

Zur Synthese, Reaktivität und Eigenschaften niederkoordinierter Arsen(III)-Verbindungen

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

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

vorgelegt von

Daniel Sebastian Frost

Berlin 2022

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum Mai 2017 bis Mai 2022 am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Professor Dr. Christian Müller angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Christian Müller

2. Gutachter: Prof. Dr. Sebastian Hasenstab-Riedel

Disputation am 06.10.2022

Für Freda

„Wir schulden dem Leben nur das Leuchten in unseren Augen.“

-nach: Erobique-

Selbstständigkeitserklärung

Hierdurch versichere ich, dass ich meine Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Die Dissertation ist in keinem früheren Promotionsverfahren angenommen oder abgelehnt worden.

Berlin, den 11.05.2022

Daniel Sebastian Frost

Liste der erfolgten Publikationen

Veröffentlichte Schriften

E. Yue, A. Petrov, D. S. Frost, L. Dettling, L. Conrad, F. Wossidlo, N. T. Coles, M. Weber, C. Müller, *Chem. Commun.* **2022**, *Angenommenes Manuskript*, „**Highly Flexible Phosphabenzenes: A Missing Coordination Mode of 2,4,6-Triaryl- λ^3 -Phosphanes**”

T. Görlich, D. S. Frost, N. Boback, N. T. Coles, B. Dittrich, P. Müller, W. D. Jones, C. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 19365–19373. „**Photochemical C(sp)–C(sp²) Bond Activation in Phosphaalkynes: A New Route to Reactive Terminal Cyphido Complexes L_nM–C≡P**”

F. Wossidlo, D. S. Frost, J. Lin, N. T. Coles, K. Klimov, M. Weber, T. Böttcher, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 12788–12795. „**Making Aromatic Phosphorus Heterocycles More Basic and Nucleophilic: Synthesis, Characterization and Reactivity of the First Phosphinine Selenide**”

S. Giese, K. Klimov, A. Mikeházi, Z. Kelemen, D. S. Frost, S. Steinhauer, P. Müller, L. Nyulászi, C. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 3581–3586. „**2-(Dimethylamino)phosphinine: A Phosphorus Containing Aniline Derivative**”

L. Fischer, F. Wossidlo, D. Frost, N. T. Coles, S. Steinhauer, S. Riedel, C. Müller, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 9522–9525. „**One-step methylation of aromatic phosphorus heterocycles: synthesis and crystallographic characterization of a 1-methyl-phosphinium salt**”

Manuskripte in Bearbeitung

D. S. Frost, L. Sander, L. Baranyi, M. Weber, C. Müller, „**In-situ generation of arsaalkyne precursors: access to novel alkyl- and aryl-substituted triazaarsoles**”

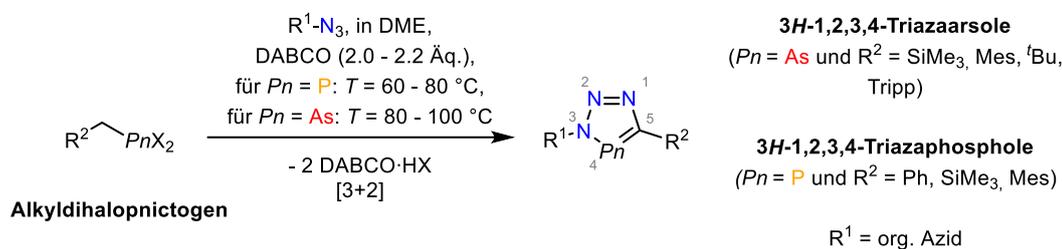
D. S. Frost, L. Sander, L. Baranyi, G. Pfeifer, M. Weber, C. Müller, „**Triazaarsolenium salts: a new class of arsenic heterocycles**”

D. S. Frost, S. Frank, L. Baranyi, C. Müller „**2-(Trimethylsilyl)- λ^3 -Phosphinine: New Convenient Synthetic Access and Formation of Monodentate η^1 -Cobalt(-I) Complexes**”

Motivation und Zusammenfassung

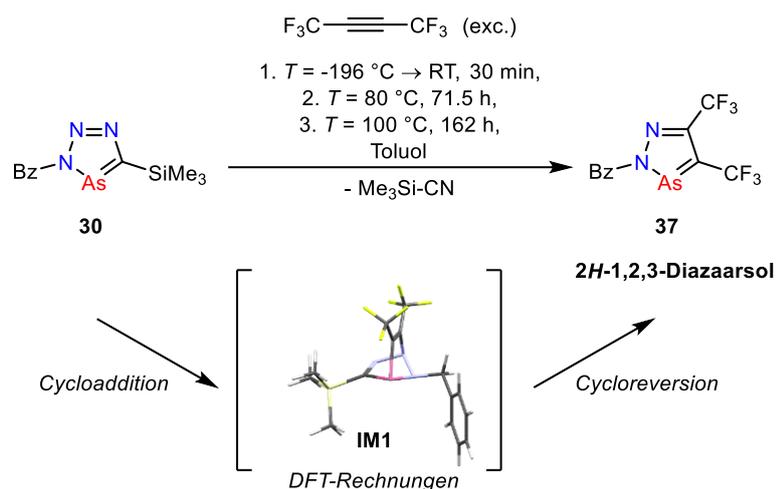
In der vorliegenden Arbeit werden die Synthese, Reaktivität, Koordinationschemie sowie die Eigenschaften von 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsolen und ihren Derivaten mit experimentellen und theoretischen Methoden eingehend untersucht. Aufgrund der Gemeinsamkeiten in Synthese und Reaktivität werden vergleichend auch die 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole betrachtet. Beide Substanzklassen werden vornehmlich durch die Reaktion von Arsa- bzw. Phosphaalkinen mit organischen Aziden dargestellt. Eine systematische Untersuchung der Substanzklasse der Triazaarsole war bisher nur im begrenzten Rahmen möglich. Aufgrund der eingeschränkten Verfügbarkeit, der für die Synthese benötigten stabilisierten Arsaalkine, waren im Unterschied zu den Triazaphospholen, nur 5-Supermestyl-substituierte Triazaarsole bekannt.

Im **Kapitel 2** wird daher zunächst ein neuer synthetischer Zugang zu variantenreich substituierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen und -arsolen ausgehend von einfach herstellbaren Alkyldihalopnictogenen und organischen Aziden beschrieben (Schema 0.1). Hervorzuheben ist, dass aus den Phosphanen bzw. Arsanen durch Baseneinwirkung *in situ* eine reaktive Spezies erzeugt wird, welche in der Lage ist mit Aziden eine Cycloadditionsreaktion einzugehen. Die Einführung von Trimethylsilyl-, *tert*-Butyl-, Mesityl-, oder auch Triisopropylphenylgruppen an der 5-Position des Heterocyclus ist über diese Route möglich.



Schema 0.1: Neue Syntheseroute f\u00fcr 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole und -arsole.

Durch die neue breitere Substratverf\u00fcgbarkeit kann erstmalig gezeigt werden, dass Triazaarsole mit dem elektronenarmen Alkin Hexafluor-2-butin (F₃C-C≡C-CF₃) einen Cycloadditions-Cycloreversionsprozess unter Bildung unbekannter CF₃-substituierter 2*H*-1,2,3-Diazaarsole durchf\u00fchren k\u00f6nnen (Schema 0.2). F\u00fcr den Prozess, welcher auch schon aus der Arbeitsgruppe M\u00fcller f\u00fcr Triazaphosphole bekannt ist, wird der Reaktionsmechanismus mit quantenchemischen Rechnungen aufgekl\u00e4rt.



Schema 0.2: Cycloadditions-Cycloreversionsprozess zur Bildung von **37**.

Sowohl Triazaphosphole als auch Triazaarsole verfügen aufgrund von drei potenziellen Donorstellen (N^1 , N^2 und P- bzw. As-Atom der Heterocyclen) über eine facettenreiche Koordinationschemie (Abbildung 0.1). Das bidentate Triazaarsol **20** bindet, wie auch schon in ähnlichen Literaturbeispielen beobachtet, durch den Chelateffekt über das Pyridinstickstoffatom und das am wenigsten nukleophile Stickstoffatom N^2 des Triazaarsolrings an ein $\text{Re}(\text{I})$ -Metallzentrum im Komplex $[(\mathbf{20})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}]$. Im Unterschied dazu kann mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung des Komplexes $[(\mathbf{29-}\alpha\text{N}^1)\text{W}(\text{CO})_5]$ erstmals gezeigt werden, dass monodentate Triazaarsole entsprechend der Vorhersage durch quantenchemische Berechnungen bevorzugt über das nukleophilste Stickstoffatom N^1 an ein Wolframpentacarbonylfragment koordinieren.

Die Unterschiede in den Bindungspräferenzen sind u.a. auf den starken s -Charakter des freien Elektronenpaars am Arsenatom der Triazaarsole zurückzuführen, die diese zu schlechteren σ -Donoren im Vergleich zu den Triazaphospholen machen.

Erstmals wird die Reaktion eines neutralen Triazaphosphols mit einem Metallkomplex beschrieben, bei welchem das Zentralatom eine formal negative Oxidationsstufe aufweist. Das Triazaphosphol **25** reagiert mit Natriumtetracarbonylcobaltat(-I) ($\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$) und kann durch Zugabe eines Kronethers als das Metallat $[(\mathbf{25-}\alpha\text{P})\text{Co}(\text{CO})_3][\text{Na}(\text{[15]Krone-5})]$ kristallographisch charakterisiert werden. Anionische Triazaphospholkomplexe waren bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Die Bindung an das Metallzentrum erfolgt über das Phosphoratom des Triazaphosphols, welches als Z-Type-Ligand auftritt. Die strukturellen Parameter lassen darauf schließen, dass es sich bei der kurzen P-Co-Bindung formal um eine Doppelbindung handelt, welche durch eine Überlagerung des $\text{P} \rightarrow \text{Co}$ -Ladungstransfers (σ -Bindungsbeitrag) und der $\text{Co} \rightarrow \text{P}$ -Rückdonierung (π -Bindungsanteil) zustande kommt.

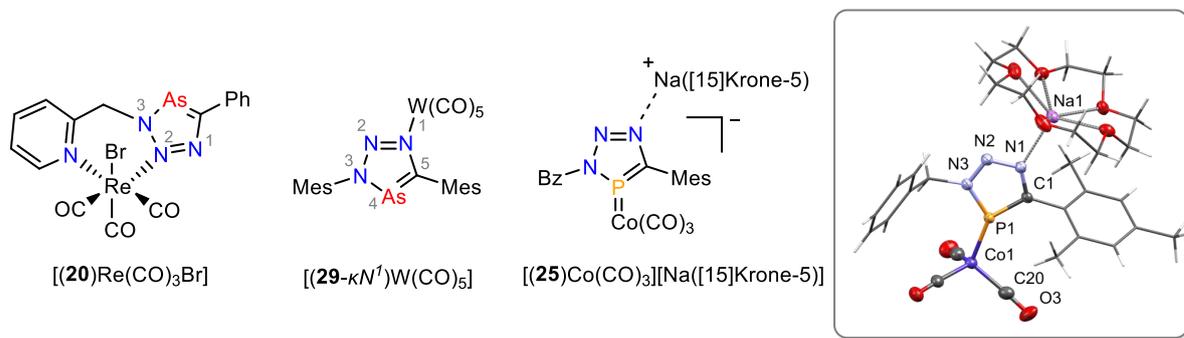
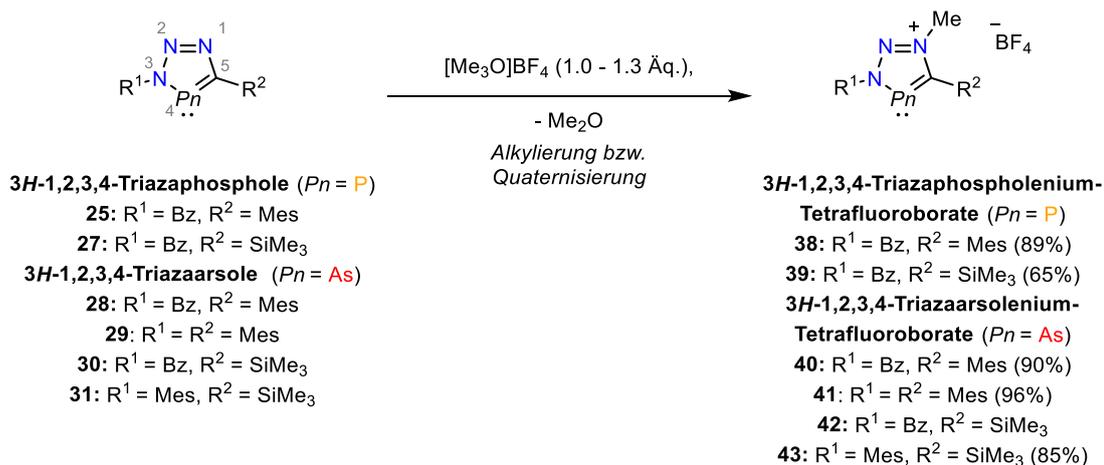


Abbildung 0.1: Mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesene Strukturen.

In **Kapitel 4** wird über den Zugang zu neuen Derivaten der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholenium- und 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsoleniums Salze berichtet. Ausgehend von den zuvor synthetisierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphol- und 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsolderivaten lässt sich das nukleophilste N¹-Stickstoffatom der Heterocyclen durch den Einsatz von Meerweinsalz methylieren (Schema 0.3). Weiterhin wurden Salzmetathesereaktionen entwickelt, die einen einfachen Anionenaustausch für die Triazaphospholenium- und Triazaarsoleniums Salze ermöglichen.



Schema 0.3: Quaternisierung mit Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat.

Über die isovalenzelektronische Beziehung sind die Triazaphospholenium- und Triazaarsoleniumkationen formal mit den insgesamt neutralen mesoionischen Carbenen verwandt. DFT-Rechnungen implizieren, dass, im Gegensatz zur Situation am Carben-Kohlenstoffatom der mesoionischen Carbene, schwache σ -Donor- und gute π -Akzeptoreigenschaften am Phosphor- bzw. Arsenatom vorliegen und sogar ein gewisser Phosphenium- bzw. Arseniumcharakter vorhanden ist. In diesem Zusammenhang sind Triazaarsoleniumverbindungen experimentell mit der Gutmann-Beckett Methode als schwache Lewis-Säuren charakterisiert worden. In Bezug auf die Reaktivität und die Eigenschaften sind dementsprechend Überschneidungen zu den gut erforschten *N*-heterocyclischen Phosphenium- (NHP) und Arseniumkationen (NHAs) vorhanden, welche sich ebenfalls in der Koordinationschemie zeigen. Die Reaktionen der Triazaphospholenium- und

Triazaarsoleniumsalsze **38** und **40** mit Natriumtetracarbonylcobaltat ($\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$) führt zur Bildung von neutralen Cobaltkomplexen (**51**, **52**, Abbildung 0.2a). Die Berechnung der Orbitalinteraktionen (b) zwischen den Liganden und dem $[\text{Co}(\text{CO})_3]^-$ -Fragment erlaubt die Klassifizierung der P=Co bzw. der As=Co-Bindung als Doppelbindung. Es überlagern sich eine schwache σ -Hinbindung und die dominierende π -Rückbindung zum π -aciden Liganden (c). Dieser Bindungsmodus war bislang auch für Triazaphospholeniumkationen unbekannt.

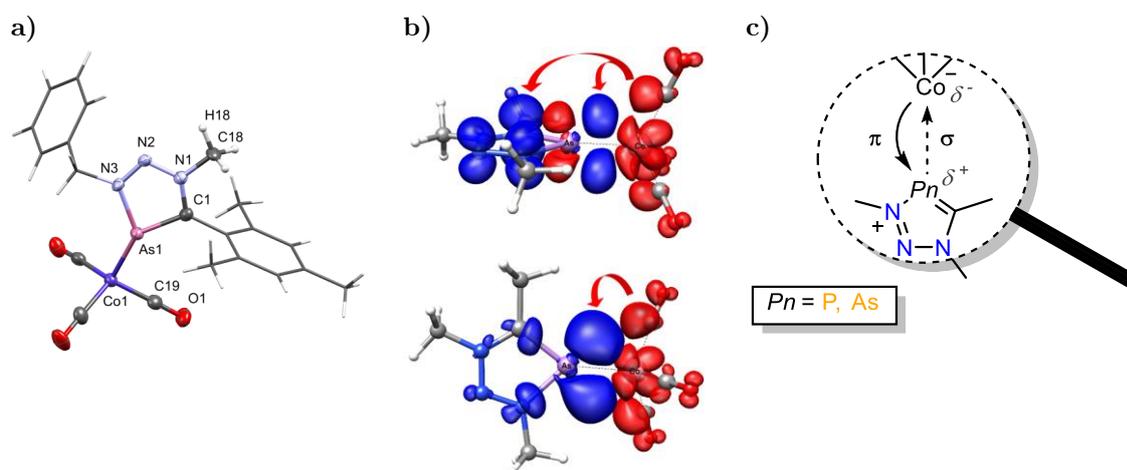
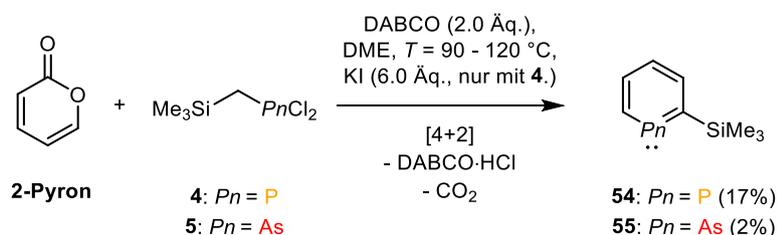


Abbildung 0.2: a) Einkristallröntgenstrukturanalyse für den Triazaarsoleniumkomplex **52**, b) Orbitalinteraktionen (π -Rückbindung) im Komplex **52** und c) schematische Darstellung der Bindungssituation in **51** und **52**.

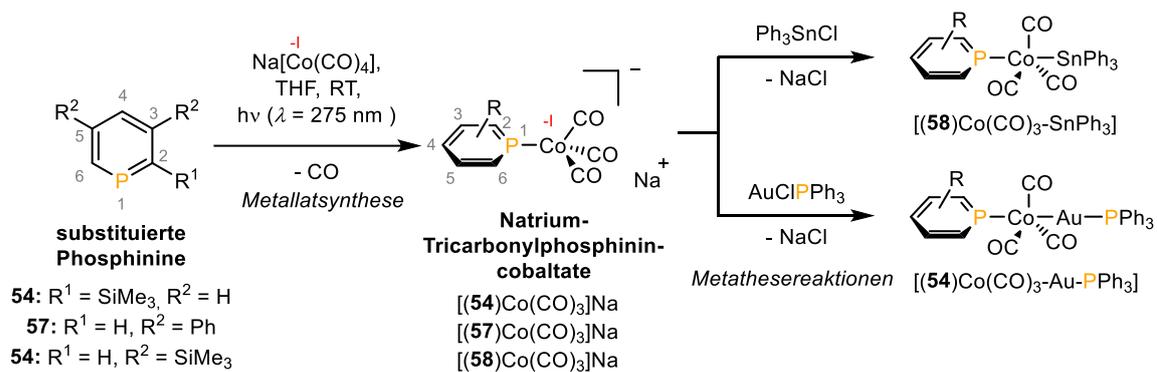
Die Anwendbarkeit der Reaktion in Schema 0.1 auf die Synthese anderer niederkoordinierter P- und As-Heterocyclen wird exemplarisch in **Kapitel 5** untersucht. Es wird ein neuer einfacher synthetischer Zugang zum 2-Me₃Si-Phosphinin (**54**) ausgehend vom einfach herstellbaren Dichloro((trimethylsilyl)methyl)phosphan ($\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{-PCl}_2$, **4**) vorgestellt (Schema 0.4). Durch Baseneinwirkung wird aus **4** *in situ* eine reaktive Spezies erzeugt, welche in der Lage ist, mit 2-Pyron eine Cycloadditionsreaktion unter Bildung von **54** einzugehen. Die in analoger Weise ablaufende Synthese des Arsinins **55** ist das erste Beispiel für die Herstellung eines Arsinins über die Pyronroute.



Schema 0.4: Neue Syntheseroute für das Phosphinin **54** und das Arsinin **55**.

Erstmals wird die direkte Reaktion von neutralen Phosphininen mit einem Metallzentrum in einer formal negativen Oxidationsstufe ($\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$) beschrieben. In der UV-C-Licht vermittelten

Reaktion werden durch den Verlust von CO Metallate der Form $[(L)Co(CO)_3]Na$ (mit $L =$ Phosphinin **54**, **57** oder **58**) erhalten (Schema 0.5). Als schwache σ -Donoren und gute π -Akzeptorliganden können die Phosphinine das elektronenreiche Co(-I)-Zentrum des $[Co(CO)_3]$ -Fragments stabilisieren. In ersten Untersuchungen zur Reaktivität der Phosphininkomplexe sind u.a. durch Salzmetathesereaktionen die bislang unzugänglichen stabilen heterobimetallischen Komplexe $[(\mathbf{58})Co(CO)_3-SnPh_3]$ und $[(\mathbf{54})Co(CO)_3-Au-PPh_3]$ hergestellt worden.

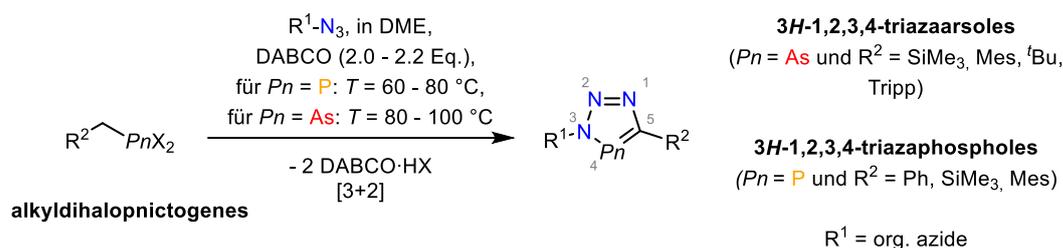


Schema 0.5: Synthetischer Zugang zu monodentaten η^1 -Cobalt(-I)-Komplexen sowie Reaktivität der Metallate gegenüber Elektrophilen.

Motivation and Summary

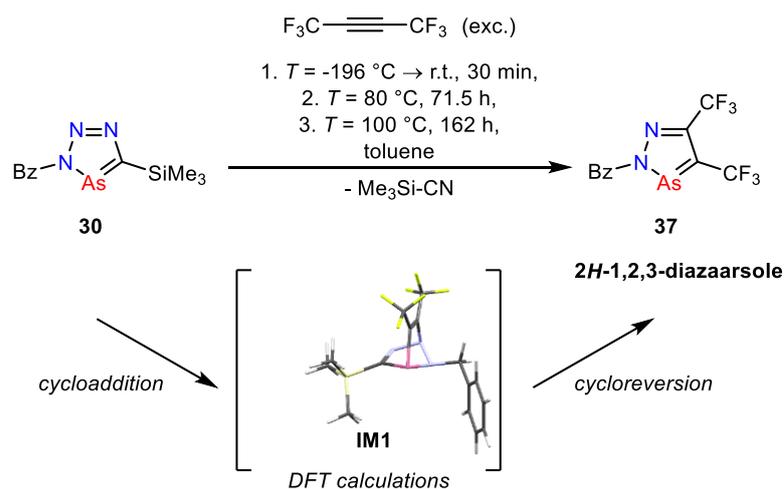
In the presented work, the synthesis, reactivity, coordination chemistry as well as the properties of 3*H*-1,2,3,4-triazaarsoles and their derivatives are investigated in detail by experimental and theoretical methods. Due to the similarities in their synthesis and reactivity, the 3*H*-1,2,3,4-triazaphospholes are also examined comparatively. Both substance classes are mainly prepared by the reaction of arsa- or phosphalkynes with organic azides. A systematic investigation of the compound class of the triazaarsoles has only been possible to a limited extent. Due to the limited availability of the stabilized arsaalkynes required for their synthesis, only 5-supermestiy-substituted triazaarsole were known, which is different from the triazaphospholes.

In **Chapter 2**, a new synthetic approach to diversely substituted 3*H*-1,2,3,4-triazaphospholes and -arsoles is described, starting from easily prepared alkyl dihalopnictogens and organic azides (Scheme 0.1). It should be highlighted that a reactive species, capable of undergoing a cycloaddition reaction with azides, is generated from the corresponding phosphanes or arsanes by base addition *in situ*. The introduction of trimethylsilyl, *tert*-butyl, mesityl, or even triisopropylphenyl groups at the 5-position of the heterocycle is possible with this route.



Scheme 0.1: New synthetic route for 3*H*-1,2,3,4-triazaphospholes and -arsoles.

With the new broader substrate availability, it can be shown for the first time that triazaarsoles can undergo a cycloaddition cycloreversion process with the electron-deficient alkyne hexafluoro-2-butyne ($F_3C-C \equiv C-CF_3$) to form unknown CF_3 -substituted 2*H*-1,2,3-diazaarsoles (Scheme 0.2). For the process, which is also already known from the Müller group for triazaphospholes, the reaction mechanism is rationalized by means of quantum chemical calculations.



Scheme 0.2: Cycloaddition cycloreversion process to yield **37**.

Both triazaphospholes and triazaarsoles have a rich coordination chemistry due to three potential donor sites (N^1 , N^2 and P resp. As atom of the heterocycles) (Figure 0.1). The bidentate triazaarsole **20** binds to a Re(I) metal center in the complex $[(\mathbf{20})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}]$ through the chelate effect *via* the pyridine nitrogen atom and the least nucleophilic nitrogen atom N^2 of the triazaarsole ring, as also observed in similar literature examples. In contrast, the synthesis and structural characterization of the complex $[(\mathbf{29}-\kappa\text{N}^1)\text{W}(\text{CO})_5]$ demonstrates for the first time that monodentate triazaarsoles coordinate preferentially to a tungsten pentacarbonyl fragment *via* the most nucleophilic nitrogen atom N^1 , in accordance with the prediction by quantum chemical calculations.

The differences in the bonding preferences are due, among other things, to the strong *s*-character of the free electron pair at the arsenic atom of the triazaarsoles, which make them poorer σ -donors compared to the triazaphospholes.

The reaction of a neutral triazaphosphole with a metal complex in which the central atom has a formal negative oxidation state is described for the first time. Triazaphosphole **25** reacts with sodium tetracarbonyl cobaltate(-I) ($\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$) and can be crystallographically characterized as the metallate $[(\mathbf{25}-\kappa\text{P})\text{Co}(\text{CO})_3][\text{Na}(15\text{-crown-5})]$ by addition of a crown ether. Anionic triazaphosphole complexes had not been previously described in the literature. Binding to the metal center occurs *via* the phosphorus atom of the triazaphosphole, which appears as a Z-type ligand. The structural parameters suggest that the short P-Co bond is formally a double bond, which results from a superposition of the $\text{P} \rightarrow \text{Co}$ charge transfer (σ -bond contribution) and the $\text{Co} \rightarrow \text{P}$ back-donation (π -bond contribution).

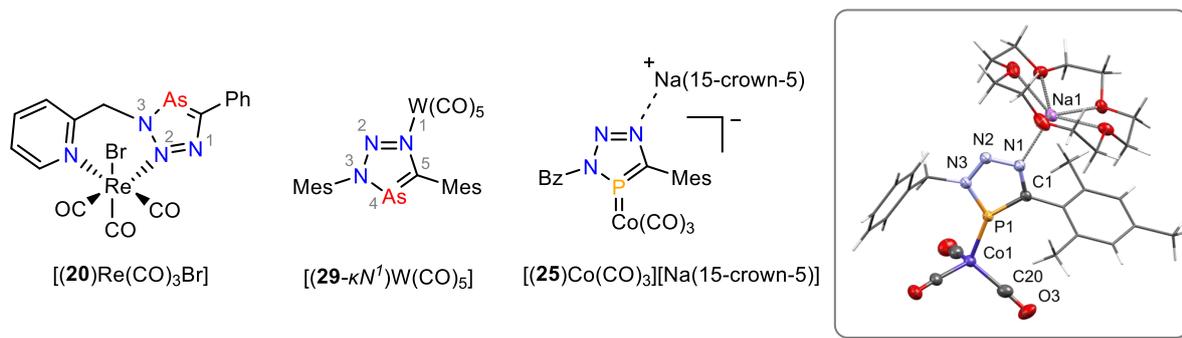
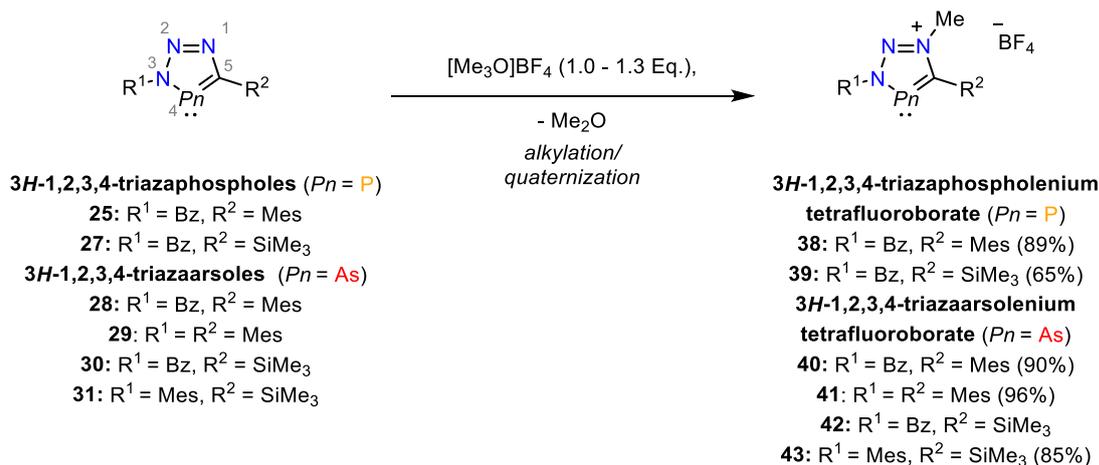


Figure 0.1: Structures identified by means of single-crystal X-ray structure analysis.

In **Chapter 4**, access to new derivatives of 3*H*-1,2,3,4-triazaphospholenium and 3*H*-1,2,3,4-triazaarsolenium salts is reported. Starting from the previously synthesized 3*H*-1,2,3,4-triazaphosphole and 3*H*-1,2,3,4-triazaarsole derivatives, the most nucleophilic N¹ nitrogen atom of the heterocycles can be methylated by use of Meerweins reagent (Scheme 0.3). Furthermore, salt metathesis reactions have been developed that allow facile anion exchange reactions for the triazaphospholenium and triazaarsolenium salts.



Scheme 0.3: Quaternization with trimethyloxonium tetrafluoroborate.

Via the valenzisoelectronic relationship, the triazaphospholenium and triazaarsolenium cations are formally related to the globally neutral mesoionic carbenes. DFT calculations imply that, in contrast to the situation at the carbene carbon atom of the mesoionic carbenes, weak σ -donor and good π -acceptor properties are evident at the phosphorus and arsenic atoms, respectively, and even some phosphonium and arsenium character is present. In this context, triazaarsolenium compounds have been experimentally characterized as weak Lewis acids by the Gutmann-Beckett method. Accordingly, in terms of reactivity and properties, overlap with the well-studied *N*-heterocyclic phosphonium (NHP) and arsenium (NHAs) cations is present, which is also evident in the coordination chemistry. The reactions of the triazaphospholenium and triazaarsolenium salts **38** and **40** with sodium tetracarbonylcobaltate (Na[Co(CO)₄]) lead to the formation of neutral cobalt

complexes (**51**, **52**, Figure 0.2a). Calculation of the orbital interactions (b) between the ligands and the $[\text{Co}(\text{CO})_3]^-$ fragment allows the classification of the P=Co and the As=Co bond as a double bond. A weak σ -bond (electron donation) and the dominant π -backbonding to the π -acidic ligand (c) overlap. This binding mode was hitherto unknown for triazaphospholenium cations as well.

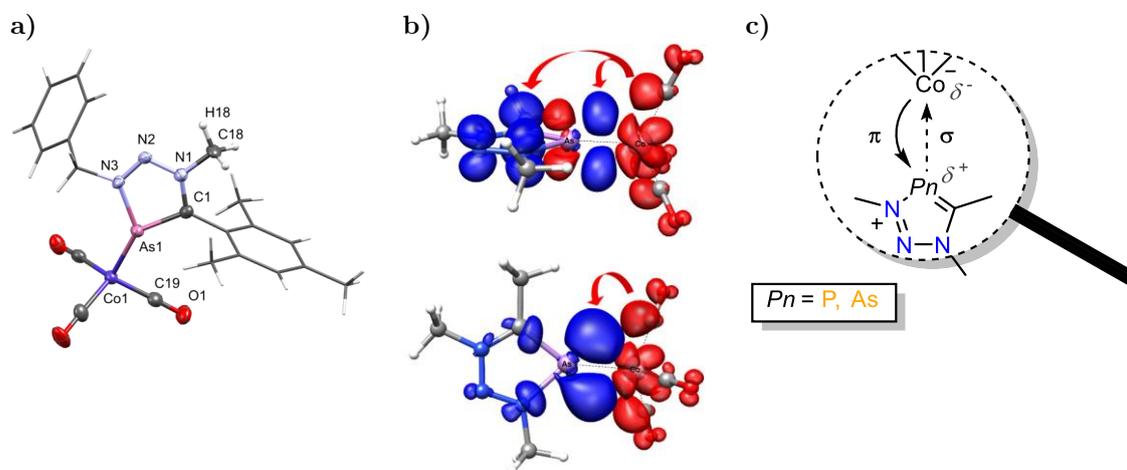
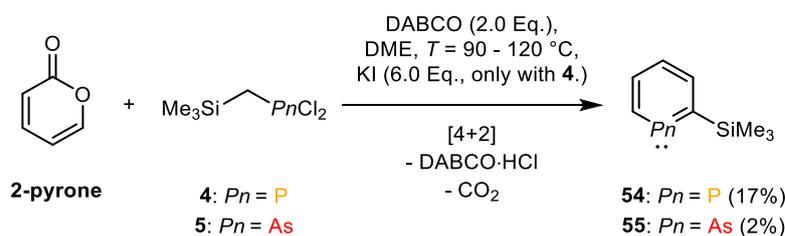


Figure 0.2: a) single crystal X-ray structural analysis for triazaarsolenium complex **52**, b) orbital interactions (π -backbonding) in complex **52** and c) schematic representation of the bonding situation in **51** and **52**.

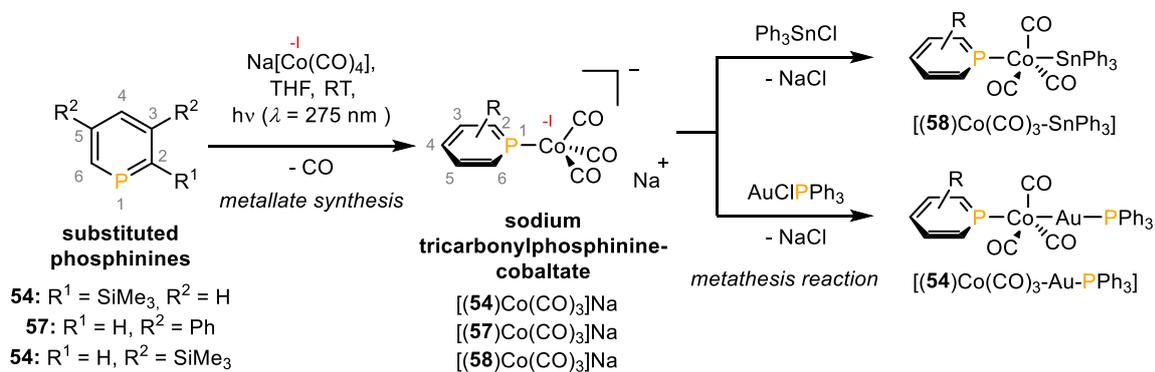
The feasibility of applying the reaction in Scheme 0.1 for the synthesis of other low-coordinate P- and As-heterocycles is examined exemplarily in Chapter 5. A new simple synthetic route to the 2- Me_3Si -phosphinine (**54**) is presented starting from the easily prepared dichloro((trimethylsilyl)methyl)phosphane ($\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{-PCl}_2$, **4**) (Scheme 0.4). Base treatment generates a reactive species from **4** *in situ*, which can undergo a cycloaddition reaction with 2-pyrene to form **54**. The synthesis of arsinine **55**, which proceeds in an analogous manner, is the first example of the preparation of an arsinine via the pyrene route.



Scheme 0.4: New synthetic route for phosphinine **54** and arsinine **55**.

The direct reaction of neutral phosphinines with a metal center in a formal negative oxidation state ($[\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]]$) is described for the first time. In the UV-C light mediated reaction, metallates of type $[(\text{L})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ (with L = phosphinine **54**, **57**, or **58**) are obtained *via* loss of CO (Scheme 0.5). As weak σ -donors and good π -acceptor ligands, the phosphinines can stabilize the electron-rich Co(-I) center of the $[\text{Co}(\text{CO})_3]^-$ fragment. In initial studies on the reactivity of these phosphinine

complexes, the previously inaccessible stable heterobimetallic complexes $[(58)\text{Co}(\text{CO})_3\text{-SnPh}_3]$ and $[(54)\text{Co}(\text{CO})_3\text{-Au-PPh}_3]$, among others, have been prepared by salt metathesis reactions.



Scheme 0.5: Synthetic access to monodentate η^1 -cobalt(-I) complexes and reactivity of the metallates towards electrophiles.

Inhaltsverzeichnis

Selbstständigkeitserklärung	V
Liste der erfolgten Publikationen	VI
Motivation und Zusammenfassung	VII
Motivation and Summary	XII
Inhaltsverzeichnis	XVII
I. Einleitung Organische Arsen(III)verbindungen	1
1 Niederkoordinierte Phosphor(III)- und Arsen(III)verbindungen	1
1.1 Niederkoordinierte Phosphor(III)- und Arsen(III)verbindungen	2
1.2 Phospha- und Arsaalkine	4
1.2.1 Eigenschaften	5
1.2.2 Synthesen	6
1.3 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole und -arsole	9
1.3.1 Eigenschaften	9
1.3.2 Klick-Reaktion zur Synthese von Triazolen	12
1.3.3 Synthese von 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholen	13
1.3.4 Synthese von 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaarsolen	15
1.3.5 Reaktivität von 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholen und -arsolen	17
1.3.6 N-Heterocyclische Carbene und ihre verwandten Phosphor- und Arsenverbindungen - Quaternisierung von 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholen und -arsolen	19
1.3.7 Koordinationschemie von neutralen 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholen und -arsolen	22
1.3.8 Koordinationschemie von quaternisierten und ionischen 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholen und -arsolen	27
1.3.9 Reaktivität von Phospholenium und Arseniumkationen gegenüber Hauptgruppennukleophilen	34
II. Ergebnisse und Diskussion	37
2 Triazaarsole – Synthese, Reaktivität und Eigenschaften	37
2.1 Ergebnisse und Diskussion	38
2.1.1 Synthesen der Vorstufen	38
2.1.2 Neue Syntheserouten zu Triazaphospholen und -arsolen	57
2.1.3 Elektronische Struktur der Triazaphosphole und -arsole	78
2.1.4 Protodesilylierungsreaktionen von trimethylsilylsubstituierten Triazaphospholen und -arsolen und eine molekulare Vorstufe von Methylidenphosphan?	80
2.1.5 Synthese von Diazaarsolen <i>via</i> Cycloadditions-Cycloreversionsreaktionen an Triazaarsolen	86
2.1.6 Koordinationsverbindungen der Triazaphosphole und -arsole	89
2.2 Zusammenfassung	99
3 Triazaarsoleniumsalze – Synthese, Reaktivität und Eigenschaften	103
3.1 Ergebnisse und Diskussion	104
3.1.1 Synthese der 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaarsolenium-Tetrafluoroborate	104

3.1.2	Protodesilylierungsreaktionen von 5-SiMe ₃ -substituierten 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholenium- und -arsoleniumsalzen und triazaphospholenium und -arsoleniumbasierte Carben-BF ₃ Addukte	108
3.1.3	Eigenschaften der quaternisierten Verbindungen	116
3.1.4	Reaktivität der 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholenium-Tetrafluoroborate und 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaarsolenium-Tetrafluoroborate	122
3.1.5	Koordinationsverbindungen der Triazaarsoleniumsalze	127
3.1.6	Reaktivität der Komplexe	140
3.2	Zusammenfassung	144
4	Phosphine und Arsinine - Synthese und Reaktivität	147
4.1	Einleitung	148
4.2	Ergebnisse und Diskussion	150
4.2.1	Synthesen der Phosphine und Arsinine	150
4.2.2	Eigenschaften der Phosphine und Arsinine	154
4.2.3	Synthesen der Metallate	156
4.2.4	Reaktivität der Metallate	165
4.3	Zusammenfassung und Ausblick	175
5	Ausblick	178
III.	Experimenteller Teil	181
6	Generelle Arbeitsweisen	181
6.1.1	Allgemeines	181
6.1.2	Theoretische Berechnungen	182
7	Synthesevorschriften	184
7.1.1	Synthesen der Vorstufen	184
7.1.2	Synthesen der 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole	194
7.1.3	Synthesen der 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaarsole	197
7.1.4	Synthesen der 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholeniumsalze	204
7.1.5	Synthesen der 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaarsoleniumsalze	206
7.1.6	Synthesen der Komplexverbindungen	210
7.1.7	Synthesen der Phosphine	217
7.1.8	Synthesen der Arsinine	218
7.1.9	Synthesen der Komplexverbindungen von Phosphininen	220
8	Literaturverzeichnis	231
IV.	Anhang	243
9	Abkürzungsverzeichnis	243
10	Röntgenkristallographische Daten	245
11	Strukturverzeichnis	249

I. Einleitung Organische Arsen(III)verbindungen

1 Niederkoordinierte Phosphor(III)- und Arsen(III)verbindungen

Organoarsenverbindungen ähneln häufig in ihrer Synthese und Reaktivität den Organophosphorverbindungen. Deshalb soll das folgende Kapitel den Leser vergleichend mit den wichtigsten Grundlagen, Konzepten und synthetischen Herausforderungen der niederkoordinierten Phosphor- und Arsenchemie vertraut machen. Es ist die Basis für die durchgeführten Experimente, die erhaltenen Ergebnisse und ihre Implikationen in den späteren Kapiteln.

1.1 Niederkoordinierte Phosphor(III)- und Arsen(III)verbindungen

Die klassische, empirische Doppelbindungsregel besagt, dass $(p-p)\pi$ Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoff und schwereren Hauptgruppenelementen ab der dritten Periode (d.h. mit einer Hauptquantenzahl >2) instabil sein sollten. Trotz der ungünstigen Überlappung der ($P_{3p}-C_{2p}$)- bzw. ($As_{4p}-C_{2p}$)-Orbitale sind in der Organophosphor- und Organoarsenchemie mittlerweile zahlreiche niedrig koordinierte Verbindungen mit P-C- und As-C-Mehrfachbindungen etabliert.^[1-5] Bei „klassischen“ trivalenten Phosphor(III)- und Arsen(III)verbindungen ist die Valenz des Phosphor- bzw. Arsenatoms (λ) gleich der Anzahl der Bindungspartner (σ). Bei den niederkoordinierten P(III)- und As(III)-Verbindungen ist die Anzahl der Bindungspartner kleiner als die Valenz des Heteroatoms, wodurch sie sich signifikant in ihren sterischen, elektronischen und koordinationschemischen Eigenschaften und auch in der Reaktivität von den klassischen Phosphor(III)- und Arsen(III)verbindungen unterscheiden.

Obwohl Phosphor das höhere Homolog von Stickstoff ist, ähnelt es in Eigenschaften und Reaktivitäten teilweise dem Silizium,^[6] jedoch am meisten dem Kohlenstoff.^[7] Diese Schrägbeziehung (Abbildung 1.1a), die auch für andere Elemente der zweiten und dritten Periode beobachtet wird, ergibt sich u.a. aus ähnlichen Elektronegativitätswerten (2.55 für C und 2.19 für P, Pauling-Skala) und vergleichbaren van-der-Waals-Radii (1.70 Å für C und 1.80 Å für P).^[8] Durch die ähnlichen chemischen Eigenschaften bilden sich starke kovalente P-C-Bindungen aus (Bindungsdissoziationsenergie: C-C 605 und P-C 507.5 kJ·mol⁻¹).^[8] In diesem Sinne ist es gut nachvollziehbar, dass in den letzten 70 Jahren die Synthese neuer phosphorhaltiger Verbindungen in enger Anlehnung an bereits besser erforschte Systeme mit Kohlenstoffgrundgerüst erfolgte. Durch Anwendung des Isolobalkonzepts (Abbildung 1.1b), dem formellen Ersetzen eines C-H-Fragments mit einem trivalenten P-Atom mit freiem Elektronenpaar, wurde die Synthese einer großen Anzahl an Organophosphorverbindungen ermöglicht.^[7] Gleiches gilt für die Ausnutzung der damit konzeptionell verwandten valenzisoelektronischen Beziehung, bei der man die Valenzschale zweier unterschiedlicher Elemente betrachtet (Abbildung 1.1c). Das Carbanion (C^-) ist valenzisoelektronisch zum Phosphor- bzw. zum Arsenatom und C valenzisoelektronisch zu P^+ bzw. As^+ .^[9,10]

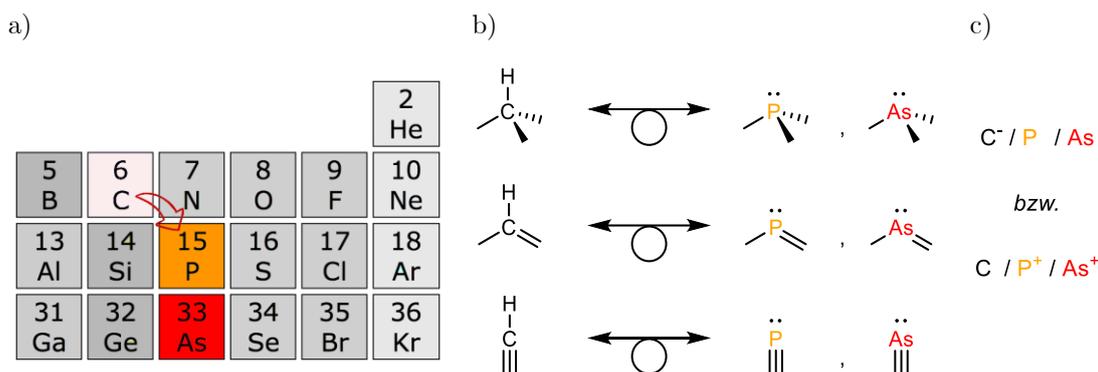


Abbildung 1.1: Kohlenstoff-Phosphor Schrägbeziehung (a); Isolobalkonzept (b) und valenzisoelektronische Beziehung (c) jeweils zwischen Kohlenstoff und Phosphor- bzw. Arsenfragmenten.

Eine Auswahl, der in der Vergangenheit bereits ausführlich studierten Organophosphorverbindungen findet sich in Abbildung 1.2. Neben den klassischen Phosphanen, welche u.a. durch ihre fast allgegenwärtige Verwendung in der homogenen Übergangsmetallkatalyse bekannt sind,^[11] haben auch die Phosphaalkene und -alkine eine facettenreiche Chemie. Entsprechend der Phosphor-Kohlenstoff-Analogie ähneln sie den Alkenen und Alkinen in ihrem Verhalten in der Koordinationschemie und bei Cycloadditionsreaktionen.^[7,12,13] Sie können u.a. als Bausteine für die Synthese von phosphorhaltigen Heterocyclen, wie z. B. den Phosphininen und den Triazaphospholen, verwendet werden.^[14] Die schon mehrere Jahrzehnte bekannten Phosphinine und Triazaphosphole sind aromatische Heterocyclen und die analogen Phosphorverbindungen von Benzol und Triazolen.^[15,16] Die Existenz des freien Elektronenpaares am Phosphoratom beider Heterocyclen ermöglicht im Vergleich zu den Kohlenstoff Analoga einen vielfältigeren Einsatz als Liganden z.B. in der Homogenkatalyse.^[17,18] Phosphinidene sind die analogen Verbindungen zu den Carbenen und Nitrenen. Wie auch die meisten Vertreter Letzterer sind Phosphinidene hochreaktive kurzlebige Spezies, welche durch sterische Abschirmung, durch Komplexierung mit Übergangsmetallen oder mit NHCs (*N*-Heterocyclische Carbene) abgefangen oder stabilisiert werden müssen.^[7,19,20]

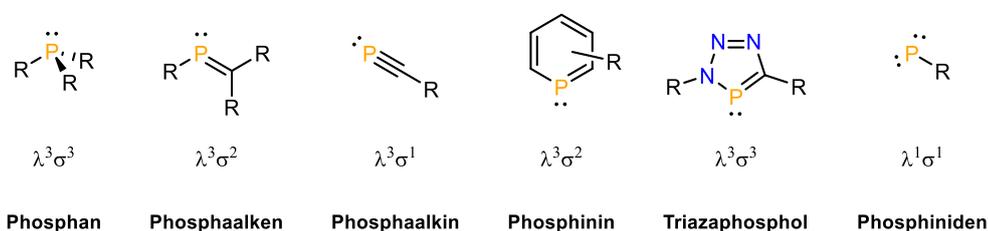


Abbildung 1.2: Ausgewählte lineare und cyclische Phosphorverbindungen und deren $\lambda^n\sigma^m$ -Nomenklatur.

Das Isolobalkonzept und die valenzisoelektronische Beziehung lässt sich wie in Abbildung 1.1 gezeigt formal auch für Organoarsenverbindungen übernehmen. Ersetzt man ein C-H-Fragment durch ein As-Atom mit freiem Elektronenpaar ist aber zu erwarten, dass die $As_{4p}-C_{2p}$ -Bindungen durch den

Energie- und Größenunterschied der beteiligten Orbitale schwächer ist als die $P_{3p}-C_{2p}$ -Bindungen. Eine Betrachtung der Van-der-Waals-Radii (1.80 Å für P und 1.85 Å für As) und der Elektronegativitäten (2.19 für P und 2.18 für As) zeigt hingegen keinen großen Unterschied zwischen den beiden Homologen.^[8] Tatsächlich sind Arsane, Arsaalkene,^[21] Arsaalkine,^[22–24] Arsinine^[25–27] und Arsinidene^[28] bereits seit längerem in der Literatur beschrieben (Abbildung 1.3). Triazaarsole konnten hingegen erst 2016 durch den Arbeitskreis Müller synthetisiert werden und insbesondere die Anzahl der bekannten Vertreter der niederkoordinierten Oranoarsenverbindungen ist erwartungsgemäß wesentlich geringer als die der analogen phosphorhaltigen Derivate.^[29] Während oft schon die Synthesen von phosphorhaltigen Verbindungen mit Mehrfachbindungen eine große experimentelle Herausforderung darstellen, wird es beim Wechsel in die dritte Periode meist noch schwieriger. Die geringe kinetische Stabilität, insbesondere der Arsaalkene und -alkine, führt meist zur Zersetzung in Oligomere, bevor eine Isolation der Produkte möglich ist.^[24,30,31]

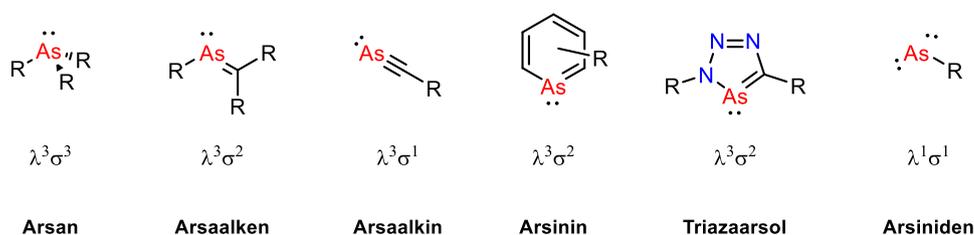


Abbildung 1.3: Ausgewählte lineare und cyclische Arsenverbindungen und deren $\lambda^n\sigma^m$ -Nomenklatur.

Dennoch sind selbst kleine viergliedrige arsenhaltige Heterocyclen mit Mehrfachbindungen heute zugänglich (Abbildung 1.4). Jones *et al.* synthetisierten in einer Übergangsmetall vermittelten [2+2]-Cycloadditionsreaktion eines Arsaalkins ein 1,3-Diarsacyclobutadien.^[32] Goicoechea und Hinz erhielten durch die Verwendung des 2-Arsaethynolat-anions $AsCO^-$ Zugang zu einer viergliedrigen anionischen Verbindung.^[33]



Abbildung 1.4: Viergliedrige arsenhaltige Heterocyclen.

1.2 Phospha- und Arsaalkine

Für die Synthesen und das Design neuer Organophosphor- und Organoarsenverbindungen stellen sowohl Phospha- als auch Arsaalkine eine bedeutende Verbindungsklasse da. Diese $\lambda^3\sigma^1$ -Verbindungen mit einer $Pn\equiv C$ -Dreifachbindung (Pn für Pnictogen, mit $Pn = P, As$; Abbildung 1.5) sind wertvolle Bausteine für u.a. Additions- und Cycloadditionsreaktionen zur Synthese von z.B.

Heterocyclen und polycyclischen Verbindungen.^[29,34] Auch der Einsatz und die besondere Reaktivität als Liganden in der Koordinationssphäre von Metallen ist fortwährend Ausgangspunkt aktueller Forschung.^[35,36]

1.2.1 Eigenschaften

Gier konnte schon 1961 aus PH_3 im rotierenden Lichtbogen zwischen Graphit-Elektroden das unsubstituierte Phosphaacetylen ($\text{P}\equiv\text{C-H}$) herstellen, welches in der kondensierten Phase bereits ab $-110\text{ }^\circ\text{C}$ oligomerisiert.^[37] Eine kinetische Stabilisierung der Phosphaalkine ($\text{P}\equiv\text{C-R}$) kann durch sterisch anspruchsvolle Substituenten erreicht werden (z.B. $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$, Ad, Me_3Si , Mes*), wodurch der unkomplizierterer Einsatz als Reagenz eröffnet wird.^[38-42] Abbildung 1.5 (links) zeigt eine Auswahl an kurzlebigen und kinetisch stabilisierten Phosphaalkinen. Die Reaktivität der Phosphaalkine ist den isolobalen Alkinen ähnlicher als den homologen Nitrilen.^[7,43] Während bei Nitrilen i. Allg. das HOMO durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff repräsentiert wird, konnte die Untersuchung der Molekülorbitale von $\text{P}\equiv\text{C-}^t\text{Bu}$ und $\text{P}\equiv\text{C-Ph}$ ^[44] mittels Photoelektronenspektroskopie zeigen, dass das $\text{P}\equiv\text{C-}\pi$ -Orbital das HOMO repräsentiert.^[45] Durch die energetische Lage des HOMOs neigen Phosphaalkine, ebenso wie auch Alkine, zur side-on-Koordination über das π -System an Übergangsmetallzentren. Hinzu kommt, dass die $\text{P}\equiv\text{C}$ -Bindung aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Phosphor und Kohlenstoff polarisiert ist, was einen Einfluss auf die Regioselektivität in bestimmten Cycloadditionsreaktionen hat (siehe Kapitel 1.3.3).^[18,46,47] Nixon *et al.* konnten durch die Bestimmung der Elektronen-Dichte-Verteilung in $\text{P}\equiv\text{C-}^t\text{Bu}$ einen experimentell negativen Ladungsschwerpunkt am *sp*-hybridisierten Kohlenstoffatom der Phosphaalkine feststellen.^[48] Das Cyaphid-Anion ($\text{P}\equiv\text{C}^-$), als höheres Homolog des weit verbreiteten Cyanidions, konnte bisher nur als Ligand in Komplexen der Form $\text{L}_n\text{M-C}\equiv\text{P}$ stabilisiert werden und ist im Vergleich zu den klassischen Phosphaalkinen in seiner Reaktivität bisher kaum untersucht.^[36,49,50,51]

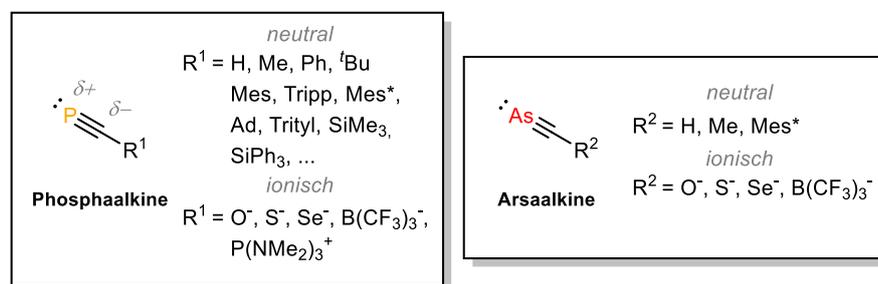


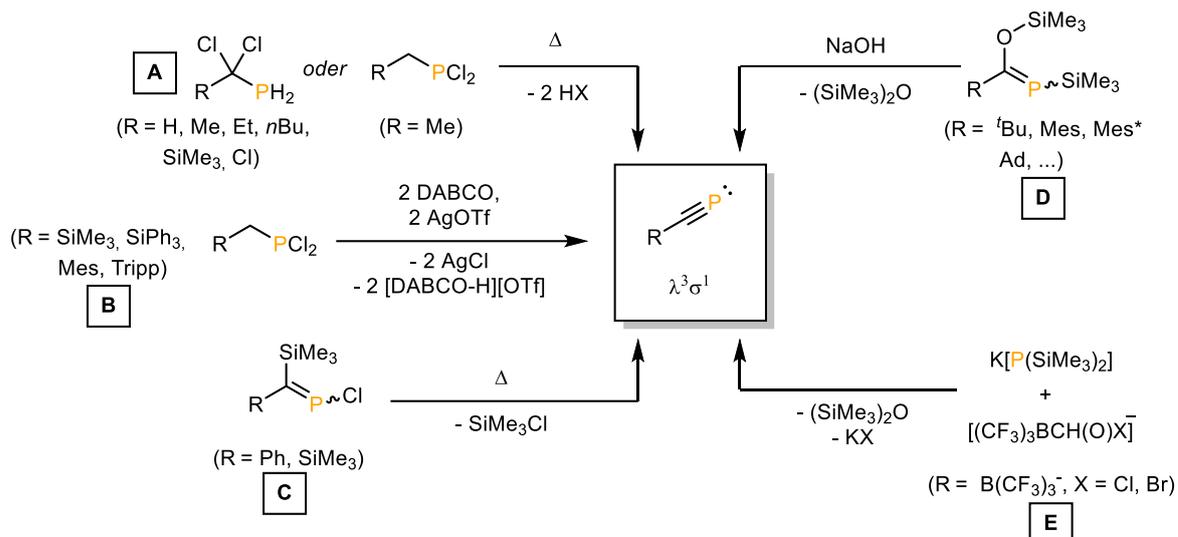
Abbildung 1.5: Auswahl experimentell beschriebener Phospha- und Arsaalkine.

Obwohl zahlreiche Phosphaalkine in der Literatur beschrieben wurden (Abbildung 1.5, links), gibt es nur wenige experimentell beschriebene Arsaalkine (Abbildung 1.5, rechts). Erste Pionierarbeit leistete Märkl 1986 durch die Synthese eines mit einer Supermesitylgruppe stabilisierten Arsaalkins

(As≡C-Mes*).[24] Beim Versuch der Synthese von As≡C-*t*Bu konnte hingegen nur ein oligomerisiertes Produkt nachgewiesen werden, welches als Tetramer (As₄C₄*t*Bu₄) mit Cubanstruktur vorliegt.[31] Das thermodynamisch instabile As≡C-Me zersetzt sich bereits weit unterhalb der Raumtemperatur.[23,52] Die Stammverbindung As≡C-H wurde kürzlich durch UV-Photoelektronenspektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.[52] Als Beispiel für ein erstes anionisches Derivat gelang die Synthese von [As≡C-B(CF₃)₃]⁻. Formal kann diese Verbindung auch als das Boran-Addukt des seltenen Cyaarsid-Anions (As≡C⁻) angesehen werden.[53] Goicoechea und Hinz gelang mit den Synthesen des 2-Arsaethinolat- (As≡C-O⁻), 2-Arsaethinthiolat- (As≡C-S⁻) und des Arsaethinselenolat-Ions (As≡C-Se⁻) die Darstellung einer Reihe von Homologen des Cyanat-Ions (N≡C-O⁻).[33,54] Die dazu analogen Phosphorverbindungen sind ebenfalls bekannt.[54,55] Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass Stiba- (Sb≡C-R) und Bismaalkine (Bi≡C-R) bisher nur durch quantenmechanische Berechnungen beschrieben wurden und noch nicht experimentell nachgewiesen werden konnten.[56]

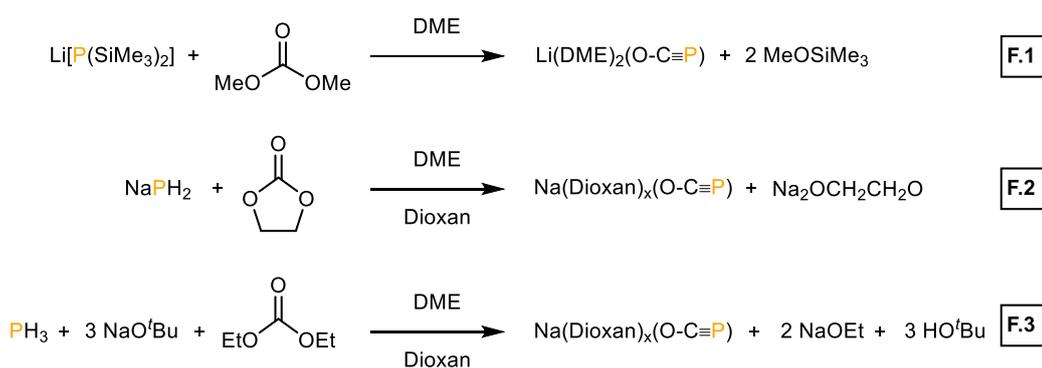
1.2.2 Synthesen

Auch wenn seit der Entdeckung von P≡C-H eine Vielzahl an substituierten Phosphaalkinen isoliert wurde, sind die synthetischen Methoden meist umständlich und haben geringe Ausbeuten. Selbst die Synthesen von P≡C-*t*Bu und P≡C-Ad sind mehrstufig, benötigen teure Reagenzien und aufwändige Synthesebedingungen.[38,42] Methodisch findet meist eine β-Eliminierung zur Herstellung von Phosphaalkinen statt. So konnten Nixon und Denis mit Dehydrohalogenierungsreaktionen unter harschen Bedingungen u.a. einige kurzlebige und auch ein SiMe₃ substituiertes Phosphaalkin ausgehend von α-Halogenphosphanen oder Dihalogenphosphanen nachweisen (Schema 1.1, A).[57] Weiterentwickelt wurde die Methode von Grützmacher und Russel, die in einer basen- und silbersalzvermittelten Dehydrochlorierungsreaktion die Silyl-substituierten Phosphaalkine P≡C-SiPh₃ und P≡C-SiMe₃ im Multi-Gramm Maßstab erhielten.[39,49] Die Gruppe von Müller konnte zeigen, dass diese Route auch Zugang zu einigen arylsubstituierten Phosphaalkinen (P≡C-R, R = Mes, Tripp) liefert (Schema 1.1, B).[36] Eine ältere Variante von Appel beschreibt die thermische Eliminierung von Me₃SiCl an trimethylsilylsubstituierten Phosphaalkenen, um ebenfalls P≡C-SiMe₃ oder P≡C-Ph zu synthetisieren (Schema 1.1, C).[40,44] Eine der am häufigsten genutzten Routen läuft über die Basen-initiierte Hexamethyldisiloxan-Eliminierung aus Phosphaalkenen (Schema 1.1, D).[38,41,58,59] Das anionische Phosphaalkin [P≡C-B(CF₃)₃]⁻ wird auf ähnliche Weise erhalten (Schema 1.1, E).[53]



Schema 1.1: Klassische Syntheserouten für kurzlebige und kinetisch stabilisierte Phosphaalkine.

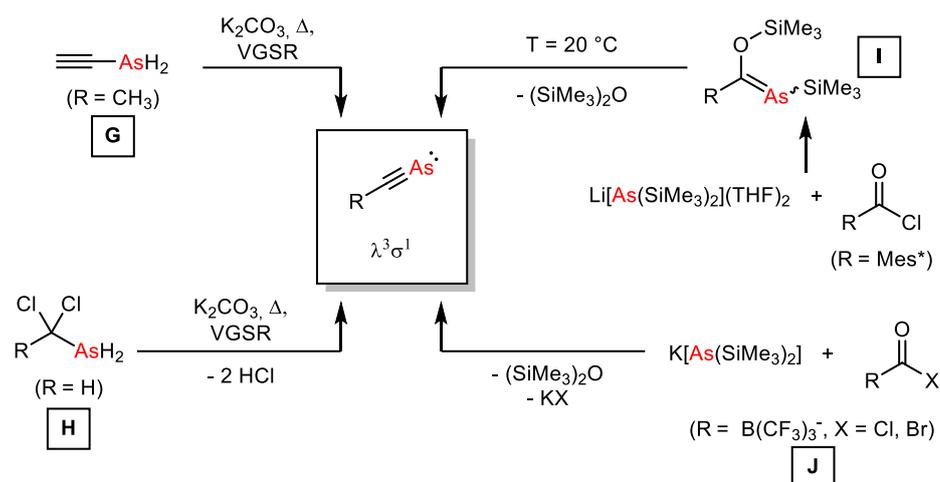
Ein Vertreter der Phosphaalkine, der in den letzten 10 Jahren eine besonders facettenreiche Chemie hervorgebracht hat, ist das 2-Phosphaethinolat-Anion ($\text{P}\equiv\text{C-O}^-$).^[35] Obwohl Becker *et al.* bereits 1992 das entsprechende Lithiumsalz $\text{Li}(\text{DME})_2(\text{P}\equiv\text{C-O})$ charakterisieren konnten, wurde die Folgechemie aufgrund der Instabilität dieser Verbindung für ungefähr 20 Jahre nicht weiter untersucht (Schema 1.2, F.1). Eine verbesserte Syntheseroute von Grützmacher und Mitarbeitern von 2014 ermöglichte die Synthese des wesentlich stabileren Natriumsalzes $\text{Na}(\text{Dioxan})_x(\text{OCP})$ (mit $x = 1 - 5$, Schema 1.2, F.2) und ermöglichte so den Weg für eine ganze Reihe von Reaktivitätsstudien.^[60,61] Die effizienteste Methode nutzt Phosphangas (PH_3), wobei in einer einfachen Deprotonierungsreaktion mit NaO^tBu NaPH_2 generiert wird, welches mit Carbonaten zu den Natriumsalzen des 2-Phosphaethinolat-Anions reagiert (Schema 1.2, F.3).^[62]



Schema 1.2: Ausgewählte Synthesen des 2-Phosphaethinolat-Anions.

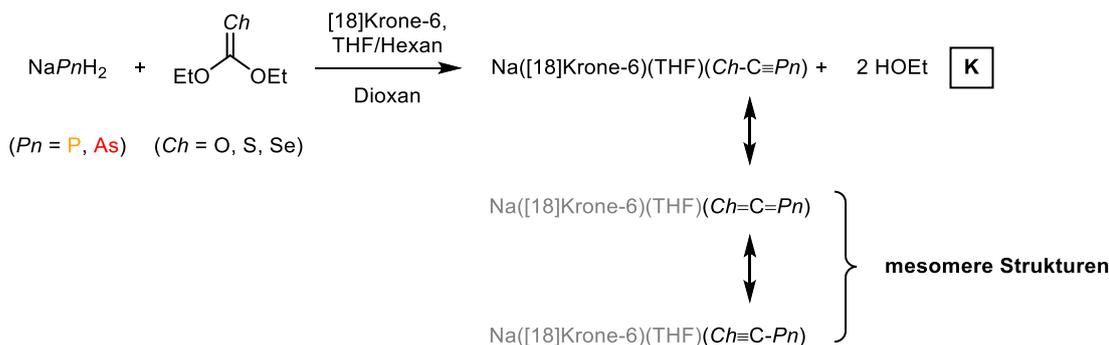
Die kurzlebigen Arsaalkine $\text{As}\equiv\text{C-Me}$ und $\text{As}\equiv\text{C-H}$ konnten in Arbeiten von Yáñez (2002) und Guillemin (2008) jeweils in einer Vakuum Gas-Feststoff Reaktion (VGSR = vacuum gas-solid reaction) erhalten werden (Schema 1.3, G, H).^[30,52] Die Arsane werden dazu im Vakuum auf festes K_2CO_3 gedampft und einer Basen-induzierten Umlagerung (G) oder einer doppelten

Dehydrochlorierung (H) in eine Kühlfalle kondensiert. Die für die Phosphaalkinsynthese häufig verwendete Hexamethyldisiloxan-Eliminierung konnte für neutrale Arsaalkine bisher nur erfolgreich für das stark kinetisch stabilisierte $\text{As}\equiv\text{C-Mes}^*$ angewendet werden (Schema 1.3, I).^[24] Das Alkin liegt bei Raumtemperatur als Feststoff vor und gehört damit zu den wenigen für Synthesen relativ einfach zu verwendenden Vertretern. Die Synthese vom $[\text{As}\equiv\text{C-B}(\text{CF}_3)_3]^-$ -Anion verläuft über den gleichen Mechanismus (Schema 1.3, J).^[53]



Schema 1.3: Synthesen experimentell zugänglicher Arsaalkine.

In der von Hinz and Goicoechea erst 2016 berichteten Isolation des 2-Arsaethinolat-Ions ($\text{As}\equiv\text{C-O}^-$) reagiert, analog zu Phosphaethinolatsynthese, Natriumarsanid mit einer Carbonatquelle zum Arsaalkin.^[33] 2018 wurde zudem von den gleichen Autoren ein allgemeineres Protokoll zur Synthese der phosphor- und arsenhaltigen Analoga der Thio- und Selenocyanat-Anionen erarbeitet (Schema 1.4).^[54] Im neueren Protokoll werden die Alkine mit einem Kronenether stabilisiert. NRT-Rechnungen (natural resonance theory) und Reaktivitätsstudien zeigen, dass im Vergleich zu anderen Phospha- und Arsaalkinen zwei weitere Resonanzstrukturen, je nach Chalkogen und Pnictogen variierend, einen kleinen, aber nicht unwesentlichen Anteil am elektronischen Grundzustand haben.



Schema 1.4: Allgemeine Synthese der schwereren Homologen von Cyanat, $\text{Na}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{THF})_2(\text{PnCCh})$ (mit $Pn = \text{P, As}$; $Ch = \text{S, Se}$).

1.3 3H-1,2,3,4-Triazaphosphole und -arsole

Ein Großteil dieser Arbeit wird sich mit der bisher wenig erforschten Substanzklasse der 3H-1,2,3,4-Triazaarsole befassen, welche 2016 von Müller und Mitarbeitern erstmalig hergestellt werden konnten (Abbildung 1.6).^[29] 3H-1,2,3,4-Triazaphosphole sind die dazu leichteren Verwandten und bereits seit 1984 durch Rösch und Regitz bekannt.^[16] Entsprechend des Isolobalkonzepts stehen beide mit den 1H-1,2,3-Triazolen in Beziehung. Aufgrund der engen Verwandtschaft der Triazaarsole mit den Triazaphospholen in Hinblick auf Synthesestrategien, Eigenschaften und der Reaktivität werden auch Letztere in diesem Kapitel genauer beschrieben.

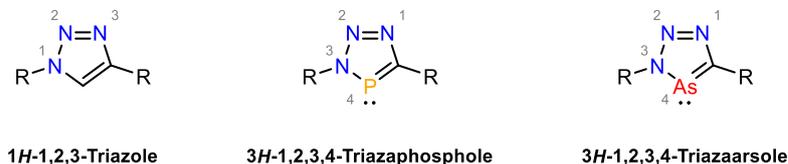


Abbildung 1.6: 1H-1,2,3-Triazol Derivate.

1.3.1 Eigenschaften

3H-1,2,3,4-Triazaarsole sind niederkoordinierte ($\lambda^3\sigma^2$), Hückel-aromatische, fünfgliedrige, planare Heterocyclen mit jeweils einem Arsen- und Kohlenstoffatom und drei Stickstoffatomen im Ring. Röntgenkristallstrukturmessungen von Müller *et. al* zeigten, dass der N-As-C Winkel von 81.5° im Triazaarsole signifikant kleiner ist als der N-P-C Winkel von 86.5° (Abbildung 1.7). Dieser Effekt wird hauptsächlich den wesentlich längeren As-C- und As-N-Bindungen im Vergleich zu den P-C- und P-N-Bindungen zugeschrieben. Die Bindungslängen in beiden N-N-N-C-Fragmenten sind sehr ähnlich und deuten zudem auf einen signifikanten Grad der π -Konjugation und Aromatizität hin.^[29]

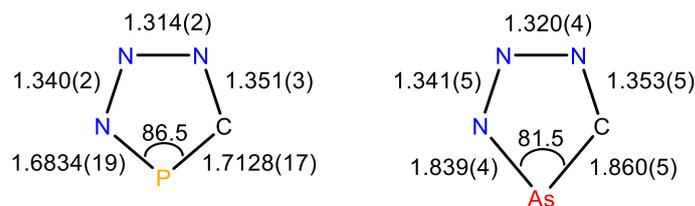


Abbildung 1.7: Struktureller Vergleich eines Triazaphosphorinans (links) mit einem Triazaarsol (rechts). Bindungslängen in [Å] und Winkel in [°].

Die Eingliederung des As-Atoms in ein aromatisches System und der kinetisch stabilisierende Supermesitylrest führen vermutlich auch dazu, dass das in Abbildung 1.8 (links) abgebildete Triazaarsol unempfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Luft ist.^[29] Das bisher einzige vergleichbare planare CN_3As -Ringsystem wurde 2016 von Schulz in Form eines biradikaloidischen Systems synthetisiert, welches ebenfalls einen gewissen Grad der Aromatizität aufweist (Abbildung 1.8).^[63]

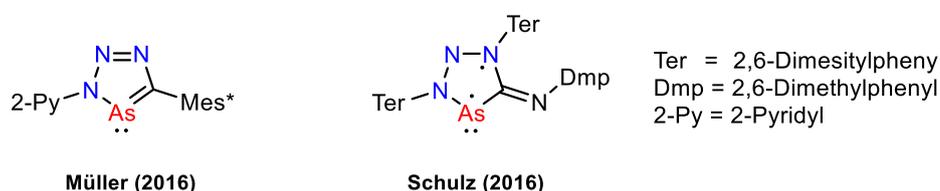


Abbildung 1.8: Aromatische CN_3As -Heterocyclen.

Abbildung 1.9 zeigt einige bekanntere aromatische Heterocyclen mit Arsen-Kohlenstoff oder Arsen-Stickstoff ($p-p$) π -Bindungen mit steigender Anzahl an Stickstoffatomen im Ring. In Pionierarbeiten von Heinecke *et al.* wurde die Familie der Azaarsolderivate erforscht.^[1-5,64] Über eine Reaktion von Methylketonphenylhydrazon mit Arsentrichlorid kann ein *2H*-1,2,3-Diazaarsol erhalten werden.^[65] 2008 wurde von Schulz und Mitarbeitern das Tetrazaarsol als Galliumtrichlorid-Addukt dargestellt und charakterisiert.^[66] Durch die erste Synthese eines Triazaarsols ist die Reihe dieser N-heterocyclischen Arsole vervollständigt worden.

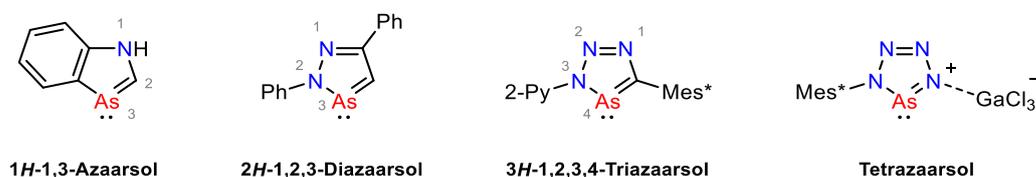


Abbildung 1.9: Aromatische N-heterocyclische Arsole.

Nyulászki und Regitz beschreiben die Triazaphospholeinheit als konjugiertes π -System mit einem hohen Grad an Aromatizität und einer großen π -Dichte am Phosphoratom welche laut Heinecke aus der $N-C=P \leftrightarrow N^+=C-P$ Konjugation resultiert.^[64,67] Zum Verständnis der elektronischen Struktur der neuen Triazaarsole berechneten Müller und Mitarbeiter die Grenzorbitale für die unsubstituierten Stammverbindungen der Triazaarsole, der Tetrazole und der Triazaphosphole (Abbildung 1.10).^[29] Wie auch für die Triazaphosphole zeigt das LUMO des niederkoordinierte

Arsenheterocyclus einen großen Koeffizienten mit π -Symmetrie am Arsenatom, was auf π -Akzeptoreigenschaften am Heteroatom hinweist. Beim Tetrazol ist diese Eigenschaft wesentlich schwächer ausgeprägt und auch das LUMO liegt wesentlich höher. Die π -Donor Eigenschaften vom Triazaphosphol und -arsol sind klar ersichtlich durch den großen Koeffizienten mit π -Symmetrie jeweils am P- oder As-Atom. Beim Tetrazol sind im Gegensatz zu den anderen beiden Vertretern die Reihenfolge des HOMO und des HOMO-1 vertauscht. Ein vergleichbarer Wechsel der Reihenfolge der Grenzorbitale konnte auch schon zwischen Iminen und Phosphaalkenen beobachtet werden.^[13] Die σ -Donor Eigenschaften sind beim Tetrazol im HOMO gut durch den großen Koeffizienten am N⁴-Atom erkennbar. Beim Triazaphosphol und -arsol ist die Form des HOMO-1 nahezu identisch zum HOMO des Tetrazols. Auch hier ist an gleicher Stelle ein großer σ -Koeffizient jeweils an den N¹-Atomen. In allen drei Verbindungen zeigt aber auch das direkt benachbarte Stickstoffatom einen σ -Koeffizienten. Am energetisch niedrigsten liegt das HOMO-2 mit großem Koeffizienten des freien Elektronenpaars am N¹-Atom des Tetrazols, bzw. am Phosphor- oder Arsenatom.

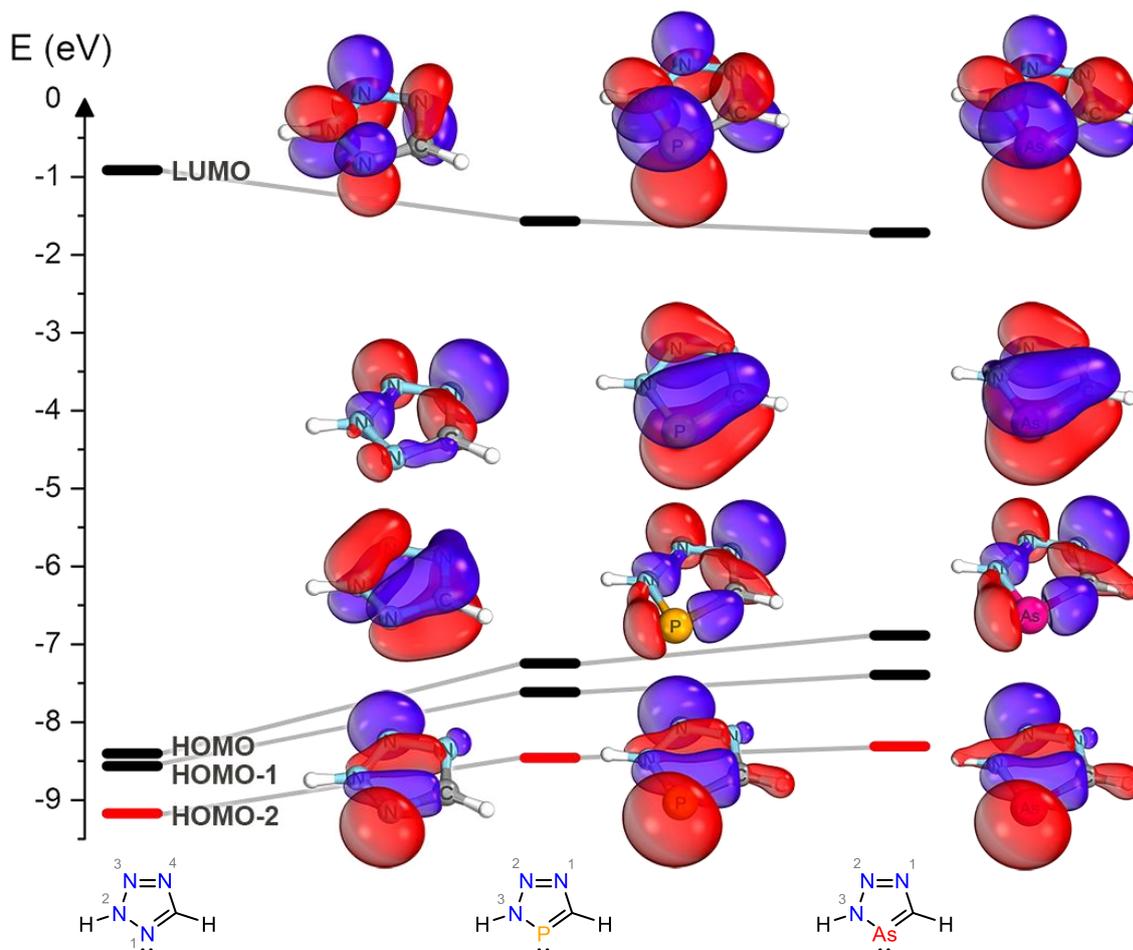
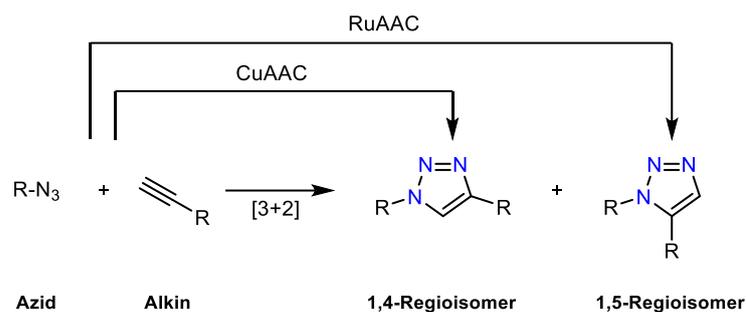


Abbildung 1.10: Ausgewählte Molekülorbitale vom unsubstituierten Tetrazol, Triazaphosphol und Triazaarsol. Mit rotem Balken gekennzeichnet sind die Orbitale mit großem Koeffizienten des freien Elektronenpaares am N¹-Atom des Tetrazols, bzw. am Phosphor- oder Arsenatom des Triazaphosphols und Triazaarsols.

1.3.2 Klick-Reaktion zur Synthese von Triazolen

Durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen einem Azid und einem Alkin können 1,2,3- Triazole erhalten werden (Schema 1.5).^[68] Für gewöhnlich entsteht bei der gut erforschten konzertierten [3+2]-Cycloaddition jeweils ein Gemisch aus den 1,4- und 1,5-Regioisomeren. Im Gegensatz dazu berichten Meldal und Sharpless unabhängig voneinander, dass kupferkatalysiert regioselektiv das 1,4-Produkt aufgrund eines veränderten Reaktionsmechanismus gebildet wird.^[69,70] Kupfer katalysierte Azid-Alkin Cycloadditionen (CuAAC) werden häufig als „Klick“ Reaktionen bezeichnet und sind in den letzten Jahren umfassend untersucht worden. Mit Ruthenium basierten Katalysatoren (RuAAC) ist es zudem möglich regioselektiv das 1,5-substituierte 1,2,3-Triazol zu erhalten.^[71]

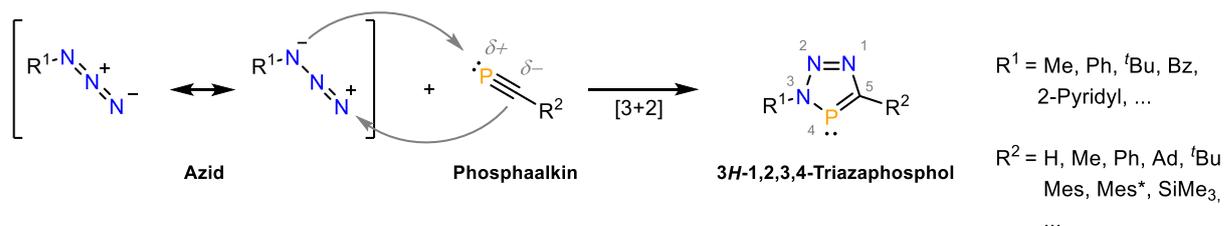


Schema 1.5: Unselektive Reaktion zum 1,4- und 1,5-Regioisomergemisch und selektive Bildung des 1,4-Isomers (CuAAC) und des 1,5-Isomers (RuAAC).

Im Jahr 2001 stellten Sharpless *et al.* das Konzept der Klick-Reaktion vor, welches eine breite Auswahl an heteroatomverknüpften Molekülen und auch organischen Materialien zugänglich macht. Für die Klassifizierung als Klick-Reaktion gelten besondere Kriterien, welche in Gänze oder mit kleinen Einschränkungen erfüllt sein müssen. Ein Reaktionsprozess muss hohe Ausbeuten haben, Nebenprodukte müssen mit nicht-chromatographischen Verfahren abtrennbar sein, Regio- und Stereospezifität muss gegeben sein, einfache Reaktionsbedingungen (d.h. Unempfindlichkeit gegen Sauerstoff und Wasser) müssen anwendbar sein, einfache zu entfernde Lösemittel oder Wasser als Lösemittel müssen verwendet werden können, Orthogonalität zu anderen gebräuchlichen organischen Synthesereaktionen muss gegeben sein und die Anwendung auf eine breite Auswahl an leicht verfügbaren Ausgangsverbindungen soll möglich sein.^[69]

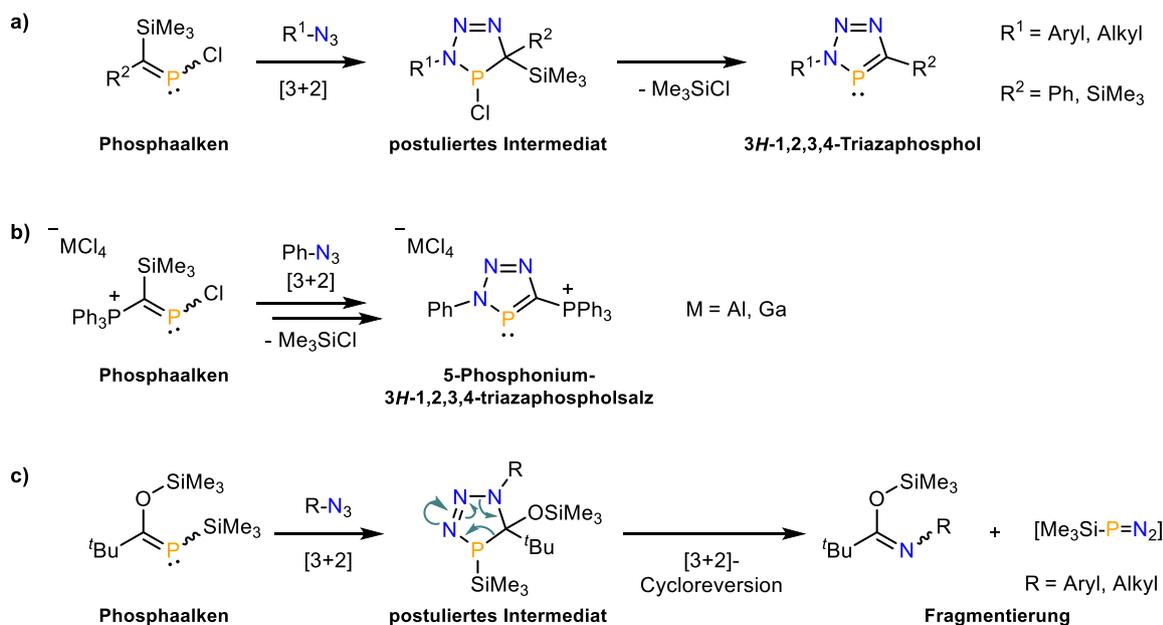
1.3.3 Synthese von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen

Ähnlich den Alkinen können diverse Phosphaalkine eine regioselektive [3+2]-Cycloaddition mit Aziden eingehen und es wird ein 3,5-disubstituierte 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivat erhalten (Schema 1.6). Diese Reaktion wurde zuerst von Regitz *et al.* 1984 gezeigt und unterscheidet sich von der Huisgen [3+2] Reaktion, weil nur ein Regioisomer entsteht.^[16] Müller *et al.* schreiben die Regioselektivität dieser katalysatorfreien Reaktion der leicht polarisierten P≡C Dreifachbindung zu.^[18] Die von Regitz *et al.* durchgeführte regioselektive Synthese des 3-Methyl-3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphols aus Methylidenphosphan (P≡C-H) und MeN₃ unterstützt die Theorie, dass der sterische Anspruch der Substituenten für die Selektivität der Produktformierung eine untergeordnete Rolle spielt.^[46,47]



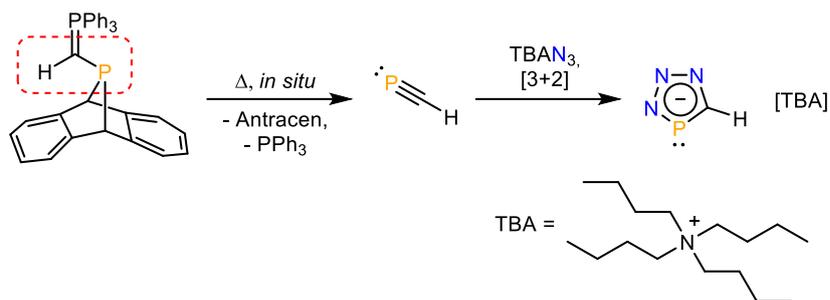
Schema 1.6: Regioselektive Cycloadditionsreaktion zu Triazaphospholen und eine Auswahl der in der Literatur beschriebenen Substitutionsmuster.

Die offensichtliche Limitierung im einfachen Zugang zu substituierten Triazaphospholen stellt die Verfügbarkeit der kinetisch stabilisierten Phosphaalkine dar, weshalb in den vergangenen Jahren hauptsächlich Phosphaalkine ($P=C-R^2$) mit $R^2 = tBu, Mes^*$ oder $SiMe_3$ für die Synthesen verwendet wurden. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen besteht in der Verwendung spezifisch substituierter Phosphaalkene, welche als Syntheseäquivalente für Phosphaalkine dienen können. Carrié und auch Märkl konnten in 1,3-dipolaren Cycloadditionsreaktionen von Phosphaalkenen mit verschiedenen organischen Aziden instabile cyclische Intermediate erzeugen, welche durch α -Eliminierung von Me_3SiCl zu den entsprechenden Triazaphospholen aromatisieren (Schema 1.7, a).^[72,73] In gleicher Weise nutzten Schmidpeter und Mitarbeiter ein kationisches Phosphaalken als Synthon für ein anderweitig nicht zugängliches Phosphoniumphosphaalkin ($[P=C-PPh_3]^+$) (Schema 1.7, b).^[74] Das 2-Triphenylphosphonium-1-chlorophosphaalken ergibt in der Reaktion mit dem Azid und nach Eliminierung von Me_3SiCl ein ungewöhnliches kationisches 5-Phosphonium-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol. Interessanterweise hat das Substitutionsmuster der Phosphaalkene einen entscheidenden Einfluss auf die Regioselektivität in Cycloadditionsreaktionen. Während Phosphaalkine mit Aziden meist selektiv zu den 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen reagieren, beobachteten Märkl *et. al.*, dass bestimmte Phosphaalkene mit umgekehrter Regioselektivität cycloaddieren und es nicht zur spontanen Aromatisierung unter Eliminierung von $(Me_3Si)_2O$ kommt (Schema 1.7, c).^[73] Stattdessen führt eine [3+2]-Cycloreversionsreaktion zur Fragmentierung. Tatsächlich sind a) und b) aus Schema 1.7 seltene Beispiele bei denen Phosphaalkene für die Triazaphospholsynthese eingesetzt werden konnten.



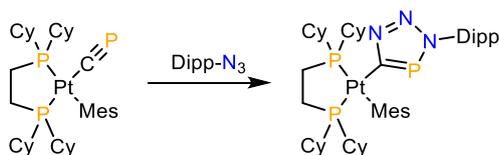
Schema 1.7: Reaktionen von Phosphaalkenen mit organischen Aziden: a) Triazaphospholsynthese nach Carrié und Märkl; b) Synthese eines 5-Phosphonium-3*H*-1,2,3,4-triazaphospholsalzes nach Schmidpeter; c) Cycloreversionsreaktion durch umgekehrte Regioselektivität der voran gegangenen Cycloadditionsreaktion.

Cummins und Mitarbeiter entwickelten eine praktische molekulare Vorstufe, welche das unsubstituierte Phosphaalkin ($\text{P}\equiv\text{C-H}$) in der Hitze ($T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ in THF) freisetzt. In Gegenwart Tetra-*n*-butylammoniumazid (TBAN_3) reagiert so $\text{P}\equiv\text{C-H}$ *in situ* zum unsubstituierten 1,2,3,4-Triazaphospholatanion (Schema 1.8). Tatsächlich polymerisiert das unsubstituierte Phosphaalkin ($\text{P}\equiv\text{C-H}$) normalerweise in Anwesenheit von anorganischen Aziden bereits bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und reagiert nicht zum Triazaphospholat. Dies verdeutlicht eindrucksvoll den synthetischen Nutzen der Generierung des Phosphaalkins aus der Dibenzo-7-phosphanorbornadiene Vorstufe.^[75]



Schema 1.8: Synthese eines Triazaphospholatsalzes mittels einer Phosphaalkin Vorstufe.

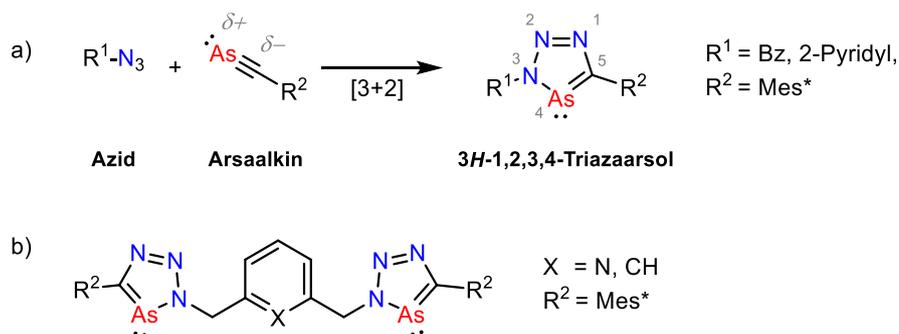
Bis vor kurzem bestand die Frage, ob das Cyaphid-Anion ($\text{P}\equiv\text{C}^-$) in Cycloadditionsreaktionen mit organischen Aziden der Regioselektivität von klassischen Phosphaalkinen folgt. Der Gruppe von Müller gelang unlängst die Synthese eines terminalen Pt(II) -Cyaphidokomplexes, welcher im Gegensatz zu den zuvor berichteten $\text{L}_n\text{M-C}\equiv\text{P}$ -Komplexen, Reaktivität am $\text{P}\equiv\text{C}$ -Liganden zeigt. Dipp-N_3 geht regioselektiv eine Cycloadditionsreaktion mit dem Cyaphidoligand in der Koordinationssphäre des Platinzentrums unter Bildung eines anionischen Triazaphospholatoligandens ein (Schema 1.9) und zeigt damit, dass die $\text{P}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Cyaphid-Anions analog zu dem reagiert, was man bei anderen Phosphaalkinen beobachtet.



Schema 1.9: [3+2] Cycloadditionsreaktion eines Pt(II) -Cyaphidokomplexes mit einem organischen Azid und selektive Bildung des Pt(II) -Triazaphospholatokomplexes.

1.3.4 Synthese von 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsolen

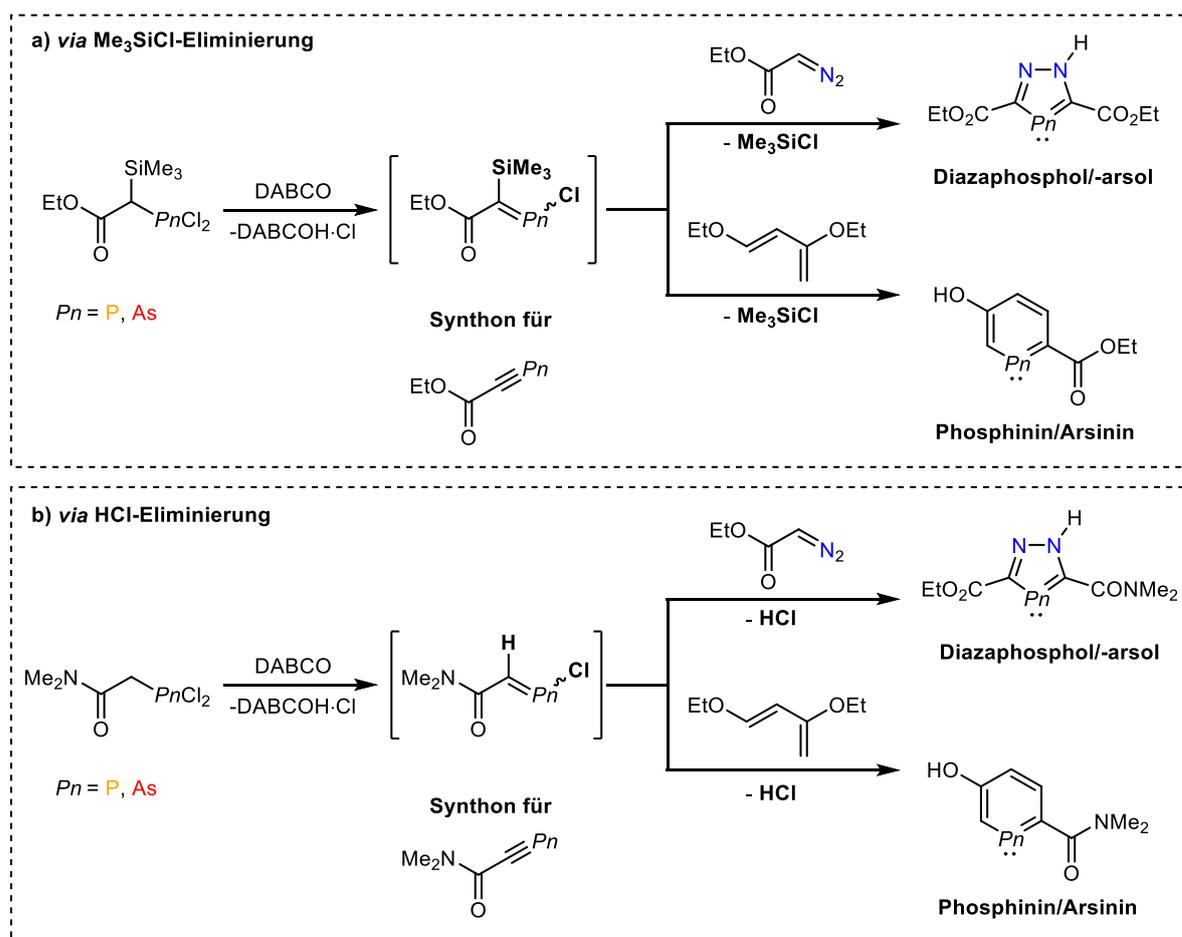
Kürzlich wurde von der Gruppe um Müller eine bisher überschaubare Anzahl an [3+2]-Cycloadditionsreaktionen von organischen Aziden mit dem supermesitylsubstituierten Arsaalkin ($\text{As}\equiv\text{C-Mes}^*$) zu 3,5-disubstituierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsolderivaten berichtet. Die Polarisierung der $\text{As}\equiv\text{C}$ -Bindung scheint auch hier ausschlaggebend für die Regioselektivität zu sein (Schema 1.10a).^[29,76] Pfeifer und Müller konnten auch ausgehend von Polyaziden die entsprechenden polydentaten Arsenheterocyclen erhalten (Schema 1.10b).^[76]



Schema 1.10: a) Synthese von 3,5-disubstituierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsolderivaten; b) polydentate Triazaarsolssysteme.

Eine Variation des Substitutionsmusters in der 5-Position am Triazaarsolring ist bisher nicht beschrieben und durch die Anzahl der synthetisch zugänglichen und kinetisch stabilisierten Arsaalkine stark eingeschränkt (vgl. Abbildung 1.5). So finden sich über Reaktionen des 2-Phosphaethinolat- ($\text{P}\equiv\text{C-O}^-$) und des 2-Arsaethinolations ($\text{As}\equiv\text{C-O}^-$) mit organischen Aziden in der Literatur bisher keine Berichte. Nicht untersucht ist daher auch, in wie weit die besondere Bindungssituation (vgl. Kapitel 1.2.1) in diesen speziellen Phospha- und Arsaalkinverteatern eine [3+2]-Cycloaddition zu Triazaarsolen beeinflusst. Für die Synthese der Vorstufe des $[\text{As}\equiv\text{C-B}(\text{CF}_3)_3]^-$ -Anions ist das Arbeiten mit wasserfreiem HF in Edelstahlapparaturen erforderlich. Diese speziellen Synthesebedingungen scheinen bisher einen verbreiteteren Einsatz dieses Arsaalkins erschwert zu haben.^[53,77] Reaktionen von Cyaarsid-Anion ($\text{As}\equiv\text{C}^-$) oder substituierten Arsaalkenen mit Aziden zu 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsolen, analog zu den Cycloadditionsreaktionen der homologen Phosphorverbindungen, sind ebenfalls nicht bekannt.

Es gibt von Hamelin und Mitarbeitern seltene Beispiele von *in situ* generierten Phospha- und Arsaalkenen, welche in 1,3-dipolaren Cycloadditionsreaktionen mit Ethyldiazoacetat oder dem Danishefsky-Dien zu Diazaphospholen und -arsolen oder zu Phosphininen und Arsininen reagieren (**Schema 1.11**).^[78,79] Die substituierten Phospha- und Arsaalkene fungieren dabei als synthetische Äquivalente für nicht zugängliche Phospha- und Arsaalkine. Das reaktive Pnictogenalken wird entweder ausgehend von einem substituierten Dichlorophosphan/-arsan mit Me_3Si -Gruppe in α -Position ($\text{R-CH}(\text{SiMe}_3)\text{-PnCl}_2$ mit $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$; **Schema 1.11a**) oder ausgehend von einem substituierten Dichlorophosphan/-arsan ($\text{R-CH}_2\text{-PnCl}_2$ mit $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$; **Schema 1.11b**) in jeweils einer 1,2-Dehydrochlorierungsreaktion generiert. Ethyldiazoacetat oder das sehr reaktive Danishefsky-Dien dienen als Abfangreagenz für die Phospha- oder Arsaalkene im nächsten Schritt und es kommt zur Cyclisierung (a und b, Cyclo nicht abgebildet). Durch eine α -Eliminierung von entweder Me_3SiCl (a) oder HCl (b) aromatisieren die Systeme zu den gezeigten Produkten.



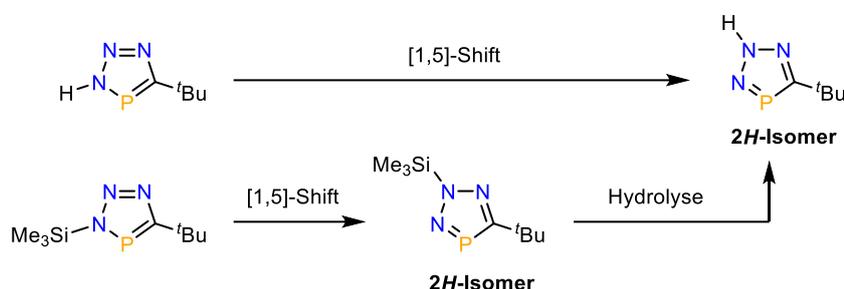
Schema 1.11: Synthese von aromatischen phosphor- und arsenhaltigen Heterocyclen durch Cycloadditionsreaktionen von *in situ* generierte Phospha- und Arsaalkenen mit Dienen unter Eliminierung von a) Me_3SiCl oder b) HCl .

1.3.5 Reaktivität von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen und -arsolen

Aus der Betrachtung der Synthesemethoden (vgl. Kapitel 1.2.2), der Eigenschaften und der Grenzorbitale (vgl. Kapitel 1.3.1) von Triazaphospholen und -arsolen geht hervor, dass man für beide Verbindungsklassen eine ähnliche Reaktivität und Koordinationschemie erwarten kann. In bisherigen ersten Arbeiten der Gruppe von Müller konnte tatsächlich teils identisches Reaktionsverhalten (siehe. Kapitel 1.3.6 und 1.3.7) beobachtet werden, jedoch sind beim Koordinationsverhalten (siehe Kapitel 1.3.8) teilweise Unterschiede beobachtet worden. Zudem wurden viele Reaktionen, welche mit Triazaphospholen bereits durchgeführt wurden, aufgrund der Neuheit der Triazaarsole schlicht noch nicht untersucht und auch das beschränkte Substitutionsmuster der Triazaarsole (vgl. Kapitel 1.3.4) erschwert einen Vergleich mit spezifischen Triazaphospholderivaten. Es werden dementsprechend nachfolgend bekannte Reaktivitäten von Triazaphospholen diskutiert.

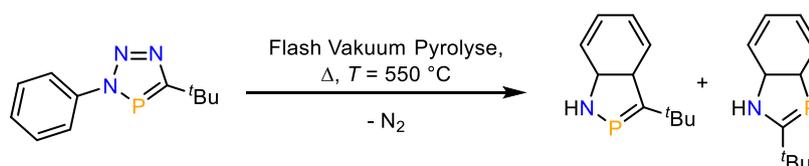
Für Triazaphosphole, welche in Reaktionen aus $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}_3$ oder $\text{H}-\text{N}_3$ mit dem kinetisch stabilisierten Phosphaalkin $\text{P}=\text{C}-t\text{Bu}$ erhalten wurden, wurde von Regitz 1984 ein [1,5]-Shift des Protons und der

Trimethylsilylgruppe zum benachbarten Stickstoffatom beobachtet (Schema 1.12). Für das so entstandene 2*H*-Isomer mit der Me₃Si-Gruppe konnte durch Hydrolyse die Trimethylsilylgruppe entfernt werden.^[16]



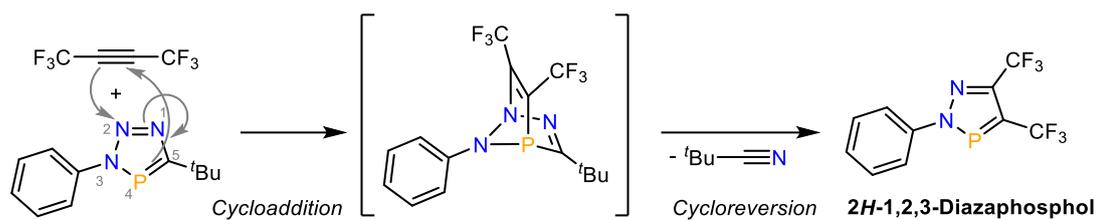
Schema 1.12: [1,5]-Shift von H- oder Me₃Si -Gruppe und Hydrolyse des Me₃Si-substituierten 2*H*-Isomers.

Ebenfalls konnte von Regitz gezeigt werden, dass in einer Flash-Vakuum-Pyrolyse aus Phenyl-substituierten Triazaphospholen bei hohen Temperaturen unter Stickstoffabspaltung benzoanellierte Azaphosphole generiert werden können (Schema 1.13).^[47]



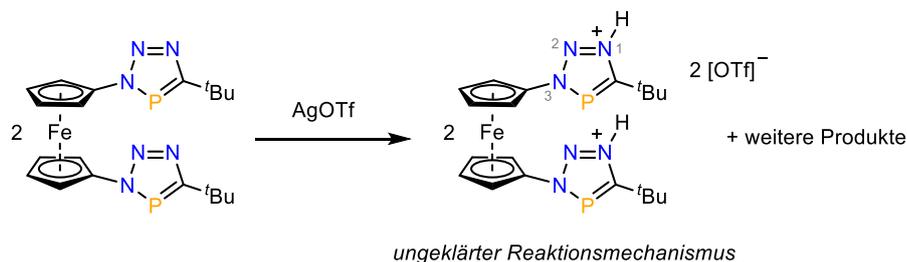
Schema 1.13: N₂-Abspaltung in einer Flash-Vakuum-Pyrolyse.

Neuere Erkenntnisse zur Reaktivität konnten seitdem erst durch umfangreiche Arbeiten aus der Gruppe von Müller gewonnen werden. Während für eine ganze Reihe von aromatischen Phosphor-Heterocyclen wie Phosphininen,^[80] Diazaphosphininen,^[81–83] 2*H*-1,2,4,3-Triazaphospholen^[84] und auch für 1*H*-1,2,3-Triazole^[85] seit Jahrzehnten [4+2]-Cycloadditionsreaktionen beschrieben wurden, gab es keine entsprechenden Berichte für 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole. Mit dem elektronenarmen, symmetrischen Alkin Hexafluor-2-butin, welches häufig als hervorragendes Dienophil in Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt wird, konnten kürzlich 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivate zur Reaktion gebracht werden (Schema 1.14).^[86,87] Für die Reaktion wird eine instabile bicyclische Zwischenstufe postuliert, welche in einer Cycloreversionsreaktion unter Abspaltung eines Nitrils zum 2*H*-1,2,3-Diazaphosphol-Reaktionsprodukt rearomatisiert. Für andere aktivierte Dienophile hingegen, wie dem Acetylendicarbonsäuredimethylester, war auch nach längerer Reaktionszeit kein Cycloadditionsprodukt erkennbar.^[86] Einen maßgeblichen Einfluss auf die Reaktion scheint zudem der Substituent in 5-Position des Triazaphospholrings zu haben. Die mit *t*Bu-Gruppe substituierten Derivate reagieren selektiv zum Diazaphosphol, wogegen mit einer Me₃Si-Gruppe in 5-Position lange Reaktionszeiten und Nebenprodukte beobachtet wurden. Ein supermesitylsubstituiertes Triazaphosphol reagierte gar nicht.^[87]



Schema 1.14: Exemplarische Cycloaddition/Cycloreversionsreaktion an einem 3-Phenyl- und 5-Tertiärbutyl-substituierten Triazaphosphol.

Jones und Mitarbeiter konnten 2013 durch Zufall in einer Nebenreaktion die Protonierung eines Ferrocenyl-substituierten Triazaphosphols beobachten.^[88] Eigentlich sollte mit Silbertriflat eine Koordinationsverbindung synthetisiert werden (Schema 1.14). Ein Versuch der selektiven Produktbildung durch Zugabe von Triflatsäure zum Triazaphosphol lieferte jedoch nur unselektiv Zersetzungsprodukte. Der Zufallsfund führt aber zu der interessanten Frage nach der Reaktivität am nukleophilsten N¹-Stickstoffatom des Triazaphospholrings und nach den Eigenschaften solcher quaternisierten Triazaphosphole. Papke und Müller gelang 2017 und später die gezielte Synthese eines breiten Spektrums an ionischen und quaternisierten Triazaphospholen, welche gesondert im nächsten Kapitel besprochen werden.^[10,87]



Schema 1.15: Protonierung am nukleophilsten N¹-Stickstoffatom.

1.3.6 N-Heterocyclische Carbene und ihre verwandten Phosphor- und Arsenverbindungen - Quaternisierung von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen und -arsolen

Während in den letzten drei Jahrzehnten N-heterocyclische Carbene (NHCs)^[89] weit verbreitet Anwendung in vielen Bereichen der synthetischen Chemie und in der Organometallchemie gefunden haben, wurde den Phosphor- und Arsenverwandten weit weniger Aufmerksamkeit zu Teil, obwohl erstere schon seit einem halben Jahrhundert durch Fleming und Hutchins bekannt sind (Abbildung 1.11a, obere Reihe).^[90] NHCs sind starke σ -Donoren und damit hervorragende Liganden in der Koordinationschemie, deren sterische und elektronische Eigenschaften gezielt für z.B. den Einsatz in der Homogenkatalyse angepasst werden können. Die klassischen N-heterocyclischen Phospheniumverbindungen (NHPs) verfügen über ähnliche Eigenschaften wie die NHCs,

unterscheiden sich aber auffallend in einigen wichtigen Punkten, wie ihrer starken π -Akzeptor Eigenschaft und ihrer reduzierten σ -Donor Fähigkeit.^[9,91-93] In 1,3,2-Diazaphospholeniumkationen ist im Vergleich zu den verwandten NHCs ein C-Fragment durch ein valenzisoelektronisches P⁺-Fragment ersetzt (Abbildung 1.11a). Insgesamt führt die elektronische Struktur der Phospheniumkationen dazu, dass in Koordinationsverbindungen insbesondere elektronenreiche Übergangsmetallzentren stabilisiert werden.^[94,95] In neueren Arbeiten wurden auch für Metalle der Gruppe 9 und 10, welche zuvor als inkompatibel galten, NHPs als Liganden für u.a. die Aktivierung von H₂ eingesetzt.^[96,97] Die oben genannten Beobachtungen für die NHPs könnten auch für die analogen N-Heterocyclischen 1,3,2-Diazaarsoleniumkationen gemacht werden, wobei die Anzahl der Berichte über diese Verbindungen noch einmal geringer ist (Abbildung 1.11a).^[98,99,100] Erste Arbeiten zu dieser Verbindungsklasse, bei der im Vergleich zu den NHCs ein C-Fragment durch ein valenzisoelektronisches As⁺-Fragment ersetzt ist, gibt es seit den Neunzigern durch Wolf und Burford.^[99,100] Ebenfalls finden sich auch Koordinationsverbindungen mit Arsenium-Kationen in der Literatur.^[101]

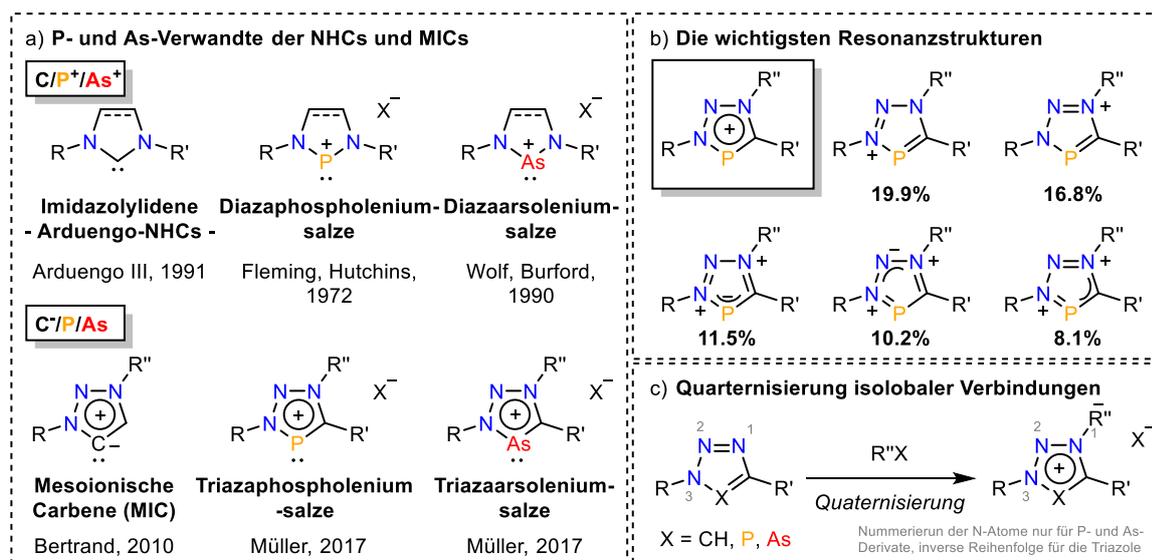
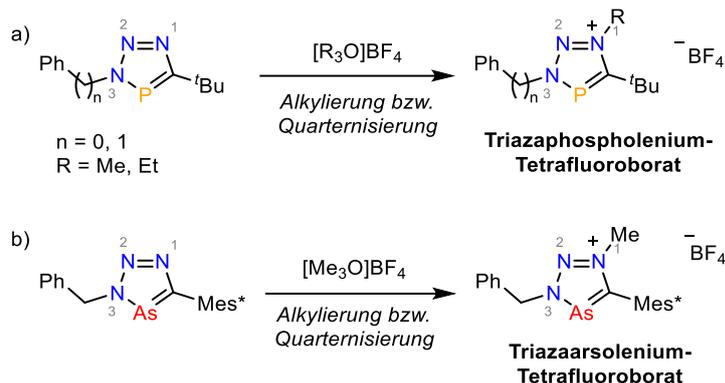


Abbildung 1.11: a) Valenzisoelektronische Beziehung zwischen Carbenen und Phosphenium- und Arseniumverbindungen; b) Führende Resonanzstrukturen mit mehr als 5 % Gewichtung für ein Triazaphospholeniumkation (mit R = Bz, R' = ^tBu, R'' = Me); c) Alkylierung von Triazolen (X = CH), von Triazaphospholen (X = P) und von Triazaarsolen (X = As).

