaktion von 1,3-Diacetylbenzol mit Ethyl-2,3-butadienoate zu synthetisieren, waren vielversprechend, jedoch wurde es zu Gunsten anderer Projekte nicht weiterverfolgt.

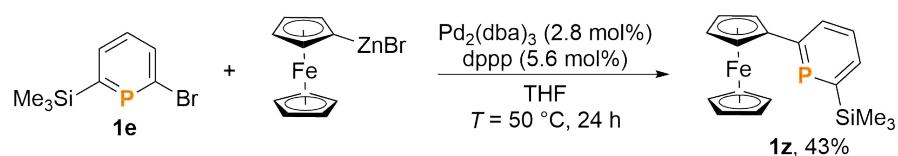


**Abbildung 3.59:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Kreuzkupplungsreaktion von 1,3-Dibrombenzol unter Verwendung von *tert*-Butyllithium bei der Synthese des Zinkorganyls.

Die Beeinflussung eines Ferrocensubstituenten durch äußere Stimuli, beispielsweise durch elektrochemische Oxidation, eröffnet die Möglichkeit, die Eigenschaften der gesamten Verbindung zu ändern. 2017 berichtete die Gruppe um SARKAR über einen Redox-schaltbaren Gold(I)-Katalysator mit einem Ferrocen-substituierten, meso-ionischem Carben als Ligand.<sup>[141]</sup> Von den zwei bisher bekannten Phosphininen mit direkt gebundenen Ferrocensubstituenten, 3-Ferrocenyl-2,6-bis(trimethylsilyl)phosphinin und 3,5-Diferrocenyl-2,6-bis(trimethylsilyl)phosphinin, die AVARVARI *et al.* 1997 über die Diazaphosphinin-Route synthetisierten, sind außer den Synthesen und den Molekülstrukturen im Kristall, keine weiteren Informationen berichtet worden, wie zum Beispiel die Redoxpotentiale.<sup>[105]</sup>

### 3 Synthese von neuartigen Phosphinen und deren Koordinationschemie

Zunächst wurde versucht, ein Ferrocen-Phosphinin über ein entsprechendes Pyron darzustellen. Jedoch gelang der Versuch der Synthese eines Ferrocen-Pyrons nur mittelmäßig und hätte noch weitere Optimierung erfordert, ohne dass sicher gestellt wäre, dass auch die Umsetzung zum Phosphinin gelingt. Die Darstellung des Ferrocen-Phosphinins **1z** mittels Negishi-Kreuzkupplung gelang hingegen problemlos ausgehend von Bromferrocen, welches in das entsprechende Zinkorganyl überführt wurde. Dieses wurde anschließend mit 6-Brom-2-trimethylsilylphosphinin (**1e**) unter Palladium-Katalyse umgesetzt (**Abbildung 3.60**).

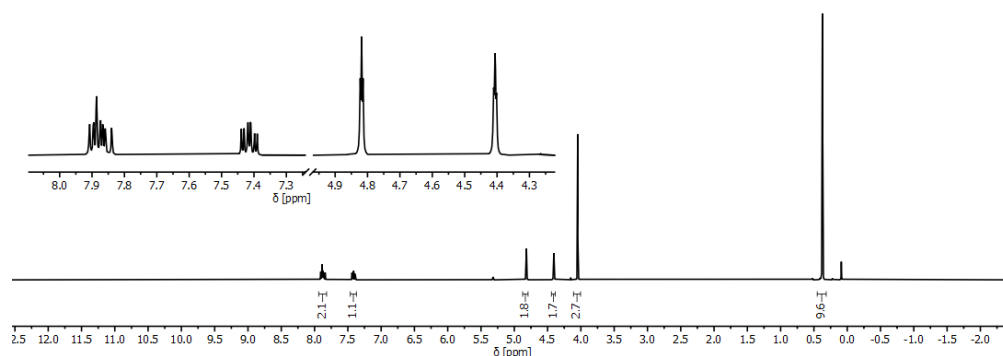


**Abbildung 3.60:** Synthese von **1z**.

Die normale Aufarbeitung der Negishi-Kreuzkupplungsreaktionen mit dem Phosphinin **1e** musste für das 6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1z**) angepasst werden, da es anders als fast alle anderen trimethylsilyl-substituierten Phosphinine relativ empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit war. Unter normaler Atmosphäre begann der rote Feststoff sich nach ungefähr 30 Minuten in einem schwarzen, unlöslichen Feststoff umzuwandeln. Gleichzeitig entsteht bei der Synthese als Nebenprodukt geringe Mengen Ferrocen, welches bei der Säulenchromatographie eine ähnliche Retentionszeit wie das Produkt **1z** aufweist. Die Aufarbeitung erfolgte daher entweder über eine lange Säule unter normaler Atmosphäre, die jedoch sehr schnell durchgeführt wurde oder über eine inerte Filtration über Kieselgel, gefolgt von der Entfernung des Ferrocens durch Sublimation. Die erste Methode ist schneller und liefert zuverlässiger ein komplett sauberes Produkt, jedoch sind bei der zweiten Methode die Ausbeuten besser und geringe Verunreinigungen mit Ferrocen stellen für die Folgereaktionen häufig kein Problem dar.

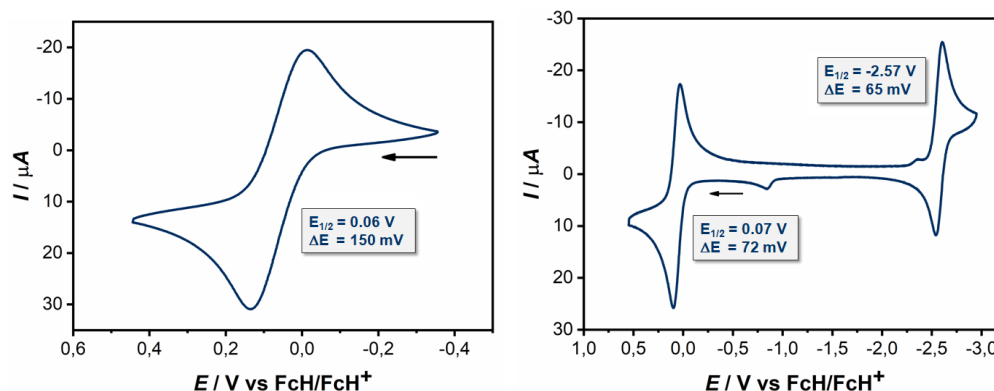
Testweise wurde die Negishi-Kreuzkupplung auch direkt vom Ferrocen ausgehend durchgeführt. Das Ferrocen wurde dabei, wie bei der Bromferrocensynthese,<sup>[142]</sup> mit der Schlosser-Base lithiert und anschließend mit Zinkbromid zum Zinkorganyl umgesetzt. Aufgrund der Empfindlichkeit von Phosphinen gegenüber starken Nucleophilen war es nicht unerwartet, dass die Reaktion vermutlich durch noch vorhandene Resten der Schlosser-Base behindert wurde. Daher lässt sich der Umweg über das Bromferrocen nicht vermeiden.

Phosphinin **1z** wurde mittels NMR-Spektroskopie und MS vollständig charakterisiert. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beträgt die chemische Verschiebung  $\delta = 219.1$  ppm. Neben dem Signal der Trimethylsilylgruppe bei  $\delta = 0.37$  ppm zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auch ein Singulett für den nicht-substituierten und zwei Triplets für den substituierten Cyclopentadienyling, des Weiteren können im aromatischen Bereich die Signale der Phosphininprotonen beobachtet werden (**Abbildung 3.61**). Aufgrund der schnellen Messmethode und der damit verbundenen unvollständigen Relaxation einiger Kerne weichen die Integrale der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, besonders die der Cyclopentadienylringe, leicht ab.



**Abbildung 3.61:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1z** in Dichlormethan- $d_2$ .

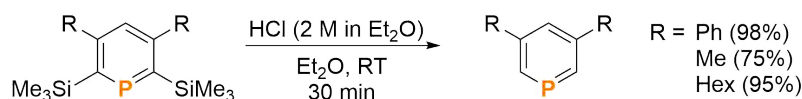
Zur Untersuchung der Redoxchemie wurden die Redoxpotentiale von 6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1z**) mittels Cyclovoltametrie bestimmt. Die Messung erfolgte sowohl in Dichlormethan als auch in Acetonitril jeweils mit  $[\text{N}^n\text{Bu}_4][\text{PF}_6]$  ( $c = 0.1$  M) als Leitsalz. Die Referenzierung wurde mit Hilfe von Decamethylferrocen gegen Ferrocen<sup>[143]</sup> durchgeführt und die Messung erfolgte mit einer Geschwindigkeit von  $\nu = 100$   $\text{mVs}^{-1}$ . Im Lösungsmittelfenster von Dichlormethan wurde ausschließlich die reversible Oxidation der Ferroceneinheit bei  $E_{1/2} = 0.06$  V beobachtet. Im größeren Fenster von Acetonitril erfolgt die Oxidation bei  $E_{1/2} = 0.07$  V, zusätzlich kann ein reversibler, unabhängiger Reduktionsprozess bei  $E_{1/2} = -2.57$  V beobachtet werden (**Abbildung 3.62**). Die genaue Natur des Reduktionsprozess wurde nicht untersucht, jedoch stimmt der Wert relativ gut mit den bekannten Werten für die Reduktion von verschiedenen Phosphininen ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$ :  $E_{1/2} = -2.27$  V,  $(^t\text{Bu})_3\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$ :  $E_{1/2} = -2.57$  V,  $\text{Ph}_3\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$ :  $E_{1/2} = -2.29$  V)<sup>[70,78,144]</sup> überein. Daher kann davon ausgegangen werden, dass dieser Prozess auch hier die Reduktion des Phosphininrings darstellt. Bei der Messung mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ( $\nu = 25$  bis  $1000$   $\text{mVs}^{-1}$ ) wurde keine Veränderung der Reversibilität beobachtet.



**Abbildung 3.62:** Cyclovoltamogramme von **1z** (links: Dichlormethan, rechts: Acetonitril). Die Messung erfolgte mit  $\nu = 100$  mV/s,  $[\text{N}^n\text{Bu}_4][\text{PF}_6]$  als Leitsalz ( $c = 0.1$  M) und wurde mit Decamethylferrocen gegen Ferrocen referenziert.

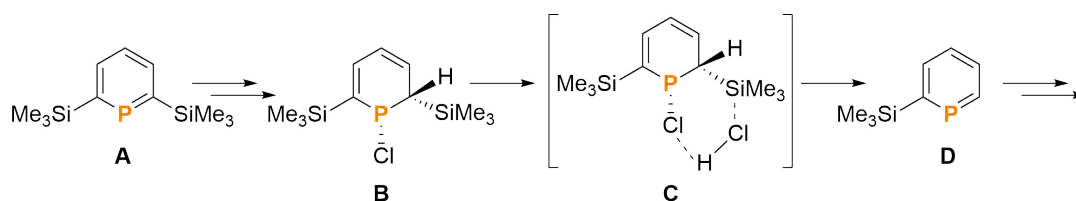
### 3.2.4.2 Protodesilylierung von Trimethylsilylphosphininen

Neben den Halogenen stellt auch die Trimethylsilylgruppe einen guten Ausgangspunkt für Funktionalisierungsreaktionen dar, beispielsweise als Abgangsgruppe in der Hiyama-Kreuzkupplung. Aufgrund der Fluorid- und Säurelabilität der Trimethylsilylgruppe ist die Protodesilylierung ebenfalls eine gute Möglichkeit das Substitutionsmuster von Phosphininen zu ändern. Die säureinduzierte Abspaltung der Trimethylsilylgruppen von 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphininen wurde bereits 2008 von BLUG *et al.* berichtet (**Abbildung 3.63**).<sup>[128]</sup>



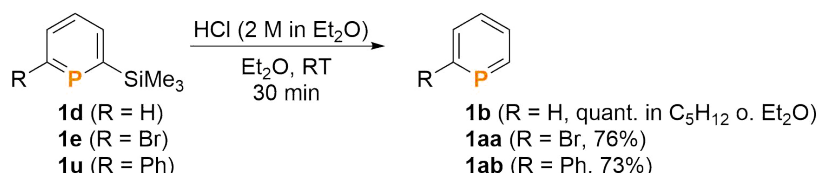
**Abbildung 3.63:** Protodesilylierung von 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphininen.

Die DFT-Berechnungen zur Protodesilylierung mit 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**A**) als Modellverbindung zeigten zwei mögliche Reaktionswege für den ersten Schritt des vorgeschlagenen Mechanismus (**Abbildung 3.64**). Zum einen kann HCl oxidativ an das Phosphoratom des Phosphinins **A** addieren, gefolgt von der Umlagerung des Protons zum  $\alpha$ -Kohlenstoffatom. Alternativ kann HCl auch an die P=C-Doppelbindung addieren, gefolgt von der Inversion des Phosphoratoms. Das gebildete Zwischenprodukt **B** formt mit einem weiterem HCl-Molekül den cyclischen Übergangszustand **C**, aus dem sich unter Chlortrimethylsilan-Abspaltung das 2-Trimethylsilylphosphinin (**D**) bildet. Dieses reagiert auf identischer Weise mit HCl zum unsubstituierten Phosphinin weiter.<sup>[128]</sup>



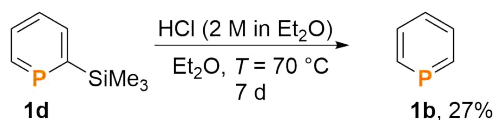
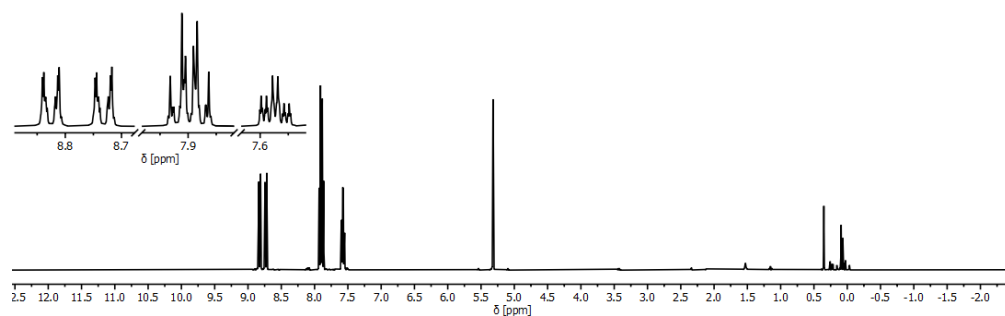
**Abbildung 3.64:** Vorgeschlagener Mechanismus der Protodesilylierung von *ortho*-Trimethylsilylphosphininen.

Die Gruppe um MÜLLER konnte die Bedingungen von BLUG *et al.* erfolgreich in der Protodesilylierung von 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**), 6-Brom-2-trimethylsilylphosphinin (**1e**) und 6-Phenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1u**) einsetzen (**Abbildung 3.65**). Während bei dem Brom- und Phenylderivat die Produkte isoliert werden konnten, wurde beim Phosphinin **1d** die Stammverbindung  $C_5H_5P$  (**1b**) aufgrund ihrer Flüchtigkeit nur als Lösung erhalten.<sup>[45,112]</sup>



**Abbildung 3.65:** Protodesilylierung der Phosphinine **1d**, **1e** und **1u**.

Der Siedepunkt von **1b** liegt mit  $T = 93\text{ °C}$ <sup>[145]</sup> für ein Phosphinin vergleichsweise niedrig und es wird leicht beim Abdestillieren des Lösungsmittel mit entfernt. Für einige Experimente wurde **1b** frei von Diethylether benötigt (siehe Kapitel 4.2.2 und 4.2.4), sodass für die Isolierung die Reaktion unter veränderter Aufarbeitung wiederholt wurde (**Abbildung 3.66**).<sup>[146,147]</sup> Der Ansatz wurde deutlich vergrößert und **1d** vorher durch Destillation äußerst rein isoliert. Nach der Protodesilylierung wurde das Nebenprodukt Chlortrimethylsilan, das Lösungsmittel Diethylether sowie der überschüssige HCl beim Dampfdruck von Argon bei  $T = -196\text{ °C}$  sehr vorsichtig unter Verwendung einer langen Vigreuxkolonne abdestilliert. Das Produkt wurde anschließend aus dem Destillationsumpf durch Kondensation, relativ sauber und vor allem frei von Diethylether erhalten (**Abbildung 3.67**).<sup>[147]</sup> Trotz des vorsichtigen Vorgehens konnte noch Phosphinin (**1b**) im abdestillierten Diethylether nachgewiesen werden und die isolierte Ausbeute lag deutlich unter der theoretischen Ausbeute. Diese Synthese ist verglichen mit der Zinn-Route von ASHE III (siehe Kapitel 3.1.2) jedoch deutlich einfacher durchzuführen und es kann auf giftige Zinnorganyle verzichtet werden.

Abbildung 3.66: Protodesilylierung von **1d**.Abbildung 3.67:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des isolierten Phosphinins (**1b**) in Dichlormethan- $d_2$ .

Während der säulenchromatographischen Aufreinigung von 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) wurde das Phosphinin teilweise protodesilyliert, dies war der Grund für die Notwendigkeit der veränderten Aufarbeitung bei der Phosphininsynthese über das Diazaphosphinin **3a** (siehe Kapitel 3.2.2). Das angestrebte Produkt **1m** wurde im Gemisch mit 2,3,5-Tris(trimethylsilyl)phosphinin (**1ac**) und 3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1ad**) erhalten. Das Abtrennen der für die Untersuchung in Kapitel 4 interessanten Nebenprodukte war nicht möglich.

Die Protodesilylierung des Phosphinins **1m** unter den Reaktionsbedingungen von BLUG *et al.* führte ausschließlich zur Abspaltung beider *ortho*-Trimethylsilylgruppen (Abbildung 3.68). Dass selbst nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden keine Protodesilylierung der *meta*-Trimethylsilylgruppen stattfindet, bekräftigt den vorgeschlagenen Mechanismus der Protodesilylierung. Der cyclische Übergangszustand kann sich mit den Trimethylsilylgruppen in der *meta*-Position nicht bilden.

Die Abspaltung aller Trimethylsilylgruppen beziehungsweise die selektive Abspaltung der *meta*-Trimethylsilylgruppen wurde nicht versucht, da sowohl das unsubstituierte Phosphinin (**1b**) als auch das 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1j**) auf anderen Wegen leichter zugänglich sind. Die Versuche zur selektiven Abspaltung nur einer *ortho*-Trimethylsilylgruppe waren leider erfolglos. Die Aktivierungsbarriere der zweiten Protodesilylierung scheint sich nicht stark von der ersten zu unterscheiden. Neben den Fällen, wo keine oder zweifache Protodesilylierung erfolgte, entstand immer das Produktgemisch aus allen drei Phosphininen.

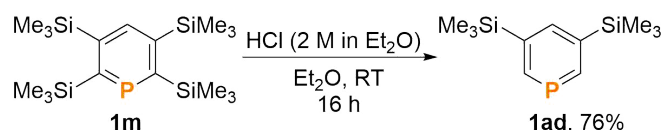


Abbildung 3.68: Protodesilylierung von Phosphinin **1m**.

Die Synthese der Stammverbindung Isophosphinolin (**7b**) durch Protodesilylierung von 3-Trimethylsilylisophosphinolin (**7a**) mit den erfolgreichen Reaktionsbedingungen der Protodesilylierung der Phosphinine führte zur Zersetzung des Isophosphinolins **7a** (Abbildung 3.69). Nach der Zugabe der Chlorwasserstoff-Diethylether-Lösung kam es zur Bildung einer großen Menge Feststoffes, welcher jedoch keine Phosphorverbindung enthielt. Die Identifikation der drei Signale ( $\delta = 51.8, -70.1$  und  $-112.2$  ppm) des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums der Lösung gelang nicht, jedoch konnte ausgeschlossen werden, dass es sich um **7b** handelt.

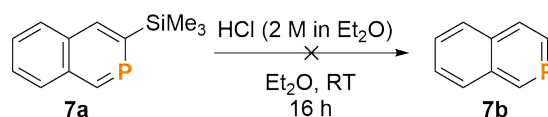


Abbildung 3.69: Fehlgeschlagene Protodesilylierung von Isophosphinolin **7a**.

### 3.2.5 Koordinationsverbindungen der Phosphinine

#### 3.2.5.1 Kupfer(I)- und Gold(I)-Komplexe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**), 6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1z**), 3-Trimethylsilylisophosphinolin (**7a**) und 6-(3-Pyrid-2-yl)phenyl-2-(trimethylsilyl)phosphinin (**1v**) mit den Cu(I)- und/oder Gold(I)-Metall-Präkursoren  $\text{CuCl} \cdot \text{SMe}_2$ ,  $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ ,  $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$  und  $\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$  umgesetzt. Bei allen Reaktionen wurden Ligand und Metall-Präkursor in ein Young-NMR-Röhrchen gefüllt und nach der Zugabe von Dichlormethan in regelmäßigen Abständen geschüttelt bis die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren einen vollständigen Umsatz zeigten (Abbildung 3.70).

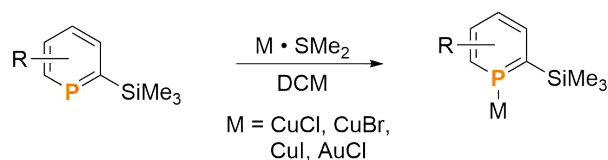
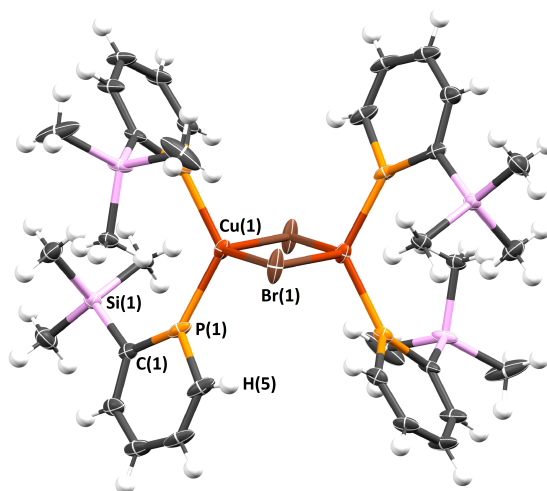


Abbildung 3.70: Generelle Synthese von Phosphinin-Kupfer(I)- beziehungsweise Phosphinin-Gold(I)-Komplexe.

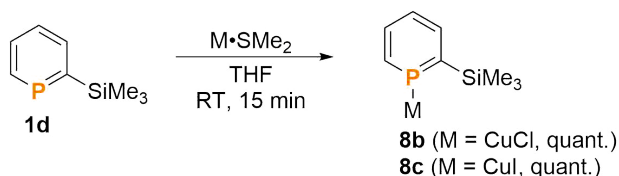
### 3 Synthese von neuartigen Phosphininen und deren Koordinationschemie

HABICHT gelang bereits die erfolgreiche Koordination von 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) mit  $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$  und  $\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$ . Im Kristall handelt es sich bei dem Kupfer(I)bromid-Komplex um ein halogenverbrücktes Dimer des Types  $[(\mathbf{1d})_2\text{CuBr}]_2$  (**8a**) (**Abbildung 3.71**).<sup>[45,112]</sup>



**Abbildung 3.71:** Molekülstruktur von  $[(\mathbf{1d})_2\text{CuBr}]_2$  (**8a**) im Kristall.<sup>[45,112]</sup>  
Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

Um den Einfluss der Halogenide auf die Komplexierung zu untersuchen wurde 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) mit  $\text{CuCl} \cdot \text{SMe}_2$  und  $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$  und einem Ligand-zu-Metall-Verhältnis von zwei zu eins durchgeführt (**Abbildung 3.72**). Für beide Halogenide konnten die Produkte **8b** ( $\text{CuCl}$ ) und **8c** ( $\text{CuI}$ ) in quantitativen Ausbeuten erhalten werden. Die Signale in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigten eine für Kupfer(I)-Phosphinin-Komplexe typische Verbreiterung und Verschiebung der Signale im Vergleich zum Edukt (**1d**:  $\delta = 230.7$  ppm; **8a**:  $\delta = 189.3$  ppm<sup>[112]</sup>; **8b**:  $\delta = 191.1$  ppm; **8c**:  $\delta = 200.8$  ppm; **Abbildung 3.73**). Auch wenn kein geeigneter Kristall für die Röntgendiffraktometrie erhalten wurde, lässt die quantitative Umsetzung die Vermutung zu, dass auch mit Chlorid und Iodid Dimere gebildet werden.



**Abbildung 3.72:** Synthese der Komplexe  $[(\mathbf{1d})_m(\text{CuCl})_n]$  (**8b**) und  $[(\mathbf{1d})_m(\text{CuI})_n]$  (**8c**).



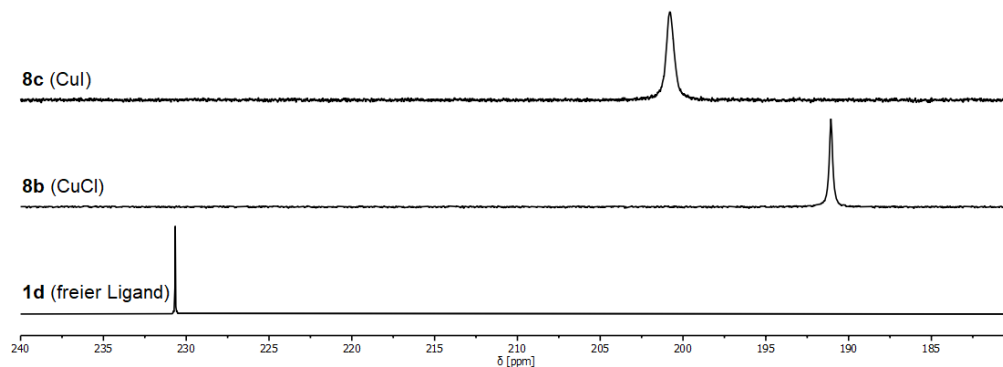


Abbildung 3.73:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1d** (unten), **8b** (Mitte) und **8c** (oben).

Die Koordinationsversuche von 6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1z**) mit  $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$  und  $\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$  erfolgten im Verhältnis Ligand-zu-Metall von eins zu eins und bei der Synthese des Goldkomplexes wurde unter Ausschluss von Licht gearbeitet (Abbildung 3.74). Wie schon zuvor konnte auch in diesen Fällen eine Verbreiterung und Verschiebung der Signale in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (Abbildung 3.75) beobachtet werden, was für eine erfolgreiche Koordination über das Phosphoratom spricht (**1z**:  $\delta = 219.1$  ppm; **8d**:  $\delta = 189.1$  ppm; **8e**:  $\delta = 170.1$  ppm).

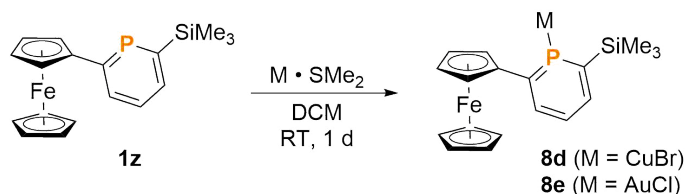


Abbildung 3.74: Synthese der Komplexe  $[(\mathbf{1z})_m(\text{CuBr})_n]$  (**8d**) und  $[(\mathbf{1z})\text{AuCl}]$  (**8e**).

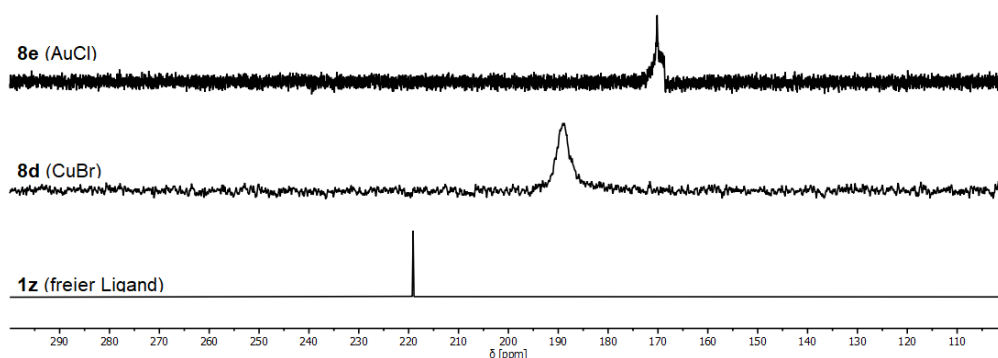
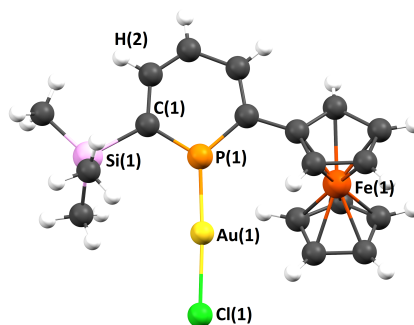


Abbildung 3.75:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1z** (unten), **8d** (Mitte) und **8e** (oben).

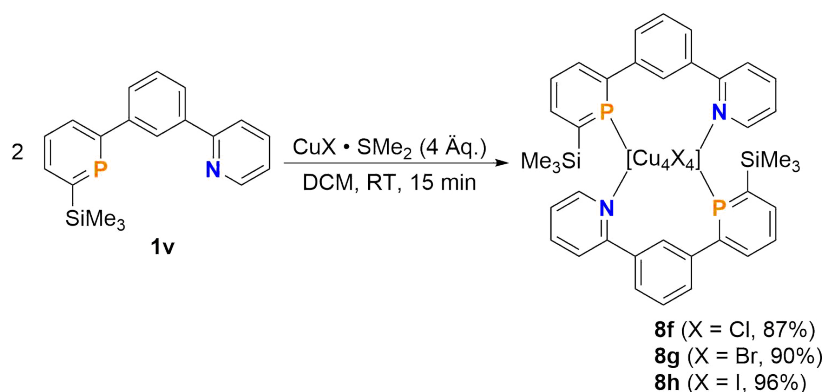
### 3 Synthese von neuartigen Phosphininen und deren Koordinationschemie

Die durch Übersichten einer Dichlormethanolösung mit *n*-Pentan erhaltenen rote Kristalle beider Komplexe waren für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse von unzureichender Qualität. Beim Gold(I)chlorid-Komplex **8e** genügte die Qualität der Kristalle zumindest um die erfolgreiche Synthese und die erwartete Konnektivität mittels Röntgendiffraktometrie zu bestätigen (**Abbildung 3.76**).

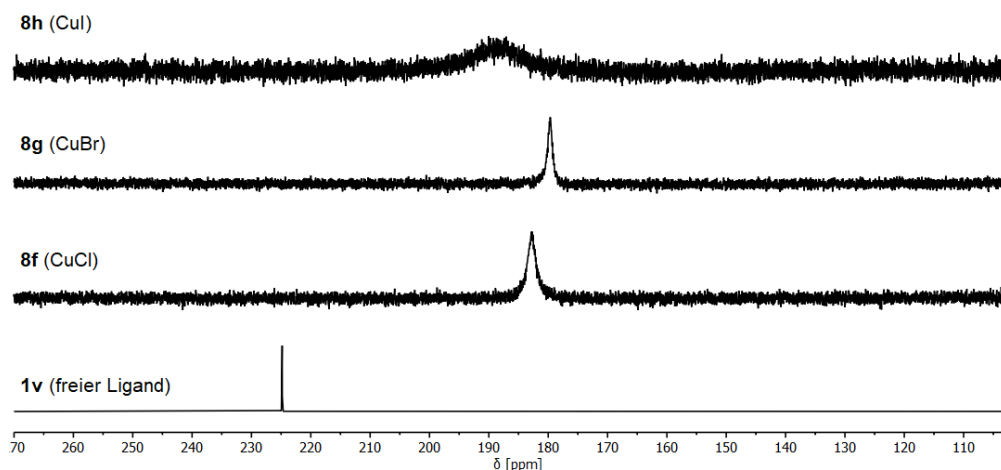


**Abbildung 3.76:** Konnektivität des Komplexes [(**1z**)AuCl] (**8e**) im Kristall.

Auch der Koordinationsversuch des 6-(3-Pyrid-2-yl)phenyl-2-(trimethylsilyl)phosphinin (**1v**) mit  $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$  fand mit einem Ligand-zu-Metall-Verhältnis von eins zu eins statt. Die geringe Ausbeute, sowie die erhaltene Molekülstruktur im Kristall (*vide infra*) belegen, dass ein Verhältnis von eins zu zwei notwendig ist. Die Koordination wurde mit diesem Verhältnis mit  $\text{CuCl} \cdot \text{SMe}_2$ ,  $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$  und  $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$  durchgeführt und in allen Fällen das jeweilige Produkt in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten (**Abbildung 3.77**). Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe zeigen alle eine starke Verschiebung und Verbreiterung des Signals, was ein deutliches Indiz für eine erfolgreiche Koordination ist (**Abbildung 3.78**).

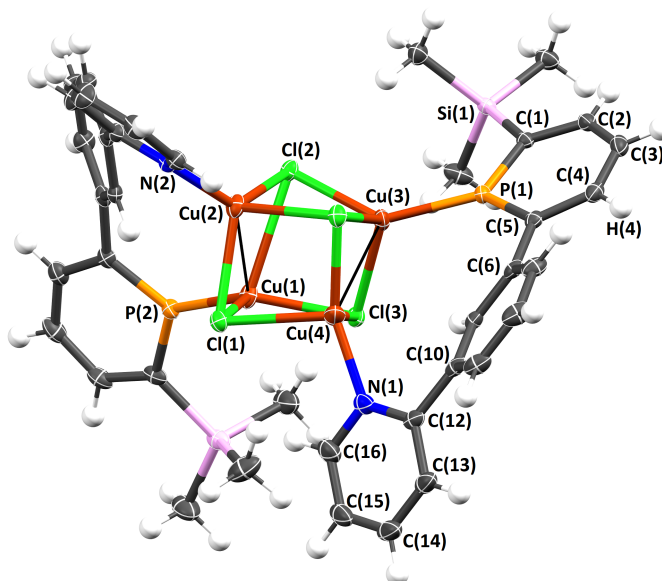


**Abbildung 3.77:** Synthese der Komplexe [(**1v**)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>] (**8f**), [(**1v**)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>] (**8g**) und [(**1v**)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>] (**8h**).

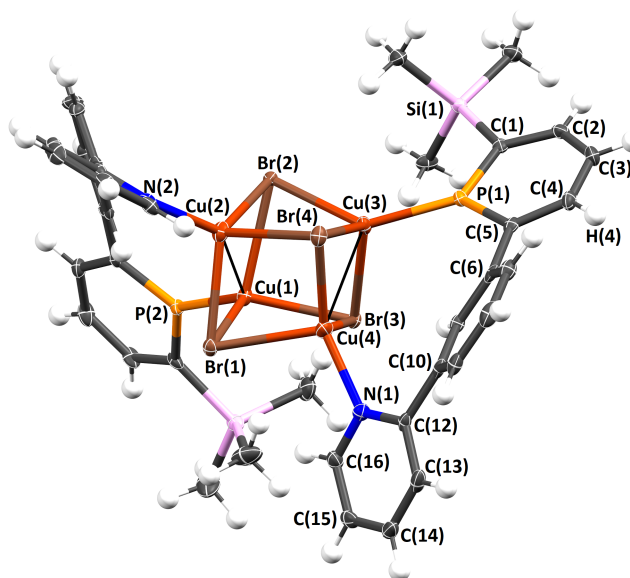


**Abbildung 3.78:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von freiem **1v** (unten), dem Kupfer(I)chlorid-Komplex **8f** (2. von unten), dem Kupfer(I)bromid-Komplex **8g** (3. von unten) und dem Kupfer(I)iodid-Komplex **8h** (oben).

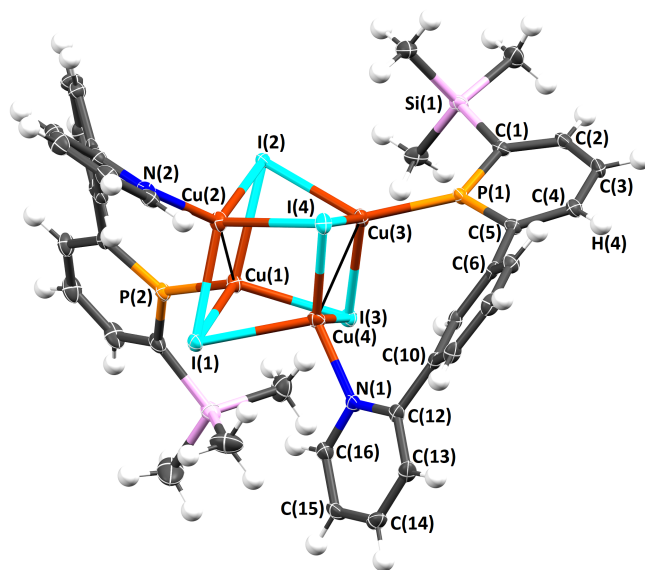
Durch langsames Verdampfen einer Dichlormethanlösung konnten alle drei Komplexe als gelbe Kristalle erhalten werden, die für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstrukturen im Kristall zeigen, dass es sich interessanterweise bei allen um einen verzerrten Kupfer(I)-Halogen-Heterocuban handelt (**Abbildung 3.79**, **3.80** und **3.81**). Die Bindungslängen und -winkel des Phosphinins **1v** weichen als Ligand im Komplex nicht stark von der freien Verbindung ab (**Tabelle 3.5**). Die von den Halogenen abhängige Verzerrung der Kupfer(I)-Halogen-Heterocubane nimmt von **8f** (Cl) nach **8h** (I) zu. Der durchschnittliche Cu(N)-X-Cu(P)-Winkel ändert sich von  $68^\circ$  (Cl) über  $64^\circ$  (Br) nach  $59^\circ$  (I) und der durchschnittliche Cu(N)-Cu(P)-Abstand nimmt von  $2.80 \text{ \AA}$  (Cl) über  $2.70 \text{ \AA}$  (Br) nach  $2.65 \text{ \AA}$  (I) ab (**Tabelle 3.6**). Die Entfernung der Kupferatome ist in **8h** (I) und **8g** (Br) kleiner und in **8f** (Cl) identisch mit der Summe der van der Waals-Radii der beiden Kupferatome ( $r_{\text{Cu}} = 1.40 \text{ \AA}$ )<sup>[148]</sup>, was ein Indiz für eine mögliche Kupfer-Kupfer-Bindung bzw. cuprophilie Wechselwirkungen ist.<sup>[148,149]</sup>



**Abbildung 3.79:** Molekülstruktur des Komplexes  $[(1v)_2Cu_4Cl_4]$  (**8f**) im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.



**Abbildung 3.80:** Molekülstruktur des Komplexes  $[(1v)_2Cu_4Br_4]$  (**8g**) im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.



**Abbildung 3.81:** Molekülstruktur des Komplexes  $[(\mathbf{1v})_2\text{Cu}_4\text{I}_4]$  (**8h**) im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

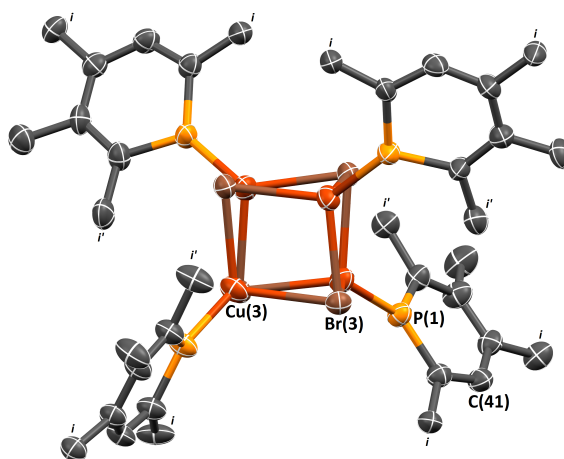
**Tabelle 3.5:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Phosphinins **1v** sowohl als freie Verbindung als auch in den Komplexen  $[(\mathbf{1v})_2\text{Cu}_4\text{X}_4]$ .

	<b>1v</b>	<b>8f</b> (X = Cl)	<b>8g</b> (X = Br)	<b>8h</b> (X = I)
P(1)-C(1)	1.733 Å	1.728 Å	1.728 Å	1.733 Å
C(1)-C(2)	1.396 Å	1.397 Å	1.399 Å	1.398 Å
C(2)-C(3)	1.388 Å	1.388 Å	1.385 Å	1.379 Å
C(3)-C(4)	1.389 Å	1.387 Å	1.388 Å	1.393 Å
C(4)-C(5)	1.393 Å	1.398 Å	1.394 Å	1.401 Å
C(5)-P(1)	1.749 Å	1.748 Å	1.746 Å	1.741 Å
C(1)-Si(1)	1.884 Å	1.891 Å	1.891 Å	1.889 Å
N(1)-C(12)	1.349 Å	1.351 Å	1.354 Å	1.353 Å
C(12)-C(13)	1.395 Å	1.389 Å	1.390 Å	1.389 Å
C(13)-C(14)	1.382 Å	1.376 Å	1.374 Å	1.378 Å
C(14)-C(15)	1.384 Å	1.368 Å	1.370 Å	1.387 Å
C(15)-C(16)	1.388 Å	1.386 Å	1.383 Å	1.381 Å
C(16)-N(1)	1.335 Å	1.341 Å	1.339 Å	1.341 Å
P(1)-C(1)-Si(1)	118.28°	117.70°	117.95°	118.46°
C(1)-P(1)-C(5)	103.45°	105.56°	105.69°	105.73°
C(12)-N(1)-C(16)	117.73°	118.56°	118.98°	117.75°

**Tabelle 3.6:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Kupfer-Halogen-Clusters der Komplexe  $[(\mathbf{1v})_2\text{Cu}_4\text{X}_4]$ .

	<b>8f</b> (X = Cl)	<b>8g</b> (X = Br)	<b>8h</b> (X = I)
P(2)-Cu(1)	2.169 Å	2.189 Å	2.226 Å
P(1)-Cu(3)	2.185 Å	2.198 Å	2.223 Å
N(2)-Cu(2)	1.988 Å	2.014 Å	2.058 Å
N(1)-Cu(4)	1.965 Å	2.016 Å	2.057 Å
Cu(1)-Cu(2)	2.843 Å	2.730 Å	2.648 Å
Cu(3)-Cu(4)	2.751 Å	2.677 Å	2.642 Å
Cu(1)-X(1)	2.367 Å	2.526 Å	2.698 Å
Cu(1)-X(3)	2.290 Å	2.456 Å	2.636 Å
Cu(1)-X(1)-Cu(2)	72.56°	65.11°	58.74°
Cu(3)-X(3)-Cu(4)	63.52°	61.91°	58.30°

Von den mehreren bekannten Beispielen von Kupfer(I)-Halogen-Heterocubanen wurde vermutlich der Cluster  $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Pyridin})_4]$ , welcher lumineszierende Eigenschaften aufweist, am intensivsten untersucht.<sup>[150–152]</sup> 2014 berichtete ROESCH *et al.* von der Synthese eines als Feststoff orange lumineszierenden Kupfer(I)bromid-Heterocuban-Komplexes mit Phosphininliganden (**Abbildung 3.82**). Dieser stellt das erste Beispiel eines tetrameren Kupfer(I)-Phosphinin-Komplexes dar. Als Ligand wurde ein axial chirales Triarylphosphinin verwendet.<sup>[153]</sup>



**Abbildung 3.82:** Molekülstruktur des Kupfer(I)bromid-Heterocubane von ROESCH *et al.* im Kristall.<sup>[153]</sup> Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Wasserstoffatome und Arylsubstituenten ( $i = \text{Ph}$ ,  $i' = 2,3\text{-Xyl}$ ) der Phosphinine sind der Übersicht halber weggelassen.

Aufgrund dessen wurde auch die Lumineszenz der Kupfer(I)-Halogen-Komplexe des Phosphinin **1v** untersucht. In Lösung weist keiner der Komplexe bei Bestrahlung mit UV-Licht lumineszierende Eigenschaften auf, auch nicht bei tiefen Temperaturen. Als Feststoff bei Raumtemperatur luminesziert lediglich der Iodid-Komplex **8h** bei Bestrahlung mit UV-Licht, jedoch nur sehr schwach. Nach Abkühlen des Feststoffes in flüssigem Stickstoff zeigen sowohl der Bromid-Komplex **8g** als auch der Iodid-Komplex **8h** eine deutliche Lumineszenz bei Bestrahlung mit UV-Licht (**Abbildung 3.83**). Nach subjektivem Empfinden ist die Lumineszenz beim Iodid-Komplex **8h** stärker, eine quantitative Messung steht jedoch noch aus.



**Abbildung 3.83:** Lumineszenz unter UV-Licht, von links nach rechts: **8g** (RT), **8g** ( $T = -196\text{ °C}$ ), **8h** (RT) und **8h** ( $T = -196\text{ °C}$ ).

Im Kupfer-Bromid-Phosphinin-Cluster von ROESCH *et al.* sind die Kupfer-Kupfer-Abstände deutlich größer als die Summe der van der Waals-Radii. TD-DFT-Berechnungen ergaben, dass es sich bei der Anregung um ein Metall und Halogenid-zu-Phosphinin-Ladungstransfer (XMLCT) handelt.<sup>[153]</sup> Der Cluster  $[\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-Phenylpyridin})_4]$  besitzt zwei Emissionsbanden. HE (high energy) wird dem Halogenid-zu-Ligand-Ladungstransfer (XLCT,  $\text{I}^- \rightarrow 4\text{-Phenylpyridin}$ ) zugeordnet, während LE (low energy) einem gemischten Halogenid-zu-Metall-Ladungstransfer (XMCT) zugeordnet wird. Für die Letztere ist der Kupfer-Kupfer-Abstand ein fundamentaler Parameter und muss geringer sein als die Summe der van der Waals-Radii.<sup>[150]</sup> Die deutlichen Unterschiede der beobachteten Emission der drei synthetisierten Kupfer-Halogencluster **8f**, **8g** und **8h**, besonders unter Berücksichtigung der Kupfer-Kupfer-Abstände, ist ein Indiz dafür, dass möglicherweise ein XMCT-Vorgang für die Lumineszenz verantwortlich ist. Entsprechende Berechnungen stehen jedoch ebenfalls noch aus.

Zur Untersuchung der Koordinationschemie von 3-Trimethylsilylisophosphinolin (**7a**) wurden Komplezierungsreaktionen mit  $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$  und  $\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$  durchgeführt mit einem Ligand-zu-Metall-Verhältnis von eins zu eins. In beiden Fällen konnte die für eine Koordination sprechende Veränderung der chemischen Verschiebung und die Verbreiterung der Signale in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beobachtet werden (**7a**:  $\delta = 212.8\text{ ppm}$ ; **8i**:  $\delta = 167.3\text{ ppm}$ ; **8j**:  $\delta = 178.1\text{ ppm}$ ; **Abbildung 3.84**).

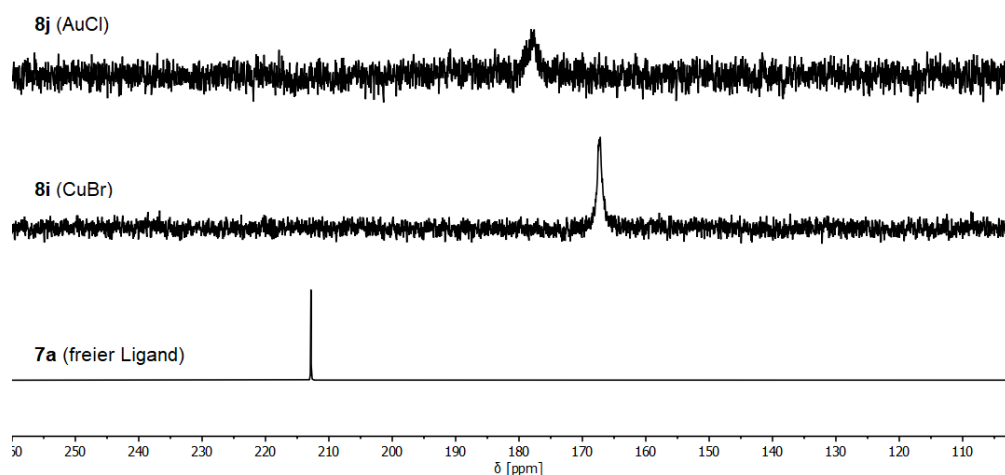


Abbildung 3.84:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **7a** (unten), **8i** (Mitte) und **8j** (oben).

Die bei den Kristallisationsansätzen entstanden, nicht kristallinen Feststoffe ließen sich nicht wieder lösen, um die Kristallisationsansätze unter anderen Bedingungen durchzuführen. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich die Komplexe während des Versuchs der Kristallisation verändert haben. MEI und GRÜTZMACHER beschrieben für andere Isophosphinoline ein ähnliches Verhalten bei der Komplexierung mit  $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$  und  $\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$ . Sie beobachteten, dass die Isophosphinolin-Liganden der Komplexe polymerisieren.<sup>[154]</sup> Es ist daher anzunehmen, dass dies auch hier der Fall ist (Abbildung 3.85).

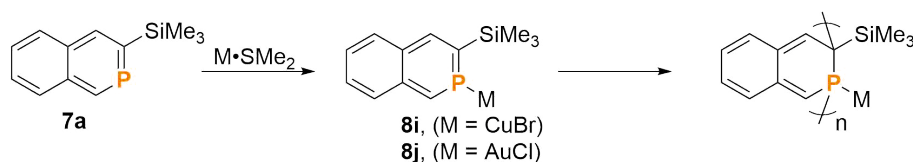
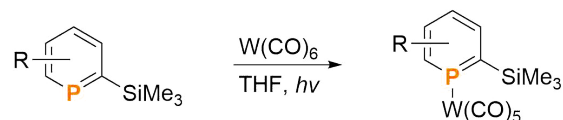


Abbildung 3.85: Synthese von **8i** und **8j**, sowie mögliche Polymerisation.

### 3.2.5.2 Wolfram(0)-Komplexe

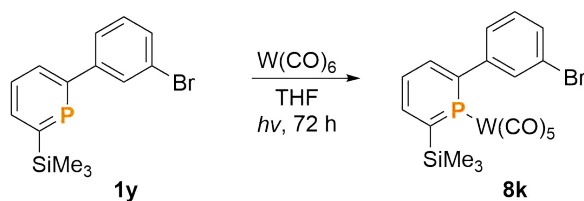
Zur Synthese von Phosphinin-Wolfram(0)-Komplexen wurde das entsprechende Phosphinin mit einer äquimolaren Menge an  $\text{W}(\text{CO})_6$  in Tetrahydrofuran versetzt und mit UV-Licht bestrahlt, bis die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren einen vollständigen Umsatz anzeigten (Abbildung 3.86).



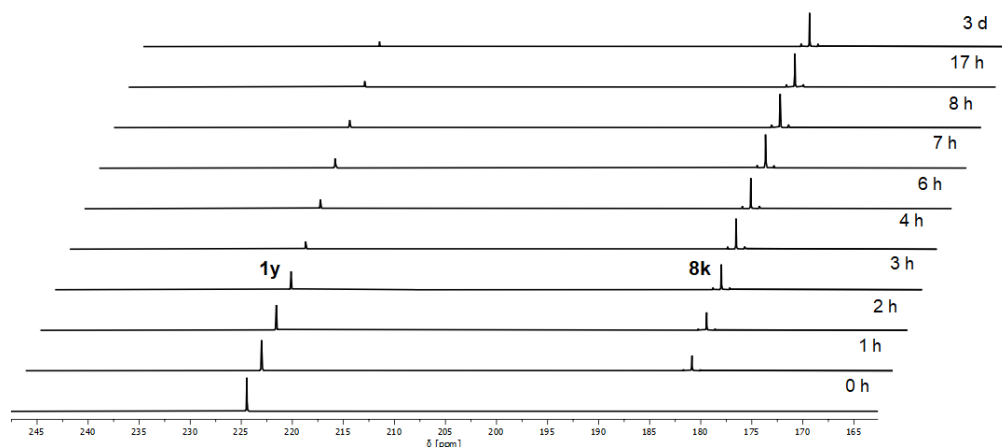


**Abbildung 3.86:** Generelle Synthese von Phosphinin-Wolfram(0)-Komplexen.

Die Koordination des beim Versuch der Synthese von 1,3-Bis(2-(trimethylsilyl)phosphinin-6-yl)benzol (**1x**) angefallenen 6-(3-Bromphenyl)-2-trimethylsilylphosphinins (**1y**) mit Wolfram(0) benötigte 30 Stunden (**Abbildung 3.87**). Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte wie erwartet ausschließlich das Entstehen eines neuen Signals beobachtet werden (**Abbildung 3.88**). Die Veränderung der chemischen Verschiebung (**1y**:  $\delta = 224.4$  ppm; **8k**:  $\delta = 182.3$  ppm) und die Kopplungskonstante der Satelliten ( $^{\text{Sat}}J_{\text{P,W}} = 266.6$  Hz) bestätigt eine erfolgreiche  $\sigma$ -Koordination.



**Abbildung 3.87:** Synthese des Komplexes  $[(\mathbf{1y})\text{W}(\text{CO})_5]$  (**8k**).

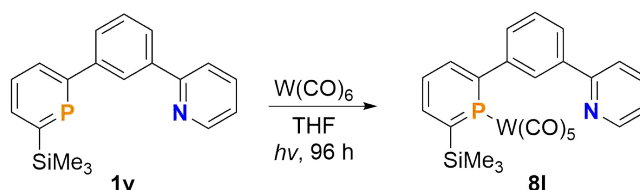


**Abbildung 3.88:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Reaktionsverlaufs der Synthese von  $[(\mathbf{1y})\text{W}(\text{CO})_5]$  (**8k**).

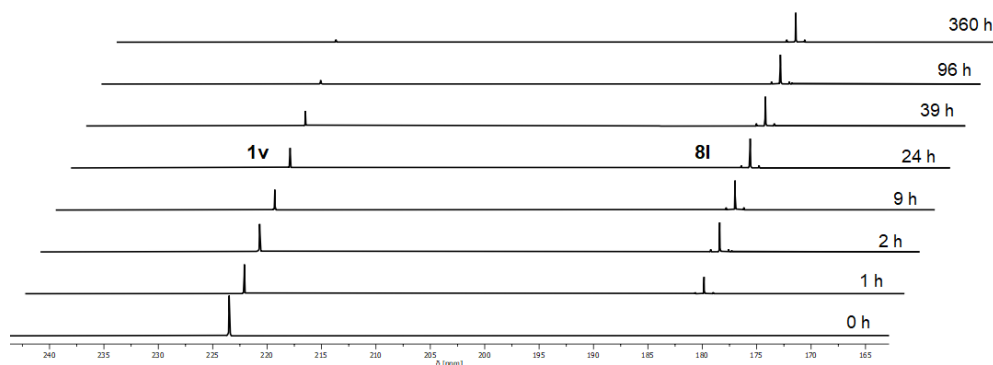
Die während der Komplexbildung von 6-(3-Pyrid-2-yl)phenyl-2-(trimethylsilyl)phosphinidene (**1v**) mit  $\text{W}(\text{CO})_6$  regelmäßig aufgenommenen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigten vollen Umsatz nach vier Tagen (**Abbildung 3.89**). Wie schon beim vorherigen

### 3 Synthese von neuartigen Phosphinen und deren Koordinationschemie

Phosphinin wurde nur ein einziges neues Signal beobachtet, das die für eine Phosphinin-Wolfram(0)- $\sigma$ -Komplex typische Verschiebung (**1v**:  $\delta = 224.8$  ppm; **81**:  $\delta = 180.5$  ppm) und Kopplungskonstante der Satelliten ( $J_{P,W}^{\text{Sat}} = 265.6$  Hz) aufweist (**Abbildung 3.90**). Bei der Komplexbildung von 2-(2'-Pyridyl)-4,6-diphenylphosphinin mit  $W(CO)_6$  koordiniert der Ligand zuerst über das Phosphoratom an das Wolfram(0) später jedoch bidentat auch über das Stickstoffatom.<sup>[52,155]</sup> Um zu überprüfen, ob auch bei Phosphinin **1v** eine bidentate Koordination erfolgt, wurde die Probe für weitere elf Tage bestrahlt. Aufgrund des größeren Abstands zwischen Phosphoratom und Stickstoffatom fand jedoch keine Chelatisierung statt.

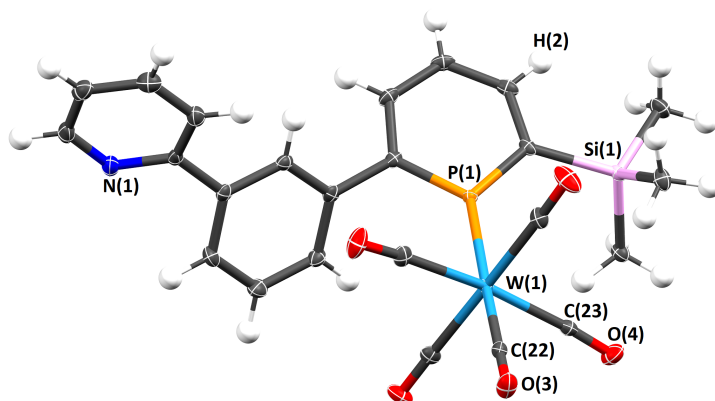


**Abbildung 3.89:** Synthese des Komplexes  $[(1v)W(CO)_5]$  (**81**).



**Abbildung 3.90:**  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren des Reaktionsverlaufs der Synthese von  $[(1v)W(CO)_5]$  (**81**).

Die Röntgenstrukturanalyse der durch langsames Abkühlen einer gesättigten Acetonitrillösung erhaltenen Kristalle bestätigt die Ergebnisse der NMR-Spektren. Es handelt sich bei **81** um einen Pentacarbonylwolfram(0)-Komplex in dem ausschließlich das Phosphoratom an das Wolframatom koordiniert (**Abbildung 3.91**). Die Bindungslängen und -winkel von **1v** ändern sich kaum durch die Komplexbildung (**Tabelle 3.7**), lediglich der Winkel Si(1)-C(1)-P(1) vergrößert sich leicht um  $4.5^\circ$ , wahrscheinlich aufgrund der Abstoßung der sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylgruppe mit dem  $[W(CO)_5]$ -Fragment.



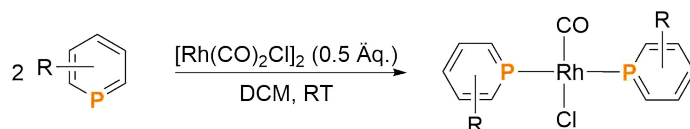
**Abbildung 3.91:** Molekülstruktur des Komplexes  $[(1v)W(CO)_5]$  (**81**) im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

**Tabelle 3.7:** Ausgewählte Bindungslängen des Komplexes **81**.

Bindung	Länge
P(1)-W(1)	2.508 Å
W(1)-C(22)	2.007 Å
W(1)-C(23)	2.051 Å
C(22)-O(3)	1.142 Å
C(23)-O(4)	1.137 Å

### 3.2.5.3 Rhodium(I)-Komplexe

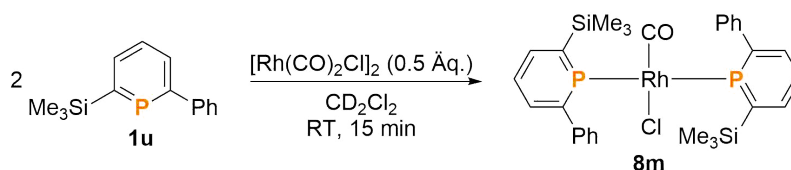
Die Synthese von Phosphinin-Rhodium(I)-Komplexen mit 6-Phenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1u**), 6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1z**), 3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1ad**) und 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) als Liganden erfolgte in Dichlormethan mit  $[Rh(CO)_2Cl]_2$ . Da von anderen Phosphininen, 1-Phosphabarrelenen und anderen Phosphorverbindungen bekannt ist,<sup>[60]</sup> dass  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  Komplexe der Zusammensetzung *trans*- $[L_2Rh(CO)Cl]$  bildet, wurden die Reaktion immer im Ligand-zu-Metall-Verhältnis von zwei zu eins (Ligand-zu- $[Rh(CO)_2Cl]_2$  4:1) durchgeführt (**Abbildung 3.92**).



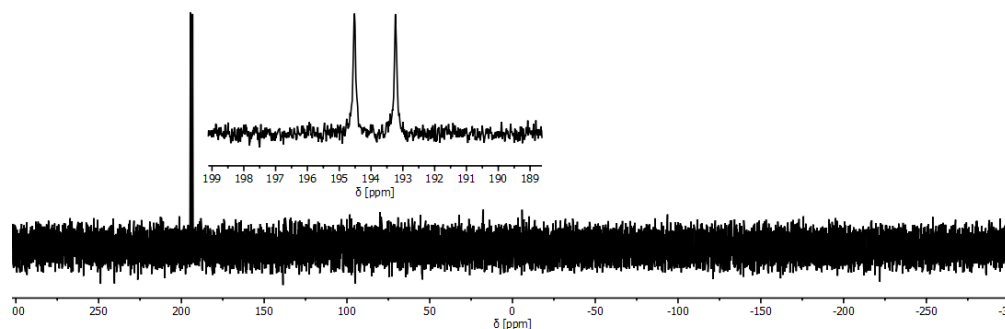
**Abbildung 3.92:** Generelle Synthese von Phosphinin-Rhodium(I)-Komplexen.

### 3 Synthese von neuartigen Phosphininen und deren Koordinationschemie

Die Koordination von **1u** erfolgte innerhalb von 15 Minuten und es konnte am Anfang der Reaktion eine Gasentwicklung beobachtet werden, was ein Indiz für das freiwerdende Kohlenstoffmonoxid ist (**Abbildung 3.93**).<sup>[156]</sup> Die erfolgreiche  $\sigma$ -Koordination des Phosphinins **1u** wurde durch die chemische Verschiebung ( $\delta = 193.9$  ppm) und Kopplungskonstante ( $^1J_{\text{P,Rh}} = 210.0$  Hz) des Signals im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt (**Abbildung 3.94**). Bei allen Kristallisationsansätzen wurden leider nur Kristalle des Edukts erhalten. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass auch in diesem Fall der quadratisch planare Komplex *trans*- $[(\mathbf{1u})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$  (**8m**) gebildet wurde.

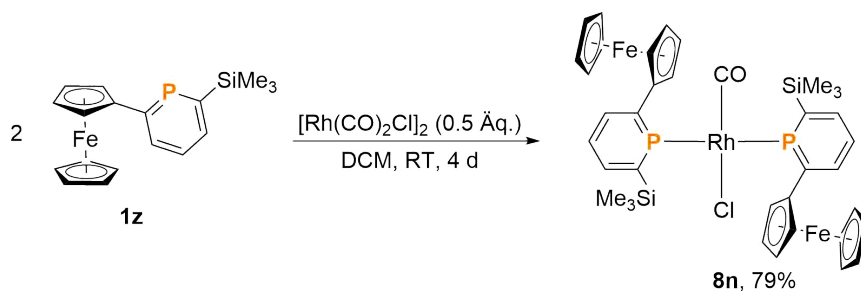


**Abbildung 3.93:** Synthese des Komplexes  $[(\mathbf{1u})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$  (**8m**).

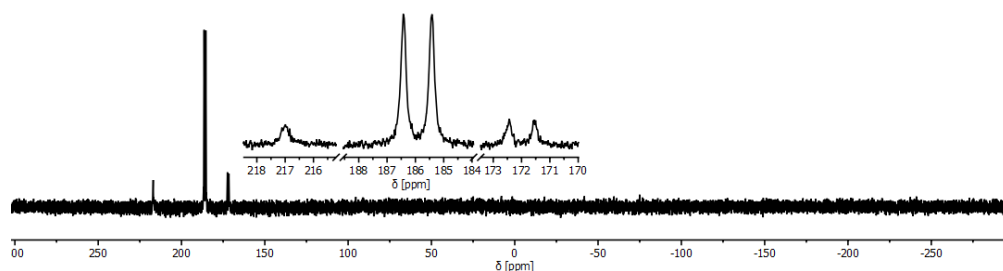


**Abbildung 3.94:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $[(\mathbf{1u})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$  (**8m**).

Das Signal des Produkts der Koordination von **1z** mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  zeigt die typische Verschiebung und Kopplungskonstante ( $\delta = 185.9$  ppm;  $^1J_{\text{P,Rh}} = 164.6$  Hz) (**Abbildung 3.95** und **3.96**). Neben dem Produktsignal waren noch zwei weitere kleine Signale zu beobachten, zum einem der freie Ligand ( $\delta = 217.0$  ppm) und zum anderen ein weiterer Rhodium-Komplex ( $\delta = 172.0$  ppm;  $^1J_{\text{P,Rh}} = 143.2$  Hz). Nach der Kristallisation durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels wurde der Komplex sauber als rote Kristalle erhalten.



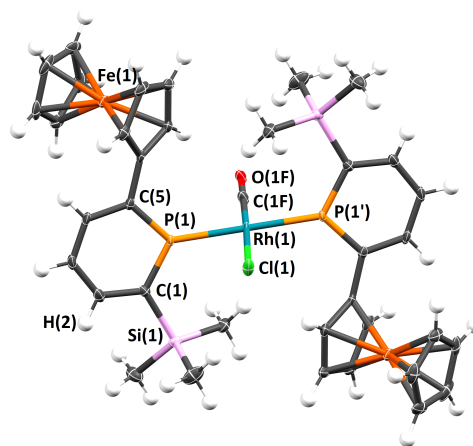
**Abbildung 3.95:** Synthese des Komplexes  $[(\mathbf{1z})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$  ( $\mathbf{8n}$ ).



**Abbildung 3.96:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Synthese von  $[(\mathbf{1z})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$  ( $\mathbf{8n}$ ).

Die  $\text{CO-A}_1$ -Streckschwingungen in IR-Spektren von  $[\text{L}_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ -Komplexen wird genutzt, um die elektronischen Eigenschaften von Liganden zu untersuchen (siehe Kapitel 1.3.3.1). Der Wert für  $[(\mathbf{1z})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$  ( $\mathbf{8n}$ ) liegt mit  $\tilde{\nu} = 1976 \text{ cm}^{-1}$  deutlich niedriger als für  $[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$  ( $\tilde{\nu} = 2016 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie für  $[(\mathbf{1a})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$  ( $\tilde{\nu} = 1999 \text{ cm}^{-1}$ ) und eher im Bereich für  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$  ( $\tilde{\nu} = 1978 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[60,61]</sup> Die Netto-Donoreigenschaften von 6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphin ( $\mathbf{1z}$ ) sollte demnach deutlich größer sein als die von 2,4,6-Triphenylphosphin ( $\mathbf{1a}$ ).

Die bei der Aufreinigung erhaltenen Kristalle von  $[(\mathbf{1z})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$  ( $\mathbf{8n}$ ) waren für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet (**Abbildung 3.97**). Der Komplex  $\mathbf{8n}$  weist im Kristall erwartungsgemäß eine quadratisch planare Geometrie mit *trans*-ständigen Phosphinliganden auf, deren Bindungslängen und -winkel in den typischen Bereichen für Trimethylsilylphosphine liegen (zum Vergleich siehe Phosphin  $\mathbf{1v}$ , Kapitel 3.2.4.1, **Tabelle 3.4**). Der Rh-P-Abstand beträgt  $2.301 \text{ \AA}$ , der Rh-Cl-Abstand  $2.347 \text{ \AA}$  und der Rh-CO-Abstand  $1.786 \text{ \AA}$ . Die im Vergleich zum entsprechenden 2,4,6-Triphenylphosphin-Komplex größere CO-Bindungslänge ( $1.138 \text{ \AA}$ ) bestätigt die Ergebnisse des IR-Spektrums (**Tabelle 3.8**).



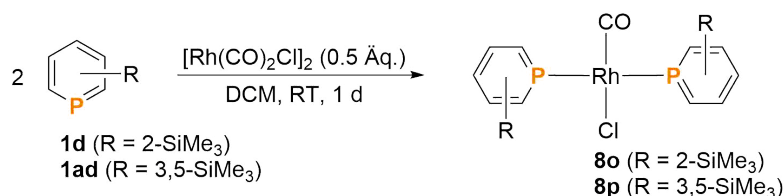
**Abbildung 3.97:** Molekülstruktur des Komplexes  $[(1z)_2Rh(CO)Cl]$  (**8n**) im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

**Tabelle 3.8:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Komplexes **8n** im Vergleich zum 2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**)-Komplex.

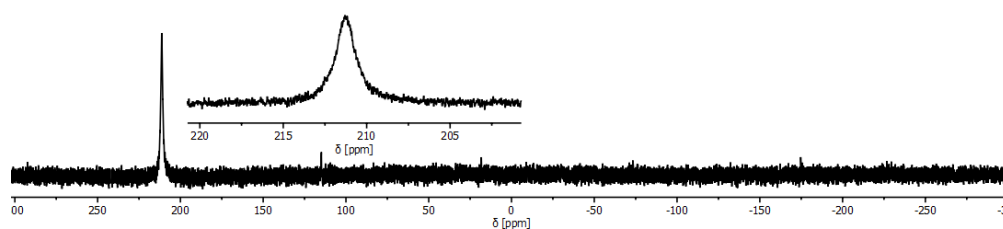
Bindung/Winkel	$[(1z)_2Rh(CO)Cl]$ ( <b>8n</b> )	$[(1a)_2Rh(CO)Cl]$ <sup>[60]</sup>
P(1)-C(1)	1.722 Å	1.716 Å
P(1)-C(5)	1.733 Å	1.723 Å
C(1)-Si(1)	1.895 Å	–
P(1)-C(1)-Si(1)	120.85°	–
C(1)-P(1)-C(5)	107.18°	105.82°
P(1)-Rh(1)	2.298 Å	2.281 Å
Rh(1)-Cl(1)	2.369 Å	2.347 Å
Rh(1)-C(1F)	1.787 Å	1.825 Å
C(1F)-O(1F)	1.128 Å	1.105 Å
P(1)-Rh(1)-C(1F)	91.22°	91.29°
P(1)-Rh(1)-Cl(1)	87.41°	89.40°
P(1)-Rh(1)-P(1')	180.00°	179.03°

Bei den Koordinationsversuchen von 3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1ad**) und 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) mit  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  konnte in beiden Fällen das erwartete Produkt nicht isoliert werden (**Abbildung 3.98**). Die Veränderung der chemischen Verschiebung im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei dem Koordinationsversuch mit **1d** ( $\delta = 211.3$  ppm) spricht für eine erfolgreiche Koordination, jedoch war das Signal ungewöhnlich stark verbreitert (**Abbildung 3.99**). Es war daher nicht möglich

die Koordination durch die Kopplungskonstante ( $^1J_{P,Rh}$ ) zu bestätigen, auch gelang es nicht, Einkristalle zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

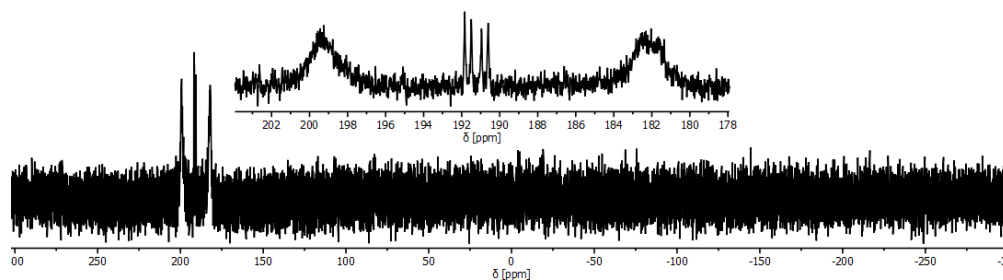


**Abbildung 3.98:** Versuchte Synthese der Komplexe  $[(\mathbf{1d})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$  (**8o**) und  $[(\mathbf{1ad})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$  (**8p**).



**Abbildung 3.99:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Koordinationsversuchs von **1d** mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ .

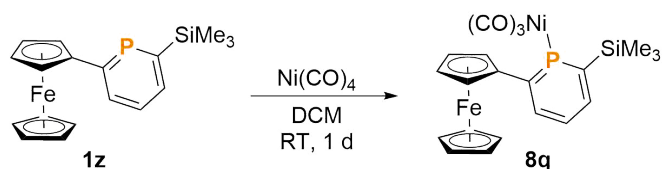
Beim Versuch der Koordination von **1ad** mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  zeigte das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum anstatt des erwarteten Dubletts zwei sehr breite Signale bei  $\delta = 199.3$  und  $182.2$  ppm und ein scharfes Signal bei  $\delta = 191.2$  ppm (dd;  $J = 143.4, 56.3$  Hz; **Abbildung 3.100**). Auch hier schlugen alle Kristallisationsans\u00e4tze fehl, sodass keine Aussage \u00fcber die genaue Natur der Produkte getroffen werden kann. Die ungew\u00f6hnlichen Signalmuster der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beider Koordinationsversuche k\u00f6nnen m\u00f6glicherweise durch dynamische Prozesse aufgrund des geringen sterischen Anspruchs am Phosphoratom erkl\u00e4rt werden. Noch ausstehende Tieftemperatur-NMR-Experimente k\u00f6nnten dar\u00fcber Klarheit bringen.



**Abbildung 3.100:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Koordinationsversuchs von **1ad** mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ .

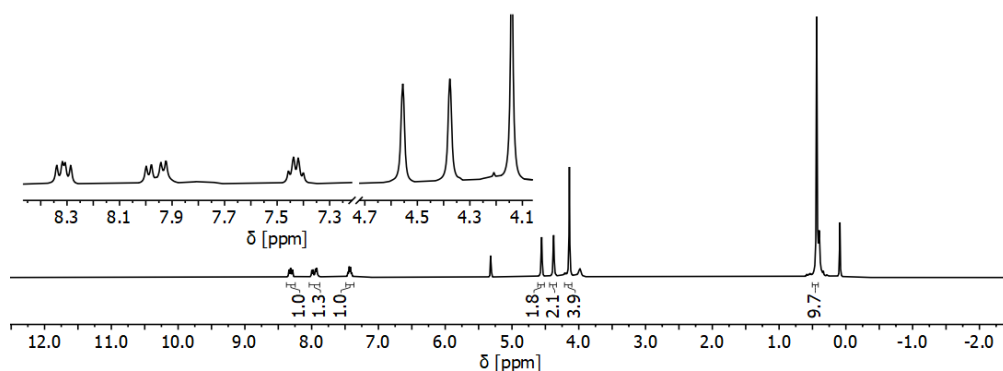
## 3.2.5.4 Nickel(0)-Komplexe

Die CO-A<sub>1</sub>-Streckschwingungen von [(**1z**)<sub>2</sub>Rh(CO)Cl] (**8n**) zeigte bereits, dass Phosphinin **1z** ein weniger elektronenziehender Ligand ist als 2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**). Um weitere Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften zu erhalten, wurde der [(**1z**)Ni(CO)<sub>3</sub>]-Komplex (**8q**) dargestellt, um den in der Einleitung (siehe Kapitel 1.1.2) erwähnten Tolmanschen elektronischen Parameter zu bestimmen. Die Gelegenheit sollte auch genutzt werden, um den Einfluss der Oxidation der Ferroceneinheit auf die elektronischen Eigenschaften des Phosphinins zu untersuchen. Die Synthese erfolgte durch Kondensation eines leichten Überschusses an Ni(CO)<sub>4</sub> in eine Dichlormethanlösung von **1z**. Nach einem Tag wurde der Überschuss Ni(CO)<sub>4</sub> zusammen mit dem Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das Produkt **8q** als roter Feststoff in quantitativen Ausbeuten erhalten (**Abbildung 3.101**). Der Komplex zersetzte sich aber selbst unter inerten Bedingungen innerhalb weniger Tage.



**Abbildung 3.101:** Synthese von [(**1z**)Ni(CO)<sub>3</sub>] (**8q**).

Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt **8q** eine chemische Verschiebung von  $\delta = 206.5$  ppm. Die leichte Verschiebung und Verbreiterung der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum deutet ebenfalls auf eine erfolgreiche Koordination hin. Im Gegensatz zum freien Liganden kommt es nicht mehr zur Überlagerung der Signale der beiden *meta*-Protonen des Phosphininrings (**Abbildung 3.102**).

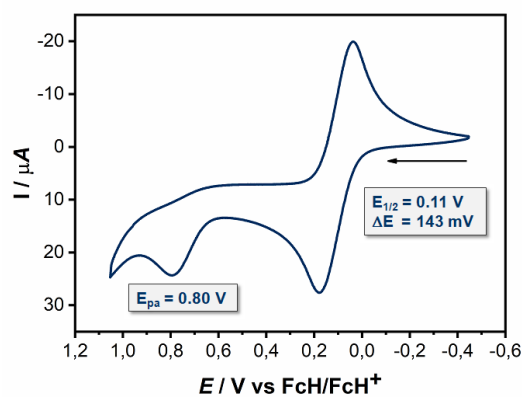


**Abbildung 3.102:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [(**1z**)Ni(CO)<sub>3</sub>] (**8q**).



Die CO-A<sub>1</sub>-Streckschwingung im IR-Spektrum von [(**1z**)Ni(CO)<sub>3</sub>] (**8q**) liegt, wie schon beim Rhodium(I)-Komplex **8n**, mit  $\tilde{\nu} = 2072 \text{ cm}^{-1}$  unter den Wellenzahlen von [(P(OPh)<sub>3</sub>)Ni(CO)<sub>3</sub>] ( $\tilde{\nu} = 2085 \text{ cm}^{-1}$ ) und [(**1a**)Ni(CO)<sub>3</sub>] ( $\tilde{\nu} = 2079 \text{ cm}^{-1}$ ), aber im gleichen Bereich wie [(PPh<sub>3</sub>)Ni(CO)<sub>3</sub>] ( $\tilde{\nu} = 2069 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[3,95]</sup> Diese Werte bestätigen erneut, dass 6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1z**) ein weniger elektronenziehender Ligand ist als 2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**). Der Unterschied kann unter Beachtung der Studien zu trimethylsilylsubstituierten Phosphininen durch die Gruppen um MÜLLER<sup>[45]</sup> und GARCÍA DE LA VEGA<sup>[157]</sup> vermutlich eher dem Trimethylsilylsubstituenten zugeschrieben werden.

