

**Zur Synthese, Reaktivität und
Koordinationschemie von
3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphenen**

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

Martin Papke

aus Berlin

2019

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum vom Oktober 2015 bis Juni 2019 am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Christian Müller angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Christian Müller

2. Gutachter: Prof. Dr. Biprajit Sarkar

Disputation am 19.07.2019

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Martin Papke, dass ich die eingereichte Dissertation zum Thema „Zur Synthese, Reaktivität und Koordinationschemie von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen“ selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe verfasst habe. Ich versichere, dass keine andere als die in ihr angegebene Literatur verwendet und dass alle ganz oder annähernd übernommenen Textstellen sowie verwendeten Grafiken, Tabellen und Auswertungsprogramme kenntlich gemacht wurden. Außerdem versichere ich, dass die Abhandlung in dieser oder ähnlicher Form noch nicht anderweitig als Promotionsleistung vorgelegt und bewertet wurde.

Berlin, der 20.06.2019

Martin Papke

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Christian Müller für die Möglichkeit, meine Promotion in seinem Arbeitskreis zu absolvieren, für die hervorragende Betreuung und für das mir entgegengebrachte Vertrauen während der gesamten Zeit.

Herrn Prof. Dr. Biprajit Sarkar möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und für Hilfestellungen bei komplexen Fragestellungen danken.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Dieter Lentz für dessen stetige Unterstützung am Diffraktometer bedanken.

Bei Dr. Jelena Wiecko bedanke ich mich dafür, dass sie stets ein offenes Ohr für Sorgen und Probleme hatte, für unzählige Anregungen und auch experimentelle Hilfestellungen sowie für das Korrekturlesen dieser Dissertation.

Meinen derzeitigen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen möchte ich für das angenehme und freundschaftliche Arbeitsklima, die zahl- und hilfreichen Diskussionen und für die ständige Hilfsbereitschaft bedanken. Manuela Weber danke ich für die anfänglichen Hilfestellungen bei Fragen der Kristallographie.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Kollegen und Freunden Dr. Marija Habicht, Dr. Gregor Pfeifer, Steven Giese, Daniel Frost, Domenik Nowak und Dorian Reich für die tolle und spaßige Zeit bedanken, die wir gemeinsam im Labor verbrachten.

Bei meinen Forschungspraktikanten und Bacheloranden Lea Dettling, Benjamin Schröder, Jonas Schmid, David Wisniewski und Vico Adjedje bedanke ich mich für das Interesse an meiner Forschung und die helfenden Hände.

Des Weiteren gilt mein Dank den Servicemitarbeitern der analytischen Abteilung für die Durchführung NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Messungen.

Meiner Freundin Sophie danke ich für die beständige Unterstützung, für ihr Verständnis und für ihre Geduld in den letzten Jahren.

Schließlich gilt mein besonderer Dank meinen Eltern, Barbara und Michael, und meinen Geschwistern, Jessica und Maximilian, dass sie immer für mich da waren/sind und mir alles ermöglichten.

Liste der erfolgten Publikationen

- M. Papke, L. Dettling, J. A. W. Sklorz, D. Szieberth, L. Nyulászi, C. Müller, **Triazaphospholenium Tetrafluoroborate: A Phosphorus Analogue of a 1,2,3-Triazole-Derived Carbene**, *Angew.Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16484-16489; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 16706-16712.
- G. Pfeifer, M. Papke, D. Frost, J. A. W. Sklorz, M. Habicht, C. Müller, **Clicking the Arsenic–Carbon Triple Bond: An Entry into a New Class of Arsenic Heterocycles**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11760-11764; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11934-11938.
- M. Bruce, A. W. Ehlers, M. Papke, M. Weber, D. Lentz, J. C. Slotweg, N. Mézailles, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2019**, submitted.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	XV
Schemaverzeichnis	XVII
Abbildungsverzeichnis	XXI
Tabellenverzeichnis	XXIII
1 Einleitung - Niederkoordinierte Phosphorverbindungen	1
1.1 Die Phosphor-Kohlenstoff-Analogie	2
1.2 Niederkoordinierte Phosphorverbindungen	3
1.3 Phosphaalkene	4
1.3.1 Eigenschaften von Phosphaalkenen	4
1.3.2 Synthese von Phosphaalkenen	6
1.3.3 Reaktivität von Phosphaalkenen	7
1.3.4 Koordinationschemie von Phosphaalkenen	9
1.4 Phosphaalkine	10
1.4.1 Eigenschaften von Phosphaalkinen	10
1.4.2 Synthese von Phosphaalkinen	11
1.4.3 Reaktivität von Phosphaalkinen	12
1.4.4 Koordinationschemie von Phosphaalkinen	14
1.5 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole	15
1.5.1 Klick-Chemie	16
1.5.2 Synthese von 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholen	18
1.5.3 Elektronische und strukturelle Eigenschaften von 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholen	20
1.5.4 Reaktivität von 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholen	22
1.5.5 Koordinationschemie von 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholen	24
1.6 Literaturverzeichnis	27
2 Zur Synthese, Reaktivität und Koordinationschemie polydentater 3<i>H</i>-1,2,3,4-Triazaphosphole	33
2.1 Pincer Liganden	34
2.2 Ergebnisse und Diskussion	37
2.2.1 Synthese der Vorstufen	37
2.2.2 Synthese der Phosphaalkine	39
2.2.3 Synthese der Azide	41
2.2.4 Synthese der polydentaten 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole	45
2.2.5 Protodesilylierung der TMS-substituierten 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholderivate	53
2.2.6 Koordinationschemie der 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole	57
2.2.7 Zusammenfassung und Ausblick	64

2.3 Experimenteller Teil	65
2.3.1 Allgemeine Arbeitsmethoden	65
2.3.2 DFT-Berechnungen.....	66
2.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)	67
2.3.4 Synthese der Vorstufen	68
2.3.5 Synthese der Azide	74
2.3.6 Synthese der Phosphaalkine	81
2.3.7 Synthese der polydentaten 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole.....	83
2.3.8 Protodesilylierung der TMS-substituierten 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphoderivate	96
2.3.9 Koordinationschemie der 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole.....	97
2.4 Literaturverzeichnis	101
3 Triazaphospholenium Salze - Zu mesoionischen Carbenen isovalenzelektronische Phosphorheterocyclen	107
3.1 <i>N</i> -Heterocyclische Carbene und ihre verwandten Phosphorverbindungen.....	108
3.2 Ergebnisse und Diskussion.....	109
3.2.1 Darstellung von 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphoderivaten.....	109
3.2.2 Quaternisierung von 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholen	111
3.2.3 DFT-Analyse der Triazaphospholeniumsalze	117
3.2.4 Reaktivitätsuntersuchungen an Triazaphospholeniumsalzen.....	120
3.2.5 Koordinationschemie der Triazaphospholeniumsalze.....	123
3.2.6 Zusammenfassung und Ausblick	130
3.3 Experimenteller Teil	131
3.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)	131
3.3.2 Synthese der Vorstufen und der Azide.....	132
3.3.3 Synthese der 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole.....	136
3.3.4 Quaternisierung von 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholen	139
3.3.5 Reaktivitätsuntersuchungen an Triazaphospholeniumsalzen.....	145
3.3.6 Koordinationschemie der Triazaphospholeniumsalze.....	147
3.4 Literaturverzeichnis	150
4 Ionische 3<i>H</i>-1,2,3,4-Triazaphosphole - Synthese und Koordinationschemie.....	155
4.1 Einleitung.....	156
4.2 Ergebnisse und Diskussion.....	156
4.2.1 Synthese ionischer 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole	156
4.2.2 DFT-Analyse	161
4.2.3 Synthese von Dikationen durch Quaternisierung.....	162
4.2.4 Koordinationschemie der ionischen 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole	165
4.2.5 Koordinationschemie der Dikationen.....	173

4.2.6 Zusammenfassung und Ausblick	181
4.3 Experimenteller Teil.....	182
4.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV).....	182
4.3.2 Synthese des 2-(Azidomethyl)pyridins	183
4.3.3 Synthese des 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphols.....	183
4.3.4 Synthese der ionischen 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole	184
4.3.5 Synthese der Dikationen	188
4.3.6 Koordinationschemie der ionischen 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole	194
4.3.7 Koordinationschemie der Dikationen	197
4.4 Literaturverzeichnis	200
5 Neuer Zugang zu Diazaphospholen via Cycloadditions-Cycloreversionsreaktionen an Triazaphospholen.....	203
5.1 Einleitung.....	204
5.1.1 Diels-Alder-Reaktion	204
5.1.2 [4+2]-Cycloadditionsreaktionen an niederkoordinierten Phosphorverbindungen: Von Phosphabarrelenen zu Diazaphospholen	206
5.1.3 [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholen mit Hexafluor-2-butin	211
5.2 Ergebnisse und Diskussion.....	213
5.2.1 Synthese von monodentaten CF ₃ -substituierten 2 <i>H</i> -1,2,3-Diazaphospholen	213
5.2.2 Synthese der polydentaten CF ₃ -substituierten 2 <i>H</i> -1,2,3-Diazaphosphole.....	216
5.2.3 Zur Reaktivität TMS-substituierter Triazaphosphole mit Hexafluor-2-butin	219
5.2.4 DFT-Analyse.....	221
5.2.5 Koordinationschemie der CF ₃ -substituierten Diazaphosphole	223
5.2.6 Zusammenfassung und Ausblick	230
5.3 Experimenteller Teil.....	231
5.3.1 Synthese der 2 <i>H</i> -1,2,3-Diazaphosphole.....	231
5.3.2 Koordinationschemie der 2 <i>H</i> -1,2,3-Diazaphosphole.....	237
5.4 Literaturverzeichnis	242
6 Zusammenfassung.....	247
7 Summary	251
8 Anhang	255
8.1 Kristallographische Daten	256
8.2 Literaturverzeichnis	263

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Ad	Adamantyl
Äq.	Äquivalente
Ar	Aromat
br	breit
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
δ	chemische Verschiebung
d	Tage oder Dublett
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett von Dubletts
ddd	Dublett von Dubletts von Dubletts
ddt	Dublett von Dubletts von Tripletts
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
dt	Dublett von Tripletts
-d _x	x-fach deuteriertes Lösungsmittel
E	Energie
EI	Elektronenstoßionisation
EN	Elektronegativität
ESI-TOF	Elektrospray-Ionisation-time-of-flight
Et	Ethyl
exc.	excess
h	hour
HOMO	highest occupied molecular orbital
Hz	Hertz
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
kat.	katalytisch
konz.	Konzentriert
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	Multiplett
<i>m</i>	<i>meta</i>

M	Metall oder Molar
Me	Methyl
Mes*	1,3,5-Tri(<i>tert</i> -butyl)benzol
MIC	Mesoionische Carbene
min	Minuten
MO	Molekülorbital
NBO	natural bond orbital
NHC	<i>N</i> -Heterocyclische Carbene
NICS	Nucleus independent chemical shift
NMR	Kernspinresonanz
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OLED	organische Leuchtdiode
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett
qd	Quartett von Dubletts
s	Singulett
s.	siehe
R	Rest
r.t.	Raumtemperatur
t	Triplett
<i>t</i>	Zeit
<i>T</i>	Temperatur
Tdd	Triplett von Dubletts von Dubletts
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
tq	Triplett von Quartetts
u.a.	unter anderem
u.s.w.	und so weiter
UV	Ultraviolett
u.v.a.	und viele andere
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil

Schemaverzeichnis

Schema 1: Beispiele für Darstellungsmethoden von Phosphaalkenen.....	6
Schema 2: Phospha-Wittig-Reaktion nach MATHEY und MARINETTI.	7
Schema 3: Darstellung von Phosphaalkinen aus Phosphaalkenen.....	7
Schema 4: [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von Phosphaalkenen.	8
Schema 5: Additionsreaktionen von Phosphaalkenen mit polaren Reagentien.	8
Schema 6: Polymerisation von Phosphaalkenen.....	8
Schema 7: Ausgewählte Synthesemethoden zur Darstellung von Phosphaalkinen.	11
Schema 8: Protonierung von Phosphaalkinen.....	12
Schema 9: Cyclooligomerisierung des ^t Bu-substituierten Phosphaalkins.....	13
Schema 10: Darstellung von 1,3-Diphosphininen.....	13
Schema 11: Reaktion von Phosphaalkinen mit NHCs.....	13
Schema 12: Diels-Alder-Reaktionen zwischen cyclischen Dienen und Phosphaalkinen.	14
Schema 13: a) Unkatalysierte [3+2]-Cycloadditionsreaktion nach HUISGEN; b) Selektive Bildung des 1,4- bzw. des 1,5-Regioisomers in der Gegenwart geeigneter Übergangsmetall-Katalysatoren.....	16
Schema 14: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus gemäß quantenchemischer Berechnungen.	17
Schema 15: Reaktionsmechanismus zur Bildung von 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholen.	18
Schema 16: Synthese unterschiedlicher 3,5-disubstituierter 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphol-derivate.	19
Schema 17: Synthese der 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole durch die Reaktion von Phosphaalkenen mit Organoaziden.	19
Schema 18: Reaktivität von 3-TMS- oder 3-H-substituierten 1,2,3,4-Triazaphospholen..	22
Schema 19: Flash-Vakuum-Pyrolyse von 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholen.	23
Schema 20: Reaktion von 1.29 mit 1-Diazo-2-siloxy-1-alkenen zur Darstellung der Dispiroverbindung 1.31	23
Schema 21: Koordinationschemie der polydentaten 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole mit Pt(0).	24
Schema 22: Synthese des dimeren kationischen Ag(I)-Komplexes 1.35 nach JONES <i>et al.</i>	25
Schema 23: Darstellung des Dimolybdän-Komplexes II nach NISHIBAYASHI.....	35
Schema 24: Thermische Aktivierung von Wasser durch III unter Freisetzung von Diwasserstoff und licht-induzierte Disauerstoff-Bildung ausgehend von IV	35
Schema 25: Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung unter Verwendung von V als Katalysator...	36
Schema 26: Koordinationsreaktion von VI mit Kupfer(I)-bromid zur Darstellung von VII .	36

Schema 27: Synthese des Kupfer(I)komplexes IX	37
Schema 28: Synthese des Tris(trimethylsilyl)phosphans 1 und der Phosphaalkene 3 und 4	37
Schema 29: Synthese des Dichlorophosphans 6	38
Schema 30: Reaktionssequenz zur Synthese des Säurechlorids 10	38
Schema 31: Synthese von Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid 11	39
Schema 32: Synthese des <i>tert</i> -Butylphosphaalkins 12	39
Schema 33: Synthese des Adamantyl-substituierten Phosphaalkins 13	40
Schema 34: Synthese des TMS-substituierten Phosphaalkins 14	40
Schema 35: Synthese des Supermesityl-substituierten Phosphaalkins 15	41
Schema 36: Mehrstufensynthese zur Darstellung von 20	41
Schema 37: Synthese des Diazids 21	42
Schema 38: Gleichgewicht zwischen dem offenen Azid 21b und dem Tetrazol 21c	43
Schema 39: Reaktionssequenz zur Darstellung von 25	44
Schema 40: Synthese der Diazide 28 und 29	44
Schema 41: Darstellung von 30	46
Schema 42: Versuchte Synthese des Tetrazol-Triazaphosphols 31	46
Schema 43: Synthese des <i>3H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphols 32	47
Schema 44: Synthese des Tetrazol-Triazaphosphols 33	48
Schema 45: Versuchte Synthese von 34	49
Schema 46: Synthese der <i>3H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole 35 und 36	49
Schema 47: Synthese der <i>3H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole 37 und 38	50
Schema 48: Synthese der <i>3H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole 39 und 40	52
Schema 49: Synthese der <i>3H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole 41 und 42	52
Schema 50: Synthese der <i>3H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole 43 und 44	53
Schema 51: Protodesilylierung TMS-substituierter Phosphinine.....	53
Schema 52: Versuchte Reaktionen zur Protodesilylierung von 41 und 42	54
Schema 53: Komplexierungsreaktionen von 30 und 32 mit Kupfer(I)verbindungen zur Darstellung von 47 und 48	58
Schema 54: Synthese des Kupfer(I)komplexes 49	59
Schema 55: Synthese des Kupfer(I)komplexes 50	61
Schema 56: Komplexierungsreaktion von 42 mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$	63
Schema 57: Synthese der Triazaphosphole 55 und 56	109
Schema 58: Synthese der Azide 56 und 59 , gefolgt von [3+2]-Cycloadditionsreaktionen zur Bildung von 57 und 60	110
Schema 59: Triazoliumsalzsynthese <i>via</i> Kupfer-katalysierter [3+2]-Cycloadditionsreaktion und anschließender Alkylierung.....	111

Schema 60: Quaternisierung von 54 und 55 mit Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat. ...	112
Schema 61: Darstellung von 63	115
Schema 62: a) Quaternisierung von 57 zur Bildung von 64 und 65 ; b) Darstellung von 66	116
Schema 63: Untersuchung der Reaktivität von 61 gegenüber Oxidation und Reaktionen mit starken σ -Donor-Verbindungen.....	120
Schema 64: Reaktion von 62 mit Triethylphosphinoxid gemäß der Gutmann-Beckett-Methode.....	122
Schema 65: Komplexierungsreaktionen von 61 und 62 mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$	123
Schema 66: Reaktion von 61 mit $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$	128
Schema 67: Reaktion von 65 mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ zur Bildung der vermuteten Struktur von 75	129
Schema 68: Darstellung von Azid 76 und anschließende Cycloadditionsreaktion zu 77	156
Schema 69: Quaternisierung von 77 mit unterschiedlichen Meerweinsalzen.....	157
Schema 70: Synthese von 80 unter Verwendung von Mel.	160
Schema 71: Synthese von 82	161
Schema 72: Darstellung der Dikationen 83 und 84	162
Schema 73: Synthese der Dikationen 85 und 86	164
Schema 74: Synthese von 87 und 88	165
Schema 75: Synthese von 89 und 90	166
Schema 76: Koordinationschemie von 78 und 79 mit $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$	171
Schema 77: Koordination von 80 mit $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$	171
Schema 78: Koordination von 81 mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$	173
Schema 79: Koordination von 84 mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$	174
Schema 80: Koordination von 84 mit $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$	177
Schema 81: Koordination von 85 mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$	179
Schema 82: Koordination von 86 mit $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$	181
Schema 83: Reaktion zwischen Benzochinon und Cyclopentadien: Entwicklung der Diels-Alder-Reaktion (1928).	204
Schema 84: Verwendung von Acetylendicarbonsäurediethylester in [4+2]-Cycloadditionsreaktionen zur Darstellung von Cyclohexenderivaten.	205
Schema 85: Ausgewählte [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von Phosphininderivaten mit reaktiven Dienophilen.	206
Schema 86: Photochemische Di- π -Methan-Umlagerungen zur Darstellung von 5-Phosphasemibullvalenen; a) Darstellung des Benzo-5-Phosphasemibullvalens und des	

Enantiomers durch photochemische Umwandlung des Benzo-Phosphabarrelens; b) Umwandlung des CF ₃ -substituierten und komplexierten Phosphabarrelens.....	207
Schema 87: Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von λ ³ -Phosphininen ausgehend von Diazaphosphininen.....	208
Schema 88: Reaktion des 2-Methyl-5-phenyl-2 <i>H</i> -1,2,4,3-triazaphosphols L mit Acetylendicarbonsäuredimethylester.....	208
Schema 89: Synthese von 2 <i>H</i> -1,2,3-Diazaphospholen mittels Kondensationsreaktion von Hydrazonderivaten mit PCl ₃	209
Schema 90: Unterschiedliche Synthesemethoden zur Darstellung von 2 <i>H</i> -1,2,3-Diazaphospholderivaten ausgehend von a) 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopenten- und b) Cyclohexanonderivaten sowie von c) Diazaverbindungen oder d) <i>in situ</i> generierte Nitrilimine.....	210
Schema 91: Vergleich der Reaktivitäten zwischen 1 <i>H</i> -1,2,3-Triazolen und 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholen gegenüber Acetylendicarbonsäuredimethylester.....	211
Schema 92: Allgemeine Darstellung von CF ₃ -substituierten Diazaphospholen.....	211
Schema 93: [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von 54 und 77 mit Hexafluor-2-butin.....	213
Schema 94: [4+2]-Cycloadditionsreaktion von 55 mit Hexafluor-2-butin.....	216
Schema 95: Darstellung der polydentaten Diazaphospholderivate 102 , 103 und 104 ...	217
Schema 96: Versuchte Darstellung der CF ₃ -substituierten Diazaphosphole ausgehend von TMS-substituierten 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholderivaten.....	219
Schema 97: Versuchte Darstellung von 103	220
Schema 98: Versuchte Reaktion von 54 und Decafluortolan.....	221
Schema 99: Versuchte Komplexierungsreaktionen mit 104	224
Schema 100: Koordinationsreaktion von 99 mit CuBr · SMe ₂	224
Schema 101: Koordinationsreaktion von 101 mit AuCl · SMe ₂	225
Schema 102: Koordinationschemie von 99 mit W(CO) ₆ in THF- <i>d</i> ₈	226
Schema 103: Reaktion von 101 mit W(CO) ₆ in THF- <i>d</i> ₈	227
Schema 104: Synthese des Kupfer(I)komplexes 49	248
Schema 105: Quaternisierung von 54 und 55 mit Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat. .	249
Schema 106: Quaternisierung von 77 mit Meerweinsalz.....	249
Schema 107: [4+2]-Cycloaddition und Cycloreversion von 55 mit Hexafluor-2-butin.....	250
Scheme 108: Synthesis of copper(I) complex 49	252
Scheme 109: Quaternization of 54 and 55 with Trimethyloxonium-tetrafluoroborate.....	252
Scheme 110: Quaternization of 77	253
Scheme 111: [4+2]-Cycloaddition/cycloreversion of 55 with hexafluoro-2-butyne.....	254

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente; Visualisierung der Schrägbeziehung zwischen Kohlenstoff und Phosphor.	2
Abbildung 2: a) Isolobalkonzept; b) Beispiele für Verbindungen mit isolobalen CH- bzw. P(III)-Fragmenten.	3
Abbildung 3: Isovalenzelektronie zwischen Phosphor und Kohlenstoff.	3
Abbildung 4: Beispiele für niederkoordinierte Phosphor(III)verbindungen.	4
Abbildung 5: Vergleich von $HP=CH_2$ und $HN=CH_2$: Grenz-molekülorbitale der freien Elektronenpaare mit relativem Anteil der Atomorbitale zum freien Elektronenpaar.	5
Abbildung 6: Mögliche Koordinationsmodi von Phosphaalkenen.	9
Abbildung 7: Beispiele für kinetisch stabilisierte Phosphaalkine.	10
Abbildung 8: Koordinationsmodi der Phosphaalkine.	15
Abbildung 9: Konstitutionsisomere der Triazaphosphole.	15
Abbildung 10: Polydentate 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole nach REGITZ und JONES.	20
Abbildung 11: Ausgewählte Grenz-molekülorbitale des 2-pyridylmethyl-funktionalisierten 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholderivates 1.25	21
Abbildung 12: Koordinationsmodi der 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphole.	24
Abbildung 13: Re(I)-Komplexe von bidentaten 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphospholen nach MÜLLER <i>et al.</i>	26
Abbildung 14: Allgemeine Struktur von Metall-Pincer-Komplexen.	34
Abbildung 15: Molekülstruktur von 21a im Kristall.	43
Abbildung 16: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 21 und Phosphaalkin 12 nach sieben Tagen.	47
Abbildung 17: Ausgewählte Grenz-molekülorbitale von 38 (B3LYP-D3/def2-TZVP).	51
Abbildung 18: Energetische Betrachtung und Vergleich der Grenz-molekülorbitale des 5-TMS- (links) und des 5-H-3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphols (rechts) (B3LYP-D3/def2-TZVP). Die entsprechenden Grenz-molekülorbitale des LUMOs und des HOMO ⁻² sind graphisch dargestellt. Die Energieniveaus von LUMO und HOMO ⁻² sind rot eingefärbt.	56
Abbildung 19: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: Vergleich der chemischen Verschiebungen von 38 und 49	59
Abbildung 20: Molekülstruktur von 49 im Kristall.	60
Abbildung 21: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von 49 im Kristall.	61
Abbildung 22: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: Vergleich der chemischen Verschiebungen von 42 und 50	62
Abbildung 23: <i>N</i> -Heterocyclische Carbene (I , III) und ihre verwandten Phosphorverbindungen (II , IV).	108

Abbildung 24: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 54 und 61 in $\text{DCM-}d_2$.	113
Abbildung 25: Molekülstruktur von 61 im Kristall.	113
Abbildung 26: Molekülstruktur von 62 im Kristall.	114
Abbildung 27: ^1H -NMR-Spektrum von 63 in $\text{MeCN-}d_3$.	115
Abbildung 28: Molekülstruktur von 64 im Kristall.	116
Abbildung 29: Molekülstruktur von 57 im Kristall.	117
Abbildung 30: Schematische Darstellung von $\mathbf{61}^+$, $\mathbf{61}^{+}$ und $\mathbf{61}^{\text{iso}+}$ im Vergleich mit den abnormalen (aNHC) und normalen (NHC) Carbenen.	118
Abbildung 31: Isomerstabilisierungsenergie von Toluol.	118
Abbildung 32: Die fünf wichtigsten mesomeren Grenzformeln von $\mathbf{61}^+$.	119
Abbildung 33: HOMO und LUMO von $\mathbf{61}^+$.	119
Abbildung 34: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von 61 mit X nach einer Reaktionszeit von $t = 30$ min.	121
Abbildung 35: Molekülstruktur von 72 im Kristall.	124
Abbildung 36: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von 72 im Kristall.	125
Abbildung 37: Elektronendichte an bindungskritischen Punkten von 72 .	126
Abbildung 38: Darstellung der Bindungssituation in Komplex 73 .	126
Abbildung 39: Molekülstruktur von 73 im Kristall.	127
Abbildung 40: Mögliche Positionen für Quaternisierungsreaktionen.	156
Abbildung 41: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 77 (in $\text{DCM-}d_2$) und 78 (in $\text{DCM-}d_2$).	158
Abbildung 42: Molekülstruktur von 79 im Kristall.	159
Abbildung 43: Vergleich ausgewählter Grenzorbitalorbitale von 77 (links) und dem ionischen $3H$ -1,2,3,4-Triazaphosphol $\mathbf{79}^+$ (rechts). Die Energieniveaus von LUMO^+ , LUMO, HOMO^{-3} und HOMO^{-6} sind rot eingefärbt und die dazugehörigen Grenzorbitalorbitale grafisch dargestellt (B3LYP-D3/def2-TZVP).	161
Abbildung 44: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 78 (in $\text{DCM-}d_2$) und 83 (in $\text{MeCN-}d_3$).	163
Abbildung 45: Molekülstruktur von 85 im Kristall.	164
Abbildung 46: Prinzipiell mögliche Koordinationsmodi der ionischen $3H$ -1,2,3,4-Triazaphosphole.	166
Abbildung 47: Molekülstruktur von 89 im Kristall.	167
Abbildung 48: Kettenstruktur von 89 .	168
Abbildung 49: Molekülstruktur von 90 im Kristall.	168
Abbildung 50: Kettenstruktur von 90 .	169
Abbildung 51: Molekülstruktur von 90a im Kristall.	170
Abbildung 52: Molekülstruktur von 93 im Kristall.	172

Abbildung 53: Molekulare Struktur von 94 im Kristall.	174
Abbildung 54: Molekülstruktur von 95 im Kristall.	175
Abbildung 55: Ausschnitt aus der Molekülstruktur im Kristall von 95	176
Abbildung 56: Molekülstruktur von 96 im Kristall.	177
Abbildung 57: Ausschnitt aus der Molekülstruktur im Kristall von 96 ; Abbildung des Anions ($[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2-}$ in der asymmetrischen Einheit).	178
Abbildung 58: Molekülstruktur von 97 im Kristall.	179
Abbildung 59: Kettenstruktur von 97 ; Acetonitril- und BF_4^- -Moleküle sind nicht abgebildet.	180
Abbildung 60: Allgemeiner Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion und Darstellung des $\text{HOMO}_{\text{Dien}}$ und des $\text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$	205
Abbildung 61: Literaturbekannte Klassen der Diazaphosphole.	209
Abbildung 62: Grenzorbitalbetrachtung der Diels-Alder-Reaktion vom <i>3H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphol und Hexafluor-2-butin (B3LYP-D3/def2-TZVP).	212
Abbildung 63: Zeitlicher Verlauf der [4+2]-Cycloadditionsreaktion von 54 mit Hexafluor-2-butin gemäß $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie.	214
Abbildung 64: ^{19}F -NMR-Spektrum von 99 in $\text{DCM}-d_2$	215
Abbildung 65: Molekülstruktur von 103 im Kristall.	218
Abbildung 66: Molekülstruktur von 104 im Kristall.	218
Abbildung 67: a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum in C_6D_6 des angenommenen Produktes 102 ; b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum in C_6D_6 des angenommenen Produktes 99	220
Abbildung 68: Vergleich ausgewählter Grenzorbitalorbitale vom <i>3H</i> -1,2,3,4-Triazaphosphol (links) und CF_3 -substituierten <i>2H</i> -1,2,3-Diazaphosphol (rechts). Die Energieniveaus von LUMO, HOMO und HOMO^{-2} sind rot eingefärbt.	222
Abbildung 69: Koordinationsmodi der <i>2H</i> -1,2,3-Diazaphosphole.	223
Abbildung 70: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 101 mit $\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$	225
Abbildung 71: Zeitlicher Verlauf der Reaktion von 99 mit $\text{W}(\text{CO})_6$ in $\text{THF}-d_8$ gemäß $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie.	226
Abbildung 72: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 114 mit entsprechenden Wolframsatelliten.	227
Abbildung 73: Molekülstruktur von 114 im Kristall.	228

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen für die Protodesilylierung von 41 und 42	54
--	----

Kapitel 1

Einleitung - Niederkoordinierte Phosphorverbindungen

1.1 Die Phosphor-Kohlenstoff-Analogie

Seit vielen Jahrzehnten hat die Schrägbeziehung zwischen Kohlenstoff und Phosphor im Periodensystem der Elemente (Abbildung 1) Chemiker inspiriert, Phosphor-haltige Verbindungen zu synthetisieren, die Derivate von typisch organischen Verbindungen repräsentieren.^[1–8] Neben der Ähnlichkeit in den chemischen Eigenschaften dieser Elemente kommen Phosphor-organische Verbindungen als stabile drei- vier-, fünf- und sechsgliedrige Heterocyclen oder polycyclische Systeme vor und können zudem P-C-Mehrfachbindungen enthalten.^[9] Aus diesen Gründen wird Phosphor auch als „Kohlenstoff-Kopie“ (*Phosphorus: The Carbon Copy*; NIXON, 1998) bezeichnet.^[1]

					2 He Helium 4.003
5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948

Abbildung 1: Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente; Visualisierung der Schrägbeziehung zwischen Kohlenstoff und Phosphor.

Angesichts der Ähnlichkeit in Anzahl, Symmetrieeigenschaft, Energie und Gestalt der Grenzorbitale sowie deren Besetzung mit der gleichen Anzahl an Elektronen ist eine CH-Gruppe isolobal zu einem P(III)-Fragment (Abbildung 2, a)).^[1,10,11] Diese Isolobalanalogie ist einer der Gründe, warum sich Verbindungsklassen wie die Phosphaalkine, die Triazaphosphole oder die Phosphinine sehr gut mit ihren jeweiligen CH-analogen Verbindungen vergleichen lassen (Abbildung 2, b)).^[5,12,13]

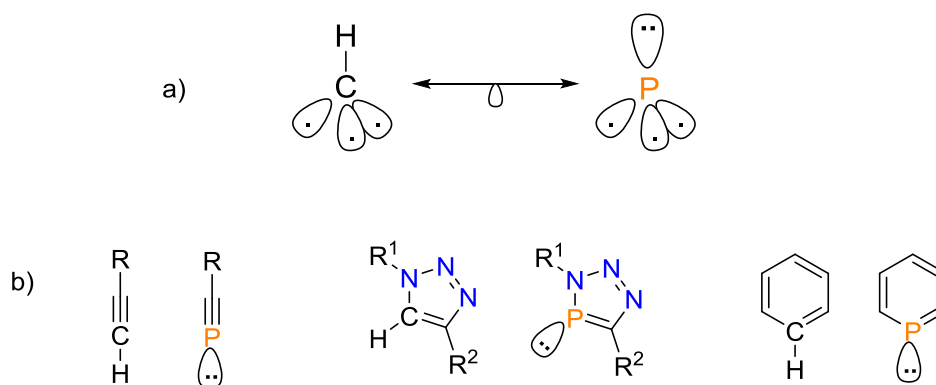


Abbildung 2: a) Isolobalkonzept; b) Beispiele für Verbindungen mit isolobalen CH- bzw. P(III)-Fragmenten.

Das Konzept der Isovalenzelektronie ist eine Fortführung der Isolektronie und beschränkt sich nur auf die Betrachtung der Valenzschale zweier unterschiedlicher Elemente. Demnach ist es eindeutig, dass das Kohlenstoffatom isovalenzelektronisch zum Phosphorkation bzw. das Carbanion isovalenzelektronisch zum Phosphoratom ist, da die jeweilige Valenzschale analog aufgebaut und mit der gleichen Anzahl an Elektronen besetzt ist (Abbildung 3).^[14,15]



Abbildung 3: Isovalenzelektronie zwischen Phosphor und Kohlenstoff.

Die hier beschriebenen Konzepte spielen eine große Rolle bei niederkoordinierten Phosphorverbindungen, bei denen die Anwesenheit von Phosphor-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen charakteristisch ist.^[1]

1.2 Niederkoordinierte Phosphorverbindungen

Lange Zeit als Laborkuriositäten bezeichnet, finden niederkoordinierte Phosphor(III)verbindungen Anwendung als Liganden in der Homogenkatalyse.^[16,17] Dabei zeichnet sich diese Substanzklasse dadurch aus, dass die Anzahl der Bindungspartner (σ) des Phosphoratoms kleiner ist als dessen Valenz (λ). Niederkoordinierte Phosphorverbindungen unterscheiden sich grundsätzlich in ihren sterischen, elektronischen und koordinativen Eigenschaften sowie in ihrer Reaktivität von klassischen Phosphor(III)verbindungen. Als Beispiele dieser Verbindungsklasse sollen hierbei die

Phosphaalkene,^[18–21] Phosphaalkine,^[12] Phosphinidene,^[22] Phosphinine^[5,23] und Triazaphosphole^[24] angeführt werden (Abbildung 4).

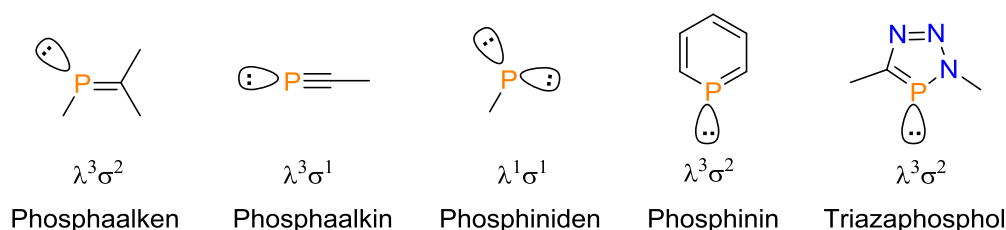


Abbildung 4: Beispiele für niederkoordinierte Phosphor(III)-verbindungen.

Im Allgemeinen können derartige Verbindungen des Phosphors als 2-, 4-, 6- und 8-Elektronen-Donor-Liganden fungieren und in unterschiedlicher Art und Weise an ein Metallatom koordinieren (beispielsweise terminal oder verbrückend).^[25] Bereits 1966 berichtete MÄRKL^[23] über die Synthese des ersten 2,4,6-Triphenylphosphinins. 1978 zeigte BICKELHAUPT^[26] den Zugang zum *P*-Mesityldiphenylmethylene phosphin auf. Diese Verbindungen gehören mit zu den ersten kinetisch stabilisierten und thermisch stabilen Phosphorverbindungen mit P=C-Doppelbindungen. Eine Weiterführung dieser Arbeiten gelang 1981 YOSHIFUJI mit der Synthese der ersten Verbindung, die eine stabile P=P-Doppelbindung aufweist.^[27]

1.3 Phosphaalkene

1.3.1 Eigenschaften von Phosphaalkenen

Bei den Phosphaalkenen handelt es sich um die Phosphoranaloge der Alkene. Der substitutionsabhängige C-P-Winkel beträgt etwa 100°, was im Vergleich zu klassischen sp^2 -Kohlenstoff- oder Stickstoffsystemen (120°) einer signifikanten Verkleinerung entspricht (Abbildung 5).^[8] Aufgrund der niedrigeren Elektronegativität nach Pauling ist im $HP=CH_2$ das Phosphoratom (EN 2.2) positiv und das Kohlenstoffatom (EN 2.5) negativ polarisiert. Eine entgegengesetzte Polarität zeigt sich hingegen für das $HN=CH_2$ (Abbildung 5). Theoretische Berechnungen an geometrieoptimierten Strukturen (Natural Bond Analysis, B3PW91/6-311++G(3df,2p)) belegten zudem für das Methylene phosphan, dass das Orbital, welches das freie Elektronenpaar am Phosphoratom beschreibt (HOMO⁻¹), einen hohen s-Charakter aufweist (66% 3s-Anteil und 34% 3p-Anteil). Eine

nahezu inverse Situation kann für das freie Elektronenpaar (HOMO) des Methylenimins gefunden werden (39% 2s-Anteil und 61% 2p-Anteil).^[8]

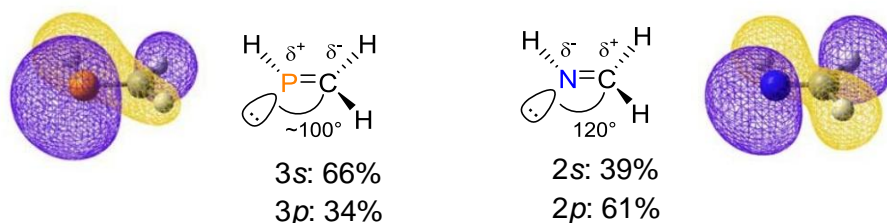
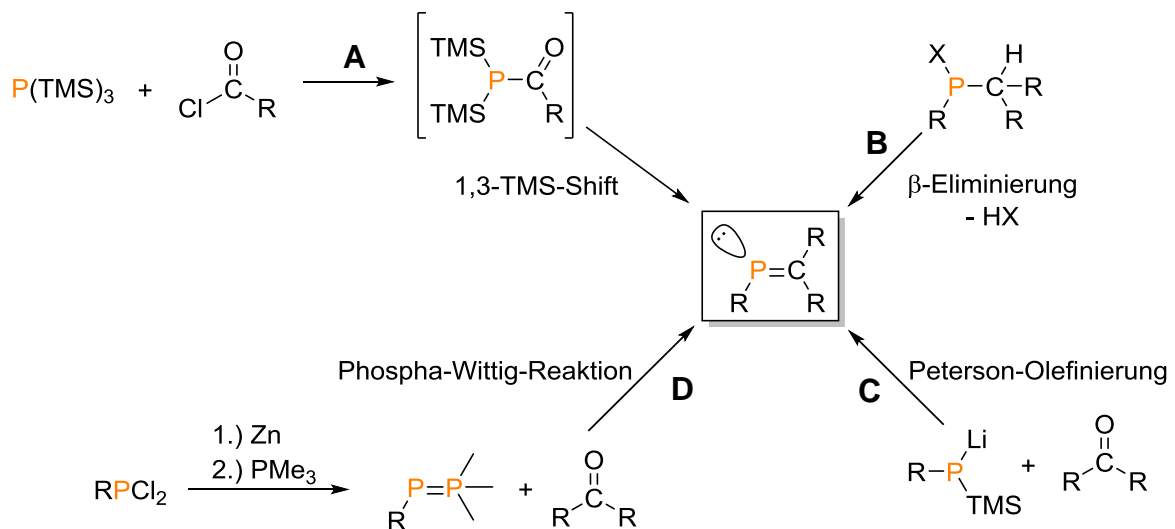


Abbildung 5: Vergleich von $\text{HP}=\text{CH}_2$ und $\text{HN}=\text{CH}_2$: Grenz-molekülorbitale der freien Elektronenpaare mit relativem Anteil der Atomorbitale zum freien Elektronenpaar.^[8]

Die Berechnungen bestätigten die Beobachtungen von LACOMBE, der bereits zuvor die energetische Reihenfolge der entsprechenden Molekülorbitale von $\text{HP}=\text{CH}_2$ und $\text{HN}=\text{CH}_2$ mittels Photoelektronenspektroskopie beschrieb.^[28] Es zeigte sich, dass das HOMO ($E = -10.30$ eV) des Methylenphosphans das π -System beschreibt, während das HOMO^{-1} ($E = -10.70$ eV) das freie Elektronenpaar repräsentiert. Der energetische Unterschied beider Molekülorbitale ist dabei relativ gering. Im Gegensatz dazu offenbart sich eine andere Situation für das Methylenimin, wobei das HOMO ($E = -10.62$ eV) das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom und das HOMO^{-1} ($E = -12.49$ eV) das π -System darstellt. Die P=C-Doppelbindung ist mit einer Länge von 1.671 \AA (Bindungsstärke: 43 kcal/mol) deutlich länger und damit einhergehend auch schwächer als die N=C-Doppelbindung (1.273 \AA und 63 kcal/mol).^[29,30] Auch im Vergleich zu olefinischen Systemen (1.339 \AA und 65 kcal/mol) ist die P=C-Bindungsstärke schwächer.^[29] Als Konsequenz existieren viele Derivate dieser niederkoordinierten Verbindung nur in isolierbarer Form, wenn beispielsweise eine signifikante kinetische Stabilisierung (zur Verhinderung von Oligomerisierungsprozessen) gegeben ist.^[26,31] All die hier beschriebenen Erkenntnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass durch den großen energetischen Unterschied des 3s- und 3p-Orbitals die Linearkombination dieser Orbitale erschwert wird und so die schwache Hybridisierungsfähigkeit des Phosphoratoms erklärt werden kann.^[8]

1.3.2 Synthese von Phosphaalkenen

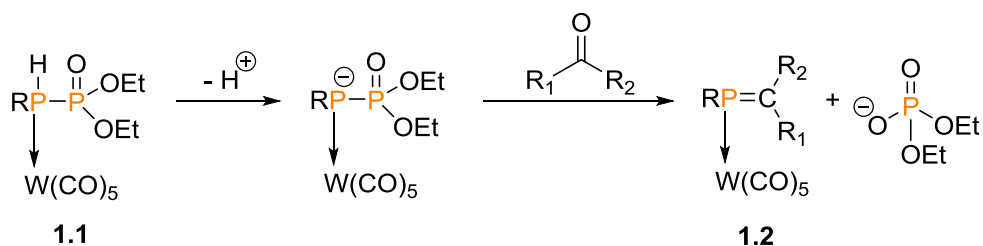
Der synthetische Zugang zu Phosphaalkenen ist ausgehend von klassischen Phosphor(III)verbindungen möglich (Schema 1). Innerhalb des Arbeitskreises MÜLLER findet vor allem die von REGITZ beschriebene Darstellungsvariante Anwendung (**A**, Schema 1).^[32] Dabei wird die Reaktion von Tris(trimethylsilyl)phosphan mit Carbonsäurechloriden beschrieben, die in *n*-Pentan bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Chlorotrimethylsilan das entsprechende Phosphaalken ergibt. Als Zwischenstufe bildet sich ein Acyl-bis(trimethylsilyl)phosphan, das durch eine schnell ablaufende 1,3-Trimethylsilyl-Umlagerung in das gewünschte Produkt übergeht. Nur bei der Synthese der ^tBu- und Ad-substituierten Phosphaalkene (Ad = Adamantyl) können diese Intermediate nachgewiesen werden.^[19,20,33,34]



Schema 1: Beispiele für Darstellungsmethoden von Phosphaalkenen.

Des Weiteren werden Phosphaalkene durch basenvermittelte Dehydrohalogenierungsreaktionen ausgehend von den entsprechenden Halophosphanen erhalten (**B**, Schema 1).^[26] YOSHIFUJI zeigte zudem, dass sich derartige P=C-Doppelbindungssysteme auf ähnliche Art und Weise wie die C=C-Analoga^[35] in einer Peterson-Olefinierung darstellen lassen (**C**, Schema 1).^[36,37] Als letztes Beispiel soll die Phospha-Wittig-Reaktion erwähnt werden (**D**, Schema 1).^[38-40] Unter reduktiven Bedingungen werden Dichlorophosphane in stabile P=P-Verbindungen überführt, welche anschließend in einer der Wittig-Reaktion^[40] mechanistisch ähnlichen Phospha-Wittig-Reaktion zu Phosphaalkenen umgesetzt werden. Das erste Beispiel dieser Reaktion beschrieben MATHEY und MARINETTI bereits 1988. Die Deprotonierung von Übergangsmetall-Phosphorylphosphan-Komplexen **1.1** sowie die anschließende Reaktion

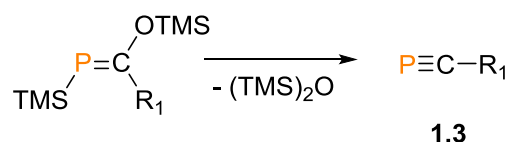
mit Aldehyden und Ketonen führt zu den entsprechenden Phosphaalkenkomplexen **1.2** (Schema 2).^[41]



Schema 2: Phospha-Wittig-Reaktion nach MATHEY und MARINETTI.^[41]

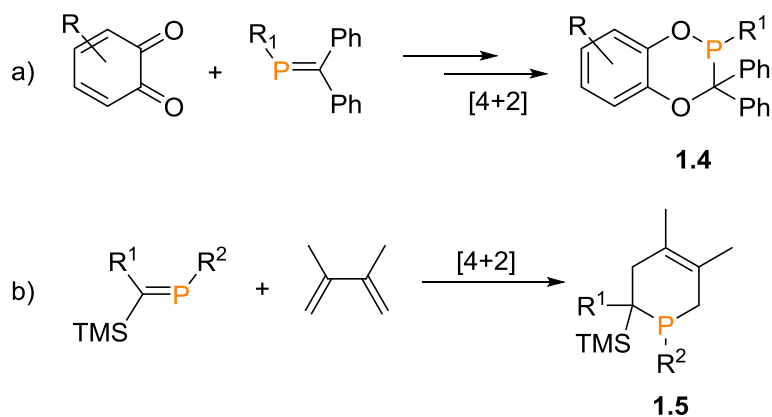
1.3.3 Reaktivität von Phosphaalkenen

Phosphaalkene weisen durch die ersten beiden besetzten energetisch ähnlichen Molekülorbitale eine interessante Reaktivität auf. REGITZ und Mitarbeiter zeigten beispielsweise, dass Phosphaalkene durch eine basenkatalysierte Hexamethyldisiloxan-Eliminierung leicht in kinetisch stabilisierte Phosphaalkine **1.3** überführt werden können (Schema 3).^[32]

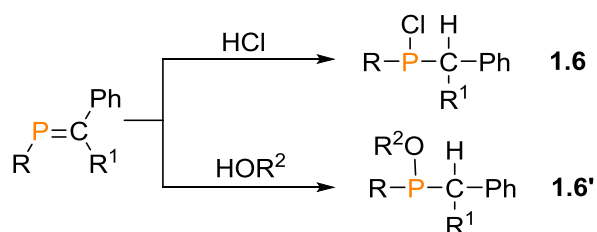


Schema 3: Darstellung von Phosphaalkinen aus Phosphaalkenen.

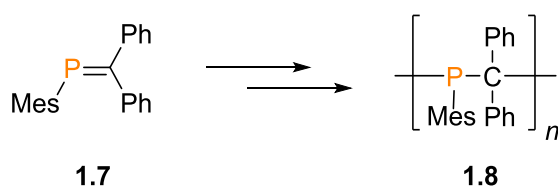
Des Weiteren sind aufgrund des energetisch günstig liegenden HOMOs (s. Kapitel 1.3.1) Reaktionen an der P=C-Doppelbindung möglich. So wurden in verschiedenen Arbeiten ausgehend von unterschiedlich substituierten Quinonen (Schema 4, a)) oder von 1,3-Dienen (Schema 4, b)) Diels-Alder-Reaktionen mit Phosphaalkenen als Dienophile zur Bildung von sechsgliedrigen Heterocyclen (**1.4**, **1.5**) beschrieben.^[42,43]


Schema 4: [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von Phosphaalkenen.

Eine Protonierung des Phosphoratoms der P=C-Doppelbindung wurde bisher nicht beobachtet. Im Gegensatz dazu reagieren Phosphaalkene allerdings mit polaren Reagentien wie Chlorwasserstoff oder Alkoholen selektiv zu den entsprechenden 1,2-Additionsprodukten **1.6** und **1.6'** (Schema 5).^[44]


Schema 5: Additionsreaktionen von Phosphaalkenen mit polaren Reagentien.

Die Gruppe um GATES zeigte zudem in einer Reihe von Arbeiten, dass Phosphaalkene geeignete Ausgangsverbindungen für anionische und radikalische Polymerisationen darstellen (Schema 6).^[45–49] Ausgehend vom kinetisch und thermisch stabilen Phosphaalken **1.7** können Polymere der Form **1.8** erhalten werden. In diesem Zusammenhang berichtete GATES auch von einem Copolymer, bestehend aus einem Phosphaalken und Styrol, das Anwendung in der Palladium-katalysierten Suzuki-Kupplung findet.^[50]


Schema 6: Polymerisation von Phosphaalkenen.

1.3.4 Koordinationschemie von Phosphaalkenen

Wie bereits in Kapitel 1.3.1 beschrieben, existiert nur ein geringer energetischer Unterschied zwischen dem HOMO⁻¹ (freies Elektronenpaar des Phosphoratoms) und dem HOMO (P=C- π -Bindung). Aus diesem Grund können Phosphaalkene in verschiedenen Modi an Metallatome koordinieren (Abbildung 6). Hierbei zählt die η^1 -Koordination (**KM1**) über das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms mit zu den prominentesten Formen.^[51,52] Des Weiteren ist eine η^2 -Koordination (**KM2**) über das π -System der P=C-Doppelbindung möglich.^[53] Interessanterweise beschrieb darüber hinaus BICKELHAUPT am Beispiel des Platinkomplexes Pt(PPh₃)₂(P(mesityl)=CPh₂), dass die η^1 - und η^2 -Koordination auch in einem Gleichgewicht vorliegen kann.^[54] Während sich η^1 -Koordinationsverbindungen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisieren ließen, belegte die ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung bei $T = -55$ °C die Anwesenheit des η^2 -Koordinationsproduktes. Es ist dementsprechend nicht verwunderlich, dass auch bimetallische Komplexe (**KM3**) der Phosphaalkene möglich sind (Abbildung 6).^[55]

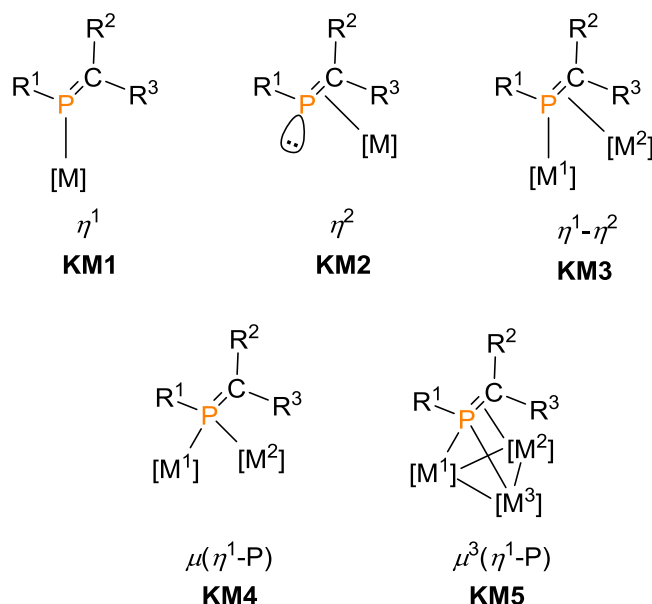


Abbildung 6: Mögliche Koordinationsmodi von Phosphaalkenen.

Ferner zeigten unter anderem LORENZ, GRÜTZMACHER und PROTASIEWICZ, dass das Phosphoratom auch verbrückend (μ -Koordination, **KM4**) an zwei Metallzentren koordinieren kann.^[31,56] Eine gleichzeitige Koordination des freien Elektronenpaares und der P=C-Doppelbindung an insgesamt drei Metallzentren (μ^3 -Koordination, **KM5**) ist darüber hinaus ebenfalls bekannt.^[57]

1.4 Phosphaalkine

Die Chemie der Phosphaalkine ist bis heute von stetigem Interesse. Speziell in der (metall-)organischen Synthesechemie findet diese niederkoordinierte $\lambda^3\sigma^1$ -Verbindungs-kategorie Anwendung in verschiedenen Additions- und Cycloadditionsreaktionen.^[7,58,59] Bereits 1961 beschrieb GIER die Synthese des einfachsten, unsubstituierten Phosphaalkins (Phosphaacetylen, $\text{HC}\equiv\text{P}$), wobei Phosphan-Gas (PH_3) durch einen rotierenden Lichtbogen geleitet wurde.^[12] Über 40 Jahre später stellten in diesem Zusammenhang LE FLOCH und MATHEY theoretische Studien zur Bildung dieser Verbindung durch Thermolyse von Triallylphosphan an.^[60] Seit der Veröffentlichung dieser bedeutenden Synthese nach GIER wurde von einer Vielzahl weiterer Phosphaalkine berichtet, die im Unterschied zum Phosphaacetylen, welches ausschließlich bei sehr tiefen Temperaturen existiert,^[12] durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten kinetisch stabilisiert werden. Beispiele für derartig sterisch geschützte Phosphaalkine sind ${}^t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{P}$,^[61] $\text{TMS}-\text{C}\equiv\text{P}$,^[62,63] $\text{Ad}-\text{C}\equiv\text{P}$ ^[32] und $\text{Mes}^*-\text{C}\equiv\text{P}$ ^[64] ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-Tri-}t\text{-butylphenyl}$) (Abbildung 7).

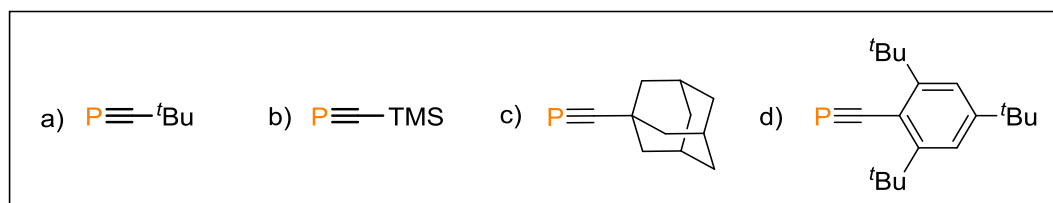


Abbildung 7: Beispiele für kinetisch stabilisierte Phosphaalkine.