Ausgehend von den 1,2,3-Triazolen konnte in der jüngeren Vergangenheit Zugang zu 1,2,3-Triazol-5-ylidenen, einer neuen Substanzklasse von abnormalen (mesoionischen) Carbenen (MIC), durch Bertrand und Mitarbeiter erhalten werden (Abbildung 1.11a). Während die in Abbildung 1.11a gezeigte freie Form auch als stabile Verbindung synthetisiert werden kann, werden die Koordinationsverbindungen mit MICs meistens ausgehend von den entsprechenden Triazoliumsalzen hergestellt. Entweder wird durch eine Metallinsertierung nach einer C-H-Bindungsaktivierung oder durch eine Transmetallierungsreaktion mit z.B. Ag₂O die

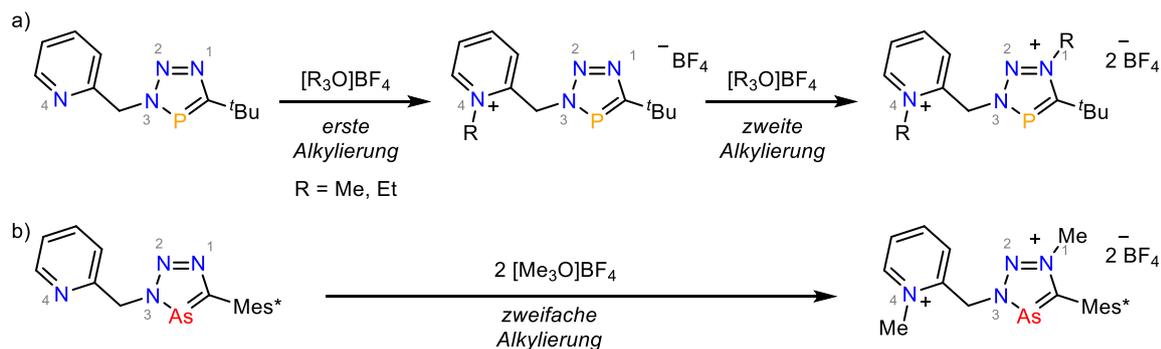
Komplexverbindung erzeugt.^[102,103] Mesoionische Carbene gehören mit zu den stärksten bekannten σ -Donoren und werden deshalb für bestimmte Anwendungen in der homogenen Übergangsmetallkatalyse gegenüber den klassischen NHCs bevorzugt eingesetzt.^[104,105,106] Als Fortführung ihrer Arbeit zu niederkoordinierten phosphorhaltigen Heterocyclen und inspiriert durch die offensichtliche Verwandtschaft der 1,2,3-Triazolylidene mit den 1,2,3,4-Triazaphospholeniumsalzen konnten Müller *et al.* 2017 über die Synthese und Eigenschaften dieser 1,2,3,4-Triazaphospholeniumsalzen berichten (Abbildung 1.11a). Auch 1,2,3,4-Triazaarsoleniumsalze wurden in ersten grundlegenden Untersuchungen von Pfeifer in der Gruppe von Müller im Rahmen einer Doktorarbeit dargestellt (Abbildung 1.11a). Die Verwandtschaft der MICs mit den gezeigten Phospholenium- und Arsoleniumkationen ergibt sich wieder aus der valenzisoelektronischen Beziehung zwischen dem C⁻, P- und As-Fragment. Für ein 3-tert-Butyl-5-benzyl-substituiertes Triazaphospholeniumkation (Abbildung 1.11b) wurden Dichtefunktionaltheorie (DFT) Rechnungen durchgeführt, um Einblick in Bindungssituation dieser neuen Verbindungsklasse zu erhalten. Der „Nucleus Independent Chemical Shift“ (NICS)-Wert von NICS(1) = -11.6 ppm zeigt einen hohen Grad der Aromatizität an und auch die Natürliche-Resonanztheorie-Analyse (NRT) deutet auf ein stark delokalisiertes π -System hin. Von den fünf wichtigsten abgebildeten Resonanzstrukturen sind die oberen zwei die Phosphoranaloga der 1,2,3-Triazoliumsalze^[107] und die unteren drei sind von mesoionischer Natur. Die Grenzorbitale (HOMO und LUMO) sind zwar über den fünfgliedrigen Ring delokalisiert, enthalten aber hauptsächlich Beiträge vom bindenden π - und antibindenden π^* -Orbital der P=C-Doppelbindung in Übereinstimmung mit den zwei führenden Resonanzstrukturen. Die Natürliche Bindungsorbital (NBO) Ladung von +0.89 ist vergleichbar mit anderen Phospheniumkationen.^[108]

Die Abbildung 1.11c zeigt die im Allgemeinen am nukleophilsten Stickstoffatom stattfindende Alkylierung bzw. Quaternisierung von 1,2,3-Triazolen, 1,2,3,4-Triazaphospholen und -arsolen durch ein Alkylierungsreagenz.^[10,76,103] Triazole können u.a. mit Methyljodid (MeI), Methyltriflat (MeOTf) oder Meerweinsalzderivaten ($[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$, R = Alkyl) selektiv zum Triazoliumsalz (MIC Vorstufe, *vide supra*) alkyliert werden.^[102,103,106,109] Obwohl es klare NMR-spektroskopische Hinweise darauf gibt, dass Triazaphosphole ebenfalls mit Methyltriflat Triazaphospholenium-Triflatsalze bilden, gelang der erste röntgenkristallographische Nachweis in Form eines Triazaphospholenium-Tetrafluoroborats.^[10] Hierfür wird das starke Alkylierungsreagenz Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat ($[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$) verwendet (Schema 1.16a). Erwartungsgemäß ist auch die Alkylierung mit einem anderen Vertreter der Meerweinsalz-Reagenzien, dem Triethyloxonium-Tetrafluoroborat ($[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$), möglich.^[87] Die Alkylierung von Triazaarsolen erfolgt ebenfalls selektiv am nukleophilsten N¹-Stickstoffatom des Heterocyclus (Schema 1.16b).^[76]



Schema 1.16: Reaktionen von Triazaphospholen (a) und Triazaarsolen (b) mit Meerweinsalzen.

2-Pyridylfunktionalisierte Triazaphosphole haben prinzipiell mehrere Stellen, an denen eine Quaternisierung durch Alkylierungsreagenzien stattfinden kann. Schema 1.17a zeigt die Sequenz, in welcher die verschiedenen N-Atome bei der sukzessiven Zugabe von jeweils einem Äquivalent von Meerweinsalz reagieren. Zunächst wird am N⁴-Stickstoffatom alkyliert und man erhält ein ionisches Triazaphospholderivat, welches aber noch über einen neutralen Phosphorheterocyclus verfügt. Obwohl das nun kationische Pyridiniumfragment relativ weit von der Triazaphospholeinheit entfernt ist, wird die Reaktivität am Triazaphospholring maßgeblich beeinflusst (siehe Kapitel 1.3.8). Das zweite Äquivalent Meerweinsalz reagiert am N¹-Atom unter Bildung eines Dikations. Alle Stufen dieser Reaktionssequenz konnten zweifelsfrei durch Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden.^[87] Für 2-pyridylfunktionalisierte Triazaarsole weisen NMR-spektroskopische Daten ebenfalls auf eine in gleicher Reihenfolge ablaufende Alkylierung hin. Bisher konnte aber nur das zweifach quaternisierte Endprodukt kristallographisch charakterisiert werden (Schema 1.17b).^[76]



Schema 1.17: Synthese von Dikationen.

1.3.7 Koordinationschemie von neutralen 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen und -arsolen

1*H*-1,2,3-Triazole verfügen über zwei potenzielle Stickstoffdonoren, wobei das N³-Stickstoffatom bevorzugt zu einem Metallzentrum koordiniert (Abbildung 1.12, links). Mit der Einführung eines

weiteren Donorsubstituenten and der R-Position kann durch den Chelateffekt eine Koordination über das N²-Atom erreicht werden.^[105] Die Variation des Substitutionsmusters R/R' für Triazole ist durch die breite Substratverfügbarkeit von terminalen Alkinen und Aziden sehr einfach realisierbar, wodurch sich auch sterische und elektronische Eigenschaften beeinflussen lassen. Zudem ist so auch der Zugang mehrzähligen Triazoliganden möglich.^[105] Bei 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen ist die Variation des R'-Substituenten im Allgemeinen durch die Verfügbarkeit der Phosphaalkine eingeschränkt (siehe Kapitel 1.3.3). Dank der ebenfalls modularen Syntheseroute von Triazaphospholen ist die Einführung von zusätzlichen Donorsubstituenten oder die Synthese von polydentaten Triazaphospholen über entsprechende Azide problemlos möglich.^[110–112] Gleiches gilt auch für die weitaus weniger untersuchten 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsole.^[76] Triazaphosphole und -arsole verfügen durch die freien Elektronenpaare des Phosphor- bzw. Arsenatoms und der Stickstoffatome grundsätzlich jeweils über drei potenzielle Koordinationsstellen (Abbildung 1.12, rechts). Ausführliche Untersuchungen von Ashe III und Schmidpeter belegen, dass der dreiwertige Phosphor als σ^2 -Ringglied in u.a. Phosphininen und 1,2,3-Diazaphospholen einen Großteil seiner Basizität im Vergleich zu klassischen Phosphanen einbüßt.^[26,113] Dennoch finden sich für Phosphinine, 1,2,3-Diazaphosphole und auch für 1,2,3,4-Triazaphosphole Beispiele, bei denen das Phosphoratom im Ring als Donoratom an ein Übergangmetallzentrum bindet.^[113,114,115] Einzig für Triazaarsole konnte noch keine As-Koordination beobachtet werden. Bei Triazaphospholen und -arsolen ist das freie Elektronenpaar von N³ für gewöhnlich in das aromatische System integriert und steht daher nicht zur Koordination zur Verfügung.^[18] Interessanterweise sind einzählige Übergangsmetallkomplexe mit einem einzigen 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholliganden in der Literatur bis heute unbekannt, obwohl das N¹-Atom die stärkste Donorstelle ist.

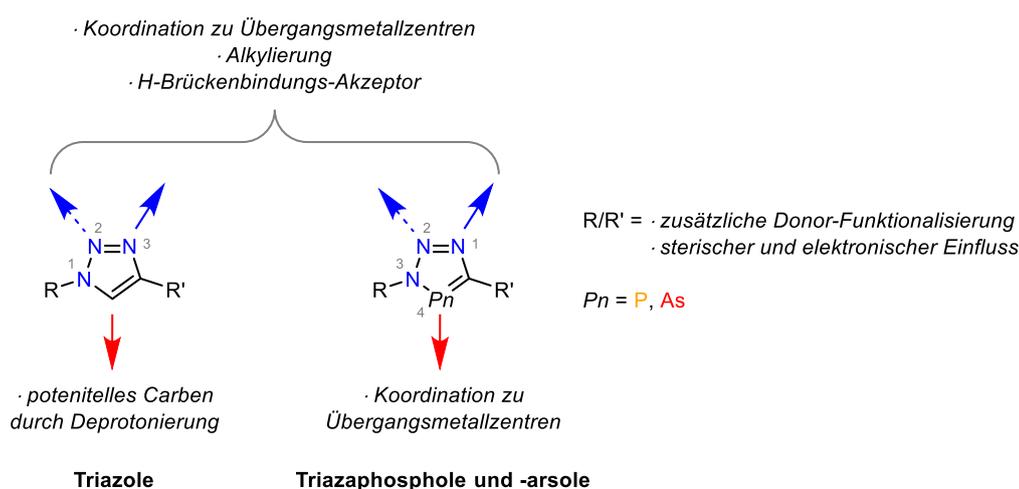
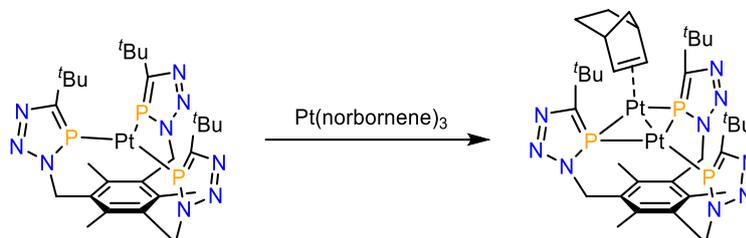


Abbildung 1.12: Funktionalisierung und potenzielle Koordinationsstellen von Triazolderivaten.

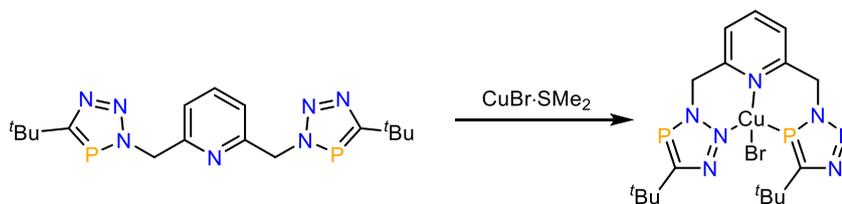
Die Synthese des erste Übergangsmetallkomplexes eines 1,2,3,4-Triazaphosphols wurde von Jones *et al.* publiziert.^[116] In dem Pt(0)-Komplex koordiniert ein tridentater Ligand mit den

Triazaphospholgruppen über die Phosphoratome zum Metallzentrum (Schema 1.18). Die Hinzugabe eines weiteren Äquivalents $\text{Pt}(\text{Norbornen})_3$ führt zu Bildung eines Komplexes bei dem beide $\text{Pt}(0)$ -Zentren von zwei Phosphoratomen verbrückend koordiniert sind und eine Triazaphospholgruppe weiterhin unverbrückt bindet.



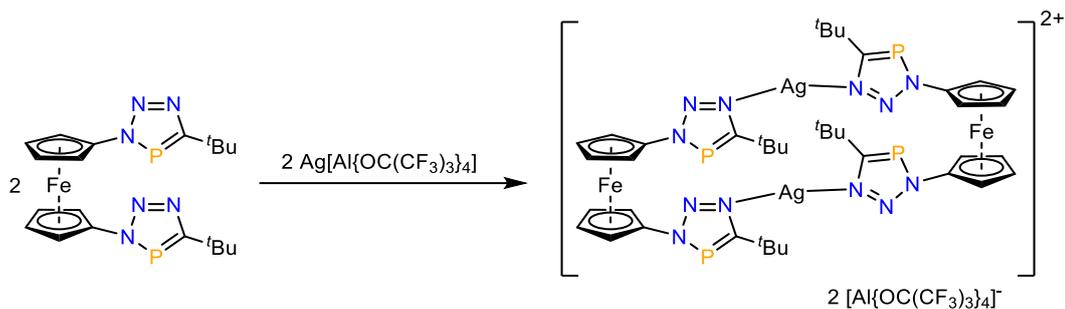
Schema 1.18: Koordination von polydentaten Triazaphospholen über die freien Elektronenpaare der Phosphoratome.

Die Koordination über das P-Atom eines neutralen Triazaphospholliganden zum Metallzentrum konnte bis heute erst ein weiteres Mal durch Arbeiten von Papke und Müller gezeigt werden. Die Molekülstruktur im Kristall zeigt, dass das $\text{Cu}(\text{I})$ -Zentrum von zwei Triazaphospholeinheiten koordiniert wird, wobei jedoch ein Triazaphospholring über das P-Atom und der zweite Heterocyclus über das weniger nukleophile N-Atom an das Metallzentrum koordinieren (Schema 1.19). Das tetraedrisch koordiniertes $\text{Cu}(\text{I})$ -Zentralatom liegt in der Ringebene des Pyridylfragments, jedoch sind die Bindungen zu den Triazaphospholeinheiten abgewinkelt. Welche sterischen und/oder elektronischen Einflüsse hierfür verantwortlich sind wurde nicht geklärt.^[87]



Schema 1.19: Synthese eines $\text{Cu}(\text{I})$ -Komplexes mit gemischter P,N-Koordination.

Jones und Mitarbeiter versuchten ein Ferrocen-substituiertes Triazaphosphol mit einem Silbersalz zu oxidieren. Sie konnten aber dabei die Bildung eines dimeren kationischen Silberkomplexes beobachten, welcher im Gegensatz zu den vorherigen Koordinationsverbindungen über das N^+ -Atom koordiniert (Schema 1.20).^[88]



Schema 1.20: Kationischer Silberkomplex mit einem Ferrocen-haltigen Triazaphosphol.

Einen direkten Vergleich des Koordinationsverhalten von identisch substituierten Triazolen und Triazaphospholderivaten konnte von Sklorz und Müller gemacht werden. Die jeweils pyridyl- oder pyridinfunktionalisierten Liganden wurden mit $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ umgesetzt, um die in Abbildung 1.13 gezeigten $[(\text{L})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}]$ -Komplexe zu erhalten. In allen vier Fällen findet die Koordination der Triazol- bzw. Triazaphospholeinheit über das am wenigsten nukleophile Stickstoffatom N^2 statt. Dies zeigt, dass der Chelateffekt, welcher auch für andere Triazolkomplexverbindungen festgestellt wurde (*vide supra*), die Koordinationschemie der verwandten Triazaphosphole in gleichem Maße beeinflusst.^[111,112]

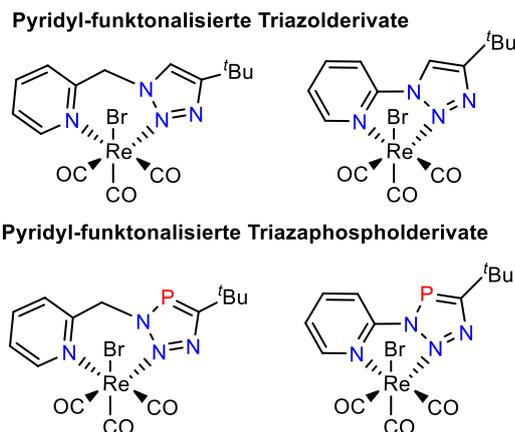
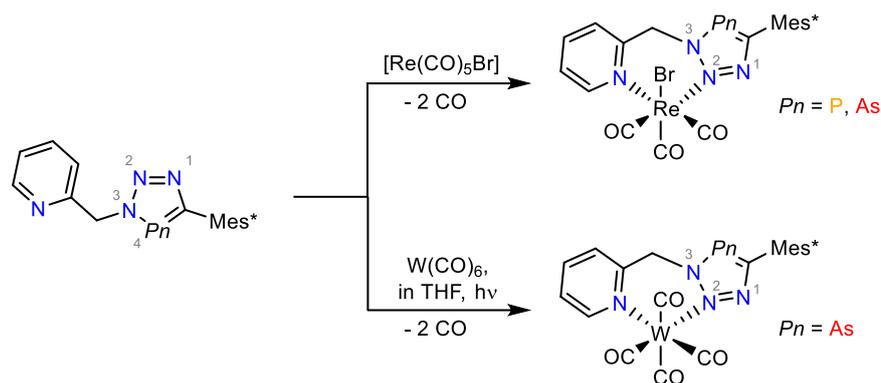


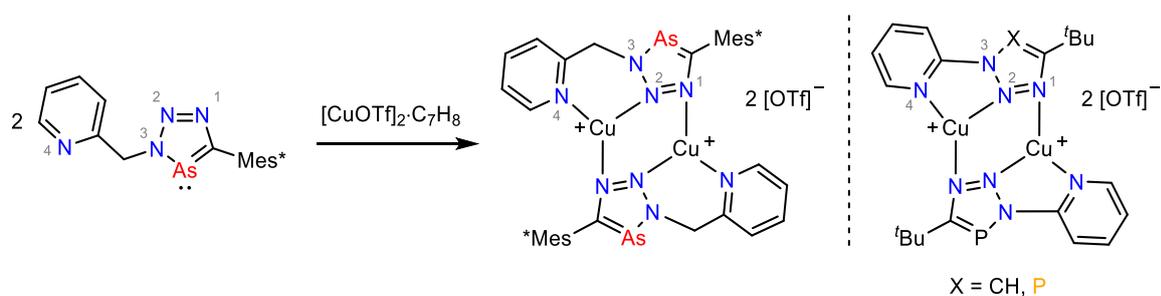
Abbildung 1.13: Re(I)-Komplexe von Triazolen und Triazaphospholen.

2016 konnten Pfeifer und Müller zeigen, dass auch ein pyridylfunktionalisiertes Triazaarsol durch den Chelateffekt den gleichen Koordinationsmodus einnimmt, wie seine gleich substituierten Triazaphospholverwandten (Schema 1.21, oben). Die Reaktion von $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ mit dem gezeigten Triazaphosphol bzw. -arsol führt jeweils wieder zur Koordination über die N^2 -Stickstoffatome der P/As-Heterocyclen und zur Koordination über die Pyridylstickstoffatome. Aus der Analyse der IR-Schwingungsbanden der CO-Liganden schließen die Autoren, dass das Arsol ein stärkerer Donor als das Phosphol ist, weil $\tilde{\nu}_3$ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist (Arsolkomplex: $\tilde{\nu} = 2023$ (s), 1925 (s), 1875 cm^{-1} (s); Phospholkomplex: $\tilde{\nu} = 2023$ (s), 1925 (s), 1894 cm^{-1} (s)).^[29] Mit dem gleichen Triazaarsol konnte auch ein W(0)-Komplex mit identischem Koordinationsmodus synthetisiert werden (Schema 1.21, unten).^[76]



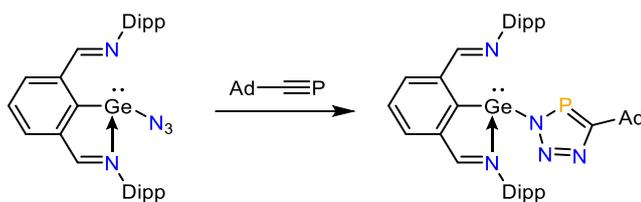
Schema 1.21: Einfluss des Chelateffekts auf das Koordinationsverhalten von Triazaphospholen und -arsolen.

In den bisher diskutierten Beispielen spiegeln 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsole das Koordinationsverhalten von Triazaphospholen und Triazolen. Ein weiteres Beispiel dafür ist die Umsetzung dieser Verbindungsklassen mit Kupfer(I)triflat. Zwei Äquivalente des pyridyl- und supermesitylsubstituierten Triazaphosphols reagieren mit der Cu(I)-Vorstufe zu einem kationischen Komplex, in dem zwei Kupferatome von zwei Triazaarsolliganden komplexiert werden (Schema 1.22, links). Chelatierend koordinieren wieder die Stickstoffatome N² und N⁴, wobei zusätzlich vom gegenüberliegenden Triazaphosphol das N¹-Stickstoffatom als Koordinationspartner zur Verfügung steht. Bis auf das Arsenatom sind damit alle Donoratome an der Koordination beteiligt.^[76] In der Dissertationsschrift von Sklorz finden sich analoge Triazol- und Triazaphosphol-basierte Komplexverbindungen, wobei anstatt der 2-Pyridylgruppe eine 2-Pyridingruppe die zusätzliche Donorfunktionalität gewährleistet.^[86]



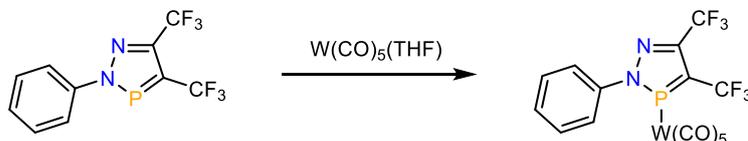
Schema 1.22: Synthese von N-koordinierten Kupferdimeren.

Ein ungewöhnliches Beispiel für die Synthese eines Triazaphosphols in der Koordinationssphäre eines Halbmetalls wurde durch So *et al.* berichtet. In der (klassisch) ablaufenden 1,3-dipolaren Cycloadditionsreaktion zwischen dem Germanium(II)azid und dem Adamantylphosphaalkin ($P\equiv C-Ad$) bildet sich ein 2,6-Diiminophenylgermanium(II)triazaphosphol, bei dem die Koordination über das sonst nicht verfügbare N³-Atom stattfindet.^[117]



Schema 1.23: Synthese eines Germanium(II)triazaphosphols.

Ein Beispiel, bei dem das einzige Kohlenstoffatom im Triazaphospholring an das Metallzentrum bindet, wurde bereits auf Seite 15 in Schema 1.9 präsentiert. Wie bisher gezeigt, findet die Koordination von 1,2,3,4-Triazaphospholderivaten bis auf wenige Ausnahmen aber meist über die Stickstoffdonoren des Rings statt. Interessanterweise sind die Beobachtungen anders für einige 2*H*-1,2,3-Diazaphosphole, welche u.a. aus Cycloadditions-/Cycloreversionsreaktionen von Triazaphospholen mit Alkinen (siehe Schema 1.14) erhalten werden. Die röntgenkristallographische Untersuchung des W(0)-Diazaphospholkomplexes aus Schema 1.24 zeigt, dass das freie Elektronenpaar am Phosphor zum W-Zentrum doniert.^[87] Studien von Schmidpeter und Erben zeigen damit übereinstimmende Ergebnisse auf und verweisen dabei auf die schwache Donorstärke von trigonalen $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphoratomen, die ein elektronenreiches Metallzentrum bzw. nach HASB-Konzept eine weiche Säure als Akzeptormetall für eine Koordination voraussetzen.^[113,115] Für 1,2,3-Diazaphosphole sind entsprechend auch Komplexe mit N-Koordination bekannt.



Schema 1.24: Koordination eines Diazaphosphols an ein W(0)-Zentrum.

1.3.8 Koordinationschemie von quaternisierten und ionischen 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen und -arsolen

Berichte über die Koordinationschemie der Triazaphospholeniumkationen beschränken sich bisher auf eine Publikation von Müller und die Dissertationsschrift von Papke aus der gleichen Arbeitsgruppe.^[10,87] Die Ergebnisse aus diesen Arbeiten zeigen bereits beeindruckende Parallelen zum Koordinationsverhalten der N-heterocyclischen Phospheniumkationen (NHPs). Aufgrund der Ähnlichkeit dieser beiden kationischen Verbindungsklassen und zur späteren Einordnung der Resultate dieser Dissertation werden in diesem Abschnitt ebenfalls die NHPs mitdiskutiert. Als die kationischen Verwandten der N-heterocyclischen Carbene (NHCs),^[9,91] finden die NHPs verbreitete Anwendung als Liganden in der Koordinationschemie.^[118–120] NHPs sind gute π -Akzeptoren, aber nur schwache σ -Donoren, weshalb die Koordination zu elektronenreichen Übergangsmetallzentren bevorzugt wird.^[9,91–93] Interessanterweise kann der stabilisierende Effekt dieser elektrophilen

kationischen Liganden in zwei verschiedenen Koordinationsmodi auftreten (Abbildung 1.14). Bei Typ A ist die Koordination um das Phosphoratom planar mit kurzem P-M-Abstand, wobei die Metall Ligand Interaktion als Überlagerung einer dominierenden $M \rightarrow L$ π -Bindung („invers“ dative Bindung von besetzten Metall-d-Orbitalen ins LUMO mit signifikantem Phosphor- p -Charakter) und einer schwachen $L \rightarrow M$ σ -Bindung (das freie Elektronenpaar am Phosphor doniert in leere Metallorbitale) beschrieben wird. Meist wird die Bindung daher als Doppelbindung abgebildet, wodurch sich auch die Analogie zu den Fischer Carbenen ergibt.^[96] Pyramidale Koordination um das P-Atom und lange P-M-Bindungsabstände kennzeichnen Typ B, der meist mit elektronenreichen Metallzentren auftritt und für den es formal zwei unterschiedliche Grenzfälle gibt. Einmal interagiert das elektrophile Phospheniumkation als Z-Ligand mit dem nukleophilen Metallzentrum ausschließlich durch eine invers dative $M \rightarrow L$ σ -Bindung. Im zweiten Grenzfall reduziert das Metallzentrum formal das Phospheniumkation zu einem anionischen („X-type“) Phosphidoligand.^[121] Für beide Varianten ist das freie Elektronenpaar am Phosphoratom in Bezug auf die M-P-Bindung nichtbindend. Für Triazaphospheniumkationen wurde analog zu den NHPs eine pyramidale Koordination von Typ B' beobachtet, wobei hier die partiell ionische Interaktion des Kations mit dem Metallzentrum ebenfalls schwach kovalente Anteile hat.^[10,87]

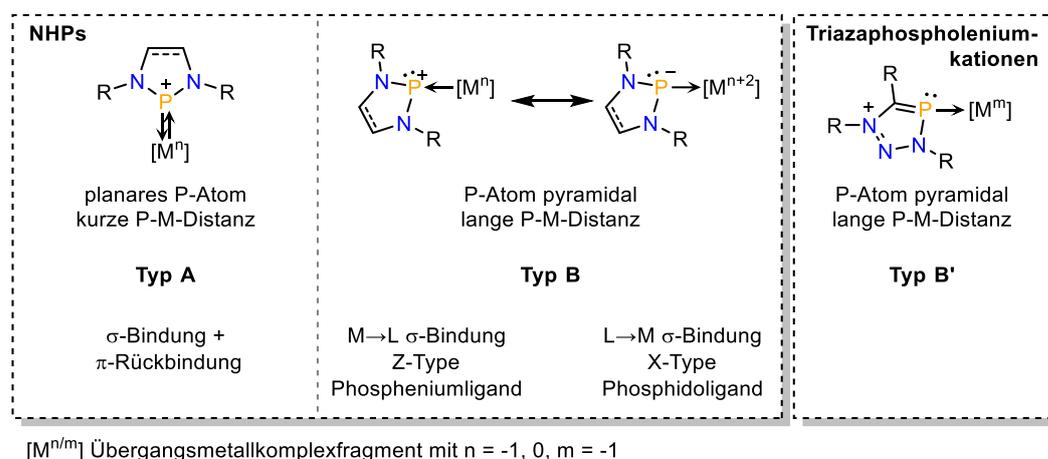
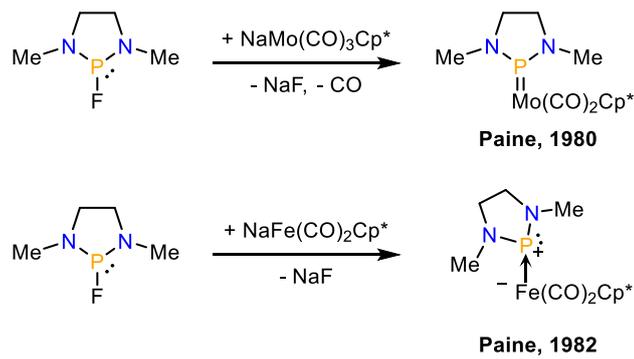


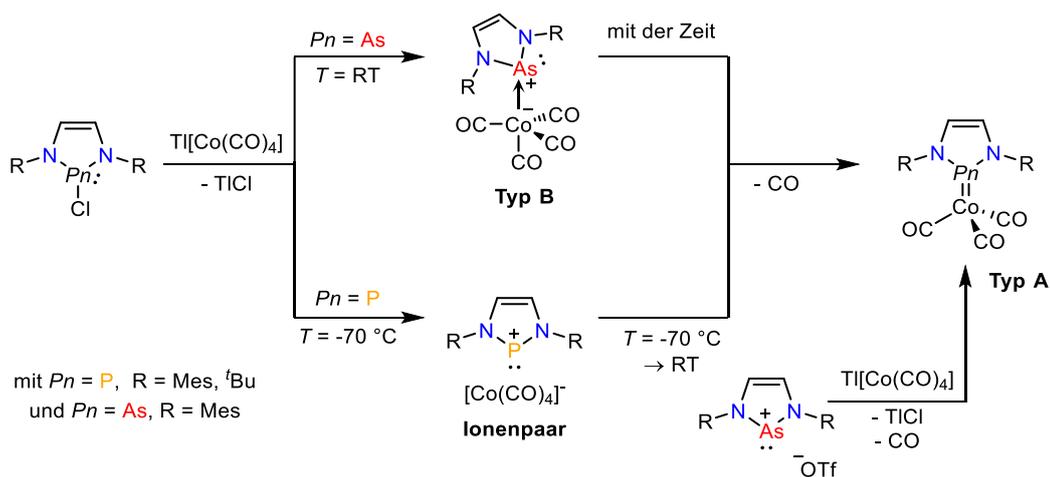
Abbildung 1.14: Verschiedene Koordinationsmodi und Geometrien für NHPs und Triazaphospheniumkationen.

Der strukturelle Nachweis der Koordinationstypen A und B für NHPs gelang Paine bereits Anfang der achtziger Jahre durch die Umsetzung von Halophosphanen mit verschiedenen Metallcarbonylanionen in Salzmetathesereaktionen (Schema 1.25).^[94,95] Der Molybdänkomplex ist vom Typ A und im pyramidalen Eisenkomplex (Typ B) agiert das Phospheniumion als Elektronenakzeptor gegenüber dem $Fe[\eta^5-(CH_3)_5C_5](CO)_2^-$ -Fragment.



Schema 1.25: Umsetzung Fluorophosphanen von mit Metallcarbonylanionen.

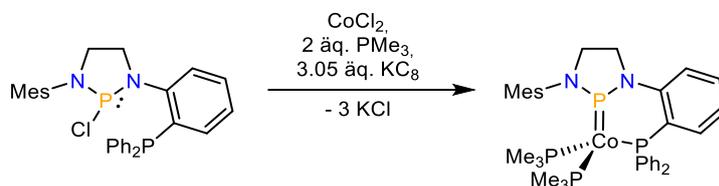
Mit einer ähnlichen Synthesestrategie konnte der erste 1,3,2-Diazaarsoleniumkomplex 2004 von Gudat und Mitarbeitern isoliert werden. Die 1,3,2-Diazaarsolderivate reagieren in gleicher Weise mit $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ wie die analogen Phosphorverbindungen und bilden Komplexe der Form $[\text{Co}(\text{PnR}_2)(\text{CO})_4]$ und $[\text{Co}(\text{PnR}_2)(\text{CO})_3]$, wobei es Unterschiede in den Bindungspräferenzen der verschiedenen Elemente gibt (Schema 1.26). Für $\text{Pn} = \text{P}$ liegt der Komplex $[\text{Co}(\text{PnR}_2)(\text{CO})_4]$ bei tiefen Temperaturen als Ionenpaar ($[\text{PnR}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$) vor und für $\text{Pn} = \text{As}$ konnte die Co-As Bindung als invers-dative Donor-Akzeptorbindung vom Typ B kristallographisch charakterisiert werden, wobei das unterschiedliche Verhalten auf die höhere Lewis Acidität von Arsen zurückgeführt wird. Durch Erwärmen oder mit der Zeit bilden sich durch Decarbonylierung die Tricarbonylkomplexe $[\text{Co}(\text{PnR}_2)(\text{CO})_3]$ ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$) mit der für Typ A charakteristischen Bindungssituation. Ausgehend von einem Diazaarsoleniumtriflat und $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ kann ebenfalls die Bildung des gleichen Tricarbonylkomplexes beobachtet werden.^[101]



Schema 1.26: Reaktionen von 2-Chlorsubstituierten Heterocyclen und von einem Diazaarsoleniumtriflat mit $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$.

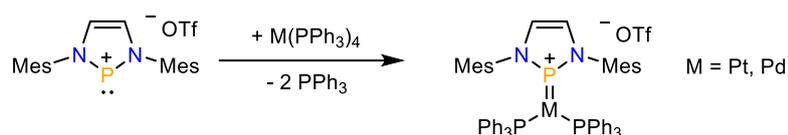
Die Komplexierungsreaktionen von Paine und Gudat sind u.a. durch die elektrostatischen Wechselwirkungen der anionischen Metallfragmente mit den NHPs begünstigt. Alternativ dazu konnte Thomas in einer Eintopf-Reduktionsprozedur mit einer chelatierenden NHP/Phosphan

Vorstufe einen NHP-Cobaltkomplex synthetisieren, welcher erstmalig nicht durch Carbonylliganden stabilisiert wird (Schema 1.27).^[122] Ein strukturell nahezu identischer kationischer Komplex mit Nickel als Zentralatom konnte ebenfalls charakterisiert werden.^[123,124]



Schema 1.27: Reduktive Komplexierung durch einen chelatierenden NHP/Phosphan-Liganden.

Die π -Azidität der N-heterocyclischen Phospheniumkationen kann auch gegenüber elektronenreichen Gruppe 10 Metall(0)zentren beobachtet werden. Jones liess ein mesitylsubstituiertes Phospheniumtriflatsalz quantitativ mit $M(PPh_3)_4$ ($M = Pt, Pd$) zu den $M(0)$ -Addukten $[M^{(Mes)NHP}(PPh_3)_2]OTf$ reagieren (Schema 1.28), welche von den Autoren auch entsprechend als Phospha-Fischer Carbenverbindungen klassifiziert wurden.^[96]



Schema 1.28: Metall(0)Komplexe von NHPs.

Die Stärke und Art der Interaktion zwischen Metallzentrum und Phospheniumion variiert je nach Substitutionsmuster am NHP und dem Metallfragment. Für das isolierbare Phospheniumdihaloaurat $[(^{tBu}NHP)Au(X)_2]$ ($X = Cl, Br$) wird die Interaktion zwischen Phosphor und Gold hauptsächlich auf elektrostatische und dispersive Effekte zurückgeführt, weshalb statt von einer klassischen Koordinationsverbindung eher von einem Kontaktionenpaar gesprochen werden kann (Abbildung 1.15: links).^[125] Der ungewöhnliche Phosphino-Phosphenium Komplex $[(^{Dipp}NHP)(^{Dipp}NHP-H)PtCl]$ ist ein Beispiel für einen mononuklearen Metall(0)halogenidkomplex (Abbildung 1.15: 2. v. links).^[126] Häufig aber, wenn NHPs negativ geladene $[M(0)-X]^-$ Fragmente ($M = Pd, Pt$) stabilisieren, kann die koordinative Sättigung der Metallzentren durch Oligomerisierung erreicht werden, wobei di- oder trinukleare Strukturen erhalten werden, in denen die NHPs den verbrückenden μ_2 -Modus einnehmen (Abbildung 1.15, 2. v. recht und rechts). Spektroskopische und quantenchemische Untersuchungen zeigen, dass es sich weiterhin um kationischen NHP-Liganden handelt und die Metallzentren als Nettodonoren Elektronendichte abgeben.^[127]

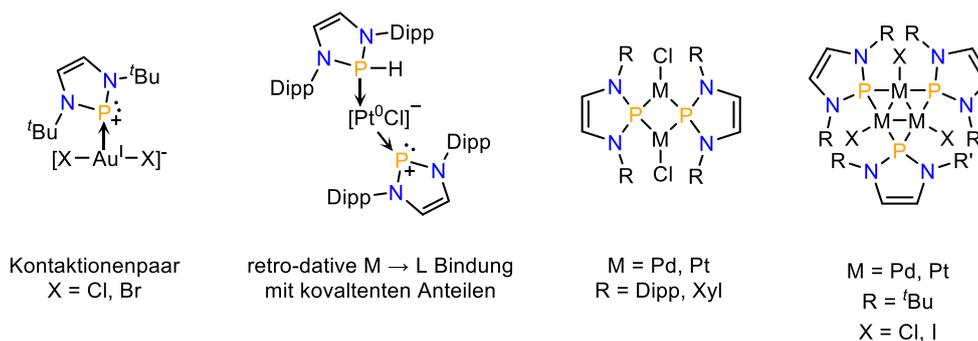
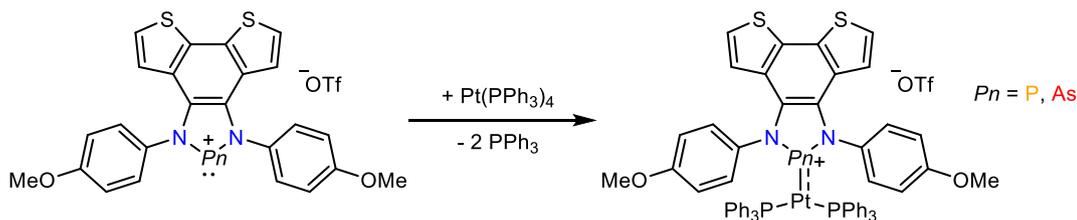


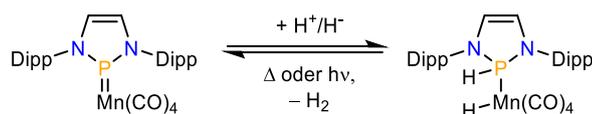
Abbildung 1.15: N-heterocyclische Phospheniumliganden an Metall(0)- oder Metall(I)halogenfragmenten.

Ragogna und Jones konnten, wie auch Gudat (*vide supra*), den Einfluss des Gruppe 15 Heteroatoms auf den Koordinationsmodus zeigen. In der Reaktion eines NHPs mit Bithiophenrückgrat mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ wird ein Metall(0)komplex des Typs A mit Doppelbindung gebildet. Das freie Elektronenpaar bei der analogen Arseniumverbindung ist hingegen nicht an der Bindung zum Metall beteiligt und man erhält die pyramidale Geometrie um das Arsenatom mit der $\text{M} \rightarrow \text{L}$ π -Bindung des Typs B (Schema 1.29). Letzteres ist auch eines der seltenen Beispiele für Übergangsmetallkomplexe von N-heterocyclischen Arseniumkationen.^[128]



Schema 1.29: Einfluss des Pnictogenatoms auf den Bindungsmodus.

Der kationische Charakter der NHPs in Koordinationsverbindungen konnte in einem Mangankomplex ebenfalls durch die Reaktivität an der Doppelbindung gezeigt werden. In der schrittweise stattfindenden chemischen Addition von Wasserstoff wird zunächst durch einen Angriff eines nukleophilen Hydrids am NHP-Phosphoratom eine Element-Wasserstoffbindung geformt (Schema 1.30). Im nächsten Schritt wird am negativ geladenen Manganzentrum zum Metallhydrid protoniert. Interessanterweise kann die Rückreaktion (Abspaltung von elementarem Wasserstoff) durch Hitze oder UV-Licht induziert werden.^[129]



Schema 1.30: Chemische Addition von H^+/H^- und Freisetzung von H_2 in der Rückreaktion.

Für die quaternisierten kationischen Triazaphosphole, im Folgenden auch Triazaphospholeniumsalsen genannt, wurde erstmals 2017 durch Müller und Papke eine Komplexverbindung synthetisiert. Die

Reaktion des Triazaphospholeniumsalzes mit $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$ ergab überraschenderweise, dass sich ein neutrales Kupfer(I)dimer gebildet hat, in dem zwei Triazaphospholeniumkationen an einen dianionischen $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ -Kern koordiniert sind (Abbildung 1.16a).^[10] Ähnlich zum NHP-Dihaloaurat $[(^{\text{Mes}}\text{NHP})\text{Au}(\text{X})_2]$ (siehe Abbildung 1.15) stabilisiert hier ein Dihalocupratfragment ($[\text{CuBr}_2]^-$) jeweils ein Phospholeniumkation. Die P-Cu-Bindungslängen sind kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien beider Atome, aber länger als eine durchschnittliche dative $\text{P}(\text{III})\rightarrow\text{Cu}(\text{I})$ -Bindung^[130] und die Koordination um das Phosphoratom ist trigonal pyramidal. Sowohl die Geometrie des Komplexes als auch DFT-Rechnungen zeigen Ähnlichkeit zum NHP-Koordinationstyp B. NBO-Berechnungen zeigen, dass sowohl das in der Ebene liegende Elektronenpaar des Phospholeniumkations, als auch das π -Orbital der $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung in d -Orbitale vom Kupferatom donieren, es aber auch gleichzeitig zu einer schwachen $\text{Cu}\rightarrow\text{P}$ Rückbindung in das LUMO des Liganden mit π -Symmetrie kommt (Abbildung 1.16b).^[10]

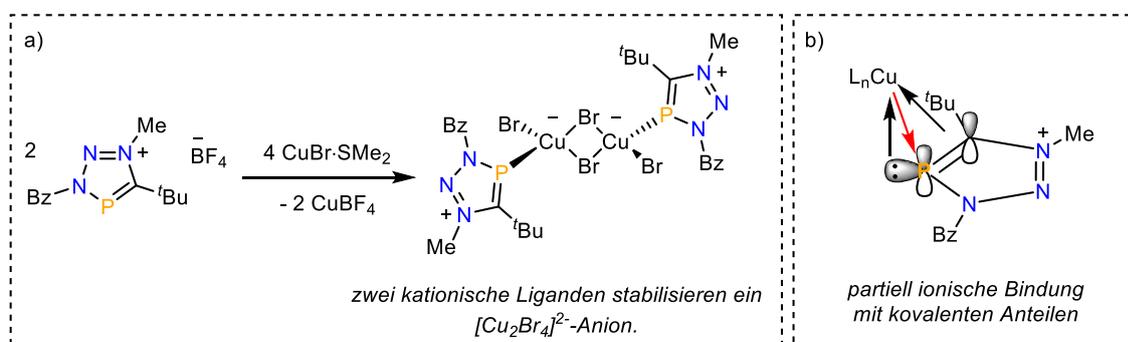
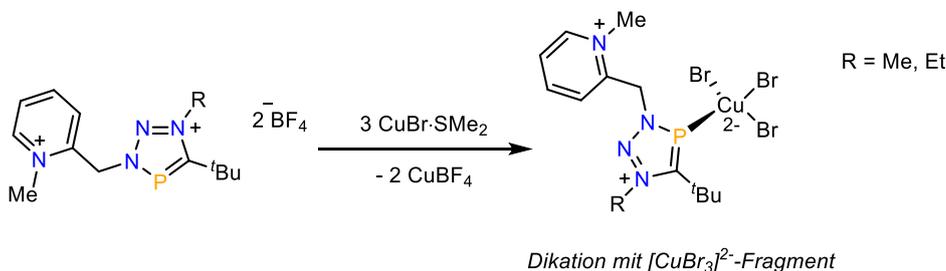


Abbildung 1.16: a) Reaktion eines Triazaphospholeniumsalzes mit $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$ und b) Beschreibung der Cu-P Bindungssituation.

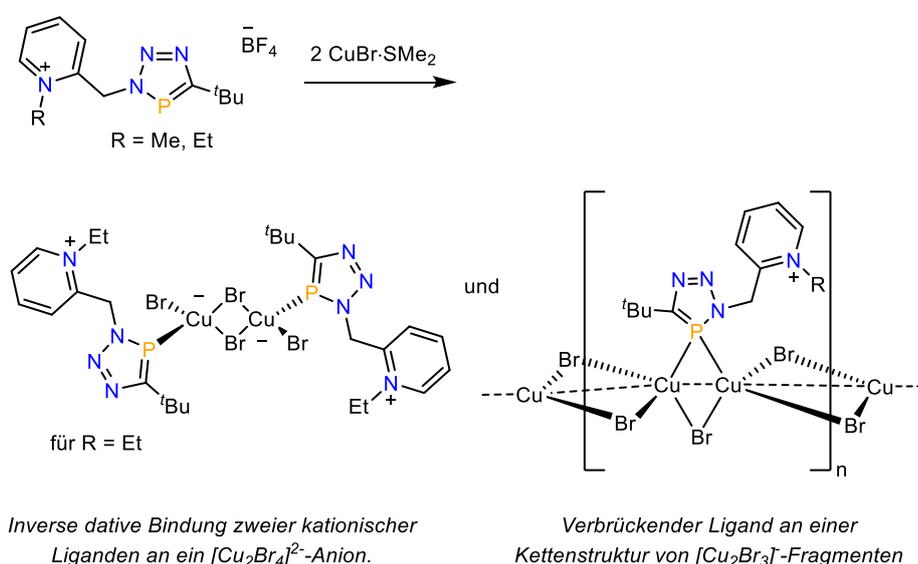
Dikationische Triazaphospholeniumsalze können ebenfalls mit einem Überschuss $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$ neutrale mononukleare Kupfer(I)komplexe bilden (Schema 1.31). In diesem Fall findet die Interaktion des Liganden mit dem zweifach negativ geladenen Tribromocupratfragment ($[\text{CuBr}_3]^{2-}$) statt, wobei das Phosphoratom ebenfalls trigonal pyramidal koordiniert ist.^[87]



Schema 1.31: Reaktion eines dikationischen Triazaphospholeniumsalzes mit $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$.

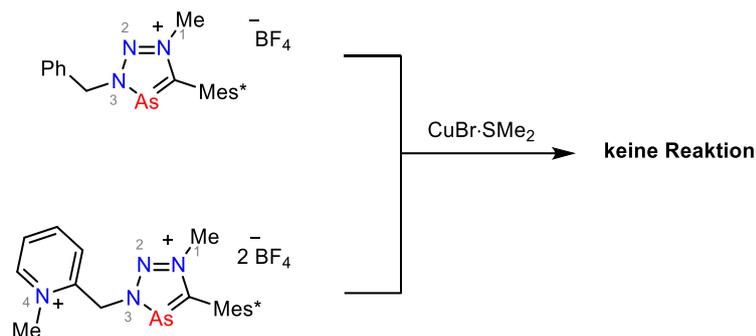
Wie zuvor beschrieben kann die Alkylierung von Triazaphospholen nicht nur am Phosphorheterocyclus erfolgen, sondern auch bei z.B. pyridylsubstituierten Triazaphospholen am Pyridylstickstoffatom (siehe Schema 1.17). Man erhält somit einen kationischen Liganden mit einem

π -aciden Phosphoratom, welcher erstaunlicherweise mit $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$ analog zu den am Triazaphospholring quaternisierten Verbindungen reagiert, obwohl die positive Ladung räumlich von der Triazaphospholeinheit entfernt ist (Schema 1.32). Dennoch findet die Koordination der beiden kationischen Triazaphosphole an den $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ -Kern über das Phosphoratom statt und es wird ein Dimer, wie schon in der Reaktion in Abbildung 1.16a zu sehen, gebildet. Zusätzlich wurde in derselben Reaktion noch ein zweiter Koordinationsmodus kristallographisch charakterisiert. Das Triazaphosphol verbrückt im μ_2 -Modus zwei Kupferzentren, wobei im Durchschnitt ein kationischer Ligand durch ein $[\text{Cu}_2\text{Br}_3]$ -Fragment stabilisiert wird. Die koordinative Sättigung des Kupferzentrums erfolgt durch die Ausbildung einer Kettenstruktur, vergleichbar mit der Situation in den Palladium- und Platinoligomeren aus Abbildung 1.15.^[87]



Schema 1.32: Verschiedene Koordinationsmodi eines kationischen Triazaphosphols.

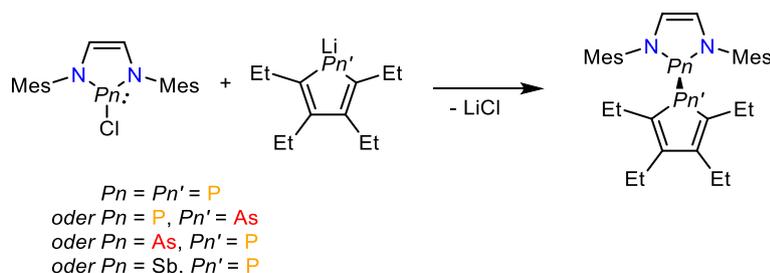
Inspiziert vom Koordinationsverhalten der Triazaphospholeniumkationen führten Pfeifer und Müller auch entsprechende Studien mit Triazaarsoleniumsalsen und $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$ durch. Im Gegensatz zu den leichteren Phosphorderivaten konnte hier hingegen keine Reaktion beobachtet werden (Schema 1.33). Die Autoren führen die verringerte Reaktivität der Arsoleniumkationen auf den hohen s -Charakter des freien Elektronenpaares am Arsenatom zurück. Die Ausbildung bzw. der Beitrag zu einer anteiligen $\text{L}\rightarrow\text{M}$ σ -Bindung wird dadurch im Vergleich zu den Phospholeniumkationen erschwert bzw. reduziert.^[76]



Schema 1.33: Verhalten von Triazaarseleniumsalzen gegenüber $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$.

1.3.9 Reaktivität von Phospholenium und Arseniumkationen gegenüber Hauptgruppenmukleophilen

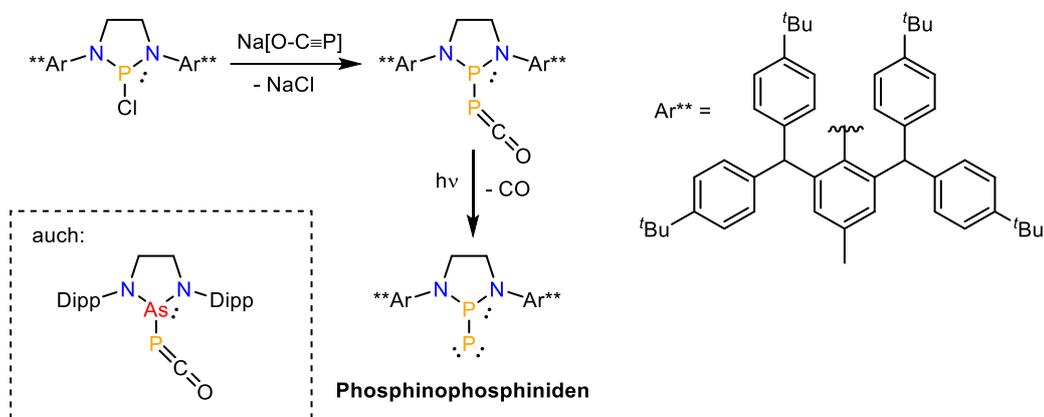
Für Triazaphospholeniumkationen und Triazaarseleniumkationen sollte man aufgrund ihrer π -Acidität und ihrer positiven Ladung erwarten, dass sie mit organischen oder anderen (anionischen) Hauptgruppenmukleophilen Reaktionen eingehen. Bisher gibt es dazu noch keine aussagekräftigen Ergebnisse.^[76,87] Tatsächlich lohnt sich als Vorgeschmack der Blick zu den NHPs, welche schon zuvor im Koordinationsverhalten Parallelen aufwiesen. In Arbeiten von Gudat wurden zum Beispiel Interpnitogenverbindungen von N-Heterocyclischen 1,3,2-Diazaphospholen und Phospholen untersucht. In Salzmetathesereaktionen können diese selektiv ausgehend von N-heterocyclischen Chlorophospholen und lithiierten Phospholen synthetisiert werden (Schema 1.34). Die Interaktion der Fragmente wird analog zu Diphosphanen als Donor-Akzeptor Addukt von Lewis-Paaren, die durch eine $\text{Pn-Pn}'$ -Bindung zusammengehalten werden, charakterisiert.^[131]



Schema 1.34: Interpnitogenverbindungen mit polarisierten Phosphor-Element Bindungen.

Bertrand und Mitarbeiter nutzten das NHP-Rückgrat als Basis für die Synthese des ersten Singulett-Phosphinophosphinidens. Ein sterisch extrem abgeschirmtes N-heterocyclisches Chlorophosphol wird dafür mit dem 2-Phosphaethinolat-Anion ($\text{P}\equiv\text{C-O}^-$) umgesetzt, wodurch sich eine P-P-Bindung ausbildet (Schema 1.35). Photolyse führt zur Freisetzung von CO und es wird das erste bei Raumtemperatur stabile Phosphinophosphiniden erhalten. Im Gegensatz zu Singulett-Carbenen neigen Phosphinindene zur Dimerisierung, welche in diesem Fall aber durch die signifikante kinetische Stabilisierung unterbunden wird.^[20] Goicoechea konnte ebenfalls mit einem N-

heterocyclischen Chloroarsol eine Adduktbildung mit dem 2-Phosphaethinolat-Anion beobachten (Schema 1.35, unten links). Photolyse dieser Verbindung führte allerdings nicht zu einem isolierbaren Arsinophosphiniden, sondern zu Umlagerungsreaktionen.^[132]

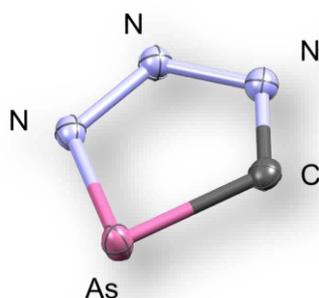


Schema 1.35: Synthese eines Singulett Phosphinophosphinidens und eines Arsinophosphaketens.

II. Ergebnisse und Diskussion

2 Triazaarsole – Synthese, Reaktivität und Eigenschaften

In diesem Kapitel wird der Weg, der zu einer alternativen und flexiblen Syntheseroute für die noch recht neue Verbindungsklasse der Triazaarsole führt, beschrieben. Die erhaltenen Triazaarsole werden anschließend in Hinblick auf ihre Eigenschaften, ihre Reaktivität und die Koordinationschemie untersucht und mit Vertretern der schon länger bekannten Triazaphosphole verglichen.

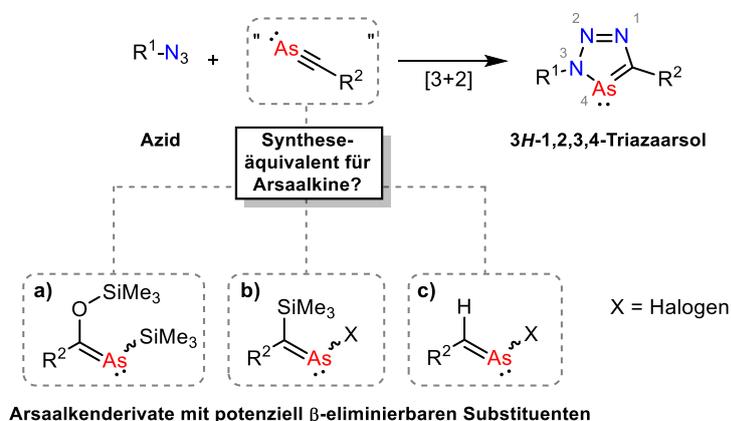


2.1 Ergebnisse und Diskussion

2.1.1 Synthesen der Vorstufen

2.1.1.1 Konzeptionelle Überlegungen

Ein limitierender Faktor für die einfache modulare Synthese von neuen 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsolen ausgehend von organischen Aziden und Arsaalkinen stellte die sehr begrenzte Verfügbarkeit von kinetisch stabilisierten Arsaalkinen dar (siehe Kapitel 1.2.2 und 1.3.4). Für die Cycloadditionsreaktionen zur Herstellung bestimmter Triazaphosphole und Diazaarsole ist bereits bekannt, dass anstelle von Phospha- oder Arsaalkinen alternativ substituierte Phospha- oder Arsaalkene eingesetzt werden können. Charakteristisch ist dabei das Vorhandensein von β -eliminierbaren Gruppen an den Alkenderivaten (siehe Schema 1.7 und Schema 1.11), deren Abspaltung im Reaktionsverlauf die Ausbildung der aromatischen Heterocyclen ermöglicht. Es ist daher naheliegend, diese Synthesestrategie zur Herstellung von neuen Triazaarsolen zu adaptieren. Schema 2.1 zeigt die allgemeine Struktur von Arsaalkenderivaten (a – c), welche basierend auf den oben genannten Literaturbeispielen zunächst als geeignete Kandidaten ausgewählt wurden. Für alle drei Arsaalkenstruktur motive wurden Vertreter hergestellt und im nächsten Schritt auf ihre Eignung zur Synthese von 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsolen untersucht.

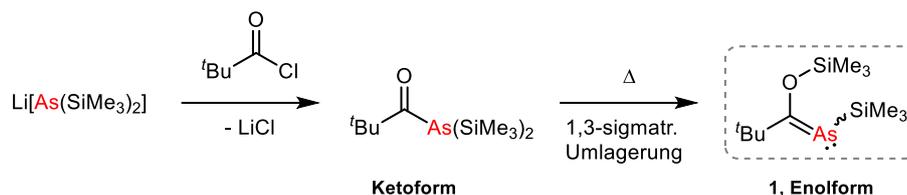


Schema 2.1: Arsaalkenderivate welche potenziell die Eliminierung von a) $(Me_3Si)_2O$, b) Me_3SiCl oder c) HX (mit $X = \text{Halogenatom}$) erlauben.

2.1.1.2 Überblick über die untersuchten Arsaalkene

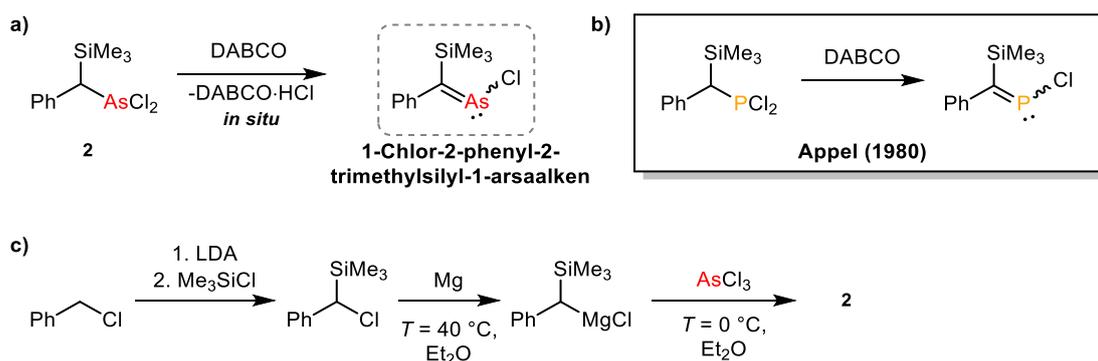
Das schon seit Beginn der achtziger Jahre bekannte Alkylidenarsan $^tBu-C(OSiMe_3)=AsSiMe_3$ (**1**) wurde nach einer Vorschrift von Becker synthetisiert (Schema 2.2).^[133] $Li[As(SiMe_3)_2]$ wurde dafür in einer Mehrstufenreaktion hergestellt.^[134] Bemerkenswert ist, dass die zu **1** homologe Phosphorverbindung das Edukt für die Synthese von $P \equiv C-^tBu$ ist (siehe Schema 1.1). Versuche von Nixon und Mitarbeitern aus **1** $As \equiv C-^tBu$ zu synthetisieren führten jedoch zu einer Oligomerisierungsreaktion, wobei ein $As_4C_4^tBu_4$ -Cluster mit Cubanstruktur erhalten wurde.^[31] Dies

verdeutlicht erneut die Schwierigkeit, Arsaalkine zu isolieren und zu stabilisieren. **1** hingegen kann problemlos in seiner Enolform bei tiefen Temperaturen unter Inertgas gelagert werden.



Schema 2.2: Synthese von **1**.

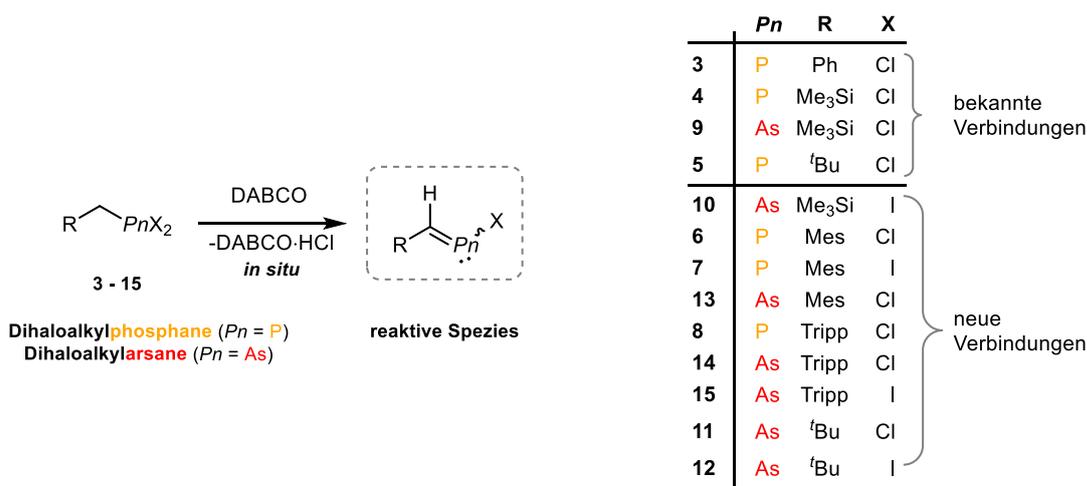
Das zuvor nicht in der Literatur beschriebene 1-Chlor-2-phenyl-2-trimethylsilyl-1-arsaalken kann durch Dehydrohalogenierung des α -CH aziden primären Dichloroarsans **2** gewonnen werden (Schema 2.3a). Die Synthese ist angelehnt an die von Appel 1980 veröffentlichte Darstellung der analogen Phosphorverbindung (Schema 2.3b), welche als Syntheseäquivalent für das Phosphaalkin $\text{P}\equiv\text{C-Ph}$ eingesetzt werden kann.^[135] Neben der in Schema 1.7 gezeigten Verwendung zur Herstellung von Triazaphospholen konnten Regitz *et al.* das Phosphaalken auch in [4+2]-Cycloadditionsreaktionen mit α -Pyrone und Cyclopentadienonen zur Synthese von Phosphininen einsetzen.^[136] Während das von Appel beschriebene Phosphaalken eine destillierbare Flüssigkeit ist, wurde in dieser Arbeit kein Versuch unternommen, das Arsaalken zu isolieren. Stattdessen wird die postulierte reaktive Alkenspezies für die jeweilige Reaktion mit Hilfe von DABCO *in situ* aus **2** hergestellt (siehe Kapitel 2.1.2). Das literaturunbekannte Dichloroarsan **2** ist eine destillierbare Flüssigkeit, welche in mehreren Stufen analog zu Appels Dichlorophosphanvorstufe hergestellt wird, wobei im letzten Schritt AsCl_3 anstelle von PCl_3 verwendet wird. (Schema 2.3c). Die chemische Verschiebung des aziden α -Protons von **2** findet sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 3.44$ ppm.



Schema 2.3: a) Synthese eines Arsaalkens durch Dehydrohalogenierung von **2**; b) Appels Phosphaalken; c) Sequenz zur Synthese von **2**.

2 ist durch die Möglichkeit das reaktive Arsaalken zu generieren ein Syntheseäquivalent für das unbekannte Arsaalkin $\text{As}\equiv\text{C-Ph}$. Umfangreiche Versuche, die Phenylgruppe des Alkens durch z.B. eine Mesitylgruppe zu ersetzen, waren bisher erfolglos und zeigen damit, dass eine Limitierung dieser Methode in der Verfügbarkeit geeigneter Vorstufen liegt. Eine umfangreiche Modifikation des

Substitutionsmusters scheint mit diesem Strukturmotiv somit nicht aussichtsreich. Eine vielversprechendere Methode stellt die Synthese von substituierten Arsaalkenen ($R-CH=AsX$, $X = \text{Halogen}$) ausgehend von Dihaloalkylarsanen ($R-CH_2-AsX_2$) dar (Schema 2.4). Die Synthese des reaktiven Arsaalkens erfolgt ebenfalls in einer Dehydrohalogenierungsreaktion mittels DABCO. Ähnliche auf diese Art hergestellte Arsaalkene (und auch Phosphaalkene) wurden bereits erfolgreich für die Synthese von aromatischen Heterocyclen eingesetzt (siehe Schema 1.11b), jedoch gibt es bisher keine Berichte, dass Triazaarsole oder -phosphole auf diese Weise erhalten werden können. Schema 2.4 zeigt eine Reihe von bekannten und auch erstmals in dieser Arbeit bzw. teilweise in Zusammenarbeit synthetisierten Dihaloalkylphosphanen ($R-CH_2-PX_2$, $X = \text{Halogen}$) und -arsanen. Die Möglichkeit, aus diesen *in situ* Alkene zu erzeugen macht diese zu Syntheseäquivalente für substituierte Phosphaalkine ($P\equiv C-R$, mit **3**: $R = \text{Ph}$, **4**: $R = \text{SiMe}_3$, **5**: $R = {}^t\text{Bu}$, **6** und **7**: $R = \text{Mes}$, **8**: $R = \text{Tripp}$) und Arsaalkine ($As\equiv C-R$, mit **9** und **10**: $R = \text{SiMe}_3$, **11** und **12**: $R = {}^t\text{Bu}$, **13**: $R = \text{Mes}$, **14** und **15**: $R = \text{Tripp}$). Im Arbeitskreis Müller wurde **8** von Görlich und **14** von Sander synthetisiert.^[36,137] Auch wenn das Hauptziel die Herstellung neuer Triazaarsole ist, werden auch die phosphorbasierten Vertreter für die Eignung zur Synthese von Triazaphospholen untersucht.

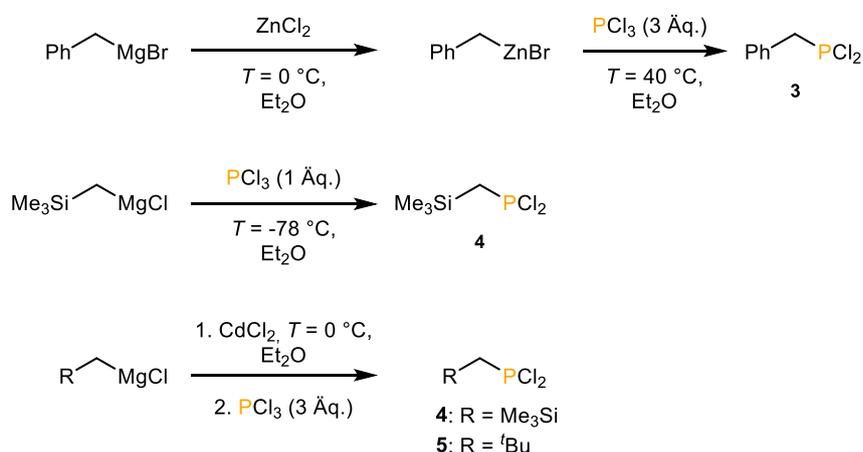


Schema 2.4: Herstellung von einer Reaktiven Spezies für Cyloadditionsreaktionen und Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Edukte.

Dihaloalkylphosphane, und in etwas geringerem Umfang auch Dihaloalkylarsane, sind durch ihre reaktive $Pn-X$ Bindung wertvolle Bausteine für eine Vielzahl an Reaktionen. Manners *et al.* nutzten **5** und **4** Beispielsweise zur Synthese von Monomeren welche sich zu P-verbrückten Polyferrocenylphosphanen polymerisieren lassen.^[138] Wie bereits in Kapitel 1.2.2 beschrieben eignen sich die Phosphane auch als Edukte zur Phosphaalkinsynthese. Die Gruppe von Müller konnte so kürzlich durch die Verfügbarkeit von **6** und **8** einen eleganten Zugang zu den Phosphaalkinen $P\equiv C-Mes$ und $P\equiv C-Tripp$ im Grammmaßstab finden.^[36]

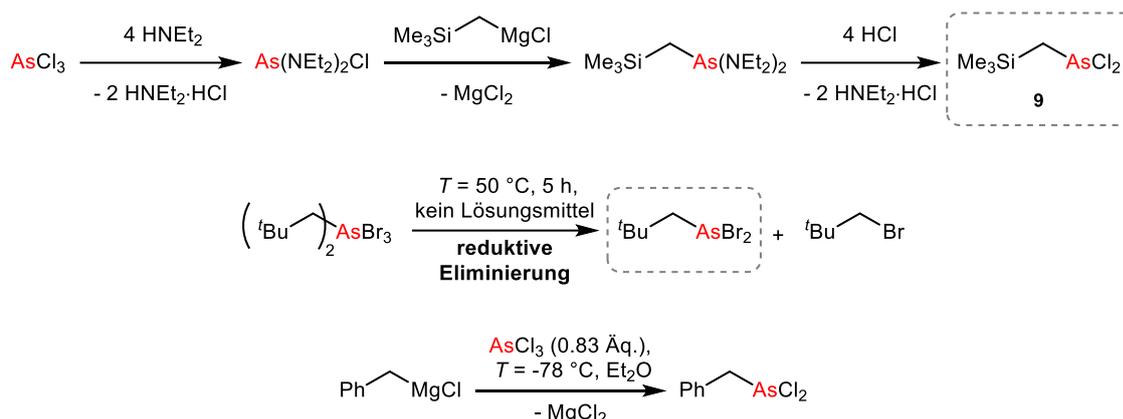
2.1.1.3 Effiziente Synthese von Alkyldichloroarsanen aus Alkylzinkhalogeniden

Die selektive Synthese von Alkyldichlorophosphanen erfolgt meist durch die direkte Reaktion von Alkylmetallhalogeniden ($R-CH_2-M-X$, mit $M = Mg, Zn, Cd$ etc., $X = \text{Halogenatom}$) mit PCl_3 mit einer Stöchiometrie von 1:1 oder mit einem Überschuss von PCl_3 , um Mehrfachsubstitution zu verhindern. In Schema 2.5 sind ausgewählte in der Literatur beschriebenen Synthesen von **3**,^[139] **4**^[39] und **5**^[138,140] dargestellt. Die Wahl des Metalls hat erkennbar einen Einfluss auf die Nukleophilie des Metallorganyls, weil die Elektronegativitätsdifferenz von Zink und Kohlenstoff ($\Delta EN = 0.90$) bzw. von Cadmium und Kohlenstoff ($\Delta EN = 0.86$) geringer ist als die von Magnesium und Kohlenstoff ($\Delta EN = 1.24$).^[141] Dementsprechend wird die Reaktion von Me_3Si-CH_2-MgCl mit PCl_3 auch bei tiefen Temperaturen durchgeführt, um die Selektivität der Reaktion zu erhöhen. Wird das Grignard-Reagenz zuvor durch eine Transmetallierungsreaktion mit z.B. $CdCl_2$ in die Organocadmiumverbindung umgewandelt, kann die Synthese auch bei etwas höheren Temperaturen gut ablaufen (Schema 2.5, Mitte und unten).



Schema 2.5: Literatursynthesen von **3**, **4** und **5**.

Die Synthesen von Alkyldichloroarsanen vom Typ $R-CH_2-AsCl_2$ sind wesentlich seltener in der Literatur beschrieben und sind oft mehrstufig. Allgemein verlaufen die Reaktionen von Grignard-Verbindungen mit $PnCl_3$ (mit $Pn = As, Sb, Bi$) selbst bei tiefen Temperaturen teils unkontrolliert und unselektiv, weshalb z.B. für die Synthese von **9** ($Me_3Si-CH_2-AsCl_2$) zwei Chloridgruppen von $AsCl_3$ mit Aminogruppen geschützt und später wieder entschützt werden (Schema 2.6, oben).^[142] Die Synthese von $^t\text{Bu}-CH_2-AsCl_2$ konnte bisher nur über die reduktive Eliminierung an einer $As(V)$ -Verbindung erfolgen (Schema 2.6, Mitte). Benzylchloroarsan konnte jedoch bei tiefen Temperaturen ($T = -78\text{ }^\circ\text{C}$) aus einer Grignardverbindung synthetisiert werden, wenn auch in geringen Ausbeuten von 20% (Schema 2.6, unten).^[143]



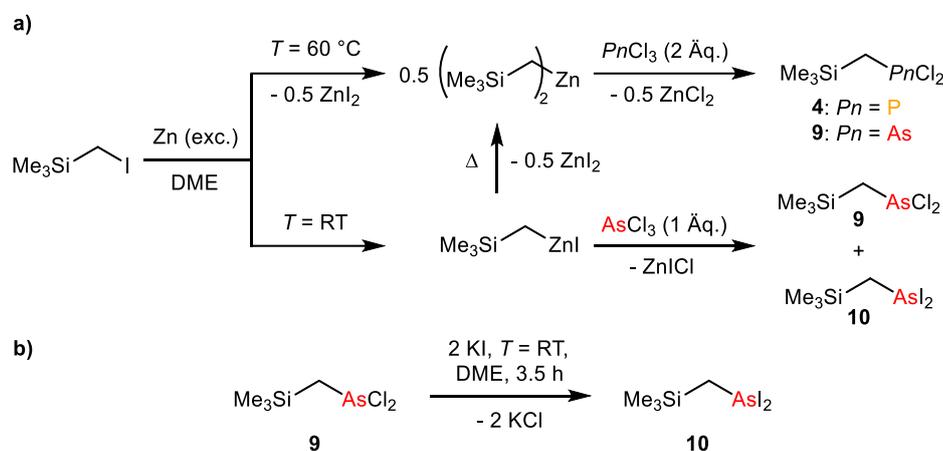
Schema 2.6: Literatursynthesen von **9**, ^tBu-CH₂-AsBr₂ und Ph-CH₂-AsCl₂.

In dieser Arbeit wurde ein einfacherer und selektiver Zugang zu den in Schema 2.4 aufgeführten bekannten und neuen Alkyldichlorophosphanen und -arsanen gefunden. Alkylzinkverbindungen sind durch ihre niedrigere Nucleophilie die naheliegenderen Reagenzien für den direkten Umsatz mit PCl₃ oder AsCl₃. Wie auch im letzten Schritt der Literatursynthese von Benzylchlorophosphan (**3**, Schema 2.5) laufen die Reaktionen dabei unter milden Bedingungen ab. Schema 2.7 bis Schema 2.10 zeigen die verschiedenen Synthesen der Verbindungen **3** - **15**. Ausgangsstoffe sind immer Alkylhalogenide, aus welchen durch die Reaktion mit aktiviertem Zink in DME direkt die Zinkorganyle gebildet werden. Ein Transmetallierungsschritt (z.B. R-CH₂-MgCl + ZnCl₂ → R-CH₂-ZnCl + MgCl₂) wie in der Literatursynthese von **3** ist nicht notwendig. Es werden zunächst Alkylzinkhalogenide (z.B. R-CH₂-ZnCl) oder Dialkylzinkverbindungen ((R-CH₂)₂-Zn) erhalten. Der letzte Schritt ist jeweils die Reaktion mit PCl₃ oder AsCl₃.

2.1.1.4 Synthesen von **4**, **9** und **10**

Wie bereits von Moriya^[144] berichtet, reagiert Me₃Si-CH₂-I mit aktiviertem Zinkstaub bei Raumtemperatur zu Me₃Si-CH₂-ZnI. Die Aktivierung der Zinkoberfläche erfolgt in dieser Arbeit mechanisch durch Ultraschalleinwirkung und teilweise zusätzlich chemisch mit 1,2-Dibromethan. Durch Erhitzen einer DME Lösung von Me₃Si-CH₂-ZnI oder von Me₃Si-CH₂-I mit Zinkstaub wird Bis[(trimethylsilyl)methyl]zink erhalten (Schema 2.7a). Die Diorganylzinkverbindung reagiert selektiv mit PCl₃ zu **4** und mit AsCl₃ zu **9** (a, oberer Reaktionsverlauf). Das Monoorganylzinkiodid bildet mit AsCl₃ ein Gemisch aus **9** und **10**. Zunächst würde man nur **9** als Produkt erwarten, aber mit gelöstem ZnICl kommt es vermutlich zu einer zügig ablaufenden Halogenaustauschreaktion an **9**, durch welche Me₃Si-CH₂-AsI₂ entsteht. Interessanterweise wird im ¹H-NMR-Spektrum kein Signal für Me₃Si-CH₂-AsICl detektiert. Warum es in einer DME-Lösung zur Austauschreaktion kommen kann, wird an einer später gemachten Beobachtung deutlich: Aus der klaren Reaktionslösung der Synthese von **13** (*vide infra*) kann der in DME lösliche literaturbekannte Komplex [ZnCl₂(DME)]₂^[145] kristallisiert und röntgenkristallographisch charakterisiert werden. Auch das

lösliche $[\text{ZnI}_2(\text{DME})]$ -Addukt^[146] ist bekannt. Als Iodidionenquelle für eine solche Finkelstein-artige Reaktion an Phosphanen können auch Alkalimetallsalze wie KI verwendet werden.^[147,148] Schema 2.7b zeigt die einfache und quantitative Konvertierung von **9** zum literaturunbekannten $\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{-AsI}_2$ (**10**).



Schema 2.7: a) Synthesen von **4**, **9** und **10**; b) Synthese von **10** aus **9** in einer finkelsteinartigen Reaktion.

Wie zu erwarten, zeigt Bis[(trimethylsilyl)methyl]zink im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Methylenebrücken ein Signal im negativen ppm-Bereich ($\delta = -0.88$ ppm, Abbildung 2.1a). Für $\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{-AsI}_2$ hingegen findet sich die chemische Verschiebung für die CH_2 -Brücke bei $\delta = 2.98$ ppm (Abbildung 2.1b).

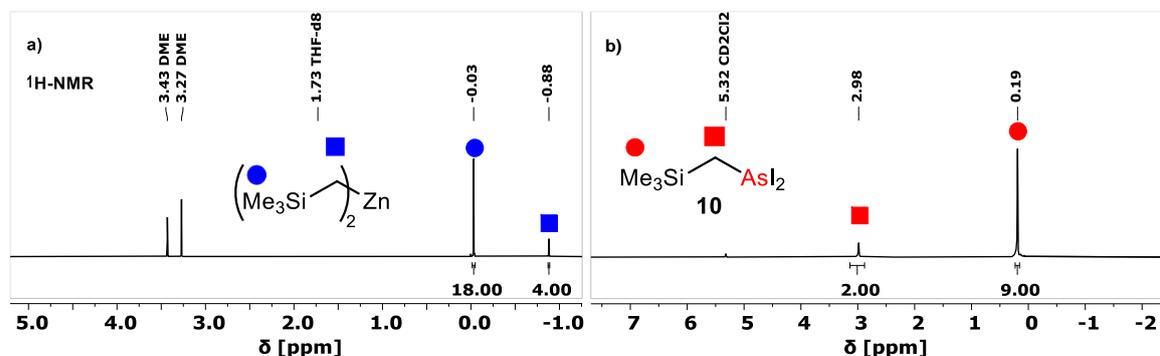
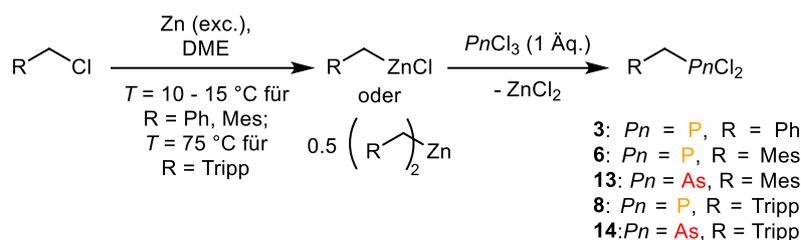


Abbildung 2.1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Bis[(trimethylsilyl)methyl]zink in THF-d_8 (a) und von **10** in DCM-d_2 (b).

2.1.1.5 Synthesen von **5**, **11** und **12**

Neopentylhalogenide ($^t\text{Bu-CH}_2\text{-X}$, mit $\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sind bekannterweise schwierig zu aktivieren, weshalb der reaktivste und auch kommerziell erhältliche Vertreter $^t\text{Bu-CH}_2\text{-I}$ mit aktiviertem Zink bei hohen Temperaturen zu $(^t\text{Bu-CH}_2)_2\text{-Zn}$ umgesetzt wird. Dineopentylzink reagiert wieder mit PCl_3 zu **5** und mit AsCl_3 zu **11** (Schema 2.8a). Die Halogenaustauschreaktion mit KI in DME mit **11** führt ebenfalls zu Neopentyl-diiodoarsan (**12**, Schema 2.8b). Ob sich Neopentyl-diiodophosphan auf gleiche Weise aus **5** synthetisieren lässt wurde nicht untersucht.



Schema 2.9: Synthesen von **3**, **6**, **13**, **8**, und **14**.

F\u00fcr die gezeigten F\u00e4lle wurde nicht untersucht, ob das jeweilige Alkylzinkchlorid (R-CH₂-ZnCl) oder die Dialkylzinkverbindung ((R-CH₂)₂-Zn) erhalten wurde. Wie schon in den Beispielen zuvor (siehe Schema 2.7a), scheint es f\u00fcr die Umsetzung mit PnCl₃ (mit Pn = P, As) nicht relevant zu sein, welche Zinkspezies vorliegt. Mesitylmethylchlorid wird bei T = 10 - 15 °C mit Zink umgesetzt, um die Bildung des Selbstkuppelungsprodukts 1,2-Dimesitylethan zu verhindern, welches bei h\u00f6heren Reaktionstemperaturen im ¹H-NMR-Spektrum als Nebenprodukt nachgewiesen werden kann. Die Reaktionstemperatur wurde auch f\u00fcr die Synthese von Benzylzinkchlorid (bzw. Dibenzylzink) \u00fcbernommen. Es kann kein Selbstkuppelungsprodukt in Form von 1,2-Diphenylethan detektiert werden, jedoch ist die Reaktionsdauer von einer Stunde nicht ausreichend, um die Organozinkverbindung vollst\u00e4ndig zu bilden. Nach dem Umsatz mit PCl₃ wird nach ¹H-NMR-Spektrum daher ein Gemisch aus Ph-CH₂-Cl (73 %) und Ph-CH₂-PCl₂ (**3**, 27%) erhalten, welches sich aber destillativ trennen l\u00e4sst. Mesitylmethylzinkchlorid bildet sich innerhalb von zwei Stunden, w\u00e4hrend 2,4,6-Triisopropylbenzylchlorid \u00fcber Nacht bei T = 75 °C mit Zink refluxiert werden muss, da bei Raumtemperatur keine Reaktion stattfindet. Die Bedingungen f\u00fcr letztere Reaktion wurden von G\u00f6rlich und M\u00fcller ermittelt.^[36] Interessanterweise konnte das sterisch anspruchsvolle 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzylchlorid mit aktiviertem Zink nicht zur Reaktion gebracht werden. Es wurde kein Versuch zur Synthese vom Benzyldichloroarsan^[143] (Ph-CH₂-AsCl₂) unternommen, weil bereits eine Literatursynthese existiert. Der letzte Reaktionsschritt f\u00fcr die Herstellung von **3**, **6**, **13**, **8** und **14** zwischen PCl₃ bzw. AsCl₃ und den Organozinkverbindungen ist erneut selektiv.

13 ist eine bei Raumtemperatur viskose farblose Fl\u00fcssigkeit, welche bei T = -21 °C als farblose Nadeln kristallisierte. Die in Abbildung 2.3 gezeigte Molek\u00fclstruktur von **13** im Kristall ist das erste kristallographisch charakterisierte Beispiel f\u00fcr eine Alkyldihaloarsen(III)verbindung mit R-CH₂-Gruppe in α -Position zum As-Atom. Zuvor bekannte Alkyldihaloarsen(III)verbindungen sind an dieser Stelle st\u00e4rker substituiert. Die Bindungsl\u00e4ngen und -winkel um das trigonale pyramidale Arsenatom sind jedoch vergleichbar mit den Literaturbeispielen.^[149] **14** konnte sp\u00e4ter ebenfalls durch Luise Sander r\u00f6ntgenkristallographisch charakterisiert werden.^[137]

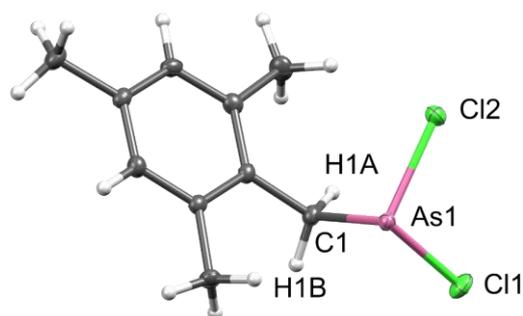
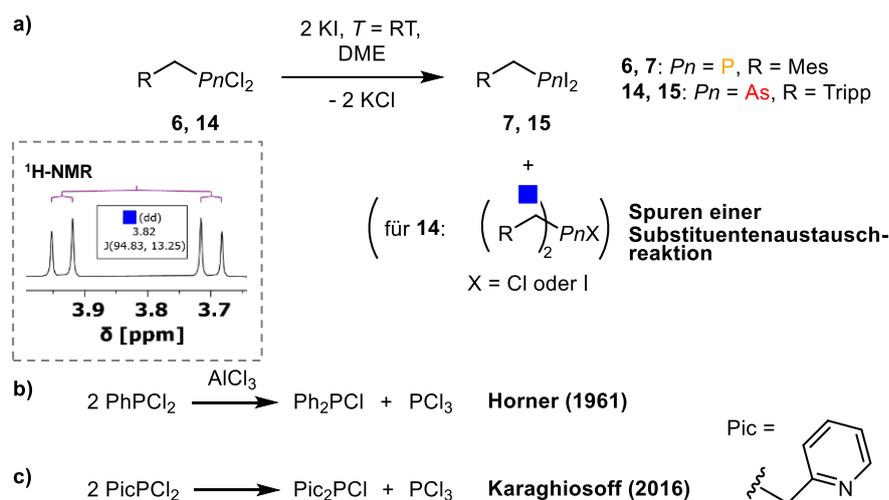


Abbildung 2.3: Molekülstruktur von **13** im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): As(1)-Cl(1): 2.1973(5), As(1)-Cl(2): 2.1984(4), As(1)-C(1): 1.978(2), C(1)-As(1)-Cl(1): 94.40(5), C(1)-As(1)-Cl(2): 97.02(5), Cl(1)-As(1)-Cl(2): 98.26(2).

Die Halogenaustauschreaktionen mit KI an dem Dichlorophosphan **6** und dem Dichloroarsan **14** wurden ebenfalls durchgeführt (Schema 2.10a). Für die Reaktion von **6** werden nach einer Stunde im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung drei Signale bei $\delta = 186.5$ (Edukt **6**, 8%), 167.7 (vermutlich Mes- $\text{CH}_2\text{-P}(\text{Cl})_2$, 21%) und 126.4 ppm (Produkt **7**, 71%) beobachtet. Das Produktgemisch wurde isoliert und für spätere vergleichende Reaktivitätsstudien verwendet (siehe Kapitel 2.1.2.8). Für die Reaktion mit der Arsenverbindung **14** kann im ^1H -NMR-Spektrum neben dem Hauptprodukt noch ein weiteres Set an Signalen beobachtet werden (Stoffmengenverhältnis: 88.5_{Prod.} : 11.5_{Nebenprod.}), welches der Dialkylmonohaloverbindung $(\text{Tripp-CH}_2)_2\text{-AsX}$ (mit X = Cl oder I) anhand des charakteristischen AB-Aufspaltungsmusters der CH_2 -Gruppen mit $^2J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz zugeordnet wird. Für $(\text{Me}_3\text{Si-CH}_2)_2\text{-AsCl}$ wurde durch Wells und Pitt ebenfalls ein analoges AB-Signal mit $^2J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz beschrieben.^[150] Der genaue Bildungsmechanismus des Nebenprodukts, sowie die Frage welches Halogenatom an das Arsenatom gebunden ist, sind nicht geklärt. Anhaltspunkte liefern aber die Arbeiten von Horner (b) und Karaghiosoff (c), welche „Disproportionierungsreaktionen“ an Dichlorophosphanen beschreiben.^[151] Ein ähnlicher Ablauf scheint für **14** plausibel. Für die Reaktionen (a) – (c) in Schema 2.10 ändern sich die Oxidationsstufen wie sonst typisch bei einer Disproportionierungsreaktion nicht, weshalb der Begriff der Substituentenaustauschreaktion vielleicht treffender wäre.

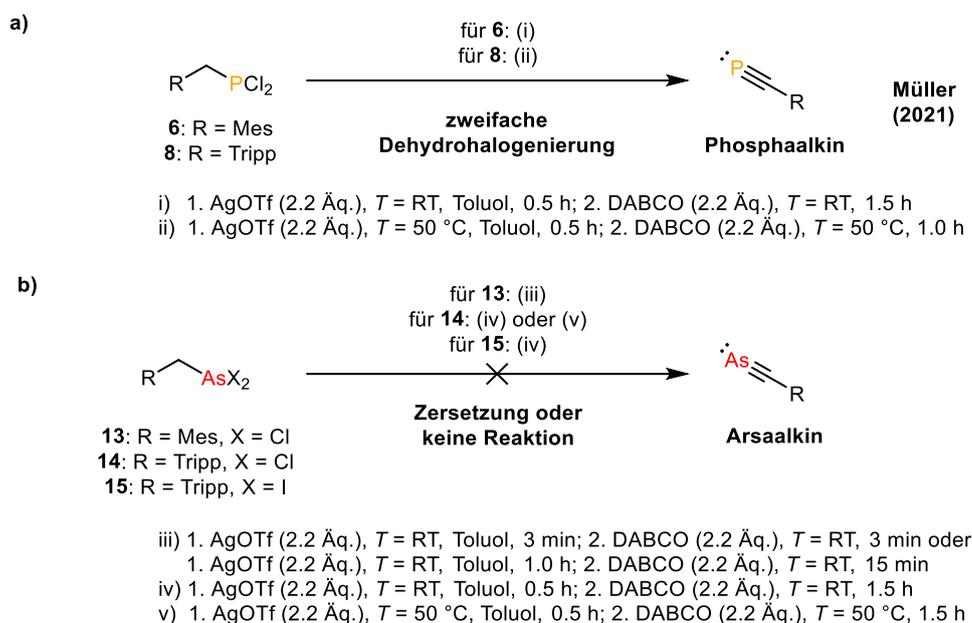


Schema 2.10: a) Synthesen der Diiodoverbindungen **7** und **15** durch Halogenaustauschreaktionen; bekannte Substituentenaustauschreaktionen von verschiedenen Dichlorophosphanen (b und c).

Versuch der Synthese von Arsaalkinen ausgehend von **13**, **14** und **15**

Schema 2.11a zeigt die Bedingungen für die Synthesen der Phosphaalkine $\text{P}\equiv\text{C-Mes}$ und $\text{P}\equiv\text{C-Tripp}$ ausgehend von **6** und **8**, welche in einer zweifachen Dehydrohalogenierungsreaktion mit Hilfe von AgOTf (Silbertrifluormethansulfonat) und DABCO erhalten werden können.^[36] Es wurde untersucht, ob sich diese Bedingungen auch zur Synthese der bisher unbekannt Arsaalkine $\text{As}\equiv\text{C-Mes}$ und $\text{As}\equiv\text{C-Tripp}$ eignen (Schema 2.11b). Weil zu erwarten ist, dass $\text{As}\equiv\text{C-Mes}$ sehr reaktiv bzw. kurzlebig ist, wird **13** nach der Zugabe von AgOTf bzw. DABCO nur jeweils drei Minuten gerührt, dann wird die Reaktionslösung gefiltert und es wird ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Es wurde neben dem Edukt **13** eine Vielzahl anderer Signale beobachtet, welche auf unselektive Zersetzungsreaktionen hindeuten. Eine Verlängerung der Reaktionszeit (siehe Reaktionsbedingungen (iii)) führt zu weiteren Signalen, welche ebenfalls nicht zugeordnet werden konnten. Die Detektion von Arsaalkinen in ¹H-NMR-Spektren ist im Allgemeinen schwierig, weil nur die chemischen Verschiebungen des Restes R (**13**: R = Mes, **14** und **15**: R = Tripp) betrachtet werden kann. Es hat sich als praktischer erwiesen, die Reaktivität gegenüber Aziden zu untersuchen. Selbst das sterisch anspruchsvolle $\text{As}\equiv\text{C-Mes}^*$ reagiert mit Benzylazid schnell und quantitativ zu dem entsprechenden Triazaarsol (siehe Kapitel 1.3.4), welches bei ca. $\delta = 5.8$ ppm im ¹H-NMR-Spektrum ein charakteristisches Singulett aufweist (siehe auch Kapitel 2.1.2.4). Die Zugabe von Benzylazid zur Reaktionslösung von **13** führt aber nicht zu einem solchen Signal im Spektrum, weshalb die Bildung eines stabilen Arsaalkins ausgeschlossen werden konnte. Sander untersuchte in ihrer Masterarbeit in der Gruppe von Müller, ob man das theoretisch kinetisch besser stabilisierte Alkin $\text{As}\equiv\text{C-Tripp}$ ausgehend von **14** und **15** mit den in Schema 2.11b genannten Bedingungen herstellen könne.^[137] Das Dichloroarsan **14** reagiert bei Raumtemperatur nicht mit AgOTf/DABCO

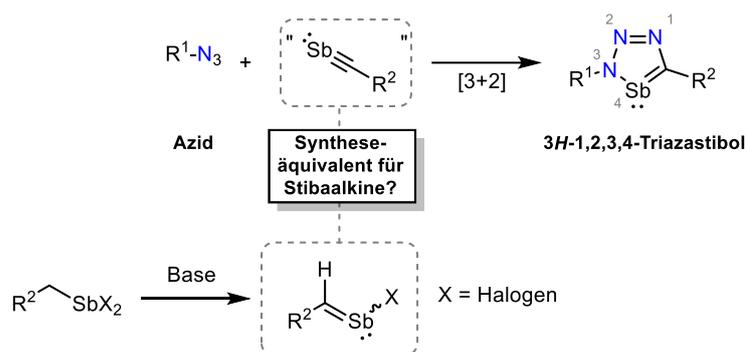
und bei erhöhten Temperaturen ($T = 50\text{ °C}$) kommt es zur Zersetzung. Diidoarsan **15** reagiert schon bei Raumtemperatur unselektiv. Möglicherweise könnte das bisher nicht synthetisierte Dibromoarsan Tripp-CH₂-AsBr₂ als Kompromiss zwischen dem relativ unreaktiven **14** und dem zu reaktiven **15** als Edukt für die Alkylsynthese dienen, natürlich vorausgesetzt, dass As≡C-Tripp ausreichend kinetisch stabil ist.



Schema 2.11: a) Phosphaalkylsynthesen^[36] ausgehend von **6** und **8** und b) Versuche der Synthese von Arsaalkinen ausgehend von **13**, **14** und **15**.

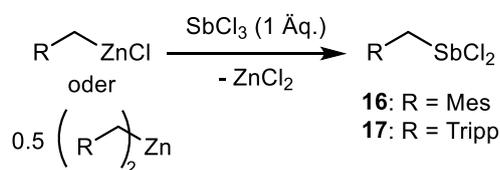
2.1.1.7 Synthese von Alkyldichlorostibanen und -bismutanen

In dieser Arbeit wurde ebenfalls untersucht, ob sich bestimmte Alkyldichlorostibane (R-CH₂-SbCl₂, mit R = Me₃Si, Mes, Tripp) für die Synthese von bisher unbekanntem 3*H*-1,2,3,4-Triazastibolen eignen. Aus den Stibanen soll durch Baseneinwirkung ebenfalls *in situ* eine reaktive Spezies für die Cycloaddition mit organischen Aziden generiert werden (Schema 2.12). Stibaalkine (Sb≡C-R) sind im Gegensatz zu Arsaalkinen (As≡C-R) bislang nicht experimentell zugänglich und stehen daher nicht für Triazastibolsynthesen zur Verfügung. Während Alkylhalophosphane und -arsane als klassische σ -Donoren beschrieben werden können, verändern sich die Eigenschaften bei den Alkylhalostibanen. Neuere Arbeiten zeigen z.B., dass sie als schwerere Vertreter der Gruppe 15 Verbindungen sowohl als Lewis Säuren als auch Basen agieren können.^[152] Sie verfügen aber auch über Gemeinsamkeiten mit Phosphanen und Arsanen. Alkyldichlorostibane eignen sich beispielsweise genauso zu Synthese von Distibanen (RSb=SbR) wie ihre analogen Phosphor- und Arsenverwandten zur Herstellung von Diphosphenen und -arsenen.^[153] Von daher besteht die Frage, ob sich die zuvor verwendete Synthesestrategie für Arsaalkene auch für Stibaalkene anwenden lässt.



Schema 2.12: Synthesepfad für den Zugang zu den unbekanntem 3H-1,2,3,4-Triazastibolen.

$\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{-SbCl}_2$ wurde nach einer Literaturvorschrift erhalten.^[154] $\text{Mes-CH}_2\text{-SbCl}_2$ (**16**) und $\text{Tripp-CH}_2\text{-SbCl}_2$ (**17**) waren bisher nicht bekannt und werden analog zu den Dichloroarsanen aus den Organozinkverbindungen hergestellt (Schema 2.13). Bei der Reaktion zu **16** kommt es selbst bei einer Reaktionstemperatur von $T = -35\text{ °C}$ zur Bildung eines Nebenprodukts (34% im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum), welches vermutlich das zweifach substituierte Dialkylchlorostiban $(\text{Mes-CH}_2)_2\text{SbCl}$ ist, da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein AB-Aufspaltungsmuster bei $\delta = 3.37\text{ ppm}$ mit $^2J_{\text{HH}} = 12.6\text{ Hz}$ vorhanden ist. Durch Sublimation kann **16** als Feststoff isoliert werden. Die Reaktion zu **17** mit dem größeren Tripp-Substituenten ist im Unterschied dazu sehr selektiv.



Schema 2.13: Synthese von **16** und **17**.

Abbildung 2.4 zeigt die Molekülstrukturen von **16** (links) und **17** (rechts), welche durch Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten wurden. Die Bindungslängen um das trigonale pyramidale Antimonatom stimmen gut mit vergleichbaren Literaturbeispielen wie von z.B. $t\text{-Bu-SbCl}_2$ und anderen Alkyldichlorostibanen überein.^[148,153,155] Die zugehörigen Bindungswinkel variieren je nach Verbindung leicht, was aber auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen sein kann.

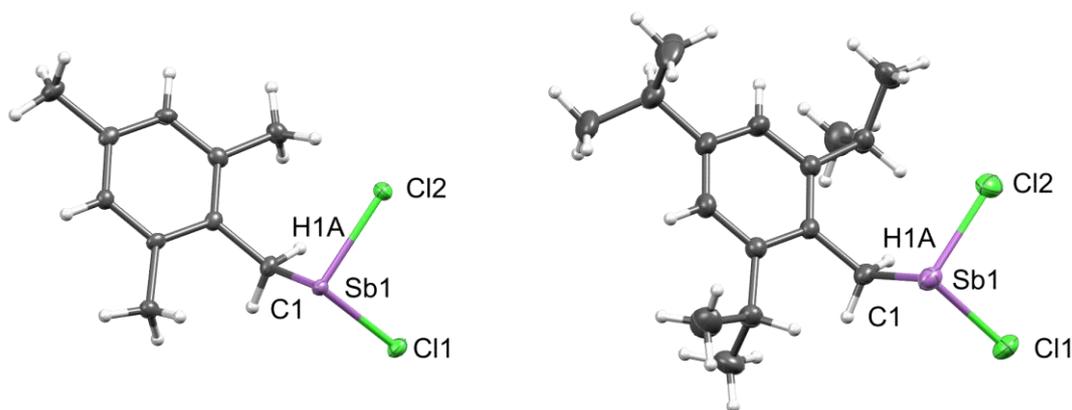
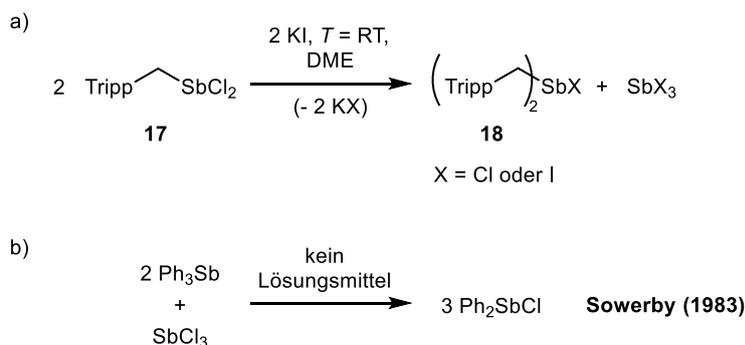


Abbildung 2.4: Molekülstrukturen von **16** (links) und **17** (rechts) im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): für **16**: Sb(1)-Cl(1): 2.3926(7), Sb(1)-Cl(2): 2.3999(7), Sb(1)-C(1): 2.180(3), C(1)-Sb(1)-Cl(1): 89.52(7), C(1)-Sb(1)-Cl(2): 95.03(7), Cl(1)-Sb(1)-Cl(2): 94.14(3); für **17**: Sb(1)-Cl(1): 2.3893(6), Sb(1)-Cl(2): 2.3727(5), Sb(1)-C(1): 2.166(1), C(1)-Sb(1)-Cl(1): 95.03(4), C(1)-Sb(1)-Cl(2): 96.03(4), Cl(1)-Sb(1)-Cl(2): 92.34(2).

Die Halogenaustauschreaktion an **17** mittels KI in DME liefert im Gegensatz zu den vorangegangenen Beispielen nur selektiv das zweifach substituierte Dialkylhalostiban (Tripp-CH₂)₂-SbX (**18**, mit X = Cl oder I). Schema 2.14a zeigt die angenommene Reaktionsgleichung bei welcher neben **18** auch ein Äquivalent SbX₃ (mit X = Cl oder I) entsteht. Substituentenaustauschreaktionen an Sb(III)-Verbindungen sind zuvor schon beispielsweise durch Sowerby berichtet worden (Schema 2.14b).^[156]



Schema 2.14: a) Vorgeschlagene Reaktionsgleichung für die Substituentenaustauschreaktion von **17** und b) Austauschreaktion von Antimon(III)verbindungen.^[156]

Das ¹H-NMR-Spektrum von **18** mit der Zuordnung der Signale ist in Abbildung 2.5 abgebildet. Das Spektrum stammt vom unaufgearbeiteten Rohprodukt, weshalb noch Verunreinigungen zu erkennen sind und die Integrale nicht gut passen. Gut zu erkennen ist wieder das AB-Aufspaltungsmuster der CH₂-Gruppen bei δ = 3.77 ppm und die Signale für die CH-Gruppen bei δ = 2.99 und 2.83 ppm. In der massenspektrometrischen Untersuchung von **18** mittels APCI-MS kann durch Verlust des Halogensubstituenten das Kation [(Tripp-CH₂)₂-Sb]⁺ detektiert werden. Das beobachtete Isotopenverteilungsmuster stimmt zudem ausgezeichnet mit dem berechneten überein (Abbildung

2.6). **18** wurde nicht weiter isoliert, weil es keine geeignete Vorstufe für die geplanten Cycloadditionsreaktionen darstellt.

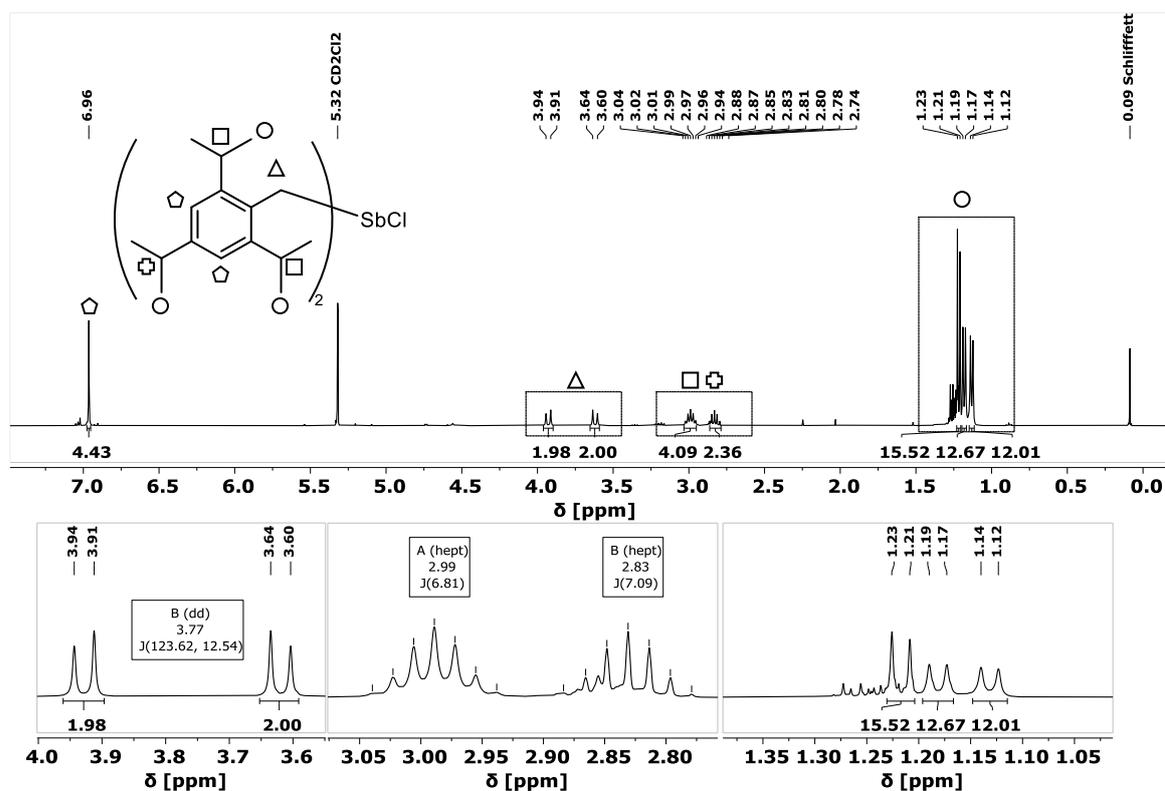


Abbildung 2.5: ^1H -NMR-Spektrum in $\text{DCM-}d_2$ des Rohprodukts der Synthese von **X** (oben). Ausgewählte charakteristische Bereiche sind vergrößert dargestellt.

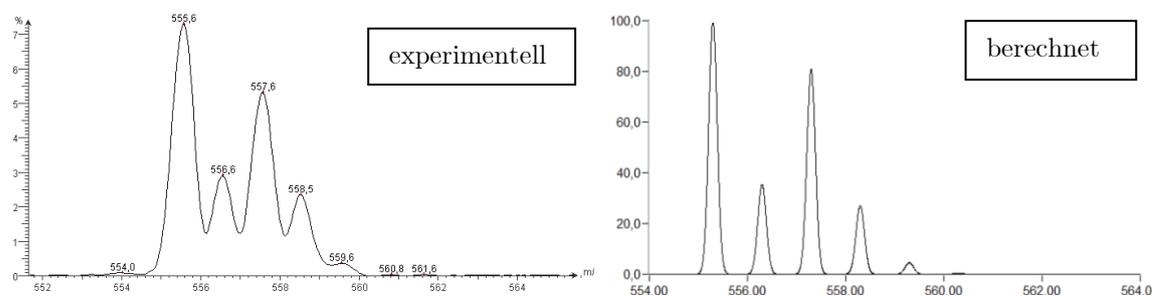
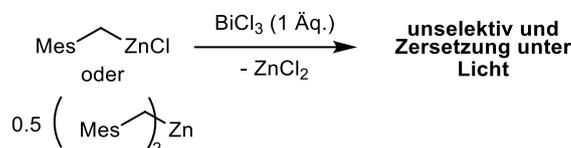


Abbildung 2.6: APCI-MS von **18** (links) und berechnetes Isotopenmuster für $[(\text{Tripp-CH}_2)_2\text{-Sb}]^+$ (rechts).

Auch für den letzten stabilen Vertreter der Gruppe 15, Bismut, wurde eine Lösung von BiCl_3 in DME mit einer $\text{Mes-CH}_2\text{-ZnCl}$ -Lösung versetzt (Schema 2.15). Beim Zutropfen bei $T = 0^\circ\text{C}$ tritt sofort eine Gelbfärbung der Lösung auf und mit der Zeit fällt an der Oberfläche ein brauner Feststoff aus, was vermutlich darauf hindeutet, dass zunächst eine lichtempfindliche Verbindung gebildet wird, welche sich dann zersetzt. Es ist in der Tat bekannt, dass einige Alkylbismut(III)verbindungen wie z.B. Me_2BiBr unter Lichteinfluss zerfallen.^[157] Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind anschließend eine Vielzahl von Signalen zu beobachten, welche nicht zugeordnet werden konnten. Es wurde kein weiterer Syntheseversuch von $\text{Mes-CH}_2\text{-BiCl}_2$ bei z.B. tieferen

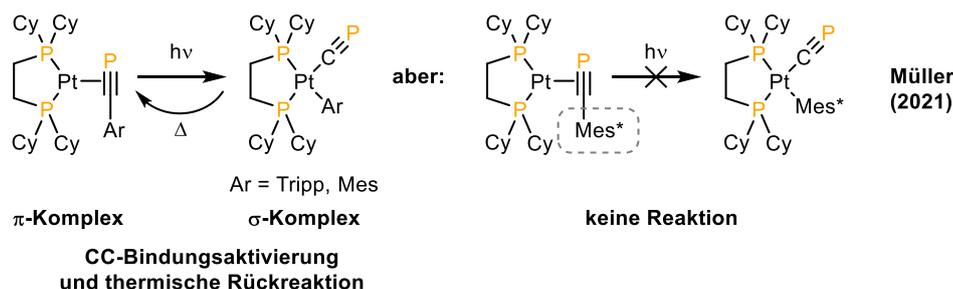
Temperaturen und/oder unter Lichtausschluss unternommen. Ein weiterer Zugang zu den bisher nicht häufig beschriebenen Dihaloalkylbismutanen wäre interessant, weil sie gute Synthesebausteine für die Organobismutchemie darstellen können und weil die Synthese dieser Verbindungsklasse oft schwierig ist.^[158]



Schema 2.15: Versuch der Synthese von Mes-CH₂-BiCl₂.

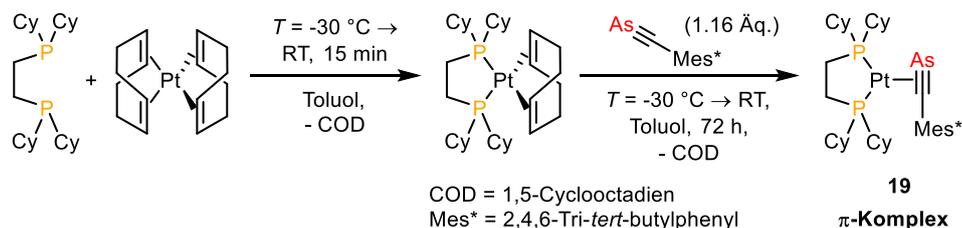
2.1.1.8 Versuch der Synthese eines Cyaarsid Platinkomplexes

Eine weitere Vorstufe für die Synthese von Triazaarsolen könnte das Cyaarsid-Anion (As≡C⁻) darstellen, welches in der Lage wäre direkt in einer Cycloadditionsreaktion mit organischen Aziden Triazaarsolatoanionen zu bilden. Der einzige bisher isolierte Cyaarsidligand ist urangebunden ($\{((\text{Ad,MeArO})_3\text{N})\text{U}^{\text{IV}}(\text{THF})\}(\mu\text{-O})\{((\text{Ad,MeArO})_3\text{N})\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}\equiv\text{As})\}$) und wurde über die Aktivierung des 2-Arsaethinolat-Ions (As≡C-O⁻) von Grützmacher und Mitarbeitern 2018 synthetisiert.^[51] Über die Reaktivität dieses Komplexes ist aber sehr wenig bekannt, vermutlich u.a. weil der As≡C-Ligand in dem Komplex sterisch sehr stark abgeschirmt ist und daher wenig reaktiv ist. Eine alternative As≡C-Quelle könnten Übergangmetallstabilisierte Cyaarsidionen (L_xM-C≡As, mit L = Ligand, M = Übergangsmetall) darstellen. Mit organischen Aziden könnten Triazaarsolatomoliganden gebildet werden, wie auch schon analog im Schema 1.9 in Kapitel 1.3.3 für das Cyaphid-Anion (P≡C⁻) mit einem Pt(II)-Cyaphidokomplex von Müller *et al.* gezeigt, bei welchem die reaktive, σ-kordinierte P≡C-Einheit in der Lage ist, mit Aziden zu reagieren. Der Platin-σ-CP-Komplex kann atomökonomisch und quantitativ in einer photochemisch induzierten CC-Bindungsaktivierungsreaktion aus dem entsprechenden π-Komplex generiert werden, bei welchem ein arylsubstituiertes Phosphaalkin (P≡C-Ar, mit Ar = Mes, Tripp) side-on über die Dreifachbindung an das Platinatom koordiniert ist (Schema 2.16, links). Das Reaktionsprofil der Rückreaktion, d.h. die reduktive Eliminierung zum π-Komplex ist exergon und kann thermisch induziert werden. Die Größe des Arylsubstituenten scheint zudem ein limitierender Faktor in der Synthese des Cyaphid-σ-Komplexes zu sein, weil mit dem supermesitylsubstituierten Phosphaalkin (P≡C-Mes*) keine Bindungsaktivierung beobachtet werden kann (Schema 2.16, rechts).



Schema 2.16: Synthese von Pt(II)-Cyaphidokomplexen unter UV-Bestrahlung (links) und unreaktiver Pt(0)-Phosphaalkincomplex (rechts).^[36]

In dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob das einzige bisher bekannte arylsubstituierte Arsaalkin ($\text{As}\equiv\text{C-Mes}^*$) in der Lage ist, einen Pt(II)-Cyaarsidokomplex analog zum Cyaphidokomplex zu formen. Dazu wurde zunächst als Vorstufe der Pt- π -Komplex **19** aus $[\text{Pt}(\text{dcype})(\text{COD})]$ ($\text{dcype} = 1,2\text{-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan}$) und $\text{As}\equiv\text{C-Mes}^*$ synthetisiert (Schema 2.17). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt einen vollständigen Umsatz zu **19**. Ein sehr ähnlicher Pt-Komplex ($[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-As}\equiv\text{C-Mes}^*)]$) konnte schon zuvor durch Nixon synthetisiert und kristallographisch beschrieben werden.^[22] Die Synthesebedingungen für **19** basieren auf Vorschriften von Müller und von Nixon.^[22,36]



Schema 2.17: Synthese des Pt(0)- π -Komplexes **19**.

Aus einer stark eingeeengten Toluollösung kristallisiert **19** als gelblich grüne Plättchen in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$. Die Bindungslängen und -winkel zwischen $\text{Pt}(1)$, $\text{As}(1)$ und $\text{C}(1)$ ($\angle_{\text{As}(1)\text{-Pt}(1)\text{-C}(1)} = 45.95^\circ$) sind praktisch identisch zu der von Nixon berichteten Struktur ($\angle_{\text{As-Pt-C}} = 45.76^\circ$) und bestätigen die π -Koordination des Arsaalkinliganden, auf welche schon die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **19** hindeuteten.^[22]

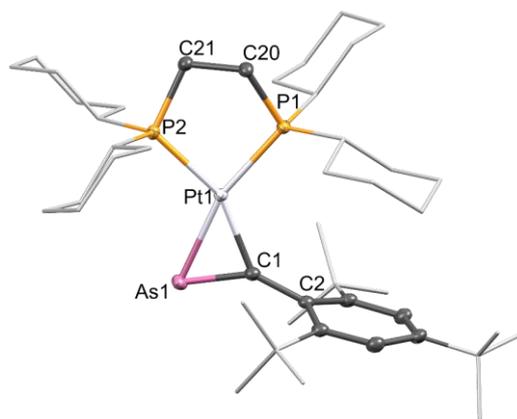
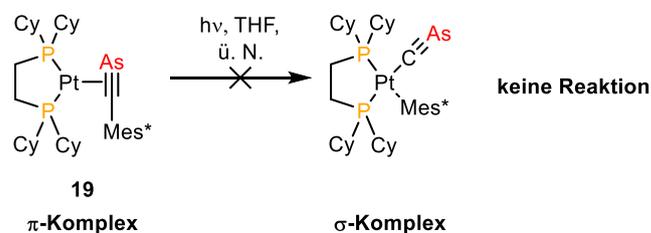


Abbildung 2.7: Molekülstruktur von **19** im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Zur besseren Übersicht sind Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht mit dargestellt und die Cyclohexyl- und *tert*-Butylgruppen sind in der Stabdarstellungsweise gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C(1)–As(1): 1.7888(18), C(1)–C(2): 1.469(2), Pt(1)–As(1): 2.4307(6), Pt(1)–C(1): 2.074(2), Pt(1)–P(1): 2.2658(6), Pt(1)–P(2): 2.2643(6); P(1)–Pt(1)–P(2): 87.00(2), As(1)–Pt(1)–C(1): 45.95(5), As(1)–C(1)–C(2): 145.4(1).

Versuche im Arsaalkincomplex **19** mit UV-Licht einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{peak}} = 365$ oder 400 nm eine CC-Bindungsaktivierung zu erwirken und somit einen Cyaarsidokomplex zu erzeugen, waren nicht erfolgreich (Schema 2.18). Nach der Bestrahlung ist weiterhin ausschließlich **19** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen. Wahrscheinlich ist, wie auch schon beim analogen Phosphaalkincomplex (*vide supra*), hier der große sterische Einfluss des Supermesitylrests des Arsaalkins hinderlich für die Reaktion.



Schema 2.18: Versuch der Synthese eines Cyaarsidokomplexes durch Bestrahlung von **19**.

Die Tatsache, dass der von Müller und Mitarbeitern beschriebene Cyaphidokomplex durch thermische Einwirkung wieder vollständig zum π -Komplex konvertiert werden kann (siehe Schema 2.16, links), weist darauf hin, dass der Gesamtprozess der C-C \equiv P Bindungsaktivierung thermodynamisch endergon ist. Als Beitrag für die zugehörige Publikation wurden daher im Rahmen dieser Dissertation DFT Berechnungen (ω B97X-D3/def2-TZVP) durchgeführt, um die Aktivierungsbarriere für die Rückreaktion vom σ - zum π -Komplex zu ermitteln. Die Rechnungen wurden an vereinfachten Modellkomplexen ($[\text{Pt}(\text{dmpe})(\text{C}\equiv\text{Pn})(\text{Mes})]$ mit $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ und $\text{dmpe} = \text{Bis}(\text{-dimethylphosphino)ethan}$) durchgeführt (Abbildung 2.8). In der Veröffentlichung wurden bisher nur die Ergebnisse für die Phosphorverbindung diskutiert.^[36] An dieser Stelle soll zusätzlich

das Energieprofil für den hypothetischen Pt-Cyaarsidokomplex besprochen werden. Die Energieprofile der Reaktionen zeigen jeweils einen exergonischen Prozess, was die zuvor gemachten experimentellen Beobachtungen für den Cyaphidokomplex bestätigt. Die Pt(0)- π -Komplexe sind thermodynamisch stabiler (für $Pn = P$: $\sigma \rightarrow \pi \Delta G^0 = -24.7$ kcal/mol; $\Delta G^\ddagger = 30.5$ kcal/mol; für $Pn = As$: $\sigma \rightarrow \pi \Delta G^0 = -29.3$ kcal/mol; $\Delta G^\ddagger = 25.3$ kcal/mol). Die Aktivierungsbarriere für die Arsenverbindung ist um $\Delta\Delta G^\ddagger = -5.2$ kcal/mol geringer als für die Phosphorverbindung, was darauf hindeutet, dass der Arsaalkin- π -komplex im Vergleich zum Phosphaalkin- π -komplex leichter bzw. bei geringeren Temperaturen wieder gebildet wird. Relativ zu ihren σ -Komplexen ist der π -Komplex der Arsenverbindung zudem thermodynamisch stabiler, was aber auch impliziert, dass die Bildung des σ -Komplexen energetisch ungünstiger ist.