Bevor mittels einer IR-Spektroelektrochemiemessung der Einfluss der Ferrocenoxidation auf die elektronischen Eigenschaften untersucht wurde, fand die Bestimmung der Redoxpotentiale des Nickel(0)-Komplexes **8q** via cyclovoltametrische Messung statt. Wie schon für das freie Phosphinin **1z** wurde die Messung in Dichlormethan und Acetonitril unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. In Acetonitril zersetzte sich der Komplex **8q** während der Messung und es konnten keine vernünftigen Ergebnisse erhalten werden. Die Koordination des Phosphinins hat in Dichlormethan nur einen geringen Einfluss auf die Lage des Potentials und Reversibilität der Oxidation der Ferroceneinheit ( $\Delta E_{1/2} = 0.05 \text{ V}$ ). Den Reduktionsprozess des Phosphinins könnte man auch beim Komplex **8q** im Dichlormethanfenster nicht erfassen. Bei dem zusätzlichen beobachteten, irreversiblen Oxidationsprozess bei  $E_{pa} = 0.80 \text{ V}$  (**Abbildung 3.103**) handelte es sich vermutlich um einen Prozess am Nickelatom.



**Abbildung 3.103:** Cyclovoltammogramm von [(**1z**)Ni(CO)<sub>3</sub>] (**8q**) in Dichlormethan. Die Messung erfolgte mit  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ , [N<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] als Leitsalz ( $c = 0.1 \text{ M}$ ) und wurde mit Decamethylferrocen gegen Ferrocen referenziert.

### 3 Synthese von neuartigen Phosphinen und deren Koordinationschemie

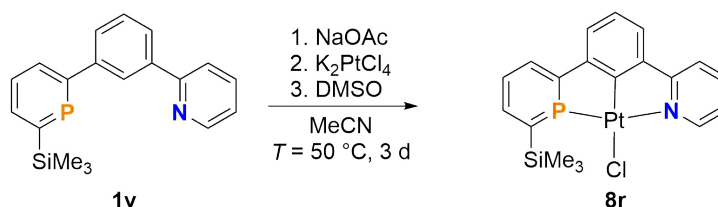
Für die IR-Spektroelektrochemiemessung an  $[(\mathbf{1z})\text{Ni}(\text{CO})_3]$  (**8q**) in Dichlormethan wurde in einer IR-KBr-Zelle ausschließlich die Ferroceneinheit des Komplexes **8q** elektrochemisch oxidiert und dabei regelmäßig die Wellenzahl der CO-A<sub>1</sub>-Strettschwingung mittels IR-Spektroskopie bestimmt. Es konnte jedoch keine Veränderung außerhalb der Messunsicherheit beobachtet werden. Das deutet darauf hin, dass zumindest unter diesen Bedingungen, keine Veränderung der elektronischen Eigenschaften des Phosphinins bei der Oxidation des Ferrocens zum Ferrocenium stattfindet.

#### 3.2.5.5 Platin(II)-Komplexe

6-(3-Pyrid-2-yl)phenyl2-(trimethylsilyl)phosphinin (**1v**) sollte theoretisch nach C-H-Aktivierung als tridentater Pincer-Ligand agieren können. Es gibt viele Beispiele von Platin-Pincer-Komplexen, die gerade aufgrund ihrer Lumineszenzeigenschaften sehr interessant sind.<sup>[158]</sup> Zusätzlich war Platin eins der ersten Metalle, das für C-H-Aktivierungsreaktionen eingesetzt wurde und in dem Bereich intensiv untersucht wurde. Es eignet sich für die Komplexbildung, da es als Element der dritten Übergangsmetallperiode starke Metall-Ligand-Bindungen ausbildet.<sup>[159,160]</sup>

Für die, dem Phosphinin **1v** strukturell recht ähnlichen, Verbindungen mit einem weiteren Pyridinring anstelle des Phosphininrings gibt es viele Beispiele von cyclometallierten Platin(II)komplexen. Die in der Regel in Essigsäure oder Wasser stattfindenden Synthesen<sup>[161–165]</sup> stellten aufgrund der Säurelabilität der Trimethylsilylgruppe und der Empfindlichkeit des Phosphininrings ein Problem dar.

Entsprechend einer wasser- und säurefreien Literaturvorschrift<sup>[166]</sup> wurde zu **1v** in Acetonitril nacheinander Natriumacetat,  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und Dimethylsulfoxid gegeben und die Reaktionsmischung bei  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$  für 3 Tage gerührt (**Abbildung 3.104**). Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt ausschließlich ein Signal bei  $\delta = 159.7\text{ ppm}$ , was auf eine erfolgreiche Reaktion hindeutet, jedoch zersetzte sich das Produkt beim Versuch der Isolierung.



**Abbildung 3.104:** Synthese des Platin(II)komplexes **8r**.

### 3.3 Zusammenfassung

Einige der bereits bekannten Synthesemethoden von Phosphininen konnten verbessert werden. Besonders die Ergebnisse der in Kooperation durchgeführten Experimente zur Verwendung einer Mikrowelle in der Synthese von Phosphorverbindungen waren sehr erfolgreich. Bei den Reaktionen unter Mikrowellenbedingungen erhöhte sich die Ausbeute bei der Pyryliumsalzsynthese deutlich und bei der Folgereaktion zu den Triarylphosphininen leicht. Neben dem einfacheren Reaktionsaufbau und den in vielen Fällen geringeren Mengen an Lösungsmittel und Reagenzien stellt die Reduktion der Reaktionszeiten den bedeutendsten Vorteil dar. Im Extremfall der Synthese des Pyryliumsalzes **2d** wurde anstatt der berichteten 3 Tage nur 5 Minuten benötigt, bei einer gleichzeitigen nahezu Verdreifachung der Ausbeute. Die auch im Normalfall deutlich kürzeren Reaktionszeiten waren besonders bei der Synthese des Diazaphosphinins **3a** vorteilhaft. Dort konnte die Reaktionszeit der Darstellung des Titanocencyclus von 4 Tagen auf 20 Minuten verkürzt werden, was es ermöglicht, dessen Synthese zusammen mit der Folgereaktion zum Diazaphosphinin **3a** an nur einem Tag durchzuführen. Testweise konnte auch die mögliche Verwendung einer Mikrowelle in der Negishi-Kreuzkupplung des Bromphosphinins **1e** und in der Umsetzung von **3a** mit Alkinen bestätigt werden.

Bei der Reaktion von Pyronen mit Phosphaalkinen konnte gezeigt werden, dass die berichteten Reaktionszeiten deutlich zu lang waren und die Reaktionen zu den Trimethylsilylphosphininen **1d** und **1e** auch im Ölbad schon nach nur 2 Stunden vollständigen Umsatz erreichen. Neben der Verwendung neuer Substrate waren besonders die Ergebnisse der Untersuchung der Regioselektivität interessant. Die Isotopenmarkierungsexperimente zeigten, dass **4b** bevorzugt mit dem Phosphoratom ans C(3)-Kohlenstoffatom des Pyrons bindet, jedoch entsteht auch das andere Regioisomer in signifikanten Mengen. Der beachtliche Einfluss der Substituenten in 3- beziehungsweise 6-Position des verwendeten Pyrons auf die Regioselektivität zeigt sich durch die in der Regel selektive Bildung des Regioisomers, bei dem das Phosphoratom am substituierten Kohlenstoffatom gebunden ist. Dieser Effekt kann höchstwahrscheinlich der sterischen Abstoßung zwischen den Substituenten des Pyrons und dem Rest des Phosphaalkins zugeschrieben werden. Die mögliche Verwendung von Triphenylsilylphosphaalkin (**4d**) in der [4+2]-Cycloadditionsreaktion mit 2-Pyron (**5a**) wurde erfolgreich durch die Synthese des unbekanntes 2-Triphenylsilylphosphinins (**1t**) bestätigt. Der größere Rest des Phosphaalkins **4d** kann eventuell bei den Cycloadditionsreaktionen mit Pyronen, wie 6-Chlor-2-pyron und 3,3'-Bi-2-pyron, zur selektiven Bildung eines Regioisomers führen. Neben Pyronen wurden weitere Diene in der Reaktion mit

### 3 Synthese von neuartigen Phosphinen und deren Koordinationschemie

Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**) eingesetzt. Die Umsetzung mit Aza- und Diazaphosphinin zu hochinteressanten Di- und Triphosphinen gelang nicht, jedoch konnte bei der Reaktion mit Phthalazin das noch unbekannte 3-Trimethylsilylisophosphinolin (**7a**) isoliert werden. Dessen Protodesilylierung zur Stammverbindung Isophosphinolin (**7b**) gelang zwar nicht, jedoch die Koordination mit Gold(I)chlorid und Kupfer(I)bromid. Die gebildeten Komplexe reagierten aber während der Kristallisationsversuche weiter, vermutlich in einer Polymerisationsreaktion.

Neben der verbesserten Aufarbeitung der Protodesilylierung von 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) konnte auch das bisher unbekannte 3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1ad**) auf diesem Weg dargestellt werden. Zudem gelang es, einige weitere interessante Phosphine mittels Negishi-Kreuzkupplung von Bromphosphinin **1e** erfolgreich darzustellen. Besonders relevant waren dabei die Synthesen von 6-(3-Pyrid-2-yl)phenyl-2-(trimethylsilyl)phosphinin (**1v**) und 6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1z**). Bei ersterem konnte die Struktur direkt mittels Röntgendiffraktometrie aufgeklärt werden, während bei **1z** die Konnektivität mittels Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen des entsprechenden bimetalischen Gold(I)chlorid-Komplexes ermittelt wurde. Die Molekülstrukturen im Kristall der Produkte der Koordinationsversuche von Phosphinin **1v** mit  $\text{CuCl} \cdot \text{SMe}_2$ ,  $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$  und  $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$  zeigen, dass es sich bei diesen um Kupfer(I)-Halogen-Heterocuban-Komplexe handelt. Sowohl der Bromid-Komplex **8g** als auch der Iodid-Komplex **8h** weisen als Feststoff bei tiefen Temperaturen lumineszierende Eigenschaften auf. Bei der Koordination von **1v** mit  $\text{W}(\text{CO})_6$  zeigt die Röntgenstrukturanalyse der Einkristalle des gebildeten Komplexes, dass **1v** ausschließlich über das Phosphoratom koordiniert. Erste Versuche **1v** durch C-H-Aktivierung als tridentaten Ligand in einem Platin-Komplex einzusetzen, zeigten bereits vielversprechende Resultate.

Das Ferrocen-substituierte Phosphinin **1z** verfügt über einen elektrochemisch reversiblen Oxidationsprozess an der Ferroceneinheit. Leider zeigte die Spektroelektrochemie-messung des Nickelcarbonyl-Komplexes **8q**, dass dieser zumindest unter den verwendeten Bedingungen keinen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Phosphinins hat. Jedoch enthüllte sowohl der Nickel-Komplex **8q** als auch der Rhodium(I)-Komplex **8n** anhand der  $\text{CO-A}_1$ -Streckschwingungen, dass es sich beim Phosphinin **1z** um ein Liganden mit höheren Netto-Donoreigenschaften handelt, als das häufig verwendete 2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**). Dies wird auch durch die längere C-O-Bindung in der Molekülstruktur im Kristall von **8n** sichtbar. Zusammen mit den Untersuchungen der Gruppen um MÜLLER<sup>[45]</sup> und GARCÍA DE LA VEGA<sup>[157]</sup> konnte dieses Phänomen hauptsächlich dem Einfluss des Trimethylsilylsubstituenten zugeschrieben werden.



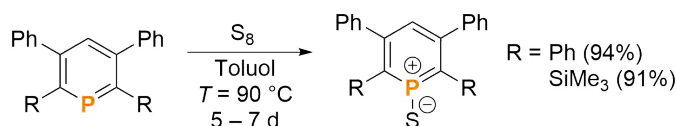


# 4 Reaktivität von Phosphininen

## 4.1 Einleitung

### 4.1.1 Ausgewählte Reaktionen am Phosphoratom von Phosphininen

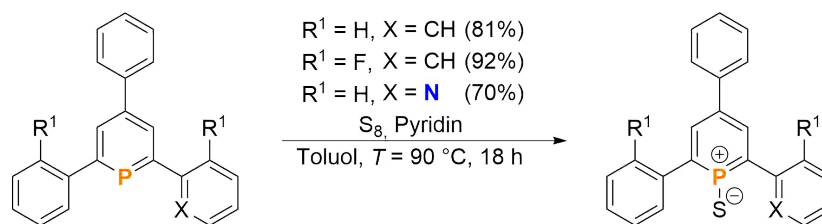
Die Oxidation von Phosphininen mit Chalkogenen ist, aufgrund des energetisch niedrig liegenden und diffusen freien Elektronenpaar von Phosphininen, im Vergleich zur Oxidation von Phosphinen herausfordernd. Das 4,5-Dimethyl-2-phenylphosphininsulfid konnte erstmals 1984 von ALCARAZ und MATHEY beobachtet werden. Es gelang jedoch nicht diese Verbindung zu isolieren und sie konnte nur durch eine Abfangreaktion mit einem Dien nachgewiesen werden.<sup>[167]</sup> Erst 2007 gelang es MOORES *et al.* zwei Phosphininsulfide, 2,3,5,6-Tetraphenylphosphininsulfid und 2,6-Bis(trimethylsilyl)-3,5-diphenylphosphininsulfid, zu isolieren und neben der spektroskopischen auch die kristallographische Charakterisierung durchzuführen. Die Synthesen erfolgten durch die Umsetzung des entsprechenden Phosphinins mit elementarem Schwefel bei  $T = 90\text{ °C}$ . Die Reaktionsdauer betrug dabei 5 – 7 Tage (**Abbildung 4.1**).<sup>[89]</sup>



**Abbildung 4.1:** Erste Synthese von Phosphininsulfiden.

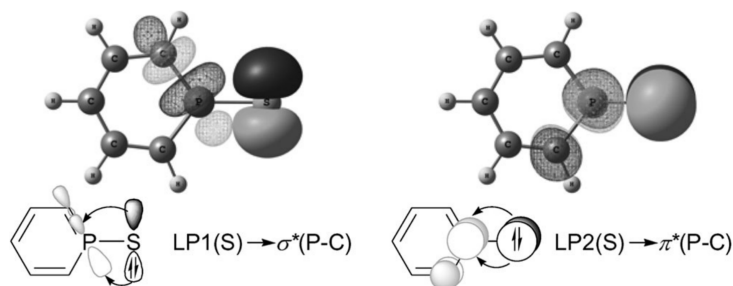
2015 berichtete die Gruppe um MÜLLER von den Synthesen weiterer Phosphininsulfide ausgehend von Triarylphosphininen. Die Zugabe von Pyridin beeinflusst die Reaktivität maßgeblich. Ohne die Zugabe konnte nur ein sehr geringer Umsatz zum Sulfid beobachtet werden, während mit stöchiometrischen Mengen Pyridin voller Umsatz bereits nach 18 Stunden bei  $T = 90\text{ °C}$  erreicht wurde (**Abbildung 4.2**). Pyridin erhöht bei der Reaktion vermutlich die Reaktivität des Schwefels durch nukleophilen Angriff und Öffnung der S<sub>8</sub>-Ringe. Die einzige Ausnahme bildete 2-(2-Pyridyl)-4,5-phenylphosphinin, welches sich auch ohne Zugabe umsetzte, da hier die Pyridylgruppe zur Aktivierung der Reaktion ausreichte.<sup>[90,168]</sup>

#### 4 Reaktivität von Phosphininen



**Abbildung 4.2:** Synthese von Triarylphosphininsulfiden.

Die Analyse der Bindungssituation von Phosphininsulfiden mittels NBO-DFT-Berechnungen (**Abbildung 4.3**) ergaben, dass zwei freien Elektronenpaare vom Schwefel (LP1(S) und LP2(S)) Elektronendichte in die drei unbesetzten vicinalen antibindenden P-C-NBOs donieren. LP1(S) wird dabei durch zwei äquivalente  $\sigma^*(\text{P-C})$ -Orbitale und LP2(S) sehr stark durch ein tiefliegendes  $\pi^*(\text{P-C})$ -Orbital stabilisiert. Dies führt zu einer fast doppelt so hohen Stabilisierung der freien Elektronenpaare des Schwefelatoms im Vergleich zu der Stabilisierung bei Phosphinsulfiden und erklärt gut die vergleichsweise kurze P-S-Bindung der von MOORES *et al.* dargestellten Phosphininsulfide.<sup>[89]</sup>

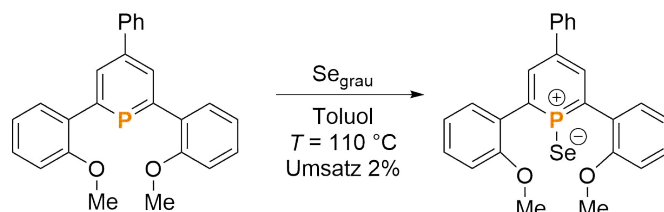


**Abbildung 4.3:** NBO-Plot ausgewählter Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen von Phosphininsulfid.<sup>[89]</sup>

Phosphininselenide und -oxide sind in der Literatur noch unbekannt. PFEIFER setzte Triarylphosphinine mit grauem Selen in siedendem Toluol um, jedoch konnte selbst nach Zugabe von Pyridin keine Bildung von Phosphininseleniden beobachtet werden. Es gelang aber, deren Existenz indirekt zu beweisen. Die Phosphininsulfide reagieren schnell mit Wasser und Alkoholen unter Addition an die P=C-Doppelbindung, während  $\lambda^3\sigma^2$ -Triarylphosphinine in der Regel relativ stabil gegenüber diesen sind. Bei der gleichzeitigen Reaktion von Triarylphosphininen mit Selen und Alkoholen beobachtete PFEIFER die Bildung der Alkohol-Additionsprodukte von Triarylphosphininseleniden.<sup>[168]</sup> Einzig bei der Reaktion von 2,6-Di-(2-methoxyphenyl)-4-phenylphosphinin mit grauem Selen konnte im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein neues Signal ( $\delta = 140.0$  ppm) im passendem

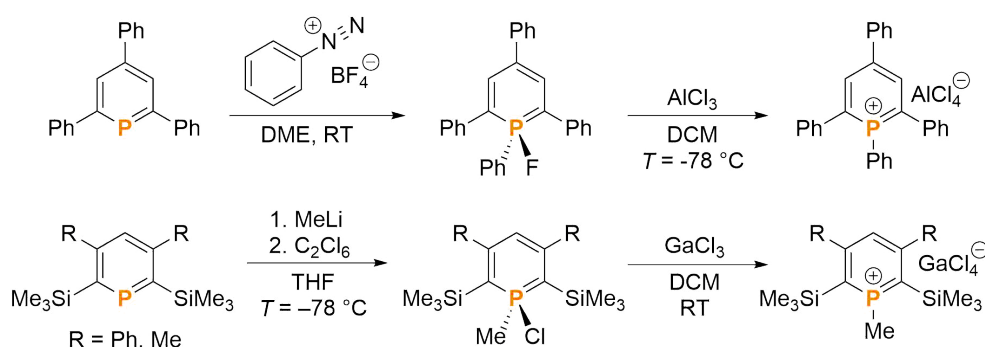


Bereich mit  $^{77}\text{Se}$ -Satelliten ( $^{\text{Sat}}J_{\text{P,Se}} = 959 \text{ Hz}$ ) beobachtet werden (**Abbildung 4.4**). Der Umsatz betrug aber nur ungefähr 2%, sodass keine Isolierung beziehungsweise weitere Bestätigung der Struktur erfolgen konnte.<sup>[168]</sup> Durch den Einsatz von amorphem, rotem Selen konnte der Umsatz auf etwa 5% gesteigert werden, jedoch war auch in diesem Fall keine Isolierung möglich.<sup>[169]</sup>



**Abbildung 4.4:** Mögliche Reaktion eines methoxysubstituierten Triarylphosphinins mit Selen.

Aufgrund des energetisch tiefliegenden, freien Elektronenpaares und der positiven Partialladung ist das Phosphoratom von Phosphininen nur sehr gering nukleophil und basisch (siehe Kapitel 1.3.3.1). Reaktionen von Elektrophilen am Phosphoratom sind deshalb herausfordernd. Dies erschwert den Zugang zu Phosphiniumionen, von denen angenommen wird, dass sie als Zwischenprodukt bei der Bildung von  $\lambda^5$ -Phosphininen vorkommen.<sup>[85]</sup> Die erste Synthese eines Phosphiniumions erfolgte durch den Umweg über das  $\lambda^5$ -1-Fluor-1-Phenyl-2,4,6-triphenylphosphinin. DAVE *et al.* konnten von diesem das Fluoratom mit Aluminiumtrichlorid abstrahieren. Die vollständige Charakterisierung misslang aber aufgrund der geringen Löslichkeit und großen Reaktivität des 1-Phenyl-2,4,6-triphenylphosphiniumions.<sup>[170]</sup> 2003 konnten MOORES *et al.* über eine adaptierte, mehrstufige Route zwei 1-Methylphosphiniumsalze darstellen (**Abbildung 4.5**) und vollständig charakterisieren.<sup>[85]</sup>



**Abbildung 4.5:** Synthese von Phosphiniumionen ausgehend von  $\lambda^5$ -Phosphininen durch Halogenabstraktion.

#### 4 Reaktivität von Phosphininen

Die einzige direkte Synthese eines Phosphininiumions ausgehend von einem Phosphinin berichteten 2008 ZHANG *et al.* Sie setzten 2,4,6-Tri-*tert*-butylphosphinin mit einer *in situ* dargestellten Caboran-basierten Säure ( $\text{H}[\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Cl}_6]$ ) um. Das entstandene 2,4,6-Tri-*tert*-butylphosphininiumsalz stellt zudem das bisher einzige Beispiel eines protonierten Phosphinins dar. Im gleichen Artikel beschrieben ZHANG *et al.* auch die erfolgreichen Reaktionen von 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphosphinin mit der Säure, sowie mit dem Caboran-basierten, starken elektrophilen Methylierungsmittel  $\text{Me}[\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]$ . Dies ist die einzige bekannte direkte Alkylierung eines Phosphinin-derivats (Abbildung 4.6).<sup>[84]</sup>

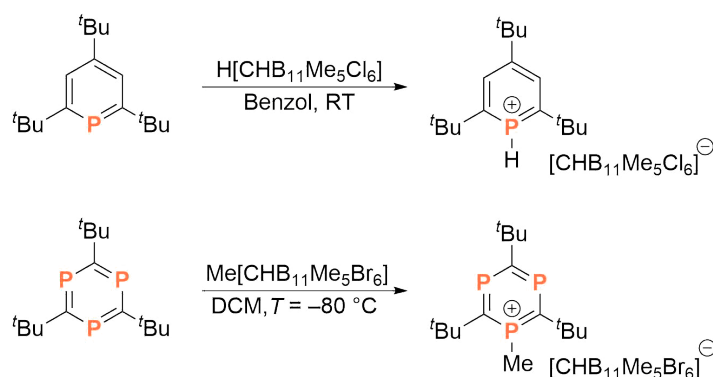


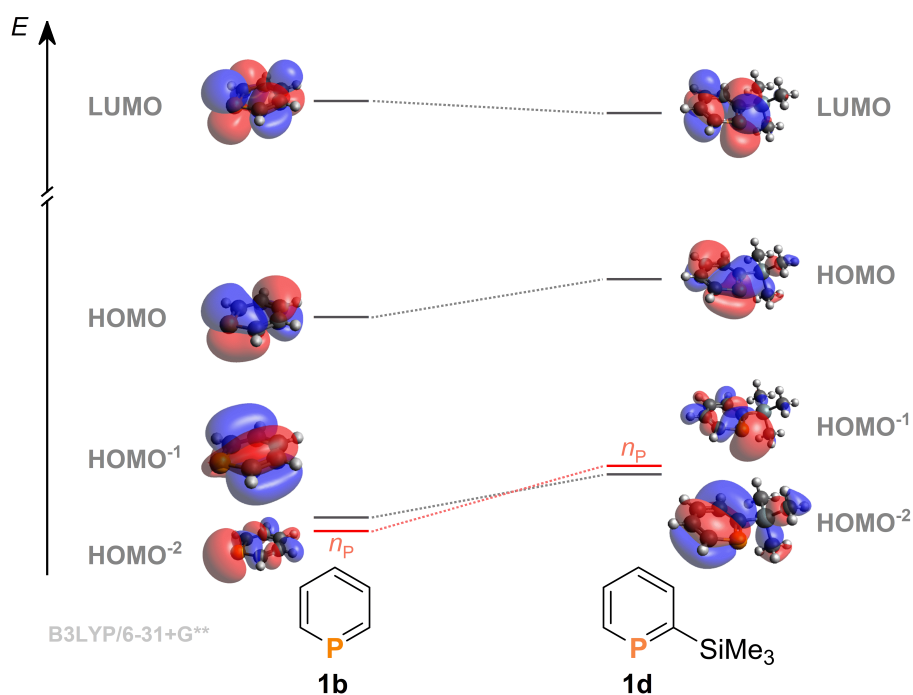
Abbildung 4.6: Direkte Synthese von Phosphininiumionen.

Für Phosphine und Pyridine sind eine Vielzahl an Addukten mit Lewis-Säuren bekannt. Aufgrund der geringen Basizität von Phosphininen ist bei diesen die Ausbildung der Addukte erschwert und bisher wurde noch kein Beispiel veröffentlicht. Gemäß DFT-Berechnungen von ERHARDT und FRENKING beträgt die Bindungsdissoziationsenergie eines Phosphinin-Boran-Addukts etwa 70% der eines Pyridin-Boran-Addukts (25.8 kcal/mol vs. 35.6 kcal/mol).<sup>[171]</sup> Eine Ausbildung von Addukten sollte aufgrund des berechneten Wertes theoretisch möglich sein. Als ein erstes Indiz beobachteten NÖTH und DEBERITZ bei der Zugabe von Diboran (**9**) zu 2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**) eine signifikante Abnahme des Dampfdrucks bei niedrigen Temperaturen, was auf die Bildung eines Addukts hinweist. Bei Raumtemperatur lag das Gleichgewicht wieder auf der Seite der Edukte.<sup>[86]</sup> Obwohl diese Beobachtung bereits vor fast 50 Jahren publiziert wurde, sind bisher keine weiteren Erkenntnisse veröffentlicht worden.

### 4.1.2 Einfluss von Trimethylsilylsubstituenten

Die Koordinationsverbindungen von 6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1z**) mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  zeigen anhand der Wellenzahl der  $\text{CO-A}_1$ -Streckschwingung (siehe Kapitel 3.2.5.3 und 3.2.5.4), dass **1z** ein stärkerer Netto-Donor-Ligand ist als 2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**). Folglich ist das Phosphoratom von **1z** nukleophiler als das von **1a**. Auch andere trimethylsilylsubstituierte Phosphinine weisen interessante Eigenschaften bei der Synthese, Koordination und Reaktivität auf. Beispielsweise besitzt 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) eine im Vergleich zu anderen niedrig substituierten Phosphininen hohe kinetische Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit.<sup>[26,45]</sup>

Mehrere Studien zeigen, dass Silylsubstituenten ( $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{3-n}$ ) an  $\pi$ -Elektronensystemen aufgrund von „inverser Hyperkonjugation“ als schwache  $\pi$ -Akzeptoren fungieren,<sup>[45]</sup> jedoch im Fall von Pyridin erhöht eine Trimethylsilylgruppe in *ortho*-Position die Gasphasenbasizität und die energetische Lage des freien Elektronenpaars.<sup>[172]</sup> Zu *ortho*-Trimethylsilylphosphininen gibt es zwei Studien, die DFT-Rechnungen zu den energetischen Lagen der HOMOs und LUMOs am Beispiel des 2-Trimethylsilylphosphinins (**1d**) (**Abbildung 4.7**) und des 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinins (**1j**) durchführten, jeweils im Vergleich zum unsubstituierten Phosphinin (**1b**).



**Abbildung 4.7:** MO-Diagramm der Grenzorbitale von **1b** (links) und **1d** (rechts).<sup>[51]</sup>

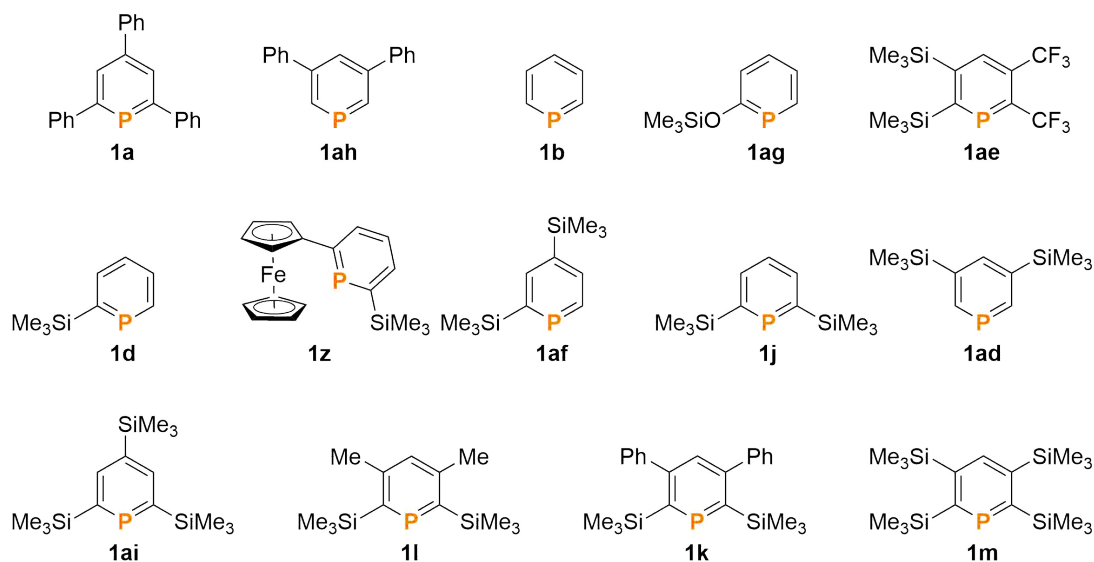
## 4 Reaktivität von Phosphininen

Die Berechnungen ergaben, dass die *ortho*-Trimethylsilylgruppen die  $\sigma$ -Donoreigenschaften von Phosphininen erhöhen.<sup>[45,157]</sup> In beiden Fällen ändert sich das energetische Level des LUMOs nur geringfügig (**1d**:  $\Delta E = 0.046$  eV, **1j**:  $\Delta E = 0.060$  eV). Das freie Elektronenpaar hingegen, welches bei **1b** vom HOMO<sup>-2</sup> repräsentiert wird, wird bei den Trimethylsilylphosphininen von dem energetisch höher liegenden HOMO<sup>-1</sup> (**1d**:  $\Delta E = 0.233$  eV, **1j**:  $\Delta E = 0.396$  eV) repräsentiert. Die höhere, energetische Lage des freien Elektronenpaares kann durch den  $\beta$ -Silyl-Effekt erklärt werden, sowie durch die Donierung von Elektronendichte vom elektropositiven Siliziumatom in das  $\sigma$ -Gerüst des Phosphinirings. Der Einfluss der energetischen Lage des freien Elektronenpaares von Phosphininen auf deren Reaktivität wurde in der allgemeinen Einleitung (siehe Kapitel 1.3.3.1) beschrieben.

## 4.2 Ergebnisse und Diskussion

### 4.2.1 Quantenchemische Berechnungen zum Einfluss von Trimethylsilylgruppen auf Phosphinine

Um mehr Informationen über den Einfluss von Substituenten, besonders von Trimethylsilylgruppen, auf die energetische Lage der Grenzorbitale zu erhalten, wurden DFT-Berechnungen zu 14 Phosphininen (**Abbildung 4.8**) durchgeführt.<sup>[173]</sup> Die Auswahl der unterschiedlich substituierten Phosphinine wurde anhand des synthetischen Zugangs (siehe Kapitel 3.2) und dem vermuteten Einfluss der Substituenten getroffen.



**Abbildung 4.8:** Ausgewählte Phosphinine für DFT-Berechnungen.

Die energetischen Lagen der Grenzorbitale aller Phosphinine sind in **Tabelle 4.1** aufgelistet, sortiert nach der energetischen Lage des freien Elektronenpaars. Die interessantesten Resultate wurden in **Abbildung 4.9** visuell aufbereitet. Wie schon bei den DFT-Berechnungen der Gruppen um MÜLLER<sup>[45]</sup> und GARCÍA DE LA VEGA<sup>[157]</sup> haben auch bei diesen Berechnungen die Substituenten, mit Ausnahme der Phosphinine **1a** und **1ag**, nur einen geringen Einfluss auf die Lage der LUMOs. Auch die Anhebung der energetischen Lage des freien Elektronenpaars durch die Trimethylsilylsubstituenten wurde bestätigt. Neben der Anzahl hat auch die Position des Substituenten einen sehr geringen Einfluss. Aus den Phosphinen **1ah**, **1j** und **1ad**, die jeweils über zwei Trimethylsilylsubstituenten verfügen, kann geschlossen werden, dass der Einfluss in *meta*-Position am größten und in *para*-Position am geringsten ist. Andere funktionelle Gruppen erhöhen ebenfalls die energetische Lage des freien Elektronenpaars, jedoch im geringeren Ausmaß. Die Phosphinine **1af**, **1z**, **1l** und **1k** liegen energetisch jeweils über den analogen Phosphinen ohne Trimethylsilyloxy-, Ferrocenyl-, Methyl- oder Phenylsubstituent. Interessanterweise zeigen die Berechnungen, dass der Phenylsubstituent die energetische Lage des freien Elektronenpaars nur in Kombination mit den Trimethylsilylsubstituenten erhöht. Beim Phosphin **1ae** liegt dieses auf einem ähnlichen beziehungsweise leicht niedrigeren Niveau als **1b**. Am ausgeprägtesten ist die Änderung

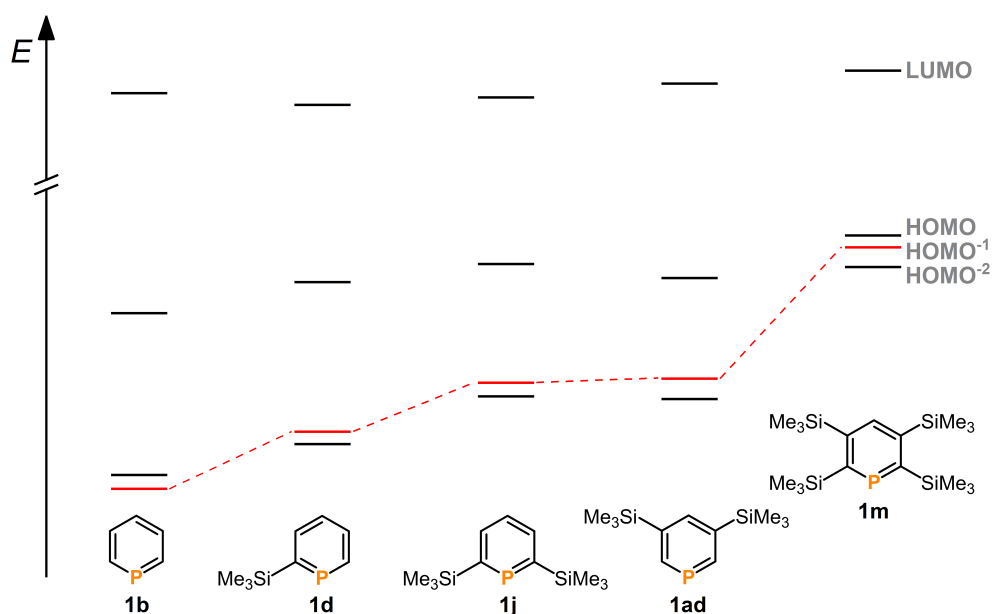
**Tabelle 4.1:** Energetische Lage der Grenzorbitale von verschiedenen Phosphinen (in eV). Die Berechnungen erfolgten auf B3LYP-D3/def2-TZVP-Niveau.

Phosphinin	LUMO	HOMO	HOMO <sup>-1</sup>	HOMO <sup>-2</sup>	HOMO <sup>-n</sup>
<b>1a</b>	-1.881	-6.164	-6.492	-6.922	<b>-7.481</b> (n=6)
<b>1ae</b>	-1.590	-6.522	-6.544	-7,104	<b>-7.447</b> (n=5)
<b>1b</b>	-1.510	-6.819	-7.429	<b>-7.430</b>	
<b>1af</b>	-1.419	-6.240	-7.028	<b>-7.299</b>	
<b>1ag</b>	-2.070	-7.187	<b>-7.294</b>	-7.663	
<b>1d</b>	-1.546	-6.707	<b>-7.258</b>	-7.283	
<b>1z</b>	-1.552	-5.450	-5.498	-6.184	<b>-7.177</b> (n=6)
<b>1ah</b>	-1.575	-6.642	<b>-7.142</b>	-7.188	
<b>1j</b>	-1.523	-6.641	<b>-7.071</b>	-7.120	
<b>1ad</b>	-1.481	-6.692	<b>-7.056</b>	-7.130	
<b>1ai</b>	-1.650	-6.527	<b>-7.011</b>	-7.114	
<b>1l</b>	-1.366	-6.506	-6.745	<b>-6.851</b>	
<b>1k</b>	-1.584	-6.540	-6.693	<b>-6.749</b>	
<b>1m</b>	-1.441	-6.541	<b>-6.581</b>	-6.652	
Pyridin	-0.903	<b>-7.230</b>	-7.316	-8.051	

rot = HOMO, welches das freie Elektronenpaar repräsentiert

#### 4 Reaktivität von Phosphinen

der energetischen Lage beim Phosphinin **1m**. Bei diesem wird das freie Elektronenpaar vom HOMO<sup>-1</sup> repräsentiert, welches auch fast auf der Höhe des HOMO liegt. Es liegt zudem signifikant höher als das HOMO des unsubstituierten Phosphinins **1b**. Das 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) sollte daher eine ausgezeichnete Modellverbindung für die Reaktivitätsstudien sein. Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich jedoch, dass dessen Reaktivität, aufgrund der sterischen Abschirmung des Phosphoratoms durch die Trimethylsilylsubstituenten, eingeschränkt ist (*vide infra*), daher sind auch die Phosphinine **1ad** und **1j** sehr interessant. Einige der anderen Phosphinine wurden ebenfalls bei den Reaktionen als Vergleichspartner eingesetzt.



**Abbildung 4.9:** MO-Diagramm der Grenzorbitale von verschiedenen Phosphinen (rot = HOMOs, welche das freie Elektronenpaar repräsentiert). Die Berechnungen erfolgten auf B3LYP-D3/def2-TZVP-Niveau.

Neben der Berechnung der Grenzorbitale wurde auch die Gasphasenbasizität für einige der Phosphinine in Kooperation mit BÖTTCHER quantenchemisch berechnet (**Abbildung 4.10**).<sup>[174]</sup> Das unsubstituierte Phosphinin (**1b**) hat erwartungsgemäß eine deutlich niedrigere Gasphasenbasizität als Pyridin. Der Einfluss von Trimethylsilylsubstituenten ist auch bei diesen DFT-Berechnungen klar ersichtlich. Die Gasphasenbasizität steigt durch den Einbau des Substituenten signifikant. Der Einfluss der Position des Substituenten auf die Gasphasenbasizität ist im Vergleich zum Einfluss auf die energetischen Lage der Grenzorbitale größer, zudem hat die Trimethylsilylgruppe in *ortho*-Position eine größere Auswirkung als in *meta*-Position. Dies ist an den Phosphinen **1j** und **1ad** zu

erkennen. Auch Phenyl- und Methylgruppen erhöhen bei den berechneten Phosphinen die Gasphasenbasizität, jedoch in einem geringeren Maß. **1m** erreichte von allen berechneten Gasphasenbasizitäten den höchsten Wert. Es ist laut den Berechnungen in der Gasphase sogar basischer als Pyridin. Jedoch verfügen auch die Alternativen **1ad** und **1j** über eine erhöhte Gasphasenbasizität im Vergleich zum unsubstituierten Phosphinin (**1b**) und sollten eine veränderte Reaktivität aufweisen.

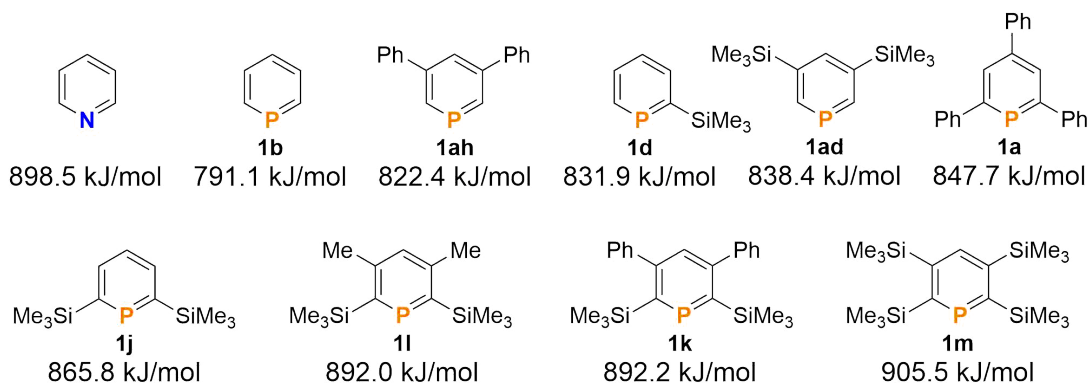


Abbildung 4.10: Gasphasenbasizität ausgewählter Phosphinine.

## 4.2.2 Phosphinin-Boran-Addukte

### 4.2.2.1 Adduktbildung mit Diboran

Die vermutete Existenz eines 2,4,6-Triphenylphosphinin-Boran-Addukts (**10a**) basiert bisher nur auf der beobachteten Reduktion des Dampfdrucks (siehe Kapiteleinleitung).<sup>[86]</sup> Um aussagekräftigere Daten zu erhalten und die Vermutung zu überprüfen, wurde das Experiment wiederholt. Zu einer **1a**-Dichlormethan-Lösung wurde Diboran (**9**) kondensiert. Um das Gleichgewicht stärker auf die Seite des Addukts zu verschieben, wurde ein deutlicher Überschuss an Diboran (**9**) verwendet (Abbildung 4.11). Die Reaktionsmischung wurde bei  $T = -70\text{ °C}$  gehalten und mittels Tieftemperatur-NMR-Messung untersucht.

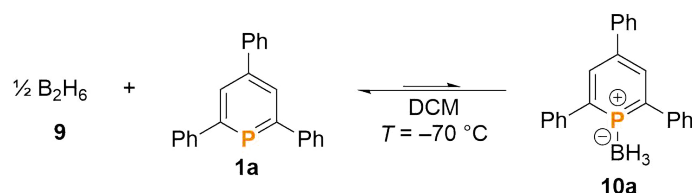
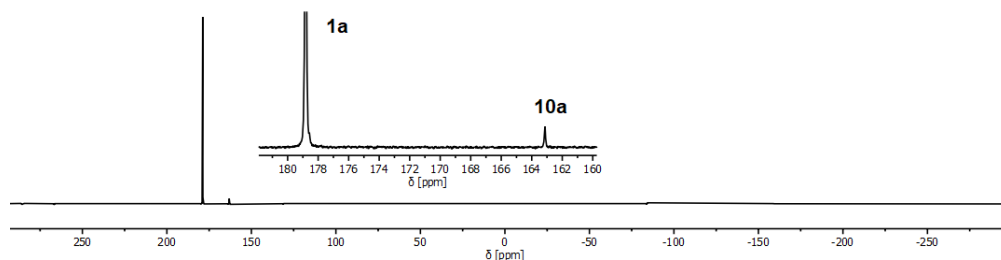


Abbildung 4.11: Gleichgewicht zwischen dem Addukt **10a** und den Edukten **1a** und **9**.

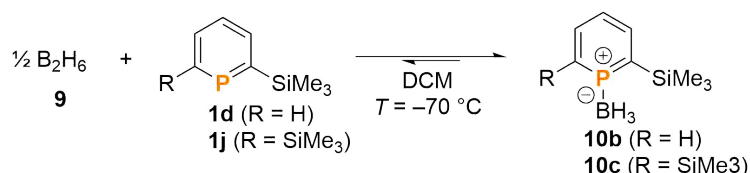
#### 4 Reaktivität von Phosphininen

Das Tieftemperatur- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß ein zweites, kleines Signal bei  $\delta = 163.1$  ppm (**Abbildung 4.12**). Das Gleichgewicht der Reaktion liegt deutlich auf der Seite der Edukte, obwohl ein großer Überschuss an Diboran (**9**) verwendet wurde, was auch durch das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bestätigt wird. Nach der Messung der NMR-Spektren konnte im NMR-Röhrchen ein flockiger Feststoff beobachtet werden. Die Isolierung und Identifizierung gelang jedoch nicht. Möglicherweise ist das Addukt bei  $T = -70$  °C nur begrenzt in Dichlormethan löslich.



**Abbildung 4.12:** Tieftemperatur- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **1a** mit Diboran (**9**) in Dichlormethan.

Auch wenn das Experiment die Indizien für das Bestehen von Phosphinin-Boran-Addukten erhärtet, liegt das Gleichgewicht weit auf der Seite der Edukte für weiterführende Untersuchungen. Die von den DFT-Berechnungen vorhergesagte höhere Basizität der Trimethylsilylphosphinine sollte das Gleichgewicht zugunsten der Addukte verschieben. **1d** und **1j** wurden mit einem leichten Überschuss an Diboran (**9**) umgesetzt (**Abbildung 4.13**). Wie schon zuvor wurde die Reaktion bei Temperaturen unter  $T = -70$  °C gehalten und mittels Tieftemperatur-NMR-Messung untersucht.

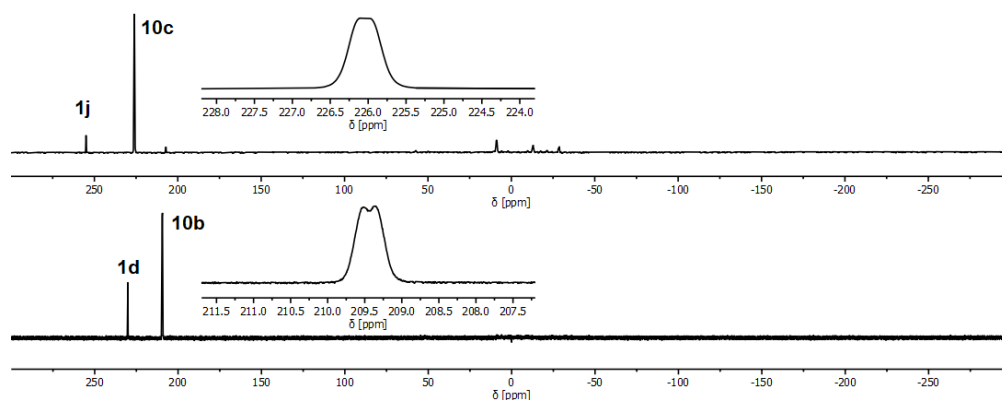


**Abbildung 4.13:** Reaktion von **1d** und **1j** mit Diboran (**9**).

In beiden  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ist jeweils ein neues Signal zu beobachten, welches wie beim 2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**) im Vergleich zum Edukt leicht ins Hochfeld verschoben ist (**Abbildung 4.14**). Im Fall des Phosphinins **1d** ist auch eine leichte Aufspaltung des Signals in ein Dublett zu erkennen.  $^{11}\text{B}$  hat einen Kernspin von  $3/2$ , was eigentlich eine Quartettaufspaltung zur Folge haben sollte. Jedoch wird

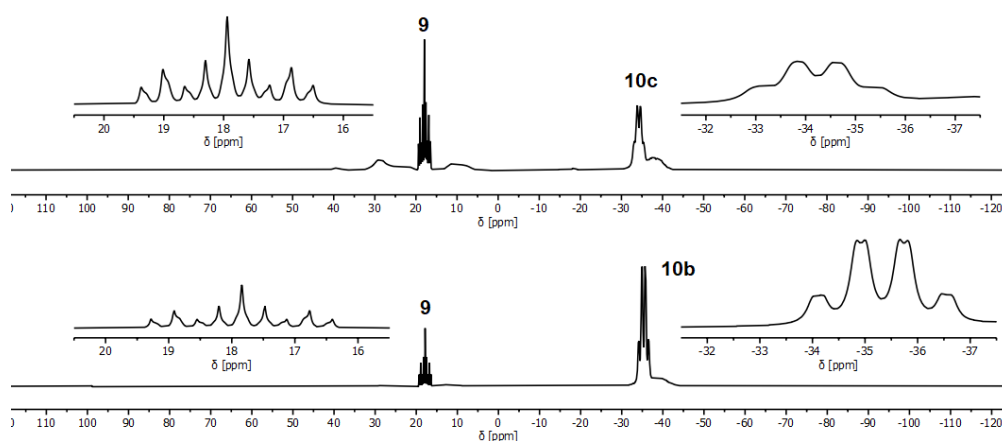


auch bei Phosphin-Boran-Addukten in der Regel nur ein Dublett beobachtet.<sup>[175]</sup> Das liegt möglicherweise an der unterschiedlichen Lebenszeit der einzelnen Zustände und der starken Verbreiterung der Signale.



**Abbildung 4.14:** Tiefemperatur- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktion von **1d** (unten) und **1j** (oben) mit Diboran (**9**) in Dichlormethan- $d_2$ .

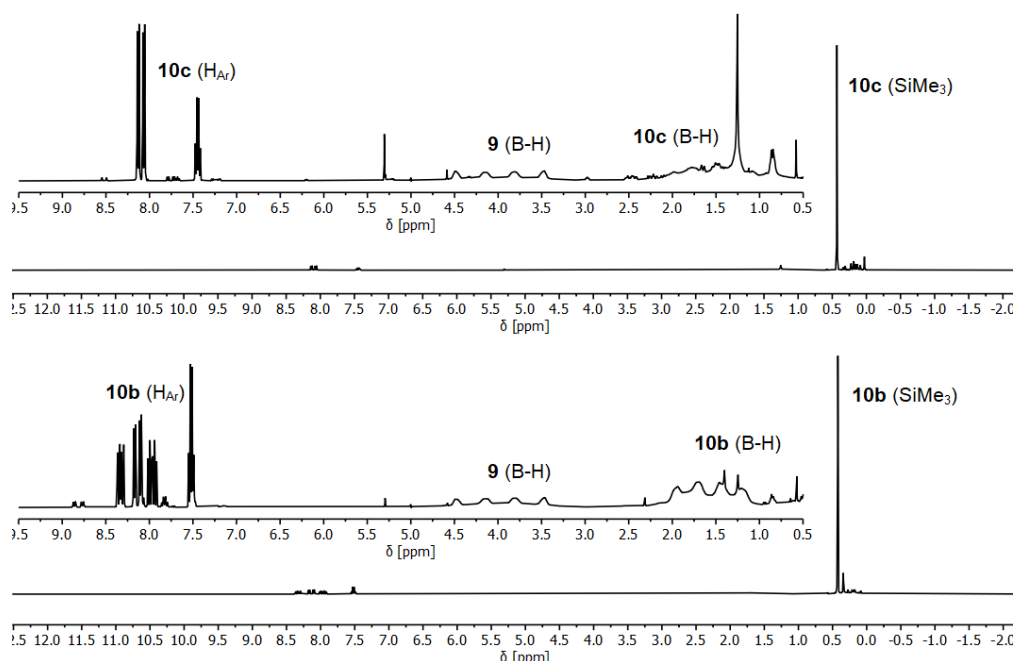
In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren ist zusätzlich zum Signal des Überschusses an Diboran (**9**,  $\delta = 17.9$  ppm), jeweils ein neues Signal bei  $\delta = -34.6$  ppm (Addukt **10c**) beziehungsweise  $\delta = -35.3$  ppm (Addukt **10b**) zu beobachten (**Abbildung 4.15**). Die chemischen Verschiebungen stimmen mit den Werten von Phosphin-Boran-Addukten gut überein.<sup>[175]</sup> Das Signal beim Addukt **10b** zeigt neben der Quartettaufspaltung für die drei Protonen, ebenfalls eine Dublettaufspaltung ( $^1J_{\text{P,B}} = 18$  Hz) für die Phosphor-Bor-Kopplung, die schon im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet wurde. Dies bestätigt die Existenz des Phosphin-Boran-Addukts.



**Abbildung 4.15:** Tiefemperatur- $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Reaktion von **1d** (unten) und **1j** (oben) mit Diboran (**9**) in Dichlormethan- $d_2$ .

#### 4 Reaktivität von Phosphininen

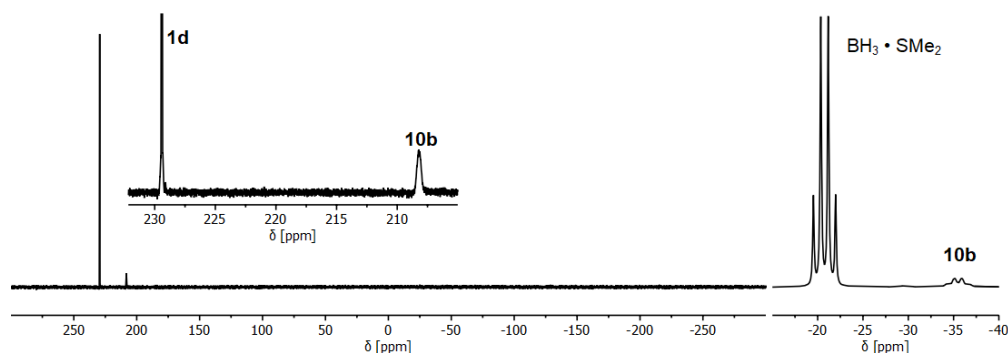
Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen, dass die aromatischen Protonen alle etwas stärker abgeschirmt sind als bei den freien Phosphininen (**Abbildung 4.16**). Ebenfalls sind die Trimethylsilylgruppen gut zu erkennen. Wie bei den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren kann der Überschuss an Diboran (**9**) beobachtet werden. Dessen Protonensignal liegt bei ungefähr  $\delta = 4.0$  ppm und zeigt die charakteristische Quartettaufspaltung. Die Signale der Boran-Protonen der Addukte **10b** und **10c** liegen bei ungefähr  $\delta = 1.5$  ppm, jedoch ist es nur beim 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) gut zu erkennen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen genauso wie die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, dass das Gleichgewicht nicht vollständig auf der Adduktseite liegt. Im Vergleich zum 2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**) ist es aber stark zugunsten der Produktseite verschoben, was die Ergebnisse der DFT-Berechnungen qualitativ bestätigt. Die Proben wurden ebenfalls bei Raumtemperatur vermessen. Die Temperatur hatte aber auf die Lage des Gleichgewichts nur marginalen Einfluss.



**Abbildung 4.16:** Tieftemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Reaktion von **1d** (unten) und **1j** (oben) mit Diboran (**9**) in Dichlormethan- $d_2$ .

Das Arbeiten mit Diboran (**9**) ist aufgrund seiner Reaktivität nicht trivial, daher wurde versucht  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  als Boranquelle zu verwenden. Auch in diesem Fall konnte die Ausbildung des Boran-Addukts mit 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) beobachtet werden. Das Gleichgewicht lag in diesem Fall jedoch auf der Seite der Edukte, selbst bei Einsatz eines deutlichen Überschusses von  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  (**Abbildung 4.17**). Die Unterschiede in

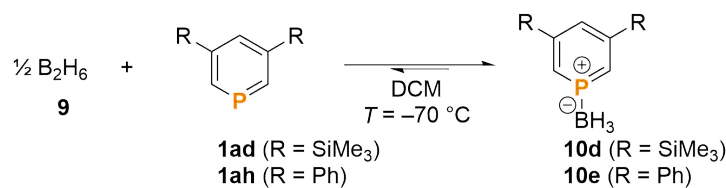
der Lage des Gleichgewichts kann höchstwahrscheinlich auf die Konkurrenz zwischen dem Dimethylsulfid und dem Phosphinin als Adduktpartner für das Boran zurückgeführt werden. Bei diesem Experiment wurde auch das basischere 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) eingesetzt, jedoch konnte keine Ausbildung eines Addukts beobachtet werden. Dessen Umsetzung mit Diboran (**9**) schien aus diesem Grund nicht aussichtsreich und wurde unterlassen. Experimente mit substituierten Boranen und Selen (*vide infra*) lassen vermuten, dass, obwohl die höhere Basizität die Ausbildung von Boran-Addukten begünstigen sollte, die sterische Abschirmung des Phosphoratoms durch die Trimethylsilylgruppen in den  $\alpha$ -Positionen bei **1m** zu groß ist.



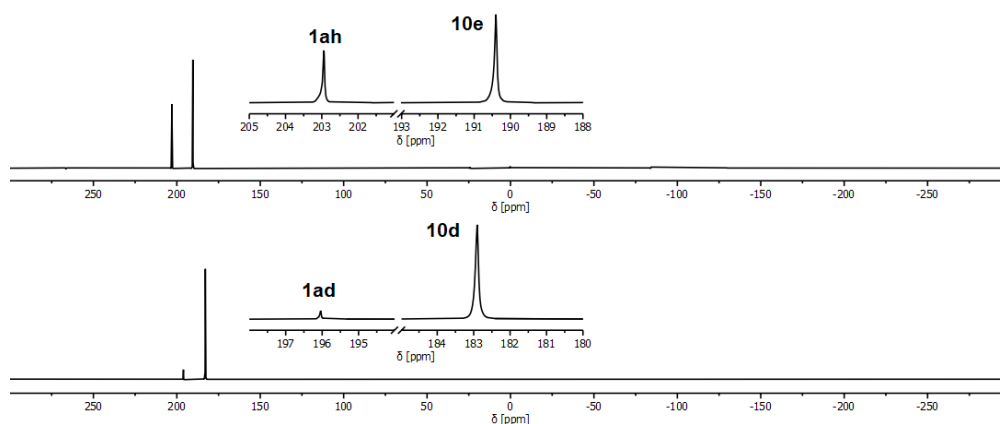
**Abbildung 4.17:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (links) und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (rechts) der Reaktion von **1d** mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  in Dichlormethan- $d_2$ .

3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1ad**) und 3,5-Diphenylphosphinin (**1ae**) wurden mit Diboran (**9**) umgesetzt (**Abbildung 4.18**), um zu untersuchen, welchen Einfluss ein geringerer sterischer Anspruch am Phosphoratom auf die Adduktbildung hat, sowie um den elektronischen Einfluss von Phenyl- mit Trimethylsilylsubstituenten zu vergleichen. In beiden Fällen konnte die Ausbildung der Addukte beobachtet werden (**Abbildung 4.19**). Der direkte Vergleich der in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beobachteten Umsätze der Reaktionen mit den Phosphininen **1ad** und **1ae** zeigt eindeutig, dass Trimethylsilylsubstituenten, wie von den DFT-Berechnungen vorhergesagt, die Basizität von Phosphininen stärker erhöhen als Phenylsubstituenten. 2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**) und 3,5-Diphenylphosphinin (**1ae**) haben gemäß den DFT-Berechnungen eine ähnliche energetische Lage des freien Elektronenpaares und **1a** hat eine höhere Gasphasenbasizität. Trotzdem liegt das Gleichgewicht bei **1ae** signifikant weiter auf der Seite des Addukts als bei **1a**. Dies spricht für einen möglichen sterischen Einfluss der *ortho*-Substituenten.

#### 4 Reaktivität von Phosphininen

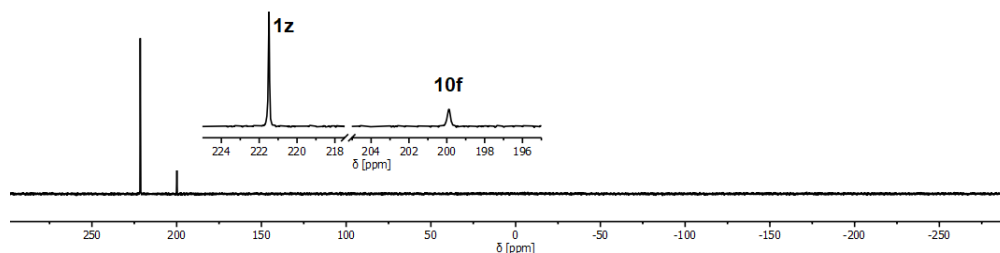


**Abbildung 4.18:** Reaktion von **1ad** und **1ae** mit Diboran (**9**).



**Abbildung 4.19:** Tieftemperatur-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Reaktion von **1ad** (unten) und **1ae** (oben) mit Diboran (**9**) in Dichlormethan.

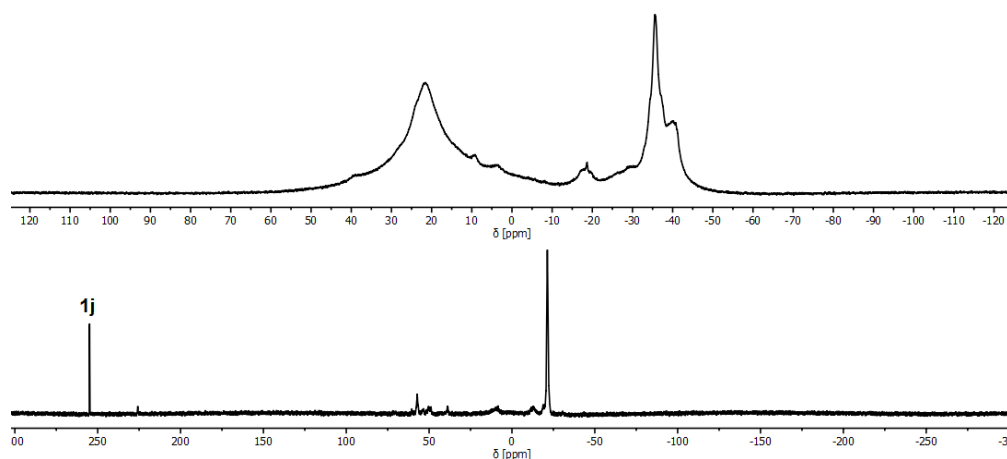
6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1z**) wurde ebenfalls mit Diboran (**9**) umgesetzt. Das Phosphinin **1z** ist in Dichlormethan bei  $T = -70^\circ\text{C}$  nur schlecht löslich. Nach der Einkondensation des Diborans (**9**) wurde die Reaktion auf Raumtemperatur erwärmt, dabei löste sich das Edukt **1z** vollständig. Das zügig gemessene <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigte ein Umsatz von 28% zum Addukt ( $\delta = 199.9$  ppm, **Abbildung 4.20**).



**Abbildung 4.20:** <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktion von **1z** mit Diboran (**9**) in Dichlormethan.

Bei allen Phosphinin-Boran-Addukten fand eine Folgereaktion statt. Diese lief auch schon bei  $T = -70^\circ\text{C}$  sehr langsam ab, was mit ein Grund für die fehlende kristallo-

graphische Charakterisierung war. Bei Raumtemperatur war schon nach einer Stunde eine signifikante Menge des Addukts umgesetzt. Es bildete sich im NMR-Röhrchen zuerst ein farbloses, viskoses Öl, welches sich nach einiger Zeit wieder löste. Innerhalb einiger Wochen bildete sich ein leicht gelblicher Feststoff aus. Wird das Addukt dauerhaft bei tiefen Temperaturen gelagert, flockte mit der Zeit ein farbloser Feststoff aus. Auch in diesem Fall ist nach einigen Monaten ein leicht gelblicher Feststoff das Endprodukt. Alle Addukte verhielten sich dabei ähnlich. Als Beispiel sind das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Folgereaktion des 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin-Boran-Addukts (**10c**) in **Abbildung 4.21** gezeigt. Die Spektren wurden aufgenommen, als sich das Öl anfang zu bilden. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum sind nur noch eine Vielzahl an sehr breiten Signalen zu erkennen. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte, neben geringen Mengen des Phosphinins **1j** und einigen kleineren Signalen, hauptsächlich ein sehr breites Signal bei  $\delta = -21.4$  ppm.

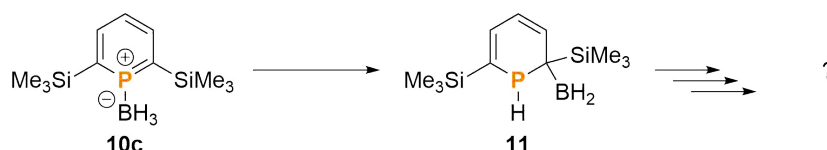


**Abbildung 4.21:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (oben) der Folgereaktion des **10c** zum Zeitpunkt der Bildung des Öls in Dichlormethan- $d_2$ .

Borane werden in der Hydroborierung von Doppelbindungen eingesetzt. Auch die Hydroborierung von Phosphaalkenen ist schon länger bekannt.<sup>[176,177]</sup> Die P=C-Doppelbindung von Phosphininen ist normalerweise durch den Einbau in das aromatische System thermodynamisch stabilisiert. Im Fall von Phosphinin-Metallkomplexen oder Phosphininsulfiden hingegen ist sie jedoch äußerst reaktiv.<sup>[167,178]</sup> Gleiches könnte auch für die Boranaddukte gelten. Die Vermutung liegt daher nahe, dass es zu einer Hydroborierung der P=C-Doppelbindung gekommen ist. In der **Abbildung 4.22** ist nur eins der möglichen Regioisomere abgebildet. Quantenchemische Berechnungen von ERMOLAEVA und IONKIN sowie Experimente von YOSHIFUJI *et al.* für die Reaktion

#### 4 Reaktivität von Phosphininen

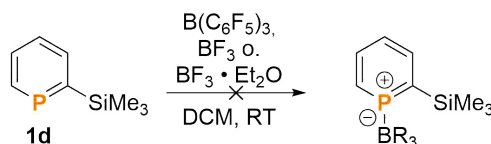
von Phosphaalkenen mit  $\text{BH}_3$  legen nahe, dass es sich bei diesem um das bevorzugte Regioisomer handelt.<sup>[179,180]</sup> Es gibt jedoch auch Beispiele mit sterisch anspruchsvolleren Boranen, bei denen sich das andere Regioisomer bildet.<sup>[176,177]</sup> Die beobachtete, chemische Verschiebung von  $\delta = -21.4$  ppm, möglicherweise vom vermuteten Zwischenprodukt **11** der Folgereaktion, passt auch sehr gut zu der von YOSHIFUJI *et al.* beobachteten Verschiebung von  $\delta = -6.4$  ppm für das Produkt der Hydroborierung eines Phosphaalkens, welches anschließend dimerisierte.<sup>[180]</sup> Die Gruppe um ARBUZOV beschrieb für die von ihnen verwendeten hydroborierten Phosphaalkenen anschließende Polymerisationsreaktionen.<sup>[176,177]</sup> Diese könnten auch mit **11** stattfinden und würde die Entstehung des unlöslichen Feststoffes erklären.



**Abbildung 4.22:** Vermutete Hydroborierung als Folgereaktion.

#### 4.2.2.2 Adduktbildung mit Boranderivaten

Neben Diboran (**9**) wurden die Phosphinine auch mit weiteren Boranderivaten ( $\text{BF}_3$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) umgesetzt, um die schon erwähnten Probleme beim Arbeiten mit **9** zu umgehen. Phosphinin **1d** wurde sowohl mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  als auch mit reinem  $\text{BF}_3$  in Dichlormethan umgesetzt (**Abbildung 4.23**). In den drei Fällen konnte jedoch keine Veränderung in den NMR-Spektren beobachtet werden.



**Abbildung 4.23:** Fehlgeschlagene Adduktbildung von **1d** mit substituierten Boranen.

Die Boranderivate, besonders  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , sind größer als das relativ kleine Boran. Der sterische Anspruch des *ortho*-Trimethylsilylsubstituenten könnte daher die Ausbildung von Addukten unterbinden. Phosphinin **1ad** besitzt nur einen geringen sterischen Anspruch am Phosphoratom, jedoch eine laut der DFT-Berechnungen erhöhte Basizität im Vergleich zum unsubstituierten Phosphinin (**1b**). Es wurde mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  bei Raumtemperatur in Dichlormethan umgesetzt (**Abbildung 4.24**).

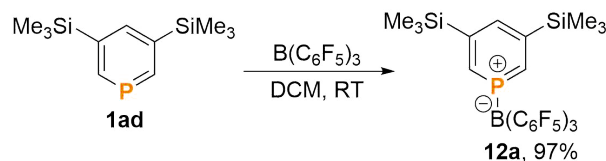


Abbildung 4.24: Reaktion von **1ad** mit  $B(C_6F_5)_3$ .

Im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum konnte interessanterweise nur ein Signal beobachtet werden, welches im Vergleich zum Edukt stärker abgeschirmt ist (**1ad**:  $\delta = 206.4$  ppm, **12a**:  $\delta = 176.6$  ppm; **Abbildung 4.25**). Die Veränderung der chemischen Verschiebung befindet sich im ähnlichen Bereich wie bei der Reaktion mit Diboran (**9**). Auch die Signale im  $^1H$ -NMR-Spektrum,  $^{19}F$ -NMR-Spektrum und  $^{11}B$ -NMR-Spektrum deuten auf die Ausbildung des Addukts **12a** hin.

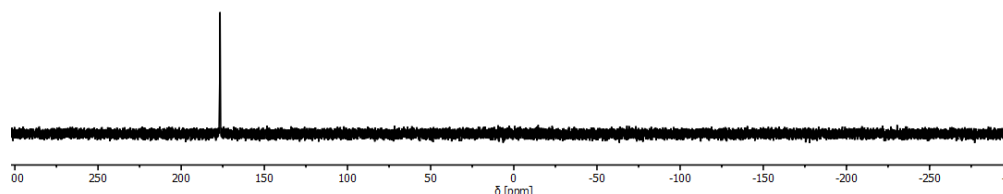


Abbildung 4.25:  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **1ad** mit  $B(C_6F_5)_3$  in Dichlormethan- $d_2$ .

Die hohe Lewis-Acidität von  $B(C_6F_5)_3$  sollte auch die Ausbildung von Addukten mit weniger basischen Phosphininen erlauben. Tatsächlich konnte die Bildung des Phosphinin- $B(C_6F_5)_3$ -Addukts (**12b**) und des 3,5-Diphenylphosphinin- $B(C_6F_5)_3$ -Addukts (**12c**) beobachtet werden (**Abbildung 4.26**). In beiden Fällen sind die Veränderungen der chemischen Verschiebungen in den  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren (**1b**:  $\delta = 206.4$  ppm, **12b**:  $\delta = 178.2$  ppm; **1ae**:  $\delta = 205.8$  ppm, **12c**:  $\delta = 182.7$  ppm) nahezu identisch mit denen des Addukts **12a**. Im Fall des 2,4,6-Triphenylphosphinins (**1a**) kam es hingegen nicht zur Ausbildung eines Addukts. Es liegt nahe, dass auch bei diesem Phosphinin der sterische Anspruch der *ortho*-Substituenten der Grund für das Ausbleiben der Reaktion ist.

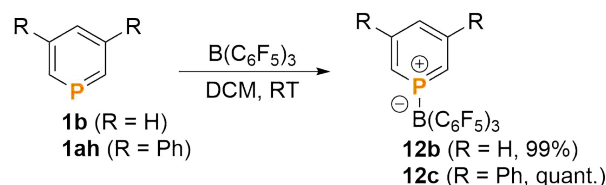
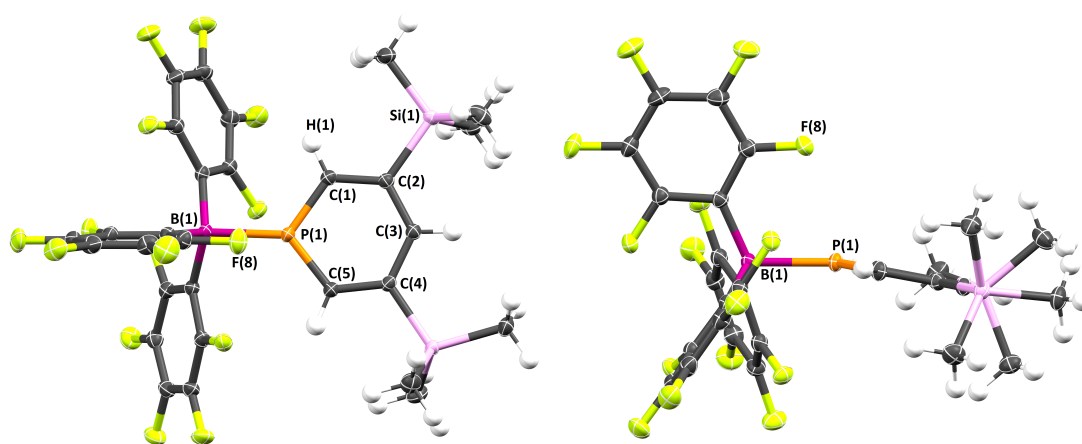


Abbildung 4.26: Reaktionen von **1b** und **1ae** mit  $B(C_6F_5)_3$ .

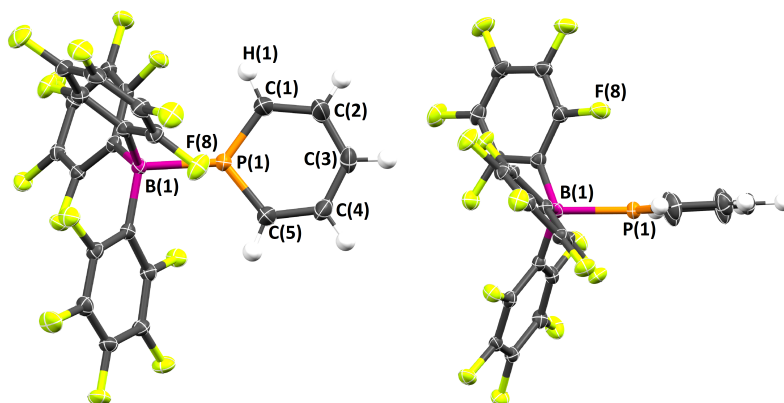
#### 4 Reaktivität von Phosphininen

Mit den  $B(C_6F_5)_3$ -Addukten gelang schließlich erstmals die kristallographische Charakterisierung der Phosphinin-Boran-Addukte. Durch langsames Verdunsten einer Dichlormethan-*n*-Pentan-Lösung konnten vom 3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin-Boran-Addukt **12a** und vom Phosphinin-Boran-Addukt **12b** Kristalle erhalten werden, die für die Röntgendiffraktometrie geeignet waren (**Abbildung 4.27** und **4.28**). Die P(1)-B(1)-Abstände sind mit 2.042 Å (**12a**) und 2.071 Å (**12b**) kürzer als beim entsprechenden Triphenylphosphin-Addukt ( $Ph_3P \rightarrow B(C_6F_5)_3$ : 2.181 Å)<sup>[181]</sup>. Der Abstand beim Phenylphosphin-Addukt ( $PhH_2P \rightarrow B(C_6F_5)_3$ ) ist mit 2.039 Å<sup>[182]</sup> im gleichen Bereich wie die Phosphinin-Addukte. Die kürzere P(1)-B(1)-Bindungslänge und die stärkere Pyramidalisierung des Borans bei **1ad** können möglicherweise auf die höhere Basizität im Vergleich zu **1b** zurückgeführt werden. Auffällig ist, dass alle Bindungen des Phosphininrings beim unsubstituierten Phosphinin (**1b**) kürzer sind als beim 3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1ad**) (**Tabelle 4.2**). Die Molekülstrukturen im Kristall unterstützen die Hypothese, dass bei den Phosphininen **1d** und **1a** die *ortho*-Substituenten eine Adduktbildung verhindern. Substituenten von der Größe einer Trimethylsilyl- beziehungsweise Phenylgruppe würden in beiden Strukturen mit dem  $B(C_6F_5)_3$  kollidieren. Aufgrund der Struktur des  $B(C_6F_5)_3$  befindet sich zwangsläufig auch ein *ortho*-Fluoratom in der Nähe des Phosphininrings. In beiden Addukten liegt F(8) jedoch direkt über dem Phosphoratom in Richtung des LUMOs des Phosphinins. Die Abstände sind mit 2.868 Å (**1ad**) und 2.841 Å (**1b**) kürzer als die Summe der van der Waals Radii (3.27 Å).<sup>[148]</sup> Die Bor-Phosphor-Bindungen sind leicht aus der Ebene der Phosphininringe abgewinkelt.



**Abbildung 4.27:** Molekülstruktur im Kristall von **12a** (links: Draufsicht, rechts: Seitenansicht). Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.





**Abbildung 4.28:** Molekülstruktur im Kristall von **12b** (links: Draufsicht, rechts: Seitenansicht). Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

**Tabelle 4.2:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **12a** und **12b**.

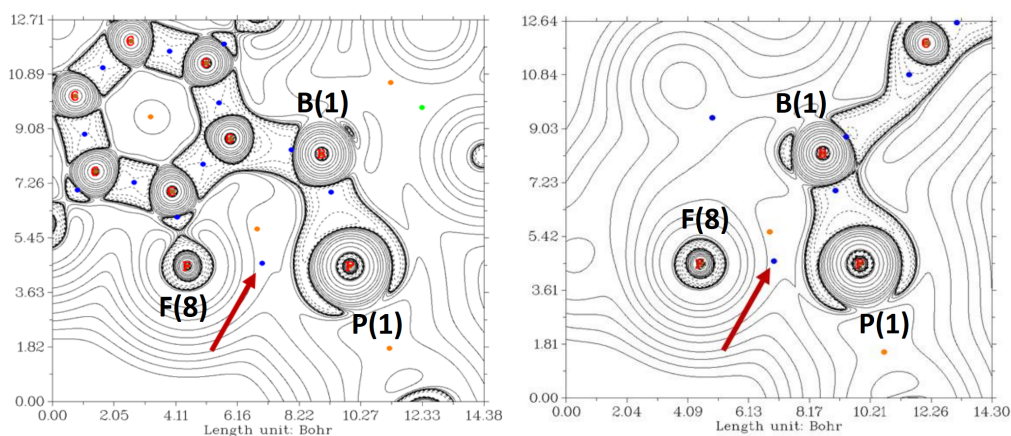
Bindung/Winkel	<b>12a</b>	<b>12b</b>
P(1)-B(1)	2.042 Å	2.071 Å
P(1)-F(8)	2.868 Å	2.841 Å
P(1)-C(1)	1.709 Å	1.699 Å
P(1)-C(5)	1.704 Å	1.699 Å
C(1)-C(2)	1.399 Å	1.396 Å
C(4)-C(5)	1.403 Å	1.393 Å
C(2)-C(3)	1.406 Å	1.376 Å
C(3)-C(4)	1.406 Å	1.372 Å
B(1)-P(1)-C(3)	168.38°	176.33°
$\sum(\text{C-B-C})$	338.13°	340.79°

Die Position des Fluoratoms, der Phosphor-Fluor-Abstand und die Abwinkelung des Phosphininrings könnten für eine Fluor-Phosphor-Wechselwirkung sprechen, welche die Addukte möglicherweise zusätzlich stabilisieren. In den NMR-Spektren kann eine solche Wechselwirkung weder bei Raumtemperatur noch bei  $T = -70\text{ °C}$  beobachtet werden. Alle *ortho*-Fluoratome sind magnetisch äquivalent.