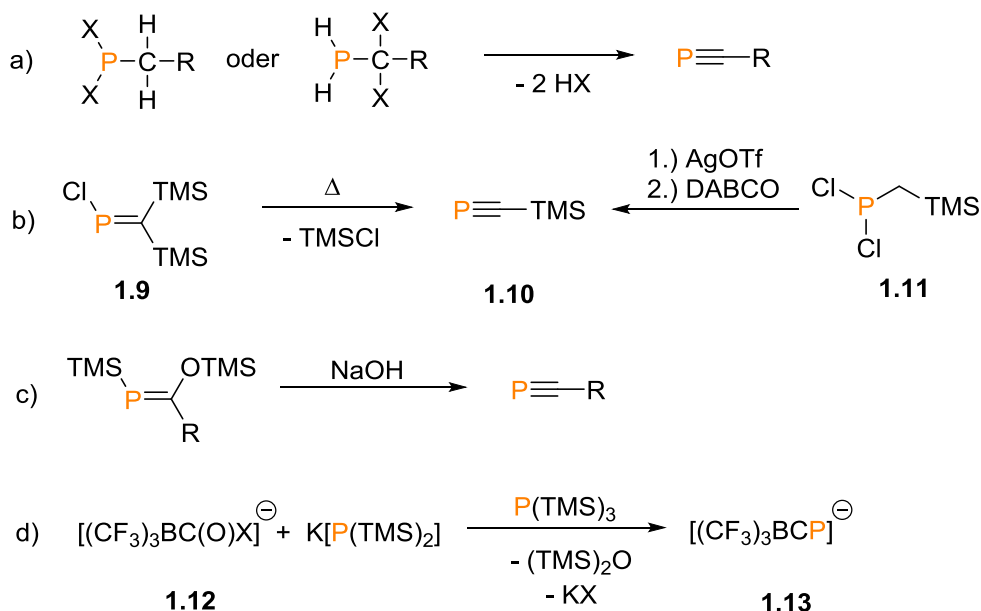
1.4.1 Eigenschaften von Phosphaalkinen

Analog zu der Situation der Phosphaalkene zeigt die $\text{P}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung^[65] mehr Ähnlichkeiten zu der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung als zu der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung, was sich auch in der Namensgebung (Phosphaalkine anstatt Phosphacyanide) widerspiegelt.^[1,66,67] Die durch NIXON *et al.* durchgeführte Bestimmung der Elektronen-Dichte-Verteilung (EDD = Electron Density Distribution) am Beispiel von ${}^t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{P}$ offenbart eine überschüssige Elektronendichte am sp -hybridisierten Kohlenstoffatom des Phosphaalkins.^[68] Einhergehend mit der höheren Elektronen negativität des sp -hybridisierten Kohlenstoffatoms gegenüber dem Phosphoratom (s. Kapitel 1.3.1) ist die P-C-Bindung polarisiert. Mittels Photoelektronenspektroskopie ließen sich in den Fällen von ${}^t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{P}$ und $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{P}$ ^[69] die energetische Verteilung der Molekülorbitale beschreiben.^[70] Es zeigte

sich hierbei, dass das HOMO das $C\equiv P-\pi$ -Orbital repräsentiert und nicht das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms.

1.4.2 Synthese von Phosphaalkinen

In Abhängigkeit von ihrem Substitutionsmuster existiert eine Vielzahl von Synthesemöglichkeiten für Phosphaalkine (Schema 7). NIXON konnte beispielsweise zeigen, dass sich durch wiederholte Halogenwasserstoff-Eliminierung von primären α -Halogenphosphanen oder Dihalogenphosphanen mit Wasserstoffatomen in α -Position das entsprechende Phosphaalkin synthetisieren lässt (Schema 7, a)).^[44,71–73] Darüber hinaus beschrieb APPEL die selektive Chlorotrimethylsilan-Abspaltung von vicinal chlor- oder trimethylsilyl-substituierten Phosphaalkenen **1.9** (Schema 7, b)) in einer Pyrolyseapparatur, wodurch das Phosphaalkin **1.10** zugänglich wird.^[63,69] In einer von RUSSELL adaptierten Synthesemethode nach dem Vorbild von GRÜTZMACHER zur Darstellung von Trityl- $C\equiv P$ ^[74] wurde zudem eine verbesserte Synthese von **1.10**, ausgehend von **1.11**, erzielt (Schema 7, b), in der sich **1.10** auch im Multi-Gramm-Maßstab synthetisieren lässt.^[62]



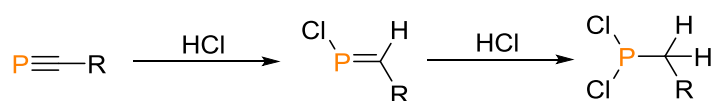
Schema 7: Ausgewählte Synthesemethoden zur Darstellung von Phosphaalkinen.

Des Weiteren beschrieben BECKER und REGITZ in den 1980er Jahren, dass sich thermisch und kinetisch stabile Phosphaalkine auch durch basenkatalysierte Hexamethyldisiloxan-Eliminierungs-Reaktionen darstellen lassen (Schema 7, c), vgl. Schema 3).^[61,75] Hierbei

sei zu erwähnen, dass diese Art der Reaktion ohne die Verwendung von Lösungsmitteln durchgeführt wird. Eine weitere Synthesemethode wurde durch WILLNER beschrieben (Schema 7, d)).^[76] Durch Versetzen eines Acyl-Halogenid-Komplexes der Form **1.12** mit einer Mischung von $K[P(TMS)_2]$ und Tris(trimethylsilyl)phosphan wurde das entsprechende Phosphaalkin **1.13** in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert. Mithilfe dieser Methode lassen sich zudem einige $As\equiv C$ - oder $N\equiv C$ -Derivate darstellen.^[76]

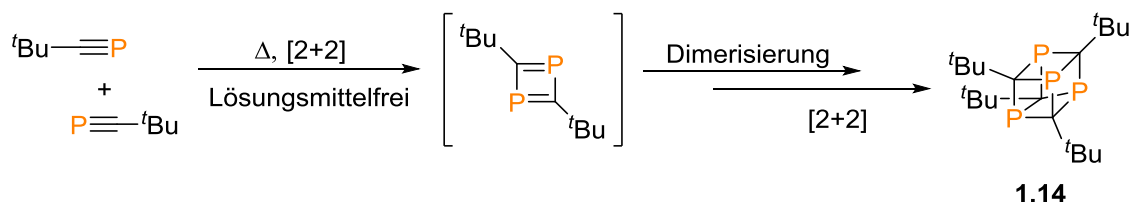
1.4.3 Reaktivität von Phosphaalkinen

Wie bereits in Kapitel 1.4.1 erwähnt, ähnelt die $P\equiv C$ -Dreifachbindung der $P=C$ -Doppelbindung bezüglich der Form des HOMO's und des $HOMO^{-1}$, die zum einen die $P\equiv C$ - π -Bindung (HOMO) und zum anderen das freie Elektronenpaar ($HOMO^{-1}$) des Phosphoratoms beschreiben.^[65] Es ist dementsprechend nicht verwunderlich, dass die Chemie der Phosphaalkine von Additions- und Cycloadditionsreaktionen geprägt ist, wobei in diesem Kapitel nur einige wenige erwähnt werden sollen. In gleicher Weise wie für die Phosphaalkene lassen sich durch die partiell positive Polarisierung des Phosphoratoms selektive Protonierungsreaktionen am Kohlenstoffatom der $P\equiv C$ -Bindung beobachten (Schema 8).^[69,77] Durch die Zugabe eines weiteren Äquivalents Chlorwasserstoff wird das entsprechende Dichlorphosphan durch die erneut ablaufende 1,2-Addition gebildet.



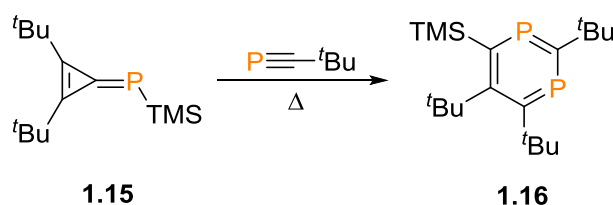
Schema 8: Protonierung von Phosphaalkinen.

Ausgehend vom $tBu-C\equiv P$ beschrieben REGITZ und Mitarbeiter die Darstellung einer Tetraphosphacuban-Struktur (Phosphaalkin-Tetramer **1.14**, Schema 9).^[78] Unter lösungsmittelfreien Bedingungen kommt es zu Beginn der Reaktion zu einer thermisch induzierten Dimerisierung des Phosphaalkins über eine [2+2]-Cycloadditionsreaktion. Das dadurch entstandene Intermediat reagiert in zwei konsekutiven Dimerisierungs- und [2+2]-Cycloadditionsreaktionen zum Heterocubancluster **1.14**. SCHEER *et al.* berichteten zudem über eine Kupfer(I)-katalysierte Oligomerisierung des $tBu-C\equiv P$, die zur Ausbildung eines P_5C_3 -Cubans führt.^[79]



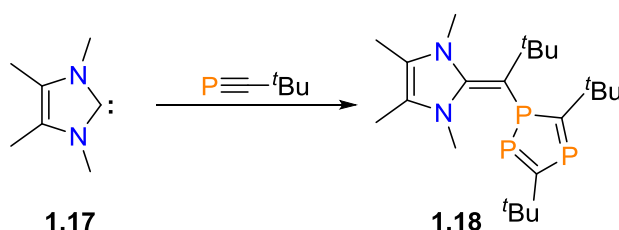
Schema 9: Cyclooligomerisierung des *t*Bu-substituierten Phosphaalkins.

Des Weiteren werden Phosphaalkine auch als Ausgangsverbindungen für die Synthese von 1,3-Diphosphininen verwendet. In diesem Zusammenhang beschrieb REGITZ die Reaktion zwischen dem Phosphatriafulven **1.15** und *t*Bu-C≡P und beobachtete bei Reaktionstemperaturen um $T = 80\text{ °C}$ die Bildung des entsprechenden 1,3-Diphosphinins **1.16** (Schema 10).^[80]



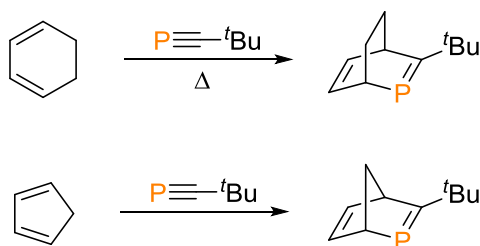
Schema 10: Darstellung von 1,3-Diphosphininen.

Auch die Reaktivität von Phosphaalkinen gegenüber *N*-heterocyclischen Carbenen ist literaturbekannt. HAHN erhielt aus der Reaktion des ARDUENGO-Carbens **1.17**^[81] mit *t*Bu-C≡P das 1,2,4-Triphospha-cyclopentadien-Derivat **1.18** (Schema 11).^[82] Die gleiche Verbindung synthetisierte bereits NIXON, allerdings durch die Reaktion des ARDUENGO-Carbens **1.17** mit 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphosfabenzol.^[83]



Schema 11: Reaktion von Phosphaalkinen mit NHCs.

Phosphaalkine sind darüber hinaus auch in der Lage [4+2]-Cycloadditionen mit verschiedenen Dien-Systemen einzugehen.^[84] Diels-Alder-Reaktionen mit beispielsweise fünf- oder sechsgliedrigen Ringen sind gut bekannt und liefern interessante Polyederstrukturen, wie sie in Schema 12 dargestellt sind.

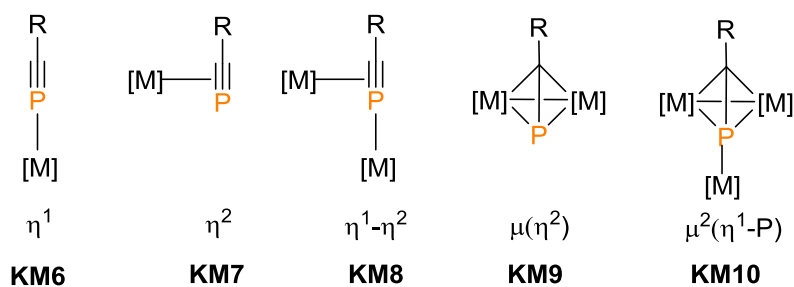


Schema 12: Diels-Alder-Reaktionen zwischen cyclischen Dienen und Phosphaalkinen.

Interessanterweise sind bisher keine gezielten Polymerisierungsreaktionen von Phosphaalkinen bekannt, obwohl Polyacetylen bereits seit vielen Jahrzehnten sehr gut erforscht und aus zum Phosphor(III)-Fragment isolobalen CH-Einheiten (vgl. s. Kapitel 1.1) aufgebaut ist.^[85]

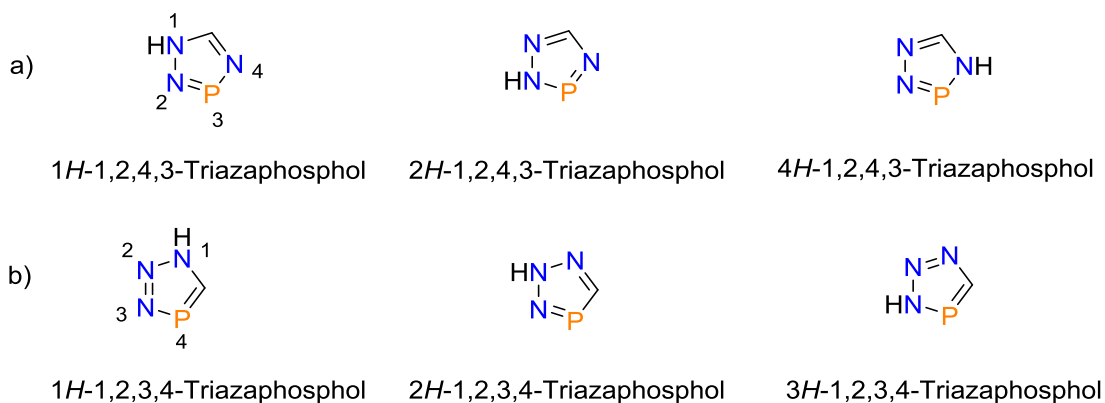
1.4.4 Koordinationschemie von Phosphaalkinen

Bei den Phosphaalkinen handelt es sich um vielseitige Liganden, die auf unterschiedliche Art und Weise an Übergangsmetallzentren koordinieren können (Abbildung 8).^[86] Dabei kommen sie grundsätzlich als 2-, 4- und 6-Elektronen-Donoren in Frage, wodurch „side-on“-, „end-on“- und verbrückende Koordinationen möglich sind. Wie bereits in Kapitel 1.4.1 erwähnt, zeigten photoelektronenspektroskopische Studien an Phosphaalkinen, dass das HOMO das π -Orbital der Dreifachbindung beschreibt und nicht das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms.^[70] Als Konsequenz davon werden side-on-Koordinationen bevorzugt ausgebildet,^[86] während die η^1 -Koordination über das freie Elektronenpaar äußerst selten ist und diese häufig durch sterisch anspruchsvolle Liganden an den Metallzentren erzwungen wird (**KM6**). Als Beispiel hierfür synthetisierten RUSSELL *et al.* einen Molybdän-Komplex, in dem das TMS-substituierte Phosphaalkin in einer end-on-Koordination an das Metallzentrum gebunden ist.^[87] Die side-on bzw. verbrückende Koordination in den Formen **KM7** und **KM9** ist in einer Reihe von Publikationen beschrieben.^[87–90] Des Weiteren bilden Phosphaalkine bimetallische Komplexe (**KM8**), in denen die gleichzeitige Koordination über das freie Elektronenpaar (η^1) des Phosphoratoms und über das π -System der P≡C-Dreifachbindung (η^2) ausgebildet wird.^[87] Abschließend sei noch die $\mu^2\eta^1$ -Koordination (**KM10**) von Phosphaalkinen erwähnt, wobei insbesondere NIXON eine Vielzahl von Beispielen publizierte.^[86,91–93]


Abbildung 8: Koordinationsmodi der Phosphaalkine.

1.5 3H-1,2,3,4-Triazaphosphole

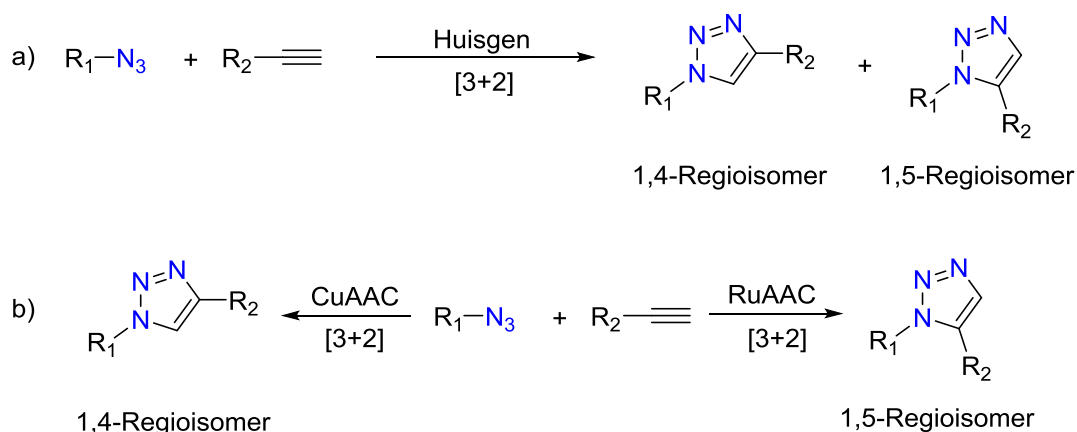
Die in Kapitel 1.4 beschriebenen Phosphaalkine werden auch für die Synthese von spezifischen Triazaphospholderivaten verwendet.^[24] Bei den Triazaphospholen handelt es sich um aromatische, fünfgliedrige, niederkoordinierte $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphorheterocyclen, die in zwei unterschiedlichen Konstitutionen mit jeweils drei verschiedenen Regioisomeren vorkommen können: die 1,2,4,3-Triazaphosphole (Abbildung 9, a)) und die 1,2,3,4-Triazaphosphole (Abbildung 9, b)).^[94,95]


Abbildung 9: Konstitutionsisomere der Triazaphosphole.

Die vorliegende Arbeit wird vorwiegend die Substanzklasse der 3H-1,2,3,4-Triazaphosphole behandeln und dabei die Synthese, Reaktivität und Koordinationschemie neuartiger Verbindung beschreiben.

1.5.1 Klick-Chemie

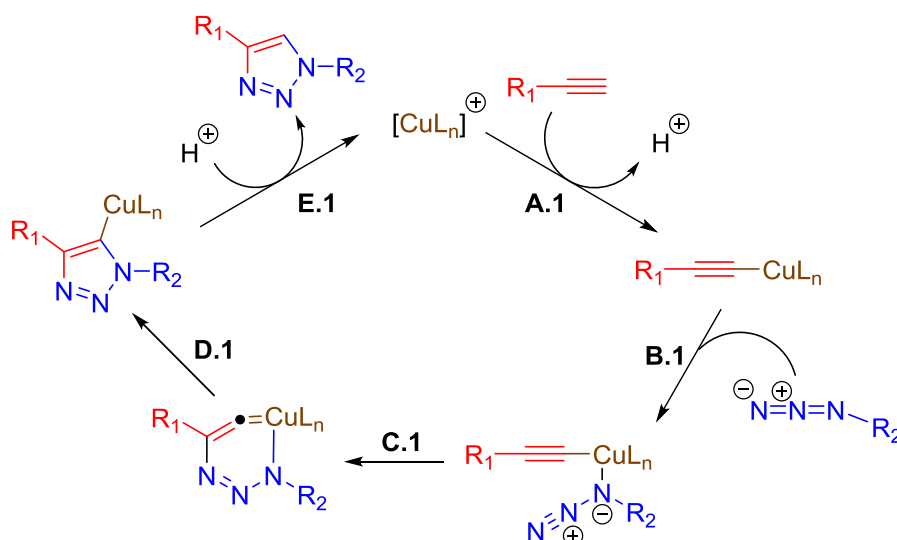
Speziell die 3,5-disubstituierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole werden als Phosphoranaloga der bekannten 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazole angesehen.^[13,96] Durch 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktionen von unterschiedlich substituierten Alkinen und Organoaziden lassen sich diese 1,2,3-Triazole leicht synthetisieren („Klick-Reaktion“). Bereits 1961 beschrieb HUISGEN, dass diese konzertiert ablaufende [3+2]-Cycloadditionsreaktion mit der Bildung eines Isomerengemischs (1,4- und 1,5-Regioisomer) einhergeht (Schema 13, a)).^[97]



Schema 13: a) Unkatalysierte [3+2]-Cycloadditionsreaktion nach HUISGEN; b) Selektive Bildung des 1,4- bzw. des 1,5-Regioisomers in der Gegenwart geeigneter Übergangsmetall-Katalysatoren.

SHARPLESS und MELDAL zeigten wiederum 40 Jahre später unabhängig voneinander, dass durch die Gegenwart geeigneter Kupfer-Katalysatoren selektiv das 1,4-disubstituierte Regioisomer erhalten wird (Schema 13, b); Kupfer-katalysierte Azid-Alkin Cycloaddition: CuAAC).^[98,99] Die Gruppe um FOKIN beschrieb des Weiteren einen selektiven Zugang zum 1,5-disubstituierten 1,2,3-Triazol durch eine Ruthenium-katalysierte Azid-Alkin Cycloadditionsreaktion (Schema 13, b); RuAAC).^[100] Der Grund für die Regioselektivität dieser Reaktion liegt in einem anders ablaufenden Mechanismus.^[98,101] SHARPLESS *et al.* führten quantenchemische Berechnungen (B3LYP) im Fall der CuAAC an geometrioptimierten Strukturen durch und postulierten eine fünfstufige Reaktionssequenz, die mit einer Koordination des Alkins an die Cu(I)-Spezies beginnt (**A.1**, Schema 14). Nach anschließender Koordination des Azids (**B.1**) folgt die Bildung eines ungewöhnlichen, sechsgliedrigen Cu(III)-Metallacyclus (**C.1**). Über eine Ringkontraktion wird das Triazolyl-Kupfer-Intermediat (**D.1**) gebildet, das durch eine

abschließende Protolyse in den gewünschten Heterocyclus übergeht (**E.1**). Im Vergleich zur unkatalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition führt die Zugabe des Cu(I)-Katalysators zu einer enormen Beschleunigung der Reaktion um einen Faktor von 10^7 bis 10^8 .^[101]

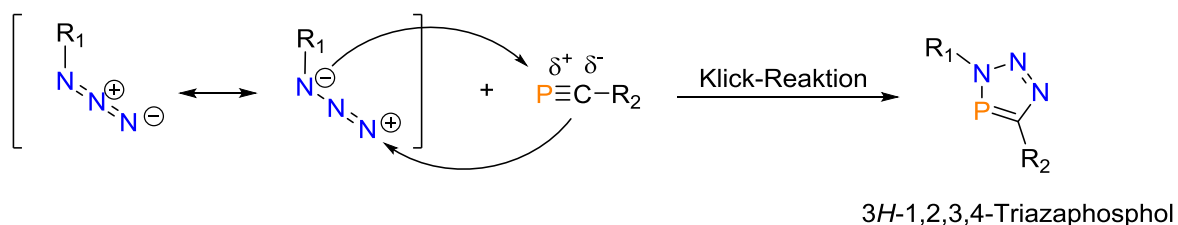


Schema 14: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus gemäß quantenchemischer Berechnungen.

Der Begriff der Klick-Reaktion wurde 2001 erstmals von SHARPLESS *et al.* definiert.^[102] Hierbei wurden verschiedene Kriterien formuliert, die eine Reaktion erfüllen muss, um als Klick-Reaktion zu gelten. Dazu zählen wichtige Aspekte, wie u.a. einen breiten Anwendungsumfang und einer leichten Durchführbarkeit der Reaktion sowie dem Erhalt hoher Ausbeuten bei der Verwendung einer Vielzahl von Ausgangsverbindungen. Weiterführend sollen nur leicht erhältliche bzw. zugängliche Reagenzien verwendet werden. Die Reaktionen sollen stereospezifisch (nicht unbedingt enantioselektiv) und im Idealfall unempfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser sein. Ein weiteres wichtiges Kriterium besteht in der Notwendigkeit der einfachen, nichtchromatographischen Produktaufreinigung wie mittels Destillation, Rekristallisation oder Filtration.^[102] Neben den hier beschriebenen Cycloadditionsreaktionen ungesättigter Verbindungen (1,3-dipolare Cycloadditionen, Diels-Alder-Reaktionen) zählen beispielsweise nukleophile Substitutionsreaktionen (Bsp.: Ringöffnungsreaktionen an Epoxiden) und Additionsreaktionen an C-C-Mehrfachbindungen (Bsp.: Epoxidierungen, Dihydroxylierungen) zur Klasse der Klick-Reaktionen.^[102-105]

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

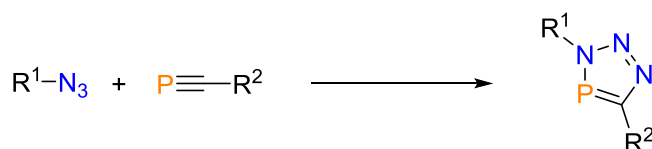
Im Unterschied zu der Huisgen-Reaktion (Kapitel 1.5.1) führt die [3+2]-Cycloadditionsreaktion von Phosphaalkinen und Organoaziden ausschließlich zur regioselektiven Bildung von 3,5-disubstituierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivaten (Schema 15). Dies wurde bereits 1984 durch RÖSCH und REGITZ gezeigt.^[24] Der Grund der Regioselektivität besteht in der leichten Polarisierung der P≡C-Dreifachbindung, wodurch die Verwendung eines Katalysators nicht notwendig ist.^[96]



Schema 15: Reaktionsmechanismus zur Bildung von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen.

Am Beispiel von Diazaphospholsystemen zeigten NGUYEN und Mitarbeiter durch quantenchemische Berechnungen (B3LYP/6-311++G(d,p)), dass ein sterischer Einfluss der Reaktanten Auswirkungen auf das Ergebnis der Reaktion hat.^[106] Im Gegensatz dazu argumentierte REGITZ, dass die Bildung der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole ausschließlich elektronisch kontrolliert ist, da selbst die Reaktion von Methylazid und HC≡P nur das gewünschte Regioisomer ergibt.^[107]

Der wohl eleganteste Weg zur Darstellung der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole besteht in der bereits erwähnten [3+2]-Cycloadditionsreaktion von Organoaziden mit Phosphaalkinen. Allerdings ist die Zugänglichkeit zu kinetisch stabilisierten Phosphaalkinen der limitierende Faktor (Vgl.: Kapitel 1.4).^[108] Seitdem REGITZ die Reaktion zwischen dem *tert*-Butyl-substituierten Phosphaalkin und unterschiedlichen Organoaziden beschrieb,^[24] ist in den darauffolgenden Jahren über eine Vielzahl von verschiedenen substituierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivaten berichtet worden (Schema 16).^[94,96,107–112]

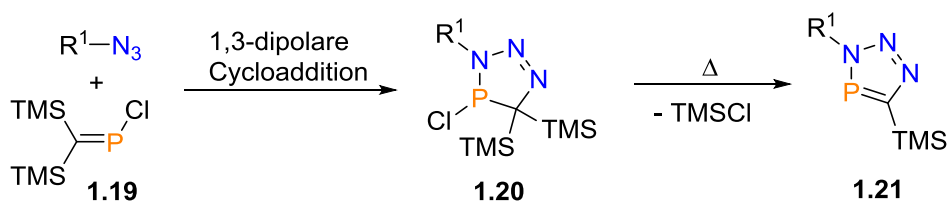


R¹: H, CH₃, 1-Pyridin, Ph, CO₂Me,...

R²: ^tBu, TMS, 1-Ad, Mes, Mes*,...

Schema 16: Synthese unterschiedlicher 3,5-disubstituierter 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivate.

Des Weiteren lassen sich spezifisch substituierte Phosphaalkene zur Darstellung von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen verwenden. Dies hat den Vorteil, dass keine Notwendigkeit der Verwendung von limitiert zugänglichen Phosphaalkinen besteht und zusätzlich eine Flexibilität in der Wahl der Substituenten gegeben ist. So zeigte beispielsweise CARRIÉ, dass aus der Reaktion des Phosphaalkens **1.19** mit unterschiedlich substituierten Organoaziden nahezu quantitativ die entsprechenden Triazaphospholderivate **1.21** erhalten werden (Schema 17).^[113] Im Verlauf der Reaktion bildet sich das Cycloadditionsprodukt **1.20** als Intermediat, das allerdings instabil ist und durch α -Eliminierung von Chlorotrimethylsilan zu **1.21** aromatisiert.^[107,111,113] Des Weiteren konnte SCHMIDPETER auf die gleiche Art und Weise einen Zugang zu Triphenylphosphonium-substituierten 1,2,3,4-Triazaphospholderivaten aufzeigen.^[114]



R¹: PhCH₂, Ph, CH₂CN,...

Schema 17: Synthese der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole durch die Reaktion von Phosphaalkenen mit Organoaziden.

Auch die Synthese von polydentaten 1,2,3,4-Triazaphospholsystemen ist möglich. REGITZ *et al.*^[115] und JONES *et al.*^[116,117] synthetisierten ausgehend von aromatischen und auch aliphatischen Polyaziden die entsprechenden polydentaten Phosphorheterocyclen **1.22**, **1.23** und **1.24** in [3+2]-Cycloadditionsreaktionen (Abbildung 10). MÜLLER und Mitarbeiter demonstrierten zudem den Zugang zu neuartigen 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen in Form von chelatisierenden PN- und pincer-artigen PNP-Hybridliganden (siehe Kapitel 2).^[96,109,118]

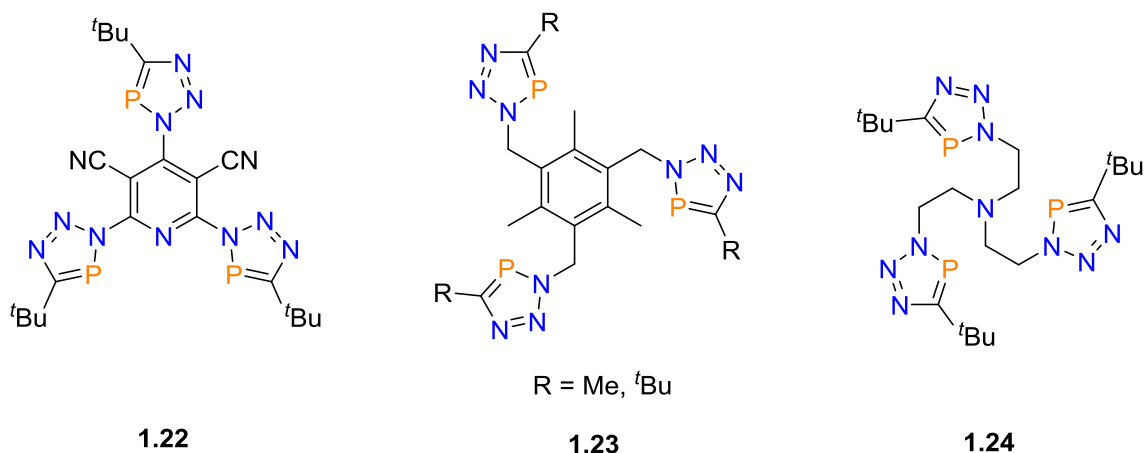


Abbildung 10: Polydentate 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole nach REGITZ und JONES.

1.5.3 Elektronische und strukturelle Eigenschaften von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen

Grundsätzlich besitzen die 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole ein konjugiertes π -System und weisen einen hohen Grad an Aromatizität auf.^[119,120] Im Unterschied zu den bereits erwähnten $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphininen zeigen diese Heterocyclen eine höhere π -Elektronendichte am Phosphoratom, was der von HEINICKE beschriebenen $-N-C=P \leftrightarrow -N^+=C-P^-$ -Konjugation geschuldet ist.^[121–124] Des Weiteren offenbaren die 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole eine signifikante thermische Stabilität und können für kurze Zeit an Luft gehalten werden, ohne dass eine nennenswerte Zersetzung zu beobachten ist.^[94] Am Beispiel eines 2-pyridylmethyl-funktionalisierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivates (**1.25**) führten MÜLLER *et al.* quantenchemische Berechnungen (B3LYP) durch, um einen besseren Einblick in die elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse zu erhalten.^[13,94,96] Eine Auswahl der Grenz molekülorbitale ist in Abbildung 11 dargestellt.

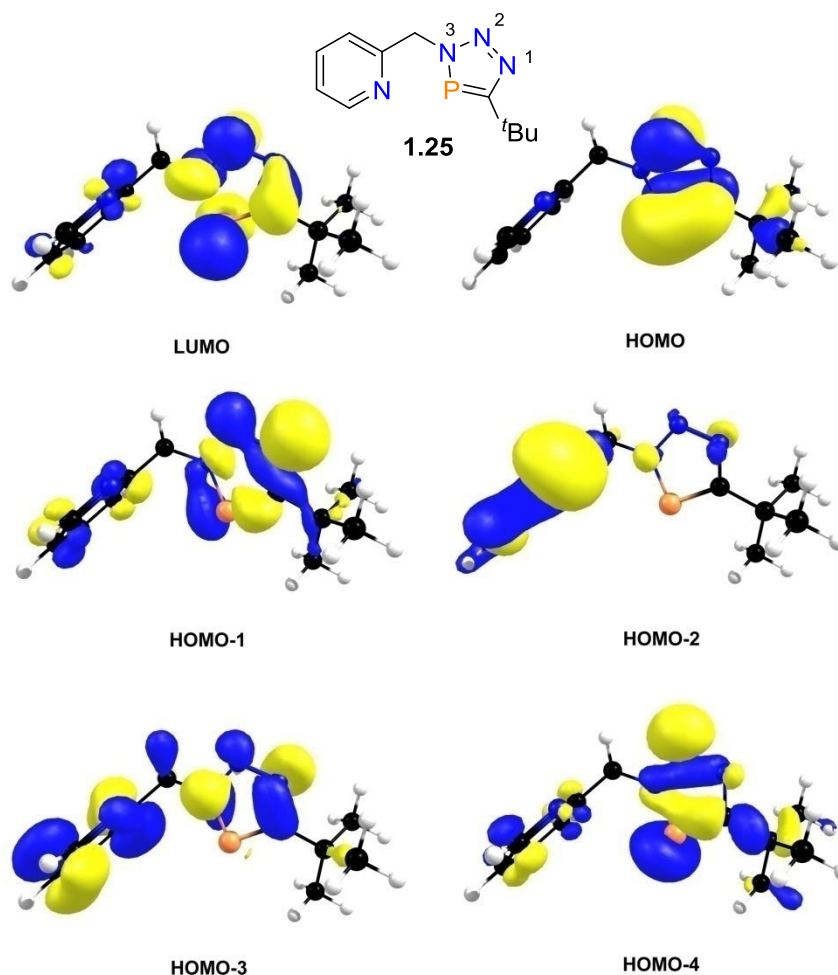


Abbildung 11: Ausgewählte Grenzmolekülorbitale des 2-pyridylmethyl-funktionalisierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivates **1.25**.

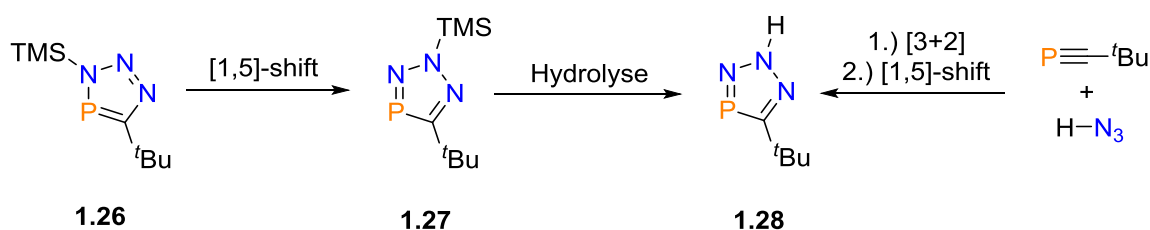
Ähnlich zu der Situation der $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphinine zeigen die Berechnungen, dass das LUMO einen großen Koeffizienten mit π -Symmetrie am Phosphoratom aufweist, wodurch die entsprechende π -Akzeptor-Eigenschaft von **1.25** beschrieben wird. Weiterhin gehen aus dem HOMO die π -Donor-Eigenschaften des Phosphoratoms und des Stickstoffatoms N² hervor und das HOMO⁻¹ zeigt große σ -Koeffizienten am N¹ und N². Eine ähnliche Situation ist aus dem energetisch niedriger liegenden HOMO⁻⁴ ersichtlich, wobei große σ -Koeffizienten am Phosphoratom sowie am Stickstoffatom N² beobachtet werden. Dementsprechend beschreiben das HOMO⁻¹ und das HOMO⁻⁴ die σ -Donor-Eigenschaften des 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphols **1.25** über das Stickstoff- bzw. Phosphoratom. Das HOMO⁻² repräsentiert das freie Elektronenpaar des Pyridinstickstoffatoms und deutet auf die σ -Donor-Eigenschaften der Pyridineinheit hin.

Obwohl die Verbindungsklasse der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole seit mehreren Jahrzehnten bekannt ist, sind bisher nur wenige Verbindungen kristallographisch

charakterisiert worden. MÜLLER und Mitarbeiter ist es unter anderem gelungen, neuartige Triazaphosphole zu synthetisieren und diese mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse zu charakterisieren.^[94,96,109,118,125] Die beschriebenen Strukturen zeigen eine Planarität des fünfgliedrigen Heterocyclus und die gefundenen Bindungswinkel und -längen weisen auf eine signifikante Konjugation und Aromatizität der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole hin.

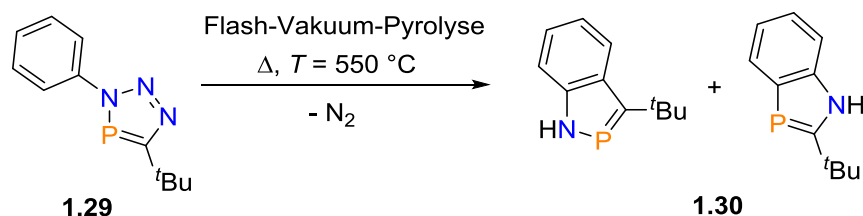
1.5.4 Reaktivität von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen

Beispiele aus der Literatur zur Untersuchung der Reaktivität der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivate sind bisher nur wenig vorhanden. REGITZ und Mitarbeiter zeigten, dass 3-TMS-3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole (Schema 18, **1.26**) eine [1,5]-Verschiebung der TMS-Gruppe vollziehen und so das 2-TMS-substituierte Derivat **1.27** gebildet wird.^[107] Durch eine anschließende Hydrolyse wird **1.27** nach Abspaltung der TMS-Gruppe in **1.28** überführt (Schema 18). Interessanterweise kann die gleiche Verbindung aus der Reaktion von Stickstoffwasserstoffsäure mit dem *tert*-Butyl-substituierten Phosphaalkin erhalten werden. Auch hierbei kommt es nach der [3+2]-Cycloadditionsreaktion zu einer [1,5]-Verschiebung des H-Atoms und zur Bildung des 2*H*-Isomers **1.28**.



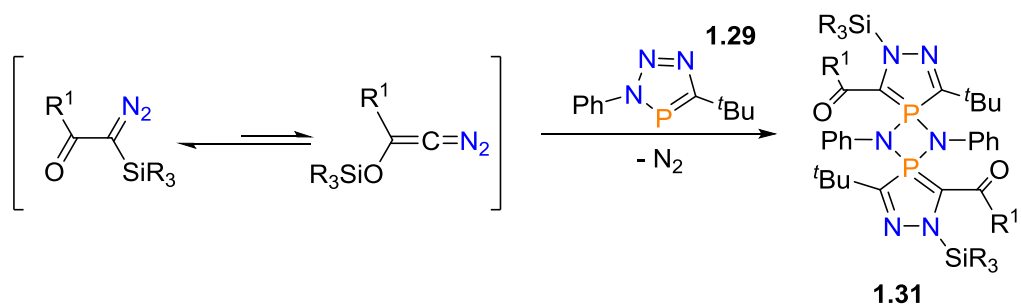
Schema 18: Reaktivität von 3-TMS- oder 3-H-substituierten 1,2,3,4-Triazaphospholen.

Des Weiteren beschrieben REGITZ *et al.*, dass sich 1,2,3,4-Triazaphospholderivate (**1.29**) in einer Flash-Vakuum-Pyrolyse in ein Gemisch von 1,2- und 1,3-Benzazaphospholen (**1.30**) umwandeln lassen (Schema 19).^[107] Die Anwendung hoher Temperaturen von $T = 550\text{ °C}$ führt zur Eliminierung von elementarem Stickstoff und zur Bildung einer Azaphosphiren-Zwischenstufe, die anschließend durch erneute Cyclisierung in die entsprechenden Ringsysteme **1.30** übergeht.



Schema 19: Flash-Vakuum-Pyrolyse von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen.

Die Verbindung **1.29** dient zudem als Ausgangsverbindung für die Synthese der interessanten Dispiro-Verbindung **1.31**. KERTH *et al.* beobachteten, dass unter milden Bedingungen die Reaktion von **1.29** und unterschiedlich substituierten 1-Diazo-2-siloxy-1-alkenen zur Eliminierung von elementarem Stickstoff und durch einen anschließenden Ringschluss zur Bildung von **1.31** führt (Schema 20).^[126] Die Verbindung **1.31** wurde hierbei eindeutig durch röntgenkristallographische Untersuchungen charakterisiert.



Schema 20: Reaktion von **1.29** mit 1-Diazo-2-siloxy-1-alkenen zur Darstellung der Dispiroverbindung **1.31**.

MÜLLER und Mitarbeiter wiesen zudem erstmals signifikante Fluoreszenzeigenschaften eines 2-pyridyl-substituierten Triazaphosphols unter Bestrahlung mit UV-Licht nach, während das entsprechende CH-analoge Triazol keine Emissionen zeigt.^[125] Hierbei ließ sich ein klarer Einfluss des eingebauten Phosphoratoms in den Heterocyclen bezüglich photophysikalischer Eigenschaften derartiger Verbindungen erkennen. Ferner zeigte die gleiche Arbeitsgruppe kürzlich einen Zugang zu 2*H*-1,2,3-Diazaphospholen auf, indem 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivate in einer [4+2]-Cycloadditionsreaktion mit aktivierten Dienophilen wie Hexafluor-2-buten reagieren.^[13] Die Untersuchungen dieser Reaktion sowie die Optimierung der Reaktionsbedingungen sind zudem Bestandteil dieser Arbeit (Kapitel 5) und werden zu einem späteren Zeitpunkt erneut aufgegriffen.^[127]

1.5.5 Koordinationschemie von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen

Wie die DFT-Berechnungen in Kapitel 1.5.4 zeigen, verfügen die 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole über drei potentielle Koordinationstellen (Abbildung 12). Bis zum heutigen Zeitpunkt ist jedoch nur wenig über die Koordinationschemie dieser Verbindungsklasse bekannt.

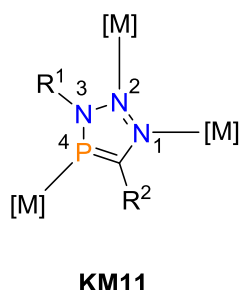
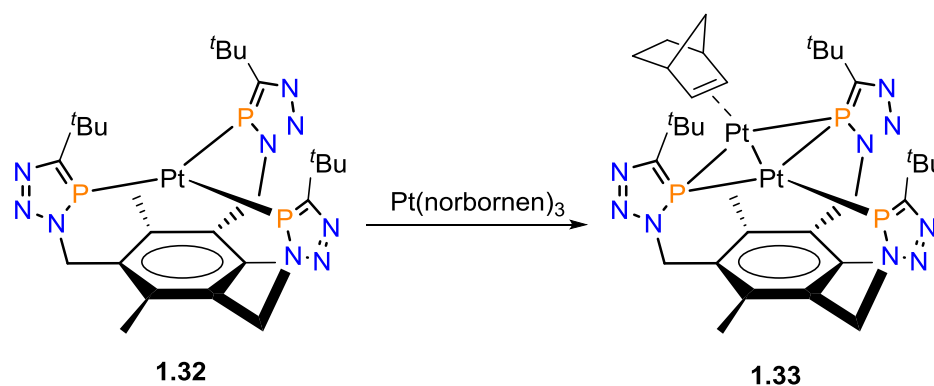


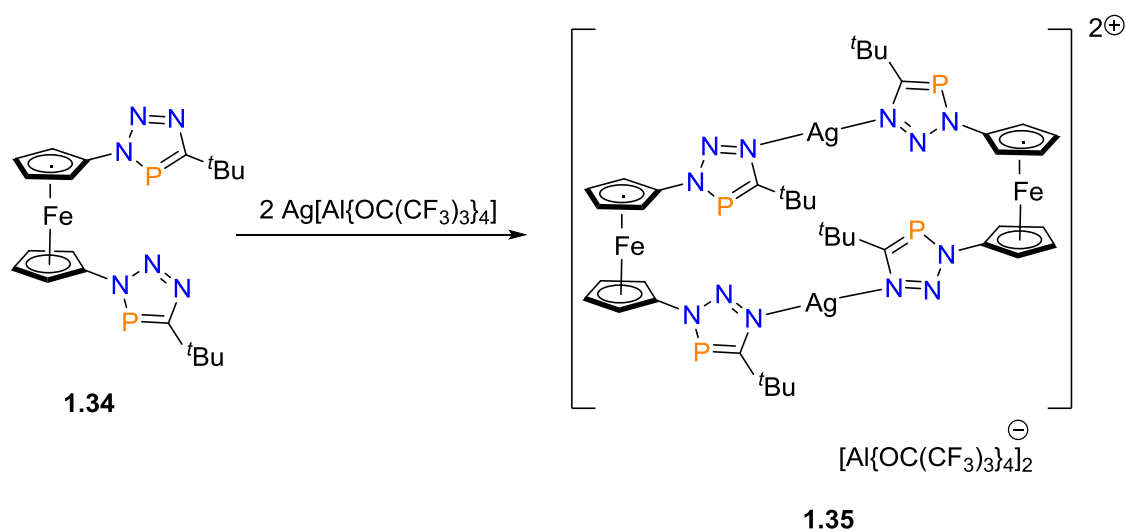
Abbildung 12: Koordinationsmodi der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole.

Seit REGITZ 1984 den Zugang zu den 1,2,3,4-Triazaphospholen aufzeigte,^[24] dauerte es ganze 26 Jahre, bis JONES *et al.* über die ersten beiden literaturbekannten Beispiele für 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphol-Metall-Komplexe berichtete (Schema 21).^[117] Ausgehend von einem Triazaphosphol-basierten tridentaten Ligandensystem wurde die Koordination aller drei Triazaphospholeinheiten über die Phosphoratome an ein Platin(0)-Zentrum (**1.32**) beobachtet. Die Addition eines weiteren Äquivalentes Pt(norbornen)₃ zu **1.32** führte zur Bildung des ungewöhnlichen Bisplatin-Komplexes **1.33**, der sich wiederum kristallographisch charakterisieren ließ. Wie aus der Molekülstruktur im Kristall von **1.33** hervorgeht, wird das zweite Pt(0)-Zentrum durch zwei verbrückende Phosphoratome koordiniert und es besteht gleichzeitig eine η^2 -Wechselwirkung mit einem Molekül Norbornen (Schema 21).



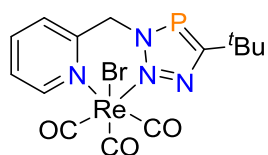
Schema 21: Koordinationschemie der polydentaten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole mit Pt(0).

Dieselbe Gruppe um JONES zeigte zudem einen Zugang zu ferrocenbasierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivaten auf.^[116] Durch Zugabe von $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ sollte ursprünglich versucht werden, **1.34** zu **1.34⁺** zu oxidieren. Stattdessen wurde die Bildung des dimeren kationischen Koordinationskomplexes **1.35** beobachtet, der sich kristallographisch charakterisieren ließ (Schema 22). Im Unterschied zu **1.33** zeigt sich hierbei eine Koordination der N¹-Stickstoffatome zum Ag(I)-Zentrum.

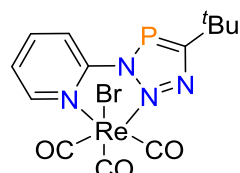


Schema 22: Synthese des dimeren kationischen Ag(I)-Komplexes **1.35** nach JONES *et al.*

MÜLLER *et al.* untersuchten die Synthese und Koordinationschemie von pyridylfunktionalisierten Triazaphospholen (Abbildung 13).^[94,96,125] Durch den Chelat-Effekt sollte diese Art der bidentaten Liganden in der Lage sein, über den Pyridinstickstoff und über ein Heteroatom der Triazaphospholeinheit an ein Metallzentrum zu koordinieren. Gemäß der durchgeführten quantenchemischen Rechnungen zum 2-pyridylmethylfunktionalisierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivat **1.25** ist der energetische Unterschied der Koordination durch die Pyridineinheit und dem N²-Stickstoffatom im Vergleich zur Koordination der Pyridineinheit zusammen mit dem Phosphoratom an ein Metallzentrum sehr gering (Abbildung 11).^[96] Dementsprechend sollten beide Koordinationsmodi möglich sein. Die Koordinationsreaktionen entsprechender Triazaphosphole mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ lieferten die Komplexe **1.36** und **1.37** (Abbildung 13) und bestätigten die Koordination über den Pyridinstickstoff und ausschließlich über das N²-Stickstoffatom der Triazaphospholeinheit zum Re(I)-Zentrum.



1.36



1.37

Abbildung 13: Re(I)-Komplexe von bidentaten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen nach MÜLLER *et al.*

Das im Komplex **1.37** verwendete Pyridin-substituierte Triazaphosphol wurde zudem erfolgreich als Ligand in der in Kapitel 1.5.1 beschriebenen Kupfer-katalysierten Azid-Alkin Cycloaddition (CuAAC) eingesetzt.^[13]

1.6 Literaturverzeichnis

- [1] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy: From Organophosphorus to Phospha-organic Chemistry*, New York: John Wiley, Chichester, England, **1998**.
- [2] G. Rayner-Canham, *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 1053–1056.
- [3] A. Termaten, M. van der Sluis, F. Bickelhaupt, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2049–2055.
- [4] G. Restrepo, H. Mesa, E. J. Llanos, J. Villaveces, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *44*, 68–75.
- [5] A. J. Ashe III, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3293–3295.
- [6] M. H. Habicht, F. Wossidlo, T. Bens, E. A. Pidko, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 944–952.
- [7] J. F. Nixon, *Endeavour* **1991**, *15*, 49–57.
- [8] P. Le Floch, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 267–681.
- [9] T. Grell, D. M. Yufanyi, A. K. Adhikari, M.-B. Sárosi, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Pure Appl. Chem.* **2019**, *91*, 103–111.
- [10] M. Eliañ, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1148–1155.
- [11] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725–739.
- [12] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1769–1770.
- [13] J. A. W. Sklorz, *PhD Thesis* **2016**, Freie Universität Berlin.
- [14] M. Papke, L. Dettling, J. A. W. Sklorz, D. Szieberth, L. Nyulászi, C. Müller, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 16706–16712.
- [15] M. Papke, L. Dettling, J. A. W. Sklorz, D. Szieberth, L. Nyulászi, C. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16484–16489.
- [16] C. Müller, D. Vogt, *Dalton Trans.* **2007**, *47*, 5505–5523.
- [17] C. Müller, D. Vogt, *Phosphinine-Based Ligands in Homogeneous Catalysis: State of the Art and Future Perspectives*, Hrsg. Springer: Dordrecht, **2011**.
- [18] G. Becker, H. Schmidt, G. Uhl, W. Uhl, M. Regitz, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 249–253.
- [19] G. Becker, *Z. anorg. allg. Chem.* **1977**, *430*, 66–76.
- [20] G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. anorg. allg. Chem.* **1978**, *443*, 42–52.
- [21] B. Breit, M. Regitz, *Synthesis* **1992**, *3*, 285–287.
- [22] P. Jutzi, R. Kroos, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 317–322.
- [23] G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 907–908.

- [24] W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 900–901.
- [25] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 905–924.
- [26] T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4886–4888.
- [27] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587–4589.
- [28] S. Lacombe, D. Gonbeau, J. Cabioch, B. Pellerin, J.-M. Denis, G. Pfister-Guillouzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6964–6967.
- [29] M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5217–5227.
- [30] R. D. Brown, P. D. Godfrey, D. McNaughton, *Aust. J. Chem.* **1981**, *34*, 465–470.
- [31] I.-P. Lorenz, W. Pohl, H. Nöth, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 211–221.
- [32] W. Rösch, U. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 39–53.
- [33] G. Becker, *Z. anorg. allg. Chem.* **1976**, *423*, 242–254.
- [34] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31–36.
- [35] A. F. Tiniakos, S. Wittmann, A. Audic, J. Prunet, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 589–592.
- [36] K. Toyota, M. Yoshifuji, *Rev. Heteroatom. Chem.* **1991**, *5*, 152–179.
- [37] M. Yoshifuji, K. Toyota, I. Matsuda, T. Niitsu, N. Inamoto, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 1363–1367.
- [38] P. M. Miura-Akagi, M. L. Nakashige, C. K. Maile, S. M. Oshiro, J. R. Gurr, W. Y. Yoshida, A. T. Royappa, C. E. Krause, A. L. Rheingold, R. P. Hughes, M. F. Cain, *Organometallics* **2016**, *35*, 2224–2231.
- [39] S. Shah, J. D. Protasiewicz, *Chem. Commun.* **1998**, 1585–1586.
- [40] S. Shah, J. D. Protasiewicz, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 181–201.
- [41] A. Marinetti, F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1382–1384.
- [42] R. Appel, F. Knoch, R. Zimmermann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 814–824.
- [43] T. A. Van Der Knaap, F. Bickelhaupt, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **2006**, *18*, 47–50.
- [44] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 771–784.
- [45] L. Chen, B. W. Rawe, K. Adachi, D. P. Gates, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 18012–18019.
- [46] K. J. T. Noonan, B. O. Patrick, D. P. Gates, *Chem. Commun.* **2007**, 3658–3660.
- [47] K. J. T. Noonan, D. P. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7271–7274.
- [48] K. J. T. Noonan, D. P. Gates, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1961–1965.
- [49] J. I. Bates, J. Dugal-Tessier, D. P. Gates, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3151–3159.