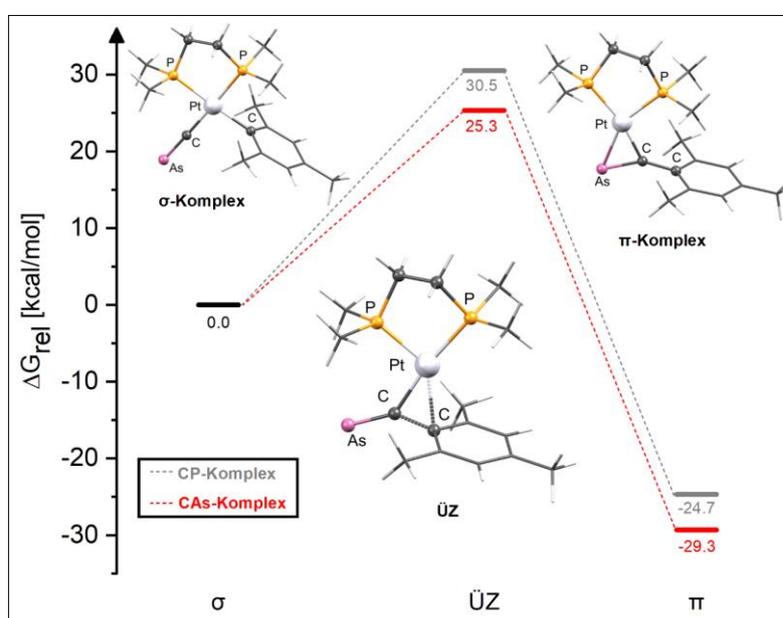


Abbildung 2.8: Energie Diagramme mit den Gibbs-Energien und den Aktivierungsbarrieren für die thermische reduktive Eliminierung, welche zur Bildung der π -Komplexe führt. Die relativen Gibbs-Energien sind in kcal/mol angegeben relativ zum zugehörigen σ -Komplex (0.0 kcal/mol) (ω B97X-D3/def2-TZVP, $T = 298.15$ °K). Das rote Reaktionsprofil gehört zum Cyaarsidokomplex und es sind jeweils der σ - und π -Komplex und der Übergangszustand (ÜZ) gezeigt. Das Profil des analogen Cyaphidokomplexes (Struktur nicht gezeigt) ist grau. Coligand ist jeweils Bis-(dimethylphosphino)ethan (dmpe, C_2 -Brücke). Substituenten sind zur Übersichtlichkeit z.T. in der Stabdarstellungsweise gezeigt.

Vertikale Anregungsenergien wurden mit einer *ab initio* unparametrisierten DLPNO-STEOM-CCSD Methode (Details siehe Kapitel 6.1.2) berechnet, um das photochemische Verhalten der π -Komplexe zu erklären und um möglichst gut die Wellenlänge vorherzusagen, welche für die photochemische C(sp)-C(sp²)-Bindungsaktivierung nötig ist. Aufgrund des hohen Rechenaufwands dieser Coupled Cluster Methode wurden die Rechnungen wieder mit den zuvor genannten vereinfachten Modellkomplexen durchgeführt. Die Geometrien haben ω B97X-D3/def2-TZVP Qualität. Abbildung 2.9 zeigt die vorhergesagten vertikalen Übergänge der Verbindungen. Die Berechnungen zeigen, dass

die Absorptionsbande mit der niedrigsten Energie bei $\lambda = 403.6$ nm vom Phosphaalkincomplex hauptsächlich von einem Metall-Ligand Ladungstransfer ($d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{CP}$) verursacht wird. Für diesen Übergang, von welchem angenommen wird, dass er der photochemisch relevante ist, ist ebenfalls die zugehörige Elektronendichte-Differenz-Darstellung gezeigt. Für den Arsaalkincomplex ist die Situation sehr ähnlich. Es ist aber erkennbar, dass der vergleichbare Übergang, bei dem ebenso in das antibindende C-As- π^* -Orbital angeregt wird, leicht rotverschoben ist zu $\lambda = 419.3$ nm.

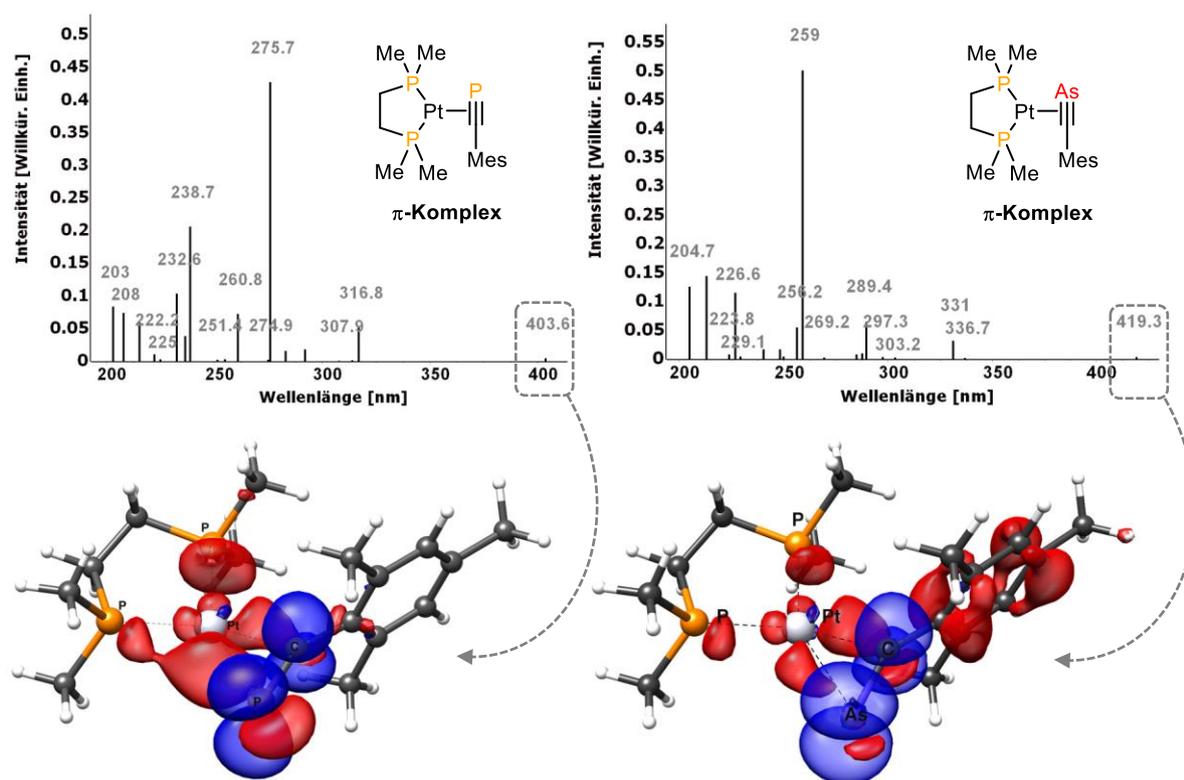
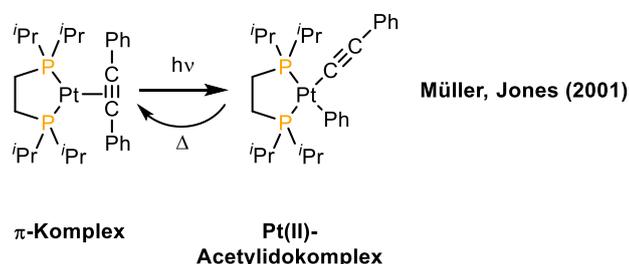


Abbildung 2.9: *Oben:* Vertikale Anregungsenergien welche durch DLPNO-STEOM-CCSD Rechnungen für die abgebildeten Modell- π -komplexe erhalten wurden. *Unten:* Elektronendichte-Differenz-Darstellung (Isofläche: 0.003) für jeweils den Übergang mit der niedrigsten Energie. Für den Phosphaalkincomplex ist die Absorption bei 403.6 nm hauptsächlich durch einen Metall-Ligand Ladungstransfer ($d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{CP}$) verursacht und beim Arsaalkincomplex ist die Absorption bei 419.3 nm durch einen Metall-Ligand Ladungstransfer ($d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{CAs}$) / Ligand-Ligand Ladungstransfer ($\pi_{Mes} \rightarrow \pi^*_{CAs}$) begründet. Der Anregung erfolgt von Rot nach Blau.

Ein Absorptionsspektrum wurde auch für den durch Görlich und Müller synthetisierten Komplex $[Pt(dippe)(\eta^2-P \equiv C-Mes)]$ (mit dippe = Bis-(diisopropylphosphino)ethan) mit der DLPNO-STEOM-CCSD Methode berechnet. Die experimentell ermittelte niederenergetischste Absorptionsbande im UV-Vis-Spektrum im Bereich von ungefähr $\lambda = 400$ nm stimmt sehr gut mit dem errechneten Übergang bei $\lambda = 398.3$ nm überein und kann auch als Metall-Ligand Ladungstransfer ($d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{CP}$) / Ligand-Ligand Ladungstransfer ($\pi_{Mes} \rightarrow \pi^*_{CP}$) klassifiziert werden. Müller *et al.* konnten beobachten, dass die C-C-Bindungsaktivierung in den in Schema 2.16 (links) gezeigten Komplexen am effizientesten mit Schwarzlicht-LED-Leuchten mit $\lambda_{Max} = 405$ nm erreicht wurde.^[36] Die Werte

der DLPNO-STEOM-CCSD Rechnungen scheinen also einen guten Richtwert für geeignete Anregungswellenlängen vorzugeben. Ob durch UV-Licht mit $\lambda_{\text{Max}} = 420 \text{ nm}$ in entsprechenden Arsaalkin-Pt- π -Komplexen eine C-C-Bindungsaktivierung induziert werden konnte bisher mangels geeigneter Vorstufen (z.B. $\text{As}\equiv\text{C}$ -Tripp) nicht untersucht werden.

In einem strukturell verwandten Pt(0)- π -komplex^[159] (Schema 2.19) wurde von Weigand, Gonzáles und Mitarbeitern ein ähnlicher Metall-Ligand Ladungstransfer ($d \rightarrow \pi^*_{\text{CC}}$)/Ligand-Ligand Ladungstransfer ($\pi_{\text{CC}} \rightarrow \pi^*_{\text{CC}}$) als der photochemisch „aktive“ Zustand zugeordnet der für die C-C-Bindungsspaltung verantwortlich ist.^[160] Die Ergebnisse von Müller und die hier gezeigten Berechnungen legen daher nahe, dass eine vergleichbare Anregung auch zum Cyaphidokomplex führt und möglicherweise Zugang zu einem Pt-Cyaarsidokomplex ermöglichen.



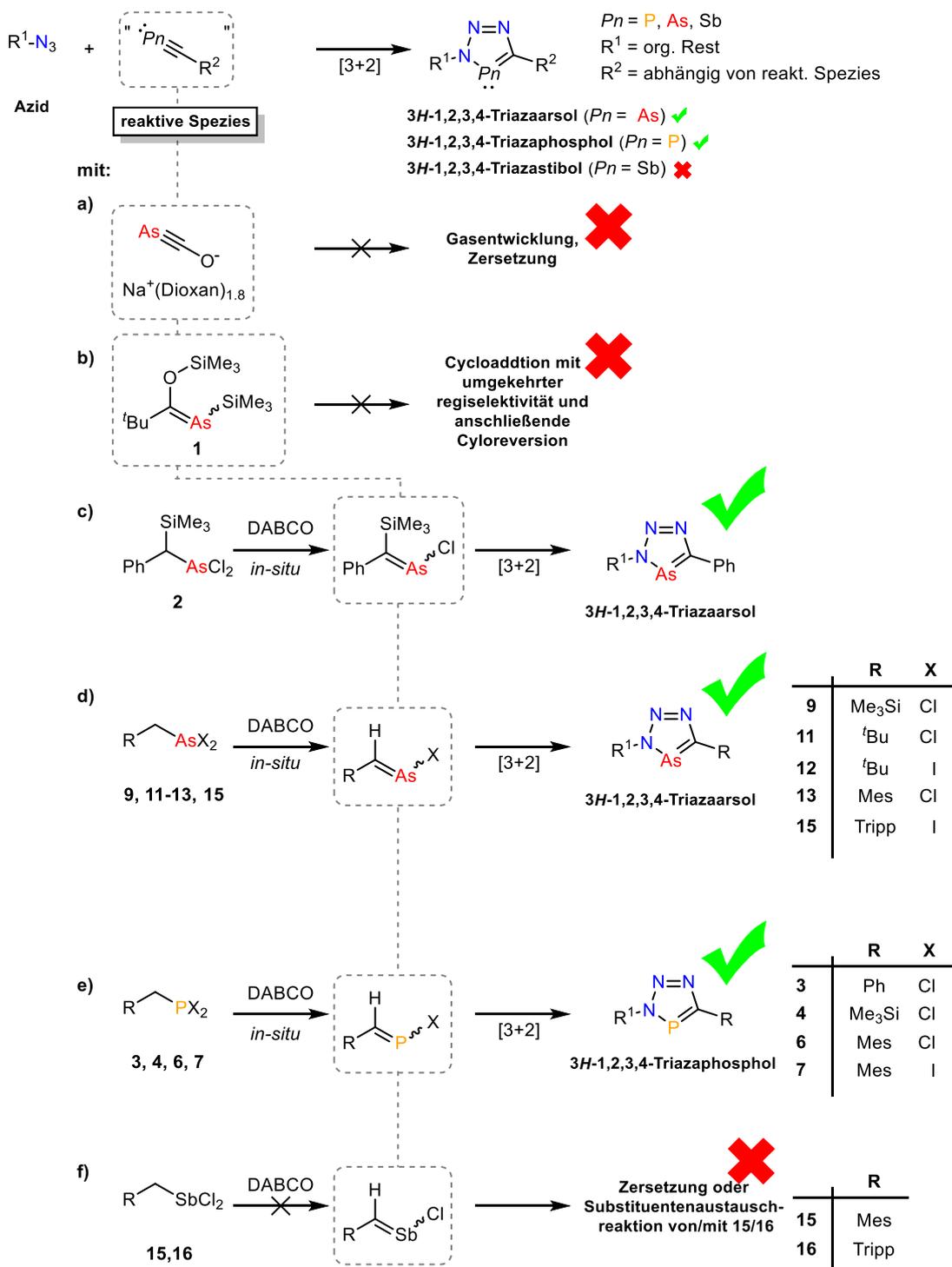
Schema 2.19: C-C-Bindungsaktivierung in einem Pt(0)-Diphenylacetylenkomplex.^[159]

2.1.2 Neue Syntheserouten zu Triazaphospholen und -arsolen

2.1.2.1 Überblick

Nachfolgend wird die Eignung verschiedener reaktiver Vorstufen für die Synthese von zuvor unzugänglichen 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsolen diskutiert. Zusätzlich wurde untersucht, ob eine der Routen auch für die Herstellung von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen und der bisher unbekannt 3*H*-1,2,3,4-Triazastibole verwendet werden kann. Schema 2.20 zeigt dazu das allgemeine Reaktionsmuster beziehungsweise den Synthesepfad, bei welchem ein organisches Azid in einer [3+2]-Cycloadditionsreaktion mit einer reaktiven Pnictogenspezies zum Zielheterocyclen reagieren soll. Mit dem Natriumsalz des 2-Arsaethinolat-Anions (a) oder mit dem Arsaalkin **1** (b) kann keine Bildung von stabilen Triazaarsolen beobachtet werden. Mit aus **2 - 4**, **6**, **7**, **9**, **11 - 13**, **15** *in situ* hergestellten Phospha- und Arsaalkenen (c – e) können eine Vielzahl an neuen Triazaphospholen und -arsolen synthetisiert werden. Versuche auf gleiche Weise Triazastibole herzustellen (f), waren bisher ohne Erfolg.

Allgemeines Reaktionsmuster:

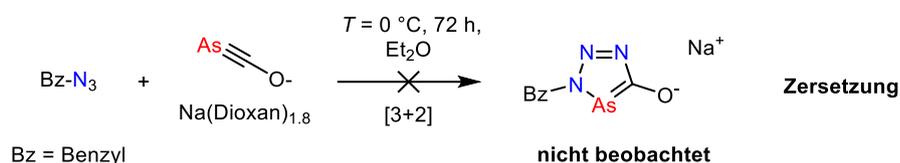


Schema 2.20: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese der neuen Heterocyclen mit Zusammenstellung der verschiedenen eingesetzten reaktiven Spezies und Übersicht über die Eignung für die Reaktion bzw. über die Ergebnisse.

2.1.2.2 Reaktion mit $Na(Dioxan)_{1,8}(As\equiv C-O)$

Aufgrund seiner (partiellen) Dreifachbindung scheint das 2-Arsaethinolat-Anion ein naheliegendes Reagenz für die Cycloaddition mit organischen Aziden zu sein. Das 2-Phosphaethinolat-Anion

(P≡C-O⁻) bildet in [2+2]- oder [4+2]-Cycloadditionsreaktionen zahlreiche vier und sechsgliedrige Heterocyclen welche durch die Beteiligung der P≡C-Bindung des Anions erklärt werden können. Die Reaktion zu Fünfringen mit P≡C-O⁻ folgt häufig einem anderen Mechanismus, weshalb vorwiegend nicht die intuitiv erwarteten Cycloadditionsprodukte erhalten werden. Im ersten Reaktionsschritt entsteht meist ein funktionalisiertes Phosphaketen (R-P=C=O), welches dann mit einem weiteren Äquivalent P≡C-O⁻ weiterreagiert.^[35] Offenbar folgen Reaktionen mit dem weitaus weniger untersuchten As≡C-O⁻ der gleichen Tendenz, denn die Umsetzung von Benzylazid mit Na(Dioxan)_{1.8}(As≡C-O) führt nicht zu einem Triazaarsolat (Schema 2.21). Die Reaktion verläuft unter deutlicher Gasentwicklung. In der Literatur ist eine Decarbonylierung ein wiederkehrendes Merkmal in der Chemie des Arsaethinolat-Anions,^[35] wobei in diesem Fall auch die Freisetzung von N₂ durch Zersetzung des Azids möglich ist. Es wurde bislang kein Produkt in dieser unselektiven Reaktion identifiziert.

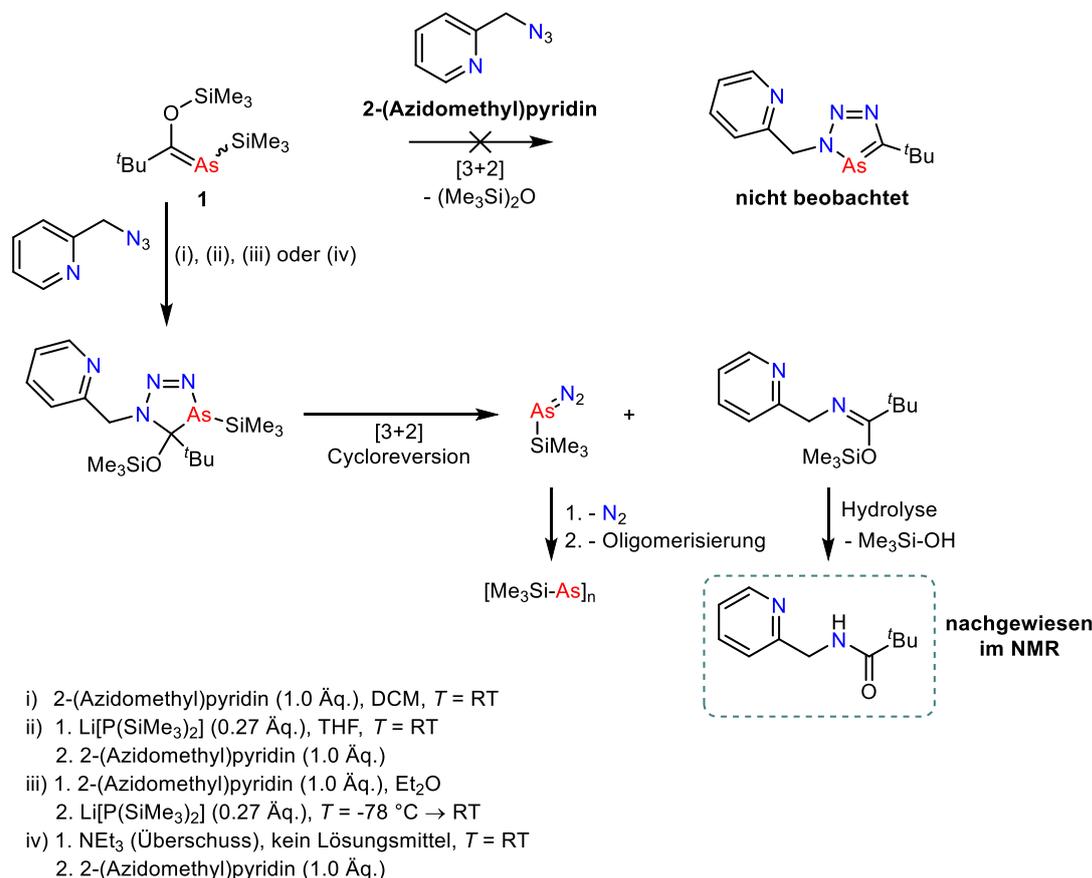


Schema 2.21: Versuch der Synthese eines Triazaarsolats.

2.1.2.3 Reaktion mit Arsaalken 1

Regitz konnte bereits zeigen, dass das zu dem Arsaalken 1 analoge Phosphaalken (^tBu-C(OSiMe₃)=PSiMe₃) mit Aziden in einer Cycloadditionsreaktion mit umgekehrter Regioselektivität intermediär einen Heterocyclen bildet, welcher dann in einer Cycloreversionsreaktion fragmentiert (siehe Schema 1.7c, Kapitel 1.3.3). Die Umsetzung des Arsaalkens mit 2-(Azidomethyl)pyridin folgt offenbar demselben Mechanismus. Schema 2.22 zeigt die vorgeschlagene Reaktionssequenz für die Reaktion einschließlich der Folgereaktionen. Im ersten Schritt wird zunächst ein Heterocyclen gebildet, welcher jedoch nicht unter Abspaltung von (Me₃Si)₂O zu einem Triazaarsol aromatisiert, sondern eine [3+2]-Cycloreversionsreaktion eingeht. Es wird ein wahrscheinlich instabiles Silylarsazid und ein Imidester gebildet. Die Arsenspezies zerfällt im Anschluss direkt unter sichtbarer Gasentwicklung. Durch die nachfolgende, nicht wasserfreie Aufarbeitung hydrolysiert das zweite Produkt zu einem aliphatischen Pivaloylamid, dessen ¹H-NMR-Spektrum dem Literaturspektrum^[161] entspricht. Es wurden verschiedene Reaktionsbedingungen (*i* – *iv*) untersucht. In allen Fällen kommt es zu einer sichtbaren Gasentwicklung und schließlich zur Amidbildung, so auch bei (*i*) wo zunächst 1 direkt mit dem Azid umgesetzt wird. Nixon und Mitarbeiter haben postuliert, dass sich bei der Zugabe von Li[P(SiMe₃)₂] zu 1 in einer basenkatalysierten Hexamethylsiloxaneliminierung intermediär das Arsaalkin As≡C-^tBu bildet (siehe Kapitel 2.1.1).^[31] Hier wurde jetzt untersucht

(Reaktionsbedingungen (ii) und (iii)), ob sich das Azid 2-(Azidomethyl)pyridin als Abfangreagenz eignet, wenn ebenfalls $\text{Li}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]$ als Base eingesetzt wird. Dies ist nicht der Fall. Die Verwendung von NEt_3 (siehe (iv)) führt auch nicht zum geplanten Ergebnis. Aus **1** kann also offenbar durch Baseneinwirkung bisher kein Arsaalkin hergestellt werden, während jedoch aus ${}^t\text{Bu-C}(\text{OSiMe}_3)=\text{PSiMe}_3$ die Synthese von $\text{P}=\text{C}-{}^t\text{Bu}$ problemlos möglich ist.^[58]

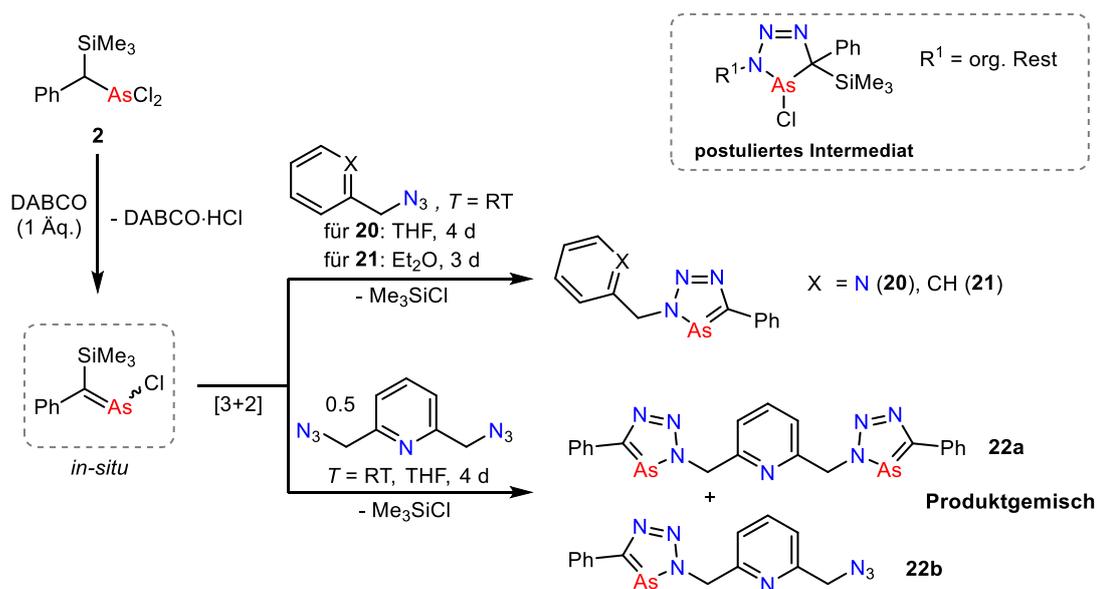


Schema 2.22: Reaktion von **1** mit 2-(Azidomethyl)pyridin unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (*i-iv*) und postulierte Reaktionssequenz auf Basis der NMR-Daten und Arbeiten von Regitz.

2.1.2.4 Reaktionen mit 2

Das aus **2** *in situ* durch Dehydrochlorierung generierte Arsaalken $\text{Ph-C}(\text{SiMe}_3)=\text{AsCl}$ bildete mit 2-(Azidomethyl)pyridin oder mit Benzylazid die entsprechend substituierten Triazaarsole (**20**, **21**, Schema 2.23) und zeigt damit die gleiche Reaktivität wie das analoge Phosphaalken $\text{Ph-C}(\text{SiMe}_3)=\text{PCl}$, welches zu Triazaphospholen reagieren kann (siehe Schema 1.7c, Kapitel 1.3.3). Es ist auch hier anzunehmen, dass zunächst das Arsaalken mit den organischen Aziden instabile cyclische Intermediate (Schema 2.23, oben rechts) erzeugt, welche im Anschluss spontan durch die Eliminierung von Me_3SiCl zu den Produkten aromatisieren. Spektroskopische Evidenz für dieses primär gebildete Cycloaddukt konnte vermutlich aufgrund der Kurzlebigkeit dieser Zwischenstufe nicht erhalten werden. Die insgesamt lange Reaktionsdauer von 3 – 4 Tagen ist darauf

zurückzuführen, dass die Bildung des Arsaalkens sehr langsam abläuft. Selbst nach fast vier Tagen bei der Synthese von **20** ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung noch Dichloroarsan **2** auszumachen. Im Vergleich dazu lässt sich das von Westerhaus beschriebene Phosphaalken $\text{Ph-C}(\text{SiMe}_3)=\text{PCl}$ innerhalb von 12 Stunden aus $\text{Ph-CH}(\text{SiMe}_3)\text{-PCl}_2$ durch eine Zugabe eines Überschusses DABCO herstellen.^[135] Die anschließende Reaktion des Arsaalkens mit dem Azid sollte bei Raumtemperatur sehr schnell ablaufen, denn Carrié *et al.* berichten, dass die Reaktion von $\text{Ph-C}(\text{SiMe}_3)=\text{PCl}$ mit Benzylazid bereits bei $T = -40\text{ }^\circ\text{C}$ abläuft.^[72] Es konnte zudem $\text{Ph-C}(\text{SiMe}_3)=\text{AsCl}$ nicht im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum detektiert werden, was auch dafür spricht, dass der Cycloadditionsschritt schnell stattfindet. Der Umsatz zu **20** und **21** verläuft nicht vollständig, obwohl **2** und das jeweilige Azid äquimolar eingesetzt wurden. Meist ist am Reaktionsende noch unreaktiertes Azid im Protonenspektrum zu erkennen, weshalb anzunehmen ist, dass sich ein Teil der Arsenspezies während der Reaktion zersetzt. Das erklärt auch, warum die Reaktion des Arsaalkens mit 0.5 Äquivalenten eines Diazids zu einem Produktgemisch führt (Schema 2.23, unten). Versuche **22a** und **22b** zu separieren waren bisher erfolglos. Ein Überschuss von **2** und DABCO in dieser Reaktion könnte voraussichtlich zur ausschließlichen Bildung von **22a** führen.



Schema 2.23: Synthese von **20**, **21** und eines Gemisches aus **22a** und **22b**.

2-(Azidomethyl)pyridin oder Benzylazid wurden als Reaktionspartner gewählt, da die Methylenbrücken ($-\text{CH}_2-$) jeweils sehr charakteristische Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($\delta_{\text{CH}_2} = 4.41$ bzw. 4.35 ppm) aufweisen, welche nach der Reaktion zu **20** ($\delta_{\text{CH}_2} = 5.98$) und **21** ($\delta_{\text{CH}_2} = 5.82$) aufgrund der Nähe zu zwei aromatischen Ringen signifikant tieffeldverschoben sind (Abbildung 2.10).

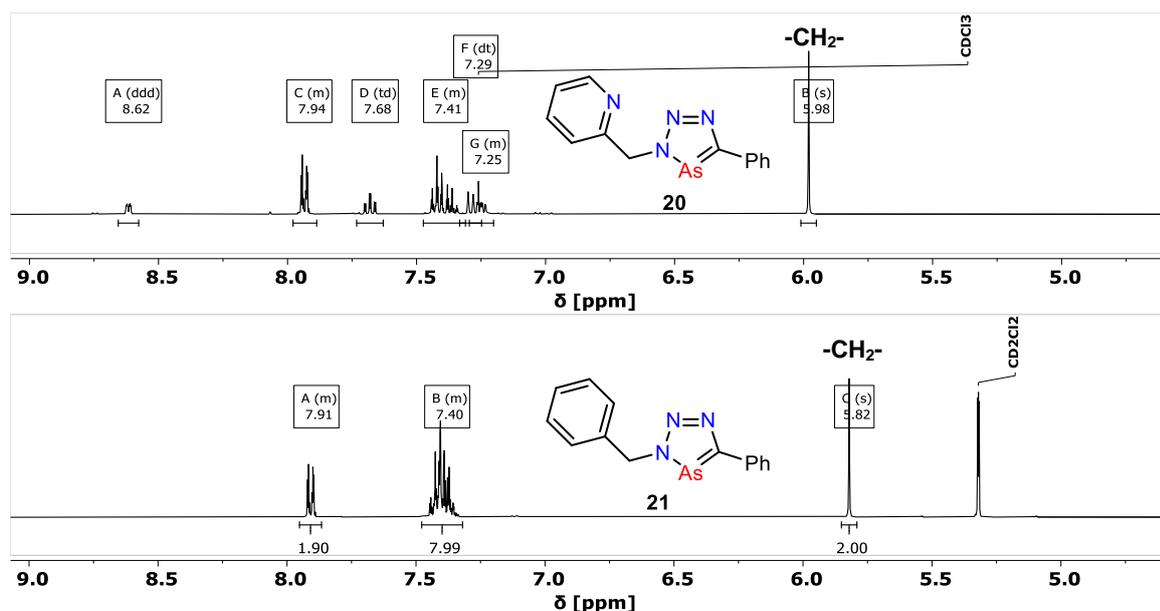


Abbildung 2.10: ^1H -NMR-Spektren von **20** in CDCl_3 und **21** in DCM-d_2 .

Die Struktur von **20** konnte kristallographisch in einem Metallkomplex bestätigt werden (siehe Kapitel 2.1.6). Durch das Verdampfen einer gesättigten *n*-Pentanlösung kristallisiert **21** als farblose Nadeln. Die Molekülstruktur im Kristall zeigt, dass es durch die partielle Drehung des Triazaarsolrings um 180° zu einer Fehlordnung kommt (R_1 -Wert: 5.82%, Abbildung 2.11). Das Triazaarsol liegt im Festkörper zu 70.4% in der linken und zu 29.6% in der rechten Konformation vor. Betrachtet man die Bindungslängen und -winkel in **21** und vergleicht sie mit der nicht fehlgeordneten Struktur des von Müller *et. al* publizierten Triazaarsols, so stellt man fest, dass es zu Abweichungen kommt (Abbildung 2.12). Insbesondere der N1-As1-C1 -Winkel in **21** passt eher zu einem Triazaphosphol als einem Triazaarsol.^[29] Weitere Triazaarsolderivate, deren kristallographisch bestimmte Strukturparameter hervorragend zur Literatur passen, sind in Kapitel 2.1.2.11 beschrieben. Demnach eignet sich die erhaltene Struktur von **21** nur zu Beschreibung der Konnektivität. Die Phenylgruppe am C1-Atom in **21** liegt in einer Ebene mit dem Triazaarsolring. Im Gegensatz dazu steht bei den bisher bekannten Triazaarsolen der Supermesitylsubstituent an dieser Position nahezu senkrecht zur Heterocyclusebene. Dieser Umstand ist leicht durch sterischen Einfluss der Supermesitylgruppe erklärbar. Eine strukturelle Gegenüberstellung von **21** mit 5-Phenyl-substituierten Triazaphospholen ist nicht möglich, weil für diese bislang keine Kristallstrukturen publiziert wurden.

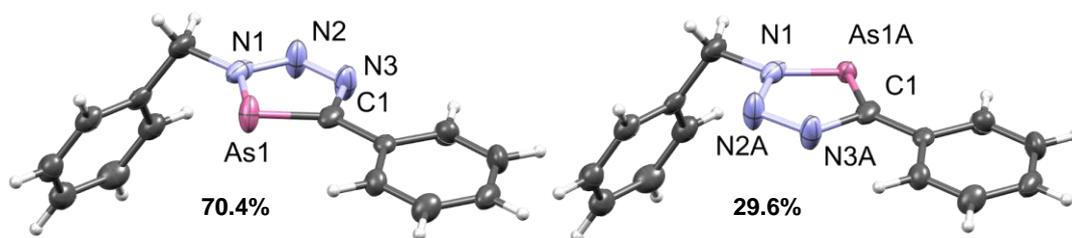


Abbildung 2.11: Molekülstruktur von **21** im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an.

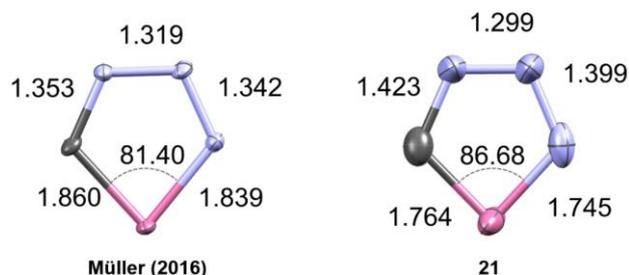
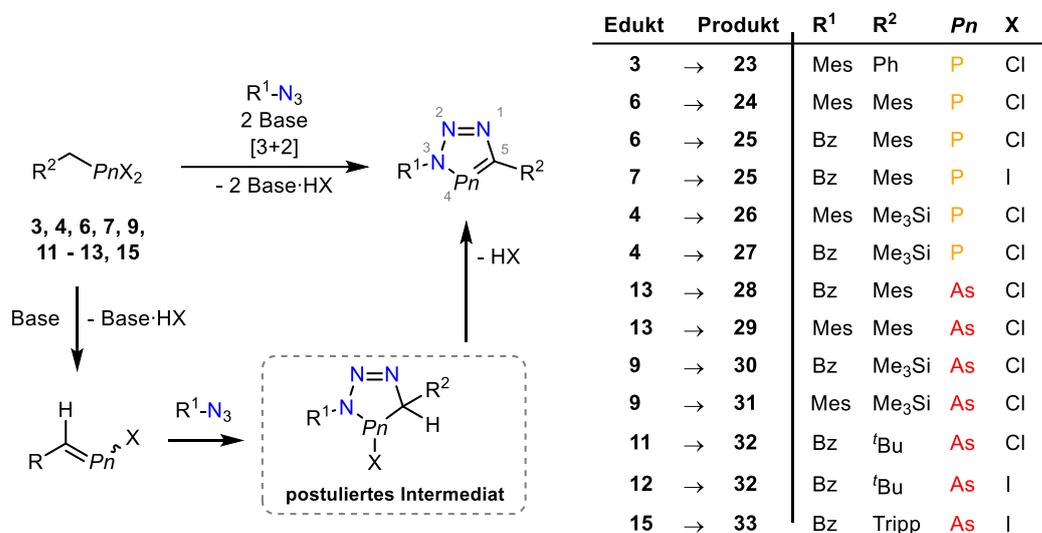


Abbildung 2.12: Fehlordnungsbedingte Unterschiede in den Bindungslängen (Å) und den N1-As1-C1-Winkeln (°) in den Triazaarsolingen von Müller^[29] und in **21** (Hauptkonformation im Kristall).

2.1.2.5 Reaktionen mit den Dihalophosphanen **3**, **4**, **6**, **7**, **9** und -arsanen **11**, **12**, **13**, **15**

Eine neue vielseitige Möglichkeit zur Einführung von neuen Substituenten in der 5-Position von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen und -arsolen ist durch den Einsatz der Dihalophosphane **3**, **4**, **6**, **7**, **9** und -arsane **11**, **12**, **13**, **15** gegeben. Schema 2.24 zeigt die allgemeine Reaktionsgleichung mit einer Übersicht der auf diese Art erhaltenen Verbindungen **23** - **33**. Verschiedene Reaktionsbedingungen, Lösungsmittel, Basen und Halogensubstituenten an den Dihalophosphanen und -arsanen wurden auf ihre Eignung für eine effektive und selektive Dehydrohalogenierung der Edukte überprüft. Für die Reaktionen wird die Base jeweils zu einer Lösung des Azids und der Pnictogenverbindung gegeben, damit ein gebildetes Phospha- oder Arsaalken direkt in der geplanten Cycloadditionsreaktion abgefangen werden kann. Zersetzungsreaktionen oder eine eventuell auftretende Oligomerisierung der reaktiven Intermediate (Phospha- oder Arsaalkene) sollten so unterbunden werden. Hamelin und Mitarbeiter versuchten ebenfalls durch Dehydrochlorierung mit DABCO aus vergleichbaren Dichlorophosphanen funktionalisierte Phosphaalkene zu erhalten, konnten diese aber nicht isolieren und mussten sie ebenfalls stattdessen *in situ* abfangen (siehe Kapitel 1.3.4, Schema 1.11b).^[79] In Anlehnung an diese und auch weitere Arbeiten zur Cycloadditionsreaktionen mit substituierten Phosphaalkenen kann für die hier durchgeführten Reaktionen ein kurzlebiges Intermediat postuliert werden, welches durch HCl-Eliminierung zu den Produkten aromatisiert (Schema 2.24, unterer Reaktionspfad).^[72,73] Spektroskopisch konnten weder diese cyclische Zwischenstufe noch die Phospha- und Arsaalkene nachgewiesen werden. Bei der

Beobachtung des Reaktionsverlaufs sind stets nur die Edukte und/oder die Produkte in den NMR-Spektren identifizierbar.



Schema 2.24: Neue Syntheseroute zu neuen 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen und -arsolen und zu 27^[72]

In Tabelle 2.1 sind die gescreenten Reaktionsbedingungen für die Synthesen von **23** - **33** aufgelistet, welche nicht für alle Verbindungen optimiert wurden. In dieser Arbeit konnten schon mehrfach Parallelen zwischen der Reaktivität von analogen Phosphor- und Arsenverbindungen gezogen werden. Daher wurden z.T. zunächst Bedingungen für die Herstellung von Triazaphospholen getestet. Diese lassen sich aufgrund ihrer charakteristischen chemischen Verschiebung im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum gut schon aus der Reaktionslösung detektieren. Nach dieser Voroptimierung erfolgte meist die Anpassung für die Triazaarsole, auf welchen das Hauptaugenmerk lag. Einige Einträge für die Synthesen der Triazaphosphole sind daher eher als Nachweis der Reaktivität zu verstehen (z. B. Einträge #7, #8).

Tabelle 2.1: Übersicht über die verwendeten Reaktionsbedingungen*.

#	R-PnX ₂	Dehydrohalogenierungsreagenz(ien)	Lsm.	T	t	Ausb./Anm.	Produkt gebildet?
3-Mesityl-5-phenyl-3<i>H</i>-1,2,3,4-triazaphosphol (23)							
#01	3	DABCO (3.0 Äq.)	Tol.	r.t.	24 h	n.b.	ja
#02	3	AgOTf/DABCO (exc.)	Tol.	r.t - 60 °C	24 h	-	nein
3,5-Dimesityl-3<i>H</i>-1,2,3,4-triazaphosphol (24)							
#03	6	DABCO (exc.)	DCM- <i>d</i> ₂	r.t.	12 d	n.b.	ja
#04	6	KHMDS (2.3 Äq)	Tol.	-78 °C	15 min	-	nein
3-Benzyl-5-mesityl-3<i>H</i>-1,2,3,4-triazaphosphol (25)							
#05	6	DABCO (3.0 Äq)	DME	60 °C	ü.N.	63%	ja
#06	7	DABCO (exc.)	DME	r.t.	2 h	n.b.	ja
3-Mesityl-5-(trimethylsilyl)-3<i>H</i>-1,2,3,4-triazaphosphol (26)							
#07	4	DABCO (exc.)	DCM	100 °C	17 min	n.b./MW	ja
#08	4	DABCO (2.7 Äq.)	DME	80 °C	10 min	n.b./MW	ja

3-Benzyl-5-(trimethylsilyl)-3 <i>H</i> -1,2,3,4-triazaphosphol (27) + (3-Benzyl-3 <i>H</i> -1,2,3,4-triazaphosphol (34))							
#09	4	DABCO (2.2 Äq.)	DME	60 °C	ü.N.	35%	ja (27)
#10	4	DABCO (2.2 Äq.)	DME	80 °C	ü.N.	Zers. bei Aufarb.	ja (27)
#11	4	DBU (2.0 Äq.)	DME	r.t.	35 min	Prod. Gemisch	ja/ja (27/34)
3-Benzyl-5-mesityl-3 <i>H</i> -1,2,3,4-triazarsol (28)							
#12	13	DABCO (2.2 Äq.)	DME	85 °C	50 h	45%	ja
#13	13	AgOTf/DABCO (2.0 Äq.)	Tol.	-78 °C – r.t.	o.n.	n.b.	ja
#14	13	AgOTf/DABCO (2.0 Äq.)	Tol.	r.t.	2 h	n.b.	ja
#15	13	KO ^t Bu (2.0 Äq.)	Tol.	r.t.	30 min	-	nein
#16	13	DBU (2.2 Äq.)	DME	r.t.	o.n.	-	nein
#17	13	DABCO (3.0 Äq.)	DCM	r.t.	72 h	-	nein
3,5-Dimesityl-3 <i>H</i> -1,2,3,4-triazarsol (29)							
#18	13	DABCO (2.2 Äq.)	DME	85 °C	50h	64%	ja
#19	13	DABCO (3.0 Äq.)	DCM	r.t.	72 h	-	nein
#20	13	AgOTf/DABCO (2.2 Äq.)	Tol.	r.t.	13 h	16%	ja
#21	13	DABCO (exc.)	DCM	130 °C	15 min	n.b./ MW	(ja)
#22	13	DABCO (exc.)	DME	80 °C	10 min	n.b./ MW	(ja)
#23	13	DABCO (2.2 Äq.)	DME	80 °C	1h	10% conv.	ja
3-Benzyl-5-(trimethylsilyl)-3 <i>H</i> -1,2,3,4-triazarsol (30)							
#24	9	DABCO (2.2 Äq.)	DME	80 °C	3 h	12%/ MW	ja
#25	9	DBU (2.1 Äq.)	DME	0 °C – r.t.	1 h	n.b.	ja
#26	9	DBU (1.0 Äq.)	DME	r.t.	4 d	78% conv.	ja
3-Mesityl-5-(trimethylsilyl)-3 <i>H</i> -1,2,3,4-triazarsol (31)							
#27	9	DABCO (2.2 Äq.)	DME	85 °C	24 h	66%	ja
3-Benzyl-5-(<i>tert</i> -butyl)-3 <i>H</i> -1,2,3,4-triazarsol (32)							
#28	11	DABCO (2.0 Äq.)	Diglyme	150 °C	14.5 h	n.b.	ja
#29	11	DBU (2.0 Äq.)	DME	r.t.	1 h	-	nein
#30	11	DABCO (2.0 Äq.)	DME	85 - 120 °C	3 d	Spuren	ja
#31	12	DABCO (2.2 Äq.)	DME	80 - 100 °C	65 h	7%	ja
3-Benzyl-5-(2,4,6-triisopropylphenyl)-3 <i>H</i> -1,2,3,4-triazarsol (33)							
#32	15	DABCO (2.0 Äq.)	DME	60 °C	64 h	21%	ja

*Abkürzungen: Lsm. = Lösungsmittel; Ausb./Anm. = Ausbeute/Anmerkung; exc. = Überschuss; n.b. = nicht bestimmt; ü.N. = über Nacht; MW = in Mikrowelle durchgeführt Azide und Dihalopnictogene wurden im Verhältnis 1:1 zusammengegeben; Für die Reaktionen mit einer Kombination aus AgOTf/DABCO wurde zunächst AgOTf und nach 10 min – 2 h rühren DABCO hinzugegeben. Die jeweils besten Ergebnisse sind fett gedruckt.

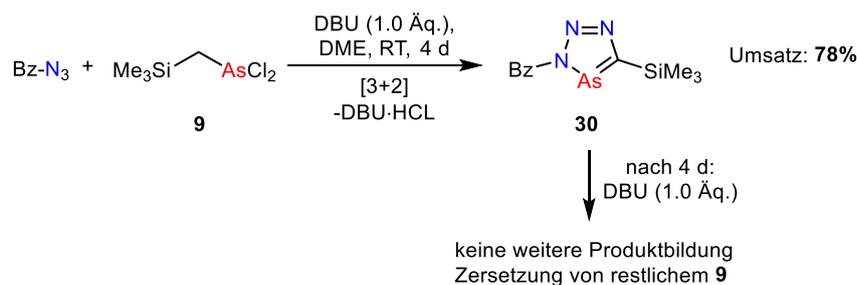
2.1.2.6 Einfluss der Base

Der Einsatz anionischer, starker Basen wie KO^tBu (Kalium-*tert*-butanolat) und KHMDS (Kaliumhexamethyldisilazid) führt zur Zersetzung der Edukte oder auch, wie schon in der Literatur beschrieben, zur Chloridsubstitution anstatt der Deprotonierung (#4, #15).^[162–164] Nach der Umsetzung von **6** mit KHMDS bei tiefen Temperaturen ist z.B. nur ein einziges Signal bei $\delta = 154.8$ ppm im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum auszumachen, was durch eine Substitution der Chloridionen gegen Bis(trimethylsilyl)amin erklärbar ist. Das stark hochfeldverschobene Signal liegt auch nicht in dem Bereich, der für Triazaphosphole üblich ist (siehe Kapitel 2.1.2.11).

Für die als nicht nukleophil bekannte starke Base DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) ist seit längerem bekannt, dass sie nukleophil mit Chlorophosphanen reagiert und onio- oder dioniosubstituierte Phosphansalze bildet.^[162,163] Auch Grützmacher und Mitarbeiter berichteten, dass es beim Versuch $\text{Ph}_3\text{C-CH}_2\text{-PCl}_2$ mit DBU in P=C-CPh_3 zu überführen zur Ausbildung solcher Salze kommt.^[164] Es ist daher zunächst nicht überraschend, dass die Verwendung von DBU mit $^t\text{Bu-CH}_2\text{-AsCl}_2$ (**11**, #29) und $\text{Mes-CH}_2\text{-AsCl}_2$ (**13**, #16) (und natürlich den zugehörigen Aziden) nicht zu Triazaarsolen führt. Die Pnictogenedukte zersetzen sich bereits bei Raumtemperatur. Interessanterweise können aber in Kombination mit den silylfunktionalisierten Verbindungen **4** und **9** ($\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{-PnCl}_2$, $\text{Pn} = \text{P, As}$) das Triazaphosphol **27** (#11) und das Triazaarsol **30** (#25, #26) entstehen. Hinzu kommt, dass bei der Bildung von **27** das Triazaphosphol **34** (3-Benzyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol) als Nebenprodukt (Verhältnis 1:1) gebildet wird. Formal sollte **34** in einer Protodesilylierungsreaktion aus **27** erzeugt werden können. Diese Substitution an Triazaphospholen in der 5-Position konnte bisher nicht erreicht werden und wird später noch einmal diskutiert (siehe Kapitel 2.1.4).

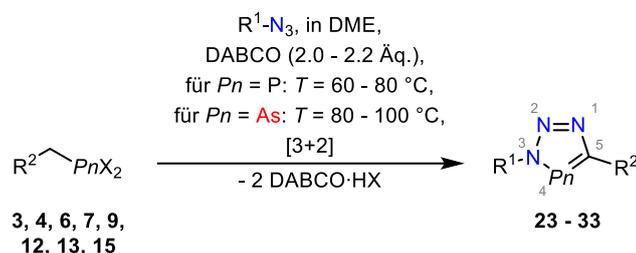
2.1.2.7 Hinweise auf die reaktive Spezies

Es war nicht möglich, die reaktive Pnictogenspezies in den Cycloadditionsreaktionen zweifelsfrei zu identifizieren. Eine Variation der Äquivalente an Base (DBU), welche zur *in situ* Dehydrohalogenierung eingesetzt wurde, liefert dennoch erste Hinweise: Der Umsatz zu **30** liegt laut ¹H-NMR-Spektrum beim Einsatz von zwei Äquivalenten DBU nach einer Stunde final bei nur zu ca. 6% (#25), obwohl das Edukt **9** vollständig verbraucht ist. Mit einem Äquivalent DBU werden die Ausgangsverbindungen langsam umgesetzt und nach 4 Tagen liegt der Umsatz bei 78% (#26, Schema 2.25). Es ist denkbar, dass mit zwei Äquivalenten der starken Base DBU eine zweifache Dehydrochlorierung an $\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{-AsCl}_2$ stattfindet. Als Folge wäre ein sehr instabiles Arsaalkin gebildet worden, welches sich dann größtenteils zersetzt und zum Teil zu **30** reagiert. Der Umsatz von 78% unter Verwendung von nur einem Äquivalent DBU weist darauf hin, dass für die Cycloadditionsreaktion das *in situ* entstandene Arsaalkin die reaktive Spezies ist. Es wäre sonst ein Umsatz von <50% zu erwarten, wenn DBU beide Äquivalente HCl von **9** eliminieren müsste. Für den Aromatisierungsschritt zum Triazaarsol, bei welchem noch HCl eliminiert wird (siehe Intermediat in Schema 2.24), scheint überschüssiges (bzw. ein zweites Äquivalent) DBU nicht erforderlich zu sein. Die Reaktionsmischung enthält auch nach vier Tagen noch nicht-reagiertes **9** und Benzylazid. Die Zugabe eines weiteren Äquivalents an DBU führt aber nicht zu mehr **30**, sondern direkt zur Zersetzung von **9**.



Schema 2.25: Synthese von **30** mit der Base DBU und Umsatz laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

2.1.2.8 Optimierte Reaktionsbedingungen und Einfluss des Lösungsmittels und des Substitutionsmusters



Schema 2.26: Allgemeine optimierte Reaktionsbedingungen zur Synthese von neuen 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen und -arsolen und für **27**^[72]

Mit dem tertiären Amin **DABCO** (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) können alle der in Schema 2.24 gelisteten Substrate zu den entsprechenden Triazaphospholen und Arsolen umgesetzt werden (#1, #3, #5, #8, #9, #12, #24, #27, #31, #32). Erfolgreiche Dehydrochlorierungen von funktionalisierten Alkyldichlorophosphanen mit DABCO sind schon zuvor berichtet worden.^[39,79,164] Reaktion zu den Triazaphospholen laufen mit dieser Base teilweise schon bei Raumtemperatur (#1) ab, jedoch zum Teil sehr langsam (#03). Effizienter ist eine Reaktionstemperatur von $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, bei welcher die Reaktionen dann über Nacht vollständig abgelaufen waren (#5, #9). Im Unterschied dazu sind für die Triazaarsolsynthese ausgehend von den Dichloroarsanen **9** und **13** ($\text{R-CH}_2\text{-AsCl}_2$ mit $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$ (**9**), Mes (**13**)) Reaktionstemperaturen von $T = 80 - 85 \text{ }^\circ\text{C}$ erforderlich, wobei Reaktionsdauern von ein bis drei Tagen beobachtet werden (#12, #18, #27). Bei kürzeren Reaktionszeiten ist unter diesen Bedingungen der Umsatz zum Produkt nicht vollständig (#22, #24). Generell wird die Tendenz beobachtet, dass mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten die Reaktionen schneller und unter milderem Bedingungen ablaufen, wie z. B. bei der Synthese des 5-Phenyl-funktionalisierten Triazaphosphols (#1) ausgehend von **3** ($\text{Ph-CH}_2\text{-PCl}_2$). Für sterisch stark anspruchsvolle Substituenten wie bei u.a. **11** ($t\text{Bu-CH}_2\text{-AsCl}_2$, #28 - #30) ist das Gegenteil der Fall. Bei $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgt keine Reaktion und bei einer Temperatur von $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Druckgefäß sind nach drei Tagen nur Spuren des Produkts **32** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung auszumachen. Im strukturell zu DME verwandten, aber deutlich höher siedenden Lösungsmittel Diglyme (Diglyme = Bis(2-methoxyethyl)ether, $\text{Sdp}_{\text{Diglyme}}: T = 163 \text{ }^\circ\text{C}$; Sdp_{DME} :

$T = 84\text{ °C}$)^[165] kann **32** bei $T = 150\text{ °C}$ aus **11** erhalten werden. Unter diesen harschen Bedingungen ist die Reaktion jedoch nicht so selektiv, wie es z.B. für **28**, **29** oder **31** der Fall war, was am Auftreten von unidentifizierten Nebenprodukten ersichtlich ist.

Die Tripp-^[137] und die *tert*-butyl-substituierten Dichloroarsane **11** und **14** sind aufgrund ihrer hohen Stabilität gegenüber DABCO damit zunächst eher ungeeignete Vorstufen für Triazaarsolsynthesen. Aus **11** und **14** können jedoch leicht die analog substituierten Diiodoarsane **12** und **15** gewonnen werden (siehe Kapitel 2.1.1), mit welchen dann die Synthesen der Triazaarsole **32** (#31) und **33** (#32) möglich sind (Abbildung 2.13). Die bei der Synthese stattfindende formale Eliminierung der, auch im Vergleich zu HCl, starken Säure HI könnte hier den Unterschied ausmachen. Iodidionen sind weiterhin auch als bessere Abgangsgruppen als Chloridionen bekannt. Der Vergleich der Reaktivität von Mes-CH₂-PCl₂ (**6**) und Mes-CH₂-PI₂ (**7**) bei der Triazaarsolsynthese von **25** zeigt, dass mit dem Diiodophosphan die Reaktion bereits nach zwei Stunden bei Raumtemperatur beendet ist (#6). Im Verlauf der Reaktion ist gut zu erkennen, wie sich die durch **7** gelb gefärbte Lösung mit zunehmender Produktbildung langsam entfärbt. Mit dem Edukt **6** ist ein Erhitzen bei $T = 60\text{ °C}$ über Nacht erforderlich (#5). Für beide Edukte ist am Reaktionsende im ³¹P{1H}-NMR-Spektrum ein Umsatz zum Produkt von 92% zu erkennen.

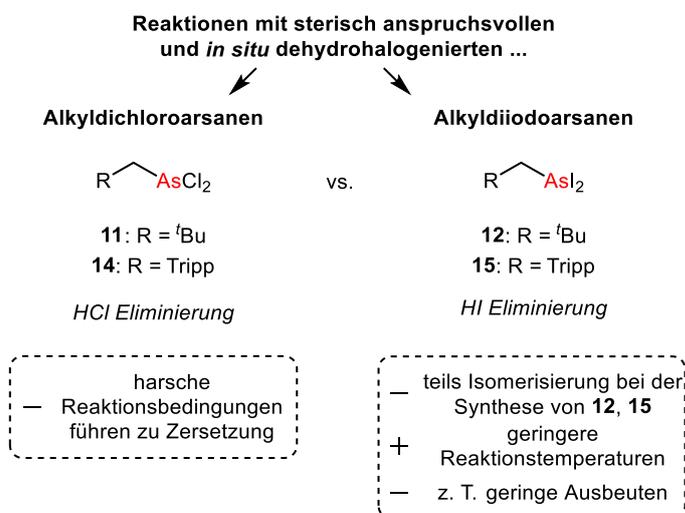
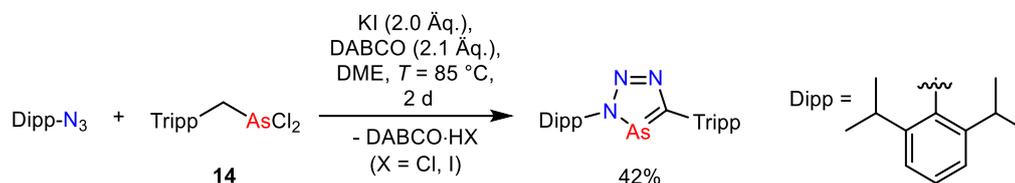


Abbildung 2.13: Unterschiede in der Reaktivität von **11** und **14** gegenüber **12** und **15**.

Aus den hier durchgeführten Untersuchungen (#31, #32) und aus den Ergebnissen der im Arbeitskreis Müller durchgeführten Arbeiten von Sander ist aber ersichtlich, dass die Verwendung der Diiodoarsane mit weniger zufriedenstellenden Produktausbeuten (7% - 21%) einhergeht. Eine Möglichkeit, diesen Nachteil zu umgehen bzw. sogar die separate Synthese der Diiodoarsane zu vermeiden, wurde ebenfalls von Müller und Sander angewendet. Wie aus Schema 2.27 ersichtlich, wird zur Reaktion von Dipp-N₃ und Dichloroarsan **14** Kaliumiodid gegeben, um den Halogenaustausch *in situ* durchzuführen. Damit vereinfacht sich die Syntheseroute und auch die

Ausbeute wird verbessert. Letzteres wird aber auch zum Teil auf optimierte Aufarbeitung zurückgeführt.^[137] Ob mit dieser Verfahrensweise auch die Synthesen ausgehend von ^tBu-CH₂-AsCl₂ (**11**) optimiert werden können wurde bislang nicht untersucht.



Schema 2.27: Verbesserung der Reaktivität von **14** durch Zusatz von KI.^[137]

Ein Protokoll zur Synthese von Phosphaalkinen verwendet Silbertriflat und DABCO zu Dehydrochlorierung von Dichlorphosphanen (siehe Kapitel 1.2.2).^[49] Eine Adaption dieser Route zur Arsaalkinsynthese war hingegen nicht erfolgreich, weil unselektive Zersetzungsreaktionen auftreten (siehe Kapitel 2.1.1.6). Eine erneute Durchführung der Reaktion, jedoch in Gegenwart eines Azids als Abfangreagenz, ermöglicht bemerkenswerterweise die Herstellung der Triazaarsole **28** (#13, #14) und **29** (#20). Zu einer Lösung von Mes-CH₂-AsCl₂ (**13**) und dem Azid (Mes-N₃ oder Bz-N₃) wird dafür bei Raumtemperatur zunächst Silbertriflat und etwas später DABCO gegeben. ¹H-NMR-Spektren zur Reaktionskontrolle verraten, dass die Reaktionen zu den Triazaarsolen schon nach 1.5 h nahezu abgeschlossen ist, es aber auch zur Bildung von Nebenprodukten kommt. Die Tatsache, dass sich **28** und **29**, wenn auch in geringen Ausbeuten, formen könnte ein Hinweis darauf sein, dass sich das kurzlebige As≡C-Mes bildet und teilweise mit dem Azid reagiert. Das Auftreten einer Arsaalkenzwischenstufe mit gleicher Reaktivität ist ebenfalls nicht auszuschließen, denn auch Triflatgruppen sind als gute Abgangsgruppen bekannt. Insgesamt ist Zugabe von Silbertriflat durch die geringen Ausbeuten und vielen Nebenreaktionen für die Triazaarsolsynthese nicht empfehlenswert.

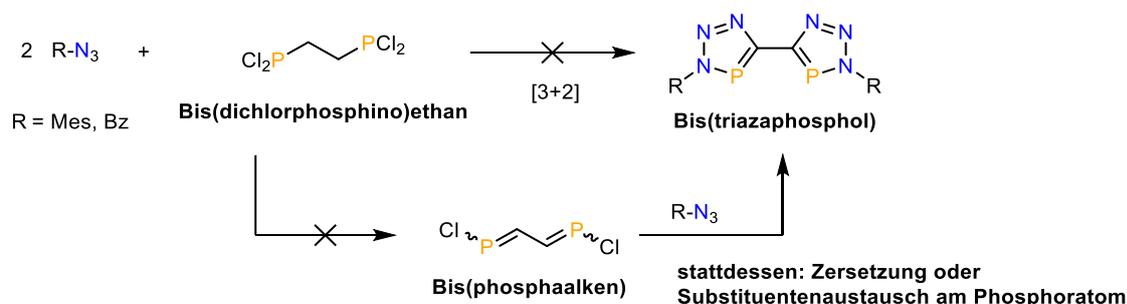
Auch wenn kein umfassendes Screening zum Vergleich von Lösungsmitteln durchgeführt wurde, ist DME für einen Großteil der Substrate eine sehr gute Wahl (#5, #8 #9, #13, #18, #24, #27), bei welcher sich die Produkte mit hoher Selektivität bilden. Andere gebräuchliche Ether, wie Et₂O haben einen zu geringen Siedepunkt und in THF kann es mit Phosphanen und Arsanen erfahrungsgemäß zur Polymerisation des Lösungsmittels kommen. Durch die Dehydrohalogenierung wird während der Reaktion viel Aminsalz (z.B. DABCO·HX mit X = Cl, I) frei, welches in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol zu Problemen beim Rühren führt. In DME löst sich diese Salze zumindest teilweise und auch bei den Reaktionen mit Zusatz von KI ist die erforderliche partielle Solvatisierung des Kaliumsalzes durch die Donoreigenschaften von DME gegeben.

Zum effizienten Screening von Synthesebedingungen wurden Reaktionen zum Teil in der Mikrowelle (*Anton Paar Monowave 300*) durchgeführt. Durch die erforderlichen Reaktionszeiten von ein bis drei Tagen und das begrenzte Volumen von nur 20 ml in den Mikrowellendruckgefäßen ist diese

Methode unpraktikabel, vor allem aufgrund der voluminösen Ammoniumsalze, die als Beiprodukt entstehen. Die Reaktionen in DCM führen meist beim Erhitzen zu signifikanten Mengen des quaternisierten Ammoniumsalzes $[N(CH_2CH_2)_3NCH_2Cl]Cl$, welche durch die Reaktion des Lösungsmittels mit DABCO gebildet werden (Menschutkin-Reaktion).^[166]

2.1.2.9 Limitierende Faktoren

Die Möglichkeit, Alkyldichlorophosphane als Syntheseäquivalente für substituierte Phosphaalkine bei der Triazaphospholsynthese zu verwenden, stellt meist eine signifikante präparative Vereinfachung dar. Besonders deutlich wird dieser Umstand an $Ph-CH_2-PCl_2$ (**3**), denn das zugehörige Phosphaalkin $P\equiv C-Ph$ ist nur in einem aufwändigen Thermolyseverfahren herstellbar und zerfällt schon oberhalb von $T = -50\text{ }^\circ\text{C}$. Das extrem schwer zugängliche und daher bisher nur massenspektrometrisch charakterisierte Bisphosphaalkin $P\equiv C-C\equiv P$ ist bis heute immer wieder Gegenstand (meist) theoretischer Untersuchungen.^[167] Es bot sich in diesem Zusammenhang an, zu untersuchen, ob man nicht etwa das kommerziell erhältliche Bis(dichlorophosphino)ethan ($Cl_2P-CH_2-CH_2-PCl_2$) als Syntheseäquivalent für dieses schwer greifbare Phosphaalkin einsetzen könne (Schema 2.28). In der Tabelle 2.2 sind eine Reihe von Reaktionsbedingungen gelistet, welche in Temperatur, Lösungsmittel und Dehydrohalogenierungsreagenz variieren und für diese Reaktion erprobt wurden. Es konnte aber bei keiner Reaktion ein Bis(triazaphosphol) dargestellt werden. Es kommt meist zur Zersetzung des Phosphans, möglicherweise auch durch unselektive Substituentenaustauschreaktionen am Phosphor.

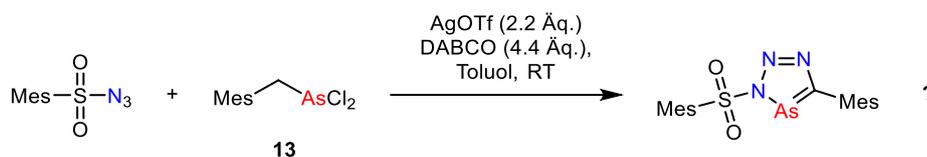


Schema 2.28: Versuch der Synthese von Bis(triazaphospholen).

Tabelle 2.2: Übersicht über die Reaktionsbedingungen zum Versuch der Synthese von Bis(triazaphospholen).

#	Azid	Dehydrohalogenierungsreagenz(ien)	Lsm.	T	t	Produkt gebildet?
3,3'-Dimesityl-3<i>H</i>,3'<i>H</i>-5,5'-bi(1,2,3,4-triazaphosphol)						
#33	Mes-N ₃	AgOTf/DABCO (je 8.0 Äq.)	Tol.	-40 °C – r.t.	14 h	nein
#34	Mes-N ₃	DBU (4.4 Äq.)	Tol.	-78 °C	2 h	nein
#35	Mes-N ₃	K ₂ CO ₃	Tol.	-78 °C	14 h	nein
#36	Mes-N ₃	AgOTf/DABCO (je 4.4 Äq.)	Tol.	-78 °C	3 h	nein
#37	Mes-N ₃	DBU (exc.)	DCM	r.t.	1 h	nein
#38	Mes-N ₃	AgOTf/DABCO (je 4.4 Äq.)	Tol.	r.t.	3 h	nein
#39	Mes-N ₃	DABCO (je 4.4 Äq.)	DCM	100 °C	10 min	nein
#40	Mes-N ₃	DABCO (je 4.4 Äq.)	DCM	80 °C	10 min	nein
#41	Mes-N ₃	DABCO (je 4.4 Äq.)	DCM	80 °C	30 min	nein
#42	Mes-N ₃	DABCO (je 4.4 Äq.)	DME	80 °C	10 min	nein
#43	Mes-N ₃	DABCO (je 4.4 Äq.)	DME	80 °C	15 min	nein
3,3'-Dibenzyl-3<i>H</i>,3'<i>H</i>-5,5'-bi(1,2,3,4-triazaphosphol)						
#44	Bz-N ₃	AgOTf/DABCO (je 4.4 Äq.)	Tol.	r.t.	2h	nein

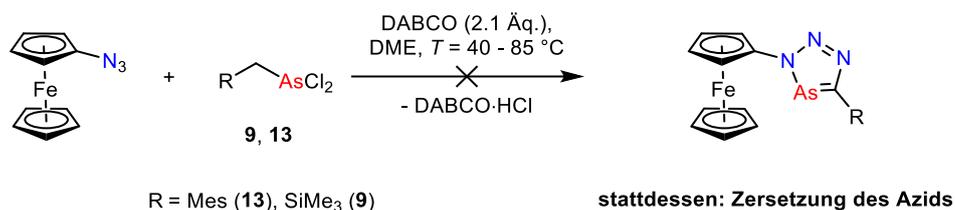
Kürzlich zeigten Müller *et al.*, dass eine Au(I)-vermittelte N₂-Eliminierung in mesitylsulfonylsubstituierten Triazaphospholen möglich ist. Aus zwei Triazaphospholeinheiten wird dabei in dieser Eintopfreaktion ein N₂P₂-Heterozyclus dargestellt.^[168] Um zu ergründen, ob Triazaarsole eine vergleichbare Reaktivität aufweisen, wurde versucht das 5-Mesityl-3-(mesitylsulfonyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol darzustellen (Schema 2.29). Im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung finden sich Signale bei $\delta = 2.67$, 2.52, 2.30 und 2.18 ppm, welche den Methylgruppen der beiden Mesitylgruppen des Triazaarsols zugeordnet werden könnten. Aufgrund der großen Anzahl an weiteren unidentifizierten Signalen war eine eindeutige Identifizierung jedoch nicht möglich. Eine Wiederholung der Reaktion mit den zuvor genannten optimierten Reaktionsbedingungen für die Synthesen von Triazaarsolen (d. h. ohne AgOTf) ausgehend von **13** scheint sinnvoll. Diese könnten zu einer selektiveren Produktbildung führen.



Schema 2.29: Versuch der Synthese vom 5-Mesityl-3-(mesitylsulfonyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol.

Temperatursensitive Azide können ein weiterer limitierender Faktor sein. Durch eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe Heretsch wurde von Kleoff freundlicherweise Azidoferrocen zur Verfügung gestellt, welches sich ab ca. $T = 60$ °C zersetzt.^[169] Für die Reaktion mit **9** oder mit **13** wurde daher die Reaktionstemperatur schrittweise von $T = 40$ °C auf $T = 85$ °C erhöht. Leider zersetzt sich das Azid, bevor es zur Cycloadditionsreaktion kommt. Die Zugabe von KI zur Reaktionslösung (*vide*

supra) könnte eine Synthese von ferrocensubstituierten Triazaarsolen unter milderen Bedingungen ermöglichen. Eine Überprüfung dieser Vermutung steht noch aus.



Schema 2.30: Versuch der Synthese von ferrocensubstituierten Triazaarsolen.

Abschließend wurden erfolglos Versuche unternommen unter den optimierten Reaktionsbedingungen aus den Alkyldichlorostibanen Me₃Si-CH₂-SbCl₂, Mes-CH₂-SbCl₂ (**16**) oder Tripp-CH₂-SbCl₂ (**17**) mit Benzylazid oder Mesitylazid die bisher unbekannten *3H*-1,2,3,4-Triazastibole herzustellen.

2.1.2.10 Isolation der Produkte aus der Reaktionslösung

Nach Abschluss der optimierten Reaktionen bestehen die Lösungen meist aus etwas überschüssigem DABCO, DABCO-Salzen, dem Produkt, teils geringen Mengen an nicht umgesetztem Azid und weiteren kleinen Verunreinigungen. Von den Triazaphosphen und -arsolen sind einige luftstabil und können problemlos unter Normalbedingungen aufgearbeitet werden. Die Me₃Si-substituierten Arsole und Phosphole sind empfindlich gegenüber der Handhabung unter nicht inerten Bedingungen. **9** (#24) wurde an der Luft aufgearbeitet und hat daher auch eine vergleichsweise niedrige Ausbeute. Im ersten Aufarbeitungsschritt wird das polare Lösungsmittel DME und andere flüchtige Bestandteile im Hochvakuum von der Reaktionslösung entfernt. Chromatographie des gesamten Rückstands über Silica mit *n*-Pentan ermöglicht zunächst verbliebenes Azid zu eluieren. Das Produkt kann anschließend gut mit reinem DCM eluiert werden. Es ist anzumerken, dass sowohl das Azid als auch das Produkt jeweils mit viel Lösungsmittel von der Chromatographiesäule eluiert werden und dieser Schritt eher einer Filtration ähnelt. DABCO, die DABCO-Salze und auch die meisten Verunreinigungen verbleiben auf der Säule. Das Waschen mit *n*-Pentan oder die Umkristallisation aus Acetonitril oder *n*-Pentan ergibt die Triazaphosphole und -arsole meist als farblose bis schwach gelbliche Feststoffe oder Kristalle. Der letzte Schritt ist analog zur Aufarbeitung von Triazaphosphen und -arsolen, welche direkt aus Phospha- oder Arsaalkinen und Aziden dargestellt werden.^[16,29,76] Ein Chromatographieschritt ist bei den direkten Synthesen meist nicht nötig.^[29]

Für das 5-*tert*-Butyl-substituierte Triazaarsol **32** (#28) wurde festgestellt, dass es sich bei *T* = 40 °C im Hochvakuum (1x10⁻³ mbar) sublimieren lässt. **31** (3-mesityl-5-SiMe₃-substituiert) hingegen kann bei gleichen Bedingungen nicht sublimiert werden. **28** (3-benzyl-5-mesityl-

substituiert) sublimiert ab $T = 80\text{ °C}$ im Hochvakuum. Eine weiterführende Untersuchung von Sublimationstemperaturen wurde nicht vorgenommen.

2.1.2.11 Charakterisierung der Triazaphosphole und -arsole

Das Signal eines von Märkl dargestellten Triazaphosphols mit Phenylsubstituenten in der 3- und in der 5-Position zeigt eine chemische Verschiebung von $\delta = 171.0\text{ ppm}$ im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.^[73] Dazu passt das Signal des ebenfalls 5-Phenyl-substituierten Triazaphosphols **23** bei $\delta = 177.5\text{ ppm}$ und auch die Verschiebungen der 5-Mesityl-substituierten Verbindungen **24** und **25**, welche ebenfalls in diesem Bereich liegen (**24**: $\delta = 182.8\text{ ppm}$, **25**: $\delta = 178.7\text{ ppm}$; Abbildung 2.14, oben). Das 3-Methyl-5-Mesityl-Triazaphosphol von Regitz passt mit einem Signal bei $\delta = 182.5\text{ ppm}$ auch sehr gut in die Reihe.^[170] Wie schon zuvor berichtet wurde, sorgt der Einfluss einer Silylsubstitution an Triazaphospholen für eine deutliche Verschiebung des ^{31}P -Signals ins Tieffeld.^[112] Für **26** und die literaturbekannte Verbindung **27**^[72] sind die Signale deshalb bei $\delta = 215.6$ und 214.0 ppm zu finden. Im ^1H -NMR-Spektrum von **23** können die *ortho*-Protonen der Phenylgruppe aufgrund der Nähe zum aromatischen Triazaphospholring im stark entschirmten Bereich bei $\delta = 8.06\text{ ppm}$ gefunden werden und auch die Signale der Mesitylgruppe passen sehr gut zu den Literaturwerten (Abbildung 2.14, unten).^[73,170]

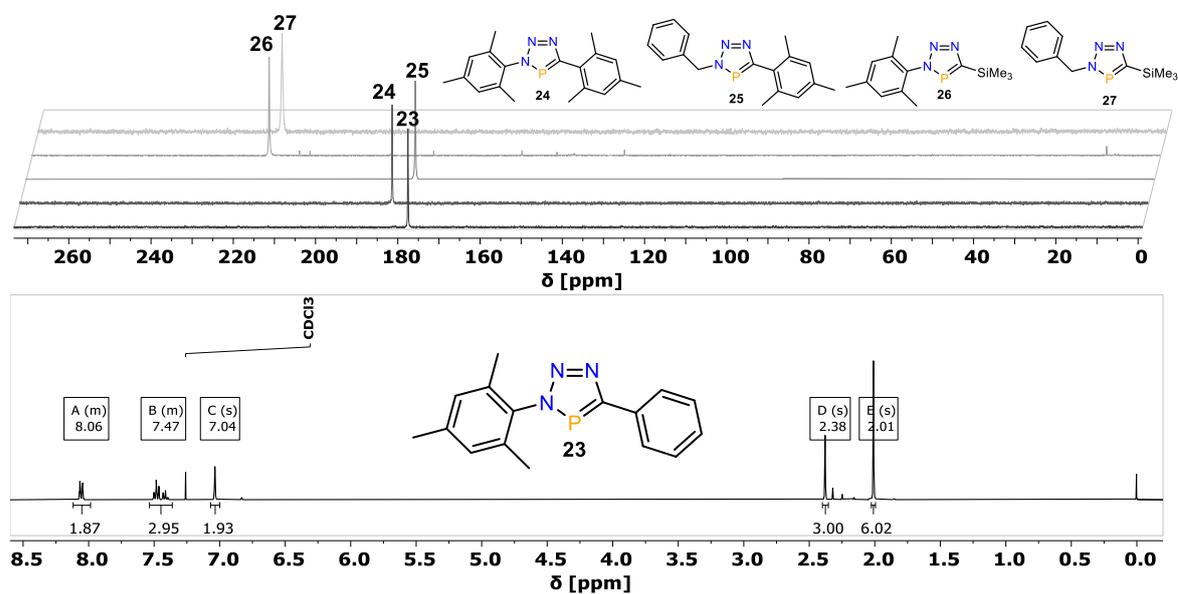


Abbildung 2.14: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **23** - **27** (oben) und ^1H -NMR-Spektrum von **23** in CDCl_3 (unten).

Die Synthese der jeweils identisch substituierten Triazaphosphole und -arsole **25** und **28** erlaubt den direkten Vergleich der Verbindungen im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 2.15). Die Spektren sind nahezu identisch, bis auf das Signal der Methylenbrücke der Benzylgruppe beim

Triazaphosphol, welches, wie auch in ähnlichen Verbindungen aus der Literatur, zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von ${}^3J_{\text{PH}} = 6.7 \text{ Hz}$ aufspaltet.^[29,73]

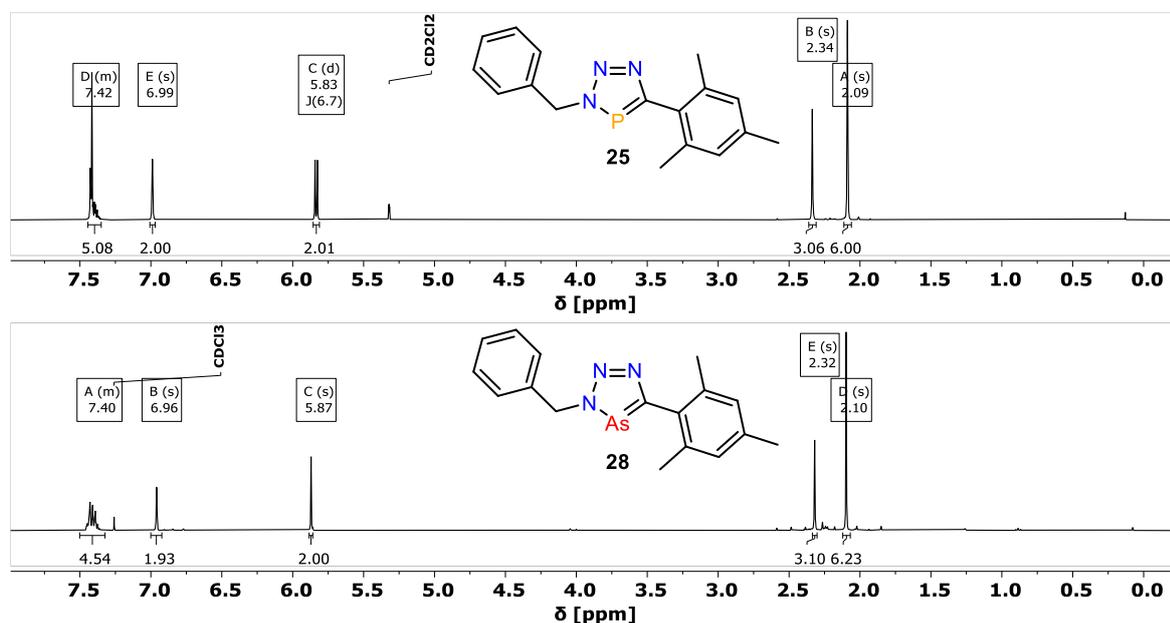


Abbildung 2.15: ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **25** in $\text{DCM-}d_2$ (oben) und **28** in CDCl_3 (unten).

Die ebenfalls gleich substituieren und silylfunktionalisierten Triazaphosphole und -arsole **27** und **36** zeigen ebenso sehr ähnliche Spektren (Abbildung 2.16). Die Protonen der Me_3Si -Gruppe erfahren im Vergleich zu Edukten eine Verschiebung zum entschirmten Bereich zu $\delta = 0.36 \text{ ppm}$ (**27**) und $\delta = 0.37 \text{ ppm}$ (**36**), wobei ersteres Signal durch die Phosphorkopplung zusätzlich zu einem Dublett mit ${}^4J_{\text{PH}} = 0.6 \text{ Hz}$ aufspaltet.

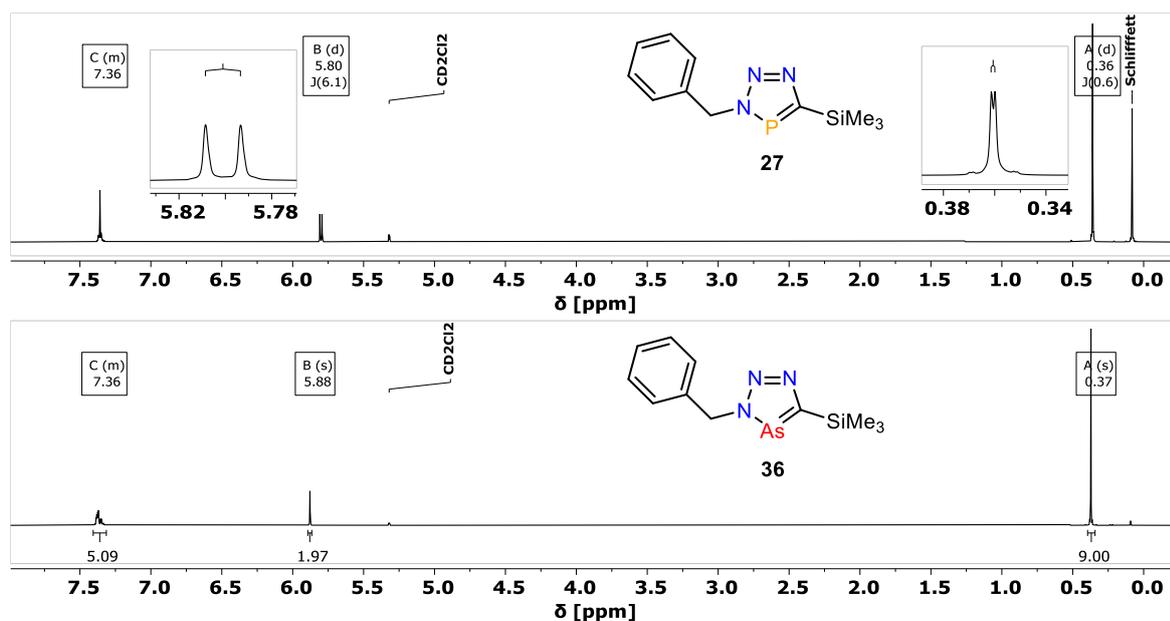


Abbildung 2.16: ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **27** in $\text{DCM-}d_2$ (oben) und **36** in $\text{DCM-}d_2$ (unten).

Die Verschiebungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **26** und **31** (3-Mesityl- und 5-Trimethylsilylfunktionalisiert) passen sehr gut zu den zuvor gezeigten Spektren, wobei anzumerken ist, dass **26** hier noch mit wenig Mesitylazid verunreinigt ist (Abbildung 2.17). Im Unterschied zu **27** zeigt **26** für die Me_3Si -Gruppe kein Dublett, sondern ein Singulett, wodurch interessanterweise die Protonen-Spektren von **26** und **31** ununterscheidbar werden.

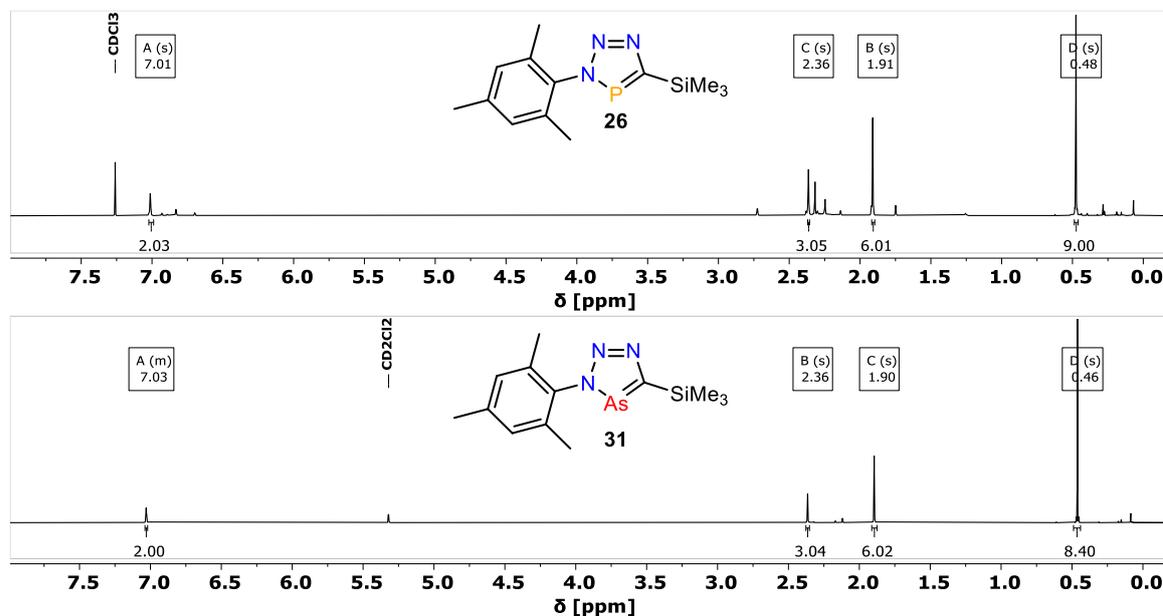


Abbildung 2.17: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **26** in CDCl_3 (oben) und **31** in DCM-d_2 (unten).

24 und **29** sind von zwei magnetisch nicht identischen Mesitylgruppen substituiert, welche in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren Singulets mit ähnlichen Verschiebungen hervorrufen (Abbildung 2.18).

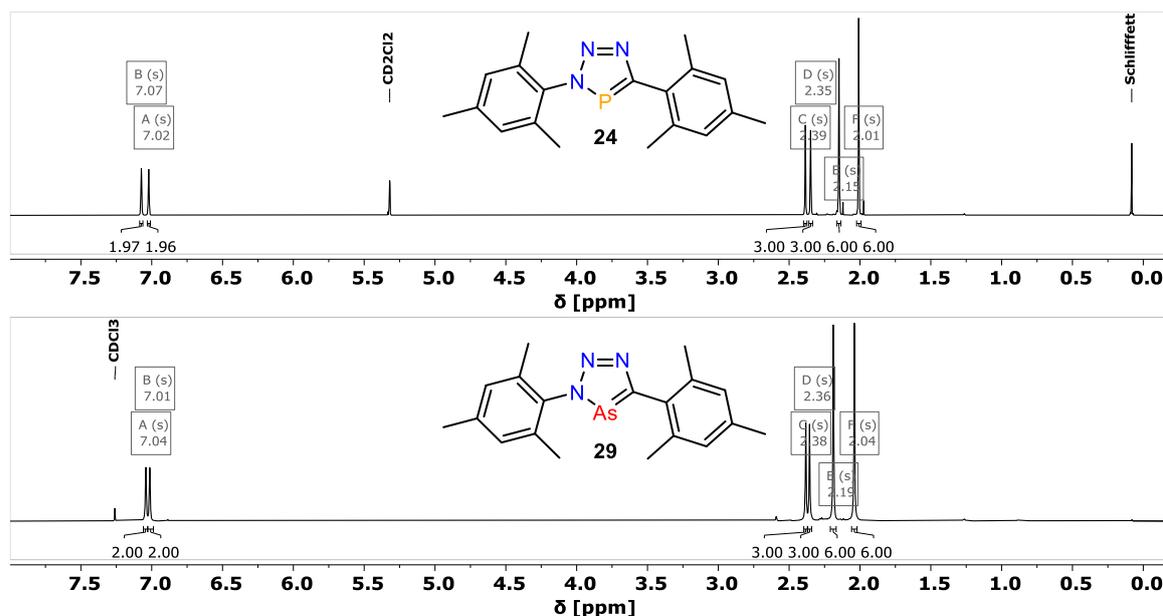


Abbildung 2.18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **24** in DCM-d_2 (oben) und **29** in CDCl_3 (unten).

Das Signal für die *tert*-Butylgruppe von **32** ist bei $\delta = 1.43$ ppm zu beobachten und damit auch identisch zum analogen Triazaphosphol (Abbildung 2.19, oben).^[111,171] Die verschiedenen Isopropylgruppen der Triisopropylphenylgruppe von **33** erzeugen erwartungsgemäß zwei Sets an Signalen mit jeweils einem Dublett und einem Heptett und passenden Kopplungskonstanten (Abbildung 2.19, unten).

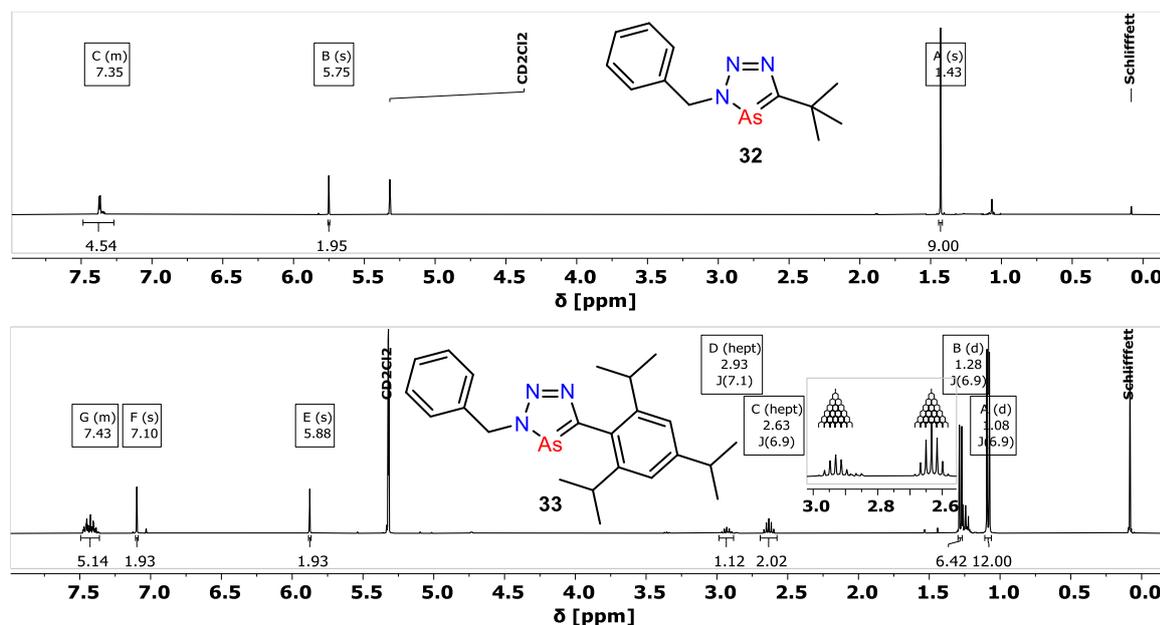


Abbildung 2.19: ^1H -NMR-Spektren von **32** (oben) und **33** (unten) in $\text{DCM-}d_2$.

In der Vergangenheit konnten bereits eine Vielzahl an (häufig) 5-*tert*-Butyl oder 5- Me_3Si -substituierten Triazaphospholen kristallographisch charakterisiert werden. Obwohl schon seit 1998 einige wenige mesitylsubstituierte Triazaphosphole bekannt sind, wurden diese noch nicht durch eine Röntgenstrukturanalyse beschrieben.^[170] Diese wurden durch die Reaktion des Mesitylphosphaalkins ($\text{P}\equiv\text{C-Mes}$) mit organischen Aziden erhalten. $\text{P}\equiv\text{C-Mes}$ war bis vor kurzem wesentlich schwieriger zu synthetisieren als das thermisch ungewöhnlich stabile *tert*-Butyl- und Trimethylsilylphosphaalkin. Daher finden sich vergleichsweise weniger Arbeiten bzw. veröffentlichte Molekülstrukturen im Kristall zu dieser Verbindung. Mit der in dieser Arbeit gezeigten Syntheseroute ist dagegen ein einfacher Zugang zu 5-Mesityl-substituierten Triazaphospholen gegeben und mit den Derivaten **24** und **25** konnten diese erstmals kristallographisch beschrieben werden. In **24** ist die C1-gebundene Mesitylgruppe um 75.5° zur Ringebene verdreht und in **25** um 44.1° . Weitere strukturelle Parameter und die R_1 -Werte sind in der Tabelle 2.3 gelistet, wobei die Bindungslängen und -winkel der Triazaphospholringe ausgezeichnet mit Literaturwerten übereinstimmen.^[10,111,172]

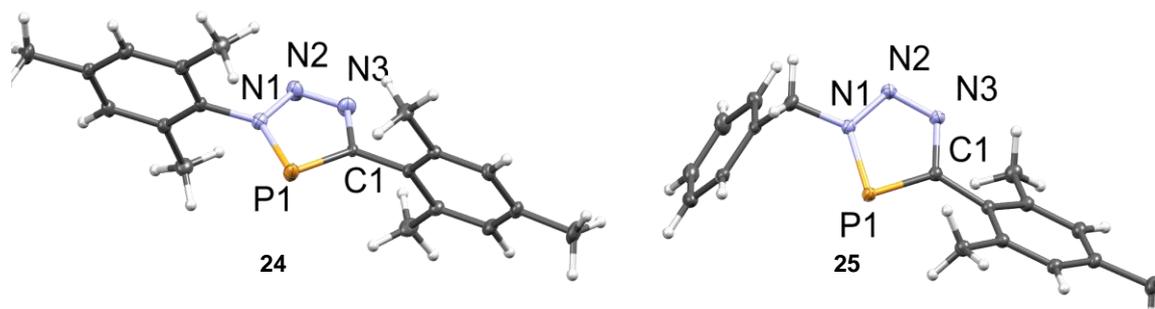


Abbildung 2.20: Molekülstrukturen der Triazaphosphole **24** und **25** im Kristall.

Alle aus **9**, **11** (bzw. **12**) und **13** ($R\text{-CH}_2\text{-AsCl}_2$ mit $R = \text{Me}_3\text{Si}$ (**9**), $t\text{Bu}$ (**11**); Mes (**13**); $t\text{Bu-CH}_2\text{-AsI}_2$ (**12**)) erzeugten Triazaarsole (**28** - **32**) wurde ebenfalls kristallographisch charakterisiert. Die Molekülstrukturen sind in der Abbildung 2.21 dargestellt und ausgewählte Struktureigenschaften in der Tabelle 2.3 zusammengefasst. Die Bindungslängen und -winkel der Triazaarsolringe stimmen für alle Verbindungen sehr gut mit den Werten der bekannten supermesitylsubstituierten Triazaarsole überein.^[29,76] Die Torsionswinkel der Triazaarsolringe zu den C1-gebundenen Mesitylringen betragen in **29** 80.4° und in **28** 74.9° und sind größer als in den strukturell analogen Triazaphospholen **24** und **25**. Für letzteres beträgt der Unterschied $\Delta_\Phi(28-25) = 30.8^\circ$ und ist möglicherweise auf das im Vergleich zum Phosphoratom größere Arsenatom und die damit verbundene eingeschränkte Rotation der Mesitylgruppe in den Triazaarsolen zurückzuführen. Ansonsten fällt einmal mehr auf, dass bis auf die die Abstände in den Heterocyclen an sich, Triazaphosphole und -arsole strukturell sehr ähnlich sind. Selbst die C1-Si1 Bindungslängen in **30** und **31** unterscheiden sich nicht von denen in Me_3Si -substituierten Triazaphospholen.^[87,172]

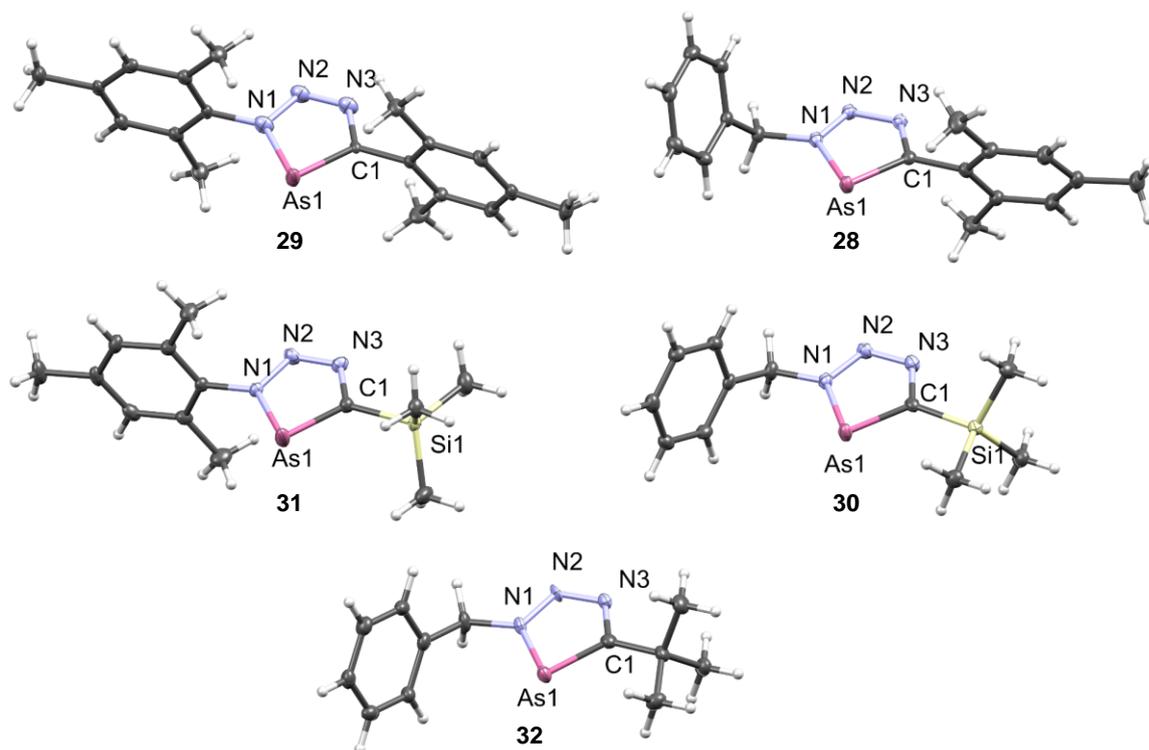


Abbildung 2.21: Molekülstrukturen der Triazaarsole **28** - **32** im Kristall.

Tabelle 2.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von **24**, **25** und **28** - **32** im Kristall.

Triazaphosphole									
Nr.	P1-C1	P1-N1	N1-N2	N2-N3	N3-C1		N1-P1-C1	Raumgruppe	R ₁ -Wert
24	1.704(1)	1.698(1)	1.362(2)	1.298(2)	1.363(2)		86.98(6)	P2 ₁ /c	4.81
25	1.727(1)	1.6894(7)	1.346(1)	1.307(1)	1.370(1)		86.89(4)	P $\bar{1}$	3.11
Triazaarsole									
Nr.	As1-C1	As1-N1	N1-N2	N2-N3	N3-C1	C1-Si1	N1-As1-C1	Raumgruppe	R ₁ -Wert
28	1.849(2)	1.835(2)	1.332(3)	1.315(3)	1.364(3)	-	81.7(1)	P2 ₁ /n	5.01
29	1.830(2)	1.828(2)	1.349(3)	1.259(3)	1.355(3)	-	82.4(1)	P2 ₁ /c	4.54
30	1.835(2)	1.827(2)	1.337(2)	1.320(2)	1.365(3)	1.876(2)	82.76(8)	P2 ₁ /c	3.48
31	1.848(5)	1.836(4)	1.338(9)	1.29(1)	1.36(1)	1.879(1)	82.4(2)	P2 ₁ /n	2.76
32	1.847(5)	1.829(5)	1.329(6)	1.324(6)	1.346(8)	-	81.8(2)	P2 ₁ /c	4.84

2.1.3 Elektronische Struktur der Triazaphosphole und -arsole

In Kapitel 1.3.1 wurde an den Kohn-Sham Orbitalen des unsubstituierten Triazaphosphols und -arsols bereits deutlich, dass diese Verbindungen vergleichsweise schwache σ -Donoreigenschaften über das Phosphor- bzw. Arsenatom aufweisen sollten. Die NBO-Analysen (NBO = Natürliche Bindungsorbitale) der freien Elektronenpaare der beiden Heteroatome unterstützen diese Annahme und zeigen, dass das Elektronenpaar am Phosphoratom einen hohen s -Charakter (70.5%) und kleinen p -Charakter (29.4%) hat (Abbildung 2.22). Am Arsenatom des Triazaarsols hat das freie Elektronenpaar einen noch stärkeren s -Charakter von 78.0%, was darauf

hinweist, dass dieses Orbital sehr diffus ist und potenziell schlechter für eine Koordination zu einem Übergangsmetallzentrum geeignet ist als z.B. das N1-Atom der beiden Heterocyclen (p -Charakter_{N1-Triazaphosphol}: 62.8%, p -Charakter_{N1-Triazaarsol}: 63.9%).

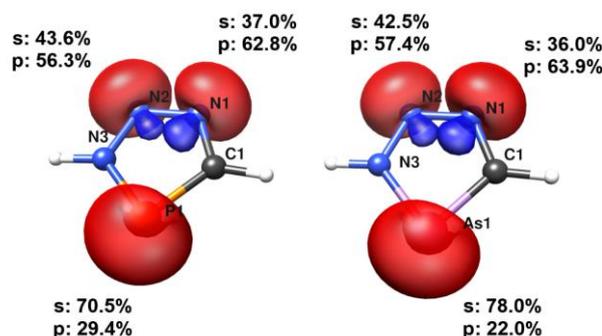


Abbildung 2.22: Natürliche Bindungsorbitale welche die freien Elektronenpaare repräsentieren mit s - und p -Charakter entsprechend der NBO-Analyse (Isflächenwert: 0.1 e/au^3 , B3LYP-D3/def2-TZVP).

Die Werte für die natürlichen Ladungen („NPA Charge“) zeigen, dass sowohl das Phosphor- als auch das Arsenatom eine relativ starke positive Partialladung haben (HN_3PCH : $\text{NPA}_\text{P} = 0.71$, HN_3AsCH : $\text{NPA}_\text{As} = 0.75$). Vergleicht man diese Werte mit anderen niederkoordinierten aromatischen Phosphorheterocyclen wie z.B. dem unsubstituierten Phosphinin (PC_5H_5 : $\text{NPA}_\text{P} = 0.61$), so stellt man fest, dass dort das Phosphoratom etwas weniger elektropositiv ist. Das freie Elektronenpaar am P-Atom in PC_5H_5 ist mit einem s -Charakter von 61.7% weniger diffus als bei den zuvor genannten Beispielen. Die Elektrostatik-Plots von HN_3PCH , HN_3AsCH und PC_5H_5 korrelieren ebenfalls gut mit den NPA-Ladungen und den Orbitaleigenschaften (Abbildung 2.23). Im Triazaphosphol und -arsol ist die negative Ladung (rot) hauptsächlich um die Stickstoffatome N^1 und N^2 akkumuliert und am Arsenatom ist das elektrostatische Potential (EP) positiver (blau) als am Phosphoratom. Beim Phosphinin ist die Ladungsverteilung im Ring gleichmäßiger und auch der Einfluss des freien Elektronenpaars zeigt sich deutlich durch ein negatives EP. Insgesamt deuten die Berechnungen darauf hin, dass für Triazaarsole eine Koordination über das Arsenatom unwahrscheinlich ist oder es eines (partiell) negativ geladenen und/oder elektronenreichen Metallzentrums bedarf. Durch ihre π -Akzeptoreigenschaften sollte Triazaphosphole und -arsole potentiell in der Lage sein als „Z-Typ“-Liganden zu fungieren.

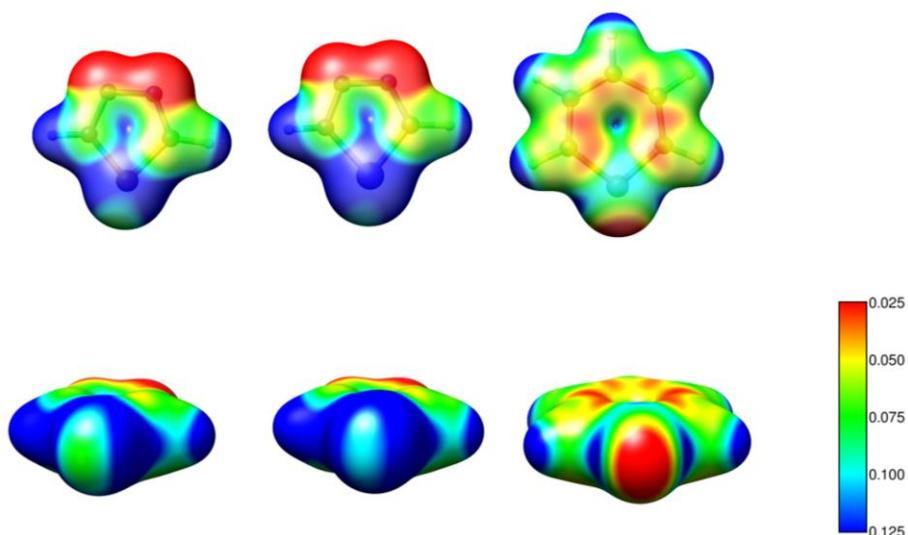
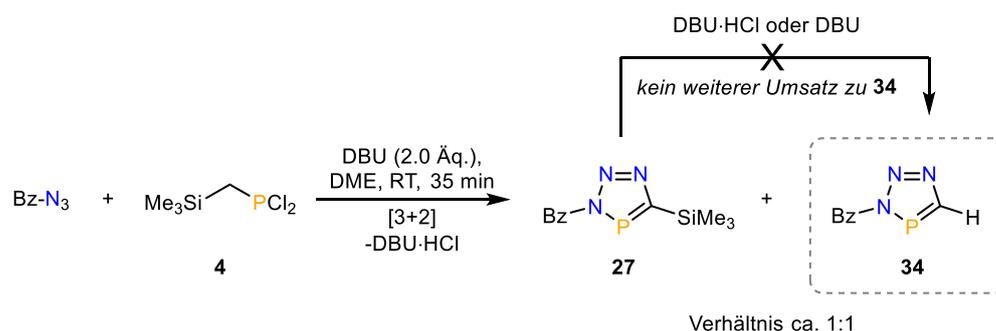


Abbildung 2.23: Elektrostatik-Plots vom unsubstituierten Triazaphosphol (HN_3PCH , links), vom unsubstituierten Triazaarsol (HN_3AsCH , Mitte) und vom Phosphinin (PC_5H_5 , rechts). Die elektrostatischen Potentiale (in a.u.) sind auf die Elektronendichte-Isoflächen von $0.02 \text{ e}/\text{au}^3$ abgebildet. Die Berechnungen erfolgten auf B3LYP-D3/def2-TZVP-Niveau.

2.1.4 Protodesilylierungsreaktionen von trimethylsilylsubstituierten Triazaphospholen und -arsolen und eine molekulare Vorstufe von Methylenphosphan?

Während der Synthese des Me_3Si -substituierten Triazaphosphols **27** aus **4** und Benzylazid mit Hilfe der Base DBU (siehe Tabelle 2.1, #11) fällt auf, dass ein Nebenprodukt gebildet wird, welches ein Signal bei $\delta = 183.5 \text{ ppm}$ im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt (*vide supra*). Die zugehörige Verbindung kann als das in 5-Position unsubstituierte Triazaphosphol **34** identifiziert werden (Schema 2.31).



Schema 2.31: Synthese von **27** und **34**.

Abbildung 2.24 (unten rechts) zeigt das ^1H - ^{31}P -HMBC-NMR-Spektrum der Produktmischung. Es ist eindeutig zu erkennen, dass beide Phosphorverbindungen noch über das Signal für die Methylenbrücke der Benzylgruppe ($\delta_{\text{H}} = \text{ca. } 5.8 \text{ ppm}$) verfügen und das neue Phosphorsignal zusätzlich eine Kreuzresonanz mit einem Dublett im stark abgeschirmten Bereich ($\delta_{\text{H}} = \text{ca. } 9.1 \text{ ppm}$) aufweist. Durch Chromatographie über Silica bei Normalbedingungen können die beiden

Triazaphosphole voneinander getrennt werden. Dies zeigt, dass **34** zumindest temporär luft- und feuchtigkeitsstabil ist. Das Gegenteil wurde zuvor an anderer Stelle vermutet.^[87] Bei längerem Luftkontakt zersetzen sich sowohl **27** als auch **34**. Das an den Triazaphospholring gebundene Proton von **34** zeigt ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von ${}^2J_{\text{PH}} = 53.0$ Hz bei $\delta = 9.16$ ppm im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 2.24, oben). Die spektroskopische Signatur von **34** passt damit sehr gut zu dem von Regitz beschriebenen Triazaphosphol MeN₃PCH (3-Methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol), welches durch die Reaktion von Methylidenphosphan (P=C-H) und Methylazid erhalten wird. Es ist anzumerken, dass auch bei der Herstellung von **26** (3-Mesityl-5-(trimethylsilyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol) ein winziges Dublett bei $\delta_{\text{H}} = 9.38$ mit ${}^2J_{\text{PH}} = 51.8$ Hz im Spektrum der Reaktionslösung auszumachen ist.

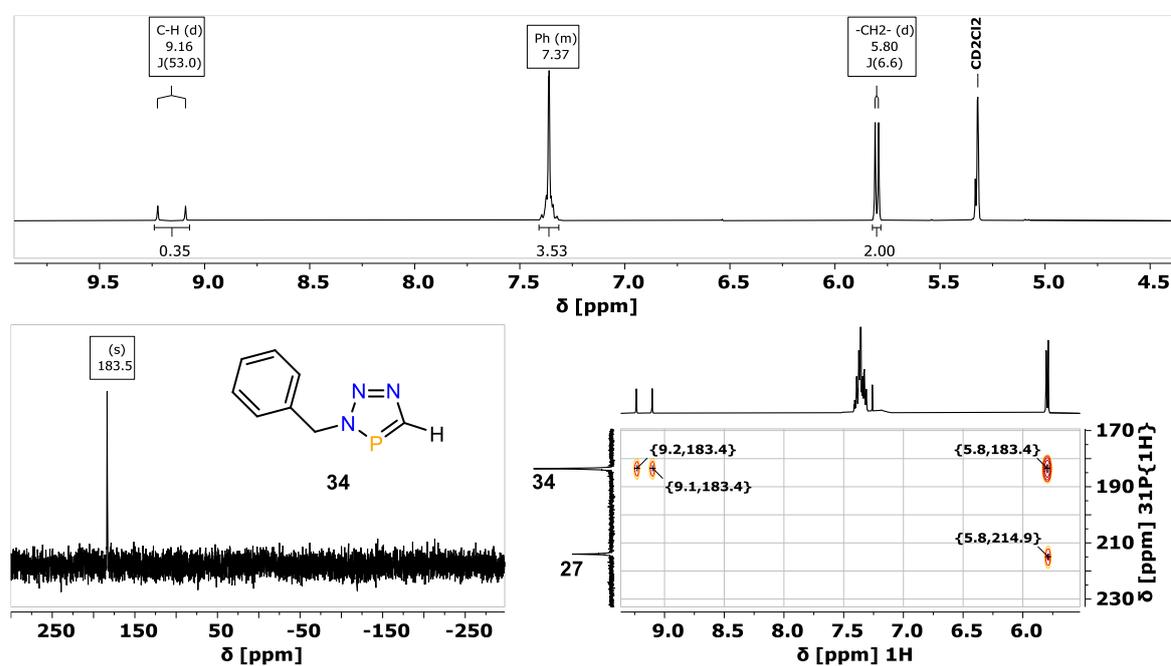
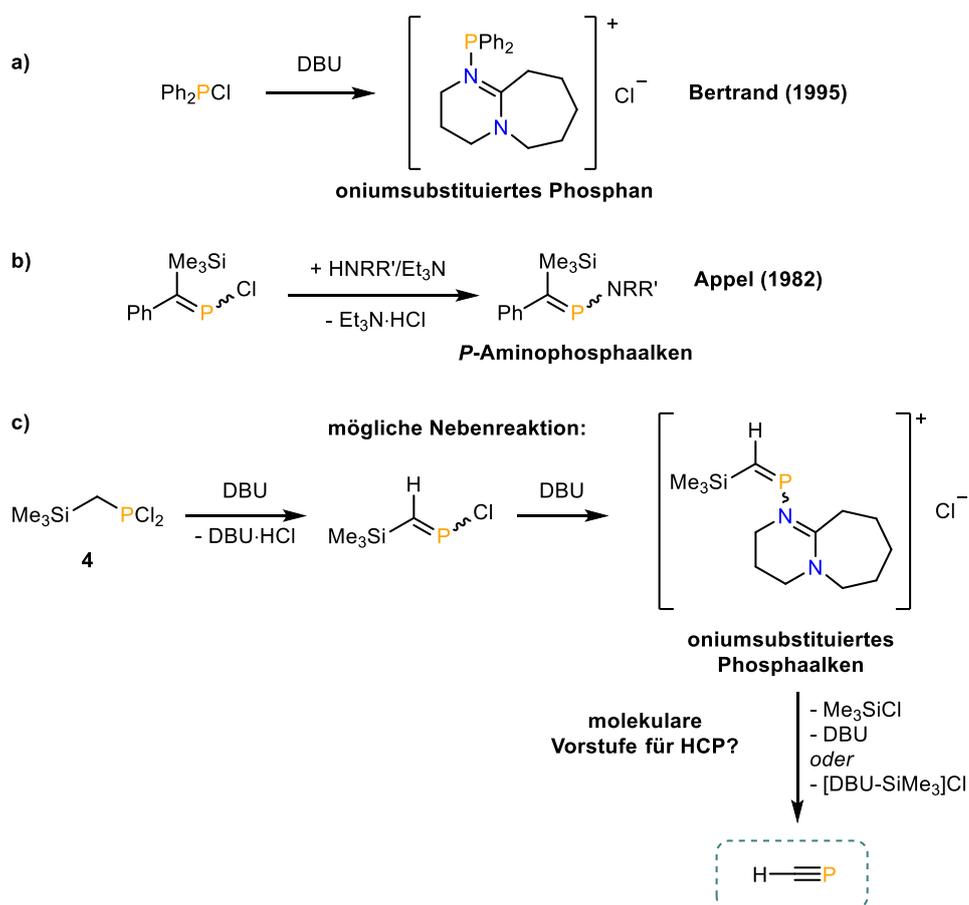


Abbildung 2.24: ${}^1\text{H}$ - (oben) und ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten links) von **34** in $\text{DCM-}d_2$ und ${}^1\text{H}$ - ${}^{31}\text{P}$ -HMBC-NMR-Spektrum (unten rechts) von einer Mischung von **27** und **34** in CDCl_3 .

Zunächst wurde angenommen, dass es sich bei der Bildung von **34** um eine Protodesilylierungsreaktion von **27** handelt. Diese könnte baseninduziert (durch DBU) oder durch die schwache Säure $\text{DBU}\cdot\text{HCl}$ zustande kommen. In Kontrollreaktionen führte aber weder die Zugabe des einen noch des anderen Reagenz zu **27** zur Bildung von **34**, was diesen Mechanismus unwahrscheinlich macht. Eine weitere Möglichkeit, um **27** zu erhalten, wäre die Freisetzung von $\text{P}\equiv\text{C-H}$ während der Reaktion. Einen Erklärungsansatz wie dies hier geschehe, könnten die Arbeiten von Bertrand zu Reaktionen von α -Chlorophosphanen mit DBU (Schema 2.32a) und von Appel zu Substitutionsreaktionen and α -Chlorophosphaalkenen liefern (b). Deutlich wird einerseits, dass DBU nukleophil α -Chlorophosphane unter Bildung ammoniumsubstituierter Phosphansalze angreifen kann.^[163] Andererseits zeigt sich, dass ähnliche Substitutionsreaktionen auch mit Aminen an α -

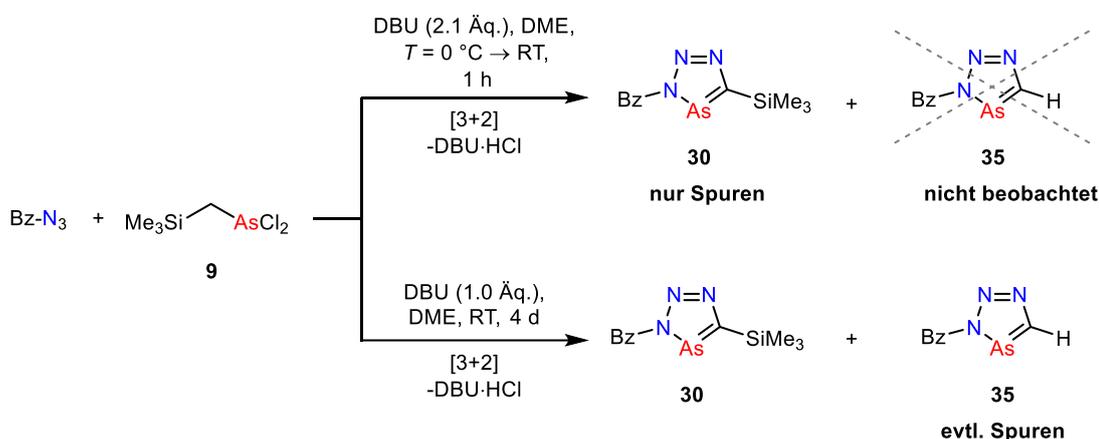
Chlorophosphaalkenen durchgeführt werden können, womit sich (neutrale) *P*-Aminophosphaalkene darstellen lassen.^[173] Basierend auf diesen Ergebnissen lässt sich ein Mechanismus formulieren, der erklären könnte, wie $\text{P}\equiv\text{C-H}$ freigesetzt wird (c). Nach einer initialen einfachen Dehydrohalogenierung von **4** könnte das gebildete Phosphaalken nukleophil von einem zweiten Äquivalent DBU angegriffen werden und es entsteht das postulierte oniumsubstituierte Phosphaalkensalz. Durch die Stabilisierung des starken Donors (DBU) könnte es zur Eliminierung von Me_3SiCl kommen und $\text{P}\equiv\text{C-H}$ könnte freigesetzt werden. Bisher ist dieser Mechanismus nur durch die zuvor beschriebene Reaktivität von **4** unterstützt. Eine genaue Untersuchung des Reaktionsablaufs wäre sehr interessant, denn konzeptionell gesehen wäre das oniumsubstituierte Phosphaalken eine molekulare Vorstufe von Methylidenphosphan. Diese würde ähnlich reagieren, wie die HCP-Vorstufe, welche von Cummins beschrieben wurde (siehe Kapitel 1.3.3). Falls die Isolation eines solchen Salzes nicht gelingt, ist in jedem Fall die *in situ* Bildung von $\text{P}\equiv\text{C-H}$ aus **4** und DBU eine nützliche Reaktion.