Um mehr Aufschluss über die mögliche Wechselwirkung zu erhalten, wurden DFT-Berechnungen in Kooperation mit BÖTTCHER durchgeführt.<sup>[183]</sup> Für beide Addukte wurden die Elektronendichteverteilungen berechnet. Sie sind in **Abbildung 4.29** als Laplacian-Plots durch die Atome P(1), B(1) und F(8) dargestellt. Tatsächlich ist jeweils ein bindungskritischer Punkt (roter Pfeil) zwischen den Phosphoratomen und

#### 4 Reaktivität von Phosphininen

Fluoratomen zu erkennen, jedoch sind die Werte mit  $0.101\text{e}/\text{\AA}^3$  (**12a**) beziehungsweise  $0.106\text{e}/\text{\AA}^3$  (**12b**) sehr niedrig. Vergleichsweise betragen die Werte für den jeweiligen bindungskritischen Punkt zwischen den Phosphoratomen und Boratomen  $0.666\text{e}/\text{\AA}^3$  (**12a**) beziehungsweise  $0.625\text{e}/\text{\AA}^3$  (**12b**). Die Ladungen der Atome sind in **Tabelle 4.3** aufgelistet.

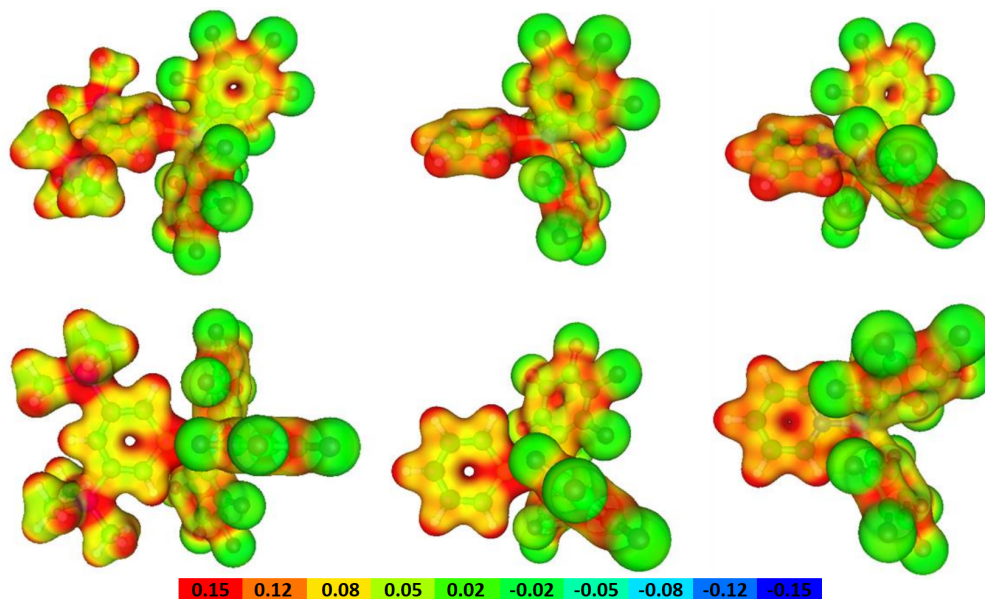


**Abbildung 4.29:** Laplacian-Plots für **12a** (links) und **12b** (rechts) durch die Atome F(8), P(1) und B(1). Die Berechnungen erfolgten auf BP68-D3(BJ)/def-TZVP-Niveau.

**Tabelle 4.3:** Ladungen der Atome in den Addukten **12a** und **12b**. Die Berechnungen erfolgten auf BP68-D3(BJ)/def-TZVP-Niveau.

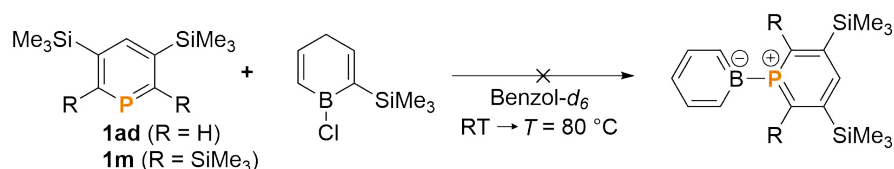
Atom	<b>12a</b>	<b>12b</b>
P(1)	1.407	1.445
B(1)	1.627	1.643
F(8)	-0.603	-0.599
F(1-15)	-0.603 bis -0.570	-0.602 bis -0.567

Aufgrund der Berechnungen und der Ladungen der Atome kann die Fluor-Phosphor-Wechselwirkung eher einem elektrostatischen Effekt zugeschrieben werden. Dies ist auch gut im Elektrostik-Plot der Addukte zu beobachten (**Abbildung 4.30**). In denen ist die Positionierung des grünen, negativ polarisierten Fluoratoms über dem roten, positiv polarisierten Phosphoratom klar zu erkennen. Zum Vergleich wurde auch der Elektrostik-Plot des Pyridin-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Addukts berechnet und dargestellt. Dort ist ein größerer Anteil der Elektronendichte am Heteroatom des Rings zu beobachten, wie erwartet aufgrund der höheren Elektronegativität des Stickstoffs. Das Fluoratom ist in diesem Fall über der C-N-Bindung positioniert.



**Abbildung 4.30:** Elektrostatik-Plot von **12a** (links), **12b** (Mitte) und Pyridin- $B(C_6F_5)_3$ -Addukt (rechts). Die elektrostatischen Potentiale (in a.u.) sind auf den Elektronendichte-Isoflächen von  $0.025 \text{ e/au}^3$  abgebildet. Die Berechnungen erfolgten auf BP68-D3(BJ)/def-TZVP-Niveau.

Borbenzol kann leicht aus 1-Chloro-2-trimethylsilyl-1,4-dihydroborbenzol erhalten werden, jedoch ist es nur als Lewis-Addukt stabil. Wird die Ausgangsverbindung mit einer Lewis-Base (Amine, Pyridine, Phosphine, etc.) umgesetzt, bilden sich die Lewis-Base-Borbenzol-Addukte.<sup>[29]</sup> Aufgrund der erfolgreichen Synthese von Phosphinin-Borbenzol-Addukten wurde versucht die zum Biphenyl-isovalenzelektronische Phosphinin-Borbenzol-Addukte zu erhalten. Bei der Umsetzung der Phosphinine **1ad** und **1m** mit der Borbenzol-Ausgangsverbindung war keine Reaktion zu beobachten (**Abbildung 4.31**). Das Erwärmen der Reaktionsmischung auf  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  führte ebenfalls nicht zur Veränderung der NMR-Spektren. Die Basizität dieser Phosphinine ist wahrscheinlich für die Reaktion noch zu gering.



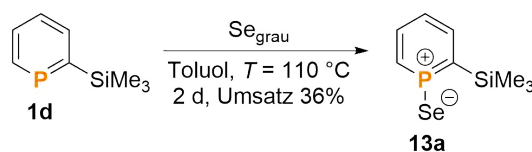
**Abbildung 4.31:** Fehlgeschlagene Synthese von Phosphinin-Borbenzol-Addukten.

## 4.2.3 Phosphininselenide

## 4.2.3.1 Synthese

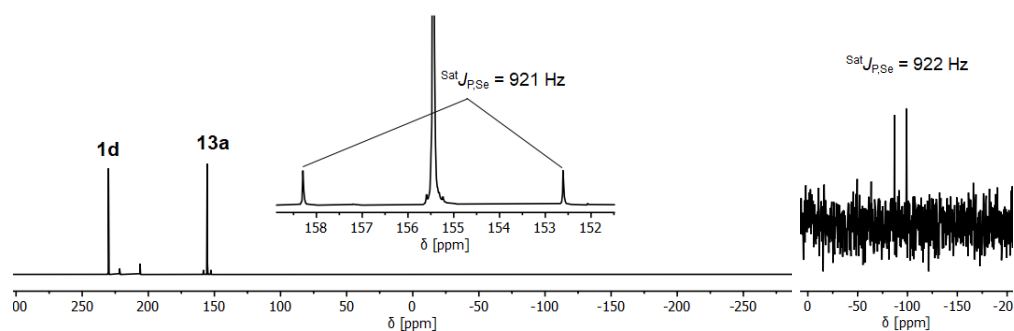
Genau wie Phosphinin-Boran-Addukte sind auch Phosphininselenide bisher Literaturunbekannt. Zwar konnte ihre Existenz durch Abfangreaktion nachgewiesen werden, jedoch gelang bisher keine Isolierung (siehe Kapitel 4.1.1).<sup>[168]</sup> Ähnlich zur Boran-Addukt-Bildung sollte das energetisch höher liegende freie Elektronenpaar von Trimethylsilylphosphininen (siehe Kapitel 4.2.1) die Oxidation mit Selen begünstigen.

Am Anfang der Untersuchungen wurde graues „metallisches“ Selen verwendet, welches die thermodynamisch stabilste Modifikation von Selen darstellt.<sup>[184]</sup> In Anlehnung der Reaktionsbedingungen der Phosphininsulfidsynthese von MOORES *et al.* wurde Phosphinin **1d** mit grauem Selen umgesetzt (**Abbildung 4.32**). Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist neben dem Eduktsignal ein neues Signal zu beobachten. Das Verhältnis der beiden Signale konnte durch Zugabe von weiteren Äquivalenten Selen (bis zu 10 Äquivalenten) und einer längeren Reaktionszeit (zwei Tage) auf ungefähr zwei (**1d**) zu eins (**13a**) erhöht werden. Die Zugabe von weiterem Selen oder eine noch längere Reaktionszeit hatte keinen weiteren Effekt.



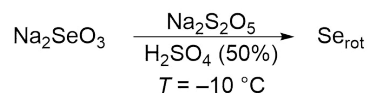
**Abbildung 4.32:** Reaktion von **1d** mit grauem Selen.

Das neue Signal im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum hat eine chemische Verschiebung von  $\delta = 155.5$  ppm (**Abbildung 4.33**). Die Veränderung der chemischen Verschiebung ( $\Delta\delta = 74.6$  ppm) ist vergleichbar mit der Veränderung bei den Phosphininsulfiden (beispielsweise 2,6-Bis(trimethylsilyl)-3,5-diphenylphosphinin (**1k**):  $\Delta\delta = 77.8$  ppm).<sup>[39,89]</sup> Das neue Signal besitzt zwei Satelliten mit einer Kopplungskonstante von  $^{\text{Sat}}J = 921$  Hz. Das Integral der Satelliten entspricht 8% vom gesamten Signal. Beides spricht für eine Phosphor-Selen- $^1J$ -Kopplung, welche schlussendlich durch das  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum bestätigt wird. In diesem ist ein Dublett bei  $\delta = -93.0$  ppm zu sehen mit der identischen Kopplungskonstante. Die Protonensignale konnten per  $^{31}\text{P}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum zugeordnet werden. Es zeigt, dass die Phosphininprotonen immer noch im aromatischen Bereich liegen und auch der *ortho*-Trimethylsilylsubstituent noch vorhanden ist. Diese NMR-Daten legen nahe, dass die Synthese erfolgreich war, jedoch gelang es nicht das Selenid **13a** vom Phosphinin **1d** abzutrennen.



**Abbildung 4.33:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (links) und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum (rechts) der Reaktion von **1d** mit grauem Selen in Toluol.

Rotes Selen ist reaktiver als graues, jedoch ist es auf Dauer nicht stabil und wandelt sich langsam in graues Selen um. Die Umwandlung läuft bei höheren Temperaturen ( $T > 80\text{ }^\circ\text{C}$ ) deutlich schneller ab, in Minuten anstatt Wochen. Die Synthesen der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Formen von rotem Selen sind aufwendig, jedoch kann amorphes, rotes Selen relativ leicht durch Reduktion von seleniger Säure mit Natriumdisulfit erhalten werden (**Abbildung 4.34**).<sup>[184]</sup> Bei der Reaktion ist die Kontrolle der Temperatur von entscheidender Bedeutung. Da es sich um eine stark exotherme Reaktion handelt, kann sich das gebildete rote Selen bei unzureichender Kühlung in graues Selen umwandeln. Bei zu starker Kühlung wird die Partikelgröße jedoch zu gering, was das Waschen des Produktes enorm erschwert. Das vollständige Entfernen von Wasser und Säure ist jedoch für die Reaktionen mit Trimethylsilylphosphininen von fundamentaler Bedeutung.

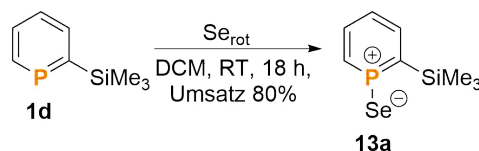


**Abbildung 4.34:** Synthese von rotem amorphen Selen.

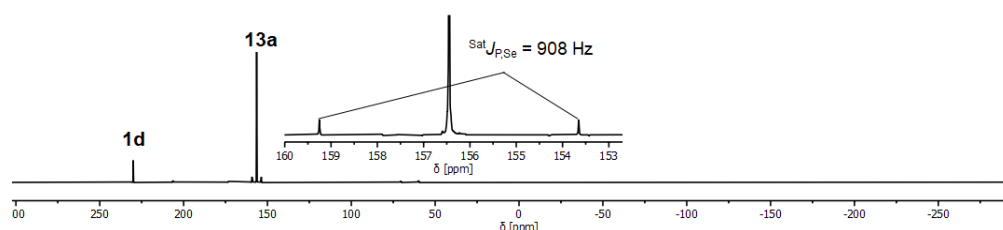
Das reaktivere rote Selen wurde anschließend ebenfalls mit Phosphinin **1d** umgesetzt (**Abbildung 4.35**). Die Verwendung von niedrig siedendem Dichlormethan anstelle von Toluol verhinderte, dass Temperaturen erreicht werden, bei dem sich das rote Selen schnell umwandelt. Bei der Verwendung von grauem Selen hatte das Lösungsmittel (Toluol vs. Dichlormethan) außer auf die Geschwindigkeit, aufgrund der unterschiedlichen Reaktionstemperaturen, keinen Einfluss auf die Reaktion. Die erhöhte Reaktivität des roten Selens spiegelte sich durch den deutlich höheren Umsatz von 80% wieder. Jedoch gelang es auch in diesem Fall nicht, durch weitere Äquivalente Selen oder längerer Reaktionszeit vollen Umsatz zu erreichen. Die Kopplungskonstanten

#### 4 Reaktivität von Phosphininen

im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum waren mit  $^{\text{Sat}}J_{\text{P,Se}} = 908 \text{ Hz}$  kleiner. Dieser Umstand liegt an den unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die NMR-Spektren in **Abbildung 4.33** wurden in Toluol aufgenommen, während beim NMR-Spektrum in **Abbildung 4.36** Dichlormethan- $d_2$  verwendet wurde.

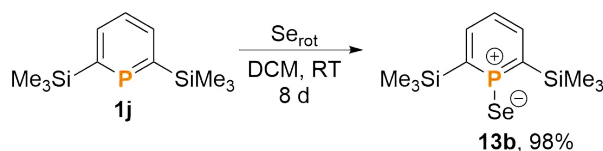


**Abbildung 4.35:** Reaktion von **1d** mit rotem Selen.



**Abbildung 4.36:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **1d** mit rotem Selen in Dichlormethan- $d_2$ .

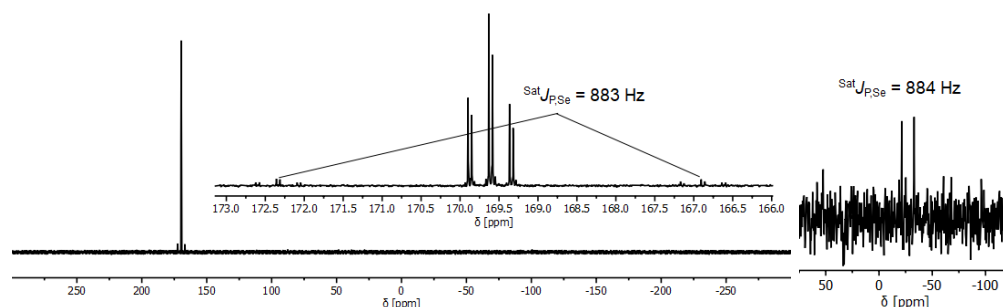
Um vollständigen Umsatz zu erreichen und ein Phosphininselenid isolieren zu können, wurde das laut der DFT-Berechnungen noch nukleophilere 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1j**) in der Reaktion verwendet (**Abbildung 4.37**). In der Tat zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum quantitativen Umsatz zum Selenid. Das Produkt **13b** konnte durch Abfiltration des Überschusses an Selen und der Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum mit einer Ausbeute von 98% isoliert werden.



**Abbildung 4.37:** Reaktion von **1j** mit rotem Selen.

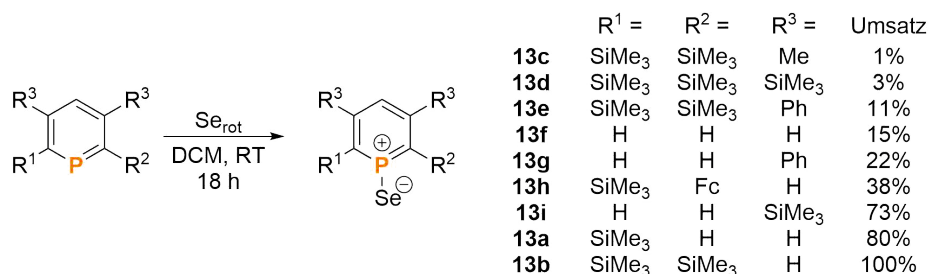
Das Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum liegt bei  $\delta = 169.6 \text{ ppm}$  (**Abbildung 4.38**). Die Kopplungskonstante der Satelliten ( $^{\text{Sat}}J_{\text{P,Se}} = 884 \text{ Hz}$ ) stimmt mit der Kopplungskonstante des Signals im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum überein. Die chemische Verschiebung des Signals im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum weicht mit  $\delta = -27.4 \text{ ppm}$  relativ deutlich vom 2-Trimethylsilylphosphininselenid (**13a**) ab, dies kann aber in erster Linie den unter-

schiedlichen Lösungsmitteln zugeschrieben werden. Auch wenn die spektroskopischen Daten die erfolgreiche Synthese bereits belegen, wurde ebenfalls die kristallographische Charakterisierung versucht. Es konnte bis zum Abschluss dieser Arbeit jedoch kein Einkristall erhalten werden, der für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet war. Es gelang jedoch, die erfolgreiche Synthese indirekt durch das Produkt der Folgereaktion mit Hexafluorbutin zu belegen (siehe Kapitel 5.2.1).



**Abbildung 4.38:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (links) und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum (rechts) der Reaktion von **1j** mit rotem Selen in Dichlormethan- $d_2$ .

Nach der erfolgreichen Synthese und Isolierung eines Phosphininselenids wurden verschiedene Phosphinine unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit Selen umgesetzt (**Abbildung 4.39**), um den Einfluss des Substitutionsmusters auf die Reaktion zu untersuchen. In allen Fällen konnte die Bildung des entsprechenden Phosphininselenids beobachtet werden, jedoch wurde bei keinem anderen Phosphinin vollständiger Umsatz erreicht.



**Abbildung 4.39:** Reaktion von verschiedenen Phosphininen mit rotem Selen.

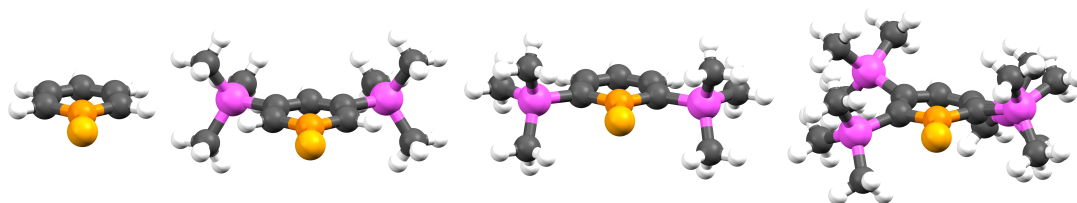
Rotes Selen ( $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ ) ist gut löslich in Kohlenstoffdisulfid. Amorphes rotes Selen hingegen ist nur schlecht löslich.<sup>[184]</sup> Nichtsdestotrotz wurde die Reaktion mit 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) und 3,5-Diphenylphosphinin (**1ae**) ebenfalls in Kohlenstoffdisulfid durchgeführt. Der Umsatz war jedoch identisch mit dem der entsprechenden Reaktionen in Dichlormethan. Es wurden lediglich subjektiv leicht

#### 4 Reaktivität von Phosphininen

höhere Reaktionsgeschwindigkeiten für die Bildung der Phosphininselenide und für die Umwandlung des roten Selen in graues beobachtet. Möglicherweise würde die Verwendung der  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Form von rotem Selen aufgrund der deutlich besseren Löslichkeit, der kleineren Molekülgröße oder der eventuellen Öffnung der Se-Ringe durch Pyridin wie beim Schwefel<sup>[168]</sup> zu einer Erhöhung des Umsatz führen.

Der geringe Umsatz bei einigen Phosphininen (zum Beispiel **1k** oder **1m**) ist unerwartet, da diese laut den DFT-Berechnungen eine höhere Nucleophilie aufweisen sollten als das 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1j**). Der Grund für den gegenläufigen Trend liegt möglicherweise am sterischen Anspruch der Substituenten in  $\alpha$ -Position zum Phosphoratom. Während beim Phosphinin **1j** die Trimethylsilylgruppen sich etwas in Richtung der *meta*-Position neigen können, ist das bei **1l**, **1k** und **1m** aufgrund der größeren Substituenten nicht mehr möglich. Auch wenn der Zugang zum Phosphoratom für ein Selenatom noch groß genug sein sollte, muss doch für die Reaktion eines der Selenmoleküle mit dem Phosphoratom interagieren.

Für Phosphininselenid (**13f**), 3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphininselenid (**13i**), 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphininselenid (**13b**) und 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphininselenid (**13d**) wurden die Grenzorbitale quantenchemisch berechnet.<sup>[185]</sup> Die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen unterstützen die Hypothese der sterischen Hinderung (**Abbildung 4.40** und **Tabelle 4.4**). Während es sich bei den ersten drei Seleniden um planare Moleküle handelt, ist das Selenid **13d** verzerrt, um dem sterischen Anspruch der Substituenten gerecht zu werden. Die Bindungen im Ring weisen Torsionswinkel von bis zu  $16.7^\circ$  zu einander auf. Die Trimethylsilylsubstituenten neigen sich ebenfalls aus der Ebene des Rings. Im Vergleich zum Selenid **13i** orientieren sich die *meta*-Substituenten stärker zur *para*-Position. Genauso sind die P-C<sub>ortho</sub>-Si-Winkel des Selenids **13d** kleiner als beim Selenid **13b**.



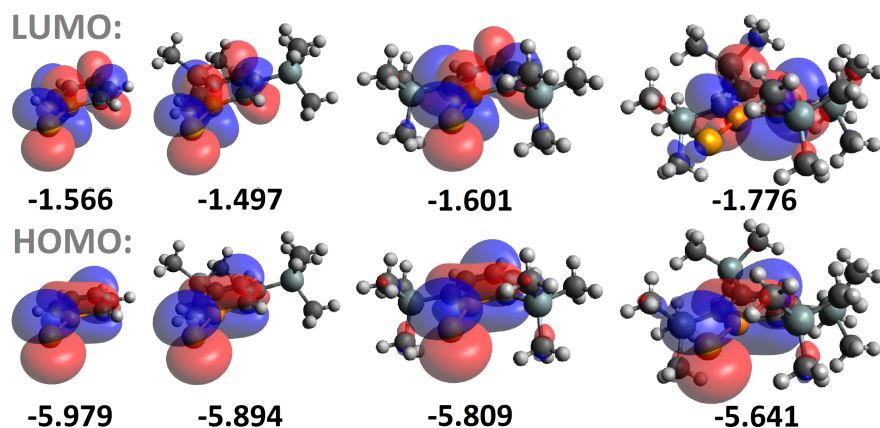
**Abbildung 4.40:** Berechnete Strukturen von **13f** (links), **13i** (2. von links), **13b** (2. von rechts) und **13d** (rechts). Die Berechnungen erfolgten auf B3LYP-D3/def2-TZVP-Niveau.



**Tabelle 4.4:** Ausgewählte Bindungslänge und Winkel der berechneten Strukturen von **13f**, **13i**, **13b** und **13d**.

Bindung/Winkel	<b>13f</b>	<b>13i</b>	<b>13b</b>	<b>13d</b>
Se-P	2.057 Å	2.061 Å	2.074 Å	2.079 Å
P-C <sub>ortho</sub>	1.707 Å	1.706 Å	1.711 Å	1.720 Å
C <sub>ortho</sub> -C <sub>meta</sub>	1.385 Å	1.391 Å	1.394 Å	1.407 Å
C <sub>meta</sub> -C <sub>para</sub>	1.390 Å	1.398 Å	1.389 Å	1.400 Å
C <sub>ortho</sub> -Si	-	-	1.898 Å	1.914 Å
C <sub>meta</sub> -Si	-	1.899 Å	-	1.917 Å
P-C <sub>ortho</sub> -Si	-	-	121.74°	(116.15 ± 0.03)°
Si-C <sub>meta</sub> -C <sub>para</sub>	-	120.59°	-	(111.93 ± 0.01)°
P-C <sub>ortho</sub> -C <sub>meta</sub> -C <sub>para</sub>	0.02°	0.02°	0.01°	(16.65 ± 0.03)°
Si-C <sub>ortho</sub> -C <sub>meta</sub> -Si	-	-	-	(28.46 ± 0.04)°

Die in **Abbildung 4.41** gezeigten Grenzorbitale der Selenide haben einen großen Koeffizienten am Selenatom mit  $\pi$ -Symmetrie, mit Ausnahme des LUMOs des Selenids **13d**. Bei diesem weist das LUMO<sup>+1</sup> die entsprechende Symmetrie auf. Der große Koeffizient des LUMOs am Selenatom bei **13f**, **13i** und **13b** könnte auf eine erhöhte Reaktivität gegenüber Nukleophilen hinweisen.

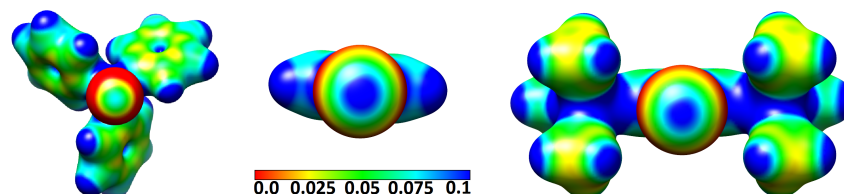


**Abbildung 4.41:** Berechnete Grenzorbitale von **13f** (links), **13i** (2. links), **13b** (2. rechts) und **13d** (rechts). Die Berechnungen erfolgten auf B3LYP-D3/def2-TZVP-Niveau.

Neben den Grenzorbitalen wurden auch die Elektronendichteverteilungen berechnet.<sup>[185]</sup> Die Elektrostatik-Plots der vier Phosphininselenide ähneln sich, daher zeigt **Abbildung 4.42** nur die Elektrostatik-Plots von Phosphininselenid (**13f**),

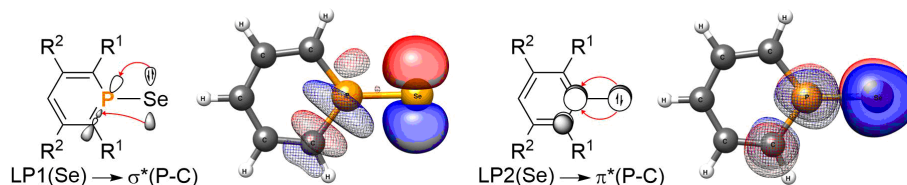
#### 4 Reaktivität von Phosphininen

2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphininselenid (**13b**) und zum Vergleich von Triphenylphosphininselenid. Alle Verbindungen verfügen über ein  $\sigma$ -Loch am Selenatom. Bei den Phosphininseleniden sind diese erkennbar stärker ausgeprägt und könnten eventuell die Synthese von Addukten ermöglichen, bei denen das Selenatom als Akzeptor einer Chalkogenbindung fungiert. Für andere Phosphor-Selen-Verbindungen sind nur Addukte bekannt, in denen das Selenatom das Donoratom ist.<sup>[186]</sup>



**Abbildung 4.42:** Elektrostatik-Plots von Triphenylphosphininselenid (links), **13f** (Mitte) und **13b** (rechts). Die elektrostatischen Potentiale (in a.u.) sind auf den Elektronendichte-Isoflächen von  $0.02 \text{ e/au}^3$  abgebildet. Die Berechnungen erfolgten auf B3LYP-D3/def2-TZVP-Niveau.

Die Analyse der Bindungssituation in den Phosphininseleniden mittels NBO-DFT-Berechnungen<sup>[185]</sup> ergab, dass die freien Elektronenpaare am Selenatom ähnlich gut stabilisiert werden, wie die freien Elektronenpaare am Schwefelatom in den entsprechenden Phosphininsulfiden (siehe Kapitel 4.1.1). Bei den vier berechneten Phosphininseleniden, Phosphininselenid (**13f**), 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphininselenid (**13b**), 3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphininselenid (**13i**) und 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphininselenid (**13d**), doniert LP(1) Elektronendichte in zwei äquivalente  $\sigma^*(\text{P-C})$ -Orbitale und LP(2) sehr stark in ein tief liegendes  $\pi^*(\text{P-C})$ -Orbital (**Tabelle 4.5** und **Abbildung 4.43**). Die Stabilisierung durch die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen ist bei dem zum Vergleich berechneten Phosphininsulfid am größten ( $\sum E(2) = 66.52 \text{ kcal/mol}$ ). Bei den Seleniden ist die Stabilisierung etwas geringer und nimmt durch Substituenten weiter ab (**13f**:  $\sum E(2) = 54.74 \text{ kcal/mol}$ , **13b**:  $\sum E(2) = 51.88 \text{ kcal/mol}$ , **13i**:  $\sum E(2) = 52.95 \text{ kcal/mol}$ , **13d**:  $\sum E(2) = 47.3 \text{ kcal/mol}$ ).



**Abbildung 4.43:** NBO-Plots von ausgewählten Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen von Phosphininseleniden.

**Tabelle 4.5:** NBO-Analyse von ausgewählten Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen von Phosphinseleniden und Phosphininsulfid. Die Berechnungen erfolgten auf B3LYP-D3/def2-TZVP-Niveau.

Donor	Akzeptor	Einheit	<b>13f</b>	<b>13b</b>	<b>13i</b>	<b>13d</b>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> P=S
		$E(2)$ [kcal/mol]	10.87	9.93	10.59	9.19	13.51
LP(1)	$\sigma^*(\text{P-C})$	$E_{ij}$ [a.u.]	0.48	0.48	0.48	0.47	0.49
		$F_{ij}$ [a.u.]	0.064	0.062	0.064	0.058	0.073
		$E(2)$ [kcal/mol]	10.88	9.93	10.59	9.20	13.51
LP(1)	$\sigma^*(\text{P-C})$	$E_{ij}$ [a.u.]	0.48	0.48	0.48	0.47	0.49
		$F_{ij}$ [a.u.]	0.064	0.062	0.064	0.059	0.073
		$E(2)$ [kcal/mol]	32.99	32.02	31.77	28.91	39.50
LP(2)	$\pi^*(\text{P-C})$	$E_{ij}$ [a.u.]	0.16	0.16	0.16	0.16	0.17
		$F_{ij}$ [a.u.]	0.064	0.064	0.063	0.060	0.073

Bei dem Hybridisierungszustand des Phosphoratoms (**Tabelle 4.6**) gibt es keinen Unterschied zwischen dem unsubstituierten Phosphininsulfid und Phosphininselenid (**13f**). Auch bei dem ausschließlich in *meta*-Position substituiertem Phosphininselenid **13i** ergab die Berechnung ähnlich Werte. Bei den Phosphininseleniden **13b** und **13d**, die über Trimethylsilylsubstituenten in *ortho*-Position verfügen, steigt der p-Charakter der Orbitale des Phosphoratoms, die in den P-C- und P-Se-Bindungen involviert sind, leicht an.

**Tabelle 4.6:** Hybridisierungszustand des Phosphoratoms der Phosphinselenide und Phosphininsulfid. Die Berechnungen erfolgten auf B3LYP-D3/def2-TZVP-Niveau.

	P-C-Bindung			P-X-Bindung (X = S, Se)		
	s-Char. (%)	p-Char. (%)	sp <sup><math>\lambda</math></sup>	s-Char. (%)	p-Char. (%)	sp <sup><math>\lambda</math></sup>
<b>13f</b>	31.9	67.8	sp <sup>2.13</sup>	35.4	63.8	sp <sup>1.80</sup>
<b>13b</b>	29.8	69.9	sp <sup>2.34</sup>	32.8	66.3	sp <sup>2.02</sup>
<b>13i</b>	31.5	68.2	sp <sup>2.17</sup>	34.6	64.6	sp <sup>1.86</sup>
<b>13d</b>	28.0	71.7	sp <sup>2.56</sup>	32.0	67.2	sp <sup>2.10</sup>
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> P=S	31.7	67.9	sp <sup>2.14</sup>	35.0	64.1	sp <sup>1.83</sup>

Testweise wurde auch die Oxidation der Trimethylsilylphosphinine zu den Sulfiden und Oxiden ausprobiert. Die Synthese der Sulfide verlief problemlos unter den Reaktionsbedingungen von MOORES *et al.*<sup>[89]</sup>. 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**),

#### 4 Reaktivität von Phosphininen

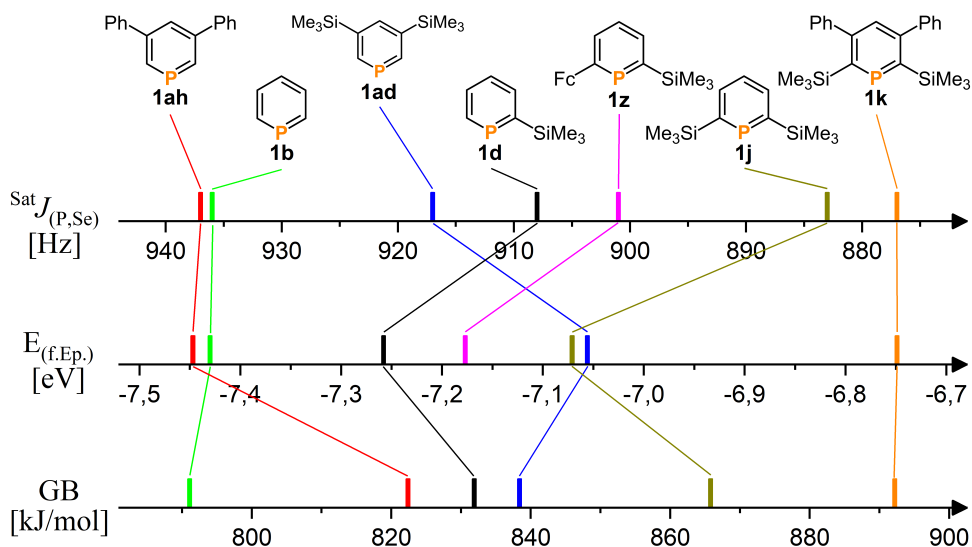
2,6-Bis(trimethylsilyl)-3,5-dimethylphosphinin (**11**) und 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)-phosphinin (**1m**) reagierten in Benzol beziehungsweise Toluol bei  $T = 90\text{ °C}$  in zwei Tagen quantitativ zu den Sulfiden. Alle Versuche der Synthese des Oxids schlugen fehl, sodass die Verbindungsklasse der Phosphininoxide weiterhin unbekannt bleibt. Sauerstoff oder Distickstoffmonoxid reagierten selbst bei  $T = 70\text{ °C}$  nicht mit **1d**. Es fand auch keine Reaktion des basischeren Phosphinin **1m** mit Distickstoffmonoxid bei  $T = 110\text{ °C}$  statt. Trimethylaminoxid hingegen reagierte mit **1d** selbst bei  $T = -78\text{ °C}$  unkontrolliert.

##### 4.2.3.2 Phosphor-Selen-Kopplungskonstanten

Die Kopplungskonstanten direkt gebundener Atome entstehen hauptsächlich durch die Fermi-Kontakt-Wechselwirkungen zwischen den Kernmomenten und den Elektronenspins in s-Orbitalen. Eine höhere Phosphor-Selen-Kopplungskonstante eines Phosphorselenids deutet auf einen größeren s-Charakter des freien Elektronenpaares der entsprechenden Phosphor(III)-Verbindung hin und folglich auf eine geringe Basizität.<sup>[4]</sup> Da es sich bei Phosphininen um schlechtere Lewis-Basen handelt (siehe Kapitel 1.3.3.1), liegen die gemessenen Kopplungskonstanten der Phosphininselenide ( $^{\text{Sat}} J_{\text{P,Se}} = 937$  bis  $877\text{ Hz}$ ) deutlich über den Werten von Phosphinseleniden ( $\text{Ph}_3\text{PSe}$ :  $^{\text{Sat}} J_{\text{P,Se}} = 724\text{ Hz}$ )<sup>[187]</sup>.

Der Einfluss auf die Kopplungskonstanten macht Selenide zu interessanten Verbindungen, um experimentell die Donor-Eigenschaften von Phosphor(III)-Verbindungen zu vergleichen. Dies ist gerade für das Design von Liganden für homogene Übergangsmetallkatalysatoren wichtig, da bei diesen die elektronischen Eigenschaften des Liganden einen hohen Einfluss auf die Aktivität und Selektivität der katalysierten Reaktion haben. Die Bestimmung der Phosphor-Selen-Kopplungskonstante kann dabei, aufgrund der in der Regel einfachen Synthese der Selenide, als Ergänzung zum Tolmanschen elektronischen Parameter (siehe Kapitel 1.1.2) genutzt werden. In **Abbildung 4.44** sind die Phosphor-Selen-Kopplungskonstanten der Phosphininselenide (gemessen in Dichlormethan- $d_2$ ) gegen deren Gasphasenbasizität und der energetischen Lage des freien Elektronenpaares, die beide durch DFT-Berechnungen erhalten wurden, aufgetragen. Mit Ausnahme der ausschließlich in *meta*-Position-substituierten Phosphinine **1ae** und **1ad** haben die untersuchten Phosphinine bei allen drei Werten dieselbe Reihenfolge. **1ae** fällt nur mit einer höheren Gasphasenbasizität aus dem Trend. Die energetische Lage des freien Elektronenpaares passt hingegen gut in die Tendenz. Bei **1ad** sind die Unterschiede größer, während die Kopplungskonstante eine geringere Donor-Eigenschaft als für **1d** andeutet, liegt laut den DFT-Berechnungen das freie Elektronenpaar energetisch sogar über dem von **1j**. Bei der Gasphasenbasizität hingegen ist der Wert zwar immer noch größer als

der von **1d**, jedoch wieder kleiner als der Wert von **1j**. Der Parameter des maximal erreichten Umsatzes der Selenid-Synthese dieser drei Phosphinine (**1ad**: 73% vs. **1d**: 80% vs **1j**: 100%) bestätigt die durch die Kopplungskonstanten erhaltene Reihenfolge.

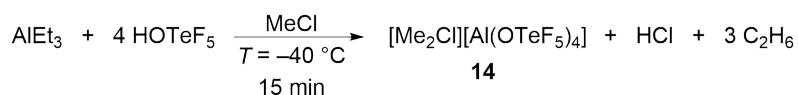


**Abbildung 4.44:** Vergleich der gemessenen Phosphor-Selen-Kopplungskonstanten (oben) mit den quantenchemisch berechneten energetischen Lagen der freien Elektronenpaare (Mitte) und der Gasphasenbasizität (unten).

## 4.2.4 Elektrophile Methylierung von Phosphininen

### 4.2.4.1 Dimethylchloronium

Kürzlich berichtete die Gruppe um RIEDEL über die Synthese des unbekanntenen  $[Me_2Cl][Al(OTeF_5)_4]$  (**14**) durch Reaktion von Triethylaluminium mit Teflatsäure in Chlormethan (**Abbildung 4.45**). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und der Nebenprodukte im Hochvakuum wird das Salz als farbloser Feststoff erhalten, welcher für einige Zeit bei Raumtemperatur gehandhabt werden kann. Dieses ist ein sehr stark elektrophiles, nicht oxidierendes Methylierungsmittel. Es ist in der Lage selbst schwache Lewis-Basen (zum Beispiel Phosphortrifluorid und Brommethan) zu methylieren.<sup>[188]</sup>



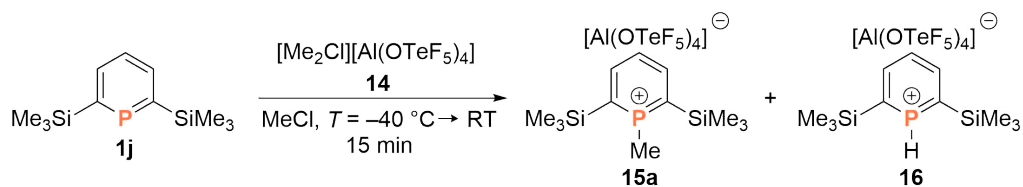
**Abbildung 4.45:** Synthese von  $[Me_2Cl][Al(OTeF_5)_4]$  (**14**).

#### 4 Reaktivität von Phosphininen

Im Vergleich zu dem Caboran-basierten, elektrophilen Methylierungsmittel, welches ZHANG *et al.* in der direkten Methylierung eines Triphosphinins einsetzen (siehe Kapitel 4.1.1),<sup>[84]</sup> kann **14** einfach im Multi-Gramm-Maßstab dargestellt werden.<sup>[188]</sup> Die vergleichsweise einfache Verfügbarkeit und hohe Methylierungsstärke des Dimethylchloroniumsalzes **14** sowie die erhöhte Nukleophilie von Trimethylsilylphosphininen (siehe Kapitel 4.2.1) sollte die direkte elektrophile Methylierung dieser Phosphinine begünstigen. In Kooperation mit der Gruppe um RIEDEL wurde die Reaktivität zwischen **14** und Phosphininen untersucht.<sup>[146]</sup>

##### 4.2.4.2 Reaktionen von $[\text{Me}_2\text{Cl}][\text{Al}(\text{OTeF}_5)_4]$ mit Phosphininen

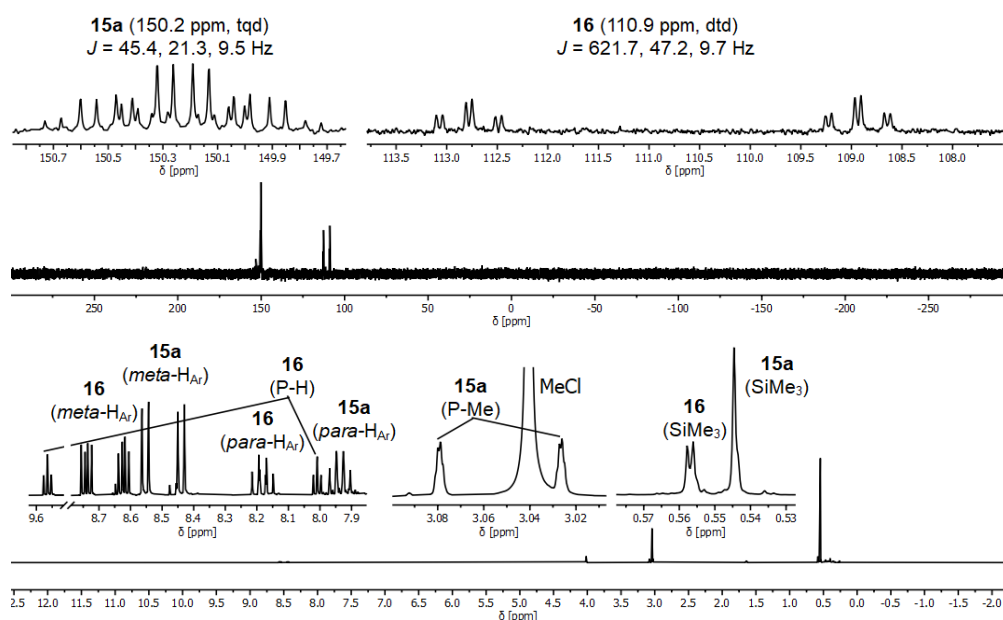
In einer ersten Testreaktion wurde bei  $T = -40\text{ }^\circ\text{C}$  2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1j**) zu  $[\text{Me}_2\text{Cl}][\text{Al}(\text{OTeF}_5)_4]$  (**14**) in Chlormethan gegeben (**Abbildung 4.46**). Ein umgehender Farbumschlag implizierte eine schnelle Reaktion. Nach 15 Minuten wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Dichlormethan- $d_2$  gelöst und auf Raumtemperatur gebracht.<sup>[189]</sup> Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum können neben einigen sehr kleinen Signalen zwei Hauptsignale ( $\delta = 150.2$  und  $110.9$  ppm) beobachtet werden (**Abbildung 4.47**). Die chemische Verschiebung des Signals bei  $\delta = 150.2$  ppm passt gut zu der beobachteten Verschiebung der methylierten Phosphinine von MOORES *et al.* ( $[\text{Me}(\text{PC}_5\text{H}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}_2)][\text{GaCl}_4]$ ;  $\delta = 156.9$  ppm). Das Signal zeigt eine Triplet-Quartett-Dublett-Aufspaltung, die mittels  $^{31}\text{P}$ , $^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum den Kopplungen mit den zwei aromatischen *meta*-Protonen ( $\delta(^1\text{H}) = 8.50$  ppm,  $^3J_{\text{P,H}} = 45.4$  Hz), den drei Methylprotonen ( $\delta(^1\text{H}) = 3.05$  ppm,  $^2J_{\text{P,H}} = 21.3$  Hz) und den aromatischen *para*-Proton ( $\delta(^1\text{H}) = 7.94$  ppm,  $^4J_{\text{P,H}} = 9.5$  Hz) zugeordnet werden kann. Diese Daten deuten auf eine erfolgreiche Synthese des 1-Methylphosphininiums **15a** hin.



**Abbildung 4.46:** Methylierung und Protonierung von **1j**.

Die Reaktion war aber nicht selektiv. Das zweite erhaltene Produkt bei  $\delta = 110.9$  ppm spaltet in ein Dublett-Triplett-Dublett-Muster im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum auf. Die größte Kopplung (Dublett) zeigt eine Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{P,H}} = 622$  Hz. Das direkt am Phosphoratom gebundene Proton weist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine

chemische Verschiebung von  $\delta(^1\text{H}) = 8.79$  ppm mit der passenden Kopplungskonstante ( $^1J_{\text{P,H}} = 621.7$  Hz) auf. Zusätzlich zeigte das  $^{31}\text{P},^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum erneut eine Kopplung mit zwei aromatischen *meta*-Protonen ( $\delta(^1\text{H}) = 8.68$  ppm,  $^3J_{\text{P,H}} = 47.2$  Hz) und einem aromatischen *para*-Proton ( $\delta(^1\text{H}) = 8.18$  ppm,  $^4J_{\text{P,H}} = 9.7$  Hz). Die NMR-Daten implizieren, dass es sich um das protonierte Phosphinin **16** handelt. Die chemische Verschiebung des Signals im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist etwa  $\Delta\delta = 50$  ppm höher als die des einzigen bekannten protonierten Phosphinins ( $[\text{H}(\text{PC}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_3)][\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Cl}_6]$ :  $\delta = 60.2$  ppm), jedoch weicht auch bei den Edukten die chemische Verschiebung um ungefähr  $\Delta\delta = 70$  ppm von einander ab (**1j**:  $\delta = 254.6$  ppm;  $\text{PC}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_3$ :  $\delta = 181.2$  ppm)<sup>[39,41]</sup>. Die  $^1J$ -Proton-Phosphor-Kopplung des publizierten protonierten Phosphinins hat mit  $^1J_{\text{P,H}} = 627$  Hz eine vergleichbare Größe.

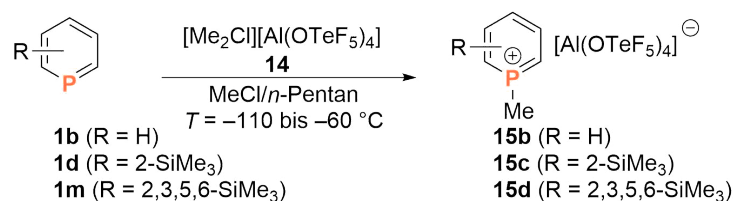


**Abbildung 4.47:**  $^{31}\text{P}$ -NMR- (oben) und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (unten) der Methylierung und Protonierung von **1j** in Dichlormethan- $d_2$ .

Aufgrund der fehlenden Selektivität wurden die Reaktionsbedingungen, sowie die verwendeten Phosphinine geändert.<sup>[147]</sup> Anstatt in reinem Chlormethan zu arbeiten, wurde nur das Methylierungsmittel **14** in diesem gelöst. Die Phosphinine wurden hingegen in *n*-Pentan gelöst, bei niedrigeren Temperaturen ( $T < -60$  °C) hinzugegeben und die Reaktion bis zum Auftreten des Farbumschlags gerührt. Die methylierten Phosphinine konnten anschließend durch Entfernung des Lösungsmittels in quantitativen Ausbeuten isoliert werden. Die Reaktion gelang mit **1m**, **1d** und **1b**

#### 4 Reaktivität von Phosphininen

(**Abbildung 4.48**). Die erfolgreiche Methylierung von **1b** zeigt die hohe Stärke des Methylierungsmittels **14**. Ein Effekt der Trimethylsilylsubstituenten konnte in gewissem Maß beobachtet werden. Während das unsubstituierte Phosphininiumsalz **15b** nur bei  $T < -70\text{ °C}$  stabil ist, konnten **15c** und **15d** zumindest für einige Zeit bei Raumtemperatur gehandhabt werden. Dies gilt besonders für das Tetrakis(trimethylsilyl)phosphininiumsalz **15d**. Die Reaktion mit 2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**) führte hingegen nicht zum 1-Methyl-2,4,6-triphenylphosphininiumsalz.



**Abbildung 4.48:** Methylierung verschiedener Phosphinine.

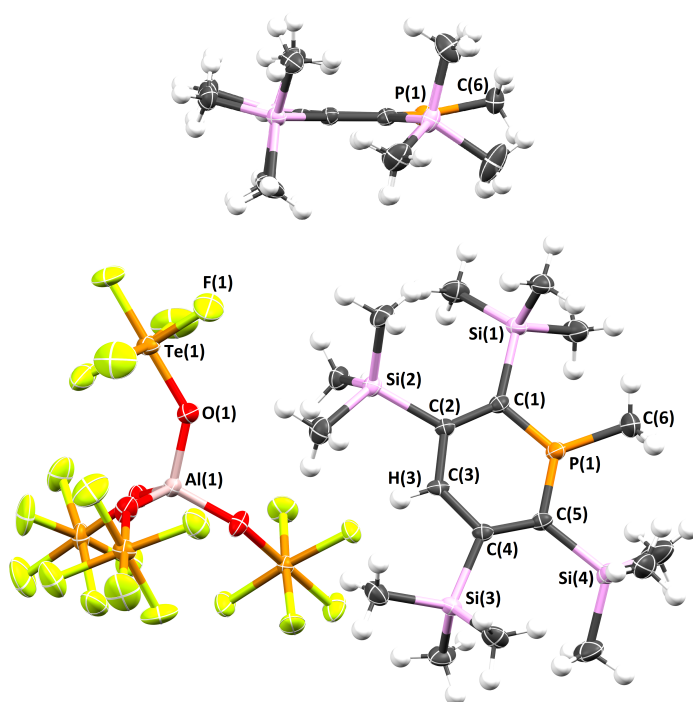
Die chemische Verschiebung der Produktsignale in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren passen gut zum Wert des Produktes **15a** vom Testansatz (**Tabelle 4.7**). Die Kopplungen der Protonen der Methylgruppe mit dem Phosphoratom weichen nur geringfügig voneinander ab. Auch alle anderen NMR-Spektren sowie hochaufgelöste Massenspektrometrie bestätigen die Struktur der Produkte.

**Tabelle 4.7:** NMR- und MS-Daten der Phosphininiumsalze.

	<b>15b</b>	<b>15c</b>	<b>15d</b>
$\delta(^{31}\text{P}) =$	136.6 ppm	142.4 ppm	157.6 ppm
$\delta(^1\text{H})_{\text{Me}} =$	3.16 ppm	3.12 ppm	2.99 ppm
$^2J_{\text{P,H}} =$	23 Hz	21 Hz	20 Hz
$\delta(^1\text{H})_{\text{Aromat}} =$	8.0 - 8.7 ppm	8.0 - 8.4 ppm	8.36 ppm
$\delta(^1\text{H})_{\text{SiMe}_3} =$	-	0.56 ppm	0.59 ppm
	-	-	0.47 ppm
$\delta(^{27}\text{Al}) =$	47.7 ppm	46.9 ppm	46.8 ppm
$\delta(^{19}\text{F}) =$	-37.9 ppm	-38.4 ppm	-38.5 ppm
	-45.6 ppm	-45.7 ppm	-45.9 ppm
$\delta(^{29}\text{Si}) =$	-	4.6 ppm	5.7 ppm
	-	-	0.9 ppm
$m/z(\text{gemess.}; [\text{M}^+]) =$	111.0374	183.0809	399.1888
$m/z(\text{kalk.}; [\text{M}^+]) =$	111.0358	183.0753	399.1939



Im Fall des 1-Methyl-2,3,5,6-tetrakis(trimethylsilyl)phosphininiumsalzes **15d** gelang ebenfalls die kristallographische Charakterisierung durch langsames Abkühlen einer Dichlormethanolösung (**Abbildung 4.49** und **Tabelle 4.8**). Die Bindungslänge zur Methylgruppe (1.807 Å) entspricht einer normalen P-C-Einfachbindung (PPh<sub>3</sub><sup>[190]</sup>: 1.83 Å). Die Methylgruppe hebt sich um 11.75° aus der Ebene des Rings. Die Bindungslängen und -winkel des Phosphininrings weichen von dem eines vergleichbaren  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphinins (2,6-Bis(trimethylsilyl)-3,5-diphenylphosphinin (**1k**)) ab. Die Phosphor-Kohlenstoffbindungen sind signifikant kürzer (1.694 Å vs. 1.744 Å). Der Winkel C(1)-P(1)-C(5) ist beim methylierten Phosphinin größer (118.20° vs. 106.27°).<sup>[89]</sup> Diese Veränderung deutet daraufhin, dass das Phosphoratom einen signifikant höheren formalen  $sp^2$ -Charakter hat als bei einem  $\lambda^3$ -Phosphinin.<sup>[85]</sup> Dies wurde bereits bei den von MOORES *et al.* synthetisierten 1-Methylphosphininiumsalzen **15e** beobachtet, die über ähnliche Strukturparameter verfügen. Einzig die Bindungen zwischen den *meta*- und *para*-Kohlenstoffatomen sind etwas länger (ungefähr 0.04 Å). Auch bei diesem hebt sich die Methylgruppe um etwa 11° aus der Ebene des Rings.<sup>[85]</sup>



**Abbildung 4.49:** Molekülstruktur im Kristall von **15d** (unten: Draufsicht, oben: Seitenansicht ausschließlich des Kations). Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

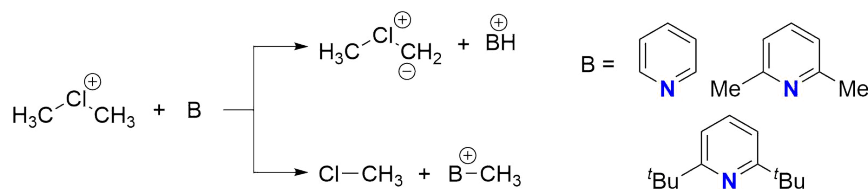
**Tabelle 4.8:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **15d**.

Bindung/Winkel	<b>15d</b>	<b>15e</b>	<b>1k</b>
P(1)-C(6)	1.807 Å	1.790 Å	–
P(1)-C(1)	1.694 Å	1.697 Å	1.744 Å
P(1)-C(5)	1.698 Å	1.697 Å	1.745 Å
C(1)-C(2)	1.417 Å	1.415 Å	1.410 Å
C(4)-C(5)	1.413 Å	1.415 Å	1.410 Å
C(2)-C(3)	1.443 Å	1.407 Å	1.394 Å
C(3)-C(4)	1.453 Å	1.407 Å	1.397 Å
C(1)-P(1)-C(5)	118.20°	117.70°	106.27°
P(1)-C(1)-Si(1)	116.33°	121.50°	115.58°
P(1)-C(5)-Si(4)	115.87°	121.50°	115.39°
Si(2)-C(2)-C(3)	110.88°	–	–
Si(3)-C(4)-C(3)	111.16°	–	–
C(6)-P(1)-C(3)	168.25°	168.94°	–

Bei dem Versuch der Methylierung von 2,6-Bis(trimethylsilyl)-3,5-dimethylphosphinin (**11**) und 2,6-Bis(trimethylsilyl)-3,5-diphenylphosphinin (**1k**) wurden, wie schon beim 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1j**), sowohl methyliertes als auch protoniertes Phosphinin erhalten. Auch beim 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) wurde dieses Reaktionsverhalten zwischenzeitlich beobachtet. Die Protonierung wurde beim unsubstituierten Phosphinin (**1b**) und 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) nicht beobachtet. Es liegt nahe, dass der sterische Anspruch am Phosphoratom bei dieser Nebenreaktion eine Rolle spielt.

Eine Erklärung für die Herkunft des Protons könnte die Arbeit von NORONHA *et al.* liefern. Sie fanden durch quantenchemischen Berechnungen und Gasphasenexperimente heraus, dass Dimethylhaloniumionen prinzipiell als Brønsted-Säuren fungieren können. Das Dimethylchloronium war dabei das acideste Dimethylhaloniumionen. Bei der Protonierung setzte sich das Dimethylchloronium zu einem Ylid um (**Abbildung 4.50**). Die Protonierung ist endotherm, während die Methylierung exotherm ist. Bei der Reaktion mit verschiedenen substituierten Pyridinen in der Gasphase beobachteten NORONHA *et al.*, dass 2,6-Di-*tert*-butylpyridin ausschließlich protoniert wird. Unsubstituiertes Pyridin hingegen wird selektiv methyliert und bei 2,6-Dimethylpyridin wurden beide Reaktionen

beobachtet.<sup>[191]</sup> Es besteht daher die Möglichkeit, dass die sterisch ebenfalls stark abgeschirmten 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinine in der kondensierten Phase durch das Dimethylchloronium protoniert werden.



**Abbildung 4.50:** Methylierung (unten) und Protonierung (oben) von Basen mittels Dimethylchloronium.

Die beobachtete Protonierung legt nahe, dass eine selektive Protonierung der Trimethylsilylphosphinine theoretisch möglich sein sollte. Die höhere Basizität der Trimethylsilylphosphinine (siehe Kapitel 4.2.1) gegenüber normalen Phosphininen sollte dies sogar erleichtern. Auf der anderen Seite reagieren sie aber mit Säuren wie HCl in Protodesilylierungsreaktionen (siehe Kapitel 3.2.4.2), was die selektive Protonierung erschwert. In mehreren Testreaktionen wurden Brønsted-Säuren mit großen, nicht koordinierenden Anionen verwendet ( $\text{H}[\text{Al}(\text{OTeF}_5)_4]$  und  $\text{H}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]$ ). Die Protonierung konnte jedoch in keinem Fall beobachtet werden. Es wurde entweder die Protodesilylierung, die unselektive Zersetzung oder die selektive Entstehung anderer, nicht weiter identifizierter Produkte beobachtet.

### 4.3 Zusammenfassung

Die Resultate der Reaktivitätsstudien von Phosphininen in diesem Kapitel bestätigen die Hypothese, dass Trimethylsilylsubstituenten einen deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften von Phosphininen haben. Es gelang der Nachweis ihrer höheren Nucleophilie und Basizität durch quantenchemische Berechnungen und Experimente. Die theoretischen Studien bestätigen die Ergebnisse der bereits publizierten DFT-Berechnungen und schlossen eine Vielzahl weiterer Phosphinine ein. Die berechneten Gasphasenbasizitäten und energetischen Lagen der freien Elektronenpaare lagen bei den Trimethylsilylphosphininen signifikant höher als bei den Phosphininen mit anderen Substituenten. Die höchsten Werte ergaben sich für das 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**), dessen Werte sogar über denen von Pyridin lagen.

#### 4 Reaktivität von Phosphininen

Die quantenchemische Berechnungen konnten durch die Ausbildung von neuen Lewis-Säure-Base-Addukten bestätigt werden. Es gelang erstmals die Synthese der unbekanntenen Phosphinin-Boran-Addukte und deren NMR-spektroskopische Charakterisierung. Das Gleichgewicht der Reaktion von Phosphininen mit Diboran (**9**) folgte dem berechneten Trend. Es lag beim 2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**) fast ausschließlich auf der Seite der Edukte, bei den basischeren Trimethylsilylphosphininen hingegen weit auf der Seite der Addukte, jedoch auch nicht vollständig, was zeigt, dass es sich bei Trimethylsilylphosphininen immer noch um schwache Lewis-Basen handelt. Neben Diboran (**9**) wurde in den Reaktionen auch  $B(C_6F_5)_3$  eingesetzt. Bei diesem zeigt sich der Einfluss der sterischen Abschirmung des Phosphoratoms besonders, nur mit Phosphininen ohne *ortho*-Substituent fand die Adduktbildung statt. Aufgrund der hohen Lewis-Acidität von  $B(C_6F_5)_3$  gelang neben der Umsetzung mit 3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1ad**) auch die Umsetzung mit dem unsubstituierten Phosphinin (**1b**) und 3,5-Diphenylphosphinin (**1ae**). Mit den gebildeten Addukten konnten zudem auch die ersten Molekülstrukturen im Kristall von Phosphinin-Boran-Addukten erhalten werden.

Die erstmalige Synthese eines Phosphininselenids gelang durch Umsetzung von amorphem, rotem Selen mit 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1j**). Die Bildung der Selenide konnte auch mit weiteren Phosphininen beobachtet werden, aber nicht mit vollständigem Umsatz. Neben der erhöhten Basizität scheint, wie bei den Boran-Addukten, der sterische Anspruch am Phosphoratom die Reaktion zu beeinflussen. Die gemessenen Phosphor-Selen-Kopplungskonstanten bestätigen im Allgemeinen die quantenchemischen Berechnungen, wonach Trimethylsilylphosphinine basischer sind als reguläre Phosphinine. Die DFT-Berechnungen der Elektronendichteverteilungen zeigen, dass die Selenide über ein  $\sigma$ -Loch am Selen verfügen. Dies könnte zu Addukten mit dem Selenatom als Akzeptor einer Chalkogenbindung führen. NBO-Berechnungen zeigen, dass die freien Elektronenpaare des Selenatoms der Phosphininselenide durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen mit antibindenden Orbitalen des Rings stabilisiert werden.

In Kooperation mit der Gruppe um RIEDEL konnten Monophosphinine erstmals direkt methyliert werden unter Nutzung des stabilen Dimethylchloroniumsalzes **14** als starkes Elektrophil. Der Einfluss der Trimethylsilylsubstituenten war in der höheren Stabilität der entsprechenden Produkte zu erkennen. Die hierbei als Nebenreaktion auftretende Protonierung konnte nicht als eigenständige Reaktion mit anderen Protonierungsmitteln reproduziert werden.



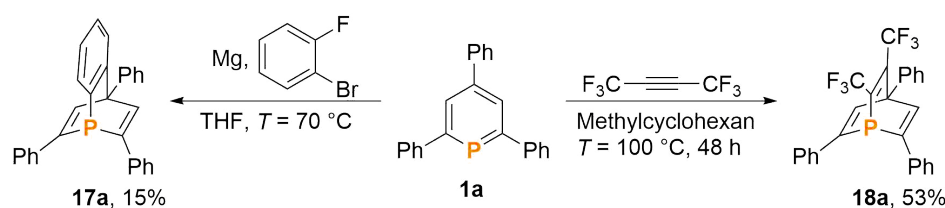


# 5 Synthese und Reaktivität von Phosphabarrelenen

## 5.1 Einleitung

### 5.1.1 Synthese von Phosphabarrelenen

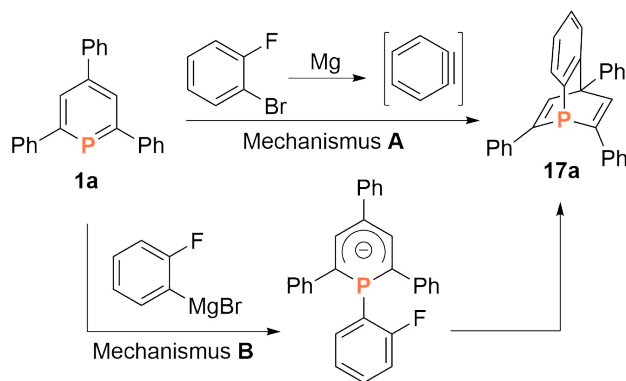
1968 gelang MÄRKEL und LIEB die erste Synthese eines 1-Phosphabarreleins durch die [4+2]-Cycloadditionsreaktion von 2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**) mit Hexafluor-2-buten (**Abbildung 5.1**). Der Einsatz weniger reaktiver Dienophile, wie Acetylendicarbonsäure und Maleinsäureanhydrid, war hingegen nicht erfolgreich.<sup>[192]</sup> Drei Jahre später berichtete die Gruppe um MÄRKEL die Synthese der bisher unbekanntben Benzophosphabarrelene, dafür setzten sie 2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**) in siedendem Tetrahydrofuran mit *in situ* generiertem *ortho*-Fluorphenylmagnesiumbromid um.<sup>[87]</sup>



**Abbildung 5.1:** Erste Synthesen von 1-Phosphabarrelenen ausgehend von Phosphininen durch MÄRKEL *et al.*

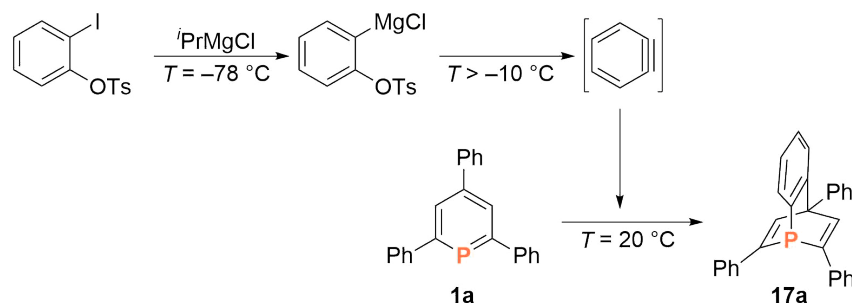
Von den zwei von MÄRKEL *et al.* vorgeschlagenen Mechanismen für die Bildung der Benzophosphabarrelene (**Abbildung 5.2**) verläuft der Erste (**A**) über eine [4+2]-Cycloaddition des *in situ* gebildeten *ortho*-Didehydrobenzols mit dem Phosphinin, identisch zu der Reaktion mit Hexafluorbutin. Die Alternative (**B**) ist die Bildung eines  $\lambda^4$ -Phosphinins als Zwischenprodukt, welches normalerweise bei der Reaktion von Phosphininen mit Grignard-Reagenzien entsteht.<sup>[87]</sup> BREIT *et al.* bewiesen durch die Reaktion mit 5-Methyl-2-fluorbrombenzol, dass die Reaktion über einen [4+2]-Cycloadditions-Mechanismus (**A**) abläuft und veröffentlichten gleichzeitig eine optimierte Synthesevorschrift.<sup>[193]</sup>

## 5 Synthese und Reaktivität von Phosphabarrelenen



**Abbildung 5.2:** Mögliche Mechanismen zur Bildung von Benzophosphabarrelenen.

Der Gruppe um MÜLLER gelang die Synthese von Benzo-1-phosphabarrelenen mit einer anderen *ortho*-Didehydrobenzol-Ausgangsverbindung, dem 2-Iodphenyl-4-methylbenzolsulfonat. Bei tiefen Temperaturen setzt sich dieses mit *iso*-Propylmagnesiumchlorid zu der entsprechenden Grignardverbindung um (**Abbildung 5.3**). Im Gegensatz zu der Reaktion mit 2-Fluorbrombenzol und Magnesium kann die Reaktion besser kontrolliert werden, da sich das *ortho*-Didehydrobenzol erst beim Erwärmen auf  $T = -10\text{ °C}$  bildet. Auch wenn keine höheren Ausbeuten erhalten wurden, hat diese Syntheseroute den Vorteil, dass sie deutlich mehr funktionelle Gruppen toleriert.<sup>[59]</sup>

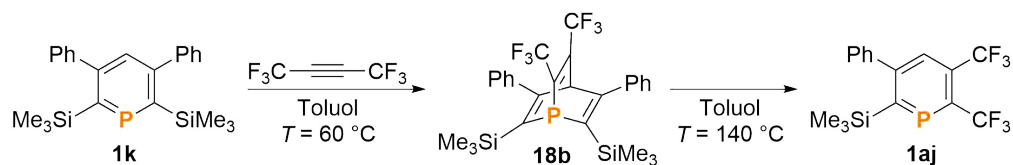


**Abbildung 5.3:** Synthese von Benzophosphabarrelenen ausgehend von 2-Iodphenyl-4-methylbenzolsulfonat.

Die Cycloaddition von Alkinen mit Phosphininen erfordert den Einsatz reaktiver Dienophile, jedoch kann die Reaktivität der Phosphinine durch Substituenten maßgeblich beeinflusst werden. RIGO setzte Phosphinin **1k** schon bei  $T = 60\text{ °C}$  mit Hexafluor-2-butin zu dem entsprechenden Phosphabarrelen **18b** um (**Abbildung 5.4**), während bei der Reaktion mit dem 2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**) eine Temperatur von  $T = 100\text{ °C}$

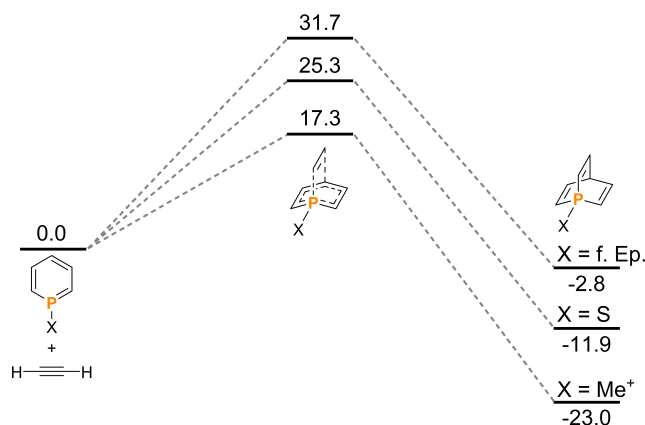


notwendig ist.<sup>[59,192]</sup> Zusätzlich fand bei der Thermolyse ( $T = 140\text{ °C}$ ) des isolierten Phosphabarrelens **18b** eine für Triarylphosphabarrelene unbekannte Cycloreversionsreaktion zum Phosphinin **1aj** statt.<sup>[59]</sup>



**Abbildung 5.4:** Reaktion von **1k** mit Hexafluor-2-butin.

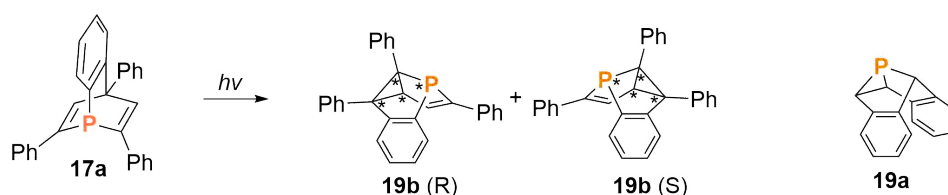
Die Verringerung der Aromatizität von Phosphininen, beispielsweise durch Substituenten am Phosphoratom oder die Bildung von Koordinationskomplexen, erhöhte ebenfalls die Reaktivität gegenüber Dienophilen. Acetylendicarbonsäure-dimethylester, welcher mit Phosphininen normalerweise keine Cycloadditionsreaktionen eingeht, konnten ALCARAZ und MATHEY mit einem an Wolfram koordinierten Phosphinin zum entsprechenden Phosphabarrelen umsetzen.<sup>[194]</sup> DFT-Berechnungen und Experimente von MOORES *et al.* zeigten, dass Phosphininsulfide und 1-Methylphosphininiumsalze eine niedrigere Aktivierungsbarriere bei der Cycloaddition eines Alkins haben als die entsprechenden  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphinine. Die DFT-Berechnungen der Reaktion zwischen Ethin und den unsubstituierten Derivaten ergaben Aktivierungsbarrieren von 31.7 kcal/mol ( $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphinin), 25.3 kcal/mol (Phosphininsulfid) und 17.3 kcal/mol (1-Methylphosphininium) (**Abbildung 5.5**).<sup>[85,89]</sup>



**Abbildung 5.5:** Berechnete Reaktionsprofile der [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von Phosphininderivaten (f. Ep. = freies Elektronenpaar) mit Ethin.<sup>[89]</sup>

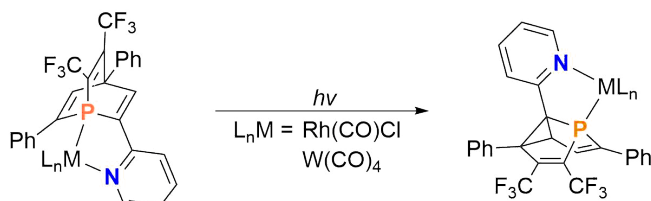
## 5.1.2 Photochemische Umlagerung von Phosphabarrelenen

Die Umlagerung von Barrelenen unter Bestrahlung mit UV-Licht zu Semibullvalenen und weiteren Produkten (beispielsweise Cyclotetraen) ist schon lange bekannt.<sup>[195]</sup> Die Semibullvalene sind nicht konformationsstabil und können in einer Cope-Umlagerung weiterreagieren.<sup>[95]</sup> Erst vor kurzem wurde die photochemische Umlagerung von 1-Phosphabarrelenen zu 5-Phosphasemibullvalenen durch die Gruppe um MÜLLER beschrieben (**Abbildung 5.6**).<sup>[95]</sup> Diese bisher einzige Syntheseroute zu 5-Phosphasemibullvalenen läuft im Vergleich zu der Umlagerung der Kohlenstoffanaloge ohne den Einsatz von Photosensibilisatoren ab.<sup>[59,95,195]</sup> Das einzige andere bekannte Monophosphasemibullvalen, das 1-Phosphasemibullvalen **19a**, wurde von der Gruppe um GRÜTZMACHER in einer mehrstufigen Synthese dargestellt und ist thermisch nicht stabil, sodass nur wenige weitere Untersuchungen durchgeführt wurden.<sup>[95,196]</sup> 5-Phosphasemibullvalene hingegen sind stabil und untergehen anders als die Kohlenstoffanaloge keine Umlagerung bei hohen Temperaturen oder Bestrahlung mit UV-Licht.<sup>[59]</sup> Besonders interessant ist auch, dass sie über vier neue Chiralitätszentren verfügen, unter anderem auch am Phosphoratom. Aufgrund der Käfigstruktur sind diese voneinander abhängig, daher entsteht bei der Synthese ausschließlich ein Enantiomerenpaar.<sup>[95]</sup> Im Folgenden, wenn nicht explizit anders erwähnt, wird immer vom racemischen Gemisch gesprochen und ausschließlich ein Enantiomer gezeigt.



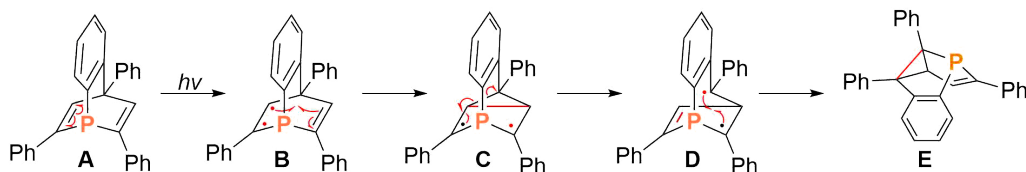
**Abbildung 5.6:** Umlagerung von 1-Phosphabarrelen **17a** zu 5-Phosphasemibullvalen **19b** (links, in Klammern Chiralität des Phosphoratoms), sowie das bisher einzige bekannte Monophosphasemibullvalen (rechts).

Im Gegensatz zu den Benzophosphabarrelenen ist die Umlagerung der Phosphabarrelene, die durch die Reaktion von Hexafluorbutin mit Phosphininen dargestellt werden, nicht selektiv.<sup>[59,95]</sup> Ähnliches ist auch für die trifluormethylsubstituierten Barrelene bekannt.<sup>[197,198]</sup> Es gelang der Gruppe um MÜLLER aber kürzlich, ein entsprechendes pyridyl-substituiertes Trifluormethylphosphabarrelen selektiv umzulagern (**Abbildung 5.7**). Die Umlagerung fand in der Koordinationssphäre eines Metalls statt und es wurde die Fähigkeit des spezifischen Phosphabarrelens bidentat zu koordinieren ausgenutzt.<sup>[59,95,96]</sup>



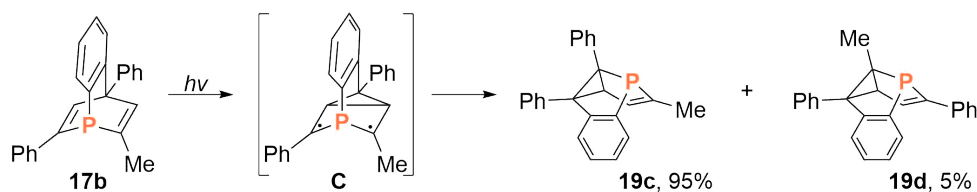
**Abbildung 5.7:** Umlagerung eines Trifluormethylphosphabarrelens in der Koordinationssphäre eines Metalles.