- [50] C.-W. Tsang, B. Baharloo, D. Riendl, M. Yam, D. P. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5682–5685.
- [51] T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, A. van Herk, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *210*, 211–221.
- [52] H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Maah, M. J. Taylor, *Chem. Commun.* **1981**, 199–200.
- [53] A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H.-M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3737–3738.
- [54] T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, H. van der Poel, G. van Koten, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1756–1757.
- [55] R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 213–217.
- [56] J. M. Kieser, R. J. Gilliard, A. L. Rheingold, H. Grützmacher, J. D. Protasiewicz, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5110–5112.
- [57] K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucioneck, L. Zsolnai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 739–740.
- [58] M. Regitz, W. Rösch, T. Allspach, U. Annen, K. Blatter, J. Fink, M. Hermesdorf, H. Heydt, U. Vogelbacher, O. Wagner, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, *30*, 479–482.
- [59] G. Becker, W. A. Herrmann, W. Kalcher, G. W. Kriechbaum, C. Pahl, C. T. Wagner, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 417.
- [60] F. Mathey, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5100–5103.
- [61] W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1645–1652.
- [62] S. M. Mansell, M. Green, R. J. Kilby, M. Murray, C. A. Russell, *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 1073–1081.
- [63] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2159–2160.
- [64] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 171–174.
- [65] J. C. Duchamp, M. Pakulski, A. H. Cowley, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6803–6809.
- [66] A. Chirila, R. Wolf, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270–271*, 57–74.
- [67] A. J. L. Pombeiro, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *632*, 215–226.
- [68] M. Y. Antipin, A. N. Chernega, K. A. Lysenko, Y. T. Struchkova, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1995**, 505–506.
- [69] R. Appel, G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 215.
- [70] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, M. A. King, H. W. Kroto, J. F. Nixon, R. J. Suffolk, *Dalton Trans.* **1983**, 755–759.

- [71] H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, S. Brownstein, J. R. Morton, K. F. Preston, *Chem. Commun.* **1979**, 653–654.
- [72] T. A. Cooper, H. W. Kroto, J. F. Nixon, O. Ohashi, *Chem. Commun.* **1980**, 333–334.
- [73] M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *42*, 460–461.
- [74] J. G. Cordaro, D. Stein, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14962–14971.
- [75] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 16–19.
- [76] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4160–4163.
- [77] L. N. Markovski, V. D. Romanenko, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6019–6090.
- [78] T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1035–1037.
- [79] U. Vogel, J. F. Nixon, M. Scheer, *Chem. Commun.* **2007**, 5055–5057.
- [80] M. A. Hofmann, H. Heydt, M. Regitz, *Synthesis* **2001**, 463–467.
- [81] A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913–921.
- [82] F. E. Hahn, D. Le Van, L. Wittenbecher, M. C. Moyes, T. von Fehren, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2002**, *177*, 1863–1867.
- [83] S. B. Clendenning, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, L. Nyulászi, *Chem. Commun.* **2000**, 1305–1306.
- [84] U. Annen, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1681–1684.
- [85] H. Shirakawa, *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*, 713–718.
- [86] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1362.
- [87] S. M. Mansell, M. Green, C. A. Russell, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14360–14368.
- [88] E.-M. Rummel, P. Mastroilli, S. Todisco, M. Latronico, G. Balázs, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 13495–13499.
- [89] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1981**, 1141–1143.
- [90] C. Jones, C. Schulten, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2006**, 3733–3735.
- [91] M. F. Meidine, J. F. Nixon, R. Mathieu, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 307–310.
- [92] R. Bartsch, J. F. Nixon, N. Sarjudeen, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 267–272.
- [93] S. I. Al-Resayes, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1984**, 1080–1082.
- [94] J. A. W. Sklorz, C. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 595–606.
- [95] I. Alkorta, J. Elguero, *J. Mar. Chim. Heterocycl.* **2016**, *15*, 92–98.

- [96] J. A. W. Sklorz, S. Hoof, M. G. Sommer, F. Weißer, M. Weber, J. Wiecko, B. Sarkar, C. Müller, *Organometallics* **2014**, *33*, 511–516.
- [97] R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357–369.
- [98] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599.
- [99] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057–3064.
- [100] 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.
- [101] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 210–216.
- [102] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- [103] A. B. Lowe, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 17–36.
- [104] N. K. Devaraj, R. Weissleder, S. A. Hilderbrand, *Bioconjugate Chem.* **2008**, *19*, 2297–2299.
- [105] C. E. Hoyle, C. N. Bowman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1540–1573.
- [106] L. T. Nguyen, F. De Proft, V. L. Dao, M. T. Nguyen, P. Geerlings, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 615–625.
- [107] W. Rösch, T. Facklam, M. Regitz, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3247–3256.
- [108] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541–1565.
- [109] J. A. W. Sklorz, M. Schnucklake, M. Kirste, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2016**, *191*, 558–562.
- [110] A. Mack, E. Pierron, T. Allspach, U. Bergsträsser, M. Regitz, *Synthesis* **1998**, 1305–1313.
- [111] G. Märkl, I. Troetsch-Schaller, W. Hölzl, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 785–788.
- [112] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31–36.
- [113] Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, *Chem. Commun.* **1984**, 1640–1641.
- [114] H.-P. Schrödel, A. Schmidpeter, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 89–93.
- [115] S. V. Chapyshev, U. Bergsträsser, M. Regitz, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1996**, *1*, 67–73.
- [116] S. L. Choong, A. Nafady, A. Stasch, A. M. Bond, C. Jones, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7775–7780.
- [117] S. L. Choong, C. Jones, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5774–5776.
- [118] M. Papke, *Masterarbeit* **2015**, Freie Universität Berlin.
- [119] L. Nyulászi, T. Veszprémi, J. Réffy, B. Burkhardt, M. Regitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9080–9084.
- [120] L. Nyulászi, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1229–1246.

- [121] L. Nyulászi, G. Csonka, J. Réffy, T. Veszprémi, J. Heinicke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 373, 49–55.
- [122] M. Ghalib, P. G. Jones, G. J. Palm, J. W. Heinicke, *RSC Adv.* **2013**, 3, 17726–17731.
- [123] B. Niaz, F. Iftikhar, M. K. Kindermann, P. G. Jones, J. Heinicke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4220–4227.
- [124] M. Ghalib, L. Könczöl, L. Nyulászi, P. G. Jones, G. J. Palm, J. W. Heinicke, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 51–54.
- [125] J. A. W. Sklorz, S. Hoof, N. Rades, N. De Rycke, L. Könczöl, D. Szieberth, M. Weber, J. Wiecko, L. Nyulászi, M. Hissler, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 11096–11109.
- [126] J. Kerth, U. Werz, G. Maas, *Tetrahedron* **2000**, 56, 35–42.
- [127] M. Papke, C. Müller, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Freie Universität Berlin.

Kapitel 2

**Zur Synthese, Reaktivität und
Koordinationschemie polydentater
3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole**

2.1 Pincer Liganden

Bereits seit den 1970er Jahren ist der Begriff der Pincer-Liganden (zu deutsch: Zange) bekannt und wurde vor allem durch die wegbereitenden Arbeiten von SHAW und VAN KOTEN geprägt.^[1-5] Wie in Abbildung 14 dargestellt, werden in entsprechenden Metallkomplexen die Metallzentren zangenförmig von diesen Liganden koordiniert. Durch diese spezielle Anordnung der tridentaten Liganden wird sowohl eine hohe thermische als auch chemische Stabilität der Metallkomplexe gewährleistet, wodurch zum Beispiel Dissoziationsreaktionen vermieden werden.^[6]

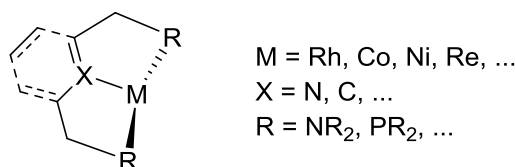
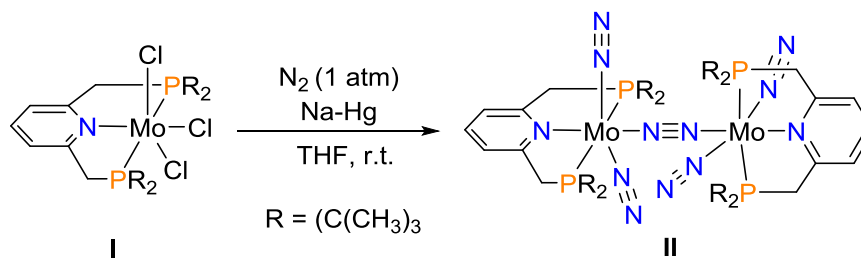


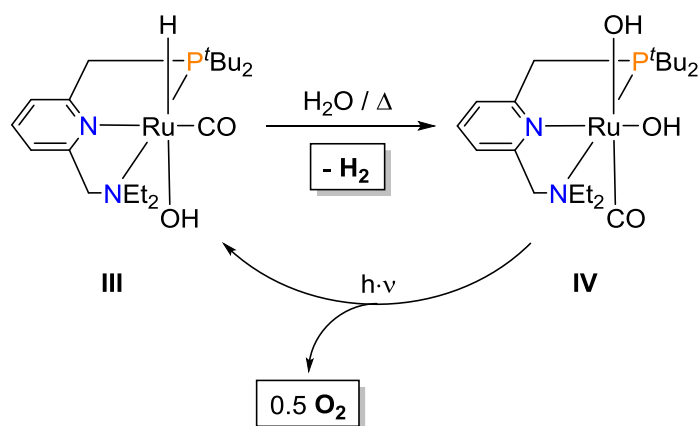
Abbildung 14: Allgemeine Struktur von Metall-Pincer-Komplexen.

Metall-Pincer-Komplexe lassen sich durch Komplexierungsreaktionen eines tridentaten Liganden mit entsprechenden Metallzentren formen. Hierbei ist eine Vielzahl von Verbindungen bekannt, die eine große Variation sowohl im verwendeten Metall als auch im Substitutionsmuster des Liganden aufweisen (Abbildung 14, PNP-, PCP-, NNN-, u. v. a.).^[6-14] Über die letzten Jahrzehnte hinweg haben sich zudem Pincer-basierte Metallkomplexe zu einer Verbindungsklasse entwickelt, die breite Anwendung in der Homogenkatalyse findet.^[15] Gezielte Funktionalisierungen der Metallkomplexe haben große Einflüsse auf die chemischen Eigenschaften der Organometallverbindungen und erlauben so die vielseitige Anwendung in katalytischen Reaktionen.^[6] Beispielsweise synthetisierten NISHIBAYASHI und Mitarbeiter den Dimolybdänkomplex **II** eines PNP-basierten Pincer-Liganden, der sich als Katalysator für die Darstellung von Ammoniak durch katalytische Reduktion von gebundenem Distickstoff herausstellte (Schema 23).^[16] Im Unterschied zum aufwendigen und stark energieverbrauchenden Haber-Bosch-Verfahren^[17] läuft die dort beschriebene Reaktion bereits bei Raumtemperatur ab und bildet Ammoniak in moderaten Ausbeuten.



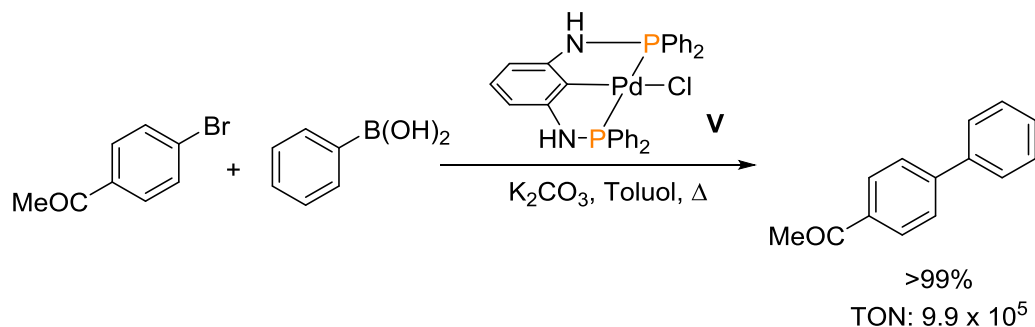
Schema 23: Darstellung des Dimolybdän-Komplexes **II** nach NISHIBAYASHI.

Vor allem MILSTEIN und Mitarbeiter zeigten in einer Reihe von Arbeiten das Potential von unterschiedlichen Pincer-Metall-Komplexen in der Aktivierung kleiner Moleküle auf.^[18–22] So beobachteten sie ausgehend vom NNP-Ruthenium(II)-Komplex **III**, dass in einer thermisch- und licht-induzierten Kaskadenreaktion nach Addition von Wasser eine stöchiometrische Freisetzung von elementarem Wasser- und Sauerstoff möglich ist (Schema 24).^[20]



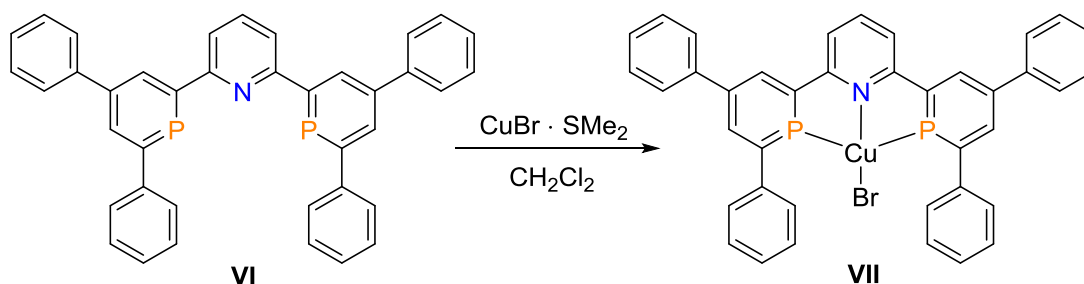
Schema 24: Thermische Aktivierung von Wasser durch **III** unter Freisetzung von Diwasserstoff und licht-induzierte Disauerstoff-Bildung ausgehend von **IV**.

KIRCHNER *et al.* beschrieben die Verwendung von Palladiumkomplexen mit PCP-basierten Pincerliganden (**V**) in Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktionen. Ausgehend von unterschiedlich substituierten Arylbromiden und Phenylboronsäure wurden die entsprechenden C-C-Kupplungsprodukte in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten (Schema 25).^[23]



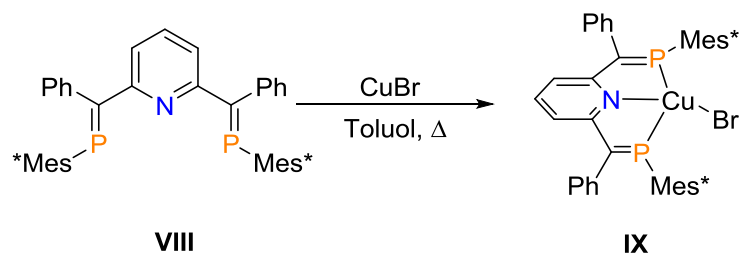
Schema 25: Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung unter Verwendung von **V** als Katalysator.

Auch die Verbindungsklasse der Phosphinine dient als Motiv in der Darstellung von PNP-Pincer-Liganden.^[24] So zeigte MÜLLER den synthetischen Zugang zu dieser Verbindungsklasse auf und untersuchte im Falle von **VI** dessen Koordinationschemie (Schema 26). Die Komplexierungsreaktion von **VI** mit Kupfer(I)-bromid Dimethylsulfid lieferte dabei das Koordinationsprodukt **VII**, dessen kristallographische Untersuchung die Koordination aller Heteroatome zum Cu(I)-Zentrum bestätigte.



Schema 26: Koordinationsreaktion von **VI** mit Kupfer(I)-bromid zur Darstellung von **VII**.

Ferner wurden zudem Phosphaalkene (vgl. Kapitel 1.3) als Donor-Funktionen in neutralen PNP-Pincerliganden verwendet und offenbaren in Komplexen starke π -Akzeptoreigenschaften.^[25] In diesem Zusammenhang synthetisierten OZAWA *et al.* ausgehend von **VIII** und Kupfer(I)-bromid die Koordinationsverbindung **IX**, in der die Phosphordonoratome der Phosphaalkeneinheiten und das Pyridinstickstoffatom an das tetraedrisch koordinierte Cu(I)-Zentrum binden (Schema 27).^[26]



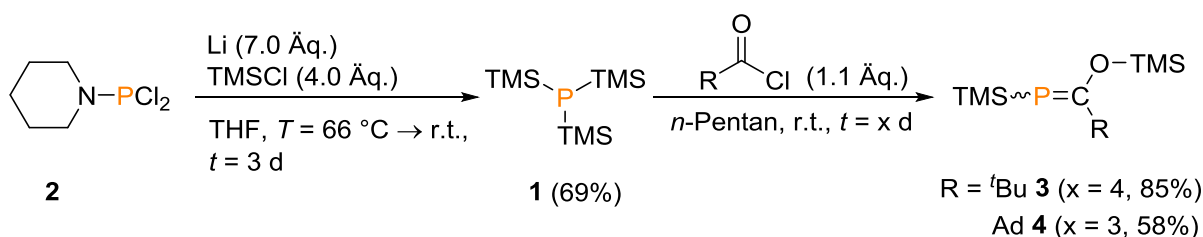
Schema 27: Synthese des Kupfer(I)komplexes IX.

2.2 Ergebnisse und Diskussion

Inspiziert durch die Arbeiten von MILSTEIN, MÜLLER und OZAWA sowie im Hinblick auf mögliche katalytische Anwendungen wurde die Darstellung polydentater 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole untersucht. Die Synthese und Charakterisierung derartiger Pincer-Verbindungen ist bis heute nahezu unbekannt.^[27,28]

2.2.1 Synthese der Vorstufen

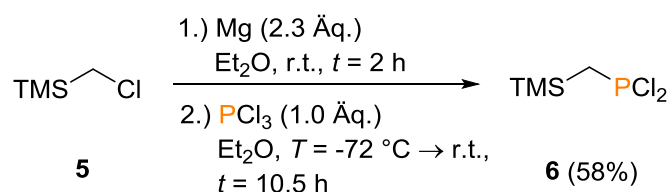
Zur Vorbereitung der Synthese der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivate wurde zunächst Tris(trimethylsilyl)phosphan **1** gemäß der Vorschrift von NIECKE und WESTERMANN dargestellt (Schema 28).^[29] **1** gilt bereits seit Jahren als Ausgangsverbindung für eine Vielzahl von Phosphorverbindungen.^[30–35] Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt **1** die typische Resonanz bei $\delta = -250.0$ ppm.^[35] Verbindung **1** dient auch als Ausgangsverbindung für die Darstellung der Phosphaalkene **3** und **4**, die analog zu den publizierten Synthesevorschriften von BECKER *et al.* (**3**)^[36] bzw. REGITZ *et al.* (**4**)^[37] synthetisiert wurden (Schema 28).



Schema 28: Synthese des Tris(trimethylsilyl)phosphans **1** und der Phosphaalkene **3** und **4**.

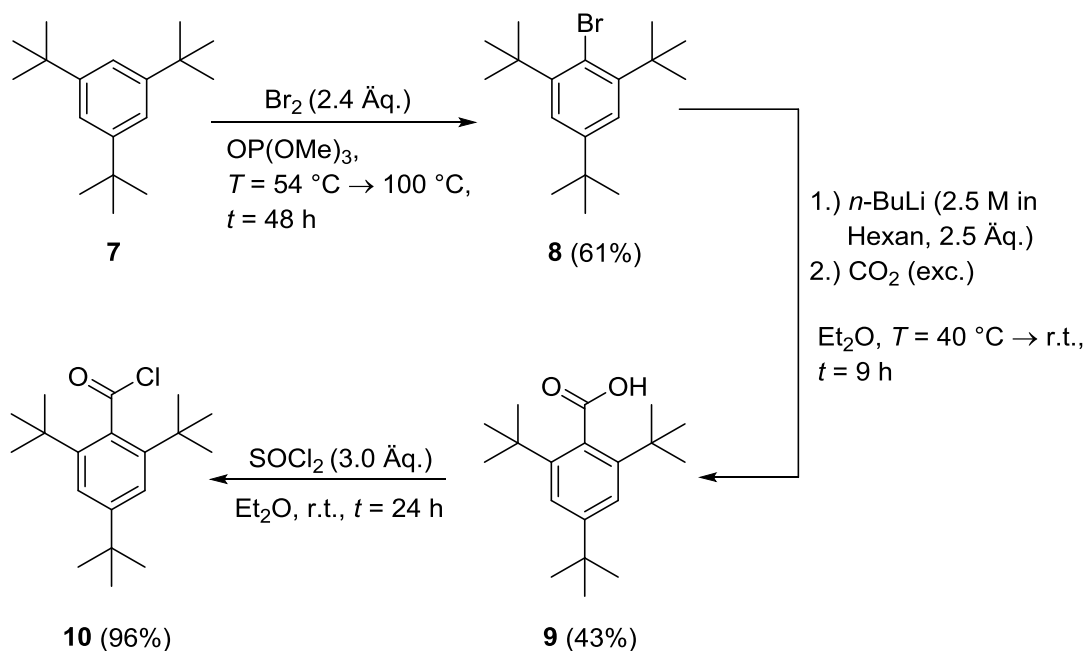
Im Gegensatz zu der in der Literatur angegebenen Reaktionszeit von sieben Tagen, zeigte sich im Falle der Synthese von **4** bereits nach drei Tagen keine Veränderung des Reaktionsverlaufes im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, sodass die Reaktion zu diesem Zeitpunkt beendet und **4** mittels Vakuumdestillation aufgereinigt wurde.

Ausgehend vom kommerziell erhältlichen Chloromethyl(trimethyl)silan **5** wurde zudem das Dichlorophosphan **6** in einer Grignardreaktion synthetisiert, welches sich als gelbe Flüssigkeit isolieren lässt (Schema 29).^[38,39]



Schema 29: Synthese des Dichlorophosphans **6**.

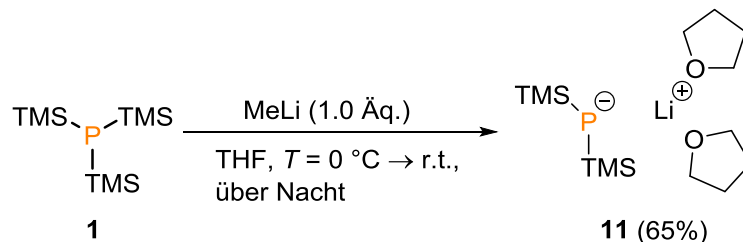
Ferner wurde aus 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol **7** (= Supermesityl = Mes*) das Säurechlorid **10** in einer dreistufigen Reaktionssequenz über die Zwischenprodukte des Bromids **8**^[40] und der Carbonsäure **9**^[41,42] gemäß der Synthesevorschrift von NECKERS dargestellt (Schema 30).^[42]



Schema 30: Reaktionssequenz zur Synthese des Säurechlorids **10**.

Des Weiteren kann ausgehend vom Tris(trimethylsilyl)phosphan **1** das korrespondierende Lithiumsalz **11** analog zu der vorgeschlagenen Route von BECKER *et al.* synthetisiert

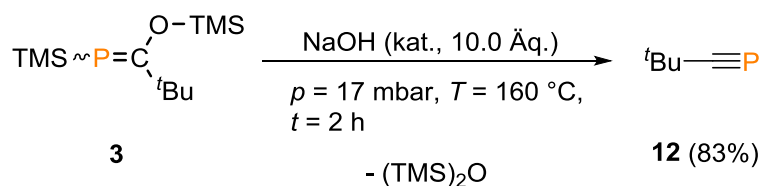
werden und gilt als reaktivere Spezies von **1** (Schema 31).^[43] Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt Verbindung **11** eine Resonanz bei $\delta = -296.7$ ppm (1: $\delta = -250.0$ ppm), was mit der Literaturangabe übereinstimmt.^[43]



Schema 31: Synthese von Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid **11**.

2.2.2 Synthese der Phosphaalkine

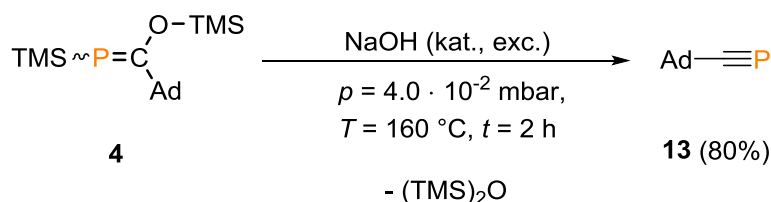
F\u00fcr die angestrebten Reaktionen zur Darstellung der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivate wurden unterschiedlich substituierte Phosphaalkine ben\u00f6tigt. Bereits 1987 beschrieben BECKER und REGITZ *et al.* den Zugang zum *tert*-Butylphosphaalkin **12** ausgehend vom Phosphaalken **3** (Schema 32).^[36,44] Die Produktaufreinigung ist selbst durch fraktionierte Umkondensation nur schwer realisierbar, da sich das entstehende Hexamethyldisiloxan nicht leicht abtrennen l\u00e4sst. Aus diesem Grund wurden f\u00fcr die nachfolgenden Klick-Reaktionen das Produktgemisch aus **12** und Hexamethyldisiloxan verwendet.



Schema 32: Synthese des *tert*-Butylphosphaalkins **12**.

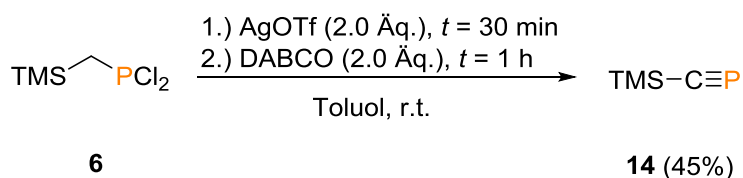
Des Weiteren wurde das Adamantyl-substituierte Phosphaalkin **13** synthetisiert. Hierf\u00fcr wurde zun\u00e4chst der Versuch der Darstellung mithilfe der publizierten Vorschrift von REGITZ *et al.* unternommen, wobei **4** mit katalytischen Mengen an Natriumhydroxid versetzt und f\u00fcr 24 Stunden bei Raumtemperatur ger\u00fchrt wurde.^[37] Nach der versuchten Produktaufreinigung durch fraktionierte Umkondensation lie\u00df sich jedoch keine Umsetzung zum gew\u00fcnschten Phosphaalkin **13** beobachten. Daher wurde alternativ in einer leicht abgewandelten Synthesevorschrift von REGITZ *et al.* **4** auf einen \u00dcberschuss an hei\u00dfem, trockenem NaOH getropft und die dabei entstandenen fl\u00fcchtigen Stoffe bei

$T = -196\text{ °C}$ aufgefangen, wodurch **13** als Produktgemisch mit Hexamethyldisiloxan erhalten wurde (Schema 33).^[44] Die Auswaage des Produktgemisches ergab eine gute Ausbeute (80%) von **13**. Als Alternative zu der Verwendung von Natriumhydroxid kann auch NaO^tBu als Base in dieser Reaktion verwendet werden.^[45] Verbindung **13** zeigt im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum eine Resonanz bei $\delta = -69.5\text{ ppm}$ und ist somit vergleichbar mit der Literaturangabe.^[37]



Schema 33: Synthese des Adamantyl-substituierten Phosphaalkins **13**.

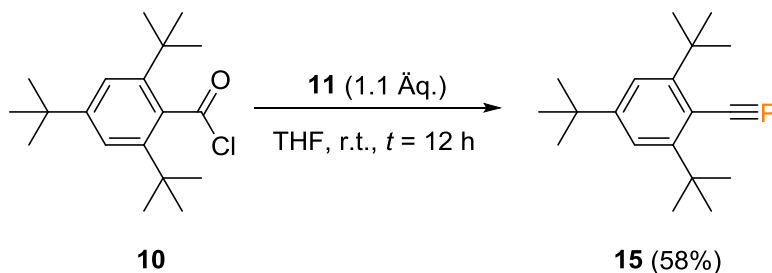
RUSSELL *et al.* zeigten den Zugang zum TMS-substituierten Phosphaalkin **14** auf (Schema 34).^[38] Das bereits beschriebene Phosphan **6** dient dabei als Ausgangsverbindung. Die Berechnung der Ausbeute erfolgt durch die Bestimmung der Konzentration der erhaltenen Lösung gegen eine definierte Stoffmenge an Triphenylphosphan.^[38] Durch Integration der entsprechenden Signale im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **14** (³¹P{¹H}-NMR: $\delta = 99.4\text{ ppm}$) und Triphenylphosphan wurde auf eine Ausbeute von 45% geschlossen. Hierbei handelt es sich allerdings nur um eine Schätzung, da die Konzentrationsbestimmung mittels NMR-Spektroskopie an eine Reihe von Kriterien gebunden ist, wie beispielsweise der langen Relaxationszeit des ³¹P-Kerns oder dem Kern-Overhauser-Effekt (NOE) benachbarter Protonen.^[38]



Schema 34: Synthese des TMS-substituierten Phosphaalkins **14**.

Die Synthese des Supermesityl-substituierten Phosphaalkins **15** erfolgte analog zu einer von MÄRKL *et al.* abgeleiteten Vorschrift^[46] für die erste stabile Verbindung mit einer Arsen-Kohlenstoff-Dreifachbindung.^[47] Hierfür wird das Säurechlorid **10** mit einem leichten Überschuss von **11** in THF unter Ausschluss von Licht über Nacht umgesetzt (Schema 35). Im Unterschied zu der Verwendung von Tris(trimethylsilyl)phosphan **1** läuft die Reaktion mit dem davon abgeleiteten Lithiumsalz **11** bereits bei Raumtemperatur

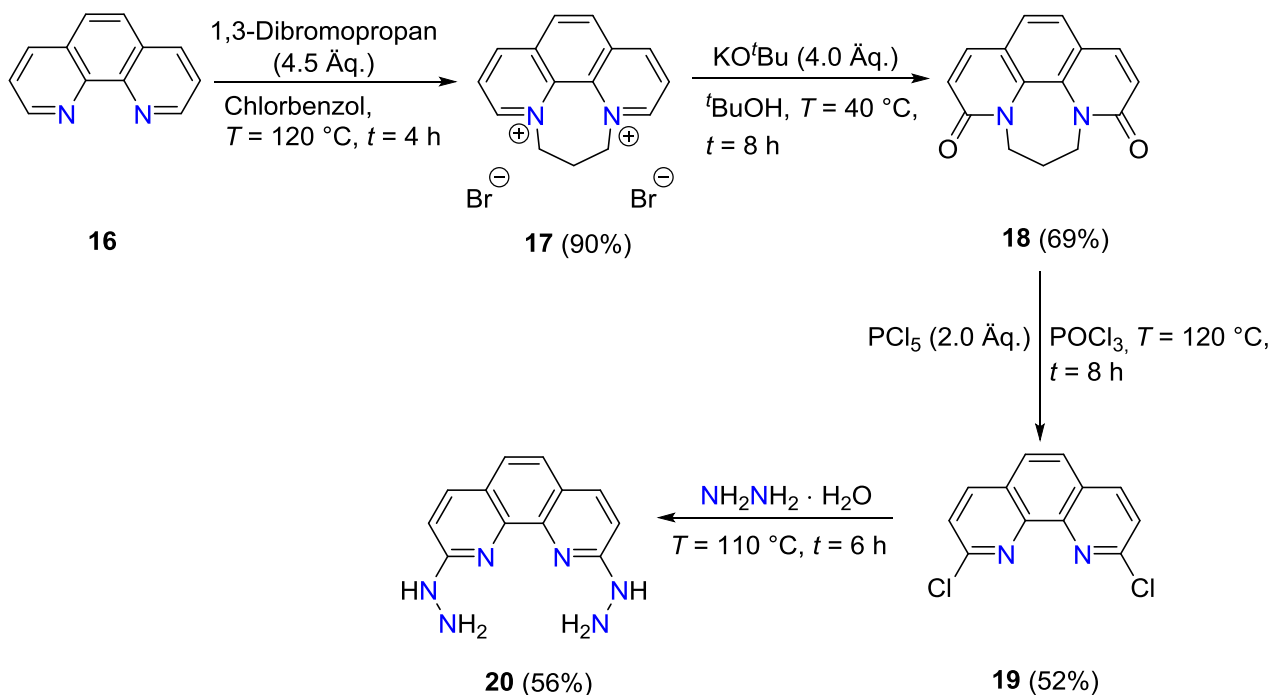
ab.^[47] Das Produkt zeigt im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum eine typische Resonanz bei $\delta = 34.5$ ppm.^[46]



Schema 35: Synthese des Supermesityl-substituierten Phosphaalkins **15**.

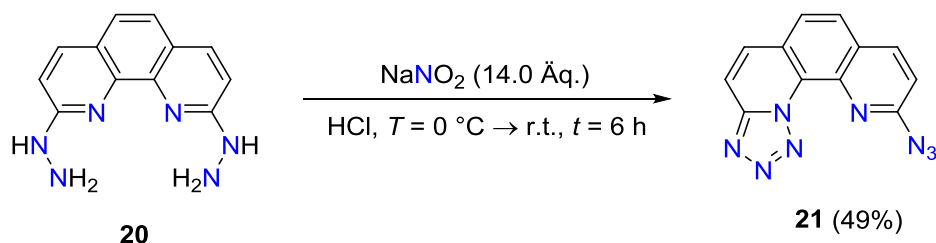
2.2.3 Synthese der Azide

Für die angestrebten Klick-Reaktionen zur Darstellung unterschiedlich substituierter 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivate wurden neben den beschriebenen Phosphaalkinen auch geeignete Organoazide benötigt. Hierfür wurde zunächst über eine fünfstufige Reaktionssequenz das auf 1,10-Phenanthrolin (**16**) basierte und literaturunbekannte Organoazid **21** synthetisiert.^[48,49] Ausgehend vom kommerziell erhältlichen 1,10-Phenanthrolin **16** lässt sich das Dichlorid **19** analog zu den Synthesevorschriften von GUO *et al.* über die Zwischenprodukte **17** und **18** darstellen (Schema 36).^[50]



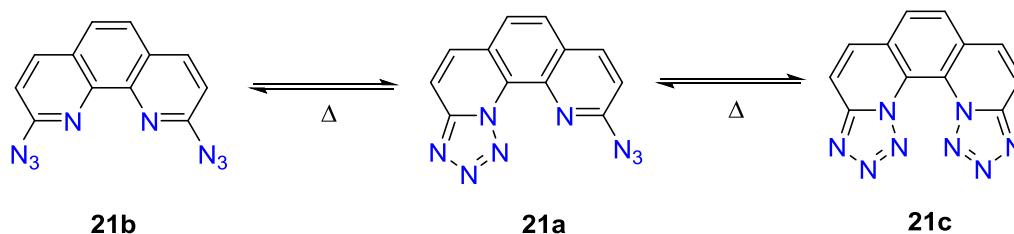
Schema 36: Mehrstufigensynthese zur Darstellung von **20**.

Dabei zeigte sich, dass die Produktaufreinigung mittels Säulenchromatographie gemäß der Vorschrift von MÜLLEN *et al.* die besten Resultate erzielt, wodurch sich **19** in einer moderaten Ausbeute von 52% als leicht gelblicher Feststoff isolieren lässt.^[49,51] Das so dargestellte Dichlorid **19** diente im Anschluss als Ausgangsverbindung für die Synthese des 2,9-Dihydrazino-1,10-phenanthrolins **20** (Schema 36). Gemäß einer leicht abgewandelten Synthesevorschrift von IHARA *et al.* wurde **19** mit einer frisch entgasten Hydrazinhydrat-Lösung versetzt, wodurch **20** als gelber Feststoff in einer moderaten Ausbeute von 56% erhalten wird.^[52] Das Hydrazin-Hydrat dient in dieser Reaktion sowohl als Reagenz als auch als Lösungsmittel. Der letzte Reaktionsschritt besteht in der Synthese des gewünschten und bisher unbekanntes Diazids **21** (Schema 37). Dazu wurde erneut in Anlehnung an die Synthesevorschrift von IHARA *et al.* **20** in einer Argonatmosphäre mit einer Sauerstoff-freien, wässrigen Natriumnitrit-Lösung versetzt.^[49,52] Dadurch wird eine Diazotierung initiiert, wobei zunächst aus dem Nitrit ein Nitrosonium-Ion als Elektrophil gebildet und durch die endständige Aminfunktion von **20** nukleophil angegriffen wird. Nach der Aufreinigung mittels Filtration lässt sich **21** als beiger Feststoff in einer moderaten Ausbeute von 49% isolieren.



Schema 37: Synthese des Diazids **21**.

Bereits seit Jahrzehnten ist bekannt, dass Azidopyridine in einem Gleichgewicht mit dem entsprechenden Tetrazol stehen (Schema 38),^[53] wobei das Gleichgewicht stark zum thermodynamisch günstigeren Tetrazol hin verschoben ist. Durch hohe Temperaturen kann dieses jedoch wieder zu der offenen Azidform verlagert werden.^[54] Gemäß dem beschriebenen Prinzip sind für das Diazid **21** die drei abgebildeten Strukturen **21a-c** möglich (Schema 38).



Schema 38: Gleichgewicht zwischen dem offenen Azid **21b** und dem Tetrazol **21c**.

NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen jedoch, dass das synthetisierte Azid in der Form **21a** vorliegt. Dies bestätigt zudem die röntgenkristallographische Analyse geeigneter Einkristalle von **21a**, die durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von **21a** in DMSO auf Raumtemperatur erhalten wurden. Die entsprechende Molekülstruktur im Kristall ist in zwei verschiedenen Ansichten mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln in Abbildung 15 dargestellt.

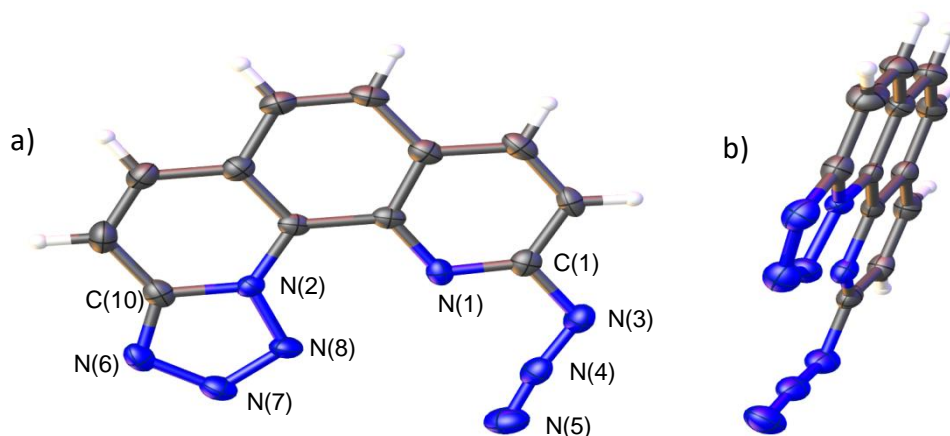


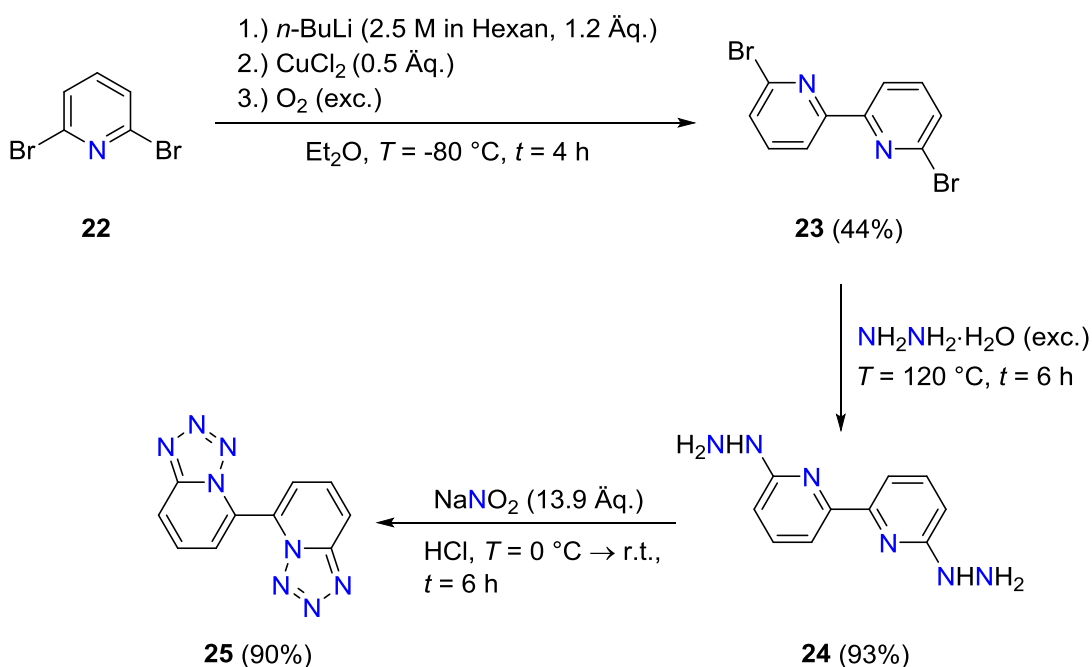
Abbildung 15: Molekülstruktur von **21a** im Kristall.

a) Frontansicht, b) Seitenansicht. Die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°):
N(1)-C(1): 1.314(3), N(2)-C(10): 1.371(3), N(3)-N(4): 1.256(3), N(4)-N(5): 1.111(3),
N(2)-N(8): 1.369(3), N(6)-N(7): 1.347(3), N(7)-N(8): 1.305(3); N(1)-C(1)-N(3): 118.1(2),
N(2)-N(8)-N(7): 105.46(19), N(2)-C(10)-N(6): 108.5(2).

Die kristallographische Charakterisierung von **21a** zeigt eine Planarität des cyclischen Teils der Verbindung, wobei speziell im Tetrazolring mit Bindungslängen von N(2)-C(10): 1.371(3) Å, N(2)-N(8): 1.369(3) Å und N(6)-N(7): 1.347(3) Å der Hinweis auf eine signifikante π -Konjugation gegeben ist. Die N(7)-N(8)-Bindungslänge von 1.305(3) Å liegt im Bereich einer lokalisierten N=N-Doppelbindung (Vgl.: 1.29(2) Å für C₁₂H₆F₄N₂).^[55] Im

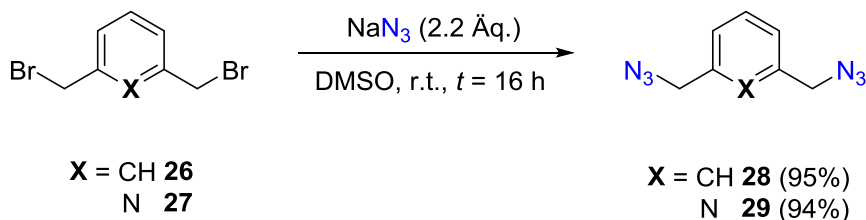
Vergleich dazu zeigt sich eine kurze N(4)-N(5)-Bindungslänge von 1.111(3) Å, was charakteristisch für eine N≡N-Dreifachbindung ist.^[56]

Über eine ähnliche Reaktionssequenz wurde zudem das Diazid **25** dargestellt, welches bereits in vorangegangenen Arbeiten von MÜLLER *et al.* als Ausgangsverbindung für die Synthese unterschiedlich substituierter 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole verwendet wurde (Schema 39).^[28,52,57] Ähnlich wie zu der Situation des Diazids **21** liegt auch **25** in der thermodynamisch günstigeren Tetrazolform vor.^[53,54]



Schema 39: Reaktionssequenz zur Darstellung von **25**..

Neben **21** und **25** lassen sich des Weiteren die Diazide **28** und **29** nach der literaturbekannten Vorschrift von KEILLOR *et al.* darstellen.^[58] Die Bestätigung der erfolgreichen Synthese dieser Verbindungen erfolgte mittels IR-Spektroskopie, wobei bei Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 2086 \text{ cm}^{-1}$ (**28**) und $\tilde{\nu} = 2093 \text{ cm}^{-1}$ (**29**) die charakteristischen Schwingungsbanden für Azide gefunden werden.^[28,59]

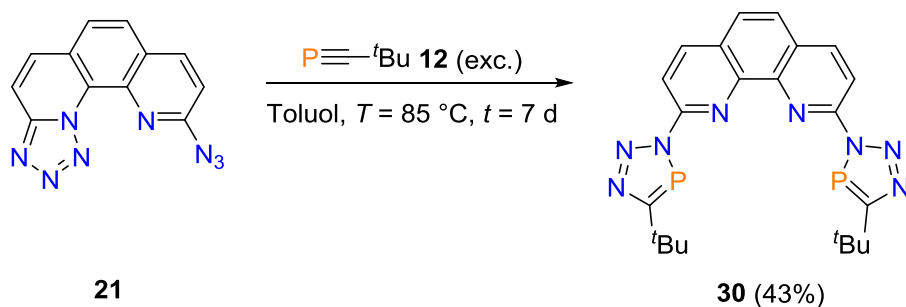


Schema 40: Synthese der Diazide **28** und **29**.

2.2.4 Synthese der polydentaten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole

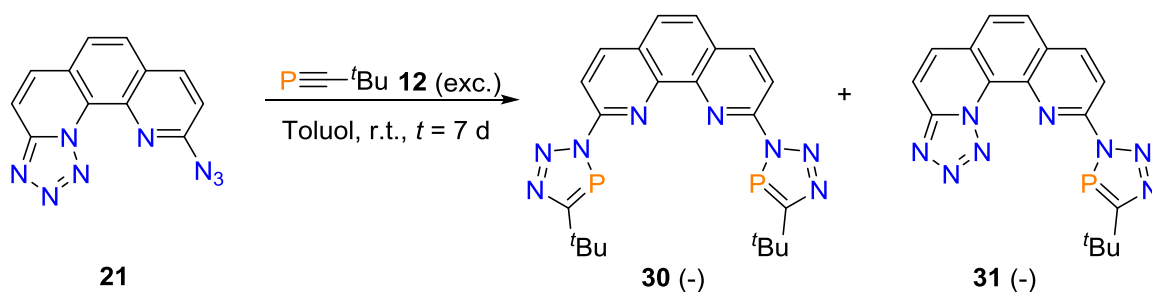
Mit der erfolgreichen Synthese der beschriebenen Phosphaalkine und Organoazide wurden anschließend [3+2]-Cycloadditionsreaktionen zur Darstellung der neuen 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole durchgeführt. Insbesondere MÜLLER *et al.* zeigten bereits die Zugänglichkeit zu unterschiedlich substituierten Triazaphospholderivaten auf.^[60–62] Im Gegensatz dazu ist die Darstellung von polydentaten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen noch weitgehend unbekannt und es gibt nur wenige Beispiele in der Literatur, die die Synthese, Reaktivität und Koordinationschemie solcher Systeme beschreiben (s. Kapitel 1).^[27,28,63,64] Der Zugang zu polydentaten Triazaphospholen, ausgehend von den beschriebenen Organoaziden, könnte zu neuartigen Pincer-förmigen Ligandensystemen führen, wie sie beispielsweise von MILSTEIN in einer Reihe von Publikationen gezeigt wurden.^[14,18,19,22,65] Basierend auf den bisherigen Arbeiten von MÜLLER *et al.* wurden dementsprechend eine Reihe von Reaktionen zur Darstellung solcher Systeme unternommen, um so neuartige, polydentate und bisher literaturunbekannte niederkoordinierte Phosphorheterocyclen zu entwerfen.

Beginnend mit Azid **21** wurde zunächst die Reaktion mit dem *tert*-Butyl-substituierten Phosphaalkin **12** untersucht (Schema 41). Hierfür wurde **21** in trockenem Toluol gelöst, **12** im Überschuss einkondensiert und der Reaktionsverlauf mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgt, wobei ausschließlich die Bildung einer neuen Resonanz bei $\delta = 167.2$ ppm im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet wurde. Der Bereich der chemischen Verschiebung ist charakteristisch für *tert*-Butyl-substituierte Triazaphosphole.^[60,61] Nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen, ließ sich keine weitere Veränderung des Reaktionsverlaufes feststellen, weswegen die Reaktion zu diesem Zeitpunkt beendet wurde. Nachdem das Lösungsmittel zusammen mit dem überschüssigen Phosphaalkin **12** im Vakuum entfernt wurde, ließ sich **30** nach Umkristallisation aus THF in einer moderaten Ausbeute von 43% als beiger Feststoff isolieren. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **30** in den gängigen deuterierten Lösungsmitteln, wie DCM-*d*₂ oder THF-*d*₆, wurde allerdings kein aussagekräftiges ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum erhalten. Die eindeutige Charakterisierung von **30** erfolgte mittels ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie ($\delta = 167.2$ ppm) sowie massenspektrometrisch mittels ESI-TOF-Analyse ($m/z = 485.1505$ g/mol für [M+Na]⁺).



Schema 41: Darstellung von **30**.

Durch die vorliegende Struktur des Azids **21** im Festkörper wurde zudem die Möglichkeit der Bildung eines Tetrazol-basierten Triazaphosphols erwogen. Da das beschriebene Tetrazol-Azid-Gleichgewicht (Schema 38) durch hohe Temperaturen zu Gunsten des offenen Azids verschoben werden kann,^[54] erfolgte daher zunächst die Umsetzung von **21** mit einem Überschuss **12** bei Raumtemperatur (Schema 42).



Schema 42: Versuchte Synthese des Tetrazol-Triazaphosphols **31**.

Es zeigte sich hierbei jedoch, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen trotzdem ein Produktgemisch aus **30** und vermutlich **31** erhalten wurde (s. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, Abbildung 16). Eine Trennung der Verbindungen war allerdings nicht möglich. Die Verwendung genau eines Äquivalentes von **12** sowie eine noch geringere Reaktionstemperatur führt möglicherweise zur selektiven Bildung von **31**.

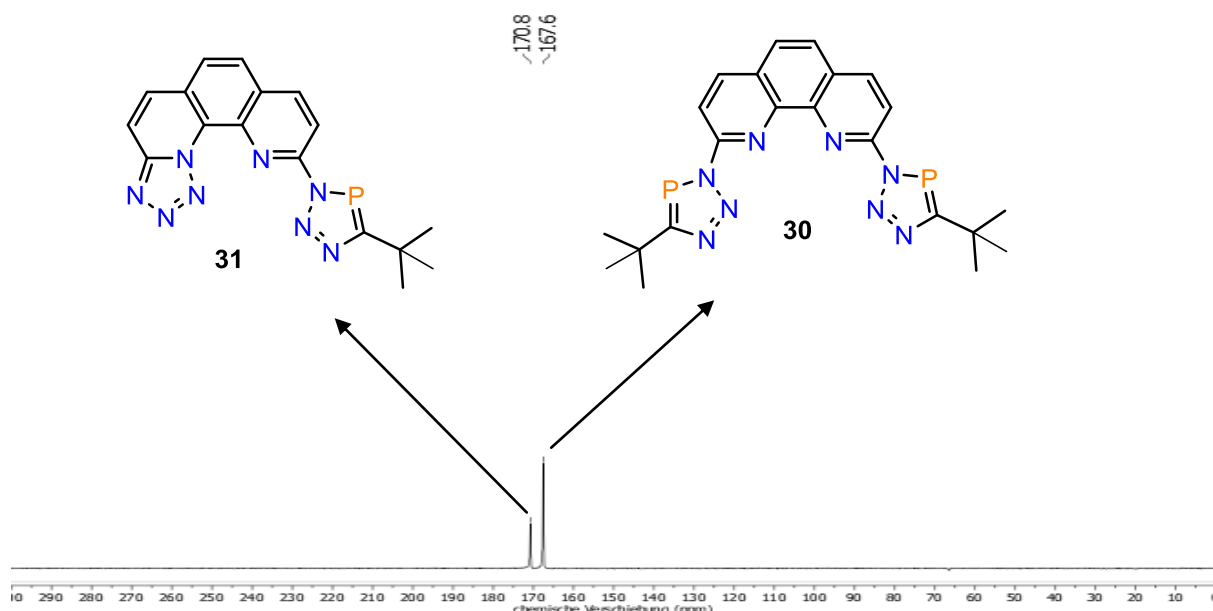
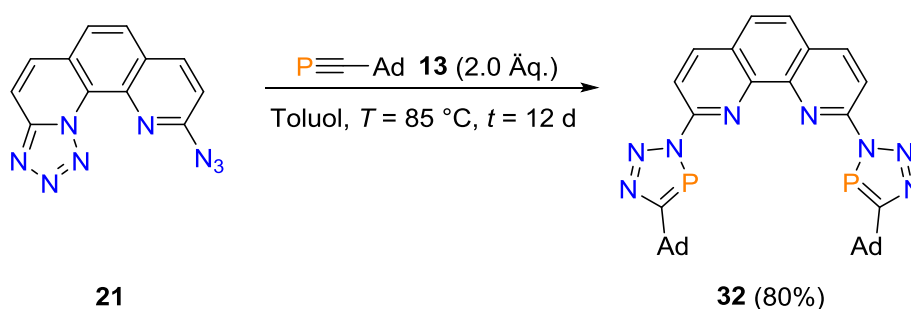


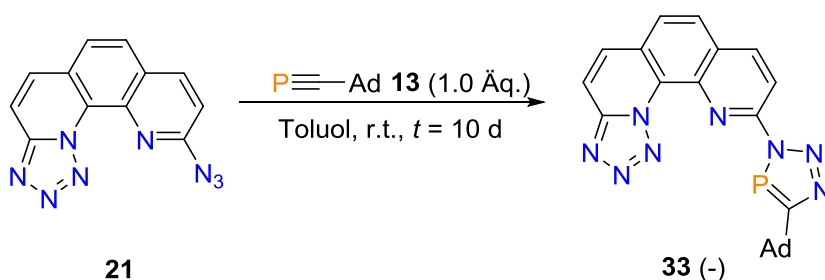
Abbildung 16: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **21** und Phosphaalkin **12** nach sieben Tagen.

Für die Synthese des Triazaphosphols **32** wurde unter Inertbedingungen **21** mit **13** bei einer Reaktionstemperatur von $T = 85\text{ °C}$ für insgesamt zwölf Tage gerührt (Schema 43). Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wiederholt mit trockenem *n*-Pentan gewaschen, wodurch sich **32** in einer guten Ausbeute von 80% isolieren ließ. Verbindung **32** zeigt nur eine Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 168.1\text{ ppm}$. Auch wenn die massenspektrometrische Untersuchung von **32** kein zufriedenstellendes Ergebnis ergab, bestätigt die Analyse mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und die Integration der entsprechenden Signale eindeutig die erfolgreiche Darstellung des symmetrischen Triazaphospholderivates **32**. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Verbindung **32** erfolgte keine Charakterisierung mittels $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie.^[49]



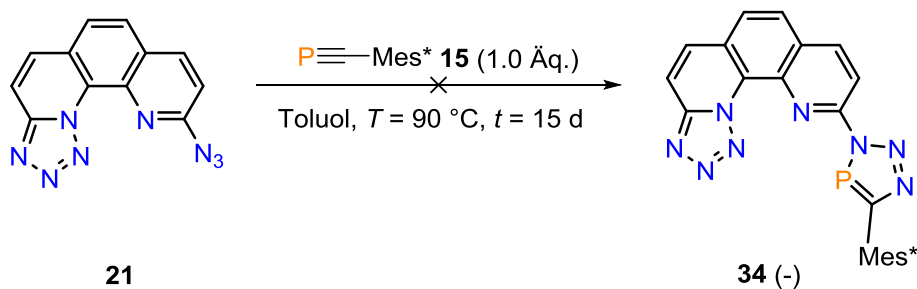
Schema 43: Synthese des 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphols **32**.