Schema 2.32: a) Kationisches Phosphansalz von Bertrand, b) *P*-Aminophosphaalkene von Appel und c) ein möglicher Mechanismus zur Freisetzung von $\text{P}\equiv\text{C-H}$ mit DBU und **4**.

Die Einträge #25 und #26 aus der Tabelle 2.1 verraten bereits, dass die Arsenverbindung $\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{-AsCl}_2$ (**9**) sich in Reaktionen mit DBU anders verhält als **4**. Gibt man zu **9** und

Benzylazid das DBU (2.1 Äquivalente) so entstehen nicht das 5-Me₃Si-substituierte- (**30**) und das 5-unsubstituierte Triazaarsol (**35**) zu ähnlichen Anteilen, sondern nur Spuren von **30** (Schema 2.33, oben). Verwendet man nur ein Äquivalente DBU kann man die langsame Bildung von **30** ausmachen und es deuten Signale mit sehr schwacher Intensität auf die Bildung geringer Mengen von **35** hin (Schema 2.33, unten).



Schema 2.33: Reaktionen von **9** und Benzylazid mit DBU in DME.

Abbildung 2.25 zeigt einen Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum in welchem **30** und **35** nebeneinander vorliegen. Dem Ringproton von **35** ist das Signal bei $\delta = 10.25$ ppm zugeordnet. Für zum Arsenatom β -ständige Protonen an aromatische Heterocyclen ist diese Verschiebung nicht ungewöhnlich. Die Protonen in 2- und 6-Position (β -ständig) des Arsinins (C₅H₆As) haben beispielsweise ein Signal bei $\delta = 9.79$ ppm.^[174] Für die Methylenbrücke der Benzylgruppe von **35** verschiebt sich das Signal minimal im Vergleich zu **30** um $\Delta\delta = 0.01$ ppm. Allerdings fehlen in Triazaarsolen charakteristische Kopplungen zu NMR-aktiven Heterokernen wie z.B. zu ³¹Phosphorkernen und erschweren die eindeutige Identifizierung der Signale.

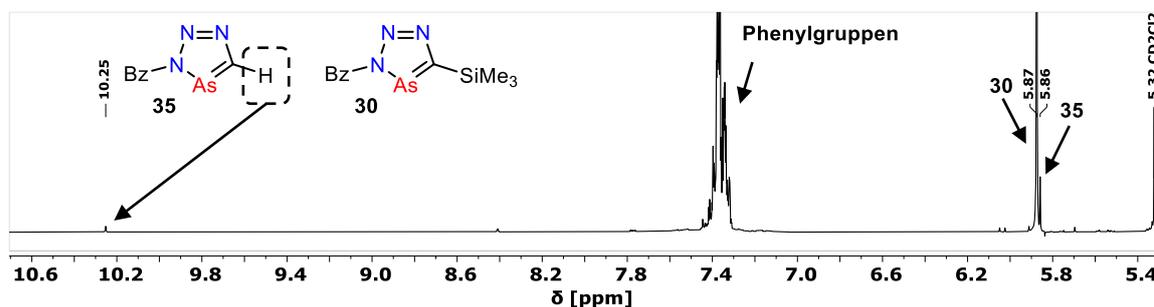
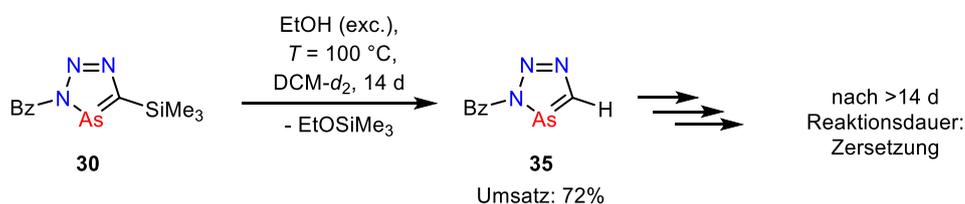


Abbildung 2.25: Mögliche Spuren von **35** im ¹H-NMR-Spektrum neben **30**.

Offensichtlich kann **35** über die gezeigte Methode nicht sinnvoll hergestellt oder charakterisiert werden, weshalb die direkte Protodesilylierung von **30** angestrebt wurde. Dabei ist zu beachten, dass die Protodesilylierung bzw. eine Funktionalisierung von 5-Trimethylsilyl-3*H*-1,2,3,4-triaphospholderivaten bisher nicht erreicht werden konnte. Die Verwendung von u.a. HCl in Et₂O,

TBAF, NBu_4Cl , NMe_4F , NBS oder HF in H_2O führte nicht zum Erfolg (übliche Protodesilylierungsreagenzien).^[86,87] Andere aromatische Phosphor- und Arsenheterocyclen wie z.B. das 2-Trimethylsilylphosphinin und auch das 2-Trimethylsilylarsinin können problemlos in das unsubstituierte Phosphinin (mit HCl in Et_2O) bzw. Arsinin (mit Trifluoressigsäure) konvertiert werden.^[175,176] Unter HCl-Einwirkung zersetzen sich Triazaphosphole. Warum Reaktionen an der Me_3Si -Gruppe von Triazaphospholen so herausfordernd sind, konnte bislang nicht schlüssig geklärt werden.

Alkohole (R-OH , mit $\text{R} = \text{Alkyl}$) könnten durch das schwach azide Proton eine mildere Möglichkeit zur Protodesilylierung bieten, bei welcher die Me_3Si -Gruppe als Alkoxytrimethylsilan (R-O-SiMe_3) abgeht. **30** wurde dementsprechend mit einem Überschuss Ethanol versetzt und in DCM-d_2 für 14 Tage erhitzt (Schema 2.34).



Schema 2.34: Protodesilylierung von **30** mit Ethanol.

Abbildung 2.26 zeigt sowohl die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionslösung vor dem Erhitzen (oben), als auch relevante Ausschnitte des Protonenspektrums nach 14 Tagen (unten). Tatsächlich finden sich bei $\delta = 10.25$ und 5.84 ppm wieder Resonanzen, die der protodesilylierten Spezies **35** zugeordnet werden könnten. Erkennbar ist auch, dass noch zwei CH_2 -Brücken vorhanden sind und die Reaktion noch nicht vollständig ist (Umsatz ca. 72%). Es finden sich auch neue Signale für Ethoxytrimethylsilan (Et-O-SiMe_3), welches bei der Reaktion entstehen sollte (unten rechts). Die Intensität der Resonanz der Me_3Si -Gruppe bei $\delta = 0.36$ nimmt ebenfalls. Im Bereich von $\delta = 2.50$ bis 5.00 ppm und auch bei ca. $\delta = 8.4$ ppm sind noch weitere Signale zu erkennen welche nicht zugeordnet werden konnten. Für die angegebene Reaktionsdauer und -temperatur ist es jedoch nicht überraschend, dass es zu kleineren Nebenreaktionen kommt. Nachdem die Reaktionslösung für weitere sechs Tage erhitzt wurde, konnten sowohl **30** als auch **35** nicht mehr detektiert werden. Die Ursache konnte nicht aufgeklärt werden.

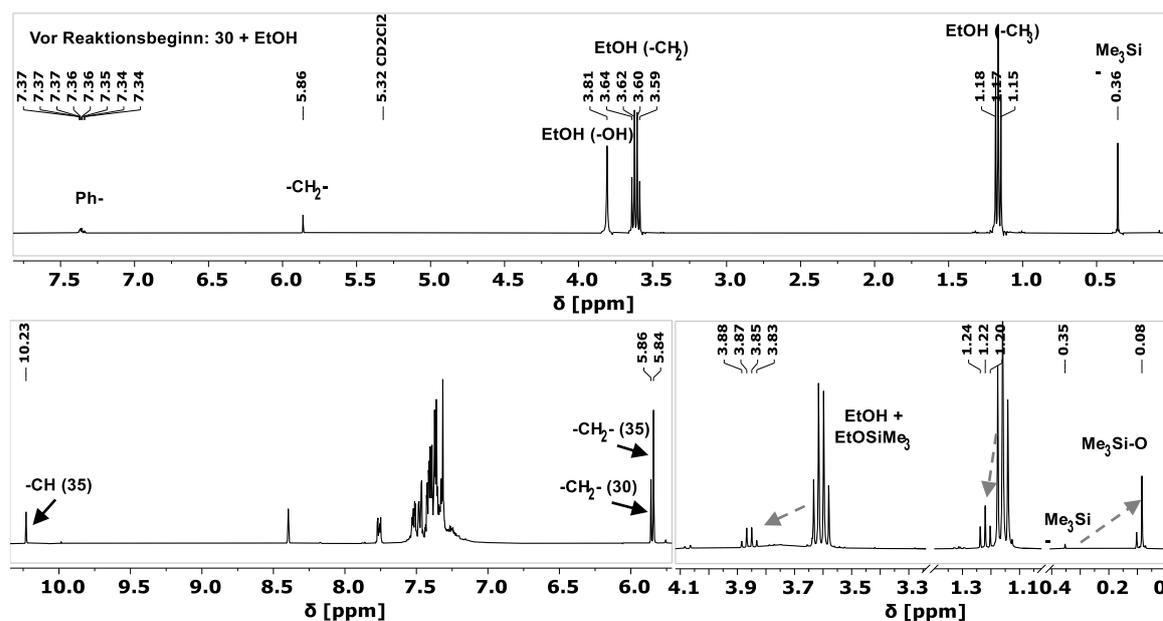
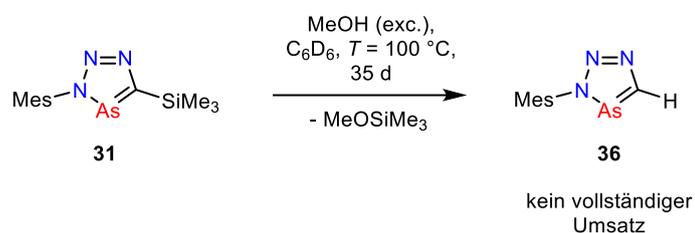


Abbildung 2.26: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung von **30** und trockenem Ethanol in $\text{DCM-}d_2$ vor dem Erhitzen (oben). Ausschnitte aus dem Spektrum nach 14 Tagen erhitzen mit den Signalen für **35** (unten links) und neue Signale für Ethoxytrimethylsilan (unten rechts). Die Ausschnitte sind für eine bessere Übersicht in unterschiedlichen Vergrößerungsstufen abgebildet.

Es wurde ebenfalls eine Reaktion zur Protodesilylierung von **31** mit Methanol durchgeführt. Selbst nach 35 Tagen Reaktionsdauer ist **31** nicht vollständig umgesetzt weshalb zunächst alle flüchtigen Bestandteile der Reaktion im Vakuum entfernt worden sind.



Schema 2.35: Partielle Protodesilylierung von **31** mit MeOH.

Nach der erneuten Zugabe von C_6D_6 zum Rückstand lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum anhand der Integration der Resonanzen zwei Sets an Signalen erkennen (Abbildung 2.27). Einmal die bekannten Resonanzen von **31** und zusätzlich bei $\delta = 10.08$ ppm das Signal für das Ringproton und bei $\delta = 6.74$, 2.21 sowie 1.91 ppm die Resonanzen für die Mesitylgruppe von **36**. Eine chromatographische Trennung der Produkte war aufgrund geringen Produktmenge nicht aussichtsreich.

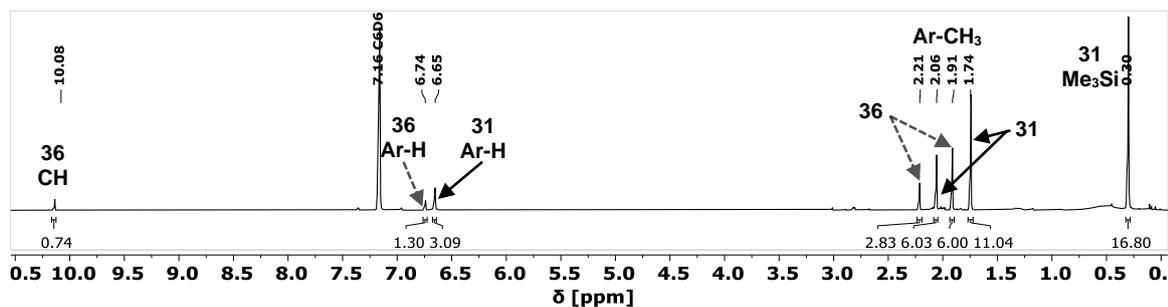
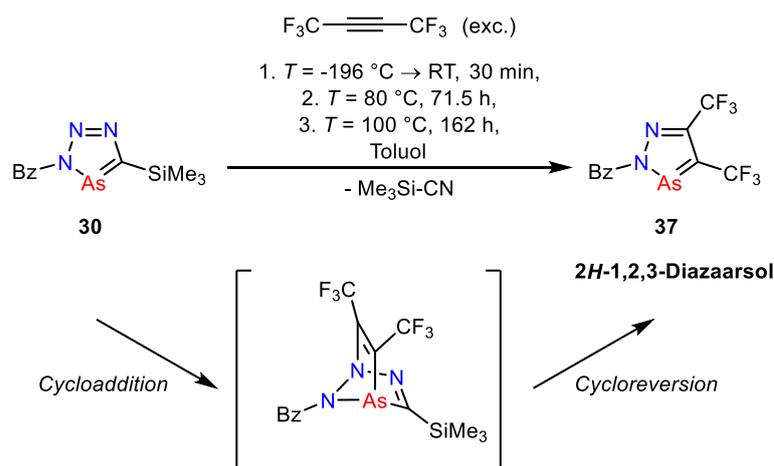


Abbildung 2.27: ^1H -NMR-Spektrum einer Mischung von **31** und **36** in C_6D_6 . Die Relaxationszeit bei der Aufnahme des NMR-Spektrums wurde nicht angepasst, was dazu führen kann, dass die Integrale nicht mit der Anzahl der Protonen übereinstimmen.

Die hier verwendeten Protodesilylierungsbedingungen für trimethylsilylsubstituierte Triazaarsole zeigen, dass diese Reaktion sehr wahrscheinlich möglich ist, aber noch einer Optimierung für einen effektiven Einsatz bedürfen. Ob sich auf diese Art auch die 5- Me_3Si -Gruppe von Triazaphospholen abspalten lässt, wurde noch nicht untersucht.

2.1.5 Synthese von Diazaarsolen *via* Cycloadditions-Cycloreversionsreaktionen an Triazaarsolen

Papke aus dem Arbeitskreis Müller konnte in seiner Dissertationsschrift zeigen, dass *3H*-1,2,3,4-Triazaphosphole mit dem elektronenarmen, symmetrischen Alkin Hexafluor-2-butin in einer Cycloadditions-Eliminierungsreaktion zu *2H*-1,2,3-Diazaphospholen reagieren können (siehe Kapitel 1.3.5). Auch das Triazaarsol **30** reagiert mit $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$ in einem J-Young-NMR-Röhrchen auf gleiche Weise zu dem literaturunbekannten *2H*-1,2,3-Diazaarsol **37** (Schema 2.36) und ist ein weiteres Beispiel für die ähnliche Reaktivität von Triazaphospholen und -arsolen. Zu CF_3 -substituierten *2H*-1,2,3-Diazaarsolen gab es zudem bisher keinen synthetischen Zugang. Es kann auch für diese Reaktion angenommen werden, dass es zunächst zu einem Cycloadditionsschritt kommt, wodurch ein bicyclisches Intermediat ausgebildet wird. Am Ende geht die Cycloreversion dann mit der Eliminierung von Trimethylsilylcyanid einher. Damit es nicht zur Zersetzung der Arsole kommt wurde die Reaktionstemperatur mit $T = 100\text{ °C}$ etwas niedriger gewählt als für die Reaktion der Triazaphosphole ($T = 130\text{ °C}$, drei Tage), was aber vermutlich auch zu der beobachteten langen Reaktionsdauer führt. Eine Dekompositionstemperatur von **30** wurde jedoch zuvor nicht bestimmt und eine höhere Reaktionstemperatur wäre eventuell möglich.



Schema 2.36: Synthese von **37** und die bicyclische Zwischenstufe.

Das Diazaarsol **37** ist ein im Hochvakuum bei $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ sublimierbarer Feststoff, welcher im ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale zeigt (Abbildung 2.28, oben). Die fünf Phenylprotonen erzeugen ein Signal, welches eher nach einem Singulett aussieht, aber die Integrale passen zu **37**. Die chemische Verschiebung von $\delta = \text{ca. } 5.53\text{ ppm}$ für die Methylenbrücke impliziert, dass der Arsenheterocyclus immer noch aromatisch ist und somit für die Entschirmung des Signals sorgt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind deutlich die zwei Quartetts der nicht mehr (im Vergleich zu $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$) äquivalenten CF_3 -Gruppen zu sehen. Die spektroskopischen Daten stimmen sehr gut mit denen der zuvor erwähnten Diazaphospholen überein.^[87]

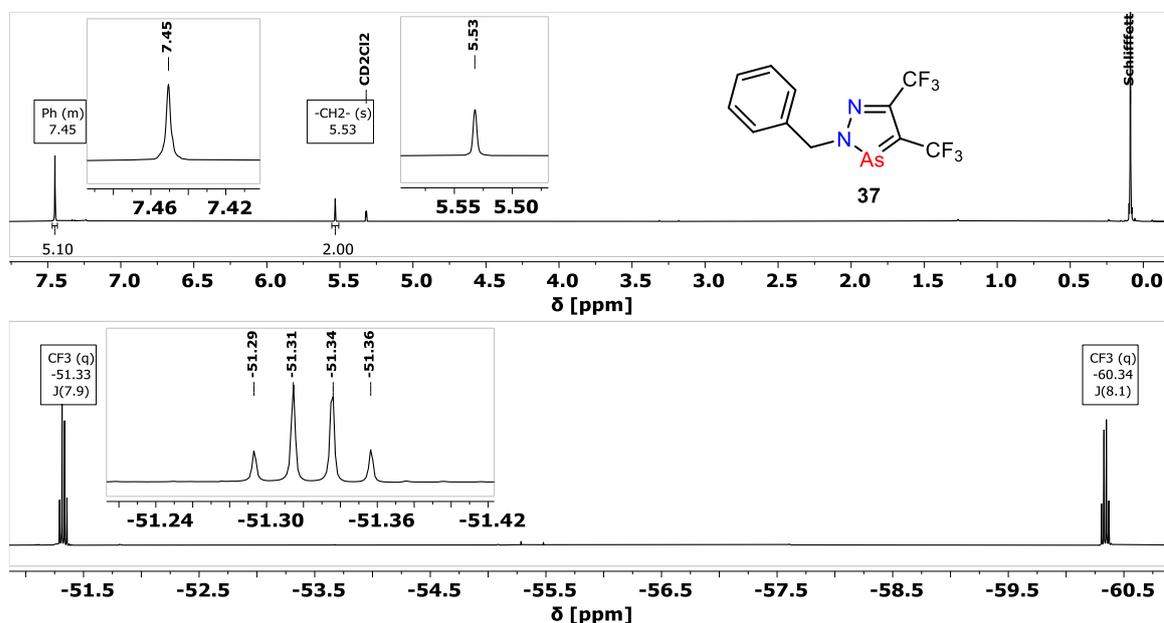


Abbildung 2.28: ^1H - (oben) und ^{19}F -NMR-Spektrum (unten) von **37**.

Quantenchemische Berechnungen (Details siehe Kapitel 6.1.2) wurden durchgeführt, um ein besseres Verständnis zum Übergangszustand und zum Reaktionsmechanismus zu erlangen. Die Ergebnisse stimmen mit dem überein, was für einen solchen Cycloadditions-Cycloreversionsprozess erwartet

(Abbildung 2.29). Der Cycloadditionsschritt ist leicht exergon sowie auch der Prozess insgesamt, einschließlich der Eliminierung von $\text{Me}_3\text{Si-CN}$. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt scheint die Cycloadditionsreaktion (ÜZ1) zu sein. Anschließend ist nur eine kleine Energiebarriere auszumachen, was erklärt warum kein bicyclisches Intermediat (IM1) bei der Reaktionskontrolle detektiert werden kann. Der Übergangszustand 2 (ÜZ2) ist nötig, um das trigonale pyramidale Stickstoffatom (von IM1), an welches die Benzylgruppe gebunden ist, wieder planar in die Ebene des neuen Diazaarsolrings vorzuorientieren (siehe roter Pfeil bei ÜZ2). Für den Bindungsbruch zur Freisetzung von $\text{Me}_3\text{Si-CN}$ kann kein weiterer separater Übergangszustand ermittelt werden, was darauf zurückzuführen sein kann, dass dieser Prozess bei dieser Reaktion nahezu keine Energiebarriere hat. Das hier gezeigte Energiediagramm hat starke Ähnlichkeit zu dem des Cycloadditions-Cycloreversionvorgangs zwischen $\text{F}_3\text{C-C}\equiv\text{C-CF}_3$ und Triazaphospholen.^[177]

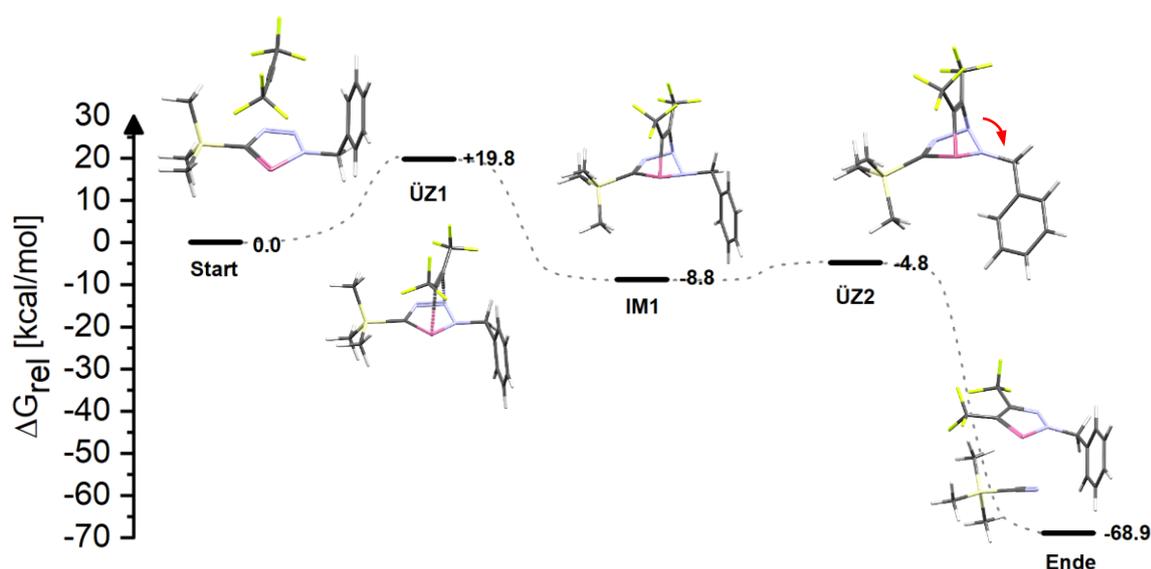
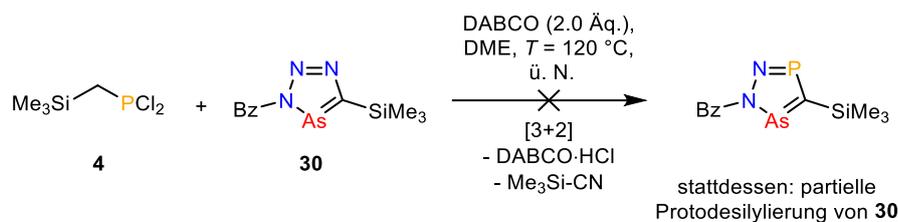


Abbildung 2.29: Energie Diagramme mit den Gibbs-Energien und den Aktivierungsbarrieren für den Cycloadditions-Cycloreversionsprozess, welche zur Bildung von **37** und $\text{Me}_3\text{Si-CN}$ führen. Die relativen Gibbs-Energien sind kcal/mol angegeben relativ zu den Edukten (0.0 kcal/mol) ($\omega\text{B97X-D4/def2-TZVP}$, $T = 298.15 \text{ °K}$, CPCM(Toluol)). Alle Verbindungen sind zur Übersichtlichkeit in der Stabdarstellungsweise gezeigt.

Nach diesen Ergebnissen stellte sich die Frage, ob man noch weitere Substrate für Cycloadditions-Cycloreversionsreaktionen mit Triazaarsolen verwenden kann. In bekannter Weise sollte dafür aus **4** ein *in situ* Phosphaalken durch den Einsatz von DABCO generiert werden, welches dann mit **30** zu einem Derivat der bisher gänzlich unbekanntenen 1*H*-1,2,3,5-Diazaphosphaarsole reagiert (Schema 2.37). Über Nacht zersetzt sich stattdessen aber **4** vollständig und **30** wird partiell protodesilyliert. Um Nebenreaktionen in Zukunft zu vermeiden, könnte direkt $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{P}$ im Überschuss eingesetzt werden. 1,2,3,5-Diazadiphosphole wurden schon in den achtziger Jahren erstmals hergestellt.^[178]



Schema 2.37: Versuch der Synthese eines Diazaphospharsols.

2.1.6 Koordinationsverbindungen der Triazaphosphole und -arsole

Das pyridylfunktionalisierte Triazaarsol **20** hat im Unterschied zu dem von Müller publizierten Triazaarsol in der 5-Position anstatt einer Supermesitylgruppe eine im direkten Vergleich kleine Phenylgruppe (siehe Kapitel 1.3.7 und 2.1.2.4). Für die Reaktion mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ scheint jedoch dieser sterische Gegensatz unerheblich zu sein, denn **20** bildet ganz analog zum supermesitylsubstituierten Triazaarsol mit der $\text{Re}(\text{I})$ -Vorstufe ($\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$) den Komplex $[(\mathbf{20})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}]$ durch Erhitzen in $\text{DCM}-d_2$ über Nacht. Durch Abkühlen einer gesättigten DCM -Lösung von $[(\mathbf{20})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}]$ kristallisiert der Komplex als gelbe Plättchen. **20** koordiniert ebenfalls chelatisierend an das Metallzentrum über die Stickstoffatome N^4 der Pyridylgruppe und N^2 des Triazaarsolrings (Abbildung 2.30). Sowohl die Bindungslängen und -winkel im AsN_3C -Ring, als auch die Bindungslängen zwischen den koordinierten Atomen sind nahezu identisch zur bereits bekannten Struktur.^[29] Der hier gezeigte Komplex ist zudem ein eindeutiger Nachweis für die Struktur von **20**, welche zuvor nur durch NMR-spektroskopische Daten gestützt wurde.

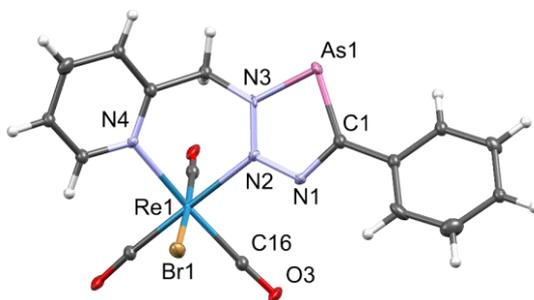
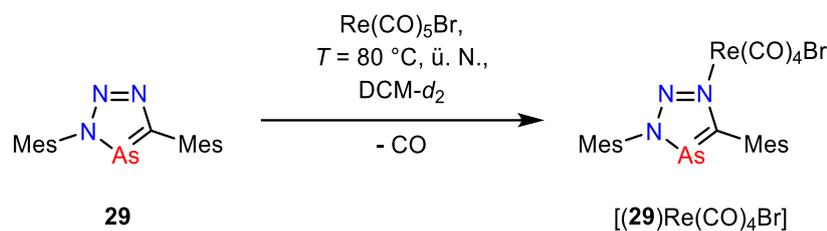


Abbildung 2.30: Molekülstruktur von $[(\mathbf{20})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}]$ im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): As(1)-C(1): 1.84(1); As(1)-N(3): 1.83(1); N(1)-N(2): 1.32(2); N(2)-N(3): 1.31(2); N(1)-C(1): 1.36(2); N(2)-Re(1): 2.20(1); N(4)-Re(4): 2.21(1); N(3)-As(1)-C(1): 82.2(6).

Auffällig ist, dass auch in $[(\mathbf{20})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}]$ das am wenigsten nukleophile N^2 -Atom an das Re -Atom bindet, was vermutlich durch den Chelateffekt begründet ist.^[29] Um zu untersuchen, ob ein monodentates Triazaarsol über das N^1 -Atom bindet wurde auch **29** nach dem gleichen Protokoll mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ umgesetzt (Schema 2.38). Die Reaktion verlief mit einem Umsatz von 98% sehr selektiv zu $[(\mathbf{29})\text{Re}(\text{CO})_4\text{Br}]$, was sich gut an dem Koordinationsshift der Signale der Mesitylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum ablesen lässt (Abbildung 2.31). $[(\mathbf{29})\text{Re}(\text{CO})_4\text{Br}]$ zersetzt sich aber beim

Versuch das Produkt aus MeCN umzukristallisieren, weshalb auch die Frage nach der Koordination über das N¹-Atom nicht beantwortet werden konnte.



Schema 2.38: Synthese von $[(29)Re(CO)_4Br]$ (vorgeschlagene Konnektivität).

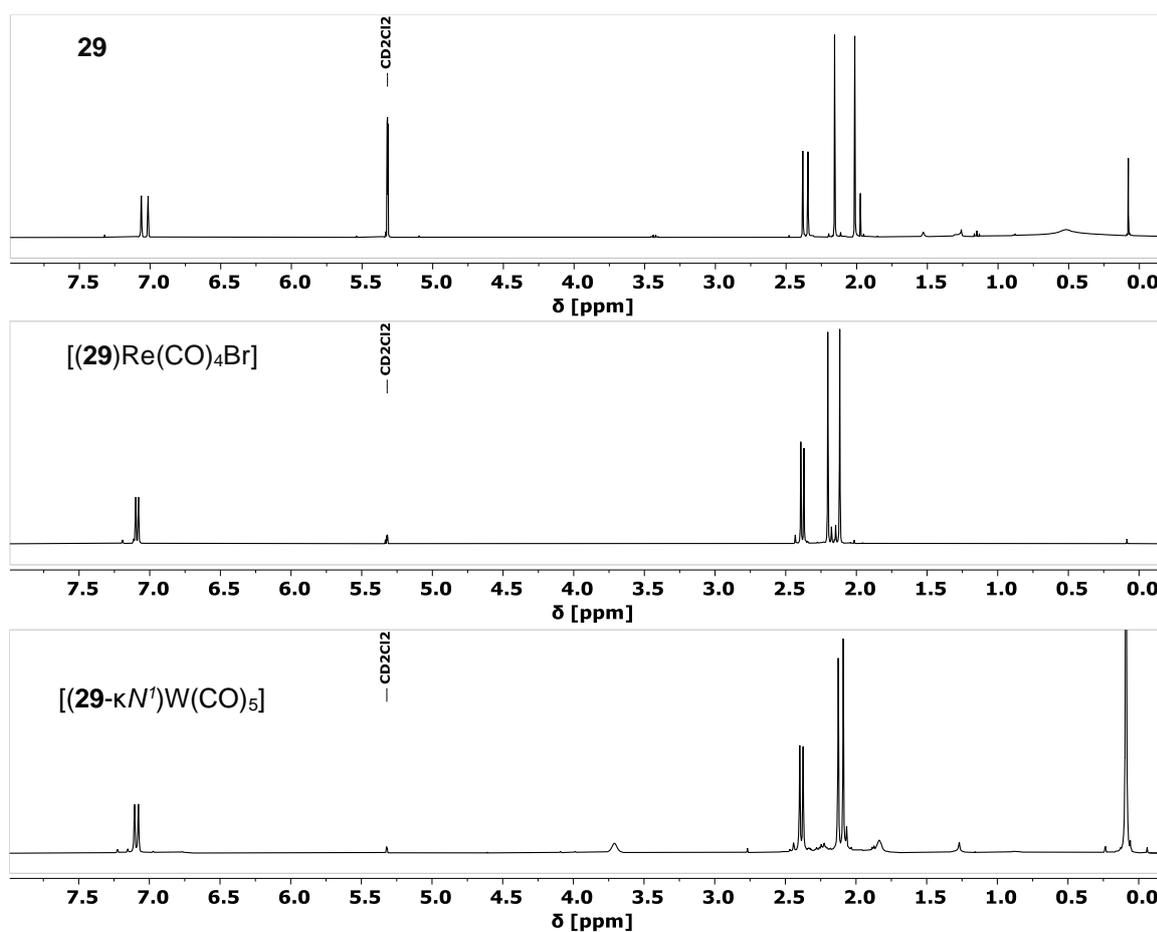


Abbildung 2.31: 1H -NMR-Spektren von **29** (oben) und $[(29)Re(CO)_4Br]$ (Mitte) und $[(29-\kappa N^1)W(CO)_5]$ (unten) in $DCM-d_2$.

Die Antwort wurde schließlich durch die Synthese eines Wolframcarbonylcomplexes von **29** geliefert. Ein Überschuss $W(CO)_6$ in THF wurde zunächst mit UV-Strahlung aktiviert und dann wurde eine Lösung von **29** hinzugegeben (Schema 2.39a, Seite 92). Verbliebenes $W(CO)_6$ wurde anschließend mittels Sublimation entfernt. Der Überschuss sorgt für einen möglichst vollständigen Umsatz zum Produkt, weil der Einsatz einer stöchiometrischen Menge $W(CO)_6$ teilweise mit einem unvollständigen Reaktionsfortschritt einherging. Im 1H -NMR-Spektrum ist wieder eine leichte Verschiebung der Signale auszumachen, welche auf eine Koordination hindeutet. (Abbildung 2.31,

unten). Nach der Kristallisation aus DCM konnte die Struktur zweifelsfrei mittels Röntgenkristallstrukturanalyse als $[(\mathbf{29}\text{-}\kappa\text{N}^1)\text{W}(\text{CO})_5]$ verifiziert werden (Abbildung 2.32). Die Koordination findet tatsächlich wie angenommen über das N^1 -Atom an das $\text{W}(0)$ -Metallzentrum statt.

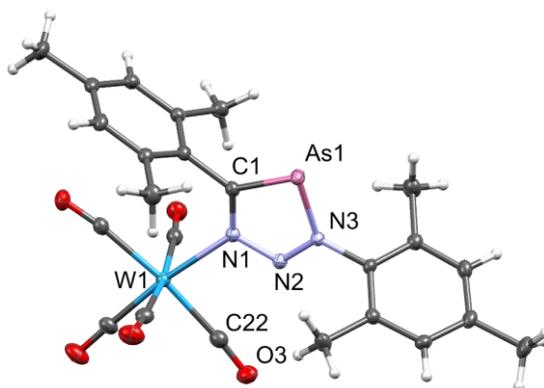
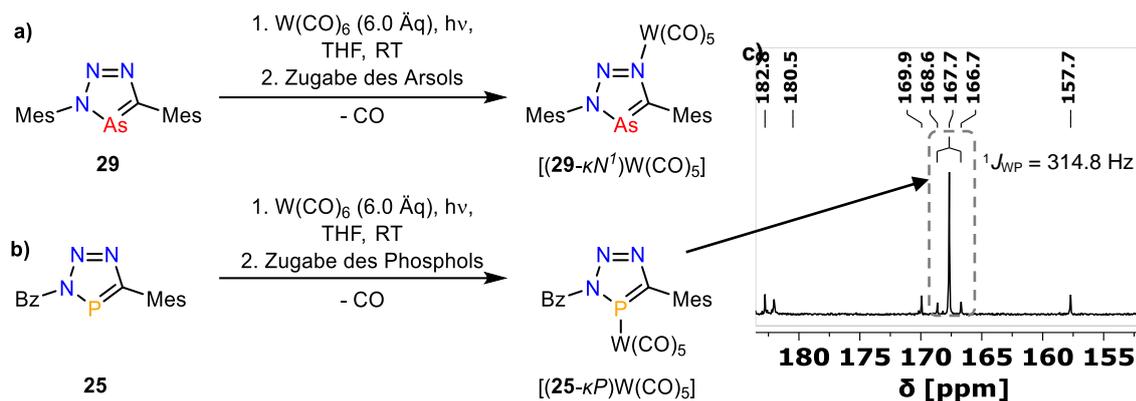


Abbildung 2.32: Molekülstruktur von $[(\mathbf{29}\text{-}\kappa\text{N}^1)\text{W}(\text{CO})_5]$ im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): As(1)-C(1): 1.843(2); As(1)-N(3): 1.839(2); N(1)-N(2): 1.324(3); N(2)-N(3): 1.328(2); N(1)-C(1): 1.368(4); N(1)-W(1): 2.288(2); N(3)-As(1)-C(1): 82.0(1).

Um die Situation auch für die Triazaphosphole besser einschätzen zu können wurde **25** auf gleiche Weise wie **29** zu einem Überschuss an aktiviertem Wolframcarbonyl gegeben (Schema 2.39b). Die Reaktion verläuft nicht selektiv, zeigt aber ein Hauptsignal welches bei $\delta = 167.7$ ppm (Koordinationsverschiebung $\Delta\delta = 11.0$ ppm) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Wolframsatelliten mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{WP}} = 314.8$ Hz aufweist.^[87,179,180] Dieser Wert ist typisch für eine direkte Koordination über das P-Atom. Versuche $[(\mathbf{25}\text{-}\kappa\text{P})\text{W}(\text{CO})_5]$ zwecks eindeutiger röntgenkristallographischer Struktursicherung zu kristallisieren waren leider erfolglos. Den Ausführungen zur elektronischen Struktur von Triazaphospholen folgend (siehe Kapitel 2.1.3), könnte man zunächst annehmen, dass auch dort das Stickstoffatom N^1 der beste Donor sei und daher zu Wolfram koordinieren sollte. Andere Faktoren, wie die π -Akzeptoreigenschaften, welche hauptsächlich am Phosphoratom lokalisiert sind (siehe Kapitel 1.3.1), machen es jedoch schwierig *a priori* vorauszusagen über welches Atom die Bindung zum Metallzentrum stattfindet. Das elektronenreiche W-Zentralatom doniert wahrscheinlich Elektronendichte an den Triazaphospholliganden zurück (π -Rückbindung) und insgesamt wird die Bindung stabilisiert.

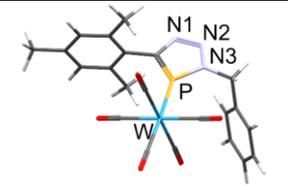
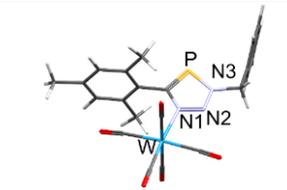
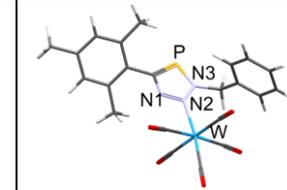
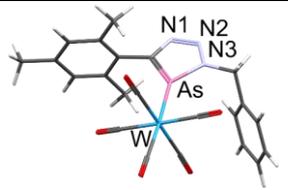
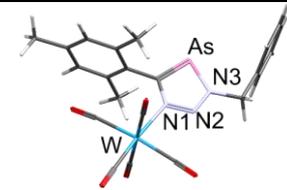
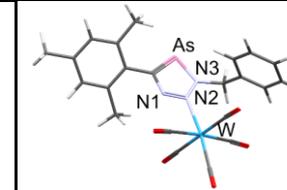
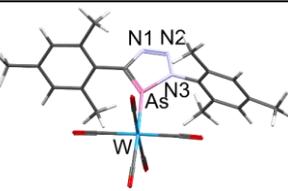
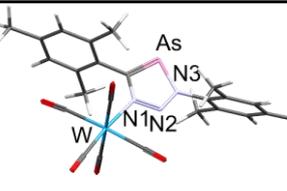
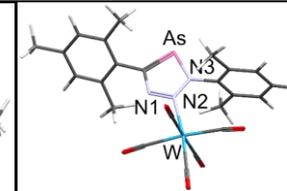
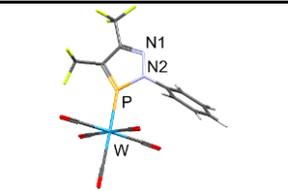
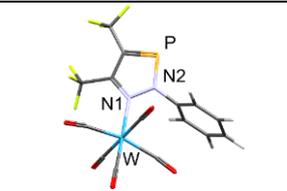
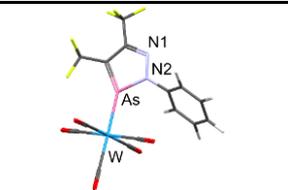
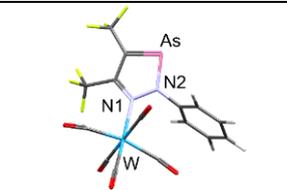


Scheme 2.39: a) Synthese von $[(29-\kappa N^1)W(CO)_5]$ und b) $[(25-\kappa P)W(CO)_5]$ und c) ein Ausschnitt aus dem $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[(25-\kappa P)W(CO)_5]$.

Müller und Nyulászi beobachteten in bisher unveröffentlichten Studien, welche sich ebenfalls mit Wolframkomplexen von Triazaphospholen und Diazaphospholen befassen, dass die berechneten relativen Stabilitäten der Komplexe (N- oder P-gebunden) eine erste Indikation für das bindende Donoratom liefern.^[177] Das gleiche Konzept wurde auch hier angewandt. Für die Komplexe $[(25)W(CO)_5]$, $[(28)W(CO)_5]$ und $[(29)W(CO)_5]$, sowie für einen Diazaphosphol- und Diazaarsolkomplex wurden Geometrieoptimierungen auf dem $\omega B97x-D4/def2-mVP$ -Niveau ($m = S$ für H-, C-, O-, F-Atome, TZ für N-, P-, As-, W-Atome) für die Koordinationsmöglichkeiten über die jeweils verwendbaren Donoratome durchgeführt. Die verfügbaren Molekülstrukturen im Festkörper^[177] wurden als Referenz zur Beurteilung der Qualität der Optimierungen genommen, wobei auffiel, dass die D4-Dispersionskorrektur noch exaktere Geometrien lieferte, als die bereits gut funktionierende D3-Korrektur. In der Tabelle 2.4 sind die Ergebnisse der Berechnungen zusammengefasst. Für $[(25-\kappa P)W(CO)_5]$ führt die Koordination über das Phosphoratom zu einem stabileren Komplex (um 7.55 kcal/mol) als bei der Koordination über das N^1 -Atom, was mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt. Noch instabiler wäre eine Bindung über das N^2 -Atom. Für die Triazaarsole **28** und **29** ändert sich die Situation. Hier scheint die Stabilität der N^1 - und As-koordinierten Komplexe nahezu gleich. Für **28** wurde die Situation noch nicht experimentell überprüft, aber für $[(29)W(CO)_5]$ kann eindeutig die Bindung über das N^1 -Atom nachgewiesen werden. Der in der Tabelle gezeigt P-koordinierte Diazaphospholkomplex wurde von Papke und Müller kristallographisch charakterisiert und ist wesentlich stabiler als das stickstoffgebundene Diazaphospholwolframcarbonyl. In Kapitel 2.1.5 wurde die Synthese eines neuen CF_3 -substituierten Diazaarsols gezeigt, weshalb auch Koordinationspräferenzen für einen Vertreter dieser Verbindungsklasse berechnet wurden. Auch hier ist die Bindung über das As-Atom gegenüber der N^1 -Bindung deutlich bevorzugt. Für sowohl das Diazaphosphol als auch das Diazaarsol ist die N^1 -W-Bindung nicht in der Ebene der Arsolringe aufgrund der sterischen Ansprüche der benachbarten CF_3 -Gruppe und des N^2 -Substituenten (Phenylgruppe). Insgesamt können gute erste Anhaltspunkte

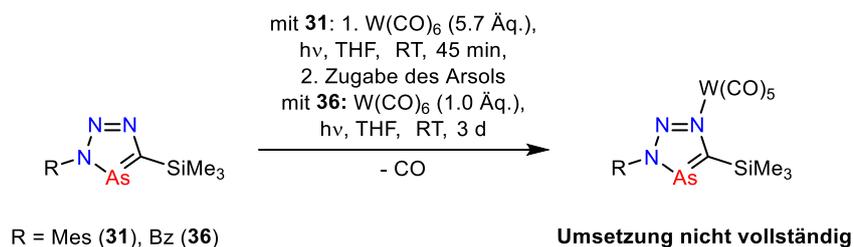
für die Bindungspräferenzen erhalten werden, die jedoch noch z.T. im Experiment bestätigt werden müssen.

Tabelle 2.4: Gibbs-Energien der optimierten Strukturen für die Koordination über die jeweils verfügbaren Donoratome (ω B97x-D4/def2-mVP-Niveau ($m = S$ für H-, C-, O-, F-Atome, TZ für N-, P-, As-, W-Atome, $T = 298.15$ °K)). Die relativen Gibbs-Energien sind kcal/mol angegeben relativ zum stabilsten σ -Komplex (0.0 kcal/mol).

$[(25)W(CO)_5]$			
ΔG_{rel} [kcal/mol]	0.00	+7.55	+12.58
$[(28)W(CO)_5]$			
ΔG_{rel} [kcal/mol]	+0.44	0.00	+6.45
$[(29)W(CO)_5]$			
ΔG_{rel} [kcal/mol]	+0.40	0.00	+2.61
ΔG_{rel} [kcal/mol]			
ΔG_{rel} [kcal/mol]	0.00	+18.14	
ΔG_{rel} [kcal/mol]			
ΔG_{rel} [kcal/mol]	0.00	12.80	

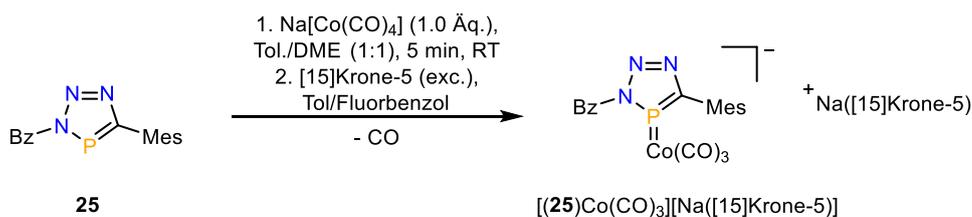
Die silylfunktionalisierten Triazaphosphole **31** und **36** ließen sich nicht vollständig in die Verbindungen $[(31)W(CO)_5]$ und $[(36)W(CO)_5]$ konvertieren (Schema 2.40). Für **36** ist trotz des

Einsatzes von 5.7 Äquivalenten an $W(CO)_6$ nur ein Umsatz von 62% im 1H -NMR-Spektrum ersichtlich.



Schema 2.40: Versuch der Synthese von $[(\mathbf{31})W(CO)_5]$ und $[(\mathbf{36})W(CO)_5]$.

Wenn die Koordination der ambidenten Triazaphosphole über das Phosphoratom zum Zentralatom stattfindet, so geschieht dies meist in Kombination mit späten Übergangsmetallen oder mit Metallen der dritten Übergangsmetallreihe, welche jeweils in niedrigen Oxidationsstufen vorliegen (HSAB Konzept siehe Kapitel 1.3.7.). Das niedrig liegende LUMO mit großem Koeffizienten am Phosphoratom führt dazu, dass Triazaphosphole gut als π -Akzeptorliganden an diesen elektronenreichen Metallzentren agieren können. Interessanterweise finden sich keine Berichte über Reaktionen mit Metallzentren in formal negativen Oxidationsstufen. Aufgrund ihrer Akzeptoreigenschaften sollte es für Triazaphosphole möglich sein, mit z.B. dem elektronenreichen Co(-I)-Metallzentrum von Natriumtetracarbonylcobaltat ($Na[Co(CO)_4]$) stabile Komplexe zu bilden. Die hohe Elektronendichte an dem Zentralatom sollte eine gute Möglichkeit für Triazaarsole zur Koordination bieten. Entsprechend wurde auch untersucht, wie und ob Triazaarsole mit Metallaten reagieren. Im Vergleich zu ihren Phosphorverwandten sollten die Triazaarsole leicht bessere π -Akzeptoren, aber schlechtere σ -Donoren sein. Werden $Na[Co(CO)_4]$ und das Triazaphosphol **25** in äquimolaren Mengen in einer Toluol/DME-Mischung gelöst so erhält man eine schwach gelbe Lösung, welche in den 1H - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren nur die Edukte erkennen lässt. Entfernte man das Lösungsmittel wieder am Hochvakuum, wäscht mit wenig Toluol und gibt anschließend eine Lösung von [15]Krone-5 in Toluol und etwas Fluorbenzol hinzu, separiert sich eine kleine braune ölige Phase von der überstehenden gelben Lösung. Nach zwei Wochen bei $T = -35\text{ }^\circ\text{C}$ wachsen aus dem Öl grüne Nadeln, welche sich röntgenkristallographisch als der Komplex $[(\mathbf{25})Co(CO)_3][Na([15]Krone-5)]$ identifizieren lassen (Schema 2.41 und Abbildung 2.33).



Schema 2.41: Synthese von $[(\mathbf{25})Co(CO)_3][Na([15]Krone-5)]$.

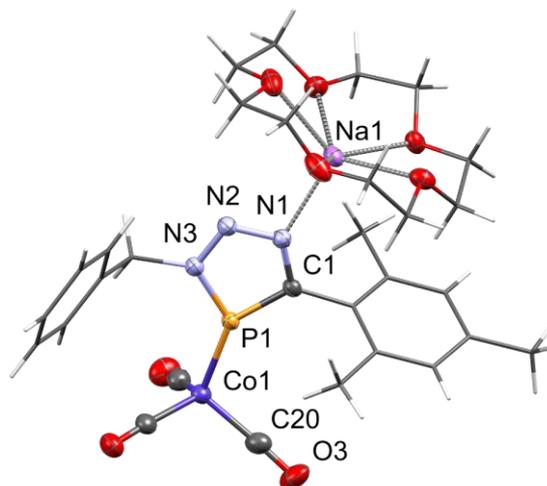


Abbildung 2.33: Molekülstruktur von $[(\mathbf{25})\text{Co}(\text{CO})_3][\text{Na}([15]\text{Krone-5})]$ im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Zur besseren Übersicht sind Lösungsmittelmoleküle (Toluol) nicht mit dargestellt und die Benzyl-, Mesitylgruppen und Teile des Kronethers sind in der Stabdarstellungsweise gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P(1)-C(1): 1.718(2); P(1)-N(3): 1.696(2); N(1)-N(2): 1.314(2); N(2)-N(3): 1.357(2); N(1)-C(1): 1.368(2); P(1)-Co(1): 2.0720(6); N(1)-Na(1): 2.422(2); N(3)-P(1)-C(1): 86.45(8).

Fügte man zu den Feststoffen der Edukte (**25** und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$) zuerst Toluol hinzu, ist unlöslicher farbloser Feststoff (verm. Edukte) zu erkennen und eine überstehende klare leicht gelbliche Lösung. Die Zugabe von wenigen Tropfen DME führt dazu, dass sich der Feststoff löst und sich ebenfalls eine braune ölige Phase am Boden von der gelben Lösung separiert. Es wird angenommen, dass es sich bei dem Öl ebenfalls um den Komplex der Form $[(\mathbf{25})\text{Co}(\text{CO})_3][\text{Na}(\text{DME})_x]$ handelt. Eine eindeutige kristallographische oder spektroskopische Charakterisierung war nicht möglich. Gibt man andererseits das Triazaphosphol **25** zu einer zuvor hergestellten Lösung aus $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und [2.2.2]Cryptand in DME so erhält man nur eine nahezu farblose Lösung und im NMR-Spektrum sind nur die Edukte auszumachen. Auch in THF findet keine Reaktion statt. Nach diesen Beobachtungen scheint die Produktbildung u.a. von der Polarität der verwendeten Lösungsmittel abzuhängen, denn im unpolaren Toluol oder wenn viel DME/THF vorhanden sind, bleibt eine sichtbare Reaktion aus. Einen Hinweis auf das Phosphorsignal des Komplexes liefert das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{Na}(\text{THF})_x[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und **25** welches in reinem Fluorbenzol aufgenommen wurde. Die NMR-Lösung ist intensiv gelb und am Boden ist ein Niederschlag vorhanden, aber bei $\delta = 219.9$ ppm ($\Delta\delta = 41.5$ ppm) ist ein breites schwaches Signal zu erkennen (Abbildung 2.34). Bei den von Gudat beschriebenen Cobaltkomplexen (siehe Schema 1.26) ist das Signal der P-koordinierten Phospheniumliganden ebenfalls verbreitert und stark tieffeldverschoben. Wie auch noch an anderer Stelle beschrieben (siehe Kapitel 3.1.5) kann das Quadrupolmoment des ^{59}Co -Kerns für die starke Linienverbreiterung der koppelnden Kerne sorgen, weshalb angenommen wird, dass es sich um das Produktsignal handelt. Das Hauptsignal gehört zum Edukt bei $\delta = 178.5$ ppm. Bisher

war es nicht möglich, ein Lösungsmittelgemisch zu finden in welchem die Reaktion ablief und gleichzeitig eine spektroskopische Reaktionskontrolle umsetzbar war.

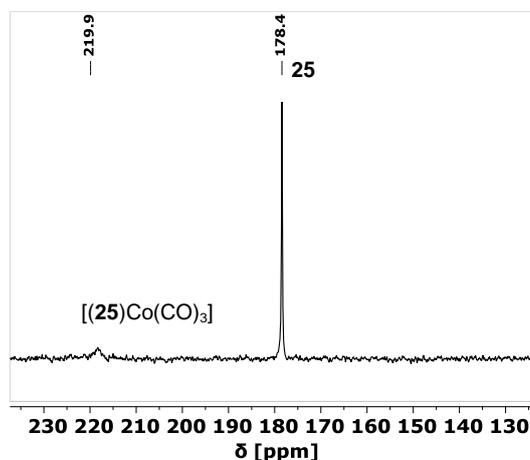
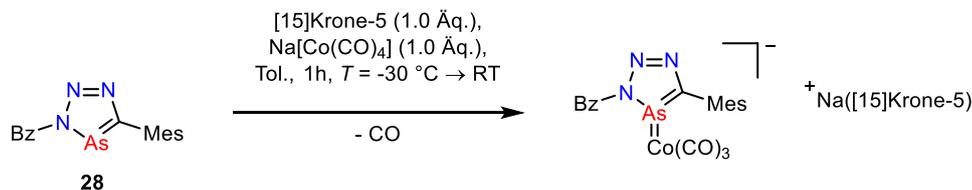


Abbildung 2.34: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\mathbf{25})\text{Co}(\text{CO})_3]$ in Fluorbenzol.

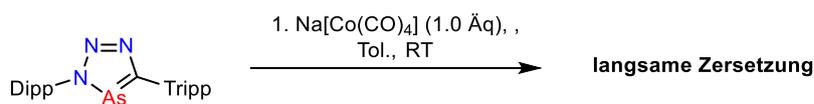
Im Tricarbonylkomplex $[(\mathbf{25})\text{Co}(\text{CO})_3][\text{Na}([\mathbf{15}]\text{Krone-5})]$ ist der Triazaphosphohring weiterhin planar und das Cobaltatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Das Natriumatom der $\text{Na}([\mathbf{15}]\text{Krone-5})$ -Einheit ist an das N^1 -Stickstoffatom koordiniert (Co1-As1 : 2.422(2) Å). Die kurze Co1-P1 -Bindungslänge von 2.0720(6) Å ist sehr ähnlich zu bekannten Phospheniumcobaltatkomplexen^[101] und weist darauf hin, dass es sich formal um eine Doppelbindung handelt bei einer Überlagerung des $\text{P} \rightarrow \text{Co}$ -Ladungstransfers (σ -Bindungsbeitrag) und der $\text{Co} \rightarrow \text{P}$ -Rückdonierung (π -Bindungsanteil) auftritt. Nach diesen interessanten Ergebnissen wurde das zu **25** identisch substituierte Triazaarsol **28** ebenfalls mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ unter verschiedenen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Die Edukte (ohne $[\mathbf{15}]\text{Krone-5}$) reagieren schon in einer 1:1 Mischung aus DME und Toluol. Die Lösung färbt sich dunkel, es fällt aber auch grauer Feststoff aus, welcher auf eine partielle Zersetzung hindeutet. Im ^{59}Co -Spektrum sieht man ein sehr breites Signal bei $\delta = -3008$ ppm, eigentlich typisch für diese Art von Cobaltatkomplexen.^[101] Im Protonenspektrum kommt es aber zu keiner sichtbaren Koordinationsverschiebung des Liganden, weshalb angenommen wird, dass die Signalverbreiterung im Cobaltspektrum andere ungeklärte Ursachen hat. Wird die Reaktion in reinem Toluol und in Anwesenheit von $[\mathbf{15}]\text{Krone-5}$ bei $T = -30$ °C wiederholt, zeigt sich ein bekanntes Bild (Schema 2.42). Es separiert sich eine kleine ölige braune Phase am Boden von der gelben Lösung. Es wird angenommen, dass hier der Komplex $[(\mathbf{28})\text{Co}(\text{CO})_3][\text{Na}([\mathbf{15}]\text{Krone-5})]$ vorliegt. Die NMR-Charakterisierung war erneut schwierig und auch vielfältige Versuche zur Isolation in kristalliner Form scheiterten. Aus dem dunklen Öl wuchsen vereinzelt farblose Plättchen, welche als $[\text{Co}(\text{CO})_4][\text{Na}([\mathbf{15}]\text{Krone-5})]$ kristallographisch identifiziert wurden. Ob das $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ -Fragment von nicht umgesetztem Edukt stammt oder durch die Zersetzung von $[(\mathbf{28})\text{Co}(\text{CO})_3][\text{Na}([\mathbf{15}]\text{Krone-5})]$ gebildet wird ist ungeklärt, denn die Kristallplättchenbildung bei $T = -35$ °C ist auch vom Auftreten eines unlöslichen schwarzen

Feststoffs begleitet. Ein Kationenaustausch an $[(\mathbf{28})\text{Co}(\text{CO})_3][\text{Na}([\mathbf{15}]\text{Krone-5})]$ mit PPh_4Cl zu $[(\mathbf{28})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{PPh}_4$ führt auch nicht zu einem isolierbaren Produkt.



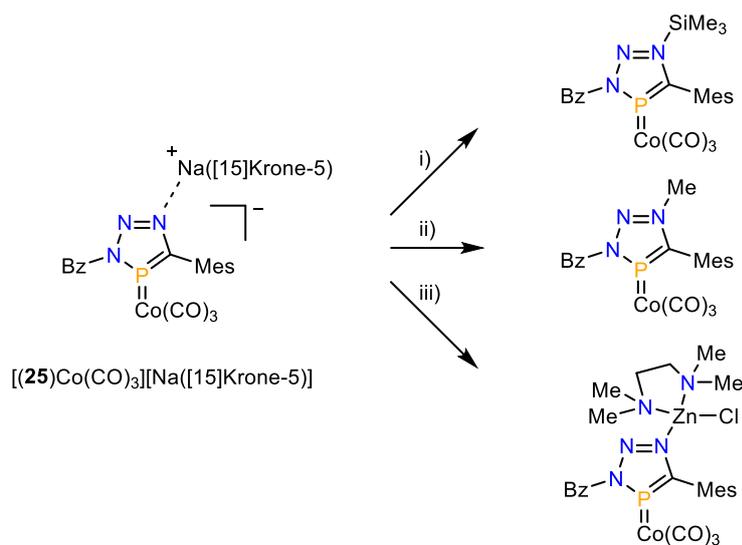
Schema 2.42: Vorgeschlagene Reaktionsgleichung für die Reaktion von **28** mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $[\mathbf{15}]\text{Krone-5}$.

Falls sich $[(\mathbf{28})\text{Co}(\text{CO})_3][\text{Na}([\mathbf{15}]\text{Krone-5})]$ bildet, ist die Verbindung scheinbar sehr empfindlich. Im Arbeitskreis Müller wurde von Sander freundlicherweise das in Schema 2.43 abgebildete sterisch anspruchsvolle Triazaarsol her- und zur Verfügung gestellt, welches einem Cobaltatkomplex zusätzliche kinetische Stabilität bringen sollte. Mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in Toluol kommt es aber nur zur langsamen aber stetigen Zersetzung. Weitere Untersuchungen sind nötig, um geeignete Reaktionsbedingungen und Substrate für diese Reaktion zu finden und um eine zweifelsfreie Charakterisierung der Produkte zu sichern.



Schema 2.43: Einsatz eines Triazaarsols mit großen Substituenten.

Wenn dies gelingt, könnten diese anionischen Komplexe Ausgangspunkt für verschiedene Funktionalisierungsreaktionen am N^1 -Stickstoffatom sein. Für den Triazaphospholkomplex $[(\mathbf{25})\text{Co}(\text{CO})_3][\text{Na}([\mathbf{15}]\text{Krone-5})]$ sind in Schema 2.44 mögliche Silylierungs- (i) und Alkylierungsreaktionen (ii) gezeigt. Auch die Herstellung heterobimetallischer Komplexe wäre denkbar. Vergleichbare Substitutionen an C-lithiierten Phospheniumkomplexen wurden schon von Gudat berichtet.^[181]



Schema 2.44: Potenzielle Funktionalisierungsmöglichkeiten am N¹-Stickstoffatom. Vorgeschlagene Reaktionspartner: i) Me₃SiCl/-[Na([15]Krone-5)]Cl; ii) Me₃OBF₄/-Me₂O, [Na([15]Krone-5)]BF₄; iii) ZnCl₂·TMEDA (TMEDA = Tetramethylethylenediamin)/-[Na([15]Krone-5)]Cl.

2.2 Zusammenfassung

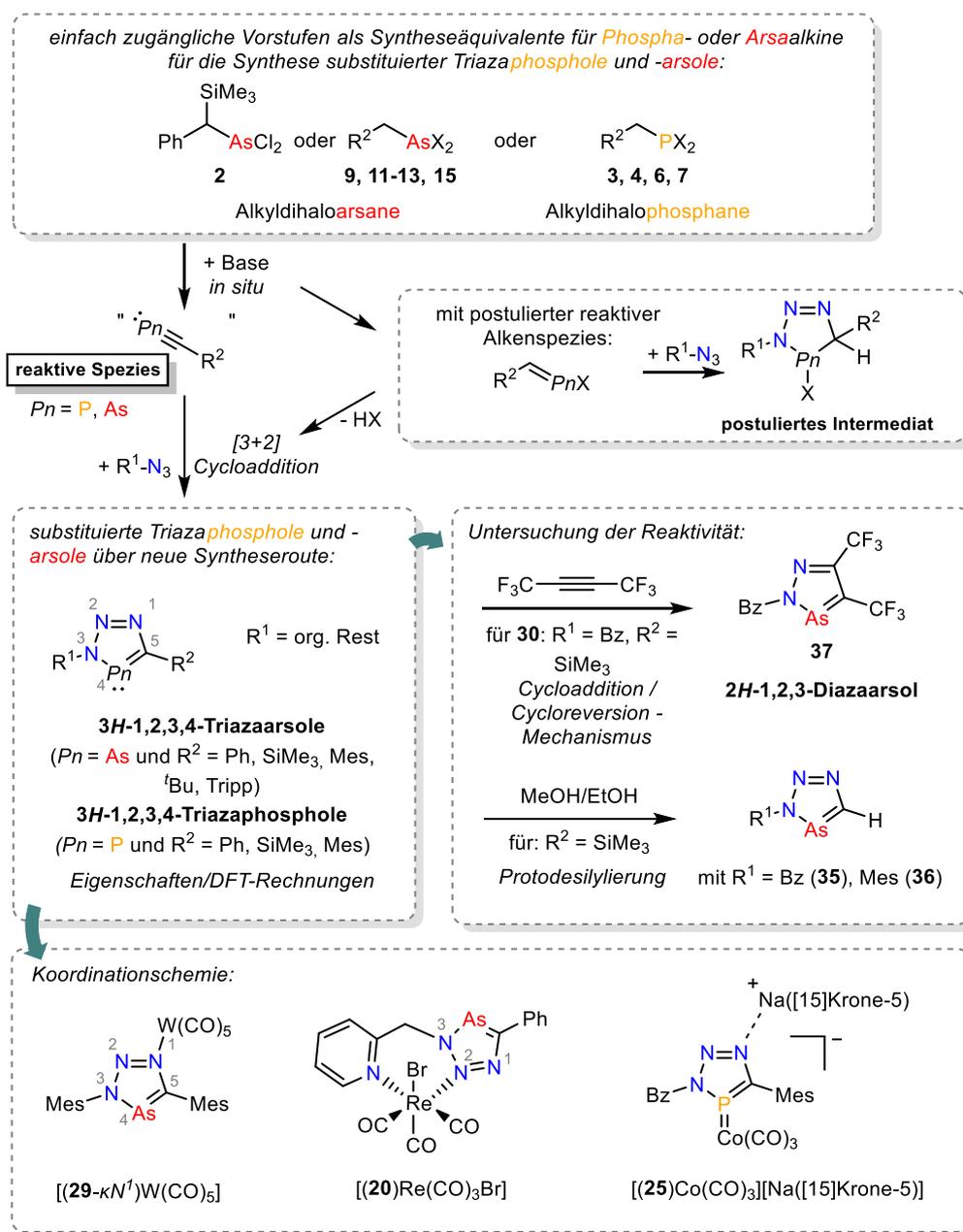


Abbildung 2.35: Kurzübersicht über das Kapitel 2: Triazaarsole – Synthese, Reaktivität.

In diesem Kapitel wurden ein neuer synthetische Zugang zu substituierten 3H-1,2,3,4-Triazaarsolen ausgehend von einfach herstellbaren Alkyldihaloarsanen und organischen Aziden entwickelt und optimiert (Abbildung 2.35). Hervorzuheben ist, dass aus den Arsanen durch Baseneinwirkung *in situ* eine reaktive Arsaalkenspezies erzeugt wird, welche in der Lage ist mit Aziden eine Cycloadditionsreaktion einzugehen. Unter Eliminierung von HX (X = Cl, I) aromatisiert das postulierte Intermediat anschließend zu den Produkten. Die zuvor bekannte und erst 2016 berichtete Syntheseroute zur Bildung von Triazaarsolen basiert auf der Verwendung des aufwendig herzustellenden kinetisch stabilisierten Arsaalkins $\text{As}=\text{C}-\text{Mes}^*$ als Cycloadditionspartner für die

Azide. Damit konnten vormals nur 5-Supermestyl-substituierte Triazaarsole erhalten werden. Für die in dieser Arbeit beschriebene Synthesemethode von Triazaarsolen wurde zunächst eine Vielzahl an neuen Alkyldihaloarsanen synthetisiert. Für diese Edukte wurde ebenfalls eine effiziente und selektive Synthese ausgehend von einfach zugänglichen Edukten gefunden. Mit den Alkyldihaloarsanen **2**, **9**, **11/12**, **13** und **15** ist erstmals die Einführung von Phenyl-, Trimethylsilyl-, *tert*-Butyl-, Mesityl-, oder auch Triisopropylphenylgruppen an der 5-Position des Triazaarsolrings möglich. Die genannten Arsane können daher auch als synthetische Äquivalente für nicht zugänglichen Arsaalkine $\text{As}\equiv\text{C-Ph}$, $\text{As}\equiv\text{C-Mes}$, $\text{As}\equiv\text{C-Tripp}$, $\text{As}\equiv\text{C-SiMe}_3$, $\text{As}\equiv\text{C-}^t\text{Bu}$ betrachtet werden. Die Identität der neuen Triazaarsole (**20**, **21**, **29-33**) konnte für alle Fälle zweifelfrei durch eine kristallographische Charakterisierung bestätigt werden. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass substituierte *3H*-1,2,3,4-Triazaphosphole über die gleiche Route aus den leicht synthetisierbaren Alkyldihalophosphanen **3**, **4**, **6** oder **7** und Aziden unter Baseneinwirkung hergestellt werden können. Die Synthesen von Triazaphospholen ausgehend von z.B. $\text{P}\equiv\text{C-SiMe}_3$ oder $\text{P}\equiv\text{C-}^t\text{Bu}$ sind zwar bereits gut etabliert, die Synthesen von Phosphaalkinen sind jedoch meist aufwendig oder verwenden oft teure Chemikalien wie Silbertriflat (siehe Kapitel 1.2.2), weshalb die hier gezeigte Methode eine gute Alternative darstellt.

Der durch diese Arbeit erarbeitete Zugang zu variantenreich substituierten *3H*-1,2,3,4-Triazaarsolen (**20**, **21**, **29-33**) ermöglichte nun einen Vergleich dieser Verbindungsklasse mit den schon wesentlich besser etablierten *3H*-1,2,3,4-Triazaphospholen in Bezug auf die Reaktivität, die Eigenschaften und insbesondere die Koordinationschemie.

Beispielsweise konnte schon von Müller berichtet werden, dass Triazaphosphole mit elektronenarmen Alkinen wie Hexafluor-2-butin ($\text{F}_3\text{C-C}\equiv\text{C-CF}_3$) Cycloadditions-Cycloreversionsprozesse durchführen unter Bildung CF_3 -substituierte *2H*-1,2,3-Diazaphosphole.^[87,177] In diesem Kapitel wurde für Triazaarsole eine analoge Reaktivität beobachtet und es wurde infolgedessen das erste CF_3 -substituierte *2H*-1,2,3-Diazaarsol (**37**) erhalten. Zusätzlich wurde der insgesamt exergone Reaktionsprozess durch quantenchemische Rechnungen beschrieben.

In der Vergangenheit konnte noch kein Protokoll gefunden werden, um 5- Me_3Si -substituierte Triazaphosphole zu protodesilylieren.^[86,87] In hier durchgeführten ersten Studien zu Protodesilylierungsreaktionen an Me_3Si -substituierten Triazaarsolen zeigt sich jedoch, dass trockenes Ethanol oder Methanol möglicherweise geeignete Reagenzien sind, um diese Reaktion zu ermöglichen. Die in 5-Position unsubstituierten Triazaarsole **35** und **36** konnten aber noch nicht vollständig isoliert werden und die zweifelsfreie (kristallographische) Identifikation der Produkte steht damit noch aus. Ob auch entsprechende Triazaphosphole mit Alkoholen protodesilyliert werden können muss noch experimentell untersucht werden.

Bei der Synthese des Me₃Si-substituierten Triazaphosphols **27** wird unter bestimmten Reaktionsbedingungen als Nebenprodukt das in 5-Position unsubstituierte 3-Benzyl-*β*H-1,2,3,4-triazaphosphol **34** erhalten. Es gibt Hinweise darauf, dass **34** gebildet wird, weil während der Reaktion Methylenphosphan (P=C-H) freigesetzt wird, welches in einer Konkurrenzreaktion entsteht. **34** scheint auch nicht, wie zunächst naheliegend, über die Protodesilylierung von **27** zu gebildet zu werden. Weitere Untersuchungen zur Bestätigung dieser Hypothese sind jedoch nötig, zumal bei der Synthese von Triazaarsolen eine derartige Reaktivität nicht oder nur in Spuren beobachtet wurde.

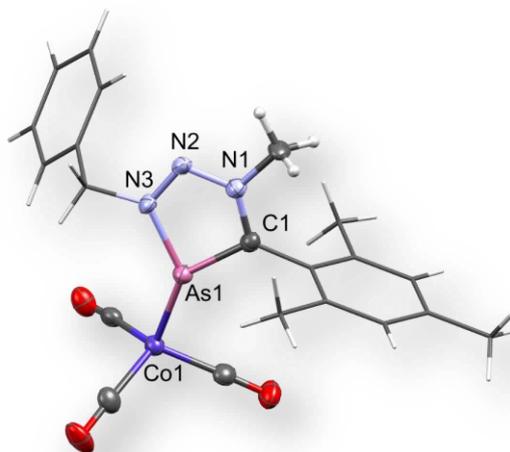
Sowohl Triazaphosphole als auch Triazaarsole haben drei Donorstellen (N¹-, N² und P- bzw. As-Atom der Heterocyclen) mit denen sie potenziell an Übergangsmetallzentren koordinieren können, was zu einer farcettenreichen Koordinationschemie führt. Das bidentate Triazaarsol **20** bindet, wie auch schon in ähnlichen Literaturbeispielen beobachtet,^[29] durch den Chelateffekt über das Pyridinstickstoffatom und das am wenigsten nukleophile Stickstoffatom N² des Triazaarsolrings an ein Re(I)-Metallzentrum im Komplex [(**20**)Re(CO)₃Br]. Im Unterschied dazu konnte mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung des Komplexes [(**29-κN¹**)W(CO)₅] erstmals gezeigt werden, dass monodentate Triazaarsole entsprechend der Vorhersage durch quantenchemische Berechnungen bevorzugt über das nukleophilste Stickstoffatom N¹ an ein Wolframpentacarbonylfragment koordinieren (siehe Kapitel 1.3.1 und 2.1.3). Für monodentate Triazaphosphole hingegen wurde eine bevorzugte Koordination über das Phosphoratom im Komplex [(**25-κP**)W(CO)₅] vorhergesagt und NMR-spektroskopische Daten unterstützen diese Annahme. In anderen Arbeiten von Müller wurde bereits die P-Koordination eines Triazaphosphols an ein W-Metallzentrum zweifelsfrei nachgewiesen.^[177] Die Unterschiede in den Bindungspräferenzen sind u.a. auf den starken *s*-Charakter des freien Elektronenpaares am Arsenatom der Triazaarsole zurückzuführen, die diese zu schlechteren σ -Donoren im Vergleich zu den Triazaphospholen machen.

Erstmalig wurde die Reaktion eines neutralen Triazaphosphols mit einem Metallkomplex beschrieben, bei welchem das Zentralatom eine formal negative Oxidationsstufe aufweist. Das Triazaphosphol **25** reagiert mit Natriumtetracarbonylcobaltat(-I) (Na[Co(CO)₄]) und kann durch Zugabe eines Kronethers als das Metallat [(**25-κP**)Co(CO)₃][Na([15]Krone-5)] kristallographisch charakterisiert werden. Anionische Triazaphospholkomplexe waren bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Die Bindung an das Metallzentrum erfolgt über das Phosphoratom des Triazaphosphols, welches als Z-Type-Ligand auftritt. Die strukturellen Parameter lassen darauf schließen, dass es sich bei der kurzen P-Co-Bindung formal um eine Doppelbindung handelt, welche durch eine Überlagerung des P→Co-Ladungstransfers (σ -Bindungsbeitrag) und der Co→P-Rückdonierung (π -Bindungsanteil) zustande kommt. Die Bindungssituation ist damit auch ein

schönes Beispiel für die π -Akzeptoreigenschaften von Triazaphospholen, welche gemäß DFT-Rechnungen auch hauptsächlich am Phosphoratom dieser aromatischen Heterocyclen lokalisiert sind (siehe Kapitel 1.3.1). Die Reaktion von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit Triazaarsolen führte noch nicht zu belastbaren Ergebnissen. Die reaktiven Triazaphosphol- $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Anionen sind potentiell Ausgangspunkte für ein breites Spektrum an Funktionalisierungsreaktionen, welche noch nicht weiterführend untersucht wurden.

3 Triazaarsoleniumsalsze – Synthese, Reaktivität und Eigenschaften

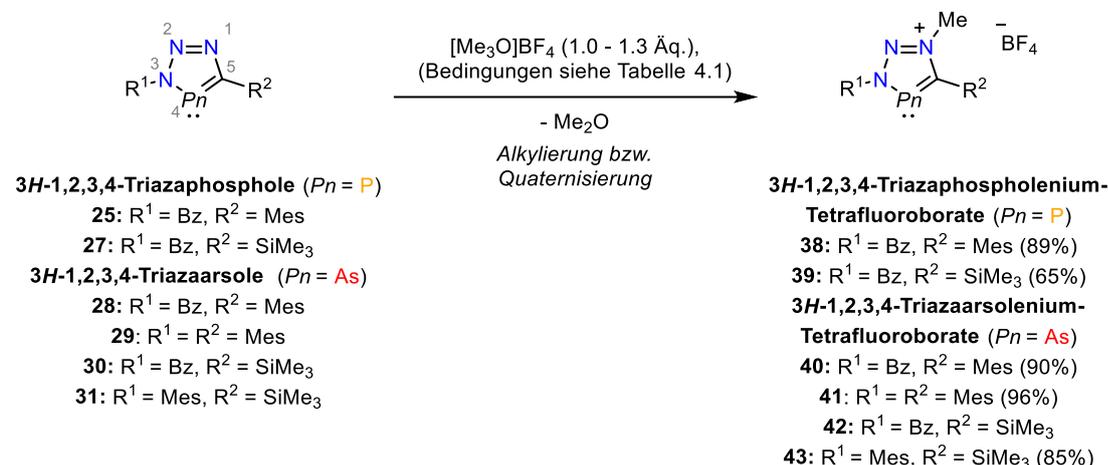
Die noch nahezu unerforschte Substanzklasse der 1,2,3,4-Triazaarsolenium-Tetrafluoroborate wird in diesem Kapitel grundlegend auf ihre Eigenschaften mit experimentellen und quantenchemischen Verfahren untersucht. Für die Reaktivität und Koordinationschemie zeigen sich spannende Parallelen zu der Gruppe der bereits bekannten 1,2,3,4-Tetrazol-5-ylidenen oder zu den *N*-heterocyclischen Phospheniumverbindungen.



3.1 Ergebnisse und Diskussion

3.1.1 Synthese der 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsolenium-Tetrafluorborate

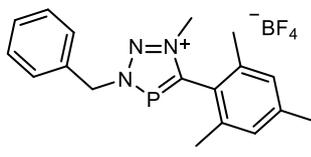
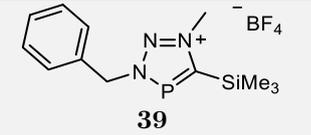
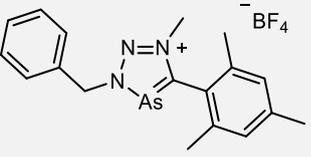
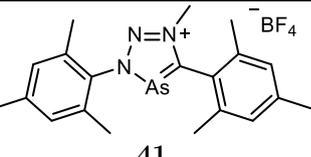
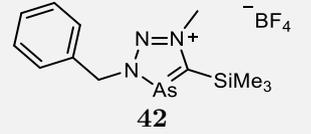
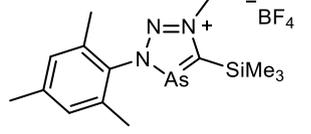
Sowohl die Triazaphosphole **25** und **27** als auch die Triazaarsole **28** - **31** können durch die Reaktion mit dem Meerweinsalz Trimethyloxonium-Tetrafluorborat ($[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$) am nukleophilsten Stickstoffatom N^1 des Heterocyclus selektiv methyliert werden (Schema 3.1). Die Quaternisierung erfolgt damit genau so, wie bereits für andere Vertreter dieser Verbindungsklasse bekannt ist (siehe Kapitel 1.3.6). Eine Übersicht über die verwendeten Reaktionsbedingungen ist in Tabelle 3.1 gegeben. **38** ($P_n = \text{P}$) und **40/41** ($P_n = \text{As}$) sind die ersten 5-Mesityl-substituierten Beispiele dieser Verbindungsklassen und mit **42/43** konnte gezeigt werden, dass auch 5-SiMe₃-substituierte Triazaarsoleniumsalsze zugänglich sind. Das ebenfalls 5-SiMe₃-funktionalisierte Triazaphospholeniumsalsz **39** wurde schon von Müller und Dettling beschrieben.^[182]



Schema 3.1: Synthese der Triazaphospholeniumsalsze **38**, **39**^[182] und der Triazaarsoleniumsalsze **40** - **43**.

Die Verbindungen können meist in guten Ausbeuten isoliert werden. Die Reaktionen werden in DCM durchgeführt, wobei auch die Synthese in Et₂O möglich ist. Die Reaktionen laufen meist schon bei Raumtemperatur ab und es wird für die Arsoleniumsalsze mit SiMe₃-Gruppe (**42**, **43**) beobachtet, dass es bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur ($T = 50 - 80$ °C) zur Abspaltung der Silylgruppe kommt. Letzteres überrascht, besonders in Anbetracht der Tatsache, dass die Protodesilylierung der nicht alkylierten Triazaphosphole und -arsole eine große synthetische Herausforderung darstellt (siehe Kapitel 2.1.4). Eine genaue Betrachtung dieser Reaktion erfolgt in Kapitel 3.1.2. Bei den 5-Mesityl-substituierten Derivaten **38**, **40**, **41** handelt es sich um luft- und feuchtigkeitsstabile Verbindungen.

Tabelle 3.1: Übersicht über die verwendeten Reaktionsbedingungen für die Alkylierung von **25**, **27**, **28** - **31**.

Triazaphospholenium-Tetrafluoroborate (38 , 39)					
Edukt	Produkt	Lösungsmittel	<i>T</i>	<i>t</i>	Ausbeute
25	 38	DCM	r.t.	10 h	89%
27	 39	DCM	r.t.	10 h	65%
Triazaarsolenium-Tetrafluoroborate (40 - 43)					
Edukt	Produkt	Lösungsmittel	<i>T</i>	<i>t</i>	Ausbeute
28	 40	DCM	r.t.	24 h	90%
29	 41	DCM	50 °C	3 h	65%
		Et ₂ O	70 °C	24 h	96%
30	 42	DCM	r.t.	20 h	n.b.
31	 43	DCM	r.t.	30 h	85%

Im Vergleich zu den Edukten weisen die methylierten Verbindungen nur eine zusätzliche Resonanz in den ¹H-NMR-Spektren für die neu eingeführte Gruppe auf, welche im Bereich von ca. $\delta = 4.0 - 4.5$ ppm liegt.^[10,76,87] Für **41** liegt die chemische Verschiebung der neuen Alkylgruppe bei $\delta = 4.22$ ppm und im ¹⁹F-NMR-Spektrum ist die Anwesenheit des BF₄-Gegenions deutlich zu erkennen (Abbildung 3.1).

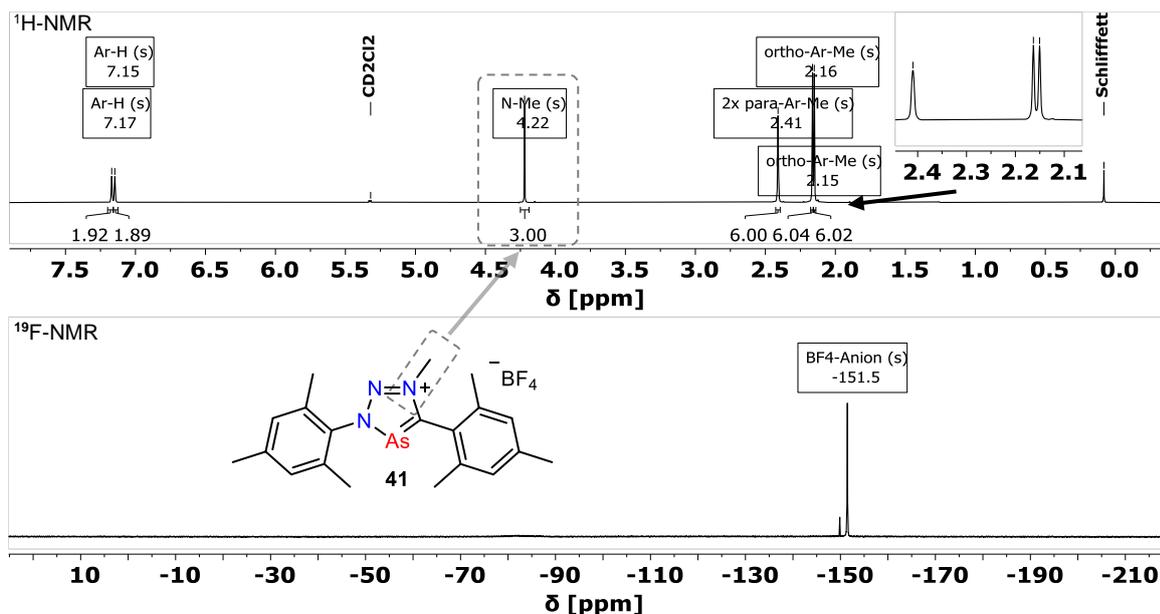


Abbildung 3.1: ¹H-NMR-Spektrum mit Kennzeichnung der neu eingeführten Methylgruppe (oben) und ¹⁹F-NMR-Spektrum (unten) von **41** jeweils in DCM-*d*₂.

Das Triazaphospholeniumsalz **38** zeigt im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein einzelnes Signal bei $\delta = 195.0$ ppm (DCM-*d*₂, Abbildung 3.2) und liegt damit im Bereich eines von Müller berichteten 5-*tert*-Butyl-substituierten Derivats ($\delta = 201.0$ ppm, DCM-*d*₂). Zudem zeigen **38** und das dazu identisch substituierte Triazaarsoleniumsalz **40** fast identische ¹H-NMR-Spektren. Der Austausch des Phosphoratoms durch ein Arsenatom bewirkt scheinbar kaum eine Änderung der chemischen Verschiebungen der Resonanzen. Es zeigt sich lediglich ein Einfluss auf die zu erwartenden Aufspaltungen, welche durch die Kopplung zum Phosphorkern in **38** entstehen (Methylenbrücke: $\delta = 5.94$ ppm mit $^3J_{\text{PH}} = 5.85$ Hz, N-CH₃: $\delta = 4.11$ ppm mit $^4J_{\text{PH}} = 0.78$ Hz).

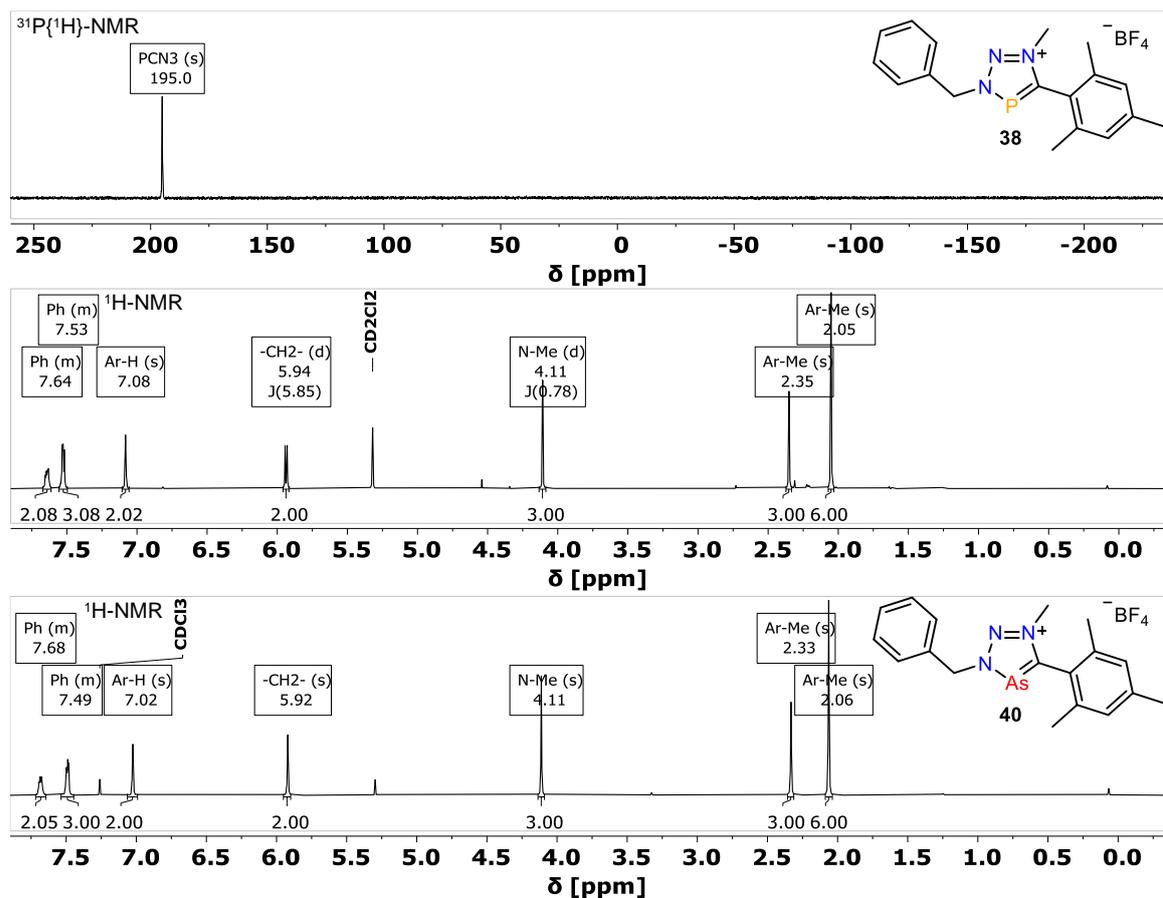


Abbildung 3.2: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^1H -NMR-Spektrum (Mitte) von **38** in $\text{DCM-}d_2$ und ^1H -NMR-Spektrum (unten) von **40** in CDCl_3 .

Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte DCM -Lösung von **38** kristallisiert die Verbindung als farblose Blöcke. **40** formt nach dem Abkühlen einer gesättigten DME -Lösung farblose Plättchen. Die durch Röntgenkristallstrukturanalyse erhaltenen Molekülstrukturen im Kristall sind für beide Salze in Abbildung 3.3 zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln dargestellt. Die Verbindungen kristallisieren jeweils in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ und es ist eindeutig zu erkennen, dass jeweils das nukleophilste Stickstoffatom N^1 methyliert wurde. Im Vergleich zu den Bindungslängen und -winkeln der Edukte **25** und **28** sind die planaren Heterocyclen strukturell unverändert, weshalb weiterhin ein hoher Grad der Konjugation innerhalb der Heterocyclen anzunehmen ist. Der $\text{N}3\text{-As}1\text{-C}1$ -Winkel ($82.35(5)^\circ$) von **40** ist auch charakteristisch für neutrale Triazaarsole (siehe Kapitel 2.1.2.11).^[29]

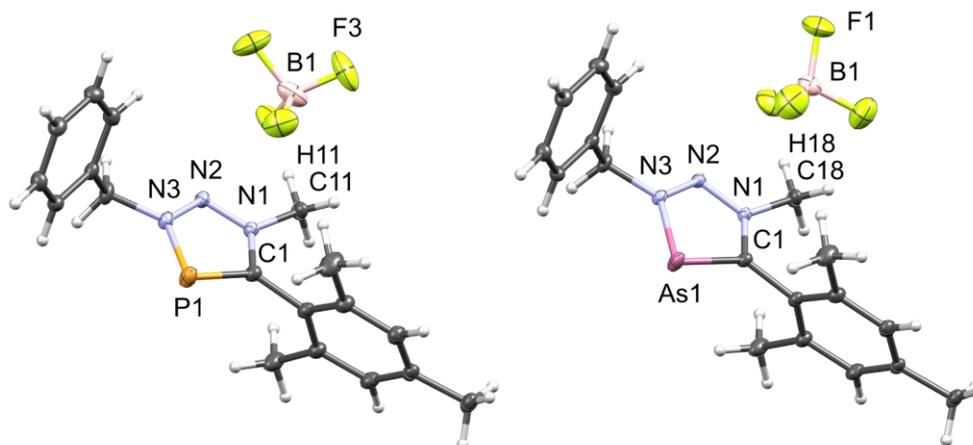
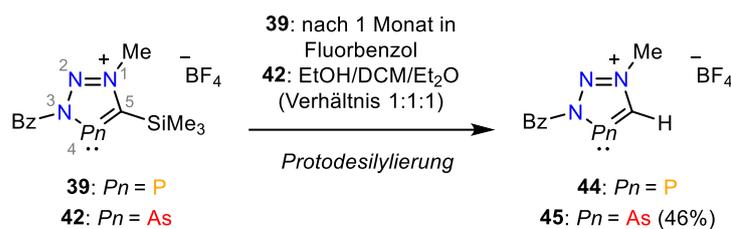


Abbildung 3.3: Molekülstruktur von **38** (links, das BF_4 -Ion ist fehlgeordnet) und **40** (rechts) im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): für **38**: P(1)-C(1): 1.717(1); P(1)-N(3): 1.707(1); N(1)-N(2): 1.315(1); N(2)-N(3): 1.310(1); N(1)-C(1): 1.367(2); N(1)-C(11): 1.472(1); N(3)-P(1)-C(1): 86.63(6); für **40**: As(1)-C(1): 1.836(1); As(1)-N(3): 1.849(1); N(1)-N(2): 1.321(1); N(2)-N(3): 1.300(1); N(1)-C(1): 1.364(2); N(1)-C(18): 1.471(1); N(3)-As(1)-C(1): 82.35(5).

3.1.2 Protodesilylierungsreaktionen von 5-SiMe₃-substituierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholenium- und -arsoleniumsalsen und triazaphospholenium und -arsoleniumbasierte Carben-BF₃ Addukte

Auch wenn sich die Geometrie der Heterocyclen der Triazaphosphole und -arsole nur unwesentlich von der der quaternisierten Verbindungen unterscheidet, hat die Alkylierung einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktivität. Für die 5-SiMe₃-substituierten Derivate **39** und **42** wird unter unterschiedlichsten Bedingungen eine Protodesilylierung unter Bildung der 5-H-substituierten Derivate **44** und **45** beobachtet (Schema 3.2). Nachvollziehbarer war der Verlust der Me₃Si-Gruppe bei **42**: Bei der Aufarbeitung in einem nicht trockenem Lösungsmittelgemisch aus EtOH, DCM und Et₂O bildet sich aus **42** selektiv **45**. Das protische Lösungsmittel (EtOH) oder enthaltenes Wasser könnten zu einer Protodesilylierung führen. Beim Versuch das Phospholeniumsalz **39** aus einer konzentrierten Fluorbenzollösung unter inerten Bedingungen zu kristallisieren, wurde stattdessen **44** kristallographisch identifiziert. Dies überrascht, weil keine typischen oder offensichtlichen Protodesilylierungsbedingungen vorliegen. Nach welchem Mechanismus läuft diese Reaktion demnach ab? In diesem Unterkapitel sollen zu dieser Frage erste Anhaltspunkte gesammelt werden. Ein Interesse an dieser Reaktion besteht auch, weil die protodesilylierten Produkte ansonsten nur schwer zugänglich wären. Entsprechende Triazaphospholedukte müssten unter Verwendung des äußerst instabilen P≡C-H hergestellt werden. In Kapitel 3.1.3.1 beleuchten quantenchemische Rechnungen u.a., warum sich die Reaktivität an der 5-Position des Heterocyclen in Folge der Methylierung verändert.



Schema 3.2: Protodesilylierungsreaktionen zur Synthese von **44** und **45**.

Für die Reaktion der Arsenverbindung sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vom Edukt **42** und Produkt **45** in Abbildung 3.4 gegenübergestellt. Das Signal des neuen Ringprotons von **45** kann im stark entschirmten Bereich bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 10.11$ ppm detektiert werden und die Me_3Si -Gruppe ist nicht mehr auszumachen. **44** wurde von Dettling und Müller NMR-spektroskopisch beschrieben und zeigt für das Ringproton ein Dublett im Tieffeld bei $\delta = 9.26$ ppm mit $^2J_{\text{PH}} = 37.5$ Hz.

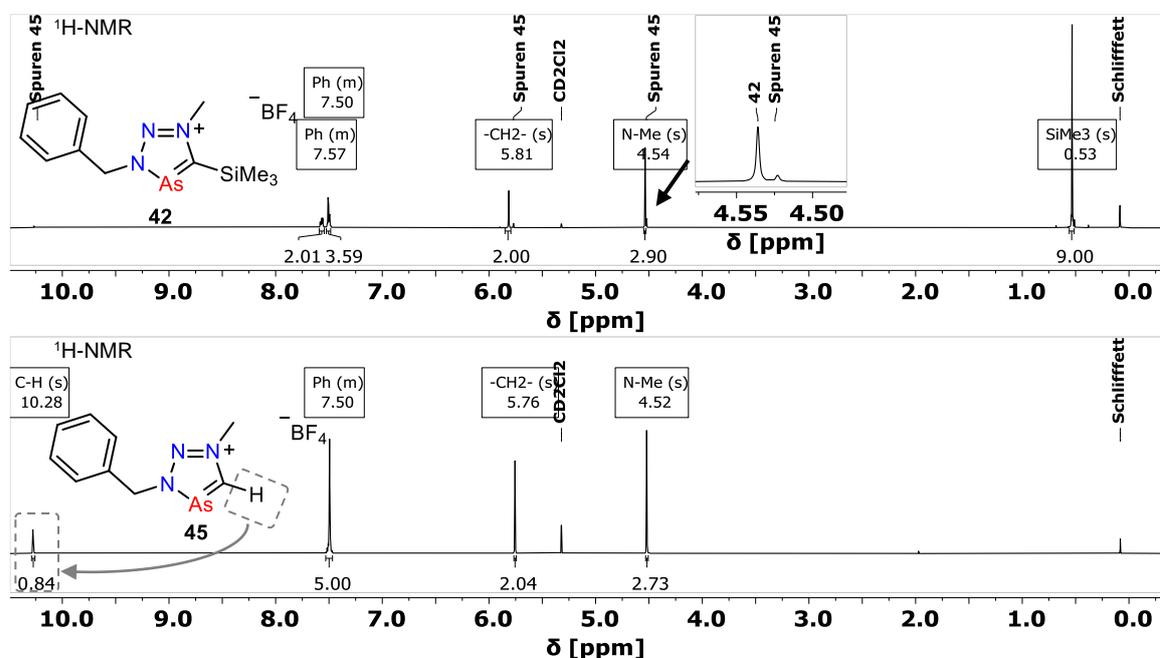


Abbildung 3.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **42** (oben) und vom Protodesilylierungsprodukt **45** (unten) jeweils in $\text{DCM-}d_2$ und mit $t = 40$ s Relaxationszeit aufgenommen.

Die eindeutige Bestätigung der Strukturen von **44** und **45** erfolgte durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse (Abbildung 3.5). Das Arsoleniumsalz **45** kristallisiert unter Normalbedingungen durch Verdampfen einer gesättigten DCM -Lösung. Es gelang jedoch nicht die SiMe_3 -substituierten Edukte **39** und **42** zu kristallisieren, da bei zahlreichen Kristallisationsansätzen mit der Zeit immer nur **44** bzw. **45** isoliert wurde. Trotz der geringeren Substitution im Vergleich zu **39** und **42** sind die niederkoordinierte Phosphor- und Arsenheterocyclen **44** und **45** stabile Verbindungen. Im Vergleich zu den 5-Mesityl-funktionalisierten Salzen **38** und **40** sind die Pn1-C1

und die C1-N1-Bindungslängen hier geringfügig kürzer und die N3-Pn1-C1-Bindungswinkel etwas größer.

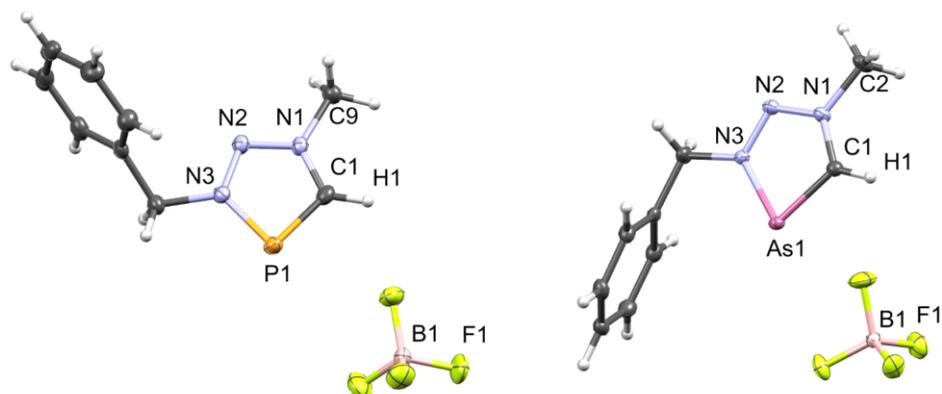
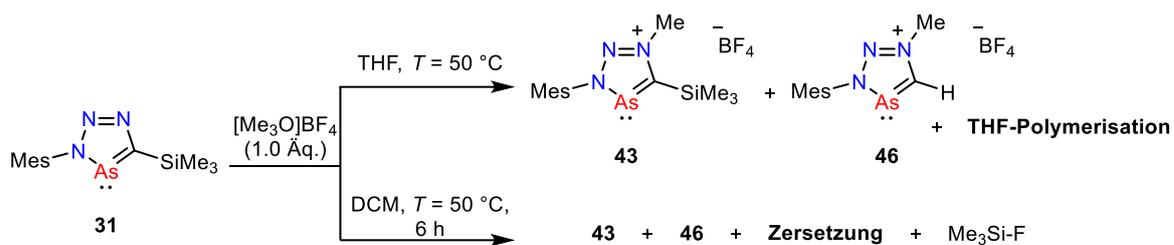
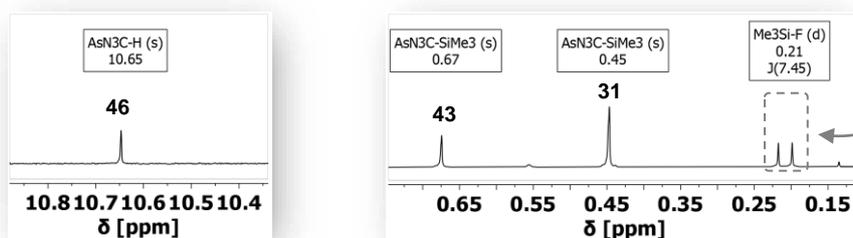


Abbildung 3.5: Molekülstruktur von **44** (links) und **45** (rechts) im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): für **44**: P(1)-C(1): 1.706(2); P(1)-N(3): 1.706(1); N(1)-N(2): 1.318(2); N(2)-N(3): 1.312(2); N(1)-C(1): 1.341(2); N(1)-C(9): 1.469(2); N(3)-P(1)-C(1): 85.75(7); für **45**: As(1)-C(1): 1.824(1); As(1)-N(3): 1.860(1); N(1)-N(2): 1.322(1); N(2)-N(3): 1.302(1); N(1)-C(1): 1.345(2); N(1)-C(2): 1.469(2); N(3)-As(1)-C(1): 81.11(5).

Eine Protodesilylierungsreaktion wurde nicht nur bei der Handhabung der Derivate **39** und **42** beobachtet, sondern auch schon bei der Synthese des 3-Mesityl-5-SiMe₃-substituierten Arsoleniums Salzes **43**. Bei der Reaktion vom Meerweinsalz mit dem Triazaarsol **31** in THF oder auch DCM bei $T = 50\text{ °C}$ werden neben dem Hauptprodukt **43** auch das desilylierte Derivat **46** detektiert, welches bei $\delta = 10.65\text{ ppm}$ das charakteristische Protonensignal im ¹H-NMR-Spektrum aufweist (Schema 3.3). Die Alkylierungsreaktion in DCM ist nach 6 Stunden noch nicht vollständig und das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionskontrolle enthält neben dem Edukt **31** und den Produkten **43** und **46** auch Signale, die auf Zersetzungsreaktionen hindeuten. Zusätzlich wird auch Me₃Si-F^[183] bei $\delta = 0.21\text{ ppm}$ mit $^3J_{\text{FH}} = 7.45\text{ Hz}$ detektiert, welches wahrscheinlich durch die Reaktion eines BF₄-Ions mit dem 5-SiMe₃-substituierten Arsoleniumkation von **43** entsteht. Die letzte Beobachtung erklärt nur, warum es anfänglich zu einer Protodesilylierung kommen kann, aber noch nicht, woher das neue Ringproton im 5-Position stammt und warum **43** weiterhin über ein BF₄-Gegenion verfügt, obwohl das Boratanion eigentlich ein Fluoridion an die Silylgruppe abgegeben hat.

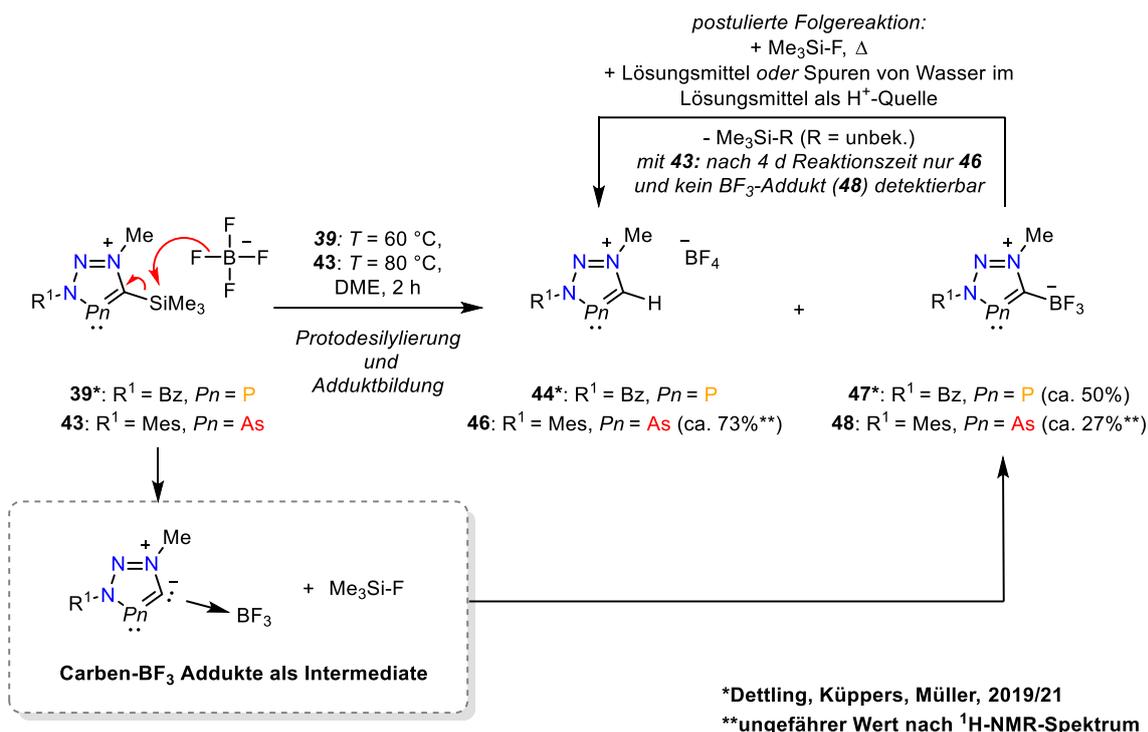


Ausschnitte aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktion in DCM:



Schema 3.3: Bildung von Nebenprodukten bei der Alkylierung von **31** bei $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$.

Weitere Hinweise auf den Mechanismus wurden erhalten, nachdem das Phospholeniumsalz **39** bzw. das Arsoleniumsalz **42** jeweils ohne weitere Zusätze in trockenem DME erhitzt wurden (Schema 3.4). Die Reaktion mit **39** wurde von Lea Dettling durchgeführt. Nach zwei Stunden Erhitzen ist in beiden Fällen NMR-spektroskopisch kein Edukt mehr auszumachen und es werden jeweils zwei neue Verbindungen in der Reaktionslösung identifiziert. Zum einen werden die schon zuvor beobachteten protodesilylierten Verbindungen **44** ($Pn = \text{P}$) bzw. **46** ($Pn = \text{As}$) gebildet und zum anderen die insgesamt neutralen und in 5-Position BF_3 -funktionalisierten Verbindungen **47** ($Pn = \text{P}$) bzw. **48** ($Pn = \text{As}$). Die Molekülstruktur von **47** im Kristall konnten Müller und Dettling zweifelsfrei durch eine Röntgenstrukturanalyse nachweisen.^[182,184]



Schema 3.4: Synthese der BF₃-Addukte **47** und **48** und postulierter Reaktionsmechanismus zur Bildung von **44** und **46**.

Formal können diese neuen Verbindungen als Carben-Addukte der Lewis-Säure BF₃ klassifiziert werden. Auch hier kann die Entstehung durch eine anfängliche BF₄⁻-induzierte Abspaltung von Me₃Si-F erklärt werden, bei welcher anschließend das verbliebene Äquivalent BF₃ mit dem nun gebildeten Carben ein Addukt formt. Eine freie Carbenzwischenstufe konnte für beide Reaktionen voraussichtlich aufgrund der schnellen Adduktbildung bisher nicht spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Tatsache, dass nach zwei Stunden in der Reaktionslösung ebenfalls die 5-H-substituierten Verbindungen **44** bzw. **46** vorhanden sind, impliziert, dass die anfänglich gebildeten Carben-BF₃-Addukte in einer Folgereaktion zu **44** bzw. **46** reagieren. Möglicherweise reagiert das zuvor freigesetzte Äquivalent Me₃Si-F mit den Carben-Addukten wodurch F⁻ und BF₃ zunächst erneut das BF₄⁻-Gegenion bilden. Wie das nun wieder freie Carben im letzten Schritt protoniert wurde und der Verbleib der Silylgruppe konnte nicht sicher aufgeklärt werden. Eine Reaktion des Carbens mit dem Lösungsmittel oder mit Spuren von Wasser im DME scheinen plausibel. Um letzteres auszuschließen, wurde mit frisch destillierten und dann über Molsieb getrockneten DME gearbeitet. Zwei weitere Beobachtungen stützen den vorgeschlagenen Mechanismus. Erstens ist beim Erhitzen von **43** nach 4 Tagen bei T = 80 °C in DME ausschließlich das protodesilylierte Arsoleniumsals **46** NMR-spektroskopisch zu erkennen. Das intermediär gebildete BF₃-Addukt **48** scheint sich also nicht unselektiv zersetzt zu haben, sondern ist vermutlich selektiv zu **46** weiterreagiert. Zweitens, isoliert man zunächst die Phosphorverbindungen **44** (Phospholeniumsals) und **47** (BF₃-Addukt) nach zwei Stunden aus der Reaktionslösung und erhitzt danach wieder, so

kommt es zur Zersetzung des BF_3 -Addukts, aber nicht zur weiteren Bildung von **44**.^[184] Wahrscheinlich kann in Abwesenheit des Gases $\text{Me}_3\text{Si-F}$ die Reaktion zu **44** nicht ablaufen (siehe Schema 3.4, Reaktionspfad oben rechts). Ob die direkte Reaktion der BF_3 -Addukte **47** oder **48** mit $\text{Me}_3\text{Si-F}$ die protodesilylierten Salze **44** bzw. **46** erzeugen kann, wurde noch nicht überprüft, sollte aber zur Bestätigung des Mechanismus noch erfolgen. Bislang wurde kein Versuch unternommen das Produktgemisch der Arsenverbindungen **46** und **48** zu separieren. Wie die Arbeiten von Dettling für **44** und **47** zeigen, ist eine Trennung mittels Flash-Chromatographie aufgrund der stark unterschiedlichen Polaritäten einfach umsetzbar und sollte auch für die Arsenderivate anwendbar sein.^[184] In Abbildung 3.6 sind die ^1H -, ^{19}F - und ^{11}B -NMR-Spektren des Produktgemischs aus **46** und **48** gezeigt. Das BF_3 -Addukt **48** zeigt in den ^{19}F - und ^{11}B -NMR-Spektren zwei charakteristische Quartetts (^{19}F -NMR: $\delta = -139.4$ ppm (q, $^1J_{\text{BF}} = 38.9$ Hz), ^{11}B -NMR: $\delta = 1.44$ ppm (q, $^1J_{\text{BF}} = 38.8$ Hz)), welche auch schon für NHC- BF_3 -Addukte berichtet wurden (siehe nächster Absatz). Zum Vergleich sind auch Ausschnitte des ^{19}F - ($\delta = -140.5$ ppm (qd, $^1J_{\text{BF}} = 37.7$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 14.6$ Hz)) und des ^{11}B -NMR-Spektrums ($\delta = 0.6$ ppm (q, $^1J_{\text{BF}} = 37.9$ Hz, $^2J_{\text{BP}} = 15.9$ Hz)) von **47** gezeigt (Abbildung 3.7). Die Kopplung zum Phosphorkern sorgt für die zusätzliche Aufspaltung der ansonsten gleichartigen Signale.

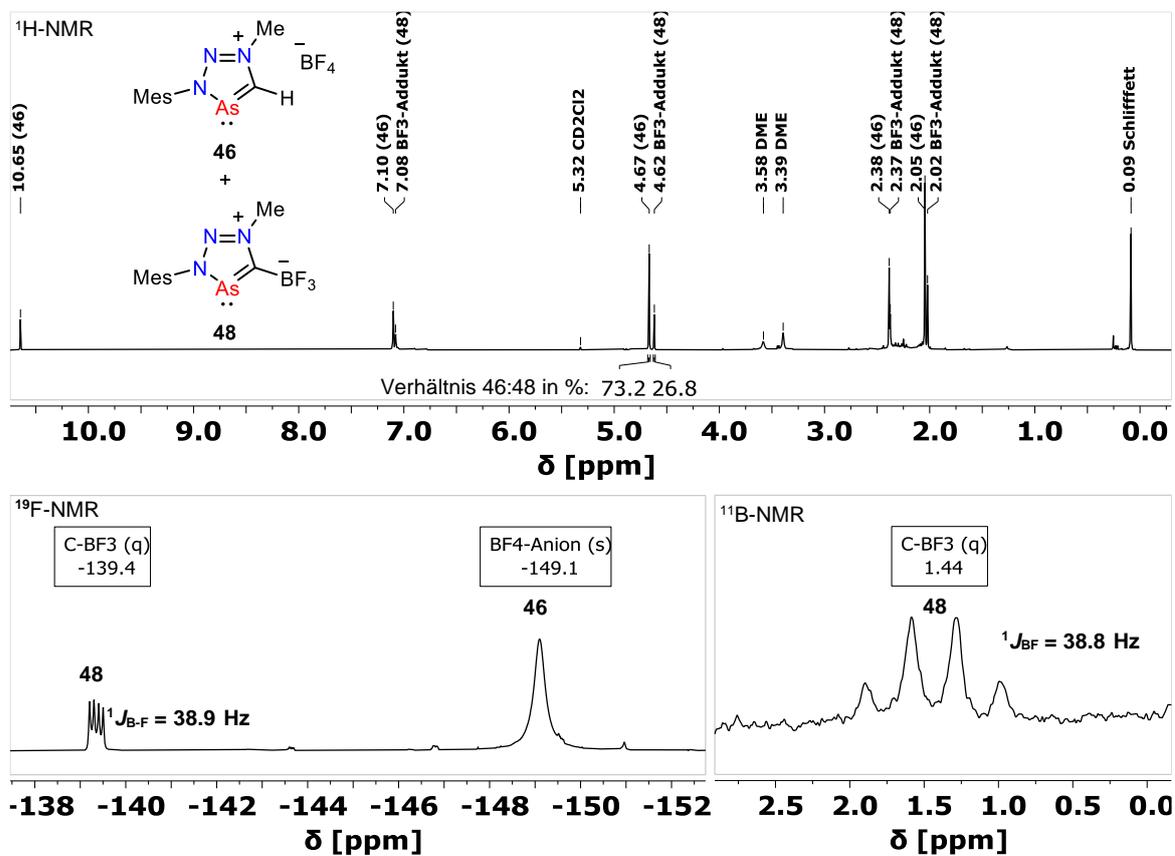


Abbildung 3.6: Ausschnitte aus dem ^1H - (oben), ^{19}F - (unten links) und ^{11}B -NMR-Spektrum (unten rechts) vom Produktgemisch bestehend aus dem Protodesilylierungsprodukt **46** und dem BF_3 -Addukt **48** in DCM-d_2 .

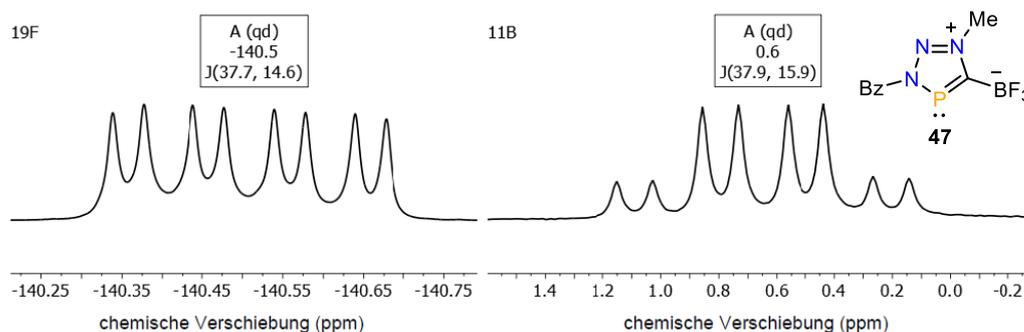


Abbildung 3.7: Zum Vergleich: Ausschnitte ^{19}F - (links) und ^{11}B -NMR-Spektrum (rechts) vom BF_3 -Addukt **47** in $\text{MeCN-}d_3$ aus der Masterarbeit von Lea Dettling.^[182]

Die freien Carbenformen der erstmalig in dieser Arbeit und durch Dettling und Müller beschriebenen Addukte sind die 1,2,3,4-Triazaphosphol-5-ylidene bzw. 1,2,3,4-Triazaarsol-5-ylidene, welche in Abbildung 3.8 mit ihrer mesomeren Struktur abgebildet sind. Sie sind die höheren Homologen der 1,2,3,4-Tetrazol-5-ylidene, welche bereits 1965 von Norris und Henry postuliert und später in weiteren Arbeiten eingehender untersucht wurden.^[185–187] Diesen Carbenen ist gemein, dass sie nicht ausreichend durch eine einzelne polare Grenzstruktur beschrieben werden können. Daher zählen sie zu den mesoionischen Verbindungen.^[188] 1,2,3,4-Tetrazol-5-ylidene können unter anderem durch die Entfernung eines exocyclischen Atoms, durch z.B. Deprotonierung, hergestellt werden. Für die P- bzw. As-Derivate geschieht dies vergleichbar durch die Abspaltung der exocyclischen Me_3Si -Gruppe.