DFT-Berechnungen und Experimenten ergaben, dass die Umlagerung der Benzo-1-phosphabarrelene einem Di- $\pi$ -Methan-Umlagerungsmechanismus folgt. Dieser ist in **Abbildung 5.8** am Beispiel des Triphenylderivats **17a** gezeigt und verläuft über mehrere biradikale Zwischenprodukte. Durch UV-Bestrahlung spaltet eine der  $\pi$ -Bindungen von **A** in zwei Radikale auf. Das Radikal am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom wird aufgrund der benzyliche Position durch Hyperkonjugation des  $\pi$ -Systems des Phenylrings und durch das benachbarte Phosphoratom stabilisiert. Das Radikal am  $\beta$ -Kohlenstoffatom bildet mit dem zweiten  $\beta$ -Kohlenstoffatom unter Bruch der zweiten  $\pi$ -Bindung eine neue Bindung aus. Bei **C** befinden sich beide Radikale an den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen. Eins der beiden bildet mit dem entsprechenden  $\beta$ -Kohlenstoffatom erneut eine  $\pi$ -Bindung aus, unter Bruch der Bindung zwischen dem  $\beta$ -Kohlenstoffatom und dem ehemaligen  $\gamma$ -Kohlenstoffatom. Das 5-Phosphasemibullvalen **E** entsteht zum Schluss durch Ausbildung einer Bindung durch die zwei Radikale von **D**.<sup>[59,95]</sup>



**Abbildung 5.8:** Vorgeschlagener Mechanismus der Umlagerung von 1-Phosphabarrelen.

Bei symmetrisch substituierten Phosphabarrelenen entstehen bei der Reaktion von **C** nach **D** die zwei Enantiomere. Im Fall von asymmetrischen, enantiomerreinen Phosphabarrelenen entstehen dabei jedoch zwei Regioisomere, ausgehend vom racemischen Gemisch bilden sich zusätzlich auch deren Enantiomere. Der Einfluss der Stabilisierung des Radikals in  $\alpha$ -Position durch die Substituenten ist bei der Umlagerung von **17b** zu erkennen (**Abbildung 5.9**). Aufgrund der Fähigkeit des Phenylsubstituenten, das Radikal durch Resonanz mit dem  $\pi$ -System zu stabilisieren, reagiert bevorzugt das Radikal bei der Methylgruppe im Schritt von **C** nach **D** und bildet **19c** als Hauptprodukt mit einem Verhältnis von 19 zu 1.<sup>[59]</sup>

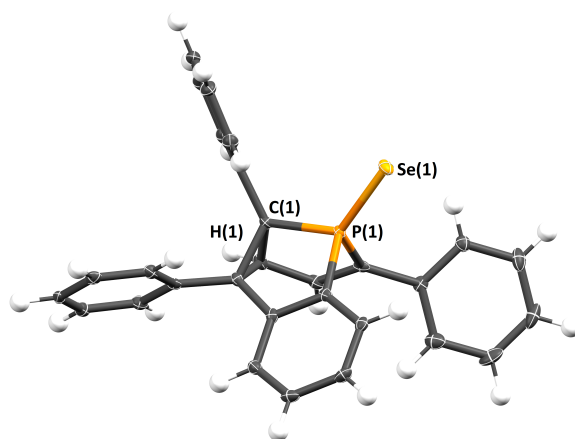
Abbildung 5.9: Umlagerung des asymmetrischen Phosphabarrelens **17b**.

### 5.1.3 Eigenschaften von Phosphabarrelenen und Phosphasemibullvalenen

Bei den 1-Phosphabarrelenen und 5-Phosphasemibullvalenen handelt es sich um Phosphor(III)verbindungen mit einer starren Käfigstruktur und ähnlichen Eigenschaften. Die Pyramidalisierung des Phosphoratoms nimmt von Triphenylphosphin über das Triphenylbenzophosphabarrelen **17a** zum Triphenylbenzophosphasemibullvalen **19b** zu (PPh<sub>3</sub>-Selenid:  $\sum(\text{C-P-C}) = 318^\circ$  vs. **17a**-Selenid:  $\sum(\text{C-P-C}) = 294^\circ$  vs. **19b**-Selenid:  $\sum(\text{C-P-C}) = 286^\circ$ ; [(PPh<sub>3</sub>)AuCl]:  $\sum(\text{C-P-C}) = 318^\circ$  vs. [(**17a**)AuCl]:  $\sum(\text{C-P-C}) = 293^\circ$  vs. [(**19b**)AuCl]:  $\sum(\text{C-P-C}) = 285^\circ$ ).<sup>[59,199,200]</sup> Der sterische Anspruch rund um das Phosphoratom ist bei beiden größer als beim Triphenylphosphin ( $\%V_{\text{bur}} = 29.6$ )<sup>[64]</sup>, jedoch sinkt er leicht bei der Umlagerung des 1-Phosphabarrelens (**17a**:  $\%V_{\text{bur}} = 34.6$ ; **19b**:  $\%V_{\text{bur}} = 31.8$ ).<sup>[59,65]</sup> Die leichte Abweichung der elektronischen Eigenschaften vom Triphenylphosphin zeigt sich unter anderem an den geringfügig höheren Werten der CO-A<sub>1</sub>-Streckschwingungen der [LNi(CO)<sub>3</sub>]-Komplexe (PPh<sub>3</sub>:  $\tilde{\nu} = 2069 \text{ cm}^{-1}$ ; **17a**:  $\tilde{\nu} = 2075 \text{ cm}^{-1}$ ; **19b**:  $\tilde{\nu} = 2074 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[3,59,65]</sup> Die leichten Unterschiede der elektronischen Eigenschaften wurden auch durch DFT-Berechnungen bestätigt, gemäß derer es sich bei 5-Phosphasemibullvalen **19b** um einen schlechteren  $\sigma$ -Donor im Vergleich zu Triphenylphosphin handelt, jedoch um einen besseren  $\pi$ -Akzeptor. Im Vergleich zu dem 1-Phosphabarrelen **17a** ist **19b** sowohl ein leicht besserer  $\sigma$ -Donor, als auch  $\pi$ -Akzeptor. Die fast identischen Phosphor-Selen-Kopplungskonstanten (in Tetrahydrofuran-*d*<sub>8</sub>: **19b**-Selenid  $^{\text{Sat}}J_{\text{P,Se}} = 825 \text{ Hz}$ ; **17a**-Selenid  $^{\text{Sat}}J_{\text{P,Se}} = 834 \text{ Hz}$ ) veranschaulichen die nur geringfügig abweichenden Donoreigenschaften der beiden Verbindungsklassen.<sup>[59,65,94,95]</sup>

Die im Vergleich zu den Phosphabarrelenen etwas oxidationsempfindlicheren Phosphasemibullvalene bilden in der Regel langsam bei Raumtemperatur mit Luftsauerstoff die entsprechenden Oxide. Die Sulfide und Selenide können ebenfalls durch Reaktion mit den Elementen unter milden Bedingungen dargestellt werden. Bei der gezielten Synthese der Phosphasemibullvalenchalkogenide ist es sinnvoller, die Oxidation schon auf der Stufe der Phosphabarrelene durchzuführen. Für deren Oxidation sind ebenfalls nur

milde Bedingungen notwendig und die Umlagerung der 1-Phosphabarrelenchalkogenide hat verglichen mit den nicht oxidierten Verbindungen eine deutlich kürzere Reaktionszeit. Dies kann höchstwahrscheinlich auf das leicht größere chromophore System zurückgeführt werden.<sup>[59,95]</sup> Die komplexe Käfigstruktur von Phosphasemibullvalenen konnte die Gruppe um MÜLLER mittels Röntgenstrukturanalyse eines Phosphasemibullvalenselenids aufklären (**Abbildung 5.10**).<sup>[59,65,95]</sup>

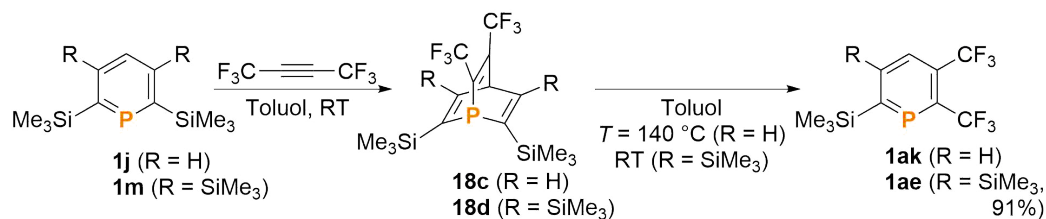


**Abbildung 5.10:** Molekülstruktur im Kristall des Selenids von **19b**.<sup>[95]</sup>  
Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

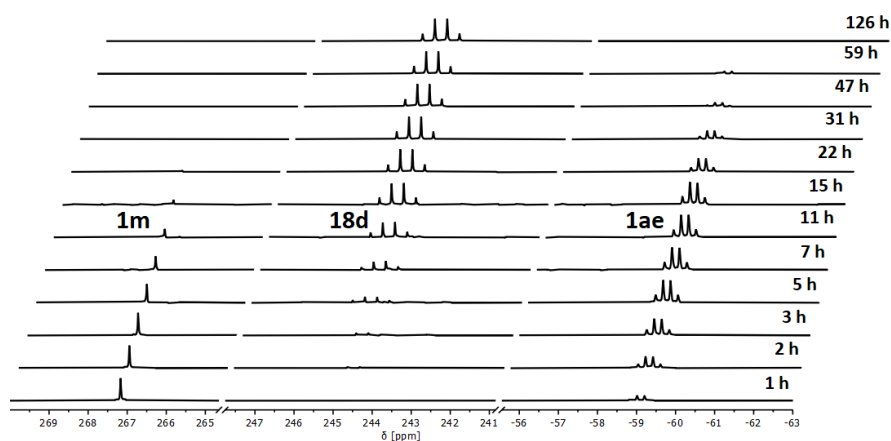
## 5.2 Ergebnisse und Diskussion

### 5.2.1 Synthese von Phosphabarrelenen mit Hexafluor-2-butin

Die vergleichsweise niedrigere Reaktionstemperatur für die [4+2]-Cycloadditionsreaktion von 2,6-Bis(trimethylsilyl)-3,5-diphenylphosphinin (**1k**) mit Hexafluor-2-butin (**1k**:  $T = 60\text{ °C}$ ; **1a**  $T = 100\text{ °C}$ )<sup>[59,192]</sup>, sowie die Möglichkeit der anschließenden Cycloreversion (siehe Kapitel 5.1.1),<sup>[59]</sup> zeigen erneut den deutlichen Einfluss der Trimethylsilylgruppen auf die Reaktivität von Phosphininen (siehe Kapitel 4). Um diesen Einfluss weiter zu untersuchen, wurden 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1j**) und 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) jeweils mit Hexafluorbutin umgesetzt. In beiden Fällen verlief die [4+2]-Cycloadditionsreaktion schon bei Raumtemperatur (**Abbildung 5.11**). Die Unterschiede in den Reaktionstemperaturen sind ein Indiz dafür, dass Trimethylsilylsubstituenten den Dien-Charakter von Phosphininen erhöhen.

Abbildung 5.11: Reaktion von **1m** und **1j** mit Hexafluorbutin.

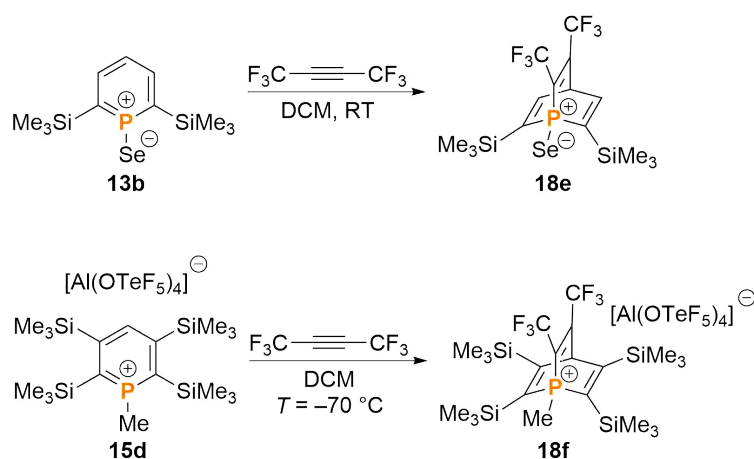
Die selektive Synthese des Phosphabarrelens **18d** war jedoch nicht möglich, da auch die [4+2]-Cycloreversion zum Bis(trifluormethyl)phosphinin **1ag** schon bei Raumtemperatur ablief (Abbildung 5.12). Im Fall des Phosphabarrelens **18c** benötigt die Cycloreversion, wie beim Bis(trimethylsilyl)diphenylphosphinin **1k**, eine Thermolysetemperatur von  $T = 140\text{ }^\circ\text{C}$ . Vermutlich ist bei **18d** die geringere Aktivierungsbarriere der höheren sterischen Abstoßung der Trimethylsilylsubstituenten geschuldet.

Abbildung 5.12:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Reaktionsverlaufs von **1m** mit Hexafluorbutin.

Die durch die Cycloreversion entstandenen Bis(trifluormethyl)phosphinine **1aj** (siehe Kapitel 5.1.1), **1ak** und **1ag** können ebenfalls wieder mit Hexafluor-2-butin reagieren. Während bei **1aj** und **1ak** der Überschuss des Hexafluorbutins vor der Thermolyse entfernt werden kann, muss bei **1ag** auf die genaue Stöchiometrie geachtet werden. Jedoch lässt sich das Produkt der zweifachen Cycloadditions-/Cycloreversionsreaktion, das 2,3,5,6-Tetrakis(trifluormethyl)phosphinin, aufgrund seiner sehr hohen Reaktivität gegenüber Luft und Feuchtigkeit und den deutlich abweichenden Retentionszeiten der Folgeprodukte, leichter vom Bis(trifluormethyl)phosphinin **1ag** abtrennen als das Edukt **1m**. Dementsprechend wurde immer mit einem leichten Überschuss an Hexafluorbutin gearbeitet.

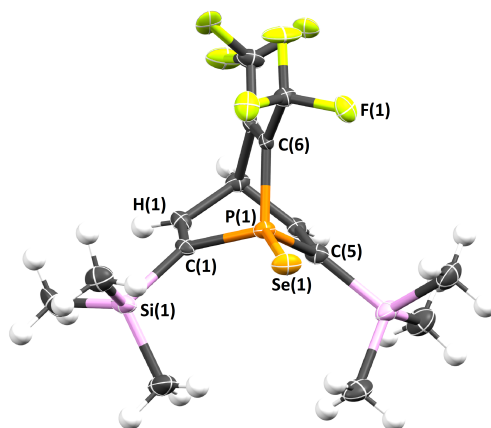
Die Aktivierungsbarriere der Cycloadditionsreaktion sollte bei Phosphininseleniden, wie bei den Phosphininsulfiden (siehe Kapitel 5.1.1), niedriger sein als bei den entsprechenden Phosphininen. Hexafluorbutin wurde zu einer Dichlormethanlösung von 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphininselenid (**13b**) kondensiert und die Reaktionsmischung im NMR-Spektrometer schrittweise von  $T = -70\text{ °C}$  auf Raumtemperatur erwärmt. Eine geringere Aktivierungsbarriere verglichen mit dem  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphinin **1j** konnte in diesem Fall experimentell nicht bewiesen werden, da die Cycloaddition auch erst bei Raumtemperatur ablief (**Abbildung 5.13**). Einzig eine subjektiv beobachtete, etwas höhere Reaktionsgeschwindigkeit könnte ein Indiz sein. Wie schon beim entsprechenden Phosphinin **1j** fand auch beim Phosphabarrelenselenid **18e** bei Raumtemperatur keine Cycloreversion statt.

Beim 1-Methyl-2,3,5,6-tetrakis(trimethylsilyl)phosphinium **15d** hingegen ist die erhöhte Reaktivität beobachtbar.<sup>[201]</sup> **15d** reagiert schon bei  $T = -70\text{ °C}$  mit Hexafluorbutin innerhalb weniger Minuten zum Phosphabarrelen **18f** (**Abbildung 5.13**). Anders als beim 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) findet beim Phosphinium **15d** keine Cycloreversion bei Raumtemperatur statt.<sup>[201]</sup>



**Abbildung 5.13:** [4+2]-Cycloaddition von Hexafluorbutin mit **13b** und **15d**<sup>[201]</sup>.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Produkts **18e** konnten durch langsames Verdunsten einer Toluollösung erhalten werden (**Abbildung 5.14**). Die Bindungslängen und -winkel stimmen mit denen von anderen Phosphabarrelenseleniden<sup>[59]</sup> überein (**Tabelle 5.1**), welche durch die Oxidation der entsprechenden Phosphabarrele erhalten wurden. Die Molekülstruktur im Kristall stellt, aufgrund der Verwendung vom isoliertem Phosphininselenid **13b** in der Synthese von **18e**, ebenfalls einen klaren Beweis für die erfolgreiche Synthese des Phosphininselenids **13b** dar.



**Abbildung 5.14:** Molekülstruktur im Kristall von **18e**. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

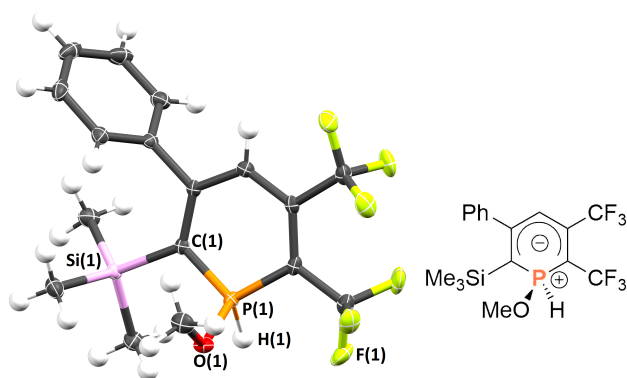
**Tabelle 5.1:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **18e**.

Bindung/Winkel	<b>18e</b>	<b>20a</b> <sup>[94]</sup>
P(1)-Se(1)	2.090 Å	2.092 Å
P(1)-C(1)	1.822 Å	1.838 Å
P(1)-C(5)	1.814 Å	1.839 Å
P(1)-C(6)	1.847 Å	1.812 Å
$\Sigma(\text{C-P-C})$	296.71°	293.7°

2,4,10-Triphenyl-4H-1,4-ethenophosphinolin-1-selenid (**20a**)

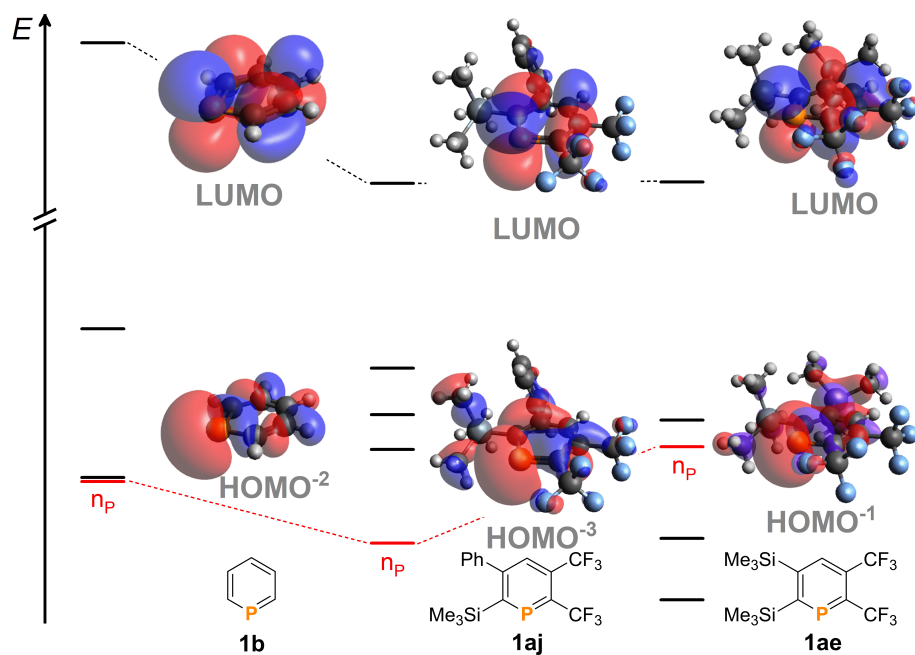
Bei dem durch die Cycloreversion entstandenen Bis(trifluormethyl)phosphinin **1aj** beobachtete RIGO während eines Kristallisationsansatzes, dass dieses die starke OH-Bindung von Methanol aktiviert (**Abbildung 5.15**).<sup>[59]</sup> Normalerweise sind Phosphinine relativ beständig gegenüber Methanol oder reagieren beispielsweise als Metallkomplex mit Alkoholen unter Addition an die P=C-Doppelbindung. Für die Aktivierung von OH-Bindungen durch Hauptgruppenelemente gibt es bisher nur wenige Beispiele.<sup>[59]</sup> Eine mögliche Erklärung für die ungewöhnliche Reaktivität von **1aj** könnte die Kombination aus Trifluormethyl- und Trimethylsilylsubstituenten sein. Das Aktivierungsprodukt könnte eine mesomere Grenzstruktur aufweisen, mit einer cyclischen Yildstruktur, in der die positive Ladung am Phosphoratom durch den Effekt der Trimethylsilylgruppe stabilisiert wird, während die Trifluormethylgruppen die negative Ladung im Ring stabilisieren. Auch konnte die Ausbildung von H-F-Wasserstoffbrücken zwischen dem Substrat und der Trifluormethylgruppe ausschlaggebend sein.





**Abbildung 5.15:** Molekülstruktur im Kristall des OH-Aktivierungsproduktes (links).<sup>[59]</sup> Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Mögliche cyclische Ylid-Struktur (rechts).

Quantenchemische Berechnungen der Grenzorbitale (**Abbildung 5.16**) ergaben,<sup>[173]</sup> dass die Trifluormethylsubstituenten erwartungsgemäß zu einer Absenkung der energetischen Lage der LUMOs führen. Auch das freie Elektronenpaar ( $n_P$ ) wird durch diese abgesenkt, jedoch ist es zumindest bei **1ag** energetisch höher als beim unsubstituierten Phosphinin (**1b**).



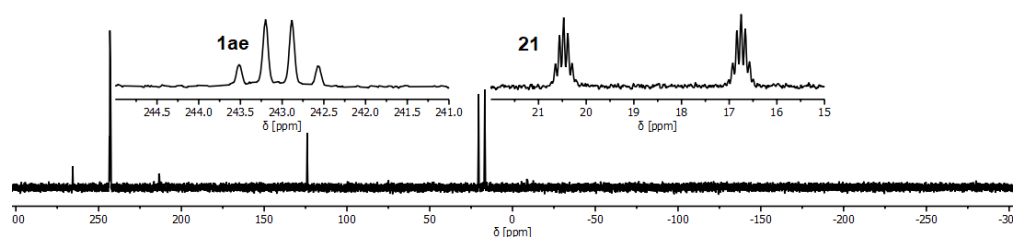
**Abbildung 5.16:** MO-Diagramm der Grenzorbitale von **1b** (links), **1aj** (Mitte) und **1ag** (rechts). Die Berechnungen erfolgten auf B3LYP-D3/def2-TZVP-Niveau.

## 5 Synthese und Reaktivität von Phosphabarrelenen

Phosphinin **1ag** wurde ebenfalls in Methanol gelöst und die Reaktion durch regelmäßige aufgenommene NMR-Spektren verfolgt. Es bildete sich innerhalb weniger Minuten signifikante Mengen des OH-Aktivierungsprodukts (**Abbildung 5.17**), welches im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (**Abbildung 5.18**) eine chemischen Verschiebung von  $\delta = 18.6$  ppm (dq,  $J_{\text{P,H}} = 603.5, 14.2, 14.2$  Hz) aufweist. Die Reaktionsgeschwindigkeit nahm aber anschließend rapide ab und die Reaktion war zudem nicht selektiv. Bereits vor dem vollständigen Umsatz des Edukts **1ag** begann der Anteil des Aktivierungsprodukts **21** wieder abzunehmen und es wurden weitere unidentifizierte Nebenprodukte beziehungsweise Folgeprodukte gebildet.



**Abbildung 5.17:** Reaktion von **1ag** mit Methanol.



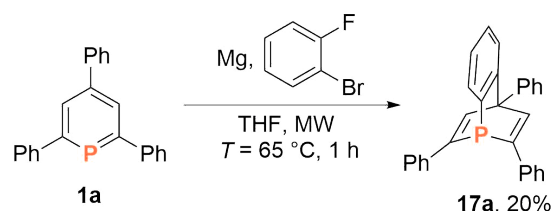
**Abbildung 5.18:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **1ag** mit Methanol nach vier Stunden.

### 5.2.2 Synthese von Phosphabarrelenen mit *ortho*-Didehydrobenzol

Nach der erfolgreichen Verwendung der Mikrowelle bei der Synthese von Pyryliumsalzen und Phosphininen (siehe Kapitel 3.2.1), könnte deren Einsatz in der Synthese von Benzophosphabarrelenen ebenfalls großes Potential haben. Eine Studie der Gruppe um HULSHOF zeigte, dass Mikrowellen-Strahlung verwendet werden kann, um Magnesium zu aktivieren. Die Strahlung erzeugt am Metall Entladungen, die die Oberfläche anätzen und so hochreaktives Magnesium erzeugen.<sup>[202]</sup> Die Darstellung des Triphenylphosphabarrelen **17a** über diesen Weg gelang bereits FROST in vorangegangenen Untersuchungen.<sup>[122]</sup>

Bei der Reaktion unter Mikrowellenbedingungen, ausgehend vom Triphenylphosphinin **1a**, wurde anders als bei der normalen Reaktionsführung das Magnesium im Vorfeld nicht aktiviert. Die Mikrowelle wurde so programmiert, dass sie die Reaktion

innerhalb von fünf Minuten auf  $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$  heizt und für eine Stunde bei der Temperatur hält (**Abbildung 5.19**). In der Regel stieg die Temperatur beim Hochheizen auf bis zu  $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  und fiel kurz drauf wieder auf  $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$  ab. Dieser Anstieg über die eingestellte Temperatur erfolgte ohne Einstrahlung von Energie, womit auf das erfolgreiche Starten der exothermen Grignard-Reaktion geschlossen werden kann. Bei einigen anderen Substraten fand dieser Temperaturanstieg mit einiger Verzögerung (bis zu 20 Minuten) statt. Das Produkt **17a** konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 20% erhalten werden. Es konnte kein Unterschied in der Ausbeute im Vergleich zu der Reaktion mit der von FROST verwendeten Reaktionszeit von zwei Stunden festgestellt werden.



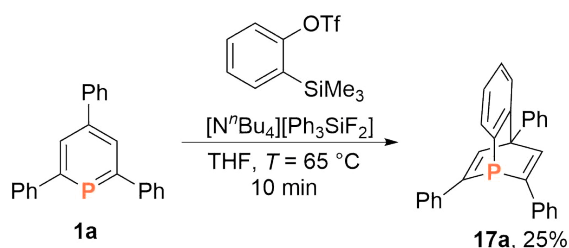
**Abbildung 5.19:** Synthese von **17a** in der Mikrowelle.

Die nachträgliche Funktionalisierung von 1-Phosphabarrelenen und 5-Phosphasemi-bullvalenen, beispielsweise durch Kreuzkupplungen eines bromsubstituierten Derivats, wäre eine interessante Option zur Synthese spezifisch substituierter Derivate, beispielsweise von möglichen Chelatliganden. Die Synthese eines solchen Derivats erfordert jedoch einen *ortho*-Didehydrobenzol-Präkursor, der nicht über eine Grignard-Verbindung gebildet wird. Bereits 2014 wurden von HORGAN Versuche unternommen, 2-Trimethylsilylphenyltriflat, welches mit Fluoridionen *ortho*-Didehydrobenzol bildet, in der Phosphabarrelen-synthese einzusetzen, jedoch ohne Erfolg. Als Fluoridionenquellen wurden TBAF und CsF eingesetzt.<sup>[203]</sup> Die Umsetzung mit TBAF könnte beispielsweise problematisch sein, da es nur schwer vollkommen wasserfrei zu bekommen ist. Das Wasser wiederum kann mit dem entstehende *ortho*-Didehydrobenzol reagieren. TBAT hingegen ist eine leicht zu trocknende, organische Fluoridionenquelle, die GILMORE *et al.* erfolgreich mit 2-Trimethylsilylphenyltriflat in der *in situ*-Synthese von *ortho*-Didehydrobenzol einsetzte.<sup>[204]</sup>

In einem Testansatz wurden 2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**) und TBAT in Tetrahydrofuran gelöst und bei  $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$  2-Trimethylsilylphenyltriflat zugetropft (**Abbildung 5.20**). Nahezu sofort schlug die Farbe der Reaktionsmischung in das typische Dunkelrot der Benzophosphabarrelen-synthese um. Die Reaktion wurde nach

## 5 Synthese und Reaktivität von Phosphabarrelenen

zehn Minuten mit Wasser versetzt. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigte sowohl die Ausbildung des Produktes **17a** als auch den vollständigen Verbrauch des Edukts **1a**. Bei zwei weiteren Testansätzen in Acetonitril und Toluol konnte ebenfalls die Bildung des Produktes beobachtet werden, jedoch waren die Reaktionen deutlich langsamer aufgrund der schlechten Löslichkeit der Edukte in diesen Lösungsmitteln. Die Synthese lieferte nach Aufarbeitung das Produkt **17a** in einer Ausbeute von 25%. Aufgrund der ähnlichen Retentionszeiten des Triphenylphosphabarreleins **17a** und des Nebenprodukts Fluortriphenylsilan war eine längere Chromatographiesäule notwendig als bei vergleichbaren Ansätzen über die 2-Bromfluorbenzol-Route.



**Abbildung 5.20:** Synthese von **17a** mit 2-Trimethylsilylphenyltriflat.

Die 2-Fluorbrombenzol-Route wurde zum Vergleich auch klassisch im Ölbad ( $T = 65\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 Stunden, Tetrahydrofuran) durchgeführt, dabei wurde das Produkt **17a** in einer Ausbeute von 20% erhalten (**Tabelle 5.2**). Die Verwendung einer Mikrowelle gegenüber einem Ölbad reduziert die Reaktionszeit, erspart das Aktivieren des Magnesiums und auch der verwendete Reaktionsaufbau ist einfacher. Die Verwendung von 2-Trimethylsilylphenyltriflat als *ortho*-Didehydrobenzol-Vorläuferverbindung reduziert die Reaktionszeit sogar noch weiter und es wurde eine leicht höhere Ausbeute erhalten, der einzige Nachteil ist die aufwendigere Aufarbeitung.

**Tabelle 5.2:** Vergleich der Ausbeuten und Reaktionszeiten der verschiedenen Methoden für die Synthese von **17a**.

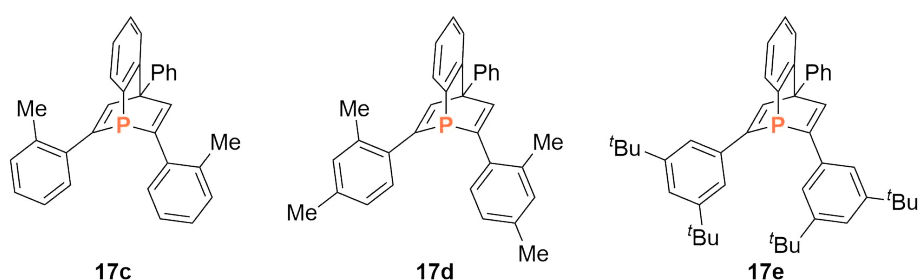
	Ölbad	Mikrowelle	SiMe <sub>3</sub> /OTf
Reaktionszeit	4 h	1 h	10 min
Ausbeute	20%	20%	25%

Trotz der höheren Ausbeute der Reaktion mit 2-Trimethylsilylphenyltriflat wurden die symmetrisch substituierten Phosphabarrelene über die Mikrowellenroute dargestellt (**Tabelle 5.3** und **Abbildung 5.21**). Die Synthesen wurden immer im großen Maßstab (ausgehend von bis zu 2 g Phosphinin) durchgeführt, sodass die längere Chromato-

graphiesäule ein Problem darstellte. Der zweite wichtigere Grund war jedoch, dass die 2-Trimethylsilylphenyltriflat-Route erst zu einem späteren Zeitpunkt zuverlässig in der Arbeitsgruppe etabliert wurde.

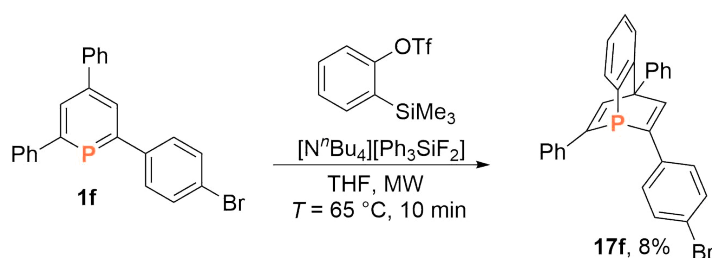
**Tabelle 5.3:** Ausbeuten bei der Synthese der symmetrisch substituierten Benzophosphabarrelene.

	Methode	Ausbeute
<b>17c</b>	Mikrowelle	30%
<b>17d</b>	Mikrowelle	35%
<b>17e</b>	Ölbad	19%



**Abbildung 5.21:** Strukturen der symmetrisch substituierten Benzophosphabarrelene.

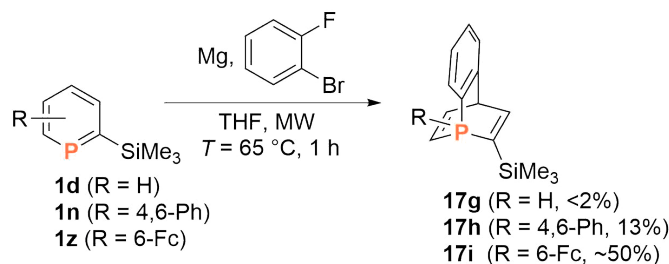
Die Darstellung eines bromsubstituierten Phosphabarrelens erfolgte mit dem Bromphosphinin **1f** über die 2-Trimethylsilylphenyltriflat-Route mit den gleichen Reaktionsbedingungen, wie beim Phosphabarrelen **17a** (**Abbildung 5.22**). Das Produkt wurde nach der Aufarbeitung als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von nur 8% erhalten und vollständig mittels NMR-Spektroskopie und MS charakterisiert. Es war eine zweifache säulenchromatographische Aufreinigung notwendig, was ein Grund für die sehr niedrige Ausbeute sein kann.



**Abbildung 5.22:** Synthese des Phosphabarrelenes **17f**.

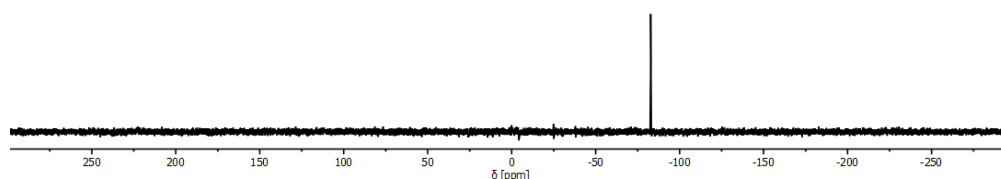
## 5 Synthese und Reaktivität von Phosphabarrelenen

Aufgrund der interessanten Eigenschaften, die die Trimethylsilylsubstituenten bei den Phosphininen gezeigt haben und der Möglichkeit der nachfolgenden Protodesilylierung wurden neben den Triarylphosphininen auch trimethylsilylsubstituierte Phosphinine zu Benzophosphabarrelenen umgesetzt (**Abbildung 5.23**). Die Umsetzungen von 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**), 4,6-Diphenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1n**) und 6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1z**) erfolgten unter den Mikrowellenbedingungen, die schon für die Triarylphosphinine verwendet wurden.



**Abbildung 5.23:** Synthese von trimethylsilylsubstituierten Benzophosphabarrelenen.

Die Aufarbeitung bei der Reaktion mit 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) fand unter inerten Bedingungen statt, da vermutet wurde, dass das Produkt luftempfindlich ist. Das Signal der ersten Fraktion der säulenchromatographischen Aufreinigung zeigte in den NMR-Spektren die erwartete chemische Verschiebung ( $\delta(^{31}\text{P}) = -82.8$  ppm; **Abbildung 5.24**) für das gewünschte Produkt **17g**, was auch durch Massenspektrometrie bestätigt werden konnte. Die Fraktion war jedoch laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum noch verunreinigt, zudem lag die Ausbeute bei unter 2%. Auch wenn das Produkt nach Protodesilylierung die hochinteressante Stammverbindung der Benzo-1-phosphabarrelene geliefert hätte, wurde die Reaktion aufgrund der geringen Ausbeute und der Schwierigkeit der Aufarbeitung nicht weiterverfolgt.

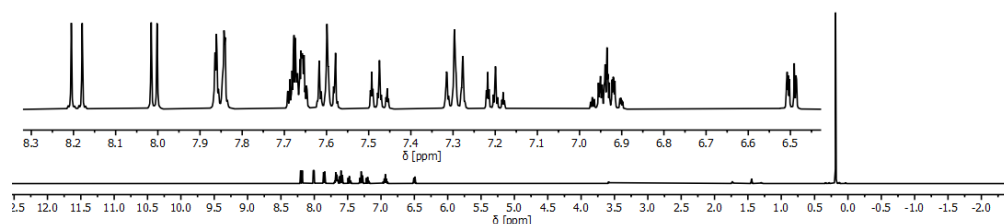


**Abbildung 5.24:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der ersten Fraktion der Synthese von **17g**.

Eine mögliche Erklärung für die niedrige Ausbeute kann die geringe Anzahl an Substituenten des gebildeten Benzophosphabarrelens **17g** sein, sodass unerwünschte Folgereaktionen leichter ablaufen. Ein Hauptgrund für die generell geringen Ausbeuten bei

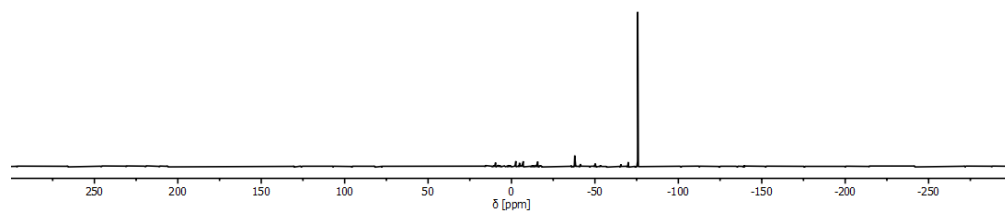
der Synthese von Benzophosphabarrelen ist die hohe Reaktivität des *ortho*-Didehydrobenzol. Es kann mit einem zweiten *ortho*-Didehydrobenzol-Molekül oder mit schon gebildetem Phosphabarrelen reagieren.<sup>[59,205]</sup>

4,6-Diphenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1n**) bildet das Benzophosphabarrelen **17h** mit immerhin einer Ausbeute von 13%. Diese ist auch für die normalerweise kleinen Ausbeuten bei der Benzophosphabarrelensynthese gering, jedoch konnte das Produkt vollständig aufgereinigt und spektroskopisch charakterisiert werden ( $\delta(^{31}\text{P}) = -72.3$  ppm; **Abbildung 5.25**). Phosphabarrelen **17h** ist, wie die Triarylphosphabarrelene, unter normalen Bedingungen gegenüber der Oxidation mit Luftsauerstoff inert.



**Abbildung 5.25:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **17h**.

In einer Testreaktion gelang die Umsetzung des ferrocensubstituierten Phosphinins **1z** zum Phosphabarrelen **17i**. Das Produkt **17i** konnte nach einer inerten Filtration über Kieselgel leicht verunreinigt als roter Feststoff mit relativ hoher Ausbeute erhalten werden. Das Signal im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum hat eine chemische Verschiebung von  $\delta = -75.7$  ppm (**Abbildung 5.26**) und das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls das passende Signalmuster, jedoch auch die Verunreinigungen. Aufgrund der geringen Ansatzgröße wurde keine weitere Aufreinigung unternommen. Sämtliche Versuche, **17i** im größeren Maßstab herzustellen, schlugen fehl. Die Bildung des Produkts **17i** konnte dabei in geringen Mengen durchaus beobachtet werden, jedoch misslang die Isolation aufgrund unbekannter Nebenprodukte.



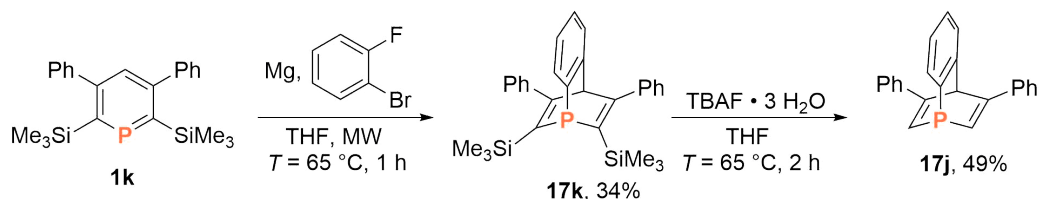
**Abbildung 5.26:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Testreaktion zur Synthese von **17i**.

Bei den bisher in der photochemischen Umlagerung verwendeten 1-Phosphabarrelen waren die Radikale während der Umlagerung an den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen durch die

## 5 Synthese und Reaktivität von Phosphabarrelenen

$\alpha$ -Arylsubstituenten stabilisiert. DFT-Berechnungen und Experimente ergaben, dass diese Stabilisierung maßgeblich für die Regioselektivität der Umlagerung zu den 5-Phosphasemibullvalenen ist (siehe Kapitel 5.1.2).<sup>[59,95]</sup> Daher könnte es bei der Umlagerung des Phosphabarrelens **17j** zu einer Änderung der Regioselektivität kommen, aufgrund der Stabilisierung der Radikale an den  $\beta$ -Kohlenstoffatomen durch die  $\beta$ -Phenylsubstituenten (**Abbildung 5.27**). Bei **17j** würde es voraussichtlich zur Bildung der noch unbekanntenen 2-Phosphasemibullvalenen kommen (siehe auch **Abbildung 5.33**). Bei den Synthesen von **17j** ausgehend vom 3,5-Diphenylphosphinin (**1ae**), sowohl über die Mikrowellenroute, als auch über die 2-Trimethylsilylphenyltriflat-Route, wurden deutlich mehr Äquivalente der *ortho*-Didehydrobenzol-Präkursoren benötigt, um den vollständigen Umsatz des Phosphinins **1ae** zu erreichen. Zudem bildeten sich mehrere Nebenprodukte, deren Abtrennung nicht gelang.

Als alternative Syntheseroute von **17j** wurde das Phosphinin **1k** unter Mikrowellenbedingungen zum Phosphabarrelen **17k** umgesetzt (**Abbildung 5.27**). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 34% erhalten. Im Vergleich zu der Synthese von RIGO konnte die Reaktionszeit von zwölf auf eine Stunde reduziert werden, jedoch mit Einbußen bei der Ausbeute.<sup>[59]</sup> Die nachfolgende Protodesilylierung erfolgte nach bekannten Reaktionsbedingungen mit TBAF.<sup>[59,206]</sup>



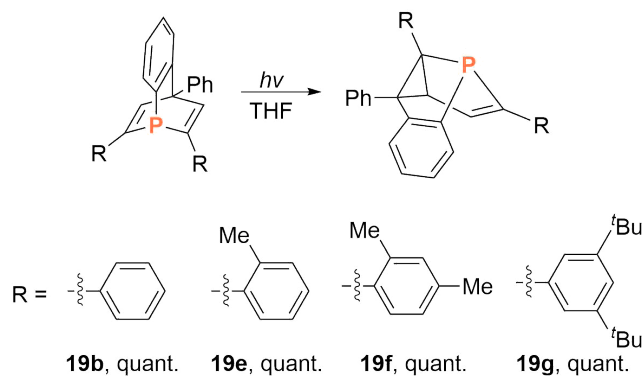
**Abbildung 5.27:** Synthese und Protodesilylierung von **17k**.

### 5.2.3 Photochemische Umlagerung von 1-Phosphabarrelenen

#### 5.2.3.1 Synthese der 5-Phosphasemibullvalene

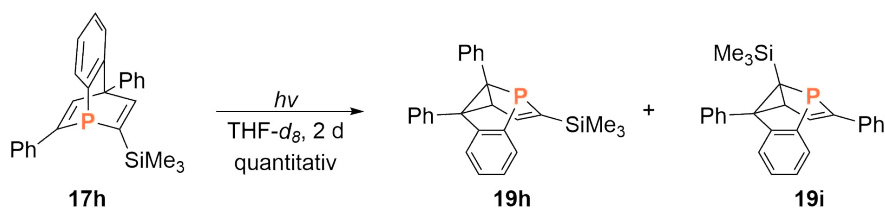
Die Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung der vier symmetrisch substituierten Triarylphosphabarrelene **17a**, **17c**, **17d** und **17e** erfolgte gemäß der für **17a** veröffentlichten Bedingungen (**Abbildung 5.28**).<sup>[59,95]</sup> Die Phosphabarrelene wurden als Tetrahydrofuranlösungen für durchschnittlich 24 Stunden mit einer 100 Watt-UV-Lampe bestrahlt und die Produkte nach Entfernen des Lösungsmittels in quantitativen Ausbeuten erhalten. Erwartungsgemäß konnte kein signifikanter Einfluss der zusätzlichen Alkylgruppen auf die Umlagerung festgestellt werden.





**Abbildung 5.28:** Synthese der Phosphasemibullvalene **19b**, **19e**, **19f** und **19g**.

Bei der Umlagerung des asymmetrisch substituierten Phosphabarrelens **17h** lag die Regioselektivität, wie beim Methyldiphenylphosphabarrelen **17b** von RIGO<sup>[59]</sup> (siehe Kapitel 5.1.2), mit einem Verhältnis von 97 zu 3 eindeutig auf der Seite eines Regioisomers (**Abbildung 5.29**). Eine endgültige kristallographische Bestätigung des Hauptproduktes war leider nicht erfolgreich. Wie beim Beispiel von RIGO, kann der Phenylsubstituent das Radikal in  $\alpha$ -Position besser stabilisieren als der Trimethylsilylsubstituent, dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass **19h** bevorzugt gebildet wird.



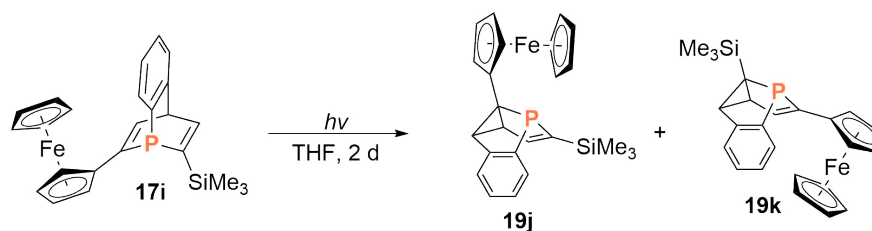
**Abbildung 5.29:** Umlagerung von **17h**.

Da die Phosphasemibullvalenselenide für gewöhnlich leichter kristallisieren, wurde ein Teil des Produktgemisches von **19h** und **19i** zur Bestimmung des Hauptproduktes mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse mit grauem Selen oxidiert. Das Selenid wurde in quantitativen Ausbeuten erhalten. Das bevorzugte Regioisomer zeigt im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von  $\delta = 62.5$  ppm ( $J_{\text{P,Se}}^{\text{Sat}} = 812$  Hz). Die röntgenkristallographische Charakterisierung war bis zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit nicht erfolgreich. Auch die Synthese eines 5-Phosphasemibullvalens mit einem Proton in  $\alpha$ -Position durch Protodesilylierung des Produktgemisches von **19h** und **19i** mit HCl·Et<sub>2</sub>O beziehungsweise mit TBAF schlug fehl.

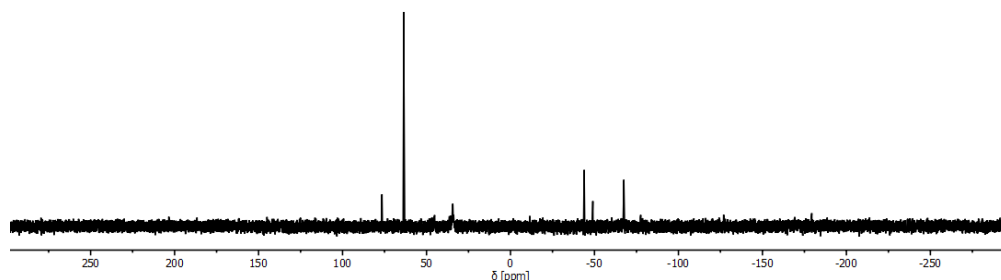
Die Umlagerung des ferrocensubstituierten Phosphabarrelens **17i** könnte zur Synthese eines Phosphasemibullvalenes mit redoxschaltbaren Substituenten führen. Aufgrund der

## 5 Synthese und Reaktivität von Phosphabarrelenen

im größeren Maßstab fehlgeschlagen Synthese des Phosphabarrelens **17i** konnte die Umlagerung nur mit der kleinen, leicht verunreinigte Menge der Testreaktion durchgeführt werden. Die Probe wurde in Tetrahydrofuran für zwei Tage mit UV-Licht bestrahlt (**Abbildung 5.30**). Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei neue Signale bei  $\delta = 63.5$  ppm und  $\delta = 76.5$  ppm. Sie weisen ein Verhältnis von 4:1 auf (**Abbildung 5.31**). Dieses kann wieder auf die Bildung zweier Regioisomere mit bevorzugter Stabilisierung des Radikals an einem der  $\alpha$ -Kohlenstoffatome zurückgeführt werden, in diesem Fall durch den Ferrocenylsubstituenten. Beim Hauptprodukt sollte es sich demnach um **19j** handeln. Aufgrund der Verunreinigungen konnte keine einwandfreie Charakterisierung der Reaktionsprodukte durchgeführt werden.



**Abbildung 5.30:** Umlagerung von **17i**.



**Abbildung 5.31:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umlagerung von **17i**.

Das bromsubstituierte Phosphabarrelen **17f** lagerte sich quantitativ zu den Phosphasemibullvalenen **19l** und **19m** um (**Abbildung 5.32**). Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal ( $\delta = 33.0$  ppm), identisch zur chemischen Verschiebung des Triphenylphosphasemibullvalens **19b**. Das Vorhandensein des Bromsubstituenten konnte mittels MS bestätigt werden. Der Bromsubstituent hat offensichtlich keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung des Phosphoratoms und es ist möglich, dass beide Regioisomere die gleiche Verschiebung aufweisen. Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum überlagerten sich zu stark, um das Verhältnis der zwei Regioisomere bestimmen zu können. FROST

konnte jedoch mit einem trifluormethylsubstituierten Triphenylbenzophosphabarrelen zeigen, dass elektronenziehende Substituenten an einer der *ortho*-Phenylgruppe nur einen geringen Einfluss auf die Regioselektivität haben.<sup>[120]</sup>

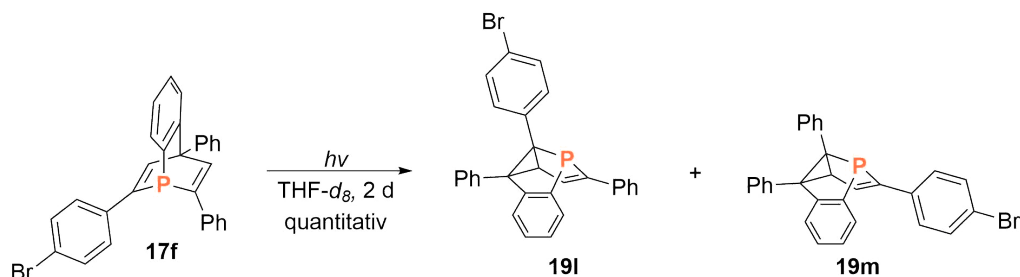


Abbildung 5.32: Umlagerung von **17f**.

Bei der Umlagerung des  $\alpha$ -unsubstituierten Phosphabarrelens **17j** könnte es, aufgrund der besseren Stabilisierung der Radikale an den  $\beta$ - anstatt an den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen, zu einer Änderung der Regioselektivität kommen. Bei dem Produkt handelt es sich vermutlich um das noch unbekannte 2-Phosphasemibullvalen **19n**. **Abbildung 5.33** zeigt den vorgeschlagenen Mechanismus für die Umlagerung. Das Signal des Umlagerungsprodukts **19n** zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von  $\delta = -10.0$  ppm und unterscheidet sich deutlich vom Triphenyl-5-phosphasemibullvalen **19b** ( $\delta = 33.1$  ppm). Die Struktur von **19n** konnte aufgrund der starken Überlagerungen der einzelnen Signale des Umlagerungsprodukts im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und in den 2D-NMR-Spektren spektroskopisch nicht aufgeklärt werden.

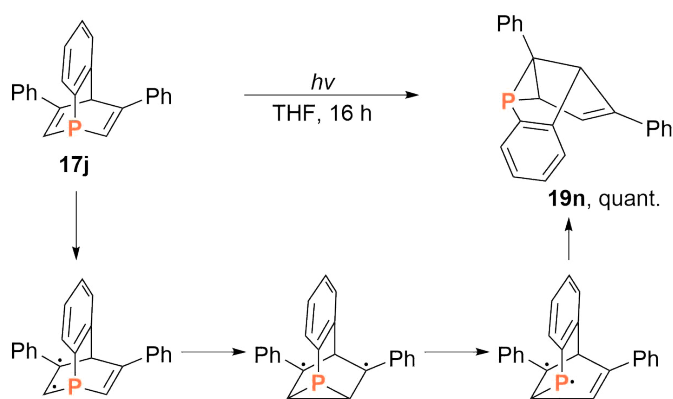
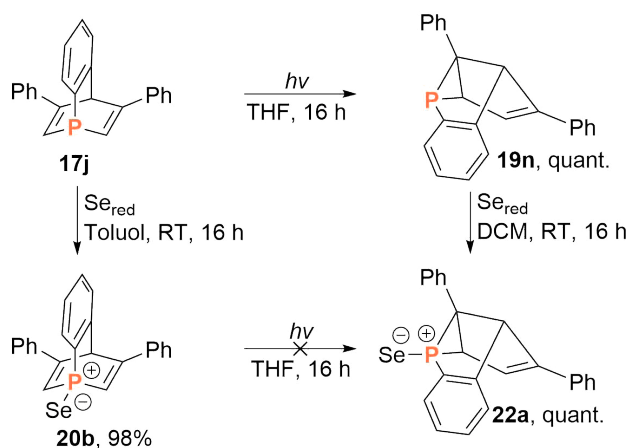


Abbildung 5.33: Mögliche Umlagerung des Phosphabarrelens **17j** und deren vorgeschlagener Mechanismus.

## 5 Synthese und Reaktivität von Phosphabarrelenen

Für gewöhnlich kristallisieren die Phosphasemibullvalenselenide gut und auch die Umlagerung ist bei diesen gegenüber der Umlagerung der P(III)-Phosphasemibullvalene begünstigt. Neben der direkten Synthese des Selenids durch Oxidation von **19n** wurde auch die Oxidation und anschließender Umlagerung des Phosphabarreleins **17j** durchgeführt (**Abbildung 5.34**). In beiden Fällen erfolgte die Oxidation mit rotem Selen nahezu quantitativ. Das erhaltene Phosphasemibullvalenselenid **22a** zeigt eine chemische Verschiebung von  $\delta = 33.9$  ppm im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Die Umlagerung des Phosphabarreleinselenids **20b** verläuft nicht selektiv und im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können eine Vielzahl an Signalen zwischen  $\delta = 105$  ppm und  $-15$  ppm beobachtet werden. Das gewünschte Produkt **22a** entsteht in der Reaktion nur als Nebenprodukt. Anders als bei den Synthesen der 5-Phosphasemibullvalenselenide muss bei diesem Substrat die Oxidation nach der Umlagerung durchgeführt werden. Die Unterschiede in der Umlagerung der Phosphor(III)- und Phosphor(V)-verbindungen ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Umlagerung von **17j** nicht zum entsprechenden 5-Phosphasemibullvalen führt, sondern unter veränderter Regioselektivität zu einem anderem Produkt.



**Abbildung 5.34:** Oxidation und Umlagerung von **17j**.

Zur anfänglichen Untersuchung des Koordinationsverhaltens von **19n**, sowie der möglichen Strukturaufklärung mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des entstandenen Komplexes, wurde **19n** unter Ausschluss von Licht mit  $\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2$  in Dichlormethan umgesetzt (**Abbildung 5.35**). Eine Verschiebung des Signals im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf  $\delta = 55.5$  ppm spricht für eine erfolgreiche Koordination (**Abbildung 5.36**). Es wurden jedoch keine für die Röntgenkristallographie geeignete Kristalle bis zur Fertigstellung der Arbeit erhalten.

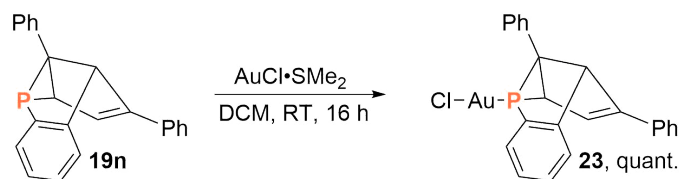


Abbildung 5.35: Koordination von **19n** an Gold(I)chlorid.

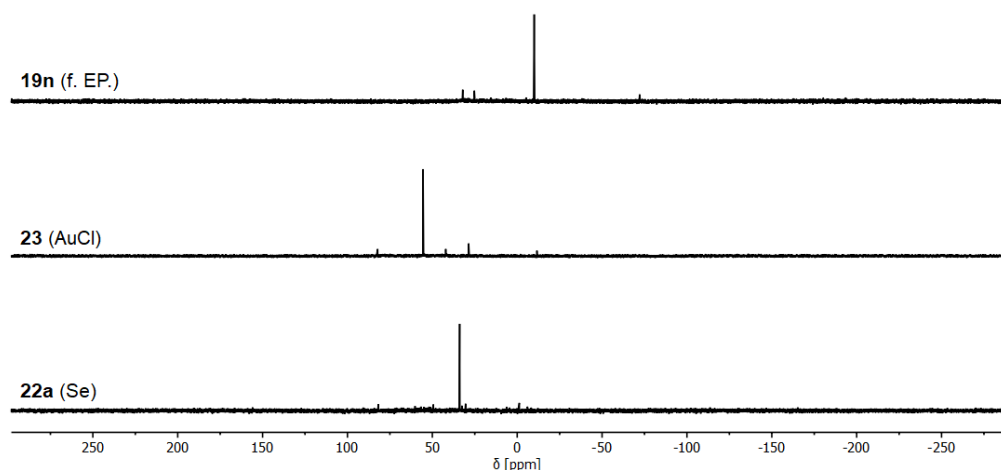


Abbildung 5.36:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 2-Phosphasemibullvalen **19n** (oben), dem entsprechenden Gold(I)-Komplex **23** (Mitte) und dem Selenid **22a** (unten).

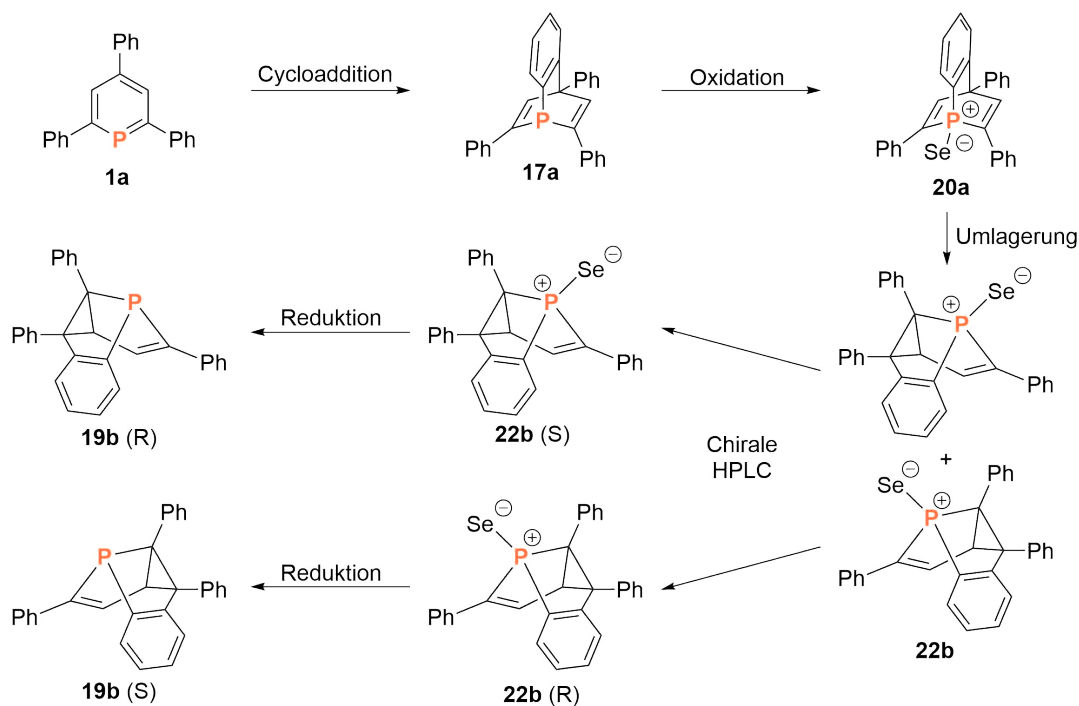
#### 5.2.4 Racemattrennung von Phosphasemibullvalenen

Die Synthese von chiralen, enantiomerenreinen Liganden und deren Einsatz in asymmetrischen Katalysen sind aufgrund der immensen Bedeutung chiraler Moleküle, besonders im Bereich der Arzneimittel, ein wichtiges Forschungsfeld. Bei 5-Phosphasemibullvalenen handelt es sich um chirale Verbindungen, die jedoch nicht direkt enantiomerenrein dargestellt werden können (siehe Kapitel 5.1.2). Für eine nachträgliche Trennung von racemischen Gemischen gibt es für unterschiedlichste Substanzen bereits erprobte Methoden, beispielsweise durch die reversible Bindung an eine enantiomerenreinen Substanz. Die entstandenen Diastereomere können darauffolgend mit herkömmlichen Techniken voneinander getrennt werden. Eine in der Regel einfachere Methode ist jedoch die chirale Säulenchromatographie.

Die verwendete HPLC, mit chiraler Säule, operiert, wie nahezu alle anderen auch, nicht unter Ausschluss von Sauerstoff. Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der 5-Phosphasemibullvalene muss das Phosphoratom während der Trennung reversibel geschützt werden. Da neben der Oxidation von Phosphinen auch die Reduktion der gebildeten

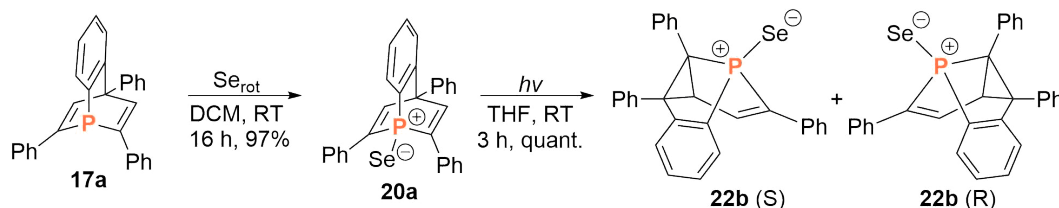
## 5 Synthese und Reaktivität von Phosphabarrelenen

Phosphinchalkogenide bekannt ist,<sup>[207–211]</sup> könnte ein Chalkogenatom als Schutzgruppe fungieren. Falls die Oxidation bereits auf der Stufe der Phosphabarrelene erfolgt, hätten die Chalkogene den zusätzlichen Vorteil, dass diese auch die photochemische Umlagerung zu den 5-Phosphasemibullvalenen begünstigen.<sup>[59]</sup> Das Prinzip wurde am Triphenylderivat **19b** erprobt (**Abbildung 5.37**), mit Selen als Schutzgruppe, da die Umlagerungen der Phosphabarrelenselenide am schnellsten ablaufen.<sup>[59]</sup>



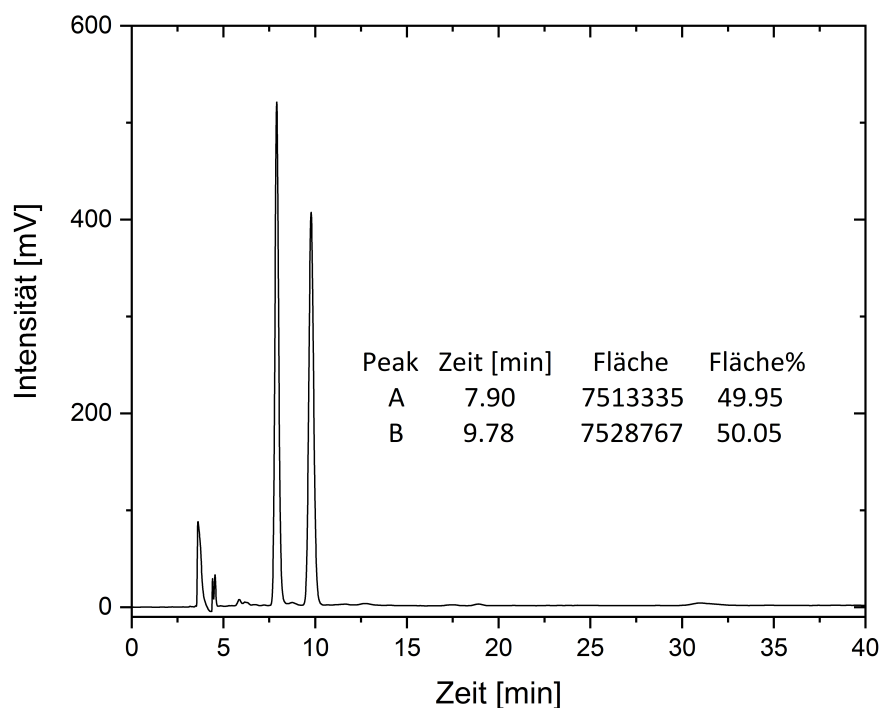
**Abbildung 5.37:** Genereller Ablauf für die chirale Trennung der Enantiomere von **19b**.

Die Synthese des Phosphabarrelenselenids **20a** erfolgte mit rotem Selen anstatt mit grauem Selen, wie es in der Literaturvorschrift verwendet wird.<sup>[59,95]</sup> Das mit einer Ausbeute von 97% erhaltene Selenid **20a** wurde quantitativ unter UV-Licht zum Phosphasemibullvalenselenid **22b** umgelagert (**Abbildung 5.38**).



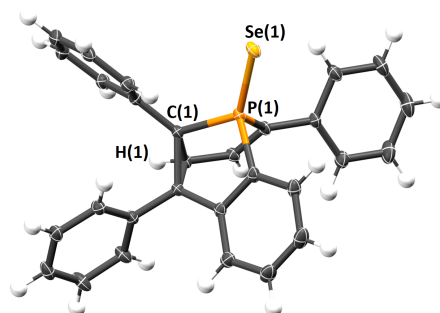
**Abbildung 5.38:** Oxidation und anschließende Umlagerung von **17a**.

Die Trennung des racemischen Gemisches von **22b** auf einer analytischen HPLC ergab zwei Signale mit gleicher Intensität und ausreichender Basislinientrennung (**Abbildung 5.39**). Die anschließende präparative Trennung fand auf einer semi-präparativen HPLC in Kooperation mit der Gruppe um VIDAL statt.<sup>[212]</sup> Beide Enantiomere konnten vollständig separiert werden, was durch wiederholte analytische HPLC der einzelnen Fraktionen bestätigt wurde.



**Abbildung 5.39:** Chromatogramm der chiralen Trennung von **22b** auf der analytischen HPLC (Raumtemperatur, Hexan:Ethanol 97:3).

Die Zuordnung der Fraktionen gelang durch röntgenkristallographische Charakterisierung der zweiten Fraktion (**Abbildung 5.40**).<sup>[212]</sup> Die Molekülstruktur im Kristall zeigt, dass es sich dabei um das Enantiomer des Selenids **22b** mit S-Chiralität am Phosphoratom handelt. Im Gegensatz zum Kristall des racemischen Gemisches (Raumgruppe:  $P\bar{1}$ ) kristallisierte das Enantiomer in der chiralen Raumgruppe  $P2_1$  (**Tabelle 5.4**). Die absolute Konfiguration konnte dabei mit einem Flack-Parameter<sup>[213]</sup> von  $-0.003(6)$  beziehungsweise  $-0.002(7)$  basierend auf Parsons Quotient bestätigt werden. Auf diese Weise konnte die absolute Konfiguration des Phosphasemi-bullvalenselenids erstmals bestimmt werden.



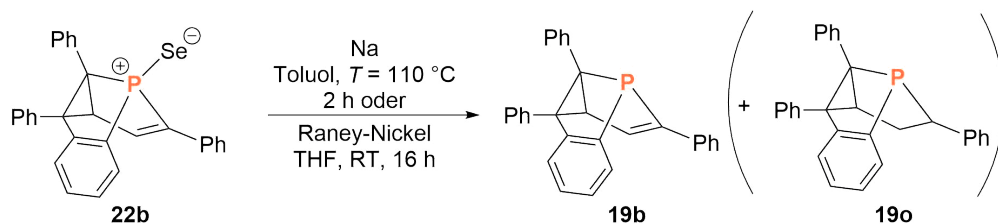
**Abbildung 5.40:** Molekülstruktur im Kristall der zweiten Fraktion der chiralen Trennung von **22b**. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

**Tabelle 5.4:** Ausgewählte Werte der röntgenkristallographischen Messung der zweiten Fraktion der chiralen Trennung von **22b** im Vergleich zu den Werten des Racemats.

	Enantiomer	Racemat
Raumgruppe	$P2_1$	$P\bar{1}$
a	10.565 Å	9.464 Å
b	9.958 Å	10.152 Å
c	10.997 Å	14.121 Å
$\alpha$	90.00°	77.61°
$\beta$	98.88°	86.12°
$\gamma$	90.00°	71.61°
R-Faktor	3.49%	3.32%
P(1)-Se(1)	2.094 Å	2.081 Å

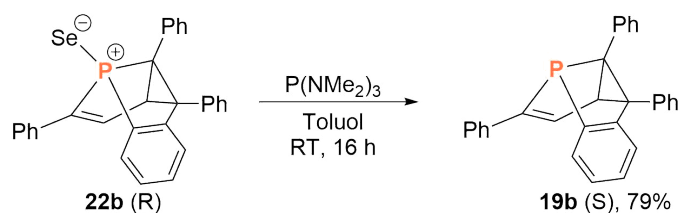
Für die Reduktion von Phosphinchalkogeniden sind verschiedenste Reduktionsmittel bekannt. So verwendeten MALYSHEVA *et al.* elementares Natrium für Phosphinsulfide und -selenide, während Raney-Nickel von DEMCHUK *et al.* für Phosphinsulfide und von SAVATEEV *et al.* für Phosphinselenide eingesetzt wurde.<sup>[207,208,211]</sup> Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Reaktionen von Phosphasemibullvalenselenid **22b** mit beiden Reduktionsmitteln bestätigten die erfolgreichen Reduktionen zum Phosphasemibullvalen **19b** (**Abbildung 5.41**), jedoch waren die Reaktionen nicht selektiv. Bei dem Nebenprodukt ( $\delta = 42.6$  ppm), welches eine ähnliche chemische Verschiebung wie das Produkt **19b** ( $\delta = 33.1$  ppm) aufweist, könnte es sich um das an der freien Doppelbindung hydrierte Produkt **19o** handeln. DEMCHUK *et al.* beobachtete bei der Reduktion eines Phosphinsulfids mit Raney-Nickel die Hydrierung der Doppelbindung eines Substituenten.<sup>[208]</sup>





**Abbildung 5.41:** Reduktion von **22b** mit elementarem Natrium oder Raney-Nickel.

Phosphinchalkogenide können unter milden Bedingungen mit chalkophileren Phosphor(III)verbindungen reduziert werden. TROFIMENKO *et al.* berichteten die Reduktion von Phosphinseleniden mit Triethylphosphit, während OGASAWARA *et al.* Phosphinsulfide mit Hexamethylphosphoramid reduzierte. Neben der zuvor erwähnten Reduktion von Phosphinseleniden mit Raney-Nickel gelang SAVATEEV *et al.* auch deren Reduktion mit Hexamethylphosphoramid.<sup>[209–211]</sup> Die Reduktion von **22b** mit Triethylphosphit als auch Hexamethylphosphoramid waren in beiden Fällen selektiv, aufgrund der geringfügig milderer Reaktionsbedingungen wurde für die weiteren Reaktionen Hexamethylphosphoramid verwendet. Die Reduktion erfolgte in Toluol bei Raumtemperatur innerhalb von 16 Stunden (**Abbildung 5.42**). Der Überschuss des Phosphoramids konnte im Hochvakuum entfernt werden, während das Phosphoramidselenid mittels Filtration über Kieselgel mit *n*-Pentan/Toluol (2:1) abgetrennt werden konnte. Eine der enantiomerenreinen Fraktionen von **22b** (Fraktion 1 der säulenchromatographischen Trennung, R-Chiralität am Phosphoratom) wurde unter den gefundenen Reaktionsbedingungen reduziert und das Produkt **19b** (S-Chiralität am Phosphoratom) mit einer Ausbeute von 79% erhalten. Gemäß der NMR-Spektren sollte die Reaktion quantitativ abgelaufen sein, jedoch wurden während der Aufarbeitung mehrfach geringe Mengen der Lösung für analytische Zwecke abgenommen und möglicherweise nicht vollständig zurückgegeben, was ein Grund für die geringere Ausbeute darstellen kann.



**Abbildung 5.42:** Reduktion von **22b** (R) mit Hexamethylphosphoramid.

Die Trennung der Enantiomere von Phosphasemibullvalenen konnte erfolgreich am Triphenylderivat **19b** durchgeführt werden. Der Einsatz von Selen als Schutzgruppe

hat den zusätzlichen Vorteil, dass der Schritt der photochemischen Umlagerung begünstigt ist. Die Ausbeute der mehrstufigen, chiralen Trennung ausgehend vom Phosphabarrelen **17a** beträgt 77%, die Ausbeute der einzelnen Enantiomere beträgt dementsprechend 39%. Die chirale Trennung von Phosphasemibullvalenen mit anderen Substitutionsmustern sollte nach dieser Route ebenfalls funktionieren, solange die vorhandenen funktionellen Gruppen nicht besonders redoxempfindlich sind oder die säulenchromatographische Aufreinigung verhindern.

### 5.3 Zusammenfassung

Neben der Optimierung einiger Syntheserouten zur Darstellung von 1-Phosphabarrelenen, gelang auch die Darstellung mehrerer literaturunbekannter Phosphabarrelene, sowie deren Umlagerungen zu den entsprechenden Phosphasemibullvalenen. Bei den Reaktionen von Phosphininen mit Hexafluor-2-butin konnte gezeigt werden, dass Trimethylsilylsubstituenten den Dien-Charakter von Phosphininen erhöhen, da deutlich geringere Reaktionstemperaturen nötig waren als für die Reaktionen mit Triarylphosphininen. Im Sonderfall des 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinins (**1m**) fand die nachfolgende Cycloreversion zum Bis(trifluor)phosphinin **1ag** bei deutlich niedrigeren Temperaturen statt, möglicherweise aufgrund der sterischen Abstoßung der Substituenten. Bis(trifluor)phosphinin **1ag** reagierte mit Methanol unter Aktivierung der starken OH-Bindung. Die Reaktion war jedoch nicht selektiv und das Produkt unterging schon langsam Folgereaktionen bevor voller Umsatz erreicht wurde. Eine für das Phosphininsulfid berechnete niedrigere Aktivierungsbarriere der [4+2]-Cycloadditionsreaktion mit Alkinen konnte beim Phosphininselenid **13b** experimentell nicht bestätigt werden. Es gelang jedoch über diese Reaktion der kristallographische Beweis für die Synthese des literaturunbekannten Phosphininselenids (siehe Kapitel 4.2.3). Die berechnete, geringere Aktivierungsbarriere der [4+2]-Cycloadditionsreaktion mit Alkinen konnte bei der Reaktion des Phosphininiumsalzes **15d** mit Hexafluor-2-butin auch experimentell beobachtet werden. Im Gegensatz zum entsprechendem Phosphinin **1m**, welches bei Raumtemperatur nur langsam mit Hexafluorbutin reagiert, ist die Umsetzung mit **15d** bei tiefen Temperaturen in kürzester Zeit abgeschlossen.

Benzophosphabarrelene mit unterschiedlichen Substitutionsmustern konnten mit 2-Fluorbrombenzol und Magnesium unter Mikrowellenbedingungen dargestellt werden. Die Reaktionszeiten verkürzen sich dabei, anders als bei den Pyryliumsalzen und den Phosphininen (siehe Kapitel 3.2.1), nur moderat, jedoch entfällt das vorherige Aktivieren des Magnesiums. Neben Triarylphosphininen konnten auch Trimethyl-

silylphosphinine über diese Route zu den entsprechenden Phosphabarrelenen umgesetzt werden. Die Verwendung von 2-Trimethylsilylphenyltriflat mit TBAT konnte als weiterer *ortho*-Didehydrobenzol-Präkursor für die Synthesen von Benzophosphabarrelenen etabliert werden mit leicht höheren Ausbeuten, aber vor allem mit deutlich kürzeren Reaktionszeiten. Dies ermöglichte zudem die Darstellung eines zuvor nicht zugänglichen bromsubstituierten Benzophosphabarrelens.

Bei der Umlagerung der synthetisierten, symmetrischen Triarylphosphabarrelene konnte kein Einfluss der zusätzlichen Alkylsubstituenten auf die Reaktion festgestellt werden. Es gelang die Synthese des ersten bromsubstituierten 5-Phosphasemibullvalens, welches für die nachträgliche Funktionalisierung von Phosphasemibullvalenen von Interesse sein könnte. Der Einsatz des asymmetrisch substituierten Trimethylsilyldiphenylphosphabarrelens **17h** bestätigte den von RIGO beobachtete Einfluss der Substituenten auf die Regioselektivität der Umlagerung, durch deren Fähigkeit ein Radikal am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom zu stabilisieren.<sup>[59]</sup> Dies wurde ebenfalls bei der Umlagerung des synthetisierten Ferrocen-Phosphabarrelens **17i** beobachtet. Der Einfluss wurde noch deutlicher sichtbar bei der Umlagerung des  $\beta$ -phenylsubstituierten Phosphabarrelens **17j**, bei dem die Radikale an den  $\beta$ -Kohlenstoffatomen besser stabilisiert werden als an den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen. Es bildete sich bei der Umlagerung ein anderes Regioisomer, vermutlich ein Vertreter der noch unbekanntenen 2-Phosphasemibullvalene. Dieser wurde erfolgreich sowohl mit Selen oxidiert als auch an Gold(I)chlorid koordiniert. Die Bestätigung der Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse steht jedoch noch aus.

Die direkte, enantiomerenreine Synthese von 5-Phosphasemibullvalenen ist nicht möglich, jedoch gelang die Trennung des racemischen Gemischs des Phosphasemibullvalenselenids **22b** mittels chiraler HPLC. Die Zuordnung der Fraktionen erfolgte durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen der Verbindung **22b (R)**. Somit konnte erstmals die absolute Konfiguration des Phosphasemibullvalenselenids **22b** bestimmt werden. Die getrennten Enantiomere des Selenids **22b** konnten mit Hexamethylphosphoramid unter milden Bedingungen in guten Ausbeuten wieder zum Phosphasemibullvalenen **19b** reduziert werden.