Im Unterschied zu der Darstellung von **31** ließ sich zudem erstmals ein Tetrazol-basiertes Triazaphosphol synthetisieren und NMR-spektroskopisch eindeutig nachweisen (Schema 44). Durch die Reaktion von **21** mit einem Äquivalent des Adamantylphosphaalkins **13** in Toluol bei Raumtemperatur für insgesamt zehn Tage, war im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Bildung der erwarteten Resonanz von **33** bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 171.8$ ppm zu beobachten. Dies entspricht einer Differenz von $\Delta\delta = 3.7$ ppm im Vergleich zum symmetrischen Derivat **32**. Zusätzlich bestätigt das ^1H -NMR-Spektrum die Bildung eines unsymmetrischen Triazaphosphols. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde durch wiederholtes Waschen mit *n*-Pentan und Umkristallisation aus heißem Acetonitril das angenommene Produkt **33** jedoch nicht rein isoliert. Unternommene Versuche zur Kristallisation der Verbindung führten zudem zur Zersetzung des Produktes.



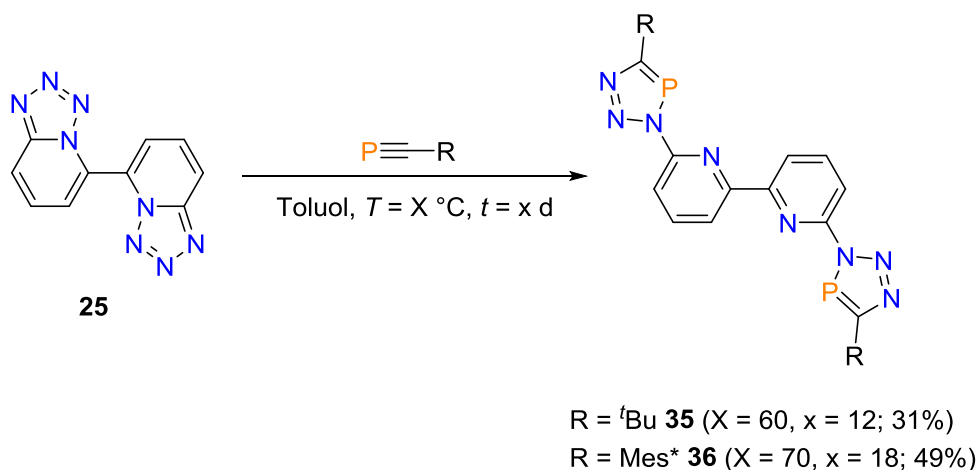
Schema 44: Synthese des Tetrazol-Triazaphosphols **33**.

Darüber hinaus wurde ebenfalls die Reaktion von **21** mit dem Supermesityl-substituierten Phosphaalkin **15** untersucht (Schema 45). Hierzu wurde **21** mit trockenem Toluol versetzt, anschließend ein Äquivalent **15** hinzugefügt und die Reaktionsmischung zunächst für 48 Stunden bei $T = 60$ °C gerührt. Da allerdings unter diesen Bedingungen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Reaktion zu beobachten war, wurde die Reaktionstemperatur auf $T = 90$ °C erhöht, wodurch nach einer Reaktionszeit von 15 Tagen die Bildung einer Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 188.7$ ppm beobachtet wurde. Die verlängerte Reaktionszeit im Vergleich zu beispielsweise **33** kann mit dem sterischen Anspruch der Mes*-Gruppe erklärt werden. Um eine vollständige Umsetzung zum Tetrazol-Triazaphosphol-System **34** zu gewährleisten, wurde die Reaktionszeit verlängert. Es zeigte sich jedoch keine weitere Veränderung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, sondern nur die stetige Zersetzung von **34**, sodass das entsprechende 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivat nicht rein isoliert wurde. Aus diesem Grund bleibt die Zuordnung der beobachteten Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu der vorgeschlagenen Struktur von **34** spekulativ.



Schema 45: Versuchte Synthese von **34**.

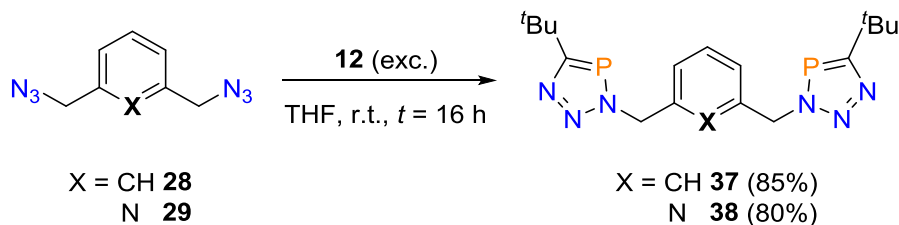
In bereits vorangegangenen Arbeiten ließ sich der Zugang zu Bipyridin-basierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen (**35**, **36**, Schema 46) aufzeigen.^[28] So wurde durch die Cycloadditionsreaktion von **25** mit **12** bei einer Temperatur von $T = 60\text{ °C}$ innerhalb von zwölf Tagen das entsprechende Triazaphosphol **35** isoliert und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Die Synthese von **36** erfolgte bei einer leicht erhöhten Temperatur im Vergleich zu **35** ($T = 70\text{ °C}$). Die verlängerte Reaktionszeit von 18 Tagen steht möglicherweise im Zusammenhang mit der Tetrazolöffnung in **25** und dem sterischen Anspruch der Mes*-Gruppe. Die 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole **35** und **36** wurden in Ausbeuten von 31% (**35**) und 49% (**36**) als farblose bis leicht beige Feststoffe erhalten und zeigen typische Resonanzen bei $\delta = 167.7\text{ ppm}$ (**35**) bzw. bei $\delta = 184.6\text{ ppm}$ (**36**) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.^[28]



Schema 46: Synthese der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole **35** und **36**.^[23]

Ausgehend von den erfolgreich synthetisierten Diaziden **28** und **29** führten die Cycloadditionsreaktionen mit **12** zur Bildung der potentiell tridentaten Triazaphosphole **37** und **38** (Schema 47). Hierfür wurde das Phosphaalkin **12** im Überschuss zu einer THF-Lösung des entsprechenden Azids kondensiert und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel

zusammen mit dem überschüssigen Phosphaalkin **12** im Vakuum entfernt und recycelt sowie das Rohprodukt aus trockenem *n*-Pentan umkristallisiert. Die 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole **37** und **38** konnten somit in sehr guten Ausbeuten von 85% (**37**) und 80% (**38**) als farblose Feststoffe isoliert werden.



Schema 47: Synthese der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole **37** und **38**.

Am Beispiel des PNP-Pincers **38** wurden DFT-Berechnungen^[66–69] durchgeführt, um einen besseren Einblick in die elektronische Struktur von **38** zu erhalten. Eine Auswahl relevanter Grenzorbitalen ist in Abbildung 17 dargestellt. Es zeigt sich, dass das LUMO⁺¹ und LUMO energetisch ähnlich sind und die π -Akzeptor-Eigenschaften von **38** beschreiben. Vergleichbare Erkenntnisse erlangten bereits MÜLLER *et al.* für einen Diphosphinin-basierten PNP-Pincer-Liganden.^[24] Des Weiteren offenbaren das HOMO und HOMO⁻¹ große π -Koeffizienten an sowohl den Stickstoffatomen des Heterocyclus als auch an den Phosphoratomen, wodurch π -Donor-Eigenschaften aufgezeigt werden. Die energetisch niedrig liegenden HOMO⁻², HOMO⁻³ und HOMO⁻⁵ repräsentieren die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome im Triazaphospholring sowie des Stickstoffatoms der Pyridineinheit und beschreiben hauptsächlich den σ -Donor-Anteil in **38**. Die freien Elektronenpaare der Phosphoratome sind im HOMO⁻⁸ und im HOMO⁻⁹ wiederzufinden. Wie bereits in Kapitel 1 beschrieben und durch die DFT-Berechnungen verdeutlicht, sind auf diese Weise eine Reihe verschiedener Koordinationsmodi möglich, die z. T. in dieser Arbeit realisiert werden können.

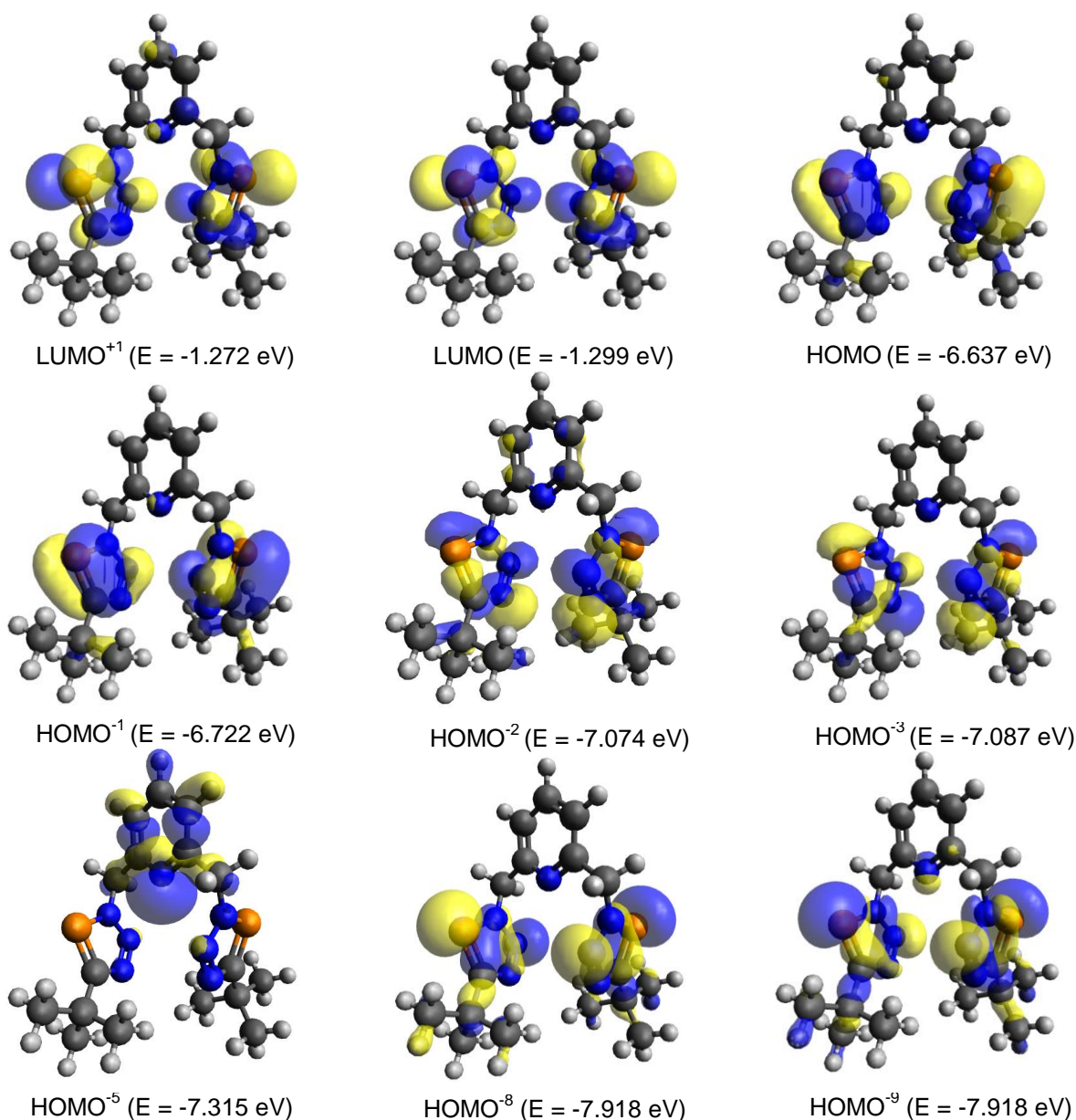
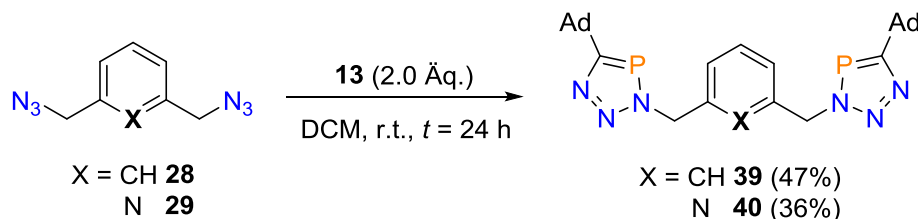


Abbildung 17: Ausgewählte Grenzmolekülorbitale von **38** (B3LYP-D3/def2-TZVP).

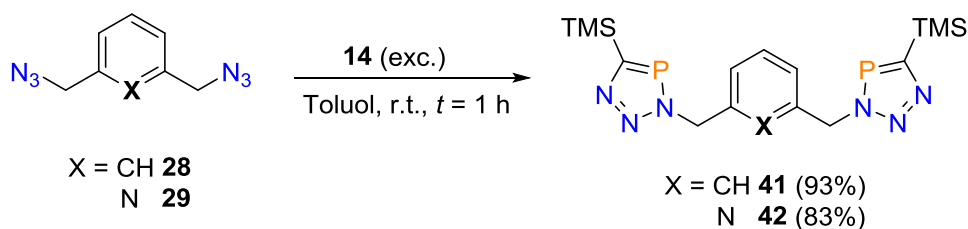
Im Unterschied zu der Reaktion zu **32** erfolgte die Synthese von **39** und **40** bei Raumtemperatur (Schema 48), da in **28** und **29** das offene Azid vorliegt und der sterische Einfluss der Adamantylgruppe durch die Präsenz der Methylenbrücke geringer ist. Nach der Zugabe von genau zwei Äquivalenten von **13** zum entsprechenden Azid ließen sich nach 24 Stunden keine weiteren Veränderungen in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren feststellen, sodass die Reaktionen abgebrochen wurden. Die Aufreinigung der Rohprodukte erfolgte erneut durch Umkristallisation aus heißem *n*-Pentan, womit **39** (47%) und **40** (36%) als farblose Feststoffe erhalten wurden. Die NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Charakterisierungen dieser neuartigen Verbindungen

bestätigen die erfolgreichen Darstellungen. Die Verbindungen **39** und **40** zeigen typische Resonanzen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 171.8$ ppm (**39**) bzw. bei $\delta = 173.5$ ppm (**40**).



Schema 48: Synthese der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole **39** und **40**.

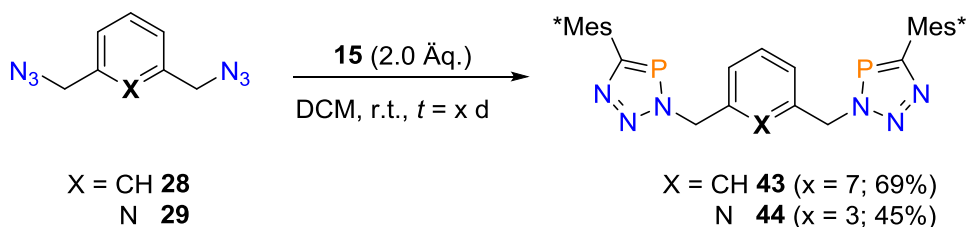
Des Weiteren dienten die Azide **28** und **29** als Ausgangsverbindungen für die Darstellung der TMS-substituierten Triazaphosphole **41** und **42** (Schema 49). In Anlehnung an die bereits beschriebenen Synthesen derartiger, monodentater Verbindungen durch MÜLLER und SKLORZ^[60,61,70,71] wurden hierbei die entsprechenden Azide mit einem Überschuss an **14**, gelöst in Toluol, versetzt und anschließend für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel zusammen mit überschüssigem **14** im Vakuum entfernt wurde, erfolgte die Aufreinigung der Triazaphosphole **41** und **42** durch Umkristallisation aus heißem *n*-Pentan, wodurch sich die Produkte in sehr guten bis ausgezeichneten Ausbeuten von 93% (**41**) und 83% (**42**) isolieren ließen. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen die Verbindungen Resonanzen bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 213.7$ (**41**) ppm und $\delta = 216.7$ ppm (**42**). Im Vergleich zu den *tert*-Butyl-substituierten Triazaphospholen entspricht dieses einer erheblichen Entschirmung ($\Delta\delta \approx 40$ ppm) und weist auf elektronenziehende Eigenschaften der TMS-Gruppe am aromatischen System hin (negative Hyperkonjugation der TMS-Gruppe). Der elektronische Einfluss der TMS-Gruppe ist hierbei möglicherweise auch ausschlaggebend für den effizienteren Verlauf der Cycloadditionsreaktion und die höheren Ausbeuten.



Schema 49: Synthese der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole **41** und **42**.

Ferner ließen sich die Triazaphosphole **43** und **44** synthetisieren und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisieren (Schema 50).^[28] Nach

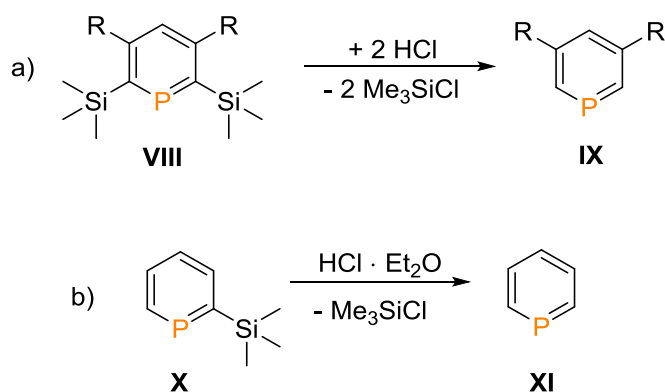
einer Reaktionszeit von sieben Tagen im Falle von **43** beziehungsweise von drei Tagen für **44** wurden **43** (69%) und **44** (45%) in moderaten Ausbeuten als farblose Feststoffe erhalten.^[28] Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur ist womöglich mit einer Verkürzung der Reaktionszeit und eventuell auch mit einer Erhöhung der Ausbeute verbunden.



Schema 50: Synthese der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole **43** und **44**.

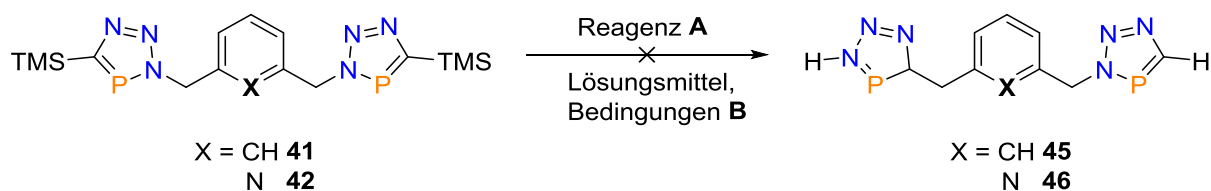
2.2.5 Protodesilylierung der TMS-substituierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivate

Protodesilylierungsreaktionen an 5-TMS-3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholsystemen sind noch gänzlich unbekannt. Die Abspaltung von TMS-Gruppen kann prinzipiell unter sauren und basischen Bedingungen sowie durch den Zusatz geeigneter Fluoridquellen erfolgen.^[72–75] So zeigten beispielsweise LE FLOCH und MÉZAILLES erstmals, dass sich 2,6-TMS-substituierte Phosphinine **VIII** durch die Verwendung von Chlorwasserstoff in die entsprechenden 2,6-unsubstituierten Derivate **IX** überführen lassen (Schema 51, a).^[72] Darüber hinaus demonstrierten MÜLLER und Mitarbeiter kürzlich, dass unter ähnlichen Reaktionsbedingungen, ausgehend vom 2-TMS-Phosphinin **X**, ein Zugang zum unsubstituierten Phosphabenzol **XI** ermöglicht wird (Schema 51, b).^[76]



Schema 51: Protodesilylierung TMS-substituierter Phosphinine.

Inspiziert durch die beschriebenen Ergebnisse von LE FLOCH, MÉZAILLES und MÜLLER wurde ausgehend von den TMS-substituierten Triazaphospholen **41** und **42** versucht, die 5,5'-unsubstituierten Derivate zu synthetisieren (Schema 52). Hierzu wurden verschiedene Reagenzien sowie Reaktionsbedingungen für die Darstellung von **45** und **46** getestet. Eine Übersicht wird in Tabelle 1 gegeben.



Schema 52: Versuchte Reaktionen zur Protodesilylierung von **41** und **42**.

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen für die Protodesilylierung von **41** und **42**.

Verbindung	A	Lösungsmittel	B	Produkt
41	HCl · Et ₂ O	Diethylether	r.t., t = 30 min	-
41	TBAF	THF	T = 0 °C → r.t., t = 3 h	-
41	HF	-	T = -196 °C → r.t., t = 5 min	-
42	HCl · Et ₂ O	Diethylether	r.t., t = 60 min	-
42	TBAF	THF	T = 0 °C → r.t., t = 3 h	-

Zu Beginn wurde die Reaktivität von **41** und **42** gegenüber Chlorwasserstoff/Diethylether (HCl · Et₂O), untersucht. Nachdem die Phosphorheterocyclen **41** und **42** in trockenem Diethylether vorgelegt und anschließend tropfenweise bei Raumtemperatur mit HCl · Et₂O versetzt wurden, zeigte sich in beiden Fällen eine sofortige Gasentwicklung in der Reaktionslösung und eine Verfärbung der Lösung von farblos zu gelb. Da davon ausgegangen werden kann, dass durch die sauren Reaktionsbedingungen nicht nur die Abspaltung der TMS-Gruppen, sondern auch die Protonierung der nukleophilen N¹-Stickstoffatome der Phosphorheterocyclen erfolgt, wurden nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten (**41**) beziehungsweise nach einer Stunde (**42**) die Reaktionslösungen mit Natriummethanolat versetzt und auf pH = 7 eingestellt. Die Überprüfung der Reaktion mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie zeigte jedoch lediglich die Bildung einer Vielzahl von Zersetzungsprodukten. Möglicherweise erfolgt unter diesen Bedingungen die Protodesilylierung der Triazaphosphole, allerdings scheinen die entsprechenden Produkte **45** und **46** instabil zu sein und zur Zersetzung zu neigen, wodurch keine aussagekräftigen

Spektren erhalten wurden. Die Instabilität derartiger Verbindungen ist möglicherweise auch der Grund dafür, dass bisher nur ein einziges Beispiel eines unsubstituierten Triazaphosphols in der Literatur beschrieben ist.^[77] Auch die spektroskopische Analyse der Reaktion von **41** mit HF (40%) zeigte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Bildung von Zersetzungsprodukten. Die Verwendung von HF sowohl als Lösungsmittel als auch als Reagenz scheint für die Protodesilylierung der gewählten Triazaphosphole nicht geeignet zu sein, weswegen diese spezielle Reaktion nicht weiter verfolgt wurde. Ferner wurde die Reaktion von **41** und **42** mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in einem Verhältnis von jeweils 1:2 untersucht. Nachdem über einen Zeitraum von drei Stunden die Reaktionslösung von $T = 0\text{ °C}$ auf Raumtemperatur erwärmt wurde, zeigte die Analyse mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie erneut nur die Zersetzung der Reaktionsprodukte. Dementsprechend führen die versuchten Protodesilylierungen der TMS-substituierten Triazaphosphole **41** und **42** unter den hier gewählten Bedingungen nicht zur Bildung der gewünschten Produkte **45** und **46**. Diese Reaktion ist unter sauren Bedingungen keinesfalls trivial, sondern geht mit einer Vielzahl von Problemen und der Zersetzung entweder der Startmaterialien oder der Reaktionsprodukte einher. Die Verwendung nukleophiler Basen führt möglicherweise aufgrund der Präsenz des elektrophilen Phosphoratoms im Heterocyclus zu ähnlichen Komplikationen. Allerdings sind Protodesilylierungen auch mit nicht-nukleophilen Basen wie z.B. Diazabicycloundecen (DBU) bekannt und könnten zielführender für die Synthese von **45** und **46** sein.^[73,78] Diese Reaktionen wurden jedoch innerhalb dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Die Darstellung der 5,5'-unsubstituierten Triazaphosphole **45** und **46** ist insbesondere auch deshalb interessant, da diese Verbindungen im Vergleich zu den TMS-substituierten Systemen andere elektronische Eigenschaften aufweisen sollten. Aus diesem Grund wurden DFT-Berechnungen mit dem B3LYP-Hybridfunktional (B3LYP-D3, def2-TZVP) für das 5-TMS- und das 5-H-3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphol durchgeführt. Die entsprechenden Grenzmolekülorbitale sind in Abbildung 18 dargestellt.

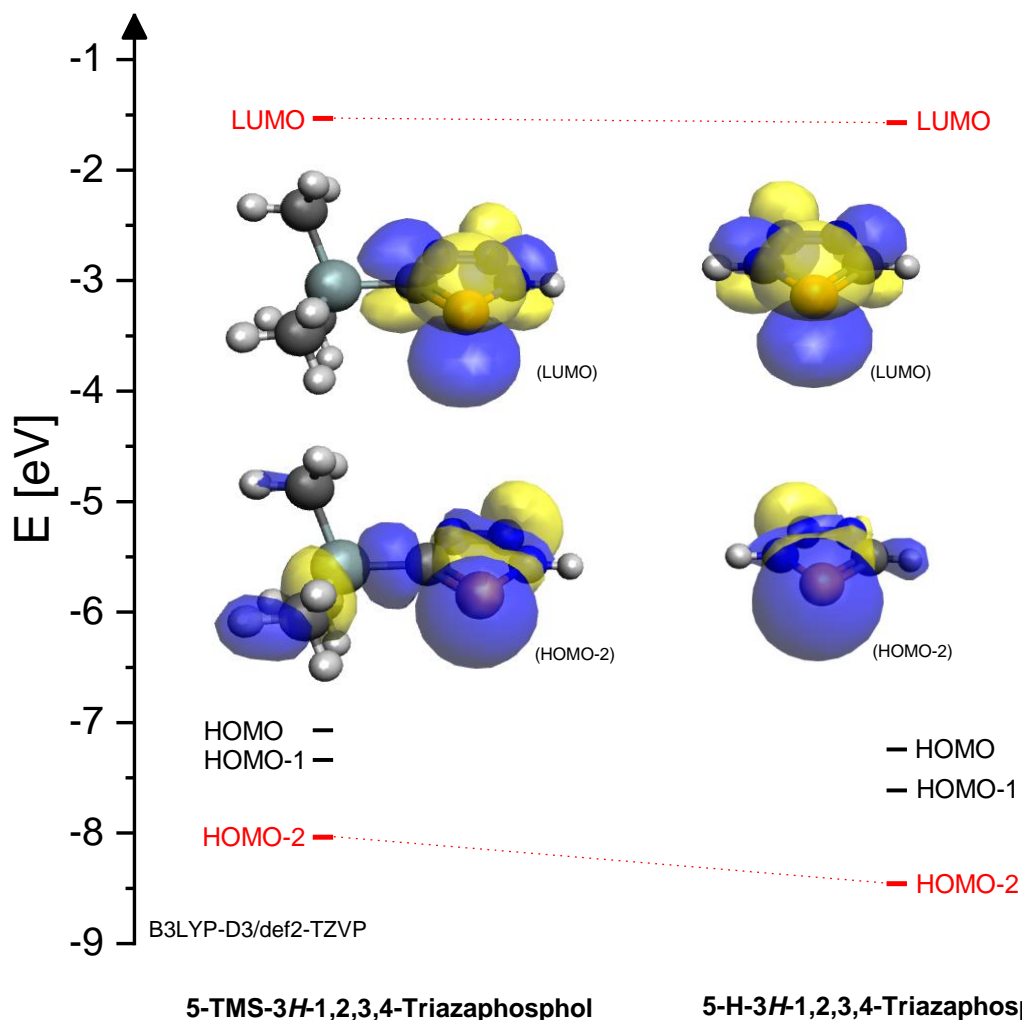


Abbildung 18: Energetische Betrachtung und Vergleich der Grenz-molekülorbitale des 5-TMS- (links) und des 5-H-3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphols (rechts) (B3LYP-D3/def2-TZVP). Die entsprechenden Grenz-molekülorbitale des LUMOs und des HOMO⁻² sind graphisch dargestellt. Die Energieniveaus von LUMO und HOMO⁻² sind rot eingefärbt.

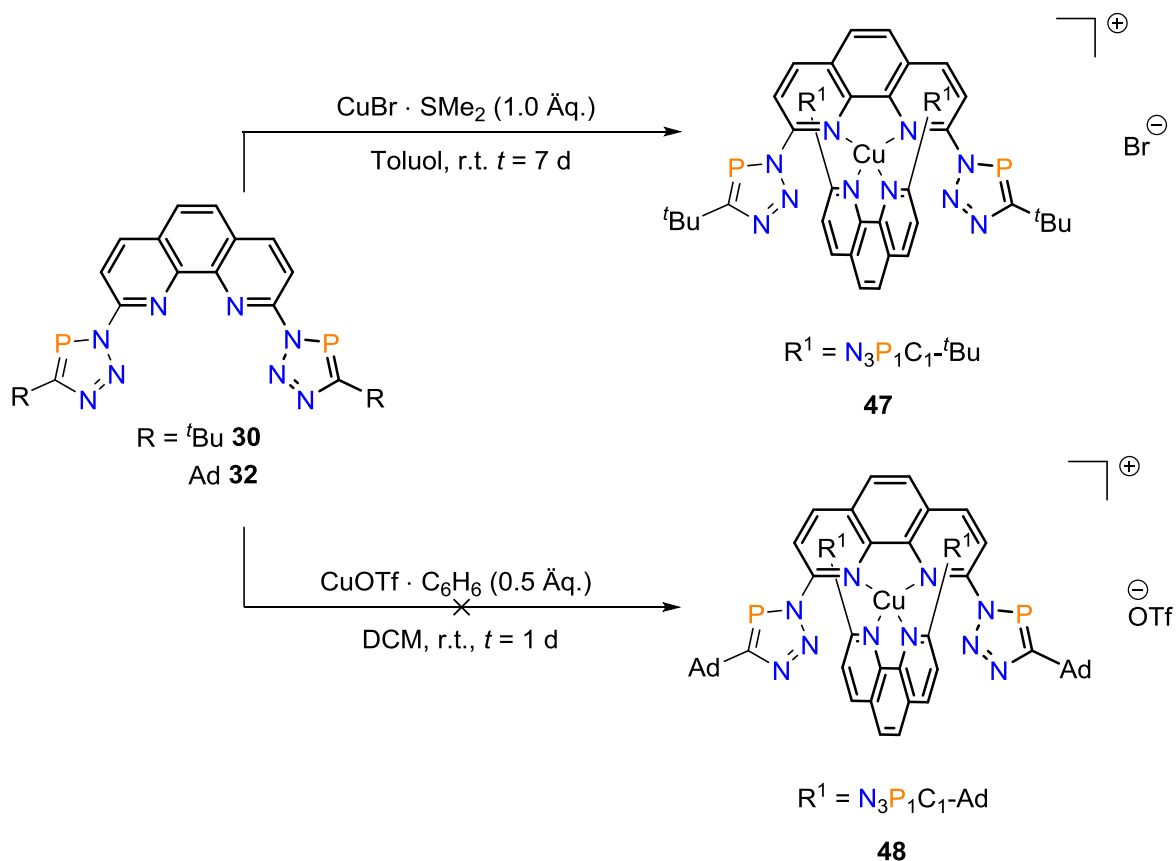
Aus der DFT-Berechnung geht hervor, dass das jeweilige LUMO des niederkoordinierten Phosphorheterocyclus einen großen Koeffizienten an π -Symmetrie am Phosphoratom aufweist. Im Vergleich zum TMS-substituierten Triazaphosphol liegt das LUMO des unsubstituierten Triazaphosphols energetisch geringfügig niedriger, wodurch bessere π -Akzeptor-Eigenschaften des unsubstituierten Triazaphosphols resultieren. Die freien Elektronenpaare der Phosphoratome werden jeweils durch das HOMO⁻² repräsentiert. Hierbei zeigen sich deutlich bessere σ -Donor-Eigenschaften des TMS-substituierten Triazaphosphols, da das entsprechende Grenz-molekülorbital energetisch höher liegt ($E_{\text{HOMO-2}} = -8.036 \text{ eV}$) als das HOMO⁻² des unsubstituierten Phosphorheterocyclus ($E_{\text{HOMO-2}} = -8.457 \text{ eV}$). Des Weiteren sind die π -Donor-Eigenschaften für beide Systeme

aus den HOMOs ersichtlich, wobei jeweils ein großer π -Koeffizient an der P=C-Doppelbindung beobachtet werden kann. Durch das energetisch niedriger liegende HOMO zeigt das 5-H-Triazaphosphol allerdings schlechtere π -Donor-Eigenschaften verglichen mit dem 5-TMS-Derivat. Eine experimentelle Bestätigung dieser Berechnungen ließ sich bisher jedoch nicht zeigen.

2.2.6 Koordinationschemie der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole

Wie bereits in Kapitel 1.5 dargestellt wurde, gelang es erstmals JONES *et al.* polydentate 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphol-Metall-Komplexe zu synthetisieren und kristallographisch zu charakterisieren.^[27,63] Ausgehend vom tridentaten, *tert*-Butyl-substituierten Liganden **1.23** (s. Einleitung, Kapitel 1, Abbildung 10) wurde eine Koordination aller Triazaphospholeinheiten über das jeweilige Phosphoratom an ein Pt(0)-Zentrum beobachtet (Kapitel 1, Schema 21). Für ein Pt(0)-Zentrum zeigt sich eine Koordination von drei Triazaphospholen, während das andere Pt(0)-Zentrum verbrückend über zwei Phosphoratom koordiniert wird und eine zusätzliche η^2 -Wechselwirkung mit einem Molekül Norbornen aufweist. Bis heute ist dies der einzige kristallographisch charakterisierte Komplex, in dem eine Koordination eines 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphols über das Phosphoratom an ein Metallzentrum beobachtet wurde.

Im Gegensatz zu den bekannten Beispielen ist die Koordinationschemie für die in dieser Dissertation synthetisierten polydentaten Triazaphospholsysteme noch gänzlich unbekannt. In vorangegangenen Arbeiten des Arbeitskreises MÜLLER zeigten sich bereits vielversprechende Ergebnisse in der Koordination polydentater Triazaphosphole mit verschiedenen Kupfer(I)-verbindungen.^[28] Aus diesem Grund und inspiriert von diesen Ergebnissen wurde erneut der Fokus auf die Verwendung verschiedener Kupfer(I)-verbindungen gelegt. Hierfür wurde zunächst die Koordinationsreaktion von **30** gegenüber CuBr · SMe₂ untersucht (Schema 53). Der gebildete beige Feststoff ließ sich allerdings in keinem gängigen deuteriertem Lösungsmittel, wie z.B. MeCN-*d*₃, THF-*d*₈ oder DCM-*d*₂ erneut lösen, wodurch keine Analyse mittels NMR-Spektroskopie möglich war. Es ist dementsprechend nur spekulativ, ob die gewünschte Koordination stattgefunden hat und das Produkt in Form eines Kupfer(I)-bis(phenanthrolin)-Komplexes **47** erhalten wurde. Die Bildung derartiger Komplexe beobachtete beispielsweise ARMAROLI.^[79]

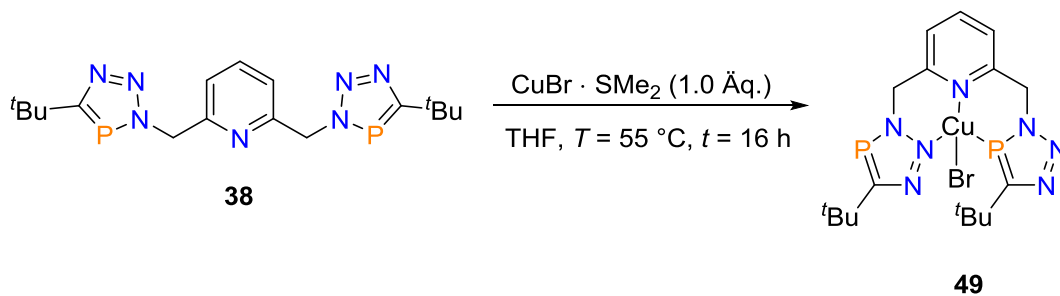


Schema 53: Komplexierungsreaktionen von **30** und **32** mit Kupfer(I)-verbindungen zur Darstellung von **47** und **48**.

Des Weiteren wurde **32** mit einem halben Äquivalent an $\text{CuOTf} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ in DCM umgesetzt (Schema 53). Nach einem Tag Reaktionszeit zeigte sich jedoch keine Veränderung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum, weswegen angenommen werden muss, dass unter den verwendeten Bedingungen keine Koordination stattgefunden hat.

Die Darstellung des Kupferkomplexes **49** erfolgte durch eine Ligandenaustauschreaktion ausgehend von **38** und $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ in THF (Schema 54). Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei $T = 55\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, wobei sich ein leicht beiger Feststoff bildete. Durch die Zugabe von *n*-Pentan wurde die Ausfällung des Produktes **49** vervollständigt und nach Umkristallisation aus trockenem Acetonitril **49** als gelber Feststoff erhalten. Die Reaktion wurde nur in kleinem Maßstab durchgeführt, weswegen keine Bestimmung der Ausbeute erfolgte.

Zur Synthese, Reaktivität und Koordinationschemie polydentater
3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole



Schema 54: Synthese des Kupfer(I)komplexes **49**.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung von **49** zeigt eine Resonanz bei $\delta = 165.7\text{ ppm}$, was einer Änderung der chemischen Verschiebung von $\Delta\delta = 7.6\text{ ppm}$ verglichen zu **38** ($\delta = 173.3\text{ ppm}$) entspricht (Abbildung 19). Die massenspektrometrische Untersuchung des Produktes bestätigt zudem die erfolgreiche Synthese von **49**.

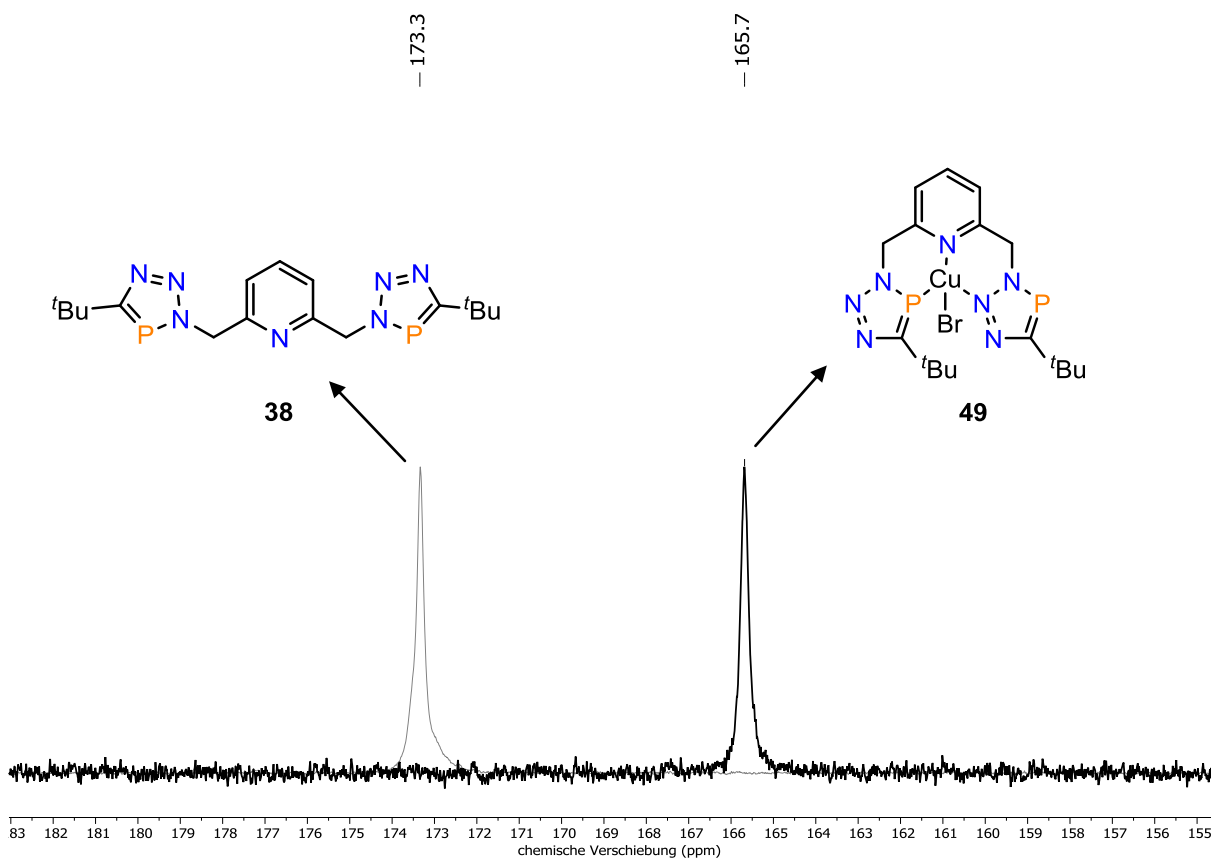


Abbildung 19: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: Vergleich der chemischen Verschiebungen von **38** und **49**.

Die Bestätigung der Konnektivität der Verbindung erfolgte mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse. Geeignete Kristalle von **49** wurden durch das Abkühlen einer gesättigten Lösung von **49** in Dichlormethan auf $T = -21\text{ °C}$ erhalten. Die entsprechende Molekülstruktur im Kristall ist zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln in Abbildung 20 dargestellt.

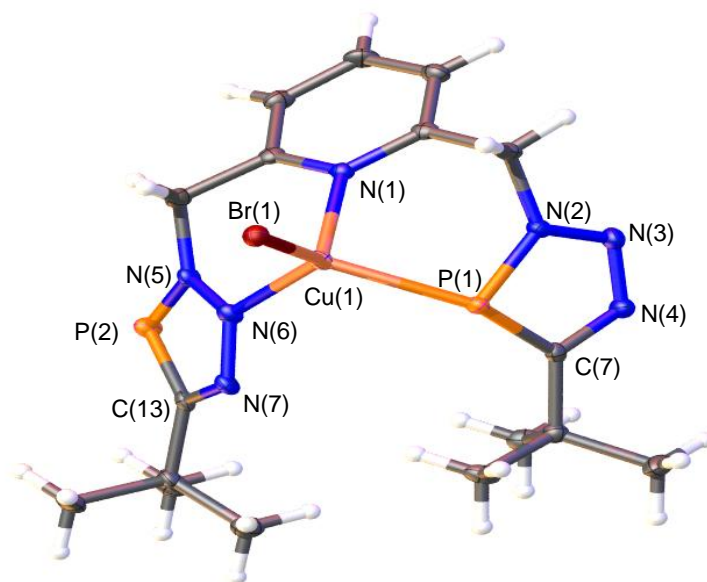


Abbildung 20: Molekülstruktur von **49** im Kristall.

Die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu(1)-N(1): 2.097(4), Cu(1)-N(6): 1.998(4), Cu(1)-P(1): 2.270(3), Cu(1)-Br(1): 2.339(3), P(1)-N(2): 1.689(3), P(2)-N(5): 1.683(3), P(1)-C(7): 1.719(4), P(2)-C(13): 1.728; N(6)-Cu(1)-N(1): 94.89(10), N(6)-Cu(1)-P(1): 112.01(13), N(1)-Cu(1)-P(1): 96.07(8), N(6)-Cu(1)-Br(1): 119.85(7), N(1)-Cu(1)-Br(1): 118.41(13).

Die Molekülstruktur von **49** zeigt eindeutig, dass das Cu(I)-Zentrum von beiden Triazaphospholeinheiten koordiniert wird, wobei jedoch ein Triazaphospholring über das P(1)-Phosphoratom und der zweite Heterocyclus über das N(6)-Stickstoffatom an das Metallzentrum koordinieren. Nach dem Pt(0)-Komplex von JONES^[27] (Kapitel 1, Schema 21) ist dies das erste Beispiel für ein 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphol, bei dem die Koordination über das Phosphoratom erfolgt. Die Bindungssituation zwischen dem Kupfer(I)-Zentrum und dem Triazaphospholliganden verdient hierbei eine genauere Betrachtung (Abbildung 21).

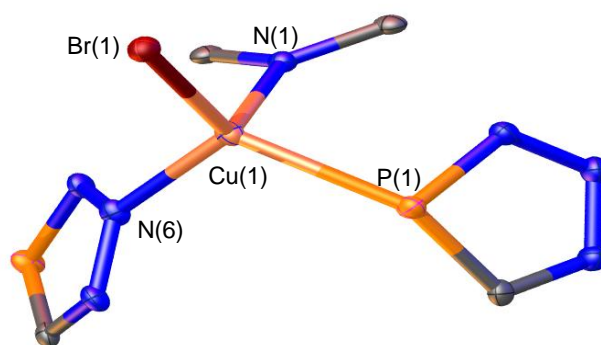
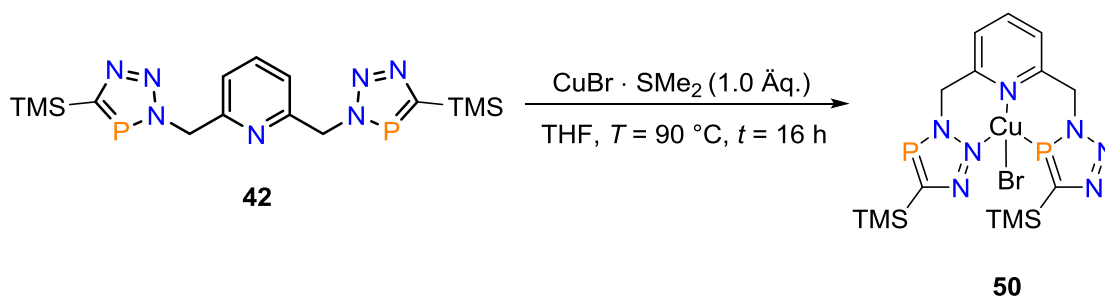


Abbildung 21: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **49** im Kristall.

Wie aus den in Abbildung 20 aufgeführten Bindungswinkeln hervorgeht, wird um das Kupferatom eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre aufgespannt (Abbildung 21). Die Cu(1)-N(1)-Bindungslänge von 2.097(4) Å ist um 0.1 Å länger als die Cu(1)-N(6)-Bindungslänge von 1.998(4) Å. Ähnliche Beobachtungen machten CHEN *et al.* für Kupfer(I)komplexe funktionalisierter 3-(2'-Pyridyl)-1,2,4-Triazol-Chelat-Liganden.^[80] Im Gegensatz dazu ist die P(1)-Cu(1)-Bindungslänge von 2.270(3) Å wie erwartet deutlich länger als die Cu-N-Bindungen und ist in guter Übereinstimmung mit den von MÜLLER beobachteten Cu-P-Bindungslängen in dem neutralen Phosphinin-basierten PNP-Pincer-Cu(I)-Komplex **VII** (Cu-P-Bindungslängen: 2.2522(13) und 2.2641(12) Å).^[24] Darüber hinaus sind die hier beschriebenen Cu-N- und Cu-P-Bindungslängen vergleichbar mit den von HAYASHI gezeigten Bindungslängen im Kupfer(I)komplex [Cu(MeCN)(PNP)]PF₆ (PNP = 2,6-bis(2-phosphaethenyl)pyridin).^[81] Die Werte der P=C-Doppelbindungen in **49** sind zudem vergleichbar mit den Werten in den freien 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen.^[28,61,71]

Neben der erfolgreichen Darstellung von **49** wurde auch **42** mit CuBr · SMe₂ in THF umgesetzt (Schema 55), wobei die Reaktionstemperatur auf *T* = 90 °C erhöht wurde.



Schema 55: Synthese des Kupfer(I)komplexes **50**.

Die Analyse mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zeigte nach 16 Stunden die Bildung von nur einer Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 208.2$ ppm (Abbildung 22). Dies entspricht einer Koordinationsverschiebung von $\Delta\delta = 8.5$ ppm verglichen mit dem freien Liganden **42** ($\delta = 216.7$ ppm). Hierbei ist auffällig, dass die chemische Verschiebung der Resonanz auch mit einer Verbreiterung des Signals einhergeht, was durch die große Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA) des Phosphors und der dadurch verkürzten T2-Relaxationszeit bedingt sein kann.^[82] Es lässt sich nur spekulieren, ob eine Koordination über die Phosphoratome der Triazaphospholeinheiten stattgefunden hat (**50**). Die versuchte Aufreinigung durch Umkristallisation aus heißem Acetonitril führte allerdings zur Zersetzung des Produktes, weshalb keine näheren Informationen zu dieser Koordination erhalten wurden.

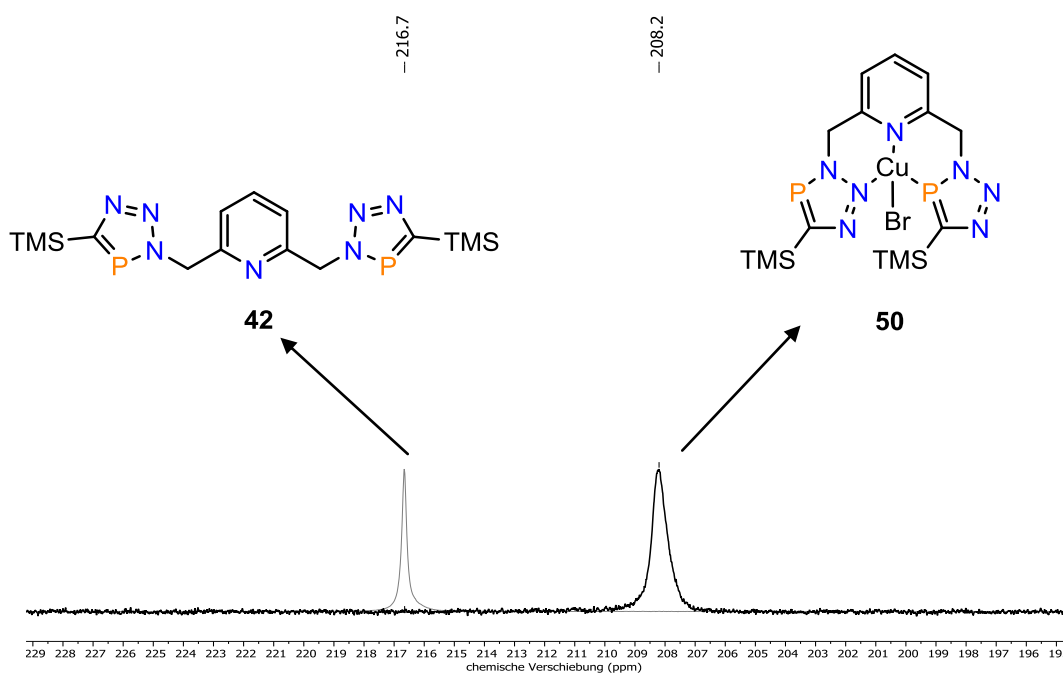
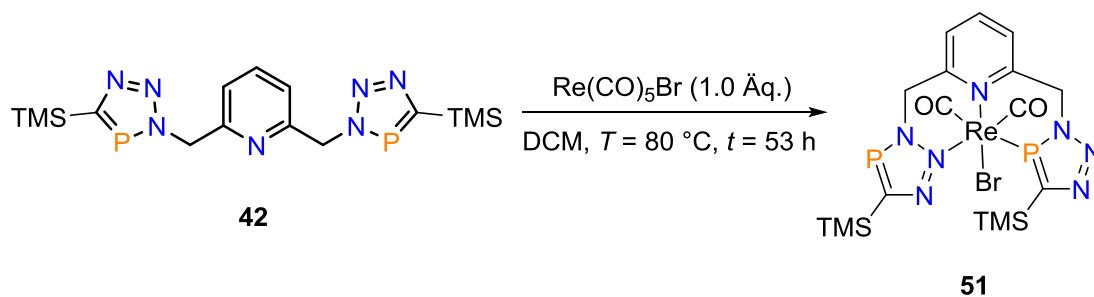


Abbildung 22: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: Vergleich der chemischen Verschiebungen von **42** und **50**.

Abschließend wurde ebenfalls die Reaktion von **42** und $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ untersucht, da bereits SKLORZ und MÜLLER über den Zugang zu Re(I)-Komplexen chelatisierender, 2-Pyridyl-substituierter Triazaphosphole berichteten.^[60,61] Verbindung **42** wurde dafür mit einem Äquivalent $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ in Dichlormethan versetzt (Schema 56). Die Analyse mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zeigt die Bildung von nur einer Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 234.5$ ppm, was einer Koordinationsverschiebung von $\Delta\delta = 17.8$ ppm entspricht. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch **51** als gelber Feststoff

erhalten wurde. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum offenbart, dass die Methylengruppen nicht mehr chemisch äquivalent sind und jeweils in Dublett von Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.66$ ppm (dd, $J = 16.0, 2.2$ Hz) und $\delta = 6.09$ ppm (dd, $J = 16.0, 5.9$ Hz) aufspalten, was ein Hinweis für eine asymmetrische Koordination der Heterocyclen zum Metallzentrum sein könnte (**51**). Um die letztendliche Konnektivität in **51** zu überprüfen, wurden eine Reihe von Versuchen zur Kristallisation unternommen, die allerdings nicht zum gewünschten Ergebnis führten. Die angegebene Struktur von **51** soll daher nur als Vorschlag angesehen werden.



Schema 56: Komplexierungsreaktion von **42** mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$.

2.2.7 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden eine Reihe neuartiger, polydentater 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole ausgehend von verschiedenen substituierten Phosphaalkinen und Organoaziden synthetisiert und charakterisiert. Hierbei ließ sich erstmalig das Diazid **21** darstellen, dessen kristallographische Analyse zeigte, dass im Festkörper sowohl ein offenes Azid als auch eine Tetrazoleinheit im selben Molekül vorliegen. Dies eröffnet die Möglichkeit der Synthese von Tetrazol-basierten Triazaphospholen, die bisher unbekannt sind. Innerhalb dieser Arbeit ist es jedoch nicht gelungen, diese Art von gemischten Heterocyclen zu isolieren, obwohl eine NMR-spektroskopische Analyse möglich war. Basierend auf vorangegangenen Arbeiten aus dem Arbeitskreis MÜLLER^[28] wurde anschließend die Koordinationschemie der polydentaten Verbindungen näher untersucht. Dabei ließ sich erstmals ein Kupfer(I)komplex der Verbindung **38** synthetisieren und auch kristallographisch charakterisieren. Interessanterweise zeigte sich hierbei eine Phosphorkoordination zum Metallzentrum, was sich für die Verbindungsklasse der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole bisher nur einmalig von JONES in einem Pt(0)-Komplex beobachten ließ.^[27]

Zukünftig sollten die koordinativen Eigenschaften der neuartigen polydentaten Verbindungen gegenüber Ruthenium(II)- und Ruthenium(I)- sowie Rhodium(I)-Verbindungen untersucht werden, um eventuell ähnliche Pincer-artige Komplexstrukturen zu erhalten, wie sie in einer Reihe von Publikationen von MILSTEIN beschrieben wurden.^[14,19,20,22,65] Ob diese Verbindungen beispielsweise für die Aktivierung kleiner Moleküle geeignet sind,^[20] muss anschließend evaluiert werden.