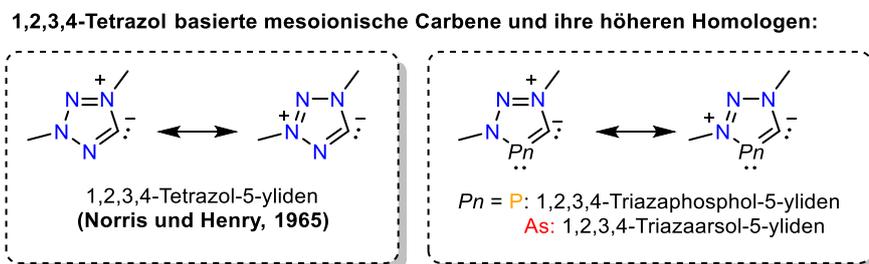
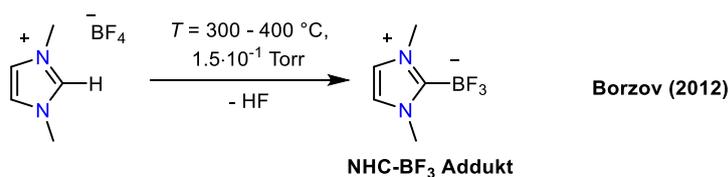


Abbildung 3.8: Verwandtschaft zu den 1,2,3,4-Tetrazol-5-ylidenen.

Allgemein sind NHC-Boran Addukte der klassischen Arduengo-Carbene schon seit 1993 bekannt.^[189] Von Borzov und Mitarbeitern wurde ein NHC- BF_3 Addukt beschrieben, bei welchem eine zu **48** nahezu identische spektroskopische Signatur in den ^{19}F - bzw. ^{11}B -NMR-Spektren vorliegt (^{19}F -NMR: $\delta = -139.2$ ppm (q, $^1J_{\text{BF}} = 37.0$ Hz), ^{11}B -NMR: $\delta = 0.21$ ppm (q, $^1J_{\text{BF}} = 37.0$ Hz), Schema 3.5).^[190]



Schema 3.5: Ein verwandtes NHC- BF_3 Addukt von Borzov.^[190]

In Abbildung 3.9 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **43** und dem zugehörigen Protodesilylierungsprodukt **46** gegenübergestellt. Es sind die zu erwartenden Signale vorhanden und das Ringproton von **46** findet sich im Tieffeld bei $\delta = 10.63$ ppm. Die durch Abkühlen einer DCM-Lösung von **46** erhaltenen Kristalle eigneten sich zum Nachweis der Konnektivität des Arsoleniumsalses mittels Röntgenkristallstrukturanalyse, jedoch reicht die Qualität der Daten nicht für eine detailliertere Strukturdiskussion aus (Abbildung 3.10).

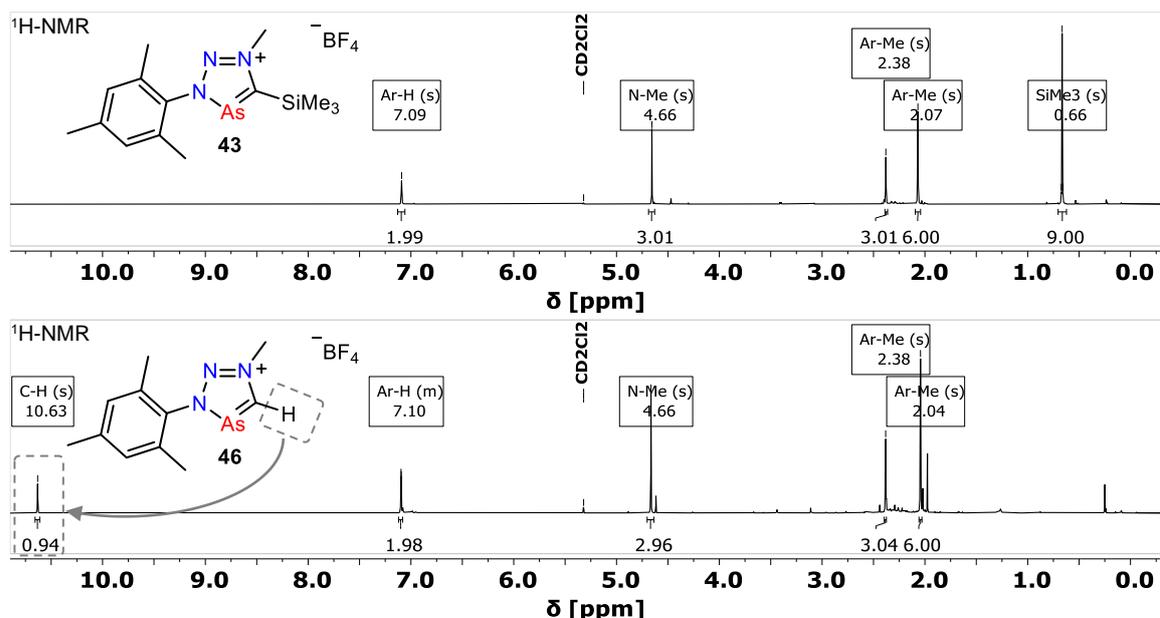


Abbildung 3.9: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **43** (oben) und vom Protodesilylierungsprodukt **46** (unten) jeweils in DCM-d_2 .

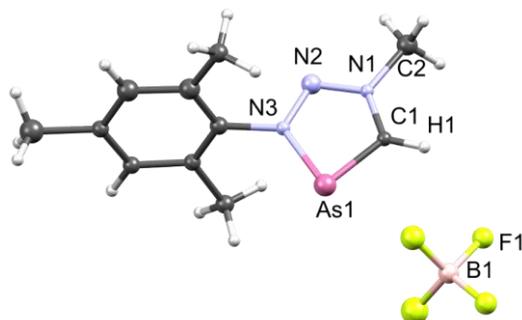
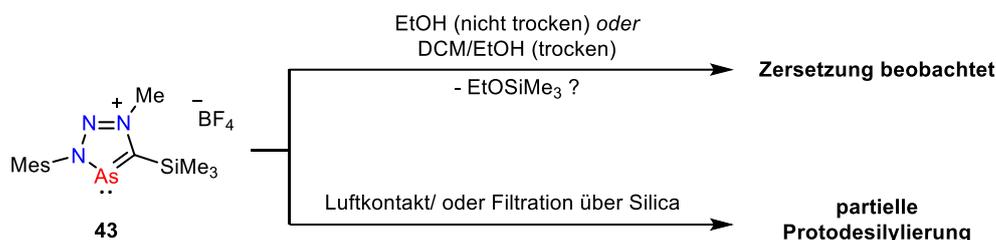


Abbildung 3.10: Molekülstruktur von **46** im Kristall. Die Qualität der Daten ermöglicht nur die Darstellung der Konnektivität. Ein kokristallisiertes Lösungsmittelmolekül (DCM) ist zur besseren Übersicht nicht mit abgebildet.

Der Verlust der Me_3Si -Gruppe von **43** scheint insgesamt unter verschiedensten Bedingungen, wie z.B. einfachem Luftkontakt, stattzufinden (Schema 3.6, unterer Reaktionspfad). Angelehnt an die Reaktion von **42** (siehe Schema 3.2), bei welchem eine Desilylierung in einem $\text{EtOH/DCM/Et}_2\text{O}$ -Gemisch auftritt, wurde abschließend untersucht, ob EtOH eine schnelle und selektive Protodesilylierung ermöglichen kann (Schema 3.6, oberer Reaktionspfad). Die Silylgruppe könnte als EtOSiMe_3 abgespalten werden und die schwach azide OH -Gruppe als Protonquelle dienen. Doch

sowohl mit wasserfreiem als auch mit nicht trockenem Ethanol zersetzt sich **43**. Alkohole scheinen damit für diese Reaktion ungeeignet zu sein.



Schema 3.6: Weitere Untersuchungen zur Bildung des Protodesilylierungsprodukts **46**.

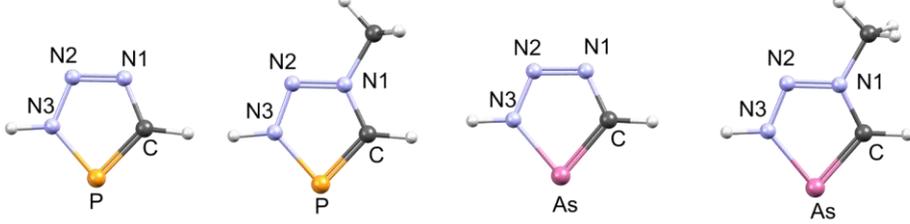
Eine weitere Möglichkeit der selektiven Protodesilylierung vom eingangs erwähnten Triazaphospholeniumsalz **39** wurde von Müller und Dettling gefunden. Nach der Zugabe von Triethylamin zu **39** wird ausschließlich **44** (5-H-substituiert) als Reaktionsprodukt erhalten. Ein Mechanismus für diese Reaktion ist noch nicht aufgeklärt worden.^[184] Es ist denkbar, dass NEt_3 und das BF_4^- -Anion das Lewis-Säure-Base Paar $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ bilden und damit die Freisetzung von Fluoridionen für die Protodesilylierung sorgt.

3.1.3 Eigenschaften der quaternisierten Verbindungen

3.1.3.1 Elektronische Struktur der 3H-1,2,3,4-Triazaphospholenium- und -arsoleniumkationen

Die Ausführungen in Kapitel 3.1.2 zeigen bereits, dass mit der Alkylierung der vormals neutralen 3H-1,2,3,4-Triazaphosphole und -arsole eine starke Veränderung der Reaktivität einhergeht. Um diese Unterschiede zu erklären, wurden an dem unsubstituierten Triazaphosphol (HN_3PCH) und Triazaarsol (HN_3AsCH) DFT-Rechnungen durchgeführt und diese mit den Kationen der quaternisierten Derivate ($[\text{HN}_3(\text{Me})\text{PCH}]^+$ und $[\text{HN}_3(\text{Me})\text{AsCH}]^+$) verglichen. Zunächst wurden zum Verständnis der Ladungsverteilungen in den Heterocyclen die CHELPG-Ladungen nach Breneman und Wiberg^[191] für alle Ringatome berechnet (Tabelle 3.2). Die erhaltenen atomzentrierten Ladungen sind abgeleitet vom elektrostatischen Potential, welches das entsprechende Atom umgibt. Diese Methode ist weniger Basissatzabhängig als andere Möglichkeiten zur Ladungsbestimmung (z.B. Mulliken- oder natürliche Populationsanalyse (NPA)).^[192]

Tabelle 3.2: Vergleich der CHELPG-Ladungen (basierend auf dem elektrostatischen Potential) der Ringatome von den nicht alkylierten und von den methylierten 3,5-unsubstituierten Stammverbindungen (B3LYP-D3/def2-TZVP). Triazaphosphol (HN_3PCH , links), quaternisiertes Triazaphosphol (2. von links), Triazaarsol (HN_3AsCH , 2. von rechts) und quaternisiertes Triazaarsol (rechts). Die Atomladungen sind in Einheiten von e angegeben. Die Gesamtladung bezieht die Substituenten mit ein.



Atom	CHELPG-Ladungen			
P bzw. As	-0.10	→	0.24	0.00 → 0.36
C	0.26	→	-0.15	0.21 → -0.22
N1	-0.39	→	0.46	-0.39 → 0.46
N2	-0.29	→	-0.32	-0.28 → -0.30
N3	0.21	→	0.02	0.14 → -0.06
Gesamtladung der Einheit	0.00		+1.00	0.00 → +1.00

Die größten Ladungsänderungen findet an den quaternisierten N^1 -Stickstoffatomen statt. Im Triazaphosphol und -arsol weisen diese ebenfalls nukleophilsten N^1 -Atome die negativsten Ladungen (jeweils $-0.39 e$) auf und sind nach der Alkylierung am positivsten geladen (jeweils $0.46 e$). Diese starke Ladungsänderung am N^1 -Atom induziert auch eine Änderung der Ladungsverteilung der Ringatome. Maßgeblich für die geänderte Reaktivität könnte daher die Umkehrung der Polarität der $\text{P}=\text{C}$ - bzw. $\text{As}=\text{C}$ -Bindung sein. In den Triazaphospholen und -arsolen sind die angrenzenden Kohlenstoffatome ($0.26 e$ bzw. $0.21 e$) im Vergleich zu dem P- und As-Atom partiell positiv geladen. Das Phosphoratom ist schwach negativ ($-0.10 e$) geladen und das Arsenatom neutral ($0.00 e$). In den Phospholeniumkationen und Arsoleniumkationen liegt die positive Ladung hingegen beim P- ($0.24 e$) und As-Atom ($0.36 e$), was mit dem partiellen Charakter eines Phosphenium- bzw. Arseniumions übereinstimmt. Die benachbarten C-Atome sind negativ geladen ($\text{C}_{\text{PN}_3\text{C}}$: $-0.15 e$, $\text{C}_{\text{AsN}_3\text{C}}$: $-0.22 e$). Die negative Ladungsakkumulation an den Kohlenstoffatomen steht gut im Einklang zur Neigung BF_3 -Addukte zu bilden oder ein Proton zu stabilisieren (siehe Kapitel 3.1.2). Die Betrachtung der Grenzorbitale der vier Modellverbindungen offenbart, dass in allen Fällen sowohl das HOMO als auch das LUMO über den fünfgliedrigen Ring delokalisiert sind, mit großen Beiträgen der bindenden π - und antibindenden π^* -Orbitale der $\text{P}=\text{C}$ -^[10] bzw. $\text{As}=\text{C}$ -Bindungen (Abbildung 3.11). Während sich die Formen dieser Molekülorbitale stark ähneln, ist die energetische Lage des HOMO und LUMO bei den Kationen niedriger als bei den neutralen Verbindungen. Für die die Triazaphospholenium- und Triazaarsoleniumkationen wird erwartet, dass sie schlechtere π -Donoren, aber bessere π -Akzeptorliganden sind als die Triazaphosphole bzw. -arsole. Die HOMO-1

von HN_3PCH und auch von HN_3AsCH verfügen über große Koeffizienten am N^1 -Atom, welche vom zugehörigen freien Elektronenpaar am Stickstoffatom stammen. Besonders für die Koordination zu Übergangsmetallzentren sind diese Orbitale relevant (siehe auch 1.3.7 und 2.1.6). Die Methylierung am N^1 -Atom blockiert diese Koordinationsstelle und sorgt dafür, dass bei den Triazaphospholenium- und -arsoleniumverbindungen keine vergleichbaren Orbitale vorhanden sind. Die Orbitale mit großem Koeffizienten des freien Elektronenpaares am Phosphor- oder Arsenatom sind bei den Kationen jeweils durch das HOMO-1 repräsentiert, liegen aber energetisch wesentlich niedriger als die vergleichbaren Orbitale (HOMO-2) der Startmaterialien. Es ist daher nicht zu erwarten, dass die Triazaphospholenium- und Triazaarsoleniumkationen gute σ -Donorliganden sind.

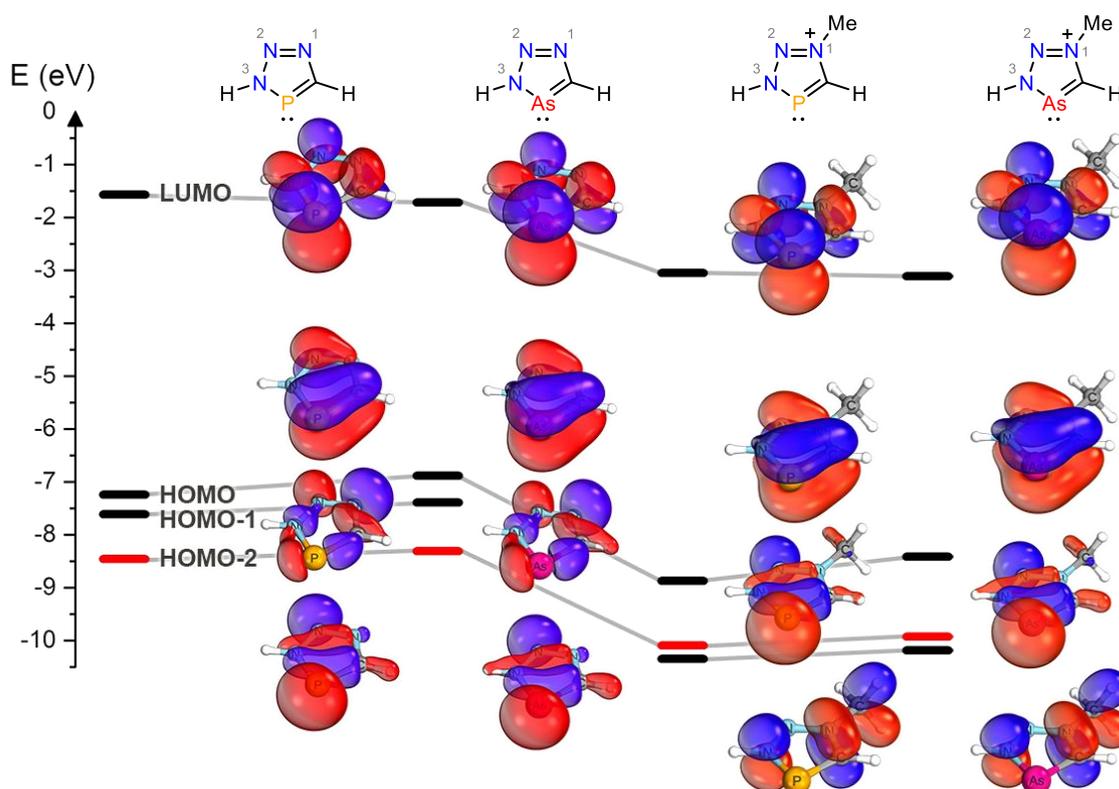
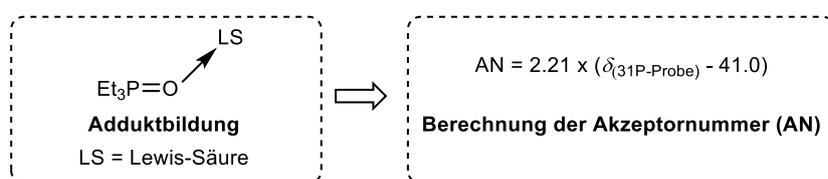


Abbildung 3.11: Ausgewählte Molekülorbitale (von links nach rechts) vom unsubstituierten Triazaphosphol und Triazaarsol, sowie vom 3,5-unsubstituierten Triazaphospholenium- und Triazaarsoleniumkation. Mit rotem Balken gekennzeichnet sind die Orbitale mit großem Koeffizienten des freien Elektronenpaares am Phosphor- oder Arsenatom der Heterocyclen.

3.1.3.2 Bestimmung der Lewis-Acidität von 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsoleniumkationen

Die Theorie von Säuren und Basen ist schon immer ein fundamentaler Bestandteil der Chemie gewesen. Auf die Frage, was genau eine Säure oder Base ausmacht, wurden im Laufe der Zeit von Arrhenius, Brønsted, Lowry und auch von Lewis verschiedene Definitionen entwickelt. Besonders die Theorie der Lewis-Säuren hat in der jüngeren Vergangenheit besondere Bedeutung gefunden, z.B. bei der Entwicklung übergangsmetallfreier Katalysatoren oder in den Materialwissenschaften.^[193] Die Bestimmung der Lewis-Stärke ist daher ein wichtiger Bestandteil

der Klassifizierung neuer Verbindungen, um ihre Eignung für entsprechende Anwendungen einzuschätzen.^[194] Bei einigen theoretischen Methoden, wie z. B. von Krossing und Mitarbeitern vorgestellt, wird die Lewis-Azidität in Bezug zur berechneten Hydrid- und Methylienaffinität gesetzt.^[195] Andere Methoden versuchen eine Klassifizierung mittels experimentell ermittelbarer Werte. Die Gutmann-Beckett-Methode (GB-Methode) ist historisch weit verbreitet und verwendet Triethylphosphinoxid (Et₃PO), um Lewis-Säuren (LS) zu untersuchen.^[196] Et₃PO und die LS bilden in Lösung ein Addukt und die Änderung der chemischen Verschiebung des Et₃PO-Signals im ³¹P- bzw. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wird zu einer relativen Lewis-Säurestärke, der Akzeptornummer (AN), korreliert (Schema 3.7). Die Formel zur Berechnung der AN ist ebenfalls in Schema 3.7 gezeigt.



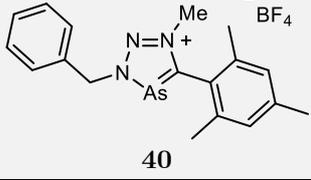
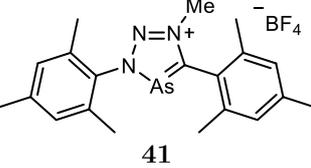
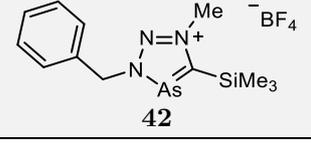
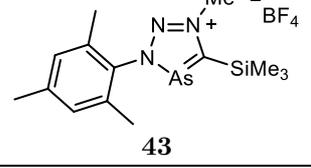
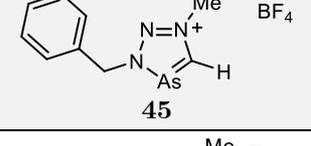
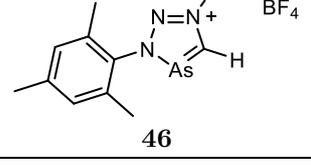
Schema 3.7: Gutmann-Beckett-Methode.

Die Vorteile der GB-Methode liegen in der breiten Anwendbarkeit und der einfachen Umsetzung. Viele Faktoren, wie z.B. das verwendete Lösungsmittel haben aber einen Einfluss auf die Verschiebung des Signals im ³¹P-NMR-Spektrum, weshalb z.T. in der Vergangenheit inkonsistente Ergebnisse berichtet wurden.^[197]

Der elektropositive bzw. kationische Charakter des Arsenatoms in den Triazaarsoleniumkationen, sowie das energetisch niedrig liegende LUMO dieser Verbindungen, sind Anhaltspunkte dafür, dass es sich bei diesen Verbindungen um Lewis-Säuren handelt.^[198] Die Ergebnisse der Untersuchung der Derivate **40** – **43** und **46** mit der GB-Methode sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Die erhaltenen Akzeptornummern von 24.5 (**43**) bis 31.6 (**41**, **46**) legen nahe, dass Triazaarsoleniumkationen tatsächlich schwache Lewis-Säuren sind. Es wurden die energetischen Lagen der LUMOs berechnet, um Unterschiede in den AN zu erklären. Eine niedrigere LUMO Energie sollte eine höhere Lewis-Säurestärke zur Folge haben. In der Tat zeigt sich eine Korrelation, denn für die Arsoleniumsalze mit den höchsten AN wurden auch die niedrigsten LUMO Energien (**41**: -3.106 eV; **46**: -3.294 eV) berechnet. Die Werte zeigen eher eine Tendenz der Säurestärke an, anstatt eine exakte Vorhersage der AN zu liefern. Um den Einfluss des verwendeten Lösungsmittels auf die AN besser abschätzen zu können, wurde zunächst ein Referenzwert für Triethylphosphinoxid in DCM, MeCN und 1,2-Difluorbenzol aufgenommen. Für die Verschiebung des Et₃PO-Signals im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum kann zwischen 1,2-Difluorbenzol und DCM eine maximale Abweichung von $\Delta\delta = 3.7$ ppm festgestellt werden. Die GB-Messung mit **43** wurde ebenfalls in den drei verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die ³¹P{¹H}-NMR Verschiebungen unterscheiden sich nur minimal

und der Einfluss auf die Akzeptornummer ist mit einem Unterscheid von ebenfalls $\Delta AN = 1$ marginal. Bei allen Messungen wurde im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei ca. $\delta = 79$ ppm ein Nebensignal beobachtet, welches mit der Zeit an Intensität zunahm. Durch die Reaktion mit dem BF_4 -Anion kommt es zur Bildung eines $\text{Et}_3\text{P}=\text{O}-\text{BF}_3$ Addukts ($AN = 83.5$ in DCM \rightarrow starke Säure), welches anhand seiner spektroskopischen Signatur identifiziert wurde (Abbildung 3.12). Als mögliche Nebenprodukte müssten jeweils Triazaarselenium-Fluoride entstehen. Dies wurde nicht untersucht. Die $\text{Et}_3\text{P}=\text{O}-\text{BF}_3$ Adduktbildung untermalt, wie reaktiv das BF_4 -Anion, auch im Hinblick auf die Protodesilylierungsreaktionen (siehe Kapitel 3.1.2), sein kann.

Tabelle 3.3: Bestimmung der Lewis-Azidität von **40** – **46** mit der Gutmann-Beckett Methode.

Triethylphosphinoxid (Et ₃ P=O) Referenzwerte	Lösungsmittel	³¹ P{ ¹ H}-NMR		
		Shift	Akzeptor- nummer	LUMO Energie [eV]*
Et ₃ P=O	1,2-Difluorbenzol	46.9		
	MeCN	48.6		
	DCM	50.6		
Et₃P=O + Lewis-Säure				
Lewis-Säure	Lösungsmittel	³¹ P{ ¹ H}-NMR Shift [ppm]	Akzeptor- nummer	LUMO Energie [eV]*
 40	1,2-Difluorbenzol	52.5	25.4	-2.894
 41	1,2-Difluorbenzol	54.4	29.6	-3.106
	DCM	55.3	31.6	
 42	MeCN	52.6	25.6	-2.824
 43	1,2-Difluorbenzol	52.6	25.6	-2.984
	MeCN	52.6	25.6	
	DCM- <i>d</i> ₂	52.1	24.5	
 45	nicht bestimmt	-	-	-2.924
 46	DCM- <i>d</i> ₂	55.3	31.6	-3.294
	1,2-Difluorbenzol	77.9	81.5	
	DCM	78.9	83.8	
	MeCN	79.2	84.4	
	CDCl ₃	79.0 ^[197]	84.0	
	Toluol- <i>d</i> ₈	77.0 ^[197]	79.6	
	Ohne Lösungsmittel	80.9 ^[197]	88.5	

*B3LYP-D3/def2-TZVP

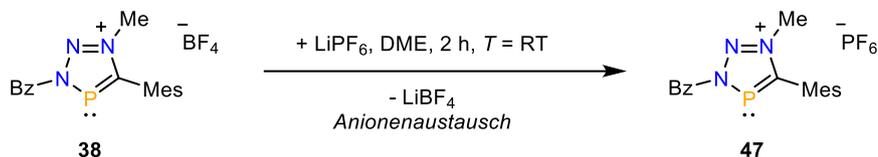


Abbildung 3.12: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des $\text{Et}_3\text{P}=\text{O}-\text{BF}_3$ Addukts in der Literatur^[199] (links) und das beobachtet Signal bei der Bestimmung der Lewis-Azidität von **40** in 1,2-Difluorbenzol.

3.1.4 Reaktivität der *3H*-1,2,3,4-Triazaphospholenium-Tetrafluoroborate und *3H*-1,2,3,4-Triazaarsolenium-Tetrafluoroborate

3.1.4.1 Anionenaustauschreaktionen

In Kapitel 3.1.2 und 3.1.3.2 wurde beobachtet, dass die Anwesenheit von BF_4 -Ionen zu unerwünschten Nebenreaktionen führt. Durch die Einführung von chemisch weniger reaktiven Anionen sollte dies in Zukunft unterbunden werden. Für die Verbindungsklasse der *3H*-1,2,3,4-Triazaphospholenium-Tetrafluoroborate war bisher noch kein Protokoll für einen direkten Anionenaustausch bekannt. Durch die Zugabe von LiPF_6 zu **38** in DME wurde eine einfache und effektive Methode zum Austausch des Tetrafluoroborat-Anions gegen das Hexafluorophosphat-Ion gefunden. Zur Isolation des Produkts **47** ist es notwendig das Lösungsmittel im Vakuum zu entfernen, dann durch die Zugabe von DCM unlösliches LiBF_4 auszufällen und abzufiltrieren.



Schema 3.8: Synthese des *3H*-1,2,3,4-Triazaphospholenium-Hexafluorophosphats **47**.

Die ^1H -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR-Spektren zeigen die quantitative Überführung in das Hexafluorophosphat **47** (Abbildung 3.13). Die Signale für das PF_6 -Anion sind im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Heptett bei $\delta = -149.0$ ppm ($^1J_{\text{PF}} = 709.9$ Hz) und im ^{19}F -NMR-Spektrum als Dublett bei $\delta = -78.7$ ppm ($^1J_{\text{PF}} = 710.4$ Hz) vorhanden. Aus einer konzentrierten DCM-Lösung kristallisiert **47** als gelbliche bis farblose Plättchen und die Molekülstruktur im Kristall bestätigt ebenfalls den Anionenaustausch (Abbildung 3.14).

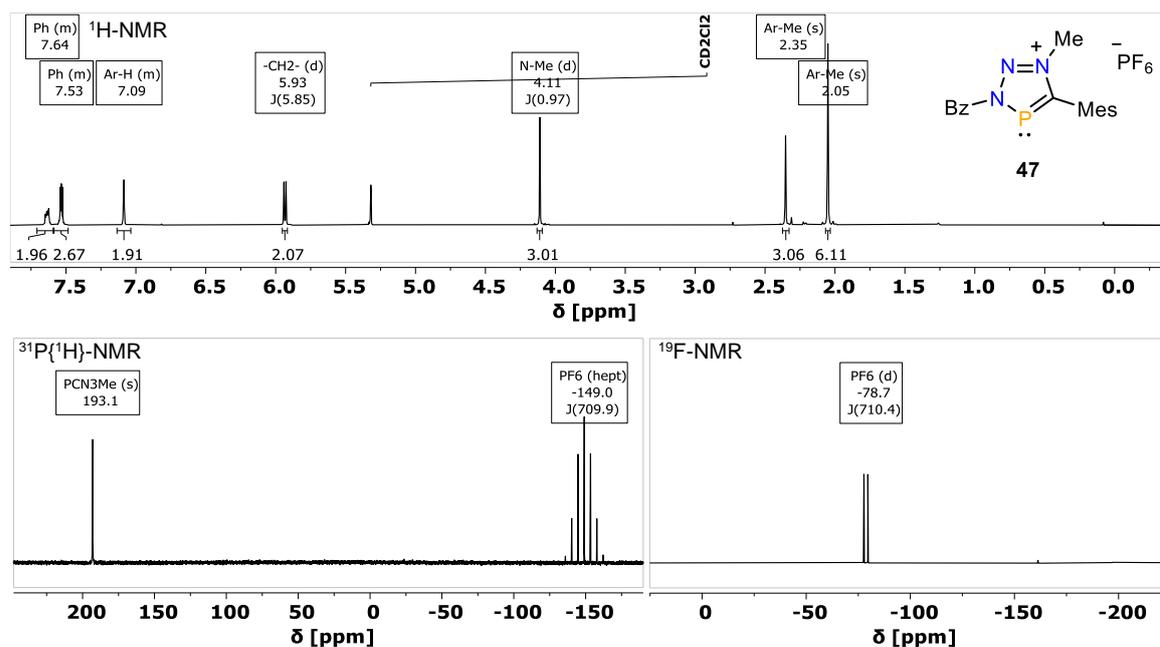


Abbildung 3.13: ^1H -NMR-Spektrum (oben), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten links) und ^{19}F -NMR-Spektrum (unten rechts) von **47** in $\text{DCM}-d_2$.

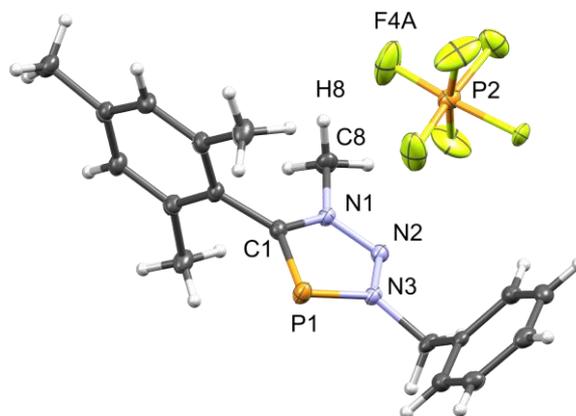
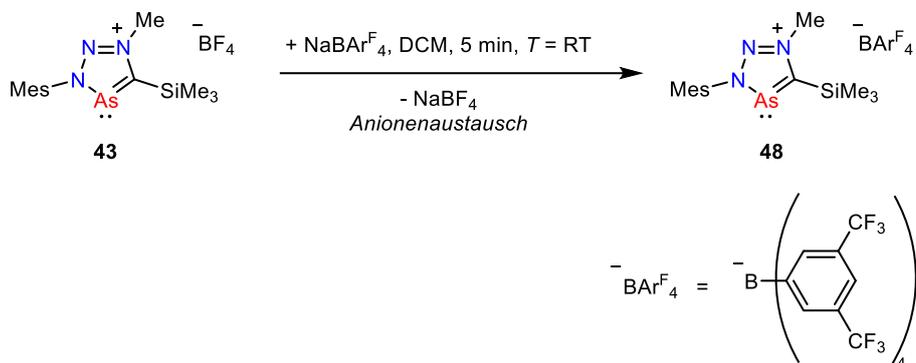


Abbildung 3.14: Molekülstruktur von **47** im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Das PF_6 -Ion ist fehlgeordnet und nur ein Part ist dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): P(1)-C(1): 1.719(1); P(1)-N(3): 1.705(1); N(1)-N(2): 1.316(1); N(2)-N(3): 1.313(1); N(1)-C(1): 1.364(2); N(1)-C(8): 1.477(2); N(3)-P(1)-C(1): 86.71(6).

Der Austausch des Tetrafluorborat-Anions von **43** gegen ein BAr^{F} -Ion ($\text{BAr}^{\text{F}} = \text{Tetrakis}[3,5\text{-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat}$) erfolgt in DCM und ausgefallenes NaBF_4 kann vollständig abfiltriert werden (Schema 3.9). Der Austausch zur Herstellung von **48** läuft entsprechend der NMR-spektroskopischen Untersuchung wieder quantitativ ab. Mit dem BAr^{F} -Gegenion wurden bisher keine Protodesilylierungsreaktionen beobachtet und für Derivate mit dem PF_6 -Gegenion wurde dies noch nicht untersucht. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass es bei Feuchtigkeitskontakt zur Abspaltung der Me_3Si -Gruppe kommt. **48** kristallisiert aus einer Fluorbenzol/*n*-Pentanlösung als

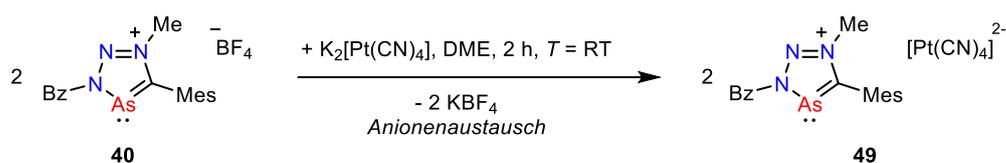
farblose Kristalle. Leider konnte aufgrund einer Fehlordnung an einer speziellen Position noch keine finale Lösung der Röntgenstrukturanalyse erfolgen.



Schema 3.9: Synthese des 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsolenium-BAr^F₄-Salzes **48**.

Auch durch Zugabe von Kaliumtetracyanoplatinat(II) zu dem Arsoleniumsalz **40** kann ein Austausch erfolgen, bei welchem im Produkt **49** neben dem zweifach negativ geladenen [Pt(CN)]²⁻-Anion zwei Triazaarsoleniumeinheiten vorliegen. Im Vergleich zu den zuvor gezeigten Austauschreaktionen ist die Reaktion in DME nicht quantitativ. Ein anderes Lösungsmittel, wie zuvor DCM, könnte eventuell besser geeignet sein. KBF₄ ist in DCM unlöslich, weshalb am Reaktionsende nur **49** in Lösung verbleiben sollte. Im Unterschied dazu löst DME, wie schon an anderer Stelle demonstriert (siehe Kapitel 2.1.1), auch anorganische Kaliumsalze. Eine undefinierte Mischung aller vorhandenen Ionen könnte die Folge sein.

Mit dem PF₆⁻ und dem BAr^F-Ion sind zwei schwach koordinierende Anionen^[200] verfügbar, welche Triazaphospholenium- und -arsoleniumkationen besser stabilisieren sollten. Ein experimenteller Nachweis dieser Annahme steht noch aus.



Schema 3.10: Synthese von **49**.

Aus einer konzentrierten Toluollösung kristallisiert **49** in der Kälte als lange, farblose, verwachsene Nadeln, welche zumindest die Beschreibung der Konnektivität ermöglichen. Wie in Abbildung 3.15 gezeigt, liegt **49** als Ionenpaar im Kristall vor, wobei nur eine der zwei äquivalenten Triazaarsoleniumeinheiten mit abgebildet ist.

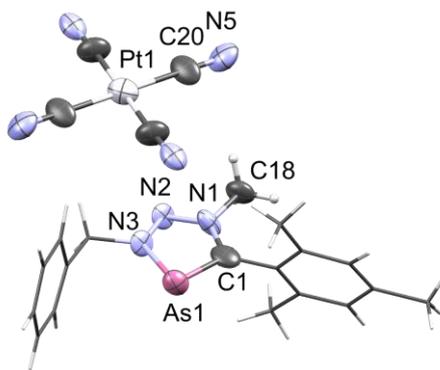
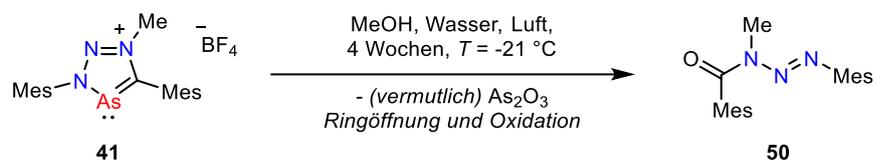


Abbildung 3.15: Molekülstruktur von **49** im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Zur besseren Übersicht sind die Benzyl- und Mesitylgruppen in der Stabdarstellungsweise gezeigt und nur eins der beiden identischen Arsoleniumkationen ist abgebildet. Die Qualität der Daten ermöglicht nur die Darstellung der Konnektivität.

Die 5-Mesityl-substituierten Triazaarsoleniumsalsze **40** und **41** sind nach bisherigen Beobachtungen über Monate luftstabil. Der Versuch **41** aus einer Methanol/Wasser-Lösung zu kristallisieren, führt hingegen nach mehreren Wochen bei $T = -21\text{ °C}$ zur Ringöffnung des Heterocyclus (Schema 3.11). Das offenkettige Triazen (allg. $R_2N-N=NR$) kristallisiert unter diesen Bedingungen als farblose Nadeln und wurde kristallographisch identifiziert (Abbildung 3.16). Die Qualität der gesammelten Daten ermögliche auch in diesem Fall nur die Diskussion der Konnektivität. Das Produkt verfügt noch über beide Mesitylgruppen und es wird angenommen, dass das Arsenatom durch Oxidation als Arsenoxid (As_2O_3) ausgefallen ist. Ein nukleophiler Angriff am Heteroatom durch Sauerstoff oder Methanol scheint durch die die Umpolung (siehe Kapitel 3.1.3.1) plausibel. Die Möglichkeit, aus Triazaarsoleniumverbindungen substituierte Triazene zu synthetisieren, wäre ein neuer modularer Zugang zu dieser Verbindungsklasse. Triazene finden vielfältige Anwendungsmöglichkeiten z.B. in der Pharmazie und bei der Synthese von Heterocyclen, wie z.B. Triazolinen.^[201]



Schema 3.11: Oxidation von **41** in Gegenwart von MeOH/Wasser.

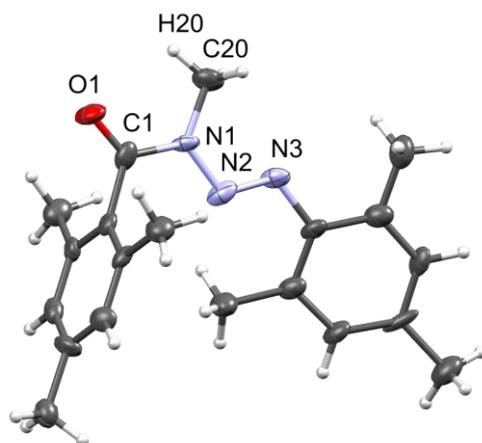
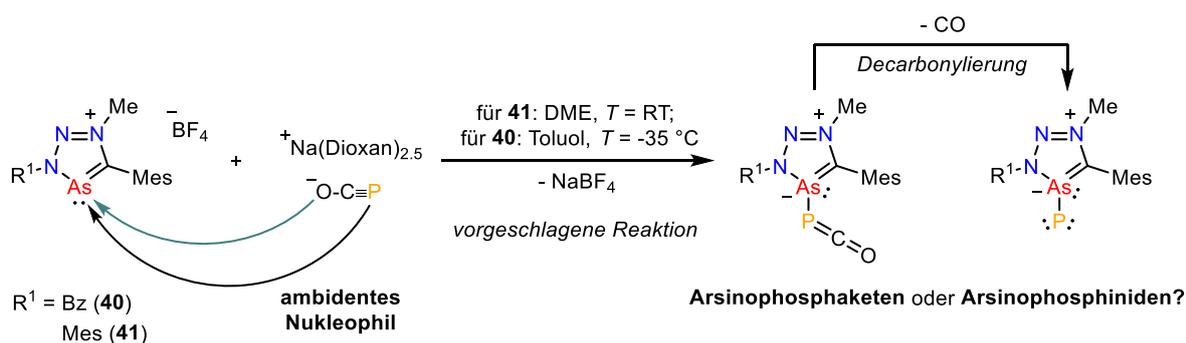


Abbildung 3.16: Molekülstruktur des Oxidationsprodukts von **41** im Kristall. Die Qualität der Daten ermöglicht nur die Darstellung der Konnektivität.

3.1.4.2 Reaktionen von **40** und **42** mit $\text{Na}(\text{Dioxan})_{2.5}(\text{P}\equiv\text{C}-\text{O})$

Den quantenchemischen Berechnungen^[10] (siehe auch Kapitel 3.1.3.1) zufolge kann den Triazaphospholeniumkationen und Triazaarsoleniumkationen ein gewisser Phosphenium- bzw. Arseniumcharakter zugesprochen werden. Bertrand und Goicoechea konnten, wie schon in Kapitel 1.3.9 Schema 1.35 gezeigt, durch die Reaktion des 2-Phosphaethinolat-Anions ($\text{P}\equiv\text{C}-\text{O}^-$) mit Phosphenium- bzw. Arseniumverbindungen unter anderem Phosphinophosphinidene und ein Arsinophosphaketen darstellen. Auch **40** und **41** wurden daher mit $\text{Na}(\text{OCP})$ umgesetzt, denn die Reaktivität gegenüber Hauptgruppennukleophilen ist bislang nicht beschrieben bzw. bekannt. In Schema 3.12 sind die Bedingungen gezeigt unter denen die Triazaarsoleniumsalsze umgesetzt wurden. Auf der Produktseite sind ein Arsinophosphaketen und eine Arsinophosphiniden in Anlehnung an die Literaturbeispiele als Produktvorschläge gezeigt.



Schema 3.12: Reaktionen von **40** und **41** mit $\text{Na}(\text{OCP})$ und mögliche Reaktionsprodukte.

Das ambidente Phosphaethinolat-Anion kann theoretisch sowohl über das Sauerstoffatom als auch über das Phosphoratom an das As-Atom des Arsoleniumkations angreifen. Das HSAB-Konzept und ähnliche Literaturbeispiele^[132] lassen vermuten, dass eine Interaktion des Phosphordonoratoms mit dem Arsenatom am wahrscheinlichsten ist. Das HOMO des OCP-Anions hat π -Symmetrie mit einem hohen Anteil eines Phosphor- p -Orbitals, was einen guten Donor für die π -aciden Kationen darstellen

sollte. Bei der Zugabe von Na(OCP) zu einer Lösung von **41** in DME färbt sich die Reaktionslösung tiefrot und es kommt zur Bildung eines Niederschlags. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung offenbart, dass die Resonanz für das Phosphaethinolat-Anion nicht mehr vorhanden ist. Stattdessen findet sich ein einzelnes Singulett bei $\delta = -277.4$ ppm (Abbildung 3.17, oben). Das eingangs erwähnte literaturbekannte Arsinophosphaketen zeigt einen sehr ähnlichen Shift von $\delta = -256.9$ ppm. Durch eine stetige Zersetzung blieben Versuche das hier entstandene Produkt zu isolieren und weiter spektroskopisch zu charakterisieren erfolglos. Auch für die zweite Reaktion unter Beteiligung von **40** war kein Produkt isolierbar, obwohl sichtbar und auch entsprechend dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Abbildung 3.17, unten) eine Reaktion ablief. Offensichtlich entsteht aber ein anderes Produkt. Die von Goicoechea und Bertrands beschriebenen Verbindungen sind kinetisch durch sterisch stark anspruchsvolle Substituenten stabilisiert. Größere Substituenten an den Triazaarsoleniumkationen könnten es ermöglichen, gebildete Addukt isolierbar zu machen. Möglicherweise führt auch die Anwesenheit der BF_4^- -Ionen zu Folgereaktionen, woraus sich eine weitere Anwendungsmöglichkeit für Triazaarsolenium- BAR^{F} -Derivate ergibt.

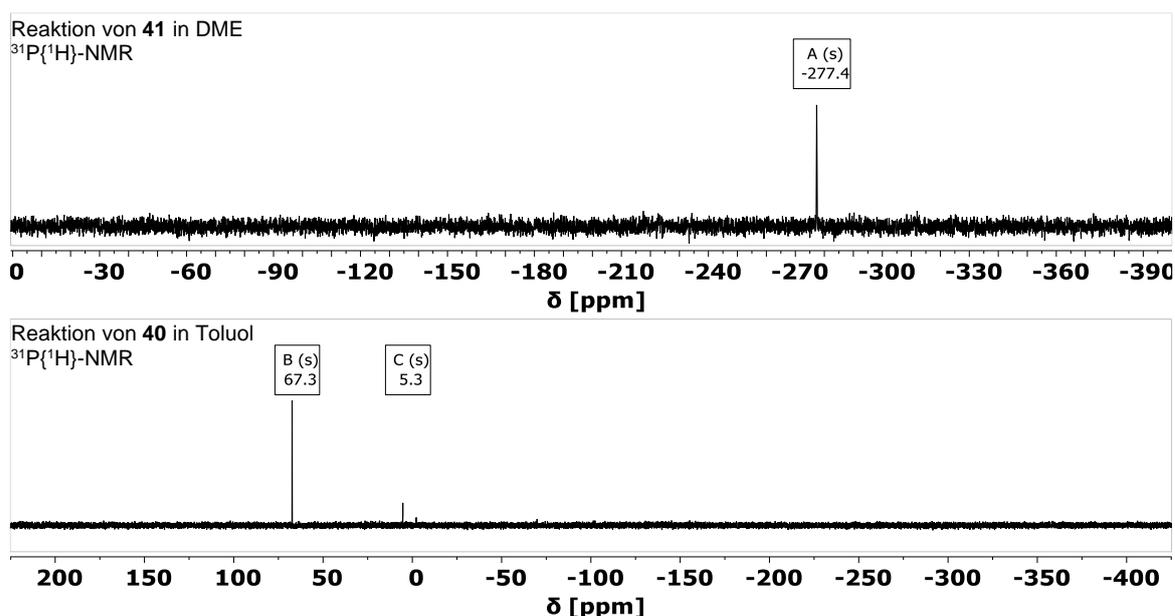


Abbildung 3.17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen nach der Umsetzung von **40** (unten) und **41** (oben) mit Na(OCP).

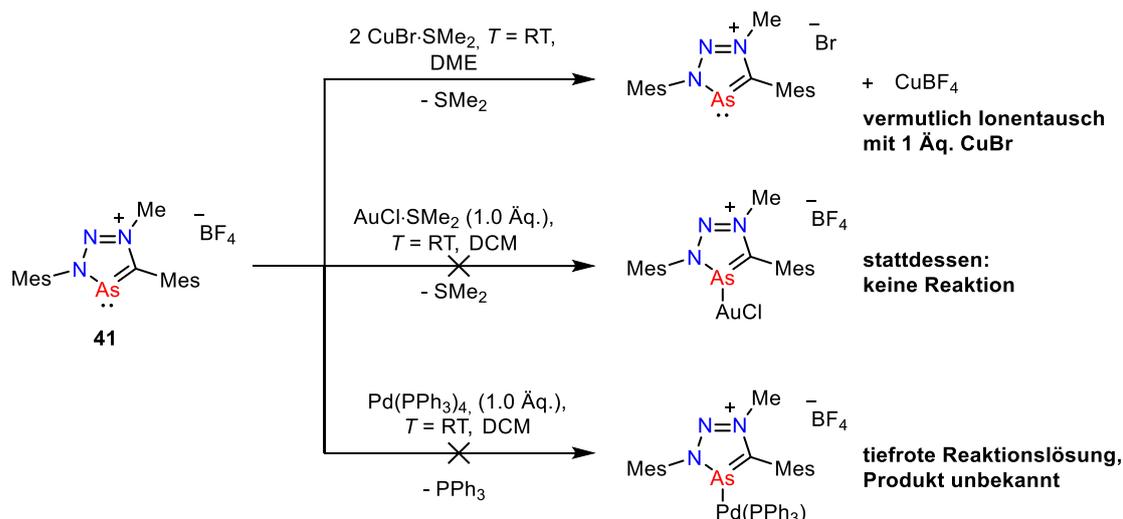
3.1.5 Koordinationsverbindungen der Triazaarsoleniumsalze

3.1.5.1 Reaktionen mit elektronenreichen Metallzentren

Das von Papke und Müller berichtete Koordinationsverhalten der Triazaphospheniumkationen gegenüber anionischen Cu(I)-Halogenidfragmenten konnte bisher nicht für Triazaarsoleniumkationen reproduziert werden (siehe Kapitel 1.3.8).^[10,76,87] Die Schwierigkeit

derartige arsenzentrierte Koordinationsverbindungen zu bilden, kann an der zunehmenden Abneigung dieser Elemente isovalente Orbitalhybridisierung einzugehen, begründet sein. Dieser Umstand ist auch durch den zunehmenden *s*-Charakter des freien Elektronenpaares am Arsenatom im Vergleich zum Phosphoratom illustriert.^[101] Für eine stabile Koordinationsbindung eines Triazaarsoleniumkations zu einem Metallzentrum müssten demnach die schlechten σ -Donoreigenschaften am Arsenatom durch andere Effekte kompensiert werden. Elektronenreiche späte Übergangsmetalle könnten durch die Rückbindung in das energetisch niedrig liegende arsenzentrierte LUMO (siehe Kapitel 3.1.3.1) eine Koordination begünstigen. Cu(I)-Salze fallen in diese Kategorie, eine Koordination bleibt dennoch aus. Weiterhin könnten Reaktionen mit anionischen Molekülfragmenten oder mit *negativ* geladenen Metallzentren (Metallaten) durch die hohe elektrostatische Bindungskomponente eine Reaktion mit den Triazaarsoleniumkationen ermöglichen. Bei den in Kapitel 1.3.8 vorgestellten Komplexen von *N*-heterocyclischen Phosphonium- (NHPs) und Arseniumkationen (NHAs) verfügen die Metallzentren über eine oder mehrere dieser aufgeführten elektronischen Eigenschaften/Anforderungen. Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft der NHPs/NHAs mit den in dieser Arbeit untersuchten Phospholenium- und Arsoleniumsalzen sollte deshalb im Folgenden u.a. ergründet werden, ob an diese Beispiele angelegte Komplexierungsreaktionen durchführbar sind.

Die neuen Substitutionsmuster der Triazaarsoleniumsalze gaben Anlass, die Reaktivität gegenüber CuBr·SMe₂ erneut zu untersuchen (siehe Kapitel 1.3.8, Schema 2.34). Mit den bekannten 5-Supermesityl-substituierten Triazaarsolderivaten bleibt bekanntlich eine Reaktion aus.^[76] Bei der Umsetzung des 5-Mesityl-substituierte Triazaarsoleniumsalzes **41** mit CuBr·SMe₂ in DME wird die Bildung eines farblosen Feststoffs beobachtet und im ¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind nur noch Spuren des BF₄-Signals zu erkennen. Anstatt einer Koordination zum Kupferatom kommt es voraussichtlich zu einem einfachen Anionenaustausch, wobei unlösliches CuBF₄ ausfällt (Schema 3.13, oben). Das Arsoleniumkation liegt weiterhin unverändert in Lösung vor.



Schema 3.13: Versuch der Synthese von Koordinationsverbindungen von **41** durch Reaktionen mit einer Cu(I)-, einer Au(I)- und einer Pd(0)-Vorstufe.

Inspiziert von der Isolation des Phospheniumdihaloaurats $[(^{\text{tBu}}\text{NHP})\text{Au}(\text{X})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, siehe Kapitel 1.3.8, Abbildung 1.15)^[125] wurde **41** mit einer Au(I)Cl-Vorstufe zusammengegeben (Schema 3.13, Mitte). Es konnte weder NMR-spektroskopisch noch durch eine kristallographische Charakterisierung eine Reaktion beobachtet werden. Im Literaturbeispiel wird das Dihaloauratfragment $[\text{Au}(\text{X})_2]^+$ durch die Reaktion von $\text{AuCl} \cdot \text{THT}$ ($\text{THT} = \text{Tetrahydrothiophen}$) mit einem Bromid- bzw. Chloridion vom NHP gebildet. Eine Substitution des BF_4^- -Ions in **41** gegen z.B. ein Br^- -Ion sollte mit den Reaktionsbedingungen aus Kapitel 3.1.4 einfach umsetzbar sein. Ein auf diese Weise erhaltenes, aber noch unbekanntes Triazaarsolenium-Bromid ist möglicherweise in der Lage einen Auratkomplex zu bilden, weil $[\text{Au}(\text{ClBr})]^+$ entstehen könnte.

Nach dem Bericht über ein mesitylsubstituiertes Phospheniumtriflatsalz, welches quantitativ mit $\text{M}(\text{PPh}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) zu den M(0)-Addukten $[\text{M}(\text{MesNHP})(\text{PPh}_3)_2]\text{OTf}$ reagiert (siehe 1.3.8, Schema 1.28), wurde auch **41** mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in DCM zur Reaktion gebracht (Schema 3.13, unten). Das ^1H -NMR-Spektrum der tiefroten Reaktionslösung verrät, dass es für alle Signale des Arsoleniumkations einen Shift im Vergleich zum freien Edukt gab (Abbildung 3.18). Das Produkt entzog sich leider einer kristallographischen Charakterisierung, so dass die Bildung des Pd(0)-Komplexes nicht sicher nachgewiesen werden konnte.

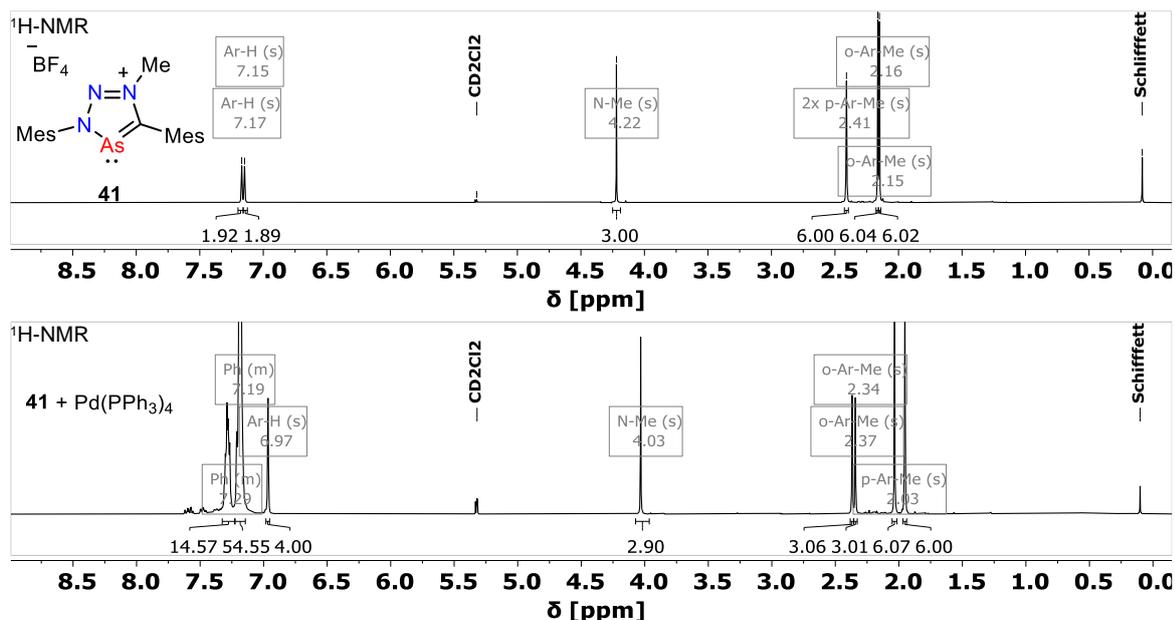
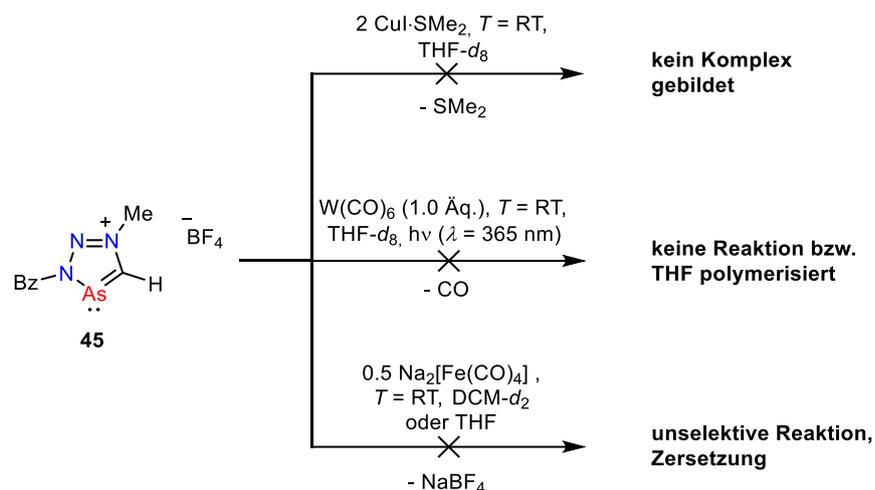


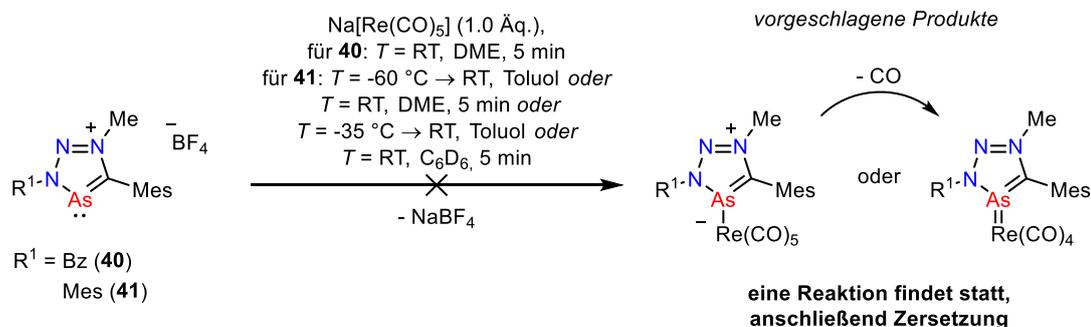
Abbildung 3.18: ¹H-NMR-Spektren von **41** und der Reaktionslösungen nach der Umsetzung von **41** mit Pd(PPh₃)₄.

Um den sterischen Einfluss der Substituenten auf eine Koordination an den Triazaarsoleniumkationen weitestgehend zu verringern, wurde auch mit dem 5-H-funktionalisierten Triazaarsoleniumsals **45** versucht, Komplexierungsreaktionen durchzuführen. Mit dem Kupfer(I)-Salz CuI·SMe₂ kommt es abermals zu keiner Reaktion (Schema 3.14, oben). Der Versuch einen Wolframcarbonyl-Komplex zu synthetisieren, misslang ebenfalls, weil keine Reaktion stattfindet (Schema 3.14, Mitte). Ein Vertreter einer Metallvorstufe, welche direkt ein anionisches Fragment vorweist und bei welcher auch das Metallzentrum formal negativ geladen ist, ist Collmans Reagenz (Natriumtetracarbonylferrat, Na₂[Fe(CO)₄]). Für die Reaktion mit **45** sollte die Bildung von (in vielen organischen Lösungsmitteln) unlöslichem NaBF₄ durch eine Salzmetathese eine weitere Triebkraft darstellen. Nach der Vermengung der Edukte ist die Reaktionslösung anfangs tiefrot, aber unter verschiedenen Bedingungen kommt es nur zur Zersetzung von **45** bzw. des nicht identifizierten Produkts (Schema 3.14, unten).



Schema 3.14: Versuch der Synthese von Koordinationsverbindungen von **45** durch Reaktionen mit einer Cu(I)-, einer W(0)- und einer Fe(-II)-Vorstufe.

Um eine bessere kinetische Stabilität der Metallatkomplexe zu erreichen, wurden die 5-Mesityl-substituierten Triazaarsole **40** und **41** für die nachfolgenden Reaktionen mit $\text{Na}[\text{Re(CO)}_5]$ verwendet (Schema 3.15). Bei der Reaktion von **41** in C_6D_6 in einem NMR-Young-Tube kann kurz nach dem Zusammengeben der Edukte eine intensive Rotfärbung wahrgenommen werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung kann ein einzelnes komplettes Set an Signalen für das Triazaarsoleniumfragment detektiert werden, was auf eine Komplexbildung hinweist (Abbildung 3.19). Mit der Zeit aber zersetzt sich das Produkt und auch unter den anderen gelisteten Reaktionsbedingungen für **40** und **41** kommt es zu unselektiven Zersetzungsreaktionen. Spuren von THF könnten eine Rolle dabei spielen, denn eine Polymerisation von THF wurde schon in Gegenwart von **45** beobachtet (*vide supra*). Dazu ist anzumerken, dass $\text{Na}[\text{Re(CO)}_5]$ z.T. in THF aufgearbeitet/synthetisiert wurde und deshalb noch über Na-koordiniertes THF verfügt. Eine Alternative wäre $\text{Li}[\text{Re(CO)}_5]$, das mit Hilfe von Li-Amalgam in Diethylether hergestellt wird und komplett lösungsmittelfrei synthetisierbar ist.^[202] Zu bedenken ist auch, dass das BF_4^- -Ion nicht chemisch inert ist und möglicherweise ungewollte Nebenreaktionen eingeht (siehe Kapitel 3.1.2 und 3.1.3.2). Interessanterweise sind auch mit NHPs noch keine Rheniumkomplexe bekannt.



Schema 3.15: Versuch der Synthese von Koordinationsverbindungen von **40** und **41** durch die Reaktion mit einer Re(-I)-Vorstufe.

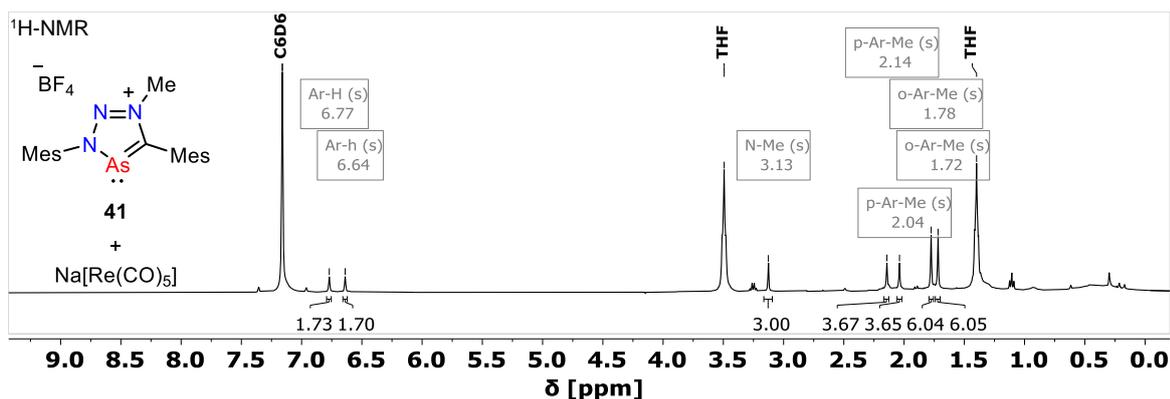
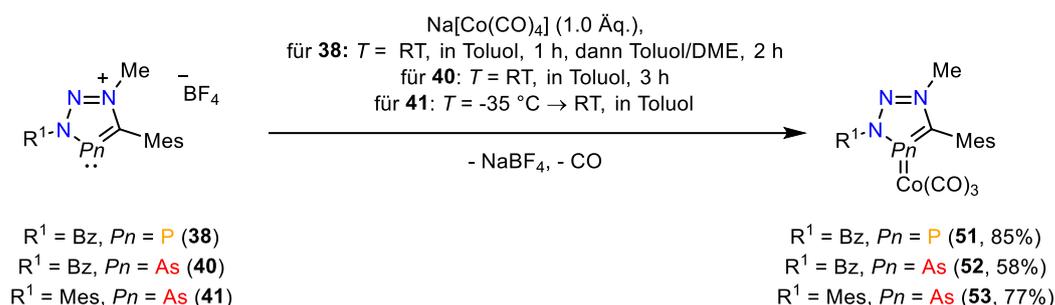


Abbildung 3.19: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach der Umsetzung von **41** mit $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ in C_6D_6 .

3.1.5.2 Synthese von Triazaphospholenium- und -arsoleniumtricarbonsylcobalten(-I)

Die Reaktionen des Triazaphospholeniumsalzes **38** und der Triazaphospholeniumsalze **40** und **41** mit Natriumtetracarbonsylcobaltat(-I) ($\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$) führen zu den isolierbaren und charakterisierbaren Produkten **51**, **52** und **53** (Schema 3.16). In den gebildeten Komplexen stabilisiert ein stark rückdonierendes $[\text{Co}(\text{CO})_3]$ -Fragment die elektrophilen Phospholenium- oder Arsoleniumkationen.



Schema 3.16: Synthese der Cobaltate **51**, **52** und **53**.

Wurden äquimolare Mengen der in Toluol suspendierten Edukte zusammengegeben, färben sich die Reaktionslösungen durch die einsetzende Produktbildung langsam rot und es tritt eine leichte Gasentwicklung auf, welche auf die Freisetzung von CO hinweist. Bei der Reaktion von **38** erhöht die Zugabe von DME die Löslichkeit der Edukte und beschleunigt die Reaktion, was an einer raschen Verfärbung der Lösung ins Tiefrote und einer erhöhten Gasentwicklung erkennbar ist. Nach Reaktionsende kann durch Zugabe von etwas *n*-Pentan bei allen Reaktionen das Nebenprodukt NaBF_4 als ungelöster farbloser Feststoff vollständig ausgefällt werden und von den tiefroten Produktlösungen durch Filtration abgetrennt werden. Die Cobaltatkomplexe liegen als rote (**52**, **53**) bis rotbraune (**51**) Feststoffe vor, die auch für kurze Zeit luftstabil sind. Im Komplex **51** erfährt das Phosphorsignal eine Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta = +30.0$ ppm im Vergleich zum freien Kation (Abbildung 3.20). Die Koordination zum Cobaltzentrum führt zu einer starken Linienverbreiterung der Phosphorresonanz, welche auf das hohe Quadrupolmoment des ^{59}Co -Kerns zurückzuführen ist.

Bei $T = -70\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann aber sowohl die Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 225.0\text{ ppm}$ als auch das breite Cobaltsignal bei $\delta = -3029\text{ ppm}$ im ^{59}Co -NMR-Spektrum detektiert werden ($[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anion: $\delta = -3005\text{ ppm}$, scharfes Signal). Die geringe Änderung der Verschiebung der Cobaltresonanz zeigt an, dass es sich weiterhin um ein Co(-I)-Metallzentrum handelt und die Signalverbreiterung weist auch auf die verringerten Symmetrie um das Cobaltatom in **51** im Vergleich zum hochsymmetrischen $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anion hin. Im ^1H -NMR-Spektrum von **51** sind die Signale nicht verbreitert und im Vergleich zum freien Phospholeniumsalz **38** verschoben. Das neue Phosphorsignal und die Resonanz für die Methylenbrücke des Liganden verfügen im $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC-NMR-Spektrum über die erwarteten Kreuzresonanz.

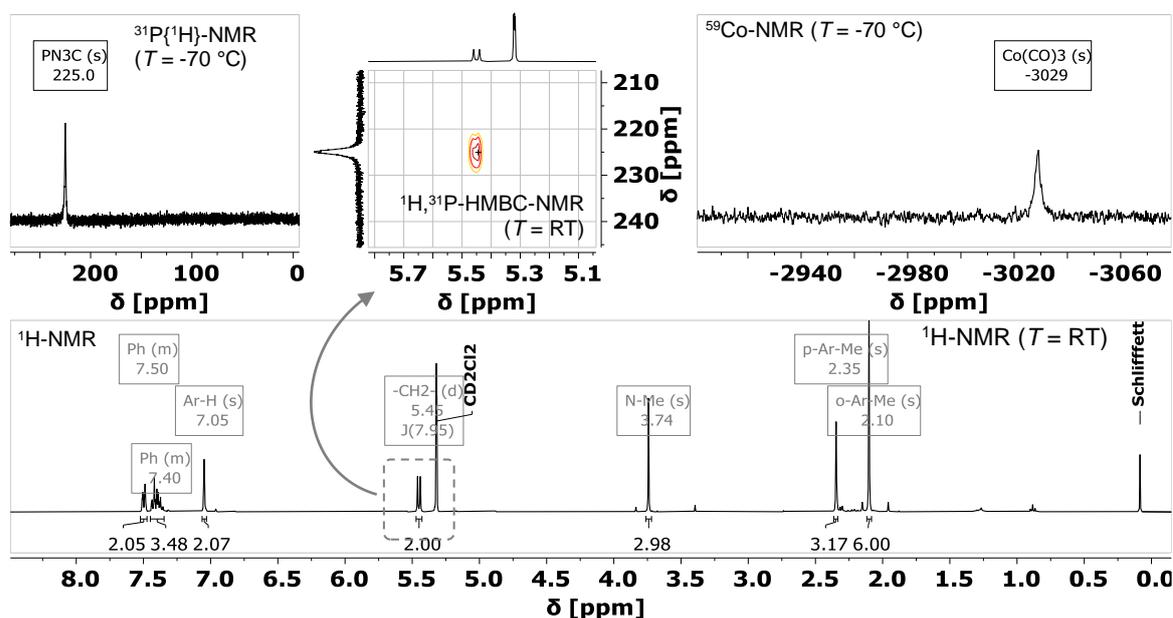


Abbildung 3.20: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (oben links), $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC- (oben Mitte), ^{59}Co - (oben rechts) und ^1H -NMR-Spektrum von **51** in $\text{DCM}-d_2$.

Im Unterschied zu **51** erkennt man in den ^1H -NMR-Spektren von **52** und **53** z.T. eine starke Linienverbreiterung einiger Signale (Abbildung 3.21). Die ^{59}Co -NMR-Signale hingegen lassen sich schon gut bei Raumtemperatur detektieren, zeigen in unterschiedlichen Lösungsmitteln jedoch unterschiedliche Verschiebungen und Halbwertsbreiten (für **52**: $\text{DCM}-d_2$: $\delta = -2950\text{ ppm}$, $\delta\nu_{1/2} = 400\text{ Hz}$; Benzol- d_6 : $\delta = -2712\text{ ppm}$, ca. $\delta\nu_{1/2} = 6000\text{ Hz}$). Im IR-Spektrum sind die Carbonylschwingungen des Tricarbonylcobalts **51** bei $\tilde{\nu} = 1984, 1904\text{ cm}^{-1}$ sichtbar. Für den literaturbekannten Komplex NHAs-Tricarbonylcobaltat ($[(^{\text{Mes}}\text{NHAs})\text{Co}(\text{CO})_3]$) sind die Banden bei $\tilde{\nu} = 2023, 1964\text{ cm}^{-1}$.

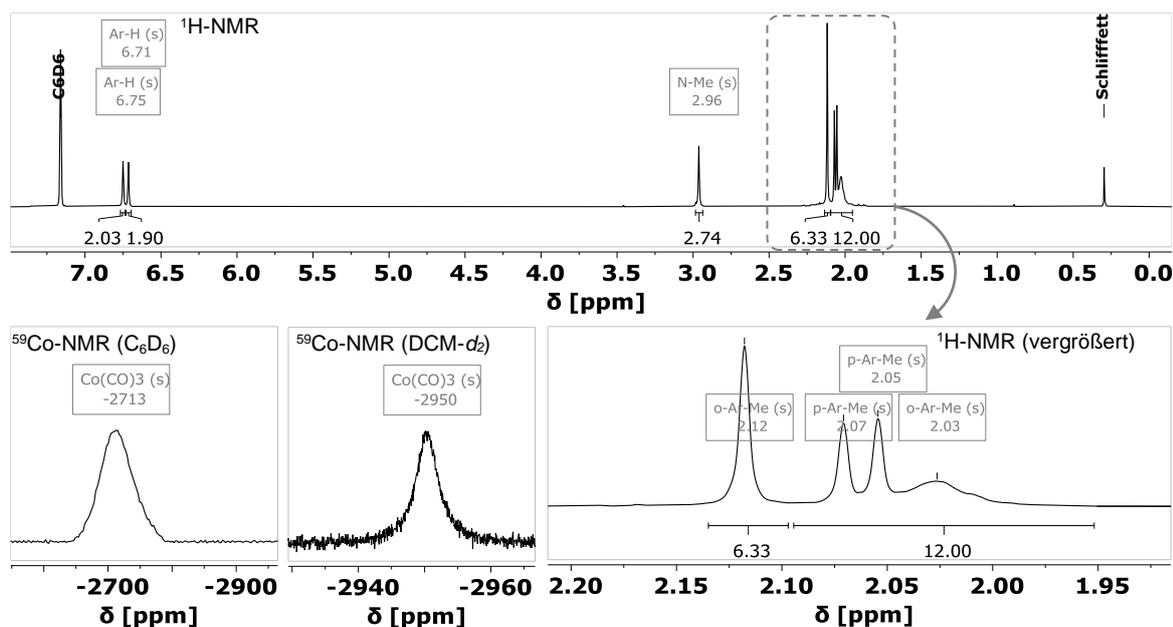


Abbildung 3.21: ^1H - (oben), ^1H - (Ausschnitt vergrößert, unten rechts), ^{59}Co -NMR-Spektren (unten links) in C_6D_6 und ^{59}Co -NMR-Spektrum (unten Mitte) von **53** in DCM-d_2 .

51 kristallisiert aus Fluorbenzol/*n*-Pentan als mikrokristalliner Feststoff und nach einer weiteren Kristallisation bei tiefen Temperaturen aus CS_2 als orange-rote Plättchen. **52** bildet bei $T = -21\text{ }^\circ\text{C}$ in einer stark konzentrierten *n*-Pentanlösung rote Nadeln. Die Molekülstrukturen von **51** und **52** im Festkörper sind in Abbildung 3.22 zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln gezeigt. **53** konnte bislang nicht kristallisiert werden. Alle Kristalle bestehen aus isolierten mononuklearen Komplexen, welche keine besonderen Interaktionen untereinander aufweisen. Beide Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$. Das Phosphor bzw. das Arsenatom sind nahezu trigonal planar (**51**) bzw. schwach trigonal pyramidal (**52**) und auch die Cobaltatome sind verzerrt tetraedrisch umgeben. Der kurze Co-P-Bindungsabstand ($2.0408(6)\text{ \AA}$) ist sehr ähnlich zu bereits bekannten NHP-basierten Tricarbonylcobaltatkomplexen ($[(^t\text{BuNHP})\text{Co}(\text{CO})_3]$ mit Co-P $2.0450(5)\text{ \AA}$; $[(^{\text{Mes}}\text{NHP})\text{Co}(\text{CO})_3]$ mit Co-P $2.0018(4)\text{ \AA}$)^[101] und suggeriert, dass es sich formal um eine Doppelbindung handelt. Der Komplex **51** ist das erste Beispiel für Triazaphospholeniumkationen mit einer derartigen Bindung zum Metallzentrum. Die Struktur vom Arsenkomplex **52** ist annähernd gleich zu der vom leichteren Homologen **51**. Auch hier ist die kurze Co-As-Bindungslänge ($2.157(1)\text{ \AA}$) nahezu identisch zu den Werten von einem NHAs-Tricarbonylcobaltat ($[(^{\text{Mes}}\text{NHAs})\text{Co}(\text{CO})_3]$ mit Co-As $2.129(1)\text{ \AA}$)^[101] welches von Gudat beschrieben wurde. Es kann demnach die Bindung als formale Doppelbindung aufgefasst werden, bei der es zu einer Überlagerung der dominierenden $\text{M}\rightarrow\text{L}$ π -Bindung („invers“ dative Bindung) und einer schwachen $\text{L}\rightarrow\text{M}$ σ -Bindung kommt (siehe auch Kapitel 1.3.8). Quantenchemische Rechnungen (*vide infra*) stützen diese Annahme. **52** stellt das erste bekannte Beispiel für die

Synthese und auch Charakterisierung eines Metallkomplexes von Triazaarsoleniumsalzen bzw. -kationen dar.

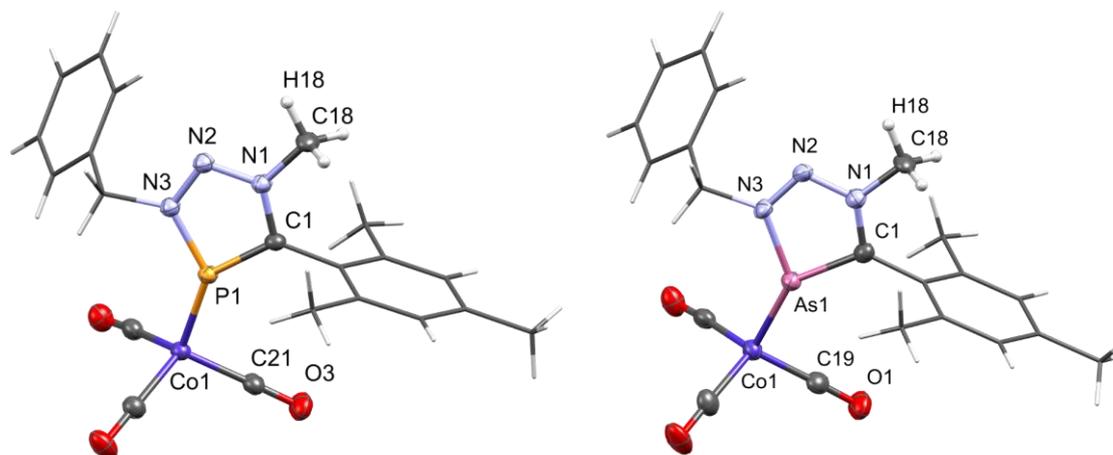


Abbildung 3.22: Molekülstruktur von **51** (links) und **52** (rechts) im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Zur besseren Übersicht sind die Benzyl- und Mesitylgruppen in der Stabdarstellungsweise gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): für **51**: P(1)-C(1): 1.728(2); P(1)-N(3): 1.713(2); N(1)-N(2): 1.312(2); N(2)-N(3): 1.327(2); N(1)-C(1): 1.367(2); P(1)-Co(1): 2.0408(6); N(1)-C(18): 1.463(3); N(3)-P(1)-C(1): 86.30(9); Ringebe_{ne}[P(1)-C(1)-N(1)-N(2)-N(3)]-P(1)-Co(1): 4.55(4); für **52**: As(1)-C(1): 1.851(7); As(1)-N(3): 1.868(6); N(1)-N(2): 1.330(9); N(2)-N(3): 1.312(8); N(1)-C(1): 1.351(9); As(1)-Co(1): 2.157(1); N(1)-C(18): 1.46(1); N(3)-As(1)-C(1): 82.2(3); Ringebe_{ne}[As(1)-C(1)-N(1)-N(2)-N(3)]-As(1)-Co(1): 8.88(12).

Die größere Abneigung von Arsen zur Orbitalhybridisierung wird auch bei der Betrachtung des Winkels der Triazaarsolringebene zu der As-Co-Bindung deutlich (Abbildung 3.23). Während die P-Co-Bindung von **51** noch fast in der Ringebene liegt, ist bei **52** das Arsenatom deutlich pyramidal koordiniert.

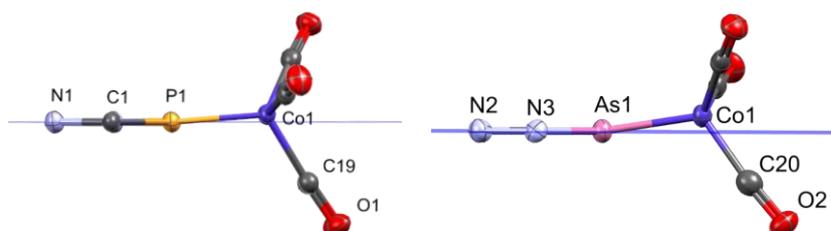


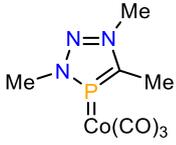
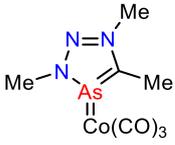
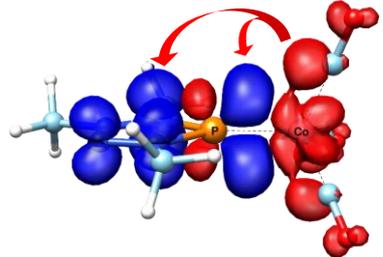
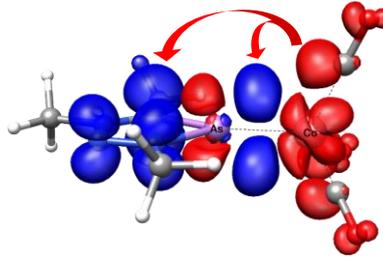
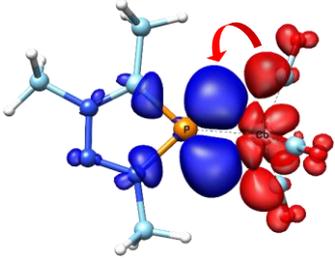
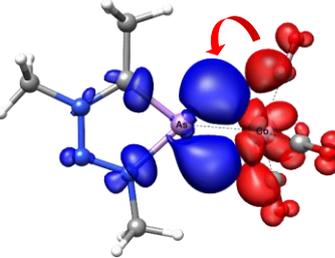
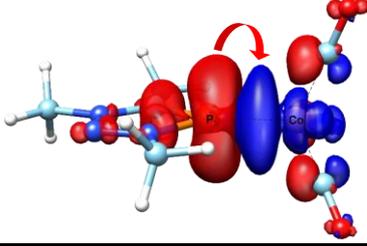
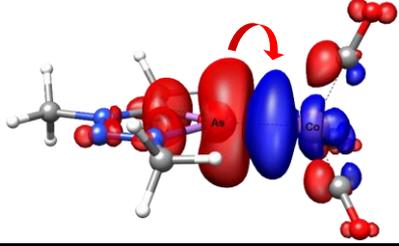
Abbildung 3.23: Ringebenen der Heterocyklen in der Seitenansicht und leichte Pyramidalisierung um die Pnictogenatome.

3.1.5.3 Beschreibung der Bindungssituation von Triazaphosphenium- und -arsoleniumtricarboxylcobalten(-I)

In Anbetracht der schlechten σ -Donorfähigkeit der Phosphor- bzw. Arsenatome von Triazaphospheniumkationen und Triazaarsoleniumkationen verdient die Beschreibung der Bindung zwischen den Pnictogenatomen und dem Co-Atom gesonderte Aufmerksamkeit. Welche π - oder auch σ -Anteile zu einer Bindung beitragen lässt sich experimentell schlecht ermitteln. Die

Betrachtung von z.B. der Carbonylstreckschwingung mittels IR-Spektroskopie vermittelt meist nur ein Bild von Nettoeffekten. Für die in Tabelle 3.4 gezeigten Modellkomplexe **51**^{Me} und **52**^{Me} wurden daher mit quantenchemischen Rechnungen Analysen der Orbitalinteraktionen mit der ETS-NOCV-Methode („Extended transition state calculations coupled with natural orbitals for chemical valence calculations”)^[203,204] durchgeführt. Das Ergebnis der ETS-NOCV-Rechnungen ist eine quantitative Beschreibung der Co-*Pn*-Bindung (*Pn* = P, As), welche visuell und chemisch intuitiv darstellbar ist. Die Phospholenium- und Arsoleniumliganden sind jeweils 3,5-Methyl-substituiert und es wurden für beide Modellkomplexe eine Geometrieoptimierung auf dem wB97X-D3/def2-TZVP-Level durchgeführt. Anschließend wurden die Komplexe in das anionische [Co(CO)₃]⁻-Fragment und den kationischen Liganden aufgeteilt und die Orbitalinteraktionen mit dem EDA-NOCV-Modul (EDA = Energy Decomposition Analysis) des ORCA Programmpakets berechnet (wB97X-D3/def2-TZVPP). Effekte, wie die elektrostatische Anziehung oder die Pauli-Repulsion, werden mit dieser Methode nicht berücksichtigt. Tabelle 3.4 zeigt die Elektronendichte-Differenz-Darstellung für die Orbitalinteraktionen der jeweils drei höchsten Energiebeiträge (ΔE_{orb}^n) zwischen den Fragmenten. Die Elektronendichte-Differenz-Darstellung ($\Delta \rho_n^{\text{orb}}$) zeigt die Neuverteilung der Ladung im Komplex bei der Kombination der beiden Fragmente an. Im roten Bereich nimmt die Ladung ab und im blauen findet die Ladungsakkumulation statt. Für beide Komplexe wird ein sehr ähnliches Gesamtbild erhalten, wobei die zwei wichtigsten Bindungskomponenten die π -Beiträge $\Delta \rho_{\pi_1}^{\text{orb}}$ und $\Delta \rho_{\pi_2}^{\text{orb}}$ sind, welche bei **51**^{Me} eine Stabilisierungsenergie von $\Delta E_{\text{orb}}^{\pi_1} = -39.5$ kcal/mol und $\Delta E_{\text{orb}}^{\pi_2} = -32.8$ kcal/mol und bei **52**^{Me} von $\Delta E_{\text{orb}}^{\pi_1} = -30.9$ kcal/mol und $\Delta E_{\text{orb}}^{\pi_2} = -24.8$ kcal/mol aufweisen. Die Stabilisierung durch den σ -Beitrag $\Delta \rho_{\sigma}^{\text{orb}}$ beträgt nur $\Delta E_{\text{orb}}^{\sigma} = -15.4$ kcal/mol (**51**^{Me}) bzw. $\Delta E_{\text{orb}}^{\sigma} = -12.9$ kcal/mol (**52**^{Me}). Es zeigen sich für **52**^{Me} im Vergleich zu **51**^{Me} niedrigere π - und σ -Bindungsstärken, die durch die zunehmende Bindungslänge (As-Co vs. P-Co) auch zu erwarten sind. Die π/σ -Verhältnissen von 4.7 (**51**^{Me}) und 4.3 (**52**^{Me}) zeigen, dass die π -Bindungsanteile deutlich dominieren. Dieser Umstand steht vollkommen im Einklang mit der schlechten σ -Donorfähigkeit, von Phospholenium- und Arsoleniumliganden. Für den π -Beitrag $\Delta \rho_{\pi_1}^{\text{orb}}$ kommt es in beiden Komplexen hauptsächlich zu einem Ladungstransfer von Co-zentrierten *d*-Orbitalen hin zu den Bindungsregionen (Co-*Pn*- π -Bindung) und den antibindenden π^* -Orbitalen der Heterocyclen. Der Bereich der Ladungsakkumulation passt zur Form des LUMO der freien Kationen (siehe Kapitel 3.1.3.1) und daher visualisiert diese Interaktion anschaulich die Akzeptoreigenschaften dieser Verbindungsklasse. $\Delta \rho_{\sigma}^{\text{orb}}$ (schwächster Anteil) repräsentiert den dativen σ -Beitrag der freien Elektronenpaare am Phosphor- und Arsenatom zur Bindung.

Tabelle 3.4: EDA-NOCV Analyse mit Elektronendichte-Differenz-Darstellung für die Orbitalinteraktionen (Isoflächen: 0.003, wB97X-D3/def2-TZVPP) mit den höchsten Energiebeiträgen zwischen dem kationischen Triazaphospholenium- bzw. Arsoleniumfragment und jeweils dem $[\text{Co}(\text{CO})_3]$ -Anionfragment. Die Elektronendichte wird von Rot nach Blau doniert.

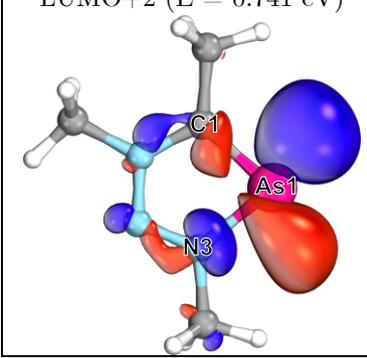
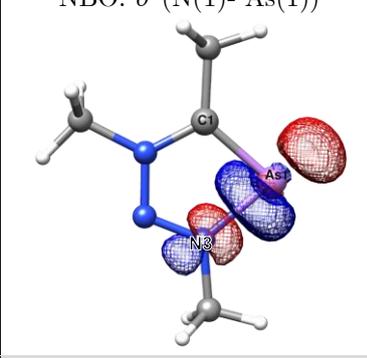
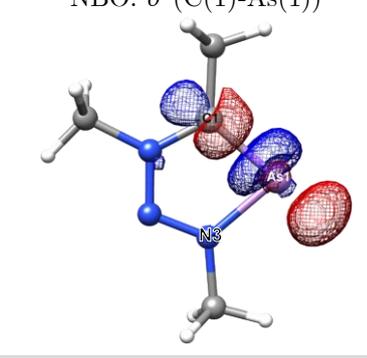
	 51^{Me}	 52^{Me}
$\Delta E_{\text{orb}}^{\pi_1}$	-39.5 kcal/mol	-30.9 kcal/mol
$\Delta \rho_{\pi_1}^{\text{orb}}$		
$\Delta E_{\text{orb}}^{\pi_2}$	-32.8 kcal/mol	-24.8 kcal/mol
$\Delta \rho_{\pi_2}^{\text{orb}}$		
$\Delta E_{\text{orb}}^{\sigma}$	-15.4 kcal/mol	-12.9 kcal/mol
$\Delta \rho_{\sigma}^{\text{orb}}$		
Verhältnis $\Delta E_{\text{orb}}^{\pi} / \Delta E_{\text{orb}}^{\sigma}$	4.7	4.3

Beim zweitstärksten π -Anteil ($\Delta \rho_{\pi_2}^{\text{orb}}$) wird Ladung von den Co- d -Orbitalen in die π -förmige Bindungsregion transferiert. Die Ladungsakkumulation ist in der Ringebene liegt und damit senkrecht zu $\Delta \rho_{\pi_1}^{\text{orb}}$ ist. Interessanterweise ist das Vorhandensein von zwei verschiedenen π -Bindungen mit ähnlichen Beiträgen für klassische Dreifachbindungen bekannt (z.B. in Alkinen ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$)). Aber auch für NHP-Komplexe wurden Metall-Phosphorbindungen als schwache dative $\text{P} \rightarrow \text{M}$ σ -Bindung beschrieben, welche sich mit zwei dominanten retrodativen $\text{M} \rightarrow \text{P}$ π -Bindungen überlappen.^[96]

Die Existenz des $\Delta \rho_{\pi_2}^{\text{orb}}$ -Beitrags zeigt, dass die π -Akzeptoreigenschaften nicht nur aufgrund der niedrigen energetischen Lage des LUMO der Kationen zustande kommt, sondern noch ein weiteres

(unbesetztes) Akzeptororbital eine Rolle spielen muss. Tatsächlich stimmt die Form des Bereichs der Ladungsakkumulation von $\Delta\rho_{\pi_2}^{\text{orb}}$ ($\mathbf{52}^{\text{Me}}$) sehr gut mit dem LUMO+2 des freien Modellliganden (1,3,5-Trimethyl-*3H*-1,2,3,4-triazaarsolenium-Kation) überein (Tabelle 3.4 und Tabelle 3.5, links). Für die analoge Phosphorverbindung wurde der gleiche Sachverhalt festgestellt (nicht abgebildet). Das LUMO+2 liegt durch die kationische Ladung des Liganden niedrig genug, um elektronendichte von besetzten *d*-Orbitalen des Zentralatoms zu erhalten. Demnach leistet auch das LUMO+2 einen nicht unwesentlichen Beitrag zu den π -Akzeptoreigenschaften des Liganden. Warum das LUMO+2 des Modellkations so einen großen Koeffizienten am Arsenatom vorweist, kann durch eine CMO-Analyse (CMO = „Canonical Molecular Orbitals“) erklärt werden. Das Molekülorbital setzt sich hauptsächlich aus dem antibindenden σ^* -N3-As und σ^* -C1-As NBO zusammen (Tabelle 3.5, Mitte und rechts mit Darstellung der NBO). Von Jones wurden Pt(0)-Phospheniumkomplexen beschrieben, bei denen ebenfalls zwei π -Bindungsbeiträge vorhanden sind, welche durch die Interaktion von besetzten *d*-Orbitalen mit dem LUMO und LUMO+1 des Liganden zustande kommen.^[96]

Tabelle 3.5: Zusammensetzung (CMO Analyse) des LUMO+2 des Modellliganden zur Erklärung der Donor-Akzeptor-Interaktionen in $\mathbf{52}^{\text{Me}}$ (wB97X-D3/def2-TZVPP).

LUMO+2 (E = 0.741 eV)	Führende (>10%) NBO Beiträge zum LUMO+2	
	NBO: $\sigma^*(\text{N}(1)\text{-As}(1))$	NBO: $\sigma^*(\text{C}(1)\text{-As}(1))$
		
	55.4%	20.2%

Für einige aromatische niederkoordinierte P-Heterocyclen ist in der Literatur beschrieben, dass die antibindenden σ^* -P-C $_{\alpha}$ -NBOs auch an stabilisierenden Donor-Akzeptorinteraktionen teilnehmen können (Abbildung 3.24). Für die Verbindungsklasse der Phosphinine sei hierzu auf Arbeiten von Le Floch und Müller verwiesen.^[205,206]

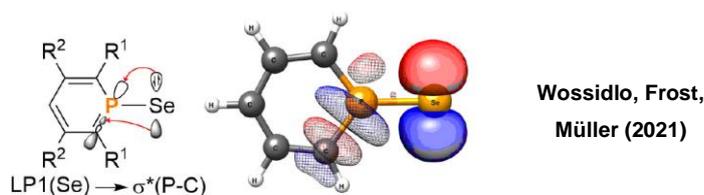
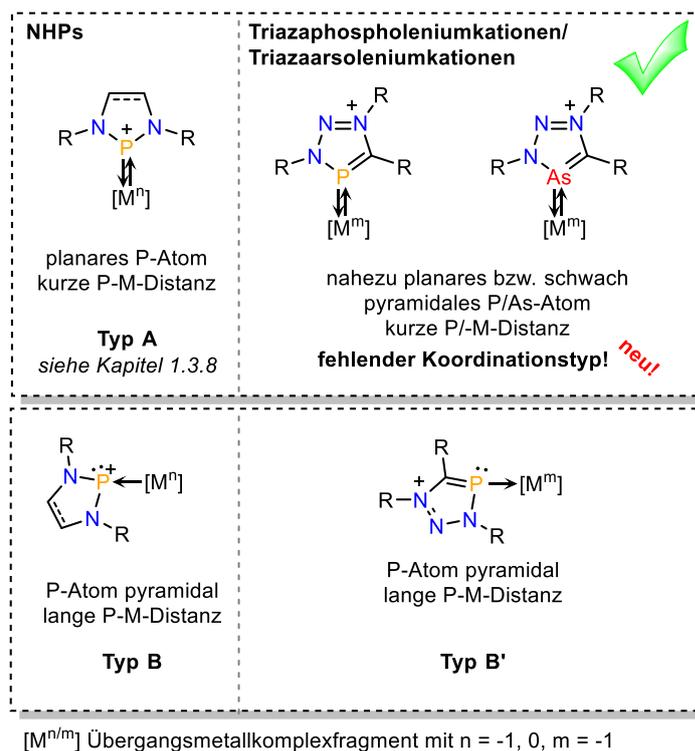


Abbildung 3.24: NBO-Plot einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von Phosphinseleniden.^[206]

Die Triazaphospholenium- und Triazaarsolenium-basierten Komplexe **51** und **52** zeigen in beeindruckender Weise die Parallelen zum Koordinationsverhalten der *N*-heterocyclischen Phospheniumkationen (NHPs). Der in dieser Arbeit erstmals beschriebene neue Koordinationstyp von **51** und **52** ist das Analogon zu dem in Abbildung 3.25 gezeigten Koordinationstyp A der NHPs. Die Bindung ist in beiden Fällen eine Überlagerung von einer oder zweit dominierenden M→L π -Bindungen („invers“ dative Bindung von besetzten Metall-*d*-Orbitalen in LUMOs des Liganden) und einer schwachen L→M σ -Bindung (das freie Elektronenpaar am Phosphor doniert in leere Metallorbitale). In Abbildung 3.25 (unten) sieht man einen schematischen Vergleich einiger der für die Koordination über das Phosphoratom relevanten Hybrid- und Atomorbitale beider Verbindungsklassen. Im Unterschied zu den NHPs hat das Triazaphospholeniumkation kein unbesetztes $p(\pi)$ -Orbital am P-Atom, sondern bildet mit seinem einfach besetzten $p(\pi)$ -Orbital eine π -Bindung mit dem benachbarten C-Atom aus. Trotz der strukturellen Unterschiede koordinieren beide Verbindungen beim Koordinationstyp A sehr ähnlich. Die entscheidende Erklärung ist, dass nicht nur bei den Triazaphospholeniumkationen, sondern auch bei den NHPs ein hoher Grad der Delokalisierung im π -System vorliegt. Die Grenzorbitale der Kationen (NHP/Triazaphospholenium) ähneln sich daher in ihrer *Gestalt* und *Energie* und zeigen somit auch *vergleichbare Reaktivität*.^[118] Dementsprechend reicht die vereinfachte Orbitaldarstellung für die Erklärung der M-L-Bindungssituation offensichtlich nicht aus, jedoch liefert die Betrachtung der Molekülorbitale ein stimmiges Bild. Eine andere Situation ergibt sich beim Koordinationstyp B und B'. Hier hilft das vereinfachte Modell Unterschiede nachzuvollziehen. Beim NHP-Komplex ist das freie Elektronenpaar nichtbindend, weshalb man diesen Koordinationsmodus auch für gewöhnlich in Kombination mit koordinativ gesättigten Metallzentren vorfindet.^[120] Es besteht im abgebildeten Fall lediglich eine M→L σ -Bindung in das leere $p(\pi)$ -Orbital.^[124] Für B' wurde eine partiell ionische Bindungskomponente postuliert und die M→L σ -Rückbindung ist nur schwach ausgeprägt (siehe auch Kapitel 1.3.8). Zusätzlich sind das in der Ebene liegende freie Elektronenpaar und das π -Orbital der P=C-Doppelbindung mit geringen kovalenten Beiträgen an der schwach kovalenten Bindung beteiligt. Es findet auch hier keine klassische L→M σ -Bindung in unbesetzte Metallorbitale statt.^[10]



[M^{n/m}] Übergangsmetallkomplexfragment mit n = -1, 0, m = -1

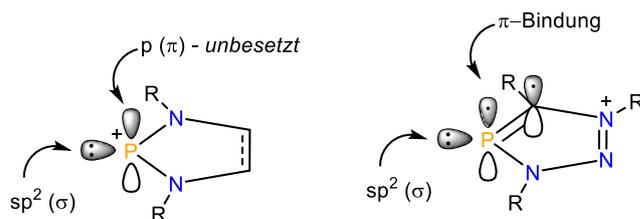
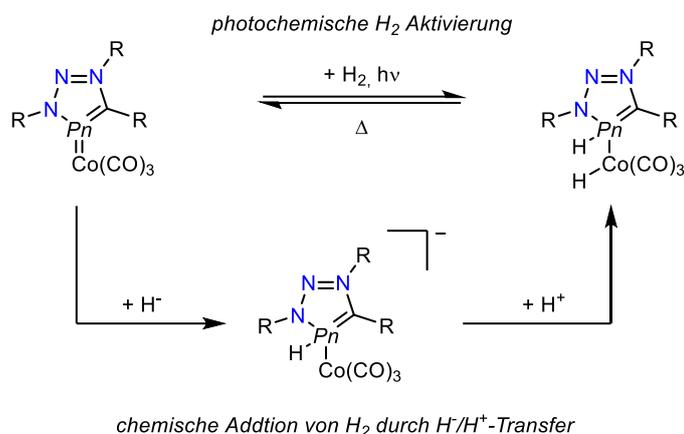


Abbildung 3.25: Verschiedene Koordinationsmodi und Geometrien für NHPs und die verwandten Modi der Triazaphospheniumkationen und -arsoleniumkationen (oben). Schematische Darstellung der Unterschiede zwischen NHPs^[120] und Triazaphospheniumkationen (unten).

3.1.6 Reaktivität der Komplexe

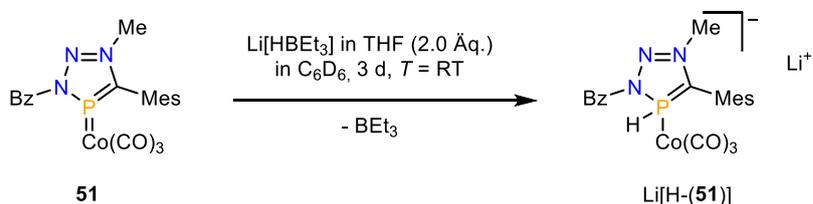
Für einige NHP-Komplexe von Typ A sind Fälle von kooperativer Metall-Ligand Reaktivität bekannt. So wurde entlang der $3d$ M=P-Doppelbindung ($M = Cr$) photolytisch und reversibel H_2 aktiviert.^[207] Auch ein schrittweise stattfindender H^-/H^+ -Transfer an die Metall-Phosphorbindung, also formal eine chemische Addition von H_2 , wurde für verschiedene Phospheniumkomplexe berichtet (siehe auch Kapitel 1.3.8).^[129] Durch die strukturellen Gemeinsamkeiten von NHP-Komplexen mit dem Triazaphospheniumkomplex **51** und auch den Triazaarsoleniumkomplex **52** war es naheliegend zu untersuchen, ob auf ähnliche Weise die Aktivierung von H_2 oder anderer kleiner Moleküle möglich ist. Schema 3.17 zeigt das allgemeine Reaktionsschema für die geplante photochemische Aktivierung und die sequenzielle chemische Addition von H_2 an die in dieser Arbeit synthetisierten Cobaltate. In Anlehnung an die Beobachtungen für NHP-Komplexe ist zu erwarten, dass die Addition des nukleophilen Hydrids am weiterhin elektropositiven Pnictogenatom stattfindet ($Pn = P, As$). Gleichzeitig ist die Reaktion mit einer Hydridquelle auch eine experimentelle

Möglichkeit, die Polarität der Co=Pn-Bindung zu untersuchen. Abschließend würde die Reaktion des anionischen Komplexes mit einer Protonquelle (z.B. Säure) das neutrale Metallhydrid liefern.



Schema 3.17: Geplante Transformationen an Cobaltatkomplexen.

Nach der Zugabe von zwei Äquivalenten Lithiumtriethylborhydrid (Super-Hydrid) zum Triazaphospholeniumkomplex **51** ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach drei Tagen ein einziges Signal bei $\delta = 89.6$ ppm ($\Delta\delta = -135.4$ ppm im Vergleich zu **51**) sichtbar, welches dem Komplex $\text{Li}[\text{H}(\text{51})]$ zugeschrieben wird (Schema 3.18 und Abbildung 3.26). Im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum spaltet das Signal zu einem sehr breiten Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PH}} = 338.8$ Hz auf und liegt damit im Bereich von vergleichbaren literaturbekannten NHP-Komplexen ($\text{Li}[(\text{DippNHP-H})\text{Mn}(\text{CO})_4]$ mit $^1J_{\text{PH}} = 304$ Hz). Das Phosphorsignal zeigt im $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMQC-Spektrum aufgrund der $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung eine Kreuzresonanz bei ca. $\delta = 8.0$ ppm. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei dieser Verschiebung in der Tat ein Dublett ($^1J_{\text{PH}} = 338.8$ Hz), welches im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum als ein breites Singulett auftritt. Das Dublett wird z.T. von anderen Resonanzen überlagert. Auch wenn das ^1H -NMR-Spektrum die Bildung von Nebenprodukten erkennen lässt, lässt sich die Polarität der $\text{P}^{\delta+}\text{-Co}^{\delta-}$ -Bindung in **51** anhand dieser Reaktion klar benennen und stimmt mit der zuvor gemachten Vermutung überein.



Schema 3.18: Hydridtransfer an das elektrophile Phosphoratom in **51**.

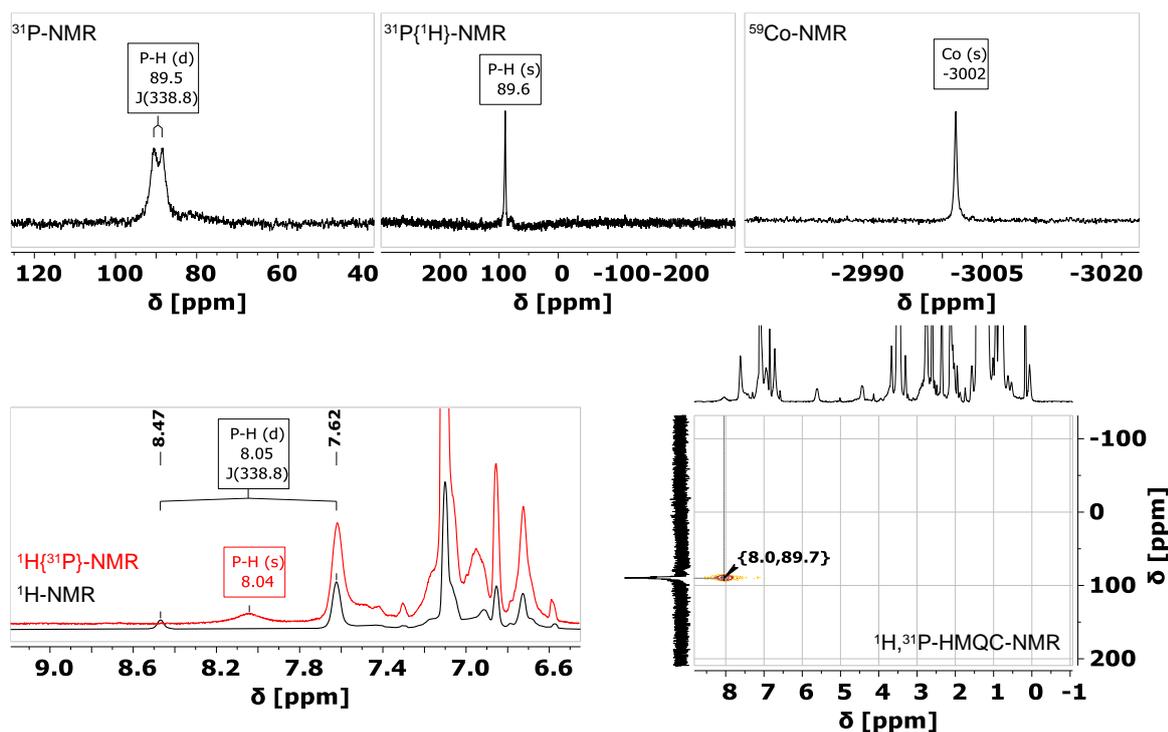


Abbildung 3.26: ^{31}P - (oben links), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (oben Mitte), ^{59}Co - (oben rechts), $^1\text{H}/^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ - (überlagert, unten links) und $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMQC-Spektren (unten rechts) von $\text{Li}[\text{H}-(\mathbf{51})]$ in C_6D_6 .

Es konnte bislang noch keine geeignete Aufarbeitungsmethode für $\text{Li}[\text{H}-(\mathbf{51})]$ gefunden werden. Für eine vollständigen Umsatz zum Produkt ist überraschenderweise ein Äquivalent $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ nicht ausreichend. Um den Verbrauch des Super-Hydrids zu überwachen, wurden die ^{11}B -NMR-Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten ausgewertet (Abbildung 3.27). Wenige Minuten nach Reaktionsbeginn ist noch deutlich das Signal für $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ ($\delta = -13$ ppm) und bereits ein zu erwartendes intensitätsschwaches Signal für $\text{BEt}_3^{[208]}$ ($\delta = 84$ ppm) sichtbar. Nach drei Tagen ist das Hydrid unter Bildung von BEt_3 und einer unbekannt Verbindung ($\delta = 46$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum) vollständig aufgebraucht. Mit zwei Äquivalenten $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ ist nach drei Tagen am Reaktionsende kein BEt_3 zu detektieren, aber die unbekannt Resonanz bei $\delta = 45$ ppm ist sichtbar. Das Schicksal der Borspezies konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Möglicherweise koordiniert die Lewis-Säure BEt_3 an das negativ geladene Co-Zentrum. Ob eine Protonierung von $\text{Li}[\text{H}-(\mathbf{51})]$ möglich ist, konnte mangels Produktisolierung nicht untersucht werden.

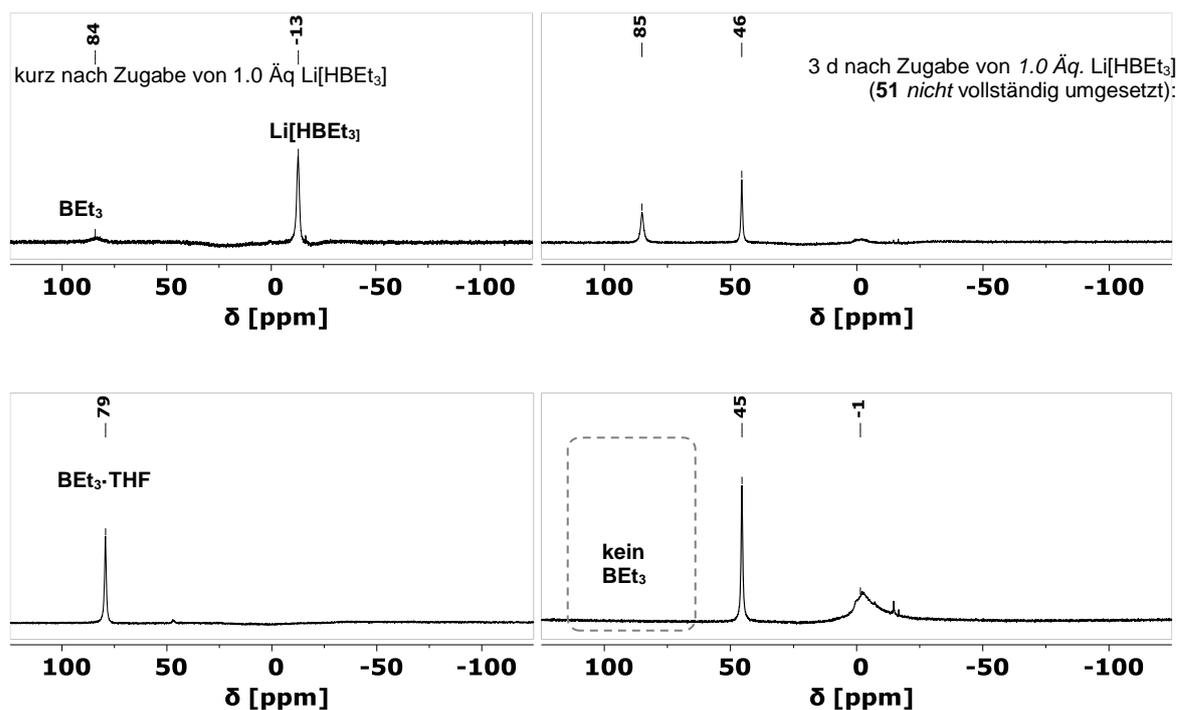
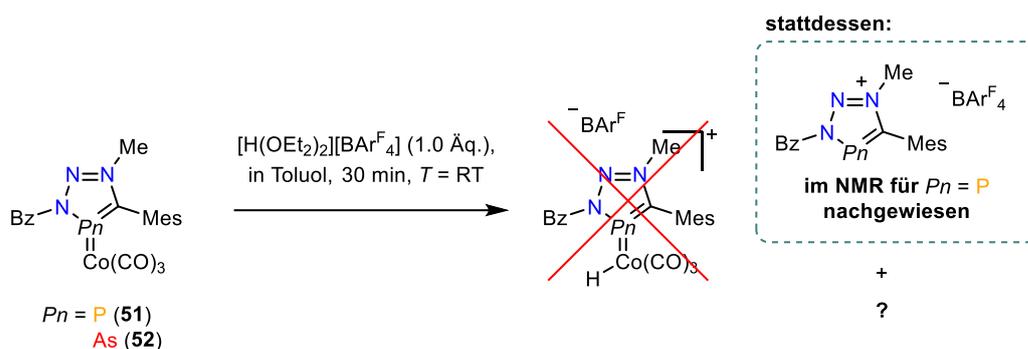


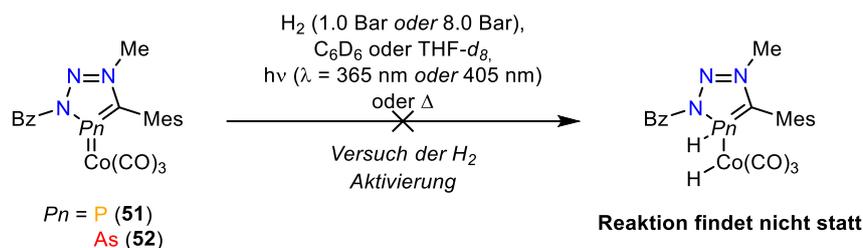
Abbildung 3.27: ^{11}B -NMR-Spektren verschiedener Borspezies jeweils in C_6D_6 .

Es ist auch denkbar **51** oder **52** zuerst zu protonieren und dann das Hydrid hinzuzugeben. Durch die Einwirkung von Brookharts Säure ($[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$) auf sowohl **51** als auch **52** werden aber nur die kationischen Liganden partiell freigesetzt, weshalb dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde (Schema 3.19). Für den H^-/H^+ -Transfer an NHP-Komplexen ist die Reihenfolge ebenfalls als relevant berichtet worden.^[129]



Schema 3.19: Reaktion von **51** oder **52** mit Brookharts Säure.

Es wurde schließlich angestrebt, H_2 mit **51** und **52** photolytisch oder thermisch direkt zu aktivieren (Schema 3.20). Der Einfluss des H_2 -Gasdrucks ($p = 1.0$ Bar oder 8.0 Bar), des Lösungsmittels ($\text{THF}-d_8$ oder C_6D_6), der Lichtquelle ($\lambda = 365$ nm oder 405 nm) und der Temperatur auf die Reaktion wurden jeweils untersucht. Mit keiner Variation der Bedingungen wurde eine gewünschte Reaktion erreicht. Bei längerer Bestrahlung mit UV-Licht (> 1 d) bilden sich feine schwarze Partikel, welche auf eine einsetzende Zersetzung hindeuteten.



Schema 3.20: Versuch der photochemischen Aktivierung von H_2 mit **51** oder **52**.

Auch wenn für dieses letzte Beispiel keine Reaktion erfolgt, zeigt die Synthese von $\text{Li}[\text{H}(\mathbf{51})]$, dass Reaktionen an der $\text{Co}=\text{Pn}$ -Bindung möglich sind. Die modulare Syntheseroute der Liganden kann es in Zukunft ermöglichen gezielter sterische und elektronische Effekte durch das Substitutionsmuster einzuführen, die dann die Aktivierung kleiner Moleküle ermöglichen.

3.2 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde über den Zugang zu neuen Derivaten der $3H$ -1,2,3,4-Triazaphospholenium- und $3H$ -1,2,3,4-Triazaarsoleniumsalze berichtet. Ausgehend von den neuen in Kapitel 2.1.2 beschriebenen $3H$ -1,2,3,4-Triazaphosphol- und $3H$ -1,2,3,4-Triazaarsolderivaten lässt sich das nukleophilste N^1 -Stickstoffatom der Heterocyclen durch seinen Einsatz von Meerweinsalz methylieren. Es wurden Salzmetathesereaktionen entwickelt, die einen einfach Anionenaustausch für die Triazaphospholenium- und Triazaarsoleniumsalze ermöglichen. Quantenchemische Rechnungen geben Aufschluss über die elektronische Struktur der Triazaphospholenium- und Triazaarsoleniumkationen. Sie zeigten, dass sich die Ladungsverteilung und dadurch die Reaktivität der Heterocyclen im Vergleich zu den neutralen Edukten entscheidend geändert hat. Als Folge wurden erstmals Protodesilylierungsreaktionen von 5- Me_3Si -substituierten Triazaphospholenium- und Triazaarsoleniumsalzen beschreiben und die Produkte kristallographisch charakterisiert. Die als Nebenprodukt der Protodesilylierung gebildete neutrale Verbindung **48** stellt das erste Beispiel für ein Lewis-Säure (BF_3) Addukt eines zuvor unbekanntem 1,2,3,4-Triazaarsol-5-ylidens dar (Abbildung 3.28). Die höheren Homologen der zugehörigen freien Carbene, die 1,2,3,4-Tetrazol-5-ylidene, sind schon seit den Sechzigern bekannt.^[185]

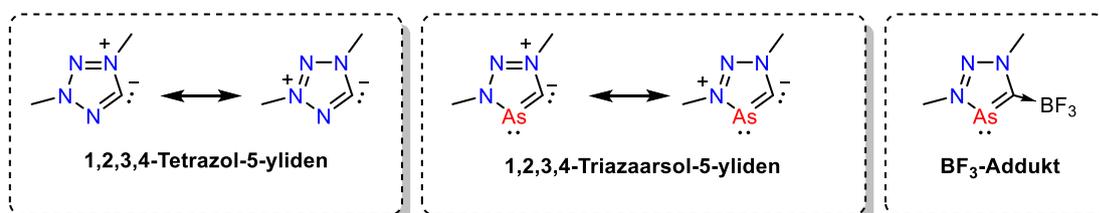


Abbildung 3.28: Verwandtschaft zu den 1,2,3,4-Tetrazol-5-ylidenen und BF_3 -Addukt.