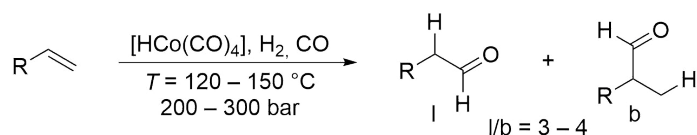


# 6 Anwendung der synthetisierten Phosphor(III)verbindungen in Hydroformylierungsreaktionen

## 6.1 Einleitung

### 6.1.1 Hydroformylierung von Alkenen

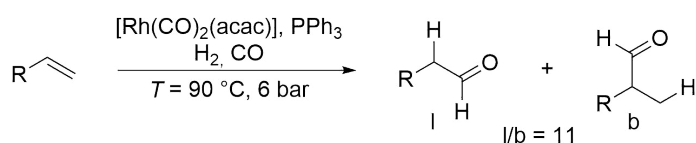
Die Entdeckung der Hydroformylierung von Alkenen, 1938 durch ROELEN während seinen Arbeiten zur Fischer-Tropsch-Reaktion, war ein Meilenstein in der homogenen Übergangsmetallkatalyse. Heutzutage ist sie eine der bedeutendsten Anwendungen und es werden jährlich Millionen Tonnen an Aldehyden über dieses Verfahren dargestellt. ROELEN setzte Ethen mit Synthesegas (Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid; 1:1) in Anwesenheit von heterogenen Cobaltoxid-Katalysatoren zu Propanal um. Spätere Untersuchungen zeigten jedoch, dass es sich beim Katalysator um den Komplex  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$  handelte, der in homogener Phase vorliegt (**Abbildung 6.1**). Die formale Addition von Formaldehyd an eine Doppelbindung eröffnet immense Möglichkeiten für die Synthese funktionalisierter Moleküle, da die gebildeten Aldehyde in Reaktionen wie Aldolkondensationen, Hydrierungen oder Oxidationen weiter umgesetzt werden können.<sup>[1,214]</sup>



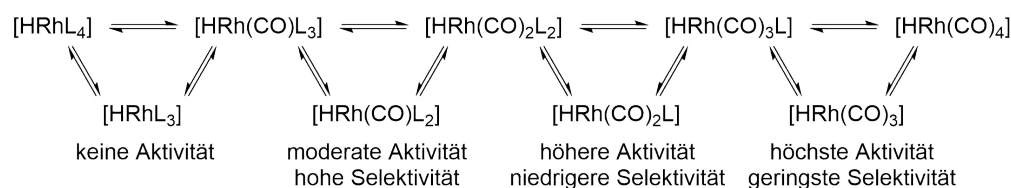
**Abbildung 6.1:** Cobalt-katalysierte Hydroformylierung von Alkenen.<sup>[1]</sup>

Neben den Cobaltkomplexen haben sich auch Rhodium-, Palladium- und Platin-komplexe als Katalysatoren etabliert. Die heutzutage vielfach verwendeten Rhodium-katalysatoren arbeiten bei deutlich niedrigeren Drücken und Temperaturen als die Cobaltkatalysatoren und sind in der Regel weitaus selektiver (**Abbildung 6.2**). Die notwendigen Liganden, zumeist Phosphor(III)verbindungen, erlauben das Justieren der

Eigenschaften des Katalysators, was letztendlich auch die asymmetrische Hydroformylierung ermöglicht. Darüber hinaus sind Rh/P(III)-Komplexe spektroskopisch gut zu untersuchen, da beispielsweise über die  $J_{\text{Rh,P}}$ -Kopplungen Informationen über den Koordinationsmodus erhalten werden können. Für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung ist insbesondere der Kohlenstoffmonoxiddruck als auch die Konzentration des Liganden von großer Bedeutung. Der Katalysator zeigt die höchste Aktivität bei einem hohen Anteil an Carbonylliganden, jedoch mit schlechter Selektivität. Steigt der Anteil an Phosphor(III)ligand, nimmt die Selektivität zu, die Aktivität jedoch ab (**Abbildung 6.3**). Bei einem zu hohen Kohlenstoffmonoxiddruck nimmt die Aktivität jedoch auch wieder ab, da der aktive Katalysator durch Carbonylassoziation in einen katalytisch-inaktiven Reservoirzustand überführt wird.<sup>[1]</sup>

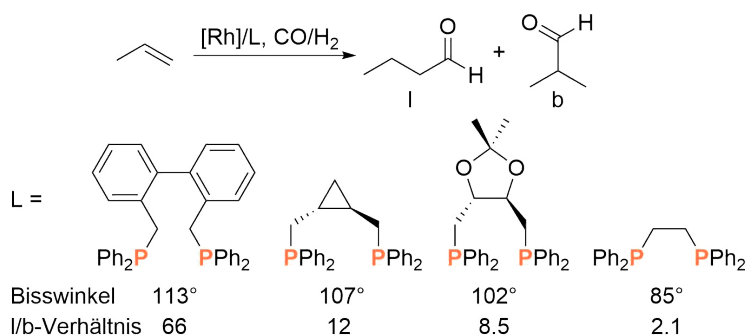


**Abbildung 6.2:** Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von Alkenen.<sup>[1]</sup>



**Abbildung 6.3:** Einfluss des Gleichgewichts von Kohlenstoffmonoxid und Ligand (L, beispielsweise PPh<sub>3</sub>) auf die Aktivität und Selektivität.<sup>[1]</sup>

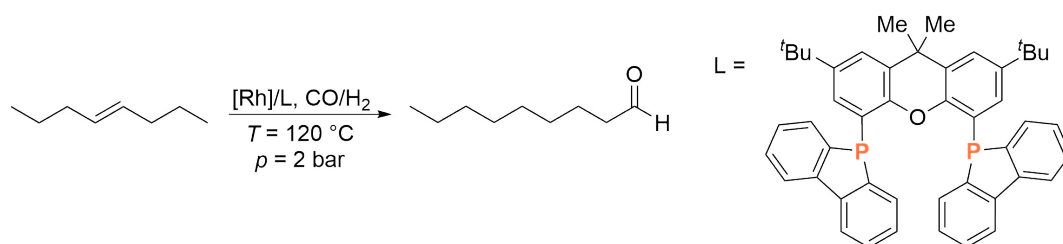
Die Aktivität und Regioselektivität der Hydroformylierung von Alkenen wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Katalysatoren mit monodentate Liganden sind zwar in der Regel aktiver, weisen jedoch eine geringere Selektivität als Katalysatoren mit Chelatliganden auf.<sup>[215]</sup> Bei diesen spielt der Bisswinkel eine entscheidende Rolle. Es konnte gezeigt werden, dass ein größerer Bisswinkel des Liganden bei der Hydroformylierung von terminalen Alkenen den Anteil des linearen Produkts (I) steigert (**Abbildung 6.4**).<sup>[1]</sup> Komplexe mit starken  $\pi$ -Akzeptor-Liganden, wie Phosphite und Phosphinine, besitzen in der Regel eine höhere Aktivität in der Hydroformylierung als Komplexe mit guten  $\sigma$ -Donor-Liganden, wie Phosphine.<sup>[1]</sup> Neben den elektronischen Eigenschaften beeinflussen auch andere Effekte, beispielsweise der sterische Anspruch der Liganden, sowohl die Aktivität als auch die Selektivität.<sup>[216]</sup>



**Abbildung 6.4:** Einfluss des Bisswinkels auf die Produktverteilung bei der Hydroformylierung von Propen.<sup>[1]</sup>

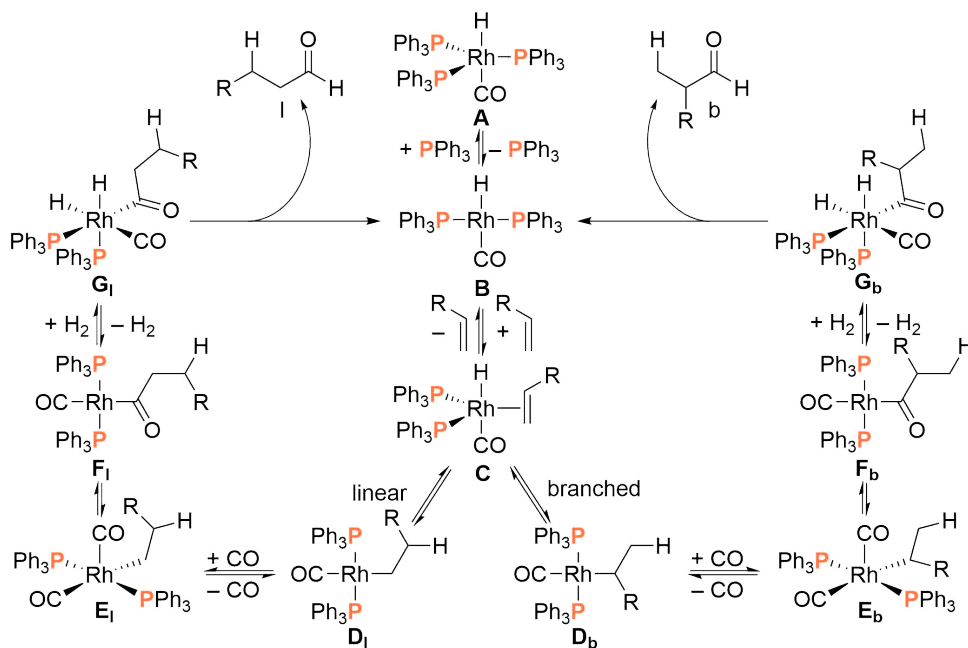
Neben den Liganden ist auch das Substitutionsmuster der Alkene von entscheidender Bedeutung für die Aktivität und Selektivität der Hydroformylierung. Als Faustregel gilt für Alkylalkene, dass die Schwierigkeit der Hydroformylierung mit der Anzahl der Substituenten an der Doppelbindung zunimmt. Beispielsweise lassen sich unverzweigte, terminale Alkene leichter hydroformylieren als unverzweigte, interne Alkene, während tetrasubstituierte Alkene sich im Allgemeinen nicht umsetzen lassen.<sup>[217]</sup> Bei der Hydroformylierung von terminalen, verzweigten Alkenen entsteht unabhängig vom Liganden in der Regel selektiv das lineare Produkt.<sup>[218]</sup>

Zusätzlich zu der Hydroformylierung sind Rhodium-Komplexe in der Lage, die Isomerisierung der Doppelbindung zu katalysieren. Es können daher bei den Alkylalkenen neben den zwei regulären Produkten noch die isomerisierten Alkene entstehen, sowie deren Hydroformylierungsprodukte.<sup>[1]</sup> Dieser Umstand kann jedoch auch ausgenutzt werden. Beispielsweise konnte die Gruppe um VAN LEEUWEN *trans*-4-Octen in einer isomerisierenden Hydroformylierung mit hoher Selektivität zum Nonanal umsetzen (**Abbildung 6.5**).<sup>[219]</sup>



**Abbildung 6.5:** Selektiven Synthese von Nonanal aus *trans*-4-Octen durch Kombination von Isomerisierung und Hydroformylierung.

Eine vereinfachte Darstellung des Katalysezyklus mit Triphenylphosphinliganden ist in **Abbildung 6.6** dargestellt. Der aktive Katalysator  $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  (**B**) bildet sich durch Ligandendissoziation aus  $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (**A**), alternativ kann er auch durch Dissoziation eines Carbonylliganden aus  $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  entstehen. An die freie Koordinationsstelle bindet in  $\pi$ -Modus das Alken. Am Komplex **C** findet anschließend eine migratorische Insertion des Alkens in die Rh-H-Bindung statt. Dieser Reaktionsschritt ist aufgrund seiner Reversibilität von großer Bedeutung für die zuvor erwähnte Isomerisierung, welche über eine  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung eines Protons initiiert wird. Zudem entscheidet sich, abhängig von der Orientierung der insertierten Doppelbindung, welches Regioisomer am Ende gebildet wird. An den Komplex **D** assoziiert ein Kohlenstoffmonoxid. Darauf folgt eine erneute migratorische Insertion, diesmal von einem Carbonylliganden in die Rh-C-Bindung des Komplexes **E**. Nach der oxidativen Addition von Wasserstoff an **F** folgt schlussendlich die reduktive Eliminierung des Aldehyds unter Regeneration des aktiven Katalysators **B**.<sup>[1,216,217]</sup> Der Katalysezyklus der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung ist aufgrund der enormen Bedeutung bereits ausgiebig untersucht worden. Einige Teile des Mechanismus wurden nicht erwähnt, beispielsweise die Ausbildung von Reservoirzuständen durch Ligandenassoziation/-dissoziation. Für weitere Recherche kann auf die umfangreiche Literatur verwiesen werden.<sup>[1,216,217]</sup>



**Abbildung 6.6:** Vereinfachter Katalysezyklus der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Alkenen.



### 6.1.2 Bekannte Anwendungen von Phosphininen, Phosphabarrelenen und Phosphasemibullvalenen

Phosphinine und Phosphabarrelene wurden bereits in der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Alkenen eingesetzt. Die Verwendung von Phosphininliganden wurde erstmals 1996 von BREIT berichtet. Die Aktivität des Katalysators mit dem verwendeten 2,6-Dimethyl-4-phenylphosphinin war bei der Hydroformylierung von Styrol doppelt so hoch, wie die des Referenzliganden Triphenylphosphin. Ebenfalls zeigten die Katalysatoren mit bidentate Phosphininliganden mit einem Phosphin beziehungsweise Oxazolin als zweitem Donor eine gewisse Aktivität.<sup>[109,220]</sup> Bei der Hydroformylierung von Cyclohexen reichte die TOF des Katalysators mit dem häufig verwendeten 2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**) an die TOF des Katalysators mit dem hochreaktiven, sterisch anspruchsvollen Phosphitliganden (**1a**:  $214 \text{ h}^{-1}$  vs.  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4^t\text{Bu}_2)_3$ :  $216 \text{ h}^{-1}$ ) heran.<sup>[221]</sup> Eine ausführliche Untersuchung unterschiedlich substituierter Phosphinine folgte 2001. Die Hydroformylierung von 1-Octen (**24a**) zeigte, dass der Einsatz von Phosphininen, wie für starke  $\pi$ -Akzeptorliganden erwartet, zu einer hohen Aktivität der Katalysatoren führen, jedoch auch die Bildung eines hohen Anteils von isomerisierten Produkten begünstigt. Am aktivsten stellte sich dabei der Katalysator mit dem sterisch anspruchsvollen Xylylphosphinin **1h** heraus.<sup>[60]</sup> Auch andere Arbeitsgruppen setzten Phosphinine bereits in der Hydroformylierung von Alkenen ein, beschäftigten sich dabei jedoch mit sehr spezifischen Fragestellungen.<sup>[117,218,222]</sup>

Die Verwendung von Phosphabarrelenen als Liganden in der Hydroformylierung von Alkenen wurde 2004 von der Gruppe um BREIT berichtet. Sie setzten verschiedene Alkene in der Hydroformylierung mit Phosphabarrelenliganden um. Der Katalysator mit dem Benzophosphabarrelen **17d** als Ligand zeigte bei der Hydroformylierung von Cyclohexen eine über fünfmal so hohe Aktivität wie der Komplex mit dem ebenfalls aktiven Phosphinin **1h** (Abbildung 6.7).

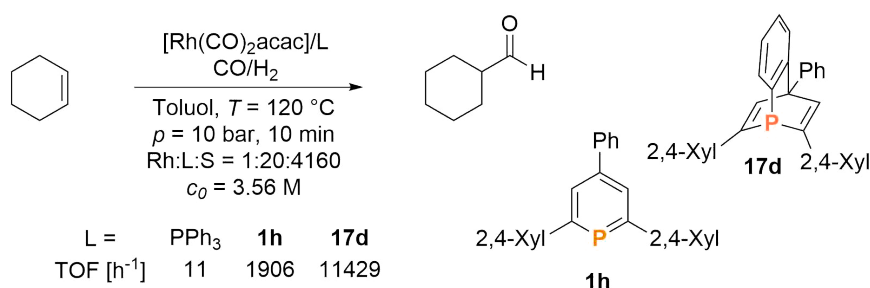
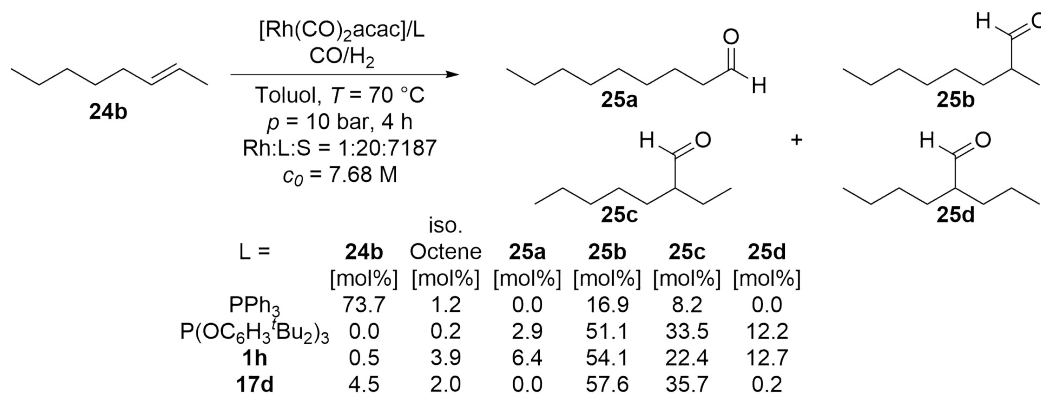


Abbildung 6.7: Hydroformylierung von Cyclohexen mit Rh/**1h** und Rh/**17d**.

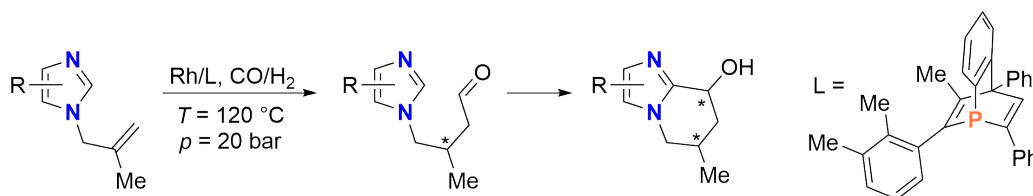
## 6 Anwendung der synthetisierten Phosphor(III)verbindungen

Bei den Untersuchungen an 2-Octen (**24b**) zeigte der Katalysator mit dem Phosphabarrelen **17d** eine hohe Aktivität, sowie nahezu keine Bildung von isomeren Produkten. Mit den ebenfalls hochaktiven Katalysatoren mit Phosphinin- und Phosphitliganden wurden diese unerwünschten Produkte in signifikanten Mengen gebildet (**Abbildung 6.8**).<sup>[193,223]</sup>



**Abbildung 6.8:** Hydroformylierung von 2-Octen mit Rh/**1h** und Rh/**17d**.

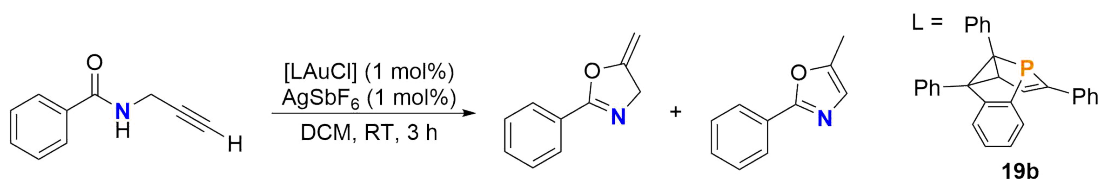
Erste Anwendungen von Phosphinin- und Phosphabarrelenliganden abseits von reinen Ligandenstudien wurden bereits veröffentlicht. So entwickelte die Gruppe um MÜLLER eine Eintopf-Tandem-Reaktion zur Bildung von bicyclischen Imidazolderivaten (**Abbildung 6.9**).<sup>[218]</sup> SPANGENBERG *et al.* verwendet **17d** als Ligand in der Hydroformylierung eines *N*-Boc-oxazolidins. Dies war ein Teilschritt der Synthese von chiralen  $\beta$ -verzweigten  $\alpha$ -Aminosäuren.<sup>[224]</sup>



**Abbildung 6.9:** Eintopf-Tandem-Reaktion zu bicyclischen Imidazolderivaten.

Phosphasemibullvalene könnten aufgrund ihrer elektronischen und strukturellen Ähnlichkeit zu Phosphabarrelenen ebenfalls effiziente Liganden in der homogenen Übergangsmetallkatalyse darstellen. Ein eindeutiger Vorteil ist die vorhandene Chiralität der Käfigstruktur, welche den Einsatz in asymmetrischen Katalysen ermöglichen sollte. Da 5-Phosphasemibullvalene jedoch erst seit kurzem bekannt sind, gibt es bisher keine Studie über ihren Einsatz als Liganden in der Hydroformylierung von Alkenen. Aller-

dings berichteten die Gruppen um MÉZAILLES, SLOOTWEG und MÜLLER über ihren Einsatz in der Gold-katalysierten Cycloisomerisierung von *N*-(Prop-2-in-1-yl)benzamid (**Abbildung 6.10**). Der Katalysator mit dem Phosphasemibullvalen-Liganden **19b** zeigte dabei eine leicht höhere Aktivität als der Katalysator basierend auf dem entsprechenden Phosphabarrelen **17a** (TOF: 104 h<sup>-1</sup> vs. 98 h<sup>-1</sup>). Sowohl die Katalysatoren mit den Phosphininliganden als auch mit den Triphenylphosphin und Tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit zeigten eine geringere Aktivität und fehlende Selektivität. Bei diesen wurde neben dem Oxazolin auch das entsprechende Oxazol gebildet.<sup>[59,65]</sup>

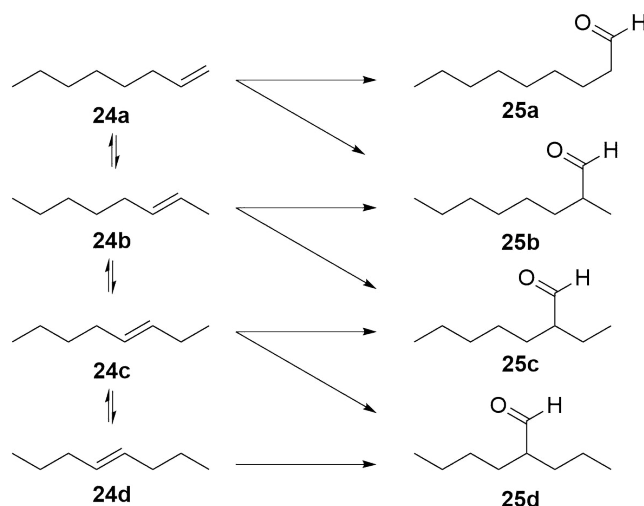


**Abbildung 6.10:** Gold-katalysierte Cycloisomerisierung von *N*-(Prop-2-in-1-yl)benzamid mit **19b**.

## 6.2 Ergebnisse und Diskussion

### 6.2.1 Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von 1-Octen und 2-Octen

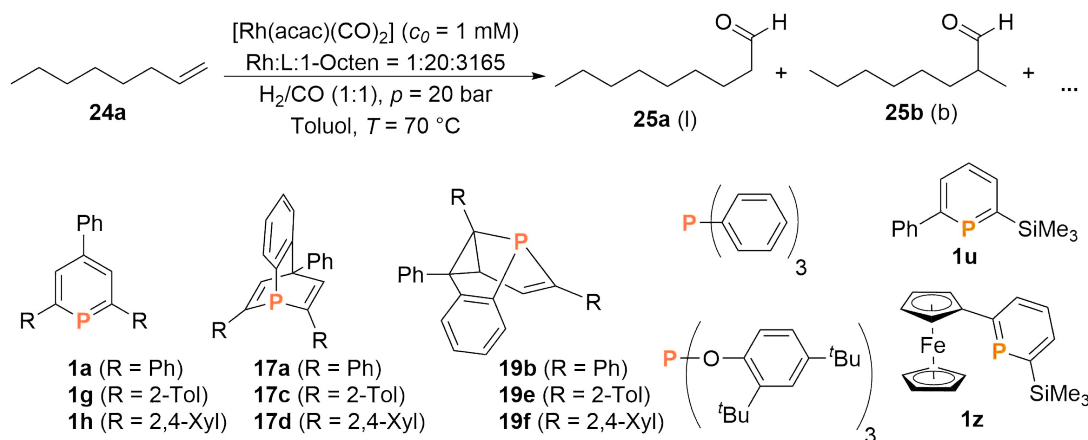
1- und 2-Octen sind häufig verwendete Substrate für die Untersuchung der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Alkenen, da zusätzlich Erkenntnisse zum Grad der unerwünschten Isomerisierung erhalten werden (**Abbildung 6.11**).



**Abbildung 6.11:** Isomerisierung und Hydroformylierung von Octenen.

## 6 Anwendung der synthetisierten Phosphor(III)verbindungen

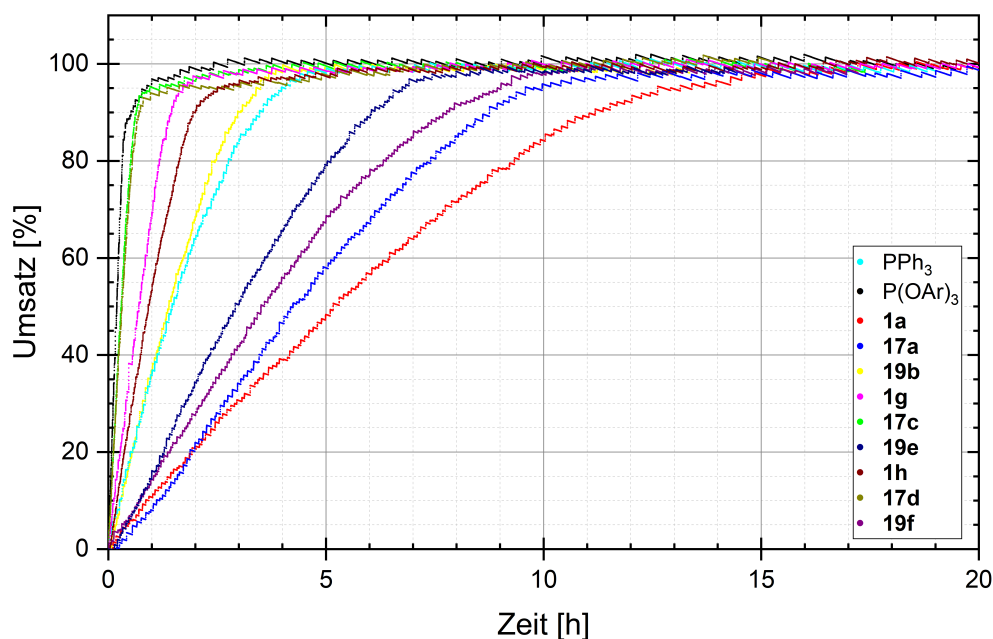
Als erstes Substrat zu Untersuchung der Phosphinine, Phosphabarrelene und Phosphasemibullvalene als Liganden in der Hydroformylierung wurde 1-Octen (**24a**) eingesetzt (**Abbildung 6.12**). Als terminales Alken lässt es sich leichter hydroformylieren als die restlichen Octene, daher wurde bei den Reaktionen ein Druck des Synthesegas von  $p = 20$  bar verwendet. Die Reaktionstemperatur betrug  $T = 70$  °C. Als Metallpräkursor wurde  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  mit einer Konzentration von  $c_0 = 1.0$  mM in Toluol eingesetzt. Da es sich bei allen verwendeten Phosphorverbindungen um monodentate Liganden handelte, war ein höherer Anteil (20 Äquivalente) des jeweiligen Liganden notwendig. Die Synthese der Katalysator-Komplexe erfolgte *in situ* vor der Substratzugabe, dafür wurde die Toluollösung aus  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  und dem entsprechenden Liganden für zwei Stunden unter den vorher beschriebenen Reaktionsbedingungen gerührt. 1-Octen (**24a**) wurde im Rhodium-zu-Substrat-Verhältnis von 1:3165 zugegeben. Aufgrund des Aufbaus der Autoklaven musste für die Zugabe des Substrats der Druck kurzzeitig auf  $p = 1$  bar reduziert werden. Nach dem erneuten Erreichen des Reaktionsdrucks wurde der Gasverbrauch gemessen. Die Daten wurden verwendet, um den Endpunkt der Reaktion zu bestimmen und für die Berechnung der TOFs. Diese berechneten sich aus der notwendigen Zeit für das Erreichen von 20% Umsatz. Reaktionen, bei denen der Gasverbrauch aufgrund der geringen Aktivität nicht zuverlässig bestimmt werden konnte, wurden nach 40 Stunden beendet.



**Abbildung 6.12:** Reaktionsbedingungen und eingesetzte Liganden in der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von 1-Octen (**24a**). l = linear, b = verzweigt. Für die möglichen Nebenprodukte siehe **Abbildung 6.11**.

Mit Ausnahme der trimethylsilylsubstituierten Phosphinine erreichten die Hydroformylierungen mit allen Liganden annähernd vollen Umsatz (**Abbildung 6.13**, **Tabelle 6.1**). Der Einsatz des sterisch anspruchsvollen Phosphits, welches als Referenzligand verwendet

wurde, führte zur höchsten Aktivität der Hydroformylierung mit einer TOF von  $8800 \text{ h}^{-1}$ . Auch mit den Phosphabarrelenen **17c** und **17d**, die aufgrund der Methylgruppen über einen größeren sterischen Anspruch verfügen, wurden hohe Aktivitäten mit TOFs von  $5230 \text{ h}^{-1}$  und  $5480 \text{ h}^{-1}$  erreicht. Die Verwendung des Triphenylphosphabarrelen **17a** ergab jedoch nur eine niedrige TOF ( $340 \text{ h}^{-1}$ ), wie auch beim Einsatz des 2,4,6-Triphenylphosphinins (**1a**). Mit den sterischen anspruchsvolleren Phosphininen **1g** und **1h** als Liganden wurden wieder höhere TOFs erreicht ( $2280 \text{ h}^{-1}$  und  $1780 \text{ h}^{-1}$ ). Interessanterweise kehrte sich der Einfluss der zusätzlichen Substituenten auf die Aktivität der Katalysatoren von den Phosphabarrelenen und Phosphininen zu den Phosphasemibullvalenen um. Von den drei verwendeten Phosphasemibullvalenen zeigte der Katalysator mit dem Triphenylderivat **19b** die höchste Aktivität ( $1170 \text{ h}^{-1}$ ), die nur geringfügig niedriger war als die Aktivität des Katalysators mit Triphenylphosphin als Ligand ( $1250 \text{ h}^{-1}$ ). Der Einsatz der anderen Phosphasemibullvalene **19e** und **19f** führte nur zu einer geringen Aktivität des Katalysators ( $510 \text{ h}^{-1}$  und  $460 \text{ h}^{-1}$ ). Bei den trimethylsilylsubstituierten Phosphininen **1u** und **1z** waren die Aktivitäten des Katalysators zu gering, um den Gasverbrauch zuverlässig zu messen.



**Abbildung 6.13:** Aus der Messung des Gasverbrauchs ermittelte zeitliche Veränderung des Umsatzes bei der Hydroformylierung von 1-Octen (**24a**).

**Tabelle 6.1:** Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Octen (**24a**).

Ligand	Umsatz [%]	TON	TOF (0-20%) [h <sup>-1</sup> ]
PPh <sub>3</sub>	99.1	3137	1254
P(OAr) <sub>3</sub>	99.7	3156	8798
<b>1a</b>	99.7	3155	339
<b>1g</b>	99.8	3158	2277
<b>1h</b>	99.8	3165	1779
<b>17a</b>	98.5	3117	337
<b>17c</b>	100.0	3165	5227
<b>17d</b>	100.0	3165	5478
<b>19b</b>	99.1	3137	1170
<b>19e</b>	98.5	3118	507
<b>19f</b>	98.5	3116	464
<b>1u</b> *	8.5	269	n.b.
<b>1z</b> *	10.6	335	n.b.

n.b. = nicht bestimmbar; \*) Reaktion nach 40 Stunden beendet

Nach beendeter Reaktion wurde das Substanzverhältnis mittels Gaschromatographie ermittelt (**Tabelle 6.2**). Die Verhältnisse der beiden Hauptprodukte, dem linearen **25a** (l) und dem verzweigten **25b** (b), liegen zwischen  $l/b = 3:2$  und  $l/b = 3:1$  und sind damit im üblichen Bereich für monodentate Liganden, welche über eine geringere Selektivität im Vergleich zu bidentaten Liganden verfügen. Mit Triphenylphosphin als Ligand ist die Regioselektivität am höchsten und mit den  $\pi$ -Akzeptorliganden, dem Phosphit und den Phosphininen, am niedrigsten. Interessanter ist die Selektivität hinsichtlich der Isomerisierung. Die Reaktionen mit den guten  $\pi$ -Akzeptorliganden P(OAr)<sub>3</sub>, **1a**, **1g** und **1h** weisen signifikante Mengen der hydroformylierten Produkte **25c** und **25d** der isomerisierten Alkene **24b**, **24c** und **24d** auf. Wie schon von der Gruppe um BREIT für Phosphabarrelene beobachtet,<sup>[193,223]</sup> ist der Anteil an Isomerisierung bei der Verwendung der Phosphabarrelene **17a**, **17c** und **17d** deutlich niedriger. Der Einsatz der neuen Phosphasemibullvalene führt zu einem noch geringeren Anteil an Isomerisierung. Mit den Phosphasemibullvalenen **19e** und **19f** als Liganden wurden selektiv die Hauptprodukte **25a** und **25b** erhalten. Anders als bei der Aktivität haben die zusätzlichen Methylgruppen innerhalb der einzelnen Verbindungs-

klassen keinen signifikanten Einfluss auf die Selektivität. Neben einer geringen Aktivität zeigten die Katalysatoren mit den trimethylsilylsubstituierten Phosphininen **1u** und **1z** auch einen hohen Anteil an Isomerisierung des Octens, jedoch keine Hydroformylierung von internen Alkenen. Aufgrund der schlechten Aktivität und des hohen Anteils an Isomerisierung wurden die beiden Liganden für die Hydroformylierung weiterer Substrate nicht mehr eingesetzt.

**Tabelle 6.2:** Verteilung der Anteile von Edukt und Produkten bei der Hydroformylierung von 1-Octen (**24a**).

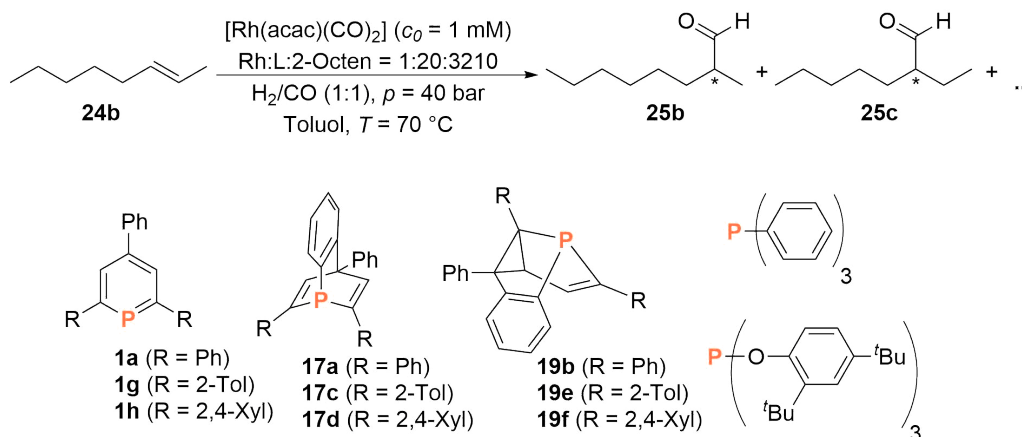
Ligand	<b>24a</b>	<b>24b</b>	<b>24c</b>	<b>25a</b>	<b>25b</b>	<b>25c</b>	<b>25d</b>	l/b
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	
PPh <sub>3</sub>	0.5	0.3	0.0	74.4	24.2	0.5	0.0	3.1
P(OAr) <sub>3</sub>	0.0	0.3	0.0	55.4	37.1	6.4	0.8	1.5
<b>1a</b>	0.0	0.3	0.0	59.7	33.2	4.8	1.9	1.8
<b>1g</b>	0.0	0.2	0.0	54.0	35.1	7.7	3.0	1.5
<b>1h</b>	0.0	0.2	0.0	58.5	33.5	5.8	2.0	1.7
<b>17a</b>	0.9	0.4	0.2	67.7	30.4	0.3	0.0	2.2
<b>17c</b>	0.0	0.0	0.0	68.2	29.1	2.7	0.0	2.3
<b>17d</b>	0.0	0.0	0.0	69.4	28.0	2.7	0.0	2.5
<b>19b</b>	0.4	0.4	0.1	64.0	34.0	1.1	0.0	1.9
<b>19e</b>	0.9	0.4	0.2	66.9	31.5	0.0	0.0	2.1
<b>19f</b>	0.9	0.4	0.2	68.2	30.3	0.0	0.0	2.3
<b>1u*</b>	62.8	19.5	7.0	8.1	2.5	0.0	0.0	3.2
<b>1z*</b>	56.6	25.8	9.2	6.4	2.1	0.0	0.0	3.0

\*) Reaktion nach 40 Stunden beendet

Als zweites Substrat wurde *trans*-2-Octen (**24b**) verwendet. Neben der Untersuchung der Fähigkeit von Katalysatoren weniger reaktive interne Alkene zu hydroformylieren, ist **24b** ebenfalls interessant da beide primär gebildeten Aldehyde **25b** und **25c** über ein Chiralitätszentrum verfügen. Die asymmetrische Hydroformylierung ist für die Feinchemie und pharmazeutischen Chemie von besonderen Interesse und **24b** stellt für die Untersuchung der Enantioselektivität von Katalysatoren ein äußerst anspruchsvolles Substrat dar, für das es bisher nur ganz wenige wirkungsvolle Katalysatorsysteme gibt.<sup>[225]</sup> Es wurden die selben Reaktionsbedingungen ( $c_{\rho}([\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]) = 1.0 \text{ mM}$ , 20 Äquivalente Ligand, Toluol als Lösungsmittel und  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) wie beim 1-Octen (**24a**) eingesetzt. Aufgrund der leicht unterschiedlichen Dichte der Octene betrug das Verhältnis

## 6 Anwendung der synthetisierten Phosphor(III)verbindungen

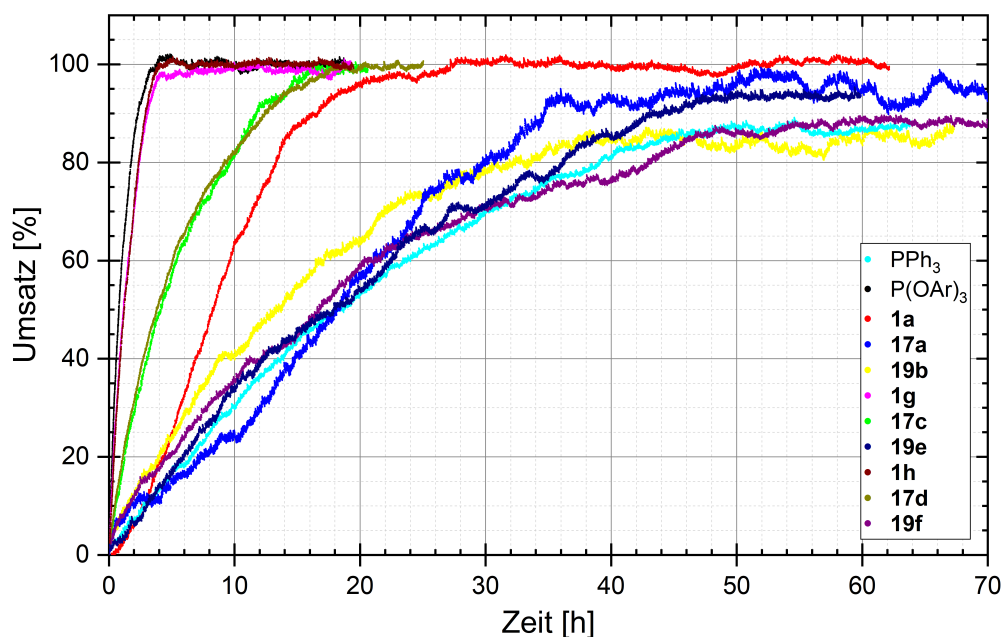
Rhodium-zu-Substrat 1:3210. Die Reaktionen wurden zudem mit einem Druck von  $p = 40$  bar durchgeführt, um der schwierigeren Hydroformylierung von internen Alkenen gerecht zu werden (**Abbildung 6.14**). Um das Druckablassen im Vorfeld der Substratzugabe zu erleichtern, wurde die Präformierung nicht bei Reaktionsdruck durchgeführt, sondern bei nur  $p = 20$  bar. Die Bestimmung der Aktivität und des Endpunkts der Reaktion fand erneut über die Messung des Gasverbrauchs statt.



**Abbildung 6.14:** Reaktionsbedingungen und untersuchte Liganden in der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von 2-Octen (**24b**). Für die möglichen Nebenprodukte siehe **Abbildung 6.11**.

Bei der Hydroformylierung von *trans*-2-Octen (**24b**) wurde nicht in allen Fällen vollständiger Umsatz erhalten (**Tabelle 6.3** und **Abbildung 6.15**). Unter den Reaktionsbedingungen ergab der Einsatz von Triphenylphosphin nur einen Umsatz von 87% bei einer niedrigen Aktivität ( $100 \text{ h}^{-1}$ ). Der Phosphit-basierte Katalysator hingegen ergab die höchste TOF mit  $2600 \text{ h}^{-1}$ . Während die Verwendung des Triphenylphosphinins **1a** nur zu einer geringen Aktivität führte ( $150 \text{ h}^{-1}$ ), lieferten die Einsätze der sterisch anspruchsvollen Phosphinine **1g** und **1h** höhere TOFs ( $1810 \text{ h}^{-1}$  und  $1580 \text{ h}^{-1}$ ). Der gleiche Trend wurde ebenfalls beim Einsatz der Phosphabarrelene **17a**, **17c** und **17d** beobachtet, jedoch in allen Fällen mit geringeren Aktivitäten ( $90 \text{ h}^{-1}$ ,  $520 \text{ h}^{-1}$  und  $600 \text{ h}^{-1}$ ). Die Phosphasemibullvalen-basierten Katalysatoren führten zu nochmals niedrigeren TOFs, jedoch war hier der Katalysator mit dem Triphenylderivat am Aktivsten ( $170 \text{ h}^{-1}$ ). Dieser erreichte aber nur einen Umsatz von 84%. Die Verwendung der Derivate mit zusätzlichen Methylgruppen **19e** und **19f** resultierten in TOFs von  $110 \text{ h}^{-1}$  und  $150 \text{ h}^{-1}$ .





**Abbildung 6.15:** Aus der Messung des Gasverbrauchs ermittelte zeitliche Veränderung des Umsatzes bei der Hydroformylierung von 2-Octen (**24b**).

**Tabelle 6.3:** Ergebnisse der Hydroformylierung von 2-Octen (**24b**).

Ligand	Umsatz [%]	TON	TOF (0-20%) [h <sup>-1</sup> ]
PPh <sub>3</sub>	86.8	2787	100
P(OAr) <sub>3</sub>	100.0	3210	2597
<b>1a</b>	100.0	3210	154
<b>1g</b>	98.7	3169	1808
<b>1h</b>	100.0	3210	1577
<b>17a</b>	94.8	3043	92
<b>17c</b>	99.0	3177	522
<b>17d</b>	99.5	3195	595
<b>19b</b>	84.3	2705	165
<b>19e</b>	93.6	3003	113
<b>19f</b>	88.1	2830	147

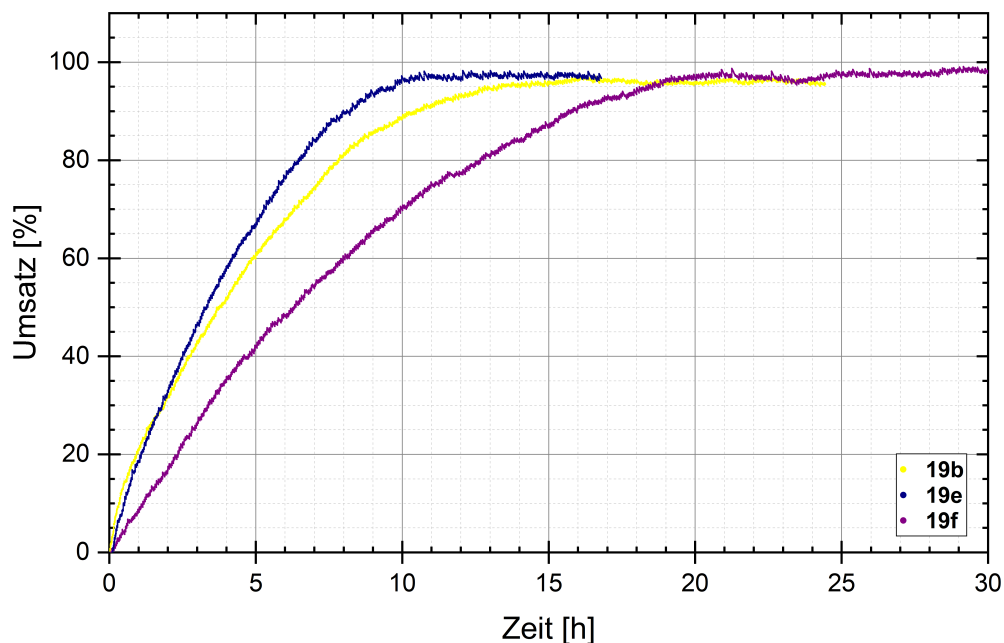
Bei allen Hydroformylierungen von *trans*-2-Octen wurden sämtliche zwischenzeitlich entstandenen Octen-Isomere vollständig hydroformyliert, sodass in den GC-Chromatogrammen neben den Aldehyden ausschließlich nicht umgesetztes *trans*-2-Octen (**24b**)

beobachtet wurde (**Tabelle 6.4**). Der Einsatz der Phosphinine **1a**, **1g** und **1h** führte zu einem hohen Anteil an Isomerisierung, wie für starke  $\pi$ -Akzeptorliganden zu erwarten war. Einen etwas niedrigerer Anteil wurde bei der Verwendung des sterisch anspruchsvollen Phosphits erhalten. Auch bei den Hydroformylierungen mit den Phosphabarrelenen **17a**, **17c** und **17d** als Liganden wurden die Hydroformylierungsprodukte der Octen-Isomere beobachtet, jedoch in noch geringeren Mengen. Den geringsten Anteil wurde mit den Phosphasemibullvalenen **19b**, **19e** und **19f** als Liganden erhalten. Nur der Referenzligand Triphenylphosphin lieferte in der Hydroformylierung eine noch bessere Selektivität. Bei diesem entstanden keinerlei Nebenprodukte.

**Tabelle 6.4:** Verteilung der Anteile von Edukt und Produkten bei der Hydroformylierung von 2-Octen (**24b**).

Ligand	<b>24b</b>	<b>25a</b>	<b>25b</b>	<b>25c</b>	<b>25d</b>
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
PPh <sub>3</sub>	13.2	0.0	49.3	37.5	0.0
P(OAr) <sub>3</sub>	0.0	0.9	53.1	42.5	3.5
<b>1a</b>	0.0	3.2	56.6	29.0	11.2
<b>1g</b>	1.3	2.7	56.3	29.9	9.8
<b>1h</b>	0.0	1.7	59.2	30.5	8.6
<b>17a</b>	5.2	0.3	51.3	41.4	1.9
<b>17c</b>	1.0	0.3	54.3	35.9	1.8
<b>17d</b>	0.5	0.3	56.3	41.1	1.8
<b>19b</b>	15.7	0.0	49.7	33.9	0.7
<b>19e</b>	6.5	0.2	52.5	39.8	1.0
<b>19f</b>	11.9	0.2	51.2	35.9	0.9

Aufgrund der geringen Aktivität, jedoch guten Selektivität der Phosphasemibullvalene wurden die Hydroformylierungen von *trans*-2-Octen mit diesen bei  $T = 80^\circ\text{C}$  wiederholt (**Abbildung 6.16**, **Tabelle 6.5** und **Tabelle 6.6**). Es wurden Umsätze von ungefähr 96% erreicht und die beobachteten Aktivitäten stiegen mit unter deutlich an. Die Aktivität des Katalysators mit dem Triphenylderivat **19b** als Ligand vervierfachte sich durch die Temperaturerhöhung von  $170\text{ h}^{-1}$  auf  $730\text{ h}^{-1}$ . Auch bei der Verwendung der zwei substituierten Phosphasemibullvalene stiegen die TOFs (**19e**: von  $110\text{ h}^{-1}$  auf  $610\text{ h}^{-1}$ ; **19f**: von  $150\text{ h}^{-1}$  auf  $290\text{ h}^{-1}$ ). Die höheren Aktivitäten wurden jedoch zu Lasten der Selektivität erreicht. Der Anteil an Isomerisierung stieg ebenfalls leicht an und war auf dem Niveau des Phosphits bei  $T = 70^\circ\text{C}$ , jedoch bei geringerer Aktivität.



**Abbildung 6.16:** Aus der Messung des Gasverbrauchs ermittelte zeitliche Veränderung des Umsatzes bei der Hydroformylierung von 2-Octen (**24b**) bei  $T = 80\text{ °C}$ .

**Tabelle 6.5:** Ergebnisse der Hydroformylierung von 2-Octen (**24b**) bei  $T = 80\text{ °C}$ .

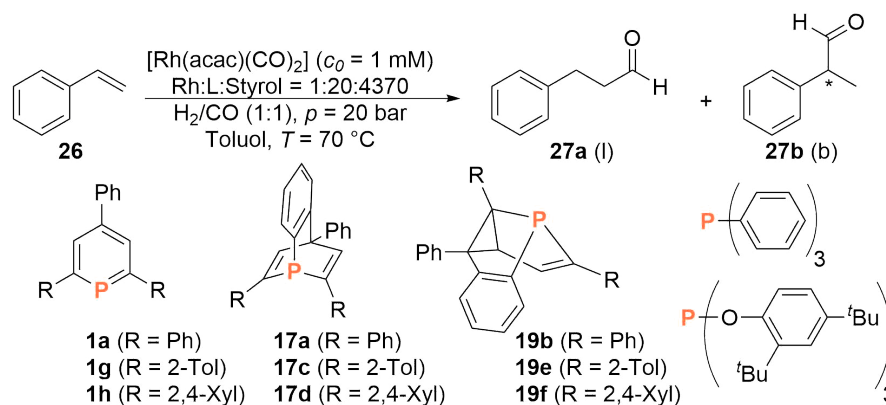
Ligand	Umsatz [%]	TON	TOF (0-20%) [ $\text{h}^{-1}$ ]
<b>19b</b>	96.4	3093	727
<b>19e</b>	96.7	3103	614
<b>19f</b>	96.0	3082	287

**Tabelle 6.6:** Verteilung der Anteile von Edukt und Produkten bei der Hydroformylierung von 2-Octen (**24b**) bei  $T = 80\text{ °C}$ .

Ligand	<b>24b</b> [%]	<b>25a</b> [%]	<b>25b</b> [%]	<b>25c</b> [%]	<b>25d</b> [%]
<b>19b</b>	3.6	0.7	55.4	37.4	2.8
<b>19e</b>	3.3	0.9	53.8	38.4	3.6
<b>19f</b>	4.0	0.9	54.7	36.9	3.5

## 6.2.2 Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von Styrol

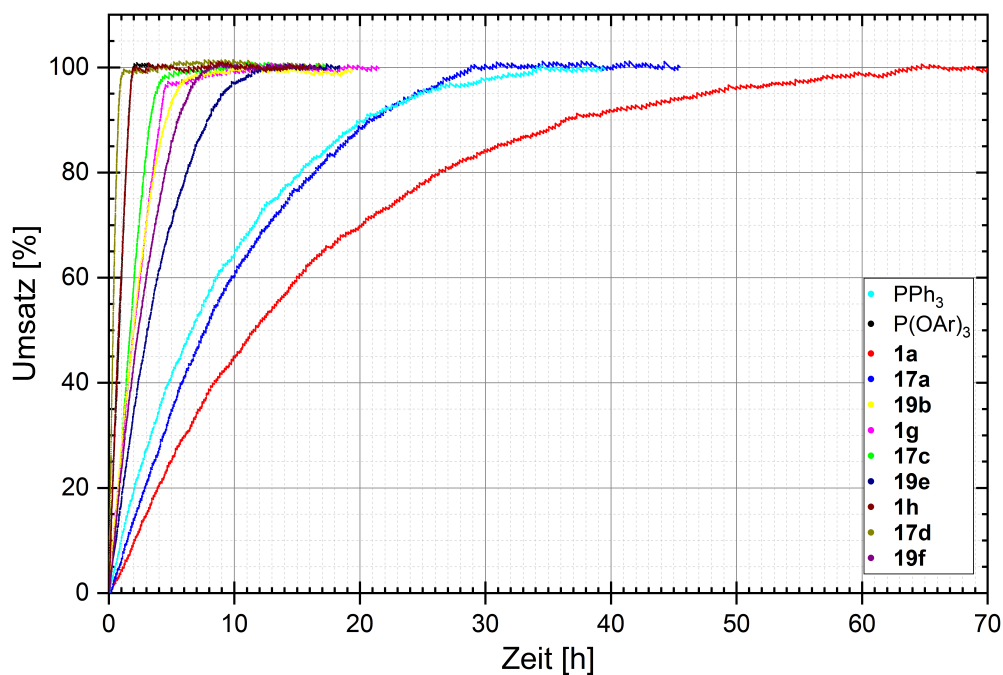
Neben den Octenen ist auch Styrol (**26**) ein häufig verwendetes Substrat in Studien über die Hydroformylierung von Alkenen. Bei diesem kann keine Isomerisierung der Doppelbindung stattfinden. Es entstehen ausschließlich das lineare Produkt **27a** und das verzweigte Produkt **27b**. Anders als bei 1-Octen (**24a**) liegt bei **26** das Produktverhältnis in der Regel auf der Seite des verzweigten Produkts **27b**, aufgrund der besseren Stabilisierung des entsprechenden intermediären Komplexes (siehe Kapitel 6.1.1; **Abbildung 6.6**, Komplex **D<sub>b</sub>**). Aber auch hier kann das Verhältnis beispielsweise durch bidentate Liganden nahezu komplett auf die Seite des linearen Produkts **27a** verschoben werden. Bei dem Produkt **27b** handelt es sich um ein chirales Molekül, was Styrol (**26**) auch zu einem interessanten Substrat für die asymmetrische Hydroformylierung macht (*vide infra*). Da es sich erneut um ein terminales Alken handelt, wurden die gleichen Reaktionsbedingungen und -führung, wie beim 1-Octen (**24a**) verwendet ( $c_0([\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]) = 1.0 \text{ mM}$ , 20 Äquivalente Ligand, Toluol als Lösungsmittel,  $p = 20 \text{ bar}$  und  $T = 70 \text{ °C}$ ; **Abbildung 6.17**). Abermals wurde aufgrund der abweichenden Dichte und des Molekulargewichts ein anderes Rhodium-zu-Substrat-Verhältnis eingesetzt (1:4370).



**Abbildung 6.17:** Reaktionsbedingungen und untersuchte Liganden in der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Styrol (**26**). l = linear, b = verzweigt (branched).

Die Hydroformylierung von Styrol (**26**) erreichte bei allen Liganden vollständigen Umsatz (**Abbildung 6.18**, **Tabelle 6.7**). Die höchste Aktivität zeigte der Komplex mit Phosphabarrelen **17d** als Ligand mit einer TOF von  $6810 \text{ h}^{-1}$ . Diese war mehr als doppelt so hoch, wie die Aktivitäten der Komplexe mit dem entsprechenden Phosphinin **1h** ( $2847 \text{ h}^{-1}$ ), beziehungsweise mit dem sterisch anspruchsvolle Phosphit ( $2930 \text{ h}^{-1}$ ). Die Einsätze von **1g**, **17c**, **19b** und **19f** als Liganden erreichten

ähnliche Aktivitäten mit TOFs zwischen  $1020 \text{ h}^{-1}$  und  $1220 \text{ h}^{-1}$ . Der Katalysator mit Phosphasemibullvalen **19e** ist geringfügig weniger aktiv. Der Einsatz von Triphenylphosphin, **1a** und **17a** führte nur zu niedrigen TOFs. Im Hinblick auf die Substituenten nimmt die Aktivität der Katalysatoren mit Phosphinin- und Phosphabarrelenliganden vom xyl- über tolyl- zum phenylsubstituierten Derivat ab, wohingegen bei den Hydroformylierungen mit den Phosphasemibullvalenliganden der Katalysator mit dem Phenylderivat **19b** am Aktivsten war.



**Abbildung 6.18:** Aus der Messung des Gasverbrauchs ermittelte zeitliche Veränderung des Umsatzes bei der Hydroformylierung von Styrol (**26**).

Das Verhältnis von linearem **27a** zum verzweigten Produkt **27b** variierte zwischen  $b/l = 3.2$  und  $b/l = 14.6$  (**Tabelle 6.7**). Die Hydroformylierung mit dem aktivsten Katalysator Rh/**17d** weist eine geringe Selektivität auf ( $b/l = 5.9$ ). Am Selektivsten war der Katalysator mit Triphenylphosphin ( $b/l = 14.6$ ), jedoch mit nur einer geringen Aktivität ( $440 \text{ h}^{-1}$ ). Die höchste Selektivität bei einer einigermaßen hohen Aktivität ( $2930 \text{ h}^{-1}$ ) zeigte der Komplex mit dem sterisch anspruchsvollen Phosphit. Die Hydroformylierungsreaktionen mit den Phosphininen **1a**, **1g** und **1h** waren nur wenig selektiv. Bei den Phosphabarrelenen und Phosphasemibullvalenen wiesen die Hydroformylierungsreaktionen mit den Phenylderivaten **17a** und **19b** die höchste Selektivität auf.

**Tabelle 6.7:** Ergebnisse der Hydroformylierung von Styrol (**26**).

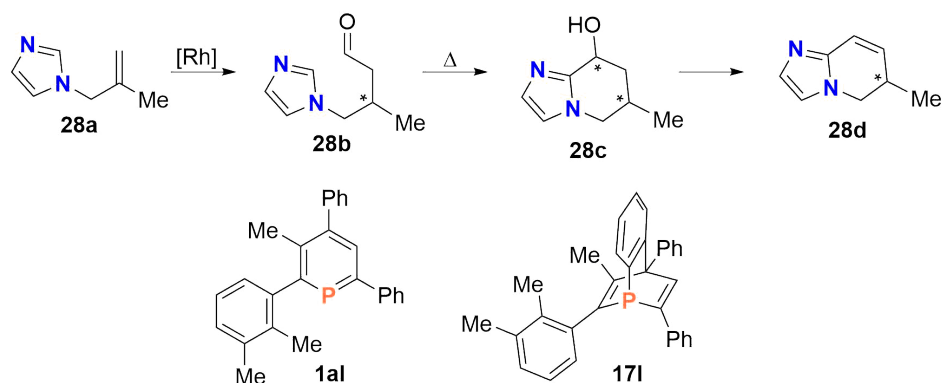
Ligand	Umsatz [%]	TON	TOF (0-20%) [h <sup>-1</sup> ]	<b>27b</b> [%]	<b>27a</b> [%]	b/1
PPh <sub>3</sub>	100.0	4370	437	93.6	6.4	14.6
P(OAr) <sub>3</sub>	100.0	4370	2932	92.0	8.0	11.5
<b>1a</b>	100.0	4370	226	81.8	18.2	4.5
<b>1g</b>	100.0	4370	1171	86.2	13.8	6.2
<b>1h</b>	100.0	4370	2847	76.1	23.9	3.2
<b>17a</b>	100.0	4370	305	91.1	8.9	10.2
<b>17c</b>	100.0	4370	1119	89.0	11.0	8.1
<b>17d</b>	100.0	4370	6810	85.6	14.4	5.9
<b>19b</b>	100.0	4370	1222	91.6	8.4	10.9
<b>19e</b>	100.0	4370	795	89.3	10.7	8.3
<b>19f</b>	100.0	4370	1021	89.0	11.0	8.1

### 6.2.3 Tandem-Reaktion: Rhodium-katalysierte Hydroformylierung und Cyclisierung

Die von der Gruppe um MÜLLER entwickelte Tandem-Reaktion ermöglicht die Eintopfsynthese von chiralen bicyclischen Imidazolderivaten. Diese verfügen über das gleiche Grundgerüst wie die biologisch aktiven Statin-Derivate, beispielsweise Nagstatin.<sup>[218]</sup> Das Allylimidazol **28a** untergeht im ersten Schritt eine Rhodium-katalysierte Hydroformylierung. Beim Produkt **28b** handelt es sich um ein chirales Aldehyd, sodass auch die asymmetrische Hydroformylierung interessant wäre. Der zweite Schritt ist eine thermische, intramolekulare Cyclisierung zwischen dem C2-Kohlenstoffatom des Imidazols und der neugebildeten Aldehydgruppe. Dieser Schritt verläuft unkatalysiert und damit in jedem Fall nicht stereoselektiv.<sup>[218,226,227]</sup> Der Alkohol **28c** kann jedoch beispielsweise in das cyclische Alken **28d** überführt werden, welches nur über das durch die Hydroformylierung selektiv eingeführte Chiralitätszentrum verfügt (**Abbildung 6.19**). Die gebildete Doppelbindung könnte wiederum durch asymmetrische Reaktion weiter funktionalisiert werden.

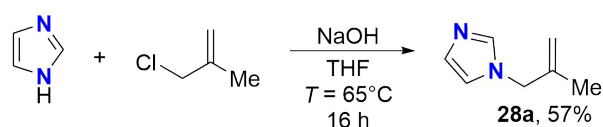
Neben Triphenylphosphin und einem sterisch anspruchsvolle Phosphit testete die Gruppe um MÜLLER auch Triarylphosphinin **1al** und das entsprechende Triarylbenzophosphabarrelen **17l** als Liganden in der Reaktion. Liganden mit starken

$\pi$ -Akzeptoreigenschaften zeigten in der Reaktion nur eine geringe Aktivität. Die besten Resultate wurden mit dem Phosphabarrelen **171** erhalten. Während die Hydroformylierung schon bei  $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$  abläuft, benötigt die Cyclisierung eine Temperatur von  $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[218,226,227]</sup> Phosphasemibullvalene könnten aufgrund ihrer Chiralität eine interessante Option für eine asymmetrische Hydroformylierungsreaktion darstellen. Zunächst wurde jedoch die generelle Aktivität untersucht werden.



**Abbildung 6.19:** Tandem-Reaktion zu bicyclischen Imidazolderivaten (oben); von der Gruppe um MÜLLER eingesetztes Triarylphosphinin **1aI** und Triarylbenzophosphabarrelen **171** (unten).

Die Synthese des Allylimidazols **28a** erfolgte unter inerten Bedingungen aus 3-Chloro-2-methylpropen und Imidazol in Tetrahydrofuran (**Abbildung 6.20**). Das verwendete Natriumhydroxid wurde im Vorfeld getrocknet. Das Produkt wurde nach Destillation als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 57% erhalten.

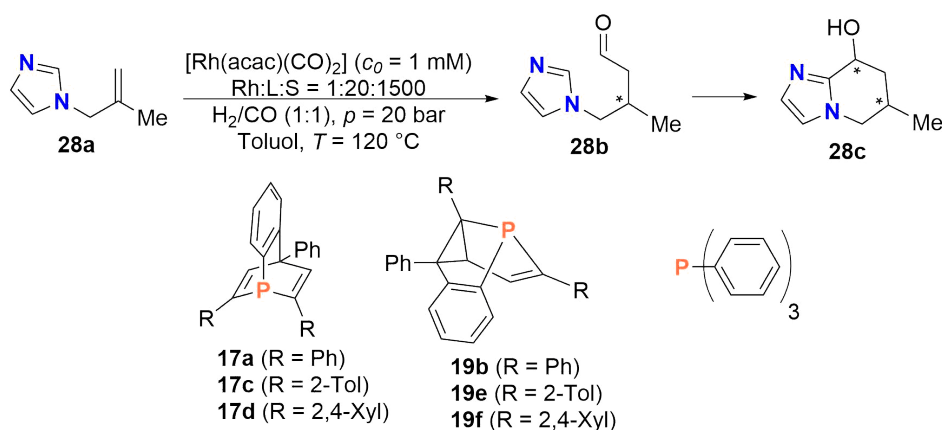


**Abbildung 6.20:** Synthese von 1-(2-Methylallyl)-1H-imidazol (**28a**).

Aufgrund der Ergebnisse der Gruppe um MÜLLER<sup>[218]</sup> wurde auf den Einsatz des sterisch anspruchsvollen Phosphits und der Phosphinine verzichtet. Die Reaktionen wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen ( $c_0([\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]) = 1.0\text{ mM}$ , Toluol als Lösungsmittel,  $p = 20\text{ bar}$ ,  $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$  und Rhodium-zu-Ligand-zu-Substrat-

## 6 Anwendung der synthetisierten Phosphor(III)verbindungen

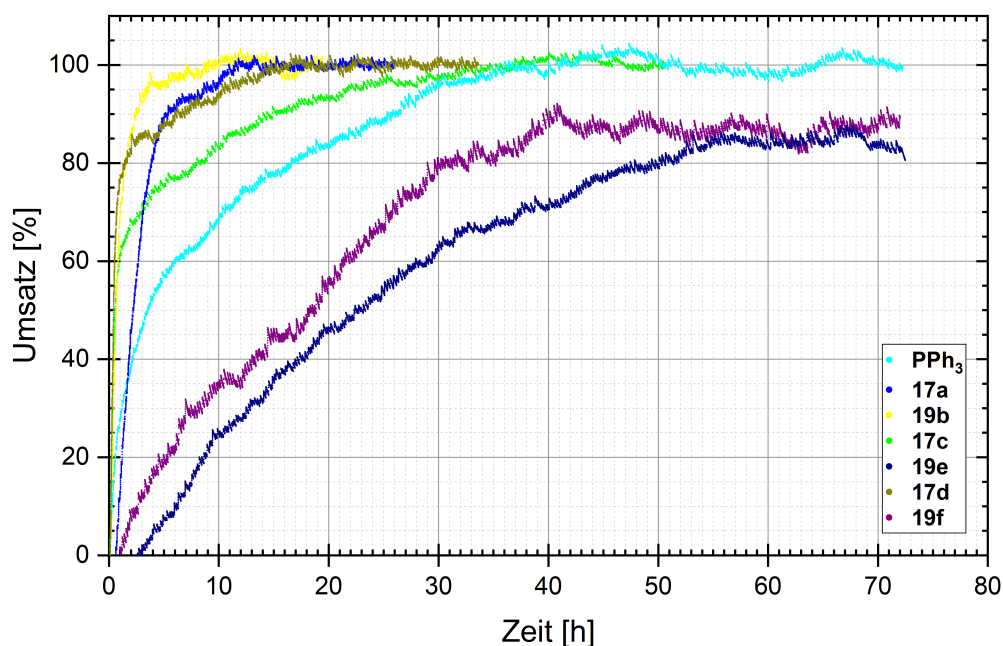
Verhältnis von 1:20:1500)<sup>[218]</sup> durchgeführt (**Abbildung 6.21**). Der einzige Unterschied in der Reaktionsführung stellte die Präformierung dar. Da das Substrat aus apparativen Gründen nicht unter Druck zugeben werden kann, fand diese bei  $T = 70\text{ °C}$  unterhalb des Siedepunkts von Toluol statt. Nach Zugabe des Substrats wurde der Autoklav schnell auf  $T = 120\text{ °C}$  geheizt. Die thermische Ausdehnung, die dem Gasverbrauch entgegen wirkt, führte zu kleinen Abweichungen am Anfang der Messung des Gasverbrauchs. Dementsprechend sind die ermittelten TOFs geringfügig niedriger als die tatsächlichen Werte, jedoch ist die Relation der Werte untereinander unbeeinflusst. Aufgrund der Folge-reaktion wurden alle Katalysen für 72 Stunden durchgeführt.



**Abbildung 6.21:** Reaktionsbedingungen und verwendete Liganden in der Tandem-Reaktion.

In **Abbildung 6.22** und **Tabelle 6.8** sind die Ergebnisse des Hydroformylierungsschritts gegeben. Die Aktivität der Cyclisierung wurde nicht bestimmt. Da es sich dabei jedoch um eine nicht-katalysierte, intramolekulare Reaktion handelt, hängt diese nur von der Konzentration des Aldehyd-Zwischenprodukts **28b** ab. Die Reaktionen mit den Phosphasemibullvalenen mit zusätzlichen Methylgruppen **19e** und **19f** erreichten beide keinen vollständigen Umsatz und weisen äußerst geringe Aktivitäten auf ( $36\text{ h}^{-1}$  und  $67\text{ h}^{-1}$ ). Die Katalysatoren mit den anderen Liganden erreichten in der Hydroformylierung alle vollständigen Umsatz. Die beiden entsprechenden Phosphabarrelene **17c** und **17d** waren die aktivsten Liganden ( $1170\text{ h}^{-1}$  und  $1300\text{ h}^{-1}$ ), während der Katalysator mit dem Phenylderivat nur eine geringe TOF von  $250\text{ h}^{-1}$  erreichte. Der Einsatz des Phenylderivats **19b** der Phosphasemibullvalene ergab eine akzeptable Aktivität ( $870\text{ h}^{-1}$ ), deutlich besser als beim Einsatz des Triphenylphosphins ( $520\text{ h}^{-1}$ ).





**Abbildung 6.22:** Aus der Messung des Gasverbrauchs ermittelte zeitliche Veränderung des Umsatzes von **28a** in der Tandem-Reaktion. Zur Übersichtlichkeit werden die Kurven nur bis zum Erreichen der Linearität gezeigt.

**Tabelle 6.8:** Ergebnisse der Hydroformylierung von **28a** in der Tandem-Reaktion.

Ligand	Umsatz [%]	TON	TOF (0-20%) [h <sup>-1</sup> ]
PPh <sub>3</sub>	100.0	1500	522
<b>17a</b>	100.0	1500	250
<b>17c</b>	100.0	1500	1174
<b>17d</b>	100.0	1500	1301
<b>19b</b>	100.0	1500	870
<b>19e</b>	84.5	1268	36
<b>19f</b>	87.1	1307	67

In allen Reaktionen war das cyclisierte Imidazol **28c** das Hauptprodukt. Jedoch war in allen Fällen die thermische Cyclisierungsreaktion nach 72 Stunden nicht abgeschlossen und es wurde ebenfalls **28b** nachgewiesen (**Tabelle 6.9**). Aufgrund der guten Aktivität des Triphenylphosphasemibullvalens **19b** wurde in Vorbereitung auf eine mögliche asymmetrische Katalyse die Reaktion auch bei  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Bei

dieser Temperatur findet die Cyclisierung von **28b** nicht mehr statt, jedoch wird in der Regel bei niedrigen Temperaturen eine höhere Stereoselektivität erreicht.<sup>[1]</sup> Nach Abschluss der Hydroformylierung kann die Bildung von **28c** durch Erhöhung der Reaktionstemperatur initiiert werden. Nach 72 Stunden waren 75% des Edukts **28a** zum Aldehyd **28b** umgesetzt.

**Tabelle 6.9:** Produktverteilung in der Tandem-Reaktion von **28a**.

Ligand	<b>28a</b>	<b>28b</b>	<b>28c</b>
	[%]	[%]	[%]
PPh <sub>3</sub>	0.0	14.5	85.5
<b>17a</b>	0.0	10.2	89.8
<b>17c</b>	0.0	10.7	89.3
<b>17d</b>	0.0	10.4	89.6
<b>19b</b>	0.0	6.9	93.1
<b>19e</b>	15.5	21.2	63.3
<b>19f</b>	12.9	18.7	68.4
<b>19b*</b>	25.5	74.5	0.0

\*) Reaktion bei  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### 6.2.4 Diskussion der katalytischen Aktivität und Selektivität der untersuchten Liganden

Die getesteten Phosphorverbindungen zeigten bei den Rhodium-katalysierten Hydroformylierungsreaktionen der einzelnen Substrate ähnliche Trends. Die Verwendung des sterisch anspruchsvollen Phosphits  $\text{P}[\text{O}-(2,4\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3$  führte zu einem hochaktiven Katalysator. Bei der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von 1-Octen und *trans*-2-Octen war der entsprechende Komplex der aktivste. Jedoch wurde diese Aktivität, wie für starke  $\pi$ -Akzeptorliganden bekannt,<sup>[1]</sup> zulasten eines hohen Anteils an Isomerisierung erreicht.

Beim verwendeten Substrat Styrol und der Tandem-Reaktion war hingegen der Komplex mit dem Xylylphosphabarrelderivat **17d** der aktivste Katalysator. Während dieser bei 1-Octen noch eine gute Aktivität zeigte, war der Komplex bei *trans*-2-Octen nur mittelmäßig aktiv. Im Gegensatz zum Phosphitliganden fand beim Einsatz des Xylylphosphabarrelens **17d** nahezu keine Isomerisierung der Octen-Substrate statt.

Der jeweilig aktivste Phosphinin-Katalysator zeigt gute, jedoch niedrigere Aktivitäten als die Katalysatoren mit dem Phosphit beziehungsweise dem Xylylphosphabarrelen **17d**.

Wie bei den Hydroformylierungen der Octene mit dem Phosphit-basierten Katalysator, kam es, aufgrund der guten  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften, zu einem hohen Anteil an Isomerisierung.

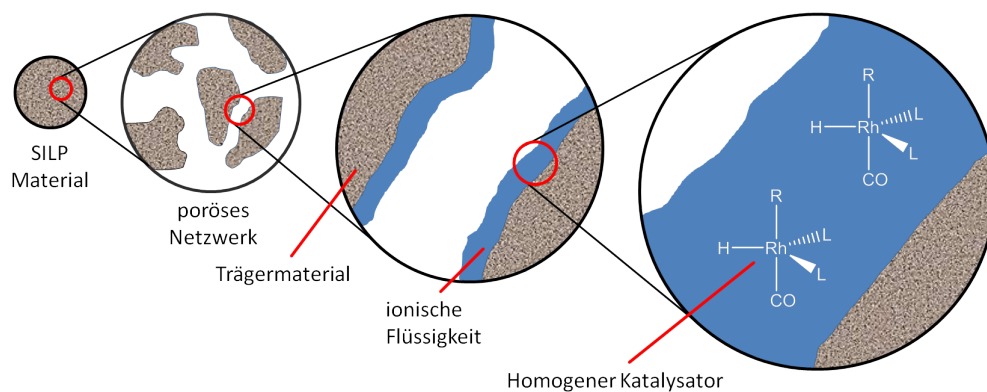
Die zusätzlichen Methylgruppen an den Substituenten hatten sowohl bei den Phosphininen als auch bei den Phosphabarrelenen einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Selektivität der Hydroformylierungen. Auf die Aktivität hingegen ist ein deutlicher Einfluss beobachtbar. Bei allen Substraten steigert die Methylgruppe in 2-Position der *ortho*-Arylsubstituenten die TOF signifikant. Im Fall von Styrol führt ebenfalls die Methylgruppe in 4-Position zu einer erheblichen Steigerung.

Während bereits beim Einsatz der Phosphabarrelene die Isomerisierung der Octene nur geringfügig stattfand, war der Anteil an Isomerisierung im Fall der Verwendung von Triphenylphosphin und den Phosphasemibullvalenen als Liganden nochmals geringer. Anders als bei den Phosphininen und Phosphabarrelenen führten bei den Phosphasemibullvalenen die zusätzlichen Methylgruppen zu geringen Aktivitäten. Die TOFs der Hydroformylierungen mit dem Phenylderivat **19b** waren dabei auf höheren oder zumindest ähnlichen Niveaus wie beim Einsatz des Triphenylphosphins, jedoch in allen Fällen deutlich unter den TOFs, die mit dem Xylylphosphabarrelen-basierten Katalysator **17d** erreicht wurden.