2.3 Experimenteller Teil

2.3.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Luft- und hydrolyseempfindliche Reaktionen wurden unter Anwendung der Schlenk- und Glovebox-Techniken in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Hierfür wurden die entsprechenden Glasgeräte im Ölpumpenvakuum bis zu einem Druck von $p = 1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar ausgeheizt und anschließend erneut mit Argon gefüllt. Verwendete trockene Lösungsmittel wie Toluol, Dichlormethan, Acetonitril, *n*-Pentan und Ethanol wurden unter Argon dem Solvent Purification System SPS-800 der Firma M. Braun entnommen und mittels PE-Spritzen, die zuvor mit Argon gespült wurden, zu der Reaktionsmischung gegeben. Ferner wurden Diethylether, THF und Dimethoxyethan über geeignete Trocknungsmittel in einer Argonatmosphäre zur Absolutierung destilliert. Dazu dienten Natrium/Benzophenon bzw. Kalium/Benzophenon als Trocknungsmittel. Feststoffe wurden unter Schlenkbedingungen im Argongegenstrom hinzugegeben. Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, mit einem elektrischen Magnetprüher zur besseren Vermischung gerührt. Die verwendeten Chemikalien, Lösungsmittel sowie deuterierte Lösungsmittel wurden kommerziell erworben. Die verwendeten trockenen deuterierten Lösungsmittel wurden im Falle von THF- d_8 und Benzol- d_6 über einer Natrium-Kalium-Legierung und im Falle von Acetonitril- d_3 sowie DCM- d_2 über CaH_2 getrocknet.

Weiterhin wurden die analytischen Dünnschichtchromatogramme standardmäßig auf SiO_2 -Fertigplatten Kieselgel 60 F254 der Firma Merck durchgeführt. Trennungen mittels Säulenchromatographie wurden entweder mit Kieselgel 60 M (Korngröße 0.040-0.063 mm) der Firma Macherey-Nagel oder mit Hilfe des Gerätes Puriflash XS420 der Firma Interchim durchgeführt.

Die aufgenommenen NMR-Spektren wurden an den 400 MHz JEOL Delta Spektrometern *Lambda 400* und *JNM-ECA 400II* (400 MHz ECA II) sowie am *Avance III 700* (700 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als interner Standard diente Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm) oder CDCl_3 (δ [^1H] = 7.26 ppm, δ [^{13}C] = 77.0 ppm). Alle ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden unter ^1H -Breitbandentkopplung gemessen. Die ^{13}C - ^1H -korrelierten HMQC- (*heteronuclear multiple quantum correlation*) und HMBC-Spektren (*heteronuclear multiple band connectivities*) wurden, falls erforderlich, für die Zuordnung von Signalen verwendet. Mithilfe des *MestReNova*-Progampakets erfolgte die Auswertung der Spektren.

ESI-TOF-Massenspektren wurden am Gerät Agilent 6210 ESI-TOF (4 kV) der Firma Agilent Technologies gemessen. EI-Massenspektren wurden an einem modifizierten MAT 711 der Firma Varian MAT aufgenommen.

IR-Spektren wurden am Gerät 5 SXC Nicolet FT-IR-Spektrometer mit DTGS-Detektor aufgenommen. Charakteristische Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen (in cm^{-1}) angegeben.

Elementaranalysen wurden am Elementar-Analysator der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

Kristallstrukturen wurden an einem Stoe IPDS 2T Diffraktometer (Bruker) mit einer rotierenden Anode (MoK α -Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.64 \text{ \AA}^{-1}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ aufgenommen. Durch Verwendung direkter Methoden wurden die Strukturen mit SHELXS-97^[83] gelöst und mit SHELXL-97 auf F2 für alle Reflektionen verfeinert. Nicht-Wasserstoffatome wurden durch die Verwendung von anisotropischen Verschiebungsparametern verbessert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden anhand idealisierter Positionen berechnet. Geometrieberechnungen wurden mit dem PLATON-Programm durchgeführt.^[84]

Mikrowellenreaktionen wurden mit einem Microwave Synthesis Reactor - *Monowave 300* - der Firma Anton Paar in dafür vorgesehenen Glasgefäßen durchgeführt.

2.3.2 DFT-Berechnungen

Alle DFT-Berechnungen wurden mit dem Programm-Paket ORCA 4.0.1.2 durchgeführt.^[66–68] An mit dem Programm Avogadro^[69] erstellten Molekülstrukturen wurden Geometrieoptimierungen durchgeführt, wobei die von GRIMME und Mitarbeiter entwickelte PBEh-3c Methode verwendet wurde.^[85,86] Die Abwesenheit imaginärer Vibrationsfrequenzen bestätigte, dass die optimierte Struktur dem lokalen Minimum entspricht. Anschließend wurden von den optimierten Molekülstrukturen Single-Point-Berechnungen durchgeführt, wobei das B3LYP-Funktional verwendet wurde.^[87,88] Des Weiteren wurden für alle Berechnungen empirische Van der Waals Korrekturen (D3) genutzt.^[89–92] Die eingeschränkten und uneingeschränkten DFT-Verfahren wurden für geschlossene und offene Valenzschalen verwendet, sofern nicht anders angegeben. Standardisierte Konvergenzkriterien wurden für die Geometrieoptimierung (OPT) und der Zusatz „tight“ für SCF-Berechnungen (TIGHTSCF) festgelegt. Triple- ζ -Valenz-Basisätze

(def2-TZVP) wurden auf alle Atome angewendet.^[93] Single-Point-Berechnungen wurden unter Verwendung des B3LYP-Funktional mit der RIJCOSX-Approximation durchgeführt.^[94–100] Lösungsmittleffekte wurden mit dem Conductor-like-Polarizable-Continuum-Modell (CPCM) berücksichtigt.^[101–104] Die Visualisierung der Grenzorbitalorbitale erfolgte mit dem frei zugänglichen Avogadro-Programm-Paket 1.2.0.^[69]

2.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

AAV 1: Synthese der verwendeten Azide

Zur Darstellung der Azide wurde zu Beginn eine 0.5 M Lösung von Natriumazid (2.2 Äq.) in DMSO hergestellt und anschließend das entsprechende Bromid (1.0 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und im Anschluss mit Wasser (33 ml/g Bromid) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde mit Diethylether (3 x 10 mL pro 1.0 g Bromid) extrahiert, die organischen Extrakte vereinigt und anschließend mit Wasser (2 x 20 mL pro 1.0 g Bromid) und Brine-Lösung (1 x 20 mL pro 1.0 g Bromid) gewaschen. Nach Trocknung über MgSO₄ wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

AAV2: Synthese der *tert*-Butyl-substituierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole

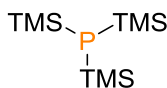
Zu einer Lösung des entsprechenden Azides (1.0 Äq.) in THF (20 mL pro 0.5 g Azid) wurde ein Überschuss von **12** einkondensiert und die Reaktionsmischung für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Phosphaalkin **12** wurde zusammen mit THF in einen weiteren Schlenkkolben kondensiert und recycelt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Umkristallisation aus *n*-Pentan.

AAV3: Synthese der TMS-substituierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole

Zu dem entsprechenden Azid (1.0 Äq.) wurde das Toluol-Phosphaalkin(**14**)-Gemisch (60 mL pro 0.5 g Azid) hinzugefügt und die Reaktionsmischung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das überschüssige Alkin zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung des resultierenden Feststoffes erfolgte mittels Umkristallisation aus *n*-Pentan.

2.3.4 Synthese der Vorstufen

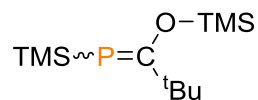
Tris(trimethylsilyl)phosphan (**1**)^[35]



Für die Darstellung von **1** wurde zunächst Lithium (9.72 g, 1.40 mol) vorgelegt und für etwa acht Stunden mit einem großem Magnetrührkern dessen Passivierung aufgehoben. Anschließend wurden 300 mL THF sowie Chlorotrimethylsilan (86.9 g, 800 mmol) hinzugefügt und die Reaktionslösung bis zum Sieden erhitzt. Eine Lösung von Dichloropiperidinphosphan **2** (37.2 g, 200 mmol) in THF (200 mL) wurde unter ständigem Rühren langsam zu der Reaktionslösung hinzugetropft, ohne dass die Reaktionslösung aufhörte zu siedern. Nach beendeter Zugabe wurde das Ölheizbad entfernt, die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und so lange gerührt, bis sich die Reaktionslösung grau verfärbte. Anschließend wurde das THF im Vakuum entfernt, der Rückstand in 400 mL *n*-Pentan gelöst, filtriert und das *n*-Pentan erneut im Vakuum entfernt. Das Produkt konnte durch Vakuumdestillation (Sp: $T = 47\text{ °C}$, Druck: $p = 4.0 - 6.0 \cdot 10^{-2}$ mbar) aufgereinigt und **1** (34.5 g, 69%) als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten werden.

³¹P{¹H}-NMR (500 MHz, DCM-*d*₂): $\delta = -250.0$ ppm.

(2,2-Dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propyliden)(trimethylsilyl)phosphan (3)^[36]

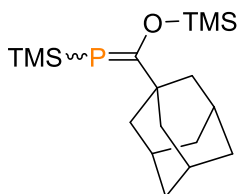


Zu einer Lösung von **1** (20.0 g, 79.8 mmol) in *n*-Pentan (150 mL) wurde eine Lösung von Pivaloylchlorid (10.6 g, 87.8 mmol) in *n*-Pentan (50 mL) unter ständigem Rühren langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für vier Tage bei Raumtemperatur bis zur tiefgelben Verfärbung gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt konnte durch Vakuumdestillation (Sp: $T = 50\text{ °C}$, Druck: $p = 10^{-3}$ mbar) aufgereinigt und **3** (17.8 g, 85%) als gelbe Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Benzol-*d*₆): $\delta = 1.27$ (d, $J = 1.2$ Hz, 9H, C(CH₃)₃), 0.35 (d, $J = 3.9$ Hz, 9H, P-Si(CH₃)₃), 0.24 (s, 9H, O-Si(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Benzol-*d*₆): $\delta = 121.5$ ppm.

(Adamant-1-yl-trimethylsilyloxy)-methylidenetrimethylsilylphosphan (4)^[37]

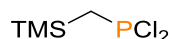


1-Adamantancarboxylchlorid (3.95 g, 20.0 mmol) wurde in *n*-Pentan (20 mL) gelöst und anschließend **1** (5.00 g, 20.0 mmol), gelöst in *n*-Pentan (10 mL), langsam unter Rühren hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels fraktionierter Vakuumdestillation (Sp.: $T = 30\text{ °C}$, Druck: $p = 3.0 \cdot 10^{-2}$ mbar) aufgereinigt. **4** (3.97 g, 58%) wurde als gelbe, viskose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): $\delta = 2.00 - 1.65$ (m, 15H, Ad), 0.41 (d, $J = 0.8$ Hz, 9H, O-Si(CH₃)₃), 0.27 (dd, $J = 3.9, 0.8$ Hz, 9H, P-Si(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF-*d*₈): $\delta = 119.6$ ppm.

Dichloro((trimethylsilyl)methyl)phosphan (6)^[38,39]



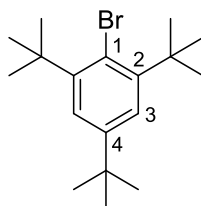
Fein verteiltes Magnesium (5.90 g, 0.24 mol) wurde mit einer geringen Menge Iod aktiviert und mit Diethylether (50 mL) versetzt. Unter Rückflusskühlung wurde anschließend eine Lösung von (Chloromethyl)trimethylsilan **5** (21.8 g, 0.18 mol) in Diethylether (50 mL) langsam zur Reaktionsmischung getropft. Nach beendeter Zugabe wurde für eine weitere Stunde gerührt, bis die Reaktionsmischung Raumtemperatur erreichte und im Anschluss über Celite filtriert.

Anschließend wurde eine Lösung von PCl₃ (24.4 g, 0.18 mol) in Diethylether (60 mL) vorgelegt und bei $T = -72\text{ °C}$ die resultierende Reaktionslösung hinzugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurde eine Lösung von Salzsäure (60 mL, 2 M in Et₂O) hinzugefügt und die Reaktionsmischung für weitere zweieinhalb Stunden gerührt. Die Lösung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **6** (19.7 g, 58%) wurde als schwach gelbliche Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-*d*₂): $\delta = 2.08$ (d, $J = 15.4$ Hz, 2H, Methylen), 0.22 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): $\delta = 207.4$ ppm.

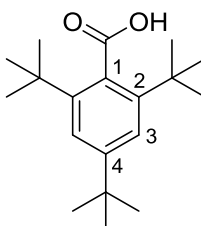
2-Bromo-1,3,5-tri-*tert*-butylbenzol (8)^[40]



1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol **7** (12.2 g, 49.6 mmol) wurde in frisch destilliertem Trimethylphosphat (150 mL) gelöst und auf $T = 54\text{ °C}$ erhitzt. Anschließend wurde elementares Brom (19.0 g, 0.12 mol) tropfenweise hinzugefügt und die Reaktionslösung nach beendeter Zugabe für 48 h bei $T = 100\text{ °C}$ refluxiert. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde der entstandene Feststoff mittels Filtration isoliert, gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet. **8** (9.89 g, 61%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.43$ (s, 2H, 3-*H*, 5-*H*), 1.60 (s, 18H, 2-C(CH₃)₃, 6-C(CH₃)₃), 1.33 (s, 9H, 4-C(CH₃)₃) ppm.

2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzoesäure (9)^[41,42]

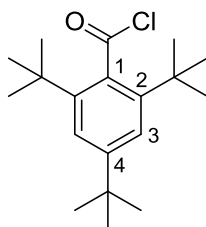


2-Bromo-1,3,5-tri-*tert*-butylbenzol **8** (8.00 g, 24.6 mmol) wurde in frisch destilliertem Diethylether (150 mL) gelöst und anschließend *n*-Butyllithium (24.6 mL, 61.5 mmol, 2.5 M in Hexan) tropfenweise zur Reaktionslösung hinzugefügt. In Folge dessen wurde die resultierende Lösung unter Argon für eine Stunde refluxiert. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wurde ein großer Überschuss an Trockeneis (50-60 g) hinzugefügt und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die organische Lösung wurde mit verdünnter HCl-Lösung (10%-ig, 100 mL) und anschließend mit H₂O (3 x 50 mL) gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand im Vakuum

getrocknet. Durch Umkristallisation aus Petrolether wurde **9** (3.06 g, 43%) als pulveriger, farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.45 (s, 2H, 3-*H*, 5-*H*), 1.49 (s, 18H, 2-C(CH₃)₃, 6-C(CH₃)₃), 1.33 (s, 9H, 4-C(CH₃)₃) ppm.

2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzoylchlorid (10**)**^[41,42]

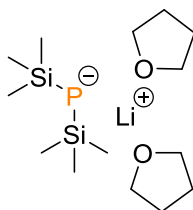


2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzoesäure **9** (3.00 g, 10.3 mmol) wurde in trockenem Diethylether (80 mL) gelöst und frisch destilliertes Thionylchlorid (3.70 g, 31.0 mmol) sowie einige Tropfen trockenes Pyridin hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend über eine Umkehrfritte filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das resultierende Produkt konnte ohne weitere Aufreinigung verwendet werden. Es wurde **10** (3.06 g, 96%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-*d*₂): δ = 7.47 (s, 2H, 3-*H*, 5-*H*), 1.50 (s, 18H, 2-C(CH₃)₃, 6-C(CH₃)₃), 1.35 (s, 9H, 4-C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DCM-*d*₂): δ = 174.0 (COCl), 152.1 (C-4), 144.5 (C-2, C-6), 133.4 (C-1), 123.2 (C-3, C-5), 37.4 (2-C(CH₃)₃ und 6-C(CH₃)₃), 35.1 (4-C(CH₃)₃), 32.4 (2-C(CH₃)₃, 6-C(CH₃)₃), 30.9 (4-C(CH₃)₃) ppm.

Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphidbistetrahydrofuran (11)^[43]



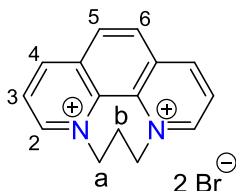
Tris(trimethylsilyl)phosphan **1** (10.0 g, 39.9 mmol) wurde in THF (50 mL) gelöst und die Reaktionslösung mit einem Eisbad auf $T = 0\text{ °C}$ gekühlt. Über den Tropftrichter wurde anschließend Methyllithium (25.0 mL, 39.9 mmol, 1.6 M in Diethylether) über einen Zeitraum von 30 min hinzugegeben, die Reaktionslösung nach beendeter Zugabe langsam auf Raumtemperatur erwärmt und im Anschluss über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel sowie die anderen flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan (60 mL) aufgenommen. Anschließend wurde unter ständigem Rühren langsam THF (~ 15 mL) hinzugefügt, bis der Feststoff vollständig gelöst war. Die Lagerung der Reaktionslösung bei $T = -21\text{ °C}$ resultierte in der Bildung von **11**. Die kalte Lösung wurde vorsichtig vom Feststoff getrennt und dieser im Vakuum getrocknet. **11** (4.86 g, 65%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.55$ (s, 18H, Si(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆): $\delta = -296.7$ ppm.

2.3.5 Synthese der Azide

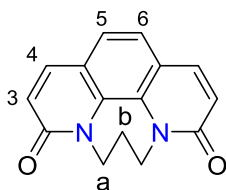
6,7-Dihydro-5*H*-[1,4]diazepino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]phenanthrolin-4,8-dium-dibromid (**17**)^[50,51]



1,10-Phenanthrolin **16** (10.0 g, 55.6 mmol) wurde in Chlorbenzol (80 mL) gelöst und die Reaktionsmischung auf $T = 70\text{ °C}$ erhitzt. Anschließend wurde 1,3-Dibromopropan (50.5 g, 250 mmol) über einen Zeitraum von 15 min hinzugefügt und nach beendeter Zugabe die Temperatur auf $T = 120\text{ °C}$ erhöht. Nach einer Reaktionszeit von vier Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, der entstandene, gelbe Feststoff abfiltriert, wiederholt mit Petrolether gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet. **17** wurde (19.9 g, 94%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): $\delta = 9.65$ (d, $J = 5.5$ Hz, 2H, 2-*H*, 9-*H*), 9.44 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, 4-*H*, 7-*H*), 8.58 (s, 2H, 5-*H*, 6-*H*), 8.53 (dd, $J = 8.4, 5.7$ Hz, 2H, 3-*H*, 8-*H*), 5.13 (t, $J = 6.9$ Hz, 4H, *H*-a), 3.42 (q, $J = 6.9$ Hz, 2H, *H*-b) ppm.

6,7-Dihydro-5*H*-[1,4]diazepino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]phenanthrolin-3,9-dion (**18**)^[50,51]

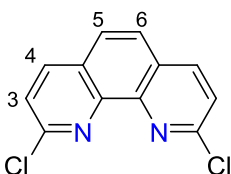


Eine Suspension von **17** (7.60 g, 20.0 mmol) in *tert*-Butanol (120 mL) wurde für 15 min im Ultraschallbad behandelt und anschließend unter ständigem Rühren auf $T = 40\text{ °C}$ erhitzt. Über einen Zeitraum von zehn Minuten wurde KO^tBu portionsweise hinzugefügt, die Reaktionsmischung für viereinhalb Stunden bei der angegebenen Temperatur gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der resultierende Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser (70 mL) versetzt und im Anschluss mit CHCl₃ (3 x 60 mL) extrahiert. Die

vereinigten organischen Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurde **18** (4.50 g, 90%) als brauner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.71 (d, J = 9.5 Hz, 2H, 4-*H*, 7-*H*), 7.36 (s, 2H, 5-*H*, 6-*H*), 6.80 (d, J = 9.5 Hz, 2H, 3-*H*, 8-*H*), 4.31 (t, J = 6.6 Hz, 4H, *H*-a), 2.46 (q, J = 6.5 Hz, 2H, *H*-b) ppm.

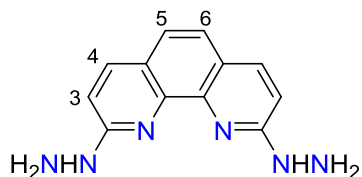
2,9-Dichloro-1,10-phenanthrolin (**19**)^[49–51]



Das Phenanthrolinderivat **18** (3.19 g, 12.6 mmol) wurde mit Phosphoroxychlorid (40 mL) sowie Phosphorpentachlorid (5.30 g, 25.3 mmol) versetzt und das Reaktionsgemisch entgast. Die Suspension wurde bei $T = 110$ °C über Nacht gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das überschüssige Phosphoroxychlorid wurde unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Feststoff mit Eis und konz. Salzsäure (0.5 mL) versetzt. Durch Zugabe von 10%iger NaOH-Lösung (50 mL) wurde das Reaktionsgemisch auf pH 14 eingestellt und der entstandene Feststoff abfiltriert. Die wässrige Lösung wurde mit Dichlormethan (5 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit destilliertem Wasser (50 mL) gewaschen, im Vakuum getrocknet und anschließend mittels Säulenchromatographie (PuriFlash, Ethylacetat:Hexan 1:1) aufgereinigt. **19** (1.66 g, 52%) wurde als schwach gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.22 (d, J = 8.4 Hz, 2H, 4-*H*, 7-*H*), 7.83 (s, 2H, 5-*H*, 6-*H*), 7.66 (d, J = 8.4 Hz, 2H, 3-*H*, 8-*H*) ppm.

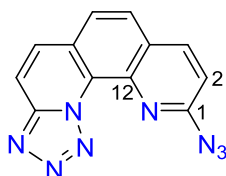
2,9-Dihydrazinyl-1,10-phenanthrolin (20)^[52]



2,9-Dichloro-1,10-phenanthrolin **19** (580 mg, 2.33 mmol) wurde mit frisch entgastem Hydrazin Hydrat (15 mL) versetzt und die Reaktionsmischung für sechs Stunden refluxiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, der entstandene gelbe Feststoff filtriert und mit wenig Wasser gewaschen. **20** (395 mg, 71%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.92 – 7.90 (m, 2H, 4-*H*, 7-*H*), 7.34 (s, 2H, 5-*H*, 6-*H*), 7.00 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, 3-*H*, 8-*H*), 4.48 (s, 4H, NH₂) ppm.

10-Azidotetrazolo[1,5-*a*][1,10]phenanthrolin (21)^[52]



2,9-Dihydrazinyl-1,10-phenanthrolin **20** (0.39 g, 1.64 mmol) wurde mit frisch entgaster, konzentrierter Salzsäure (20 mL) versetzt und die Reaktionsmischung auf $T = 0$ °C abgekühlt. Über einen Tropftrichter wurden 20 mL einer wässrigen NaNO₂-Lösung (1.58 g, 22.9 mmol) tropfenweise über einen Zeitraum von 30 min hinzugefügt und die Reaktionsmischung für sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde mit 10%iger NaOH-Lösung auf pH 14 eingestellt, der entstandene farblose Feststoff abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum wurde **21** (0.21 g, 49%) als farbloser Feststoff erhalten.

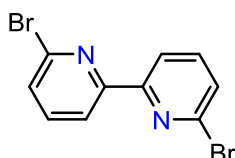
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.65 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 8.45 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 8.38 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 8.24 (q, *J* = 8.6 Hz, 2H, *H*_{Ar}), 7.42 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, *H*_{Ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 154.9 (C₁), 147.9 (C₁₂), 139.8 (C₁₀), 133.8 (C₁₁), 127.3 (C₃), 126.7 (C₈), 125.7 (C₄), 125.4 (C₇), 125.0 (C₅, C₆), 116.2 (C₂), 115.4 (C₉) ppm.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ = 2129 (-N₃) cm⁻¹.

ESI-TOF (m/z): 263.0801 g/mol (berechnet: 263.0794 g/mol) [M+H]⁺.

6,6'-Dibromo-2,2'-bipyridin (**23**)^[28,52]



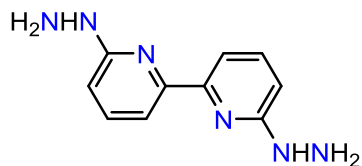
2,6-Dibromopyridin **22** (15.0 g, 63.3 mmol) wurde in trockenem Diethylether (80 mL) vorgelegt und anschließend auf eine Temperatur von $T = -80$ °C abgekühlt. Über einen Zeitraum von 40 min wurde *n*-Butyllithium (30.4 mL, 76.0 mmol, 2.5 M in Hexan) tropfenweise zum Reaktionsgemisch hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung für weitere anderthalb Stunden bei $T = -80$ °C gerührt und anschließend langsam wasserfreies Kupferdichlorid (4.26 g, 31.7 mmol) unter starkem Rühren hinzugegeben. Nach weiteren 30 min Rühren wurde trockene Druckluft für 60 min durch die Reaktionsmischung geleitet, darauffolgend Salzsäure (6 M, 50 mL) hinzugefügt und der entstandene Feststoff gesammelt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte mittels Umkristallisation aus THF. **23** (4.41 g, 44 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.38 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, *H*-5,5'), 7.67 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, *H*-4,4'), 7.51 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, *H*-3,3') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 155.8 (C_{Ar}), 141.7 (C_{Ar}), 139.4 (C_{Ar}), 128.7 (C_{Ar}), 120.2 (C_{Ar}) ppm.

ESI-TOF (m/z): 312.8995 g/mol (berechnet: 312.8976 g/mol) [M+H]⁺;

6,6'-Dihydrazinyl-2,2'-bipyridin (24)^[28,52]



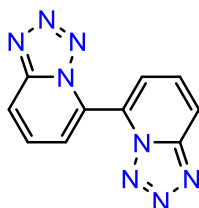
6,6'-Dibromo-2,2'-bipyridin **23** (1.40 g, 4.46 mmol) wurde mit frisch entgastem Hydrazin-Hydrat (20 mL) versetzt und die Reaktionsmischung für sechs Stunden refluxiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, der resultierende Feststoff abfiltriert, mit einer geringen Menge an Wasser gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet. **24** (895 mg, 93%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.51 - 7.40 (m, 4H, *H*-4,4', *H*-5,5'), 7.29 (s, 2H, Ar-NH), 6.60 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, *H*-3,3'), 4.01 (br s, 4H, NH₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 161.8 (C_{Ar}), 154.1 (C_{Ar}), 138.0 (C_{Ar}), 110.0 (C_{Ar}), 107.2 (C_{Ar}) ppm.

ESI-TOF (*m/z*): 217.1229 g/mol (berechnet: 217.1202 g/mol) [M+H]⁺.

5,5'-Bitetrazolo[1,5-*a*]pyridin (25**)**^[28,52]



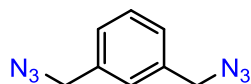
6,6'-Dihydrazinyl-2,2'-bipyridin **24** (0.50 g, 2.31 mmol) wurde mit frisch entgaster Salzsäure (15 mL, 37%ig) versetzt und die Reaktionsmischung mit einem Eisbad auf $T = 0$ °C abgekühlt. Anschließend wurde tropfenweise eine Lösung von Natriumnitrit (2.22 g, 32.2 mmol, in 25 mL entgastem Wasser) innerhalb von 15 min zu der Reaktionslösung hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung allmählich auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für weitere sechs Stunden gerührt. Mit einer verdünnten Natriumhydroxidlösung (10%ig) wurde die Reaktionsmischung auf pH 14 eingestellt, der resultierende Feststoff abfiltriert, mit reichlich Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. **25** (494 mg, 90%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 8.44$ (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, *H*-3,3'), 8.08 - 7.97 (m, 4H, *H*-4,4', *H*-5,5') ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 149.0$ (*C*_{Ar}), 133.7 (*C*_{Ar}), 128.1 (*C*_{Ar}), 121.3 (*C*_{Ar}), 118.1 (*C*_{Ar}) ppm.

ESI-TOF (*m/z*): 261.0821 g/mol (berechnet: 239.0794 g/mol) [M+H]⁺.

1,3-Bis(azidomethyl)benzol (28)^[58]



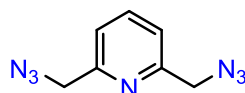
Die Darstellung von **28** erfolgte gemäß AAV 1, ausgehend von Natriumazid (1.63 g, 25.0 mmol), gelöst in DMSO (50 mL) und **26** (3.00 g, 11.4 mmol). **28** (2.03 g, 95%) wurde als schwach gelbe Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.42 (t, J = 7.5 Hz, 1H, 5-*H*), 7.29 - 7.27 (m, 3H, 2,4,6-*H*), 4.37 (s, 4H, Methylen) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2086 (-N₃) cm⁻¹.

EI (m/z): 188.1000 g/mol (berechnet: 188.0810 g/mol) [M]⁺.

2,6-Bis(azidomethyl)pyridin (29)^[58]



Die Darstellung von **29** erfolgte gemäß AAV 1, ausgehend von Natriumazid (1.08 g, 16.6 mmol), gelöst in DMSO (34 mL) und **27** (2.00 g, 7.55 mmol). **29** (1.35 g, 94%) wurde als schwach gelbe Flüssigkeit erhalten.

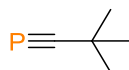
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.74 (t, J = 7.7 Hz, 1H, 4-*H*), 7.28 (d, J = 7.7 Hz, 2H, 3-*H*, 5-*H*), 4.46 (s, 4H, Methylen) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2093 (-N₃) cm⁻¹.

ESI-TOF (m/z): 190.0833 g/mol (berechnet: 190.0841 g/mol) [M+H]⁺.

2.3.6 Synthese der Phosphaalkine

((2,2-Dimethylpropylidyn)phosphan (12))^[36]

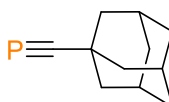


In einem 50-mL-Einhalskolben, verbunden mit zwei parallel geschalteten Kühlfallen, wurde trockenes Natriumhydroxid (10.0 g, 0.25 mol) vorgelegt und auf $T = 160\text{ °C}$ erhitzt. Bei einem statischem Druck von etwa $p = 17\text{ mbar}$ wurde **3** (7.90 g, 0.30 mol) über einen Tropftrichter langsam auf die heiße NaOH getropft. Die dabei entstandenen Gase wurden in der ersten Kühlfalle, gekühlt mit einem Ethanol-Trockeneis-Gemisch, aufgefangen. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte durch fraktionierte Umkondensation. **12** (2.52 g, 83%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, Benzol-*d*₆): $\delta = 1.03$ (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Benzol-*d*₆): $\delta = -68.1$ ppm.

(((3*r*,5*r*,7*r*)-Adamantan-1-yl)methylidyn)phosphan (13)^[36,37]

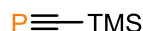


In einem 25-mL-Zweihalschlenkkolben, verbunden mit einem 25-mL-Schlenkkolben, wurde ein großer Überschuss trockenes Natriumhydroxid vorgelegt und auf $T = 160\text{ °C}$ erhitzt. Bei einem statischem Druck von etwa $p = 4.0 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ wurde **4** (0.90 g, 2.64 mmol) über einen Tropftrichter langsam auf die heiße NaOH getropft. Die dabei entstandenen Gase wurden im parallel geschalteten Schlenkkolben bei $T = -196\text{ °C}$ aufgefangen. **13** (0.38 g, 80%) wurde als hellgelbes, flüssiges Produktgemisch mit Hexamethyldisiloxan erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-*d*₂): $\delta = 2.00 - 1.45$ (m, 15H, Ad) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): $\delta = -69.5$ ppm.

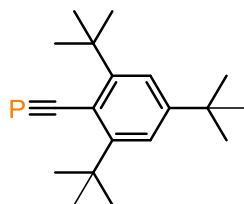
((Trimethylsilyl)methylidyn)phosphan (14)^[38]



Dichloro(trimethylsilylmethyl)phosphan **6** (3.00 g, 15.9 mmol) wurde unter dauerhaftem Lichtausschluss in Toluol (100 mL) gelöst. Unter ständigem Rühren wurde Silbertrifluormethansulfonat (8.15 g, 31.7 mmol) hinzugefügt und die Reaktionslösung für 30 min gerührt. Anschließend wurde DABCO (3.56 g, 31.7 mmol) portionsweise hinzugefügt und die Reaktionsmischung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. **14** wurde zusammen mit dem Toluol vom Reaktionsgemisch abkondensiert und die Bestimmung der Ausbeute (45%) erfolgte gegen einen Triphenylphosphanstandard im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum. Das Produkt kann als Toluol-Lösung bei $T = -21\text{ }^{\circ}\text{C}$ mehrere Monate gelagert werden.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, no solvent): $\delta = 99.4$ ppm.

(2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzoyl)phosphan (15)^[46]



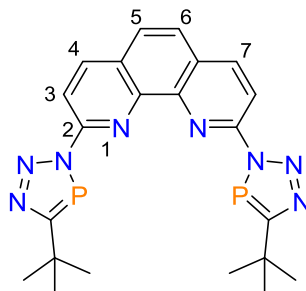
2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzoylchlorid **10** (1.00 g, 3.24 mmol) und Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphidbistetrahydrofuran **11** (1.17 g, 3.56 mmol) wurden in trockenem THF (25 mL) gelöst und anschließend unter Lichtausschluss über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgte die Aufreinigung des Produktes mittels Inertsäulenchromatographie (getrocknetes SiO₂, 4 cm x 14 cm, *n*-Pentan). Es wurde **15** (539 mg, 58%) als leicht gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, Benzol-*d*₆): $\delta = 7.43$ (s, 2H, 3-*H*, 5-*H*), 1.73 (s, 18H, 2-C(CH₃)₃, 6-C(CH₃)₃), 1.24 (s, 9H, 4-C(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Benzol-*d*₆): $\delta = 34.5$ ppm.

2.3.7 Synthese der polydentaten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole

2,9-Bis(5-(*tert*-butyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)-1,10-phenanthrolin (**30**)^[49]



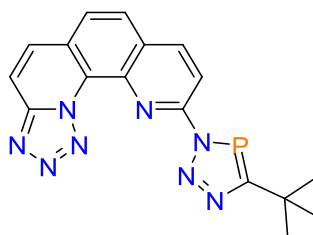
10-Azidotetrazolo[1,5-*a*][1,10]phenanthrolin **21** (40.0 mg, 0.15 mmol) wurde mit trockenem THF (10 mL) versetzt und **12** im Überschuss in die Reaktionslösung einkondensiert. Hiernach wurde die Reaktionsmischung für insgesamt 24 h bei $T = 50\text{ °C}$ gerührt und anschließend der Überschuss an **12** zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum entfernt und recycelt. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt wiederholt mit *n*-Pentan (3 x 3 mL) gewaschen. **30** (41.6 mg, 59%) wurde als beiger Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): $\delta = 8.62$ (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, 4-*H*, 7-*H*), 8.54 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, 3-*H*, 8-*H*), 7.99 (s, 2H, 5-*H*, 6-*H*), 1.57 (s, 8H, C(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF-*d*₈): $\delta = 167.2$ ppm.

ESI-TOF (*m/z*): 485.1505 g/mol (berechnet: 485.1497 g/mol) [M+Na]⁺.

10-(5-(*tert*-butyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)tetrazolo[1,5-*a*][1,10]phenanthrolin (**31**)

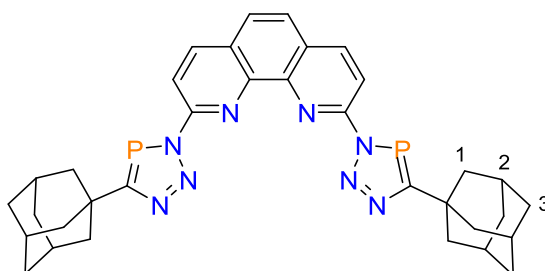


10-Azidotetrazolo[1,5-*a*][1,10]phenanthrolin **21** (51.0 mg, 0.20 mmol) wurde mit trockenem THF (20 mL) versetzt und **12** im Überschuss in die Reaktionslösung einkondensiert. Die Reaktionsmischung wurde für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend der Überschuss an **12** zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum

entfernt und recycelt. Der resultierende Feststoff wurde wiederholt mit *n*-Pentan (3 x 3 mL) gewaschen und aus THF (2 mL) umkristallisiert. **31** konnte nicht in Reinform isoliert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Benzol- d_6): $\delta = 170.8$ ppm.

2,9-Bis(5-((1*s*,3*s*)-adamantan-1-yl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)-1,10-phenanthrolin (32**)^[49]**

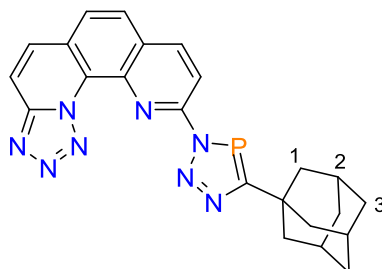


10-Azidotetrazolo[1,5-*a*][1,10]phenanthrolin **21** (53.0 mg, 0.20 mmol) wurde in Toluol (10 mL) gelöst. Anschließend wurde **13** (72.0 mg, 0,40 mmol) hinzugefügt und die Reaktionslösung für zwölf Tage bei $T = 85$ °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand wiederholt mit *n*-Pentan (3 x 5 mL) gewaschen. Nach anschließender Umkristallisation aus THF konnte **32** (100 mg, 80%) als farbloser Feststoff erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, Benzol- d_6): $\delta = 8.36$ (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.50 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.36 (s, 2H, H_{Ar}), 2.22 (d, $J = 2.9$ Hz, 12H, 1-*H*), 1.97 - 1.92 (m, 6H, 2-*H*), 1.66 - 1.64 (m, 12H, 3-*H*) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Benzol- d_6): $\delta = 168.1$ ppm.

10-(5-((1*s*,3*s*)-Adamantan-1-yl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)tetrazolo[1,5-*a*][1,10]phenanthrolin (33**)^[49]**

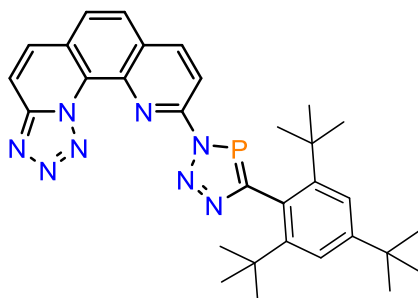


10-Azidotetrazolo[1,5-*a*][1,10]phenanthrolin **21** (63.0 mg, 0.20 mmol) wurde mit Toluol (5 mL) versetzt und **13** (43.0 mg, 0.20 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde für zehn Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der resultierende Rückstand wurde wiederholt mit *n*-Pentan (3 x 5 mL) gewaschen und abschließend aus heißem Acetonitril umkristallisiert. **33** konnte nicht in Reinform isoliert werden.

¹H-NMR (400 MHz, Benzol-*d*₆): δ = 8.35 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.48 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.43 (d, J = 9.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.13 – 7.08 (m, 1H, H_{Ar}), 6.98 – 6.92 (m, 1H, H_{Ar}), 6.83 (dd, J = 9.2, 4.7 Hz, 1H, H_{Ar}), 2.22 (d, J = 2.8 Hz, 6H, 1-*H*), 2.01 - 1.97 (m, 3H, 2-*H*), 1.73 - 1.69 (m, 6H, 3-*H*) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, Benzol-*d*₆): δ = 171.8 ppm.

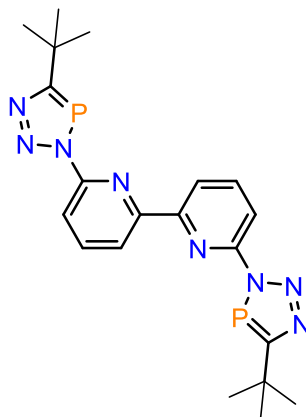
10-(5-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)tetrazolo[1,5-*a*][1,10]phenanthrolin (34**)**



10-Azidotetrazolo[1,5-*a*][1,10]phenanthrolin **21** (41.0 mg, 0.16 mmol) wurde zusammen mit **15** (45.1 mg, 0.16 mmol) vorgelegt und mit trockenem Toluol (10 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 15 d bei $T = 90\text{ °C}$ gerührt. **34** konnte nicht rein isoliert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, no solvent): $\delta = 188.7\text{ ppm}$.

6,6'-Bis(5-(*tert*-butyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)-2,2'-bipyridin (35)^[28]



Das Azid **25** (0.50 g, 2.10 mmol) wurde in trockenem Toluol (50 mL) gelöst und das Phosphaalkin **12** im Überschuss einkondensiert. Die Reaktionsmischung wurde für zwölf Tage bei $T = 60\text{ °C}$ gerührt und im Anschluss das überschüssige Phosphaalkin **12** zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum entfernt und recycelt. Das Rohprodukt wurde wiederholt mit *n*-Pentan gewaschen und **35** (285 mg, 31%) als farbloser Feststoff erhalten.

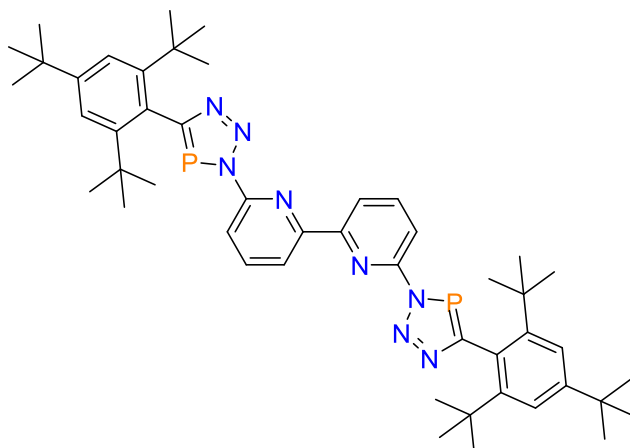
¹H-NMR (500 MHz, DCM-*d*₂): $\delta = 8.47$ (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, 3-*H*, 3'-*H*), 8.16 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, 5-*H*, 5'-*H*), 8.06 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, 4-*H*, 4'-*H*), 1.54 (d, $J = 1.5$ Hz, 18H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, DCM-*d*₂): $\delta = 199.8$ (d, $J = 57.3$ Hz, C=P), 154.3 (C_{Ar}), 153.3 (d, $J = 8.5$ Hz, C_{Ar}), 140.8 (C_{Ar}), 121.1 (d, $J = 0.8$ Hz, C_{Ar}), 114.3 (d, $J = 2.1$ Hz, C_{Ar}), 35.9 (d, $J = 15.4$ Hz, C(CH₃)₃), 31.7 (d, $J = 8.0$ Hz, C(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): $\delta = 167.7$ ppm.

ESI-TOF (m/z): 461.1505 g/mol (berechnet: 461.1497 g/mol) [M+Na]⁺.

**6,6'-Bis(5-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)-2,2'-bipyridin
(**36**)^[28]**



Das Azid **25** (82.5 mg, 0.35 mmol) und das Phosphaalkin **15** (200 mg, 0.69 mmol) wurden mit Toluol (15 mL) versetzt und die Reaktionslösung wurde für 18 d bei $T = 70\text{ °C}$ gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der resultierende Feststoff wiederholt mit *n*-Pentan gewaschen. **36** (137 mg, 49%) wurde als leicht beiger Feststoff erhalten.

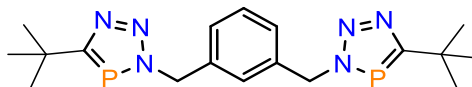
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.55$ (dd, $J = 7.8$ Hz, 0.8 Hz, 2H, 3-*H*), 8.37 (dd, $J = 8.1$ Hz, 0.8 Hz, 2H, 5-*H*), 8.12 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, 4-*H*), 7.61 (s, 4H, 2,4,6-^{*t*}BuC₆H₂), 1.40 (s, 18H, 4-C(CH₃)₃, 4'-C(CH₃)₃), 1.22 (s, 36H, 2,2'-C(CH₃)₃, 6,6'-C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta = 184.9$ (d, $J = 47.6$ Hz, C=P), 153.8 (C_{Ar}), 152.8 (d, $J = 7.3$ Hz, C_{Ar}), 150.0 (d, $J = 5.5$ Hz, C_{Ar}), 140.5 (C_{Ar}), 127.6 (d, $J = 20.4$ Hz, C_{Ar}), 122.7 (C_{Ar}), 121.2 (C_{Ar}), 114.2 (d, $J = 1.9$ Hz, C_{Ar}), 38.0 (d, $J = 2.4$ Hz, 2,6-C(CH₃)₃,Mes*), 35.3 (4-C(CH₃)₃,Mes*), 34.3 (d, $J = 3.3$ Hz, 2,6-C(CH₃)₃,Mes*), 31.6 (4-C(CH₃)₃,Mes*) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF-*d*₆): $\delta = 184.6$ ppm.

ESI-TOF: 815.4807 g/mol (berechnet: 815.4807 g/mol) [M+H]⁺.

1,3-Bis((5-(*tert*-butyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)benzol (37)



Die Darstellung von **37** erfolgte gemäß AAV 2, wobei zu einer Lösung von Azid **28** (0.12 g, 0.65 mmol) in THF (10 mL) das Phosphaalkin **12** im Überschuss hinzugefügt wurde. **37** (0.22 mg, 85%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

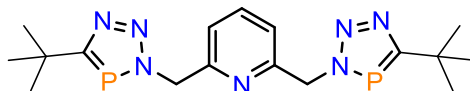
¹H-NMR (500 MHz, DCM-*d*₂): δ = 7.39 - 7.30 (m, 4H, Phenyl), 5.69 (d, J = 6.7 Hz, 4H, Methylen), 1.43 (d, J = 1.3 Hz, 18H, C(CH₃)₃), ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, DCM-*d*₂): δ = 198.9 (d, J = 56.3 Hz, C=P), 138.6 (C_{Ar}), 130.1 (C_{Ar}), 128.9 (d, J = 0.8 Hz, C_{Ar}), 128.8 (d, J = 0.7 Hz, C_{Ar}), 56.2 (d, J = 13.3 Hz, Methylen), 35.7 (d, J = 16.1 Hz, C(CH₃)₃), 31.9 (d, J = 7.7 Hz, C(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): δ = 171.7 ppm.

ESI-TOF (m/z): 389.1768 g/mol (berechnet: 389.1772 g/mol) [M+H]⁺.

2,6-Bis((5-(*tert*-butyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)pyridin (38)



Die Darstellung von **38** erfolgte gemäß AAV 2, wobei zu einer Lösung von Azid **29** (0.16 g, 0.84 mmol) in THF (15 mL) das Phosphaalkin **12** im Überschuss hinzugefügt wurde. **38** (0.26 g, 80%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

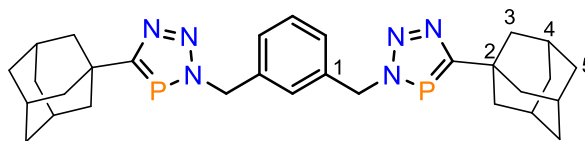
¹H-NMR (500 MHz, DCM-*d*₂): δ = 7.69 (t, J = 7.8 Hz, 1H, 4-*H*), 7.15 (d, J = 7.8 Hz, 2H, 3-*H*, 5-*H*), 5.81 (d, J = 6.8 Hz, 4H, Methylen), 1.45 (d, J = 1.2 Hz, 18H, C(CH₃)₃), ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, DCM-*d*₂): δ = 198.9 (d, J = 56.4 Hz, C=P), 156.9 (d, J = 1.1 Hz, C_{Ar}), 138.7 (C_{Ar}), 122.2 (d, J = 1.2 Hz, C_{Ar}), 57.8 (d, J = 12.0 Hz, Methylen), 35.8 (d, J = 15.6 Hz, C(CH₃)₃), 31.9 (d, J = 7.7 Hz, C(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): δ = 172.9 ppm.

ESI-TOF (m/z): 412.1577 g/mol (berechnet: 412.1544 g/mol) [M+Na]⁺.

**1,3-Bis((5-((1*s*,3*s*)-adamantan-1-yl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)benzol
(**39**)**



Das Diazid **28** (38.0 mg, 0.20 mmol) wurde in Dichlormethan (2 mL) gelöst und mit einer Lösung von **13** (72.0 mg, 0.40 mmol) in Dichlormethan (2 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus heißem *n*-Pentan umkristallisiert. **39** (51.0 mg, 47%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-*d*₂): δ = 7.39 – 7.27 (m, 4H, *H*_{Ar}), 5.68 (d, *J* = 6.7 Hz, 4H, Methylen), 2.07 (br s, 6H, 4-Ad), 2.03 (d, *J* = 2.8 Hz, 12H, 3-Ad), 1.79 (br s, 12H, 5-Ad) ppm.

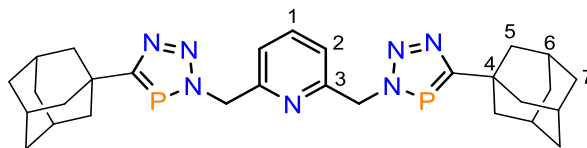
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DCM-*d*₂): δ = 199.0 (d, *J* = 55.6 Hz, C=P), 138.0 (C-1), 129.4 (C_{Ar}), 128.2 (C_{Ar}), 128.1 (C_{Ar}), 55.7 (d, *J* = 13.3 Hz, Methylen), 44.0 (d, *J* = 7.9 Hz, C-3), 37.1 (d, *J* = 15.1 Hz, C-2), 36.5 (C-5), 28.8 (C-4) ppm.

³¹P{¹H} NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): δ = 171.8 ppm.

ESI-TOF (m/z): 545.2699 g/mol (berechnet: 545.2711 g/mol) [M+H]⁺.

567.2522 g/mol (berechnet: 567.2531 g/mol) [M+Na]⁺.

**2,6-Bis((5-((1*s*,3*s*)-adamantan-1-yl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)pyridin
(**40**)**



Das Diazid **29** (34.0 mg, 0.18 mmol) wurde in Dichlormethan (2 mL) gelöst und mit einer Lösung von **13** (64.0 mg, 0.36 mmol) in Dichlormethan (2 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Produktaufreinigung erfolgte mittels Umkristallisation aus *n*-Pentan. **40** (35.0 mg, 36%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-*d*₂): δ = 7.68 (t, J = 7.8 Hz, 1H, 1-*H*), 7.16 (d, J = 7.7 Hz, 2H, 2-*H*), 5.80 (d, J = 6.7 Hz, 4H, Methylen), 2.08 (br s, 6H, 6-Ad), 2.05 (d, J = 2.8 Hz, 12H, 5-Ad), 1.80 (br s, 12H, 7-Ad) ppm.

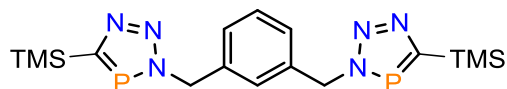
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DCM-*d*₂): δ = 199.5 (d, J = 55.7 Hz, C=P), 156.8 (C-3), 138.8 (C-1), 122.2 (C-2), 57.8 (d, J = 11.5 Hz, Methylen), 44.7 (d, J = 7.7 Hz, C-5), 37.7 (d, J = 14.6 Hz, C-4), 37.2 (C-7), 29.4 (C-6) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): δ = 173.5 ppm.

ESI-TOF (m/z): 546.2654 g/mol (berechnet: 546.2664 g/mol) [M+H]⁺.

568.2484 g/mol (berechnet: 568.2483 g/mol) [M+Na]⁺.

1,3-Bis((5-(trimethylsilyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)benzol (41)^[28]



Die Darstellung von **41** erfolgte gemäß AAV 3, ausgehend vom Azid **28** (0.50 g, 2.66 mmol) und 60 mL eines Toluol-Phosphaalkin(**14**)-Gemisches. **41** (1.05 g, 93%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

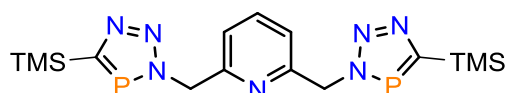
¹H-NMR (500 MHz, DCM-*d*₂): δ = 7.41 - 7.29 (m, 4H, Phenyl), 5.80 (d, J = 6.0 Hz, Methylen), 0.37 (s, 18H, Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, DCM-*d*₂): δ = 185.7 (d, J = 74.7 Hz, C=P), 138.6 (d, J = 1.8 Hz, C_{Ar}), 130.1 (C_{Ar}), 128.9 (d, J = 1.0 Hz, C_{Ar}), 128.9 (d, J = 1.3 Hz, C_{Ar}), 55.8 (d, J = 12.2 Hz, Methylen), -0.1 (d, J = 3.9 Hz, Si(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): δ = 213.7 ppm.

ESI-TOF (m/z): 421.1307 g/mol (berechnet: 421.1311 g/mol) [M+H]⁺.

2,6-Bis((5-(trimethylsilyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)pyridin (42)^[28]



Die Darstellung von **42** erfolgte gemäß AAV 3, ausgehend vom Azid **29** (0.50 g, 2.64 mmol) und 60 mL eines Toluol-Phosphaalkin(**14**)-Gemisches. **42** (0.92 g, 83%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

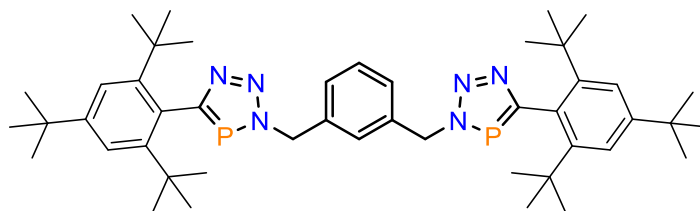
¹H-NMR (500 MHz, DCM-*d*₂): δ = 7.68 (t, J = 7.7 Hz, 1H, 4-*H*), 7.15 (d, J = 7.7 Hz, 2H, 3-*H*, 5-*H*), 5.92 (d, J = 5.9 Hz, 4H, Methylen), 0.39 (s, 18H, Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, DCM-*d*₂): δ = 185.5 (d, J = 74.8 Hz, C=P), 156.8 (d, J = 0.9 Hz, C_{Ar}), 138.8 (C_{Ar}), 122.2 (d, J = 1.0 Hz, C_{Ar}), 57.2 (d, J = 11.0 Hz, Methylen), -0.1 (d, J = 3.5 Hz, Si(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): δ = 216.7 ppm.

ESI-TOF (m/z): 422.1260 g/mol (berechnet: 422.1263 g/mol) [M+H]⁺.