Über die isovalenzelektronische Beziehung sind die Triazaphospholenium- und Triazaarsoleniumkationen formal mit den insgesamt neutralen mesoionischen Carbenen verwandt (siehe Kapitel 1.3.6). DFT-Rechnungen implizieren, dass im Gegensatz zu den mesoionischen Carbenen schwache σ -Donor- und gute π -Akzeptoreigenschaften am Phosphor- bzw. Arsenatom vorliegen und sogar ein gewisser Phosphenium- bzw. Arseniumcharakter vorhanden ist. Die in diesem Zusammenhang gemachte Vermutung, dass Triazaarsoleniumverbindungen schwache Lewis-Säuren sein, konnte experimentell mit der Gutmann-Beckett Methode bestätigt werden. In Bezug auf die Reaktivität und die Eigenschaften sind dementsprechend Überschneidungen zu den gut erforschten *N*-heterocyclischen Phosphenium- (NHP) und Arseniumkationen (NHAs) vorhanden, welche sich ebenfalls in der Koordinationschemie zeigen. NHPs sind u.a. dafür bekannt, dass sie als Liganden die Ladung negativ geladener Metallzentren stabilisieren. Die gleiche Eigenschaft teilen Triazaarsoleniumkationen (und Triazaphospholeniumkationen) und es gelang die Synthese der ersten Komplexverbindung(en) dieser Substanzklasse(n). Die Reaktionen der Triazaphospholenium- und Triazaarsoleniumkationen mit dem Metallat Natriumtetracarbonylcobaltat führt zur Bildung der neutralen Cobaltkomplexe **51** und **52**. Die Berechnung der Orbitalinteraktionen zwischen den Liganden und dem $[\text{Co}(\text{CO})_3]^-$ -Fragment erlaubt die Klassifizierung der P=Co bzw. der As=Co-Bindung als Doppelbindung. Es überlagern sich eine schwache σ -Hinbindung und eine dominierenden π -Rückbindung (Abbildung 3.29) zum π -aciden Liganden. Dieser Bindungsmodus war bislang auch für Triazaphospholeniumkationen unbekannt. Für NHP-Komplexe gibt es hingegen viele vergleichbare Beispiele.

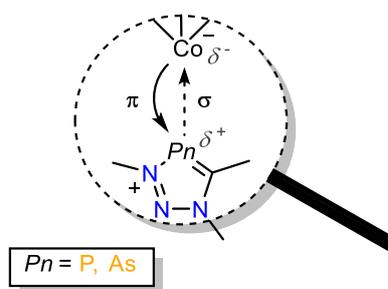


Abbildung 3.29: Bindungssituation in **51** und **52**.

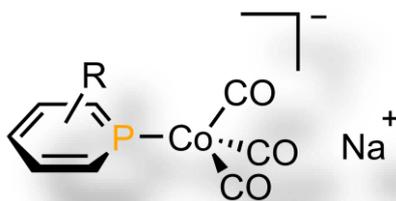
Erste Untersuchungen zur Reaktivität an der P=Co-Doppelbindung geben Aufschluss über die Polarität der Bindung. Eine Hydrid-Addition erfolgt am Phosphoratom des Liganden und weist auf den elektrophilen bzw. elektropositiven Charakter des Heteroatoms hin. Die Erforschung der Koordinationschemie der Triazaphospholenium- und Triazaarsoleniumkationen steht insgesamt noch am Anfang und bietet Potential für viele zukünftige Forschungsarbeiten.

Reaktionen von NHPs und NHAs gegenüber Hauptgruppennukleophilen sind Ausgangspunkte einer vielfältigen Chemie (siehe Kapitel 1.3.9). Bei der Reaktion von Triazaarsoleniumkationen mit $\text{Na}(\text{OCP})$ bilden sich instabile Produkte welche noch nicht isoliert werden konnten. Diese ersten

Reaktivitätsstudien deuten an, dass die π -aciden Kationen generell Edukte für weiterführende Funktionalisierungsreaktionen am Heteroatom sein können.

4 Phosphine und Arsinine - Synthese und Reaktivität

In Kapitel 2 wurde die Synthese von **26**, **27**, **31** und **36** unter Verwendung von Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{-PnCl}_2, \text{Pn} = \text{P, As})$ beschrieben. In Anlehnung an diese Ergebnisse wird in diesem Kapitel eine einfache, alternative Syntheseroute für ein Silyl-substituiertes Phosphinin und Arsinin beschrieben. Neben den *3H*-1,2,3,4-Triazaphospholen und -arsolen sind Phosphine und Arsinine ebenfalls Vertreter aromatischer Phosphor- und Arsenheterocyclen mit guten π -Akzeptoreigenschaften. Ihre Reaktivität gegenüber elektronenreichen anionischen Übergangsmetallkomplexfragmenten ist dennoch wenig erforscht, weshalb hier die Konzipierung und Durchführung der Synthese neuer Phosphinin-basierter Metallatkomplexe vorgestellt wird.



4.1 Einleitung

λ^3 -Phosphinine sind seit ihrer Entdeckung durch Märkl im Jahr 1966 wiederkehrend im Fokus phosphorbezogener Forschung.^[15,27,42,82,83,209–213] Die einzigartigen elektronischen Eigenschaften dieser aromatischen Heterocyclen unterscheiden sie von den stickstoffhaltigen niedrigeren Homologen (Pyridinen) sowie von den klassischen dreiwertigen P(III)-Verbindungen wie Phosphanen (Abbildung 4.1).^[13]

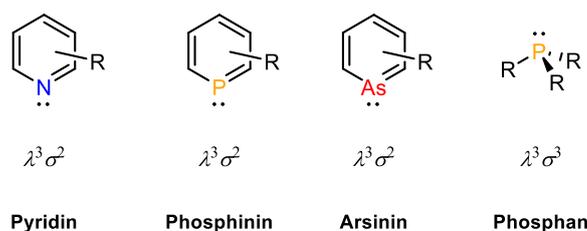


Abbildung 4.1: Strukturen ausgewählter cyclischer aromatischer Gruppe 15 Heterocyclen und von Phosphanen sowie deren $\lambda^n\sigma^m$ -Nomenklatur.

Die ambidente Natur der Phosphinine zeigt sich in ihrer Fähigkeit, mit den Orbitalen von Metallen über das freie Phosphorelektronenpaar (η^1 , σ -Koordination) und/oder über das aromatische π -System (η^6 , π -Koordination) in Wechselwirkung zu treten. In der Regel hat das tief liegende HOMO-2 Orbital einen großen Koeffizienten am Heteroatom und repräsentiert das freie Elektronenpaar am Phosphoratom, das für die σ -Donorfähigkeiten verantwortlich ist. Die häufige σ -Koordination (2e-Donierung) kann typischerweise mit späten Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen beobachtet werden. Darüber hinaus ermöglicht das LUMO mit einem großen Koeffizienten am Phosphoratom, dass Phosphinine in Koordinationskomplexen als gute π -Akzeptoren auftreten.^[13,214] Während die Phosphinine mit zahlreichen berichteten Übergangsmetallkomplexen in verschiedenen Koordinationsmodi wie η^1 -, η^2 -, η^4 -, η^5 - und η^6 -Koordination gründlich untersucht worden sind, wurde über die schwereren Homologen, die Arsinine, wesentlich weniger berichtet.^[174,175,211,214,215,216–220] Die Substitution von Phosphor durch Arsen im aromatischen Ring erhöht im Allgemeinen die Energien der π -Molekülorbitale, wobei Arsinine zu besseren η^6 -Donoren für elektronenarme Metallzentren werden.^[221] Von Ashe und Märkl ist bekannt, dass aromatische $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphinine (und in gewissem Umfang auch Arsinine) mit metallorganischen Reagenzien am Phosphor- oder Arsenatom unter Verlust der Aromatizität zu 1-substituierten Heterocyclohexadienyl-Anionen vom Typ **A** reagieren (Abbildung 4.2). Sie werden zuweilen auch als λ^4 -Phosphinin- und λ^4 -Arsinin-Anionen bezeichnet, sind aber besser als klassische anionische (negativ) geladene tertiäre $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphane mit einer pseudoylidischen Struktur zu beschreiben.^[222] Im Gegensatz zur Reaktion mit diesen klassischen metallorganischen Nucleophilen ist die Reaktion von Phosphininen mit anionischen Übergangsmetallfragmenten weitaus weniger erforscht. In der Literatur sind dennoch mehrere anionische Metallkomplexe auf Phosphininbasis

beschrieben. Ihre Herstellung erfolgt in der Regel ausgehend von den zuvor reduzierten Phosphinin-Anionen und der anschließenden Reduktion des Metalls. So konnten Le Floch und Mathey die Co(-I)- und Rh(-I)-Komplexe **B**, die zwei Bisphosphinin-Liganden enthalten, kristallographisch charakterisieren. Da sich die negative Ladung hauptsächlich am Metallzentrum befindet, wird eine signifikante Rückbindung zu den aromatischen π -akzeptierenden Liganden beobachtet.^[212,213] Einen neuen synthetischen Ansatz für die Herstellung anionischer Phosphinin-Komplexe zeigt die Reaktion von $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)]$ ($\text{C}_{10}\text{H}_8 = \text{Naphthalin}$) mit einem Äquivalent von Märkls 2,4,6-Triphenylphosphinin über eine Ligandenaustauschreaktion von Naphthalin mit dem Phosphinin. Das Phosphinin ist η^4 -koordiniert an das " Cp^*Fe "-Fragment und bildet den Fe(0)-Komplex **C** ($[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{THF})_2][\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-2,4,6-Triphenylphosphinin})]$).^[223] Es ist anzumerken, dass anionische Arsinin-Metallkomplexe in der Literatur noch nie beschrieben wurden.

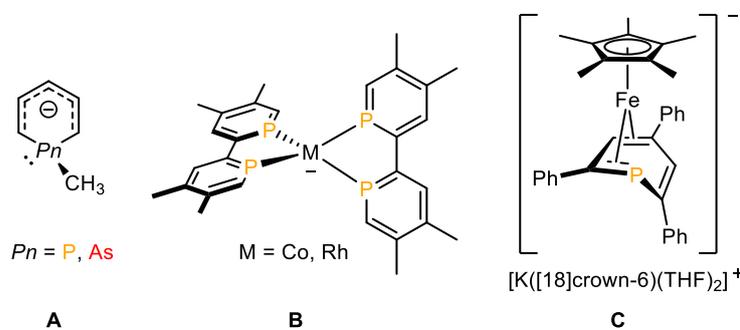


Abbildung 4.2: Heterocyclohexadienyl-Anionen **A**, Co(-I)- und Rh(-I)-Komplexe **B** und Fe(0)-Komplex **C**.

Bemerkenswerterweise ist die direkte Reaktion eines neutralen Phosphinins mit einem Metallzentrum in einer formal negativen Oxidationsstufe noch nie beschrieben worden. Angesichts der starken π -akzeptierenden Eigenschaften von Phosphininen wäre zu erwarten, dass stabile Komplexe z. B. mit dem elektronenreichen Co(-I)-Metallzentrum des $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anions gebildet werden. Das Verhalten von Arsininen gegenüber solchen Metallaten ist gleichermaßen interessant. Die Synthese von Metallkomplexen für Arsinine ist bekanntermaßen schwierig. Dies wird häufig auf den hohen s -Charakter des freien Elektronenpaars am Arsenatom zurückgeführt (*vide infra*), der Arsinine im Vergleich zu Phosphininen zu schwächeren σ -Donoren macht. Oft müssen aufwendige Techniken wie die Metaldampf-Liganden-Kokondensation eingesetzt werden, um die σ -Koordination über das Arsenatom zu realisieren.^[220] Das LUMO von Arsininen liegt in der Regel im Vergleich zu Phosphininen energetisch tiefer, was sie zu besseren π -Akzeptoren macht. Dies wiederum sollte die Reaktivität gegenüber Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen, wie dem stark reduzierten $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anion, verbessern. In diesem Sinne sollte untersucht werden, ob unterschiedlich substituierte Phosphinine mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ zur Reaktion gebracht werden können.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 Synthesen der Phosphinine und Arsinine

Im Laufe der Jahrzehnte wurden verschiedene Routen zur Synthese von Phosphininen und Arsininen etabliert, die Zugang zu variantenreichen Substitutionsmustern erlauben.^[15,27,42,82,83,209,210] Eine gezielte Modifikation der für die Koordination relevanten sterischen und elektronischen Eigenschaften ist auf diese Weise möglich. Abbildung 4.3 zeigt die literaturbekannten Phosphinine und Arsinine **54** - **60**^[15,82,175,176,206,224-226] und das noch nicht berichtete Derivat **61**^[227], welche jeweils für die Reaktion mit Na[Co(CO)₄] eingesetzt wurden.

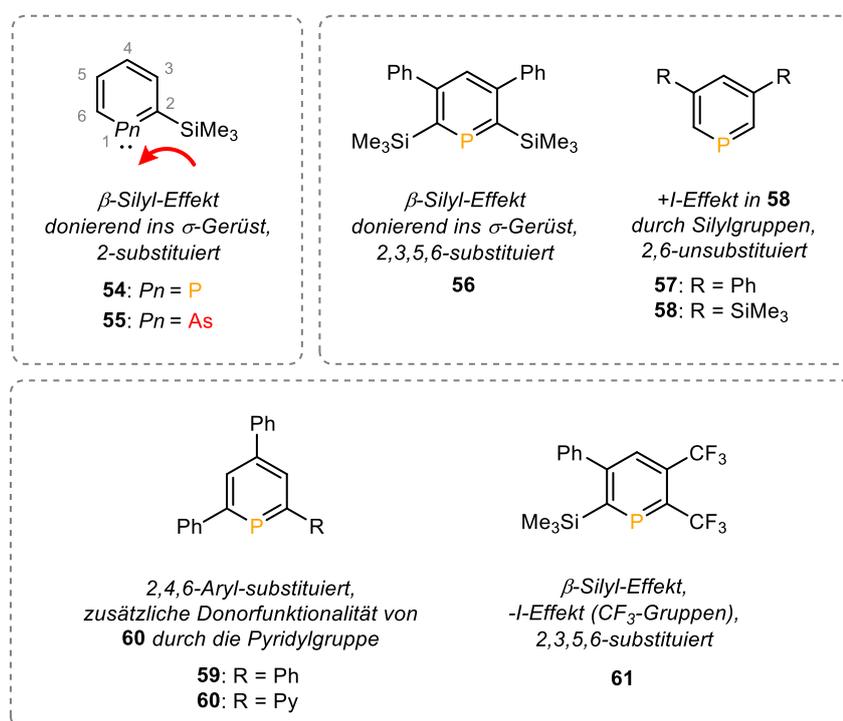
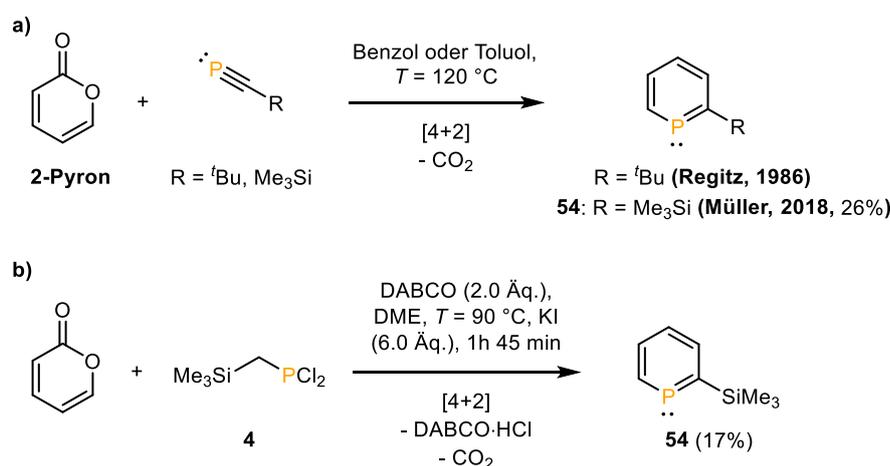


Abbildung 4.3: Untersuchte Phosphinine und Arsinine und Überblick über ausgewählte Eigenschaften.

Die Verbindungen sind so gewählt, dass ein breites Spektrum an Eigenschaften mit Einfluss auf die Koordinationschemie abgedeckt wird. Die σ -Elektron donierenden Me₃Si-Substituenten (**54**, **56**, **58**, **61**) erhöhen die Energie des freien Elektronenpaares am Phosphoratom und damit seine Basizität erheblich. Der Cyclyus am Heteroatom wird dadurch wesentlich basischer und nukleophiler als das unsubstituierte Phosphinin PC₅H₅, was durch Arbeiten der Gruppe von Müller mit Berechnungen und experimentell gezeigt wurde. Die Stärke des Einflusses ist dabei von der Anzahl und Position der Me₃Si-Gruppen abhängig.^[175,179,206] Die Auswirkungen von zwei elektronenziehenden CF₃-Gruppen in 5- und 6-Position am Ring auf die Reaktivität von Phosphininen ist noch nicht umfassend untersucht, weshalb auch **61** mit aufgenommen ist. Die gezeigten Verbindungen unterscheiden sich zudem an den α -C-Atomen (2- und 6-Position) im Substitutionsgrad, von un-

(**57**, **58**) über monosubstituiert (**54**, **55**) zu zweifach substituiert (**56**, **59**, **60**, **61**). Die planaren Arylgruppen von **59** und **60** weisen ferner einen anderen sterischen Anspruch als die Me₃Si- bzw. CF₃-Gruppen auf. Für das 2-Me₃Si-Arsinin (**55**) und das Phosphinin **61** sind noch keine Übergangsmetallkomplexe berichtet. Es wurde zunächst nur ein Arsininvertreter für die Untersuchungen ausgewählt, weil sich die Reaktionsverläufe mit Phosphininen mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie besser verfolgen lassen und die P-Heterocyclen synthetisch wesentlich einfacher zugänglich sind. **56** – **60** wurden dementsprechend nach Literaturvorschriften^[15,82,206,224–226] hergestellt und z.T. durch Mitglieder der Arbeitsgruppe Müller zur Verfügung gestellt.

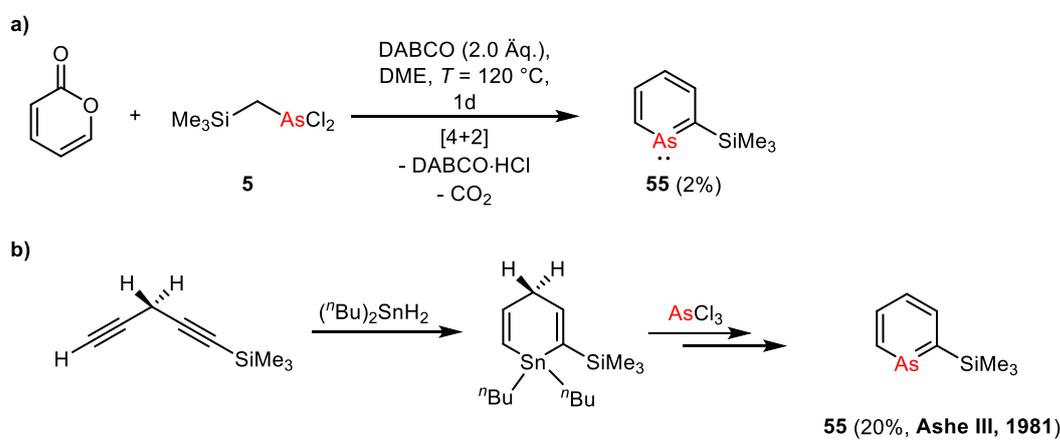
Es wurde ein verbessertes und vereinfachtes Syntheseprotokoll zur Isolierung des 2-Me₃Si-Phosphinin (**54**) gefunden. Bei der zuvor von Müller berichteten Route wird, in Anlehnung an Arbeiten von Regitz, das Phosphinin **54** über die [4+2]-Cycloadditionsreaktion von 2-Pyron und Me₃Si-C≡P gebildet (Schema 4.1a). Im Unterschied dazu entfällt nun durch die *in-situ* Bildung der reaktiven phosphorhaltigen Spezies aus Me₃Si-CH₂-PCl₂ (**4**) die Notwendigkeit, zuvor das Phosphaalkin zu isolieren (Schema 4.1b). Auf diese Weise wird **54** in verhältnismäßig guter Ausbeute (17%) erhalten. Zum Vergleich: das in der Literaturreoute eingesetzte Me₃Si-C≡P wird ebenfalls aus **4** hergestellt und mit einer Ausbeute von ca. 29% erhalten.^[39] Bezogen auf **4** ergibt sich dementsprechend in (a) für die zweistufige Gesamtliteratursynthese von **54** eine Ausbeute von nur ca. 8%. Die in (b) verwendeten Reaktionsbedingungen sind angelehnt an die Cycloadditionsreaktionen für Triazaphospholsynthesen aus Kapitel 2.1.2.5, bei welchen ebenso u.a. mit **4** als Edukt gearbeitet wird.



Schema 4.1. a) Literatursynthese des 2-^tBu-Phosphinins^[42] und des 2-Me₃Si-Phosphinins (**54**)^[175] und b) neue Synthese für **54**.

Diese Strategie der *in-situ* Herstellung von reaktiven Intermediaten wurde ebenfalls für die Darstellung des 2-Me₃Si-Arsinins (**55**) verwendet (Schema 4.2a). Dafür wird Me₃Si-CH₂-AsCl₂ (**5**) in Gegenwart der Base DABCO mit 2-Pyron umgesetzt. Im Unterschied zu der Synthese von **54**

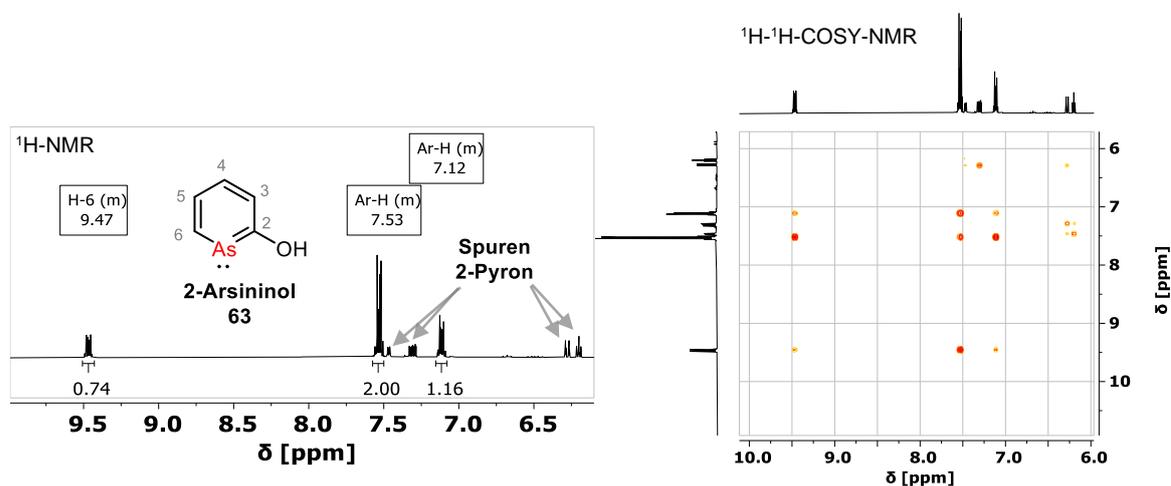
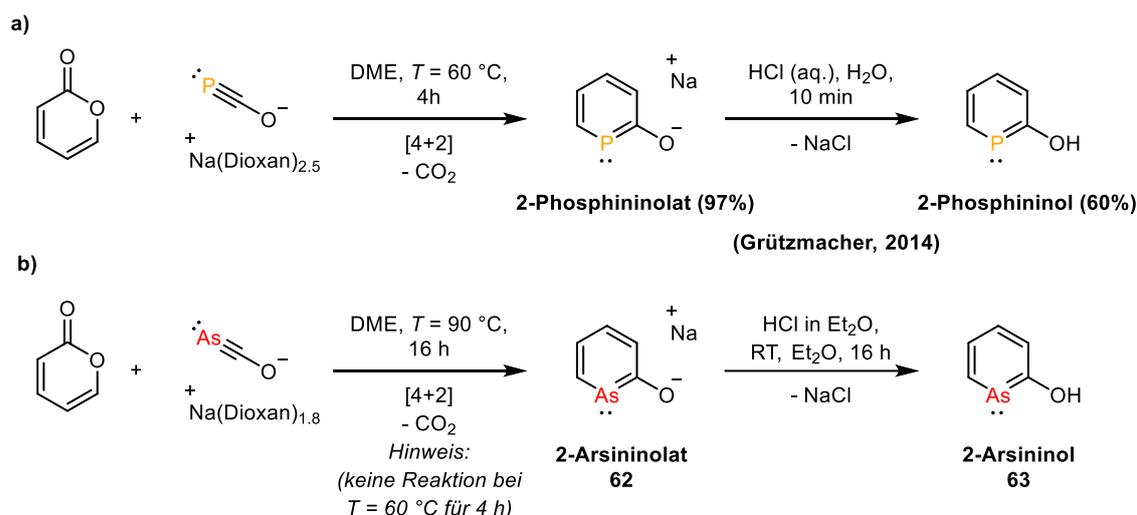
oder auch zu der Synthese von Triazaarsolen aus **5** (siehe Kapitel 2.1.2.5) ist eine Reaktionstemperatur von $T = 120\text{ °C}$ für das Ablufen der Reaktion erforderlich. Zersetzungsreaktionen unter diesen Bedingungen führten daraufhin zu einer geringen isolierten Ausbeute von lediglich 2% für **55**. Dies zeigt, dass in diesem Fall die Literaturreoute von Ashe III überlegen ist, bei welcher die Synthese über einen substituierten Zinnheterocycus stattfindet (Schema 4.2b). Es ist anzumerken, dass Cycloadditionsreaktionen mit Pyronen zur Bildung von Arsininen bisher unbekannt waren und auch für das Supermesityl-substituierte Arsaalkin ($\text{As}\equiv\text{C-Mes}^*$) wurde berichtet, dass mit 2-Pyron keine Reaktion erfolgt.^[76] Das Protokoll (a) ermöglicht formell die Verwendung des unzugänglichen Arsaalkins $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{As}$ für diese Reaktion.



Schema 4.2: a) neue Synthese des 2- Me_3Si -Arsinins (**55**) und b) Literatursynthese von **55**.^[176]

Weil etabliert wurde, dass die Synthese von Arsininen über die Pyronroute generell möglich ist, wurde im Anschluss untersucht, ob das reaktive und erst seit 2016 verfügbare 2-Arsaethinolat-Anion ($\text{O-C}\equiv\text{As}^-$)^[33] gleichermaßen für die Reaktion mit Pyronen einsetzbar ist. Im Unterschied zum 2-Phosphaethinolat-Anion ($\text{O-C}\equiv\text{P}^-$) sind für das 2-Arsaethinolat-Anion bisher nur [2+2]-Cycloadditionsreaktionen mit z.B. Ketenen ($\text{R}_2\text{-C}=\text{C}=\text{O}$) oder Carbodiimiden ($\text{R-N}=\text{C}=\text{N-R}$) berichtet, jedoch keine [4+2]-Cyclisierungen.^[33] Grützmaker und Mitarbeiter konnten zeigen, dass die Reaktion des 2-Phosphaethinolat-Anions mit 2-Pyron in sehr guten Ausbeuten das 2-Phosphiniolat liefert ([4+2]-Cycloadditionsreaktion, Schema 4.3a). Durch die Protonierung mit HCl kann anschließend das 2-Phosphininol erhalten werden.^[60] Mit $\text{Na}[\text{OCAs}]$ reagiert 2-Pyron bei $T = 90\text{ °C}$ und es wird ein braunes Pulver isoliert, welches in den verfügbaren trockenen deuterierten Lösungsmitteln (u.a. $\text{THF-}d_8$, CD_3CN , $\text{DCM-}d_2$) unlöslich ist und sich somit der spektroskopischen Charakterisierung entzieht. Es wurde aber angenommen, dass es sich um das 2-Arsininolat (**62**) handelt, denn nach der anschließenden Zugabe von HCl wird wahrscheinlich das besser lösliche 2-Arsininol (**63**) als gelbes Öl isoliert. Es konnten nur geringe Mengen **63** isoliert werden und im ^1H -NMR-Spektrum sind Spuren des 2-Pyrons sichtbar. Das Proton in 6-Position am Heterocycus von **63** weist die für Arsinine charakteristische Tieffeldverschiebung auf ($\delta_{\text{H-6}} = 9.47\text{ ppm}$) auf.^[219] Die

Integration der Signale und das ^1H ^1H -COSY-NMR-Spektrum bestätigen, dass die drei intensitätsstarken Signale zu vier Protonen einer Verbindung gehören. Um die Synthese des Arsinins zweifelsfrei zu bestätigen, wurde versucht, **63** als Ligand in die Koordinationssphäre eines Metallzentrums zu bringen und den Komplex anschließend kristallographisch zu charakterisieren. Hierzu wurde **63** mit einem Äquivalent $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$ in DCM umgesetzt. Es kann keine Umsetzung zum angestrebten Komplex $[(\mathbf{63})\text{CuBr}]$ beobachtet werden. Für verschiedene Phosphinine (u.a. auch das 2-Phosphinol) sind hingegen in der Literatur zahlreiche Kupferkomplexe berichtet.^[175,217,218,228]



Die geringen Ausbeuten von **62** und damit auch **63** können die starke Tendenz zur oxidativen Decarbonylierung des $[\text{OCAs}]$ -Anions widerspiegeln. Diese Eigenschaft wird der häufiger in der Literatur beobachtet und führt oft zur Zersetzung.^[33,35,229] Die Einsatzmöglichkeit von $\text{Na}[\text{OCAs}]$ als Synthesebaustein scheint demnach auch hier limitiert und es ist fraglich, ob eine Optimierung

der Reaktionsbedingungen zur Verbesserung der Ausbeute für das 2-Arsininol (**63**) möglich oder überhaupt sinnvoll ist.

4.2.2 Eigenschaften der Phosphinine und Arsinine

Um ein besseres Verständnis von den elektronischen Strukturen des 2-Me₃Si-Phosphinins (**54**) und des 2-Me₃Si-Arsinins (**55**) zu erlangen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Insbesondere sollte untersucht werden, wie das schwerere Heteroatom im Ring potenziell die koordinationschemischen Eigenschaften verändert. Die Betrachtung der Grenzorbitale offenbart, dass in beiden Fällen sowohl das HOMO als auch das LUMO über den fünfgliedrigen Ring delokalisiert sind, mit großen Beiträgen der bindenden π - und antibindenden π^* -Orbitale der Bindungen im Ring (Abbildung 4.5). Das LUMO von **55** ist energetisch niedriger und das HOMO höher in Energie als die entsprechenden Orbitale von **54**. Demnach sollte das Arsinin im Vergleich zum Phosphinin der bessere π -Akzeptor- und potentiell der bessere π -Donorligand sein. Die Fähigkeit des unsubstituierten Arsinins (AsC₅H₅) im η^6 -Modus über das π -System an frühe Übergangsmetallzentren zu binden wurde in der Literatur bereits berichtet und wird der hohen energetischen Lage des HOMOs zugeschrieben. Das unsubstituierte Phosphinin (PC₅H₅) bevorzugt unter gleichen Bedingungen die η^1 σ -Koordination.^[220] Für die Koordination über das Phosphoratom ist bei **54** das HOMO-1 relevant, welches einen großen Koeffizienten des freien Elektronenpaars am Phosphoratom besitzt. Bei **55** ist das freie Elektronenpaar durch das HOMO-2 repräsentiert. Für **54** wurde berichtet, dass die Einführung der Silylgruppe die energetische Lage des freien Elektronenpaars relativ zur Stammverbindung (PC₅H₅) anhebt.^[175] Das HOMO-1 von **54** und HOMO-2 von **55** liegen dennoch absolut betrachtet jeweils energetisch niedrig, woraus sich für beide Verbindungen schwache σ -Donoreigenschaften ableiten lassen. Relativ zueinander unterscheiden sich die Energien der Orbitale kaum. Eine gleiche σ -Donorstärke ist dennoch nicht zu erwarten, denn der *s*-Charakter des freien Elektronenpaars am Arsenatom ist mit 68.4% größer als beim freien Elektronenpaar am Phosphoratom (60.3%). Ein hoher *s*-Charakter zeugt von einem weniger gerichteten, diffusen Orbital, wodurch eine Koordination erschwert wird.

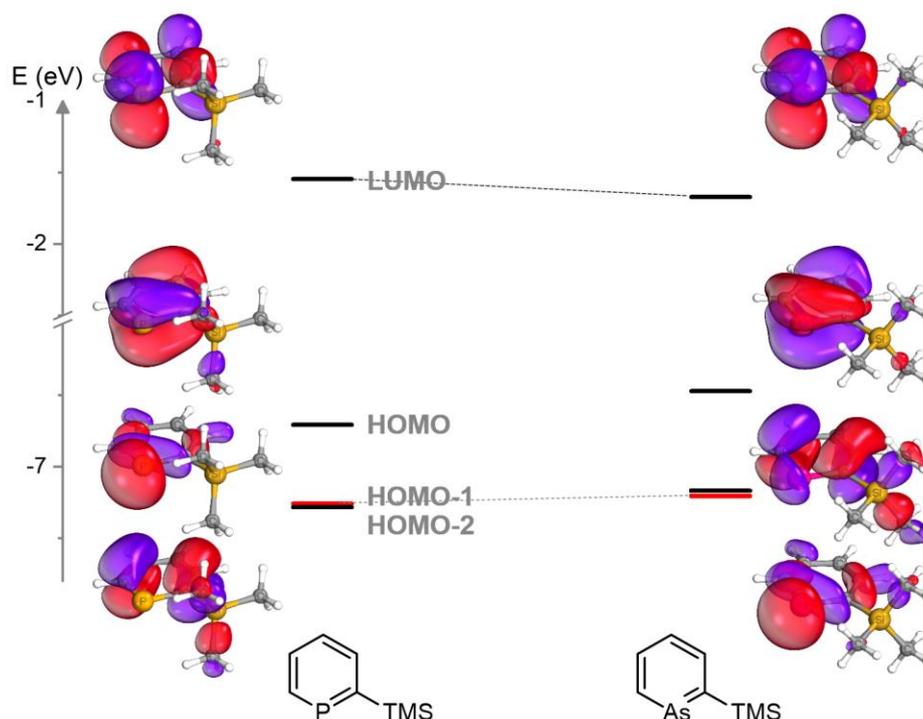


Abbildung 4.5: Ausgewählte Molekülorbitale vom 2-Me₃Si-Phosphinin (**54**, links) und 2-Me₃Si-Arsinin (**55**, links). Mit rotem Balken gekennzeichnet sind die Orbitale mit großem Koeffizienten des freien Elektronenpaares am Phosphor- oder Arsenatom der Heterocyclen. Die Berechnungen erfolgten auf B3LYP-D3/def2-TZVP-Niveau.

Ein Vergleich der elektrostatischen Potentialflächen (EP) von **54** und **55** gibt weitere Einblicke (Abbildung 4.6) in die Ladungsverteilung an den Molekülen. Das EP ist auf einer Elektronendichte-Isofläche von 0.02 e/au³ abgebildet. In der Seitenansicht weist der elektronenreiche Bereich (rot) am Phosphoratom vor dem Phosphinin eine ausgeprägte Elliptizität auf, gemäß dem hohen *s*-Charakter des in der Ebene befindlichen freien Elektronenpaares. Im Fall von **55** nimmt die negative Ladung (rot) im Vergleich zum **54** aufgrund des noch höheren *s*-Charakters am Arsenatom ab. Die Plots implizieren somit ebenfalls schlechte σ -Donoreigenschaften für **55**.

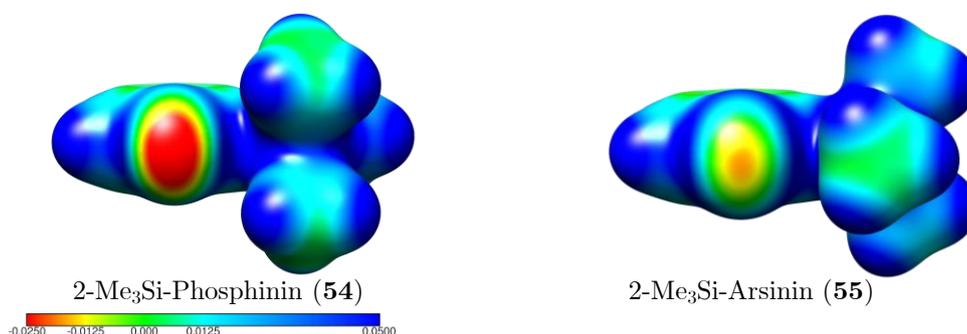
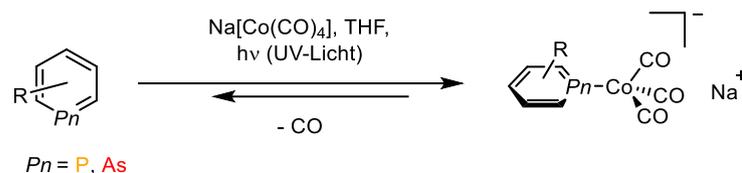


Abbildung 4.6: Elektrostatiske Plots vom 2-Me₃Si-Phosphinin (**54**, links) und vom 2-Me₃Si-Arsinin (**55**, rechts). Die elektrostatischen Potentiale (in a.u.) sind auf die Elektronendichte-Isoflächen von 0.02 e/au³ abgebildet. Die Berechnungen erfolgten auf B3LYP-D3/def2-TZVP-Niveau.

4.2.3 Synthesen der Metallate

Für die zuvor diskutierten Reaktionen der kationischen Triazaphospholenium- und Triazaarsoleniumverbindungen mit dem $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anion ermöglicht u.a. die elektrostatische attraktive Wechselwirkung das spontane ablaufen einer Reaktion. Als Folge bilden sich neutrale Komplexe der Form $[(\text{L})\text{Co}(\text{CO})_3]$ (mit $\text{L} = \text{Triazaphospholenium- oder Triazaarsoleniumkation}$) unter Freisetzung eines CO-Liganden (siehe Kapitel 3.1.5.2). Die guten π -Akzeptoreigenschaften von CO führen dazu, dass eine Substitution am $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anion gegen neutrale Liganden in anderen Fällen meist schwierig ist.^[230] In der Literatur sind verschiedene Strategien beschrieben, die Substitutionsreaktionen am $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anion begünstigen. Ungvary und Mitarbeiter berichteten, dass die Verwendung aktivierter, d.h. stark elektronenarmer, π -akzeptierender Alkene, wie z.B. Tetracyanoethylen, schon bei $T = -60\text{ }^\circ\text{C}$ die Verdrängung eines Carbonylliganden ermöglicht.^[231] Für weniger aktivierte Alkene (z.B. Maleinsäureanhydrid) oder die ebenfalls π -aciden Phosphite ist die Substitution unter thermischen Bedingungen (reflux in THF) beschrieben.^[232] Eine weitere Option ist die photochemische Aktivierung des $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anions mit UV-Licht, womit u.a. PPh_3 an das Metallzentrum koordiniert und das $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]^-$ -Anion synthetisiert wurde. Die Reaktionsdauern variieren im Allgemeinen in Abhängigkeit von der verwendeten UV-Lichtquelle. Mit dem Licht einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 254\text{ nm}$ wird schneller ein vollständiger Umsatz zum Produkt erreicht, als beim Einsatz einer Quecksilberdampflampe mit $\lambda_{\text{max}} = 365\text{ nm}$. Als weiterer Einflussfaktor wird von den Autoren das zugehörige Kation benannt. Während die Lithium- und Kaliumsalze des Tetracarbonylcobaltats eine vergleichbare Reaktivität wie das Natriumsalz zeigen, verlangsamt oder unterband die Zugabe eines Kronethers ([15]Krone-5) oder die Verwendung von $[\text{PPN}]^+$ (μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)) als Gegenion eine Substitutionsreaktion. Anzumerken ist, dass in Anwesenheit von CO die Rückreaktion zu den Edukten stattfindet, weshalb bei UV-aktivierten Reaktionen häufig freigesetztes CO mit einem Argonstrom aus der Reaktionsapparatur entfernt wird.^[232]

Mit Kenntnis dieser Rahmenbedingungen wurden die Reaktionen der Phosphinine und des Arsinins **54 – 61** mit dem $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anion entsprechend der allgemeinen Reaktionsgleichung in Schema 4.4 durchgeführt. Durch Substitution eines Carbonylliganden soll das abgebildete Cobaltat der Form $[(\text{L})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ (mit $\text{L} = \text{Phosphinin, Arsinin}$) erhalten werden, bei welchem der entsprechende Heterocyclus in η^1 -Koordination an das Metall bindet. Es wurde das Natriumsalz des Tetracarbonylcobaltats aufgrund seiner zuvor beschriebenen Reaktivität und einfachen Zugänglichkeit^[233] ausgewählt.



Schema 4.4: Geplante Reaktion zur Synthese der Metallate.

Vertikale Anregungsenergien wurden mit einer *ab initio* unparametrisierten DLPNO-STEOM-CCSD Methode (Details siehe Kapitel 6.1.2) berechnet, um den Wellenlängenbereich vorherzusagen, welcher für die photochemische Aktivierung des $[Co(CO)_4]$ -Anions geeignet ist. Die Geometrie hat $\omega B97X-D3/def2-TZVP$ Qualität. Abbildung 4.7 zeigt die vorhergesagten vertikalen Übergänge. Die Berechnungen zeigen, dass alle Absorptionsbanden mit einer Energie im Bereich von $\lambda > 254.6$ nm bis 307.6 nm von Metall-Ligand Ladungstransfers ($d_{Co} \rightarrow \pi^*_{CO}$) verursacht werden, von welchen angenommen wird, dass sie die Ligandenaustauschreaktion ermöglichen. Tatsächlich stimmt also der Übergang bei $\lambda = 254.6$ nm gut mit der in der Literatur eingesetzten Anregungswellenlänge von $\lambda = 254$ nm überein.^[232] Für die Bande bei $\lambda = 277.5$ nm ist beispielhaft die Elektronendichte-Differenz-Darstellung gezeigt, bei der die Anregung in die antibindenden π^* -Orbitale der CO-Bindung erfolgt. Es wurde berichtet, dass das Salz $[Co(CO)_4][PPN]$ in einer THF-Lösung keine Absorption oberhalb $\lambda > 350$ nm zeigt, was sich mit den hier gezeigten Berechnungen deckt.^[234]

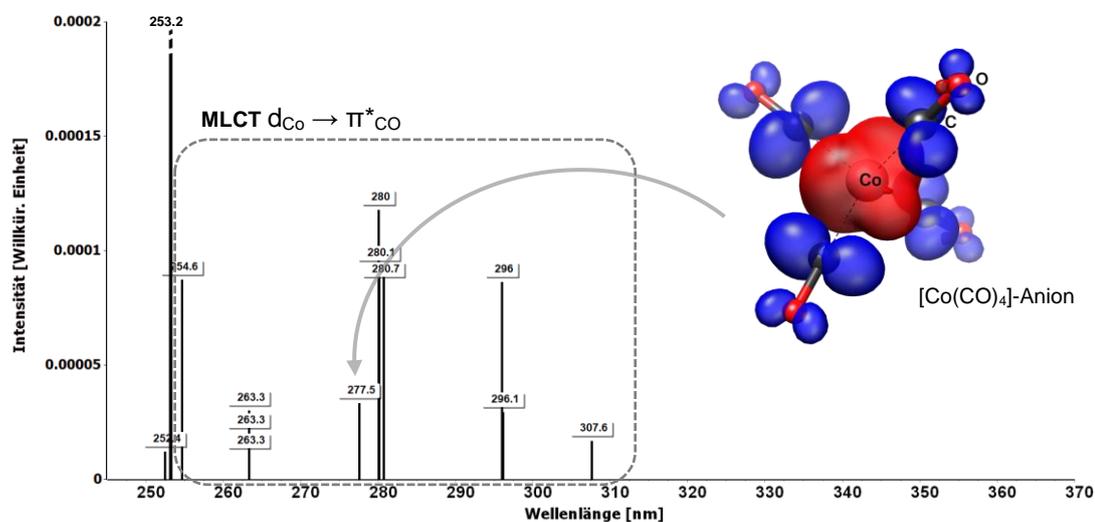


Abbildung 4.7: Vertikale Anregungsenergien welche durch DLPNO-STEOM-CCSD/def2-TZVP/C Rechnungen für das $[Co(CO)_4]$ -Anion erhalten wurden und Elektronendichte-Differenz-Darstellung (Isosfläche: 0.003) für den Übergang bei 277.5 nm, welcher hauptsächlich durch einen Metall-Ligand Ladungstransfer ($d \rightarrow \pi^*_{CO}$) verursacht wird. Die Anregung erfolgt von Rot nach Blau. Alle übrigen Anregungen $\lambda > 254.6$ nm zeigen vergleichbare Ladungstransfers (Elektronendichte-Differenz-Darstellung nicht abgebildet).

Konventionelle Quecksilberdampf-Entladungslampen in photochemischen Reaktoren emittieren je nach Bauart meist Licht einer Wellenlänge von $\lambda_{max} = 254$ oder 365 nm, strahlen Wärme ab und benötigen konstruktionsbedingt Reflektorsysteme zur Fokussierung des Lichts. Als alternative

kommen seit einiger Zeit UV LED-Lichtquellen zum Einsatz. Sie verfügen über eine gerichtete Abstrahlrichtung, einen flexiblen Formfaktor, die Intensität ist einstellbar und die Wellenlängen sind (in begrenztem Maße) wählbar. Zudem ist keine Anlauf- oder Abkühlzeit der Lampen notwendig. Es sind viele LED Module in der 260 – 280 nm Region kommerziell verfügbar, welche zur u.a. zu Desinfektionszwecken eingesetzt werden.^[235] Dieser Wellenlängenbereich passt gut zu den berechneten vertikalen Übergängen zwischen $\lambda = 277.5$ und 280 nm. Das Emissionsspektrum der OSRAM UV-LED (Modell: SU CULDN1.VC) ist in Abbildung 4.8 abgebildet und deckt sehr gut den angesprochenen Bereich ab.^[236]

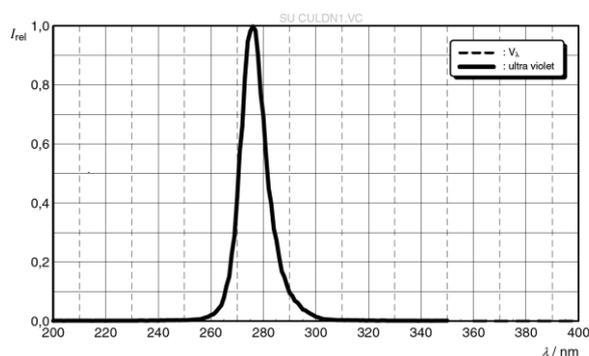


Abbildung 4.8: Relatives Emissionsspektrum der verwendeten OSRAM-LED entsprechend des Datenblatts. $I_{\text{rel}} = f(\lambda)$; $I_{\text{F}} = 350$ mA; $T_{\text{S}} = 25$ °C.^[236]

Es wurde daher mit diesen Modulen eine wassergekühlte UV-Lampe ($\lambda_{\text{max}} = 275$ nm) konstruiert (Abbildung 4.9, Details zum Bau und zu weiteren Spezifikationen siehe Kapitel 7.1.9). Die vier verbauten UV-LEDs liefern einen maximalen Strahlungsfluss von 168 mW. Bedingt durch die LED-Technik ist die gerichtete Bestrahlung der Reaktionslösung mit intensivem UV-C-Licht bei geringem Stromverbrauch möglich, ohne das Problem der stark abstrahlenden Abwärme der klassischen Entladungslampen. Damit wird nicht nur der Aspekt der nachhaltigen Chemie^[237] bedacht, sondern auch die Hitzeeinwirkung auf die eventuell temperaturempfindlichen Zielkomplexe wird minimiert. Es sei angemerkt, dass die Wasserkühlung das Modul der Hochleistungs-LEDs an sich vor Überhitzung schützt und somit kaum Abwärme entsteht.

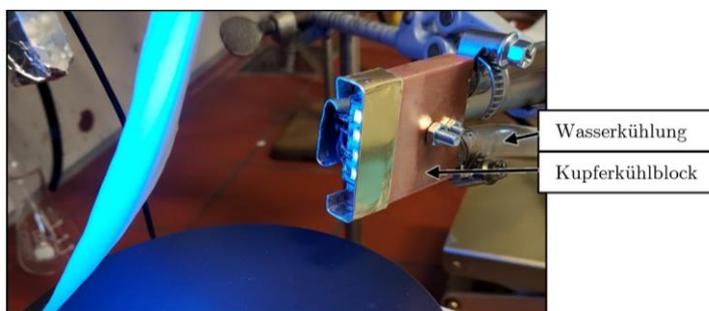
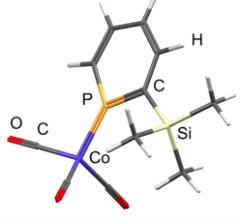
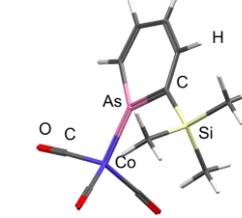
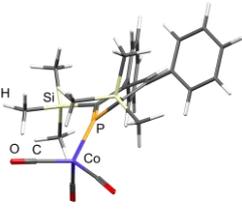
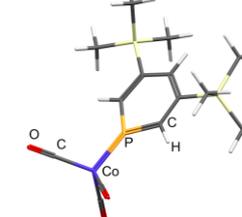
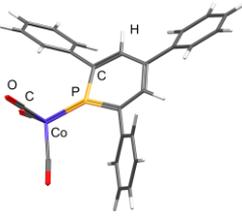
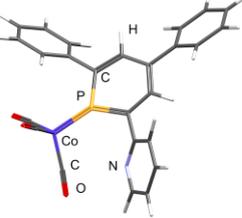


Abbildung 4.9: UV-C-LED-Lampe im Betrieb vor einem weißen Blatt Papier.

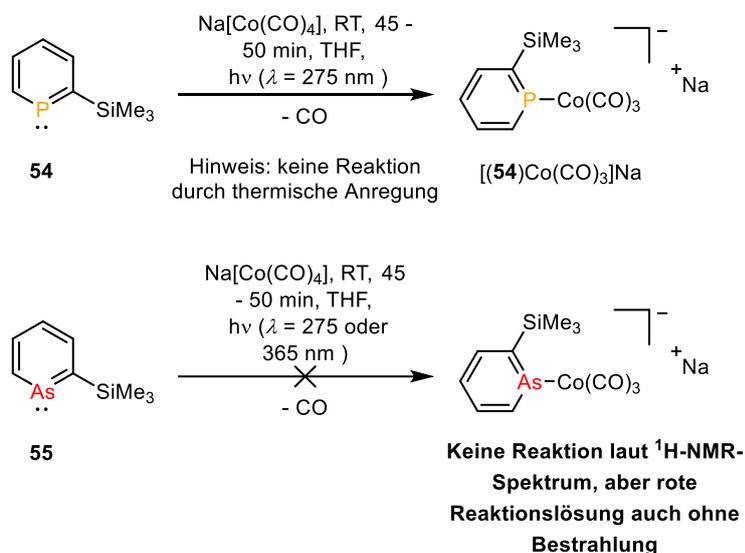
Um ein besseres Verständnis für den sterischen Einfluss des Substitutionsmusters der Phosphinine und des Arsinins auf die Koordination zu erlangen wurden für **54** – **56** und **58** – **60** Geometrieoptimierungen für die jeweiligen theoretischen Zielkomplexe durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst und graphisch dargestellt. Für die Komplexe der 2-Me₃Si-substituierten Verbindungen **54** und **55** ist ein schwacher sterischer Effekt der Silylgruppe zu erkennen. Die P-Co. bzw. As-Co-Bindung ist jeweils leicht in Richtung der unsubstituierten Seite des Heterocyclus abgewinkelt. Das Phosphinin im [(**58**)Co(CO)₃]⁻-Anion ist 3,5-substituiert und erwartungsgemäß ist keine sterische Hinderung ersichtlich. Mit dem 2,6-Me₃Si-substituierten Phosphinin ([(**56**)Co(CO)₃]⁻) ist eine starke Verzerrung des ganzen Moleküls im Komplex erkennbar, bei welcher das aromatische Phosphinin nicht mehr planar ist. Eine Koordination scheint für diesen Fall ungünstig. Auch Mézailles und Mathey bemerkten, dass durch Silylgruppen an diesen Positionen eine σ-Koordination über das Phosphoratom erschwert werden kann.^[216] Im Unterschied dazu sind die Arylgruppen in 2- und 6-Position bei [(**59**)Co(CO)₃]⁻ und [(**60**)Co(CO)₃]⁻ in der Lage, sich so zu orientieren, dass keine Hinderung vorliegt.

Tabelle 4.1: Optimierte Strukturen für die Koordination der Phosphinine **54**, **56**, **58** – **60** und des Arsinins **55** über das Phosphoratom bzw. Arsenatom an ein anionisches [Co(CO)₃]⁻-Fragment (PBEh-3c-Methode^[238], *T* = 298.15 °K).

 <p style="text-align: center;">schwacher sterischer Einfluss</p> <p style="text-align: center;">[(54)Co(CO)₃]⁻</p>	 <p style="text-align: center;">schwacher sterischer Einfluss</p> <p style="text-align: center;">[(55)Co(CO)₃]⁻</p>
 <p style="text-align: center;">starke sterische Hinderung - Phosphininring nicht mehr planar</p> <p style="text-align: center;">[(56)Co(CO)₃]⁻</p>	 <p style="text-align: center;">keine sterische Hinderung</p> <p style="text-align: center;">[(58)Co(CO)₃]⁻</p>
 <p style="text-align: center;">keine sterische Hinderung</p> <p style="text-align: center;">[(59)Co(CO)₃]⁻</p>	 <p style="text-align: center;">keine sterische Hinderung</p> <p style="text-align: center;">[(60)Co(CO)₃]⁻</p>

Für die Reaktionen der Phosphinine und des Arsinins mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ wurden die in THF gelösten Edukte in ein Quarzrohr mit Schlenkanschluss gegeben und anschließend für die angegebene Zeit mit UV-Licht ($\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$) bestrahlt. Die Reaktionen wurden z.T. bei $T = -10 \text{ }^\circ\text{C}$ oder bei Raumtemperatur durchgeführt. Ein Einfluss der Temperatur auf die Produktbildung lässt sich jedoch nicht festgestellt. Alle fünf Minuten wurde während der Bestrahlung Vakuum an das Reaktionsgefäß angelegt, bis deutlich sichtbar Siedeverzug durch das Lösungsmittel auftrat. Somit soll sichergestellt werden, dass freigesetztes CO entfernt wird und mögliche Rückreaktionen unterbunden werden (*vide supra*). In einigen Fällen wurden direkt nach dem Reaktionsende drei „Freeze-Pump-Thaw“-Cyclen durchgeführt, um sicherzustellen, dass CO quantitativ entfernt wurde (siehe Kapitel 7.1.9).

Bei der Zugabe von **54** zu $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, zunächst ohne Bestrahlung, kann weder NMR-spektroskopisch noch optisch eine Reaktion festgestellt werden. Ein Erwärmen führt ebenfalls nicht zur Bildung von $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$. Unter Einfluss des UV-C-Lichts färbt sich die Reaktionslösung rasch rot (Schema 4.5). Nach 50 Minuten ist **54** bis auf geringe Spuren vollständig umgesetzt. Es bildet sich eine neue Spezies, welche als $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ identifiziert wurde. Mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ dauert die gleiche Reaktion ca. drei Tage.



Schema 4.5: Reaktionen von **54** und **55** mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verschieben sich die Signale der Ringprotonen des Phosphinins signifikant zum stärker abgeschirmten Bereich (Koordinationsverschiebung für z.B. das Produktsignal bei $\delta_{\text{H}([\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}} = 7.83 \text{ ppm}$: $\Delta\delta = -1.0 \text{ ppm}$). Dies deutet auf eine Koordination an ein elektronenreiches Metallzentrum hin. Neben den Hauptsignalen ist im aromatischen Bereich noch ein zweiter Signalsatz mit geringer Intensität zu sehen, welcher möglicherweise einem zweifach substituierten Komplex $[(\mathbf{54})_2\text{Co}(\text{CO})_2]\text{Na}$ zuzuordnen ist. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist für das Produkt eine breite Resonanz bei $\delta = 266.3 \text{ ppm}$ ($\delta\nu_{1/2} = 2000 \text{ Hz}$) vorhanden. Eine

Signalverbreiterung aufgrund der Wechselwirkung eines Phosphoratoms mit einem Cobaltkern im Komplex wurde bereits in Kapitel 3.1.5.2 beobachtet und ist wahrscheinlich auch hier die Ursache. Zahlreiche Versuche $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ für eine eindeutige kristallographische Charakterisierung aus verschiedenen Lösungsmitteln oder mit Diffusionstechniken zu kristallisieren, schlugen fehl. Auch die Zugabe von Kryptand[2.2.2], [15]Krone-5 oder ein Kationenaustausch (letzteres siehe Kapitel 4.2.4, S. 167) führten nicht zu besseren Kristallisationseigenschaften. Es wurde festgestellt, dass selbst bei $T = -35\text{ }^\circ\text{C}$ bei Kristallisationsansätzen nach einigen Wochen unlösliche schwarze Partikel ausfallen, was auch mit einem Freisetzen des Liganden ($\mathbf{54}$) einherging. Der genaue Zersetzungsprozess konnte nicht nachvollzogen werden. Arbeiten von Ungvary zu vergleichbaren Cobaltkomplexen der Form $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_{4-x}(\text{Alken})_x]$ ($x = 1$ oder 2) zeigen, dass Disproportionierungsreaktionen auftreten können, bei welchen z.T. $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ erneut gebildet wird. Passend dazu wurde das Natrium Tetracarbonylcobaltat als $[\text{Co}(\text{CO})_4][\text{Na}(\text{[15]Krone-5})]$ in Form von farblosen Plättchen aus Kristallisationsansätzen des Phosphininkomplexes $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]^-$ röntgenkristallographisch identifiziert. Offenbar laufen demnach Folgereaktionen in Lösung ab.

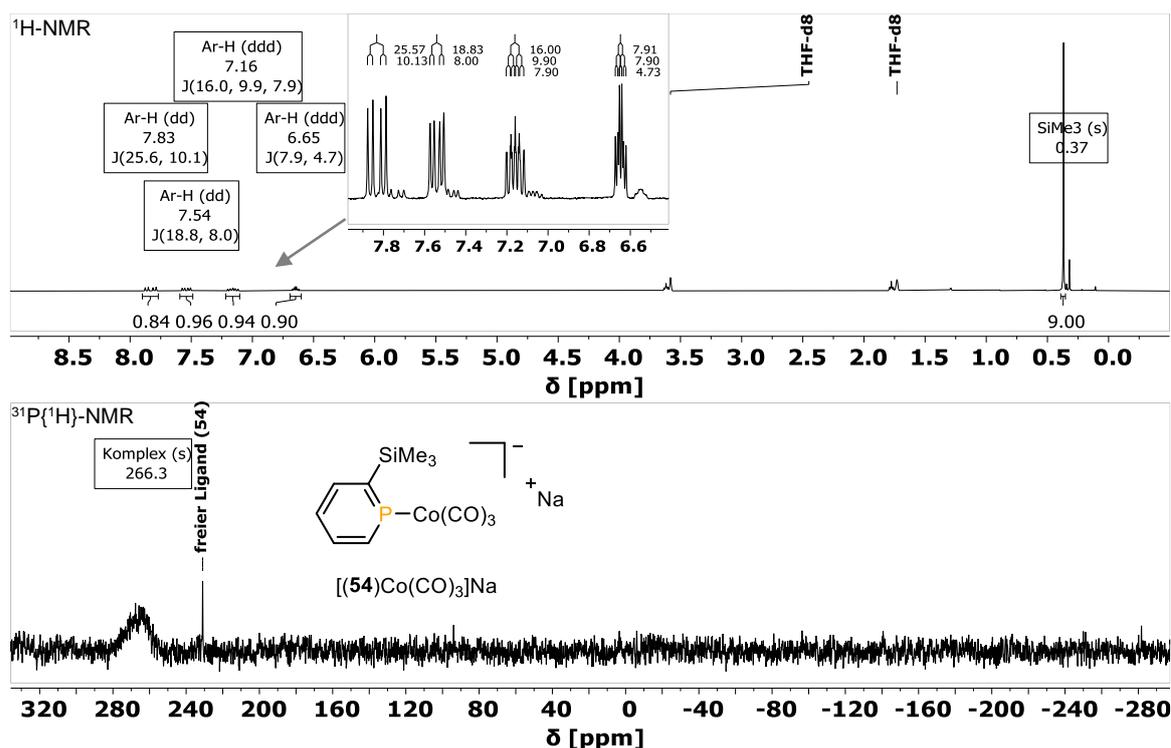


Abbildung 4.10: ^1H - (oben) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) von $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ in $\text{THF-}d_8$.

Die THF -Lösung des Arsinin $\mathbf{55}$ färbt sich sofort bei Zugabe von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ intensiv rot. Die anfängliche Vermutung, dass durch die besseren π -Akzeptoreigenschaften von $\mathbf{55}$ im Vergleich zu $\mathbf{54}$ sofort der Komplex $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ gebildet wird, konnte NMR-spektroskopisch nicht bestätigt werden. $\mathbf{55}$ lag in Lösung weiterhin unverändert vor. Dies änderte sich auch nicht durch die

Bestrahlung der Reaktionslösung mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen ($\lambda = 275$ oder 365 nm). Möglicherweise sind die Donoreigenschaften des freien Elektronenpaars am Arsenatom nicht ausreichend, um eine Koordination zu ermöglichen. Die Existenz von $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ zeigt, dass das nicht-ablaufen der Reaktion keine sterischen Ursachen haben sollte, denn $\mathbf{54}$ und $\mathbf{55}$ sind identisch substituiert. Um zu verstehen, wie die Rotfärbung der Lösung zustande kommt, wurde mit DFT-Rechnungen untersucht, ob Wechselwirkungen zwischen $\mathbf{55}$ und dem $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anion auftreten könnten. Zum Vergleich wurde dieses auch für $\mathbf{54}$ durchgeführt. Optimierte Geometrien wurden mit dem ωB97x -Funktional und der D4 Dispersionskorrektur berechnet, welche schwache Wechselwirkungen besser modelliert als die D3-Korrektur.^[239,240] Die erhaltenen Strukturen mit $\mathbf{54}$ und $\mathbf{55}$ unterscheiden sich deutlich. Es wurden mit Hilfe der AIM-Analyse die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen visualisiert (Abbildung 4.8). $\mathbf{54}$ interagiert hauptsächlich über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anion, ohne Beteiligung des Phosphoratoms. Beim Arsininaddukt hingegen ist das Arsenatom zum Cobaltatom ausgerichtet und es wird ein bindungskritischer Punkt (BCP) zwischen Co und As gefunden. Mit einem Wert von $\rho_{\text{BCP}} = 0.0126$ für die Elektronendichte zählt diese Interaktion noch zu den schwachen Wechselwirkungen, ist aber stärker als die Wasserstoffbrückenbindungen im gleichen Addukt (ρ_{BCP} mit Werten von 0.005 bis 0.008). Die niedrige energetische Lage des LUMOs von $\mathbf{55}$ mit großen p -orbitalförmigen Koeffizienten am Arsenatom könnte Ursache für diese Wechselwirkung sein (siehe auch Kapitel 4.2.2). Besetzte d -Orbitale vom Cobaltatom könnten in dieses unbesetzte Ligandenorbital donieren.

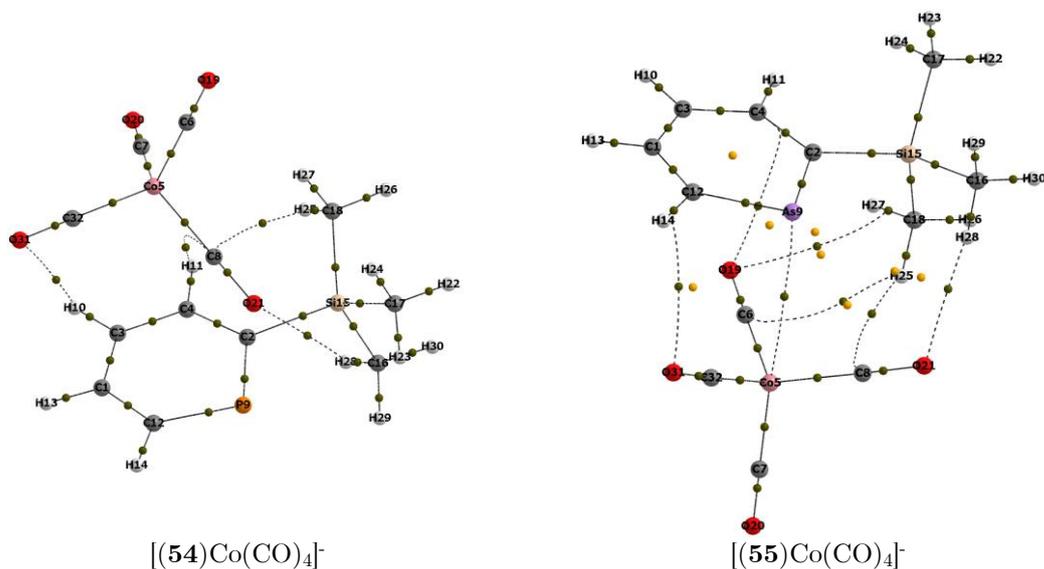
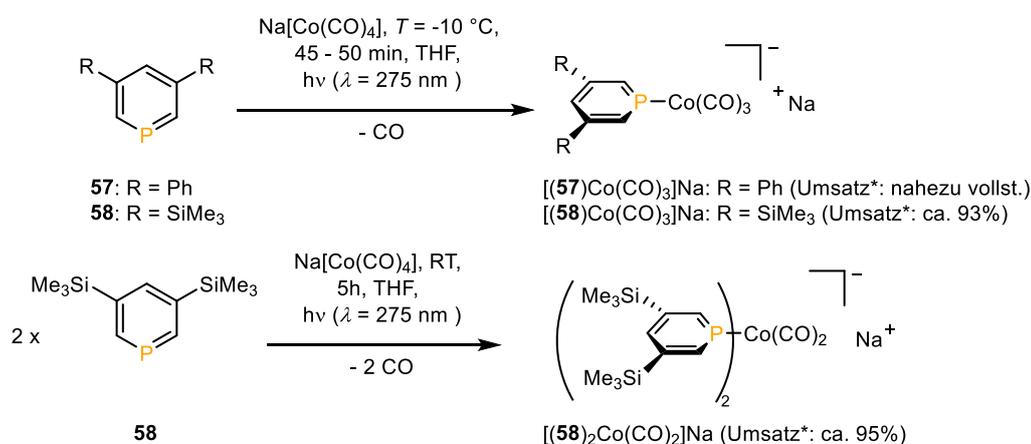


Abbildung 4.11: Bindungskritische Punkte jeweils zwischen $\mathbf{54}$ (links) bzw. $\mathbf{55}$ (rechts) und dem $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anion ($\omega\text{B97x-D4/def2-TZVP}$). Gestrichelte Linien deuten eine schwache Wechselwirkung an. BCP: in Braun, RCP (ringkritische Punkte): in Gelb. $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ist ohne RCP abgebildet.

Die 3,5-substituierten Phosphinine **57** und **58** reagieren analog zu **54** mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ unter Bestrahlung zu den Komplexverbindungen $[(\mathbf{57})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ und $[(\mathbf{58})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ (Schema 4.6, oben). In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Abbildung 4.12) sind die Produkte erneut anhand ihres breiten, tieffeldverschobenen Signals zu erkennen. In beiden Fällen sind noch Signale mit schwacher Intensität für die freien Liganden **57** bzw. **58** detektierbar. Mit dem Ziel, einen vollständigen Produktumsatz zu erreichen, wurden die Reaktionslösungen weiter bestrahlt. Daraufhin ist anhand der ^1H -NMR-Spektren zur Reaktionskontrolle jeweils zu erkennen, dass ein zweiter Signalsatz an Intensität mit der Zeit zunimmt. Es wird angenommen, dass teilweise eine zweifache Substitution von CO stattfindet, wie auch schon für $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ vermutet wurde.



Schema 4.6: Reaktionen von **57** und **58** mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$. *laut ^1H -NMR-Spektrum.

Mit zwei Äquivalenten **58** sind für die Reaktion mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ nach fünf Stunden unter UV-Licht tatsächlich ausschließlich die Signale der neuen Produktspezies im ^1H -NMR-Spektrum vorhanden (Schema 4.6, unten; Umsatz laut ^1H -NMR-Spektrum: 95%, NMR-Spektrum nicht abgebildet). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 4.12, rechts) deutet das breite Signal weiterhin auf eine Koordination über das Phosphoratom hin, daher wurde die Bildung des Komplexes $[(\mathbf{58})_2\text{Co}(\text{CO})_2]\text{Na}$ postuliert. Mit einer Reaktionsdauer von 5 h erfolgt die Substitution eines zweiten Äquivalents CO langsamer als die des Ersten. Weder $[(\mathbf{57})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ oder $[(\mathbf{58})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ noch $[(\mathbf{58})_2\text{Co}(\text{CO})_2]\text{Na}$ ließen sich zur eindeutigen Struktursicherung kristallisieren und mit der Zeit treten Zersetzungsreaktionen wie schon bei $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ auf. Die gezeigten Komplexverbindungen sind offenbar sehr reaktiv, was ebenfalls Anhand ihrer Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit deutlich wurde. Es wurde deshalb angestrebt, die Metallate durch Funktionalisierungsreaktionen in stabilere Verbindungen zu überführen. Eine Beschreibung dieser Reaktionen erfolgt im Kapitel 4.2.4.

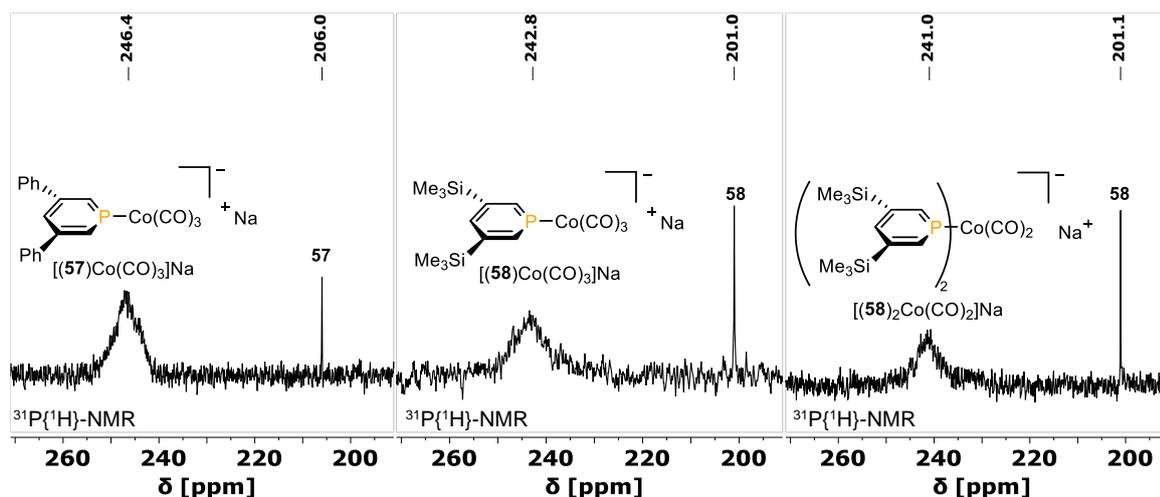
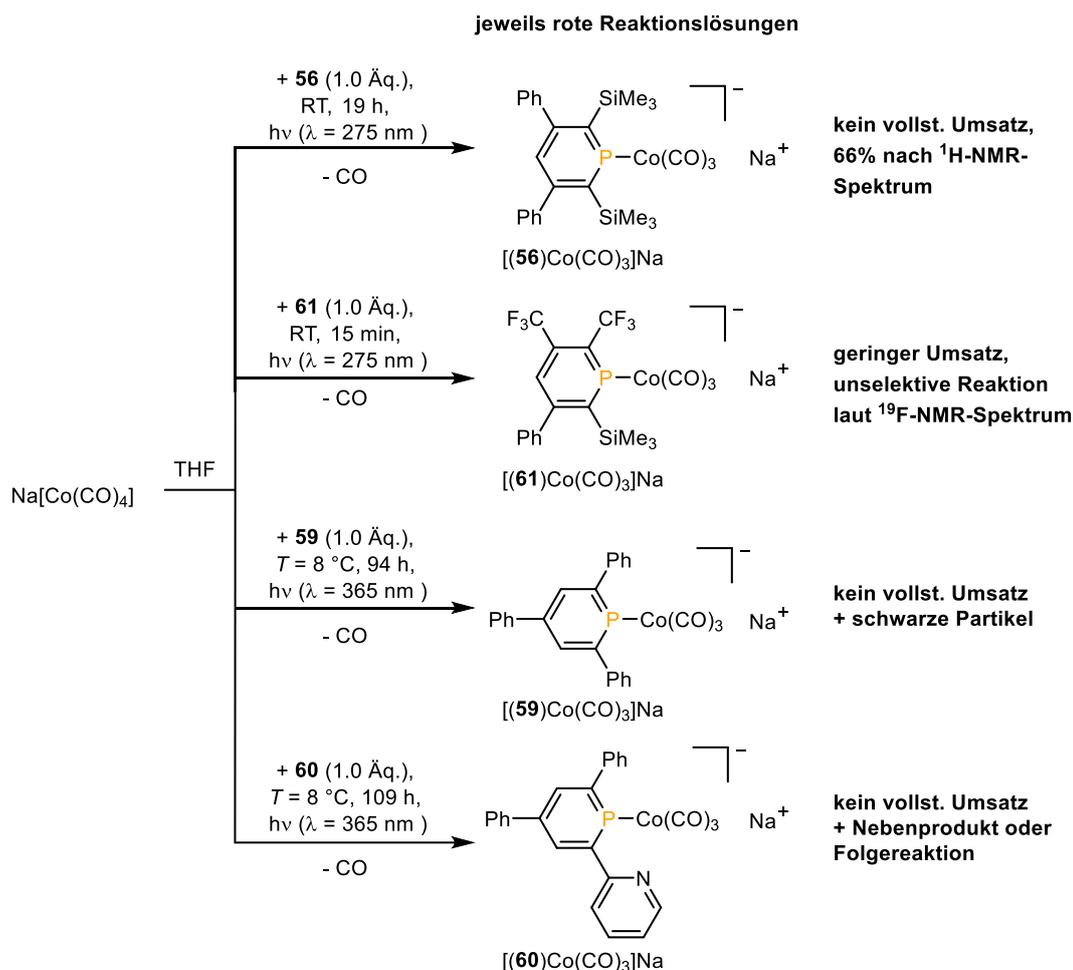


Abbildung 4.12: Ausschnitte aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $[(57)\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$, $[(58)\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ und $[(58)_2\text{Co}(\text{CO})_2]\text{Na}$ in THF.

Die Silylgruppe des 2-Me₃Si-Phosphinins (**54**) in 2-Position hat eine Koordination zum Cobaltzentrum nicht verhindert. Diese Beobachtung steht mit der Vorhersage der DFT-Rechnung im Einklang, dass kein nennenswerter sterischer Einfluss zu erwarten sei. Bei der photoinduzierten Reaktion des 3,5-Diphenyl-2,6-bis(trimethylsilyl)phosphinins (**56**) mit Na[Co(CO)₄] kann die Bildung von $[(56)\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum anhand eines breiten Signals bei $\delta = 301.1$ ppm festgestellt werden (Schema 4.7, oberer Reaktionspfad). Jedoch beläuft sich der Umsatz zum Produkt selbst nach 19 Stunden Reaktionszeit entsprechend des ^1H -NMR-Spektrums auf nicht mehr als 66%. Es ist weiterhin **56** in der Reaktionslösung detektierbar und auch die Zugabe eines weiteren Äquivalents Na[Co(CO)₄] führt nicht zur weiteren Komplexbildung. $[(56)\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ lässt sich nach dem Ende der Bestrahlung schon innerhalb von drei Stunden nicht mehr spektroskopisch aus der Reaktionslösung nachweisen. Die von den Rechnungen (siehe Tabelle 4.1) vorhergesagte sterische Hinderung um das Phosphoratom durch die Silylgruppen führt anscheinend zur Zersetzung und/oder zur Rückreaktion. Die Reaktion von **61** mit Na[Co(CO)₄] verläuft unselektiv und wurde daher nicht weiter verfolgt (Schema 4.7, zweiter Reaktionspfad von oben).

Mit den Triaryl-substituierten Phosphininen **59** und **60** wurde die Komplexbildungen mit Hilfe von Licht der Wellenlänge $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm durchgeführt (Schema 4.7, untere Reaktionspfade). In beiden Fällen sind nach mehreren Tagen die Edukte noch nicht vollständig zu den Produkten umgesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit war es aus zeitlichen Gründen nicht mehr möglich Vergleichsreaktionen mit Licht der Wellenlänge $\lambda_{\text{max}} = 275$ nm durchzuführen.

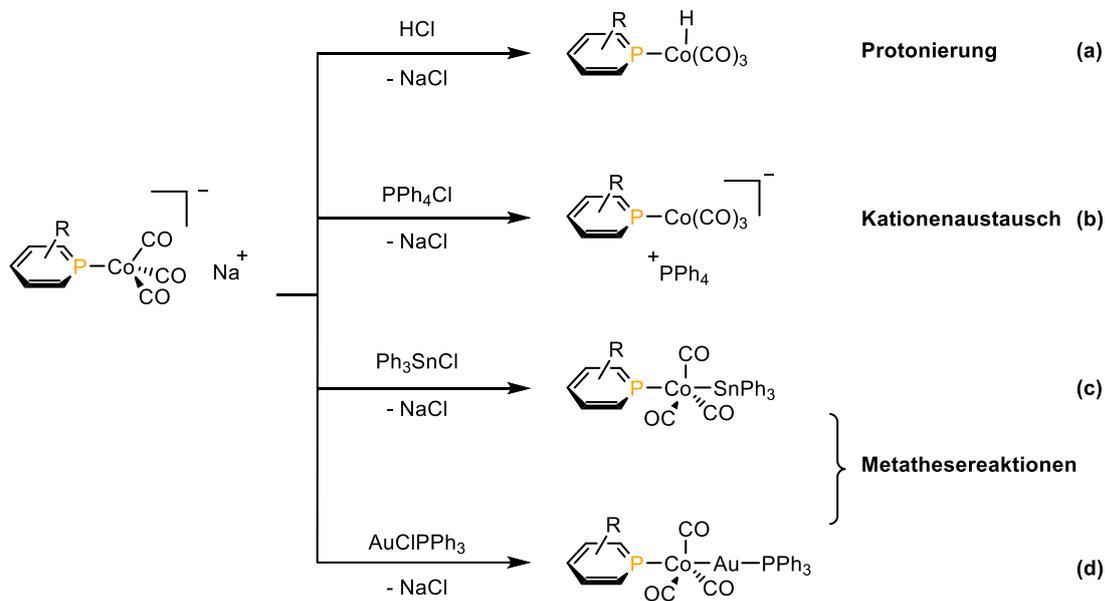


Schema 4.7: Reaktionen von **56**, **59** – **61** mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ unter verschiedenen Bedingungen.

4.2.4 Reaktivität der Metallate

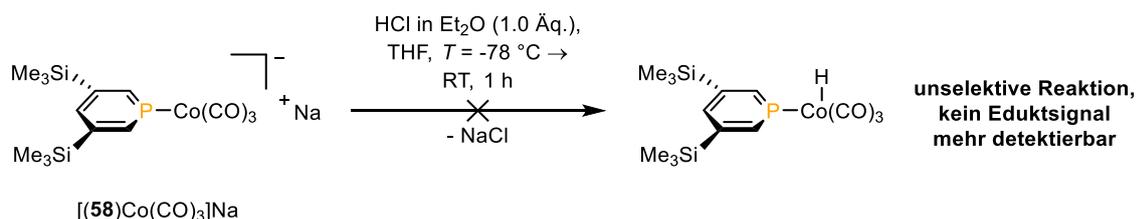
Phosphan-substituierte Cobaltatkomplexe der Form $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]$ (mit R = Aryl, Alkyl) sind seit längerem in der Literatur bekannt und es sind eine Reihe von Salzmetathesereaktionen zur Funktionalisierung dieser Komplexe beschrieben.^[241,242] Es ist daher naheliegend auch die Phosphinin-basierten Cobaltatkomplexe für vergleichbare Reaktionen einzusetzen. Die reaktiven Metallate wie z.B. $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ könnten somit Edukte für eine vielfältige Folgechemie sein. Schema 4.8 zeigt die geplanten Synthesen, welche in Anlehnung an die Literaturbeispiele konzipiert wurden. Cobalthydride könnten entsprechen der Reaktion (a) durch die Protonierung mit HCl erhalten werden.^[241] Cobalthydride werden u.a. als Katalysatoren für Hydrogenierungsreaktionen von CO_2 oder für Hydroformylierungsreaktionen eingesetzt.^[243] Kationenaustauschreaktionen (b) sind für $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ bekannt und bieten für die Phosphininkomplexe eventuell einen Weg die Kristallisationseigenschaften zwecks kristallographischer Charakterisierung zu verbessern. Die Reaktionen (c) und (d) sind Metathesereaktionen bei denen die anionischen Edukte in neutrale, heterobimetallische Komplexe überführt werden könnten.^[244] Es sei angemerkt, dass für alle in

Schema 4.8 abgebildeten Produkte, bis auf eine Variation von (c) (*vide infra*), bisher keine Synthesen oder Literaturbeispiele bekannt sind.



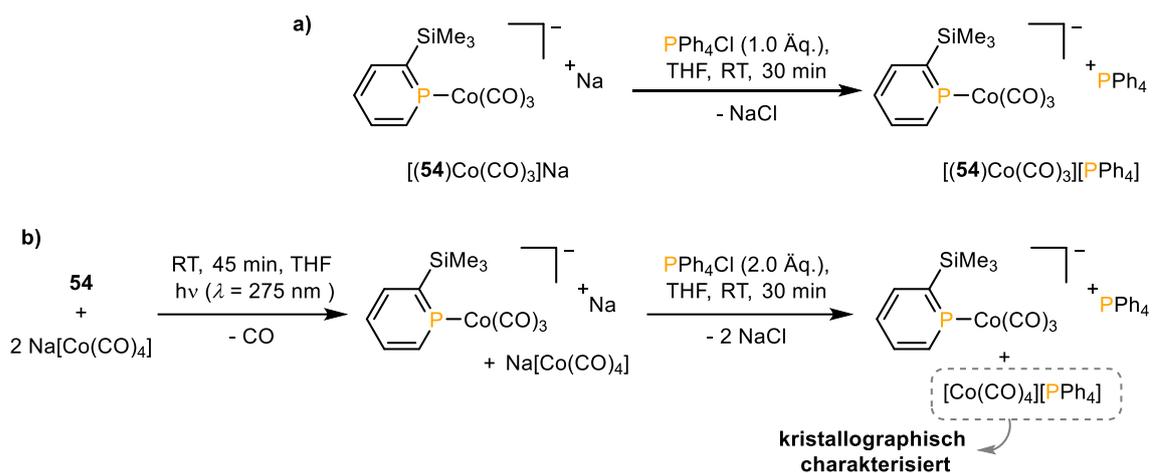
Schema 4.8: Potenzielle Funktionalisierungsreaktionen und Modifikationen basierend auf Salzeliminierungsreaktionen.

Für die nachfolgenden Reaktionen wurden meist $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ oder $[(\mathbf{58})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ als Edukte verwendet, wobei die Metallatkomplexe jedes Mal frisch hergestellt wurden. Der Versuch der Protonierung von $[(\mathbf{58})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ wurde mit HCl in Ether bei tiefen Temperaturen durchgeführt (Schema 4.9). In den ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind nach der Zugabe der Säure keine Eduktsignale mehr erkennbar, leider verläuft die Reaktion nicht selektiv und ein Cobalthydrid konnte nicht isoliert werden. Möglicherweise würde der Einsatz eines milderen Protonierungsreagenz wie z.B. Et_3NHCl ^[245] eine selektive Reaktion herbeiführen.



Schema 4.9: Reaktion von $[(\mathbf{58})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ mit HCl in Et_2O .

Für schlecht kristallisierende Metallatkomplexe ist der Austausch des Alkalimetallkations gegen ein größeres nicht koordinierendes Kation ein bewährtes Mittel, um die Kristallisationseigenschaften zu verbessern.^[246] Durch Zugabe von PPh_4Cl zu $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ wurde unter Eliminierung von NaCl aus dem Natriumsalz das das Tetraphenylphosphoniumsalz $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3][\text{PPh}_4]$ dargestellt (Schema 4.10a).



Schema 4.10: Kationenaustauschreaktion an $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ mit a) stöchiometrischen Mengen $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und PPh_4Cl und b) mit einem Überschuss an $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und PPh_4Cl .

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren von $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3][\text{PPh}_4]$ sind deutlich die zusätzlichen Signale des $[\text{PPh}_4]^+$ -Kations erkennbar, aber auch kleine Spuren von $\mathbf{54}$. Leider entzog sich auch $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3][\text{PPh}_4]$ der kristallographischen Charakterisierung. Um auszuschließen, dass noch geringe Mengen an $\mathbf{54}$ bei Reaktionsende vorhanden sind, wurde für die Synthese von $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ ein Überschuss an $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ eingesetzt (Schema 4.10b). In Folge dessen wird $\mathbf{54}$ vollständig umgesetzt, aber durch den Überschuss an $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ entsteht im zweiten Reaktionsschritt nach der Zugabe von PPh_4Cl als Nebenprodukt $[\text{PPh}_4][\text{Co}(\text{CO})_4]$, welches z.T. auskristallisiert. Die zugehörige Molekülstruktur im Kristall des Nebenprodukts ist in Abbildung 4.13 dargestellt und war zuvor nicht literaturbekannt. $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3][\text{PPh}_4]$ ließ sich nicht vollständig durch Kristallisation oder andere Verfahren von dem Nebenprodukt abtrennen.

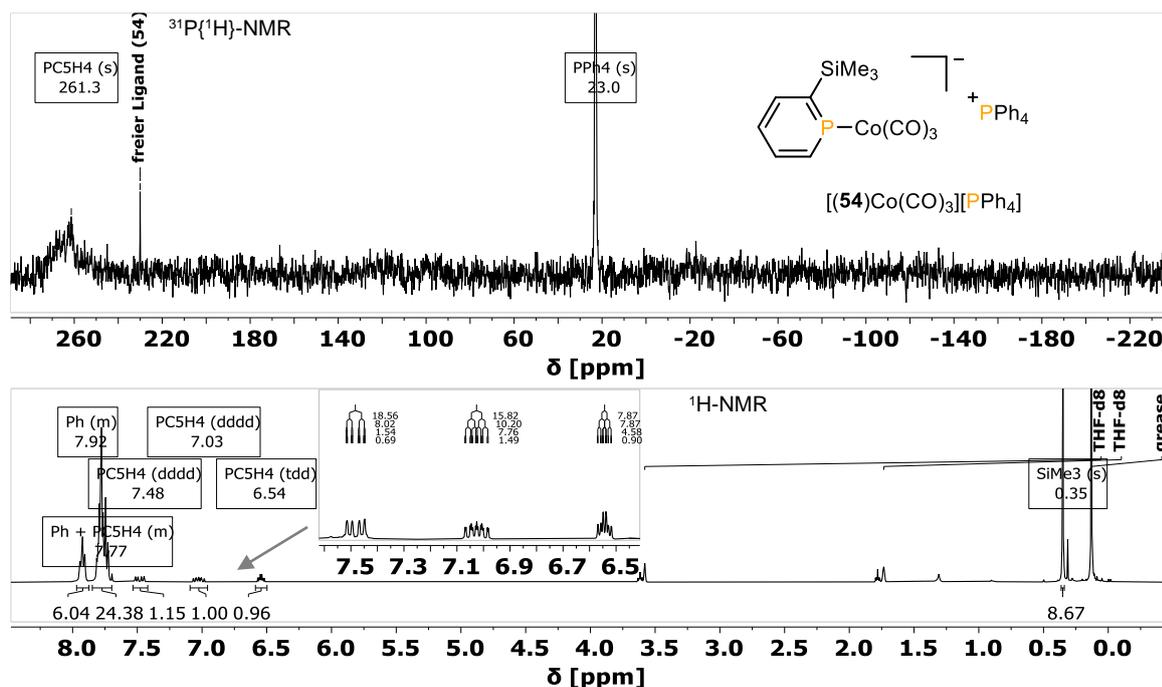


Abbildung 4.13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^1H -NMR-Spektrum (unten) von $[(54)\text{Co}(\text{CO})_3][\text{PPh}_4]$ in $\text{THF}-d_8$.

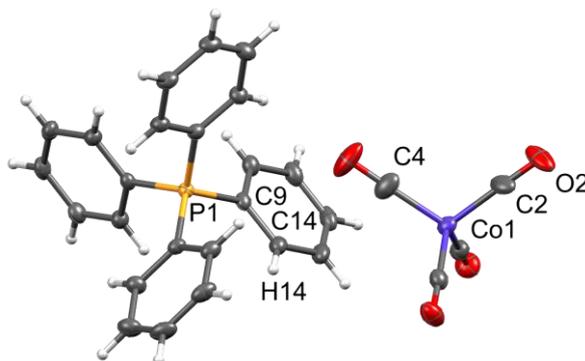
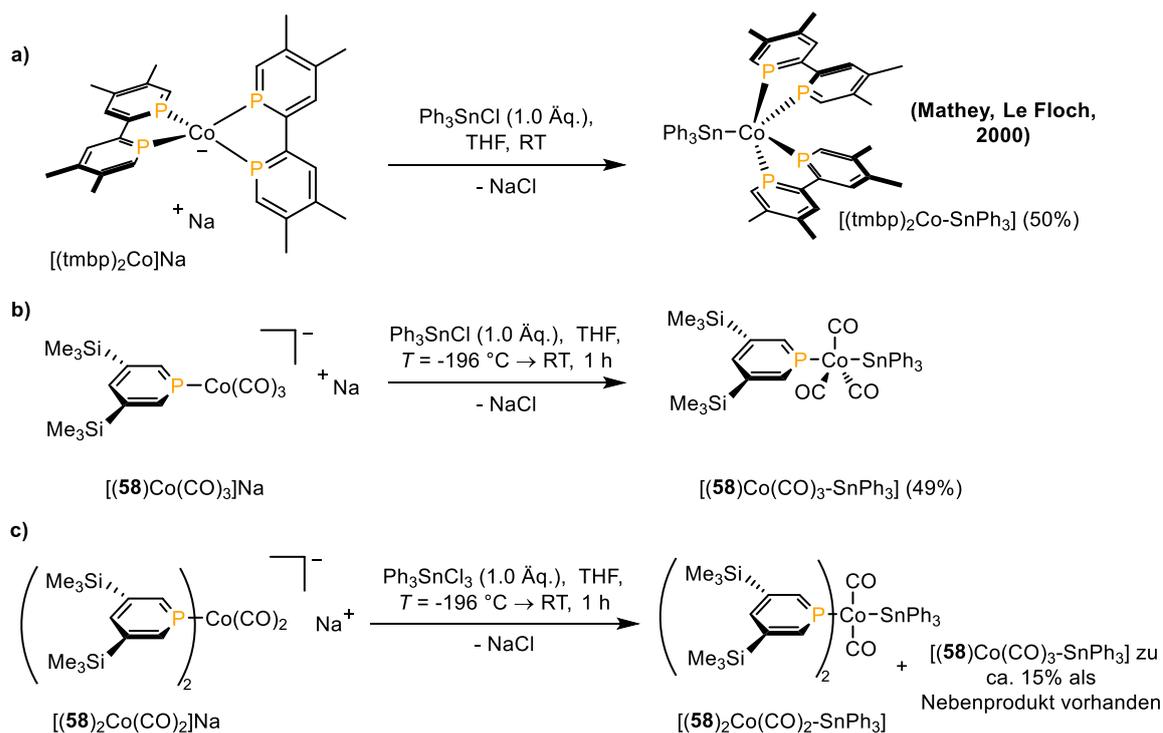


Abbildung 4.14: Molekülstruktur von $[\text{PPh}_4][\text{Co}(\text{CO})_4]$ im Kristall, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): P(1)-C(9): 1.792(2); Co(1)-C(2): 1.758(2); C(2)-O(2): 1.155(2); C(4)-Co(1)-C(2): 109.75(9).

Das von Mathey und Le Floch synthetisierte und äußerst luftempfindliche Metallat $[(\text{tmbp})_2\text{Co}]\text{Na}$ ($\text{tmbp} = 4,4',5,5'$ -Tetramethyl-2,2'-biphosphinin) wurde von den Autoren durch eine Reaktion mit Ph_3SnCl in den neutralen Komplex $[(\text{tmbp})_2\text{Co}-\text{SnPh}_3]$ überführt, welcher auf Basis von NMR- und Elementaranalysen charakterisiert wurde (Schema 4.11a).^[212] Mit $[(58)\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ und Ph_3SnCl wurde auf gleich Weise und in ähnlicher Ausbeute entsprechend der Reaktionsgleichung (b) $[(58)\text{Co}(\text{CO})_3-\text{SnPh}_3]$ synthetisiert.



Schema 4.11: a) Synthese von $[(\text{tmbp})_2\text{Co-SnPh}_3]$ durch Mathey und Le Floch; Synthesen von b) $[(\mathbf{58})\text{Co}(\text{CO})_3\text{-SnPh}_3]$ und c) $[(\mathbf{58})_2\text{Co}(\text{CO})_2\text{-SnPh}_3]$.

In dem neutralen Komplex verschieben sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale für die Protonen in 2- und 6-Position im Vergleich zum anionischen Edukt ins Tieffeld ($\delta = 7.63$ ppm, $^2J_{\text{P-(H-2,6)}} = 25.4$ Hz, $^4J_{(\text{H-2,6})-(\text{H-4})} = 0.8$ Hz; Abbildung 4.15, oben). Diese Änderung lässt sich durch die verringerte Elektronendichte am Cobalt-Zentralatom erklären. Das Phosphorsignal verfügt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum über Zinnsatelliten ($\delta = 208.0$ ppm, $^2J_{\text{P-Sn}} = 300$ Hz) und im $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektrum ist die entsprechende Resonanz als Doublett mit passender Kopplungskonstante vorhanden ($\delta = 33.5$ ppm, $^2J_{\text{P-Sn}} = 300$ Hz, Abbildung 4.15, Mitte und unten links). Das Phosphorsignal zeigt, wie zu erwarten, im $^1\text{H-}^{31}\text{P-HMBC-NMR}$ -Spektrum Kreuzresonanzen mit den Ringprotonen des Phosphininrings (Abbildung 4.15, unten rechts).

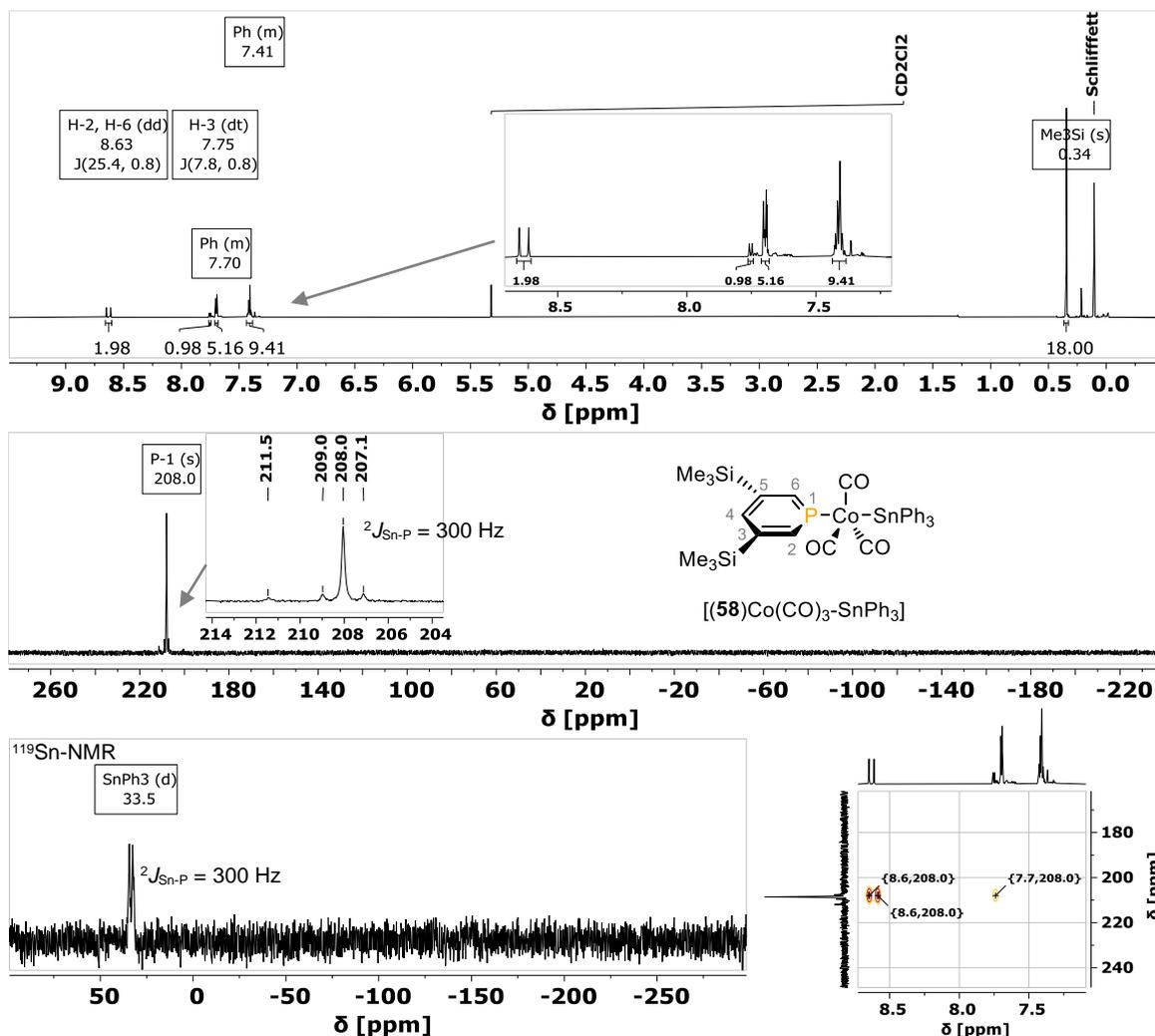


Abbildung 4.15: ^1H - (oben), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (Mitte), ^{119}Sn - (unten links) und ^1H - ^{31}P -HMBC-NMR-Spektrum (unten rechts) von $[(\mathbf{58})\text{Co}(\text{CO})_3\text{-SnPh}_3]$ in DCM-d_2 .

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\mathbf{58})\text{Co}(\text{CO})_3\text{-SnPh}_3]$ ist ein intensitätsschwaches Signal bei $\delta = 211.5$ ppm zu erkennen. Bei der Synthese von $[(\mathbf{58})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ fallen als Nebenprodukt meist geringen Mengen der zweifach substituierten Verbindung $[(\mathbf{58})_2\text{Co}(\text{CO})_2]\text{Na}$ an, welche möglicherweise mit Ph_3SnCl zu $[(\mathbf{58})_2\text{Co}(\text{CO})_2\text{-SnPh}_3]$ reagieren könnten. Um zu bestätigen, dass diese Nebenreaktion die Ursache für das angegebene Signal ist, wurde die in Schema 4.11 (c) gezeigte Synthese durchgeführt. Das Edukt $[(\mathbf{58})_2\text{Co}(\text{CO})_2]\text{Na}$ wurde zunächst durch die Bestrahlung ($\lambda = 275$ nm, $t = 5$ h) einer Lösung von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und zwei Äquivalenten von $\mathbf{58}$ frisch hergestellt und im Anschluss direkt mit Ph_3SnCl umgesetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum des Produkts deutet auf die Bildung von $[(\mathbf{58})_2\text{Co}(\text{CO})_2\text{-SnPh}_3]$ hin, auch wenn die Synthese nicht vollständig selektiv verläuft (Abbildung 4.16, oben und Mitte). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das Hauptsignal bei $\delta = 211.4$ ppm für $[(\mathbf{58})_2\text{Co}(\text{CO})_2\text{-SnPh}_3]$ vorhanden. Mit einem Anteil von ca. 15% ist auch die monosubstituierte Verbindung $[(\mathbf{58})\text{Co}(\text{CO})_3\text{-SnPh}_3]$ erkennbar, sowie geringe Mengen des freien Liganden $\mathbf{58}$ (Abbildung 4.16, unten links). Es ist daraus zu schließen, dass $[(\mathbf{58})_2\text{Co}(\text{CO})_2]\text{Na}$

während der Bestrahlung nicht vollständig gebildet wird und diese Reaktion noch Optimierungsbedarf hat. Auch wenn bisher keine kristallographische Charakterisierung von $[(\mathbf{58})\text{Co}(\text{CO})_3\text{-SnPh}_3]$ oder $[(\mathbf{58})_2\text{Co}(\text{CO})_2\text{-SnPh}_3]$ möglich war, sprechen die spektroskopischen Daten für die erfolgreichen Synthesen der Verbindungen.

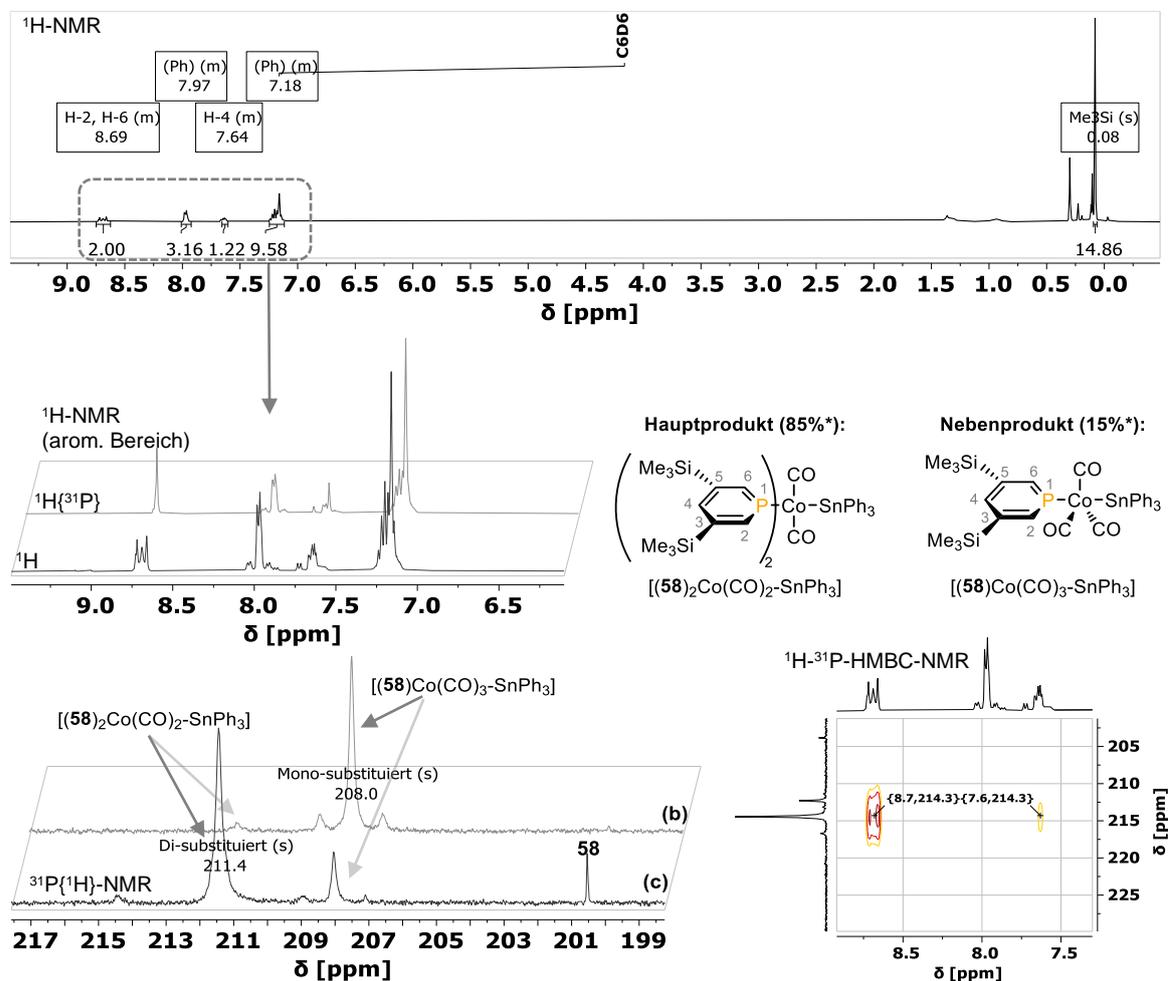
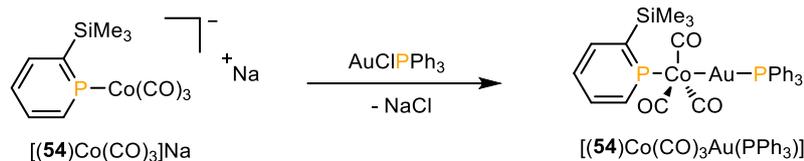


Abbildung 4.16: ^1H -NMR-Spektrum (oben, in C_6D_6) von $[(\mathbf{58})_2\text{Co}(\text{CO})_2\text{-SnPh}_3]$ mit Vergrößerung des aromatischen Bereichs, bei welchem das ^1H - dem $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum gegenübergestellt ist (Mitte). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionen (b) und (c) aus Schema 4.11 (unten links). ^1H - ^{31}P -HMBC-NMR-Spektrum (unten rechts) von $[(\mathbf{58})_2\text{Co}(\text{CO})_2\text{-SnPh}_3]$ in $\text{DCM-}d_2$. *Verhältnis nach NMR-Spektrum.

In der Salzmetathesereaktion zwischen $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ und $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ lässt sich $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3\text{-Au-PPh}_3]$ nach der Umkristallisation aus einer $\text{DCM}/n\text{-Pentan}$ Lösung als mikrokristalliner gelber Feststoff erhalten (Schema 4.12). Eine Röntgenstrukturanalyse war jedoch nicht möglich.



Schema 4.12: Synthese von $[(54)Co(CO)_3Au(PPh_3)]$.

Für den heterobimetallichen Komplex sind im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum erwartungsgemäß zwei Signale zu erkennen. Das Phosphininsignal ($\delta = 213.8$ ppm) zeigt eine starke Linienverbreiterung, aber die Phosphanresonanz bei $\delta = 41.9$ ppm spaltet durch die Wechselwirkung der Phosphorkerne zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstante $^3J_{P-P} = 48.7$ Hz auf (Abbildung 4.17, oben). In den 1H - und $^1H\{^{31}P\}$ -NMR-Spektren werden die Resonanzen der Phosphininringprotonen z.T. von denen der Phenylgruppen überlagert (Abbildung 4.17, Mitte und unten). Massenspektrometrisch ist $[(54)Co(CO)_3Au(PPh_3)]$ nach dem Verlust einer Methylgruppe als das Radikalkation $C_{28}H_{25}AuCoO_3P_2Si^{\bullet+}$ detektierbar.

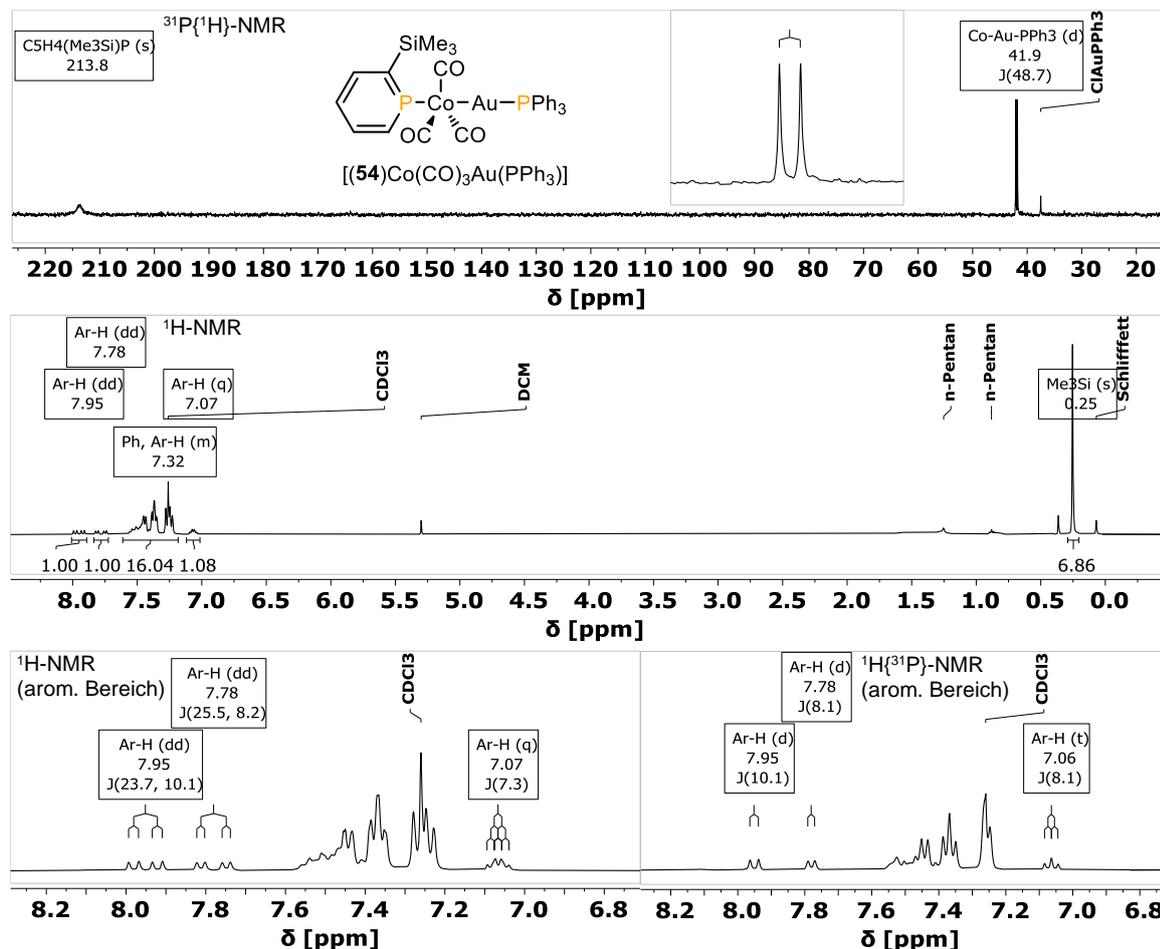


Abbildung 4.17: $^{31}P\{^1H\}$ - (oben) und 1H -NMR-Spektrum (Mitte) von $[(54)Co(CO)_3Au(PPh_3)]$ in $CDCl_3$; unten: Vergrößerung des aromatischen Bereichs des 1H - (links) und $^1H\{^{31}P\}$ -NMR-Spektrums (rechts).

Beim Versuch aus 1,2-Diiodtetrafluorbenzol und $[(57)\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ in Anwesenheit von Kryptand[2.2.2] einen Cokristall, wie er in Abbildung 4.18 (links) gezeigt ist, zu synthetisieren, wird beobachtet, dass das Metallat stattdessen mit dem Arylhalogenid reagiert. Cokristalle sind Mehrkomponentenverbindungen, die aus verschiedenen chemischen Einheiten bestehen, die innerhalb des Kristallgitters stöchiometrisch wechselwirken. Die Entwicklung eines Cokristalls erfordert die Kenntnis der möglichen intermolekularen Affinitäten zwischen den interagierenden Partnern, um ein robustes intermolekulares Netzwerk zu schaffen.^[247] 1,2-Diiodtetrafluorbenzol wurde bereits in der Vergangenheit zu Cokristallisation mit Metallkomplexen verwendet.^[248] Es sollte im vorliegenden Fall untersucht werden, ob über das negativ geladene Cobaltmetallzentrum eine Halogenbindung zu den Iodsubstituenten aufgebaut werden kann. Die NMR-spektroskopischen Analysen der Mischung, sowie die Bildung schwarzer unlöslicher Partikel weisen stattdessen auf nicht selektive Zersetzungsreaktionen hin. Aus der Reaktionslösung kristallisieren bei $T = -20\text{ °C}$ farblose Nadeln, die als $[\text{Na}(\text{Kryptand}[2.2.2])]\text{I} \cdots \text{I}_2\text{F}_4\text{C}_6$ kristallographisch identifiziert wurden (Abbildung 4.18, rechts). Ein Teil des Arylhalogenids scheint demnach mit $[(57)\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ unter Eliminierung von NaI zu reagieren. Im Kristall wechselwirkt verbliebenes 1,2-Diiodtetrafluorbenzol mit einem Iodidion. Vergleichbare Cokristalle sind literaturbekannt.^[249] Inwieweit die hier beschriebene Reaktivität der Metallate gegenüber Aryliodiden für sinnvolle chemische Transformationen eingesetzt werden kann, muss durch zukünftige Untersuchungen erforscht werden.

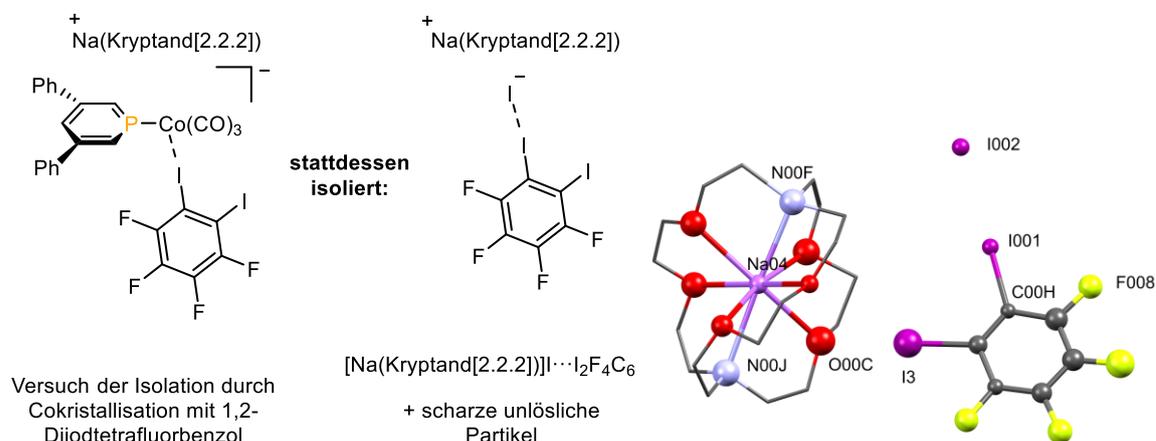
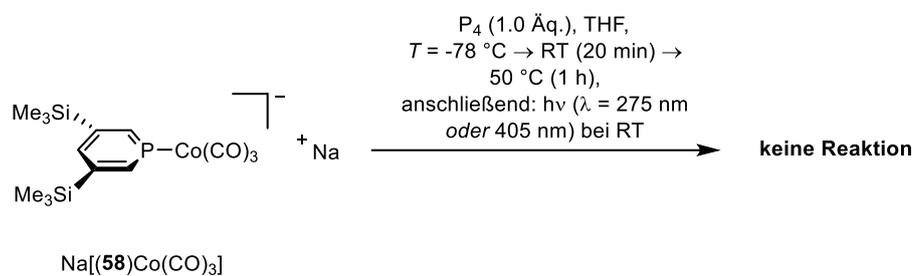


Abbildung 4.18: Links: geplante Isolation/Charakterisierung durch Cokristallisation des Metallatkomplexes und das im Experiment beobachtete Produkt. Rechts: Molekülstruktur von $[\text{Na}(\text{Kryptand}[2.2.2])]\text{I}$ mit einem Äquivalent an cokristallisiertem 1,2-Diiodtetrafluorbenzol, die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Zur besseren Übersicht ist der Kryptand zum Teil in der Stabdarstellungsweise gezeigt und ein fehlgeordnetes Lösungsmittelmolekül (Toluol) ist nicht mit abgebildet. Die Qualität der Daten ermöglicht nur die Darstellung der Konnektivität.

Abschließend besteht die Frage, ob sich die reaktiven Metallate zur Aktivierung kleiner und/oder organischer Moleküle wie z.B. H_2 , CS_2 , CO_2 , P_4 , N_2 , MeI , Isonitrilen ($\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$), Phosphaalkinen

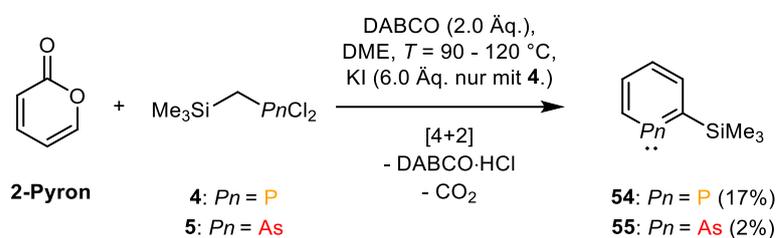
(R-C≡P) oder Et₃NHCl eignen. Aus Zeitgründen wurde bisher einzig die Reaktivität von Na[(**58**)Co(CO)₃] gegenüber P₄ in THF bei Erwärmen oder bei Bestrahlung mit UV-Licht untersucht (Schema 4.13). Mit keiner der gezeigten Reaktionsbedingungen wird eine Reaktion mit P₄ beobachtet.



Schema 4.13: Versuch der Aktivierung von P₄ durch Na[(**58**)Co(CO)₃].

4.3 Zusammenfassung und Ausblick

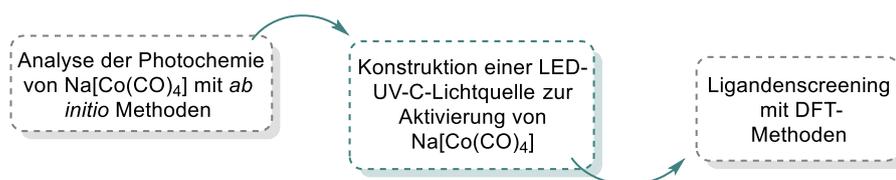
In diesem Kapitel wurde ein neuer einfacher synthetischer Zugang zum 2-Me₃Si-Phosphinin (**54**), ausgehend vom einfach herstellbaren Dichloro((trimethylsilyl)methyl)phosphan (Me₃Si-CH₂-PCL₂, **4**) vorgestellt (Schema 4.14). Durch Baseneinwirkung wird aus **4** *in situ* eine reaktive Spezies erzeugt, welche in der Lage ist, mit 2-Pyron eine Cycloadditionsreaktion einzugehen. Die Darstellung von Phosphininen, ausgehend von z.B. P≡C-SiMe₃ oder P≡C-*t*Bu und Pyronen, ist zwar bereits gut etabliert, die Synthesen der Phosphaalkine sind jedoch meist aufwendig oder verwenden teure Chemikalien wie Silbertriflat (siehe Kapitel 1.2.2). Die hier gezeigte Methode stellt daher eine praktische alternative Syntheseroute dar. Über diese Route ist bedingt ebenfalls das 2-Me₃Si-Arsinin (**55**) unter Verwendung von Me₃Si-CH₂-AsCl₂ (**5**) herstellbar, was zudem das erste Beispiel für die Synthese eines Arsinins über die „Pyronroute“ darstellt.^[42]



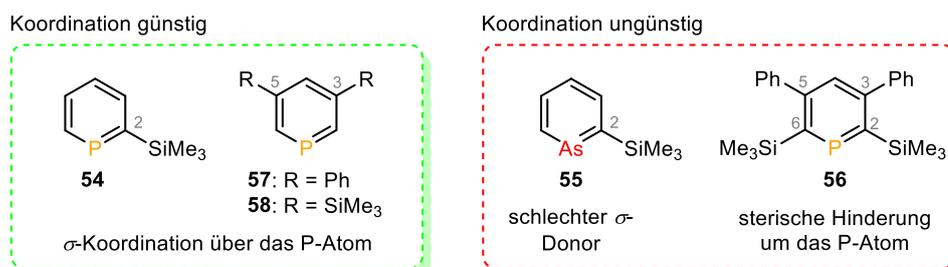
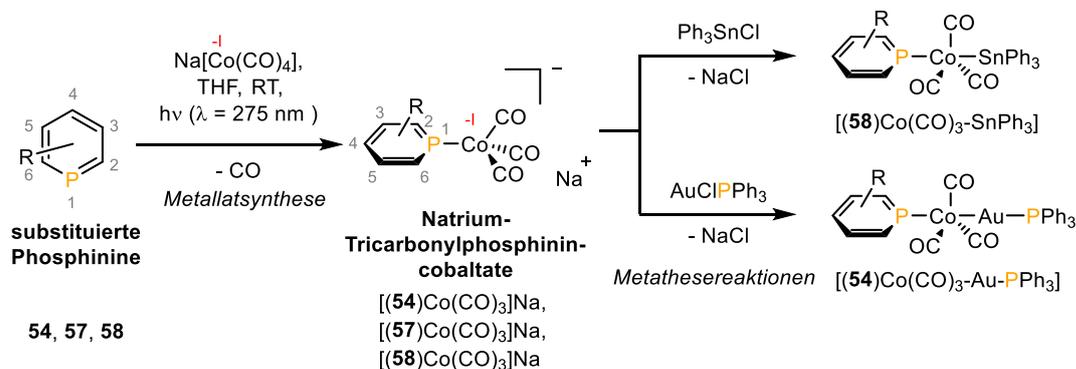
Schema 4.14: Neue einfache Syntheserouten für **54** und **55**.