### 6.2.5 SILP-Hydroformylierung von Butenen

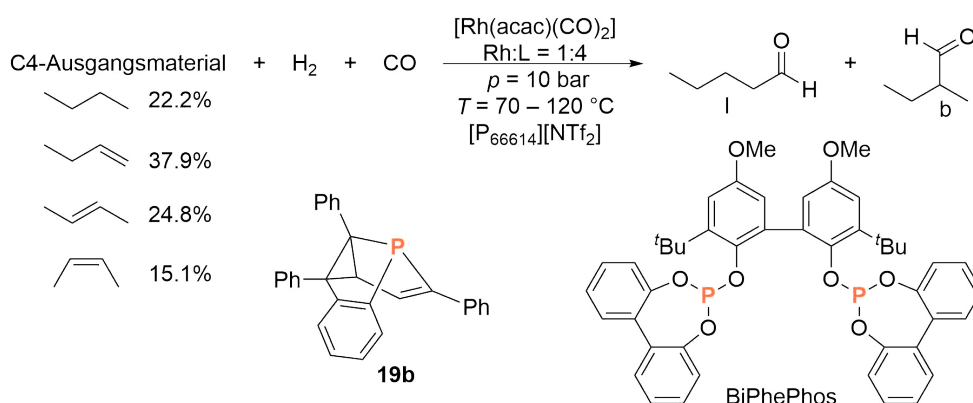
Als Substrate für die Hydroformylierung werden in der Industrie überwiegend kurzkettige Alkene eingesetzt. Neben der Entwicklung effizienterer Katalysatorsysteme für deren Hydroformylierung spielt auch der Aufwand bei der Abtrennung der Produkte und die Wiedergewinnung des Katalysators eine bedeutende Rolle. Ein Meilenstein war dabei das Rhône-Poulenc-Verfahren. Bei dieser Zweiphasenkatalyse liegt der Katalysator aufgrund hydrophiler Substituenten in der wässrigen Phase vor, während die Produkte die organische Phase bilden.<sup>[216]</sup> Ein neuerer Ansatz ist die „supported ionic liquid phase“-Katalyse (SILP-Katalyse). Bei dieser ist der Katalysator in einer auf einem Trägermaterial immobilisierten, ionischen Flüssigkeit gelöst (**Abbildung 6.23**). Aufgrund des extrem geringen Dampfdrucks von ionischen Flüssigkeiten kann die Reaktion im kontinuierlichen Gasstrom durchgeführt werden. Die Edukte (Alken, Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid) werden über den immobilisierten Katalysator geleitet und lösen sich in der ionischen Flüssigkeit. Nach der Hydroformylierung geht das Produkt wieder in die Gasphase über und wird durch den Gasstrom aus dem Reaktor geleitet.<sup>[217,228]</sup>

## 6 Anwendung der synthetisierten Phosphor(III)verbindungen



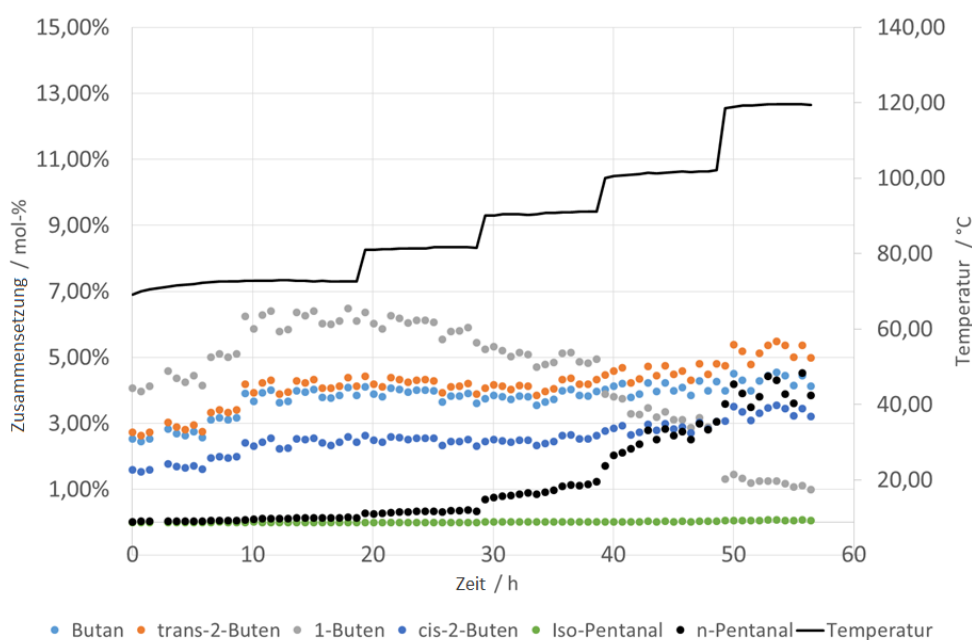
**Abbildung 6.23:** Illustration des SILP-Materials.

Um die Aktivität der Phosphasemibullvalene im Rahmen eines SILP-Katalysators zu testen, wurde mit der Gruppe um HAUMANN kooperiert.<sup>[229]</sup> Hierfür wurde der „nackte“ Katalysator-Präkursor ohne Ligand mit dem typische BiPhePhos- und Phosphasemibullvalen-Ligand **19b** verglichen (**Abbildung 6.24**). Der verwendete SILP-Katalysator (2 g) bestand aus kalziniertem Siliciumdioxid-Trägermaterial und  $[P_{66614}][NTf_2]$  als ionische Flüssigkeit ( $\alpha = 10\%$ ). Die Metallbeladung betrug 0.2% mit einem Rhodium-zu-Ligand-Verhältnis von 1:4. Die Katalyse wurde bei einem Druck von  $p = 10$  bar durchgeführt und die Temperatur schrittweise von  $T = 70$  °C auf  $T = 120$  °C erhöht. Das über die Katalysatoren geleitete Gas bestand aus Butan (3.4%), *cis*-2-Buten (2.3%), *trans*-2-Buten (3.8%), 1-Buten (5.8%), Wasserstoff (44.6%) und Kohlenstoffmonoxid (40.1%). Das ausströmende Gasgemisch wurde regelmäßig mittels GC analysiert.



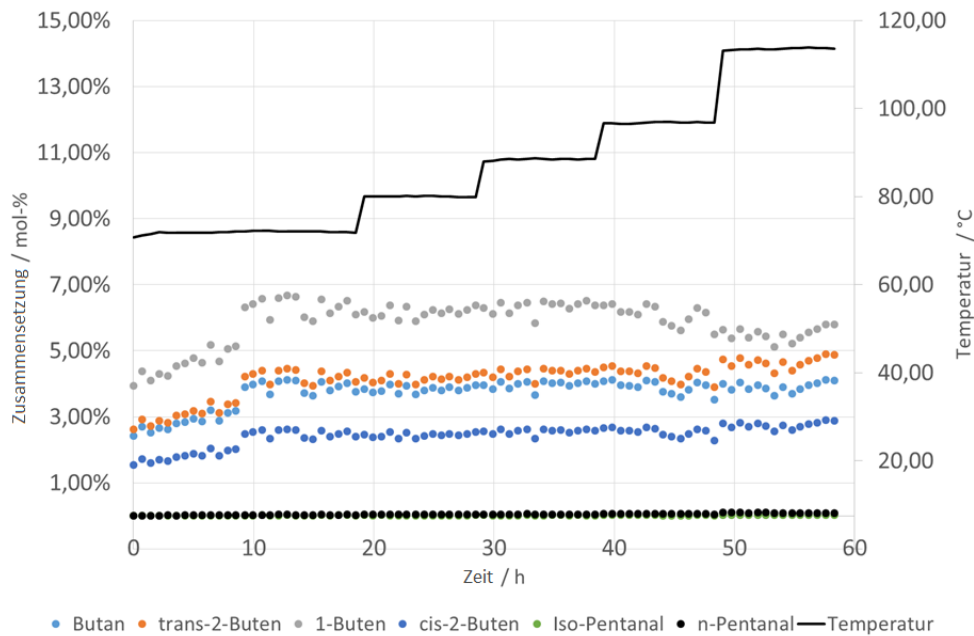
**Abbildung 6.24:** Reaktionsbedingungen der SILP-Hydroformylierung.

Die Hydroformylierung mit dem Referenzliganden BiPhePhos ergab, dass schon bei  $T = 70\text{ °C}$  in geringen Mengen die Aldehyde gebildet werden. Deren Bildung nahm mit steigender Temperatur zu (**Abbildung 6.25**). In dieser Reaktion wird sehr selektiv das lineare Produkt gebildet ( $l/b = 99:1$ ). In geringen Mengen findet auch die Isomerisierung der Doppelbindung statt. Der Katalysator ist nicht in der Lage, die 2-Butene zu hydroformylieren. Die Ergebnisse ohne Ligand (**Abbildung 6.26**) und mit dem Phosphasemibullvalen **19b** (**Abbildung 6.27**) waren ähnlich. Beide Reaktionen zeigten nur eine geringe Selektivität ( $l/b = 4:1$ ). Neben der Hydroformylierung wurde auch die Isomerisierung des 1-Butens zu 2-Buten beobachtet. Mit dem Phosphasemibullvalen **19b** als Ligand war die Aktivität des Katalysators für die Hydroformylierung deutlich höher, jedoch lag sie noch immer signifikant unter der des Referenzliganden BiPhePhos. Aufgrund der geringen Aktivität und Selektivität, sowie der fehlenden, wünschenswerten Isomerisierung des 2-Butens in 1-Buten, stellt **19b** keine gute Alternative für die SILP-Hydroformylierung von Butenen dar.

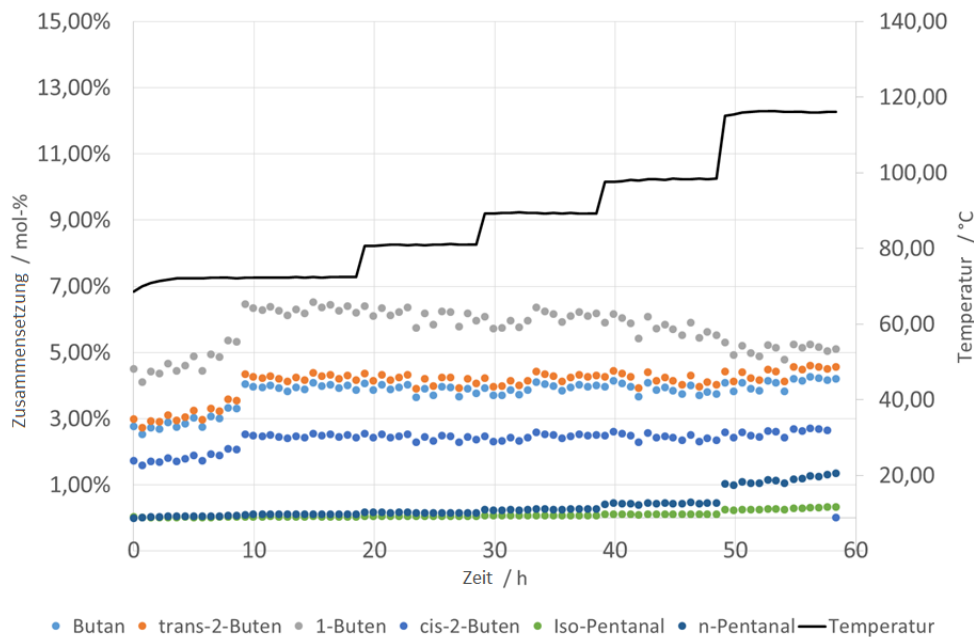


**Abbildung 6.25:** SILP-Hydroformylierung mit BiPhePhos: Zusammensetzung des Gasmisch gegen Zeit und Temperatur.

## 6 Anwendung der synthetisierten Phosphor(III)verbindungen



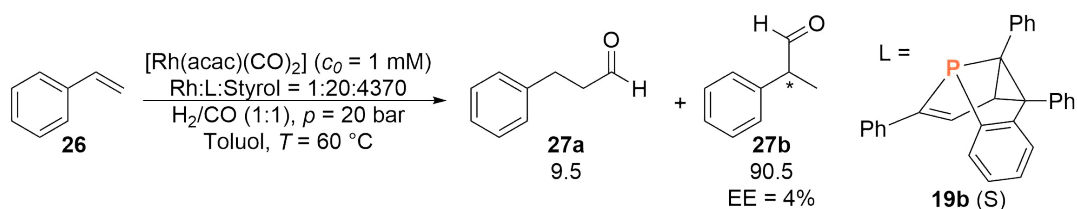
**Abbildung 6.26:** SILP-Hydroformylierung ohne Ligand: Zusammensetzung des Gasgemisch gegen Zeit und Temperatur.



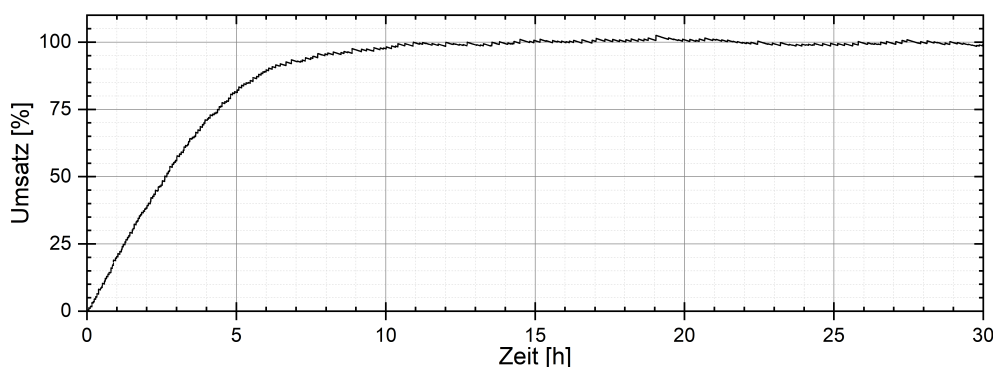
**Abbildung 6.27:** SILP-Hydroformylierung mit **19b**: Zusammensetzung des Gasgemisch gegen Zeit und Temperatur.

### 6.2.6 Asymmetrische Hydroformylierung von Styrol

Als Testsubstrat für die asymmetrische Hydroformylierung wurde Styrol (**26**) verwendet. Mit Ausnahme der Temperatur wurden die Reaktionsbedingungen (Rh:Ligand:Styrol von 1:20:4370,  $c_0([\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]) = 1.0 \text{ mM}$ , Toluol als Lösungsmittel und  $p = 20 \text{ bar}$ ) und Reaktionsführung der symmetrischen Hydroformylierung verwendet (siehe Kapitel 6.2.2). Die Selektivität von asymmetrischen Homogenkatalysen ist stark von der Temperatur abhängig. Eine niedrigere Temperatur kann zu einer deutlich höheren Selektivität führen.<sup>[1]</sup> Die Reaktion wurde daher bei  $T = 60 \text{ °C}$  durchgeführt. Als Ligand wurde das Produkt **19b** (S) der Reduktion aus Kapitel 5.2.4 verwendet, das Enantiomer mit S-Chiralität am Phosphoratom (**Abbildung 6.28**). Die niedrigere Temperatur führt erwartungsgemäß zu einer geringeren Aktivität, so verringerte sich die TOF von  $1220 \text{ h}^{-1}$  auf  $910 \text{ h}^{-1}$  (**Abbildung 6.29**). Das Verhältnis von verzweigtem **27b** zu linearem Produkt **27a** betrug 9.5 zu 1. Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen war bei der Hydroformylierung von Styrol (**26**) eine nur geringe Enantioselektivität zu beobachten. Die zwei Enantiomere des verzweigten Produkts **27b** wurden im Verhältnis von 52 zu 48 gebildet. Der Enantiomerenüberschuss betrug damit nur 4%.



**Abbildung 6.28:** Asymmetrische Hydroformylierung von Styrol (**26**) mit enantiomerenreinem Phosphasemibullvalen **19b** (S).



**Abbildung 6.29:** Aus der Messung des Gasverbrauchs ermittelte zeitliche Veränderung des Umsatzes bei der asymmetrischen Hydroformylierung von Styrol (**26**).

### 6.3 Zusammenfassung

Die Verwendung von Triarylphosphininen als Liganden in der Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von Alkenen führte zu guten Aktivitätswerten, solange der sterische Anspruch des Phosphoratoms durch eine Methylgruppe in 2-Position der *ortho*-Arylsubstituenten erhöht war. Diese zusätzlichen Methylgruppen hatten aber keinen Einfluss auf die Selektivität, die in allen getesteten Fällen gering war. Eine deutlich höhere Selektivität wurde durch den Einsatz der Phosphabarrelene erreicht. Mit Ausnahme des Substrats *trans*-2-Octen (**24b**) waren bei der Verwendung der Phosphabarrelene auch die Aktivitäten der Katalysatoren höher, sofern wie auch bei den Triarylphosphininen zusätzliche Methylgruppen vorhanden waren. Bemerkenswert war zudem, dass mit Styrol (**26**) als Substrat ebenfalls die Methylgruppen in 4-Position einen deutlich positiven Einfluss auf die Aktivität hatten. Sowohl bei den Triarylphosphininen als auch bei den Phosphabarrelenen stiegen die TOF-Werte vom Tolylderivat zum Xylylderivat deutlich an. Interessanterweise führten bei der Verwendung der Phosphasemibullvalene als Liganden die zusätzlichen Methylgruppen in beiden Positionen bei allen getesteten Substraten zu einer geringeren Aktivität und die besten Resultate wurden mit dem Phenylderivat **19b** erreicht. Die generellen Aktivitäten der Katalysatoren mit den Phosphasemibullvalenliganden waren niedriger, dafür verliefen die Reaktionen mit diesen am Selektivsten.

Der Einsatz von Phosphasemibullvalenen in der SILP-Hydroformylierung von Butenen und der asymmetrischen Hydroformylierung von Styrol (**26**) zeigte nur geringen Erfolg. In der SILP-Katalyse lag die Aktivität der Reaktion mit dem Triphenylphosphasemibullvalen **19b** zwar erheblich über der Reaktion ohne Ligand, aber deutlich unter der Aktivität der Reaktion mit dem Referenzligand BiPhePhos. Auch die Regioselektivität war geringer. In der asymmetrischen Hydroformylierung von Styrol (**26**) wurde lediglich ein Enantiomerenüberschuss von 4% erreicht. Jedoch stellt dies nur ein erstes Ergebnis dar. Bei anderen prochiralen Substraten, beispielsweise 2-Octen (**24b**) oder dem Allylimidazol **28a**, könnte die Enantioselektivität deutlich höher ausfallen. Zudem sollte die ausgearbeitete Methode der Enantiomerentrennung von 5-Phosphasemibullvalene (siehe Kapitel 5.2.4) auch auf substituierte Vertreter anwendbar sein. Es ist sehr wahrscheinlich, dass zusätzliche Substituenten einen positiven Effekt auf die Enantioselektivität der entsprechenden Katalysatoren in der asymmetrischen Hydroformylierung haben werden.







## Teil III

# Experimenteller Teil



# 7 Generelle Arbeitsweise

## 7.1 Reaktionsaufbau

Luft- und hydrolyseempfindliche Reaktionen wurden unter Luft- und Wasserausschluss in Schlenkgefäßen an einer Schlenkanlage mit einem Ölpumpenvakuum (bis zu  $10^{-3}$  mbar) unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die angegebenen Reaktionstemperaturen beziehen sich auf die Temperaturen des Heizmediums (meistens Silikonöl). Alle Reaktionen mit Ausnahme der Testreaktionen in J-Young-NMR-Röhrchen wurden mit einem elektrischen Magnetrührer gerührt.

Für die Reaktionen in der **Mikrowelle** wurde eine *Monowave 300* von der Firma *Anton Paar* verwendet. Die angegebene Temperatur wurde mittels IR-Thermometer an der Glaswand des Gefäßes gemessen.

Katalytische Reaktionen unter erhöhtem Druck wurden in 15 ml **Autoklaven** der Firma *AMTECH* durchgeführt. Die Reaktoren wurden mit Heizrührgeräten der Firma *AMTECH* geheizt und es wurde im Vorfeld eine Temperaturkalibrierung vorgenommen, sodass die angegebenen Temperaturen den tatsächlichen Reaktionstemperaturen entsprechen. Vor jeder Benutzung wurden die Autoklaven für 1 Stunde auf  $T = 130$  °C geheizt und in dieser Zeit sechsmal evakuiert und mit Argon geflutet. Nach Abkühlen auf die Reaktionstemperatur wurde vor der Zugabe der Reaktionslösungen die Autoklaven nochmals evakuiert und mit dem Reaktivgas geflutet. Für die Aufnahmen des Gasverbrauchs wurden eine *GDU-1000* von der Firma *AMTECH* zwischen Gasflasche und Autoklaven geschaltet.

Für photochemische Reaktionen unter UV-Licht wurde eine **UV-Lampe** vom Typ *Blak-Ray B-100AP* (100 Watt) der Firma *UVP* verwendet und die Proben aus einer Entfernung von ungefähr 15 cm bestrahlt.

## 7.2 Chromatographie

Die **Dünnschicht-Chromatogramme** wurden standardmäßig auf  $\text{SiO}_2$ -Fertigplatten *Kieselgel 60 F254* der Firma *Merck* durchgeführt.

Für die **Säulenchromatographie** wurde eine *PuriFlash XS 420* der Firma *Interchim* mit sphärischen Kieselgel der Korngröße 30  $\mu\text{m}$  von der Firma *Interchim* verwendet. Wenn nicht anders angegeben, wurde als mobile Phase *n*-Hexan und Ethylacetat verwendet.

Für die Analytik mittels **Gaschromatographie (GC)** wurde eine *GC-2010 Plus* von der Firma *Shimadzu* verwendet. Es wurden die Säulen *Optima 5 (30 m x 0.32 mm)* und *Beta DEX 225 (30 m x 0.25 mm)* verwendet. Als Detektor wurde der eingebaute FID-Detektor genutzt. Als Trägergas wurde Helium verwendet.

Für die Analytik wurde eine **Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)** des Typs *LC-20AD* der Firma *Shimadzu* mit der Säule *Chiralcel OD-H (0.46 cm \* 25 cm)*, Entgaser *DFU-20A<sub>3</sub>*, Autosampler *SIL-20A HT*, UV/VIS-Detektor *SPD-20 A* und Säulenofen *CTO-20AC* verwendet. Für die semipräparative HPLC wurde eine *UFLC* von der Firma *Shimadzu* mit der Säule *Chiralpak IC* verwendet.

### 7.3 Charakterisierung

**Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie):** NMR-Spektren wurden an den Geräten *ECZ 400* (400 MHz), *ECX 400* (400 MHz), *ECZ 600* (600 MHz) und *ECP 500* (500 MHz) von der Firma *JOEL* und *DPX 400* (400 MHz) und *AVANCE 500* (500 MHz) von der Firma *Bruker* aufgenommen. Die NMR-Proben wurden, wenn nicht anders angegeben, bei  $T = 20^\circ\text{C}$  gemessen. Die chemische Verschiebung ( $\delta$ ) der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren ist in Teile pro Million (ppm) relativ zu Tetramethylsilan angegeben, der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren relativ zu 85%-ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren relativ zu  $\text{CCl}_3\text{F}$ , der  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren relativ zu  $\text{Me}_2\text{Se}$  mit 5% Benzol- $d_6$ , der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren relativ zu 15%-ige  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in  $\text{CDCl}_3$  und der  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren relativ zu 1.1 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  in  $\text{D}_2\text{O}$ . Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektern wurden mit dem Signal des deuterierten Lösungsmittel referenziert (**Chloroform- $d_1$** :  $\delta(^1\text{H}) = 7.26$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 77.16$  ppm; **Dichlormethan- $d_2$** :  $\delta(^1\text{H}) = 5.32$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 53.84$  ppm; **Tetrahydrofuran- $d_8$** :  $\delta(^1\text{H}) = 1.72$  ppm und 3.58 ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 67.21$  ppm und 25.31 ppm; **Benzol- $d_6$** :  $\delta(^1\text{H}) = 7.16$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 128.06$  ppm; **Acetonitril- $d_3$** :  $\delta(^1\text{H}) = 1.94$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 118.28$  ppm und 1.32 ppm; **Dimethylsulfoxid- $d_6$** :  $\delta(^1\text{H}) = 2.50$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 39.52$  ppm; **Aceton- $d_6$** :  $\delta(^1\text{H}) = 2.05$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 206.26$  ppm und 29.84 ppm).

**Massenspektrometrie (MS):** Die massenspektrometrischen ESI-TOF-Messungen wurden am *6210 ESI-TOF* der Firma *Agilent* durchgeführt. Die massenspektrometrischen APCI-Quadrupol-Messungen wurden am *expressionL* der Firma *Advion* durchgeführt.

**Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie):** IR-Spektren wurden auf einem *FTIR-ATR Nicolet iS10* Spektrometer und einem *Nicolet Nexus* Spektrometer der Firma *Thermo Scientific* aufgenommen.

**Röntgendiffraktometrie (XRD):** Molekülstrukturen im Kristall wurden an einem *D8 Venture* der Firma *Bruker* mit Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$  nm) Strahlung bei  $T = 100$  K vermessen.

**Cyclovoltammetrische Messungen** wurden mit einem Potentiostat der Firma *Autolab* in frisch destillierten und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. Als Leitsalz wurde [N<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] ( $c = 0.1$  M) verwendet. Die Referenzierung erfolgte mit Hilfe von Decamethylferrocen gegen Ferrocen.<sup>[143]</sup> Ein drei Elektroden-Aufbau wurde benutzt, mit glasartiger Kohlenstoff-Arbeits Elektrode, gewickelter Platindraht-Gegenelektrode und Silberdraht-Referenzelektrode.

## 7.4 Chemikalien

Tris(trimethylsilyl)phosphin (P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) wurde von Dorian Reich und Markus Peschke gemäß Literaturvorschrift<sup>[94,230]</sup> hergestellt. Triphenylsilylphosphaalkin (**4d**, ungefähr 30% rein) wurde von Sinan Adrian und Tim Görlich gemäß Literaturvorschrift<sup>[137]</sup> hergestellt. Natriumphosphaethynolat wurde von Dr. Massimo Rigo gemäß Literaturvorschrift<sup>[110]</sup> hergestellt. *tert*-Butylphosphaalkin (**4a**) wurde von Dr. Julian Sklorz gemäß Literaturvorschrift<sup>[24]</sup> hergestellt.

Alle verwendeten Chemikalien sowie die deuterierten Lösungsmittel (99.5 Atom%D) wurden von kommerziellen Chemikalienanbieter (*Aldrich, Alfa Aesar, abcr, Merck, etc.*) erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Wenn notwendig, wurden Spuren von Luft durch Ultraschallentgasen oder Freeze-Pump-Thaw-Verfahren entfernt und Spuren an Feuchtigkeit durch Ausheizen unter Vakuum, CaH<sub>2</sub> oder Molekularsiebe (3 o. 4 Å) entfernt. Die trockenen Lösungsmittel *n*-Pentan, *n*-Hexan, Acetonitril, Toluol und Dichlormethan wurden dem Solventsystem *MB SPS-800* der Firma *MBraun* entnommen. Toluol (für die homogene Übergangsmetallkatalysen) und Diethylether wurden über Natrium/Benzophenon und Tetrahydrofuran und Ethylenglycoldimethylether über Kalium/Benzophenon getrocknet und unter Argon destilliert. Deuterierte Lösungsmittel wurden über CaH<sub>2</sub> (Dichlormethan, Acetonitril) oder Natrium-Kalium-Legierung (Tetrahydrofuran, Benzol) getrocknet.

## 7.5 DFT-Berechnungen

Die **Berechnungen der Grenzorbitale von Phosphininen und Phosphininseleniden, deren energetischen Lage und die Verteilung der Elektronendichte** wurden von Dr. Martin M. Papke (Freie Universität Berlin) und M.Sc. Daniel S. Frost (Freie Universität Berlin) durchgeführt. Die DFT-Berechnungen wurden mit dem Programm-Paket ORCA 4.0.1.2 durchgeführt.<sup>[231,232]</sup> An mit dem Programm Avogadro<sup>[233]</sup> erstellten Molekülstrukturen wurden Geometrieoptimierungen durchgeführt, wobei die von GRIMME und Mitarbeiter entwickelte PBEh-3c Methode verwendet wurde.<sup>[234,235]</sup> 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.<sup>[236,237]</sup> Des Weiteren wurden für alle Berechnungen empirische Van der Waals Korrekturen (D3) genutzt.<sup>[238–241]</sup> 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- $\zeta$ -Valenz-Basissätze (def2-TZVP) wurden auf alle Atome angewendet.<sup>[242]</sup> Single-Point-Berechnungen wurden unter Verwendung des B3LYP-Funktional mit der RIJCOSX-Approximation durchgeführt.<sup>[243–249]</sup> Lösungsmittelleffekte wurden mit dem Conductor-like-Polarizable-Continuum-Modell (CPCM) berücksichtigt.<sup>[250–253]</sup> Die Visualisierung der Grenzmolekülorbitale erfolgte mit dem frei zugänglichen Avogadro-Programm-Paket 1.2.0.<sup>[233]</sup>

Die **Berechnungen der Gasphasenbasizität von Phosphininen** wurden von Dr. Tobias Böttcher (Albert-Ludwigs-Universität Freiburg) durchgeführt. Die DFT-Berechnungen wurden mit dem Programm TURBOMOLE<sup>[254,255]</sup> durchgeführt, mit Ausnahme der DLPNO-CCSD(T)<sup>[256,257]</sup>-single-point-Berechnungen, welche mit ORCA durchgeführt wurden.<sup>[258–260]</sup> DFT Optimierungen wurden auf B3LYP<sup>[236,237]</sup>-D3(BJ)/def2-TZVPP<sup>[242]</sup>-Niveau mit RI-J-Hilfsbasissatz<sup>[261]</sup> und D3<sup>[239]</sup>(BJ)<sup>[238]</sup>-Dispersionskorrektur durchgeführt. Die Schwingungsfrequenzen wurden auf dem gleichen Niveau mit dem AOFORCE<sup>[262,263]</sup>-Modul analytisch berechnet und alle Strukturen repräsentieren wahre Minima ohne imaginäre Frequenzen auf der jeweiligen Hyperfläche. Die thermischen Beiträge zu den ab-initio-Reaktionsenergien wurden unter Einbeziehung von Nullpunktsenergie und thermischen Beiträgen zur Enthalpie/Entropie berechnet (FREEH tool, nicht skalierte). Für chirale Moleküle wurden Standardentropien durch Addition von  $R \ln 2$  korrigiert, um das Enantiomer zu berücksichtigen.



Ab-initio-Berechnungen: MP2/A'VXZ- und DLPNO-CCSD(T)/A'VXZ-single-point-Berechnungen mit korrelationskonsistenten Basissätzen wurden mit A'VXZ = cc-pVXZ für H,<sup>[264]</sup> aug-cc-pVXZ für 2,<sup>[265]</sup> und aug-cc-pV (X + d) Z für 3,<sup>[266]</sup> Reihenelemente (X = D, Q) und entsprechende RI-C-Hilfsbasissatz durchgeführt.<sup>[267]</sup> Die DLPNO-CCSD(T)-Berechnungen wurden mit demselben A'VDZ-Orbital- und RI-C-Hilfsbasissatz, wie die entsprechenden MP2-Berechnungen durchgeführt. Um die Genauigkeit zu verbessern, wurde das von LIAKOS *et al.*<sup>[268]</sup> definierte Kürzungsschema „TIGHTPNO“ (TCutPNO 1.0e<sup>-7</sup>, TCutPairs 1.0e<sup>-5</sup>, TCutMKN 1.0e<sup>-4</sup>) angewendet. Die für die Einzelpunktberechnungen verwendeten Strukturen hatten eine B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVPP-Qualität.

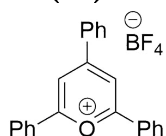
Die **Berechnungen der Grenzorbitale und der Verteilung der Elektronendichte der Phosphinin-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Addukte 12a und 12b** wurden von Dr. Tobias Böttcher (Albert-Ludwigs-Universität Freiburg) durchgeführt. QTAIM-Berechnungen wurden mit MULTIWFN 3.6<sup>[269]</sup> Programmpaket durchgeführt. Die wfn-Datei wurde mit TURBOMOLE<sup>[254,255]</sup> generiert. Die Koordinaten der Atome wurden aus den Kristallstrukturen übernommen und die Positionen der H-Atome wurden auf BP86-D3(BJ)/def-TZVP-Niveau optimiert.



# 8 Ausgangsverbindungen für die Phosphininsynthese

## 8.1 Synthese der Pyryliumsalze

### 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluorborat (2a)



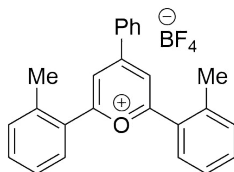
In ein Mikrowellengefäß wurde Acetophenon (5.83 ml, 6.01 g, 50.0 mmol, 2 Äq.), Benzaldehyd (2.54 ml, 2.65 g, 25.0 mmol, 1 Äq.) und  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (6.81 ml, 8.10 g, 50.0 mmol, 2 Äq.) gegeben, in der Mikrowelle innerhalb von 2 Minuten auf  $T = 150^\circ\text{C}$  erhitzt und die Temperatur für 10 Minuten gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde in Diethylether gegeben und bei  $T = 4^\circ\text{C}$  ausgefällt. Nach der Filtration wurde der Rückstand in Methanol umkristallisiert. Das Produkt **2a** wurde als gelber Feststoff (3.17 g, 8.01 mmol, 64%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Dimethylsulfoxid- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.12 (s, 2 H), 8.61–8.51 (m, 6 H), 7.92–7.83 (m, 3 H), 7.83–7.73 (m, 6 H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Dimethylsulfoxid- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 170.2, 165.3, 135.3, 135.2, 132.6, 130.1, 130.0, 130.0, 129.2, 128.9, 115.3.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[270]</sup>

### 4-Phenyl-2,6-di(2-tolyl)pyryliumtetrafluorborat (2b)



In neun Mikrowellengefäßen wurden jeweils Benzaldehyd (1.9 ml, 2.0 g, 18.8 mmol, 1 Äq.), 2-Methylacetophenon (4.9 ml, 5.0 g, 37.2 mmol, 2 Äq.) und  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (6.3 ml, 7.5 g,

46.3 mmol, 2 Äq.) gegeben, in der Mikrowelle innerhalb von 2 Minuten auf  $T = 150\text{ °C}$  erhitzt und die Temperatur für 10 Minuten gehalten. Die vereinigten Reaktionsgemische wurden in Diethylether gegeben und bei  $T = 4\text{ °C}$  ausgefällt. Nach der Filtration wurde der Rückstand in Methanol umkristallisiert. Das Produkt **2b** wurde als grün-gelber Feststoff (16.8 g, 39.6 mmol, 47%) isoliert.

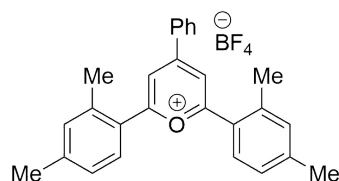
**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.29 (s, 2 H), 8.13 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 7.98 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2 H), 7.74–7.55 (m, 5 H), 7.49 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2 H), 7.43 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2 H), 2.62 (s, 6 H).

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Acetonitril- $d_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.29 (s, 2 H), 8.27 (dd,  $J = 8.5, 1.2$  Hz, 2 H), 8.00 (dd,  $J = 8.1, 1.4$  Hz, 2 H), 7.88–7.82 (m, 1 H), 7.80–7.72 (m, 2 H), 7.68 (td,  $J = 7.6, 1.4$  Hz, 2 H), 7.59–7.52 (m, 4 H), 2.65 (s, 6 H).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Acetonitril- $d_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 174.9, 167.0, 139.9, 136.4, 135.0, 133.8, 133.5, 132.3, 131.2, 130.5, 128.2, 21.2.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[119]</sup>

#### 4-Phenyl-2,6-di(2,4-xyl)pyryliumtetrafluorborat (**2c**)

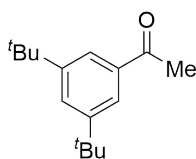


In sechs Mikrowellengefäßen wurden jeweils 2,4-Dimethylacetophenon (8.5 ml, 8.5 g, 57.3 mmol, 2 Äq.), Benzaldehyd (2.9 ml, 3.0 g, 28.7 mmol, 1 Äq.) und  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (8.0 ml, 9.5 g, 58.8 mmol, 2 Äq.) gegeben, in der Mikrowelle innerhalb von 2 Minuten auf  $T = 150\text{ °C}$  erhitzt und die Temperatur für 10 Minuten gehalten. Die vereinigten Reaktionsgemische wurden in Diethylether gegeben und bei  $T = 4\text{ °C}$  ausgefällt. Nach der Filtration wurde der Rückstand in Methanol umkristallisiert. Das Produkt **2c** wurde als gelbgrüner Feststoff (15.2 g, 33.6 mmol, 39%) isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.25 (s, 2 H), 8.13 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.90 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 7.73–7.58 (m, 3 H), 7.31 (d,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 7.28–7.22 (m,  $J = 7.7$  Hz, 2 H), 2.60 (s, 6 H), 2.45 (s, 6 H).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 173.7, 165.9, 145.5, 138.5, 134.9, 133.5, 133.0, 131.7, 130.3, 129.7, 128.5, 126.5, 118.3, 21.7, 21.3.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[60]</sup>

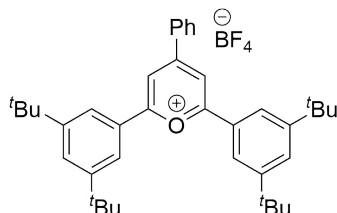
**3,5-Di-*tert*-butylacetophenon**

Die Synthese erfolgte entsprechend der Literaturvorschrift.<sup>[120]</sup> Innerhalb von 20 Minuten wurde bei  $T = -78\text{ °C}$  Methyllithium (1.6 M in Diethylether, 100 ml, 160 mmol, 2.5 Äq.) zu 3,5-Di-*tert*-butylbenzoesäure (15.1 g, 64.4 mmol, 1 Äq.) in Diethylether (500 ml) getropft und für weitere 3 Stunden gerührt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit Wasser (100 ml) gequenchet. Das Produkt wurde mit Diethylether (3 x 100 ml) extrahiert und die organischen Phasen mit Wasser (2 x 100 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat wurde das Produkt per Säulenchromatographie als farbloses Öl (12.0 g, 51.6 mmol, 80%, Lit:<sup>[120]</sup> 83%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7.83 (d,  $J = 1.9$  Hz, 2 H), 7.66 (t,  $J = 1.9$  Hz, 1 H), 2.62 (s, 3 H), 1.37 (s, 18 H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 198.9, 151.3, 137.0, 127.4, 122.6, 35.1, 31.5, 26.9.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[120]</sup>

**2,6-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-4-phenylpyryliumtetrafluorborat (2d)**

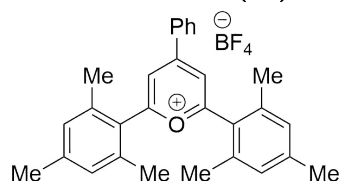
In ein Mikrowellengefäß wurden 3,5-Di-*tert*-butylacetophenon (7.22 g, 31.1 mmol, 2 Äq.), Benzaldehyd (1.57 ml, 1.65 g, 15.5 mmol, 1 Äq.) und  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (4.23 ml, 5.04 g, 31.1 mmol, 2 Äq.) gegeben, in der Mikrowelle innerhalb von 2 Minuten auf  $T = 150\text{ °C}$  erhitzt und die Temperatur für 10 Minuten gehalten. Die vereinigten Reaktionsgemische wurden in Diethylether gegeben und bei  $T = 4\text{ °C}$  ausgefällt. Das Produkt **2d** wurde nach Filtration als gelber Feststoff (2.90 g, 4.67 mmol, 60%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 8.58 (s, 2 H), 8.33 (d,  $J = 7.10$  Hz, 2 H), 8.13 (d,  $J = 1.70$  Hz, 4 H), 7.86 (t,  $J = 1.70$  Hz, 2 H), 7.76–7.60 (m, 3 H), 1.46 (s, 36 H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = 171.3, 166.1, 153.5, 134.8, 132.7, 130.4, 130.3, 130.1, 128.7, 123.1, 115.1, 35.5, 31.4.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[120]</sup>

### 2,6-Dimesityl-4-phenylpyryliumtetrafluorborat (2e)

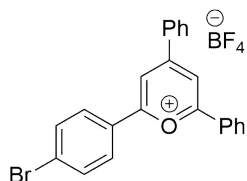


Methode A: In ein Mikrowellengefäß wurden 2,4,6-Trimethylacetophenon (1.90 g, 11.7 mmol, 2 Äq.), Benzaldehyd (0.62 g, 5.8 mmol, 1 Äq.) und  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (1.6 ml, 1.8 g, 9.9 mmol, 1.7 Äq.) gegeben, in der Mikrowelle innerhalb von 2 Minuten auf  $T = 150^\circ\text{C}$  erhitzt und die Temperatur für 10 Minuten gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde in Diethylether gegeben und bei  $T = 4^\circ\text{C}$  ausgefällt. Es wurde kein Produkt erhalten.

Methode B: Bei  $T = 80^\circ\text{C}$  wurde  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (6.7 ml, 7.5 g, 49 mmol, 2 Äq.) zu 2,4,6-Trimethylacetophenon (8.03 g, 4.94 mmol, 2 Äq.) und Benzaldehyd (2.65 g, 2.49 mmol, 1 Äq.) in 1,2-Dichlorethan (15 ml) getropft und für 4 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittel im Hochvakuum wurde das Reaktionsgemisch in Diethylether gegeben und bei  $T = 4^\circ\text{C}$  ausgefällt. Es wurde kein Produkt erhalten.

Methode C:  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (6.5 ml, 7.3 g, 4.8 mmol, 2 Äq.), 2,4,6-Trimethylacetophenon (7.7 g, 4.7 mmol, 2 Äq.) und Benzaldehyd (2.5 g, 2.4 mmol, 1 Äq.) wurden für 4 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in Diethylether gegeben und bei  $T = 4^\circ\text{C}$  ausgefällt. Es wurde kein Produkt erhalten.

### 2-(4-Bromphenyl)-4,6-phenylpyryliumtetrafluorborat (2f)



In zwei Mikrowellengefäßen wurden jeweils 4'-Bromacetophenon (2.99 g, 15.0 mmol, 1 Äq.), *trans*-Chalkon (6.25 g, 30.0 mmol, 2 Äq.), 1,2-Dichlorethan (7.00 ml) und  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (4.08 ml, 4.86 g, 30.0 mmol, 2 Äq.) gegeben, in der Mikrowelle innerhalb von 2 Minuten auf  $T = 150^\circ\text{C}$  erhitzt und die Temperatur für 10 Minuten gehalten. Die ver-

einigten Reaktionsgemische wurden in Diethylether gegeben und bei  $T = 4\text{ }^\circ\text{C}$  ausgefällt. Das Produkt **2f** wurde nach Umkristallisation in Methanol als gelber Feststoff (7.45 g, 15.7 mmol, 52%) isoliert.

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Acetonitril- $d_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 9.21 (s, 2 H), 8.69–8.63 (m, 2 H), 8.62–8.54 (m, 4 H), 8.04–7.98 (m, 2 H), 7.95–7.86 (m, 2 H), 7.84–7.74 (m, 4 H).

**$^{11}\text{B}$ -NMR (128 MHz, Acetonitril- $d_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = –6.7.

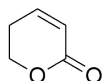
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Acetonitril- $d_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 172.0, 170.7, 167.5, 136.6, 136.5, 134.3, 133.7, 131.2, 131.1, 131.1, 130.7, 129.8, 129.0, 116.9, 116.9.

**$^{19}\text{F}$ -NMR (376 MHz, Acetonitril- $d_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = –156.0.

**MS (TOF-ESI $^+$ ):**  $m/z$  = 387.0340 ( $\text{M}^{(79}\text{Br})^+$ , kalk. 387.0379); 389.0323 ( $\text{M}^{(81}\text{Br})^+$ , kalk. 389.359).

## 8.2 Synthese der 2-Pyrone

### 5,6-Dihydro-2-pyron (**5c**)

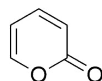


Die Synthese erfolgte entsprechend der Literaturvorschrift.<sup>[131]</sup> 3-Butensäure (15.0 g, 174 mmol, 1 Äq.), *para*-Formaldehyd (5.25 g, 174 mmol, 1 Äq.), konz. Schwefelsäure (0.75 ml) und Essigsäure (50 ml) wurden für 6.5 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Natriumacetat (3.57 g, 44 mmol, 0.25 Äq.) zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen der Essigsäure im Vakuum wurde der Rückstand mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Das Gemisch wurde mit Dichlormethan (3 x 70 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (70 ml) gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt **5c** wurde per Destillation (95 °C, 20 mbar) als farblose Flüssigkeit (4.64 g, 47.3 mmol, 27%, Lit.<sup>[131]</sup> 37%) isoliert.

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 6.87 (dtt,  $J = 9.9, 4.2, 0.7$  Hz, 1 H), 5.90 (dt,  $J = 9.8, 1.9$  Hz, 1 H), 4.32 (td,  $J = 6.3, 0.7$  Hz, 2 H), 2.37 (tdd,  $J = 6.2, 4.2, 1.8$  Hz, 2 H).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 163.8, 145.9, 121.7, 66.6, 24.1.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[131]</sup>

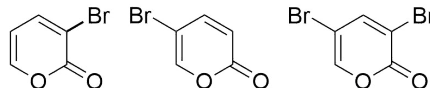
**2-Pyron (5a)**

Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[131]</sup> *N*-Bromsuccinimid (18.7 g, 105 mmol, 1 Äq.) und Benzoylperoxid (242 mg, 2.1 mmol, 2 mol%) wurden zu 5,6-Dihydro-2-pyron (**5c**) (10.0 g, 102 mmol, 1 Äq.) in Tetrachlormethan (500 ml) gegeben. Das Gemisch wurde für 3 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Nach Zugabe von Triethylamin (200 ml) wurde die Reaktionsmischung für 5 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Rohprodukt wurde mit Dichlormethan über Kieselgel (10 cm) filtriert. Das Produkt **5a** wurde per Destillation (89 °C, 20 mbar) als leicht orange Flüssigkeit (4.21 g, 43.8 mmol, 43%, Lit.<sup>[131]</sup> 62%) isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.49 (ddd,  $J = 5.2, 2.2, 1.2$  Hz, 1 H), 7.31 (ddd,  $J = 9.5, 6.3, 2.2$  Hz, 1 H), 6.33 (dt,  $J = 9.4, 1.2$  Hz, 1 H), 6.21 (ddd,  $J = 6.4, 5.2, 1.1$  Hz, 1 H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):  $\delta$  (ppm) = 161.7, 153.5, 144.2, 117.0, 106.8.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[271,272]</sup>

**3-Brom-2-pyron (5b), 5-Brom-2-pyron (5f), 3,5-Dibrom-2-pyron (5g)**

Die dreistufige Synthese erfolgte entsprechend der Literaturvorschrift.<sup>[132]</sup>

**3-Brom-5,6-dihydro-2-pyron (5e):** 5,6-Dihydro-2-pyron (**5c**) (4.64 g, 47.3 mmol, 1 Äq.) in Dichlormethan (160 ml) wurde vorgelegt und innerhalb von 10 Minuten bei Raumtemperatur Brom (2.5 ml, 49 mmol, 1 Äq.) in Dichlormethan (60 ml) zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung für 5 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf  $T = 0$  °C wurde Triethylamin (7.0 ml) innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Waschen mit Wasser (2 x 75 ml) wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und mit Dichlormethan über Kieselgel filtriert. Das Rohprodukt wurde nach Entfernen des Lösungsmittel als braune Flüssigkeit (5.19 g) erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.28 (tt,  $J = 4.6, 0.6$  Hz, 1 H), 5.30



(s, 1 H), 4.48 (t,  $J = 6.2$  Hz, 2 H), 2.56 (td,  $J = 6.2, 4.6$  Hz, 2 H).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[132]</sup>

**3,5-Dibrom-5,6-dihydro-2-pyron (5h):** 3-Brom-5,6-dihydro-2-pyron (**5e**) (5.19 g, 29.3 mmol, 1 Äq.), *N*-Bromsuccinimid (5.32 g, 29.9 mmol, 1 Äq.) und Benzoylperoxid (0.26 g, 1.1 mmol, 4 mol%) in Tetrachlormethan (150 ml) wurden für 5 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung filtriert und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde als braunes Öl erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7.37–7.33 (m, 1 H), 4.80–4.71 (m, 2 H), 4.68–4.60 (m, 1 H).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[132]</sup>

**3-Brom-2-pyron (5b), 5-Brom-2-pyron (5f), 3,5-Dibrom-2-pyron (5g):** Zu 3,5-Dibrom-5,6-dihydro-2-pyron (**5h**) in Dichlormethan (120 ml) wurde Triethylamin (4.75 ml) gegeben und für 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Wasser (3 x 50 ml) gewaschen und die wässrige Phase mit Dichlormethan (5 x 70 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet.

Das Produkt **5b** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung und anschließender Sublimation (Hochvakuum, 110 °C) als farbloser Feststoff (2.06 g, 11.8 mmol, 25%, Lit:<sup>[132]</sup> 36%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7.69 (dd,  $J = 6.9, 1.9$  Hz, 1 H), 7.51 (dd,  $J = 5.1, 1.9$  Hz, 1 H), 6.15 (dd,  $J = 6.9, 5.1$  Hz, 1 H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 158.3, 151.1, 144.3, 112.7, 106.7.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[132]</sup>

Das Produkt **5f** wurde als weitere Fraktion der Säulenchromatographie erhalten und nach einer anschließender Sublimation (Hochvakuum, 110 °C) als farbloser Feststoff (796 mg, 4.5 mmol, 10%, Lit:<sup>[132]</sup> 14%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7.55 (dd,  $J = 2.7, 1.1$  Hz, 1 H), 7.31 (dd,  $J = 9.9, 2.7$  Hz, 1 H), 6.26 (dd,  $J = 9.9, 1.1$  Hz, 1 H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 159.6, 149.8, 146.1, 117.7, 100.9.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[132]</sup>

## 8 Ausgangsverbindungen für die Phosphininsynthese

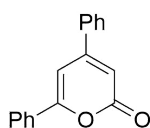
Das Produkt **5g** wurde als weitere Fraktion der Säulenchromatographie erhalten und nach einer anschließender Sublimation (Hochvakuum, 110 °C) als farbloser Feststoff (586 mg, 2.3 mmol, 5%, Lit:<sup>[132]</sup> 3%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 6.03 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1 H), 7.59 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1 H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 156.4, 148.6, 146.6, 113.3, 99.9.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[273]</sup>

### 4,6-Diphenyl-2-pyron (**5i**)



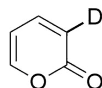
Die Synthese erfolgte entsprechend der Literaturvorschrift.<sup>[133]</sup> Zu Ethylbenzoylacetat (10.0 ml, 52.0 mmol, 1 Äq.) wurde konz. Schwefelsäure (6.0 ml, 113 mmol, 2.4 Äq.) gegeben und die Reaktion für 13 Tage bei  $T = 60$  °C gerührt. Die hochviskose Reaktionsmischung wurde mit Eiswasser (100 ml) über Nacht gerührt. Die entstandene Suspension wurde mit Dichlormethan (3 x 300 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt **5i** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung als gelber Feststoff (1.34 g, 5.41 mmol, 10%, Lit:<sup>[133]</sup> 31%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7.94–7.88 (m, 2 H), 7.69–7.63 (m, 2 H), 7.55–7.45 (m, 6 H), 6.97 (d,  $J = 1.5$  Hz, 2 H), 6.49 (d,  $J = 1.5$  Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 162.7, 160.4, 155.6, 136.0, 131.6, 131.0, 130.7, 129.3, 129.0, 126.8, 125.8, 109.2, 101.4.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[274]</sup>

### 3-Deutero-2-pyron (**5j**)



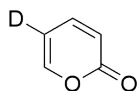
Die Synthese erfolgte entsprechend der Literaturvorschrift.<sup>[135]</sup> 3-Brom-2-pyron (**5b**) (509 mg, 2.90 mmol, 1 Äq.), Zinkpulver (5.22 g, 79.9 mmol, 28 Äq.) und Essigsäure-*d*<sub>4</sub> (4 ml) wurden für 2 Tage bei  $T = 80$  °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser (10 ml) versetzt, filtriert und mit Dichlormethan (3 x 10 ml)

extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (10 ml) gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt **5j** wurde nach einer Destillation (90 °C, 20 mbar) als farblose Flüssigkeit (94.6 mg, 0.974 mmol, 34%, Lit:<sup>[135]</sup> 44%) isoliert. Dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist eine Isotopenreinheit von ungefähr 93% zu entnehmen.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7.49 (dd,  $J = 5.1, 2.2$  Hz, 1 H), 7.35–7.28 (m, 1 H), 6.21 (ddd,  $J = 6.3, 5.2, 0.7$  Hz, 1 H).

Chemische Verschiebungen der Protonen stimmen mit den Verschiebungen in der nicht deuterierten Substanz **5a** überein.<sup>[271]</sup>

### 5-Deutero-2-pyron (**5k**)



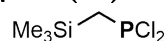
Die Synthese erfolgte entsprechend der Literaturvorschrift.<sup>[135]</sup> 5-Brom-2-pyron (**5f**) (439 mg, 2.51 mmol, 1 Äq.), Zinkpulver (4.37 g, 66.8 mmol, 27 Äq.) und Essigsäure-*d*<sub>4</sub> (3.8 ml) wurden für 3 Tage bei  $T = 80$  °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser (7.5 ml) versetzt, filtriert und mit Dichlormethan (3 x 7.5 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (7.5 ml) gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt **5k** wurde nach einer Destillation (60 °C, 4 mbar) als farblose Flüssigkeit (67.9 mg, 0.699 mmol, 28%, Lit:<sup>[135]</sup> 30%) isoliert. Dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist eine Isotopenreinheit von ungefähr 96% zu entnehmen.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7.52–7.46 (m, 1 H), 7.36–7.28 (m, 1 H), 6.34 (dd,  $J = 9.5, 1.2$  Hz, 1 H).

Chemische Verschiebungen der Protonen stimmen mit den Verschiebungen in der nicht deuterierten Substanz **5a** überein.<sup>[271]</sup>

## 8.3 Synthese der Phosphaalkine

### Dichlor((trimethylsilyl)methyl)phosphin (**4c**)



Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[130]</sup> Zu mit Iod aktiviertem Magnesium (5.90 g, 243 mmol, 2.3 Äq.) in Diethylether (50 ml) wurde langsam (Chlormethyl)trimethylsilan (15.0 ml, 178 mmol, 1.7 Äq.) in Diethylether (50 ml) getropft und dabei die Reaktion mittels punktueller Erhitzung gestartet. Nach vollendeter Zugabe

wurde die Reaktionsmischung für 1 Stunde gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Filtrat wurde langsam bei  $T = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu Phosphortrichlorid (9.3 ml, 106 mmol, 1 Äq.) in Diethylether (60 ml) getropft. Nach vollendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 1 Stunde gerührt. Nach der anschließenden Zugabe von Chlorwasserstoff in Diethylether (2 M, 59 ml) wurde die Reaktion für weitere 2.5 Stunden gerührt. Nach Filtration des Reaktionsgemischs über Celite und Entfernen aller flüchtiger Bestandteile am Hochvakuum wurde das Produkt **4c** als gelbe Flüssigkeit (11.0 g, 58.3 mmol, 55%, Lit.<sup>[130]</sup> 59%) erhalten.

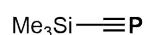
**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 2.06 (d,  $J = 15.6$  Hz, 2 H), 0.22 (s, 9 H).

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):**  $\delta$  (ppm) = 0.2 (d,  $J = 17.3$  Hz).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 205.8 (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[130]</sup>

#### Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**)



Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[130]</sup> Zu Dichlor((trimethylsilyl)methyl)phosphin (**4c**) (3.64 g, 19.3 mmol, 1 Äq.) in Toluol (70 ml) wurde unter Lichtausschluss Silber(I)triflat (10.1 g, 39.2 mmol, 2 Äq.) gegeben und für 30 Minuten gerührt. Nach der Zugabe von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (4.41 g, 39.3 mmol, 2 Äq.) wurde die Reaktionsmischung für eine weitere Stunde gerührt. Das Produkt **4b** wurde zusammen mit dem Toluol vom Reaktionsgemisch abkondensiert. Die Lösung wurde in der Regel direkt verwendet ohne Bestimmung der Ausbeute. Falls notwendig, kann die Ausbeute per quantitativem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum mit Triphenylphosphin als Standard bestimmt werden.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Toluol):**  $\delta$  (ppm) =  $-2.7$  (d,  $J = 3.0$  Hz).

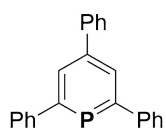
**$^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz, Toluol):**  $\delta$  (ppm) = 97.0.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[130]</sup>

# 9 Phosphinine

## 9.1 Synthese von Phosphininen per Piryliumsalzroute

### 2,4,6-Triphenylphosphinin (1a)



Methode A: In zehn Mikrowellengefäßen wurden jeweils 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluorborat (**2a**) (2.0 g, 5.0 mmol, 1 Äq.), Ethylenglycoldimethylether (15 ml) und Tris(trimethylsilyl)phosphin (1.6 ml, 1.4 g, 5.5 mmol, 1.1 Äq.) gegeben, in der Mikrowelle innerhalb von 5 Minuten auf  $T = 150\text{ °C}$  erhitzt und die Temperatur für 20 Minuten gehalten. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan über Kieselgel (15 cm) filtriert. Das Produkt **1a** wurde nach Umkristallisation aus Acetonitril als gelbliches Pulver (5.63 g, 17.3 mmol, 35%) erhalten.

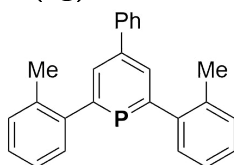
Methode B:<sup>[60]</sup> 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluorborat (**2a**) (10.7 g, 27.0 mmol, 1 Äq.), Acetonitril (65 ml) und Tris(trimethylsilyl)phosphin (17 ml, 15 g, 58 mmol, 2.1 Äq.) wurden für 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde das Produkt **1a** nach säulenchromatographischer Aufreinigung als gelbliches Pulver (2.29 g, 7.07 mmol, 26%, Lit.<sup>[60]</sup> 35%) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.19 (d,  $J = 5.9$  Hz, 2 H), 7.79–7.68 (m, 6 H), 7.54–7.39 (m, 9 H).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):  $\delta$  (ppm) = 183.5 (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[60]</sup>

### 4-Phenyl-2,6-di(2-tolyl)phosphinin (1g)



## 9 Phosphinine

In ein Mikrowellengefäß wurden 4-Phenyl-2,6-di(2-tolyl)pyryliumtetrafluoroborat (**2b**) (2.00 g, 4.71 mmol, 1 Äq.), Ethylenglycoldimethylether (15 ml) und Tris(trimethylsilyl)phosphin (1.5 ml, 1.3 g, 5.1 mmol, 1.1 Äq.) gegeben, in der Mikrowelle innerhalb von 5 Minuten auf  $T = 150\text{ °C}$  erhitzt und die Temperatur für 15 Minuten gehalten. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan über Kieselgel (15 cm) filtriert. Das Produkt **1g** wurde nach Umkristallisation aus Acetonitril als gelblicher Feststoff (599 mg, 1.70 mmol, 36%) erhalten.

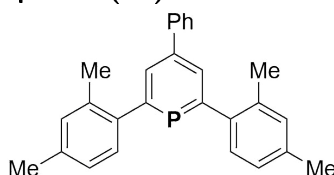
**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7.97 (d,  $J = 6.2$  Hz, 2 H), 7.69–7.60 (m, 2 H), 7.52–7.43 (m, 2 H), 7.41–7.27 (m, 9 H), 2.38 (s, 6 H).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 192.0 (s).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Acetonitril-*d*<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 190.1 (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[119]</sup>

### 4-Phenyl-2,6-di(2,4-xylyl)phosphinin (**1h**)

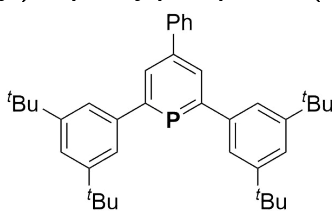


In ein Mikrowellengefäß wurden 4-Phenyl-2,6-di(2,4-xylyl)pyryliumtetrafluoroborat (**2c**) (2.02 g, 4.47 mmol, 1 Äq.), Ethylenglycoldimethylether (15 ml) und Tris(trimethylsilyl)phosphin (1.4 ml, 1.2 g, 4.8 mmol, 1.1 Äq.) gegeben, in der Mikrowelle innerhalb von 5 Minuten auf  $T = 150\text{ °C}$  erhitzt und die Temperatur für 15 Minuten gehalten. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan über Kieselgel (15 cm) filtriert. Das Produkt **1h** wurde nach Umkristallisation aus Acetonitril als beiger Feststoff (590 mg, 1.55 mmol, 35%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7.94 (d,  $J = 6.2$  Hz, 2 H), 7.63 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2 H), 7.45 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2 H), 7.38 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1 H), 7.24 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2 H), 7.14 (s, 2 H), 7.10 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2 H), 2.39 (s, 6 H), 2.35 (s, 6 H).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 193.4 (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[60]</sup>

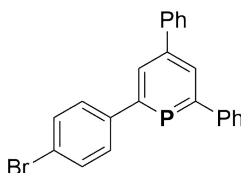
**2,6-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-4-phenylphosphinin (1i)**

In ein Mikrowellengefäß wurden 2,6-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-4-phenylpyryliumtetrafluoroborat (**2d**) (4.01 g, 6.46 mmol, 1 Äq.), Ethylenglycoldimethylether (15 ml) und Tris(trimethylsilyl)phosphin (2.1 ml, 1.8 g, 7.2 mmol, 1.1 Äq.) gegeben, in der Mikrowelle innerhalb von 5 Minuten auf  $T = 150\text{ °C}$  erhitzt und die Temperatur für 20 Minuten gehalten. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan über Kieselgel (15 cm) filtriert. Das Produkt **1i** wurde nach Umkristallisation aus Acetonitril als beiger Feststoff (1.26 g, 2.30 mmol, 36%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.15 (d,  $J = 5.9\text{ Hz}$ , 2 H), 7.73–7.65 (m, 2 H), 7.55–7.47 (m, 8 H), 7.46–7.40 (m, 1 H), 1.40 (s, 36 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = 183.7 (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[120]</sup>

**2-(4-Bromphenyl)-4,6-diphenylphosphinin (1f)**

In ein Mikrowellengefäß wurden 2-(4-Bromphenyl)-4,6-diphenylpyryliumtetrafluoroborat (**2f**) (2.5 g, 5.3 mmol, 1 Äq.), Ethylenglycoldimethylether (14 ml) und Tris(trimethylsilyl)phosphin (2.6 ml, 2.2 g, 8.9 mmol, 1.7 Äq.) gegeben, in der Mikrowelle innerhalb von 5 Minuten auf  $T = 150\text{ °C}$  erhitzt und die Temperatur für 150 Minuten gehalten. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde das Produkt **1f** nach säulenchromatographischer Aufreinigung als gelblicher Feststoff (796 mg, 1.97 mmol, 37%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.21 (d,  $J = 5.2\text{ Hz}$ , 1 H), 8.15 (d,  $J = 5.7\text{ Hz}$ , 1 H), 7.75 (d,  $J = 7.9\text{ Hz}$ , 2 H), 7.70 (d,  $J = 7.3\text{ Hz}$ , 2 H), 7.62 (s, 4 H), 7.57–7.41 (m, 6 H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = 172.0 (d,  $J = 51.6\text{ Hz}$ ),

## 9 Phosphinine

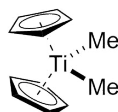
170.4 (d,  $J = 52.0$  Hz), 144.5 (d,  $J = 13.7$  Hz), 143.3 (d,  $J = 24.3$  Hz), 142.4 (d,  $J = 24.8$  Hz), 142.1 (d,  $J = 3.1$  Hz), 132.2, 131.7 (d,  $J = 12.2$  Hz), 129.3 (d,  $J = 12.6$  Hz), 129.2 (d,  $J = 8.1$  Hz), 128.2, 127.9, 127.9, 127.8, 122.6 (d,  $J = 2.7$  Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = 183.1 (s).

MS (APCI $^+$ ):  $m/z = 401.9$  ( $\text{M}^{(79}\text{Br})^+$ , kalk. 402.0); 403.0 ( $\text{M}^{(79}\text{Br})+\text{H}^+$ , kalk. 403.0); 403.9 ( $\text{M}^{(81}\text{Br})^+$ , kalk. 404.0); 404.9 ( $\text{M}^{(81}\text{Br})+\text{H}^+$ , kalk. 405.0).

## 9.2 Phosphininsynthese via Diazaphosphinin

### Petasis-Reagenz (6)

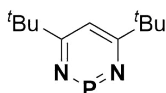


Die Synthese erfolgte nach modifizierter Literaturvorschrift.<sup>[126]</sup> Bei  $T = -78$  °C wurde zu Titanocendichlorid (15.0 g, 60.3 mmol, 1.0 Äq.) in *n*-Pentan (300 ml) Methylolithium (1.6 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ , 76 ml, 122 mmol, 2.0 Äq.) hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 4 Stunden gerührt. Etwa ein Drittel des Lösungsmittels wurde am Hochvakuum entfernt und das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Das restliche Lösungsmittel wurde entfernt und der resultierende Feststoff in Toluol (120 ml) gelöst. Die Konzentration der Lösung wurde mittels quantitativem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestimmt.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.00 (s, 10 H),  $-0.08$  (s, 6 H).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[126]</sup>

### 4,6-Di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaphosphinin (3a)



Die Synthese erfolgte in Anlehnung zu der Literaturvorschrift.<sup>[126,127]</sup> In ein Mikrowellengefäß wurden die Petasis-Toluol-Lösung (6) (0.46 M, 12 ml, 5.52 mmol, 1.0 Äq.) und Pivalonitril (2.20 ml, 1.65 g, 19.9 mmol, 3.6 Äq.) gegeben, in der Mikrowelle innerhalb von 3 Minuten auf  $T = 140$  °C erhitzt und die Temperatur für 20 Minuten gehalten. Nach dem Überführen der Lösung mit weiterem Toluol (10 ml) in ein Schlenkgefäß wurden bei  $T = 0$  °C Triethylamin (12.0 ml, 8.71 g, 86.1 mmol, 15.6 Äq.) und anschließend Phosphatrichlorid (0.70 ml, 1.10 g, 8.00 mmol, 1.5 Äq.) zugeben. Die Reaktionsmischung wurde

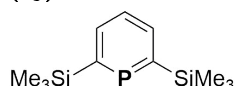


für 2 Stunden bei  $T = 65\text{ °C}$  gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung ohne weitere Aufreinigung verwendet. Falls notwendig, wurde die Konzentration der Lösung mittels quantitativem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum mit Triphenylphosphin als Standard bestimmt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = 268.4 (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[126]</sup>

### 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1j**)



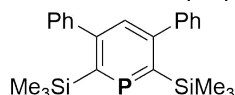
Die Synthese erfolgte nach modifizierter Literaturvorschrift.<sup>[39]</sup> Zu der Diazaphosphinin-Reaktionslösung (**3a**) (0.136 M, 20.0 ml, 2.72 mmol, 1.0 Äq.) wurde Trimethylsilylacetylen (0.90 ml, 621 mg, 6.32 mmol, 2.3 Äq.) gegeben und für 16 Stunden bei  $T = 120\text{ °C}$  gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in *n*-Pentan suspendiert und über Celite filtriert. Das Produkt wurde anschließend mit *n*-Pentan über Kieselgel (10 cm) filtriert. Das Produkt **1j** wurde als blassgelbe Flüssigkeit (492 mg, 2.05 mmol, 75%, Lit.<sup>[39]</sup> 85%) erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.93 (dd,  $J = 9.4, 8.0$  Hz, 2 H), 7.22 (td,  $J = 8.0, 2.1$  Hz, 1 H), 0.36 (d,  $J = 0.7$  Hz, 18 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 256.1 (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[39]</sup>

### 2,6-Bis(trimethylsilyl)-3,5-diphenylphosphinin (**1k**)



Die Synthese erfolgte nach modifizierter Literaturvorschrift.<sup>[39]</sup> Zu der Diazaphosphinin-Reaktionslösung **3a** (0.136 M, 20.0 ml, 2.72 mmol, 1.0 Äq.) wurde 1-Trimethylsilyl-2-phenylacetylen (1.20 ml, 1.06 g, 6.10 mmol, 2.2 Äq.) gegeben und für 16 Stunden bei  $T = 130\text{ °C}$  gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in *n*-Pentan suspendiert und über Celite filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum wurde das Produkt in Acetonitril umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum ( $T = 140\text{ °C}$ ) sublimiert. Das Produkt **1k** wurde als farbloses Pulver (756 mg, 1.93 mmol, 71%, Lit.<sup>[39]</sup> 80%) erhalten.

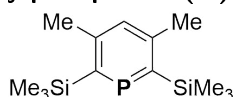
**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Benzol- $d_6$ ):**  $\delta$  (ppm) = 7.34 (s, 1 H), 7.22–7.19 (m, 4 H), 7.12–7.08 (m, 6 H), 0.26 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 18 H).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Benzol- $d_6$ ):**  $\delta$  (ppm) = 165.9 (d,  $J$  = 89.3 Hz), 154.3 (d,  $J$  = 11.0 Hz), 146.2 (d,  $J$  = 2.9 Hz), 132.8 (d,  $J$  = 21.3 Hz), 129.3, 128.1, 127.7, 2.4 (d,  $J$  = 10.1 Hz).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Benzol- $d_6$ ):**  $\delta$  (ppm) = 271.8.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[39]</sup>

### 2,6-Bis(trimethylsilyl)-3,5-dimethylphosphinin (**1l**)



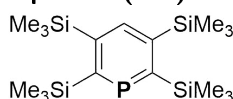
Die Synthese erfolgte nach modifizierter Literaturvorschrift.<sup>[106]</sup> Zu der Diazaphosphinin-Reaktionslösung **3a** (0.136 M, 20.0 ml, 2.72 mmol, 1.0 Äq.) wurde 1-Trimethylsilylpropin (1.00 ml, 758 mg, 6.75 mmol, 2.5 Äq.) gegeben und für 16 Stunden bei  $T$  = 130 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in *n*-Pentan suspendiert und über Celite filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum wurde das Produkt in Acetonitril umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum ( $T$  = 140 °C) sublimiert. Das Produkt **1l** wurde als farbloses Pulver (487 mg, 1.81 mmol, 67%, Lit:<sup>[106]</sup> 80%) erhalten.

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 7.10 (s, 1 H), 4.42 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 6 H), 0.43 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 18 H).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 265.5 (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[106]</sup>

### 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**)



Die Synthese erfolgte nach modifizierter Literaturvorschrift.<sup>[39]</sup> Zu der Diazaphosphinin-Reaktionslösung **3a** (0.136 M, 20.0 ml, 2.72 mmol, 1.0 Äq.) wurde Bis(trimethylsilyl)acetylen (1.70 ml, 1.28 g, 7.50 mmol, 2.8 Äq.) gegeben und für 3 Tage bei  $T$  = 140 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in *n*-Pentan suspendiert und über Celite filtriert. Das Produkt wurde anschließend mit *n*-Pentan über Kieselgel (10 cm) filtriert. Das Produkt **1m** wurde nach Umkristallisation aus Acetonitril als farblose Kristalle (857 mg, 2.23 mmol, 82%, Lit:<sup>[39]</sup> 85%) erhalten.

### 9.3 Phosphinine und Isophosphinine mittels [4+2]-Cycloaddition

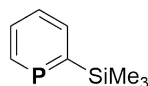
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.29 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 1 H), 0.55 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 18 H), 0.38 (s, 18 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 268.0 (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[39]</sup>

## 9.3 Phosphinine und Isophosphinine mittels [4+2]-Cycloaddition

### 2-Trimethylsilylphosphinin (1d)



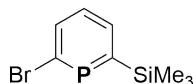
Die Synthese erfolgte entsprechend der Literaturvorschrift.<sup>[45]</sup> Zu einer frisch hergestellten Trimethylsilylphosphaalkin-(**4b**)-Toluol-Lösung (hergestellt aus: **4c**: 8.18 g, 43.3 mmol, 3.2 Äq.; Silber(I)triflat: 22.5 g, 87.6 mmol, 6.5 Äq.; 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan: 9.90 g, 88.3 mmol, 6.5 Äq.; Toluol: 200 ml) wurde 2-Pyron (**5a**) (1.30 g, 13.6 mmol, 1 Äq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 Stunden bei  $T = 110^\circ\text{C}$  gerührt. Das Produkt **1d** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung als gelbliche Flüssigkeit (1.40 g, 8.30 mmol, 61%, Lit.<sup>[45]</sup> 26%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.84 (dd,  $J$  = 36.9, 10.0 Hz, 1 H), 8.08 (ddt,  $J$  = 10.0, 8.0, 1.0 Hz, 1 H), 7.84 (dtd,  $J$  = 9.9, 8.0, 0.8 Hz, 1 H), 7.50 (td,  $J$  = 8.0, 3.0 Hz, 1 H), 0.36 (s, 9 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = 230.7 (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[45]</sup>

### 6-Brom-2-trimethylsilylphosphinin (1e)



Die Synthese erfolgte entsprechend der Literaturvorschrift.<sup>[111]</sup> Zu einer frisch hergestellten Trimethylsilylphosphaalkin-(**4b**)-Toluol-Lösung (hergestellt aus: **4c**: 3.78 g, 20.0 mmol, 2 Äq.; Silber(I)triflat: 10.3 g, 40.0 mmol, 4 Äq.; 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan: 4.48 g, 40.0 mmol, 4 Äq.; Toluol: 90 ml) wurde 3-Brom-2-pyron (**5b**) (1.75 g, 10.0 mmol, 1 Äq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 Stunden bei  $T = 110^\circ\text{C}$  gerührt. Das Produkt **1e** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung als gelbliche Flüssigkeit (0.81 g, 3.29 mmol, 33%, Lit.<sup>[111]</sup> 75%) isoliert.

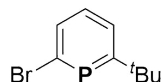
## 9 Phosphinine

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.84 (ddd,  $J = 8.7, 4.0, 0.6$  Hz, 1 H), 8.08 (ddd,  $J = 11.3, 7.8, 0.6$  Hz, 1 H), 7.84 (ddd,  $J = 8.7, 7.8, 4.1$  Hz, 1 H), 0.36 (d,  $J = 1.1$  Hz, 9 H).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 230.9 (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[111]</sup>

### 6-Brom-2-*tert*-butylphosphinin (1o)

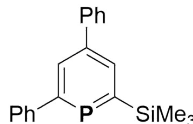


Zu 3-Brom-2-pyron (**5b**) (22.7 mg, 0.130 mmol, 1 Äq.) in Toluol (1 ml) wurde ein Überschuss an *tert*-Butylphosphaalkin (**4a**) kondensiert. Die Reaktion wurde für 4 Tage bei  $T = 110$  °C gehalten. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde der Rückstand in Benzol- $d_6$  gelöst.

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Benzol- $d_6$ ):**  $\delta$  (ppm) = 7.64 (ddt,  $J = 8.5, 4.5, 0.4$  Hz, 1 H), 7.40 (ddd,  $J = 8.7, 6.4, 0.5$  Hz, 1 H), 6.82–6.75 (m, 1 H), 1.21 (d,  $J = 1.7$  Hz, 9 H).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Benzol- $d_6$ ):**  $\delta$  (ppm) = 205.5 (s).

### 4,6-Diphenyl-2-trimethylsilylphosphinin (1n)



Zu einer frisch hergestellten Trimethylsilylphosphaalkin-(**4b**)-Toluol-Lösung (hergestellt aus: **4c**: 2.63 g, 13.9 mmol, 2.9 Äq.; Silber(I)triflat: 7.46 g, 29.0 mmol, 6 Äq.; 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan: 3.30 g, 29.5 mmol, 6 Äq.; Toluol: 70 ml) wurde 4,6-Diphenyl-2-pyron (**5i**) (1.21 g, 4.87 mmol, 1 Äq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde 5 Stunden bei  $T = 110$  °C gerührt. Das Produkt **1n** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung als leicht oranger Feststoff (197 mg, 0.62 mmol, 13%) isoliert, sowie das Edukt **5i** (636 mg, 2.56 mmol, 53%) zurückgewonnen.

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.23 (dd,  $J = 11.3, 1.4$  Hz, 1 H), 8.17 (dd,  $J = 5.1, 1.3$  Hz, 1 H), 7.74–7.67 (m, 2 H), 7.67–7.62 (m, 2 H), 7.56–7.35 (m, 6 H), 0.44 (s, 9 H).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 171.8 (d,  $J = 20.8$  Hz), 171.3 (d,  $J = 4.7$  Hz), 143.8 (d,  $J = 22.1$  Hz), 142.8 (d,  $J = 2.1$  Hz), 142.2 (d,  $J =$

### 9.3 Phosphinine und Isophosphinine mittels [4+2]-Cycloaddition

19.6 Hz), 136.7, 136.6, 133.4, 133.3, 129.1, 129.0, 128.0, 127.9, 127.7, 127.7, 0.1 (d,  $J = 6.2$  Hz).

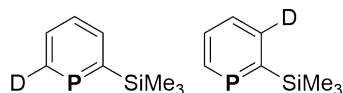
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-0.09$  (d,  $J = 36.4$  Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) =  $213.7$  (s).

MS (APCI $^+$ ):  $m/z = 321.2$  ( $\text{M}+\text{H}^+$ , kalk. 321.1).

#### 6-Deutero-2-trimethylsilylphosphinin (1p),

#### 3-Deutero-2-trimethylsilylphosphinin (1q)



Zu einer frisch hergestellten Trimethylsilylphosphaalkin-(**4b**)-Toluol-Lösung (hergestellt aus: **4c**: 756 mg, 4.00 mmol, 4.9 Äq.; Silber(I)triflat: 2.06 g, 8.00 mmol, 9.8 Äq.; 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan: 897 g, 8.00 mmol, 9.8 Äq.; Toluol: 10 ml) wurde 3-Deutero-2-pyron **5j** (80 mg, 0.82 mmol, 1 Äq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde 3 Stunden bei  $T = 110$  °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wurde ein quantitatives  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, um das Produktverhältnis zu ermitteln.

#### 6-Deutero-2-trimethylsilylphosphinin (1p):

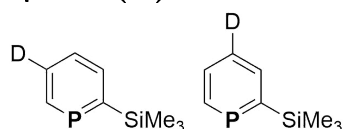
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) =  $230.6$  (t,  $J = 5.7$  Hz).

#### 3-Deutero-2-trimethylsilylphosphinin (1q):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) =  $230.9$  (t,  $J = 1.5$  Hz).

#### 5-Deutero-2-trimethylsilylphosphinin (1s),

#### 4-Deutero-2-trimethylsilylphosphinin (1r)



Zu einer frisch hergestellten Trimethylsilylphosphaalkin-(**4b**)-Toluol-Lösung (1 ml) wurde 3-Deutero-2-pyron **5k** (30 mg, 0.31 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wurde 3 Stunden bei  $T = 110$  °C gehalten. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wurde weitere Trimethylsilylphosphaalkin-(**4b**)-Toluol-Lösung (1.5 ml) zugegeben und die Reaktionslösung für weitere 3 Stunden bei  $T = 110$  °C gehalten. Anschließend wurde ein quantitatives  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, um das Produktverhältnis zu ermitteln.

## 9 Phosphinine

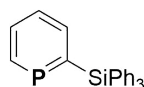
### 5-Deutero-2-trimethylsilylphosphinin (1s):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Toluol):  $\delta$  (ppm) = 230.8 (s).

### 4-Deutero-2-trimethylsilylphosphinin (1r):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Toluol):  $\delta$  (ppm) = 230.9 (s).

### 2-Triphenylsilylphosphinin (1t)

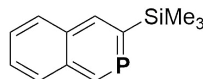


Triphenylsilylphosphalkin (**4d**, Reinheit: ~30%, 320 mg, 0.317 mmol, 1 Äq.) und 2-Pyron (**5a**) (153 mg, 1.59 mmol, 5 Äq.) in Toluol (10 ml) wurden für 16 Stunden bei  $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung wurde das Rohprodukt im Hochvakuum sublimiert ( $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$ ). Der Feststoff wurde zu erst in Acetonitril umkristallisiert, anschließend in Acetonitril gelöst und das Lösungsmittel langsam verdunsten gelassen. Das Produkt **1t** wurde als farbloser Feststoff (16 mg, 0.045 mmol, 14%) isoliert.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.87 (dd,  $J = 37.7, 10.0$  Hz, 1 H), 8.14 (t,  $J = 8.6$  Hz, 1 H), 7.88 (dt,  $J = 10.4, 8.0$  Hz, 1 H), 7.67–7.57 (m, 5 H), 7.57–7.33 (m, 11 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = 240.5 (s).