**1,3-Bis((5-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)benzol
(43)^[28]**



Das Diazid **28** (815 mg, 0.43 mmol) wurde zusammen mit dem Phosphaalkin **15** (250 mg, 0.87 mmol) in Dichlormethan (10 mL) gelöst und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus heißem *n*-Pentan umkristallisiert. **43** (229 mg, 69%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

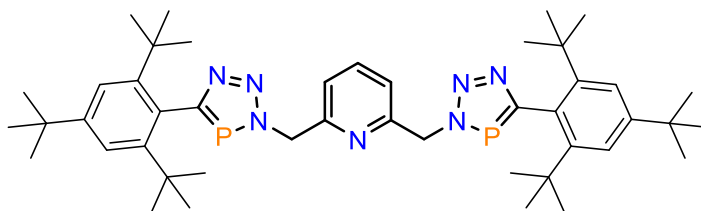
¹H-NMR (700 MHz, DCM-*d*₂): δ = 7.54 (s, 4H, 2,4,6-*t*BuC₆H₂), 7.44 - 7.35 (m, 4H, Phenyl), 5.84 (d, *J* = 6.4 Hz, 4H, Methylen), 1.36 (s, 18H, 4,4'-C(CH₃)₃), 1.09 (s, 36H, 2,2'-C(CH₃)₃, 6,6'-C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (176 MHz, DCM-*d*₂): δ = 184.1 (d, *J* = 45.5 Hz, C=P), 150.8 (C_{Ar}), 150.4 (d, *J* = 5.2 Hz, C_{Ar}), 138.9 (C_{Ar}), 130.2 (C_{Ar}), 128.4 (d, *J* = 20.0 Hz, C_{Ar}), 128.4 (C_{Ar}), 127.9 (C_{Ar}), 123.0 (C_{Ar}), 56.3 (d, *J* = 11.9 Hz, Methylen), 38.2 (2,6-C(CH₃)₃,^{Mes*}), 35.6 (4-C(CH₃)₃,^{Mes*}), 34.3 (2,6-C(CH₃)₃,^{Mes*}), 31.7 (4-C(CH₃)₃,^{Mes*}) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): δ = 190.9 ppm.

ESI-TOF (m/z): 765.4906 g/mol (berechnet: 765.4902 g/mol) [M+H]⁺.

**2,6-Bis((5-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)pyridin
(44)^[28]**



Das Diazid **29** (819 mg, 0.43 mmol) wurde zusammen mit dem Phosphaalkin **15** (250 mg, 0.87 mmol) in Dichlormethan (10 mL) gelöst und für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus heißem *n*-Pentan umkristallisiert. **44** (149 mg, 45%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, DCM-*d*₂): δ = 7.75 (t, J = 7.8 Hz, 1H, 4-*H*), 7.55 (s, 4H, 2,4,6-*t*BuC₆H₂), 7.27 (d, J = 7.8 Hz, 2H, 3-*H*, 5-*H*), 5.91 (d, J = 6.5 Hz, 4H, Methylen), 1.36 (s, 18H, 4-C(CH₃)₃, 4'-C(CH₃)₃), 1.11 (s, 36H, 2,2'-C(CH₃)₃, 6,6'-C(CH₃)₃) ppm.

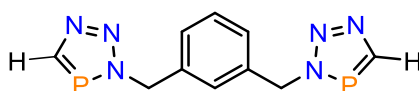
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, DCM-*d*₂): δ = 183.7 (d, J = 47.0 Hz, C=P), 156.8 (d, J = 0.6 Hz, C_{Ar}), 150.7 (C_{Ar}), 150.4 (d, J = 5.2 Hz, C_{Ar}), 138.9 (C_{Ar}), 128.5 (d, J = 21.2 Hz, C_{Ar}), 123.0 (C_{Ar}), 121.8 (C_{Ar}), 57.5 (d, J = 11.0 Hz, Methylen), 38.2 (2,6-C(CH₃)₃,Mes⁺), 35.6 (4-C(CH₃)₃,Mes⁺), 34.3 (2,6-C(CH₃)₃,Mes⁺), 31.7 (4-C(CH₃)₃,Mes⁺) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): δ = 192.4 ppm.

ESI-TOF (m/z): 766.4854 g/mol (berechnet: 766.4855 g/mol) [M+H]⁺.

2.3.8 Protodesilylierung der TMS-substituierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphol- derivate

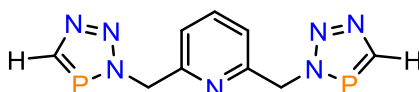
Versuch der Synthese von 1,3-Bis((3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)benzol (45)



Methode A: In einem J-Young-NMR-Rohr wurde **41** (35.0 mg, 0.08 mmol) in Diethylether (0.5 mL) gelöst und anschließend mit HCl · Et₂O (0.17 mL, 0.33 mmol, 2M in Et₂O) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei Raumtemperatur geschüttelt, wobei sich ein farbloser Feststoff bildete. Das Lösungsmittel und überschüssiges HCl · Et₂O wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit NaOCH₃ (17.9 mg, 0.33 mmol), gelöst in trockenem Methanol (1 mL), versetzt. Das Lösungsmittel wurde erneut im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Diethylether (5 mL) versetzt und über Celite filtriert. **45** konnte nicht erhalten werden.

Methode B: Triazaphosphol **41** (0.20 g, 0.47 mmol) wurde in trockenem THF (5 mL) gelöst und tropfenweise mit einer frisch entgasten Lösung von TBAF (1.90 mL, 1.90 mmol, 1M in THF) bei $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ versetzt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend über einen Zeitraum von drei Stunden auf Raumtemperatur unter ständigem Rühren erwärmt. Es konnte nur ein undefinierbares Produktgemisch im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum nachgewiesen werden.

Versuch der Synthese von 2,6-Bis((3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)pyridin (46)

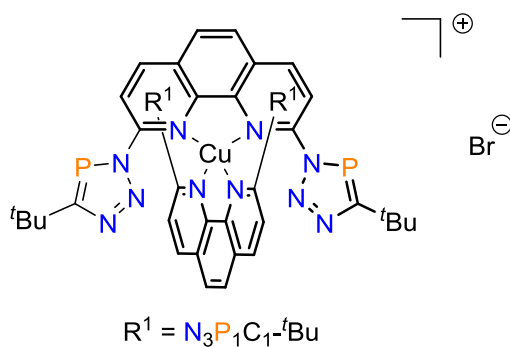


Methode A: In einem J-Young-NMR-Rohr wurde **42** (45.0 mg, 0.11 mmol) in Diethylether (0.5 mL) gelöst und anschließend mit HCl · Et₂O (0.21 mL, 0.43 mmol, 2M in Et₂O) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur geschüttelt, wobei sich ein farbloser Feststoff bildete. Es konnte allerdings nur die Bildung einer Vielzahl von Zersetzungsprodukten beobachtet werden. **46** wurde nicht erhalten.

Methode B: In einem J-Young-NMR-Rohr wurde **42** (30.0 mg, 0.47 mmol) in trockenem THF (0.5 mL) gelöst und tropfenweise mit einer frisch entgasten Lösung von TBAF (0.29 mL, 0.29 mmol, 1M in THF) bei einer Temperatur von $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ versetzt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend über einen Zeitraum von drei Stunden auf Raumtemperatur unter regelmäßigem Schütteln erwärmt. Es konnte nur die Zersetzung von **46** festgestellt werden.

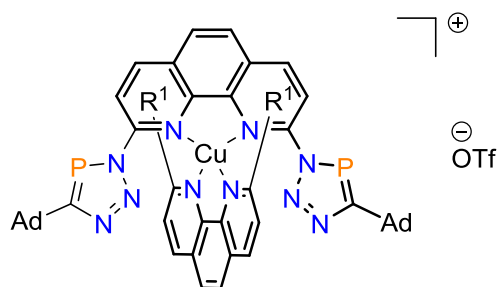
2.3.9 Koordinationschemie der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole

Bis(2,9-bis(5-(*tert*-butyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)-1,10-phenanthrolin)-*N,N*-kupfer(I)bromid (47**)**



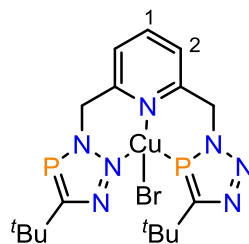
Das Triazaphosphol **30** (10.0 mg, 0.02 mmol) wurde zusammen mit $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$ (4.50 mg, 0.02 mmol) mit Toluol (3 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung von **47** war aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich.

Bis(2,9-bis(5-((3*r*,5*r*,7*r*)-adamantan-1-yl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)-1,10-phenanthrolin)-*N,N*-kupfer(I)triflat (48**)**



Das Triazaphosphol **32** (100 mg, 0.16 mmol) wurde zusammen mit Cu(OTf)·C₆H₆ (40.7 mg, 0.08 mmol) mit Dichlormethan (3 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für einen Tag gerührt. Es konnte keine Umsetzung zu **48** beobachtet werden.

2,6-Bis((5-(*tert*-butyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)pyridin)-*N,N,P*-kupfer(I) bromid (49**)**



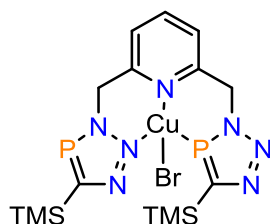
Das Triazaphosphol **38** (30.0 mg, 0.08 mmol) wurde zusammen mit CuBr · SMe₂ (15.8 mg, 0.08 mmol) mit trockenem THF (3 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei $T = 50$ °C gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum eingeeengt und anschließend *n*-Pentan (5 mL) hinzugefügt, um die Ausfällung zu vervollständigen. Der Rückstand wurde wiederholt mit *n*-Pentan (3 x 3 mL) gewaschen und aus heißem Acetonitril umkristallisiert. **49** wurde als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): $\delta = 7.90$ (t, $J = 7.7$ Hz, 1H, 1-*H*), 7.57 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, 2-*H*), 6.07 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H, Methylen), 1.45 (d, $J = 1.2$ Hz, 18H, C(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF-*d*₈): $\delta = 165.7$ ppm.

ESI-TOF (m/z): 453.0990 g/mol (berechnet für C₁₇H₂₆Cu₁N₇P₂⁺: 453.1021 g/mol) [M+H]⁺.

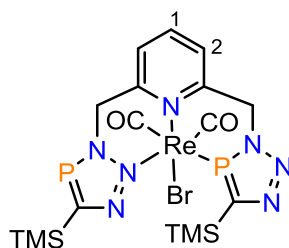
**2,6-Bis((5-(trimethylsilyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)pyridin-*N,N,P*-
kupfer(I) bromid (**50**)**



Triazaphosphol **42** (30.0 mg, 0.07 mmol) wurde zusammen mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ (14.6 mg, 0.07 mmol) mit trockenem THF (3 mL) versetzt und die Reaktionsmischung bei $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ für 16 h gerührt, wobei sich ein beiger Feststoff bildete. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf etwa 1 mL eingeeengt und *n*-Pentan (5 mL) hinzugefügt, um die Ausfällung des Produktes zu vervollständigen. Die Aufreinigung von **50** wurde mittels Umkristallisation aus heißem Acetonitril versucht. **50** konnte nicht isoliert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, no solvent): $\delta = 208.2$ ppm.

2,6-Bis((5-(trimethylsilyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)pyridin-*N,N,P*-dicarbonylrhenium(I)bromid (51)



In einem J-Young-NMR-Rohr wurde **42** (10.0 mg, 0.02 mmol) zusammen mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ (9.64 mg, 0.02 mmol) vorgelegt und mit deuteriertem Dichlormethan (0.6 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 53 h auf $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Gemäß der Analyse mittels NMR-Spektroskopie wurde **51** quantitativ erhalten.

^1H -NMR (700 MHz, DCM-d_2): $\delta = 8.29$ (dd, $J = 8.5, 6.9$ Hz, 1H, 1-*H*), 8.23 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, 2-*H*), 6.66 (dd, $J = 16.0, 2.2$ Hz, 2H, Methylen), 6.09 (dd, $J = 16.0, 5.9$ Hz, 2H, Methylen), 0.42 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176 MHz, DCM-d_2): $\delta = 187.5$ (d, $J = 82.1$ Hz, C=P), 187.2 (CO), 186.3 (CO), 156.3 (C_{Ar}), 143.2 (C_{Ar}), 128.7 (C_{Ar}), 59.5 (d, $J = 12.7$ Hz, Methylen), 1.3 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DCM-d_2): $\delta = 234.5$ ppm.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu} = 2104, 1999, 1889$ (CO) cm^{-1} .

2.4 Literaturverzeichnis

- [1] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024.
- [2] H. D. Empsall, E. M. Hyde, R. Markham, W. S. McDonald, M. C. Norton, B. L. Shaw, B. Weeks, *Chem. Commun.* **1977**, 589–590.
- [3] C. Crocker, R. J. Errington, R. Markham, C. J. Moulton, K. J. Odell, B. L. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4373–4379.
- [4] J. R. Briggs, A. G. Constable, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *Dalton Trans.* **1982**, 1225–1230.
- [5] G. van Koten, K. Timmer, J. G. Noltes, A. L. Spek, *Chem. Commun.* **1978**, 250–252.
- [6] K. Junge, V. Papa, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 122–143.
- [7] F. Schneck, F. Schendzielorz, N. Hatami, M. Finger, C. Würtele, S. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14482–14487.
- [8] Z. Chval, O. Dvořáčková, D. Chvalová, J. V. Burda, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 3616–3626.
- [9] Q. Wu, F. Zhou, X. Shu, L. Jian, B. Xu, X. Zheng, M. Yuan, H. Fu, R. Li, H. Chen, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 107305–107309.
- [10] M. Glatz, J. Pecak, L. Haager, B. Stoeger, K. Kirchner, *Monatsh. Chem.* **2019**, *150*, 111–119.
- [11] D. Himmelbauer, M. Mastalir, B. Stöger, L. F. Veiros, K. Kirchner, *Organometallics* **2018**, *37*, 3631–3638.
- [12] M. Montag, I. Efremenko, R. Cohen, L. J. W. Shimon, G. Leitus, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, H. Salem, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 328–353.
- [13] M. Gagliardo, P. A. Chase, S. Brouwer, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2007**, *26*, 2219–2227.
- [14] A. Mukherjee, D. Srimani, S. Chakraborty, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8888–8891.
- [15] G. van Koten, D. Milstein, *Topics in Organometallic Chemistry: Organometallic Pincer Chemistry*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [16] K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120–125.
- [17] BASF, „Material zur Ammoniaksynthese“, **2019**: <https://www.basf.com/global/de/who-we-are/organization/locations/europe/german-sites/ludwigshafen/gesellschaftliches-engagement/woran-wir-arbeiten/education/angebote-7-13/unterrichtsmaterialien/Ammoniaksynthese.html>.

- [18] L. Schwartsburd, M. A. Iron, L. Konstantinovski, E. Ben-Ari, D. Milstein, *Organometallics* **2011**, *30*, 2721–2729.
- [19] A. Anaby, M. Feller, Y. Ben-David, G. Leitus, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9941–9950.
- [20] S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartsburd, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science* **2009**, *324*, 74–77.
- [21] D. Hermann, M. Gandelman, H. Rozenberg, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2002**, *21*, 812–818.
- [22] C. Gunanathan, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024–12087.
- [23] D. Benito-Garagorri, V. Bocokic, K. Mereiter, K. Kirchner, *Organometallics* **2006**, *25*, 3817–3823.
- [24] C. Müller, E. A. Pidko, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8803–8807.
- [25] C. Müller, *Copper(I) Chemistry of Phosphines, Functionalized Phosphines and Phosphorus Heterocycles*, Elsevier, Niederlande, **2019**.
- [26] Y. Nakajima, Y. Shiraishi, T. Tsuchimoto, F. Ozawa, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6332–6334.
- [27] S. L. Choong, C. Jones, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5774–5776.
- [28] M. Papke, *Masterarbeit* **2015**, Freie Universität Berlin.
- [29] E. Niecke, H. Westermann, *Synthesis* **1988**, *4*, 330.
- [30] J. I. Bates, B. O. Patrick, D. P. Gates, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1660–1666.
- [31] M. Slany, M. Regitz, *Synthesis* **1994**, *12*, 1262–1266.
- [32] M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *Z. anorg. allg. Chem.* **1994**, *620*, 2108–2113.
- [33] A. A. Prishchenko, M. V. Livantsov, O. P. Novikova, L. I. Livantsova, V. S. Petrosyan, *Heteroat. Chem.* **2010**, *21*, 441–445.
- [34] G. Fritz, D. Hanke, *Z. anorg. allg. Chem.* **1986**, *537*, 17–30.
- [35] M. Rigo, J. A. W. Sklorz, N. Hatje, F. Noack, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2218–2226.
- [36] G. Becker, H. Schmidt, G. Uhl, W. Uhl, M. Regitz, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 249–253.
- [37] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31–36.
- [38] S. M. Mansell, M. Green, R. J. Kilby, M. Murray, C. A. Russell, *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 1073–1081.
- [39] C. E. Averre, M. P. Coles, I. R. Crossley, I. J. Day, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 278–284.

- [40] D. E. Pearson, M. G. Frazer, V. S. Frazer, L. C. Washburn, *Synthesis* **1976**, 9, 621–623.
- [41] H. Staab, D. Lauer, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 864–878.
- [42] S. R. Ditto, R. J. Card, P. D. Davis, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 894–896.
- [43] G. Becker, H. Schmidt, G. Uhl, W. Uhl, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 243–249.
- [44] W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1645–1652.
- [45] C. Müller, *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, England, **2012**.
- [46] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 171–174.
- [47] G. Märkl, H. Sejpka, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 286–287.
- [48] M. Papke, C. Müller, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Freie Universität Berlin.
- [49] J. R. Schmid, *Bachelorarbeit* **2018**, Freie Universität Berlin.
- [50] H. C. Guo, R. H. Zheng, H. J. Jiang, *Org. Prep. Proced. Int.* **2012**, 44, 392–396.
- [51] M. G. Schwab, M. Takase, A. Mavrinsky, W. Pisula, X. Feng, J. A. Gámez, W. Thiel, K. S. Mali, S. de Feyter, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 8426–8434.
- [52] H. Shimada, T. Sakurai, Y. Kitamura, H. Matsuura, T. Ihara, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 16006–16013.
- [53] C. K. Lowe-Ma, R. A. Nissan, W. S. Wilson, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3755–3761.
- [54] R. A. Evans, C. Wentrup, *Chem. Commun.* **1992**, 15, 1062–1064.
- [55] D. Hermann, H. A. Schwartz, U. Ruschewitz, *ChemistrySelect* **2017**, 2, 11846–11852.
- [56] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter: Berlin, New York, **2007**.
- [57] J. E. Parks, B. E. Wagner, R. H. Holm, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, 53–66.
- [58] C. Pardin, I. Roy, W. D. Lubell, J. W. Keillor, *Chem. Biol. Drug Des.* **2008**, 72, 189–196.
- [59] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Deutschland, **2005**.
- [60] J. A. W. Sklorz, S. Hoof, M. G. Sommer, F. Weißer, M. Weber, J. Wiecko, B. Sarkar, C. Müller, *Organometallics* **2014**, 33, 511–516.
- [61] J. A. W. Sklorz, S. Hoof, N. Rades, N. De Rycke, L. Könczöl, D. Szieberth, M. Weber, J. Wiecko, L. Nyulászi, M. Hissler, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 11096–11109.
- [62] 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.

- [63] S. L. Choong, A. Nafady, A. Stasch, A. M. Bond, C. Jones, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 7775–7780.
- [64] S. Hamzaoui, B. Ben Salah, K. Hamden, A. Rekik, M. Kossentini, *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* **2015**, 348, 188–193.
- [65] A. Mukherjee, D. Srimani, Y. Ben-David, D. Milstein, *ChemCatChem* **2017**, 9, 1–6.
- [66] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, 8, DOI: 10.1002/wcms.1327.
- [67] F. Neese, *Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73–78.
- [68] F. Neese, ORCA - an ab initio, DFT, and Semiempirical Electronic Structure Package, University of Bonn, Germany, **2010**.
- [69] 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>
- [70] J. A. W. Sklorz, C. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 595–606.
- [71] J. A. W. Sklorz, M. Schnucklake, M. Kirste, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2016**, 191, 558–562.
- [72] M. Blug, O. Piechaczyk, M. Fustier, N. Mézailles, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 3258–3261.
- [73] C.-E. Yeom, H. W. Kim, S. Y. Lee, B. M. Kim, *Synlett* **2007**, 146–150.
- [74] A. M. Dilauro, W. Seo, S. T. Phillips, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 7352–7358.
- [75] R. Mir, T. Dudding, *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 709–714.
- [76] M. H. Habicht, F. Wossidlo, T. Bens, E. A. Pidko, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 944–952.
- [77] 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.
- [78] C.-E. Yeom, M. J. Kim, W. Choi, B. M. Kim, *Synlett* **2008**, 565–568.
- [79] N. Armaroli, C. Boudon, D. Felder, J. Gisselbrecht, M. Gross, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, V. Vicinelli, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3895–3899.
- [80] 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.
- [81] A. Hayashi, M. Okazaki, F. Ozawa, *Organometallics* **2007**, 26, 5246–5249.
- [82] F. Manzenrieder, A. O. Frank, H. Kessler, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2647–2651.
- [83] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112–122.
- [84] A. L. Spek, *Acta Cryst.* **2009**, D65, 148–155.
- [85] S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2015**, 143, 054107.

- [86] R. Sure, J. G. Brandenburg, S. Grimme, *ChemistryOpen* **2016**, 5, 94–109.
- [87] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [88] C. T. Lee, W. T. Yang, G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- [89] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456–1465.
- [90] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
- [91] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1787–1799.
- [92] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 1463–1476.
- [93] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.
- [94] F. Neese, *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 1740–1747.
- [95] F. Neese, F. Wenmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, 356, 98–109.
- [96] O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 213, 514–518.
- [97] J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **1973**, 58, 4496–4501.
- [98] R. Izsak, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 144105.
- [99] F. Neese, G. Olbrich, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 362, 170–178.
- [100] T. Petrenko, S. Kossmann, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 054116.
- [101] A. Klamt, G. Schüürmann, *Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [102] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1995–2001.
- [103] J. Andzelm, C. Kölmel, A. Klamt, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 9312–9320.
- [104] Y. Takano, K. N. Houk, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, 1, 70–77.

Kapitel 3

**Triazaphospholenium Salze - Zu
mesoionischen Carbenen
isovalenzelektronische
Phosphorheterocyclen**

3.1 *N*-Heterocyclische Carbene und ihre verwandten Phosphorverbindungen

Heteroatom-substituierte Carbene entwickelten sich innerhalb der letzten Jahrzehnte durch die wegbereitenden Arbeiten von ARDUENGO III und BERTRAND zu einer vielseitigen und wichtigen Verbindungsklasse.^[1–4] Insbesondere *N*-heterocyclische Carbene (NHCs) mit einer Imidazol-2-yliden Struktur (**I**, Abbildung 23) spielen eine große Rolle in der Organometallchemie, da sie sich hervorragend als Liganden in der Koordinations- und Homogenkatalyse eignen. Des Weiteren können sterische und elektronische Parameter dieser Ligandensysteme umfangreich verändert werden.^[5–10] Die 1,3,2-Diazaphospholeniumkationen (**II**, NHPs, Abbildung 23) stellen gemäß des Konzeptes der Isovalenzelektronie die Phosphor-analogen Verbindungen der NHCs dar. Die Gruppen um HUTCHINS und FLEMING konnten bereits in den frühen 1970er Jahren den Zugang zu dieser Verbindungsklasse (NHPs) zeigen.^[11,12] Im Vergleich zu den NHCs, die starke σ -Donoren, allerdings schwache π -Akzeptoren sind, lassen sich für die NHPs starke π -Akzeptor-Eigenschaften nachweisen.^[13–17] Darüber hinaus zeigen NHPs interessante koordinationschemische Eigenschaften, wobei insbesondere elektronenreiche Metallzentren stabilisiert werden.^[18–21] Die Bindungssituation in derartigen Komplexen kann mit einer *invers dativen* Bindung beschrieben werden, die durch eine Überlagerung der dominierenden Metall→Ligand- π -Bindung und der schwächeren Ligand-Metall- σ -Bindung zustande kommt.^[17,20,21]

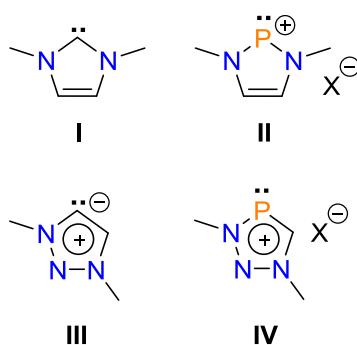


Abbildung 23: *N*-Heterocyclische Carbene (**I**, **III**) und ihre verwandten Phosphorverbindungen (**II**, **IV**).

Ausgehend von den leicht zugänglichen 1,2,3-Triazolen (Vgl. Kapitel 1) lassen sich die 1,2,3-Triazolylidene **III** (Abbildung 23) als eine eigene Klasse der abnormalen (aNHC) bzw. mesoionischen (MIC) Carbene darstellen.^[22–24] BERTRAND und Mitarbeiter zeigten

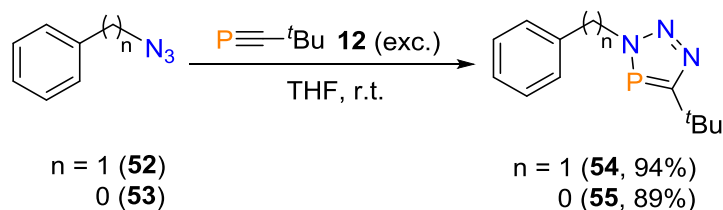
kürzlich den Zugang zu einem freien 1,2,3-Triazol-5-yliden auf, das unter Ausschluss von Luft und Wasser sowie Temperaturen von $T = -30\text{ °C}$ für mehrere Tage stabil ist.^[23] Andere Darstellungsmöglichkeiten bieten sich durch Transmetallierungs- oder C-H-Bindungsaktivierungsreaktionen an entsprechenden Triazoliumsalzen.^[22,24–26] Im Vergleich zu den NHCs weisen die mesoionischen Carbene stärkere σ -Donor-Eigenschaften auf, was sich in bestimmten homogenkatalytischen Reaktionen als besonders vorteilhaft erweist.^[27–29]

Motiviert durch die Ergebnisse auf dem Gebiet der NHCs und NHPs soll sich dieses Kapitel mit der Darstellung der noch unbekanntenen und mit den MICs verwandten Phosphorverbindungen beschäftigen: den 1,2,3,4-Triazaphospholeniumsalzen **IV** (Abbildung 23). Dabei werden die Synthese, die Ermittlung der elektronischen sowie sterischen Eigenschaften und die Koordinationschemie dieser Verbindungsklasse erstmals untersucht.^[14,15]

3.2 Ergebnisse und Diskussion

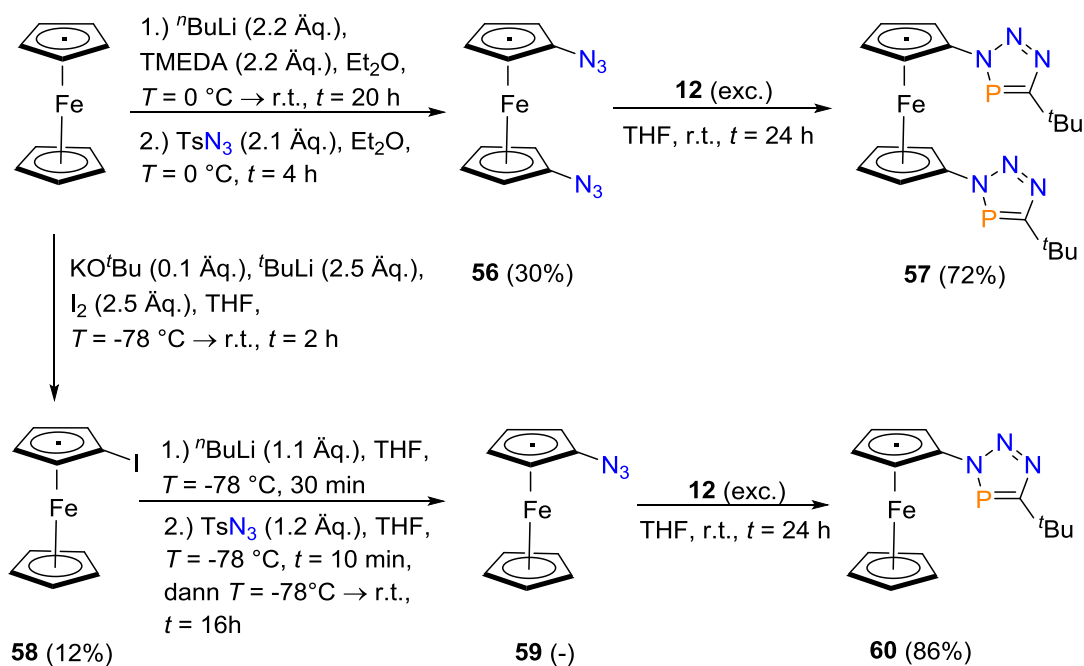
3.2.1 Darstellung von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivaten

Ähnlich zu den Triazolylidenen, die ausgehend von den 1,2,3-Triazolen dargestellt werden, wurden für die Darstellung der 1,2,3,4-Triazaphospholeniumsalze **IV** (Abbildung 26) entsprechende 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivate synthetisiert. Gemäß der Synthesemethoden von CARRIÉ *et al.*^[30] und MÜLLER *et al.*^[31] ließen sich zunächst die literaturbekannten Triazaphosphole **54** und **55** in einer [3+2]-Cycloadditionsreaktion ausgehend von den Organoaziden **52** und **53** sowie dem Phosphaalkin **12** synthetisieren (Schema 57).



Schema 57: Synthese der Triazaphosphole **55** und **56**.

Darüber hinaus wurden die Ferrocen-basierten Triazaphospholderivate **57** und **60** dargestellt (Schema 58). Die Synthese des 1,1'-Diazidferrocen **56** aus Ferrocen erfolgte dabei nach einer abgewandelten Vorschrift von MOLINA *et al.*^[32] Nach der Lithierung von Ferrocen mit *n*-Butyllithium lässt sich dabei nach der Zugabe einer Suspension von Tosylazid^[33] in Diethylether das gewünschte Produkt **56** in einer moderaten Ausbeute von 30% erhalten. Die nachfolgende [3+2]-Cycloaddition zur Darstellung von **57** erfolgt analog zu der von JONES publizierte Syntheseroute mit einem Überschuss an Phosphaalkin **12**.^[34] Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel und das überschüssige Phosphaalkin **12** im Vakuum entfernt und **57** in einer guten Ausbeute von 72% als gelblicher Feststoff erhalten.



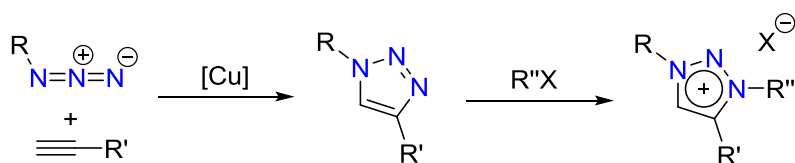
Schema 58: Synthese der Azide **56** und **59**, gefolgt von [3+2]-Cycloadditionsreaktionen zur Bildung von **57** und **60**.

Die mehrstufige Synthese von **60** erfolgt analog zu der literaturbekannten Vorschrift von ROEMER und NIJHUIS, in der zunächst das Monoiodferrocen **58** dargestellt wurde.^[35] Verbindung **58** wurde allerdings lediglich in einer geringen Ausbeute von 12% erhalten. Im Vergleich zu der Literaturausbeute von 74% könnte die geringe Ausbeute mit einer unvollständig abgelaufenen Reaktion begründet werden, was durch den Erhalt einer erheblichen Menge an Ferrocen nach der Sublimation bestätigt wurde. Möglicherweise führt eine Verlängerung der Reaktionszeit auch zu einer vermehrten Bildung von **58**. In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe SARKAR (FU Berlin) wurde nachfolgend das für

die angestrebte Cycloadditionsreaktion zu **60** benötigte Azid **59** zur Verfügung gestellt.^[36] Die Darstellung von **60** erfolgte analog zu den bereits beschriebenen Synthesen von *tert*-Butyl-substituierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen, wobei **60** in einer guten Ausbeute von 86% isoliert werden konnte (Schema 58). Die Verbindungen **57** und **60** ließen sich eindeutig mittels NMR-Spektroskopie charakterisieren und zeigen typische Resonanzen im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 172.3$ ppm (**57**) bzw. $\delta = 171.8$ ppm (**60**).

3.2.2 Quaternisierung von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen

Über die Funktionalisierung von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen ist bisher nur sehr wenig bekannt. Im Gegensatz dazu können die isolobalen, CH-analogen 1,2,3-Triazole beispielsweise leicht mit Alkylierungsreagenzien wie Methyljodid oder Methyltrifluormethansulfonat am nukleophilsten Stickstoffatom alkyliert werden (Schema 59).^[22–24,28,37]



Schema 59: Triazoliumsalzsynthese *via* Kupfer-katalysierter [3+2]-Cycloadditionsreaktion und anschließender Alkylierung.

In vorangegangenen Arbeiten der Arbeitsgruppe MÜLLER wurde zunächst die Reaktivität der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole gegenüber Dimethylsulfat als mildem Alkylierungsreagenz untersucht.^[38] Die Analyse der Reaktionen mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie zeigte allerdings, dass weder am Phosphoratom noch an einem der Stickstoffatome des jeweiligen Heterocyclen eine Reaktion stattgefunden hat. Hier lässt sich erneut ein signifikanter Unterschied zu klassischen Phosphor(III)-verbindungen feststellen, die üblicherweise leicht mit Dimethylsulfat alkyliert werden.^[39,40] Des Weiteren wurde die Alkylierungsreaktion mit Methyltrifluormethansulfonat durchgeführt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion ergab, dass das Triazaphosphol **54** am nukleophilsten Stickstoffatom methyliert wird. Obwohl das entsprechende Produkt isoliert wurde, war eine strukturelle Charakterisierung der Verbindung bisher nicht möglich.^[38] Als Fortführung dieser Arbeiten wurde im Rahmen dieser Dissertation das starke

Triazaphospholenium Salze – Zu mesoionischen Carbenen
isovalenzelektronische Phosphorheterocyklen

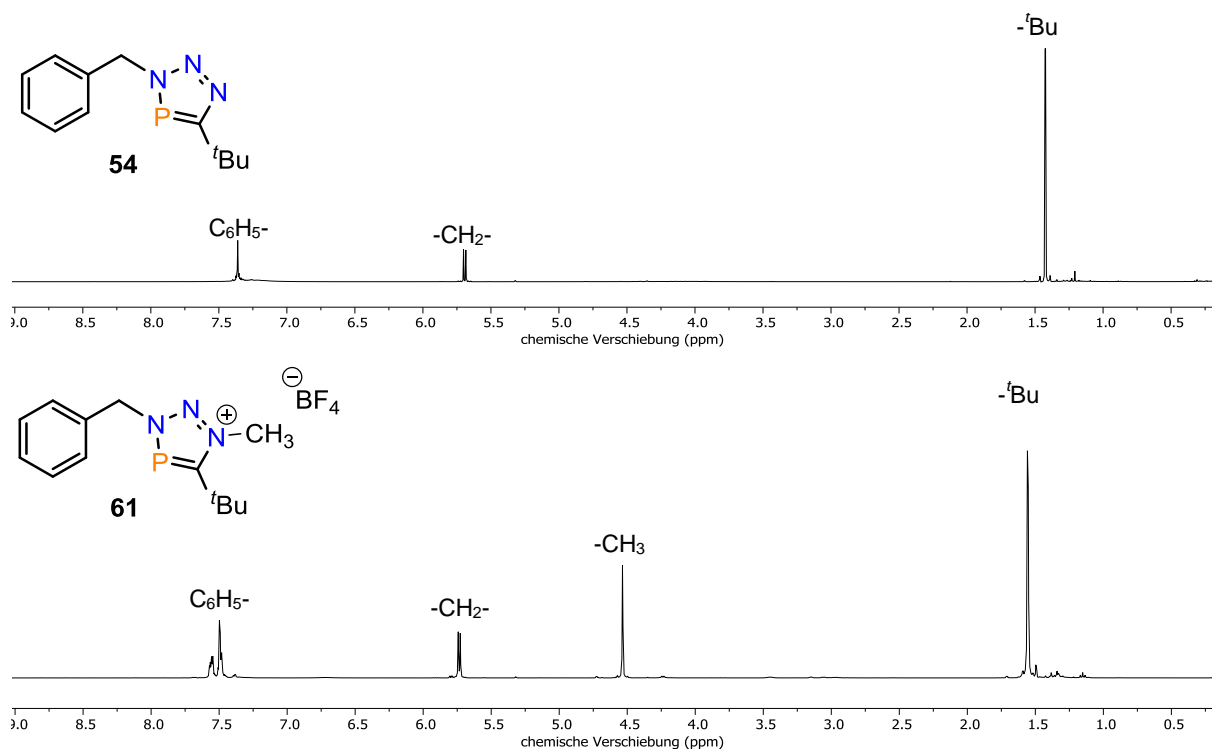


Abbildung 24: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **54** und **61** in DCM-d_2 .

Die Interpretationen der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **61** und **62** lassen die Schlussfolgerung zu, dass trotz der Verwendung eines starken Alkylierungsreagenz keine Methylierung am Phosphoratom stattgefunden hat. Die Bestätigung dieser Annahme gelang durch Einkristallröntgenstrukturanalyse von **61** und **62**. Die entsprechenden Molekülstrukturen im Kristall sind mit einer Auswahl an Bindungslängen und -winkeln in Abbildung 25 und Abbildung 26 dargestellt.

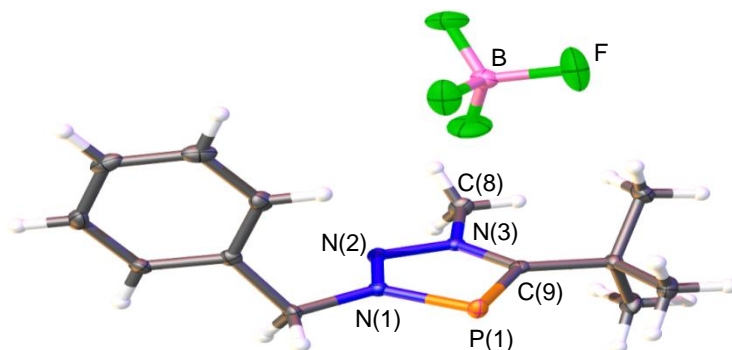


Abbildung 25: Molekülstruktur von **61** im Kristall.

Nur ein unabhängiges Molekül ist dargestellt. Die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°):
 $\text{P}(1)\text{-N}(1)$: 1.6980(19), $\text{P}(1)\text{-C}(9)$: 1.723(2), $\text{N}(1)\text{-N}(2)$: 1.307(3), $\text{N}(2)\text{-N}(3)$: 1.320(3),
 $\text{N}(3)\text{-C}(9)$: 1.359(3), $\text{N}(3)\text{-C}(8)$: 1.471(3); $\text{N}(1)\text{-P}(1)\text{-C}(9)$: 86.81(10).

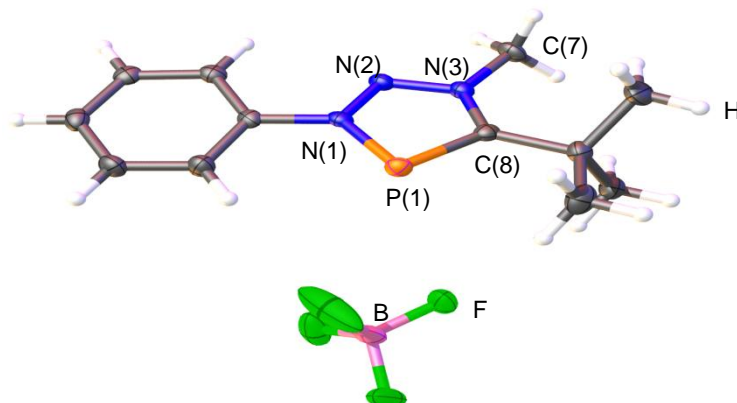
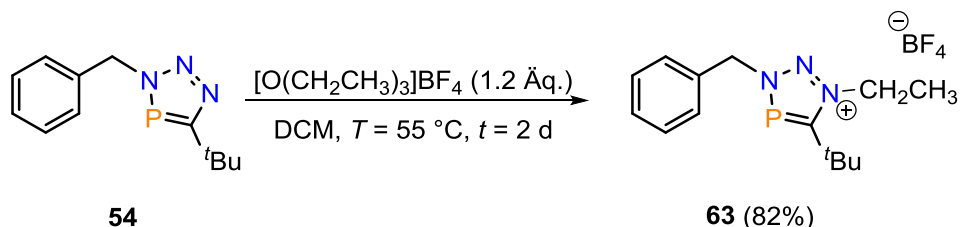


Abbildung 26: Molekülstruktur von **62** im Kristall.

Die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P(1)-N(1): 1.712(3), P(1)-C(8): 1.717(3), N(1)-N(2): 1.319(4), N(2)-N(3): 1.317(4), N(3)-C(8): 1.360(4), N(3)-C(7): 1.482(4); N(1)-P(1)-C(8): 86.47(14).

Die kristallographische Charakterisierung von **61** bestätigt die Methylierung des N(3)-Stickstoffatoms des Triazaphosphols. Der fünfgliedrige Heterocyclen ist planar und weist vergleichbare Bindungslängen und -winkel wie in der Neutralverbindung **54** auf, wodurch auf eine signifikante Konjugation der Doppelbindungen geschlossen werden kann.^[38,41] Die P(1)-C(9)-Bindungslänge mit einem Wert von 1.723(2) Å liegt zwischen den Werten einer P-C-Einfachbindung (PPh₃: 1.83 Å)^[42] und einer P=C-Doppelbindung ((Diphenylmethyl)-(mesityl)phosphan, MesP=CPh₂: 1.692 Å).^[43] Der N(1)-P(1)-C(9)-Winkel (86.81(10)°) liegt annähernd bei 90°, was ebenfalls typisch für neutrale Triazaphosphole ist.^[38,41] Vergleichbare Aussagen zur strukturellen Charakterisierung lassen sich für die Verbindung **62** treffen.

Neben dem Trimethyloxonium-Tetrafluorborat wurde auch die Ethyl-Variante des Meerweinsalzes für die Alkylierung von **54** getestet. Gemäß der Kontrolle mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie lässt sich auch hier unter denselben Reaktionsbedingungen wie für **61** eine quantitative Umsetzung zu **63** beobachten (Schema 61). Nach der Aufreinigung des Reaktionsproduktes durch wiederholtes Waschen mit Diethylether kann **63** als farbloser Feststoff in einer guten Ausbeute von 82% erhalten werden.



Schema 61: Darstellung von **63**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich die entsprechenden Resonanzen der eingeführten Ethylgruppe im aliphatischen Bereich erkennen (Abbildung 27), welche in ein Quartett ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\delta = 4.81$ ppm) bzw. in ein Triplett ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\delta = 1.66$ ppm) aufspalten. Die Anwesenheit des BF_4^- -Gegenions kann im ^{19}F - und ^{11}B -NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Unglücklicherweise wurden bisher keine strukturellen Daten von **63** erhalten, allerdings bestätigen sowohl die NMR-spektroskopischen als auch massenspektrometrischen Analysen die Zusammensetzung von **63**.

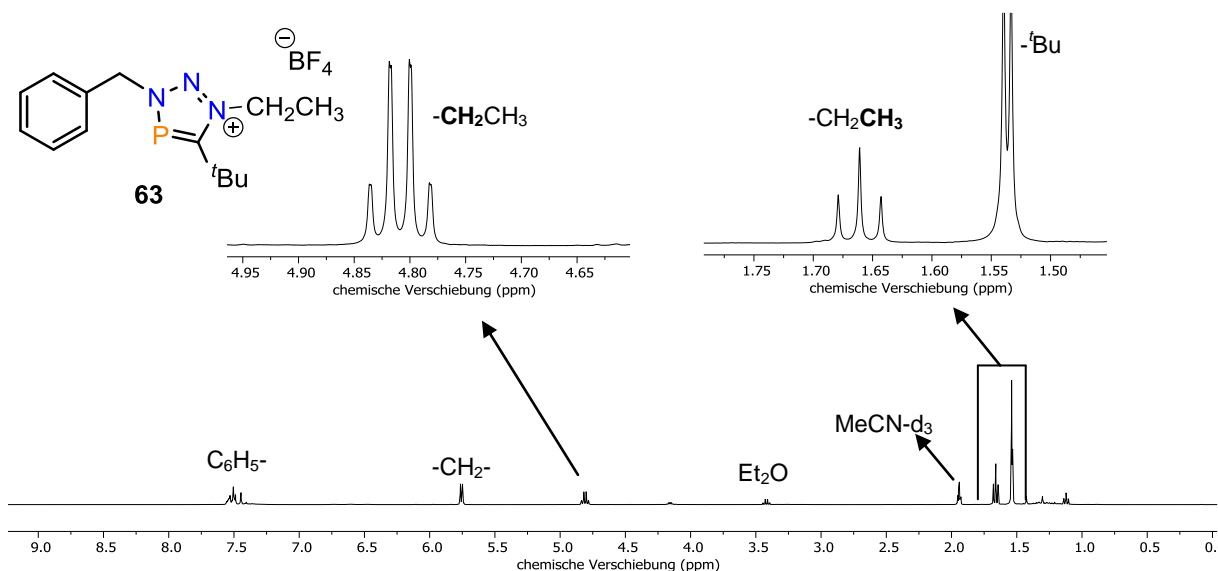
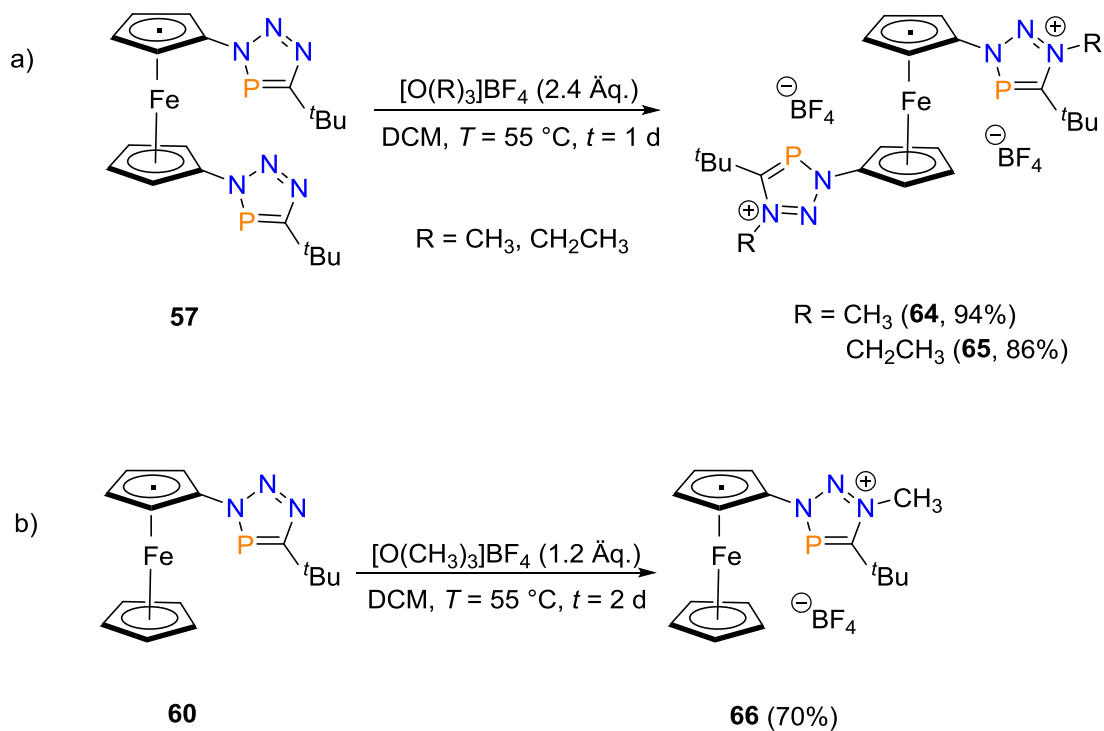


Abbildung 27: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **63** in $\text{MeCN-}d_3$.

Weiterführend wurden Quaternisierungsreaktionen an den Ferrocen-basierten Triazaphospholen **57** und **60** durchgeführt (Schema 62). Analog zu den Synthesevorschriften für **61**, **62** und **63** lassen sich ausgehend von **57** die Verbindungen **64** (94%) und **65** (86%) in sehr guten Ausbeuten als rötlich-braune Feststoffe erhalten (Schema 62, a)). Mittels NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie wurden diese neuartigen Verbindungen eindeutig charakterisiert. Überraschenderweise zeigte sich für die Bildung von **66** eine längere Reaktionszeit, wonach **66** dennoch in einer guten Ausbeute von 70% als braun-violetter Feststoff isoliert wurde (Schema 62, b)).



Schema 62: a) Quaternisierung von **57** zur Bildung von **64** und **65**; b) Darstellung von **66**.

Im Falle von Verbindung **64** war es m\u00f6glich, geeignete Einkristalle zur Durchf\u00fchrung einer R\u00f6ntgenstrukturanalyse durch langsames Abk\u00fchlen einer ges\u00e4ttigten L\u00f6sung von **64** in Acetonitril auf $T = -21\text{ }^\circ\text{C}$ zu erhalten. Die Molek\u00fclstruktur im Kristall ist zusammen mit einer Auswahl von Bindungsl\u00e4ngen und -winkeln in Abbildung 28 dargestellt.

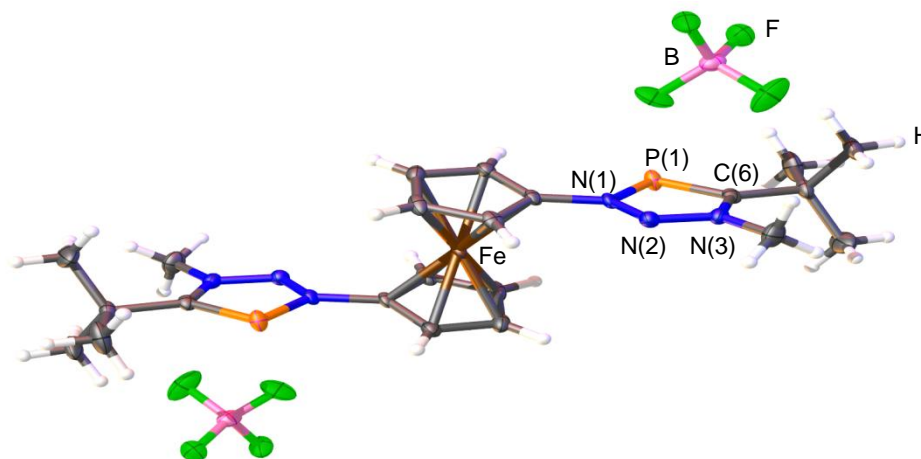


Abbildung 28: Molek\u00fclstruktur von **64** im Kristall.

Die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgew\u00e4hlte Bindungsl\u00e4ngen (\u00c5) und -winkel ($^\circ$): P(1)-N(1): 1.7087(16), P(1)-C(6): 1.717(2), N(1)-N(2): 1.312(2), N(2)-N(3): 1.320(2); N(1)-P(1)-C(6): 86.60(9).

Analog zu **61** und **62** lässt sich die Methylierung des nukleophilsten Stickstoffatoms N(3) erkennen. Die Molekülstruktur von **57**, die bereits von JONES und Mitarbeiter 2013 und zusätzlich im Rahmen dieser Dissertation aufgeklärt wurde (Abbildung 29),^[34] ist mit der von Verbindung **64** gut vergleichbar. Im Unterschied zu **57** stehen die Triazaphospholeniumeinheiten in **64** allerdings nicht in *cis*- sondern in *trans*-Orientierung zueinander. Auch hier werden für **57** und **64** ähnliche Bindungslängen und -winkel für die Phosphorheterocyclen gefunden.

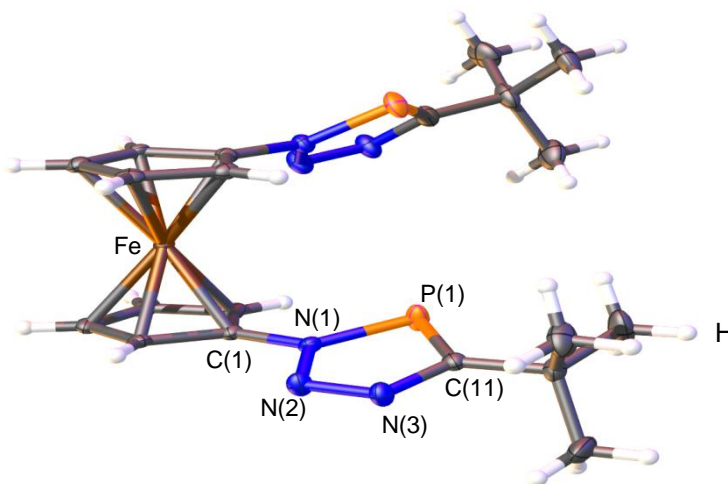


Abbildung 29: Molekülstruktur von **57** im Kristall.

Die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P(1)-N(1): 1.6971(15), P(1)-C(11): 1.7207(19), N(1)-N(2): 1.346(2), N(3)-N(2): 1.307(2), N(1)-C(1): 1.422(2); N(2)-N(1)-P(1): 115.85(12), N(1)-P(1)-C(11): 86.32(8), N(3)-N(2)-N(1): 110.95(14).

3.2.3 DFT-Analyse der Triazaphospholeniumsalze

Um die Bindungssituation in den Triazaphospholeniumsalzen zu beschreiben, wurden DFT-Berechnungen (m06/cc-pVDZ) am Beispiel von **61**⁺ durchgeführt^[14,15] und zu Vergleichszwecken dem simulierten 1,2,3,5-Triazaphospholeniumkation **61**⁺ gegenübergestellt (Abbildung 30). Es zeigt sich, dass **61**⁺ um einen Betrag von 26.3 kcal/mol thermodynamisch stabiler ist als **61**⁺. Interessanterweise ist dieser Energieunterschied sehr gut vergleichbar mit dem Wert von 20 - 22 kcal/mol, der für den Energieunterschied zwischen „normalen“ (NHC) und „abnormalen“ (aNHC) Carbenen in einer Folge substituierter Imidazol-2-ylidene und Imidazol-4-ylidene berechnet werden kann (Abbildung 30).^[44,45] Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die elektronische

Struktur von **61**⁺ sehr ähnlich zu der von mesoionischen Carbenen ist (vgl. Isovalenzelektronie), während **61**⁺ mehr den normalen Carbenen zugeordnet werden kann.

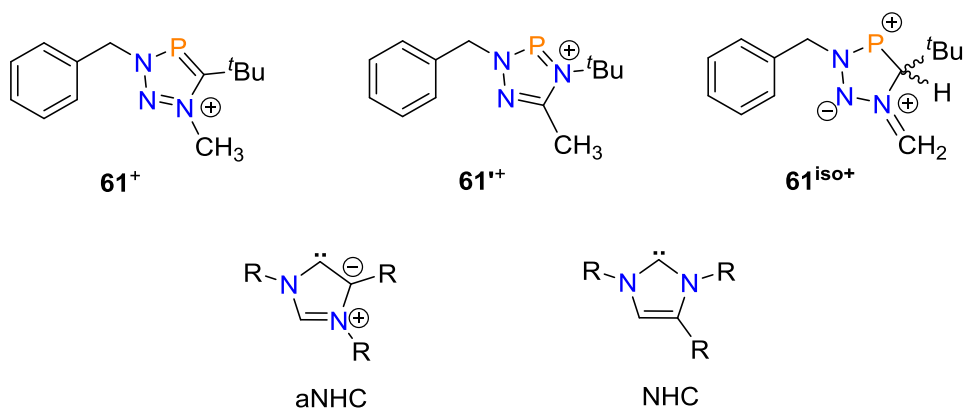


Abbildung 30: Schematische Darstellung von **61**⁺, **61**⁺ und **61**^{iso+} im Vergleich mit den abnormalen (aNHC) und normalen (NHC) Carbenen.