Erstmalig wurde die direkte Reaktion von neutralen Phosphininen mit einem Metallzentrum in einer formal negativen Oxidationsstufe beschrieben. Eine Übersicht zur Konzipierung und Durchführung der Synthese von Metalltaten der Form [(L)Co(CO)₃]Na (mit L = Phosphinin **54**, **57** oder **58**) ist in Schema 4.15 gezeigt.

Vorbereitungen:



Experimentelle Untersuchungen:



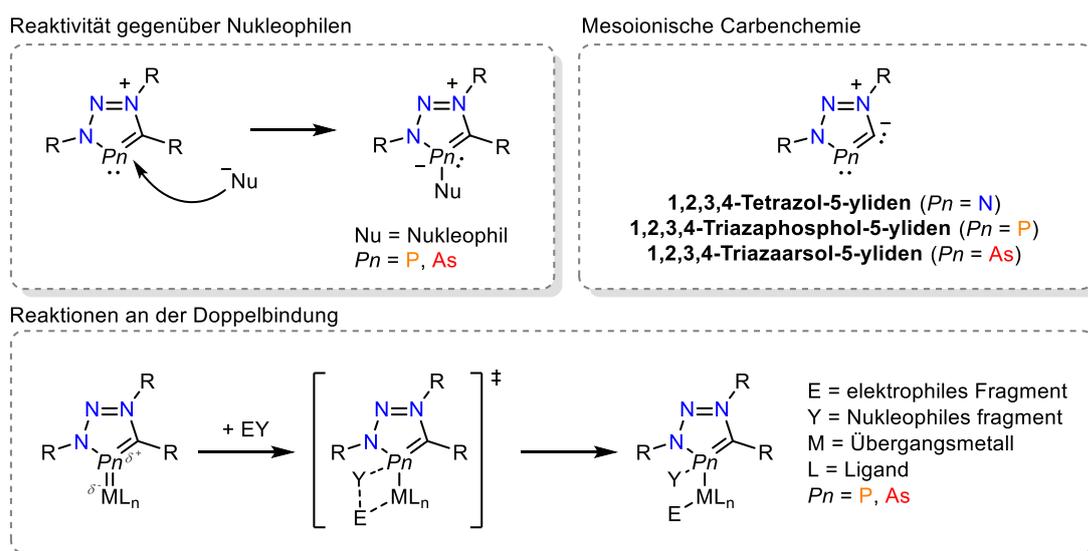
Schema 4.15: Kurzübersicht über Untersuchungen zur Koordinationschemie im Kapitel 4: Phosphinine und Arsinine - Synthese und Reaktivität.

Vorbereitend wurden mit einer *ab initio* unparametrisierten Methode Wellenlängenbereiche ermittelt, welche sich zur Anregung des Edukts Na[Co(CO)₄] mit dem Ziel der Carbonylsubstitution eignen. Es wurde eine UV-C-Lampe ($\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$) konstruiert welche die berechneten Anforderungen erfüllt und zudem unter dem Aspekt der nachhaltigen Chemie mit der eingesetzten LED-Technik eine energieeffiziente Methode darstellt, chemische Reaktionen zu initiieren. Als schwache σ -Donoren und gute π -Akzeptorliganden können die Phosphinine das elektronenreiche Co(-I)-Zentrum des [Co(CO)₃]-Fragments stabilisieren. Experimentell und durch quantenchemische Berechnungen wird deutlich, dass für die untersuchten Fälle eine Koordination weiterhin stark von dem sterischen Einfluss des Substitutionsmusters der Phosphinine abhängt. Das 2-Me₃Si-substituierte Phosphinin **54** und die 3,5-disubstituierten Derivaten **57** und **58** bilden stabile Komplexe. [(**55**)Co(CO)₃]Na (**56**: 3,5-Diphenyl-2,6-bis-Me₃Si-funktionalisiert) hingegen zersetzt sich rasch. Eine röntgenkristallographische Charakterisierung der Produkte war leider bisher nicht möglich, wodurch auch eine fundierte Diskussion der P-C-Bindungssituation oder der elektronischen Einflüsse der Phosphininsubstituenten ausgeschlossen ist. Mit dem Arsinin **55** kann keine

Komplexbildung beobachtet werden, was auf die schlechten σ -Donoreigenschaften des Liganden zurückgeführt wird. Die hochreaktiven und luftempfindlichen Natrium-Phosphinetricarbonylcobaltate ($[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$, $[(\mathbf{58})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$) können Edukte für vielseitige Funktionalisierungsreaktionen sein. In ersten Untersuchungen sind so u.a. durch Salzmetathesereaktionen die bislang unzugänglichen stabilen heterobimetallischen Komplexe $[(\mathbf{58})\text{Co}(\text{CO})_3\text{-SnPh}_3]$ und $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3\text{-Au-PPh}_3]$ hergestellt worden. Die Eignung der Cobaltkomplexe für die Aktivierung kleiner Moleküle oder der Einsatz als Vorstufe zur Synthese von Cobalthydriden, welche in Katalysereaktionen eingesetzt werden könnten, muss durch zukünftige Untersuchungen erforscht werden.

5 Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt eindrucksvoll Beispiele für die Gemeinsamkeiten, die niederkoordinierte Organoarsenverbindungen mit Organophosphorverbindungen in Bezug auf Synthese, Reaktivität und Eigenschaften aufweisen. Die Unterschiede zwischen den Homologen werden beim Koordinationsverhalten am deutlichsten (siehe Kapitel 2.1.6, 3.1.5 und 4.2.3). Aufgrund der Ähnlichkeiten sind weiterführende Untersuchungen der niederkoordinierten Arsen(III)-Verbindungen, so wie häufig in der Literatur und auch in dieser Arbeit geschehen, immer in Bezug zu ihren Phosphorverwandten sinnvoll. Für die noch neuen Substanzklassen der Triazaphospholenium- und Triazaarsoleniumsalze ergeben sich u.a. aus den Ergebnissen dieser Arbeit spannende Perspektiven und potenzielle Anwendungen (Schema 5.1). Umfassende vergleichende Untersuchungen sind erstmals auch mit Triazaarsol-basierten Verbindungen möglich, weil die in Kapitel 2 und 3 vorgestellten Synthesen variantenreich substituierte Vertreter zugänglich machen.



Schema 5.1: Forschungsperspektiven mit Triazaphospholenium- und Triazaarsolenium-basierten Verbindungen.

Der Phosphenium und Arseniumcharakter der Triazaphospholenium- und Triazaarsoleniumkationen kann die Basis für Reaktionen mit Nucleophilen am Heteroatom darstellen. Denkbar sind Adduktbildungen mit neutralen Donormolekülen, so wie bereits in Kapitel 3.1.3.2 mit Triethylphosphinoxid (Et_3PO) demonstriert. Ebenfalls sind Reaktionen mit metallorganischen Nucleophilen (z.B. Grignard-Reagenzien) oder anionischen Nucleophilen vorstellbar. In Kapitel 3.1.4.2 wurde bereits gezeigt, dass die Reaktion von Triazaarsoleniumkationen mit $\text{Na}(\text{OCP})$ instabile Produkte bildet, welche jedoch noch nicht isoliert werden konnten.

Aus 5-Me₃Si-funktionalisierten Triazaphospholenium und Triazaarsolenium Tetrafluoroboraten können BF₃-Addukte der 1,2,3,4-Triazaphosphol-5-ylidene bzw. 1,2,3,4-Triazaarsol-5-ylidene hergestellt werden. Momentan wird im Arbeitskreis Müller die Reaktivität dieser Verbindungen untersucht. Es sollen u.a. Verfahren entwickelt werden, die eine Übertragung der freien Carbene auf Übergangsmetallzentren ermöglichen. 1,2,3,4-Tetrazol-5-ylidene können in der katalytischen Chloroarylierung von Ethinylbenzol eingesetzt werden.^[187] Ein Einsatz der schwereren Gruppe 15 Derivate wäre auch für vergleichbare Anwendungen denkbar.

Über die Redoxchemie von Triazaphospholenium- und Triazaarsoleniumkationen existieren noch keine Erkenntnisse. Vorstellbar ist die Synthese neutraler Radikale durch Einelektronenreduktion der Heterocyclen mit z.B. Natrium.

Die π -aciden Triazaphospholeniumliganden weisen in Cobaltcarbonylkomplexen (Kapitel 3.1.6) weiterhin eine positive Partialladung am Phosphoratom auf. Unter Ausnutzung des Polaritätsunterschieds zum negativ geladenen Cobaltatom könnte entlang der Doppelbindung eine Aktivierung kleiner Moleküle stattfinden. Für die in Bezug auf Reaktivität und Eigenschaften ähnlichen, aber bereits besser erforschten *N*-heterocyclischen Phospheniumkationen (NHP) und ihre Komplexe sind bereits Beispiele solcher Metall-Ligand-Kooperativität bekannt (siehe Kapitel 1.3.8).

Die hochreaktiven und luftempfindlichen Natrium-Tricarbonylcobaltate ([**(54)**Co(CO)₃]Na, [**(58)**Co(CO)₃]Na), Kapitel 4.2.4) können Edukte für vielseitige Funktionalisierungsreaktionen sein. Die Eignung der Cobaltatkomplexe für die Aktivierung kleiner Moleküle oder der Einsatz als Vorstufe zur Synthese von Cobalthydriden, welche in Katalysereaktionen eingesetzt werden könnten, muss durch zukünftige Untersuchungen erforscht werden.

III. Experimenteller Teil

6 Generelle Arbeitsweisen

6.1.1 Allgemeines

Luft- und hydrolyseempfindliche Reaktionen wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre in Schlenkgefäßen an einer Schlenkanlage mit einem Ölpumpenvakuum (bis zu 10^{-3} mbar) oder in einer Glovebox der Firma MBraun durchgeführt. Alle Reaktionen wurden mit einem elektrischen Magnetprüher gerührt. Die angegebenen Reaktionstemperaturen beziehen sich auf die Temperaturen des Silikonöl-Heizbades. Die verwendeten Lösungsmittel *n*-Pentan, *n*-Hexan, Acetonitril, Toluol und Dichlormethan (DCM) wurden dem Solventsystem *MB SPS-800* der Firma MBraun entnommen. Diethylether (Et₂O) wurde einer Argon-Schutzgasatmosphäre über Natrium/Benzophenon, Tetrahydrofuran (THF) und Ethylenglycoldimethylether (DME) über Kalium/Benzophenon getrocknet. Käuflich erworbene Chemikalien, sowie die deuterierten Lösungsmittel (99.5 Atom%D), wurden ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt. Trockenes THF-*d*₈ oder Benzol-*d*₆ wurden über einer Natrium/Kalium Legierung, DCM-*d*₂ und Acetonitril-*d*₃ über CaH₂ getrocknet. Die Dünnschicht-Chromatogramme wurden standardmäßig auf SiO₂-Fertigplatten Kieselgel 60 F254 der Firma Merck durchgeführt. Säulenchromatographische Trennungen wurden mit Kieselgel 60 M (Korngröße 0.040 - 0.063 mm) der Firma Macherey-Nagel oder an einer *Puriflash SX 420* der Firma Interchim mit sphärischen Hochdruck Kieselgel der Korngröße 30 µm durchgeführt. Das angegebene Laufmittel entspricht dem Laufmittelverhältnis zum Zeitpunkt der Elution des Produktes. ¹H-, ¹¹B-, ¹³C{¹H}-, ¹⁹F-, ²³Na-, ³¹P{¹H}-, ⁵⁹Co-, ¹¹⁷Sn-NMR-Spektren wurden an den 400 MHz-Spektrometern *JNM ECA 400 II* oder *JEOL Lamda 400* sowie am *Avance III 700* (700 MHz) gemessen und alle chemischen Verschiebungen sind, falls vorhanden, in Relation zum deuterierten Lösungsmittel angegeben. Für die Aufnahme der ⁵⁹Co-NMR-Spektren wurde der Effekt des „acoustic ringing“^[250] durch eine modifizierte Aufnahme sequenz unterdrückt. Die NMR-Daten wurden mit der Software *MestReNova* von Mestrelab Research ausgewertet. Die massenspektrometrischen ESI-TOF-Messungen wurden am *Agilent 6210 ESI-TOF* der Firma Agilent Technologies durchgeführt. Elektronenstoß-Ionisationen wurden an einem modifizierten *MAT 711* der Firma Varian MAT aufgenommen. Elementaranalysen wurden am *Vario El* der Firma Elementar durchgeführt. IR-Spektren wurden am *5 SXC Nicolet FT-IR Spektrometer* aufgenommen. Die Signale im IR-Spektrum sind jeweils mit w (schwach/weak), m (medium), s = (stark/strong) oder br (breit/broad) bezeichnet. Die Durchführung von Mikrowellenreaktionen erfolgte mit einem *Microwave Synthesis Reactor-Monowave 300* der Firma Anton Paar (Maximalleistung *P* = 600 W) in Glasdruckgefäßen (Maximaldruck *p* = 30 bar).

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

6.1.2 Theoretische Berechnungen

Allgemeine Informationen zu den Theoretischen Berechnungen

DFT-Berechnungen wurden mit dem ORCA Programm-Paket Version 4.2.1 oder 5.0.2 durchgeführt.^[251] An mit dem Programm Avogadro^[252] erstellten oder an durch Einkristallröntgenstrukturanalyse erhaltenen Molekülstrukturen wurden Geometrieoptimierungen durchgeführt, wobei die von Grimme und Mitarbeitern entwickelte PBEh-3c Methode verwendet wurde.^[238,253] Die Abwesenheit imaginärer Vibrationsfrequenzen bestätigte, dass die optimierte Struktur dem lokalen Minimum entspricht. Anschließend wurden an den optimierten Molekülstrukturen Single-Point-Berechnungen unter Verwendung des B3LYP-Funktional^[254] mit der RIJCOSX-Approximation^[255] durchgeführt. Des Weiteren wurden für alle Berechnungen empirische Van der Waals Korrekturen (D3) genutzt.^[256] 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. Ein Triple- ζ -Valenz-Basissatz (def2-TZVP)^[257] wurden auf alle Atome angewendet und der Hilfsbasissatz def2/J verwendet. Lösungsmittelleffekte wurden mit dem Conductor-like-Polarizable-Continuum-Modell (CPCM) berücksichtigt.^[258] NBO Populationsanalysen wurden mit dem im ORCA Programm-Paket implementierten NBO-Modul 7.0 durchgeführt.^[259] IBO Analysen^[260] wurden mit dem ebenfalls im ORCA Programm-Paket implementierten IBO-Modul durchgeführt (Befehl: `IAOIBO`). Die Visualisierung der Grenzmolekülorbitale oder der IBOs erfolgte mit dem frei zugänglichen Avogadro-Programm-Paket oder mit dem frei zugänglichen Programm IBOView v20150427^[261]. Das elektrostatische Potential wurde auf den entsprechenden oben genannten quantenchemischen Niveaus mit Hilfe eines Skripts von Ghafarian Shirazi^[262] und dem `orca_vpot` Modul des ORCA Programm Pakets erstellt und mit dem Programmpaket UCSF Chimera 1.14^[263] visualisiert. Analysen von Orbitalinteraktionen („Extended transition state calculations coupled with natural orbitals for chemical valence calculations“ ETS-NOCV) wurden mit dem NOCV/ETS Module des ORCA 5.0.3 Programm-Pakets durchgeführt und es wurde der def2-TZVPP Basissatz verwendet.^[203,204] Basierend auf geometrieoptimierten Strukturen wurde die in ORCA implementierte „nudged elastic band“ (NEB) Methode verwendet, um angenäherte Übergangszustände zu finden, welche dann mit einer Sattelpunktoptimierung („OptTS“) verfeinert wurden. Die Daten aller in dieser Arbeit berechneten Molekülstrukturen befinden sich auf dem beigefügtem Massenspeichergerät

Besonderheiten bei Theoretischen Berechnungen an Übergangsmetallkomplexen

Abweichend zu den zuvor genannten Parametern wurde für Übergangsmetallkomplexe meist das ω B97x-D3-Funktional^[264] mit der D3-Dispersionskorrektur und der RIJCOSX-Approximation für die Geometrieoptimierung und Single-Point-Berechnungen verwendet. Im Fall von vorwiegend schwachen Interaktionen zwischen Ligand und Zentralatom oder auch für Wolframcarbonylkomplexe (siehe Kapitel 2.1.6) lieferte das ω B97x-D4-Funktional^[239] mit der RIJONX-Approximation^[265] (RI-J Näherung für das Coulomb Integral und keine Näherung für den HF Exchange) und D4-Dispersionskorrektur^[240] Geometrien welche ausgezeichnet zu den experimentell ermittelten Werten (Molekülstrukturen im Kristall) passten. Es wurde ebenfalls der Triple- ζ -Valenz-Basissätze def2-TZVP auf alle Atome angewendet. Um Rechenzeit zu sparen, wurde teilweise für Geometrieoptimierungen und zur analytischen Berechnung von Schwingungsfrequenzen an großen Molekülen für die Elemente Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff der def2-SVP Basissatz verwendet und für alle anderen Atome der def2-TZVP Basissatz.^[257] Für NBO und IBO Analysen und TD-DFT-Berechnungen wurden relativistische Effekte mit dem Stuttgart-Dresden effektiven Kernpotential (ECP) berücksichtigt.^[266] Für AIM Analysen, Molekülorbitalenergien und Single-Point-Energien wurden die relativistischen Effekte mit der ZORA-Näherung^[267] bedacht, welche auch die Verwendung des ZORA-def2-TZVP Basissatzes für Elemente bis Krypton und die Verwendung des SARC-ZORA-TZVP Basissatzes für Übergangsmetalle der fünften und sechsten Periode, sowie die Verwendung des SARC/J Hilfsbasissatzes erforderlich machten.^[268] AIM Analysen wurden visualisiert und ausgewertet mit dem frei verfügbarem Programm Multiwfn^[269] oder mit AIMAll^[270].

Ab initio Berechnungen

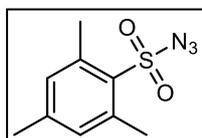
Um die Photochemie einiger Verbindungen zu ergründen, wurden vertikale Anregungsenergien mit der unparametrisierten *ab initio* STEOM-DLPNO-CCSD Methode berechnet.^[263] Die STEOM-DLPNO-CCSD Single-Point-Berechnungen wurden mit dem def2-TZVP Basissatz und einem korrelationsangepasstem Hilfsbasissatz (def2-TZVP/C) und der CPCM Korrektur für THF durchgeführt.^[271] Um die Genauigkeit der Berechnungen zu verbessern, wurde das von Neese *et al.* beschriebene TIGHTPNO Schema verwendet.^[272] Die Strukturen der Single-Point-Berechnungen hatten ω B97xD-D3/def2-TZVP Qualität.

7 Synthesevorschriften

7.1.1 Synthesen der Vorstufen

2-Azido-1,3,5-trimethylbenzol,^[273] 2-(Azidomethyl)pyridin^[274], Benzylazid,^[274]
 α -Chlorobenzyltrimethylsilan,^[275] Tris(trimethylsilyl)arsan,^[276] Lithium-
bis(trimethylsilyl)arsenid,^[134,276] Bis(diethylamino)chloroarsan,^[277] 2,4,6-Tri-*tert*-
butylbenzolsäurechlorid,^[278] $t\text{Bu-C(OSiMe}_3)=\text{AsSiMe}_3$ (1),^[133]
Dichloro((trimethylsilyl)methyl)phosphan (4),^[39] 2-(2-Pyridyl)-4,6-diphenylphosphinin,^[226] 3,5-
Bis(trimethylsilyl)phosphinin,^[206] 3,5-Diphenylphosphinin,^[225] Natriumtetracarbonylcobaltat,^[233]
und 2*H*-Pyran-2-on (2-Pyron)^[279] wurden gemäß bekannter Literaturvorschriften synthetisiert. 1-
Azidoferrrocen wurde freundlicherweise durch Merlin Kleoff^[169] und Dichloro(2,4,6-
triisopropylbenzyl)arsan (14) sowie Bis(2,4,6-triisopropylbenzyl)zink durch Luise Sander^[137] zur
Verfügung gestellt. 2,3,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)phosphinin und 3,5-Diphenyl-2,6-
bis(trimethylsilyl)phosphinin wurden nach einer modifizierten Literaturvorschrift^[82] hergestellt und
durch Nathan T. Coles zur Verfügung gestellt. Bis(cyclooctadien)platin(0)^[280] (Pt(COD)₂) wurde
durch Tim Görlich gemäß einer Literaturprozedur synthetisiert und ebenfalls zur Verfügung gestellt.
Na(Dioxan)_{1,8}(As≡C-O)^[54] wurde durch Massimo Rigo synthetisiert.

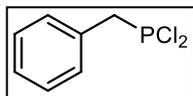
2,4,6-Trimethylbenzolsulfonylazid



Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Route von Sun und Tang.^[281] Zu einer Lösung von Natriumazid (1.43 g, 22.0 mmol, 1.1 Äq.) in Ethanol/Wasser im Verhältnis von 57:3 (60 mL) wurde eine Lösung von Mesitylsulfonylchlorid (5.63 g, 20.0 mmol, 1.0 Äq.) in Aceton (100 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 48 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Filterpapier filtriert. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und anschließend wurde DCM (50 mL) hinzugegeben. Die organische Phase wurde drei Mal mit Wasser (je 40 mL) gewaschen und für 1 h über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Magnesiumsulfat wurde abfiltriert und vom Filtrat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Da die Umsetzung nicht vollständig verlief, wurde der Rückstand erneut in Ethanol/Wasser im Verhältnis 57:3 (60 mL) und Aceton (100 mL) gelöst, Natriumazid (0.42 g, 6.60 mmol, 0.3 Äq.) hinzugegeben und für 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in DCM (50 mL) gelöst. Die organische Phase wurde vier Mal mit Wasser (40 mL) gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Magnesiumsulfat wurde abfiltriert und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten (4.32 g, 19.2 mmol, 96%, Lit. für 4-Methylbenzolsulfonylazid: 93%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.02 (s, 2H, Ar-H), 2.66 (s, 6H, *o*- CH_3), 2.34 (s, 3H, *p*- CH_3).

Benzylchlorophosphan (**3**)

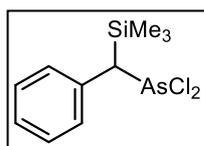


Zinkpulver (Korngröße: 10 μm , 8.26 g, 0.13 mol, 2.0 Äq.) wurde in trockenem DME (80 mL) suspendiert, für 1 h mechanisch im Ultraschallbad (ELMA *Transsonic 310/H*) und auch mit Me_3SiCl (0.27 g, 2.5 mmol, 0.32 mL, 0.04 Äq.) chemisch aktiviert.^[282,283] Bei $T = 10\text{-}15\text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine Lösung von Benzylchlorid (8.0 g, 63.2 mmol, 7.3 mL, 1.0 Äq.) in DME (10 mL) über einen Zeitraum von 30 min hinzuge tropft und es wurde anschließend für 1 h bei $T = 10\text{-}15\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über eine Transferkanüle mit Filter filtriert, um Zinkrückstände zu entfernen und die farblose Lösung wurde langsam bei $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung von PCl_3 (11.1 g, 80.9 mmol, 7.1 mL, 1.3 Äq.) in DME (20 mL) getropft, woraufhin ein weißer Feststoff ausfiel. Die Reaktionslösung wurde über ausgeheiztes Silica (3 x 3 cm) filtriert und im $^1\text{H-NMR}$ war ein geringer Produktumsatz von 27% zu erkennen. Von der erhaltenen farblosen Lösung wurden das Lösungsmittel und unreaktierte Edukte bei $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 d im Hochvakuum abdestilliert. Das Produkt wurde als schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[139]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 7.44 – 7.30 (m, 5H, Ar-H), 3.76 (d, $J = 15.5\text{ Hz}$, 2H, CH_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 179.5.

Dichloro(phenyl(trimethylsilyl)methyl)arsan (**2**)

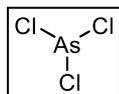


o-Chlorobenzyltrimethylsilan (6.15 g, 30.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde langsam zu einer Suspension von Magnesiumspänen (0.83 g, 34.3 mmol, 1.1 Äq.) in Et_2O (35 mL) getropft. Nach einiger Zeit färbte sich die Reaktionslösung dunkel trüb und es wurde für 1 h refluxiert. Anschließend wurde die Lösung von den verbliebenen Magnesiumspänen separiert und innerhalb von 1 h zu einer auf $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von AsCl_3 (5.6 g, 30.9 mmol, 1.0 Äq.) in Et_2O (15 mL) getropft. Nachdem für eine weitere Stunde gerührt wurde, wurde der ausgefallene farblose Niederschlag über eine Umkehrfritte abfiltriert und vom leicht gelblichen Filtrat wurde bei $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$ das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das dunkel trübe Rohprodukt wurde im Hochvakuum ($p = 1 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$) bei $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ in einen auf $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Schlenkkolben destilliert. **2** wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 7.42 – 7.31 (m, 2H, Ar-H), 7.32 – 7.22 (m, 1H, Ar-H), 7.18 – 7.10 (m, 2H, Ar-H), 3.44 (s, 1H, C-H), 0.22 (s, 9H, SiMe_3).

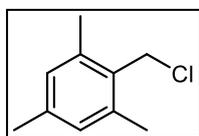
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 137.2, 129.5, 129.1, 126.9, 55.3, -0.2.

Arsenrichlorid [284]



Eine Suspension aus Arsenoxid (50.2 g, 0.25 mol, 1.0 Äq.) und konz. Salzsäure (175 mL) wurde im Eisbad gekühlt und über einen Zeitraum von 20 Minuten mit konz. Schwefelsäure (80 mL) versetzt. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurden die entstandenen Phasen mit einem Scheidetrichter getrennt. Die untere gelbliche Phase wurde unter Argon bei $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ Badtemperatur unter Normaldruck destilliert. Arsenrichlorid (63.7 g, 0.35 mol, 70%, b.p.: $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

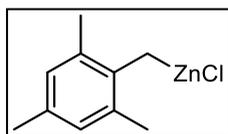
2-Chloromethyl-1,3,5-trimethylbenzol[285]



Synthese erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift. Zu einer Lösung aus Paraformaldehyd (13.1 g, 0.44 mol, 1.0 Äq.) in Mesitylen (55 mL, 0.40 mol, 1.0 Äq.) wurden 120 mL 37%ige Salzsäure und 120 mL Eisessig hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 90 min von Raumtemperatur auf $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Am nächsten Tag wurden Wasser (500 mL), sowie Diethylether (100 mL), hinzugefügt und die Phasen wurden voneinander getrennt. Aus der wässrigen Phase wurde viermal mit Diethylether (25 mL) extrahiert und die anschließend vereinigten organischen Phasen fünfmal mit Wasser (50 ml) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und zum resultierenden Öl wurde in einem Rundkolben *n*-Pentan (ca. 100 mL) gegeben. Der Kolben wurde in flüssigem Stickstoff geschwenkt bis ein farbloser Feststoff ausfiel und dann wird zügig abfiltriert und mit auf ca. $T = -30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten *n*-Pentan gewaschen und der Feststoff am Hochvakuum weiter getrocknet. Es wurden 49.9 g (0.30 mmol, 74.9 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 6.92 (s, 2H, Ar-H), 4.70 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.44 (s, 6H, *o*- CH_3), 2.31 (s, 3H, *p*- CH_3).

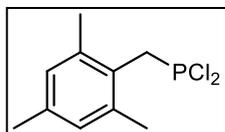
(2,4,6-Trimethylbenzyl)zink(II)chlorid



Zinkpulver (Korngröße: 10 μm , 9.31 g, 0.14 mol, 2.0 Äq.) wurde in trockenem DME (80 mL) suspendiert und für 30 min im Ultraschallbad (ELMA *Transsonic 310/H*) aktiviert.[282] Bei $T = 10\text{-}15\text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine Lösung von Mesitylmethylchlorid (12.0 g, 71.2 mmol, 1.0 Äq.) in DME (15 mL) über einen Zeitraum von 30 min hinzugetropft und es wurde anschließend für weitere 2 h bei $T = 10\text{-}15\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über trockenes Celite filtriert, um Zinkrückstände zu entfernen. Das Produkt wurde als fast farblose bis schwach gelbliche DME-Lösung erhalten. Die Bestimmung der Konzentration von (2,4,6-Trimethylbenzyl)zinkchlorid erfolgte durch die Titration einer Iod-Lösung

nach Knochel.^[286] Es wurde eine Konzentration von 0.40 mol/L ermittelt. Die Lösung konnte für mehrere Wochen unter Argon bei $T = -21\text{ °C}$ gelagert werden.

Dichloro(2,4,6-trimethylbenzyl)phosphan (6)



(2,4,6-Trimethylbenzyl)zink(II)chlorid (1.0 mL, 0.48 mmol, 0.48 mol/L, 1.0 Äq.) wurde langsam bei $T = 0\text{ °C}$ zu einer Lösung von Phosphortrichlorid (0.13 g, 0.94 mmol, 1.95 Äq.) in DME (4 mL) getropft. Die Reaktionsmischung

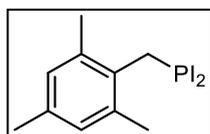
wurde bei Raumtemperatur übers Wochenende gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und DCM (5 mL) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde über trockenes Silica (2.0 g) filtriert und das Lösungsmittel erneut im Hochvakuum entfernt. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten (84 mg, 0.36 mmol, 70%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 6.92 (s, 2H, Ar-H), 3.88 (d, $J = 12.9$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.40 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 2.28 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 137.7 (d, $J = 4.2$ Hz), 137.6 (d, $J = 3.8$ Hz), 130.0 (d, $J = 2.6$ Hz), 126.5 (d, $J = 7.6$ Hz), 45.3 (d, $J = 47.4$ Hz), 21.3 (d, $J = 6.8$ Hz), 21.1.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 185.8.

Diiodo(2,4,6-trimethylbenzyl)phosphan (7)



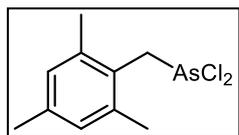
Zu einer Lösung von Dichloro(2,4,6-trimethylbenzyl)phosphan (**6**, 0.25 g, 1.06 mmol) und Mesitylmethylchlorid (0.05 g, 0.30 mmol, Verunreinigung von **6**) in DME (3 mL) wurde ein Überschuss KI gegeben und es wurde für 1 h bei

Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung von gelb nach orange bis schließlich braun färbte. Das Lösungsmittel wurde am Hochvakuum entfernt und es wurde *n*-Pentan (5 mL) hinzugegeben, um die enthaltenen Salze auszufällen. Die orange Lösung wurde vom farblosen Feststoff über einen Whatman-Glasfaserfilter abgetrennt und anschließend wurde vom Filtrat das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Produkt wurde zusammen mit Nebenprodukten als klares, gelbes viskoses Öl erhalten und ohne weitere Aufarbeitung für die nächste Reaktion verwendet (siehe Kapitel 2.1.2.5).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 6.84 (s, 2H, Ar-H), 4.45 (d, $J = 16.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.41 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 2.24 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 126.4.

Dichloro(2,4,6-trimethylbenzyl)arsan (13)

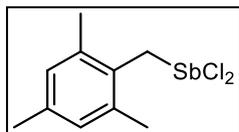


(2,4,6-Trimethylbenzyl)zink(II)chlorid, (25.0 mL, 10.0 mmol, 1.0 Äq.) wurde langsam zu einer Lösung von Arsen-trichlorid (2.72 g, 15.0 mmol, 1.5 Äq.) in DME (40 mL) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 48 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und DCM (40 mL) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde mit weiterem DCM über trockenes Silica (10 x 3 cm) filtriert und das Lösungsmittel anschließend im Hochvakuum entfernt. Das Produkt wurde als farblose ölige Flüssigkeit erhalten (2.63 g, 9.44 mmol, 94%), welche bei $T = -21\text{ °C}$ als farblose Nadeln kristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 6.95 (s, 2H, Ar-H), 4.04 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.42 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 2.30 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 137.5, 137.4, 130.1, 127.5, 47.5, 21.7, 21.3.

Dichloro(2,4,6-trimethylbenzyl)stiban (16)

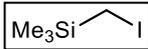


(2,4,6-Trimethylbenzyl)zink(II)chlorid wurde nach der zuvor genannten Vorschrift aus Mesitylmethylchlorid (12.0 g, 71.2 mmol, 1.0 Äq.) und Zinkstaub (9.40 g, 0.14 mol, 2.0 Äq.) frisch hergestellt. Die erhaltene Organozinklösung (40 mL) wurde bei $T = -35\text{ °C}$ zu einer Lösung von SbCl_3 (14.0 g, 70 mmol, 1.0 Äq.) in DME (20 mL) innerhalb von 30 min hinzugegeben. Die Lösung wurde langsam über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine schwache Grünfärbung auftrat. Das Lösungsmittel wurde am Hochvakuum entfernt und anschließend wurde das erhaltene grüne Öl in DCM (20 mL) gelöst und inert über Silica (10 x 3 cm) mit DCM filtriert. Die eluierte grüne Fraktion wurde auf zwei Schlenkkolben zu gleichen Anteilen aufgeteilt und es wurde jeweils trockenes Celite (5.0 g) zugegeben und das Lösungsmittel jeweils im Anschluss im Hochvakuum entfernt. Durch die Zugabe von Celite wurde ein grünliches Feststoffgemisch erhalten, welches in der anschließenden Sublimation weniger zu Siedeverzügen neigte. Im Vergleich zum Celite-freien hochviskosen Rohprodukt ist die Handhabung erleichtert. Zunächst wurde für 8 h bei $T = 70\text{ °C}$ im Hochvakuum sublimiert, um Nebenprodukte zu entfernen. Vom Kühlfinger wurde regelmäßig das ölige Nebenprodukt entfernt. Anschließend sublimiert das Produkt bei $T = 90\text{ °C}$ im Hochvakuum als gelblicher Feststoff (1.63 g, 5.0 mmol, 14%). Nur 50% des Rohprodukts wurden sublimiert. Durch langsames Verdampfen einer gesättigten DCM Lösung des Produkts bei $T = -35\text{ °C}$ kristallisierte **16** teilweise als dünne farblose Nadeln.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 6.91 (s, 2H, Ar-H), 3.75 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.39 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 2.27 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$).

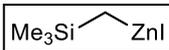
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 136.4, 136.3, 129.6, 129.1, 46.1, 21.7, 20.9.

Iodomethyltrimethylsilan^[287]

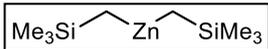
 Natriumiodid (70.8 g, 0.47 mmol, 1.75 Äq.) wurde bei $T = 120\text{ °C}$ im Hochvakuum getrocknet, in trockenem Aceton (250 mL, 1.08 M) gelöst und mit Chloromethyltrimethylsilan (38 mL, 0.27 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Die Suspension wurde über Nacht bei $T = 60\text{ °C}$ refluxiert. Nach Absetzen des farblosen Feststoffes wurde von der klaren gelben Lösung das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt bis ein klares, gelbes Öl zurückblieb. Nach Filtration über Celite mit *n*-Pentan (80 mL) wurde das Lösungsmittel erneut im Membranpumpenvakuum entfernt und das Produkt als rosa, luftstabile Flüssigkeit (45.2 g, 0.21 mol, 78%) erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 2.01 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 0.15 (s, 9H, $-\text{SiMe}_3$).

Iodo((trimethylsilyl)methyl)zink(II)^[288]

 Zinkstaub (Korngröße: 10 μm , 6.7 g, 0.10 mol, 1.1 Äq.) wurde im Hochvakuum ausgeheizt und in DME (80 mL) im Ultraschallbad für 1.5 h aktiviert. Nach Zugabe von 1,2-Dibromethan (0.1 mL) und Iodomethyltrimethylsilan (**1**, 20 g, 93.0 mmol, 1.0 Äq.) wurde die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde zweimal über Celite mit DME (2 x 10 mL) filtriert. Die Titration der Zinklösung nach Knochel *et al.*^[286] ergab eine Konzentration von $c = 0.803\text{ mol/L}$.

Bis((trimethylsilyl)methyl)zink(II)^[288]

 **Methode 1:** Iodo((trimethylsilyl)methyl)zink(II) in DME (100 mL, $c = 0.803\text{ mol/L}$) wurde über Nacht bei $T = 85\text{ °C}$ erhitzt. Die klare gelbe Lösung wurde im Hochvakuum bei $T = 30\text{ °C}$ in einen auf $T = -196\text{ °C}$ gekühlten Schlenkkolben kondensiert und Bis((trimethylsilyl)methyl)zink(II) wurde als farblose Lösung in DME erhalten. Die Titration nach Knochel *et al.*^[286] ergab eine Konzentration von $c = 0.32\text{ mol/L}$.

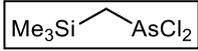
Methode 2: Zinkstaub (Korngröße: 10 μm , 0.35 g, 5.4 mmol, 1.1 Äq.) wurde im Hochvakuum ausgeheizt und in DME (5 mL) im Ultraschallbad für 1.5 Stunden aktiviert. Nach Zugabe von 1,2-Dibromethan (0.05 mL) und Iodomethyltrimethylsilan (1.0 g, 4.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde die Reaktionslösung über Nacht bei $T = 85\text{ °C}$ refluxiert und anschließend analog zu Methode 1 aufgearbeitet.

^1H -NMR (400 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = -0.89 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), -0.04 (s, 9H, $-\text{SiMe}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 3.4 ($-\text{SiMe}_3$), -1.7 ($-\text{CH}_2-$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Dept-NMR (80 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 1.11 ppm.

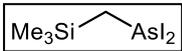
Dichloro((trimethylsilyl)methyl)arsan (**9**)

 **Methode 1:** Zu einer Lösung von Arsentrichlorid (14.3 g, 78.8 mmol, 2.0 Äq.) in DME (20 mL) wurde Bis((trimethylsilyl)methyl)zink(II) in DME (135 mL, 39.4 mmol, 1.0 Äq.) innerhalb von 30 Minuten bei $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Die trübe Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend im Hochvakuum destilliert. Dafür wurde die grüne Lösung langsam bis $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und das Produkt bei $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgefangen. Die erhaltene klare Lösung wurde bei $p = 30\text{ mbar}$ und Raumtemperatur vom Lösungsmittel befreit. Weitere Rückstände von Lösungsmittel wurden im Hochvakuum bei $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ für eine Stunde entfernt. Das Produkt wurde als 95%ige Lösung in DME (14.6 g, 26.6 mmol, 78%) erhalten.

Methode 2 nach einer modifizierten Vorschrift von Well *et al.*:^[142] Magnesiumspäne (1.46 g, 60 mmol, 1.36 Äq.) wurden für 12 h unter Argon durch Rühren aktiviert. Es wurde Et_2O (60 mL) hinzugegeben und dann eine Lösung von Me_3SiCl (5.4 g, 44 mmol, 1.0 Äq.) in Et_2O (20 mL) langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 15 h bei $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rückflusskühlung gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und es wurde eine klare Lösung erhalten, welche langsam bei $T = -80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu $\text{As}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}$ (11.4 g, 44 mmol, 1.0 Äq.) in Et_2O (50 mL) hinzugegeben wurde und es wurde für 12 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit weiterem Et_2O (200 mL) versetzt und mit HCl in Et_2O (2.0 M, 66 mL, 132 mmol, Überschuss) für 12 h zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde dann über eine P4 Glasfilterfritte filtriert, um den ausgefallenen Niederschlag abzutrennen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt. Durch Destillation bei $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Druck von $p = 3.6 \times 10^{-2}$ bis 8.1×10^{-3} mbar konnte das Produkt als farblose Lösung erhalten werden (8.04 g, 34.7 mmol, 79%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 2.11 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 0.22 (s, 9H, $-\text{SiMe}_3$).

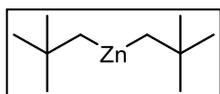
Diiodo((trimethylsilyl)methyl)arsan (**10**)

 Zu einer Suspension von wasserfreiem Kaliumiodid (142 mg, 0.86 mmol, 2.0 Äq.) in DME (3 mL) wurde Dichloro((trimethylsilyl)methyl)arsan (**9**, 100 mg, 0.43 mmol, 1.0 Äq.) gegeben. Nach der Zugabe wurde die Lösung gelb und später orange und es wurde insgesamt für 3.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum wurde der Rückstand mit *n*-Pentan über Celite filtriert und die klare gelbe Lösung erneut vom Lösungsmittel im Hochvakuum befreit. Das Produkt wurde als orange-gelbes Öl gewonnen und ohne weitere Aufarbeitung für nachfolgende Reaktionen weiterverwendet.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 2.98 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 0.19 (s, 9H, $-\text{SiMe}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 27.4 ($-\text{CH}_2-$), 0.1 ($-\text{SiMe}_3$).

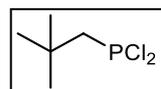
Bis-neopentylzink



Zinkstaub (Korngröße: 10 μm , 3.63 g, 55.5 mmol, 1.1 Äq.) wurde in trockenem DME (50 mL) suspendiert und für 30 min im Ultraschallbad (ELMA *Transsonic 310/H*) aktiviert.^[282] Neopentyljodid (10.0 g, 50.5 mmol, 1.0 Äq.) wurde hinzugegeben und anschließend wurde bei $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ für 48 h refluxiert. Vom entstandenen Zinkjodid wurde abgetrennt, indem im statischen Vakuum zunächst bei $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ein Großteil des Lösungsmittels und anschließend bei $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ das Bis-neopentylzink mit DME-Resten in einen neuen, bei $T = -196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Schlenkcolben kondensiert wurden. Das Produkt konnte als farblose DME Lösung mit einer Konzentration (Titration nach Knochel *et al.*)^[286] von 0.5 mol/L erhalten werden (54 mL, 16 mmol, 63%). Für ein NMR-Spektrum wurde von 0.30 mL Produktlösung das Lösungsmittel entfernt und THF- d_8 (0.55 mL) hinzugegeben. Die NMR-Daten stimmt mit den Literaturdaten einer anderen Syntheseroute überein.^[288,289]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 0.99 (s, 18H, ^tBu), 0.42 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$).

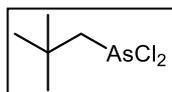
Dichloro(neopentyl)phosphan^[140] (5)



Die Bis-neopentylzinklösung (ca. 0.2 mL) in DME wurde zu einem Überschuss PCl_3 in einem NMR-Young-Tube bei Raumtemperatur getropft und es wurden weitere 0.4 ml DME hinzugegeben und dann wurde ein NMR-Spektrum aufgenommen. Die Reaktion diente nur dem Nachweis der Reaktivität und wurde nicht aufgearbeitet. Das NMR stimmt mit den Literaturdaten überein.^[138]

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, no solvent in DME) δ [ppm] = 200.2.

Dichloro(neopentyl)arsan (11)



Zu einer Lösung von Arsentrichlorid (6.35 g, 35.0 mmol, 2.0 Äq.) in DME (100 mL) wurde innerhalb von 15 min bei $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von Bis-neopentylzink in DME (54 mL, 16 mmol, 0.5 mol/L, 1.0 Äq.) hinzugegeben und anschließend wurde für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$ wurde das Lösungsmittel zum Großteil im Hochvakuum entfernt und es fiel ein farbloser Feststoff aus und die Lösung färbt sich rötlich. Im statischen Hochvakuum wurde das Produkt bei $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ zusammen mit dem verbleibenden Lösungsmittel destilliert. Das Produkt wurde als Gemisch mit DME erhalten (**11**: 2.58 g, 11.9 mmol, 34%; DME: 1.71 g), welches ohne weitere Aufreinigung für nachfolgende Reaktionen verwendet wurde.

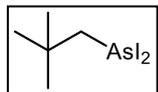
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 2.73 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.14 (s, 9H, ^tBu).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) δ [ppm] = 2.35 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 0.69 (s, 9H, ^tBu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 63.3, 32.5, 31.6.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6) δ [ppm] = 62.6, 31.8, 31.1.

Diiodo(neopentyl)arsan (**12**)

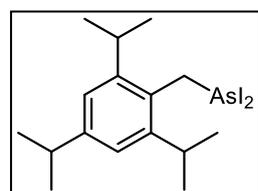


Zu einer Suspension von wasserfreiem KI (1.91 g, 11.5 mmol, 2.5 Äq.) in DME (12 mL) wurde Dichloro(neopentyl)arsan (**11**, 1.0 g, 4.6 mmol, 1.0 Äq) gegeben und für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und es verblieb ein oranger Rückstand, welcher über Nacht bei $T = -21$ °C gelagert wurde. Mit *n*-Pentan (insg. ca. 35 mL) wurde inert über Celite (ca. 2 x 1 cm) filtriert. Anschließend wurde das *n*-Pentan zunächst im Membranpumpenvakuum (200 mbar) entfernt und dann wurde das Produkt für weitere 10 Minuten unter Rühren im Hochvakuum von Lösungsmittelrückständen befreit. Es verblieb das Produkt als ölige orange Flüssigkeit (1.52 g, 3.78 mmol, 82%).

^1H -NMR (400 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 3.62 (s, 2H, -CH $_2$ -), 1.10 (s, 9H, ^tBu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 54.8, 35.0, 30.5.

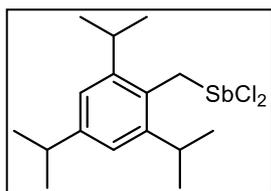
Diiodo(2,4,6-triisopropylbenzyl)arsan (**15**)



Zu Dichloro(2,4,6-triisopropylbenzyl)arsan (0.1 g, 0.28 mmol, 1.0 Äq.) und wasserfreiem KI (91 mg, 0.55 mmol, 2.0 Äq.) wurde DME gegeben (1.0 mL) und bei Raumtemperatur für 1.5 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und dann *n*-Pentan (1 mL) hinzugegeben, worauf hin sich ein farbloser Feststoff von der orangen Lösung absetzte. Vom Feststoff wurde mit weiterem *n*-Pentan (4 mL) über einen Whatman-Glasfaserfilter abfiltriert und nach Entfernen des Lösungsmittels vom Filtrat am Hochvakuum wurde das Produkt leicht verunreinigt (laut NMR) als orange viskose Masse erhalten. Das Produkt wurde nicht weiter aufgearbeitet, sondern direkt für die Synthese von 3-Benzyl-5-(2,4,6-triisopropylphenyl)-3*H*-1,2,3,4-triazarsol (**33**) verwendet. Eine hierauf basierende ausführliche Diskussion der Synthesebedingungen und der Aufarbeitung von **15** findet sich in der Masterarbeit von Luise Sander.^[137]

^1H -NMR (400 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 7.04 (s, 2H, Ar-H), 4.61 (s, 2H, -CH $_2$ -), 3.23 (hept, $J = 6.8$ Hz, 2H, o - ^iPr), 2.86 (hept, $J = 6.9$ Hz, 1H, p - ^iPr), 1.27 (d, $J = 6.7$ Hz, 12H, o - ^iPr), 1.24 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, p - ^iPr).

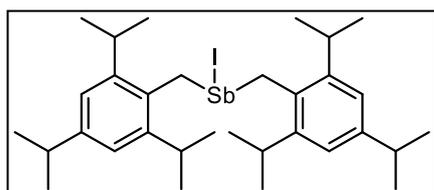
Dichloro(2,4,6-triisopropylbenzyl)stiban (17)



Zu einer Lösung von SbCl_3 (0.20 g, 0.89 mmol, 2.0 Äq.) in DME (4 mL) wurde bei $T = 0^\circ\text{C}$ innerhalb von 5 min eine Lösung von Bis(2,4,6-triisopropylbenzyl)zink(II) (5 mL, 0.44 mmol, 89 mmol/mL, 1.0 Äq.) in DME getropft, worauf hin sich ein farbloser Niederschlag bildete. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 20 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Hochvakuum entfernt und es verblieb ein farbloser Feststoff. Um entstandenes ZnCl_2 abzutrennen wurde *n*-Pentan (4 mL) hinzugegeben und es wurde über einen Whatman-Glasfaserfilter in der Glovebox filtriert. Durch langsames Verdampfen der *n*-Pentanlösung kristallisierte das Produkt als farblose Plättchen

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 7.04 (s, 2H, Ar-H), 3.84 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.17 (hept, $J = 6.8$ Hz, 2H, o - i Pr), 2.94 – 2.79 (m, 1H, p - i Pr), 1.25 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H, o - i Pr), 1.23 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H, p - i Pr).

Iodobis(2,4,6-triisopropylbenzyl)stiban (18)

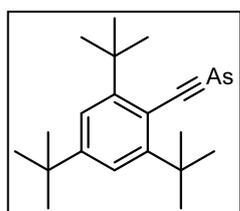


Eine Lösung von Dichloro(2,4,6-triisopropylbenzyl)stiban (17, 0.36 g, 0.89 mmol, 1.0 Äq.) in *n*-Pentan wurde zu KI (0.15 g, 0.89 mmol 1.0 Äq.) gegeben und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Ein NMR-Spektrum zur

Reaktionskontrolle deutete auf die selektive Bildung von Iodobis(2,4,6-triisopropylbenzyl)stiban anstelle von Diiodo(2,4,6-triisopropylbenzyl)stiban hin, weshalb die Reaktion nicht weiter aufgearbeitet wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 6.94 (s, 4H, Ar-H), 3.75 (dd, $J = 123.6, 12.5$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2.96 (hept, $J = 6.7$ Hz, 4H), 2.80 (hept, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.19 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H), 1.15 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H), 1.10 (d, $J = 6.7$ Hz, 12H).

2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1-arsaalkin^[24]



Eine Lösung aus 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzoylsäurechlorid (2.0 g, 6.6 mmol, 1.0 Äq.) in frisch destilliertem und entgastem THF (20 mL) wurde zu einer Lösung aus Lithium-bis(trimethylsilyl)arsenid (1.5 g, 6.5 mmol, 1.0 Äq.) in THF (25 mL) getropft und unter Lichtausschluss für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das schwarze Reaktionsgemisch wurde im

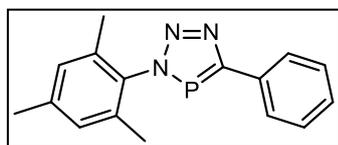
Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit und es wurde trockenes und entgastes *n*-Pentan (20 mL) hinzugegeben worauf hin LiCl ausfiel. Die überstehende Lösung wurde auf eine Inertsäule

aufgetragen und das verbleibende LiCl wurde noch einmal mit *n*-Pentan (10 mL) gewaschen und die Waschfraktion wurde ebenfalls auf die Inertsäule aufgetragen. Durch eine säulenchromatographische Aufreinigung (Eluent: *n*-Pentan, 15 x 3 cm Silica-Gel, gelbliche Produktfraktion) wurde das Produkt (0.45 g, 1.35 mmol, 21%) als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ [ppm] = 7.31 (s, 2H, Ar-H), 1.73 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.29 (s, 9H, *p*-^tBu).

7.1.2 Synthesen der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole

3-Mesityl-5-phenyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol (**23**)



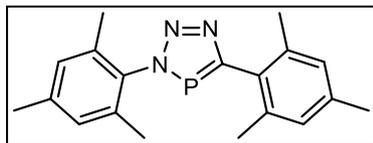
Zu einer Lösung von DABCO (175 mg, 1.56 mmol, 3.0 Äq.) und Mesitylazid (93 mg, 0.57 mmol, 1.1 Äq.) in Toluol (1 mL) wurde Benzyldichlorophosphan (**15**, 0.10 g, 0.52 mmol, 1.0 Äq.) gegeben. Es

fiel viel farbloser Feststoff aus und es wurde für 24 Stunden gerührt. Die braune Reaktionsmischung wurde mit DCM versetzt und über Silica (3.0 g) filtriert, um von überschüssigem DABCO und DABCO·HCl abzutrennen. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel entfernt und bei der Chromatographie des Rückstands über neutralem Alox mit *n*-Pentan eluierte zunächst unreactiertes Mesitylazid und anschließend konnte das Produkt mit DCM eluiert werden. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt. *Hinweis*: Das hier für **23** beschriebene Protokoll wurde nicht optimiert. Es ist zu erwarten, dass die Vorschrift, welche für die Synthese von **25** verwendet wurde, auch für diese Synthese anwendbar ist.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.10 – 8.02 (m, 2H, Ph), 7.53 – 7.37 (m, 3H, Ph), 7.04 (s, 2H, Ar_{Mes}-H), 2.38 (s, 3H, *para*-Ar-Me), 2.01 (s, 6H, *ortho*-Ar-Me).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 177.5.

3,5-Dimesityl-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol (**24**)



Zu einer Lösung von Dichloro(2,4,6-trimethylbenzyl)phosphan (**6**, Reste einer Testreaktion, ca. 60 - 80 mg) in DCM-*d*₂ (ca. 0.6 mL) wurde ein Überschuss DABCO und Mesitylazid gegeben und die

Reaktionslösung für 12 d stehen gelassen. Die Reaktionslösung wurde in der Glovebox mit DCM über Silica (halbe Glaspipette) gefiltert und es wurde eine gelbliche Lösung erhalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum verblieb ein gelblicher, semikristalliner Feststoff. Durch Waschen mit *n*-Pentan wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Durch Umkristallisation aus MeCN kristallisiert das Produkt als farblose Blöcke. *Hinweis*: Das hier für **24** beschriebene

Protokoll wurde nicht optimiert und diente nur als Nachweis der Reaktivität. Es ist zu erwarten, dass die Vorschrift, welche für die Synthese von **25** verwendet wurde, auch für diese Synthese anwendbar ist.

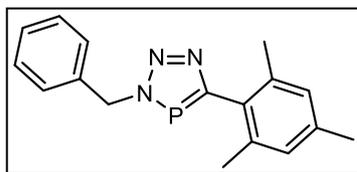
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 7.07 (s, 2H, Ar-H), 7.02 (s, 2H, Ar-H), 2.39 (s, 3H, *para*-Ar-Me), 2.35 (s, 3H, *para*-Ar-Me), 2.15 (s, 6H, *ortho*-Ar-Me), 2.01 (s, 6H, *ortho*-Ar-Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 182.3 (d, $J = 51.3$ Hz), 140.0, 138.8, 137.4, 137.3, 136.2 (d, $J = 6.9$ Hz), 135.3 (d, $J = 1.6$ Hz), 129.5, 128.9, 21.3, 21.2, 21.2, 17.6.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 182.8.

APCI-MS (m/z): 324.0 g/mol (berechnet: 324.1624 g/mol) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

3-Benzyl-5-mesityl-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol (**25**)



Methode 1: Zu einer Lösung von DABCO (2.96 g, 26.3 mmol, 3.0 Äq.) und Benzylazid (1.19 g, 8.8 mmol, 1.0 Äq.) in DME (45 mL) wurde Dichloro(2,4,6-trimethylbenzyl)phosphan (**6**, 2.08 g, 8.9 mmol, 1.0 Äq.) bei Raumtemperatur gegeben, woraufhin sich

ein farbloser Feststoff bildete und die Lösung leicht gelblich wurde. Es wurde über Nacht bei $T = 70$ °C gerührt und von der nun braunen Lösung und dem farblosen Feststoff wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt unter nicht inerten Bedingungen. Es wurde Et_2O (50 mL) hinzugegeben, vom Feststoff abfiltriert und der Rückstand mit Et_2O (1 x 20 mL, 1 x 10 mL) nachgewaschen. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der verbliebene braune Rückstand wurde mit *n*-Pentan suspendiert und auf eine Silicasäule (8 x 4 cm) aufgetragen. Zunächst wurde mit *n*-Pentan (400 mL) eluiert, um Nebenprodukte und unreactiertes Benzylazid zu entfernen. Die Produktfraktion wurde mit DCM (1.5 L) eluiert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels (Rotationsverdampfer/Hochvakuum) verblieb **25** als schwach gelblicher Feststoff (1.63 g, 5.5 mmol, 63%). Aus siedendem *n*-Pentan kristallisierte **25** als farblose Plättchen.

Methode 2: **25** konnte auch selektiv ausgehend von Diido(2,4,6-trimethylbenzyl)phosphan (**7**) anstelle von Dichloro(2,4,6-trimethylbenzyl)phosphan (**6**) synthetisiert werden. Im Unterschied zu Methode 1 wurde die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt und war nach 2 h beendet. Die Reaktionslösung der Methode 2 wurde nicht aufgearbeitet und diente nur als Nachweis der Reaktivität.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 7.44 – 7.34 (m, 5H, Ph), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 5.83 (d, $^3J_{\text{PH}} = 6.7$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.34 (s, 3H, *p*-Me), 2.09 (s, 6H, *o*-Me).

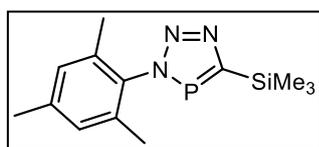
$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 7.44 – 7.36 (m, 5H), 6.99 (s, 2H), 5.84 (s, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.09 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 181.6 (d, $J = 50.3$ Hz), 138.6, 137.5 (d, $J = 2.0$ Hz), 137.3 (d, $J = 4.0$ Hz), 129.7 (d, $J = 18.0$ Hz), 129.4, 128.9, 128.6, 56.5 (d, $J = 12.4$ Hz), 21.3 (d, $J = 2.0$ Hz), 21.2.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 178.7.

ESI-TOF (m/z): 296.1321 g/mol (berechnet 296.1311 g/mol) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

3-Mesityl-5-(trimethylsilyl)-3H-1,2,3,4-triazaphosphol (26)



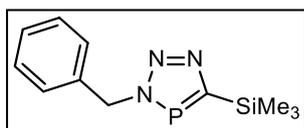
Dichloro((trimethylsilyl)methyl)phosphan (0.16 g, 0.86 mmol, 1.0 Äq.), Mesitylazid (0.14 g, 0.86 mmol, 1.0 Äq.) und DABCO (0.3 g, 2.7 mmol, 3.2 Äq.) in DME (5 mL) wurden in einem Mikrowellendruckgefäß in 3 min auf $T = 80$ °C erwärmt und für 10 min bei gleicher Temperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde nicht aufgearbeitet und diente nur als Nachweis der Reaktivität.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.01 (s, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.91 (s, 6H), 0.48 (s, 9H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 219.6.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, no solvent in DME) δ [ppm] = 215.6.

3-Benzyl-5-(trimethylsilyl)-3H-1,2,3,4-triazaphosphol (27)



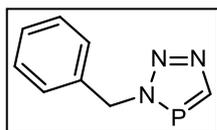
Zu einer Lösung von Dichloro((trimethylsilyl)methyl)phosphan (3.6 g, 19.0 mmol, 1.0 Äq.) und Benzylazid (2.6 g, 19.2 mmol, 1.0 Äq.) in DME (120 mL) wurde eine Lösung von DABCO (4.8 g, 42.8 mmol, 2.2 Äq.) in DME (30 mL) bei Raumtemperatur getropft, woraufhin sich ein farbloser Feststoff bildete und die Lösung leicht gelblich wurde. Es wurde über Nacht bei $T = 60$ °C gerührt und von der orangefarbenen Lösung und dem farblosen Feststoff wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit DCM suspendiert, es wurde Celite (ca. 5 g) hinzugegeben und das Lösungsmittel wieder am Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde auf eine Silicasäule (8 x 3 cm) aufgetragen. Zunächst wurde mit *n*-Pentan (200 mL) eluiert, um Nebenprodukte und unreactiertes Benzylazid zu entfernen. Die Produktfraktion wurde mit DCM (350 mL) eluiert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum verblieb ein oranger Rückstand. Das Rohprodukt wurde in *n*-Pentan (100 mL) gelöst und für 3 d bei $T = -21$ °C gelagert. **27** wurde nach Abdekantieren des Lösungsmittels und trocknen des Rückstands im Hochvakuum als gelblicher Feststoff erhalten (1.66 g, 6.6 mmol, 35%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[72]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 7.38 – 7.33 (m, 5H), 5.80 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H), 0.36 (d, $J = 0.6$ Hz, 9H).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 7.38 – 7.34 (m, 5H), 5.80 (s, 2H), 0.37 (s, 9H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 214.0.

3-Benzyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol (**34**)



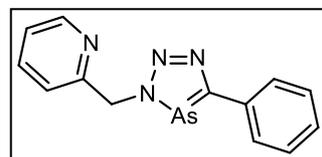
Zu einer Lösung von Dichloro((trimethylsilyl)methyl)phosphan (0.40 g, 2.1 mmol, 1.0 Äq.) und Benzylazid (0.28 g, 2.1 mmol, 1.0 Äq.) in DME (15 mL) wurde DBU (0.68 g, 4.4 mmol, 2.1 Äq.) bei $T = 0$ °C getropft, woraufhin sich ein farbloser Feststoff bildete und die Lösung leicht gelblich wurde. Es wurde über Nacht gerührt und zur Reaktionslösung wurde Silica gegeben (2 g) und anschließend wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde auf eine Silicasäule (5 x 1 cm) aufgetragen. Zunächst wurde mit Hexan (270 mL) eluiert, um Nebenprodukte und unreactiertes Benzylazid zu entfernen. Die Produktgemischfraktion wurde mit DCM (200 mL) eluiert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum verbleibt ein farbloses Öl bestehend aus **27** und **34**. Chromatographie mittels Puriflash über Silica (Hex/EtOAc Gradient: 100/0 für 3 CV, auf 80/20 in 5 CV, auf 0/100 in 4 CV) ergab als erste Fraktion **27**, gefolgt von einer Mischfraktion aus **27/34**. Spuren von reinem **34** wurden als letzte Fraktion eluiert.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 9.16 (d, $^2J_{\text{PH}} = 53.0$ Hz, 1H), 7.40 – 7.31 (m, 5H, Ph), 5.80 (d, $^3J_{\text{PH}} = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 183.6.

7.1.3 Synthesen der 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsole

2-((5-Phenyl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol-3-yl)methyl)pyridin (**20**)

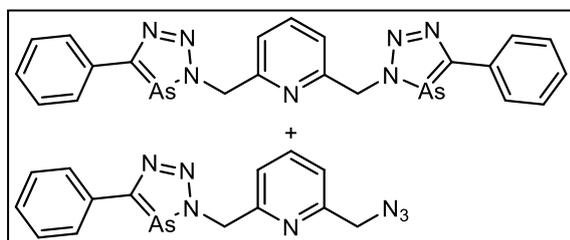


Dichloro(phenyl(trimethylsilyl)methyl)arsan (**2**, 0.58 g, 1.8 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Lösung von DABCO (0.20 g, 1.8 mmol, 1.0 Äq.) in THF (10 mL) bei Raumtemperatur getropft. Nach 5 min wurde 2-(Azidomethyl)pyridin (0.24 g, 1.8 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben und die Lösung färbte sich langsam rosa. Es wurde für 4 d bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel von der dunklen Reaktionslösung im Hochvakuum entfernt. Es wurde Et_2O (20 mL) hinzugegeben, die organische Phase mit Wasser (3 x 10 mL) gewaschen und anschließend mit MgSO_4 getrocknet und die gefilterte organische Phase vom Lösungsmittel am Rotationsverdampfer befreit. Der verbliebene gelbe Rückstand wurde mit einer *n*-Pentan/Toluolmischung (Verhältnis: 3:1) gelöst

und auf eine Silicasäule aufgetragen. Zunächst wurde mit Hexan/EtOAc (Verhältnis: 90:10) eine bräunliche Fraktion eluiert. Die gelbe Rohproduktfraktion wurde mit einer Hexan/EtOAc/NEt₃-Mischung (Verhältnis: 90:5:5) erhalten. Durch erneute Chromatographie über Silica mit Hexan/NEt₃ (Verhältnis: 95:5) und nach Entfernen des Lösungsmittels und des NEt₃ im Hochvakuum wurde **20** als gelblicher Feststoff erhalten. Eine Ausbeute wurde nicht ermittelt.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.62 (ddd, *J* = 4.9, 1.8, 0.9 Hz, 1H), 7.98 – 7.90 (m, 2H), 7.68 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 7.45 – 7.33 (m, 3H), 7.29 (dt, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 1H), 7.27 – 7.22 (m, 1H), 5.98 (s, 2H).

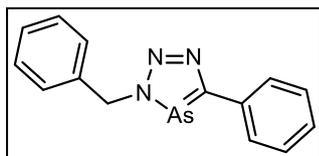
2,6-Bis((5-phenyl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol-3-yl)methyl)pyridin (22a) und 2-(Azidomethyl)-6-((5-phenyl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol-3-yl)methyl)pyridin (22b)



Dichloro(phenyl(trimethylsilyl)methyl)arsan (**2**, 0.20 g, 0.65 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Lösung von DABCO (73 mg, 0.65 mmol, 1.0 Äq.) in THF (4 mL) bei Raumtemperatur getropft. Nach 10 min wurde 2,6-Bis(azidomethyl)pyridin

(61 mg, 0.33 mmol, 0.5 Äq.) hinzugegeben und die sich langsam rötlich färbende Lösung für 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Die NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionslösung ließ auf einen unvollständigen Umsatz schließen, wobei wahrscheinlich eine Mischung aus **22a** und **22b** erhalten wurde. **22a** und **22b** konnten nicht isoliert werden.

3-Benzyl-5-phenyl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol (21)



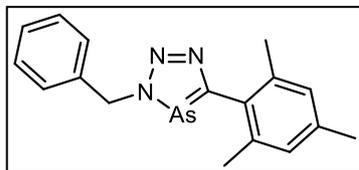
Dichloro(phenyl(trimethylsilyl)methyl)arsan (**2**, 0.20 g, 0.65 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Lösung von DABCO (73 mg, 0.65 mmol, 1.0 Äq.) und Benzylazid (86 mg, 0.65 mmol, 1.0 Äq.) in Et₂O (5 mL)

bei Raumtemperatur getropft und für 3 d gerührt. Es wurde mehr Et₂O (3 mL) hinzugegeben und dann wurde mit einer Transferkanüle mit Filter vom Großteil des entstandenen Feststoffs abfiltriert und die rötliche Lösung in einen neuen Schlenkkolben überführt und im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit *n*-Pentan (2 x 4 mL) gewaschen, um unreactiertes Azid zu entfernen und dann wurde der Rückstand erneut im Hochvakuum getrocknet. Es wurde Et₂O (10 mL) hinzugegeben und dann die organische Phase mit Wasser (3 x 10 mL) gewaschen, um Aminalsalze zu entfernen. Anschließend wurde mit MgSO₄ getrocknet und die gefilterte organische Phase vom Lösungsmittel im Hochvakuum befreit. **21** konnte als farbloser Feststoff erhalten werden, welcher sich mit der Zeit an der Luft zersetzt. Durch langsames Verdampfen einer gesättigten *n*-Pentanlösung von **21** kristallisierte das Triazaarsol als farblose Nadeln.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 7.94 – 7.88 (m, 2H), 7.45 – 7.33 (m, 8H), 5.82 (s, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 200.2, 138.3, 136.8, 129.7, 129.5, 129.4, 128.9, 128.9, 127.3, 59.2.

3-Benzyl-5-mesityl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol (**28**)



Zu einer Lösung von DABCO (1.77 g, 15.8 mmol, 2.2 Äq.) und Benzylazid (0.95 g, 7.2 mmol, 1.0 Äq.) in DME (40 mL) wurde Dichloro(2,4,6-trimethylbenzyl)arsan (**13**, 2.00 g, 7.2 mmol, 1.0 Äq.) bei Raumtemperatur gegeben, woraufhin sich ein farbloser

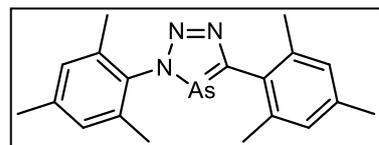
Feststoff bildete und die Lösung leicht gelblich wurde. Es wurde für 50 h bei $T = 85\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und von der gelblichen Lösung und dem farblosen Feststoff wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt unter nicht inerten Bedingungen. Es wurde Et_2O (50 mL) hinzugegeben und der ausgefallene Feststoff durch Filtration über Celite abgetrennt und anschließend wurde der Filterkuchen nochmal mit Et_2O (2 x 30 mL) nachgewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingengt und es wurde Silica (ca. 5 g) hinzugefügt und das restliche Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Die Mischung wurde auf eine Silicasäule (13 x 3 cm) aufgetragen. Zunächst wurde mit *n*-Pentan (1.0 L) eluiert, um Nebenprodukte und unreactiertes Benzylazid zu entfernen. Die Produktfraktion wurde mit DCM (1.5 L) eluiert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels (Rotationsverdampfer/Hochvakuum) und Waschen mit wenig kaltem *n*-Pentan verbleibt **28** als luft- und feuchtigkeitsstabiler schwach gelblicher Feststoff (1.1 g, 3.2 mmol, 45%). Durch langsames Abkühlen einer gesättigten *n*-Pentanlösung kristallisierte **28** als farblose Plättchen.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.48 – 7.32 (m, 5H), 6.96 (s, 2H), 5.87 (s, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.10 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 198.4, 138.2, 137.7, 136.2, 132.2, 129.2, 128.8, 128.7, 128.7, 59.2, 21.5, 21.2.

ESI-TOF (**m/z**): 362.0644 g/mol (berechnet 362.0609 g/mol) $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{AsN}_3\text{Na}^+$ ($[\text{M}+\text{Na}^+]$).

3,5-Dimesityl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol (**29**)



Zu einer Lösung von DABCO (1.77 g, 15.8 mmol, 2.2 Äq.) und Mesitylazid (1.16 g, 7.2 mmol, 1.0 Äq.) in DME (40 mL) wurde Dichloro(2,4,6-trimethylbenzyl)arsan (**13**, 2.00 g, 7.2 mmol,

1.0 Äq.) bei Raumtemperatur gegeben, woraufhin ein farbloser Feststoff ausfiel. Es wurde für 50 h bei $T = 85\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und von der gelblichen Lösung und dem farblosen Feststoff wurde das

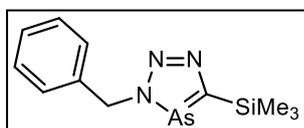
Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt unter nicht inerten Bedingungen. Es wurde Et₂O (50 mL) hinzugegeben, dann vom Großteil des ausgefallenen Feststoffs wurde über einen P4 Glasfilter abgetrennt und der Filterkuchen nochmal mit Et₂O (2 x 30 mL) nachgewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingengt und es wurde Silica (ca. 4 g) hinzugefügt und das restliche Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Die Mischung wurde auf eine Silicasäule (7 x 1 cm) aufgetragen. Zunächst wurde mit *n*-Pentan (350 mL) eluiert, um Nebenprodukte und unreactiertes Mesitylazid zu entfernen. Die Produktfraktion wurde mit DCM (300 mL) eluiert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels (Rotationsverdampfer/Hochvakuum) und Waschen mit wenig *n*-Pentan verbleibt **29** als luft- und feuchtigkeitsstabiler schwach gelblicher Feststoff (1.68 g, 4.6 mmol, 64%). Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Acetonitrillösung kristallisierte **29** als farblose Plättchen.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.04 (s, 2H), 7.01 (s, 2H), 2.38 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.19 (s, 6H), 2.04 (s, 6H).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 199.7, 139.0, 138.8, 138.3, 136.2, 134.3, 131.9, 129.3, 128.7, 21.4, 21.2, 21.2, 17.7.

ESI-TOF (m/z): 368.1128 g/mol (berechnet 368.1102 g/mol) C₁₉H₂₃AsN₃⁺ ([M+H⁺]).

3-Benzyl-5-(trimethylsilyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol (**30**)



Dichloro((trimethylsilyl)methyl)arsan (**9**, 1.42 g, 6.1 mmol, 1.0 Äq), Benzylazid (0.89 g, 6.7 mmol, 1.1 Äq) und DABCO (1.5 g, 13.4 mmol, 2.2 Äq.) in DME (5 mL) wurden in einem Mikrowellendruckgefäß in

3 min auf $T = 80$ °C erwärmt und für 3 h bei gleicher Temperatur gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt zunächst unter nicht inerten Bedingungen. Die Reaktionsmischung wurde mit DCM gelöst und mit Silica (ca. 5 g) versetzt und anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Die Silicamischung wurde auf eine Silicasäule (7 x 1 cm) aufgetragen. Zunächst wurde mit Hexan (300 mL) eluiert, um Nebenprodukte und unreactiertes Benzylazid zu entfernen. Die Produktfraktion wurde mit Hexan/EtOAc (1:1, 120 mL) eluiert und nach dem raschen Entfernen des Lösungsmittels (Hochvakuum) wurde zunächst ein hellgelbes Öl erhalten. Durch wiederholte Zugabe von wenig *n*-Pentan und anschließender Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum wurde **30** als luft- und feuchtigkeitsempfindlicher schwach gelblicher Feststoff (0.44 g, 1.5 mmol, 12%) erhalten. Zu **30** wurde *n*-Pentan (2 mL) gegeben und es wurde gerührt, um eine gesättigte Lösung von **30** zu erhalten. Die überstehende Lösung wurde abgenommen und mit *n*-Pentan (3 mL) verdünnt und bei $T = -18$ °C gelagert. Nach drei Tagen war **30** als farblose Nadeln kristallisiert.

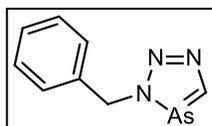
¹H-NMR (400 MHz, DCM-d₂) δ [ppm] = 7.43 – 7.28 (m, 5H), 5.88 (s, 2H), 0.37 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 205.0, 138.7, 129.3, 128.9, 128.8, 58.6, -0.1.

^{29}Si -NMR (80 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = -5.2.

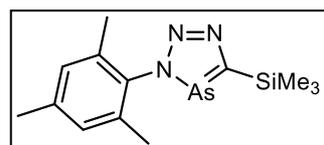
ESI-TOF (m/z): 294.0425 g/mol (berechnet 294.0402g/mol) $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{AsN}_3\text{Si}^+$ ($[\text{M}+\text{H}^+]$).

3-Benzyl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol (**35**)



Zu einer Lösung vom 3-Benzyl-5-(trimethylsilyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol (**30**, 25 mg, 0.09 mmol) in DCM- d_2 (0.55 mL) in einem NMR-Young-Tube wurde wasserfreies EtOH (3 Tropfen, Überschuss) getropft und es wurde für 14 d bei $T = 100$ °C refluxiert. Ein NMR der Reaktionslösung zeigte, dass **30** zu ca. 72% (vermutlich) zu **35** umgesetzt wurde. Nachdem die Reaktionslösung für weitere 5 d bei $T = 100$ °C refluxiert wurde, wurden nur Zersetzungsprodukte im NMR der Reaktionslösung beobachtet und **35** konnte nicht isoliert werden.

3-Mesityl-5-(trimethylsilyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol (**31**)



Zu einer Lösung von DABCO (2.4 g, 21.8 mmol, 2.2 Äq.) und Mesitylazid (1.6 g, 9.9 mmol, 1.0 Äq.) in DME (60 mL) wurde Dichloro((trimethylsilyl)methyl)arsan (**9**, 2.00 g, 7.2 mmol, 1.0 Äq.) bei Raumtemperatur gegeben, woraufhin ein farbloser Feststoff ausfiel. Es wurde für 24 h bei $T = 85$ °C gerührt und von der gelblichen Lösung und dem farblosen Feststoff wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit wenig DCM auf eine Inertsäule (Silica, 12 x 3 cm) aufgetragen und mit DCM vollständig eluiert. Durch Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum wurde das Rohprodukt als hochviskose braune Masse erhalten. Durch wiederholtes Waschen mit *n*-Pentan oder Lagerung des Produkts über *n*-Pentan bei $T = -18$ °C konnte **31** als luft- und feuchtigkeitsempfindlicher gelblicher bis farbloser kristalliner Feststoff (2.1 g, 6.5 mmol, 66%) erhalten werden.

Hinweis: Zeigt das NMR der Reaktionslösung nach dem Erhitzen noch Spuren des Azids kann bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung das Azid vor der Produktfraktion mit reinem *n*-Pentan eluiert werden.

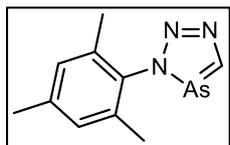
^1H -NMR (400 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 7.03 (s, 2H), 2.37 (s, 3H), 1.90 (s, 6H), 0.47 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 206.3, 139.4, 139.2, 134.6, 129.4, 21.2, 17.9, 0.1.

^{29}Si -NMR (80 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = -5.1.

ESI-TOF (m/z): 322.0745 g/mol (berechnet 322.0715 g/mol) $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{AsN}_3\text{Si}^+$ ($[\text{M}+\text{H}^+]$).

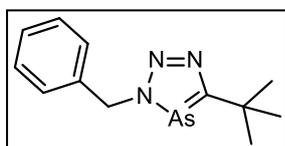
3-Mesityl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol (**36**)



In einem NMR-Young-Tube wurden eine Lösung von 3-Mesityl-5-(trimethylsilyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol (**31**, 4 mg, 0.01 mmol) in C₆D₆ (0.55 mL) mit MeOH (2 Tropfen, Überschuss) versetzt und für 35 d bei $T = 85\text{ °C}$ erhitzt. Es wurden alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum entfernt und der Rückstand wurde erneut in C₆D₆ (0.55 mL) für ein NMR gelöst. Die Identität von **36** konnte nicht zweifelsfrei bestätigt werden.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ [ppm] = 10.14 (s, 1H), 6.67 – 6.64 (m, 2H), 2.21 (s, 3H), 1.91 (s, 6H).

3-Benzyl-5-(*tert*-butyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol (**32**)



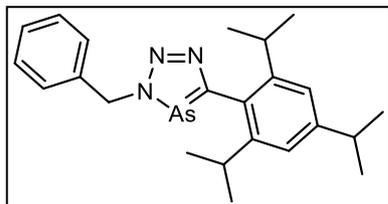
Methode 1: Zu einer Lösung von DABCO (0.11 g, 1.0 mmol, 2.0 Äq.) und Benzylazid (61 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) in Diglyme (5 mL) wurde Dichloro(neopentyl)arsan (**11**, 0.10 g, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) bei Raumtemperatur gegeben und anschließend wurde für 14.5 h bei $T = 150\text{ °C}$ gerührt und von der Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde auf Silica (5 x 1 cm) aufgetragen und zunächst wurden mit *n*-Pentan (100 mL) Rückstände von Benzylazid eluiert und anschließend wurde eine zweite Fraktion mit reinem DCM eluiert. Die chromatographische Aufarbeitung erfolgte unter nicht inerten Bedingungen. Von der DCM-Fraktion wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und durch Sublimation des Rückstands im Hochvakuum (1×10^{-3} mbar) bei $T = 150\text{ °C}$ wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte *n*-Pentan/DCM-Lösung (10:1) von **32** bei $T = -30\text{ °C}$ kristallisiert das Produkt als farblose dünne Nadeln.

Methode 2: Zu einer Lösung von Diiodo(neopentyl)arsan (**12**, 0.10 g, 0.25 mmol, 1.0 Äq.) und Benzylazid (33 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äq.) in DME (4 mL) wurde eine Lösung von DABCO (61 mg, 0.55 mmol, 2.2 Äq.) in DME (2 mL) bei Raumtemperatur gegeben und anschließend wurde die gelbe Reaktionslösung für 25 h bei $T = 80\text{ °C}$ gerührt. Die Lösung blieb gelb und es waren geringe Mengen eines gräulichen Niederschlags zu erkennen. Aufgrund des geringen Umsatzes zum Produkt wurde anschließend für weitere 40 h bei $T = 100\text{ °C}$ erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte unter nicht inerten Bedingungen. Von der Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde auf Silica (5 x 1 cm) aufgetragen und zunächst wurden mit *n*-Pentan (100 mL) Rückstände von Benzylazid eluiert und anschließend wurde die Produktfraktion mit reinem DCM eluiert. Nach entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum verblieb das Produkt als schwach gelblicher Feststoff (5 mg, 0.02 mmol, 7%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM-d_2) δ [ppm] = 7.40 – 7.32 (m, 5H, Ar-H), 5.75 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.43 (s, 9H, ^tBu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DCM-d_2) δ [ppm] = 216.3, 138.6, 129.3, 128.9, 128.8, 59.0, 38.5, 31.9.

3-Benzyl-5-(2,4,6-triisopropylphenyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol (**33**)



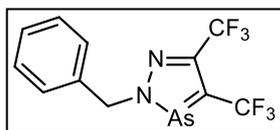
Zu Diiodo(2,4,6-triisopropylbenzyl)arsan (**15**, ca. 0.15 g, 0.28 mmol, 1.0 Äq.) und Benzylazid (37 mg, 0.28 mmol, 1.0 Äq.) in DME (5.0 mL) wurde eine Lösung von DABCO (62 mg, 0.55 mmol, 2.0 Äq.) in DME (1.0 mL) getropft und für 64 h bei $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und worauf hin sich das Gemisch dunkelgelb färbte und ein brauner flockiger Feststoff ausgefallen war. Von der Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde auf Silica (10 x 1 cm) aufgetragen und zunächst wurden mit *n*-Pentan (200 mL) Rückstände von Benzylazid eluiert und anschließend wurde die Produktfraktion mit reinem DCM (150 mL) eluiert. Nach entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verblieb ein farbloser Feststoff. Es wurde *n*-Pentan (1.5 mL) hinzugegeben und das Lösungsmittel wurde anschließend erneut im Hochvakuum wieder entfernt und das Produkt verblieb ein farbloser Feststoff (25 mg, 0.06 mmol, 21%). Die Kristallisation von **33** aus *n*-Pentan oder Acetonitril oder die Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Fluorbenzollösung von **33** führte zu sehr dünnen farblosen Nadeln, welche nicht für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM-d_2) δ [ppm] = 7.50 – 7.36 (m, 3H), 7.10 (s, 2H), 5.88 (s, 2H), 2.93 (hept, $J = 6.9$ Hz, 1H), 2.63 (hept, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.28 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.08 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DCM-d_2) δ [ppm] = 198.2, 150.1, 147.4, 138.2, 129.1, 128.9, 121.5, 121.1, 59.3, 34.9, 30.6, 24.7, 24.3, 24.2.

ESI-TOF (m/z): 424.1723 g/mol (berechnet 424.1728 g/mol) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2-Benzyl-4,5-bis(trifluormethyl)-2*H*-1,2,3-diazaarsol (**37**)



Eine Lösung von 3-Benzyl-5-(trimethylsilyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol (**30**, 30 mg, 0.1 mmol) in trockenem Toluol (0.6 mL) wurde in einem NMR-Young-Tube bei $T = -196\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren und es wurde ein Überschuss Hexafluor-2-butin einkondensiert. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend wurde zunächst bei $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ für 71.5 h und anschließend bei $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ für 162 h erhitzt. Die tief dunkle Lösung wurde vom Lösungsmittel im Hochvakuum befreit und anschließend wurde DCM hinzugegeben und die Lösung in ein Schlenkrohr überführt und erneut vom Lösungsmittel im Hochvakuum befreit. Es wurde *n*-Pentan (3 mL) hinzugegeben und die Lösung

über Nacht bei $T = -21\text{ °C}$ gelagert, worauf hin ein feiner dunkler Feststoff ausfiel. Um vom Feststoff abzutrennen, wurde zunächst das *n*-Pentan im Hochvakuum erneut entfernt und der Rückstand mit DCM versetzt und dann über wenig Celite filtriert. Das DCM wurde im Hochvakuum entfernt und es wurden *n*-Pentan (2 mL) und einige Tropfen DCM zur Verbesserung der Löslichkeit hinzugegeben, worauf hin eine rötliche Lösung und wenig dunkler Feststoff zu erkennen waren. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und nach Entfernen des Lösungsmittels von der separierten Lösung verblieb das Produkt als dunkler Rückstand. Um das Produkt von Silikonschliffett abzutrennen, wurde der Rückstand bei $T = 50\text{ °C}$ im Hochvakuum sublimiert. Das Produkt konnte anschließend Aufgrund eines Aufarbeitungsfehlers nicht weiter isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 7.45 (s, 5H, Ar-H), 5.53 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = -51.3 (q, $J = 7.9\text{ Hz}$), -60.3 (q, $J = 8.1\text{ Hz}$).

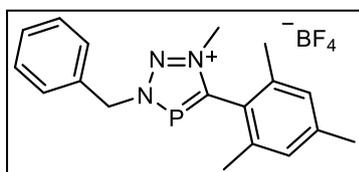
7.1.4 Synthesen der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholeniumsalze

Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

AAV1: Quaternisierung der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole oder -arsole

Eine Lösung des entsprechenden 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphols (1.0 Äq.) oder des 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsols (1.0 Äq.) in Dichlormethan (ca. 20 - 40 mL je 1.0 g Triazaphosphol oder -arsol) wurde mit Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat (1.0 - 1.3 Äq. pro Triazaphosphol- oder -arsoläquivalten) versetzt und die Reaktionsmischung wurde für 3 Stunden bis zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Diethylether (1 - 3 x 10 mL pro 1.0 g Edukt) gewaschen und im es wurde Hochvakuum getrocknet. Im Falle einer Abweichung von dieser Standardaufarbeitung findet sich ein Vermerk bei der entsprechenden Verbindung.

3-Benzyl-5-mesityl-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphospholenium Tetrafluoroborat (38**)**



38 wurde nach AAV1 hergestellt ausgehend von Triazaphosphol **25** (1.51 g, 5.1 mmol, 1.0 Äq.) und Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat (0.83 g, 5.6 mmol, 1.3 Äq.) in DCM (60 mL) und es wurde für 10 h gerührt. Abweichend von AAV1 wurde das

Rohprodukt nach dem Waschen mit Diethylether (20 mL) zusätzlich mit *n*-Pentan (20 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum verblieb das Produkt (1.81 g, 4.6 mmol, 89%) als schwach gelblicher Feststoff. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Lösung von **38** in DCM kristallisierte das Produkt als farblose Blöcke.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 7.68 – 7.60 (m, 2H), 7.55 – 7.50 (m, 3H), 7.08 (s, 2H), 5.94 (d, $^3J_{\text{PH}} = 5.8$ Hz, 2H), 4.11 (d, $^4J_{\text{PH}} = 0.8$ Hz, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.05 (s, 6H).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = -1.3.

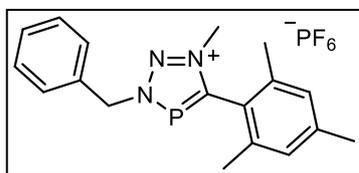
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 176.8, 143.0, 137.9 (d, $J = 4.3$ Hz), 132.7, 130.9, 130.9, 130.3, 130.0, 120.0 (d, $J = 11.7$ Hz), 61.2 (d, $J = 9.8$ Hz), 40.7, 21.4, 20.6.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = -152.6.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 195.0.

ESI-TOF (m/z): 310.1499 g/mol (berechnet 310.1468 g/mol) $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{P}^+$ [M].

3-Benzyl-5-mesityl-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphospholenium Hexafluorophosphat (47)



Zu dem Triazaphospholenium Tetrafluorborat **38** (40 mg, 0.1 mmol, 1.0 Äq) und LiPF_6 (31 mg, 0.2 mmol, 2.0 Äq) wurde DME (2 mL) gegeben und es wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde von der gelblichen Lösung das

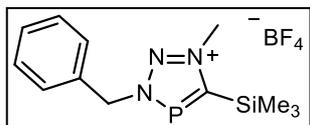
Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und es wurde *n*-Pentan (1 mL) hinzugegeben und für 15 min gerührt. Die überstehende *n*-Pentanlösung wurde mit der Spritze abgenommen und verworfen und der zurück gebliebene Feststoff wurde erneut im Hochvakuum getrocknet. Um von Lithiumsalzen abzutrennen wurde der Rückstand mit DCM (3.0 mL) versetzt und die Suspension wurde für 30 min gerührt und dann über Celite gefiltert. Durch starkes Einengen des klaren gelben Filtrats kristallisierte **47** als gelblich bis farblos Plättchen.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 7.67 – 7.60 (m, 2H), 7.57 – 7.50 (m, 3H), 7.11 – 7.06 (m, 2H), 5.93 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H), 4.11 (d, $J = 1.0$ Hz, 3H), 2.35 (d, $J = 0.8$ Hz, 3H), 2.05 (d, $J = 0.9$ Hz, 6H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, no solvent) δ [ppm] = -78.7 (d, $J = 710.4$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, no solvent) δ [ppm] = 193.1, -149.0 (hept, $J = 709.9$ Hz).

3-Benzyl-1-methyl-5-(trimethylsilyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphospholenium Tetrafluorborat (39)



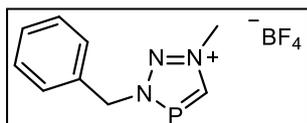
39 wurde nach AAV1 hergestellt ausgehend von Triazaphosphol **27** (1.0 g, 4.0 mmol, 1.0 Äq.) und Trimethyloxonium Tetrafluorborat (0.77 g, 5.2 mmol, 1.3 Äq.) in DCM (150 mL). Es wurde bei Raumtemperatur für 10 h gerührt. **39** wurde als oranger Feststoff erhalten (0.90 g, 2.6 mmol, 65%).

Die chemischen Verschiebungen der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^{19}F - und ^{11}B -NMR-Spektren finden sich in der Masterarbeit von Lea Dettling.^[182]

^1H -NMR (400 MHz, DCM-d_2) δ [ppm] = 7.57 – 7.49 (m, 5H), 5.82 (d, J = 5.6 Hz, 2H), 4.52 (d, J = 0.9 Hz, 3H), 0.54 (d, J = 1.3 Hz, 9H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DCM-d_2) δ [ppm] = 239.3.

3-Benzyl-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphospholenium Tetrafluoroborat (44)

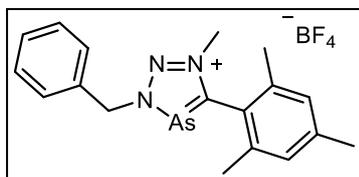


Basierend auf der Synthese von Triazaarsolenium Tetrafluoroborat **45** (*vide infra*) hat Lea Dettling in ihrer Masterarbeit die selektive Synthese von **44** beschrieben. Für die kristallographische Charakterisierung von

44 konnten in dieser Arbeit durch langsames Verdampfen einer gesättigten Lösung von Triazaphospholenium Tetrafluoroborat **39** in Fluorbenzol in der Glovebox geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

7.1.5 Synthesen der 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsoleniumsalsze

3-Benzyl-5-mesityl-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsolenium Tetrafluoroborat (40)



40 wurde nach AAV1 hergestellt ausgehend von Triazaarsol **28** (0.46 g, 1.35 mmol, 1.0 Äq.) und Trimethyloxonium Tetrafluoroborat (0.22 g, 1.49 mmol, 1.1 Äq.) in DCM (20 mL) und es wurde für 10 h gerührt. Abweichend von AAV2 wurde das

Rohprodukt nach dem Entfernen des Lösungsmittels von der Reaktionslösung nicht mit Diethylether, sondern mit *n*-Pentan (20 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum verblieb das Produkt (0.53 g, 1.21 mmol, 90%) als farbloses Pulver. Durch Abkühlen einer gesättigten Lösung von **40** in DME kristallisierte das Produkt als farblose Plättchen.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.75 – 7.63 (m, 2H), 7.51 – 7.44 (m, 3H), 7.02 (s, 2H), 5.92 (s, 2H), 4.11 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 2.06 (s, 6H).

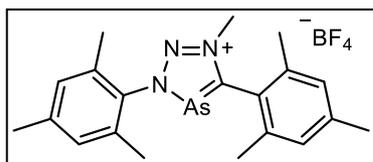
^{11}B -NMR (128 MHz, DCM-d_2) δ [ppm] = -1.3.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 194.3, 142.0, 136.6, 133.6, 130.6, 130.5, 129.9, 129.6, 122.5, 62.3, 40.7, 21.2, 20.6.

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = -152.6.

ESI-TOF (m/z): 354.0985 g/mol (berechnet 354.0946 g/mol) $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{AsN}_3^+$ [M].

3,5-Dimesityl-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsolenium Tetrafluoroborat (41)



Methode 1: **41** wurde nach AAV1 hergestellt ausgehend von Triazaarsol **29** (0.10 g, 0.27 mmol, 1.0 Äq.) und Trimethyloxonium Tetrafluoroborat (0.04 g, 0.27 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (5 mL) und es wurde für 3 h bei $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. **41** wurde als farbloses Pulver erhalten (0.90 g, 2.6 mmol, 65%).

Methode 2: Zu einer Lösung von Triazaarsol **29** (1.0 g, 2.6 mmol, 1.0 Äq.) in Diethylether (20 mL) wurde Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat (0.43 g, 2.9 mmol, 1.1 Äq.) gegeben und es wurde für 24 h bei $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einem dickwandigen Schraubdeckeldruckrohr refluxiert. Der ausgefallene Feststoff wurde von der überstehenden Lösung über einen Glasfilter abgetrennt und der Rückstand wurde mit Diethylether gewaschen. Nach dem Trocken des Feststoffs am Hochvakuum verblieb **41** als farbloses Pulver (1.18 g, 2.5 mmol, 96%).

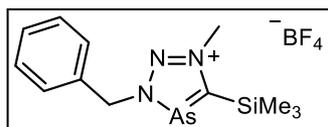
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 7.18 (s, 2H, Ar-H), 7.15 (s, 2H, Ar-H), 4.23 (s, 3H, CH₃), 2.41 (s, 6H, *p*-CH₃), 2.17 (s, 6H, *o*-CH₃), 2.15 (s, 6H, *o*-CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 198.8, 143.1, 142.5, 137.2, 136.6, 133.7, 130.6, 130.3, 122.9, 41.8, 21.6, 21.5, 21.0, 17.9.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = -151.5.

ESI-TOF (m/z): 382.1253 g/mol (berechnet 382.1264 g/mol) C₂₀H₂₅AsN₃⁺ [M].

3-Benzyl-1-methyl-5-(trimethylsilyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaarsolenium Tetrafluoroborat (42)



42 wurde nach AAV1 hergestellt ausgehend von Triazaarsol **30** (70 mg, 0.23 mmol, 1.0 Äq.) und Trimethyloxonium Tetrafluoroborat (39 mg, 0.26 mmol, 1.1 Äq.) in DCM (5 mL) und es wurde für 20 h gerührt. Aufgrund der Protodesilylierungsempfindlichkeit von **42** wurde abweichend von AAV1 das Rohprodukt nach dem Entfernen des Lösungsmittels von der Reaktionslösung nicht mit Diethylether gewaschen. **42** wurde als fast farblose viskose Masse erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 7.61 – 7.46 (m, 5H), 5.81 (s, 2H), 4.54 (s, 3H), 0.53 (s, 9H).

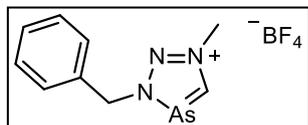
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 200.8, 134.4, 130.7, 130.5, 130.2, 61.9, 45.2, -0.7.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = -151.70, -151.8.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = -3.82.

ESI-TOF (m/z): Es konnte nur **45** im Spektrum detektiert werden, welches aus **42** durch Protodesilylierung erhalten werden kann.

3-Benzyl-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsolenium Tetrafluoroborat (**45**)



Eine Lösung von Triazaarsol **30** (0.15 g, 0.51 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (5 mL) wurde mit Trimethyloxonium Tetrafluoroborat (76 mg, 0.26 mmol, 1.1 Äq.) versetzt und die Reaktionsmischung wurde für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und es verblieb eine braune viskose Masse. Es wurde eine Mischung aus EtOH/DCM/Et₂O (1:1:1, insgesamt 10 mL) hinzugegeben, worauf hin sich die Lösung gelb färbte und am Boden weiterhin eine braune viskose Masse verblieb. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und vom Lösungsmittel im Hochvakuum befreit und es verblieb ein gelblicher Feststoff. Es wurde erneut mit einem EtOH/DCM/Et₂O-Gemisch (1:1:1, insgesamt 10 mL) aus dem braunen Rückstand extrahiert und die überstehende Lösung anschließend auf den gelblichen Feststoff gegeben. Zu der nun wieder klaren gelben Lösung wurde *n*-Pentan hinzugegeben, bis ein farbloser Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde mit der Spritze abdekantiert und verworfen. Der verbliebene Rückstand wurde im Hochvakuum getrocknet und **45** wurde als schwach gelblicher, nahezu farbloser Feststoff (75 mg, 0.23 mmol, 46%) erhalten. **45** kristallisierte durch Verdampfen einer gesättigten DCM Lösung bei Raumtemperatur als farblose Nadeln.

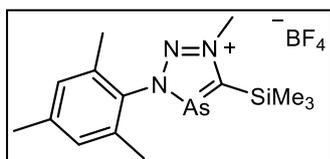
¹H-NMR (500 MHz, DCM-d₂) δ [ppm] = 10.27 (s, 1H), 7.52 – 7.47 (m, 5H), 5.76 (s, 2H), 4.52 (s, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, DCM-d₂) δ [ppm] = 181.6, 134.2, 130.7, 130.2, 130.3, 62.1, 44.9.

¹⁹F-NMR (471 MHz, DCM-d₂) δ [ppm] = -149.0, -149.1.

ESI-TOF (m/z): 236.0180 g/mol (berechnet 236,0163 g/mol) C₉H₁₁AsN₃⁺ [M].

3-Mesityl-1-methyl-5-(trimethylsilyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaarsolenium Tetrafluoroborat (**43**)



43 wurde nach AAV1 hergestellt ausgehend von Triazaarsol **31** (1.0 g, 3.1 mmol, 1.0 Äq.) und Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat (0.6 g, 4.1 mmol, 1.3 Äq.) in DCM (20 mL) und es wurde für 30 h gerührt. Abweichend von AAV1 wurde von der Reaktionslösung das Lösungsmittel nicht entfernt, sondern die rote Reaktionslösung wurde inert über Celite filtriert, um geringe Mengen eines farblosen Feststoffs abzufiltrieren. Vom klaren roten Filtrat wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und **43** verblieb als geschäumter, amorpher oranger Feststoff (1.1 g, 2.7 mmol, 85%).

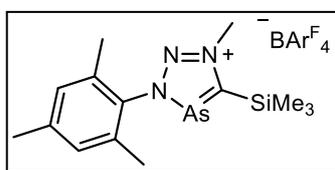
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM-d_2) δ [ppm] = 7.09 (s, 2H), 4.66 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.07 (s, 6H), 0.66 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DCM-d_2) δ [ppm] = 204.4, 141.9, 136.9, 133.7, 130.2, 45.5, 21.18, 17.8, -0.6.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, DCM-d_2) δ [ppm] = -148.8, -150.7.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, DCM-d_2) δ [ppm] = -3.0.

3-Mesityl-1-methyl-5-(trimethylsilyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaarsolenium Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**48**)



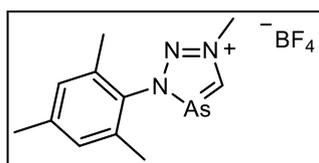
Zu dem Triazaarsolenium Tetrafluoroborat **43** (0.10 g, 0.24 mmol, 1.0 Äq) und Natrium Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (0.21 g, 0.24 mmol, 1.0 Äq) wurde DCM (2 mL) gegeben. Es wurde für 5 min bei Raumtemperatur leicht geschüttelt und die orange-

rötliche Lösung über einen Whatman Glasfaserfilter filtriert, um entstandenes NaBF_4 zu entfernen. Nach Entfernen des Lösungsmittels vom Filtrat im Hochvakuum verbleibt das Produkt als hochviskoses Öl. Bedingungen für die Kristallisation: Der Rückstand wurde zunächst mit Fluorbenzol (1.0 mL) gelöst und dann wurde langsam *n*-Pentan hinzugegeben bis langsam ein Feststoff ausfiel. Zur Nukleationsunterstützung wurde mit einer Glaspipette im Schlenkkolben an der Glaswand gekratzt, worauf hin eine rasche Kristallisation einsetzte. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, filtriert und zur Kristallisation bei $T = 8\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht in den Kühlschrank gestellt, worauf hin farblose Kristalle von **48** erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM-d_2) δ [ppm] = 7.76 – 7.67 (m, 8H), 7.56 (s, 4H), 7.12 (s, 2H), 4.63 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.02 (s, 6H), 0.65 (s, 9H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, DCM-d_2) δ [ppm] = -62.7.

3-Mesityl-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsolenium Tetrafluoroborat (**46**)



Eine Lösung des Triazaarsolenium Tetrafluoroborats **43** in trockenem DME wurde für drei Tage bei $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und es verblieb eine orange viskose Masse. Es wurde MeCN hinzugegeben und die braune Lösung über wenig Silica (in einer Glaspipette) mit MeCN gefiltert. Vom gelben Filtrat wird erneut das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und es verbleibt ein gelblicher Feststoff. Eine Ausbeute wurde nicht

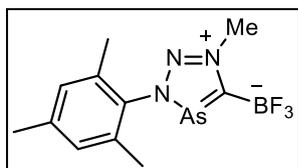
bestimmt, weil neben **46** noch **48** als Nebenprodukt in den NMR-Spektren zu erkennen ware. **46** konnte bisher nicht vollständig aufgereinigt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 10.63 (s, 1H), 7.10 (s, 2H), 4.66 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.04 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 184.3, 141.9, 137.1, 133.6, 130.2, 45.1, 21.2.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 149.1, -149.1.

(3-Mesityl-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol-1-ium-5-yl)trifluoroborate (**48**)



Bei der Synthese von **46** wurde die Bildung von **48** als Nebenprodukt beobachtet. Die Produkte konnten bisher nicht voneinander separiert werden.

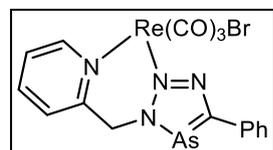
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 7.08 (s, 2H), 4.62 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.02 (s, 6H).

$^{11}\text{B-NMR}$ (129 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 1.44 (q, $^1J_{\text{BF}} = 38.8$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = -139.4 (q, $^1J_{\text{BF}} = 38.9$ Hz).

7.1.6 Synthesen der Komplexverbindungen

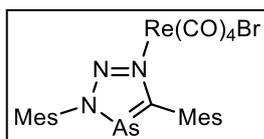
[(**20**)Re(CO) $_3$ Br]



In einem NMR-Young-Tube wurde eine Lösung aus 2-((5-Phenyl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol-3-yl)methyl)pyridin (**20**, 9.0 mg, 0.03 mmol, 1.0 Äq.) und Re(CO) $_5$ Br (12.0 mg, 0.03 mmol, 1.0 Äq.) in DCM- d_2 (0.8 mL) für 3 d bei $T = 70$ °C erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung kristallisierte das Produkt als oranger semikristalliner Feststoff aus. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der verbliebene Feststoff mit wenig DCM gelöst. Bei $T = -21$ °C kristallisierte [(**20**)Re(CO) $_3$ Br] als gelblich-orange Plättchen. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 9.24 (ddd, $J = 5.7, 1.7, 0.7$ Hz, 1H), 8.00 (td, $J = 7.8, 1.7$ Hz, 1H), 7.94 – 7.90 (m, 2H), 7.68 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.53 – 7.46 (m, 4H), 6.34 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 5.83 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H).

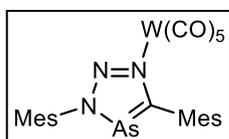
[(29)Re(CO)₄Br]



3,5-Dimesityl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol (**29**, 20.0 mg, 0.05 mmol, 1.0 Äq.) und Re(CO)₅Br (21.0 mg, 0.05 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (3 mL) wurden für 18 h bei $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt und der verbliebene Rückstand zweimal mit *n*-Pentan (1 ml) gewaschen. Nach dem Versuch der Umkristallisation aus MeCN bei $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zersetzte sich das Produkt teilweise und wurde daher nicht weiter aufgearbeitet.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-d₂) δ [ppm] = 7.11 – 7.09 (m, 2H), 7.09 – 7.07 (m, 2H), 2.39 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 2.20 (s, 6H), 2.12 (s, 6H).

[(29- κ N¹)W(CO)₅]



Eine Lösung von W(CO)₆ (0.17 g, 0.49 mmol, 6.0 Äq.) in THF (4 mL) wurde für 45 min mit UV-Licht ($\lambda = 365\text{ nm}$) unter Rühren bestrahlt, wobei sich die Lösung langsam goldgelb färbte. Es wurde eine Lösung von 3,5-Dimesityl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol (**29**, 30 mg, 0.08 mmol, 1.0 Äq.) in THF (4 mL) hinzugetrocft und es wurde für 60 min gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum auf ca. 2 mL einkonzentriert und es wurde Et₂O (6 mL) hinzugegeben. Über Nacht fiel bei $T = -21\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein wenig von einem leicht oranger Feststoff (hauptsächlich W(CO)₆) aus. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff mit Et₂O (2 x 3 mL) gewaschen. Die Lösung und die Waschfraktionen wurden vereinigt und über Nacht stehen gelassen, worauf hin sich die Lösung von gelb nach rot verfärbte. Im Hochvakuum wurde das Lösungsmittel entfernt und der verbliebene rote Feststoff wurde für 1 d bei $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Hochvakuum sublimiert, um verbliebenes W(CO)₆ zu entfernen, welches am Kühlfinger farblose Kristalle bildete. Nachdem sich kein weiteres W(CO)₆ mehr am Kühlfinger abschied wurde der unsublimierte Rückstand mit DCM gelöst und die rote Lösung über Celite filtriert. Durch langsames Verdampfen der DCM-Lösung bei Raumtemperatur in der Glovebox kristallisierte [(**29**- κ N¹)W(CO)₅] als gelbe Nadeln.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-d₂) δ [ppm] = 7.10 (s, 2H), 7.08 (s, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 2.13 (s, 6H), 2.09 (s, 6H).

Na[Co(CO)₃PPh₃]^[232,290]



Eine Lösung von Na[Co(CO)₄] (30 mg, 0.16 mmol, 1.0 Äq.) und PPh₃ (40 mg, 0.16 mmol, 1.0 Äq.) in entgastem und zuvor über Molsieb (4 Å) gelagertem THF (10 mL) wurde in einem Quarzschlenkrohr für 1 h bei Raumtemperatur mit UV-Licht ($\lambda = 275\text{ nm}$) unter Rühren

bestrahlt, worauf hin sich die Lösung orange verfärbt. Die Reaktion war noch unvollständig und es wurde kein Versuch unternommen $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$ zu isolieren.

^{31}P -NMR (162 MHz, THF) δ [ppm] = 63.3 ($\delta\nu_{1/2}$ = 850 Hz).

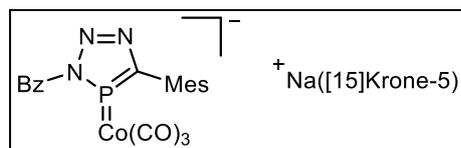
[PPh₄][Co(CO)₄]

$\text{PPh}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ Zu einer Mischung aus $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (75 mg, 0.39 mmol, 1.0 Äq.) und PPh_4Cl (0.152 g, 0.41 mmol, 1.05 Äq.) wurde trockenes und entgastes THF (5 mL) bei Raumtemperatur gegeben. Die Lösung wurde geschüttelt und färbte sich dabei langsam gelb. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde über Celite abfiltriert und der Feststoff wurde einmal mit Et_2O (2 mL) nachgewaschen. Vom gelben Filtrat wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und $[\text{PPh}_4][\text{Co}(\text{CO})_4]$ wurde als hellgelbes Pulver (0.15 g, 0.29 mmol, 38%) erhalten, welches sich in Fluorobenzol, THF und DME löste und unlöslich in Toluol und THF war.

^1H -NMR (400 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 7.95 (ddt, J = 8.5, 5.0, 2.5 Hz, 4H), 7.85 – 7.74 (m, 16H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 23.6.

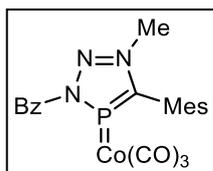
[(**25**)Co(CO)₃][Na([15]Krone-5)]



Zu 3-Benzyl-5-mesityl-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol (**25**, 20 mg, 0.07 mmol, 1.0 Äq.) und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (13 mg, 0.07 mmol, 1.0 Äq.) wurde in der Glovebox Toluol (1 mL)

gegeben und die Suspension wurde für 5 min gerührt. Anschließend wurde DME (1 mL) hinzugetropft und es wurde eine gelbe, fast klare Lösung erhalten, welche für 5 min bei Raumtemperatur gerührt wurde und dann über Celite in einen Schlenkkolben filtriert wurde. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und dann der gelbe Rückstand mit Toluol (1 mL) gewaschen und dann wurde der Feststoff erneut im Hochvakuum getrocknet. Zu 13 mg des gelben Rückstands wurde eine Lösung von [15]Krone-5 (40 mg, 0.18 mmol, Überschuss) in Toluol (1 mL) gegeben und es wurden zur Verbesserung der Löslichkeit einige Tropfen Fluorobenzol hinzugegeben. Es bildete sich eine klare gelbe Lösung mit einer braunen öligen Phase am Boden. Nach zwei Wochen bei $T = -35$ °C kristallisierte $[(\mathbf{25})\text{Co}(\text{CO})_3][\text{Na}([15]\text{Krone-5})]$ als grüne Nadeln aus dem Öl. Der Komplex ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und konnte bisher nur durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

(3-Benzoyl-5-mesityl-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphospholenium)tricarboxylcobalt(-I) (**51**)



3-Benzyl-5-mesityl-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphospholenium Tetrafluoroborat (**38**, 0.25 g, 0.63 mmol, 1.0 Äq.) und Na[Co(CO)₄] (122 mg, 0.63 mmol, 1.0 Äq.) wurden als Feststoffe bei Raumtemperatur zusammengegeben und es wurde Toluol (3 mL) hinzugegeben und die Suspension wurde für ca. 1 h gerührt. Die

Lösung färbte sich dabei langsam rot unter leichter Gasentwicklung. Um die Löslichkeit der Edukte zu verbessern und dadurch die Reaktionsdauer zu verkürzen, wurde DME (4 Tropfen) hinzugegeben, worauf hin sich die Lösung rasch tiefrot färbte und es wurde anschließend für weitere 2 h gerührt. Es wurde *n*-Pentan (3 mL) hinzugegeben, um entstandenes NaBF₄ vollständig auszufällen. Die Lösung wurde über Celite filtriert und vom tiefroten, klaren Filtrat wurde anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der feste, dunkle, fast schwarze Rückstand wurde mit *n*-Pentan (5 mL) versetzt und dann mittels Ultraschalleinwirkung und Rühren suspendiert. Nachdem sich der Feststoff abgesetzt hatte, wurde das *n*-Pentan abdekantiert und der Rückstand erneut im Hochvakuum getrocknet. **51** wurde als rötlich-brauner Feststoff (0.24 g, 0.54 mmol, 85%) erhalten. Um geeignete Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten, wurde zunächst aus **51** (5 mg, 0.01 mmol) eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung in Fluorbenzol/*n*-Pentan (Verhältnis 1:1) hergestellt und die Lösung anschließend über Celite gefiltert. Nach 48 h bei *T* = -21 °C kristallisierte **51** als mikrokristalliner roter Feststoff. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und verworfen, der verbliebene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet und anschließend wurde wenig CS₂ (ca. 0.05 - 0.10 mL) hinzugegeben. Aus der tiefroten Lösung kristallisierte bei *T* = -35 °C **51** als orange-rote Plättchen.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-d₂) δ [ppm] = 7.54 – 7.47 (m, 2H), 7.46 – 7.34 (m, 3H), 7.05 (s, 2H), 5.45 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 3.74 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.10 (s, 6H).

¹H{³¹P}-NMR (400 MHz, DCM-d₂) δ [ppm] = 7.52 – 7.48 (m, 2H), 7.47 – 7.28 (m, 3H), 7.05 (s, 2H), 5.45 (s, 2H), 3.74 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.10 (s, 6H).

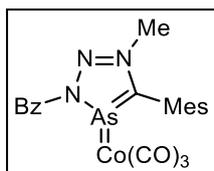
¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈) δ [ppm] = 7.56 – 7.47 (m, 2H), 7.42 – 7.27 (m, 3H), 7.07 – 7.00 (m, 2H), 5.48 (d, *J*=7.9, 2H), 3.79 (d, *J*=0.8, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.11 (s, 6H).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, *T* = -70 °C, DCM-d₂) δ [ppm] = 225.0 (δν_{1/2} = 205 Hz).

⁵⁹Co-NMR (95 MHz, *T* = -70 °C, DCM-d₂) δ [ppm] = -3029 (δν_{1/2} = 210 Hz).

EI-MS (*m/z*): 453.0665 g/mol (berechnet 453.0653 g/mol) C₂₁H₂₁CoN₃O₃P*⁺ [M]^{*+}.

(3-Benzoyl-5-mesityl-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsolenium)tricarbonylcobalt(-I) (**52**)



3-Benzyl-5-mesityl-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsolenium Tetrafluoroborat (**40**, 0.25 g, 0.57 mmol, 1.0 Äq.) und Na[Co(CO)₄] (110 mg, 0.57 mmol, 1.0 Äq.) wurden als Feststoffe bei Raumtemperatur zusammengegeben und es wurde Toluol (3 mL) hinzugegeben und die Suspension wurde für ca. 3 h gerührt. Die

Lösung färbte sich dabei langsam tiefrot unter leichter Gasentwicklung. Es wurde *n*-Pentan (3 mL) hinzugegeben, um entstandenes NaBF₄ vollständig auszufällen. Die Lösung wurde über Celite filtriert, dann wurde mit einer *n*-Pentan/Toluol Mischung (15 ml, Verhältnis 1:1) nachgewaschen und vom tiefroten, klaren Filtrat wurde anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der feste, dunkle, fast schwarze Rückstand wurde mit *n*-Pentan (2 mL) versetzt und dann mittels Ultraschalleinwirkung und Rühren suspendiert. Nachdem sich der Feststoff abgesetzt hatte, wurde das *n*-Pentan abdekantiert und der Rückstand erneut im Hochvakuum getrocknet. **52** wurde als rötlicher Feststoff (0.16 g, 0.33 mmol, 58%) erhalten. Um geeignete Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten, wurde zu **52** *n*-Pentan (8 mL) gegeben und für 1 h gerührt. Die Lösung färbte sich dabei langsam leicht rötlich und ging nur sehr wenig Feststoff in Lösung. Anschließend wurde über Celite filtriert und im Hochvakuum auf ca. 1/3 des Volumens eingengt. Durch langsames Abkühlen und Lagerung der Lösung bei $T = -21$ °C für 48 h kristallisierte **52** als rote Nadeln.

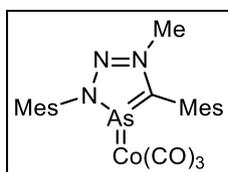
¹H-NMR (400 MHz, DCM-d₂) δ [ppm] = 7.60 – 7.40 (m, 5H), 7.07 (s, 2H), 5.63 (s, 2H), 3.94 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.08 (s, 6H).

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈) δ [ppm] = 7.54 (s, 2H), 7.45 – 7.31 (m, 3H), 7.07 (s, 2H), 5.60 (s, 2H), 3.94 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 2.10 (s, 6H).

⁵⁹Co-NMR (95 MHz, DCM-d₂) δ [ppm] = -2932.

IR (Feststoff) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1984 (s, ν_{Co}), 1904 (br, ν_{Co}).

(3,5-Dimesityl-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsolenium)tricarboxylcobalt(-I) (**53**)



Zu einer Suspension von Na[Co(CO)₄] (26 mg, 0.13 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (4 mL) wurde bei $T = -35$ °C eine Suspension von 3,5-Dimesityl-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaarsolenium Tetrafluoroborat (**41**, 50 mg, 0.13 mmol, 1.0 Äq.) getropft. Die Lösung färbte sich bei Zugabe zunächst lila und beim langsamen

Erwärmen tiefrot. Die Lösung wurde über Celite filtriert und vom tiefroten, klaren Filtrat wurde anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der feste, dunkle Rückstand wurde mit *n*-Pentan (5 mL) versetzt und dann mittels Ultraschalleinwirkung und Rühren suspendiert. Nachdem sich der Feststoff abgesetzt hatte, wurde das *n*-Pentan abdekantiert und der Rückstand

erneut im Hochvakuum getrocknet. **53** wurde als rötlicher Feststoff (57 mg, 0.10 mmol, 77%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Benzol- d_6) δ [ppm] = 6.75 (s, 2H), 6.71 (s, 2H), 2.96 (s, 3H), 2.12 (s, 6H), 2.07 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 2.03 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 198.3, 142.6, 142.2, 138.2, 137.3, 134.5, 130.8, 130.4, 125.9, 41.9, 21.4, 21.3, 20.9, 17.8.

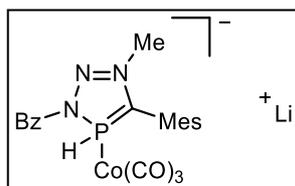
$^{59}\text{Co-NMR}$ (95 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = -2950 ($\delta\nu_{1/2}$ = 400 Hz).

$^{59}\text{Co-NMR}$ (95 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = -2984 ($\delta\nu_{1/2}$ = 175 Hz).

$^{59}\text{Co-NMR}$ (95 MHz, Benzol- d_6) δ [ppm] = -2712 ($\delta\nu_{1/2}$ = 6000 Hz).

IR (Feststoff) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1995 (s, ν_{CO}), 1926 (br, ν_{CO}), 1880 (br, ν_{CO}).

Li[(51)H]

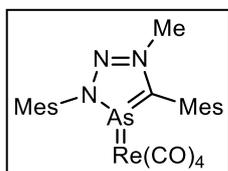


Zu einer Lösung von **51** (30 mg, 0.07 mmol, 1.0 Äq.) in Benzol- d_6 in einem NMR-Young-Tube wurde Super-Hydrid (Lithiumtriethylborhydrid (LiBEt_3), 1 M in THF, 0.13 ml, 0.13 mmol, 2.0 Äq.) bei Raumtemperatur gegeben und die dunkelrote Lösung wurde innerhalb von drei Tagen etwas heller. Das Produkt konnte bisher nicht isoliert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, $T = -70$ °C, DCM- d_2) δ [ppm] = 89.6 ($\delta\nu_{1/2}$ = 411 Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $T = -70$ °C, DCM- d_2) δ [ppm] = 89.5 (d, $^1J_{\text{PH}} = 342$ Hz).