### 3-Trimethylsilylisophosphinolin (7a)



Zu einer frisch hergestellten Trimethylsilylphosphaalkin-(**4b**)-Toluol-Lösung (hergestellt aus: **4c**: 4.81 g, 25.4 mmol, 3.9 Äq.; Silber(I)triflat: 14.4 g, 56.0 mmol, 8.6 Äq.; 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan: 6.31 g, 56.2 mmol, 8.7 Äq.; Toluol: 100 ml) wurde Phthalazin (843 mg, 6.48 mmol, 1 Äq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde 4 Stunden bei  $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$  im geschlossenen System gerührt. Das Produkt **7a** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung als rote unterkühlte Schmelze (149 mg, 0.683 mmol, 11%), welche nur sehr langsam kristallisierte, isoliert.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.55 (d,  $J = 34.7$  Hz, 1 H), 8.63 (d,  $J = 11.3$  Hz, 1 H), 7.95 (dd,  $J = 5.8, 3.7$  Hz, 1 H), 7.80 (dd,  $J = 5.6, 3.8$  Hz, 1 H), 7.59 (dd,  $J = 6.2, 3.3$  Hz, 2 H), 0.46 (s, 9 H).

### 9.3 Phosphinine und Isophosphinoline mittels [4+2]-Cycloaddition

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = 160.2 (d,  $J$  = 55.2 Hz), 157.9 (d,  $J$  = 75.1 Hz), 142.0 (d,  $J$  = 11.8 Hz), 136.5 (d,  $J$  = 13.4 Hz), 133.3 (d,  $J$  = 17.1 Hz), 131.5 (d,  $J$  = 4.5 Hz), 128.3–127.9 (m, 2 C), 127.6 (d,  $J$  = 5.9 Hz), 0.0 (d,  $J$  = 5.4 Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = -0.5 (d,  $J$  = 35.1 Hz).

$^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = 212.8 (dd,  $J$  = 34.7, 11.3 Hz).

MS (APCI $^+$ ):  $m/z$  = 219.1 (M+H $^+$ , kalk. 219.1).

#### Testreaktion Diazaphosphinin **3a** mit Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**) und Natriumphosphaethynolat

In zwei J-Young-NMR-Röhrchen wurde jeweils zu einer Diazaphosphinin-Reaktionslösung (**3a**) (0.7 ml, in Toluol) ein Überschuss an Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**) beziehungsweise Natriumphosphaethynolat gegeben. Die Reaktionen wurden für 5 Stunden bei  $T$  = 110 °C gehalten. Es konnten keine identifizierbaren Produkte im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden.

#### Testreaktion Monoazaphosphinin **3b** mit Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**) und Natriumphosphaethynolat

In zwei J-Young-NMR-Röhrchen wurde jeweils zu einer Diazaphosphinin-Reaktionslösung (**3a**) (0.7 ml, in Toluol) ein Überschuss an Trimethylsilylacetylen gegeben und für 3 Stunden bei  $T$  = 60 °C gehalten. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile wurde erneut Toluol sowie ein Überschuss an Trimethylsilylphosphaalkin (**4b**) beziehungsweise Natriumphosphaethynolat hinzugegeben. Die Reaktionen wurden für 5 Stunden bei  $T$  = 110 °C gehalten. Es konnten keine identifizierbaren Produkte im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden.

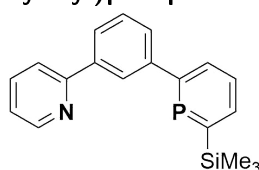




# 10 Funktionalisierung von Phosphininen

## 10.1 Negishi-Kreuzkupplung

### 6-(3-Pyrid-2-yl)phenyl-2-(trimethylsilyl)phosphinin (1v)



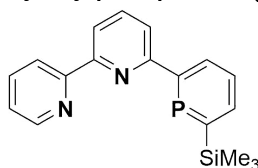
Bei  $T = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 0.52 ml, 1.30 mmol, 1.3 Äq.) zu 2-(3-Bromophenyl)pyridin (280 mg, 1.20 mmol, 1.2 Äq.) in Tetrahydrofuran (3 ml) getropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionslösung für 3 Stunden gerührt. Nach der Zugabe von Zinkbromid (300 mg, 1.33 mmol, 1.4 Äq.) in Tetrahydrofuran (3 ml) wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 40 Minuten gerührt. Eine Lösung aus  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (22.9 mg, 0.025 mmol, 2.6 mol%), dppp (21.0 mg, 0.051 mmol, 5.3 mol%), und 6-Bromo-2-trimethylsilylphosphinin (**1e**) (240 mg, 0.97 mmol, 1 Äq.) in Tetrahydrofuran (3 ml) wurde zu der Reaktionslösung gegeben und für 24 Stunden bei  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Das Produkt **1v** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung als gelber Feststoff (218 mg, 0.68 mmol, 70%) isoliert.

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.73 (ddd,  $J = 4.8, 1.8, 1.0$  Hz, 1 H), 8.27 (q,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 8.10–7.96 (m, 3 H), 7.85–7.68 (m, 3 H), 7.63–7.53 (m, 2 H), 7.52–7.38 (m, 1 H), 0.41 (d,  $J = 0.6$  Hz, 9 H).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 171.2 (d,  $J = 34.0$  Hz), 170.5 (d,  $J = 17.7$  Hz), 157.5, 149.9, 140.2, 136.9, 133.3 (d,  $J = 10.6$  Hz), 129.4, 129.1, 128.9, 128.2 (d,  $J = 12.3$  Hz), 127.1, 126.4, 126.2 (d,  $J = 12.1$  Hz), 122.4, 120.9, 0.1 (d,  $J = 6.3$  Hz).

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = -1.0 (d,  $J = 36.7$  Hz).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 224.8 (s).

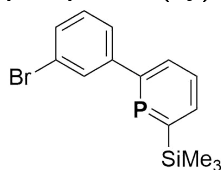
**6-([2,2'-Bipyridin]-6-yl)-2-trimethylsilylphosphinin (1w)**

Bei  $T = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde *n*-Butyllithium (2.1 M in *n*-Hexan, 0.480 ml, 1.00 mmol, 1 Äq.) zu 6-Brom-2,2'-bipyridin (235 mg, 1.00 mmol, 1 Äq.) in Tetrahydrofuran (2 ml) zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionslösung für 1 Stunde gerührt. Nach der Zugabe von Zinkbromid (226 mg, 1.00 mmol, 1 Äq.) in Tetrahydrofuran (1.5 ml) wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Zu der Reaktionslösung wurde eine Lösung aus  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (9.5 mg, 0.010 mmol, 1 mol%), dppp (8.6 mg, 0.021 mmol, 2 mol%) und 6-Bromo-2-trimethylsilylphosphinin (**1e**) (240 mg, 1.00 mmol, 1 Äq.) in Tetrahydrofuran (2 ml) gegeben und für 18 Stunden bei  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Das Produkt **1w** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung als gelbes Öl (61 mg, 0.19 mmol, 19%) erhalten, welches jedoch noch Verunreinigungen enthielt.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.62 (dddd,  $J = 6.5, 4.8, 1.8, 0.9$  Hz, 1 H), 8.47 (ddt,  $J = 10.8, 8.0, 1.1$  Hz, 1 H), 8.26 (dd,  $J = 7.9, 1.0$  Hz, 1 H), 8.11–8.03 (m, 2 H), 7.85 (tdd,  $J = 7.8, 6.1, 1.8$  Hz, 1 H), 7.74 (td,  $J = 7.8, 5.9$  Hz, 1 H), 7.47 (ddd,  $J = 8.6, 7.8, 4.0$  Hz, 1 H), 7.34 (dddd,  $J = 8.6, 7.5, 4.8, 1.2$  Hz, 1 H), 7.21 (dd,  $J = 7.7, 1.0$  Hz, 1 H), 0.32 (d,  $J = 1.0$  Hz, 9 H).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-0.7$  (d,  $J = 36.3$  Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 228.4 (s).

**6-(3-Bromphenyl)-2-trimethylsilylphosphinin (1y)**

Bei  $T = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde *n*-Butyllithium (2.3 M in *n*-Hexan, 0.40 ml, 0.92 mmol, 2 Äq.) zu 1,3-Dibromobenzol (106 mg, 0.45 mmol, 1 Äq.) in Tetrahydrofuran (4 ml) zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionslösung für 2 Stunden gerührt. Nach der Zugabe von Zinkbromid (218 mg, 0.94 mmol, 2.1 Äq.) in Tetrahydrofuran (2 ml) wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 30 Minuten gerührt. Zu der Reaktionslösung wurde eine Lösung aus  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (22.7 mg, 0.025 mmol,

5.5 mol%), dppp (20.6 mg, 0.050 mmol, 11.1 mol%) und 6-Bromo-2-trimethylsilylphosphinin (**1e**) (253 mg, 1.00 mmol, 2.2 Äq.) in Tetrahydrofuran (2 ml) gegeben und für 18 Stunden bei  $T = 50\text{ °C}$  gerührt. Das Produkt **1y** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung als gelb-oranges Öl (131 mg, 0.41 mmol, 90%) isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.09 (ddd,  $J = 11.1, 7.8, 0.7$  Hz, 1 H), 8.02 (ddd,  $J = 8.5, 4.7, 0.7$  Hz, 1 H), 7.84 (q,  $J = 1.7$  Hz, 1 H), 7.66–7.59 (m, 2 H), 7.52 (ddt,  $J = 8.0, 1.9, 0.9$  Hz, 1 H), 7.35 (t,  $J = 7.9$  Hz, 1 H), 0.39 (d,  $J = 0.8$  Hz, 9 H).

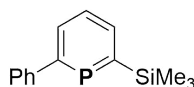
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):**  $\delta$  (ppm) = 171.8 (d,  $J = 77.2$  Hz), 170.1 (d,  $J = 61.7$  Hz), 146.9 (d,  $J = 22.8$  Hz), 138.3 (d,  $J = 13.0$  Hz), 134.3 (d,  $J = 10.9$  Hz), 131.5 (m, 2 C), 131.0 (d,  $J = 12.7$  Hz), 130.0 (d,  $J = 20.2$  Hz), 127.1 (d,  $J = 12.8$  Hz), 123.8 (s), 0.1 (d,  $J = 6.4$  Hz).

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):**  $\delta$  (ppm) =  $-1.1$  (d,  $J = 37.3$  Hz).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):**  $\delta$  (ppm) = 224.4 (s).

**MS (APCI $^+$ ):**  $m/z = 322.0$  ( $\text{M}^{(79}\text{Br})^+$ , kalk. 321.9); 323.0 ( $\text{M}^{(79}\text{Br})+\text{H}^+$ , kalk. 323.0); 324.0 ( $\text{M}^{(81}\text{Br})^+$ , kalk. 324.0); 325.0 ( $\text{M}^{(81}\text{Br})+\text{H}^+$ , kalk. 325.0).

### 6-Phenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1u**)



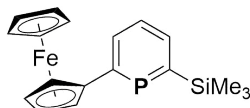
Die Synthese erfolgte entsprechend der Literaturvorschrift.<sup>[112]</sup> Bei  $T = -78\text{ °C}$  wurde *n*-Butyllithium (2.3 M in *n*-Hexan, 0.52 ml, 1.3 mmol, 1.3 Äq.) zu Bromobenzol (157 mg, 1.00 mmol, 1 Äq.) in Tetrahydrofuran (2 ml) zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionslösung für 2 Stunden gerührt. Nach der Zugabe von Zinkbromid (315 mg, 1.4 mmol, 1.4 Äq.) in Tetrahydrofuran (2 ml) wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Zu der Reaktionslösung wurde eine Lösung aus  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (11.5 mg, 0.01 mmol, 5.5 mol%), dppp (10.4 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und 6-Bromo-2-trimethylsilylphosphinin (**1e**) (175 mg, 0.70 mmol, 0.7 Äq.) in Tetrahydrofuran (2 ml) gegeben und für 24 Stunden bei  $T = 50\text{ °C}$  gerührt. Das Produkt **1u** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung als gelbe Flüssigkeit (124 mg, 0.51 mmol, 72%) isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.02 (ddd,  $J = 11.0, 7.8, 0.7$  Hz, 1 H), 7.96 (ddd,  $J = 8.4, 4.9, 0.7$  Hz, 1 H), 7.67–7.63 (m, 2 H), 7.57 (ddd,  $J = 8.4, 7.8, 3.4$  Hz, 1 H), 7.47–7.42 (m, 2 H), 7.40–7.34 (m, 1 H), 0.39 (s, 9 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = 224.5 (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[112]</sup>

### 6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1z**)



Bei  $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 8 ml, 20 mmol, 1.4 Äq.) zu 1-Bromoferrocen (4.00 g, 15.1 mmol, 1.1 Äq.) in Tetrahydrofuran (60 ml) zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die entstandene Suspension für weitere 2.5 Stunden gerührt. Nach der Zugabe von Zinkbromid (4.80 g, 21.3 mmol, 1.5 Äq.) in Tetrahydrofuran (20 ml) wurde die Lösung für 30 Minuten gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Zu der Reaktionslösung wurde eine Lösung aus  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (362 mg, 0.395 mmol, 2.8 mol%), dppp (327 mg, 0.793 mmol, 5.6 mol%) und 6-Bromo-2-trimethylsilylphosphinin (**1e**) (3.50 g, 14.2 mmol, 1 Äq.) in Tetrahydrofuran (20 ml) gegeben und für 24 Stunden bei  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum wurde der Rückstand mit *n*-Pentan suspendiert und über Kieselgel filtriert. Verunreinigungen mit Ferrocen wurden anschließend per Sublimation (Hochvakuum,  $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ ) entfernt. Das Produkt **1z** wurde als roter Feststoff (2.14 g, 6.07 mmol, 43%) erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.92–7.83 (m, 2 H), 7.41 (ddd,  $J = 8.5, 7.8, 3.4$  Hz, 1 H), 4.82 (t,  $J = 1.7$  Hz, 2 H), 4.41 (td,  $J = 1.9, 0.7$  Hz, 2 H), 4.05 (s, 5 H), 0.37 (d,  $J = 0.8$  Hz, 9 H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 170.9 (d,  $J = 55.3$  Hz), 170.2 (d,  $J = 39.8$  Hz), 136.1 (d,  $J = 13.5$  Hz), 131.8 (d,  $J = 10.4$  Hz), 128.9 (d,  $J = 20.5$  Hz), 88.6 (d,  $J = 27.8$  Hz), 70.7 (5 C), 70.2 (2 C), 67.4 (d,  $J = 11.9$  Hz, 2 C), 0.2 (d,  $J = 6.5$  Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = -1.5 (d,  $J = 37.3$  Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 219.1 (s).

MS (APCI<sup>+</sup>):  $m/z = 353.1$  ( $\text{M}+\text{H}^+$ , kalk. 353.1).

## 10.2 Protodesilylierung der Trimethylsilylphosphinine

Phosphinin (**1b**)<sup>[146,147]</sup>



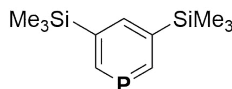
Zu 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) (1.52 g, 9.02 mmol, 1 Äq.) in Diethylether (30 ml) wurde HCl in Diethylether (1 M, 15 ml, 15 mmol, 1.7 Äq.) gegeben und im geschlossenen System für 7 Tage bei  $T = 60\text{ °C}$  gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit langer Vigreux-Kolonnen bei reduziertem Druck destilliert. Es wurde ein geschlossenes System mit bei  $T = -196\text{ °C}$  einkondensiertem Argon verwendet, um den Druck beim Dampfdruck von Argon bei  $T = -196\text{ °C}$  zu halten. Das erhaltene Produkt wurde überkondensiert und nochmals entgast. Das Produkt **1b** wurde als farblose Flüssigkeit (236 mg, 2.46 mmol, 27%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.78 (dddd,  $J = 37.5, 10.1, 2.5, 1.3\text{ Hz}$ , 2 H), 7.99–7.81 (m, 2 H), 7.58 (tdt,  $J = 8.1, 3.8, 0.9\text{ Hz}$ , 1 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 206.4 (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[112]</sup>

3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1ad**)



Zu 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) (97 mg, 0.25 mmol, 1 Äq.) in Diethylether (2.4 ml) wurde HCl in Diethylether (2 M, 0.6 ml, 1.2 mmol, 4.8 Äq.) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum wurde das Rohprodukt mit *n*-Pentan über Kieselgel filtriert. Das Produkt **1ad** wurde nach Entfernen des Lösungsmittels als farblose Flüssigkeit (45 mg, 0.19 mmol, 76%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.00 (dd,  $J = 38.4, 0.8\text{ Hz}$ , 2 H), 7.89 (dt,  $J = 3.7, 0.8\text{ Hz}$ , 1 H), 0.29 (s, 18 H).

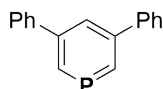
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 160.6 (d,  $J = 56.8\text{ Hz}$ ), 146.2 (d,  $J = 12.4\text{ Hz}$ ), 138.2 (d,  $J = 25.0\text{ Hz}$ ), -1.05.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = -1.90 (d,  $J = 3.7\text{ Hz}$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 206.4 (td,  $J = 38.4, 3.7\text{ Hz}$ ).

MS (APCI<sup>+</sup>):  $m/z = 241.1$  ( $\text{M}+\text{H}^+$ , kalk. 241.1).

### 3,5-Diphenylphosphinin (1ae)



Die Synthese erfolgte entsprechend der Literaturvorschrift.<sup>[128]</sup> Zu 2,6-Bis(trimethylsilyl)-3,5-diphenylphosphinin (**1k**) (2.57 g, 6.55 mmol, 1 Äq.) in Diethylether (60 ml) wurde HCl in Diethylether (2 M, 60 ml, 120 mmol, 18 Äq.) gegeben und über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen sämtlicher flüchtiger Verbindungen im Hochvakuum wurde das Produkt **1ae** als farbloser Feststoff (1.58 g, 6.36 mmol, 97%, Lit:<sup>[128]</sup> 98%) erhalten.

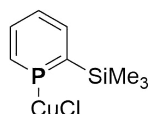
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.90 (dd,  $J = 37.0, 0.6$  Hz, 2 H), 7.99–7.89 (m, 1 H), 7.71–7.62 (m, 4 H), 7.57–7.36 (m, 6 H).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>):  $\delta$  (ppm) = 205.8 (s).

Die Daten stimmen nicht mit der Literatur überein. Die Literaturdaten sind offensichtlich fehlerhaft, da zu wenige Protonensignale berichtet wurden und die chemische Verschiebung des Phosphorsignals deutlich von denen ähnlichen Verbindungen abweicht.<sup>[128]</sup>

## 10.3 Synthese von Phosphinin-Komplexen

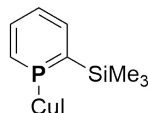
### [(**1d**)<sub>m</sub>(CuCl)<sub>n</sub>] (**8b**)



In einem J-Young-NMR-Röhrchen wurden 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) (33.7 mg, 200  $\mu$ mol, 2 Äq.), CuCl · SMe<sub>2</sub> (16.1 mg, 100  $\mu$ mol, 1 Äq.) und Dichlormethan (0.7 ml) gegeben und für 10 Minuten in regelmäßigen Abständen geschüttelt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile wurde das Produkt **8b** als gelber Feststoff (43.5 mg, 100  $\mu$ mol, quantitativ) erhalten.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Dichlormethan):  $\delta$  (ppm) = 191.1 (s, breit).

### [(**1d**)<sub>m</sub>(CuI)<sub>n</sub>] (**8c**)

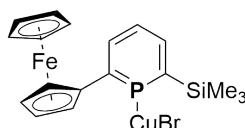


In einem J-Young-NMR-Röhrchen wurden 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) (33.7 mg, 200  $\mu$ mol, 2 Äq.), CuI · SMe<sub>2</sub> (25.3 mg, 100  $\mu$ mol, 1 Äq.) und Dichlormethan (0.7 ml) gege-

ben und für 10 Minuten in regelmäßigen Abständen geschüttelt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile wurde das Produkt **8c** als gelber Feststoff (52.7 mg, 100  $\mu$ mol, quantitativ) erhalten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran):  $\delta$  (ppm) = 200.8 (s, breit).

**$[(1z)_m(\text{CuBr})_n]$  (**8d**)**



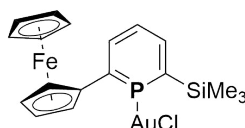
$\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$  (12.8 mg, 0.0623 mmol, 1 Äq.), 6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1z**) (22.3 mg, 0.0633 mmol, 1 Äq.) und Dichlormethan (0.7 ml) wurden in einem J-Young-NMR-Röhrchen zusammengegeben. Nach 1 Tag wurde die Reaktion mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Produkt **8d** als rote Kristalle erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.06 (ddd,  $J$  = 10.9, 8.7, 0.9 Hz, 1H), 7.94 (ddd,  $J$  = 18.9, 7.9, 0.8 Hz, 1H), 7.44 (ddd,  $J$  = 8.7, 7.9, 5.2 Hz, 1H), 5.12 (t,  $J$  = 1.9 Hz, 2H), 7.44 (td,  $J$  = 1.9, 0.6 Hz, 2H), 4.12 (s, 5H), 0.51 (d,  $J$  = 0.6 Hz, 9H).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = -0.6 (d,  $J$  = 31.3 Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 189.1 (s, breit).

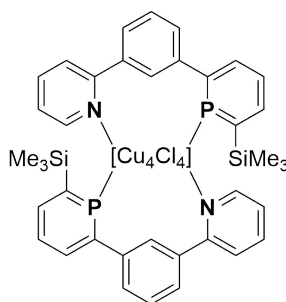
**$[(1z)\text{AuCl}]$  (**8e**)**



$\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$  (11 mg, 0.04 mmol, 1 Äq.), 6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1z**) (14 mg, 0.04 mmol, 1 Äq.) und Dichlormethan (0.7 ml) wurden in einem J-Young-NMR-Röhrchen unter Ausschluss von Licht zusammengegeben. Nach 1 Tag wurde die Reaktion mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Produkt **8e** als rote Kristalle erhalten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan):  $\delta$  (ppm) = 170.1 (s).

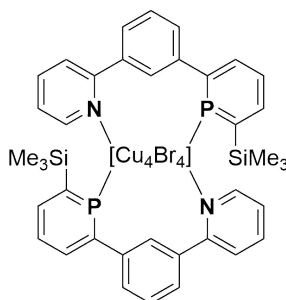
**[(1v)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>] (8f)**



6-(3-Pyrid-2-yl)phenyl-2-(trimethylsilyl)phosphinin (**1v**) (20 mg, 62  $\mu$ mol, 1 Äq.) und CuCl · SMe<sub>2</sub> (10 mg, 124  $\mu$ mol, 2 Äq.) wurden in Dichlormethan (0.7 ml) für 16 Stunden bei  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Die Reaktionslösung wurde über Celite filtriert. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Produkt **8f** als gelbe Kristalle (23 mg, 27  $\mu$ mol, 87%) erhalten.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Dichlormethan):**  $\delta$  (ppm) = 182.8 (s, breit).

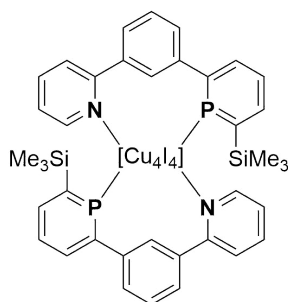
**[(1v)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>] (8g)**



6-(3-Pyrid-2-yl)phenyl-2-(trimethylsilyl)phosphinin (**1v**) (30 mg, 93  $\mu$ mol, 1 Äq.) und CuBr · SMe<sub>2</sub> (39 mg, 190  $\mu$ mol, 2 Äq.) wurden in Dichlormethan (0.7 ml) für 16 Stunden bei  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Die Reaktionslösung wurde über Celite filtriert. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Produkt **8g** als gelbe Kristalle (39 mg, 42  $\mu$ mol, 90%) erhalten.

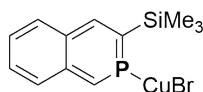
**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Dichlormethan):**  $\delta$  (ppm) = 179.7 (s, breit).



**[(1v)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>] (8h)**

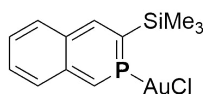
6-(3-Pyrid-2-yl)phenyl-2-(trimethylsilyl)phosphinin (**1v**) (32.1 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und  $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$  (50.4 mg, 200  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) wurden in Dichlormethan (0.7 ml) für 16 Stunden bei  $T = 80^\circ\text{C}$  gerührt. Die Reaktionslösung wurde über Celite filtriert. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Produkt **8h** als gelbe Kristalle (49 mg, 48  $\mu\text{mol}$ , 96%) erhalten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan):  $\delta$  (ppm) = 188.3 (s, breit).

**[(7a)<sub>m</sub>(CuBr)<sub>n</sub>] (8i)**

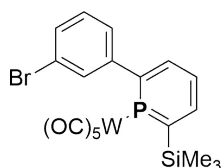
3-Trimethylsilylisophosphinolin (**7a**) (19 mg, 87  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und  $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$  (18 mg, 88  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) wurden in Dichlormethan (0.7 ml) für 16 Stunden bei  $T = 80^\circ\text{C}$  gerührt. Die Reaktionslösung wurde über Celite filtriert. Das Produkt wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht und nach langsamen Verdunsten des Lösungsmittels wurde ein nicht löslicher, nicht kristalliner Feststoff erhalten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan):  $\delta$  (ppm) = 167.3 (s, breit).

**[(7a)AuCl] (8j)**

3-Trimethylsilylisophosphinolin (**7a**) (18 mg, 82  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und  $\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$  (24 mg, 81  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) wurden in Dichlormethan (0.7 ml) für 16 Stunden unter Ausschluss von Licht gerührt. Die Reaktionslösung wurde über Celite filtriert. Das Produkt wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht und nach langsamen Verdunsten des Lösungsmittels wurde ein nicht löslicher, nicht kristalliner Feststoff erhalten.

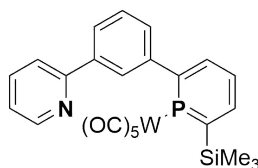
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan):  $\delta$  (ppm) = 177.9 (s, breit).

**[(1y)W(CO)<sub>5</sub>] (8k)**

W(CO)<sub>6</sub> (35.2 mg, 1.00 μmol), Tetrahydrofuran (0.7 ml) und 6-(3-Bromphenyl)-2-trimethylsilylphosphinin (**1y**) (35.1 mg, 0.109 μmol) wurden in ein J-Young-NMR-Röhrchen gefüllt und für 30 Stunden mit der UV-Licht bestrahlt. Nach dem Filtrieren über Celite wurde das Rohprodukt in Acetonitril umkristallisiert.

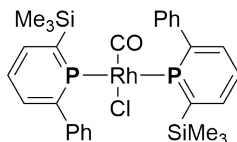
**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Tetrahydrofuran-*d*<sub>8</sub>):** δ (ppm) = 8.20 (ddd, *J* = 26.7, 8.2, 1.2 Hz, 1 H), 7.87 (ddd, *J* = 15.2, 8.4, 1.3 Hz, 1 H), 7.66–7.59 (m, 2 H), 7.56 (td, *J* = 8.3, 7.1 Hz, 1 H), 7.42–7.34 (m, 2 H), 0.56 (s, 9 H).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran-*d*<sub>8</sub>):** δ (ppm) = 182.2 (s, <sup>Sat</sup> *J*<sub>P,W</sub> = 266.5 Hz).

**[(1v)W(CO)<sub>5</sub>] (8l)**

6-(3-Pyrid-2-yl)phenyl-2-(trimethylsilyl)phosphinin (**1v**) (25.3 mg, 78.7 μmol, 1 Äq.), W(CO)<sub>6</sub> (27.7 mg, 78.7 μmol, 1 Äq.) und Tetrahydrofuran (1 ml) wurden in ein J-Young-NMR-Röhrchen gefüllt und solange mit UV-Licht bestrahlt bis laut NMR-Spektrum vollständiger Umsatz erreicht wurde. Nach der Filtration über Celite wurde das Produkt **8l** aus Acetonitril kristallisiert.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran):** δ (ppm) = 180.5 (s, <sup>Sat</sup> *J*<sub>P,W</sub> = 265.6 Hz).

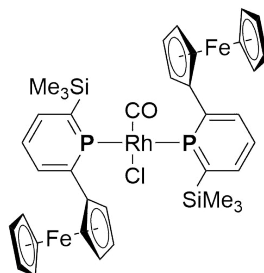
**[(1u)<sub>2</sub>Rh(CO)Cl] (8m)**

6-Phenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1u**) (45 mg, 184 μmol, 4 Äq.), [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> (20 mg,

51  $\mu\text{mol}$ , 1  $\text{\AA}\text{q.}$ ) und Dichlormethan (1 ml) wurden in einem J-Young-NMR-Röhrchen zusammengegeben und nach 15 Minuten mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 139.9 (d,  $J$  = 210 Hz).

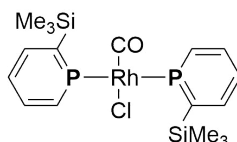
**$[(1z)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$  (8n)**



$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  (8 mg, 21  $\mu\text{mol}$ , 1  $\text{\AA}\text{q.}$ ), 6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1z**) (36 mg, 102  $\mu\text{mol}$ , 4  $\text{\AA}\text{q.}$ ) und Dichlormethan (1 ml) wurden in einem J-Young-NMR-Röhrchen zusammengegeben. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Produkt **8n** als dunkelrote Kristalle (29 mg, 33  $\mu\text{mol}$ , 79%) erhalten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 185.9 (d,  $J$  = 164.6 Hz).

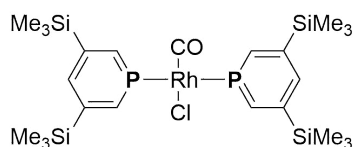
**$[(1d)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$  (8o)**



2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) (33.7 mg, 0.200 mmol, 4  $\text{\AA}\text{q.}$ ),  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  (19.4 mg, 0.050 mmol, 1  $\text{\AA}\text{q.}$ ) und Dichlormethan (0.7 ml) wurden in einem J-Young-NMR-Röhrchen zusammengegeben und nach 1 Stunde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan):  $\delta$  (ppm) = 211.3 (s, breit).

**$[(1ad)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$  (8p)**



## 10 Funktionalisierung von Phosphininen

3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1ad**) (35 mg, 0.15 mmol, 4 Äq.),  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  (14 mg, 0.036 mmol, 1 Äq.) und Dichlormethan- $d_2$  (0.7 ml) wurden in einem J-Young-NMR-Röhrchen zusammengegeben und für 10 Tage regelmäßig mittels NMR-Spektren untersucht.

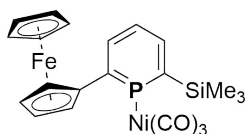
**Nach 20 Minuten:**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 199.3 (s, breit); 182.3 (s, breit).

**Nach 10 Tage:**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 199.3 (s, breit); 191.2 (dd,  $J = 143.5, 56.6$  Hz); 182.3 (s, breit).

### $[(1z)\text{Ni}(\text{CO})_3]$ (**8q**)

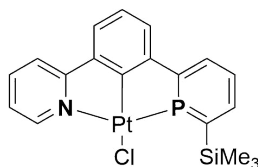


6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1z**) (65 mg, 0.18 mmol, 1 Äq.) und Dichlormethan (3 ml) wurden vorgelegt und per Freeze-Pump-Thaw-Verfahren entgast. Anschließend wurde  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (80 mbar, 0.54 mmol, 3 Äq.) einkondensiert und bei Raumtemperatur für 1 Tag gerührt. Das Produkt **8q** wurde nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile als roter Feststoff erhalten, der sich innerhalb weniger Tage zersetzt.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.40 (ddd,  $J = 13.1, 8.5, 1.1$  Hz, 1 H), 8.00 (ddd,  $J = 22.3, 8.0, 1.1$  Hz, 1 H), 7.47 (td,  $J = 8.2, 6.3$  Hz, 1 H), 4.54 (t,  $J = 1.9$  Hz, 2 H), 4.38 (t,  $J = 1.9$  Hz, 2 H), 0.56 (s, 5 H), 0.56 (s, 9 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 206.5 (s).

### $[(1v)\text{PtCl}]$ (**8r**)



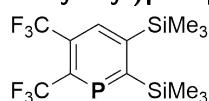
6-(3-Pyrid-2-yl)phenyl-2-(trimethylsilyl)phosphinin (**1v**) (32.1 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) und Natriumacetat (8.2 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) wurden in Acetonitril (4 ml) gelöst. Nach 5 Minuten wurde  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (41.5 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) in Acetonitril (2 ml) dazugegeben

und die Reaktion für 10 Minuten gerührt. Nach der Zugabe von Dimethylsulfoxid (0.2 ml) wurde die Reaktion für 3 Tage bei  $T = 50\text{ °C}$  gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht, anschließend das Lösungsmittel entfernt und mit Dichlormethan über Celite filtriert. Es konnte kein Produkt isoliert werden, auch nicht im erneut mit Acetonitril gewaschen Rückstand.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Acetonitril):  $\delta$  (ppm) = 159.7 (s).

## 10.4 Reaktion mit Hexafluor-2-butin

### 5,6-Bis(trifluormethyl)-2,3-bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1ag**)



2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) (149 mg, 0.387 mmol, 1 Äq.) und Toluol (5 ml) wurden vorgelegt und per Freeze-Pump-Thaw-Verfahren entgast. Anschließend wurde Hexafluor-2-butin (81 mbar, 0.401 mmol, 1 Äq.) einkondensiert und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur für 7 Tage gerührt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum wurde das Rohprodukt mit *n*-Pentan über Kieselgel filtriert. Das Produkt **1ag** wurde als farblose Flüssigkeit (132 g, 0.351 mmol, 91%) erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.25 (dp,  $J = 2.7, 0.9$  Hz, 1 H), 0.53 (d,  $J = 2.5$  Hz, 9 H), 0.46 (s, 9 H).

$^{19}\text{F}$ -NMR (377 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = -54.9 (dq,  $J = 51.1, 14.6$  Hz, 3 F), -60.4 (q,  $J = 14.4$  Hz, 3 F).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 244.0 (q,  $J = 51.0$  Hz).

### Testreaktion: **1ag** mit Methanol

5,6-Bis(trifluormethyl)-2,3-bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1ag**) (18 mg, 48  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Methanol (0.8 ml) gelöst und regelmäßig mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Nach vier Stunden:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 265.7 (s, 2%), 243.1 (q,  $J = 51.3$  Hz, 32%), 213.3 (q,  $J = 55.2$  Hz, 2%), 124.0 (s, 9%), 18.6 (q,  $J = 15.0$  Hz, 50%), 15.1 (s, 1%), -7.0 (s, 1%), -10.8 (s, 1%), -76.2 (s, 2%).

**Testreaktion: 1ag mit Wasser**

2,3-Bis(trifluoromethyl)-5,6-bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1ag**) (18 mg, 48  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Tetrahydrofuran (0.8 ml) gelöst und einige Tropfen Wasser zugegeben. Nach 16 Stunden bei Raumtemperatur wurde ein NMR-Spektrum aufgenommen, die Probe für 6 Stunden auf  $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und wieder ein NMR-Spektrum aufgenommen. Es wurde keine Veränderung beobachtet.

**Testreaktion: 1j mit Hexafluor-2-butin**

2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1j**) (36 mg, 0.150 mmol) und Benzol- $d_6$  (0.7 ml) wurden in einem J-Young-NMR-Röhrchen vorgelegt und per Freeze-Pump-Thaw-Verfahren entgast. Anschließend wurde Hexafluor-2-butin einkondensiert und die Reaktion bei Raumtemperatur gehalten bis das NMR-Spektrum den vollständigen Verbrauch des Hexafluor-2-butins anzeigte. Der Vorgang wurde wiederholt, bis voller Umsatz des Phosphinins **1j** erreicht war.

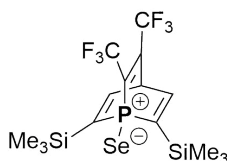
$^{19}\text{F}$ -NMR (377 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-56.3$  (dq,  $J = 30.5, 12.0$  Hz, 3 F),  $-61.4$  (q,  $J = 12.0$  Hz, 3 F).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-72.3$  (q,  $J = 30.6$  Hz).

Nach dem Entfernen des überschüssigen Hexafluor-2-butin durch Ultraschall-Entgasen wurde die Reaktion schrittweise hochgeheizt und per NMR-Spektroskopie untersucht. Erst bei  $T = 140\text{ }^\circ\text{C}$  wurde eine Veränderung beobachtet.

$^{19}\text{F}$ -NMR (377 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-53.5$  (dq,  $J = 53.0, 14.8$  Hz, 3 F),  $-59.5$  (q,  $J = 14.8$  Hz, 3 F).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) =  $242.4$  (q,  $J = 53.3$  Hz).

**2,3-Bis(trifluormethyl)-6,7-bis(trimethylsilyl)-1-phosphabicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trien-1-selenid (18e)**

2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphininselenid (**13b**) (46 mg, 0.14 mmol) und Dichlormethan- $d_2$  (0.7 ml) wurden in einem J-Young-NMR-Röhrchen vorgelegt und per Freeze-Pump-Thaw-Verfahren entgast. Anschließend wurde Hexafluor-2-butin einkondensiert und die Reaktion auf  $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Reaktion wurde mittels

NMR-Spektrometer untersucht und schrittweise die Temperatur im NMR-Spektroskop erhöht. Erst bei Raumtemperatur wurde eine Veränderung beobachtet. Die Probe wurde bei Raumtemperatur gehalten bis das NMR-Spektrum den vollständigen Verbrauch des Hexafluorbutins anzeigte. Es wurde neues Hexafluorbutin einkondensiert. Der Vorgang wurde wiederholt, bis voller Umsatz des Phosphininselenids **13b** erreicht war. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wurde das Rohprodukt in Toluol gelöst. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Produkt **18e** als farblose Kristalle (59 mg, 0.12 mmol, 86%) erhalten.

**$^{19}\text{F}$ -NMR (377 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):**  $\delta$  (ppm) =  $-54.9$  (qd,  $J = 13.7, 4.2$  Hz, 3 F),  $-60.2$  (q,  $J = 13.6$  Hz, 3 F).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):**  $\delta$  (ppm) =  $-2.6$  (q,  $J = 3.8$  Hz,  $^{\text{Sat}} J_{\text{P,Se}} = 826.9$  Hz).

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):**  $\delta$  (ppm) =  $7.73$  (dd,  $J = 37.7, 6.8$  Hz, 2 H),  $5.70$  (td,  $J = 6.8, 3.2$  Hz, 1 H),  $0.30$  (s, 18 H).

**$^{19}\text{F}$ -NMR (377 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):**  $\delta$  (ppm) =  $-55.2$  (qd,  $J = 13.6, 4.1$  Hz, 3 F),  $-60.6$  (q,  $J = 13.6$  Hz, 3 F).

**$^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):**  $\delta$  (ppm) =  $-2.8$  (tqd,  $J = 37.7, 4.1, 3.3$  Hz,  $^{\text{Sat}} J_{\text{P,Se}} = 829.8$  Hz).

**$^{77}\text{Se}$ -NMR (76 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):**  $\delta$  (ppm) =  $-410.6$  (d,  $J = 830.1$  Hz).

**MS (TOF-ESI $^+$ ):**  $m/z = 483.0058$  ( $\text{M}^{(80}\text{Se})+\text{H}^+$ , kalk. 483.0062).

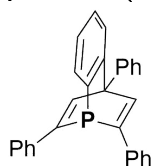




# 11 Synthese und Umlagerungen von Benzophosphabarrelenen

## 11.1 Synthese der Phosphabarrelene

### 2,4,10-Triphenyl-4*H*-1,4-ethenophosphinolin (**17a**)



Methode A: In ein Mikrowellengefäß wurden 2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**) (1.60 g, 4.93 mmol, 1 Äq.), Magnesium (249 mg, 10.2 mmol, 2.1 Äq.), 2-Bromfluorbenzol (1.1 ml, 1.8 g, 10.1 mmol, 2.0 Äq.) und Tetrahydrofuran (15 ml) gegeben, in der Mikrowelle innerhalb von 5 Minuten auf  $T = 65\text{ °C}$  erhitzt und die Temperatur für 60 Minuten gehalten. Die Temperatur überstieg kurzfristig den eingestellten Wert. Das Produkt **17a** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung und anschließendem Waschen mit einer kleinen Menge *n*-Pentan als farbloses Pulver (386 mg, 0.964 mmol, 20%) isoliert.

Methode B: 2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**) (503 mg, 1.54 mmol, 1 Äq.) und  $[N^tBu_4][Ph_3SiF_2]$  (TBAT) (1.08 g, 2.00 mmol, 1.2 Äq.) in Tetrahydrofuran (20 ml) wurden vorgelegt, auf  $T = 65\text{ °C}$  erwärmt, 2-(Trimethylsilyl)phenyltrifluormethansulfonat (0.45 ml, 0.55 g, 1.86 mmol, 1.3 Äq.) zugegeben und für 10 Minuten gerührt. Das Produkt **17a** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung und anschließendem Waschen mit einer kleinen Menge *n*-Pentan als farbloses Pulver (153 mg, 0.382 mmol, 25%) isoliert.

Methode C:<sup>[193]</sup> Bei  $T = 65\text{ °C}$  wurde zu 2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**) (1.77 g, 5.45 mmol, 1 Äq.) und Magnesium (302 mg, 12.4 mmol, 2.3 Äq.) in Tetrahydrofuran (22 ml) 2-Bromfluorbenzol (0.7 ml, 1.1 g, 6.3 mmol, 2.2 Äq.) in Tetrahydrofuran (22 ml) zuge tropft und anschließend für 4 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine kleine Menge Wasser zugegeben, für 10 Minuten gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum abgezogen. Das

## 11 Synthese und Umlagerungen von Benzophosphabarrelenen

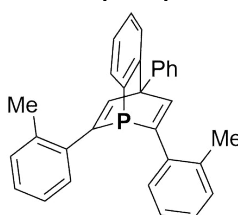
Produkt **17a** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung und anschließendem Waschen mit einer kleinen Menge *n*-Pentan als farbloses Pulver (434 mg, 1.08 mmol, 20%, Lit:<sup>[193]</sup> 26%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 8.08 (d,  $J = 6.1$  Hz, 2 H), 7.81 (d,  $J = 7.7$  Hz, 3 H), 7.70–7.66 (m, 3 H), 7.63 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2 H), 7.51 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1 H), 7.34 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4 H), 7.25 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2 H), 7.06–6.93 (m, 2 H), 6.56 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1 H).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = –68.6.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[193]</sup>

### 4-Phenyl-2,10-di(2-tolyl)-4*H*-1,4-ethenophosphinolin (**17c**)



In ein Mikrowellengefäß wurden 4-Phenyl-2,6-di(2-tolyl)phosphinin (**1g**) (1.36 g, 3.86 mmol, 1 Äq.), Magnesium (190 mg, 7.84 mmol, 2 Äq.), 2-Bromfluorbenzol (0.83 ml, 1.3 g, 7.4 mmol, 2 Äq.) und Tetrahydrofuran (15 ml) gegeben, in der Mikrowelle innerhalb von 5 Minuten auf  $T = 65$  °C erhitzt und die Temperatur für 60 Minuten gehalten. Die Temperatur überstieg kurzfristig den eingestellten Wert. Das Produkt **17c** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung und anschließendem Waschen mit einer kleinen Menge *n*-Pentan als farbloses Pulver (487 mg, 1.14 mmol, 30%) isoliert.

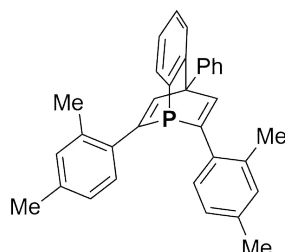
**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7.89–7.81 (m, 1 H), 7.78 (d,  $J = 6.3$  Hz, 2 H), 7.76–7.72 (m, 2 H), 7.59 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2 H), 7.54–7.44 (m, 1 H), 7.22–6.97 (m, 10 H), 6.58 (dd,  $J = 7.4, 1.2$  Hz, 1 H), 2.23 (s, 6 H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 155.7 (d,  $J = 3.4$  Hz), 155.3, 155.1, 150.6 (d,  $J = 3.5$  Hz), 142.3 (d,  $J = 15.3$  Hz), 141.6, 140.9, 140.7, 135.9 (d,  $J = 1.9$  Hz), 132.0, 131.7, 130.6, 129.5, 129.4, 128.0, 127.8 (d,  $J = 1.5$  Hz), 127.4, 126.3, 124.6, 21.6 (d,  $J = 8.0$  Hz).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):**  $\delta$  (ppm) = –58.0 (s).

**MS (APCI<sup>+</sup>):**  $m/z = 429.2$  (M+H<sup>+</sup>, kalk. 429.2).

**MS (TOF-ESI<sup>+</sup>):**  $m/z = 429.1800$  (M+H<sup>+</sup>, kalk. 429.1767); 467.1565 (M+K<sup>+</sup>, kalk. 467.1325).

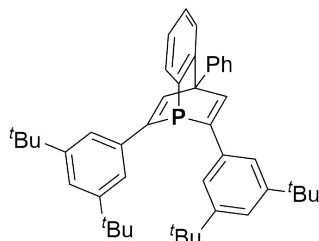
**4-Phenyl-2,10-di(2-xylyl)-4*H*-1,4-ethenophosphinolin (17d)**

In ein Mikrowellengefäß wurden 4-Phenyl-2,6-di(2-xylyl)phosphinin (**1h**) (1.94 g, 5.10 mmol, 1 Äq.), Magnesium (247 mg, 10.2 mmol, 2 Äq.), 2-Bromfluorbenzol (1.1 ml, 1.8 g, 10.1 mmol, 2 Äq.) und Tetrahydrofuran (15 ml) gegeben, in der Mikrowelle innerhalb von 5 Minuten auf  $T = 65\text{ °C}$  erhitzt und die Temperatur für 120 Minuten gehalten. Die Temperatur überstieg kurzfristig den eingestellten Wert. Das Produkt **17d** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung und anschließendem Waschen mit einer kleinen Menge *n*-Pentan als farbloses Pulver (813 mg, 1.78 mmol, 35%) isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 7.82–7.75 (m, 1 H), 7.75–7.69 (m, 4 H), 7.61–7.52 (m, 2 H), 7.51–7.42 (m, 1 H), 7.09–6.86 (m, 8 H), 6.57–6.51 (m, 1 H), 2.30 (m, 6 H), 2.18 (s, 6 H).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = –57.3 (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[193]</sup>

**2,10-Bis(3,5-di-*t*-butylphenyl)-4-phenyl-4*H*-1,4-ethenophosphinolin (17e)**

Bei  $T = 65\text{ °C}$  wurde zu 2,6-Bis(3,5-di-*t*-butylphenyl)-4-phenylphosphinin (**1i**) (1.56 g, 2.84 mmol, 1 Äq.) und Magnesium (179 mg, 7.36 mmol, 2.6 Äq.) in Tetrahydrofuran (14 ml) 2-Bromfluorbenzol (0.7 ml, 1.1 g, 6.3 mmol, 2.2 Äq.) in Tetrahydrofuran (10 ml) zuge tropft und anschließend für 4 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Produkt **17e** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung und anschließendem Waschen mit einer kleinen Menge *n*-Pentan als farbloses Pulver (332 mg, 0.53 mmol, 19%) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.02 (d,  $J = 6.1\text{ Hz}$ , 2 H), 7.87–

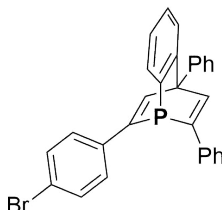
## 11 Synthese und Umlagerungen von Benzophosphabarrelenen

7.77 (m, 3 H), 7.65 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2 H), 7.57–7.51 (m, 5 H), 7.33 (t,  $J = 1.8$  Hz, 2 H), 7.05–6.94 (m, 2 H), 6.57–6.51 (m, 1 H), 1.35 (s, 36 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-68.0$  (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[120]</sup>

### 2-(4-Bromphenyl-4,10-diphenyl-4*H*-1,4-ethenophosphinolin (17f)



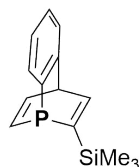
2-(4-Bromphenyl)-4,6-diphenylphosphinin (**1f**) (702 mg, 1.74 mmol, 1 Äq.) und  $[\text{N}^n\text{Bu}_4][\text{Ph}_3\text{SiF}_2]$  (TBAT) (1.32 g, 2.45 mmol, 1.4 Äq.) in Tetrahydrofuran (44 ml) wurden vorgelegt, 2-(Trimethylsilyl)phenyltrifluormethansulfonat (549  $\mu\text{l}$ , 675 mg, 2.26 mmol, 1.3 Äq.) zugegeben und für 10 Minuten bei  $T = 60$  °C gerührt. Das Produkt **17f** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung und anschließendem Waschen mit einer kleinen Menge *n*-Pentan als farbloses Pulver (65 mg, 0.14 mmol, 8%) isoliert.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.21 (dd,  $J = 26.5, 6.0$  Hz, 2 H), 7.90 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2 H), 7.81–7.74 (m, 1 H), 7.69 (dd,  $J = 18.3, 8.1$  Hz, 4 H), 7.61 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2 H), 7.49 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3 H), 7.26 (dt,  $J = 37.5, 7.5$  Hz, 3 H), 7.08–6.91 (m, 2 H), 6.54 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1 H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 156.4, 153.5 (d,  $J = 15.6$  Hz), 152.5 (d,  $J = 16.1$  Hz), 149.4 (d,  $J = 4.6$  Hz), 148.4 (d,  $J = 4.6$  Hz), 142.3, 142.0 (d,  $J = 11.1$  Hz), 139.7 (d,  $J = 24.7$  Hz), 139.0 (d,  $J = 25.4$  Hz), 132.8, 132.5, 132.4, 130.2, 130.0, 129.4, 128.8 (d,  $J = 13.5$  Hz), 128.6 (d,  $J = 4.0$  Hz), 128.2, 127.0, 126.9, 125.4, 125.1 (d,  $J = 13.3$  Hz), 122.4.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-72.2$  (s).

MS (TOF-ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 479.0555$  ( $\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{H}^+$ , kalk. 479.0559); 481.0539 ( $\text{M}(^{81}\text{Br})+\text{H}^+$ , kalk. 481.0539).

2-Trimethylsilyl-4*H*-1,4-ethenophosphinin (**17g**)

In ein Mikrowellengefäß wurden 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) (137 mg, 0.814 mmol, 1 Äq.), Magnesium (65 mg, 2.7 mmol, 3.3 Äq.), 2-Bromfluorbenzol (0.25 ml, 0.40 g, 2.3 mmol, 2.8 Äq.) und Tetrahydrofuran (10 ml) gegeben, in der Mikrowelle innerhalb von 5 Minuten auf  $T = 65\text{ °C}$  erhitzt und die Temperatur für 60 Minuten gehalten. Die Temperatur überstieg kurzfristig den eingestellten Wert. Nach der säulenchromatographischer Aufreinigung des Rohprodukts wurden zwei Fraktionen erhalten. Beide waren verunreinigt und enthielten nur wenige Milligramm der jeweiligen Verbindung.

## Fraktion 1:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.73 (dd,  $J = 9.9, 6.2$  Hz, 1 H), 7.60 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1 H), 7.52 (ddd,  $J = 8.3, 7.9, 6.6$  Hz, 1 H), 7.31 (dd,  $J = 7.2, 1.2$  Hz, 1 H), 7.08 (tdd,  $J = 7.3, 1.3, 0.9$  Hz, 1 H), 6.99 (dddd,  $J = 7.5, 7.1, 2.2, 1.2$  Hz, 1 H), 6.85 (ddd,  $J = 51.6, 8.3, 1.3$  Hz, 1 H), 5.41 (td,  $J = 6.2, 1.3$  Hz, 1 H), 0.10 (s, 9 H).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = -3.66 (d,  $J = 34.8$  Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = -82.8 (s).

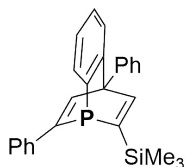
MS (APCI $^+$ ):  $m/z = 245.0$  (M+H $^+$ , kalk. 245.1).

## Fraktion 2:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.22 (ddd,  $J = 8.1, 3.9, 0.7$  Hz, 2 H), 7.50 (ddd,  $J = 7.7, 7.1, 1.7$  Hz, 2 H), 7.07 (tt,  $J = 7.6, 1.4$  Hz, 2 H), 6.65 (dddd,  $J = 7.7, 1.8, 1.3, 0.5$  Hz, 2 H), 4.82 (d,  $J = 5.5$  Hz, 2 H), 2.70 (d,  $J = 1.4$  Hz, 2 H), 0.13 (d,  $J = 1.7$  Hz, 9 H), 7.44–6.84 (weitere Signale, die aufgrund der Verunreinigung nicht zweifelsfrei zu geordnet werden konnten).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = -3.18 (d,  $J = 9.3$  Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Chloroform- $d_1$ ):  $\delta$  (ppm) = -47.7 (s).

4,10-Diphenyl-2-(trimethylsilyl)-4*H*-1,4-ethenophosphinin (**17h**)

## 11 Synthese und Umlagerungen von Benzophosphabarrelenen

In ein Mikrowellengefäß wurden 4,6-Diphenyl-2-(trimethylsilyl)phosphinin (**1n**) (322 mg, 1.00 mmol, 1 Äq.), Magnesium (67 mg, 2.8 mmol, 2.8 Äq.), 2-Bromfluorbenzol (0.23 ml, 370 mg, 2.1 mmol, 2.1 Äq.) und Tetrahydrofuran (4 ml) gegeben, in der Mikrowelle innerhalb von 5 Minuten auf  $T = 65\text{ °C}$  erhitzt und die Temperatur für 120 Minuten gehalten. Die Temperatur überstieg kurzfristig den eingestellten Wert. Das Produkt **17h** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung und anschließendem Waschen mit einer kleinen Menge *n*-Pentan als farbloses Pulver (50 mg, 0.13 mmol, 13%) isoliert.

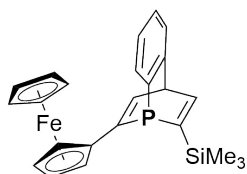
**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.19 (d,  $J = 10.3$  Hz, 2 H), 8.01 (d,  $J = 5.6$  Hz, 2 H), 7.88–7.83 (m, 2 H), 7.71–7.64 (m, 8 H), 7.63–7.56 (m, 1 H), 7.47 (ddt,  $J = 8.0, 6.8, 1.2$  Hz, 2 H), 7.32–7.27 (m, 2 H), 7.22–7.18 (m, 8 H), 6.98–6.90 (m, 1 H), 6.51–6.48 (m, 1 H), 0.18 (d,  $J = 0.6$  Hz, 2 H).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):**  $\delta$  (ppm) = 163.7 (d,  $J = 3.9$  Hz), 155.5 (d,  $J = 3.9$  Hz), 154.1 (d,  $J = 19.7$  Hz), 151.3 (d,  $J = 41.9$  Hz), 146.1 (d,  $J = 5.2$  Hz), 142.9, 142.7, 140.2 (d,  $J = 24.1$  Hz), 132.0 (d,  $J = 38.8$  Hz), 130.1, 130.0, 129.3, 128.4, 128.3, 127.7, 126.7 (d,  $J = 13.3$  Hz), 125.1, 124.8 (d,  $J = 13.0$  Hz), -1.3 (d,  $J = 4.2$  Hz).

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):**  $\delta$  (ppm) = -3.21 (d,  $J = 36.2$  Hz).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):**  $\delta$  (ppm) = -72.3 (s).

### 10-Ferrocenyl-2-(trimethylsilyl)-4*H*-1,4-ethenophosphinolin (**17i**)



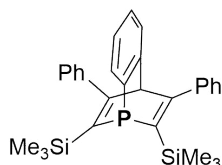
In ein Mikrowellengefäß wurden 6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1z**) (86 mg, 0.24 mmol, 1 Äq.), Magnesium (17 mg, 0.70 mmol, 2.9 Äq.), 2-Bromfluorbenzol (62  $\mu\text{l}$ , 100 mg, 0.57 mmol, 2.4 Äq.) und Tetrahydrofuran (1 ml) gegeben, in der Mikrowelle innerhalb von 5 Minuten auf  $T = 65\text{ °C}$  erhitzt und die Temperatur für 60 Minuten gehalten. Die Temperatur überstieg kurzfristig den eingestellten Wert. Das Rohprodukt wurde mit *n*-Pentan über Kieselgel filtriert. Das Produkt **17i** wurde als leicht verunreinigter, roter Feststoff (53 mg, 0.12 mmol, 50%) erhalten.

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):**  $\delta$  (ppm) = 7.78 (dd,  $J = 10.1, 6.2$  Hz, 1 H), 7.58 (ddd,  $J = 8.4, 6.9, 1.5$  Hz, 1 H), 7.27 (dd,  $J = 7.2, 1.3$  Hz, 2 H), 7.08 (dd,

$J = 6.8, 5.7 \text{ Hz}$ , 2 H), 7.02 (dd,  $J = 8.5, 6.8, 1.2 \text{ Hz}$ , 1 H), 6.92 (tdd,  $J = 7.3, 2.3, 1.2 \text{ Hz}$ , 1 H), 5.26 (t,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 1 H), 4.52 (s, 1 H), 4.35 (s, 1 H), 4.15 (s, 1 H), 4.11 (s, 1 H), 3.88 (s, 5 H), 0.07 (d,  $J = 6.2 \text{ Hz}$ , 9 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-75.7$  (s).

### 2,6-Bis(trimethylsilyl)-3,9-diphenyl-4*H*-1,4-ethenophosphinolin (17k)



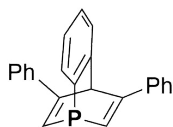
Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[59]</sup> In ein Mikrowellengefäß wurden 2,6-Bis(trimethylsilyl)-3,5-phenylphosphinin (**1k**) (1.11 g, 2.82 mmol, 1 Äq.), Magnesium (113 mg, 4.65 mmol, 1.6 Äq.), 2-Bromfluorbenzol (433 µl, 697 mg, 3.98 mmol, 1.4 Äq.) und Tetrahydrofuran (15 ml) gegeben, in der Mikrowelle innerhalb von 5 Minuten auf  $T = 65 \text{ °C}$  erhitzt und die Temperatur für 60 Minuten gehalten. Die Temperatur überstieg kurzfristig den eingestellten Wert. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde das Produkt **17k** nach säulenchromatographischer Aufreinigung und anschließendem Waschen mit einer kleinen Menge *n*-Pentan als farbloser Feststoff (450 mg, 0.960 mmol, 34%) isoliert.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.06–6.98 (m, 14 H), 5.69 (d,  $J = 1.5 \text{ Hz}$ , 1 H), 0.13 (d,  $J = 1.0 \text{ Hz}$ , 18 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-58.0$  (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[59]</sup>

### 3,9-Diphenyl-4*H*-1,4-ethenophosphinolin (17j)



Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[59]</sup> Phosphabarrelen **17k** (450 mg, 0.96 mmol, 1 Äq.) in Tetrahydrofuran (15 ml) wurde zu  $[\text{N}^n\text{Bu}_4]\text{F} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  (TBAF) (630 mg, 2.00 mmol, 2.1 Äq.) gegeben und für 2 Stunden bei  $T = 60 \text{ °C}$  gerührt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde das Rohprodukt in Toluol (30 ml) gelöst und mit Wasser (3 x 30 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Entfernen des Lösungsmittels

## 11 Synthese und Umlagerungen von Benzophosphabarrelenen

mit *n*-Pentan über eine größere Menge Kieselgel filtriert. Das Produkt **17j** wurde als farbloser Feststoff (153 mg, 0.47 mmol, 49%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, Tetrahydrofuran-*d*<sub>8</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7.66 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 1 H), 7.62 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 1 H), 7.55–7.46 (m, 4 H), 7.37–7.27 (m, 4 H), 7.27–7.19 (m, 2 H), 7.14–7.05 (m, 2 H), 7.04–6.95 (m, 2 H), 6.23–6.06 (m, 1 H).

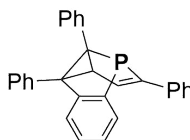
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (126 MHz, Tetrahydrofuran-*d*<sub>8</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 165.0 (d,  $J$  = 5.9 Hz), 150.9 (d,  $J$  = 4.2 Hz), 144.0 (d,  $J$  = 12.7 Hz), 140.2 (d,  $J$  = 2.4 Hz), 132.2, 131.8 (d,  $J$  = 21.5 Hz), 129.6, 129.1, 127.9 (d,  $J$  = 1.4 Hz), 126.4, 126.0, 125.5 (d,  $J$  = 11.9 Hz), 60.3.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202 MHz, Tetrahydrofuran-*d*<sub>8</sub>):**  $\delta$  (ppm) = –77.8 (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[59]</sup>

## 11.2 Synthese der Phosphasemibullvalene

### Triphenyl-5-phosphasemibullvalen **19b**



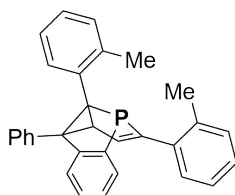
Die Synthese erfolgte entsprechend der Literaturvorschrift.<sup>[59]</sup> Triphenylphosphabarrelen **17a** (34 mg, 85  $\mu$ mol) wurde in Tetrahydrofuran (0.7 ml) gelöst und mit UV-Licht bestrahlt bis das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum die vollständige Umlagerung anzeigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt **19b** als beiger Feststoff (34 mg, 85  $\mu$ mol, quantitativ, Lit.<sup>[59]</sup> quantitativ) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Tetrahydrofuran-*d*<sub>8</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7.70–7.51 (m, 2 H), 7.47–7.34 (m, 1 H), 7.32–6.92 (m, 15 H), 6.86–6.68 (m, 1 H), 6.46 (dd,  $J$  = 7.4, 3.4 Hz, 1 H), 4.20 (t,  $J$  = 3.2 Hz, 1 H).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran-*d*<sub>8</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 33.1 (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[59]</sup>



**Phenylditolyl-5-phosphasemibullvalen 19e**

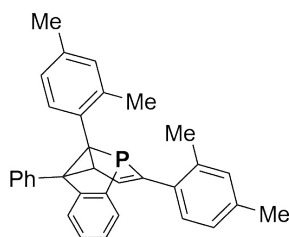
Phenylditolylphosphabarrelen **17c** (33 mg, 77  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Tetrahydrofuran (0.7 ml) gelöst und mit UV-Licht bestrahlt bis das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die vollständige Umlagerung anzeigte. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt **19e** als beiger Feststoff (33 mg, 77  $\mu\text{mol}$ , quantitativ) isoliert.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.37 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 7.27–6.85 (m, 14 H) 6.70 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1 H), 5.96 (dd,  $J = 7.6, 3.2$  Hz, 1 H), 4.30 (t,  $J = 3.4$  Hz, 1 H), 2.32 (s, 3 H), 1.99 (s, 3 H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 150.9 (d,  $J = 25.3$  Hz), 148.8, 147.3 (d,  $J = 18.5$  Hz), 142.2, 139.4 (d,  $J = 16.7$  Hz), 137.7, 137.5, 136.7, 136.6, 132.4, 131.3, 131.1 (d,  $J = 4.4$  Hz), 130.9, 129.2, 128.9, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 127.9, 127.8, 127.5, 127.4, 126.4 (d,  $J = \text{Hz}$ ), 64.2, 63.6, 49.9, 22.2 (d,  $J = 9.8$  Hz), 20.5 (d,  $J = 5.5$  Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 40.5 (s).

MS (TOF-ESI $^+$ ):  $m/z = 429.1795$  (M+H $^+$ , kalk. 429.1767); 467.1566 (M+K $^+$ , kalk. 467.1325).

**Phenyldixylyl-5-phosphasemibullvalen 19f**

Phenyldixylylphosphabarrelen **17d** (35 mg, 77  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Tetrahydrofuran (0.7 ml) gelöst und mit UV-Licht bestrahlt bis das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die vollständige Umlagerung anzeigte. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt **19f** als beiger Feststoff (35 mg, 77  $\mu\text{mol}$ , quantitativ) isoliert.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.37 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 7.22–7.06 (m, 6 H), 6.95 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2 H), 6.91 (s, 1 H), 6.86 (s, 1 H), 6.80 (d,  $J =$

## 11 Synthese und Umlagerungen von Benzophosphabarrelenen

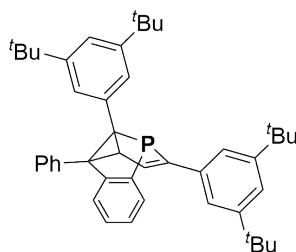
7.8 Hz, 1 H), 6.74 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1 H), 6.62 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1 H), 5.90 (dd,  $J = 7.7, 3.2$  Hz, 1 H), 4.23 (t,  $J = 3.5$  Hz, 1 H), 2.28 (s, 3 H), 2.24 (s, 3 H), 2.15 (s, 3 H), 1.94 (s, 3 H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 150.9 (d,  $J = 25.2$  Hz), 148.9 (d,  $J = 3.2$  Hz), 147.3 (d,  $J = 18.8$  Hz), 139.7, 139.0, 137.8, 137.2 (d,  $J = 13.9$  Hz), 137.1, 134.9 (d,  $J = 20.2$  Hz), 133.7 (d,  $J = 15.5$  Hz), 132.0, 131.9, 131.7, 131.4, 131.1 (d,  $J = 5.4$  Hz), 129.1, 129.0, 128.9, 128.5, 128.4, 128.3, 127.9, 127.4 (d,  $J = 7.4$  Hz), 127.1 (d,  $J = 6.6$  Hz), 64.1, 63.3 (d,  $J = 13.6$  Hz), 50.0, 22.1 (d,  $J = 9.6$  Hz), 21.3, 21.2, 20.5 (d,  $J = 5.7$  Hz)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 40.4 (s).

MS (TOF-ESI $^+$ ):  $m/z = 457.2106$  (M+H $^+$ , kalk. 429.2080); 495.1873 (M+K $^+$ , kalk. 467.1638).

### Di(3,5-bis-*tert*-butylphenyl)phenyl-5-phosphasemibullvalen **19g**



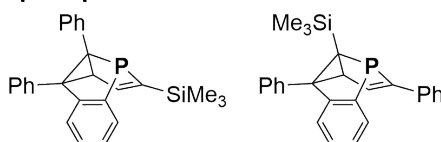
Die Synthese erfolgte entsprechend der Literaturvorschrift.<sup>[120]</sup> Di(3,5-bis-*tert*-butylphenyl)phenylphosphabarrelen **17e** (32 mg, 51  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Tetrahydrofuran (0.7 ml) gelöst und mit UV-Licht bestrahlt bis das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die vollständige Umlagerung anzeigte. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt **19g** als beiger Feststoff (32 mg, 51  $\mu\text{mol}$ , quantitativ, Lit.<sup>[120]</sup> quantitativ) isoliert.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.51–7.43 (m, 3 H), 7.32 (t,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 7.24–7.01 (m, 8 H), 6.96 (t,  $J = 1.7$  Hz, 2 H), 6.79–6.74 (m, 1 H), 6.45 (dd,  $J = 7.5, 3.4$  Hz, 1 H), 4.16 (t,  $J = 3.2$  Hz, 1 H), 1.34 (s, 18 H), 1.17 (s, 18 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 30.3 (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[120]</sup>

### Diphenyl(trimethylsilyl)-5-phosphasemibullvalene **19h** und **19i**



Diphenyl(trimethylsilyl)phosphabarrelen **17h** (25 mg, 63  $\mu$ mol) wurde in Tetrahydrofuran (0.7 ml) gelöst und mit UV-Licht bestrahlt bis das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die vollständige Umlagerung anzeigte. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produktgemisch aus **19h** und **19i** als farbloser Feststoff (25 mg, 63  $\mu$ mol, quantitativ) isoliert.

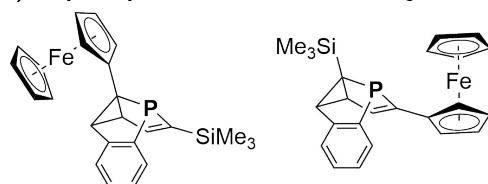
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.51 (d,  $J$  = 6.8, 5.4, 1.3, 0.6 Hz, 1 H), 7.22–7.03 (m, 12 H), 7.02–6.91 (m, 1 H), 6.75–6.63 (m, 1 H), 6.42 (d,  $J$  = 12.2, 3.0 Hz, 1 H), 0.11 (s, 9 H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 151.1, 150.7, 149.5 (d,  $J$  = 3.4 Hz), 148.1, 148.0, 144.5 (d,  $J$  = 5.0 Hz), 140.3, 139.5, 139.3, 132.3, 129.0 (d,  $J$  = 6.8 Hz), 128.7, 128.7 (d,  $J$  = 8.2 Hz), 128.6, 128.3, 127.8, 127.1 (d,  $J$  = 7.7 Hz), 127.0, 53.8, 0.0 (d,  $J$  = 2.5 Hz),

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = -7.4 (d,  $J$  = 26.9 Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 42.3 (s, 97%), 38.9 (s, 3%).

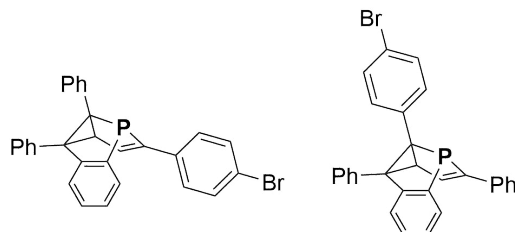
#### Ferrocenyl(trimethylsilyl)-5-phosphasemibullvalene **19j** und **19k**



Leicht verunreinigtes Ferrocenyl(trimethylsilyl)phosphabarrelen **17i** (53 mg, 0.12 mmol) wurde in Tetrahydrofuran- $d_8$  (0.7 ml) gelöst und mit UV-Licht bestrahlt bis das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die vollständige Umlagerung anzeigte.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 76.5 (s, 16%), 63.5 (s, 84%).

#### (Bromphenyl)diphenyl-5-phosphasemibullvalen **19l** und **19m**



## 11 Synthese und Umlagerungen von Benzophosphabarrelenen

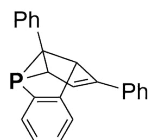
Das bromsubstituierte Phosphabarrelen **17f** (28 mg, 58  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Tetrahydrofuran- $d_8$  (0.7 ml) gelöst und mit UV-Licht bestrahlt bis das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die vollständige Umlagerung anzeigte. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein Gemisch aus **19l** und **19m** als farbloser Feststoff (28 mg, 58  $\mu\text{mol}$ , quantitativ) erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.64–7.56 (m, 1 H), 7.55–7.48 (m, 1 H), 7.46–7.37 (m, 2 H), 7.29–7.03 (m, 14 H), 6.78–6.71 (m, 1 H), 6.48 (ddd,  $J = 20.1, 7.3, 3.4$  Hz, 1 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 33.0 (s).

MS (TOF-ESI $^+$ ):  $m/z = 957.0997$  ( $\text{M}^{(79}\text{Br}) + \text{M}^{(79}\text{Br}) + \text{H}^+$ , kalk. 957.1045); 959.0998 ( $\text{M}^{(79}\text{Br}) + \text{M}^{(81}\text{Br}) + \text{H}^+$ , kalk. 959.1025).

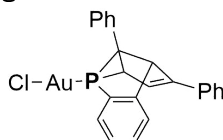
### Diphenyl-2-phosphasemibullvalen **19n**



Phosphabarrelen **17j** (74.4 mg, 229  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Tetrahydrofuran- $d_8$  (0.7 ml) gelöst und mit UV-Licht bestrahlt bis das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die vollständige Umlagerung anzeigte (16 Stunden). Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt **19n** als gelblicher Feststoff (74.4 mg, 229  $\mu\text{mol}$ , quantitativ) erhalten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = -10.0 (s).

### Diphenyl-2-phosphasemibullvalengoldchlorid **23**

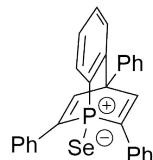


Diphenyl-2-phosphasemibullvalen **19n** (33.4 mg, 103  $\mu\text{mol}$ , 1  $\text{\AA}$ q.) wurde in Dichlormethan- $d_2$  (0.7 ml) gelöst und  $\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$  (30.3 mg, 103  $\mu\text{mol}$ , 1  $\text{\AA}$ q.) zugegeben. Unter Ausschluss vom Licht wurde die Reaktionsmischung für 16 Stunden bei Raumtemperatur gehalten. Nach Filtration über Celite und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum wurde das Produkt **23** als beiger Feststoff (57.3 mg, 103  $\mu\text{mol}$ , quantitativ) erhalten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 55.5 (s).

## 11.3 Selenide von Phosphabarrelenen und Phosphasemibullvalenen

### 2,4,10-Triphenyl-4H-1,4-ethenophosphinolin-1-selenid (**20a**)



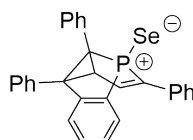
Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[59]</sup> Ein Überschuss an rotem Selen wurde zu Triphenylphosphabarrelen **17a** (632 mg, 1.58 mmol) in Dichlormethan (30 ml) gegeben und bei Raumtemperatur gerührt bis das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum vollständigen Umsatz anzeigt. Die Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert und nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt **20a** als farbloser Feststoff (734 mg, 1.53 mmol, 97%, Lit:<sup>[59]</sup> quant.) isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Tetrahydrofuran-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.17–8.11 (m, 1 H), 8.07 (d,  $J = 28.8$  Hz, 2 H), 7.88 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 8.00–7.76 (m, 7 H), 7.69–7.47 (m, 7 H), 7.13 (d,  $J = 7.5, 1.2$  Hz, 1 H), 6.56 (d,  $J = 7.6, 4.7$  Hz, 1 H).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  (ppm) = 6.6 (s).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[59]</sup>

### Triphenyl-5-phosphasemibullvalenselenid **22b**



Die Synthese erfolgte entsprechend der Literaturvorschrift.<sup>[59]</sup> Triphenylphosphabarrelen-selenid **20a** (36 mg, 75  $\mu$ mol) wurde in Tetrahydrofuran (0.7 ml) gelöst und mit UV-Licht bestrahlt bis das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum die vollständige Umlagerung anzeigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt **22b** als beiger Feststoff (36 mg, 75  $\mu$ mol, quantitativ, Lit:<sup>[59]</sup> quantitativ) isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.76–7.56 (m, 3 H), 7.40–7.11 (m, 15 H), 6.90 (dd,  $J = 7.3, 2.9$  Hz, 1 H), 6.52 (dd,  $J = 38.2, 4.0$  Hz, 1 H), 4.27 (dd,  $J = 9.2, 4.0$  Hz, 1 H).

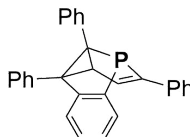
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Chloroform-*d*<sub>1</sub>):  $\delta$  (ppm) = 57.5 (s, <sup>Sat</sup>  $J_{P,Se} = 808.0$  Hz).

## 11 Synthese und Umlagerungen von Benzophosphabarrelenen

**MS (TOF-ESI<sup>+</sup>):**  $m/z = 517.0201$  ( $M(^{78}\text{Se})+\text{K}^+$ , kalk. 517.0186); 519.0190 ( $M(^{80}\text{Se})+\text{K}^+$ , kalk. 519.0178).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.[59]

### Reduktion von Triphenyl-5-phosphasemibullvalenselenid (**22b**)

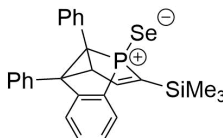


Triphenyl-5-phosphasemibullvalenselenid (**22b**) (R am Phosphoratom) (83.4 mg, 0.174 mmol, 1 Äq.) wurde in Toluol (1.4 ml) gelöst und  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  (38  $\mu\text{l}$ , 39 mg, 0.218 mmol, 1.3 Äq.) zu gegeben. Die Reaktion wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gehalten und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit *n*-Pentan/Toluol (2:1) über eine größere Menge Kieselgel filtriert. Das Produkt **19b** (S am Phosphoratom) wurde als farbloser Feststoff (55.1 mg, 0.138 mmol, 79%) isoliert.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran-*d*<sub>8</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 33.1 (s).

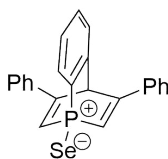
Die Daten stimmen mit der Literatur überein.[59]

### Diphenyl(trimethylsilyl)-5-phosphasemibullvalenselenid **22c**



Zu dem Gemisch aus den Diphenyl(trimethylsilyl)-5-phosphasemibullvalene **19h** und **19i** (25 mg, 63 mmol, 1 Äq.) in Dichlormethan (0.7 ml) wurde ein Überschuss an rotem Selen gegeben und solange gerührt bis das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum die vollständige Umsetzung anzeigt. Nach dem Filtrieren über Celite und dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt **22c** als farbloser Feststoff (28 g, 59 mmol, 94%) isoliert.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran-*d*<sub>8</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 62.5 (s, <sup>Sat</sup>  $J_{\text{P,Se}} = 812.0$  Hz).

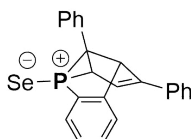
**3,9-Diphenyl-4H-1,4-ethenophosphinolin-1-selenid (20b)**

Ein Überschuss an rotem Selen wurde zu Triphenylphosphabarrelen **17j** (150 mg, 0.462 mmol) in Toluol (10 ml) gegeben und die Reaktionslösung für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert und nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt **20b** als farbloser Feststoff (183 mg, 0.454 mmol, 98%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.96 (ddd,  $J$  = 13.9, 6.9, 1.5 Hz, 1 H), 7.73 (td,  $J$  = 5.3, 4.4, 2.4 Hz, 1 H), 7.70–7.51 (m, 4 H), 7.48–7.16 (m, 8 H), 7.12–6.92 (m, 2 H), 6.21 (q,  $J$  = 2.3 Hz, 1 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = -7.1 (s,  $J_{\text{P,Se}}^{\text{Sat}} = 814.3$  Hz).

$^{77}\text{Se-NMR}$  (76 MHz, Tetrahydrofuran- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = -528.2 (d,  $J$  = 815.8 Hz).

**Diphenyl-2-phosphasemibullvalenselenid 22a**

Diphenyl-2-phosphasemibullvalen **19n** (35.2 mg, 109  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Dichlormethan- $d_2$  (0.7 ml) gelöst und ein Überschuss an rotem Selen zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gehalten. Nach Filtration über Celite und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum wurde das Produkt **22a** als beiger Feststoff (43.8 mg, 109  $\mu\text{mol}$ , quantitativ) erhalten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 33.9 (s).