Des Weiteren deuten die berechneten NICS-Werte (Nucleus Independent Chemical Shift) für beide Isomere **61**⁺ (NICS(1) = -11.6 ppm) und **61**⁺ (NICS(1) = -10.3 ppm) auf einen signifikanten Grad an Aromatizität hin und sind erneut gut vergleichbar mit den Werten, die für Imidazol-4-ylidene (NICS(1) = -9.9 ppm) bzw. für Imidazol-2-ylidene (NICS(1) = -9.4 ppm) gefunden werden.^[45] Die Isomerstabilisierungsenergie (ISE: Energieunterschied zwischen **61**⁺ und **61**^{iso+}, Abbildung 30) ergab einen Wert von 43.7 kcal/mol und übersteigt damit sogar den berechneten Wert von 33.2 kcal/mol für Toluol (Abbildung 31).^[46] Diese große Stabilisierung hängt damit zusammen, dass sich **61**^{iso+} nur mit einer nicht-klassischen Bindungssituation beschreiben lässt, während die sechs π -Elektronen in **61**⁺ cyclisch delokalisiert sind.^[14,15]

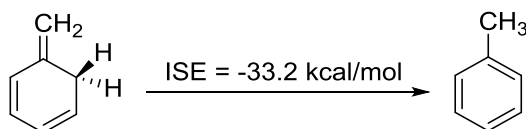


Abbildung 31: Isomerstabilisierungsenergie von Toluol.

Insgesamt lassen sich fünf wichtige Resonanzstrukturen von **61**⁺ gemäß der Natürlichen-Resonanz-Theorie (NRT) Analyse der elektronischen Struktur beschreiben, die jeweils eine Gewichtung von über 5% aufweisen (Abbildung 32). Zwei der Resonanzstrukturen repräsentieren die Phosphor-verwandten der 1,2,3-Triazoliumsalze (**V**, **VI**, Abbildung 32),^[47] während die anderen drei mesomeren Grenzformeln mesoionisch sind

(VII, VIII, IX, Abbildung 32). Zusammenfassend kann die Gewichtung der mesoionischen Strukturen mit derer von V und VI verglichen werden und deutet damit erneut auf eine starke Delokalisierung des π -Systems in 61^+ hin.

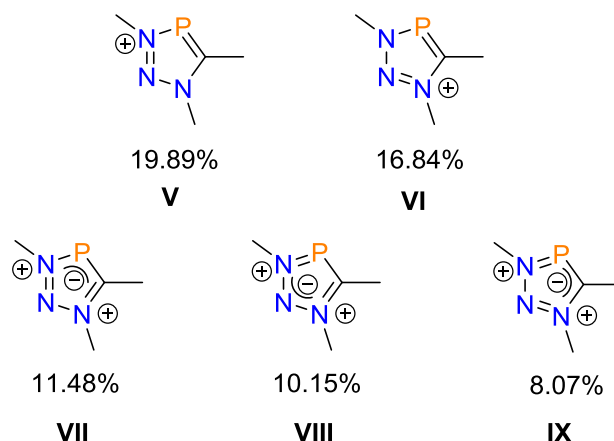


Abbildung 32: Die fünf wichtigsten mesomeren Grenzformeln von 61^+ .

Das HOMO und das LUMO sind jeweils über den fünfgliedrigen Heterocyclus delokalisiert und repräsentieren hauptsächlich das bindende π - und das antibindende π^* -Orbital der P=C-Doppelbindung (Abbildung 33). Berechnungen der NBO-Ladung (NBO = Natürliches Bindungsorbital) ergeben einen Wert von +0.89 am Phosphoratom des Heterocyclus, was zwar vergleichbar mit der Situation in einem Phospheniumion ist,^[48–50] allerdings auch mit dem elektropositiven Charakter des Phosphoratoms erklärt werden kann.

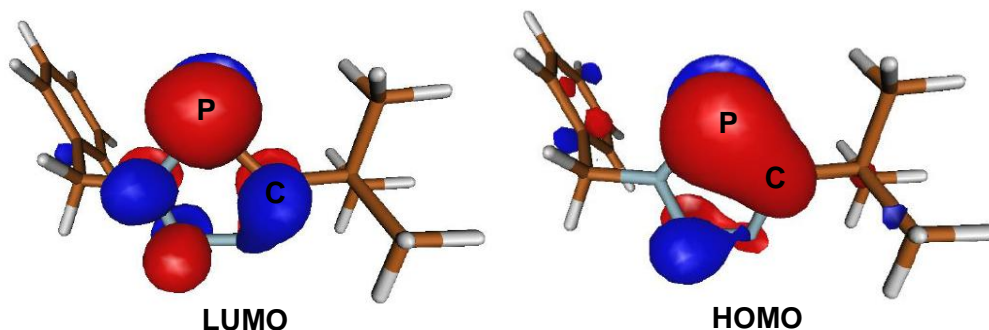
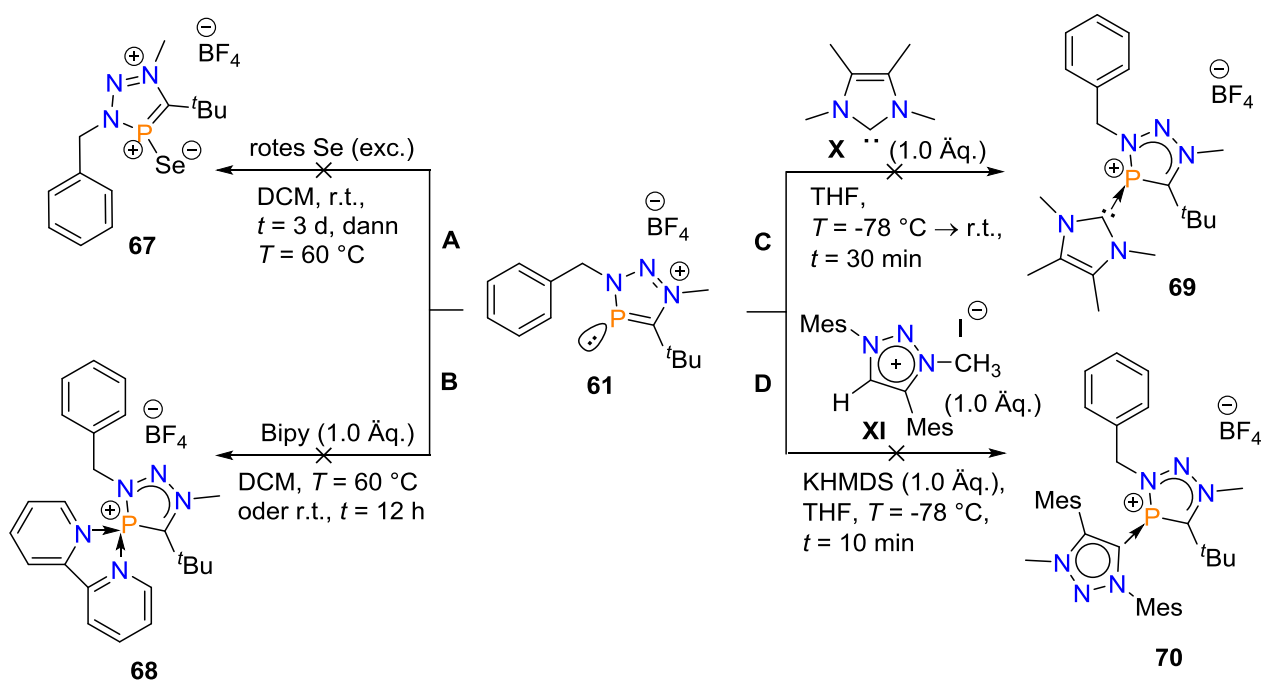


Abbildung 33: HOMO und LUMO von 61^+ .

Zusammenfassend lässt sich gemäß der Berechnungen und des Prinzips der Isovalenzelektronie feststellen, dass Triazaphospholeniumverbindungen wie 61 , Ähnlichkeiten mit mesoionischen Carbenen aufweisen und somit als verwandte Phosphorverbindungen der mesoionischen Carbene bezeichnet werden können.

3.2.4 Reaktivitätsuntersuchungen an Triazaphospholeniumsalzen

MÜLLER und PFEIFER zeigten bereits an niederkoordinierten λ^3 -Phosphininsystemen, dass sich diese durch Zugabe von elementarem Schwefel^[51] oder aber auch einer Mischung von Ethanol und Selen^[52] zu den entsprechenden λ^5 -Phosphininen oxidieren lassen. Da das metastabile rote Selen reaktiver als die graue Modifikation ist,^[53] wurde die Reaktion von **61** mit einem Überschuss an rotem Selen zunächst bei Raumtemperatur durchgeführt (Schema 63, **A**). Nach insgesamt drei Tagen zeigte sich keine Reaktion im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, weswegen die Reaktionstemperatur auf $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht wurde. Auch diese Anpassung der Reaktionsbedingungen führte nicht zur Bildung von **67**, sondern ausschließlich zur Umwandlung des roten Selens in die thermodynamisch stabilere Modifikation des grauen Selens.^[53] Um die π -Akzeptor-Eigenschaften von **61** zu untersuchen, wurden Reaktionen mit unterschiedlich starken σ -Donor-Verbindungen durchgeführt. Die Reaktion von **61** mit äquimolaren Mengen an 2,2'-Bipyridin über Nacht sowohl bei Raumtemperatur als auch bei $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ führte zu keiner Veränderung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektrum und demnach auch nicht zur Bildung der angenommenen Struktur von **68** (Schema 63, **B**).



Schema 63: Untersuchung der Reaktivität von **61** gegenüber Oxidation und Reaktionen mit starken σ -Donor-Verbindungen.

Infolgedessen wurde die Reaktion mit den Carbenen **X** und **XI** untersucht, die jeweils starke σ -Donorfähigkeiten aufweisen (Schema 63, **C**, **D**).^[54] Das stabile 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden **X**, auch bekannt als ARDUENGO-Carben,^[3] wurde hierfür einer literaturbekannten Vorschrift folgend ausgehend von *N,N*-Dimethylthioharnstoff dargestellt.^[55,56] Nachdem **61** tropfenweise bei einer Temperatur von $T = -78$ °C mit einer Lösung von **X** in THF versetzt wurde, wurde eine sofortige Verfärbung der Reaktionslösung von farblos über gelb nach leuchtend rot beobachtet. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt dabei die Bildung von zwei neuen Resonanzen in einem ungefähren Verhältnis von 1:1 bei $\delta = 83.4$ ppm und $\delta = 82.1$ ppm, was einer chemischen Verschiebung von etwa $\Delta\delta \approx 120$ ppm gegenüber dem Edukt (**61**: $\delta = 201.9$ ppm) entspricht (Abbildung 34). Unternommene Aufreinigungsversuche durch Umkristallisationen oder Filtrationen über Kieselgel führten jedoch ausschließlich zur Zersetzung der Reaktionsprodukte, sodass das angenommene Produkt **69** nicht erhalten wurde (Schema 63, **C**).

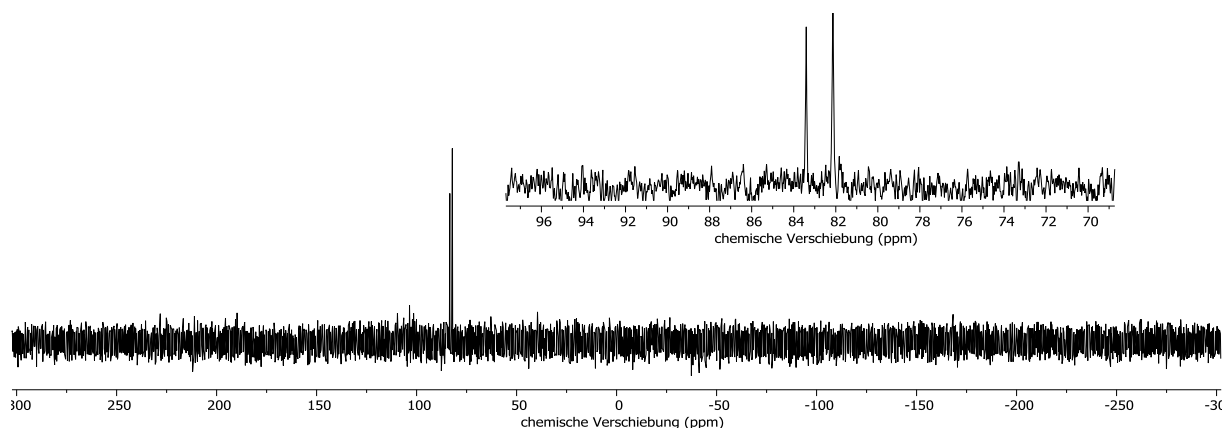


Abbildung 34: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **61** mit **X** nach einer Reaktionszeit von $t = 30$ min.

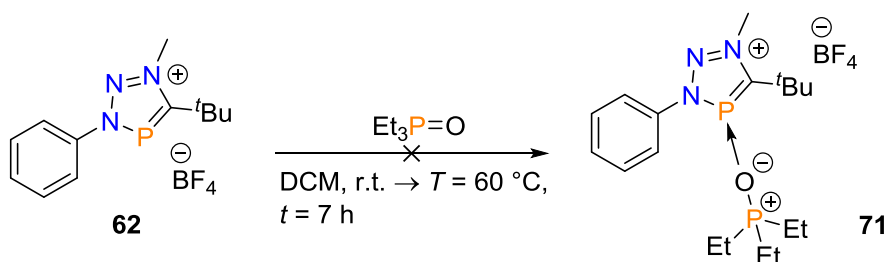
In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe SARKAR (FU Berlin) wurde die Reaktion von **61** mit *in situ* generierten mesoionischen Carbenen untersucht (Schema 63, **D**). Ausgehend vom Triazoliumsalz **XI** und Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDs)^[57–59] ließ sich durch tropfenweise Zugabe von **61** in THF bei $T = -78$ °C ein Farbumschlag der Reaktionslösung von grün nach gelb beobachten. Die Analyse mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zeigte allerdings nur die Bildung einer Vielzahl von Zersetzungsprodukten, sodass eine Isolation von **70** nicht möglich war.

Zur Bestimmung der Lewis-Acidität der Triazaphospholeniumsalze wurde die Reaktion von **62** mit Triethylphosphinoxid gemäß der Gutmann-Beckett-Methode durchgeführt und

die Reaktion mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie analysiert (Schema 64).^[60,61] Die entsprechende Akzeptor-Nummer (AN) lässt sich über folgende Formel berechnen:

$$\text{AN} = (\delta_{(\text{Probe})} - 41.0) \times \{100/86.14 - 41.0\} \quad (\text{Gleichung 1})$$

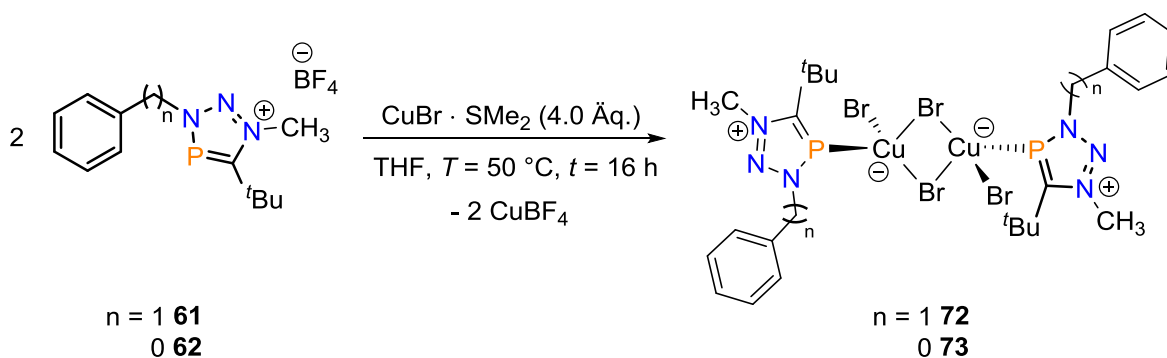
Dabei entspricht 41.0 ppm dem willkürlich festgelegten Referenzwert des Et_3PO -Hexan-Adduktes und 86.14 ppm dem Referenzwert des Et_3PO - SbCl_5 -Adduktes. Es zeigt sich allerdings, dass sich in Dichlormethan weder bei Raumtemperatur noch bei einer Temperatur von $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ das Et_3PO -Addukt **71** bildet, womit keine quantitative und qualitative Aussage über die Lewis-Acidität von **62** möglich ist.



Schema 64: Reaktion von **62** mit Triethylphosphinoxid gemäß der Gutmann-Beckett-Methode.

3.2.5 Koordinationschemie der Triazaphospholeniumsalze

MÜLLER und Mitarbeiter zeigten wiederholt, dass sich niederkoordinierte Phosphorverbindungen sehr gut für die Komplexierung von Kupfer(I)-verbindungen eignen.^[62–64] Aus diesem Grund wurde die Reaktion zwischen **61** bzw. **62** und $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ untersucht (Schema 65), wobei zunächst **61** mit nur einem Äquivalent der Kupfer(I)-verbindung in THF bei $T = 50^\circ\text{C}$ für 16 Stunden umgesetzt wurde.



Schema 65: Komplexierungsreaktionen von **61** und **62** mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$.

In dieser Reaktionszeit bildet sich ein schwach gelblicher Feststoff, dessen Ausfällung durch die Zugabe von *n*-Pentan vervollständigt wurde. Die Produktaufreinigung erfolgte durch Umkristallisation aus heißem Acetonitril, wobei geeignete Einkristalle von **72** zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse erhalten wurden. Die entsprechende Molekülstruktur im Kristall von **72** ist in Abbildung 35 mit einer Auswahl an Bindungslängen und -winkeln dargestellt.

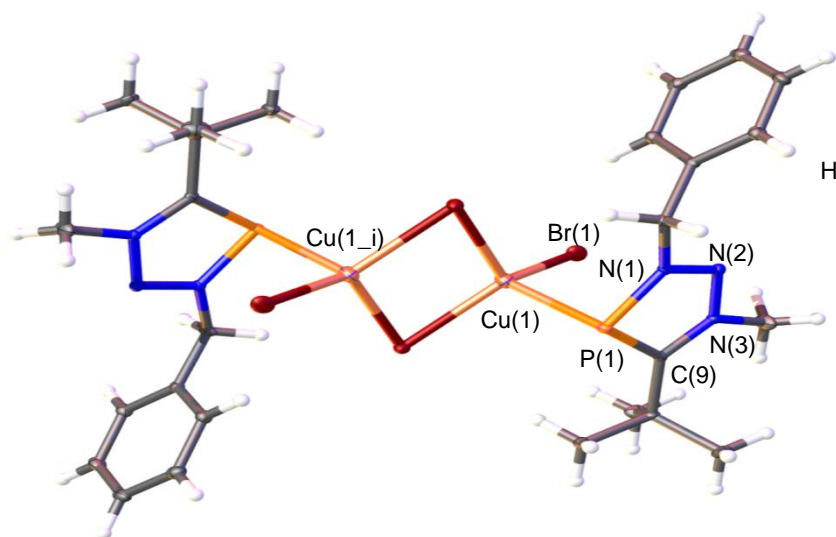


Abbildung 35: Molekülstruktur von **72** im Kristall.

Die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P(1)-N(1): 1.7067(14), P(1)-C(9): 1.7280(15), N(1)-N(2): 1.3052(18), N(2)-N(3): 1.3277(18), N(3)-C(9): 1.3610(19), P(1)-Cu(1) 2.5251(5), Cu(1)-Cu(1_i) 3.161; N(1)-P(1)-C(9): 86.88(7), C(9)-P(1)-Cu(1): 100.15(5), Br(1)-Cu(1)-P(1): 101.345(13).

Überraschenderweise zeigt die kristallographische Charakterisierung von **72** die Entstehung eines neutralen Cu(I)-Dimers mit jeweils einem über das Phosphoratom koordinierenden Triazaphospholeniumkation an den Cu(I)-Zentren. Zwei Br⁻-Anionen fungieren als verbrückende Liganden zwischen den Cu(I)-Zentren, während zusätzliche terminale Br⁻-Anionen die verzerrt tetraedrische Koordinationsphäre (Br(1)-Cu(1)-P(1): 101.345(13)°) um das jeweilige Cu(I)-Zentrum komplettieren. Formal besteht **72** daher aus zwei kationischen Triazaphospholenium-Liganden und einem [Cu₂Br₄]²⁻-Dianion (Cuprat), wobei letzteres durch einen BF₄⁻-Br⁻-Anionenaustausch gebildet wurde. Die Zusammensetzung der Koordinationsverbindung **72** spiegelt allerdings nicht die anfänglich eingesetzten stöchiometrischen Mengen wider. Aus diesem Grund wurde die Reaktion von **61** mit CuBr · SMe₂ in einem Verhältnis von 2:4 erneut durchgeführt, wodurch die annähernd quantitative Bildung von **72** beobachtet werden kann (Schema 65). Als Nebenprodukt werden formal zwei Äquivalente CuBF₄ gebildet. Die Bindungssituation in **72** verdient eine gesonderte Betrachtung. Wie aus Abbildung 36 hervorgeht, nimmt das Phosphoratom eine pyramidale Geometrie an. Das [CuBr₂]⁻-Fragment liegt dabei über der vom Heterocyclus aufgespannten Ebene. Die P(1)-Cu(1)-Bindungslänge mit einem Wert von 2.5251(5) Å ist länger als die durchschnittliche dative P(III)→Cu(I)-Bindung aber kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien des

Phosphor- und des Kupferatoms.^[65–68] Eine ähnliche dimere Koordinationsstruktur beobachteten bereits HEINICKE *et al.* für einen neutralen 1,3-Benzazaphosphol-Liganden, wobei allerdings die verbrückenden Bromatome durch zwei neutrale Heterocyclen ersetzt sind.^[69]

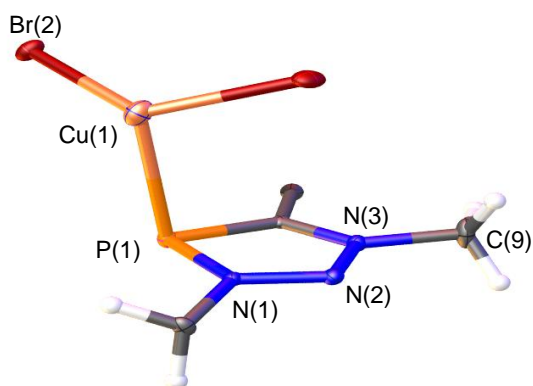


Abbildung 36: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **72** im Kristall.

Mithilfe der von BADER^[70] entwickelten „Atom-in-Molekül-Theorie“ (AIM) wurde die Elektronenverteilung in der P(1)-Cu(1)-Bindung durch Analyse der Elektronendichte bestimmt. Hierbei können zwar bindungskritische Punkte zwischen dem Phosphor- und dem Kupferatom lokalisiert werden, allerdings ist die vorhandene Elektronendichte sehr klein (0.02), was auf einen gering-kovalenten Charakter der Bindung hindeutet (Abbildung 37).^[14,15] Als Resultat muss eine signifikante ionische Wechselwirkung zwischen dem Metallfragment und dem Liganden angenommen werden.

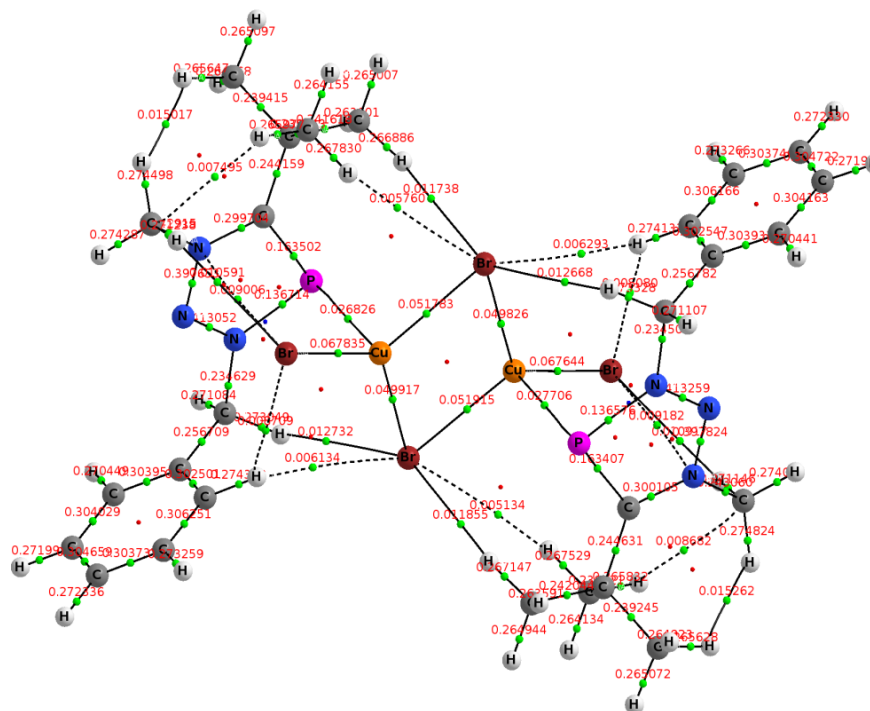


Abbildung 37: Elektronendichte an bindungskritischen Punkten von **72**.

Durch die Störungstheorie-Analyse auf NBO-Basis wurden allerdings auch Wechselwirkungsenergien von 35 kcal/mol für das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms und 15 kcal/mol für ein π -Orbital der P=C-Doppelbindung mit den unbesetzten Molekülorbitalen des CuL_n -Fragments nachgewiesen (Abbildung 38). Diese Energie wird durch eine Rückbindungswechselwirkung vom Metallzentrum zum Liganden um einen Wert von 6 kcal/mol verstärkt, weswegen auch ein kovalenter Cu-P-Bindungscharakter angenommen werden muss.^[14,15] Eine derartige Bindungssituation wurde bereits für *N*-heterocyclische Phospheniumionen beschrieben.^[71]

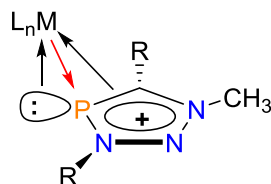


Abbildung 38: Darstellung der Bindungssituation in Komplex **73**.

Ein ähnliches Ergebnis zeigt sich zudem für die analog zu **61** durchgeführte Reaktion von **62** mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ (Schema 65). Die Umkristallisation von **73** in heißem Acetonitril resultiert in der Bildung gelb-oranger Kristalle, die für die röntgenkristallographische Charakterisierung geeignet waren. Die erhaltene Molekülstruktur im Kristall bestätigt

erneut die Entstehung eines neutralen Cu(I)-Dimers mit jeweils einem über das Phosphoratom koordinierenden Triazaphospholeniumkation pro Kupferzentrum (Abbildung 39). Die strukturellen Parameter sind darüber hinaus gut vergleichbar mit den Werten, die für **72** erhalten wurden und werden dementsprechend nicht näher erörtert.

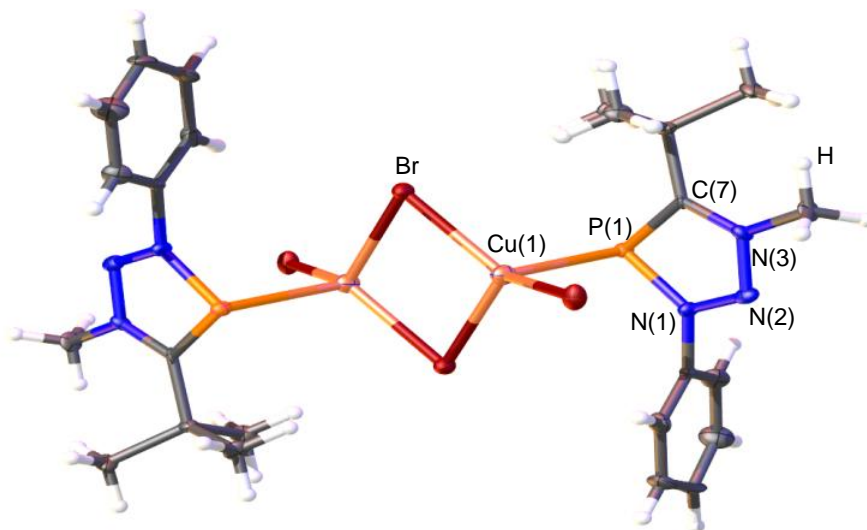
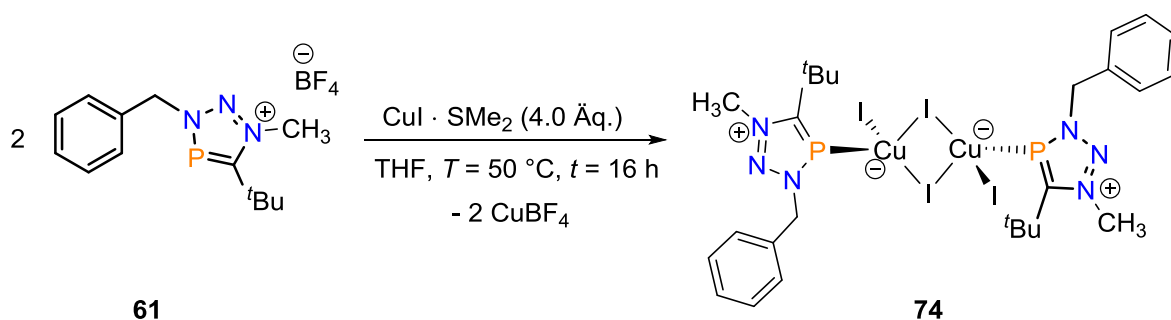


Abbildung 39: Molekülstruktur von **73** im Kristall.

Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Cu(1)-P(1): 2.4820(7), P(1)-N(1): 1.7118(19), P(1)-C(7): 1.736(2), N(3)-N(2): 1.321(3), N(3)-C(7): 1.358(3); N(1)-P(1)-C(7): 86.55(10), C(7)-P(1)-Cu(1): 101.43(8).

Analog zu den beschriebenen Reaktionsbedingungen zur Komplexierung mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ wurden des Weiteren Kupfer(I)chlorid und Kupfer(I)iodid eingesetzt, um die Möglichkeit einer Variation der geformten Metallate zu untersuchen. Die Reaktion von **61** mit $\text{CuCl} \cdot \text{SMe}_2$ führt über Nacht zur Bildung eines farblosen, leicht gelblichen Feststoffes. Bei der versuchten Produktaufreinigung mittels Umkristallisation aus heißem Acetonitril kommt es allerdings zur Zersetzung des Produktes und zur Bildung eines Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-Komplexes, der mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde. Es ist bereits seit Jahrzehnten bekannt, dass Kupfer(I)verbindungen in Anwesenheit des stark donierenden Liganden Acetonitril in den beschriebenen Komplex übergehen können.^[72–76] Allerdings stellte sich heraus, dass für die Aufreinigung der entsprechenden Triazaphospholenium-Kupfer-Komplexe kein anderes gängiges Lösungsmittel, wie THF oder Dichlormethan, geeignet ist. Daher kann im Falle der Koordination mit $\text{CuCl} \cdot \text{SMe}_2$ nicht abschließend geklärt werden, ob eine

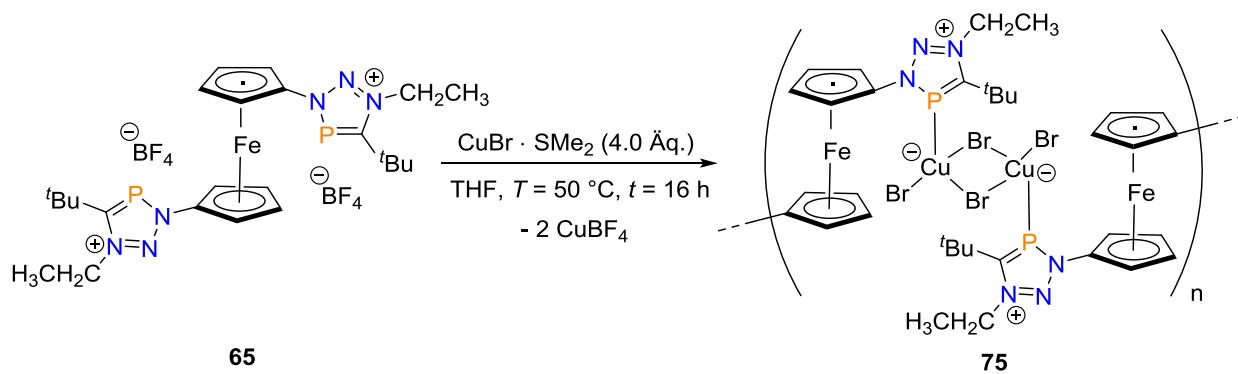
Koordination stattgefunden hat. Anders verhält es sich mit der Reaktion von **61** mit $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$ (Schema 66). Im Vergleich mit dem Edukt **61** ($\delta = 201.9$ ppm) lässt sich die Bildung von nur einer Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 190.5$ ppm beobachten, was einer Koordinationsverschiebung von $\Delta\delta = 11.4$ ppm entspricht. Eine massenspektrometrische Untersuchung von **74** war allerdings nicht möglich, da durch die Verdünnung einer kleinen Probe in Acetonitril erneut nur der entsprechende Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-Komplex nachgewiesen wurde. Leider ist es zudem nicht gelungen, geeignete Kristalle von **74** für die Durchführung einer Einkristallröntgenstrukturanalyse zu erhalten, weswegen die schematische Struktur von **74** (Schema 66) nur als Vorschlag basierend auf den bisher erhaltenen Ergebnissen angesehen werden soll.



Schema 66: Reaktion von **61** mit $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$.

Schließlich wurde die Reaktion des Ferrocen-basierten Triazaphospholeniumsalses **65** mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ untersucht. Hierbei entsteht über Nacht ein bräunlicher Feststoff, der unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln ist (Schema 67). Eine Produktaufreinigung mittels Umkristallisation, beispielsweise aus Acetonitril, sowie eine spektroskopische Charakterisierung der Verbindung waren dementsprechend nicht möglich. Aufgrund der vorherrschenden Geometrie in **65** (Vgl. **64**, Abbildung 28) und der damit einhergehenden Orientierung der Triazaphospholeniumeinheiten zueinander, wäre die Bildung einer polymeren Kette in Form von **75** möglich (Schema 67). Dieses könnte die Unlöslichkeit des Produktes erklären. Geeignete Kristalle für die Durchführung einer Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten innerhalb dieser Arbeit nicht erhalten werden.

Triazaphospholenium Salze – Zu mesoionischen Carbenen
isovalenzelektronische Phosphorheterocyclen



Schema 67: Reaktion von **65** mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ zur Bildung der vermuteten Struktur von **75**.

Alle hier beschriebenen Ergebnisse zur koordinationschemischen Betrachtung der Triazaphospholeniumsalze führen zu dem Schluss, dass, im Vergleich zu den neutralen Triazaphospholen (Vgl. Kapitel 2), durch die Einführung von Alkylgruppen am Heterocyclen eine Phosphor-Koordination ermöglicht werden kann. Dabei führen offensichtlich die guten π -Akzeptor-Eigenschaften des Phosphoratoms (s. LUMO, Abbildung 33) zur Ausbildung von neutralen Koordinationsverbindungen, in denen das formal anionische Metallat durch den kationischen Liganden unter Ausbildung einer Cu-P-Bindung komplexiert wird.

3.2.6 Zusammenfassung und Ausblick

Innerhalb dieses Kapitels wurde erstmals über den synthetischen Zugang zu der bisher unbekannt Substanzklasse der Triazaphospholeniumsalze berichtet. Ausgehend von literaturbekannten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen ließ sich durch die Verwendung von unterschiedlichen Varianten des Meerweinsalzes das nukleophilste Stickstoffatom im jeweiligen Heterocyclus alkylieren, was mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse für die Verbindungen **61**, **62** und **64** bewiesen wurde. Theoretische Berechnungen haben gezeigt, dass die elektronischen Eigenschaften der Triazaphospholeniumsalze ähnlich zu denen von mesoionischen Carbenen sind, weswegen die Triazaphospholeniumsalze, auch gemäß des Prinzips der Isovalenzelektronie, als verwandte Phosphorverbindungen der mesoionischen Carbene bezeichnet werden können. Die Untersuchung der Reaktivität von **61** gegenüber Oxidationsreaktionen führte bisher zu keinem Ergebnis, sollte allerdings weiter verfolgt werden. Erste Reaktionen mit verschiedenen Kupferverbindungen zeigten die Bildung von neutralen Cu(I)-Dimeren, deren Bindungssituation ausführlich beschrieben wurde. Die Verwendung kationischer Liganden führte zur Bildung neutraler Koordinationsverbindungen, die formal Metallate als Anionen enthalten.

Weiterführend sollte die Koordinationschemie dieser Verbindungsklasse, beispielsweise mit verschiedenen Silber- oder Goldverbindungen, untersucht werden, um die Bildung weiterer Metallate zu evaluieren. Ein Fokus sollte auf der gezielten Verwendung von Metallaten liegen, da offensichtlich die formal kationischen Liganden deren Bildung und Stabilisierung begünstigen, was somit als Syntheseprinzip für die gezielte Darstellung dieser neuen Koordinationsverbindungen angesehen werden kann. Die Möglichkeit der Verwendung der Triazaphospholeniumsalze als neue Klasse von Liganden in Übergangsmetall-katalysierten Transformierungen steht noch aus.

3.3 Experimenteller Teil

3.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

AAV2: Synthese der *tert*-Butyl-substituierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole

Zu einer Lösung des entsprechenden Azides (1.0 Äq.) in THF (20 mL pro 0.5 g Azid) wurde ein Überschuss von **12** einkondensiert und die Reaktionsmischung für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Phosphaalkin **12** wurde zusammen mit THF in einen weiteren Schlenkkolben kondensiert und recycelt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Umkristallisation aus *n*-Pentan.

AAV4: Quaternisierung der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole

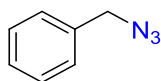
Eine Lösung des entsprechenden 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphols (1.0 Äq.) in Dichlormethan (10 mL je 200 mg Triazaphosphol) wurde mit Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat oder Triethyloxonium-Tetrafluoroborat (1.2 Äq. pro Triazaphospholeinheit) versetzt und die Reaktionsmischung für zwei Tage bei $T = 55\text{ °C}$ gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Diethylether (3 x 10 mL pro 200 mg Edukt) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

AAV5: Komplexierungsreaktionen der Triazaphospholeniumsalze mit Kupfer(I)-verbindungen

Das entsprechende Triazaphospholeniumderivat (1.0 Äq.) wurde zusammen mit der Cu(I)-Verbindung (2.0 Äq. pro Triazaphospholeniumeinheit) mit THF (3 mL pro 20.0 mg Triazaphospholeniumderivat) versetzt und über Nacht bei $T = 50\text{ °C}$ gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum eingeengt und *n*-Pentan (10 mL pro 20.0 mg Edukt) hinzugefügt, um die Ausfällung zu komplettieren. Der erhaltene Feststoff wurde mit *n*-Pentan (3 x 10 mL pro 20.0 mg Edukt) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.3.2 Synthese der Vorstufen und der Azide

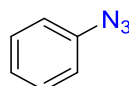
Benzylazid (**52**)^[77]



Eine 0.5 M Lösung von Natriumazid (1.67 g, 25.6 mmol) in DMSO (43 mL) wurde mit Benzylbromid (3.94 g, 23.1 mmol) versetzt und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser (100 mL) versetzt und wiederholt mit Diethylether (3 x 60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser (2 x 60 mL) und Brine-Lösung (60 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **52** (2.29 g, 75%) wurde als leicht gelbliches Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.53 - 7.29 (m, 5H, *H*_{Ar}), 4.36 (s, 2H, Methylen) ppm.

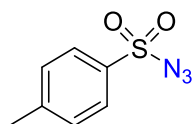
Phenylazid (**53**)^[31,38,78]



Phenylbromid (3.00 g, 0.02 mol) wurde in einer entgasten Wasser/Ethanol-Mischung (100 mL, 7:3) gelöst und anschließend nacheinander Natriumazid (2.48 g, 0.04 mol), Kupferiodid (10 mol%) und N,N'-Dimethylethylendiamin (30 mol%) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde in einer Argonatmosphäre für 2 h bis zum Sieden erhitzt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt, mit dest. Wasser (50 mL) versetzt und wiederholt mit Et₂O (3 x 100 mL) extrahiert. Die organischen Extrakte wurden vereinigt, mit Brine-Lösung (50 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel eingeeengt und die Reaktionslösung über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet. **53** (1.30 g, 57%) wurde als gelbliches Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.38 - 7.33 (m, 2H, *H*_{Ar}), 7.16 - 7.12 (m, 1H, *H*_{Ar}), 7.05 - 7.01 (m, 2H, *H*_{Ar}) ppm.

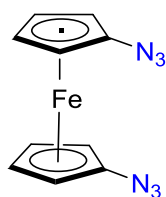
***p*-Toluolsulfonylazid^[33]**



p-Toluolsulfonylchlorid (5.00 g, 26.2 mmol) wurde in Aceton (13 mL) gelöst und zügig eine Mischung von Natriumazid (1.88 g, 28.8 mmol) in einem Wasser/Aceton-Gemisch (8 mL/13 mL) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Aceton am Rotationsverdampfer (Wasserbadtemperatur: $T = 35\text{ °C}$) entfernt. Die wässrige Lösung wurde wiederholt mit Dichlormethan (3 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte mit Wasser (2 x 20 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde (Rotationsverdampfer, Wassertemperatur: $T = 35\text{ °C}$), konnte *p*-Toluolsulfonylazid (4.75 g, 92%) als farbloses Öl erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.87$ (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.41 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H_{Ar}), 2.48 (s, 3H, CH_3) ppm.

1,1'-Diazidoferrocen (56)^[32]

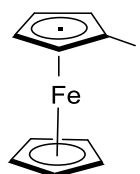


Ferrocen (1.45 g, 7.79 mmol) wurde in Diethylether (50 mL) gelöst, die Reaktionslösung auf $T = 0\text{ °C}$ gekühlt und TMEDA (1.99 g, 17.1 mmol) sowie *n*-Butyllithium (6.90 mL, 2.5 M in Hexan) tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Suspension von Tosylazid (3.23 g, 16.4 mmol) in Diethylether (15 mL) bei $T = 0\text{ °C}$ hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei $T = 0\text{ °C}$ gerührt, danach die Reaktion durch Zugabe von Wasser (20 mL) beendet und für weitere 10 min gerührt. Nach der Zugabe von Wasser (30 mL) wurde wiederholt mit Diethylether (4 x 60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen (20 mL), über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde anschließend

säulenchromatographisch (basisches AlOx, + 5 wt% Wasser, Hexan) aufgereinigt. **56** (0.63 g, 30%) wurde als brauner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.35 (t, J = 2.0 Hz, 4H, H_{Cp}), 4.15 (t, J = 2.0 Hz, 4H, H_{Cp}) ppm.

Iodoferrocen (**58**)^[77]



Ferrocen (3.00 g, 16.1 mmol) wurde zusammen mit KO^tBu (0.21 g, 1.85 mmol) in THF (150 mL) gelöst und die Reaktionslösung auf $T = -78$ °C gekühlt. Anschließend wurde *tert*-Butyllithium (23.7 mL, 1.7 M in *n*-Pentan) tropfenweise hinzugefügt und die Reaktionsmischung für 2 h bei der angegebenen Temperatur gerührt. Anschließend wurde Iod (10.2 g, 40.3 mmol) vorsichtig hinzugefügt, 15 min bei $T = -78$ °C gerührt und danach langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde mit einer gesättigten Natriumthiosulfatlösung (100 mL) gewaschen und wiederholt mit Hexan (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Extrakte wurde im Vakuum eingengt und das Reaktionsgemisch über Kieselgel filtriert. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, konnte nicht-reagiertes Ferrocen durch Sublimation am Rotationsverdampfer (Wasserbadtemperatur: $T = 80$ °C) vom Produkt abgetrennt werden. **58** (0.60 g, 12%) wurde als brauner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.41 (t, J = 1.8 Hz, 2H, H_{Cp}), 4.19 (s, 5H, H_{Cp}), 4.15 (t, J = 1.8 Hz, 2H, H_{Cp}) ppm.

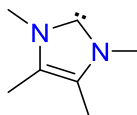
1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-thion^[56]



In ein Mikrowellengefäß wurden *N,N'*-Dimethylthioharnstoff (2.00 g, 20.0 mmol), Acetoin (1.86 g, 21.1 mmol) und ein Spatel Magnesiumsulfat mit 1-Hexanol (15 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde in der Mikrowelle (850 W) bei $T = 180\text{ °C}$ für 20 min gerührt. Anschließend wurde der entstandene farblose Feststoff filtriert, wiederholt mit kaltem Diethylether (3 x 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch das Produkt (1.63 g, 54%) als farbloser Feststoff erhalten werden konnte.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.54$ (s, 6H, N-CH₃), 2.08 (s, 6H, C-CH₃) ppm.

1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (X)^[56]

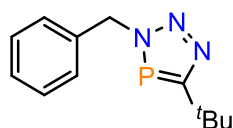


1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-thion (1.00 g, 6.40 mmol) und Kalium (0.63 g, 16.0 mmol) wurden mit 2-Methyl-THF (30 mL) versetzt und für 20 h bei $T = 100\text{ °C}$ gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und über eine Umkehrfritte filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der resultierende Feststoff im Vakuum getrocknet. **X** (0.62 g, 76%) wurde als leicht beiger Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, Benzol-*d*₆): $\delta = 3.37$ (s, 6H, N-CH₃), 1.58 (s, 6H, C-CH₃) ppm.

3.3.3 Synthese der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole

3-Benzyl-5-(*tert*-butyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol (**54**)^[31,79]

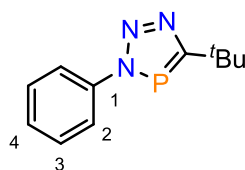


Die Darstellung von **54** erfolgte gemäß AAV2 ausgehend von Azid **52** (0.50 g, 3.80 mmol) und einem Überschuss **12** in THF (20 mL). **54** (825 mg, 94%) wurde als ein farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-*d*₂): δ = 7.39 - 7.32 (m, 5H, Phenyl), 5.69 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, Methylen), 1.43 (d, *J* = 1.8 Hz, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): δ = 170.7 ppm.

5-(*tert*-Butyl)-3-phenyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol (**55**)^[31]



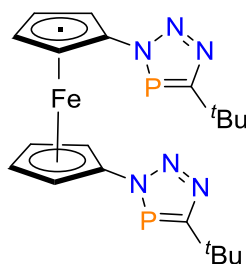
Die Darstellung von **55** erfolgte gemäß AAV2 ausgehend von Azid **53** (0.58 g, 4.87 mmol) und einem Überschuss **12** in THF (25 mL). **55** (0.95 g, 89%) wurde als ein farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-*d*₂): δ = 7.83 - 7.74 (m, 2H, 3-*H*), 7.53 - 7.48 (m, 2H, 2-*H*), 7.49 - 7.38 (m, 1H, 4-*H*), 1.51 (d, *J* = 1.5 Hz, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DCM-*d*₂): δ = 199.0 (d, *J* = 57.0 Hz, C=P), 141.6 (d, *J* = 10.8 Hz, C₁), 130.1 (C₃), 129.0 (C₄), 122.8 (d, *J* = 7.4 Hz, C₂), 35.8 (d, *J* = 15.7 Hz, C(CH₃)₃), 31.8 (d, *J* = 8.0 Hz, C(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): δ = 169.3 ppm.

1,1'-Bis-(5-tert-butyl-3H-1,2,3,4-triazaphospholo)ferrocen (57)^[34]



Die Darstellung von **57** erfolgte gemäß AAV2 ausgehend von Azid **56** (0.27 g, 1.00 mmol) und einem Überschuss **12** in THF (25 mL). **57** (0.34 g, 72%) wurde als ein rötlich-brauner Feststoff erhalten.

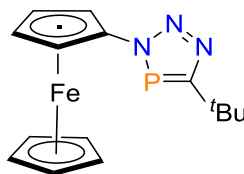
¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 4.91 (t, J = 2.0 Hz, 4H, H_{Cp}), 4.32 (t, J = 2.0 Hz, 4H, H_{Cp}), 1.46 (d, J = 1.2 Hz, 18H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, THF-*d*₈): δ = 198.5 (d, J = 55.4 Hz, C=P), 100.6 (d, J = 13.9 Hz, C_{Cp}-N), 70.2 (C_{Cp}), 66.5 (d, J = 5.1 Hz, C_{Cp}), 36.2 (d, J = 16.0 Hz, C(CH₃)₃), 31.93 (d, J = 7.7 Hz, C(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF-*d*₈): δ = 172.3 ppm.

ESI-TOF (m/z): 469.1123 g/mol (berechnet: 469.1122 g/mol) [M+H]⁺.

(5-*tert*-Butyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphospholo)ferrocen (60**)**



Die Darstellung von **60** erfolgte gemäß AAV2 ausgehend von Azid **59** (45.0 mg, 0.20 mmol) und einem Überschuss **12** in THF (25 mL). **60** (56.0 mg, 86%) wurde als ein rötlich-brauner Feststoff erhalten.

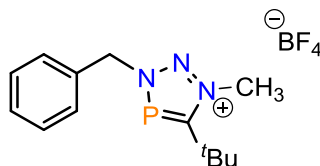
¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 4.90 (t, J = 1.9 Hz, 2H, Cp-TAP), 4.28 (t, J = 2.0 Hz, 2H, Cp-TAP), 4.16 (s, 5H, Cp), 1.46 (d, J = 1.4 Hz, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, THF-*d*₈): δ = 198.3 (d, J = 55.4 Hz, C=P), 99.1 (d, J = 13.8 Hz, C_{Cp}-N), 71.3 (C_{Cp}), 67.4 (d, J = 0.7 Hz, C_{Cp}), 64.5 (d, J = 4.6 Hz, C_{Cp}), 36.0 (d, J = 15.8 Hz, C(CH₃)₃), 31.8 (d, J = 7.7 Hz, C(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF-*d*₈): δ = 171.8 ppm.

3.3.4 Quaternisierung von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen

3-Benzyl-5-(*tert*-butyl)-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphospholen-1-ium Tetrafluoroborat (**61**)^[14,15]



Die Darstellung von **61** erfolgte gemäß AAV4 ausgehend von Triazaphosphol **54** (211 mg, 0.90 mmol) und Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat (161 mg, 1.08 mmol) in DCM (10 mL). **61** (283 mg, 93%) wurde als ein farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-*d*₂): δ = 7.60 - 7.42 (m, 5H, H_{Ar}), 5.74 (d, J = 6.0 Hz, 2H, Methylen), 4.53 (s, 3H, N-CH₃), 1.55 (d, J = 2.5 Hz, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DCM-*d*₂): δ = 191.4 (d, J = 63.9 Hz, C=P), 133.0 (d, J = 3.5 Hz, C_{Ar}), 130.7 (C_{Ar}), 130.7 (d, J = 1.7 Hz, C_{Ar}), 130.1 (C_{Ar}), 60.5 (d, J = 10.6 Hz, Methylen), 43.5 (N-CH₃), 35.6 (d, J = 11.3 Hz, C(CH₃)₃), 29.9 (d, J = 11.0 Hz, C(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): δ = 201.9 ppm.

¹⁹F-NMR (377 MHz, DCM-*d*₂): δ = -152.3 ppm.

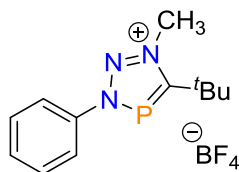
¹¹B-NMR (129 MHz, DCM-*d*₂): δ = -1.4 ppm.

ESI-TOF (m/z): 248.1340 g/mol (berechnet: 248.1311 g/mol) [M]⁺.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ = 2866 (N-CH₃), 1376 (C(CH₃)₃) cm⁻¹.

Elementaranalyse: berechnet für (C₁₃H₁₉N₃P₁B₁F₄): C 46.60, H 5.72, N 12.54; gefunden: C 44.09, H 5.824, N 10.70.

**3-Phenyl-5-(*tert*-butyl)-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphospholen-1-ium Tetrafluoroborat
(62)**



Die Darstellung von **62** erfolgte gemäß AAV4 ausgehend von Triazaphosphol **55** (493 mg, 2.25 mmol) und Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat (392 mg, 2.70 mmol) in DCM (20 mL). **62** (605 mg, 84%) wurde als ein farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-*d*₂): δ = 7.87 - 7.77 (m, 3H, *H*_{Ar}), 7.73 - 7.58 (m, 2H, *H*_{Ar}), 4.65 (d, *J* = 1.0 Hz, 3H, N-CH₃), 1.68 (d, *J* = 2.5 Hz, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DCM-*d*₂): δ = 192.7 (d, *J* = 64.3 Hz, C=P), 132.6 (d, *J* = 1.1 Hz, C_{Ar}), 131.0 (C_{Ar}), 123.1 (d, *J* = 7.3 Hz), 44.1 (N-CH₃), 36.0 (d, *J* = 11.2 Hz, C(CH₃)₃), 30.10 (d, *J* = 11.1 Hz, C(CH₃)₃) ppm.

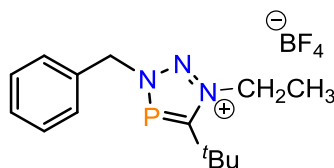
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): δ = 200.0 ppm.

¹⁹F-NMR (377 MHz, DCM-*d*₂): δ = -153.1, -153.2 (m) ppm.

¹¹B-NMR (129 MHz, DCM-*d*₂): δ = -1.5 ppm.

ESI-TOF (m/z): 234.1164 g/mol (berechnet: 234.1155 g/mol) [M]⁺.

3-Benzyl-5-(*tert*-butyl)-1-ethyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphospholen-1-ium Tetrafluoroborat (63)



Die Darstellung von **63** erfolgte gemäß AAV4 ausgehend von Triazaphosphol **54** (78.0 mg, 0.33 mmol) und Triethyloxonium-Tetrafluoroborat (76.2 mg, 0.40 mmol) in DCM (10 mL). **63** (100 mg, 82%) wurde als ein farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 7.56 - 7.40 (m, 5H, *H*_{Ar}), 5.76 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H), 4.81 (qd, *J* = 7.2, 0.5 Hz, 2H, CH₂CH₃), 1.66 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.54 (d, *J* = 2.5 Hz, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

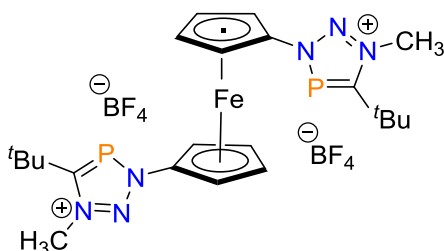
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 192.2 (d, *J* = 63.2 Hz, C=P), 134.4 (d, *J* = 3.3 Hz, C_{Ar}), 131.0 (C_{Ar}), 130.9 (d, *J* = 1.5 Hz, C_{Ar}), 130.5 (C_{Ar}), 60.7 (d, *J* = 10.7 Hz, Methylen), 52.9 (d, *J* = 0.5 Hz, N-CH₂CH₃), 36.0 (d, *J* = 11.6 Hz, C(CH₃)₃), 30.2 (d, *J* = 11.3 Hz, C(CH₃)₃), 15.6 (N-CH₂CH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 200.6 ppm.