(3,5-Dimesityl-1-methyl-3H-1,2,3,4-triazaarsolenium)tetracarbonylrhenium(-I)



Synthese der $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ THF-Lösung:^[202,291] Zu Natriumstücken (0.21 g, 9.1 mmol, 1.5 Äq.) in Toluol (20 mL) wurde Quecksilber (21.1 g, 105.2 mmol, 5.7 Äq.) gegeben. Durch vorsichtiges Erhitzen mit dem Heizfön und unter Rühren formte sich eine grau-schwarze Suspension. Das Rühren wurde beendet

und es wurde gewartet, bis sich das Natriumamalgam abgesetzt hatte. Das Toluol wurde mit einer Spritze weitestgehend abdekantiert und verworfen und es wurde eine Lösung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (2.0 g, 3.1 mmol, 1.0 Äq.) in THF (20 mL) auf das Amalgam gegeben. Unter starkem Rühren bei Raumtemperatur färbte sich die Lösung langsam von gelblich nach rot. Es wurde für 3 d gerührt und nach dem Absetzen aller Partikel wurde die überstehende rote klare Lösung in ein neues Gefäß in der Glovebox transferiert. Von dieser Reaktionslösung wurde ein Teil (0.2 mL) für den nächsten Reaktionsschritt verwendet. Von der restlichen Lösung wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum

entfernt und dann wurde der Rückstand für weitere 4 h bei $T = 40\text{ °C}$ im Hochvakuum getrocknet. $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ (2.2 g) wurde als gelb-oranger, feiner Feststoff erhalten, welcher entsprechend einer NMR-spektrometrischen Untersuchung noch erwartungsgemäß THF enthielt.^[202]

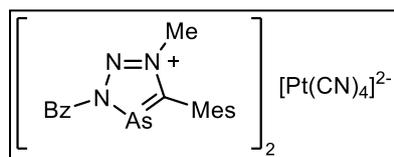
IR (Feststoff, $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1910 (s, ν_{CO}), 1846 (sh, ν_{CO}), 1796 (br, ν_{CO}).

Synthese von (3,5-Dimesityl-1-methyl-3H-1,2,3,4-triazaarsolenium)tetracarbonylrhenium(-I): Von der im ersten Schritt erhaltenen THF-Lösung (0.2 ml, Überschuss) wurde in einem NMR-Young-Tube das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und es wurde anschließend zunächst 3,5-Dimesityl-1-methyl-3H-1,2,3,4-triazaarsolenium Tetrafluoroborat (**41**, 8 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq.) und dann Benzol- d_6 (0.55 mL) hinzugegeben. Nach der Lagerung der roten Reaktionslösung für 6 d bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen zersetzte sich das Produkt und konnte nicht isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Benzol- d_6) δ [ppm] = 6.77 (s, 2H), 6.64 (s, 2H), 3.13 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.78 (s, 6H), 1.72 (s, 6H).

Di-(3-benzoyl-5-mesityl-1-methyl-3H-1,2,3,4-triazaarsolenium)tetracyanoplatinat(II)

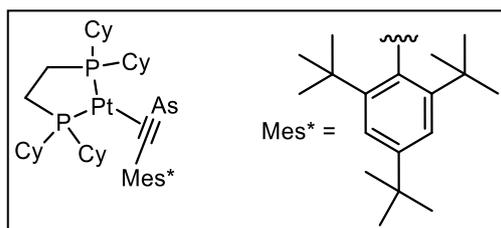
(**49**)



3-Benzoyl-5-mesityl-1-methyl-3H-1,2,3,4-triazaarsolenium Tetrafluoroborat (**40**, 38 mg g, 0.085 mmol, 1.0 Äq.) und $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (14 mg, 0.043 mmol, 1.0 Äq.) wurden bei

Raumtemperatur jeweils in DME (1.5 mL) suspendiert und dann zusammen gegeben und anschließend wurde für 1 h gerührt. Von der farblosen Lösung mit farblosem Niederschlag wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und es verblieb ein farbloser Feststoff. Es wurde DCM (2 mL) hinzuge tropft und anschließend wurde die schwach gelbliche Lösung über Celite filtriert, um den farblosen Niederschlag abzufiltrieren. Vom klaren Filtrat wurde erneut das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und es verblieb eine fast farblosen viskose Masse. Es wurde mit *n*-Pentan (3 mL) gewaschen und es wurden erneut im Hochvakuum Lösungsmittelreste entfernt. Zu dem Rückstand wurde Toluol (5 mL) gegeben, wodurch sich ein Großteil löste. Nach 48 h bei $T = 8\text{ °C}$ kristallisierte **49** als lange farblose Nadeln. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt, weil zuvor ein Teil der Reaktionslösung zum Finden einer geeigneten Aufarbeitungsmethode verbraucht wurde.

[(dcype)Pt(Mes*-CP)] (**19**)



Die Synthese wurde nach einer leicht modifizierten Vorschrift für die analogen Phosphaalkin- π -Komplexe von Müller *et al.* durchgeführt.^[36] In der Glovebox wurde zu den auf $T = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Feststoffen von Pt(COD)₂ (10.0 mg, 0.024 mmol, 1.00 Äq.) und 1,2-

Bis(dicyclohexylphosphino)ethan (dcype, 9.8 mg, 0.023 mmol, 0.95 Äq.) auf $T = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühltes Toluol (2 mL) gegeben. Die Lösung wurde für 15 min unter Lichtausschluss gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nachdem der Feststoff vollständig gelöst war und eine gelbe Lösung erhalten wurde, wurde eine $T = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalte Lösung des 2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1-arsaalkins (8.0 mg, 0.024 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (1 mL) hinzuge tropft. Die Lösung färbte sich sofort tief dunkel und wurde anschließend für 23 h bei Raumtemperatur und weiterhin unter Lichtausschluss gerührt. Ein ³¹P{¹H}-NMR der Reaktionslösung zeigte nur einen Umsatz von ca. 85% zu **19**, weshalb noch einmal eine Lösung des 2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1-arsaalkins (1.3 mg, 0.004 mmol, 0.16 Äq.) in Toluol (1 mL) hinzuge tropft wurde. Die Reaktionslösung wurde für 72 h gerührt und ein erneutes NMR zur Reaktionskontrolle bestätigte den quantitativen Umsatz zum Produkt. Es wurde über Celite filtriert und die rötliche Lösung wurde im Hochvakuum auf ca. 1/3 eingengt. Bei $T = -21\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisierte **19** als gelbe Plättchen.

¹H-NMR (700 MHz, Benzol-d₆) δ [ppm] = 7.59 (d, $J = 0.8$ Hz, 2H), 1.81 (s, 18H), 1.48 (s, 9H), 2.15 – 0.79 (m, 48H).

¹³C{¹H}-NMR (176 MHz, Benzol-d₆) δ [ppm] = 144.2, 144.0 (d, $J = 6.1$ Hz), 141.1 (d, $J = 4.5$ Hz), 120.7, 38.4, 36.1 (d, $J = 21.7$ Hz), 35.0 (d, $J = 21.0$ Hz), 34.8, 33.4, 32.2, 30.2, 29.7, 29.3, 28.8 (d, $J = 4.5$ Hz), 27.6 – 27.1 (m), 26.7, 26.3, 24.6 – 23.6 (m). Das ¹³C{¹H}-NMR-Signal des sp-C-Atoms konnte, vermutlich konzentrationsbedingt, nicht detektiert werden.

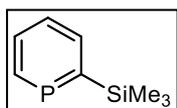
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, no solvent) δ [ppm] = 72.5 (d, ²J_{P,P} = 30.6, ¹J_{P,Pt} = 2856 Hz, dcype), 60.6 (d, ²J_{P,P} = 30.7, ¹J_{P,Pt} = 3394 Hz, dcype).

7.1.7 Synthesen der Phosphinine

2,4,6-Triphenylphosphinin, 4-Phenyl-2,6-di(2-tolyl)phosphinin und 2,6-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-4-phenylphosphinin wurden nach der Pyryliumsalzroute^[15] hergestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dabei erstmals die Synthesen dieser Phosphinine unter Mikrowellenbedingungen durchgeführt und die dazu entsprechenden Synthesebedingungen gefunden und optimiert. Im Vergleich zu den klassischen Bedingungen verbesserten sich die Reaktionszeiten, der synthetische Aufwand und z.T. die Ausbeuten wesentlich. Friedrich Wossidlo verwendete diese Methode zur

Herstellung weiterer Phosphinine. Eine ausführliche Diskussion der gesammelten Ergebnisse und die Synthesevorschriften finden sich in seiner Dissertation und werden an dieser Stelle nicht wiederholt.^[292] Für die Synthesen der Phosphabarrelene 2,4,10-Triphenyl-4*H*-1,4-ethenophosphinolin und 4-Phenyl-2,10-di(2-tolyl)-4*H*-1,4-ethenophosphinolin wurde ebenfalls ein im Vergleich zur Literaturvorschrift effizienteres Syntheseprotokoll unter Mikrowellenbedingungen gefunden. Eine umfassende Beschreibung dieser und weiterer Ergebnisse sind ebenfalls in Friedrich Wossidlos Doktorarbeit zu finden.

2-(Trimethylsilyl)phosphinin (54)



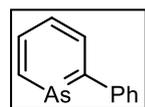
Zu einer Lösung von 2*H*-Pyran-2-on (1.30 g, 13.5 mmol, 1.0 Äq.), DABCO (6.06 g, 54.1 mmol, 4.0 Äq.) und suspendiertem KI (13.5 g, 81.1 mmol, 6.0 Äq.) in DME (30 mL) wurde bei $T = 90\text{ °C}$ unter Rückfluss innerhalb von 1 h eine Lösung von Dichloro((trimethylsilyl)methyl)phosphan (5.06 g, 27.0 mmol, 2.0 Äq.) in DME (23 mL) zugetropft. Nachdem die Lösung für weitere 45 min refluxiert wurde, wurde das Lösungsmittel bei $T = 0\text{ °C}$ im Hochvakuum entfernt. Der Rest der Aufarbeitung erfolgte zügig, aber nicht inert. Der Rückstand wurde mit *n*-Pentan (ca. 100 mL) suspendiert und anschließend wurde von unlöslichen Salzen über eine Glasfilterfritte abgetrennt und das schwarze Filtrat wurde auf eine Silicasäule (3 x 20 cm) aufgetragen und die Produktfraktion mit *n*-Pentan (800 mL) eluiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und in der Glovebox wurde mit wenig *n*-Pentan (trocken, 5 – 10 mL) über eine Pasteurpipette mit ausgeheiztem Silica erneut filtriert, um **54** zu trocknen. **54** wurde nach Entfernen des Lösungsmittels als gelbliches Öl (333 mg, 1.98 mmol, 15%) erhalten. Die NMR-Spektren stimmen mit den Literaturdaten überein.^[175]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.84 (dd, $J = 36.9, 10.0$ Hz, 1H), 8.08 (dd, $J = 10.1, 7.9$ Hz, 1H), 7.84 (ddd, $J = 10.0, 8.4$ Hz, 7.5, 1H), 7.50 (td, $J = 8.0, 3.0$ Hz, 1H), 0.36 (s, 9H).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 230.5.

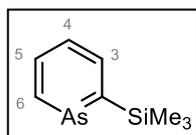
7.1.8 Synthesen der Arsinine

2-Phenylarsinin^[293] (64)



Eine Lösung von Dichloro(phenyl(trimethylsilyl)methyl)arsan (**2**, 0.20 g, 0.65 mmol, 1.0 Äq.), DABCO (73 mg, 0.65 mmol, 1.0 Äq.) und 2*H*-Pyran-2-on (62 mg, 0.65 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (5 mL) wurde in einem Mikrowellendruckgefäß für 20 min bei $T = 180\text{ °C}$ erhitzt und anschließend auf $T = 50\text{ °C}$ und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Um die Edukte vollständig umzusetzen, wurde anschließend weiter für 80 min bei $T = 180\text{ °C}$ erhitzt. Dies führte jedoch zur Zersetzung von **64**.

2-(Trimethylsilyl)arsinin^[176] (**55**)



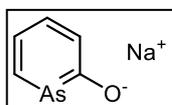
Zu einer Lösung aus 2*H*-Pyran-2-on (2.83 g, 29.5 mmol, 1.0 Äq.) und Dichloro-((trimethylsilyl)methyl)arsan (13.8 g, 59.0 mmol, 2.0 Äq.) in DME (10 mL) in einem dickwandigem Normag Schlenkrohr wurde eine Lösung von DABCO (13.3 g, 118 mmol, 4.0 Äq.) in DME (60 mL) gegeben. Es wurde unter Rühren auf $T = 120\text{ °C}$ erhitzt und in dieser Zeit insgesamt drei Mal der Überdruck vom Reaktionsgefäß vorsichtig kurz abgelassen. Die anfänglich milchig- und später orangetrübe Lösung wurde dann für 18 h bei gleicher Temperatur weiter erhitzt. Das Lösungsmittel wurde vollständig bei $p = 80\text{ mbar}$ und $T = 40\text{ °C}$ entfernt und es verblieb ein schwarzer Rückstand, welcher mit *n*-Pentan (80 mL) suspendiert und auf eine Säule mit ausgeheiztem Silica (3 x 15 cm) aufgetragen wurde. Chromatographie mit reinem *n*-Pentan (500 mL) ergab eine klare, gelbe Fraktion, welche bei $p = 380\text{ mbar}$ vom Lösungsmittel befreit wurde und das Rohprodukt (146 mg, 0.688 mmol, 2.3%) verblieb als gelbe Flüssigkeit. Durch eine Kolben zu Kolben Kondensation im statischen Vakuum (Kolben 1: $T = 80\text{ °C}$, Auffangkolben: $T = -196\text{ °C}$) und nach Entfernung weiterer *n*-Pentanrückstände bei $p = 380\text{ mbar}$ für 2 h wurde das reine 2-Me₃Si-Arsinin (**55**) (115 mg, 0.542 mmol, 1.8%) als schwach gelbe Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-d₂) δ [ppm] = 9.94 (dt, ³ $J_{(\text{H-6}, \text{H-5})} = 10.2\text{ Hz}$, ⁴ $J_{(\text{H-6}, \text{H-4})} = 1.2\text{ Hz}$, 1H, **H-6**), 8.21 (ddd, ³ $J_{(\text{H-4}, \text{H-3})} = 8.4\text{ Hz}$, ³ $J_{(\text{H-4}, \text{H-5})} = 8.4\text{ Hz}$, ⁴ $J_{(\text{H-4}, \text{H-6})} = 1.2\text{ Hz}$, 1H, **H-4**), 7.90 (ddd, ³ $J_{(\text{H-5}, \text{H-6})} = 10.2\text{ Hz}$, ³ $J_{(\text{H-5}, \text{H-4})} = 8.4\text{ Hz}$, ⁴ $J_{(\text{H-5}, \text{H-3})} = 1.2\text{ Hz}$, 1H, **H-5**), 7.59 (td, ³ $J_{(\text{H-3}, \text{H-4})} = 8.4\text{ Hz}$, ⁴ $J_{(\text{H-3}, \text{H-5})} = 0.7\text{ Hz}$, 1H, **H-3**), 0.38 (s, 9H, **SiMe₃**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DCM-d₂) δ [ppm] = 186.6, 168.7, 137.5, 132.7, 126.8, -0.3.

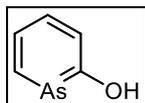
²⁹Si{¹H}-NMR (101 MHz, DCM-d₂) δ [ppm] = -0.1.

Natriumarsinin-2-olat (**62**)



Zu der roten Lösung von Na(Dioxan)_{1.8}(As≡C-O) (0.16 g, 0.56 mmol, 1.0 Äq.) in DME (5 mL) wurde bei Raumtemperatur 2*H*-Pyran-2-on (60 mg, 0.62 mmol, 1.1 Äq.) gegeben und anschließend wurde für 18 h bei $T = 90\text{ °C}$ unter Rühren refluxiert, worauf hin sich die Lösung trübte und dunkel wurde. Das Lösungsmittel wurde am Hochvakuum entfernt und der Rückstand dabei leicht mit dem Heizfön erwärmt. Anschließend wurde der braune Rückstand mit Et₂O (1 x 4 mL, 1 x 2 mL) gewaschen dann im Hochvakuum getrocknet. Es verblieb ein braunes, in den gängigen organischen Lösungsmitteln schwer lösliches Pulver, welches wahrscheinlich **62** enthielt. Aufgrund der Schwerlöslichkeit konnte die Reinheit und Identität und damit auch die Ausbeute nicht exakt festgestellt werden. Das erhaltene Produkt wurde anschließend direkt für die Synthese des 2-Hydroxyarsinins (**63**) verwendet.

2-Hydroxyarsinin (**63**)



In einem Normag Schlenkkolben wurde das zuvor hergestellte Natriumarsinin-2-olat (**62**) in Et₂O (5 mL) suspendiert und mit HCl (0.44 mL, 0.88 mmol, 2 M in Et₂O, Überschuss) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Wird für die Synthese von **62** eine Ausbeute von 100% (0.56 mmol **62**) angenommen, so entspräche dies einem 1.6-fachen Überschuss von HCl. Über Nacht färbte sich die Et₂O-Lösung gelb und es war noch etwas bräunlicher Feststoff verblieben. Die Lösung wurde über einen Whatman Glasfaserfilter filtriert und der braune Rückstand im Filter mit Et₂O (2 x 2 mL) nachgewaschen. Zunächst wurde vom Filtrat bei 10 mbar das Lösungsmittel entfernt und anschließend wurde noch im Hochvakuum verbliebenes Lösungsmittel entfernt. **63** wurde als gelbes Öl erhalten, welches noch mit 2*H*-Pyran-2-on verunreinigt war.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-d₂) δ [ppm] = 9.55 – 9.44 (m, 1H), 7.62 – 7.50 (m, 2H), 7.17 – 7.11 (m, 1H).

7.1.9 Synthesen der Komplexverbindungen von Phosphininen

UV-Lichtquellen: Für die Aktivierung von Na[Co(CO)₄] wurden verschiedene UV-A und UV-C Lichtquellen verwendet. Für Bestrahlungen mit $\lambda_{\text{peak}} = 365$ nm wurde eine 100W Blak-Ray *B100 AP* UV-Lampe oder eine Qioptiq LED ML3-UV365 LED-UV-Lampe verwendet. Für die Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 275 nm wurden vier UV-C LEDs (Typ: OSLO UV 3636 Modell: *SU CULDN1.VC*, $\lambda_{\text{peak}} = 275$ nm, Strahlungsfluss (eine LED): typ. 42 mW, $\Sigma_{\text{Strahlungsfluss-4LEDs}}$: ca. 168 mW) der Firma Osram verwendet. Die LED-SMDs (Surface-mounted device, deutsch: oberflächenmontiertes Bauelement) wurden mit der Lötpaste *SMD291AX* der Firma Chipquik und der Reflow Methode auf eine entsprechend geätzte Leiterplatte aufgebracht. Um die Betriebstemperatur der LED-SMDs nicht zu überschreiten, wurde die Leiterplatte auf einen wasserkühlbaren Kupferblock befestigt. Jeweils zwei LED-SMDs wurden in Reihe geschaltet und jedes Paar wurde mit einem *RACD04-350* LED-Treiber (Konstantstrom-LED-Treiber, 4 W, 350 mA) der Firma Recom betrieben. Die Versorgung der zwei LED-Treiber mit Wechselstrom (230 V) wurde parallelgeschaltet und kann durch einen Kippschalter an- und abgeschaltet werden. Abbildung 7.1 zeigt ausgewählte Schritte der Konstruktion der LED-Lichtquelle und den aktiven Betrieb der Lampe. Teilweise wurde auch eine UV-C LED-Lichtquelle mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{peak}} = 285$ nm (eine LED-SMD, Typ: LG 6060 Series 285 nm Modell: *LEUVA66H70HF00*, Strahlungsfluss: typ. 70 mW) verwendet, welche freundlicherweise durch die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Sebastian Hasenstab-Riedel zur Verfügung gestellt wurde.

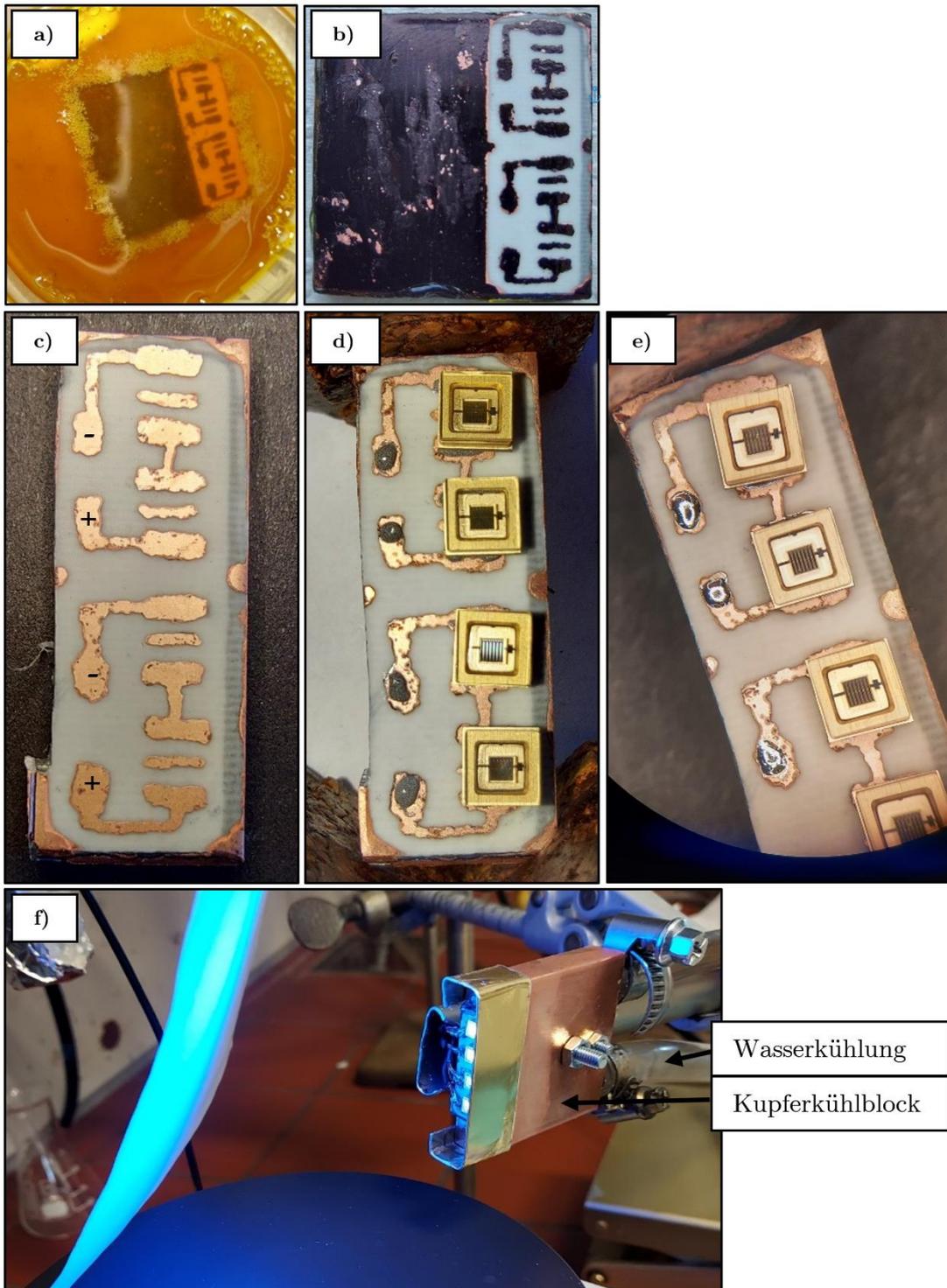
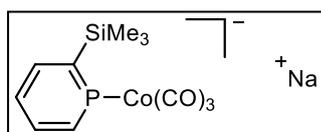


Abbildung 7.1: a) Ätzen der Leiterplatte in einem wässrigen FeCl_3/HCl Bad, nicht zu ätzende Flächen sind mit einem schwarzen Permanentmarker markiert und dadurch geschützt, b) geätzte Leiterplatte, c) gereinigte und zugeschnittene Leiterplatte mit Markierung der Plus- und Minuspole, d) Lötpaste und LED-SMDs auf der Leiterplatte vor dem Reflow-Verfahren, e) Leiterplatte durchs Mikroskop betrachtet nach dem Reflow-Verfahren, f) LED-Lampe im Betrieb vor einem Blatt Papier, an dem Kühlkörper wurde ein Metallrohr angebracht zur erleichterten Anbringung an eine Stativklemme. Die an die Leiterplatte angeschlossenen Leiter sind durch das Metallrohr geleitet und durch eine Zugentlastung (nicht gezeigt) gesichert. Ein Blech an der Vorderseite schützt die Leiterplatte und die LED-SMDs vor mechanischen Einwirkungen und fokussiert (in begrenztem Maße) die Lichtstrahlung.

Natrium-Tricarbonyl-(2-(trimethylsilyl)phosphinin)cobaltat(-I) ($[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$)



Methode 1: In einem Normag Schlenkrohr wurde eine gelbe Lösung von 2-(Trimethylsilyl)phosphinin (**54**, 30 mg, 0.18 mmol, 1.0 Äq.) und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (33 mg, 0.17 mmol, 0.95 Äq.) in trockenem und entgastem THF (10 mL) auf $T = -196\text{ °C}$ gekühlt und die Gasphase wurde im Hochvakuum entfernt. Anschließend wurde das weiterhin unter Unterdruck stehende Reaktionsgefäß wieder auf Raumtemperatur erwärmt. Ein mit Wasser gefülltes Becherglas wurde mittels Kryostaten auf eine Temperatur von $T = 10 - 14\text{ °C}$ temperiert und diente als Kältebad für des Reaktionsschlenkrohr während der anschließenden Bestrahlung (UV-Licht, $\lambda_{\text{peak}} = 365\text{ nm}$, 100 W Blak-Ray *B100 AP*) der Reaktionslösung für 82 h. Während der Zeit färbte sich die Reaktionslösung zunehmend rot und alle 24 h wurde im Vakuum die Gasphase über der Lösung wie zu Beginn entfernt, um entstandenes Kohlenstoffmonoxid zu entfernen. Nach der Bestrahlung wurde im Hochvakuum das Lösungsmittel entfernt und anschließend der Rückstand mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und es verblieb ein oranges Pulver. In der Glovebox wurde der Feststoff in THF (2 mL) gelöst und über eine Kombination von Celite und einem Whatman-Glasfaserfilter gefiltert. Vom Filtrat wurde erneut das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und abermals im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt ($[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$) konnte nicht vollständig von nicht umgesetzten $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und geringen Mengen eines weiteren Nebenprodukts (vermutlich zweifach substituierter Komplex) abgetrennt werden. Im NMR-Spektrum waren zusätzlich Spuren von **54** zu erkennen.

Methode 2: Eine Lösung von 2-(Trimethylsilyl)phosphinin (**54**, 15 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (17 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem und entgastem THF (4 mL) wurde in einem Quarzschlenkrohr unter Rühren für 1 h mit einer LED-UV-C Lichtquelle ($\lambda_{\text{peak}} = 285\text{ nm}$, Strahlungsfluss: typ. 70 mW) bestrahlt. Die Lösung färbte sich von gelb nach tiefrot. Ein NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte einen Umsatz zu $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ von 80%. Die Reaktionslösung wurde nicht weiter aufgearbeitet.

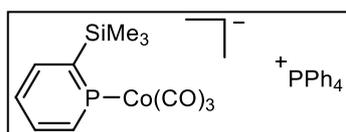
Methode 3 (erster Schritt der Synthese von $[(\mathbf{54})(\text{CO})_3\text{Co}-\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ oder $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3][\text{PPh}_4]$): Eine Lösung von 2-(Trimethylsilyl)phosphinin (**54**, 17 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (21 mg, 0.11 mmol, 1.1 Äq.) in trockenem und entgastem THF (5 mL) wurde in einem Quarzschlenkrohr unter Rühren für 50 min bei Raumtemperatur mit einer LED-UV-C Lichtquelle ($\lambda_{\text{peak}} = 275\text{ nm}$, Strahlungsfluss: typ. 168 mW) bestrahlt. Die anfänglich leicht gelbe Lösung färbte sich tiefrot. Während der Bestrahlung wurde alle 5 min kurz die Gasphase im Vakuum entfernt, um entstandenes Kohlenstoffmonoxid zu entfernen. Dabei wurde darauf geachtet, starke Siedeverzüge zu vermeiden. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung mit drei „freeze-pump-thaw“-Cyclen entgast.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 7.83 (dd, J = 25.6, 10.1 Hz, 1H), 7.54 (dd, J = 18.8, 8.0 Hz, 1H), 7.16 (dddd, J = 16.0, 9.9, 7.9, 1.5 Hz, 1H), 6.65 (td, J = 7.8, 4.6 Hz, 1H) 0.37 (s, 9H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 266.3 ($\delta\nu_{1/2}$ = 2000 Hz)

Tetraphenylphosphonium-Tricarbonyl-(2-(trimethylsilyl)phosphinin)cobaltat(-I)

([(**54**)Co(CO) $_3$][PPh $_4$])

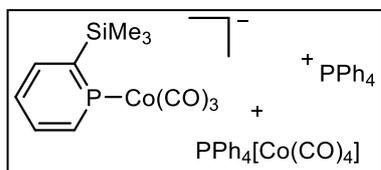


Stoffmengenverhältnis Variante 1: Eine Lösung von 2-(Trimethylsilyl)phosphinin (**54**, 17 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) und Na[Co(CO) $_4$] (21 mg, 0.11 mmol, 1.1 Äq.) in trockenem und

entgastem THF (6 mL) wurde in einem Quarzschlenkrohr unter Rühren für 45 min bei Raumtemperatur mit einer LED-UV-C Lichtquelle (λ_{peak} = **275 nm**, Strahlungsfluss: typ. 168 mW) bestrahlt. Die Lösung färbte sich von schwach gelb nach tiefrot. Während der Bestrahlung wurde alle 5 min kurz die Gasphase im Vakuum entfernt, um entstandenes Kohlenstoffmonoxid zu entfernen. Dabei wurde darauf geachtet, starke Siedeverzüge zu vermeiden. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung mit drei „freeze-pump-thaw“-Cyclen entgast. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und mit einer Transferkanüle auf eine Lösung von PPh $_4$ Cl (41 mg, 0.11 mmol, 1.1 Äq.) in THF (4 mL) kannuliert. Die weiterhin rote Lösung wurde für 30 min gerührt und es war eine schwache Trübung der Lösung zu erkennen. Die Lösung wurde über Nacht bei T = -21 °C gelagert und danach bei Raumtemperatur in der Glovebox über eine Kombination von Celite und einem Whatman Glasfaserfilter filtriert, um NaCl abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieb [(**54**)Co(CO) $_3$][PPh $_4$] als dunkelrotes Öl. Das Produkt [(**54**)Co(CO) $_3$][PPh $_4$] konnte nicht vollständig von geringen Mengen eines weiteren Nebenprodukts (vermutlich zweifach substituierter Komplex) abgetrennt werden. Im NMR-Spektrum waren zusätzlich geringe Spuren von **54** zu erkennen. Aus einer mit Et $_2$ O (13 mL) überschichteten Lösung des Rohprodukts in THF (2.5 mL) kristallisierte bei T = -21 °C innerhalb von einer Woche nur das weitere Nebenprodukt PPh $_4$ [Co(CO) $_4$].

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 7.96 – 7.88 (m, 6H), 7.84 – 7.70 (m, 25H), 7.48 (dddd, J = 18.6, 8.0, 1.5, 0.7 Hz, 1H), 7.03 (dddd, J = 15.8, 10.2, 7.8, 1.5 Hz, 1H), 6.54 (tdd, J = 7.9, 4.6, 0.9 Hz, 1H), 0.35 (s, 9H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 261.3 (ca. $\delta\nu_{1/2}$ = 1800 Hz), 23.0 (PPh $_4^+$).



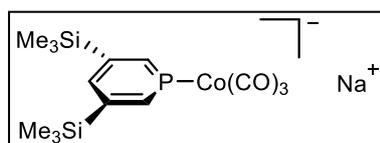
Stoffmengenverhältnis Variante 2: Eine Lösung von 2-(Trimethylsilyl)phosphinin (**54**, 17 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) und Na[Co(CO) $_4$] (40 mg, 0.20 mmol, 2.0 Äq.) in trockenem und entgastem THF (6 mL) wurde in einem Quarzschlenkrohr unter

Rühren für 45 min bei Raumtemperatur mit einer LED-UV-C Lichtquelle ($\lambda_{\text{peak}} = 275 \text{ nm}$, Strahlungsfluss: typ. 168 mW) bestrahlt. Die Lösung färbte sich von schwach gelb nach tiefrot. Während der Bestrahlung wurde alle 5 min kurz die Gasphase im Vakuum entfernt, um entstandenes Kohlenstoffmonoxid zu entfernen. Dabei wurde darauf geachtet, starke Siedeverzüge zu vermeiden. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung mit drei „freeze-pump-thaw“-Cyclen entgast. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und mit einer Transferkanüle auf eine Lösung von PPh_4Cl (75 mg, 0.20 mmol, 2.0 Äq.) in THF (4 mL) kannuliert. Die weiterhin rote Lösung wurde für 30 min gerührt und es war eine schwache Trübung der Lösung zu erkennen. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und es verblieb ein rot-brauner Rückstand. Beim Versuch das Rohprodukt mit Toluol (2.5 mL) zu waschen, färbte sich die Toluolphase schwach gelb und das Rohprodukt verblieb als rotbraunes Öl am Boden. Das Toluol wurde abdekantiert und der Rückstand für 45 min im Hochvakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in THF (4 mL) gelöst bzw. suspendiert und es wurde bei Raumtemperatur in der Glovebox über eine Kombination von Celite und einem Whatman-Glasfaserfilter filtriert, um NaCl abzutrennen. Von der klaren roten Lösung wurde das Lösungsmittel erneut im Hochvakuum entfernt und es wurde eine rotes Öl erhalten. Versuche $[(54)\text{Co}(\text{CO})_3][\text{PPh}_4]$ von dem einzigen NMR-spektroskopisch erkennbaren Nebenprodukt ($\text{PPh}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$) mittels Extraktion oder Kristallisation abzutrennen, waren nicht erfolgreich.

^1H -NMR (400 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 7.96 – 7.91 (m, 12H), 7.85 – 7.72 (m, 44H), 7.49 (dd, $J=18.5, 8.0, 1\text{H}$), 7.03 (dt, $J=16.9, 9.0, 1\text{H}$), 6.55 (td, $J=7.9, 4.4, 1\text{H}$), 0.36 (s, 9H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 261.3 (ca. $\delta\nu_{1/2} = 1800 \text{ Hz}$), 23.0 (PPh_4^+).

Natrium-Tricarbonyl-(3,5-bis(trimethylsilyl)phosphinin)cobaltat(-I) ($[(58)\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$)



Eine Lösung von 3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin, (12 mg, 0.05 mmol, 1.0 Äq.) und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (10 mg, 0.05 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem und entgastem THF (5 mL) wurde in einem

Quarzschlenkrohr unter Rühren für 38 min bei $T = -10 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer LED-UV-C Lichtquelle ($\lambda_{\text{peak}} = 275 \text{ nm}$, Strahlungsfluss: typ. 168 mW) bestrahlt. Die Lösung färbte sich von gelb nach orangerot. Während der Bestrahlung wurde alle 5 min kurz die Gasphase im Vakuum entfernt, um entstandenes Kohlenstoffmonoxid zu entfernen. Dabei wurde darauf geachtet, starke Siedeverzüge zu vermeiden. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung mit drei „freeze-pump-thaw“-Cyclen entgast. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und im Hochvakuum auf ca. 1 mL eingengt. Das NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte ein Umsatz von ca. 93% zum äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Komplex $[(58)\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$. Kristallisation mit Hilfe von [15]-Krone-5

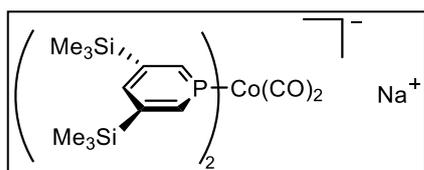
oder durch Adduktbildung mit 1,2-Diodotetrafluorobenzol waren bisher nicht erfolgreich. Zugabe von letzterem führte zur Zersetzung von [(**58**)Co(CO)₃]Na.

¹H-NMR (400 MHz, THF) δ [ppm] = 8.07 (d, ²J_{PH} = 26.7 Hz, 2H), 7.08 (d, ⁴J_{PH} = 5.2 Hz, 1H), 0.22 (s, 18H).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF) δ [ppm] = 242.8 (δν_{1/2} = 1400 Hz).

Natrium-Dicarbonyldi-(3,5-bis(trimethylsilyl)phosphinin)cobaltat(-I)

([(58)₂Co(CO)₂]Na)



Eine Lösung von 3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin, (12 mg, 0.05 mmol, 2.0 Äq.) und Na[Co(CO)₄] Na[Co(CO)₄] (5 mg, 0.03 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem und entgastem THF (4 mL) wurde in einem Quarzschlenkrohr unter Rühren für 5

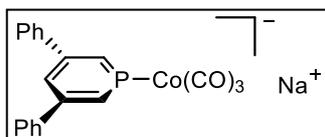
h bei Raumtemperatur mit einer LED-UV-C Lichtquelle ($\lambda_{\text{peak}} = 275 \text{ nm}$, Strahlungsfluss: typ. 168 mW) bestrahlt. Die Lösung färbte sich von gelb über rot nach undurchsichtig dunkelrot. Während der Bestrahlung wurde alle 5-20 min kurz die Gasphase im Vakuum entfernt, um entstandenes Kohlenstoffmonoxid zu entfernen. Dabei wurde darauf geachtet, starke Siedeverzüge zu vermeiden. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung mit drei „freeze-pump-thaw“-CyClen entgast. Das NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte ein Umsatz von ca. 95% zum äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Komplex [(**58**)₂Co(CO)₂]Na. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Es wurde zwei Mal *n*-Pentan (je 0.5 mL) hinzugegeben und wieder im Hochvakuum entfernt. Der bräunliche Rückstand wurde mit Benzol-d₆ gelöst und ein NMR-Spektrum der braunen Lösung zeigte eine starke Zersetzung von [(**58**)₂Co(CO)₂]Na. Das Produkt konnte bisher nicht isoliert werden.

¹H-NMR (400 MHz, THF) δ [ppm] = 8.05 (d, ²J_{PH} = 26.4 Hz, 2H), 7.00 (d, ⁴J_{PH} = 5.0 Hz, 1H), 0.20 (s, 18H).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF) δ [ppm] = 241.0 (δν_{1/2} = 800 Hz).

²³Na-NMR (106 MHz, THF) δ [ppm] = -6.97.

Natrium-Tricarbonyl-(3,5-diphenylphosphinin)cobaltat(-I) [(57)Co(CO)₃]Na



Eine Lösung von 3,5-Diphenylphosphinin (25 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) und Na[Co(CO)₄] (20 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem und entgastem THF (6 mL) wurde in einem Quarzschlenkrohr unter Rühren für 1 h bei $T = -10 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer LED-UV-C Lichtquelle ($\lambda_{\text{peak}} = 275 \text{ nm}$, Strahlungsfluss:

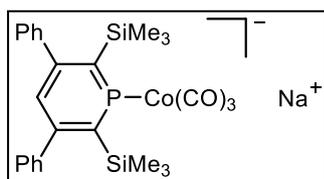
typ. 168 mW) bestrahlt. Die Lösung färbte sich schnell von leuchtend gelb über rot zu tiefdunkelrot. Während der Bestrahlung wurde alle 5 min kurz die Gasphase im Vakuum entfernt, um entstandenes Kohlenstoffmonoxid zu entfernen. Dabei wurde darauf geachtet, starke Siedeverzüge zu vermeiden. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung vom Lösungsmittel im Hochvakuum befreit und anschließend wurde der dunkle Rückstand zum Großteil in THF (0.7 mL) gelöst. Das NMR-Spektrum der Lösung zeigte einen nahezu vollständigen Umsatz zum äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Komplex $[(\mathbf{57})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$. Eine Kristallisation mit Hilfe von [2.2.2]Kryptand war bisher nicht erfolgreich.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF) δ [ppm] = 7.93 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.9$ Hz, 2H), 7.60 (m, 4H), 7.43 – 7.23 (m, 6H), 7.11 (s, 1H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF) δ [ppm] = 246.3 ($\delta\nu_{1/2} = 1000$ Hz).

Natrium-Tricarbonyl-(3,5-Diphenyl-2,6-bis(trimethylsilyl)phosphinin)cobaltat(-I)

$[(\mathbf{56})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$



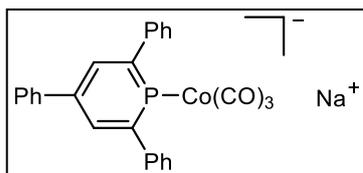
Eine Lösung von 3,5-Diphenyl-2,6-bis(trimethylsilyl)phosphinin (20 mg, 0.05 mmol, 1.0 Äq.) und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (10 mg, 0.05 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem und entgastem THF (6 mL) wurde in einem Quarzschlenkrohr unter Rühren für 19 h bei Raumtemperatur mit

einer LED-UV-C Lichtquelle ($\lambda_{\text{peak}} = 275$ nm, Strahlungsfluss: typ. 42 mW) bestrahlt. Die Lösung färbte sich schnell von leuchtend gelb über rot zu tiefdunkelrot. Während der Bestrahlung wurde anfangs alle 20 min und nach 3 h alle 60 min kurz die Gasphase im Vakuum entfernt, um entstandenes Kohlenstoffmonoxid zu entfernen. Dabei wurde darauf geachtet, starke Siedeverzüge zu vermeiden. Im NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnte nur ein Umsatz von maximal 66% zu $[(\mathbf{56})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ beobachtet werden. Es wurde noch ein weiteres Äquivalent $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (in THF) hinzugegeben und es wurde für 20 h bestrahlt. Ein weiter Umsatz zum Produkt konnte nicht festgestellt werden und $[(\mathbf{56})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$ nicht isoliert werden. Durch die Überlagerung der Edukt- und Produktsignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten die chemischen Verschiebungen nicht vollständig identifiziert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF, *unvollständig*) δ [ppm] = 6.36 (s, 1H, $\text{H}_{\text{PC}_5\text{H}}$), 0.13 (s, SiMe_3 , 18H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF) δ [ppm] = 301.1.

Natrium-Tricarbonyl-(2,4,6-triphenylphosphinin)cobaltat(-I) ($[(\mathbf{59})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Na}$)



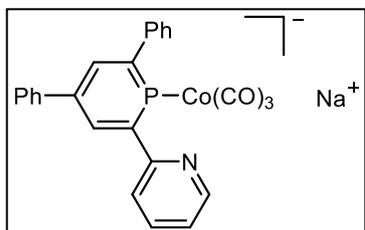
In einem Normag Schlenkrohr wurde eine Lösung von 2,4,6-Triphenylphosphinin (30 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) und Na[Co(CO)₄] (18 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem und entgastem THF (10 mL) auf $T = -196\text{ °C}$ gekühlt und im

Hochvakuum wurde die Gasphase entfernt. Anschließend wurde das weiterhin unter Unterdruck stehende Reaktionsgefäß wieder auf Raumtemperatur erwärmt. Ein mit Wasser gefülltes Becherglas wurde mittels Kryostaten auf eine Temperatur von $T = 8\text{ °C}$ temperiert und diente als Kältebad für das Reaktionsschlenkrohr während der anschließenden Bestrahlung (UV-Licht, $\lambda_{\text{peak}} = 365\text{ nm}$, 100 W Blak-Ray B100 AP) der Reaktionslösung für 94 h. Während der Zeit färbte sich die Reaktionslösung zunehmend rot und ca. alle 24 h wurde im Vakuum die Gasphase über der Lösung wie zu Beginn entfernt, um entstandenes Kohlenstoffmonoxid zu entfernen. Das NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte einen unvollständigen Umsatz zu[(59)Co(CO)₃]Na. In der Reaktionslösung bildeten sich nach ca. 80 h Bestrahlung feine dunkle Partikel. Das Produkt konnte bisher nicht isoliert werden.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF) δ [ppm] = 236.1.

Natrium-Tricarbonyl-(2-(2-pyridyl)-4,6-diphenyl-phosphinin- α P)cobaltat(-I)

([(60)Co(CO)₃]Na)



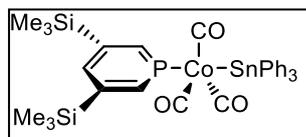
In einem Normag Schlenkrohr wurde eine Lösung von 2-(2-Pyridyl)-4,6-diphenyl-phosphinin (30 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) und Na[Co(CO)₄] (18 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem und entgastem THF (10 mL) auf $T = -196\text{ °C}$ gekühlt und im Hochvakuum wurde die Gasphase entfernt. Anschließend wurde

das weiterhin unter Unterdruck stehende Reaktionsgefäß wieder auf Raumtemperatur erwärmt. Ein mit Wasser gefülltes Becherglas wurde mittels Kryostaten auf eine Temperatur von $T = 8\text{ °C}$ temperiert und diente als Kältebad für des Reaktionsschlenkrohr während der anschließenden Bestrahlung (UV-Licht, $\lambda_{\text{peak}} = 365\text{ nm}$, 100 W Blak-Ray B100 AP) der Reaktionslösung für 109 h. Während der Zeit färbte sich die anfangs gelbe Reaktionslösung zunehmend rot und ca. alle 24 h wurde im Vakuum die Gasphase über der Lösung wie zu Beginn entfernt, um entstandenes Kohlenstoffmonoxid zu entfernen. Im NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte einen unvollständigen Umsatz zu [(60)Co(CO)₃]Na, sowie die Bildung eines zweiten Produkts. Das Produkt konnte bisher nicht isoliert werden

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF) δ [ppm] = 230.3.

Tricarbonyl-(3,5-bis-(trimethylsilyl)phosphinin)(triphenylzinn)cobalt(I)

([(**58**)Co(CO)₃-SnPh₃])



Eine Lösung von 3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin, (24 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) und Na[Co(CO)₄] (38 mg, 0.20 mmol, 2.0 Äq.) in trockenem und entgastem THF (4 mL) wurde in einem Quarzschlenkrohr unter

Rühren für 47 min bei Raumtemperatur mit einer LED-UV-C Lichtquelle ($\lambda_{\text{peak}} = 275 \text{ nm}$, Strahlungsfluss: typ. 168 mW) bestrahlt. Die anfänglich gelbe Lösung färbte sich tiefrot. Während der Bestrahlung wurde alle 5 min kurz die Gasphase im Vakuum entfernt, um entstandenes Kohlenstoffmonoxid zu entfernen. Dabei wurde darauf geachtet, starke Siedeverzüge zu vermeiden. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung mit zwei „freeze-pump-thaw“-Cyclen entgast. Ein ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bestätigte den vollständigen Umsatz zur Zwischenstufe[(**58**)Co(CO)₃]Na. Zur der bei $T = -196 \text{ °C}$ eingefrorenen Reaktionslösung wurde eine Lösung von Ph₃SnCl (77 mg, 0.20 mmol, 2.0 Äq.) in THF (4 mL) gegeben und es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, worauf hin sich die Lösung bräunlich orange färbte und eine Trübung zu erkennen war. Es wurde zunächst das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und dann *n*-Pentan (8 mL) hinzugegeben und es wurde eine braune Lösung mit hellem unlöslichen Feststoff gebildet. Vom Feststoff wurde über einen Whatman Glasfaserfilter abfiltriert. Die nachfolgenden Schritte wurden nicht inert durchgeführt. Es wurde Silica (ca. 0.5 g) hinzugegeben und dann das Lösungsmittel vollständig am Hochvakuum entfernt. Die Silica/Rohproduktmischung wurde auf eine Silicasäule (7 x 1 cm) aufgetragen. Es wurde zuerst eine gelbe Fraktion mit Hexan (230 mL) eluiert und verworfen. Eine zweite gelbe Fraktion wurde mit Hexan/Ethylacetat (4:1, 200 mL) eluiert, von welcher nach dem Entfernen des Lösungsmittels eine gelbe viskose Masse verblieb. Aus dem Rückstand wurde mit *n*-Pentan extrahiert (3 x 2 mL) und von den gesammelten Extraktionsfraktionen, welche das Produkt [(**58**)Co(CO)₃-SnPh₃] enthielten wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. [(**58**)Co(CO)₃-SnPh₃] (36 mg, 0.05 mmol, 49%) wurde als gelbe viskose Masse erhalten.

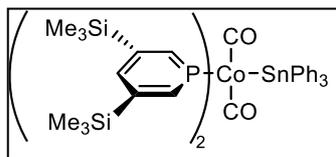
¹H-NMR (400 MHz, DCM-d₂) δ [ppm] = 8.63 (dd, $J = 25.4, 0.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.75 (dt, $J = 7.8, 0.8 \text{ Hz}$, 1H), 7.72 – 7.68 (m, 5H), 7.44 – 7.38 (m, 10H), 0.34 (s, 18H).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-d₂) δ [ppm] = 208.0 ($^2J_{\text{PSn}} = 300 \text{ Hz}$).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DCM-d₂) δ [ppm] = 199.4 (d, $J = 20.8 \text{ Hz}$), 152.9 (d, $J = 18.9 \text{ Hz}$), 152.6 (d, $J = 11.7 \text{ Hz}$), 142.3 (d, $J = 5.0 \text{ Hz}$), 136.8, 135.2 (d, $J = 42.7 \text{ Hz}$), 129.3, 128.9, -1.3.

¹¹⁹Sn-NMR (149 MHz, DCM-d₂) δ [ppm] = 33.4 (d, $^2J_{\text{PSn}} = 300 \text{ Hz}$).

Dicarbonyldi-(3,5-bis-(trimethylsilyl)phosphinin)(triphenylzinn)cobalt(I)

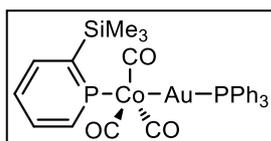


Eine Lösung von 3,5-Bis(trimethylsilyl)phosphinin, (24 mg, 0.10 mmol, 2.0 Äq.) und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (10 mg, 0.05 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem und entgastem THF (4 mL) wurde in einem Quarzschlenkrohr unter Rühren für 5 h bei Raumtemperatur mit einer LED-UV-C Lichtquelle ($\lambda_{\text{peak}} = 275 \text{ nm}$, Strahlungsfluss: typ. 168 mW) bestrahlt. Die anfänglich gelbe Lösung färbte sich tiefrot. Während der Bestrahlung wurde alle 5 min kurz die Gasphase im Vakuum entfernt, um entstandenes Kohlenstoffmonoxid zu entfernen. Dabei wurde darauf geachtet, starke Siedeverzüge zu vermeiden. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung mit drei „freeze-pump-thaw“-Cyclen entgast. Zur der bei $T = -196 \text{ }^\circ\text{C}$ eingefrorenen Reaktionslösung wurde eine Lösung von Ph_3SnCl (19 mg, 0.05 mmol, 1.0 Äq.) in THF (1 mL) gegeben und es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, worauf hin sich die Lösung bräunlich orange färbte und eine Trübung zu erkennen war. Die Reaktionslösung wurde über Celite filtriert und vom klaren roten Filtrat wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Pentan gelöst und es wurde erneut von geringen Mengen eines unlöslichen hellen Feststoffs abfiltriert und anschließend wurde das rote Filtrat zur Trockene im Hochvakuum eingeeengt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rückstands waren Signale von $[(\mathbf{58})\text{Co}(\text{CO})_3\text{-SnPh}_3]$ (15%) und $[(\mathbf{58})_2\text{Co}(\text{CO})_2\text{-SnPh}_3]$ (85%) zu erkennen. Der Versuch das Produktgemisch durch Sublimation zu trennen, führte zur Zersetzung und $[(\mathbf{58})_2\text{Co}(\text{CO})_2\text{-SnPh}_3]$ konnte nicht isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Benzol- d_6) δ [ppm] = 8.75 – 8.64 (m, 4H), 8.00 – 7.94 (m, 5H), 7.69 – 7.59 (m, 2H), 7.24 – 7.12 (m, 20H), 0.08 (d, $J = 1.0 \text{ Hz}$, 36H).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (400 MHz, Benzol- d_6) δ [ppm] = 8.69 (s, 4H), 7.99 – 7.94 (m, 5H), 7.63 (s, 2H), 7.25 – 7.11 (m, 20H), 0.08 (s, 36H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 214.5.



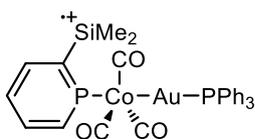
Eine Lösung von 2-(Trimethylsilyl)phosphinin (**54**, 17 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (21 mg, 0.11 mmol, 1.1 Äq.) in trockenem und entgastem THF (5 mL) wurde in einem Quarzschlenkrohr unter Rühren für 50 min bei Raumtemperatur mit einer LED-UV-C Lichtquelle ($\lambda_{\text{peak}} = 275 \text{ nm}$, Strahlungsfluss: typ. 168 mW) bestrahlt. Die anfänglich leicht gelbe Lösung färbte sich tiefrot. Während der Bestrahlung wurde alle 5 min kurz die Gasphase im Vakuum entfernt, um entstandenes Kohlenstoffmonoxid zu entfernen. Dabei wurde darauf geachtet, starke Siedeverzüge zu vermeiden.

Im Anschluss wurde die Reaktionslösung mit drei „freeze-pump-thaw“-Cyclen entgast. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit einer Transferkanüle zu einer Lösung von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ (21 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) in THF (4 ml) gegeben. Die rötlich braune Lösung wurde für 1 h gerührt und dann wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, worauf hin eine braune viskose Masse und wenig weißer Feststoff verblieben. Die braune Masse wurde in DCM gelöst und es wurde über Celite filtriert, um vom entstandenen NaCl abzutrennen. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3\text{-Au}(\text{PPh}_3)]$ wurde als brauner Feststoff erhalten, welcher noch geringe Spuren von unidentifizierten Nebenprodukten enthält. Reines $[(\mathbf{54})\text{Co}(\text{CO})_3\text{-Au-PPH}_3]$ kristallisierte bei $T = -80\text{ °C}$ aus einer DCM/*n*-Pentan Lösung (Verhältnis 1:2) als gelber semikristalliner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM-d_2) δ [ppm] = 7.96 (dd, $J = 23.7, 10.2$ Hz, 1H), 7.84 (dd, $J = 25.8, 8.2$ Hz, 1H), 7.63 – 7.22 (m, 16H), 7.12 (q, $J = 7.2$, 1H), 0.28 (s, 9H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, DCM-d_2) δ [ppm] = 211.8, 42.1 ($^3J_{\text{PP}} = 50.5$ Hz).

EI-MS (m/z): 754.9814 g/mol (berechnet 755.0041 g/mol) $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{AuCoO}_3\text{P}_2\text{Si}^{\bullet+}$ $[\text{M}]^{\bullet+}$



8 Literaturverzeichnis

- [1] J. Heinicke, B. Raap, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 39–50.
- [2] J. Heinicke, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 1–12.
- [3] J. Heinicke, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, 175–178.
- [4] J. Heinicke, A. Tzschach, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1984**, *20*, 347–356.
- [5] R. Richter, J. Sieler, A. Richter, J. Heinicke, A. Tzschach, O. Lindqvist, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *501*, 146–152.
- [6] a) R. J. P. Corriu, J. P. Dutheil, G. F. Lanneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1060–1065; b) G. F. Lanneau, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1986**, *27*, 43–54; c) R. J. Corriu, G. F. Lanneau, D. Leclercq, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1959–1974.
- [7] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy: From Organophosphorus to Phospha-organic Chemistry*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [8] W. M. Haynes (Ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, London, New York, **2017**.
- [9] H. M. Tuononen, R. Roesler, J. L. Dutton, P. J. Ragona, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10693–10706.
- [10] M. Papke, L. Dettling, J. A. W. Sklorz, D. Szieberth, L. Nyulászi, C. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16484–16489.
- [11] L. Kollár, G. Keglevich, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4257–4302.
- [12] a) L. N. Markovski, V. D. Romanenko, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6019–6090; b) M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191–213.
- [13] P. Le Floch, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 627–681.
- [14] F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578–1604.
- [15] G. Märkl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 846–847.
- [16] W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 900–901.
- [17] C. Müller, D. Vogt in *Catalysis by Metal Complexes, Vol. 37* (Eds.: M. Peruzzini, L. Gonsalvi), Springer Netherlands, Dordrecht, **2011**, 151–181.
- [18] J. A. W. Sklorz, C. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 595–606.
- [19] a) F. Mathey, *Dalton Trans.* **2007**, 1861–1868; b) H. Aktaş, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2102–2113.
- [20] L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz, G. Bertrand, *Chem* **2016**, *1*, 147–153.
- [21] G. Märkl, F. Lieb, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 3489–3493.
- [22] P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *88*, 2061–2062.
- [23] J.-C. Guillemin, L. Lassalle, P. Drean, G. Wlodarczak, J. Demaison, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8930–8936.
- [24] G. Märkl, H. Sejpka, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 286–287.
- [25] P. Jutzi, K. Deuchert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 991–992.
- [26] A. J. Ashe, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 153–157.
- [27] A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3293–3295.
- [28] a) M. Arens, W. Richter, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 7094–7096; b) R. N. Dixon, H. M. Lambertson, *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, *25*, 12–33; c) H. Fujiwara, K. Kobayashi, H. Ozeki, S. Saito, A. Ismail Jaman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1045–1051; d) K. D. Hensel, R. A. Hughes, J. M. Brown, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, *91*, 2999–3004; e) P. Jutzi, R. Kroos, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 317–322; f) Y. Monteil, R. Favre, P. Raffin, J. Bouix, M. Vaille, P. Gibart, *J. Cryst. Growth* **1988**, *93*, 159–164.
- [29] G. Pfeifer, M. Papke, D. Frost, J. A. W. Sklorz, M. Habicht, C. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11760–11764.
- [30] O. Mó, M. Yáñez, J.-C. Guillemin, E. H. Riague, J.-F. Gal, P.-C. Maria, C. Dubin Poliard, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4919–4924.
- [31] P. B. Hitchcock, J. A. Johnson, J. F. Nixon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 103–104.

- [32] M. D. Francis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, C. Jones, K. M. A. Malik, *Chem. Commun.* **1996**, 631–632.
- [33] A. Hinz, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8536–8541.
- [34] a) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1484–1508; b) J. F. Nixon, *Endeavour* **1991**, *15*, 49–57.
- [35] J. M. Goicoechea, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16968–16994.
- [36] T. Görlich, D. S. Frost, N. Boback, N. T. Coles, B. Dittrich, P. Müller, W. D. Jones, C. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 19365–19373.
- [37] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1769–1770.
- [38] W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1645–1652.
- [39] S. M. Mansell, M. Green, R. J. Kilby, M. Murray, C. A. Russell, *C. R. Chimie* **2010**, *13*, 1073–1081.
- [40] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2159–2160.
- [41] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 171–174.
- [42] W. Rösch, U. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 39–53.
- [43] A. Chirila, R. Wolf, J. Chris Slootweg, K. Lammertsma, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270–271*, 57–74.
- [44] R. Appel, G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Westerhaus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 197.
- [45] J. C. T. R. B.-S. Laurent, M. A. King, H. W. Kroto, J. F. Nixon, R. J. Suffolk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 755–759.
- [46] E. Fuchs, M. Hermesdorf, W. Schnurr, W. Rösch, H. Heydt, M. Regitz, P. Binger, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *338*, 329–340.
- [47] W. Rösch, T. Facklam, M. Regitz, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3247–3256.
- [48] M. Y. Antipin, A. N. Chernega, K. A. Lysenko, Y. T. Struchkov, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 505–506.
- [49] J. G. Cordaro, D. Stein, H. Rüegger, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6159–6162.
- [50] a) A. Ehlers, J. G. Cordaro, D. Stein, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7878–7881; b) S. K. Furfari, M. C. Leech, N. Trathen, M. C. Levis, I. R. Crossley, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 8131–8143; c) C. J. Hoerger, F. W. Heinemann, E. Louyriac, L. Maron, H. Grützmacher, K. Meyer, *Organometallics* **2017**, *36*, 4351–4354; d) H. Jun, V. G. Young, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10064–10065; e) M. C. Leech, I. R. Crossley, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 4428–4432; f) S. M. Mansell, M. Green, C. A. Russell, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14360–14368; g) N. Trathen, M. C. Leech, I. R. Crossley, V. K. Greenacre, S. M. Roe, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 9004–9007.
- [51] C. J. Hoerger, F. W. Heinemann, E. Louyriac, M. Rigo, L. Maron, H. Grützmacher, M. Driess, K. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1679–1683.
- [52] J.-C. Guillemin, A. Chrostowska, A. Dargelos, T. X. M. Nguyen, A. Graciaa, P. Guenot, *Chem. Commun.* **2008**, 4204–4206.
- [53] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4160–4163.
- [54] F. Tambornino, A. Hinz, R. Köppe, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8230–8234.
- [55] G. Becker, W. Schwarz, N. Seidler, M. Westerhausen, *Z. anorg. allg. Chem.* **1992**, *612*, 72–82.
- [56] a) Y. Lu, H. Wang, Y. Xie, H. Liu, H. F. Schaefer, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6252–6256; b) K. D. Dobbs, J. E. Boggs, A. H. Cowley, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 372–375; c) H. M. Schmidt, H. Stoll, H. Preuss, G. Decker, O. Mundt, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1992**, *262*, 171–185.
- [57] a) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 731–744; b) H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, S. Brownstein, J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 653–654; c) T. A. Cooper, H. W. Kroto, J. F. Nixon, O. Ohashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, *0*, 333–334; d) M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. Simmons, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *42*, 460–461.

- [58] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 16–19.
- [59] a) T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, *1986*, 31–36; b) T. Allspach, *PhD Thesis* **1986**, Universität Kaiserslautern.
- [60] X. Chen, S. Alidori, F. F. Puschmann, G. Santiso-Quinones, Z. Benkő, Z. Li, G. Becker, H.-F. Grützmacher, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1641–1645.
- [61] D. Heift, Z. Benkő, H. Grützmacher, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 831–840.
- [62] R. Suter, Z. Benkő, M. Bispinghoff, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11226–11231.
- [63] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 745–751.
- [64] L. Nyulászi, G. Csonka, J. Réffy, T. Veszprémi, J. Heinicke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 49–55.
- [65] G. Märkl, C. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4503–4506.
- [66] A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 603–606.
- [67] a) L. Nyulaszi, T. Veszpremi, J. Reffy, B. Burkhardt, M. Regitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9080–9084; b) L. Nyulászi, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1229–1246; c) M. Ghalib, P. G. Jones, G. J. Palm, J. W. Heinicke, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 17726–17731; d) B. Niaz, F. Iftikhar, M. K. Kindermann, P. G. Jones, J. Heinicke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 4220–4227; e) M. Ghalib, L. Könczöl, L. Nyulászi, P. G. Jones, G. J. Palm, J. W. Heinicke, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 51–54.
- [68] R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357–369.
- [69] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- [70] a) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599; b) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057–3064.
- [71] B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Lin, G. Jia, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8923–8930.
- [72] Y. Y. C. Y. L. Ko, R. Carrié, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1640–1641.
- [73] G. Märkl, I. Troetsch-Schaller, W. Hözl, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 785–788.
- [74] H.-P. Schrödel, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 89–94.
- [75] W. J. Transue, A. Velian, M. Nava, M.-A. Martin-Drumel, C. C. Womack, J. Jiang, G.-L. Hou, X.-B. Wang, M. C. McCarthy, R. W. Field, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6731–6734.
- [76] G. Pfeifer, *PhD Thesis* **2017**, Freie Universität Berlin.
- [77] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4696–4705.
- [78] S. Himdi-Kabbab, P. Pellon, J. Hamelin, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 349–350.
- [79] P. Pellon, J. Hamelin, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5611–5614.
- [80] G. Märkl, F. Lieb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 733.
- [81] G. Märkl, C. Dörges, T. Riedl, F.-G. Klärner, C. Ludwig, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4589–4592.
- [82] N. Avarvari, P. Le Floch, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11978–11979.
- [83] N. Avarvari, P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, *16*, 4089–4098.
- [84] A. Schmidpeter, H. Klehr, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1484–1487.
- [85] Á. Díaz-Ortiz, A. de Cózar, P. Prieto, A. de La Hoz, A. Moreno, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8761–8764.
- [86] J. A. W. Sklorz, *PhD Thesis* **2016**, Freie Universität Berlin.
- [87] M. Papke, *PhD Thesis* **2019**, Freie Universität Berlin.
- [88] S. L. Choong, A. Nafady, A. Stasch, A. M. Bond, C. Jones, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7775–7780.
- [89] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [90] a) S. Fleming, M. K. Lupton, K. Jekot, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2534–2540; b) B. E. Maryanoff, R. O. Hutchins, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3475–3480.

- [91] D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1998, 1087–1094.
- [92] M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 41–49.
- [93] D. Gudat, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 5896–5907.
- [94] L. D. Hutchins, R. T. Paine, C. F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4521–4523.
- [95] L. D. Hutchins, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Organometallics* **1982**, 1, 1254–1256.
- [96] C. A. Caputo, M. C. Jennings, H. M. Tuononen, N. D. Jones, *Organometallics* **2009**, 28, 990–1000.
- [97] a) A. M. Poitras, S. E. Knight, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 1497–1500; b) A. M. Poitras, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 3074–3079.
- [98] a) N. Burford, B. W. Royan, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3746–3747; b) C. J. Carmalt, V. Lomeli, *Chem. Commun.* **1997**, 2095–2096; c) C. Payraastre, Y. Madaule, J. G. Wolf, T. C. Kim, M.-R. Mazières, R. Wolf, M. Sanchez, *Heteroat. Chem.* **1992**, 3, 157–162.
- [99] N. Burford, T. M. Parks, B. W. Royan, B. Borecka, T. S. Cameron, J. F. Richardson, E. J. Gabe, R. Hynes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8147–8153.
- [100] C. Payraastre, Y. Hadaule, J. G. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 1145–1146.
- [101] S. Burck, J. Daniels, T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, 631, 1403–1412.
- [102] G. Guisado-Barrios, J. Bouffard, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4759–4762.
- [103] P. Mathew, A. Neels, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13534–13535.
- [104] a) J. D. Crowley, A.-L. Lee, K. J. Kilpin, *Aust. J. Chem.* **2011**, 64, 1118; b) R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 755–766; c) J. M. Aizpurua, R. M. Fratila, Z. Monasterio, N. Pérez-Esnaola, E. Andreieff, A. Irastorza, M. Sagartzazu-Aizpurua, *New J. Chem.* **2014**, 38, 474–480; d) B. Schulze, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 2522–2571.
- [105] D. Schweinfurth, N. Deibel, F. Weisser, B. Sarkar, *Nachr. Chem.* **2011**, 59, 937–941.
- [106] K. F. Donnelly, A. Petronilho, M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1145–1159.
- [107] W. Dehaen, V. A. Bakulev (Eds.) *Topics in Heterocyclic Chemistry, Vol. 40*, Springer International Publishing, Cham, **2015**.
- [108] a) S. Burck, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 315–321; b) C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6241–6245; c) C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 5214–5225.
- [109] a) S. Hohloch, C.-Y. Su, B. Sarkar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 3067–3075; b) A. Bolje, S. Hohloch, J. Košmrlj, B. Sarkar, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 15983–15993.
- [110] C. Müller, J. A. W. Sklorz, I. de Krom, A. Loibl, M. Habicht, M. Bruce, G. Pfeifer, J. Wiecko, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 1390–1404.
- [111] J. A. W. Sklorz, S. Hoof, N. Rades, N. de Rycke, L. Könczöl, D. Szieberth, M. Weber, J. Wiecko, L. Nyulászai, M. Hissler, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 11096–11109.
- [112] J. A. W. Sklorz, S. Hoof, M. G. Sommer, F. Weißer, M. Weber, J. Wiecko, B. Sarkar, C. Müller, *Organometallics* **2014**, 33, 511–516.
- [113] J. H. Weinmaier, H. Tautz, A. Schmidpeter, S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 185, 53–68.
- [114] a) K. C. Dash, H. Schmidbaur, A. Schmidpeter, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 46, 167–170; b) J. G. Kraaijkamp, D. M. Grove, G. van Koten, A. Schmidpeter, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2612–2617; c) J. G. Kraaijkamp, G. van Koten, K. Vrieze, D. M. Grove, E. A. Klop, A. L. Spek, A. Schmidpeter, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 256, 375–389.
- [115] P. Kozáček, L. Dostál, A. Růžička, I. Čísařová, Z. Černošek, M. Erben, *New J. Chem.* **2019**, 43, 13388–13397.
- [116] S. L. Choong, C. Jones, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5774–5776.
- [117] S.-P. Chia, Y. Li, C.-W. So, *Organometallics* **2013**, 32, 5231–5234.
- [118] D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 71–106.
- [119] H. Nakazawa in *Adv. Organomet. Chem.*, Elsevier, **2004**, 107–143.
- [120] L. Rosenberg, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 606–626.

- [121] M. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127–148.
- [122] M. W. Bezpalko, A. M. Poitras, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 503–510.
- [123] M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8717–8726.
- [124] D. A. Evers-McGregor, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1918–1929.
- [125] J. Nickolaus, S. H. Schlindwein, M. Nieger, D. Gudat, *Z. anorg. allg. Chem.* **2017**, *643*, 1849–1854.
- [126] J. Nickolaus, D. A. Imbrich, S. H. Schlindwein, A. H. Geyer, M. Nieger, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3071–3080.
- [127] a) D. Förster, J. Nickolaus, M. Nieger, Z. Benkő, A. W. Ehlers, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7699–7708; b) J. Nickolaus, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 3030–3036.
- [128] J. T. Price, M. Lui, N. D. Jones, P. J. Ragogna, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12810–12817.
- [129] M. Gediga, C. M. Feil, S. H. Schlindwein, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11560–11569.
- [130] a) E. C. Alyea, G. Ferguson, J. Malito, B. Ruhl, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3719–3720; b) G. A. Bowmaker, J. D. Cotton, P. C. Healy, J. D. Kildea, S. B. Silong, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1462–1466; c) J.-L. Chen, X.-F. Cao, J.-Y. Wang, L.-H. He, Z.-Y. Liu, H.-R. Wen, Z.-N. Chen, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9727–9740; d) J. I. van der Vlugt, E. A. Pidko, D. Vogt, M. Lutz, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7513–7515.
- [131] S. Burck, M. Nieger, D. Gudat, *Z. anorg. allg. Chem.* **2010**, *636*, 1263–1267.
- [132] M. Mehta, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5445–5450.
- [133] G. Becker, G. Gutekunst, *Z. anorg. allg. Chem.* **1980**, *470*, 144–156.
- [134] G. Becker, G. Gutekunst, H. J. Wessely, *Z. anorg. allg. Chem.* **1980**, *462*, 113–129.
- [135] R. Appel, A. Westerhaus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 556–557.
- [136] G. Märkl, G. Y. Jin, E. Silbereisen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 370–371.
- [137] L. Sander, *Master Thesis* **2021**, Freie Universität Berlin.
- [138] S. K. Patra, G. R. Whittell, S. Nagiah, C.-L. Ho, W.-Y. Wong, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3240–3250.
- [139] W. Samstag, J. W. Engels, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1386–1388.
- [140] R. B. King, J. C. Cloyd, R. H. Reimann, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 972–977.
- [141] C. Elschenbroich, *Organometallics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [142] R. L. Wells, C.-Y. Kwag, A. P. Purdy, A. T. Mcphail, C. G. Pitt, *Polyhedron* **1990**, *9*, 319–327.
- [143] P. P. Phadnis, V. K. Jain, A. Klein, M. Weber, W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *346*, 119–128.
- [144] K. Moriya, M. Simon, R. Mose, K. Karaghiosoff, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10963–10967.
- [145] S. Petriček, A. Demšar, *Polyhedron* **2010**, *29*, 3329–3334.
- [146] A. Crochet, K. M. Fromm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1484–1496.
- [147] a) H. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1920**, *421*, 174–246; b) O. Mundt, G. Becker, H. Stadelmann, H. Thurn, *Z. anorg. allg. Chem.* **1992**, *617*, 59–71.
- [148] H. J. Breunig, M. Denker, K. H. Ebert, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 87–92.
- [149] a) E. V. Avtomonov, K. Megges, S. Wocadlo, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *524*, 253–261; b) R. J. Baker, M. Brym, C. Jones, M. Waugh, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 781–790; c) F. Breitsameter, H.-P. Schrödel, A. Schmidpeter, H. Nöth, S. Rojas-Lima, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, *625*, 1293–1300.
- [150] R. L. Wells, A. P. Purdy, A. T. Mcphail, C. G. Pitt, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 281–288.
- [151] a) L. Horner, P. Beck, V. G. Toscano, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2122–2125; b) C. Hettstedt, P. Köstler, E. Ceylan, K. Karaghiosoff, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 3162–3170.

- [152] S. L. Benjamin, W. Levason, G. Reid, R. P. Warr, *Organometallics* **2012**, *31*, 1025–1034.
- [153] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, D. Bricker, D. R. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8211–8218.
- [154] A. Silvestru, H. J. Breunig, K. H. Ebert, R. Kaller, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 117–121.
- [155] Y. Mourad, A. Atmani, Y. Mugnier, H. J. Breunig, K. H. Ebert, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 47–54.
- [156] M. Nunn, D. Sowerby, D. M. Wesolek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, c45-c46.
- [157] M. Wieber, I. Sauer, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 887–889.
- [158] a) H. Althaus, H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Organometallics* **1999**, *18*, 328–331; b) H. J. Breunig, H. Althaus, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2001**, *168*, 123–128.
- [159] C. Müller, C. N. Iverson, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9718–9719.
- [160] a) H. Petzold, T. Weisheit, H. Görls, H. Breitzke, G. Buntkowsky, D. Escudero, L. González, W. Weigand, *Dalton Trans.* **2008**, 1979–1981; b) D. Escudero, M. Assmann, A. Pospiech, W. Weigand, L. González, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4593–4600; c) D. Escudero, T. Weisheit, W. Weigand, L. González, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9505–9513.
- [161] N. Hasegawa, V. Charra, S. Inoue, Y. Fukumoto, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8070–8073.
- [162] R. Reed, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 399–401.
- [163] G. Bouhadir, R. W. Reed, R. Réau, G. Bertrand, *Heteroat. Chem.* **1995**, *6*, 371–375.
- [164] J. G. Cordaro, D. Stein, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14962–14971.
- [165] S. Rebsdat, D. Mayer in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**.
- [166] L. M. Vallarino, V. L. Goedken, J. V. Quagliano, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 102–107.
- [167] a) H. Bock, M. Bankmann, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, *53*, 167–191; b) M. Brönstrup, J. Gottfriedsen, I. Kretzschmar, S. J. Blanksby, H. Schwarz, H. Schumann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2245–2250; c) E. van Dornshuld, G. S. Tschumper, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 1534–1541.
- [168] E. Yue, L. Dettling, J. A. W. Sklorz, S. Kaiser, M. Weber, C. Müller, *Chem. Commun.* **2021**, *58*, 310–313.
- [169] M. Kleoff, J. Schwan, L. Boeser, B. Hartmayer, M. Christmann, B. Sarkar, P. Heretsch, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 902–907.
- [170] A. Mack, E. Pierron, T. Allspach, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Synthesis* **1998**, *1998*, 1305–1313.
- [171] Y. Y. C. Y. L. Ko, R. Carrié, A. Muench, G. Becker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1634–1635.
- [172] J. A. W. Sklorz, M. Schnucklake, M. Kirste, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2016**, *191*, 558–562.
- [173] R. Appel, U. Kündgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 219–220.
- [174] C. Elschenbroich, J. Kroker, W. Massa, M. Wunsch, A. J. Ashe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 571–572.
- [175] M. H. Habicht, F. Wossidlo, T. Bens, E. A. Pidko, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 944–952.
- [176] A. J. Ashe, W.-T. Chan, T. W. Smith, K. M. Taba, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 881–885.
- [177] L. Dettling, M. Papke, J. A. W. Sklorz, D. Buzsáki, Z. Kelemen, M. Weber, L. Nyulászai, C. Müller, *Manuskript in Bearbeitung* **2022**.
- [178] A. Schmidpeter, C. Leyh, K. Karaghiosoff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 124–125.
- [179] M. H. Habicht, F. Wossidlo, M. Weber, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12877–12883.
- [180] P. Le Floch, D. Carmichael, F. Mathey, *Organometallics* **1991**, *10*, 2432–2436.
- [181] M. Gediga, S. H. Schlindwein, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15718–15722.
- [182] L. Dettling, *Master Thesis* **2019**, Freie Universität Berlin.
- [183] H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2336–2337.

- [184] L. Dettling, C. Müller, *Unveröffentlichte Ergebnisse* **2022**.
- [185] W. P. Norris, R. A. Henry, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 1213–1215.
- [186] S. Araki, Y. Wanibe, F. Uno, A. Morikawa, K. Yamamoto, K. Chiba, Y. Butsugan, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1149–1155.
- [187] S. Araki, K. Yokoi, R. Sato, T. Hirashita, J.-I. Setsune, *J. Heterocyclic Chem.* **2009**, *46*, 164–171.
- [188] W. D. Ollis, C. A. Ramsden in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Elsevier, **1976**, 1–122.
- [189] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041–2045.
- [190] C. Tian, W. Nie, M. V. Borzov, P. Su, *Organometallics* **2012**, *31*, 1751–1760.
- [191] C. M. Breneman, K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361–373.
- [192] F. Martin, H. Zipse, *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 97–105.
- [193] R. J. Hofmann, M. Vlatković, F. Wiesbrock, *Polymers* **2017**, *9*, 534.
- [194] J. R. Gaffen, J. N. Bentley, L. C. Torres, C. Chu, T. Baumgartner, C. B. Caputo, *Chem* **2019**, *5*, 1567–1583.
- [195] H. Böhler, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7489–7499.
- [196] a) U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235–1257; b) M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, K. S. Varma, *Polymer* **1996**, *37*, 4629–4631.
- [197] I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270-271*, 75–88.
- [198] P. Erdmann, L. Greb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114550.
- [199] E. L. Myers, C. P. Butts, V. K. Aggarwal, *Chem. Commun.* **2006**, 4434–4436.
- [200] a) N. A. Yakelis, R. G. Bergman, *Organometallics* **2005**, *24*, 3579–3581; b) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.
- [201] D. B. Kimball, M. M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3338–3351.
- [202] W. Hieber, G. Braun, *Z. Naturforsch. B* **1959**, *14*, 132–133.
- [203] M. Mitoraj, A. Michalak, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 347–355.
- [204] M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962–975.
- [205] A. Moores, T. Cantat, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1493.
- [206] F. Wossidlo, D. S. Frost, J. Lin, N. T. Coles, K. Klimov, M. Weber, T. Böttcher, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 12788–12795.
- [207] N. Birchall, C. M. Feil, M. Gediga, M. Nieger, D. Gudat, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 9571–9576.
- [208] Z. Thammavongsy, T. Seda, L. N. Zakharov, W. Kaminsky, J. D. Gilbertson, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9168–9170.
- [209] G. Märkl, G. Y. Jin, E. Silbereisen, *Angew. Chem.* **1982**, *21*, 881–892.
- [210] P. Le Floch, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10665–10670.
- [211] N. T. Coles, A. Sofie Abels, J. Leitl, R. Wolf, H. Grützmacher, C. Müller, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *433*, 213729.
- [212] N. Mézailles, P. Rosa, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2000**, *19*, 2941–2943.
- [213] P. Rosa, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **1999**, *18*, 3348–3352.
- [214] C. Müller, L. E. E. Broeckx, I. de Krom, J. J. M. Weemers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 187–202.
- [215] a) C. Elschenbroich, S. Voss, O. Schiemann, A. Lippek, K. Harms, *Organometallics* **1998**, *17*, 4417–4424; b) C. Elschenbroich, M. Nowotny, A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1343–1345; c) C. Elschenbroich, M. Nowotny, A. Behrendt, K. Harms, S. Wocadlo, J. Pebler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6217–6219; d) P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *Polyhedron* **1990**, *9*, 991–997; e) B. Rezaei Rad, U. Chakraborty, B. Mühlendorf, J. A. W. Sklorz, M. Bodensteiner, C. Müller, R. Wolf, *Organometallics* **2015**, *34*, 622–635; f) C. M. Hoidn, R. Wolf, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8875–8884; g) C. Elschenbroich, M. Nowotny, B. Metz, W. Massa, J. Graulich, K. Biehler, W. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 547–550; h) F. Knoch, F. Kremer, U. Schmidt, U. Zenneck, P. Le Floch, F. Mathey, *Organometallics*

- 1996, 15, 2713–2719; i) B. Schmid, L. M. Venanzi, T. Gerfin, V. Gramlich, F. Mathey, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5117–5122; j) C. Elschenbroich, J. Six, K. Harms, *Chem. Commun.* **2006**, 3429–3431; k) P. Le Floch, N. Maigrot, L. Ricard, C. Charrier, F. Mathey, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5070–5072; l) E. Yue, A. Petrov, D. S. Frost, L. Dettling, L. Conrad, F. Wossidlo, N. T. Coles, M. Weber, C. Müller, *Chem. Commun.* **2022**; m) F. Nief, J. Fischer, *Organometallics* **1986**, 5, 877–883; n) A. Moores, N. Mézailles, L. Ricard, Y. Jean, P. Le Floch, *Organometallics* **2004**, 23, 2870–2875; o) M. T. Reetz, E. Bohres, R. Goddard, M. C. Holthausen, W. Thiel, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2101–2108; p) M. J. Bakker, F. W. Vergeer, F. Hartl, K. Goubitz, J. Fraanje, P. Rosa, P. Le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2000, 843–845; q) K. Eggers, F. W. Heinemann, M. Hennemann, T. Clark, P. Binger, U. Zenneck, *C. R. Chimie* **2010**, 13, 1203–1212; r) C. Elschenbroich, J. Six, K. Harms, G. Frenking, G. Heydenrych, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 3303–3309; s) G. Märkl, H. Baier, R. Lierl, K. Mayer, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 217, 333–356.
- [216] M. Doux, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, N. Mézailles, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 687–698.
- [217] X. Chen, Z. Li, F. Yanan, H. Grützmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 633–638.
- [218] Y. Mao, K. M. H. Lim, Y. Li, R. Ganguly, F. Mathey, *Organometallics* **2013**, 32, 3562–3565.
- [219] A. J. Ashe, J. C. Colburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8099–8100.
- [220] C. Elschenbroich, J. Six, K. Harms, *Dalton Trans.* **2008**, 92–95.
- [221] a) C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A. J. Ashe, D. T. Clark, U. T. Copley, D. Kilcast, I. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 928–930; b) W. Schäfer, A. Schweig, F. Bickelhaupt, H. Vermeer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, 11, 924–925; c) K. K. Baldrige, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4204–4208; d) D. T. Clark, I. W. Scanlan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1974**, 70, 1222–1232.
- [222] a) A. J. Ashe, T. W. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 407–410; b) G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 87–88; c) G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 3611–3614; d) G. Märkl, C. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, 13, 408–409; e) G. Märkl, C. Martin, W. Weber, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 1207–1210.
- [223] 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.
- [224] A. J. Arce, A. J. Deeming, Y. de Sanctis, A. M. Garcia, J. Manzur, E. Spodine, *Organometallics* **1994**, 13, 3381–3383.
- [225] M. Blug, O. Piechaczyk, M. Fustier, N. Mézailles, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 3258–3261.
- [226] 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.
- [227] N. T. Coles, C. Müller, *Unveröffentlichte Ergebnisse* **2021**.
- [228] a) C. Müller, E. A. Pidko, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8803–8807; b) Y. Li, Z. Li, Y. Hou, Y.-N. Fan, C.-Y. Su, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 13235–13245; c) S. Giese, K. Klimov, A. Mikeházi, Z. Kelemen, D. S. Frost, S. Steinhauer, P. Müller, L. Nyulászi, C. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 3581–3586; d) Y. Hou, Z. Li, Y. Li, P. Liu, C.-Y. Su, F. Puschmann, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 3168–3180.
- [229] E. Ballester-Martínez, T. J. Hadlington, T. Szilvási, S. Yao, M. Driess, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 6124–6127.
- [230] J. A. S. Howell, P. M. Burkinshaw, *Chem. Rev.* **1983**, 83, 557–599.
- [231] F. Ungvary, *Organometallics* **1991**, 10, 3053–3062.
- [232] F. Ungvary, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6848–6849.
- [233] L. T. Mika, R. Tuba, I. Tóth, S. Pitter, I. T. Horváth, *Organometallics* **2011**, 30, 4751–4764.
- [234] K. Y. Lee, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 567–578.
- [235] R. S. Bergman, *Photochem. Photobiol.* **2021**, 97, 466–470.

- [236] OSRAM Opto Semiconductors GmbH,
https://dammedia.osram.info/media/resource/hires/osram-dam-17966695/SU%20CULDN1.VC_EN.pdf, **2021**. abgerufen am: 29.04.2021.
- [237] K. Hölz, J. Lietard, M. M. Somoza, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 828–834.
- [238] S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 54107.
- [239] A. Najibi, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2020**, *41*, 2562–2572.
- [240] E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 34112.
- [241] T. Bartik, B. Bartik, B. E. Hanson, K. H. Whitmire, I. Guo, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5833–5837.
- [242] J. M. Geller, J. H. Wosnick, I. S. Butler, D. F. R. Gilson, F. G. Morin, F. Bélanger-Gariépy, *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 813–820.
- [243] a) M. S. Jeletic, M. L. Helm, E. B. Hulley, M. T. Mock, A. M. Appel, J. C. Linehan, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3755–3762; b) M. Bianchi, P. Frediani, F. Piacenti, L. Rosi, A. Salvini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 1155–1161; c) M. Haumann, R. Meijboom, J. R. Moss, A. Roodt, *Dalton Trans.* **2004**, 1679–1686.
- [244] a) C. Loubser, J. L. Dillen, S. Lotz, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2535–2539; b) K. Nunokawa, S. Onaka, T. Yamaguchi, M. Yaguchi, T. Tatematsu, S. Watase, M. Nakamoto, T. Ito, *J. Coord. Chem.* **2002**, *55*, 1353–1364.
- [245] C. M. Feil, T. D. Hettich, K. Beyer, C. Sondermann, S. H. Schlindwein, M. Nieger, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 6517–6528.
- [246] B. Stadelmann, J. Bender, D. Förster, W. Frey, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6023–6031.
- [247] a) C. B. Aakeröy, D. J. Salmon, *CrystEngComm* **2005**, *7*, 439; b) P. P. Mazzeo, M. Pioli, F. Montisci, A. Bacchi, P. Pelagatti, *Cryst Growth Des.* **2021**, *21*, 5687–5696.
- [248] K. Lisac, D. Cinčić, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 5955–5963.
- [249] A. J. Peloquin, K. Kobra, C. D. McMillen, S. T. Iacono, W. T. Pennington, *CrystEngComm* **2021**, *23*, 419–426.
- [250] M. L. Buess, G. L. Petersen, *Rev. Sci. Instrum.* **1978**, *49*, 1151–1155.
- [251] a) F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.-Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78; b) F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.-Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.
- [252] 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>.
- [253] R. Sure, J. G. Brandenburg, S. Grimme, *ChemistryOpen* **2016**, *5*, 94–109.
- [254] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [255] a) F. Neese, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1740–1747; b) F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109; c) O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 514–518; d) J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 4496–4501; e) R. Izsák, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 144105; f) F. Neese, G. Olbrich, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 170–178; g) T. Petrenko, S. Kossman, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 54116.
- [256] a) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465; b) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; c) S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799; d) S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.
- [257] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [258] a) A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805; b) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995–2001; c) J. Andzelm, C. Kölmel, A. Klamt, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 9312–9320; d) Y. Takano, K. N. Houk, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 70–77.
- [259] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglou, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 7.0*, Madison, **2018**.
- [260] G. Knizia, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4834–4843.

- [261] a) G. Knizia, J. E. M. N. Klein, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5609–5613; b) G. Knizia, J. E. M. N. Klein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5518–5522.
- [262] R. Ghafarian Shirazi, F. Neese, D. A. Pantazis, G. Bistoni, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 5081–5090.
- [263] E. F. Pettersen, T. D. Goddard, C. C. Huang, G. S. Couch, D. M. Greenblatt, E. C. Meng, T. E. Ferrin, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1605–1612.
- [264] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [265] R. A. Kendall, H. A. Früchtl, *Theoret. Chim. Acta* **1997**, *97*, 158–163.
- [266] D. Andrae, U. Huermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preu, *Theoret. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [267] E. van Lenthe, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6505–6516.
- [268] a) D. A. Pantazis, X.-Y. Chen, C. R. Landis, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 908–919; b) D. A. Pantazis, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2229–2238; c) D. A. Pantazis, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 677–684; d) D. A. Pantazis, F. Neese, *Theoret. Chim. Acta* **2012**, *131*; e) J. D. Rolfes, F. Neese, D. A. Pantazis, *J. Comput. Chem.* **2020**, *41*, 1842–1849.
- [269] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- [270] *AIMAll*, (Version 19.10.12), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2019 (aim.tkgristmill.com).
- [271] A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener, W. Klopper, *Theoret. Chim. Acta* **2007**, *117*, 587–597.
- [272] D. G. Liakos, M. Sparta, M. K. Kesharwani, J. M. L. Martin, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1525–1539.
- [273] N. Boechat, V. F. Ferreira, S. B. Ferreira, M. de Lourdes G Ferreira, F. de Da C Silva, M. M. Bastos, M. Dos S Costa, M. C. S. Lourenço, A. C. Pinto, A. U. Krettli, A. C. Aguiar, B. M. Teixeira, N. V. da Silva, P. R. C. Martins, F. A. F. M. Bezerra, A. L. S. Camilo, G. P. da Silva, C. C. P. Costa, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 5988–5999.
- [274] C. Pardin, I. Roy, W. D. Lubell, J. W. Keillor, *Chem. Biol. Drug. Des.* **2008**, *72*, 189–196.
- [275] H. Andringa, Y. A. Heus-Kloos, L. Brandsma, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, C41–C43.
- [276] R. L. Wells, M. F. Self, J. D. Johansen, J. A. Laske, S. R. Aubuchon, L. J. Jones, A. H. Cowley, S. Kamepalli in *Inorganic Syntheses* (Ed.: A. H. Cowley), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1996**, 150–158.
- [277] C. F. McBrearty, K. Irgolic, R. A. Zingaro, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 377–387.
- [278] H. A. Staab, D. Lauer, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 864–878.
- [279] M. Nakagawa, M. Tonzuka, M. Obi, M. Kiuchi, T. Hino, Y. Ban, *Synthesis* **1974**, *1974*, 510–511.
- [280] M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 271.
- [281] J. Wang, J. Mei, E. Zhao, Z. Song, A. Qin, J. Z. Sun, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2012**, *45*, 7692–7703.
- [282] E. Erdik, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2203–2212.
- [283] M. Yuguchi, M. Tokuda, K. Orito, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 908–914.
- [284] W. Chunquan, S. Xueliang, W. Yan, Z. Liu, CN107963663 (A), **2017**.
- [285] O. Ugolnikov, S. Ivanov, C. Rannoux, A. F. Salit, S. Gander, A. L. Thuilliez, WO2015059269 (A1), **2014**.
- [286] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Synthesis* **2006**, *2006*, 890–891.
- [287] F. C. Whitmore, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 481–484.
- [288] S. Moorhouse, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2187–2190.
- [289] P. Eckert, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4861–4865.
- [290] W. Hieber, E. Lindner, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1417–1425.
- [291] a) W. Beck, W. Hieber, G. Braun, *Z. anorg. allg. Chem.* **1961**, *308*, 23–32; b) P. K. Sazonov, Z. Džambaski, M. M. Shtern, R. Marković, I. P. Beletskaya, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 29–33.

- [292] F. Wossidlo, *PhD Thesis* **2021**, Freie Universität Berlin.
- [293] G. Märkl, A. Bergbauer, J. Rampal, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4079–4082.

IV. Anhang

9 Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
Abb.	Abbildung
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Äq.	Äquivalente
Ar	Aromat
br	breit
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
COD	Cycloocta-1,5-dien
δ	chemische Verschiebung
d	Tage oder Dublett
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett von Dublett
ddd	Dublett von Dublett von Dublett
ddt	Dublett von Dublett von Triplet
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dt	Dublett von Triplet
-d _x	x-fach deuteriertes Lösungsmittel
e	Elektronen
E	Energie
EI	Elektronenstoßionisation
EN	Elektronegativität
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
EtOAc	Ethylacetat
exc.	excess (Überschuss)
h	Stunde/n
HOMO	highest occupied molecular orbital
Hz	Hertz
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
konz.	konzentriert
L	Ligand
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	Multiplet
<i>m</i>	meta
M	Metall oder Molar
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
min	Minuten
MO	Molekülorbital
NBO	natural bond orbital
NICS	nucleus independent chemical shift

NMR	Kernspinresonanz
<i>o</i>	ortho
OLED	organische Leuchtdiode
OTf	Triflat
<i>p</i>	para
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett
qd	Quartett von Dublett
s	Singulett
R	Rest
RT	Raumtemperatur
t	Triplet
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
Me ₃ Si	Trimethylsilyl
u.a.	unter anderem
ü.N.	über Nacht
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil

10 Röntgenkristallographische Daten

	13	16	17	19	21	24
Summenformel	C ₁₀ H ₁₃ AsCl ₂	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₂ Sb	C ₁₆ H ₂₅ Cl ₂ Sb	C ₅₂ H ₈₅ AsP ₂ Pt	C ₁₄ H ₁₂ AsN ₃	C ₁₉ H ₂₂ N ₃ P
M [g·mol ⁻¹]	279.02	325.85	410.01	1042.14	297.19	323.36
T [K]		114.08	210.0	100.0	99.99	100.0
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P-1	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a [Å]	8.6486(4)	8.6301(8)	6.3315(4)	21.5340(6)	12.1065(9)	10.9837(5)
b [Å]	8.5386(4)	8.8428(8)	9.5453(6)	11.0666(3)	4.5269(4)	8.4446(4)
c [Å]	15.4380(8)	15.5355(14)	15.4486(11)	20.8741(6)	22.8439(17)	18.8414(11)
α [°]	90	90	76.384(3)	90	90	90
β [°]	95.555(2)	96.643(4)	87.583(3)	90.1280(10)	92.336(3)	90.908(2)
γ [°]	90	90	77.551(3)	90	90	90
V [Å ³]	1134.70(10)	1177.62(19)	886.04(10)	4974.5(2)	1250.92(17)	1747.38(15)
Z	4	4	2	4	4	4
Dichte ρ _{calc} [g/cm ³]	1.633	1.838	1.537	1.392	1.578	1.229
μ [mm ⁻¹]	3.419	2.751	1.845	3.578	2.701	0.160
F [000]	560.0	632.0	412.0	2152.0	600.0	688.0
Kristallabmessungen [mm]	0.28 × 0.09 × 0.08	0.49 × 0.12 × 0.06	0.444 × 0.327 × 0.112	0.18 × 0.09 × 0.05	0.45 × 0.12 × 0.09	0.5 × 0.37 × 0.21
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range [°]	5.196 bis 61.134	5.162 bis 61.092	4.492 bis 61.18	4.138 bis 61.056	4.806 bis 60.462	5.286 bis 61.114
Gemessene. Refl.	12558	10235	74144	81541	30330	24308
Unabh. Refl./ R _{int}	3471/ 0.0299	3565/ 0.0343	5417/ 0.0415	15021/ 0.0329	3731/ 0.0488	5315/ 0.0270
Beschränkungen/Parameter	0/121	0/121	0/178	0/515	0/179	0/214
S	1.090	1.061	1.070	1.069	1.085	1.035
R ₁ [I > 2σ(I)], wR ₂ (alle Daten)	0.0256, 0.0512	0.0307, 0.0573	0.0213, 0.0528	0.0211, 0.0392	0.0582, 0.0999	0.0481, 0.1317
Δρ _{max} , Δρ _{min} [e/Å ³]	1.09/-0.79	1.09/-0.79	0.80/-0.47	0.97/-0.91	1.49/-1.35	0.97/-0.50

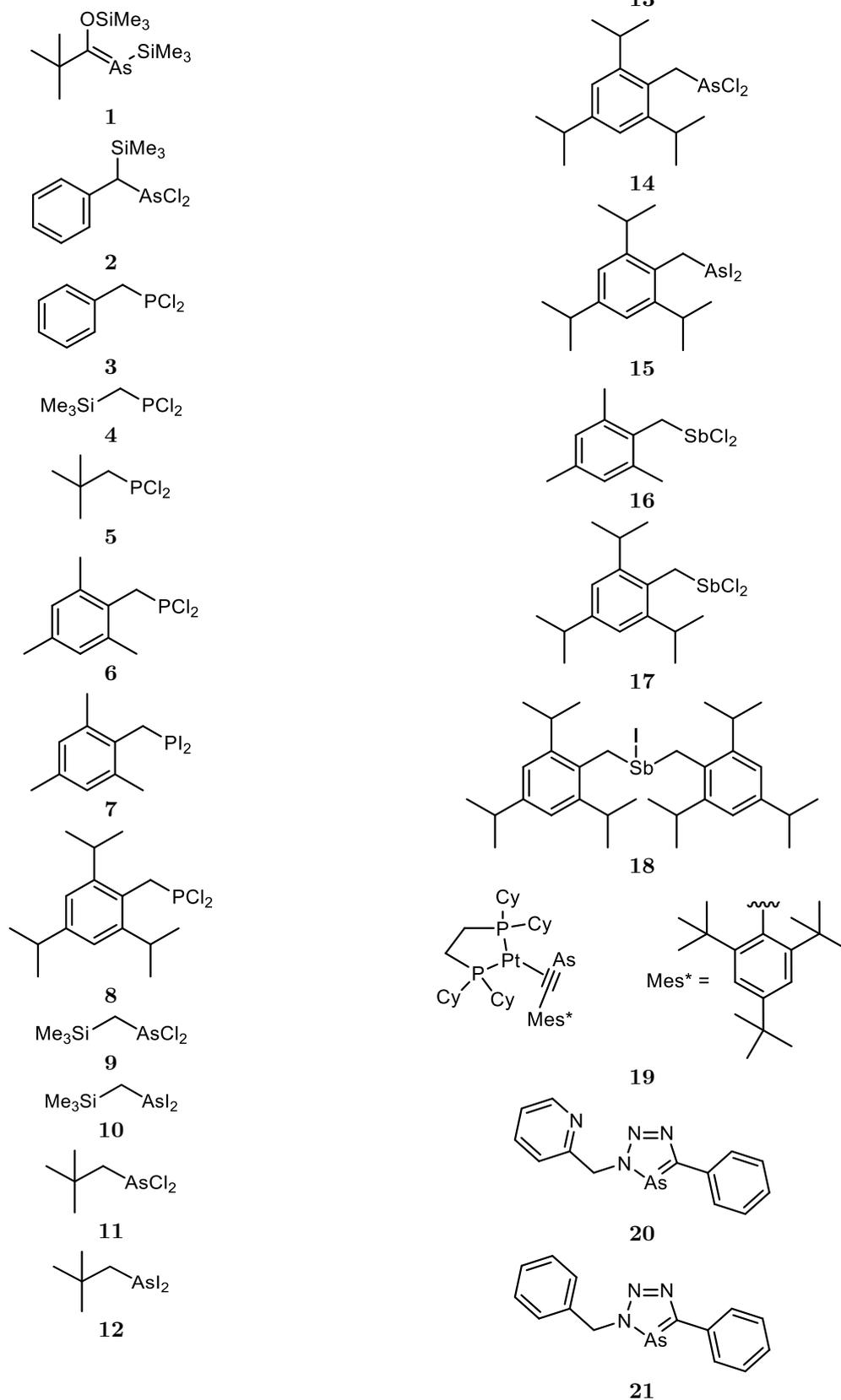
	25	28	29	30	31	32
Summenformel	C ₁₇ H ₁₈ N ₃ P	C ₁₇ H ₁₈ AsN ₃	C ₁₉ H ₂₂ AsN ₃	C ₁₁ H ₁₆ AsN ₃ Si	C ₁₃ H ₂₀ N ₃ SiAs	C ₁₂ H ₁₆ AsN ₃
M [g·mol ⁻¹]	295.31	339.26	367.31	293.28	321.33	277.20
T [K]	100.0	100.0	100.0	100.01	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
a [Å]	7.8418(2)	11.0023(4)	10.9999(6)	11.1019(17)	8.7862(7)	10.69208(7)
b [Å]	8.4695(2)	8.0439(3)	8.4418(5)	5.7840(10)	11.5034(10)	5.68324(4)
c [Å]	12.5415(3)	35.7010(12)	19.0280(12)	21.298(4)	15.5528(13)	21.02266(14)
α [°]	103.6490(10)	90	90	90	90	90
β [°]	96.4750(10)	98.6430(10)	91.244(2)	99.441(8)	97.900(3)	100.5185(3)
γ [°]	111.9780(10)	90	90	90	90	90
V [Å ³]	731.68(3)	3123.71(19)	1766.50(18)	1349.1(4)	1557.0(2)	1255.989(15)
Z	2	8	4	4	4	4
Dichte ρ _{calc} [g/cm ³]	1.340	1.443	1.381	1.444	1.371	1.466
μ [mm ⁻¹]	0.185	2.173	1.927	2.587	2.248	3.471
F [000]	312.0	1392.0	760.0	600.0	664.0	568.0
Kristallabmessungen [mm]	0.17 × 0.14 × 0.09	0.39 × 0.38 × 0.04	0.41 × 0.16 × 0.05	0.7 × 0.31 × 0.14	0.24 × 0.16 × 0.15	0.37 × 0.05 × 0.04
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54178)
2θ range [°]	5.44 bis 61.054	4.702 bis 61.072	5.28 bis 56.694	4.914 bis 61.166	4.42 bis 60.056	8.556 bis 137.086
Gemessene. Refl.	18208	72960	14131	16455	78246	15881
Unabh. Refl./ R _{int}	4351/ 0.0227	9445/ 0.0519	4386/ 0.0351	4123/ 0.0543	4564/ 0.0493	2101/ 0.0602
Beschränkungen/Par ameter	0/193	0/385	0/214	0/148	378/179	0/148
S	1.063	1.097	1.030	1.045	1.055	1.215
R ₁ [I > 2σ(I)], wR ₂ (alle Daten)	0.0311, 0.0811	0.0501, 0.0870	0.0454, 0.1086	0.0348, 0.0647	0.0276, 0.0596	0.0484, 0.1360
Δρ _{max} , Δρ _{min} [e/Å ³]	0.41/-0.27	0.67/-1.00	1.36/-0.83	0.41/-0.45	0.85/-0.37	0.67/-0.82

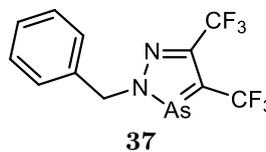
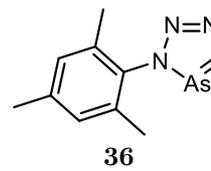
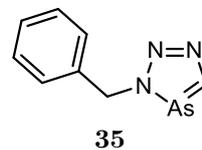
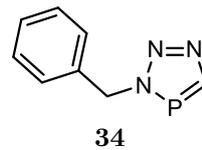
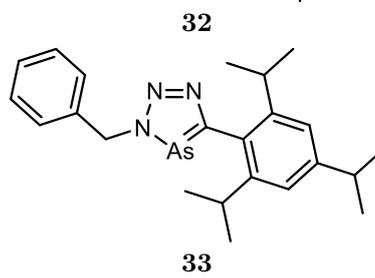
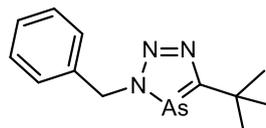
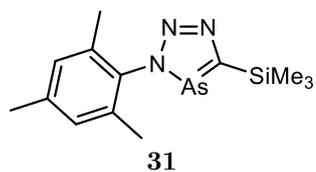
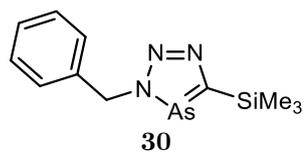
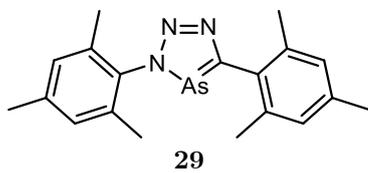
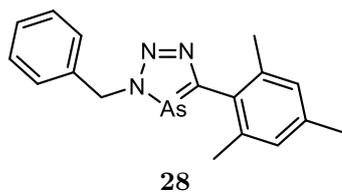
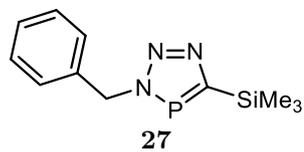
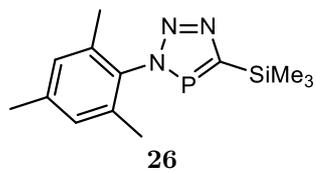
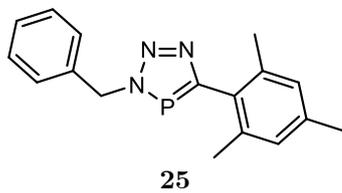
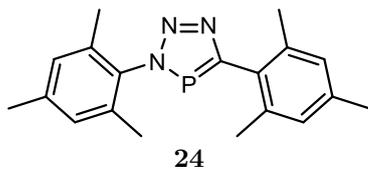
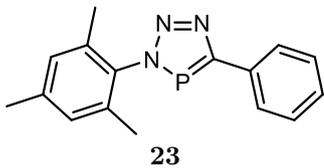
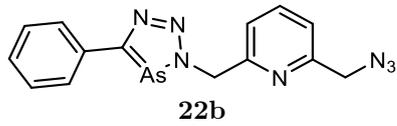
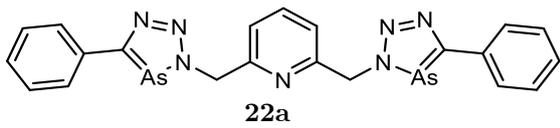
	38	40	44	45	47	51
Summenformel	C ₁₈ H ₂₁ BF ₄ N ₃ P	C ₁₈ H ₂₁ AsBF ₄ N ₃	C ₉ H ₁₁ BF ₄ N ₃ P	C ₉ H ₁₁ BN ₃ F ₄ As	C ₁₈ H ₂₁ F ₆ N ₃ P ₂	C ₂₁ H ₂₁ CoN ₃ O ₃ P
M [g·mol ⁻¹]	397.16	441.11	278.99	322.94	455.32	453.31
T [K]	100.0	100(2)	100(2)	100(2)	109(2)	105.0
Kristallsystem	triklin	triclinic	monoclinic	orthorhombic	triclinic	monoclinic
Raumgruppe	P-1	P-1	P2 ₁ /c	Pbca	P-1	P2 ₁ /c
a [Å]	8.1008(2)	8.05840(10)	10.71411(7)	12.4272(8)	8.1582(7)	14.3919(5)
b [Å]	8.8198(2)	8.81890(10)	8.96879(6)	11.9481(9)	9.0385(8)	21.4458(7)
c [Å]	14.8655(3)	14.8898(2)	13.55016(9)	16.3928(12)	15.1636(16)	13.6809(5)
α [°]	73.1580(10)	73.3200(5)	90	90	72.688(2)	90
β [°]	79.0320(10)	80.0650(5)	111.9100(2)	90	80.420(3)	90.2920(10)
γ [°]	69.5150(10)	69.8420(5)	90	90	70.023(2)	90
V [Å ³]	947.57(4)	948.35(2)	1208.023(14)	2434.0(3)	1000.63(16)	4222.5(3)
Z	2	2	4	8	2	8
Dichte ρ _{calc} [g/cm ³]	1.392	1.545	1.534	1.763	1.511	1.426
μ [mm ⁻¹]	0.190	1.837	2.400	2.827	2.578	0.915
F [000]	412.0	448.0	568.0	1280.0	468.0	1872.0
Kristallabmessungen [mm]	0.43 × 0.37 × 0.36	0.18 × 0.18 × 0.11	0.7 × 0.16 × 0.05	0.3 × 0.22 × 0.1	0.41 × 0.36 × 0.06	0.5 × 0.25 × 0.1
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54178)	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54178)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range [°]	5.082 bis 64.072	5.076 bis 66.324	8.896 bis 136.566	4.97 bis 65.152	6.12 bis 149.474	4.516 bis 61.054
Gemessene. Refl.	23603	77395	18424	66068	22950	118145
Unabh. Refl./ R _{int}	6137/ 0.0286	7229/ 0.0351	2174/ 0.0343	4428/ 0.0481	4075/ 0.0357	12915/ 0.0587
Beschränkungen/Parameter	1/266	0/248	0/164	0/164	573/321	0/531
S	1.032	1.066	1.061	1.043	1.042	1.126
R ₁ [I > 2σ(I)], wR ₂ (alle Daten)	0.0449, 0.1017	0.0288, 0.0670	0.0301, 0.0770	0.0255, 0.0547	0.0319, 0.0864	0.0367, 0.0805
Δρ _{max} , Δρ _{min} [e/Å ³]	0.43/-0.44	0.76/-0.88	0.29/-0.29	0.42/-0.69	0.33/-0.42	0.48/-0.52

	52	[Co(CO) ₄][PPh ₄]	[(25)Co(CO) ₃][N a([15]Krone-5)]	[(20)Re(CO) ₃ B r]	[(29)W(CO) ₅]
Summenformel	C ₂₁ H ₂₁ AsCo N ₃ O ₃	C ₂₈ H ₂₀ CoO ₄ P	C _{40.5} H ₅₀ CoN ₃ NaO ₈ P	C ₁₆ H ₁₁ AsBrN ₄ Re O ₃	C ₂₄ H ₂₂ AsN ₃ O ₅ W
M [g·mol ⁻¹]	497.26	510.34	819.72	648.32	691.21
T [K]	100(2)	100.0	100.0	100(2)	100.0
Kristallsystem	monoclinic	monoclinic	monoclinic	triclinic	triclinic
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P-1	P-1
a [Å]	14.48420(10)	7.5000(3)	10.3507(4)	7.5023(2)	8.7519(3)
b [Å]	21.3987(2)	36.5510(16)	28.6800(11)	8.68030(10)	9.3662(3)
c [Å]	13.74070(10)	17.7008(8)	13.8872(5)	14.9149(3)	15.4706(6)
α [°]	90	90	90	86.4825(10)	77.3570(10)
β [°]	90.3130(10)	90.663(2)	95.8950(10)	85.5569(10)	88.7560(10)
γ [°]	90	90	90	68.5092(9)	87.3160(10)
V [Å ³]	4258.77(6)	4852.0(4)	4100.7(3)	900.48(3)	1235.96(8)
Z	8	8	4	2	2
Dichte ρ _{calc} [g/cm ³]	1.551	1.397	1.328	2.391	1.857
μ [mm ⁻¹]	8.270	0.805	0.522	10.814	6.041
F [000]	2016.0	2096.0	1724.0	604.0	668.0
Kristallabmessungen [mm]	0.37 × 0.09 × 0.02	0.602 × 0.255 × 0.136	0.535 × 0.154 × 0.09	0.53 × 0.1 × 0.02	0.859 × 0.18 × 0.108
Strahlungsquelle	CuKα (λ = 1.54178)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range [°]	4.13 bis 161.272	4.058 bis 59.304	3.956 bis 61.06	5.046 bis 52.694	4.462 bis 61.016
Gemessene. Refl.	29692	100205	79378	3693	27076
Unabh. Refl./ R _{int}	8929/ 0.1084	13670/ 0.0386	12166/ 0.0507	3693/ -	7277/ 0.0268
Beschränkungen/Par ameter	0/532	0/613	90/600	0/146	0/313
S	1.047	1.059	1.058	1.117	1.144
R ₁ [I > 2σ(I)], wR ₂ (alle Daten)	0.0773, 0.1784	0.0344, 0.0780	0.0444, 0.0829	0.0475, 0.1315	0.0219, 0.0441
Δρ _{max} , Δρ _{min} [e/Å ³]	1.80/-1.11	0.43/-0.33	0.50/-0.47		1.24/-1.44

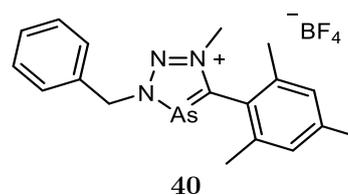
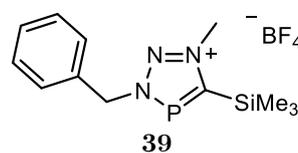
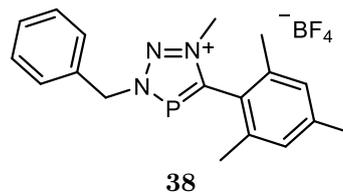
11 Strukturverzeichnis

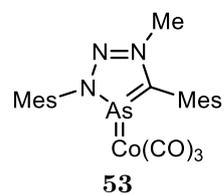
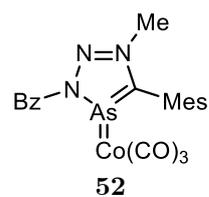
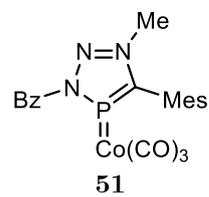
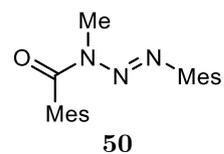
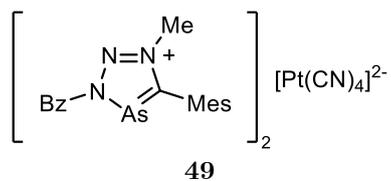
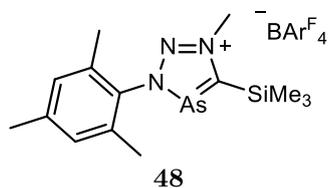
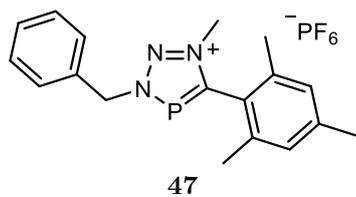
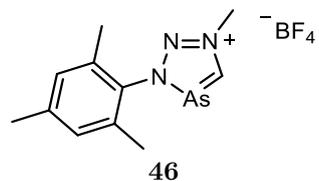
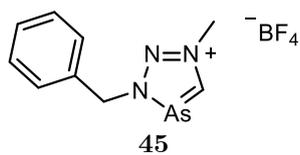
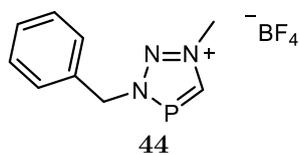
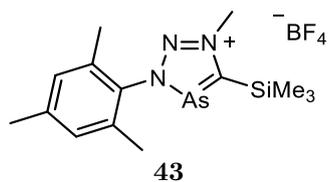
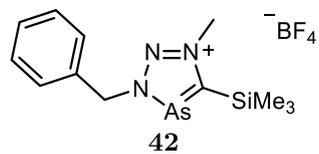
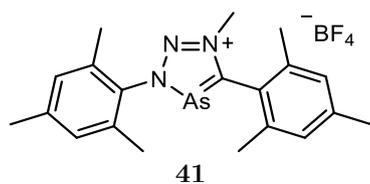
Kapitel 3



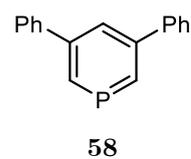
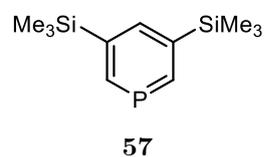
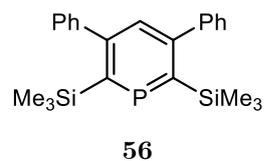
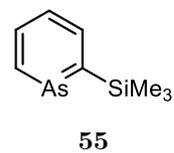
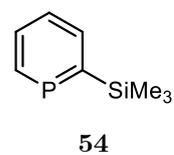


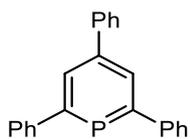
Kapitel 4



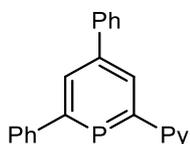


Kapitel 5

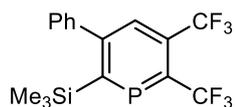




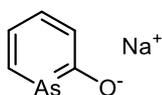
59



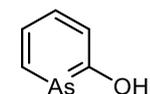
60



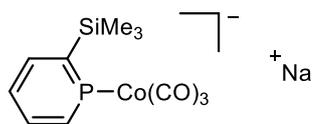
61



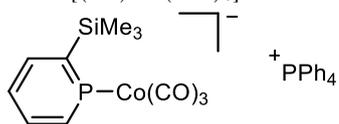
62



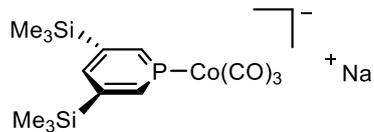
63



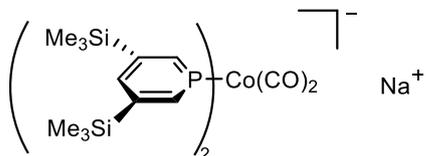
$[(54)Co(CO)_3]Na$



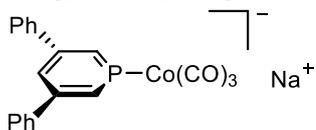
$[(54)Co(CO)_3][PPh_4]$



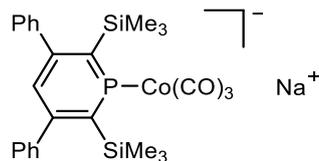
$[(58)Co(CO)_3]Na$



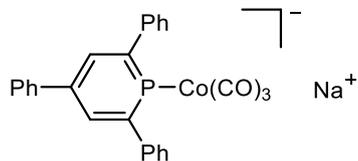
$[(58)_2Co(CO)_2]Na$



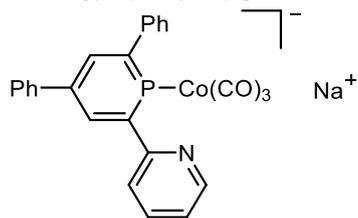
$[(57)Co(CO)_3]Na$



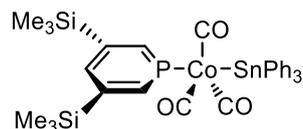
$[(56)Co(CO)_3]Na$



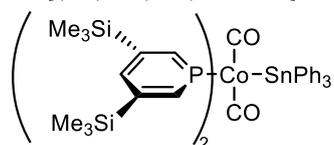
$[(59)Co(CO)_3]Na$



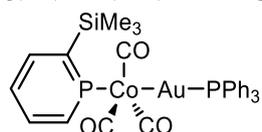
$[(60)Co(CO)_3]Na$



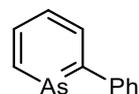
$[(58)Co(CO)_3-SnPh_3]$



$[(58)_2Co(CO)_2-SnPh_3]$



$[(54)Co(CO)_3-Au-PPh_3]$



64