**Testreaktion: Umlagerung von 20b**

Phosphabarrelenselenid **20b** (64 mg, 0.16 mmol) wurde in Tetrahydrofuran- $d_8$  (0.7 ml) gelöst und für 16 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte eine Vielzahl an Signalen.

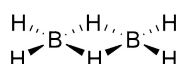




# 12 Reaktivität des Phosphoratoms von Phosphininen

## 12.1 Boran-Addukte

### Diboran (9)



Die Synthese erfolgte entsprechend der Literaturvorschrift.<sup>[275]</sup> LiAlH<sub>4</sub> (1.15 g, 30.3 mmol, 1 Äq.) wurde in Diethylether 15 ml vorgelegt und auf  $T = -78\text{ °C}$  abgekühlt. Während der gesamten Reaktion wurde das entstehende Gas durch einen langsamen N<sub>2</sub>-Strom durch einen Kühlfinger und drei Kühlfallen geleitet. Der Kühlfinger und die erste Kühlfalle wurden auf  $T = -78\text{ °C}$  gekühlt und die anderen zwei auf  $T = -196\text{ °C}$ . Innerhalb von 20 Minuten wurde BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (19 ml, 21 g, 150 mmol, 5 Äq.) zugetropft. Nach weiteren 5 Minuten wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 100 Minuten gerührt. Die Kühlfallen wurden vom Reaktionskolben abgetrennt. Der Reaktionskolben wurde vorsichtig deaktiviert. Aus den Kühlfallen wurden alle nicht kondensierbaren Gase abgepumpt. Das Produkt **9** wurde aus den N<sub>2</sub>-gekühlten Fallen in einen 500-ml-Kolben mit Spindelventil kondensiert und per IR auf Verunreinigungen untersucht.

### Reaktionen von Phosphininen mit BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub>

Das entsprechende Phosphinin wurde in einem J-Young-NMR-Röhrchen vorgelegt und in Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> (0.7 ml) gelöst. Nach Zugabe von BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub> bei Raumtemperatur wurde die Reaktion per NMR-Spektroskopie untersucht.

**A)** 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**), stöchiometrisch, keine Reaktion zu beobachten

**B)** 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**), stöchiometrisch und 5 Äq. BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub>, Produktbildung beobachtet, maximaler Umsatz von 21%.

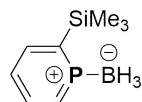
<sup>11</sup>B-NMR (128 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>):  $\delta$  (ppm) = -35.3 (qd,  $J = 102.0$  Hz).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>):  $\delta$  (ppm) = 208.2 (s, breit).

**Reaktion von Phosphininen mit Diboran (9)**

Das entsprechende Phosphinin wurde in ein J-Young-NMR-Röhrchen vorgelegt und in Dichlormethan- $d_2$  (0.7 ml) gelöst. Die Lösung wurde entgast und anschließend ein Überschuss von Diboran (9) aufkondensiert. Die Lösung wurde bei  $T = -78\text{ °C}$  aufgetaut und anschließend per NMR-Spektroskopie untersucht.

**A) 2-Trimethylsilylphosphinin-Boran-Addukt (10b):**



2-Trimethylsilylphosphinin (1d) (98 mg, 0.58 mmol); Phosphinin zu  $\text{BH}_3 = 1:1$ ; Umsatz: 88%

Die NMR-Spektren wurden bei  $T = -70\text{ °C}$  aufgenommen.

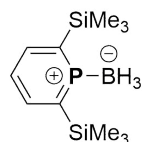
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.36 (dd,  $J = 18.1, 10.1$  Hz, 1 H), 8.16 (dd,  $J = 26.6, 8.2$  Hz, 1 H), 7.99 (ddd,  $J = 21.6, 10.0, 8.4$  Hz, 1 H), 7.55 (q,  $J = 7.2$  Hz, 1 H), 1.61 (q,  $J = 104.6$  Hz, 3 H), 0.45 (s, 9 H).

$^{11}\text{B}$ -NMR (128 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-35.3$  (qd,  $J = 104.6, 25.3$  Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 209.4 (d,  $J = 25.8$  Hz).

Eine Folgereaktion wurde beobachtet, die selbst bei  $T = -70\text{ °C}$  langsam ablief. Die Lösung wurde gelartig und das Folgeprodukt war in den NMR-Spektren nicht mehr sichtbar.

**B) 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin-Boran-Addukt (10c):**



2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (1j) (122 mg, 0.51 mmol); Phosphinin zu  $\text{BH}_3 = 1:1.3$ ; Umsatz: 98%

Die NMR-Spektren wurden bei  $T = -70\text{ °C}$  aufgenommen.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.12 (dd,  $J = 25.6, 8.2$  Hz, 2 H), 7.47 (q,  $J = 7.7$  Hz, 1 H), 1.67 (d,  $J = 20.0$  Hz, 3 H), 0.46 (s, 9 H).

$^{11}\text{B}$ -NMR (128 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-34.3$  (q,  $J = 96.0$  Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 154.2 (d,  $J = 17.4$  Hz), 143.2 (d,  $J = 18.3$  Hz), 126.4 (d,  $J = 45.3$  Hz),  $-0.1$  (d,  $J = 2.8$  Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.1 (d,  $J$  = 16.7 Hz).

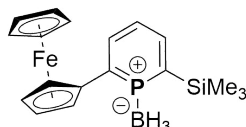
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 226.0 (d,  $J$  = 16.4 Hz).

Eine Folgereaktion wurde beobachtet, die selbst bei  $T = -70^\circ\text{C}$  langsam abließ. Die Lösung wurde gelartig.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = -21.4 (s, breit).

Nach mehreren Wochen hatte sich ein unlöslicher Feststoff gebildet.

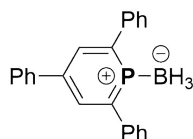
### C) 6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphinin-Boran-Addukt (10f):



6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1z**) (28 mg, 0.08 mmol); Phosphinin zu  $\text{BH}_3$  = 1:1; Edukt war bei  $T = -78^\circ\text{C}$  nicht löslich. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur war das Edukt vollständig gelöst. Das NMR-Spektrum zeigt, dass sich das Produkt **10f** mit einem Umsatz von 28% gebildet hatte.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan):  $\delta$  (ppm) = 199.9 (s, breit).

### D) 2,4,6-Triphenylphosphinin-Boran-Addukt (10a):

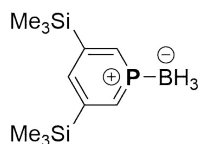


2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**) (28 mg, 86  $\mu\text{mol}$ ); Phosphinin zu  $\text{BH}_3$  = 1:4; Umsatz: 4%

Das NMR-Spektrum wurden bei  $T = -70^\circ\text{C}$  aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan):  $\delta$  (ppm) = 167.8 (s).

### E) 3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin-Boran-Addukt (10d):



3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1ad**) (35 mg, 0.15 mmol); Phosphinin zu  $\text{BH}_3$  = 1:3; Umsatz: 96%

Die NMR-Spektren wurden bei  $T = -70^\circ\text{C}$  aufgenommen.

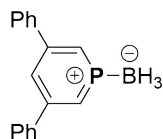
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Dichlormethan):  $\delta$  (ppm) = 8.47 (d,  $J$  = 21.0 Hz, 2 H), 7.81 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 1 H), 1.33 (s, 3 H), 0.26 (s, 18 H).

## 12 Reaktivität des Phosphoratoms von Phosphininen

$^{11}\text{B}$ -NMR (128 MHz, Dichlormethan):  $\delta$  (ppm) =  $-37.5$  (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan):  $\delta$  (ppm) =  $193.3$  (s).

### F) 3,5-Diphenylphosphinin-Boran-Addukt (10e):



3,5-Diphenylphosphinin (**1ae**) (26 mg, 0.10 mmol); Phosphinin zu  $\text{BH}_3$  = 1:3;  
Umsatz: 70%

Die NMR-Spektren wurden bei  $T = -70$  °C aufgenommen.

$^{11}\text{B}$ -NMR (128 MHz, Dichlormethan):  $\delta$  (ppm) =  $-38.1$  (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan):  $\delta$  (ppm) =  $193.3$  (s).

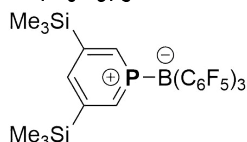
### Reaktion von 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) mit $\text{BF}_3$

2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) wurde in zwei J-Young-NMR-Röhrchen vorgelegt und in Dichlormethan- $d_2$  (0.7 ml) gelöst. In ein Röhrchen wurde die stöchiometrische Menge an  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  zugegeben und in das andere Röhrchen wurde etwa 1 Äq.  $\text{BF}_3$  einkondensiert. Beide Röhrchen wurden anschließend per NMR-Spektroskopie untersucht. In beiden Ansätzen konnte keine Veränderung beobachtet werden.

### Reaktionen von *ortho*-substituierten Phosphininen mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

2,4,6-Triphenylphosphinin (**1a**), 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**), 2,6-Bis(trimethylsilyl)-3,5-diphenylphosphinin (**1k**) und 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) wurden in je einem J-Young-NMR-Röhrchen vorgelegt, Dichlormethan- $d_2$  (0.7 ml) und stöchiometrische Mengen an  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zugegeben. Alle Röhrchen wurden anschließend per NMR-Spektroskopie untersucht. In allen Ansätzen konnte keine Veränderung beobachtet werden.

### 3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukt (**12a**)



$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (182 mg, 0.356 mmol, 1 Äq.), 3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1ad**) (84.6 mg,

0.352 mmol, 1 Äq.) in *n*-Pentan (13 ml) wurden für 1 Stunde gerührt. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittel wurde das Produkt **12a** als farblose Kristalle (259 mg, 0.344 mmol, 97%) erhalten.

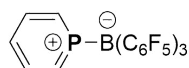
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>): δ (ppm) = 8.43 (d, *J* = 22.9 Hz, 2 H), 7.98 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 0.31 (s, 18 H).

<sup>11</sup>B-NMR (128 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>): δ (ppm) = -9.5 (s).

<sup>19</sup>F-NMR (377 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>): δ (ppm) = -129.4 (s, 2 F), -156.0 (t, *J* = 20.1 Hz, 1 F), -163.7 (t, *J* = 21.8 Hz, 2 F).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>): δ (ppm) = 176.6 (s).

### Phosphinin-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Addukt (**12b**)



B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (128 mg, 0.250 mmol, 1 Äq.), Phosphinin (**1b**) (24 mg, 0.250 mmol, 1 Äq.) und Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> (1 ml) wurden in ein J-Young-NMR-Röhrchen gegeben und für 1 Stunde regelmäßig geschüttelt. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Produkt **12b** als farblose Kristalle (150 mg, 0.247 mmol, 99%) erhalten.

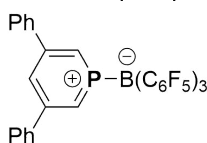
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>): δ (ppm) = 8.34 (dddd, *J* = 19.0, 9.5, 2.1, 0.9 Hz, 2 H), 8.24–8.08 (m, 2 H), 7.76 (dtt, *J* = 9.2, 8.3, 0.9 Hz, 1 H).

<sup>11</sup>B-NMR (128 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>): δ (ppm) = -3.7 (s).

<sup>19</sup>F-NMR (377 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>): δ (ppm) = -129.5 (s, breit, 2 F), -154.9 (t, *J* = 18.0 Hz, 1 F), -163.3 (td, *J* = 22.7, 8.5 Hz, 2 F).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>): δ (ppm) = 178.2 (s).

### 3,5-Diphenylphosphinin-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Addukt (**12c**)



B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (57 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.), 3,5-Diphenylphosphinin (**1ae**) (28 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.) und Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> (0.7 ml) wurden in ein J-Young-NMR-Röhrchen gegeben und für 1 Stunde regelmäßig geschüttelt. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Produkt **12c** als farblose Kristalle (80 mg, 0.11 mmol, quantitativ) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.42 (dd,  $J = 20.4, 1.2$  Hz, 2 H), 8.08 (d,  $J = 6.5$  Hz, 1 H), 7.63 (dd,  $J = 8.0, 1.3$  Hz, 4 H), 7.58–7.42 (m, 6 H).

$^{11}\text{B-NMR}$  (128 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-5.1$  (s).

$^{19}\text{F-NMR}$  (377 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-128.9$  (d,  $J = 15.1$  Hz, 2 F),  $-154.5$  (t,  $J = 19.1$  Hz, 1 F),  $-162.9$  (td,  $J = 23.6, 7.9$  Hz, 2 F).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) =  $182.7$  (s).

### Testreaktion Phosphinin-Borbenzol-Addukt

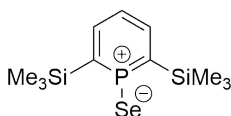
In zwei J-Young-NMR-Röhrchen wurde 1-Chloro-2-trimethylsilyl-1,4-dihydroborbenzol in Benzol- $d_6$  (0.7 ml) gelöst. Stöchiometrische Mengen 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) beziehungsweise 3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1ad**) wurden dazugegeben. Nach 3 Stunden wurde die Reaktionen mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Die Reaktionen wurde anschließend für 3 Stunden bei  $T = 70$  °C gehalten. Auch die erneut gemessenen NMR-Spektren zeigten keine Veränderung.

## 12.2 Synthese der Phosphininselenide

### Amorphes rotes Selen

Natriumselenit (4.0 g) wurde in einem großem Reagenzglas in halbkonzentrierter Schwefelsäure (20 ml) gelöst. Die Lösung wurde auf  $T = -10$  °C abgekühlt. Portionweise wurde Natriumdisulfit zugegeben bis keine weitere Bildung von Feststoff zu erkennen war. Der rote Feststoff wurde mit Wasser (15 x 50 ml), Ethanol (15 x 50 ml) und Diethylether (15 x 50 ml) gewaschen. Das Produkt wurde für 4 Stunden am Hochvakuum getrocknet.

### 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphininselenid (**13b**)



2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1j**) (122 mg, 0.507 mmol, 1 Äq.) und rotes Selen (281 mg, 3.56 mmol, 7 Äq.) in Dichlormethan (10 ml) wurden für 8 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert und im Hochvakuum das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt **13b** wurde als gelbe Flüssigkeit (158 mg, 0.495 mmol, 98%) erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.79 (dd,  $J = 43.1, 8.1$  Hz, 2 H), 7.08 (td,  $J = 8.1, 7.5$  Hz, 1 H), 0.45 (s, 18 H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 146.1 (d,  $J = 15.0$  Hz), 129.0 (d,  $J = 80.9$  Hz), 120.0 (d,  $J = 52.1$  Hz),  $-0.9$  (d,  $J = 3.0$  Hz).

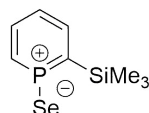
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.2 (d,  $J = 12.4$  Hz).

$^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 169.6 (td,  $J = 43.1, 7.5$  Hz,  $^{\text{Sat}} J_{\text{P,Se}} = 882.8$  Hz).

$^{77}\text{Se}$ -NMR (76 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-27.2$  (d,  $J = 884.2$  Hz).

MS (APCI $^+$ ):  $m/z = 317.1$  ( $\text{M}^{(76}\text{Se})+\text{H}^+$ , kalk. 317.0); 318.0 ( $\text{M}^{(77}\text{Se})+\text{H}^+$ , kalk. 318.0); 319.1 ( $\text{M}^{(78}\text{Se})+\text{H}^+$ , kalk. 319.0); 321.0 ( $\text{M}^{(80}\text{Se})+\text{H}^+$ , kalk. 321.0); 322.2 ( $\text{M}^{(80}\text{Se};^{13}\text{C})+\text{H}^+$ , kalk. 322.0); 323.1 ( $\text{M}^{(82}\text{Se})+\text{H}^+$ , kalk. 323.0).

### Reaktion von 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) mit grauem Selen



2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) (23 mg, 0.14 mmol), ein deutlicher Überschuss an grauem Selen und Toluol (0.7 ml) wurden in ein J-Young-NMR-Röhrchen gefüllt und solange unter regelmäßigen Schütteln bei  $T = 110$  °C gehalten bis laut NMR keine Veränderung des Umsatzes mehr stattfand. Es wurde ein maximaler Umsatz von 36% beobachtet.

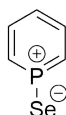
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Toluol):  $\delta$  (ppm) = 155.5 (s,  $^{\text{Sat}} J_{\text{P,Se}} = 921.4$  Hz).

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (76 MHz, Toluol):  $\delta$  (ppm) =  $-93.01$  (d,  $J = 921.8$  Hz).

### Reaktion von Phosphininen mit rotem Selen

Das entsprechende Phosphinin, ein deutlicher Überschuss an rotem Selen und Dichlormethan- $d_2$  (0.7 ml) wurden in ein J-Young-NMR-Röhrchen gefüllt und solange unter regelmäßigen Schütteln bei Raumtemperatur gehalten bis laut NMR-Spektrum keine Veränderung des Umsatzes mehr stattfand. Mit 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) und 3,5-Diphenylphosphinin (**1ae**) wurde die Reaktion zusätzlich auch in Kohlenstoffdisulfid durchgeführt, mit ähnlichen Umsätzen.

### Phosphininselenid (**13f**):

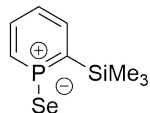


## 12 Reaktivität des Phosphoratoms von Phosphininen

Phosphinin (**1b**), maximaler Umsatz: 15%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 143.4 (s,  $^{\text{Sat}} J_{\text{P,Se}} = 937.0$  Hz).

### 2-Trimethylsilylphosphininselenid (**13a**):

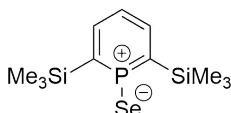


2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**), maximaler Umsatz: 83%

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.83 (ddd,  $J = 44.8, 8.0, 1.7$  Hz, 1 H), 7.80 (ddt,  $J = 12.3, 10.5, 0.8$  Hz, 1 H), 7.66 (dddd,  $J = 36.3, 10.3, 8.1, 2.0$  Hz, 1 H), 7.66 (qd,  $J = 8.2, 0.9$  Hz, 1 H), 0.46 (s, 9 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 156.5 (s,  $^{\text{Sat}} J_{\text{P,Se}} = 908.2$  Hz).

### 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphininselenid (**13b**):

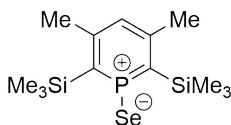


2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1j**), maximaler Umsatz: 100%

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.79 (dd,  $J = 43.1, 8.1$  Hz, 2 H), 7.08 (td,  $J = 8.1, 7.5$  Hz, 1 H), 0.45 (s, 9 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 169.6 (s,  $^{\text{Sat}} J_{\text{P,Se}} = 882.6$  Hz).

### 2,6-Bis(trimethylsilyl)-3,5-dimethylphosphininselenid (**13c**):

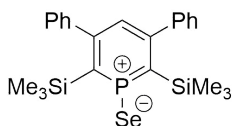


2,6-Bis(trimethylsilyl)-3,5-dimethylphosphinin (**11**), maximaler Umsatz: 1%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 177.6 (s).

### 2,6-Bis(trimethylsilyl)-3,5-diphenylphosphininselenid (**13e**):

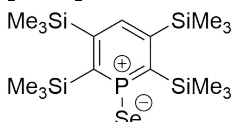




2,6-Bis(trimethylsilyl)-3,5-diphenylphosphinin (**1k**), maximaler Umsatz: 11%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 179.2 (s,  $^{\text{Sat}} J_{\text{P,Se}} = 878.0$  Hz).

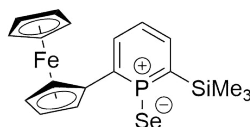
**2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphininselenid (13d):**



2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**), maximaler Umsatz: 3%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 183.6 (s).

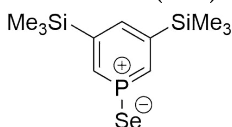
**6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphininselenid (13h):**



6-Ferrocenyl-2-trimethylsilylphosphinin (**1z**), maximaler Umsatz: 38%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 141.3 (s,  $^{\text{Sat}} J_{\text{P,Se}} = 901.3$  Hz).

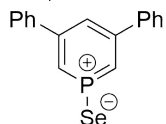
**3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphininselenid (13i):**



3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1ad**), maximaler Umsatz: 73%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 144.4 (s,  $^{\text{Sat}} J_{\text{P,Se}} = 916.8$  Hz).

**3,5-Diphenylphosphininselenid (13g):**



3,5-Diphenylphosphinin (**1ae**), maximaler Umsatz: 24%

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 145.4 (s,  $^{\text{Sat}} J_{\text{P,Se}} = 936.6$  Hz).

**Testreaktion: Oxidation von Phosphininen mit Schwefel**

Die Phosphinine, Schwefel und Toluol wurden in J-Young-NMR-Röhrchen gefüllt und für 2 Tage auf  $T = 90$  °C erhitzt. In allen Fällen wurde voller Umsatz erreicht.

**A) 2-Trimethylsilylphosphininsulfid (29a):**

2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) (86 mg, 0.51 mmol, 1.0 Äq.), Schwefel (25 mg, 0.78 mmol, 1.5 Äq.), Toluol (0.7 ml)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Toluol):  $\delta$  (ppm) = 173.1 (s).

**B) 2,6-Bis(trimethylsilyl)-3,5-methylphosphininsulfid (29b):**

2,6-Bis(trimethylsilyl)-3,5-methylphosphinin (**1l**) (26.8 mg, 0.100 mmol, 1 Äq.), Schwefel (48.0 mg, 1.50 mmol, 15 Äq.), Toluol (0.7 ml)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Toluol):  $\delta$  (ppm) = 191.5 (s).

**C) 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphininsulfid (29c):**

2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) (12.0 mg, 31  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.), Schwefel (15.0 mg, 0.468 mmol, 15 Äq.), Toluol (0.7 ml)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Toluol):  $\delta$  (ppm) = 196.6 (s).

**Testreaktion: Oxidation von Phosphininen mit Sauerstoff**

**A)** 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1j**) wurde in Dichlormethan gelöst und die Atmosphäre gegen Distickstoffmonoxid ausgetauscht. Nach 3 Stunden bei  $T = 50$  °C wurde die Reaktion mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Es konnte keine Veränderung beobachtet werden.

**B)** 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1j**) wurde in Toluol gelöst, auf  $T = 70$  °C erwärmt und für 3 Stunden Distickstoffmonoxid durch die Lösung geleitet. Es wurde keine Veränderung in den NMR-Spektren beobachtet.

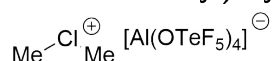
**C)** 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) wurde in Toluol gelöst und die Atmosphäre gegen Distickstoffmonoxid ausgetauscht. Nach 3 Stunden bei  $T = 110$  °C wurde die Reaktion mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Es konnte keine Veränderung beobachtet werden.

**D)** 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1j**) wurde in Toluol gelöst, auf  $T = 70$  °C erwärmt und für 3 Stunden getrocknete Luft durch die Lösung geleitet. Es wurde keine Veränderung in den NMR-Spektren beobachtet.

**E)** 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1j**) wurde in Dichlormethan gelöst. Bei  $T = 78\text{ °C}$  wurde Trimethylamin-*N*-oxid dazu gegeben und die Reaktion langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigte keine Signale in dem erwarteten Bereich.

## 12.3 Direkte Methylierung und Protonierung von Phosphininen

**Dimethylchloroniumtetrakis((pentafluortellaneyl)oxy)aluminat (14)**<sup>[146,147]</sup>



Die Synthese erfolgte entsprechend der Literaturvorschrift.<sup>[188]</sup> Zu Triethylaluminium (23 mg, 0.20 mmol, 1 Äq.) in Chlormethan (1 ml) wurde Pentafluororthotellursäure (193 mg, 0.80 mmol, 4 Äq.) kondensiert. Nach dem langsamen Erwärmen auf  $T = -40\text{ °C}$  wurde die Reaktionslösung für 10 Minuten gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtiger Bestandteile im Hochvakuum wurde das Produkt **14** als farbloses Pulver (200 mg, 0.19 mmol, 95%, Lit.<sup>[188]</sup> 99%) erhalten.

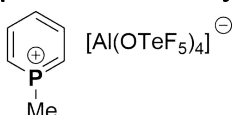
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, SO<sub>2</sub>, ext · Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 5.75 (s, 6 H).

<sup>19</sup>F-NMR (377 MHz, SO<sub>2</sub>, ext · Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = -35.8 (m, 1 F), -43.6 (m, 4 F).

<sup>27</sup>Al-NMR (104 MHz, SO<sub>2</sub>, ext · Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 47.9 (s, <sup>Sat</sup>  $J_{\text{P,Te}} = 73, 75$  Hz).

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[188]</sup>

**1-Methylphosphininiumtetrakis((pentafluortellaneyl)oxy)aluminat (15b)**<sup>[146,147]</sup>



Bei  $T = -80\text{ °C}$  wurde Phosphinin (**1b**) (23 mg, 0.14 mmol, 1 Äq.) in *n*-Pentan (1 ml) zu [Me<sub>2</sub>Cl][Al(OTeF<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (**14**) (13 mg, 0.14 mmol, 1 Äq.) in Chlormethan (1 ml) gegeben. Die Mischung wurde solange gerührt bis sich zwei Phasen gebildet haben. Nach dem Entfernen aller flüchtiger Bestandteile im Hochvakuum bei  $T = -70\text{ °C}$  wurde das Produkt **15b** als beiges Pulver erhalten. Das Produkt zersetzt sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur.

Die NMR-Spektren wurden bei  $T = -70\text{ °C}$  aufgenommen.

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.0–8.7 (m, 5 H), 3.16 (d,  $J$  = 23 Hz, 3 H).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = 133.1 (d,  $J$  = 50 Hz), 127.8 (d,  $J$  = 83 Hz), 44.1 (d,  $J$  = 17 Hz), 7.2 (d,  $J$  = 53 Hz).

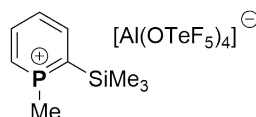
**$^{19}\text{F}$ -NMR (377 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = –37.9 (m, 1 F), –45.6 (m, 4 F).

**$^{27}\text{Al}$ -NMR (104 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = 47.7 (s).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = 136.6 (s).

**MS (TOF-ESI<sup>+</sup>):**  $m/z$  = 111.0374 ( $\text{M}^+$ , kalk. 111.0358); 129.0491 ( $\text{M}^+$ + $\text{H}_2\text{O}$ , kalk. 129.0464); 147.0396 ( $\text{M}^+$ +2  $\text{H}_2\text{O}$ , kalk. 147.0569).

**1-Methyl-2-trimethylsilylphosphininiumtetrakis((pentafluortellanyl)oxy)aluminat (15c)**<sup>[146,147]</sup>



Bei  $T = -80\text{ }^\circ\text{C}$  wurde 2-Trimethylsilylphosphinin (**1d**) (23 mg, 0.14 mmol, 1 Äq.) in *n*-Pentan (1 ml) zu  $[\text{Me}_2\text{Cl}][\text{Al}(\text{OTeF}_5)_4]$  (**14**) (149 mg, 0.14 mmol, 1 Äq.) in Dichlormethan (1 ml) gegeben. Die Mischung wurde solange gerührt bis sich zwei Phasen gebildet haben. Nach dem Entfernen aller flüchtiger Bestandteile im Hochvakuum bei  $T = -60\text{ }^\circ\text{C}$  wurde das Produkt **15c** als beiges Pulver erhalten. Das Produkt kann für kurze Zeit bei Raumtemperatur gehandhabt werden.

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.0–8.4 (m, 4 H), 3.16 (d,  $J$  = 23 Hz, 3 H), 0.56 (s, 9 H).

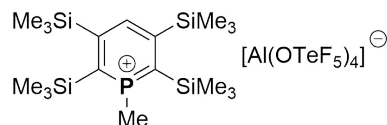
**$^{19}\text{F}$ -NMR (377 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = –38.4 (m, 1 F), –45.7 (m, 4 F).

**$^{27}\text{Al}$ -NMR (104 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = 46.9 (s).

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = 4.6 (d,  $J$  = 8 Hz).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = 142.2 (s).

**MS (TOF-ESI<sup>+</sup>):**  $m/z$  = 183.0809 ( $\text{M}^+$ , kalk. 183.0753); 201.0899 ( $\text{M}^+$ + $\text{H}_2\text{O}$ , kalk. 201.0859); 219.0832 ( $\text{M}^+$ +2  $\text{H}_2\text{O}$ , kalk. 219.0965).

**1-Methyl-2,3,5,6-tetrakis(trimethylsilyl)phosphininiumtetrakis((pentafluortellanyl)-oxy)aluminat (15d)**<sup>[146,147]</sup>

Bei  $T = -110\text{ °C}$  wurde 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) (10 mg, 0.026 mmol, 1 Äq.) in *n*-Pentan (1 ml) zu  $[\text{Me}_2\text{Cl}][\text{Al}(\text{OTeF}_5)_4]$  (**14**) (30 mg, 0.028 mmol, 1.1 Äq.) in Chlormethan (1 ml) gegeben. Anschließend wurde die Reaktion langsam auf  $T = -80\text{ °C}$  erwärmt und für 30 Minuten gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtiger Bestandteile im Hochvakuum bei  $T = -60\text{ °C}$  wurde das Produkt **15d** als beiges Pulver erhalten. Das Produkt kann für einige Zeit bei Raumtemperatur gehandhabt werden.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 8.36 (d,  $J = 10$  Hz, 1 H), 2.99 (d,  $J = 20$  Hz, 3 H), 0.59 (s, 9 H), 0.47 (s, 9 H).

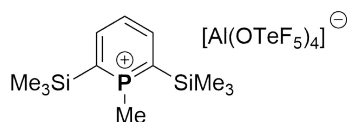
**<sup>19</sup>F-NMR (377 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>):**  $\delta$  (ppm) = -38.5 (m, 1 F), -45.9 (m, 4 F).

**<sup>27</sup>Al-NMR (104 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 46.8 (s).

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (80 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 5.7 (d,  $J = 20$  Hz), 0.9 (d,  $J = 10$  Hz).

**<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 157.6 (qd,  $J = 20, 10$  Hz).

**MS (TOF-ESI<sup>+</sup>):**  $m/z = 399.1888$  ( $\text{M}^+$ , kalk. 399.1939); 435.1895 ( $\text{M}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$ , kalk. 435.2150).

**1-Methyl-2,6-bis(trimethylsilyl)phosphininiumtetrakis((pentafluortellanyl)-oxy)aluminat (15a)**

Bei  $T = -40\text{ °C}$  wurde 2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphinin (**1j**) (28 mg, 0.12 mmol, 1 Äq.) zu  $[\text{Me}_2\text{Cl}][\text{Al}(\text{OTeF}_5)_4]$  (**14**) (126 mg, 0.12 mmol, 1 Äq.) in Chlormethan (3 ml) gegeben. Die Mischung wurde für 10 Minuten gerührt und anschließend alle flüchtiger Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> gelöst und per NMR-Spektroskopie untersucht. Neben dem Produkt **15a** (61%) wurde das protonierte Phosphinin **16** (39%) erhalten.

**1-Methyl-2,6-bis(trimethylsilyl)phosphininiumtetrakis((pentafluortellaneyl)-oxy)aluminat (15a):**

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.50 (ddd,  $J$  = 45.8, 8.4, 0.5 Hz, 2 H), 7.94 (dddd,  $J$  = 9.5, 8.3, 7.9, 0.6 Hz, 1 H), 3.05 (dd,  $J$  = 21.1, 0.5 Hz, 3 H), 0.54 (s, 9 H).

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = 3.7 (d,  $J$  = 5.5 Hz).

**$^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = 150.2 (tdq,  $J$  = 45.4, 21.3, 9.5 Hz).

**2,6-Bis(trimethylsilyl)phosphininiumtetrakis((pentafluortellaneyl)oxy)aluminat (16):**

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.79 (dtd,  $J$  = 621.9, 4.9, 0.5 Hz, 1 H), 8.68 (ddd,  $J$  = 47.2, 8.4, 4.9 Hz, 2 H), 7.94 (dddd,  $J$  = 9.7, 8.6, 8.2, 0.5 Hz, 1 H), 0.56 (d,  $J$  = 0.7 Hz, 9 H).

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = 4.0 (d,  $J$  = 6.8 Hz).

**$^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz, Dichlormethan- $d_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = 110.9 (dtd,  $J$  = 621.7, 47.2, 9.7 Hz).

**Versuche der Protonierung von 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (1m)**

A) Zu 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) (26 mg, 0.068 mmol, 1 Äq.) in Tetrahydrofuran- $d_8$  (0.7 ml) wurde Pentafluororthotellursäure (-1.4 Äq.) kondensiert. Nach dem langsamen Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die Probe per NMR-Spektroskopie untersucht. Es konnte nur die vollständige Zersetzung des Phosphinins beobachtet werden.

B) 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) (21 mg, 0.055 mmol, 1 Äq.) und Brookharts Säure ( $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_6)_4]$ ) (55 mg, 0.054 mmol, 1 Äq.) wurden in Dichlormethan (0.7 ml) gelöst und anschließend per NMR-Spektroskopie untersucht. Es wurde nur die Protodesilylierung des Phosphinins beobachtet.

C) Bei  $T = -30\text{ }^\circ\text{C}$  wurde 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) (34 mg, 0.088 mmol, 1 Äq.) zu  $\text{H}[\text{Al}(\text{OTeF}_5)_4]$  (0.132 M, 0.7 ml, 0.092 mmol, 1 Äq., in *ortho*-Dichlorbenzol) gegeben. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die Probe per NMR-Spektroskopie untersucht. Es konnte nur die vollständige Zersetzung des Phosphinins beobachtet werden.

### 12.3 Direkte Methylierung und Protonierung von Phosphininen

D) Bei  $T = -80\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde  $\text{H}[\text{Al}(\text{OTeF}_5)_4]$  (0.132 M, 0.7 ml, 0.092 mmol, 1 Äq., in *ortho*-Dichlorbenzol) zu Toluol (0.7 ml) gegeben. Nach 20 Minuten wurde 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) (34 mg, 0.088 mmol, 1 Äq.) zugegeben und die Probe per NMR-Spektroskopie bei  $T = -80\text{ }^{\circ}\text{C}$  untersucht. Es konnte nur die vollständige Zersetzung des Phosphinins beobachtet werden.

E) Bei  $T = -80\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde  $\text{H}[\text{Al}(\text{OTeF}_5)_4]$  (0.132 M, 0.7 ml, 0.092 mmol, 1 Äq., in *ortho*-Dichlorbenzol) zu Diethylether (0.7 ml) gegeben. Nach 20 Minuten wurde 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin (**1m**) (34 mg, 0.088 mmol, 1 Äq.) zugegeben und die Probe per NMR-Spektroskopie bei  $T = -80\text{ }^{\circ}\text{C}$  untersucht. Es wurde keine Reaktion beobachtet. Die Temperatur wurde schrittweise im NMR-Spektrometer erhöht. Ab  $T = -60\text{ }^{\circ}\text{C}$  war eine langsame Zersetzung zu beobachten, die bei zunehmenden Temperaturen schneller ablief.





# 13 Homogene Übergangsmetallkatalyse

## 13.1 Hydroformylierungen von Alkenen

### Hydroformylierung von 1-Octen (**24a**)



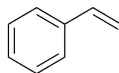
In den ausgeheizten, auf Reaktionstemperatur erwärmten und mit Synthesegas gefüllten Autoklaven wurde eine Lösung (2.5 ml) aus  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  und Ligand in Toluol eingespritzt und unter Reaktionsbedingungen für 2 Stunden präformiert. Nach dem Ablassen des Druckes wurde schnell 1-Octen (**24a**) (2.50 ml, 1.78 g, 15.8 mmol) zugegeben und der Druck wieder aufgebaut. Die Reaktionslösung wurde für entsprechende Zeit bei den Reaktionsbedingungen gerührt. Der Umsatz und das Produktverhältnis wurden mittels GC bestimmt.

### Hydroformylierung von 2-Octen (**24b**)



In den ausgeheizten, auf Reaktionstemperatur erwärmten und mit Synthesegas gefüllten Autoklaven wurde eine Lösung (2.5 ml) aus  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  und Ligand in Toluol eingespritzt und unter Reaktionsbedingungen (mit Ausnahme eines geringeren Drucks  $p = 20$  bar) für 2 Stunden präformiert. Nach dem Ablassen des Druckes wurde schnell *trans*-2-Octen (**24b**) (2.50 ml, 1.80 g, 16.0 mmol) zugegeben und der Druck wieder aufgebaut. Die Reaktionslösung wurde für entsprechende Zeit bei den Reaktionsbedingungen gerührt. Der Umsatz und das Produktverhältnis wurden mittels GC bestimmt.

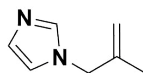
### Hydroformylierung von Styrol (**26**)



In den ausgeheizten, auf Reaktionstemperatur erwärmten und mit Synthesegas gefüllten Autoklaven wurde eine Lösung (2.5 ml) aus  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  und Ligand in Toluol eingespritzt und unter Reaktionsbedingungen für 2 Stunden präformiert. Nach dem Ablassen

des Druckes wurde schnell Styrol (**26**) (2.50 ml, 2.28 g, 21.8 mmol) zugegeben und der Druck wieder aufgebaut. Die Reaktionslösung wurde für entsprechende Zeit bei den Reaktionsbedingungen gerührt. Der Umsatz und das Produktverhältnis wurden mittels GC bestimmt.

### 1-(2-Methylallyl)-1*H*-imidazol (**28a**)



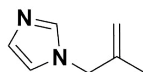
Imidazol (23.5 g, 345 mmol, 1 Äq.), getrocknetes Natriumhydroxid (13.6 g, 340 mmol, 1 Äq.) und Tetrahydrofuran (900 ml) wurden vorgelegt und unter starken Rühren 3-Chloro-2-methylpropen (33 ml, 31 g, 340 mmol, 1 Äq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 16 Stunden bei  $T = 65\text{ °C}$  gerührt. Nach dem Filtrieren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in Diethylether (300 ml) aufgenommen und mit Natronlauge (1 M, 3 x 200 ml) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Diethylether (2 x 200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt **28a** wurde durch Vakuumdestillation ( $53\text{ °C}$ , 0.3 mbar) als farblose Flüssigkeit (23.6 g, 193 mmol, 57%) isoliert.

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 7.40 (s, 1 H), 7.00 (t,  $J = 1.1$  Hz, 1 H), 6.82 (t,  $J = 1.2$  Hz, 1 H), 4.92–4.87 (m, 1 H), 4.75–4.71 (m, 1 H), 4.38 (s, 2 H), 1.62–1.60 (m, 3 H).

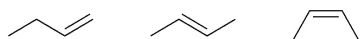
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Chloroform- $d_1$ ):**  $\delta$  (ppm) = 140.6, 137.5, 129.4, 119.2, 113.9, 53.0, 19.6.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[218]</sup>

### Hydroformylierung von 1-(2-Methylallyl)-1*H*-imidazol (**28a**)



In den ausgeheizten, auf Reaktionstemperatur erwärmten und mit Synthesegas gefüllten Autoklaven wurde eine Lösung (2.5 ml) aus  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  und Ligand in Toluol eingespritzt und bei  $T = 70\text{ °C}$  für 2 Stunden präformiert. Nach dem Ablassen des Druckes wurde schnell 1-(2-Methylallyl)-1*H*-imidazol (**28a**) in Toluol (3 M, 2.5 ml, 7.5 mmol) zugegeben, der Druck wieder aufgebaut und die Reaktion auf Reaktionstemperatur gebracht. Die Reaktionslösung wurde für 72 Stunden bei den Reaktionsbedingungen gerührt. Der Umsatz und das Produktverhältnis wurden mittels GC bestimmt.

**SILP-Hydroformylierung von Butenen**

[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] (10 mg, 39 μmol) wurde in Tetrahydrofuran gelöst und für 10 Minuten gerührt. Nach der Zugabe des Ligands (156 μmol) wurden die Lösung für weitere 10 Minuten gerührt. [P<sub>66614</sub>][NTf<sub>2</sub>] (0.20 g) wurde dazugegeben, die Mischung für 30 Minuten gerührt und anschließend kalziniertes Siliziumdioxid (1.80 g) dazugegeben. Nach 60 Minuten wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der entstandene SILP-Katalysator wurde in den Flowreaktor geladen und unter den Reaktionsbedingungen eingesetzt. Die Gaszusammensetzung wurde mittels GC bestimmt.



Teil IV  
Anhang



# Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
acac	Acetylacetonat
AcOH	Essigsäure
APCI	atmospheric pressure chemical ionization (Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck)
Äq.	Äquivalent
Ar	Aryl
ATP	Adenosintriphosphat
ATR	attenuated total reflection (abgeschwächte Totalreflexion)
a.u.	arbitrary unit (willkürliche Einheit)
au	atomic unit (atomare Einheit)
b	branched (verzweigt)
B	Base
B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Tris(pentafluorphenyl)boran
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
BiPhePhos	6,6'-[(3,3'-Di- <i>tert</i> -butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)bis-(oxy)]bis(dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin)
BPO	Benzoylperoxid
<sup>n</sup> Bu	<i>n</i> -Butyl
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>c</i> <sub>0</sub>	Konzentration zum Startzeitpunkt
Char.	Charakter
Cp	Cyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammetrie
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett oder Tage
D	Deuterium
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
dba	1,5-Diphenylpenta-1,4-dien-3-on

## Abkürzungsverzeichnis

DCM	Dichlormethan
DFT	density-functional theory (Dichtefunktionaltheorie)
DME	Ethylenglycoldimethylether
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphin)propan
E	Energie
EE	enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuss)
EN	Elektronegativität
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
f. EP.	freies Elektronenpaar
Fc	Ferrocenyl
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot
GB	Gasphasenbasizität
GC	Gaschromatographie
gemess.	gemessen
h	Stunden
HE	high energy (hoch Energie)
Hex	Hexyl
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation (heteronukleare Mehrfachbindungskorrelation)
HOMO	highest occupied molecular orbital (höchstes besetztes Orbital)
HPLC	high performance liquid chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HSAB	Hard-Soft-Acid-Base (Harte-Weiche-Säure-Base)
Hz	Hertz
IR	Infrarot
iso.	isomerisiert
<i>J</i>	Kopplungskonstante
kalk.	kalkuliert
Kat.	Katalysator oder katalytisch
konz.	konzentrierte
l	linear



L	Ligand
LE	low energy (niedrig Energie)
Lit.	Literatur
LP	freies Elektronenpaar (lone pair)
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital (niedrigstes unbesetztes Molekül-orbital)
m	Multipllett
M	Metall oder Molar
Me	Methyl
min	Minuten
MO	molecular orbital (Molekülorbital)
MS	Massenspektrometrie
MW	Mikrowelle
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
NBO	natürliche Bindungsorbitale (natural bond orbital)
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NICS	nucleus independent chemical shift (kernunabhängige chemische Verschiebung)
NIPHOS	4,5-Dimethyl-2-(2'-pyridyl)phosphinin
NMR	nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)
o.	oder
<i>p</i>	Druck
PA	Protonenaffinität
Ph	Phenyl
ppm	parts per million (Anteile pro Million)
<sup><i>i</i></sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
Py	Pyridyl
q	Quartett
quant.	quantitativ
r	Radius
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
S	Substrat
Sat	Satellit
SILP	supported ionic liquid phase (unterstützte ionische flüssige Phase)

## Abkürzungsverzeichnis

t	Triplett
<i>T</i>	Temperatur
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBAT	Tetrabutylammoniumdifluorotriphenylsilicat
TD-DFT	Time-dependent density-functional theory (Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie)
TEP	Tolman elektronischer Parameter
THF	Tetrahydrofuran
Tf	Triflyl
TOF	turnover frequency (Wechselzahl) und time-of-flight (Flugzeit)
Tol	Tolyl
TON	turnover number (Katalytische Produktivität)
Ts	Tosylat
UV	Ultraviolett
% $V_{\text{bur}}$	percent buried volume
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
VIS	visible (sichtbar)
XLCT	Halogenid-zu-Ligand-Ladungstransfer
XMCT	Halogenid-zu-Metall-Ladungstransfer
XMLCT	Halogenid-und-Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer
XRD	X-ray diffraction (Röntgenbeugung)
Xyl	Xylyl

# Röntgenkristallographische Daten

**Tabelle 1:** Kristallstrukturdaten von 6-(3-Pyrid-2-yl)phenyl-2-(trimethylsilyl)phosphinin (**1v**).

Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> NPSi
Molare Masse [g/mol]	321.43
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Gitterkonstante a [Å]	7.0316(1)
Gitterkonstante b [Å]	11.5551(2)
Gitterkonstante c [Å]	21.3328(4)
Winkel $\alpha$ [°]	90
Winkel $\beta$ [°]	91.1041(6)
Winkel $\gamma$ [°]	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1732.99(5)
Z	4
Messtemperatur [K]	101
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.232
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.224
F(000)	680.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.660 x 0.140 x 0.070
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ nm)
Gemessene Reflektionen	18865
Unabhängige Reflektionen	3545
R <sub>1</sub>	0.0299
wR <sub>2</sub>	0.0761
Goof	1.038

**Tabelle 2:** Kristallstrukturdaten von [(1v)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>] (8f).

Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	1038.80
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterkonstante a [Å]	9.4635(2)
Gitterkonstante b [Å]	14.4289(3)
Gitterkonstante c [Å]	16.8457(3)
Winkel $\alpha$ [°]	74.2681(6)
Winkel $\beta$ [°]	81.0953(6)
Winkel $\gamma$ [°]	71.8207(6)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2097.36(7)
Z	2
Messtemperatur [K]	100
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.645
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.420
F(000)	1048
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.370 x 0.260 x 0.120
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ nm)
Gemessene Reflektionen	34811
Unabhängige Reflektionen	8601
R <sub>1</sub>	0.0256
wR <sub>2</sub>	0.0609
Goof	1.068

**Tabelle 3:** Kristallstrukturdaten von [(1v)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>] (8g).

---

Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>40</sub> Br <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	1216.64
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterkonstante a [Å]	9.8246(2)
Gitterkonstante b [Å]	13.6991(3)
Gitterkonstante c [Å]	17.6367(3)
Winkel $\alpha$ [°]	74.2316(7)
Winkel $\beta$ [°]	81.8668(7)
Winkel $\gamma$ [°]	70.3832(6)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2148.47(7)
Z	2
Messtemperatur [K]	100
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.881
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.833
F(000)	1192
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.260 x 0.160 x 0.070
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ nm)
Gemessene Reflektionen	32188
Unabhängige Reflektionen	8821
R <sub>1</sub>	0.0288
wR <sub>2</sub>	0.0572
Goof	1.016

---

**Tabelle 4:** Kristallstrukturdaten von [(1v)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>] (8h).

Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>40</sub> Cu <sub>4</sub> I <sub>4</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	1404.64
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterkonstante a [Å]	10.2162(2)
Gitterkonstante b [Å]	13.5534(2)
Gitterkonstante c [Å]	18.1614(3)
Winkel $\alpha$ [°]	99.9170(6)
Winkel $\beta$ [°]	99.7757(6)
Winkel $\gamma$ [°]	112.0063(6)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2219.77(7)
Z	2
Messtemperatur [K]	100
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2.102
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	4.828
F(000)	1336.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.530 x 0.320 x 0.130
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ nm)
Gemessene Reflektionen	37807
Unabhängige Reflektionen	9102
R <sub>1</sub>	0.0282
wR <sub>2</sub>	20689
Goof	1.045

**Tabelle 5:** Kristallstrukturdaten von [(1v)W(CO)<sub>5</sub>] (**81**).

---

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>5</sub> PSiW
Molare Masse [g/mol]	645.31
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Gitterkonstante a [Å]	6.95440(10)
Gitterkonstante b [Å]	16.9645(2)
Gitterkonstante c [Å]	20.5847(3)
Winkel $\alpha$ [°]	90
Winkel $\beta$ [°]	96.6448(6)
Winkel $\gamma$ [°]	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2412.23(6)
Z	4
Messtemperatur [K]	100
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.777
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	4.940
F(000)	1256.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.470 x 0.170 x 0.120
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ nm)
Gemessene Reflektionen	28238
Unabhängige Reflektionen	4952
R <sub>1</sub>	0.0193
wR <sub>2</sub>	0.0430
Goof	1.085

---

**Tabelle 6:** Kristallstrukturdaten von [(1z)<sub>2</sub>Rh(CO)Cl] (8n).

Summenformel	C <sub>37</sub> H <sub>42</sub> ClFe <sub>2</sub> OP <sub>2</sub> RhSi <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	870.81
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterkonstante a [Å]	9.0799(2)
Gitterkonstante b [Å]	11.0929(2)
Gitterkonstante c [Å]	19.3043(4)
Winkel $\alpha$ [°]	79.2255(7)
Winkel $\beta$ [°]	84.6995(7)
Winkel $\gamma$ [°]	87.3387(7)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1901.08(7)
Z	2
Messtemperatur [K]	100
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.521
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.427
F(000)	887.9
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.640 x 0.370 x 0.140
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ nm)
Gemessene Reflektionen	31710
Unabhängige Reflektionen	7812
R <sub>1</sub>	0.0291
wR <sub>2</sub>	0.0622
Goof	1.063



**Tabelle 7:** Kristallstrukturdaten von 3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Addukt (**12a**).

Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>21</sub> BF <sub>15</sub> PSi <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	752.42
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterkonstante a [Å]	11.6133(13)
Gitterkonstante b [Å]	12.2918(12)
Gitterkonstante c [Å]	13.6978(14)
Winkel $\alpha$ [°]	105.242(4)
Winkel $\beta$ [°]	103.057(4)
Winkel $\gamma$ [°]	112.721(4)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1618.1(3)
Z	2
Messtemperatur [K]	100
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.544
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.266
F(000)	756.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.563 x 0.554 x 0.483
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ nm)
Gemessene Reflektionen	55506
Unabhängige Reflektionen	9963
R <sub>1</sub>	0.0329
wR <sub>2</sub>	0.0823
Goof	1.052

**Tabelle 8:** Kristallstrukturdaten von Phosphinin-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Addukt (**12b**).

Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>5</sub> BF <sub>15</sub> P
Molare Masse [g/mol]	608.05
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterkonstante a [Å]	9.5408(2)
Gitterkonstante b [Å]	11.5694(2)
Gitterkonstante c [Å]	11.6229(2)
Winkel $\alpha$ [°]	61.2027(6)
Winkel $\beta$ [°]	76.0027(6)
Winkel $\gamma$ [°]	75.9271(6)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1078.74(4)
Z	2
Messtemperatur [K]	100
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.872
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.270
F(000)	596.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.240 x 0.160 x 0.150
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ nm)
Gemessene Reflektionen	13029
Unabhängige Reflektionen	4905
R <sub>1</sub>	0.0396
wR <sub>2</sub>	0.1030
Goof	1.042

**Tabelle 9:** Kristallstrukturdaten von 1-Methyl-2,3,5,6-tetrakis(trimethylsilyl)phosphininiumtetrakis((pentfluortellaneyl)oxy)aluminat (**15d**)<sup>[146,147]</sup>.

Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>21</sub> BF <sub>15</sub> PSi <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	752.42
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterkonstante a [Å]	11.6133(13)
Gitterkonstante b [Å]	12.2918(12)
Gitterkonstante c [Å]	13.6978(14)
Winkel $\alpha$ [°]	105.242(4)
Winkel $\beta$ [°]	103.057(4)
Winkel $\gamma$ [°]	112.721(4)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1618.1(3)
Z	2
Messtemperatur [K]	100
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.544
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.266
F(000)	756.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.563 x 0.554 x 0.483
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ nm)
Gemessene Reflektionen	55506
Unabhängige Reflektionen	9963
R <sub>1</sub>	0.0329
wR <sub>2</sub>	0.0823
Goof	1.052

**Tabelle 10:** Kristallstrukturdaten von 2,3-Bis(trifluormethyl)-6,7-bis(trimethylsilyl)-1-phosphabicyclo[2.2.2]octa-2,5-7-trien-1-selenid (**18e**).

Summenformel	$C_{15}H_{21}F_6PSeSi_2$
Molare Masse [g/mol]	481.43
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstante a [Å]	15.9338(4)
Gitterkonstante b [Å]	7.4283(2)
Gitterkonstante c [Å]	18.6973(4)
Winkel $\alpha$ [°]	90
Winkel $\beta$ [°]	109.9707(8)
Winkel $\gamma$ [°]	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2079.96(9)
Z	4
Messtemperatur [K]	100
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.537
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.537
F(000)	968
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.400 x 0.170 x 0.090
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ nm)
Gemessene Reflektionen	5038
Unabhängige Reflektionen	5038
$R_1$	0.0601
w $R_2$	0.1545
Goof	1.150

**Tabelle 11:** Kristallstrukturdaten von enantiomeren reinen 2,4,10-Triphenyl-4H-1,4-ethenophosphinolin-1-selenid (**20a** (S), Fraktion 2 der chiralen Trennung).

Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>21</sub> PSe
Molare Masse [g/mol]	479.39
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>
Gitterkonstante a [Å]	10.5645(10)
Gitterkonstante b [Å]	9.9576(9)
Gitterkonstante c [Å]	10.9969(10)
Winkel $\alpha$ [°]	90
Winkel $\beta$ [°]	98.882(2)
Winkel $\gamma$ [°]	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1142.97(18)
Z	2
Messtemperatur [K]	100
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.393
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.726
F(000)	488.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.500 x 0.300 x 0.200
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ nm)
Gemessene Reflektionen	47418
Unabhängige Reflektionen	9616
R <sub>1</sub>	0.0349
wR <sub>2</sub>	0.0893
Goof	1.056



# Literaturverzeichnis

- [1] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, **2010**.
- [2] S. R. Buxton, S. M. Robert, *Einführung in die Organische Stereochemie*, Springer-Verlag, **2013**.
- [3] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [4] D. W. Allen, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 51–54.
- [5] Z. L. Niemeyer, A. Milo, D. P. Hickey, M. S. Sigman, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 610–617.
- [6] M. T. Ben Dhia, M. A. M. K. Sanhoury, C. Zenati, M. R. Khaddar, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2009**, *184*, 3082–3089.
- [7] Z. Domínguez, J. Hernández, L. Silva-Gutiérrez, M. Salas-Reyes, M. Sánchez, G. Merino, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2010**, *185*, 772–784.
- [8] M. Smith, J. H. Downing, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier Pergamon, **2003**.
- [9] A. H. M. de Vries, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2526–2528.
- [10] D. A. Khobragade, S. G. Mahamulkar, L. Pospíšil, I. Císarová, L. Rulíšek, U. Jahn, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12267–12277.
- [11] A. Bollmann, K. Blann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. S. McGuinness, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. Overett, A. M. Z. Slawin, P. Wasserscheid, S. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14712–14713.
- [12] J. Bayardon, B. Rousselle, Y. Rousselin, Q. Bonnin, R. Malacea-Kabbara, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 4723–4729.
- [13] Q. Xue, S. Huo, T. Wang, Z. Wang, J. Li, M. Zhu, W. Zuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8153–8159.

- [14] L. Dubován, A. Pöllnitz, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 1521–1527.
- [15] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1318–1330.
- [16] F. Buß, P. Mehlmann, C. Mück-Lichtenfeld, K. Bergander, F. Dielmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 1840–1843.
- [17] J. Bayardon, S. Jugé, *Phosphorus(III)-Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, (Hrsg.: P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen), John Wiley & Sons. Ltd., **2012**.
- [18] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1769–1770.
- [19] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 433.
- [20] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1325–1331.
- [21] G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 907–908.
- [22] C. Müller, *Phosphorus(III)-Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, (Hrsg.: P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen), John Wiley & Sons. Ltd., **2012**.
- [23] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 242–254.
- [24] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 86b, 16–19.
- [25] W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 898–899.
- [26] A. J. Ashe III, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3293–3295.
- [27] A. J. Ashe III, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6690–6691.
- [28] A. J. Ashe III, T. R. Diephouse, M. Y. El-Sheikh, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5693–5699.
- [29] D. A. Hoic, J. R. Wolf, W. M. Davis, G. C. Fu, *Organometallics* **1996**, 15, 1315–1318.
- [30] F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 1753–1756.
- [31] J.-M. Alcaraz, A. Breque, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 1565–1568.
- [32] G. Märkl, G. Y. Jin, E. Silbereisen, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 383–384.
- [33] P. Pellon, Y. Y. C. Yeung Lam Ko, P. Cosquer, J. Hamelin, R. Carrié, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4299–4302.
- [34] W. Rösch, M. Regitz, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41b, 931–933.



- [35] J.-D. Andriamizaka, C. Couret, J. Escudié, A. Laporterie, G. Manuel, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 57–62.
- [36] B. Wrackmeyer, U. Klaus, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 211–226.
- [37] G. Märkl, G. Dorfmeister, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1093–1096.
- [38] G. Märkl, C. Döriges, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 82–83.
- [39] N. Avarvari, P. Le Floch, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11978–11979.
- [40] P. Le Floch, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 817–818.
- [41] F. Mathey, P. Le Floch, *Sci. Synth.* **2005**, *15*, 1097–1155.
- [42] N. Mézailles, P. Le Floch, *Curr. Org. Chem.* **2006**, *10*, 3–25.
- [43] C. Müller, D. Vogt, *Phosphorus Compounds Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences*, (Hrsg.: M. Peruzzini, L. Gonsalvi), Springer Netherlands, **2011**.
- [44] K. P. C. Vollhardt, N. E. Shore, *Organische Chemie*, 4. Auflage, 2. Nachdruck, (Hrsg.: K. Butenschön), Wiley-VCH, **2009**.
- [45] M. H. Habicht, F. Wossidlo, T. Bens, E. A. Pidko, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 944–953.
- [46] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher Chemie, **2008**.
- [47] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherdan, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [48] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 59.
- [49] C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A. J. Ashe III, D. T. Clark, U. T. Coble, D. Kilcast, I. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 928–930.
- [50] N. Mézailles, F. Mathey, P. Le Floch, *Progress in Inorganic Chemistry*, Bd. 49, (Hrsg.: K. D. Karlin), John Wiley & Sons. Inc., **2001**.
- [51] M. M. Papke, C. Müller, nicht veröffentlichte Ergebnisse.
- [52] A. Loibl, I. de Krom, E. A. Pidko, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8842–8844.
- [53] N.-N. Pham-Tran, G. Bouchoux, D. Delaere, M. T. Nguyen, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2957–2963.
- [54] E. P. L. Hunter, S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *27*, 413–656.
- [55] K. K. Baldrige, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4204–4208.

- [56] G. Frison, A. Sevin, N. Avarvari, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5524–5529.
- [57] B. T. Heaton, C. Jacob, J. T. Sampanthar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1403–1410.
- [58] H. Haas, R. K. Sheline, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 2996–3021.
- [59] M. Rigo, Dissertation, Freie Universität Berlin, **2017**.
- [60] B. Breit, R. Winde, T. Mackewitz, R. Paciello, K. Harms, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3106–3121.
- [61] S. Serron, S. P. Nolan, *Organometallics* **1996**, *15*, 4301–4306.
- [62] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407–5413.
- [63] A. Poater, F. Ragone, S. Giudice, C. Costabile, R. Dorta, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Organometallics* **2008**, *27*, 2679–2681.
- [64] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841–861.
- [65] 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.
- [66] N. Mézailles, P. Rosa, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2000**, *19*, 2941–2943.
- [67] C. Elschenbroich, M. Nowotny, A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1388–1390.
- [68] P. Le Floch, S. Mansuy, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1996**, *15*, 3267–3274.
- [69] I. de Krom, L. E. E. Broeckx, M. Lutz, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3676–3684.
- [70] C. Elschenbroich, M. Nowotny, B. Metz, W. Massa, J. Graulich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 601–604.
- [71] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, K. Khan, P. Scott, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 77–81.
- [72] J. Deberitz, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2541–2547.
- [73] H. Vahrenkamp, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1148–1157.
- [74] J. Deberitz, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2222–2226.

- [75] M. Doux, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, N. Mézailles, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 687–698.
- [76] H. Lehmkuhl, R. Paul, R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1139–1146.
- [77] K. C. Nainan, C. T. Sears, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 148, C31–C34.
- [78] S. Giese, Dissertation, Freie Universität Berlin, **2020**.
- [79] S. Giese, K. Klimov, A. Mikeházi, Z. Kelemen, D. Frost, S. Steinhauer, P. Müller, L. Nyulászi, C. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, DOI: 10.1002/anie.202014423, Manuskript akzeptiert.
- [80] J. Leitl, M. Marquardt, P. Coburger, D. J. Scott, V. Streitferdt, R. M. Gschwind, C. Müller, R. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 15407–15411.
- [81] N. T. Coles, A. S. Abels, J. Leitl, R. Wolf, H. Grützmacher, C. Müller, *Coord. Chem. Rev.*, Manuscript eingereicht.
- [82] C. Müller, L. E. E. Broeckx, I. de Krom, J. J. M. Weemers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 187–202.
- [83] P. Le Floch, F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 179–180, 771–791.
- [84] Y. Zhang, F. S. Tham, J. F. Nixon, C. Taylor, J. C. Green, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3801–3804.
- [85] A. Moores, L. Ricard, P. Le Floch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4940–4944.
- [86] K. Dimroth, *Top. Curr. Chem.* **1973**, 38, 1–147.
- [87] G. Märkl, F. Lieb, C. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 17, 1249–1252.
- [88] M. Bruce, G. Meissner, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1719–1726.
- [89] A. Moores, T. Cantat, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1493–1498.
- [90] G. Pfeifer, P. Ribagnac, X.-F. Le Goff, J. Wiecko, N. Mézailles, C. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 240–249.
- [91] P. Le Floch, *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry – The Rise of a New Domain*, (Hrsg.: F. Mathey), Elsevier Ltd., **2001**.
- [92] K. Dimroth, W. Städe, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 966–967.
- [93] G. Märkl, F. Lieb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 733.
- [94] M. Rigo, J. A. W. Sklorz, N. Hatje, F. Noack, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 2218–2226.

- [95] M. Rigo, M. Weber, C. Müller, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7090–7093.
- [96] M. Bruce, M. Papke, A. W. Ehlers, M. Weber, D. Lentz, N. Mézailles, J. C. Sloatweg, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 14332–14340.
- [97] C. Müller, E. A. Pidko, D. Totev, M. Lutz, A. L. Spek, R. A. van Santen, D. Vogt, *Dalton Trans.* **2007**, 5372–5375.
- [98] J. R. Bell, A. Franken, C. M. Garner, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9368–9372.
- [99] 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.
- [100] C. Müller, Z. Freixa, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, P. W. N. M. van Leenuwen, *Organometallics* **2008**, *27*, 834–838.
- [101] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 944–945.
- [102] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 458–459.
- [103] A. J. Ashe III, W.-T. Chan, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *32*, 2749–2752.
- [104] G. Märkl, H. Baier, R. Liebl, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 919–942.
- [105] N. Avarvari, P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, *16*, 4089–4098.
- [106] L. Cataldo, S. Choura, T. Berclaz, M. Geoffroy, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6654–6661.
- [107] N. Avarvari, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, F. Mathey, *Science* **1998**, *280*, 1587–1589.
- [108] G. Märkl, A. Kallmünzer, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5245–5248.
- [109] B. Breit, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *143*, 143–154.
- [110] X. Chen, S. Alidori, F. F. Puschmann, G. Santiso-Quinones, Z. Benkó, Z. Li, G. Becker, H.-F. Grützmacher, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1641–1645.
- [111] M. H. Habicht, F. Wossidlo, M. Weber, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12877–12883.
- [112] M. H. Habicht, Dissertation, Freie Universität Berlin, **2018**.
- [113] P. Le Floch, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10665–10670.

- [114] H. Trauner, P. Le Floch, J.-M. Lefour, L. Ricard, F. Mathey, *Synthesis* **1995**, 717–726.
- [115] N. Kostenko, C. Ericsson, M. Engqvist, S. V. Gonzalez, A. Bayer, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 4756–4759.
- [116] G. N. Dorofeenki, Olekhnovich, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1972**, *8*, 800–802.
- [117] J. J. M. Weemers, W. N. P. van der Graaff, E. A. Pidko, M. Lutz, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8991–9004.
- [118] A. Franconetti, L. Contreras-Bernal, S. Jatunov, M. Gómez-Guillén, M. Angulo, R. Prado-Gotor, F. Cabrera-Escribano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 18442–18453.
- [119] L. E. E. Broeckx, S. Güven, F. J. L. Heutz, M. Lutz, D. Vogt, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13087–13098.
- [120] D. Frost, Masterarbeit, Freie Universität Berlin, **2017**.
- [121] J. Santamaría, C. Valdés, *Modern Heterocyclic Chemistry*, 1. Auflage, (Hrsg.: J. Alvarez-Builla, J. J. Vaquero, J. Barluenga), Wiley-VCH, **2011**.
- [122] D. S. Frost, C. Müller, nicht veröffentlichte Ergebnisse.
- [123] K. M. Doxsee, J. J. J. Juliette, J. K. M. Mouser, K. Zientara, *Organometallics* **1993**, *12*, 4682–4686.
- [124] K. M. Doxsee, J. B. Farahi, H. Hope, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8889–8898.
- [125] N. A. Petasis, D.-K. Fu, *Organometallics* **1993**, *12*, 3776–3780.
- [126] M. Doux, Dissertation, L'École polytechnique, **2010**.
- [127] C. A. von Randow, Masterarbeit, Freie Universität Berlin, **2018**.
- [128] M. Blug, O. Piechaczyk, M. Fustier, N. Mézailles, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3258–3261.
- [129] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2159–2160.
- [130] S. M. Mansell, M. Green, R. J. Kilby, M. Murray, C. A. Russell, *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 1073–1081.
- [131] M. Nakagawa, M. Tonozuka, M. Obi, M. Kiuchi, T. Hino, Y. Ban, *Synthesis* **1974**, 510–511.
- [132] G. H. Posner, K. Afarinkia, H. Dai, *Org. Synth.* **1998**, *73*, 231.
- [133] A. R. Katritzky, J. Arrowsmith, Z. bin Bahari, C. Jayaram, T. Siddiqui, S. Vassilatos, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 2851–2855.

- [134] S. Giese, C. Müller, nicht veröffentlichte Ergebnisse.
- [135] W. H. Pirkle, M. Dines, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2318–2323.
- [136] Bruker NMR Frequency Tables, 2012.
- [137] J. G. Cordaro, D. Stein, H. Rügger, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6159–6162.
- [138] Synthese durch S. Adrian im Rahmen eines Forschungspraktikums in der Arbeitsgruppe Müller.
- [139] N. Avarvari, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, O. Löber, M. Regitz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2039–2045.
- [140] Y. Mei, D.-J. Wu, J. E. Borger, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5512–5515.
- [141] S. Klenk, S. Rupf, L. Suntrup, M. van der Meer, B. Sarkar, *Organometallics* **2017**, *36*, 2026–2035.
- [142] K. Sünkel, S. Bernhartzeder, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1536–1540.
- [143] J. R. Aranzaes, M.-C. Daniel, D. Astruc, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 288–299.
- [144] C. Elschenbroich, F. Bär, E. Bilger, D. Mahrwald, M. Nowotny, B. Metz, *Organometallics* **1993**, *12*, 3373–3378.
- [145] A. Savateev, Y. Vlasenko, N. Shtil, A. Kostyuk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 628–632.
- [146] Die meisten Reaktionen wurden von L. Fischer (Freie Universität Berlin) im Rahmen einer Masterarbeit durchgeführt unter Betreuung von S. Steinhauer (Freie Universität Berlin) und F. Wossidlo (Freie Universität Berlin).
- [147] L. Fisher, Masterarbeit, Freie Universität Berlin, **2019**.
- [148] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [149] N. V. Satyachand Harisomayajula, S. Makovetskyi, Y.-C. Tsai, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8936–8954.
- [150] N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, (Hrsg.: V. Balzani, S. Campagna), Springer, **2007**.
- [151] M. Knorr, A. Pam, A. Khatyr, C. Strohmann, M. M. Kubicki, Y. Rousselin, S. M. Aly, D. Fortin, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5834–5844.

- [152] C. K. Ryu, M. Vitale, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 869–874.
- [153] P. Roesch, J. Nitsch, M. Lutz, J. Wiecko, A. Steffen, C. Müller, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9855–9859.
- [154] Y. Mei, H. Grützmacher, Vortrag und persönliches Gespräch, EWPC17, Rennes, Frankreich, 27.02.2020.
- [155] I. de Krom, Dissertation, TU Eindhoven, **2015**.
- [156] C. Domestici, Masterarbeit, Freie Universität Berlin, **2019**.
- [157] V. R. Ferro, S. Omar, R. H. González-Jonte, G. de la Vega, *Heteroat. Chem.* **2003**, *14*, 160–169.
- [158] J. Kuwabara, T. Kanbara, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2008**, *21*, 349–353.
- [159] J. A. Labringer, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8483–8496.
- [160] S. Huo, *Chem. Rec.* **2018**, *18*, 1583–1595.
- [161] M. P. Evstigneev, A. O. Lantushenko, Y. A. Yakovleva, A. F. Suleymanova, O. S. Eltsov, V. N. Kozhevnikov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 4122–4128.
- [162] L. M. Cinninger, L. D. Bastatas, Y. Shen, B. J. Holliday, J. D. Slinker, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 9684–9691.
- [163] G. Minghetti, M. A. Cinellu, G. Chelucci, S. Gladiali, F. Demartin, M. Manassero, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, 107–114.
- [164] D. J. Cárdenas, A. M. Echacarren, C. R. de Arellano, *Organometallics* **1999**, *18*, 3337–3341.
- [165] S.-W. Lai, T.-C. Cheung, M. C. W. Chan, K.-K. Cheung, S.-M. Peng, C.-M. Che, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 255–262.
- [166] P. Wu, E. L.-M. Wong, D.-L. Ma, G. S.-M. Tong, K.-M. Ng, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3652–3656.
- [167] J.-M. Alcaraz, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 508–509.
- [168] G. Pfeifer, Dissertation, Freie Universität Berlin, **2017**.
- [169] I. Martin, Masterarbeit, Freie Universität Berlin, **2018**.
- [170] T. N. Dave, H. Kaletsch, K. Dimroth, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 984–985.
- [171] S. Erhardt, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4620–4629.
- [172] J. Schröder, D. Himmel, T. Böttcher, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10763–10767.

- [173] DFT-Berechnung der Grenzorbitale wurde durchgeführt von M. M. Papke (Freie Universität Berlin) und D. S. Frost (Freie Universität Berlin).
- [174] DFT-Berechnung der Gasphasenbasizität wurde durchgeführt von T. Böttcher (Albert-Ludwigs-Universität Freiburg).
- [175] M.-L. Schirmer, S. Jopp, J. Holz, A. Spannenberg, T. Werner, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 26–29.
- [176] A. S. Ionkin, S. N. Ignatév, V. M. Nekhoroshkov, J. J. Efremov, B. A. Arbusov, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, *53*, 1–5.
- [177] A. S. Ionkin, S. N. Ignat'eva, V. M. Nekhoroshkov, Y. Y. Efremov, B. A. Arbusov, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1991**, *9*, 2127–2129.
- [178] L. E. E. Broeckx, A. Bucci, C. Zuccaccia, M. Lutz, A. Macchioni, C. Müller, *Organometallics* **2015**, *34*, 2943–2952.
- [179] L. V. Ermolaeva, A. S. Ionkin, *J. Mol. Struct.* **1992**, *276*, 25–33.
- [180] M. Yoshifuji, H. Takahashi, K. Toyota, *Heteroat. Chem.* **1999**, *10*, 187–196.
- [181] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724–1735.
- [182] J.-M. Denis, H. Forintos, H. Szelke, L. Toupet, T.-N. Pham, P.-J. Madec, A.-C. Gaumont, *Chem. Commun.* **2003**, 54–55.
- [183] DFT-Berechnung der Elektronendichteverteilung wurde durchgeführt von T. Böttcher (Albert-Ludwigs-Universität Freiburg).
- [184] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, **1998**.
- [185] DFT-Berechnung der Grenzorbitale, der Elektronendichteverteilung und der NBOs wurde durchgeführt von D. S. Frost (Freie Universität Berlin).
- [186] S. M. Godfrey, S. L. Jackson, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4499–4502.
- [187] J. Dubarle-Offner, M. Barbazanges, M. Augé, C. Desmarets, J. Moussa, M. R. Axet, C. Ollivier, C. Aubert, L. Fensterbank, V. Gandon, M. Malacria, G. Contard, H. Amouri, *Organometallics* **2013**, *32*, 1665–1673.
- [188] S. Hämmerling, G. Thiele, S. Steinhauer, H. Beckers, C. Müller, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9807–9810.



- [189] Die Reaktion wurde zusammen mit S. Hämmerling (Freie Universität Berlin) durchgeführt.
- [190] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799–3810.
- [191] L. A. Noronha, T. J. L. Judson, J. F. Dias, L. S. Santos, M. N. Eberlin, C. J. A. Mota, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2625–2629.
- [192] G. Märkl, F. Lieb, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 702–703.
- [193] E. Fuchs, M. Keller, B. Breit, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6930–6939.
- [194] J.-M. Alcaraz, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 207–210.
- [195] H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 183–184.
- [196] J. Geier, G. Frison, H. Grützmaker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3955–3957.
- [197] R. S. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 215–216.
- [198] R. S. H. Liu, C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1271–1278.
- [199] A. L. Rheingold, *CSD Communication* **2011**, DOI: 10.5517/ccxrgsw.
- [200] G. King, S.-L. Zheng, P. Coppens, *CSD Communication* **2004**, DOI: 10.5517/cc8px50.
- [201] L. Fischer, F. Wossidlo, S. Steinhauer, S. Riedel, C. Müller, nicht veröffentlichte Ergebnisse.
- [202] B. H. P. van de Kruijs, M. H. C. L. Dressen, J. Meuldijk, J. A. J. M. Vekemans, L. A. Hulshof, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1688–1694.
- [203] D. A. Horgen, Dissertation, Baylor University, **2014**.
- [204] C. D. Gilmore, K. M. Allan, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1558–1559.
- [205] C. Wentrup, *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 979–986.
- [206] M. Blug, Dissertation, L'École polytechnique, **2008**.
- [207] S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, T. V. Kashik, L. B. Krivdin, S. V. Fedorov, B. A. Trofimov, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2010**, *185*, 1838–1844.
- [208] O. M. Demchuk, W. Swierczynska, K. Dziuba, S. Frynas, A. Flis, M. Pietrusiewicz, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2017**, *192*, 64–68.
- [209] S. Trofimenko, A. L. Rheingold, C. D. Incarvito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3506–3509.

- [210] M. Ogasawara, S. Arae, S. Watanabe, K. Nakajima, T. Takahashi, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1308–1315.
- [211] A. A. Savateev, N. A. Shtil, A. A. Chaikovskaya, R. V. Smaliy, Y. G. Vlasenko, A. N. Kostyuk, *Heteroat. Chem.* **2015**, *26*, 91–100.
- [212] Die Trennung auf der semipräparative HPLC, sowie die kristallographische Charakterisierung der zweiten Fraktion wurden durch die Gruppe um A. Vidal (Catalan Institution for Research and Advanced Studies, ICREA) durchgeführt.
- [213] H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Acta Cryst.* **1999**, *A55*, 908–915.
- [214] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2219–2238.
- [215] M. A. Dangat, Y. Rizvi, P. Pandey, K. Vanka, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *801*, 30–41.
- [216] P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, **2004**.
- [217] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, 2. Auflage, Vieweg + Teubner, **2010**.
- [218] P. S. Bäuerlein, I. G. Gonzalez, J. J. M. Weemers, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, C. Müller, *Chem. Commun.* **2009**, 4944–4946.
- [219] L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 336–338.
- [220] B. Breit, *Chem. Commun.* **1996**, 2071–2072.
- [221] B. Breit, R. Winde, K. Harms, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 2681–2682.
- [222] M. T. Reetz, X. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2962–2964.
- [223] B. Breit, E. Fuchs, *Chem. Commun.* **2004**, 694–695.
- [224] T. Spangenberg, A. Schoenfelder, B. Breit, A. Mann, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 6005–6018.
- [225] N. Sakai, K. Nozaki, H. Takaya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 395–396.
- [226] J. J. M. Weemers, Dissertation, Eindhoven University of Technology, **2014**.
- [227] P. S. Bäuerlein, Dissertation, Eindhoven University of Technology, **2009**.
- [228] M. Haumann, M. Jakuttis, R. Franke, A. Schönweiz, P. Wasserscheid, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1822–1827.

- [229] Die Hydroformylierung mit den SILP-Katalysatoren wurde durch die Gruppe um M. Haumann (Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg) durchgeführt.
- [230] E. Niecke, W. H., *Synthesis* **1987**, 330.
- [231] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, 4–9.
- [232] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [233] 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>.
- [234] S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 054107.
- [235] R. Sure, J. G. Brandenburg, S. Grimme, *ChemistryOpen* **2016**, *5*, 94–109.
- [236] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [237] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [238] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [239] S. Grimme, J. Antony, E. S., H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [240] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1779.
- [241] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.
- [242] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [243] F. Neese, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1740–1747.
- [244] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109.
- [245] O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 514–518.
- [246] J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **1973**, *4496*, 4496–4501.
- [247] R. Izsák, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 144105.
- [248] F. Neese, G. Olbrich, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 170–178.
- [249] T. Petrenko, S. Kossmann, Nee, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 054116.
- [250] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [251] V. Barone, M. Cossi, *J. Chem. Phys.* **1998**, *102*, 1995–2001.
- [252] J. Andzelm, C. Kölmel, A. Klamt, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 9312–9320.
- [253] Y. Takano, K. N. Houk, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 70–77.

- [254] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [255] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [256] C. Riplinger, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 034106.
- [257] C. Riplinger, A. Sandhoefer, A. Hansen, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 134101.
- [258] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [259] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406–7406.
- [260] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [261] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [262] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511.
- [263] P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535–9538.
- [264] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [265] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
- [266] T. H. Dunning, K. A. Peterson, A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9244–9253.
- [267] F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3175–3183.
- [268] D. G. Liakos, M. Sparta, M. K. Kesharwani, J. M. L. Martin, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1525–1539.
- [269] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- [270] J. Shen, N. Li, Y. Yu, C. Ma, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7179–7183.
- [271] T. Imagawa, A. Haneda, M. Kawanisi, *Org. Magn. Reson.* **1980**, *13*, 244–248.
- [272] W. V. Turner, W. H. Pirkle, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1935–1937.
- [273] P. Koukal, J. Hájíek, S. Gupta, T. Hudlický, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 7783–7786.
- [274] T. Luo, M. Dai, S.-L. Zheng, S. L. Schreiber, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2834–2836.
- [275] H.-J. Becher, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Auflage, (Hrsg.: G. Brauer), Ferdinand Enke Verlag, **1975**.