¹⁹F-NMR (377 MHz, MeCN-*d*₃): δ = -151.6 ppm.

¹¹B-NMR (129 MHz, MeCN-*d*₃): δ = -1.2 ppm.

1,1'-Bis-(5-*tert*-butyl-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-1-ium)ferrocen Tetrafluoroborat (64)



Die Darstellung von **64** erfolgte gemäß AAV4 ausgehend von Triazaphosphol **57** (100 mg, 0.21 mmol) und Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat (66.3 mg, 0.45 mmol) in DCM (5 mL). **64** (135 mg, 94%) wurde als ein rötlich-brauner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 5.18 (t, J = 2.1 Hz, 4H, H_{Cp}), 4.66 (t, J = 2.1 Hz, 4H, H_{Cp}), 4.48 (d, J = 0.9 Hz, 6H, N-CH₃), 1.62 (d, J = 2.4 Hz, 18H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 191.5 (d, J = 47.5 Hz, C=P), 97.9 (C_{Cp}-N), 72.4 (C_{Cp}), 66.9 (C_{Cp}), 43.2 (N-CH₃), 35.1 (d, J = 11.0 Hz, C(CH₃)₃), 28.7 (d, J = 11.2 Hz, C(CH₃)₃) ppm.

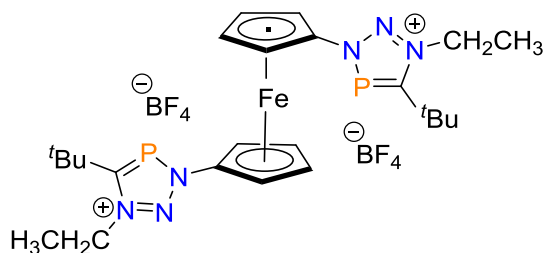
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 208.1 ppm.

¹⁹F-NMR (377 MHz, MeCN-*d*₃): δ = -148.7 ppm.

¹¹B-NMR (129 MHz, MeCN-*d*₃): δ = -1.2 ppm.

ESI-TOF (m/z): 249.0760 g/mol (berechnet: 249.0751 g/mol) [M]²⁺.

1,1'-Bis-(5-*tert*-butyl-1-ethyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-1-ium)ferrocen Tetrafluoroborat (65)



Die Darstellung von **65** erfolgte gemäß AAV4 ausgehend von Triazaphosphol **57** (81.6 mg, 0.17 mmol) und Triethyloxonium-Tetrafluoroborat (72.8 mg, 0.38 mmol) in DCM (5 mL). **65** wurde als ein rötlich-brauner Feststoff (105 mg, 86%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 5.19 (t, J = 2.0 Hz, 4H, H_{Cp}), 4.82 (qd, J = 7.2, 0.6 Hz, 2H, CH₂CH₃), 4.66 (t, J = 2.1 Hz, 4H, H_{Cp}), 1.71 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.63 (d, J = 2.5 Hz, 18H, C(CH₃)₃) ppm.

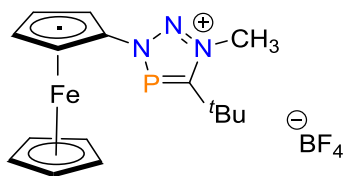
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 206.1 ppm.

¹⁹F-NMR (377 MHz, MeCN-*d*₃): δ = -150.3 - -152.7 (m) ppm.

¹¹B-NMR (129 MHz, MeCN-*d*₃): δ = -1.2 ppm.

ESI-TOF (m/z): 263.0926 g/mol (berechnet: 263.0908 g/mol) [M]²⁺.

(5-*tert*-Butyl-1-methy-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-1-ium)ferrocen Tetrafluoroborat (66)



Die Darstellung von **66** erfolgte gemäß AAV4 ausgehend von Triazaphosphol **60** (56.0 mg, 0.17 mmol) und Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat (25.3 mg, 0.20 mmol) in DCM (5 mL). **66** wurde als ein braun-violetter Feststoff (60.0 mg, 70%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-*d*₂): δ = 5.03 (t, J = 1.8 Hz, 2H, H_{Cp-N}), 4.54 (t, J = 1.7 Hz, 2H, H_{Cp-N}), 4.47 (s, 3H, N-CH₃), 4.34 (s, 5H, H_{Cp}), 1.63 (d, J = 2.4 Hz, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DCM-*d*₂): δ = 192.6 (d, J = 63.7 Hz, C=P), 96.8 (d, J = 11.4 Hz, C_{Cp-N}), 72.5 (C_{Cp}), 69.6 (C_{Cp}), 65.2 (d, J = 4.8 Hz, C_{Cp}), 43.8 (N-CH₃), 35.9 (d, J = 11.1 Hz, C(CH₃)₃), 30.0 (d, J = 11.0 Hz, C(CH₃)₃) ppm.

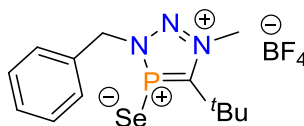
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): δ = 205.4 ppm.

¹⁹F-NMR (377 MHz, DCM-*d*₂): δ = -152.9 ppm.

¹¹B-NMR (129 MHz, DCM-*d*₂): δ = -2.5 ppm.

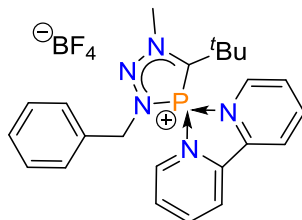
3.3.5 Reaktivitätsuntersuchungen an Triazaphospholeniumsalzen

3-Benzyl-5-(*tert*-butyl)-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphospholen-1-ium-4-selenid Tetrafluoroborat (**67**)



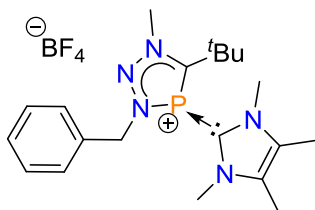
Verbindung **61** (30.0 mg, 0.09 mmol) wurde zusammen mit rotem Selen (35.3 mg, 0.45 mmol) mit Dichlormethan (3 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für insgesamt drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die Reaktionstemperatur auf $T = 60\text{ °C}$ erhöht. **67** konnte nicht erhalten werden.

Vorgeschlagene Struktur von **68**



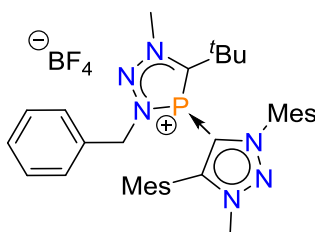
Verbindung **61** (30.0 mg, 0.09 mmol) wurde in Dichlormethan (3 mL) gelöst und es wurde Bipyridin (14.0 mg, 0.09 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde zunächst bei Raumtemperatur für eine Stunde und anschließend über Nacht bei $T = 60\text{ °C}$ gerührt. **68** konnte nicht erhalten werden.

Vorgeschlagene Struktur von 69



In einem J-Young-NMR-Rohr wurde **61** (20.0 mg, 0.06 mmol) in THF (0.8 mL) bei Raumtemperatur gelöst und anschließend 1,3,4,5-Tetramethyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol (10.8 mg, 0.06 mmol) hinzugefügt. **69** konnte nicht erhalten werden.

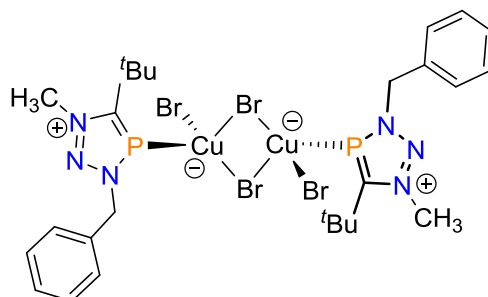
Vorgeschlagene Struktur von 70



Eine Mischung von 1,4-Dimesityl-3-methyl-1*H*-1,2,3-triazol-3-iumiodid (40.0 mg, 0.09 mmol) und KHMDS (17.9 mg, 0.09 mmol) wurde auf $T = -78$ °C gekühlt. Anschließend wurde THF (3 mL) langsam hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 10 min bei der angegebenen Temperatur gerührt. **61**, gelöst in THF (3 mL), wurde tropfenweise hinzugefügt und die Reaktionslösung unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand erst mit THF (2 mL) und dann mit *n*-Pentan (3 x 3 mL) gewaschen. **70** konnte nicht erhalten werden.

3.3.6 Koordinationschemie der Triazaphospholeniumsalze

Bis-(3-benzyl-5-tert-butyl-1-methyl-4H-1,2,3λ⁵,4-triazaphospholen-1-ium-4-yl)-(di-μ-bromo)-dibromodikupfer(I) (72)^[14,15]



Die Darstellung von **72** erfolgte gemäß AAV5, ausgehend von **61** (20.0 mg, 0.06 mmol) und CuBr · SMe₂ (24.5 mg, 0.12 mmol) in THF (3 mL). **72** wurde als gelber Feststoff und, gemäß der ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie, quantitativ erhalten.

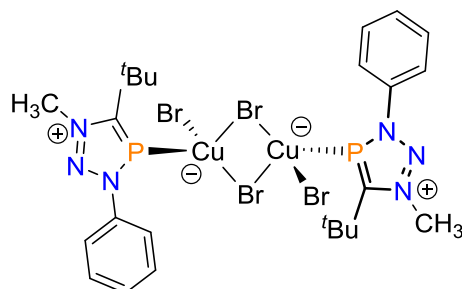
¹H-NMR (400 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 7.56 - 7.47 (m, 5H, H_{Ar}), 5.76 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H, Methylen), 4.46 (d, *J* = 1.0 Hz, 3H, N-CH₃), 1.54 (d, *J* = 2.4 Hz, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 191.8 (d, *J* = 63.6 Hz, C=P), 134.4 (d, *J* = 3.1 Hz), 131.0 (C_{Ar}), 130.8 (d, *J* = 1.5 Hz, C_{Ar}), 130.4 (C_{Ar}), 60.5 (d, *J* = 10.2 Hz, Methylen), 44.1 (N-CH₃), 36.0 (d, *J* = 11.4 Hz, C(CH₃)₃), 29.8 (d, *J* = 11.0 Hz, C(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 202.0 ppm.

Elementaranalyse berechnet für C₂₆H₃₈P₂N₆Cu₂Br₄: C 33.11, H 4.06, N 8.91; gefunden: C 30.61, H 3.92, N 8.85.

Bis-(3-phenyl-5-*tert*-butyl-1-methyl-4*H*-1,2,3λ⁵,4-triazaphospholen-1-ium-4-yl)-(di-μ-bromo)-dibromodikupfer(I) (73)



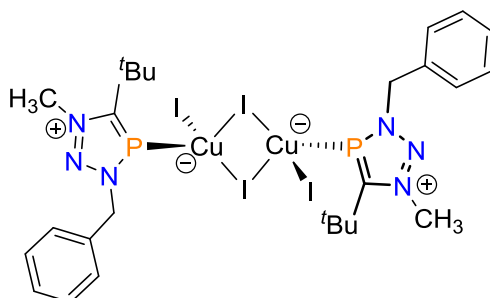
Die Darstellung von **73** erfolgte gemäß AAV5, ausgehend von **62** (30.0 mg, 0.09 mmol) und CuBr · SMe₂ (38.4 mg, 0.19 mmol) in THF (3 mL). **73** wurde als gelber Feststoff und, gemäß der ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie, quantitativ erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 7.87 - 7.82 (m, 2H, H_{Ar}), 7.71 - 7.65 (m, 3H, H_{Ar}), 4.58 (d, *J* = 1.1 Hz, 3H, N-CH₃), 1.65 (d, *J* = 2.5 Hz, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 191.7 (d, *J* = 61.2 Hz, C=P), 139.6 (C_{Ar}), 132.8 (C_{Ar}), 131.5 (C_{Ar}), 123.4 (d, *J* = 7.3 Hz, C_{Ar}), 44.4 (N-CH₃), 36.1 (d, *J* = 11.2 Hz, C(CH₃)₃), 29.8 (d, *J* = 11.1 Hz, C(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 199.8 ppm.

Bis-(3-benzyl-5-*tert*-butyl-1-methyl-4*H*-1,2,3λ⁵,4-triazaphospholen-1-ium-4-yl)-(di-μ-iodo)-diiododikupfer(I) (74)



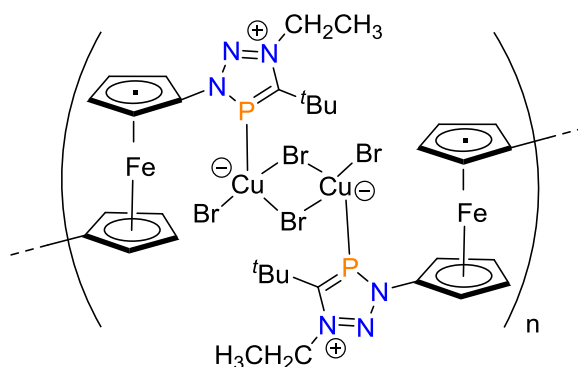
Die Darstellung von **74** erfolgte gemäß AAV5, ausgehend von **61** (30.0 mg, 0.09 mmol) und CuI · SMe₂ (34.1 mg, 0.18 mmol) in THF (3 mL). **74** wurde als gelber Feststoff und, gemäß der ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie, quantitativ erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 7.56 - 7.44 (m, 5H, H_{Ar}), 5.76 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H, Methylen), 4.46 (d, *J* = 1.0 Hz, 3H, N-CH₃), 1.54 (d, *J* = 2.4 Hz, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 192.0 (d, *J* = 63.0 Hz, C=P), 134.4 (C_{Ar}), 131.0 (C_{Ar}), 130.9 (C_{Ar}), 130.4 (C_{Ar}), 60.5 (d, *J* = 10.5 Hz, Methylen), 44.1 (N-CH₃), 36.0 (d, *J* = 11.4 Hz), 29.8 (d, *J* = 10.9 Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 190.5 ppm.

Vorgeschlagene Struktur von 75



Die Darstellung von **75** erfolgte gemäß AAV5, ausgehend von **65** (20.0 mg, 0.03 mmol) und CuBr · SMe₂ (23.5 mg, 0.12 mmol) in einer Mischung von THF und Acetonitril (1:1, 3 mL). **75** wurde als brauner, unlöslicher Feststoff erhalten. Eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie war nicht möglich.

3.4 Literaturverzeichnis

- [1] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466.
- [2] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [3] A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913–921.
- [4] A. J. Arduengo III, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3209–3210.
- [5] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162–2187.
- [6] D. Bourissou, O. Guerret, P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.
- [7] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- [8] N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, J. L. Hedrick, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5813–5840.
- [9] V. Nair, S. Vellalath, B. P. Babu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2691–2698.
- [10] C. Grondal, M. Jeanty, D. Enders, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 167–178.
- [11] B. E. Maryanoff, R. Hutchins, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3475–3480.
- [12] S. Fleming, M. K. Lupton, K. Jekot, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2534–2540.
- [13] D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1087–1094.
- [14] M. Papke, L. Dettling, J. A. W. Sklorz, D. Szieberth, L. Nyulászi, C. Müller, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 16706–16712.
- [15] M. Papke, L. Dettling, J. A. W. Sklorz, D. Szieberth, L. Nyulászi, C. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16484–16489.
- [16] D. Gudat, *Topics in Heterocyclic Chemistry: Phosphorus Heterocycles II*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, **2010**.
- [17] L. Rosenberg, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 606–626.
- [18] L. D. Hutchins, R. T. Paine, C. F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4521–4523.
- [19] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367–382.
- [20] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 383–394.
- [21] J. Nickolaus, D. A. Imbrich, S. H. Schlindwein, A. H. Geyer, M. Nieger, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3071–3080.
- [22] P. Mathew, A. Neels, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13534–13535.
- [23] G. Guisado-Barrios, J. Bouffard, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759–4762.
- [24] S. Hohloch, C.-Y. Su, B. Sarkar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3067–3075.
- [25] L. Suntrup, S. Hohloch, B. Sarkar, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18009–18018.

- [26] L. Suntrup, S. Klenk, J. Klein, S. Sobottka, B. Sarkar, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5771–5783.
- [27] D. Schweinfurth, N. Deibel, F. Weisser, B. Sarkar, *Nachr. Chem.* **2011**, *59*, 937–941.
- [28] K. F. Donnelly, A. Petronilho, M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1145–1159.
- [29] B. Schulze, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2522–2571.
- [30] Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, A. Muench, G. Becker, *Chem. Commun.* **1984**, 1634–1635.
- [31] J. A. W. Sklorz, S. Hoof, N. Rades, N. De Rycke, L. Könczöl, D. Szieberth, M. Weber, J. Wiecko, L. Nyulászi, M. Hissler, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11096–11109.
- [32] F. Otón, A. Espinosa, A. Tárraga, C. Ramírez de Arellano, P. Molina, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5742–5752.
- [33] H. Keipour, A. Jalba, L. Delage-Laurin, T. Ollevier, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 3000–3010.
- [34] S. L. Choong, A. Nafady, A. Stasch, A. M. Bond, C. Jones, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7775–7780.
- [35] M. Roemer, C. A. Nijhuis, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11815–11818.
- [36] M. Kleoff, *Masterarbeit* **2018**, Freie Universität Berlin.
- [37] A. Bolje, S. Hohloch, J. Kosmrlj, B. Sarkar, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15983–15993.
- [38] J. A. W. Sklorz, *PhD Thesis* **2016**, Freie Universität Berlin.
- [39] C. J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A. J. Robertson, Y. Zhou, *Green Chem.* **2003**, *5*, 143–152.
- [40] L. Weber, H. Kuhtz, L. Böhling, A. Brockhinke, A. Chrostowska, A. Dargelos, A. Mazière, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10440–10452.
- [41] J. A. W. Sklorz, S. Hoof, M. G. Sommer, F. Weißer, M. Weber, J. Wiecko, B. Sarkar, C. Müller, *Organometallics* **2014**, *33*, 511–516.
- [42] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799–3810.
- [43] T. A. Van Der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, P. Ros, E. J. Baerends, C. H. Stam, M. Konijn, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 765–776.
- [44] R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *Chem. Asian. J.* **2007**, *2*, 1555–1567.
- [45] Z. Kelemen, R. Streubel, L. Nyulászi, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 41795–41802.
- [46] P. von Ragué Schleyer, F. Pühlhofer, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2873–2876.
- [47] Z. Yacob, J. Liebscher, *Top. Heterocycl. Chem.* **2015**, *40*, 167–210.
- [48] S. Burck, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 315–321.
- [49] C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6241–6245.

- [50] C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5214–5225.
- [51] G. Pfeifer, P. Ribagnac, X.-F. Le Goff, J. Wiecko, N. Mézailles, C. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 240–249.
- [52] G. Pfeifer, *PhD Thesis* **2017**, Freie Universität Berlin.
- [53] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter: Berlin, New York, **2007**.
- [54] A. Krüger, M. Albrecht, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 1113–1117.
- [55] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *6*, 561–562.
- [56] M. B. Ansell, D. E. Roberts, F. G. N. Cloke, O. Navarro, J. Spencer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5578–5582.
- [57] G. Guisado-Barrios, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 3236–3244.
- [58] L. Baptista de Oliveira Freitas, P. Eisenberger, C. M. Crudden, *Organometallics* **2013**, *32*, 6635–6638.
- [59] D. Mendoza-Espinosa, R. González-Olvera, G. E. Négron-Silva, D. Angeles-Beltrán, O. R. Suárez-Castillo, A. Álvarez-Hernández, R. Santillan, *Organometallics* **2015**, *34*, 4529–4542.
- [60] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235–1257.
- [61] M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, K. Sukumar Varma, *Polymer* **1996**, *37*, 4629–4631.
- [62] M. H. Habicht, F. Wossidlo, T. Bens, E. A. Pidko, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 944–952.
- [63] C. Müller, E. A. Pidko, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8803–8807.
- [64] M. Papke, *Masterarbeit* **2015**, Freie Universität Berlin.
- [65] E. C. Alyea, G. Ferguson, J. Malito, B. Ruhl, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3719–3720.
- [66] G. A. Bowmaker, J. D. Cotton, P. C. Healy, J. D. Kildea, S. Bin Silong, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1462–1466.
- [67] J. I. van der Vlugt, E. A. Pidko, D. Vogt, M. Lutz, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7513–7515.
- [68] 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.
- [69] M. Ghalib, P. G. Jones, C. Schulzke, D. Szieberth, L. Nyulászi, J. W. Heinicke, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2117–2127.
- [70] R. F. W. Bader, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9–15.

- [71] S. Burck, J. Daniels, T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, 631, 1403–1412.
- [72] S. E. Manahan, R. T. Iwamoto, *J. Electroanal. Chem.* **1967**, 14, 213–217.
- [73] D. S. Gill, D. Rana, R. Gupta, *Z. Phys. Chem.* **2008**, 222, 1039–1047.
- [74] O. Green, B. A. Gandhi, J. N. Burstyn, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5704–5714.
- [75] D. S. Gill, D. S. Rana, S. P. Jauhar, *Z. Phys. Chem.* **2011**, 225, 69–77.
- [76] R. C. Walroth, J. W. H. Uebler, K. M. Lancaster, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 9864–9867.
- [77] C. Pardin, I. Roy, W. D. Lubell, J. W. Keillor, *Chem. Biol. Drug Des.* **2008**, 72, 189–196.
- [78] J. Andersen, U. Madsen, F. Björkling, X. Liang, *Synlett* **2005**, 2209–2213.
- [79] L. Dettling, *Bachelorarbeit* **2017**, Freie Universität Berlin.

Kapitel 4

Ionische 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole - Synthese und Koordinationschemie

4.1 Einleitung

Basierend auf den Ergebnissen der Quaternisierung von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen (Kapitel 3) wird evaluiert, ob durch einen Austausch der Phenyl- bzw. der Benzylsubstituenten in 3-Position des Triazaphosphols mit einer Pyridinfunktion die Synthese kationischer 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholsysteme möglich ist. Hierbei wäre es insbesondere interessant zu untersuchen, an welcher Position des Moleküls sich Quaternisierungsreaktionen durchführen lassen (Abbildung 40). Aufgrund der unterschiedlichen Nucleophilie der Stickstoffatome sollte darüber hinaus eine stufenweise Quaternisierung möglich sein. Inwiefern sich die Koordinationschemie der neuartigen Verbindungen von den Neutralverbindungen und den Triazaphospholeniumsalzen unterscheidet wird anschließend untersucht.

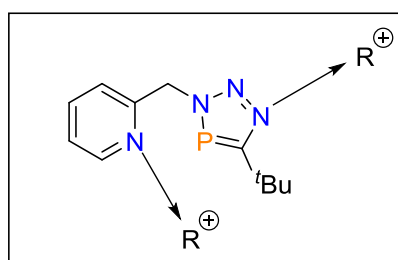
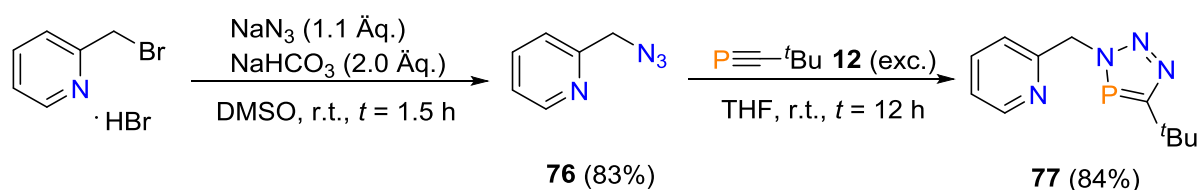


Abbildung 40: Mögliche Positionen für Quaternisierungsreaktionen.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

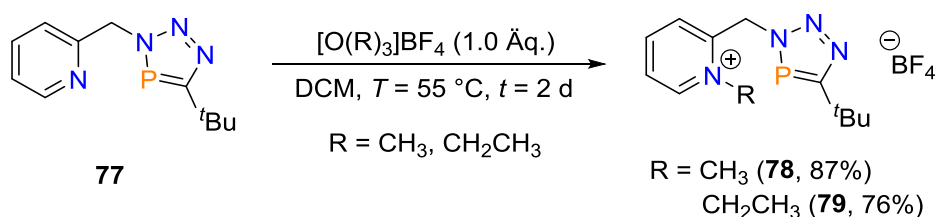
4.2.1 Synthese ionischer 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole

Ausgangspunkt für die Quaternisierungsreaktionen ist das literaturbekannte 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivat **77**, welches über das 2-(Azidomethyl)pyridin **76** synthetisiert wurde und eine typische Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 172.4$ ppm zeigt (Schema 68).^[1-5]



Schema 68: Darstellung von Azid **76** und anschließende Cycloadditionsreaktion zu **77**.

Analog zu den beschriebenen Reaktionen zur Quaternisierung (Kapitel 3) wurde Verbindung **77** sowohl mit der Methyl- als auch mit der Ethylvariante des bekannten Meerweinsalzes zur Reaktion gebracht (Schema 69). Nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen lässt sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils die Bildung einer neuen Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 178.4$ ppm (**78**) bzw. $\delta = 178.0$ ppm (**79**) beobachten. Dies entspricht einer minimalen Entschirmung und Verschiebung um $\Delta\delta \approx 6.0$ ppm verglichen mit Edukt **77**. Nach der Produktaufreinigung analog zu den Triazaphospholeniumsalzen (Kapitel 3) durch Waschen mit Diethylether wurden **78** und **79** als farblose Feststoffe in guten Ausbeuten (**78**: 87%; **79**: 76%) erhalten.



Schema 69: Quaternisierung von **77** mit unterschiedlichen Meerweinsalzen.

Im Unterschied zu der Situation in den Benzyl- bzw. Phenyl-substituierten Verbindungen **61-63** (Kapitel 3) lassen die Interpretationen der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren den Schluss zu, dass keine Alkylierung der jeweiligen Triazaphospholeinheit stattgefunden hat. Andernfalls w\u00fcrde dies mit erheblich st\u00e4rkeren Entsch\u00fcmungen und chemischen Verschiebungen der Resonanzen zu h\u00f6heren ppm-Werten einhergehen.^[6,7] Die weiteren NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Produkte zeigen im ^1H -NMR-Spektrum im Vergleich von **78** zum Startmaterial eine weitere Resonanz f\u00fcr die eingef\u00fchrte CH_3 -Gruppe im aliphatischen Bereich (Abbildung 41) und best\u00e4tigen zudem die Anwesenheit des BF_4 -Gegenions im ^{19}F - bzw. ^{11}B -NMR-Spektrum. Mittels ESI-TOF-Massenspektrometrie werden **78** und **79** ebenfalls erfolgreich nachgewiesen.

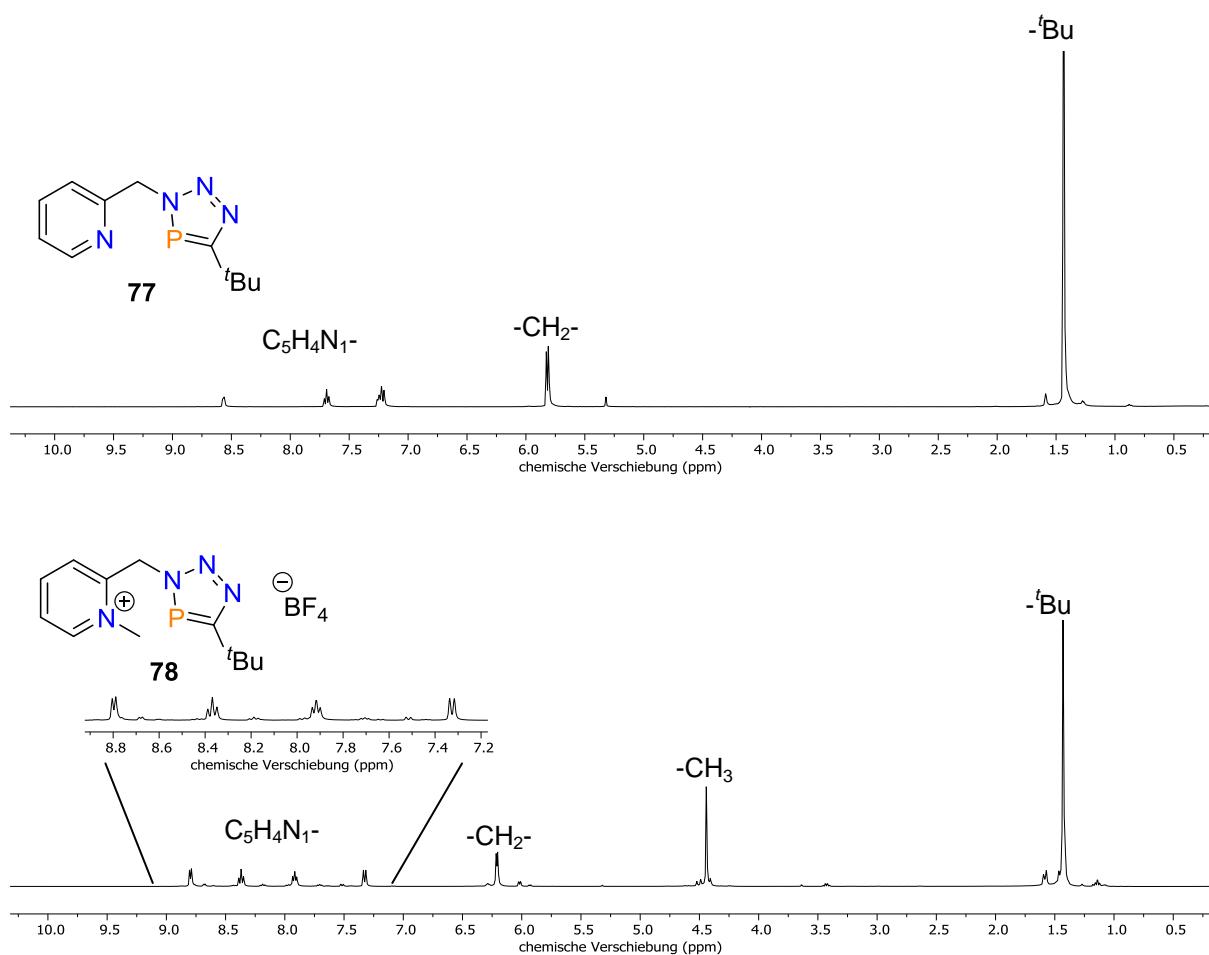


Abbildung 41: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **77** (in $\text{DCM-}d_2$) und **78** (in $\text{DCM-}d_2$).

Die Bestätigung der Annahme, dass keine Alkylierung der Triazaphospholeinheiten stattgefunden hat, gelang durch die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle von **79**, die durch Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Lösung von **79** in THF erhalten wurden. Die entsprechende Molekülstruktur im Kristall ist mit einer Auswahl an Bindungslängen und -winkeln in Abbildung 42 dargestellt.

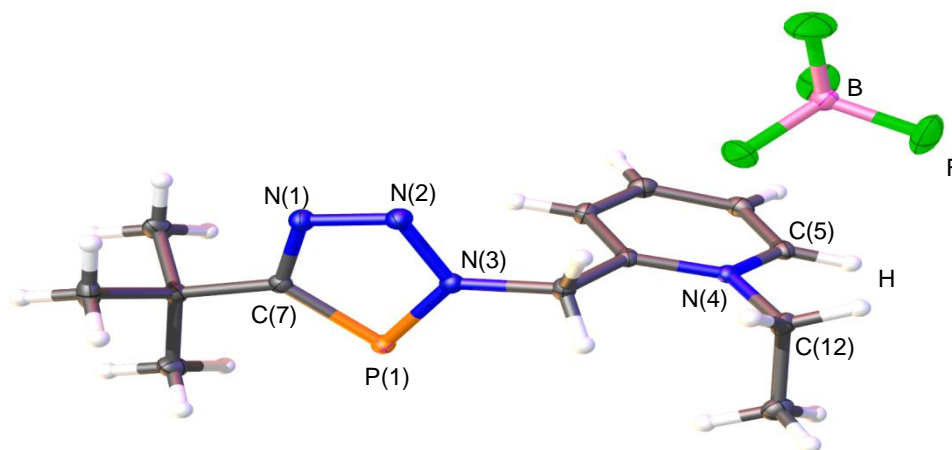


Abbildung 42: Molekülstruktur von **79** im Kristall.

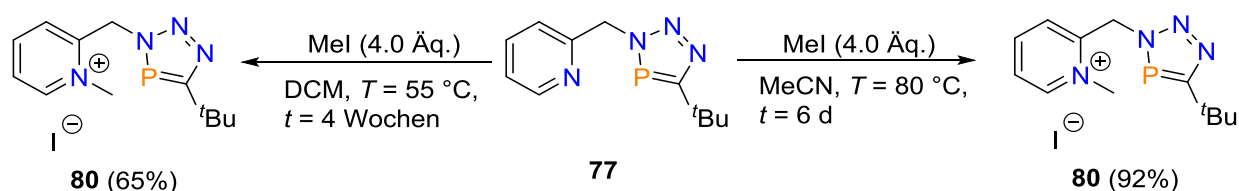
Die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P(1)-N(3): 1.6908(11), P(1)-C(7): 1.7205(12), N(3)-N(2): 1.3531(14), N(1)-N(2): 1.3040(15), N(4)-C(5): 1.3517(16), N(4)-C(12): 1.4926(15); N(3)-P(1)-C(7): 86.33(5), N(1)-N(2)-N(3): 110.59(10).

Wie aus Abbildung 42 eindeutig ersichtlich ist, wurde das Pyridinstickstoffatom N(4) quaternisiert. Der fünfgliedrige Heterocyclus ist planar und weist vergleichbare Bindungslängen und -winkel wie andere neutrale 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole auf.^[4,8] Die P(1)-C(7)-Bindungslänge von 1.7205(12) Å liegt zwischen den Werten einer P-C-Einfachbindung (PPh₃: 1.83 Å)^[9] und einer P=C-Doppelbindung ((Diphenylmethyl)- (mesityl)phosphan, MesP=CPh₂: 1.692 Å).^[10] Der N(3)-P(1)-C(7)-Winkel (86.33(5)°) ist annähernd 90° groß, was ebenfalls typisch für neutrale Triazaphosphole ist.^[4,8] Obwohl die Pyridineinheit mit einer Ethylgruppe quaternisiert wurde, sind die Bindungslängen und -winkel des Heterocyclus vergleichbar mit denen in Pyridyl-substituierten Neutralverbindungen.^[4,8]

Wie bereits angenommen, zeigt die Alkylierung des Pyridinstickstoffatoms in der Tat, dass die Nukleophilie des Pyridins ($k_B = 2.5 \cdot 10^{-9}$ ^[11], $pK_B = 8.8$ ^[12]) größer ist als die der Stickstoffatome der Triazaphospholeinheit. Dadurch verläuft formal die nukleophile Substitutionsreaktion mit Alkylierungsreagenzien bevorzugt am Pyridinstickstoff und nicht an den Stickstoffatomen des Triazaphosphols. Für die Konstitutionsisomere der 1,2,3,4-Triazaphosphole, die 1,2,4,3-Triazaphosphole, konnten bereits ähnliche Aussagen bezüglich der geringen Basizität der Stickstoffatome im Heterocyclus getroffen werden.^[13]

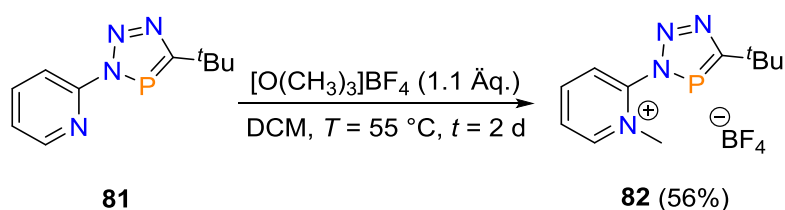
Das gleiche Ergebnis lässt sich zudem für die Reaktion von **77** mit dem Alkylierungsreagenz Methyljodid erzielen (Schema 70). Auch durch die Verwendung eines großen Überschusses an Methyljodid wird ausschließlich die Methylierung des Pyridins

und keine Reaktion am Triazaphosphol beobachtet, was erneut durch die geringe Nukleophilie der Stickstoffatome des Triazaphosphols erklärt werden kann. Im Unterschied dazu werden die fünfgliedrigen Heterocyclen der CH-analogen 1,2,3-Triazole mit Methyljodid methyliert und bilden entsprechende Triazoliumsalze.^[14–16] Es zeigt sich, dass eine Adaptierung der bisher verwendeten Reaktionsbedingungen (DCM, $T = 55\text{ °C}$) mit einer längeren Reaktionszeit von vier Wochen und mit einer vergleichsweise geringen Ausbeute von **80** (65%) einhergeht. Die Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel und die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $T = 80\text{ °C}$ führt zu einer verkürzten Reaktionszeit von sechs Tagen und zu einer sehr guten Ausbeute (92%) von **80** (Schema 70). Die NMR-spektroskopische sowie massenspektrometrische Charakterisierung bestätigt die erfolgreiche Synthese von **80**. Im Vergleich zu **78** zeigt sich eine ähnliche chemische Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (**80**: $\delta = 177.4\text{ ppm}$). Die Verwendung von Methyljodid sowohl als Reagenz als auch als Lösungsmittel könnte zu einer weiteren Verkürzung der Reaktionszeit führen, was innerhalb dieser Dissertation jedoch nicht untersucht wurde.



Schema 70: Synthese von **80** unter Verwendung von MeI.

Ausgehend vom bereits zur Verfügung gestellten Triazaphosphol **81** lässt sich zudem Verbindung **82** aus der Reaktion von **81** mit Trimethyloxonium-Tetrafluorborat synthetisieren (Schema 71). Die Adaptierung der Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **78** führt allerdings nur zu einer moderaten Ausbeute von 56% für **82**, da der Reaktionsverlauf mit der Bildung von Zersetzungsprodukten einhergeht. Die Verwendung niedriger Temperaturen oder eine Verkürzung der Reaktionszeit könnte zu einer verbesserten Ausbeute führen. Trotzdem war eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie möglich, wodurch die erfolgreiche Synthese von **82** bestätigt werden kann.



Schema 71: Synthese von **82**.

4.2.2 DFT-Analyse

Um einen besseren Einblick in die elektronischen Eigenschaften der ionischen 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole zu erhalten, wurden DFT-Berechnungen mit dem B3LYP-Hybridfunktional (B3LYP-D3, def2-TZVP) an geometrieoptimierten Strukturen von **77** und **79⁺** durchgef\u00fchrt. Die entsprechenden Grenz molekulorbitale sind in Abbildung 43 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Funktionalisierung des Pyridins bereits einen erheblichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Triazaphosphols hat.

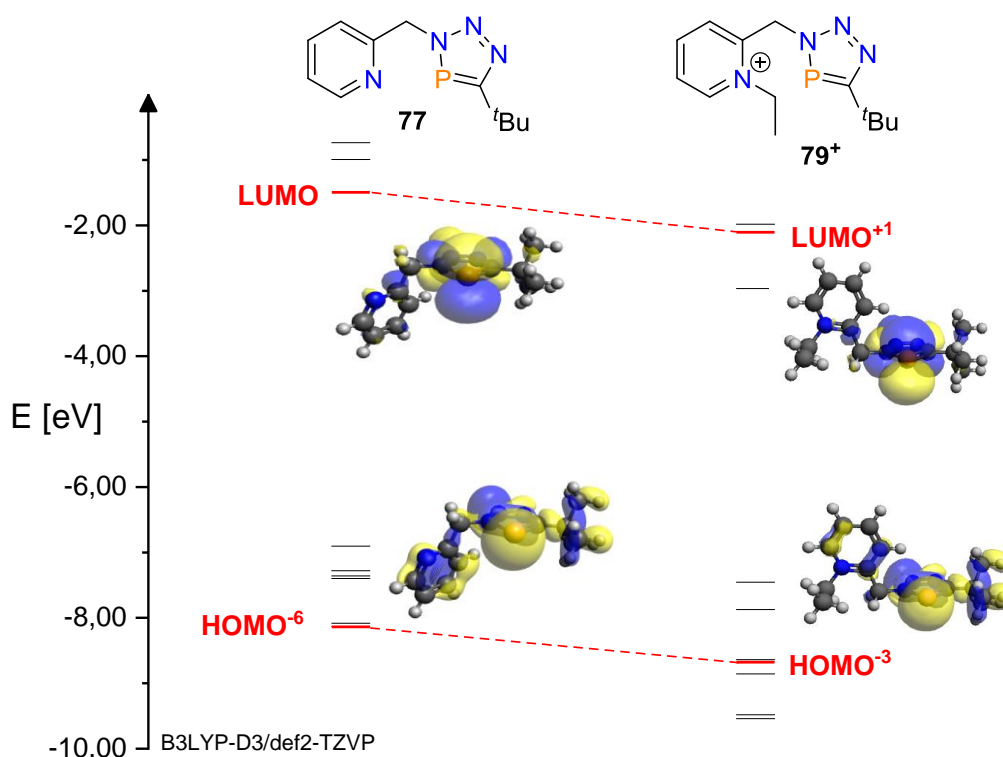
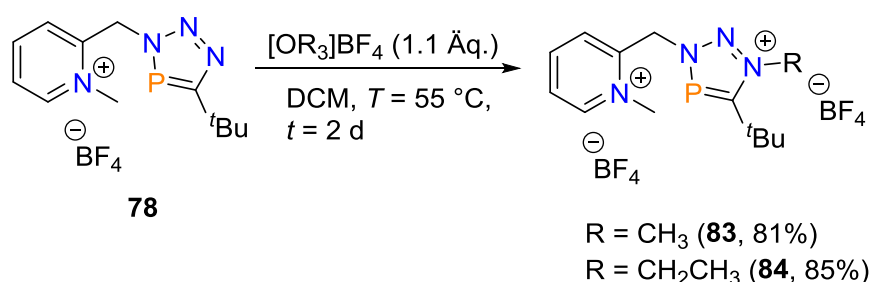


Abbildung 43: Vergleich ausgew\u00e4hlter Grenz molekulorbitale von **77** (links) und dem ionischen 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphol **79⁺** (rechts). Die Energieniveaus von LUMO⁺¹, LUMO, HOMO⁻³ und HOMO⁻⁶ sind rot eingef\u00e4rbt und die dazugeh\u00f6rigen Grenz molekulorbitale grafisch dargestellt (B3LYP-D3/def2-TZVP).

Wie bereits MÜLLER *et al.* für **77** zeigten, wird die π -Akzeptor-Eigenschaft von **77** über das Phosphoratom beschrieben.^[4,17] Im Vergleich dazu kann im energetisch niedriger liegenden LUMO⁺¹ von **79**⁺ ein großer Koeffizient mit π -Symmetrie am Phosphoratom beobachtet werden. Dies impliziert bessere π -Akzeptor-Eigenschaften von **79**⁺ gegenüber **77**. Der Vergleich des HOMO⁻⁶ (**77**) und des HOMO⁻³ (**79**⁺), die jeweils die freien Elektronenpaare am Phosphor- und am N(2)-Stickstoffatom repräsentieren, zeigt aufgrund des energetisch höher liegenden HOMO⁻⁶ bessere σ -Donor-Eigenschaften für **77**. Inwiefern sich diese Erkenntnisse auf die Koordinationschemie der kationischen im Vergleich zu den neutralen Triazaphospholen auswirken, wird zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert.

4.2.3 Synthese von Dikationen durch Quaternisierung

Wie bereits beschrieben, führt der stöchiometrische Zusatz von Meerweinsalz zu **77** ausschließlich zur Quaternisierung des Pyridinstickstoffatoms. Es stellte sich allerdings die Frage, ob durch die Verwendung eines Überschusses an Meerweinsalz auch das nukleophilste Stickstoffatom der Triazaphospholeinheit alkyliert wird und so dikationische Verbindungen synthetisiert werden können. Aus diesem Grund wurde **78** mit einem leichten Überschuss an Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat umgesetzt und der Reaktionsverlauf mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie kontrolliert (Schema 72). Nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen zeigt sich im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum die Bildung einer neuen Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 212.2$ ppm. Dieser NMR-Bereich ($\delta \approx 200$ ppm) ist charakteristisch für die quaternisierten Triazaphosphole und konnte bereits in den Fällen der Benzyl- und Phenyl-substituierten Triazaphospholeniumsalze **61** und **62** (Kapitel 3) bestimmt werden.^[6,7] Nach wiederholtem Waschen mit Diethylether wurde **83** in einer guten Ausbeute von 81% isoliert und mittels NMR-Spektroskopie sowie ESI-TOF-Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert.



Schema 72: Darstellung der Dikationen **83** und **84**.

Im aliphatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums lässt sich im Vergleich mit dem Edukt **78** erneut nur eine einzige weitere Resonanz für die Einführung der zweiten Methylgruppe in **83** erkennen (Abbildung 44).

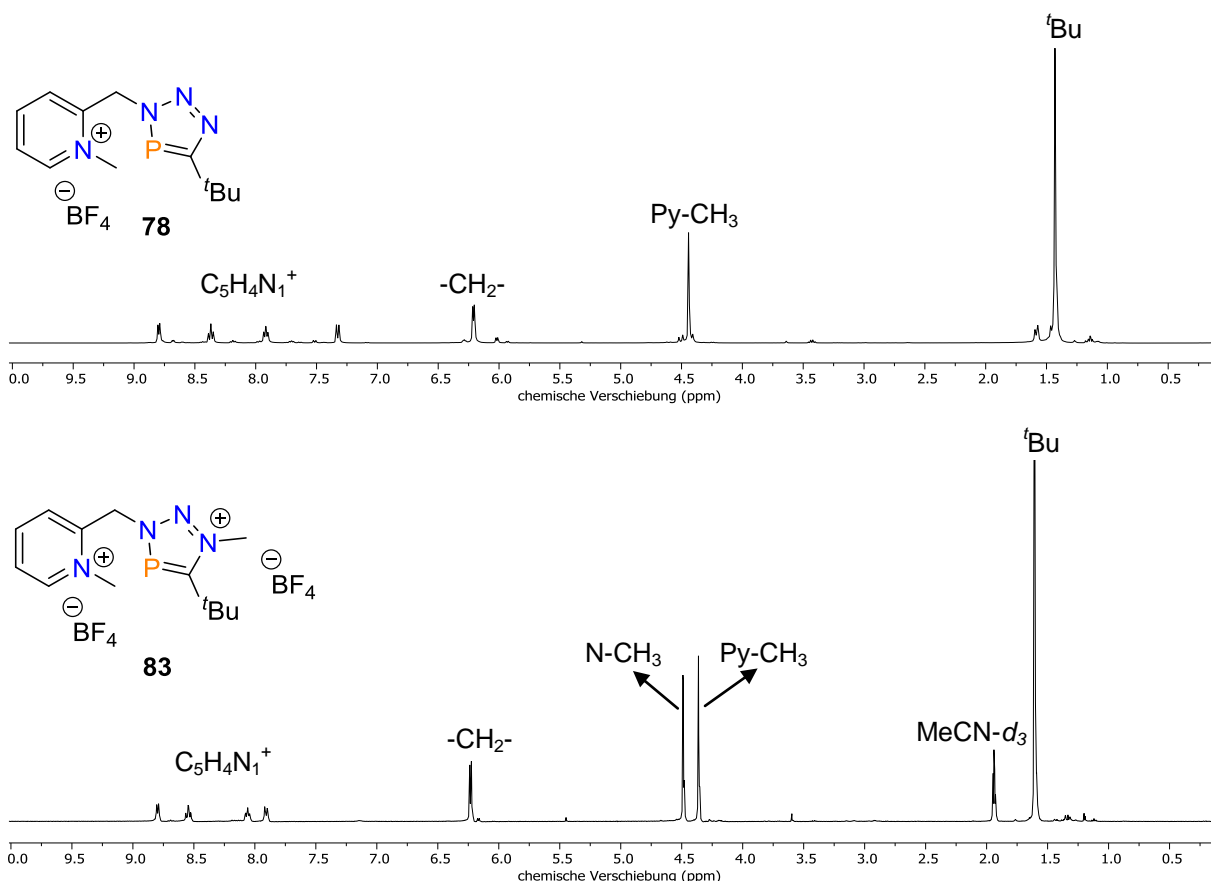
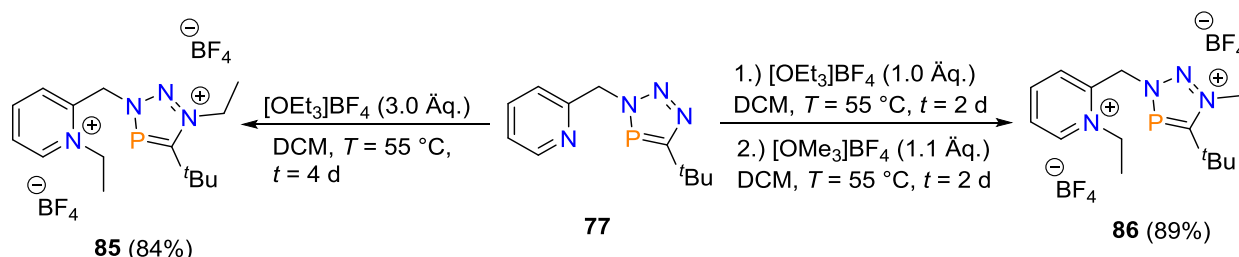


Abbildung 44: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **78** (in $\text{DCM-}d_2$) und **83** (in $\text{MeCN-}d_3$).

83 entsteht auch direkt aus der Reaktion des 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphols **77** mit zwei Äquivalenten Meerweinsalz, wobei die Reaktionszeit bei $T = 55\text{ }^\circ\text{C}$ insgesamt vier Tage beträgt. Ausgehend von **78** wird durch die Verwendung der Ethyl-Variante des Meerweinsalzes das Methyl-Ethyl-Dikation **84** dargestellt und in einer guten Ausbeute von 85% erhalten (Schema 72). Verbindung **84** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 210.5\text{ ppm}$, was verglichen mit dem Edukt erneut einer starken Entschirmung und einer chemischen Verschiebung um $\Delta\delta \approx 40\text{ ppm}$ entspricht. Die massenspektrometrische Untersuchung bestätigt die erfolgreiche Synthese von **84**.

Des Weiteren lassen sich auf die gleiche Art und Weise die Dikationen **85** und **86** ausgehend von **77** bzw. **79** in guten Ausbeuten (**85**: 84%; **86**: 89%) synthetisieren (Schema 73) und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisieren.

Im jeweiligen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen **85** ($\delta = 210.1$ ppm) und **86** ($\delta = 212.1$ ppm) Resonanzen bei vergleichbaren chemischen Verschiebungen, wie sie bereits für die Dikationen **83** und **84** erhalten wurden.



Schema 73: Synthese der Dikationen **85** und **86**.

Im Falle der Verbindung **85** ist es gelungen geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse durch Abkühlen einer gesättigten Lösung von **85** in Acetonitril auf $T = -21^\circ\text{C}$ zu erhalten. Die entsprechende Molekülstruktur im Kristall ist mit einer Auswahl an Bindungslängen und -winkeln in Abbildung 45 dargestellt. Der besseren Übersicht halber sind die BF_4 -Gegenionen, von denen eines fehlgeordnet ist, nicht abgebildet.

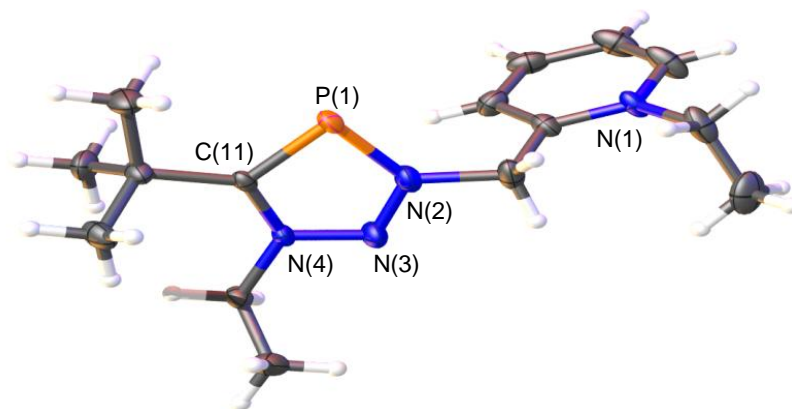


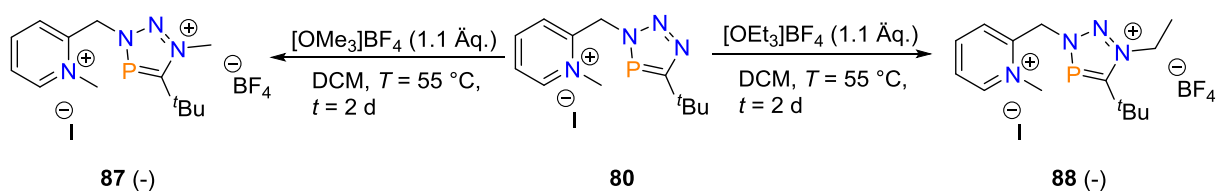
Abbildung 45: Molekülstruktur von **85** im Kristall.

Die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Zwei BF_4 -Gegenionen sind der Übersicht halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): P(1)-N(2): 1.704(3), P(1)-C(11): 1.714(3), N(4)-N(3): 1.317(4), N(3)-N(2): 1.316(4), N(1)-C(6): 1.497(5); N(2)-P(1)-C(11): 86.47(14).

Wie aus Abbildung 45 eindeutig ersichtlich ist, sind sowohl das Pyridinstickstoffatom (N(1)) als auch das nukleophilste Stickstoffatom des Triazaphosphols (N(4)) quaternisiert. Die strukturellen Parameter des Triazaphospholeniums und der Pyridiniumeinheit sind

vergleichbar mit den bereits beschriebenen Beispielen von **61** (Kapitel 3) und **79** und werden dementsprechend nicht ausführlicher diskutiert.

Ausgehend von **80** wurden zudem die Dikationen **87** und **88** synthetisiert (Schema 74). Obwohl die Verbindungen sowohl NMR-spektroskopisch als auch massenspektrometrisch eindeutig charakterisiert wurden, konnten keine Feststoffe isoliert, sondern lediglich eine kontinuierliche Zersetzung der Produkte festgestellt werden. Ob dies durch die Anwesenheit von zwei verschiedenen Anionen begründet werden kann, lässt sich nicht eindeutig klären.



Schema 74: Synthese von **87** und **88**.

4.2.4 Koordinationschemie der ionischen 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole

Die koordinationschemischen Untersuchungen der Benzyl- und Phenyl-substituierten Triazaphospholeniumsalze **61** und **62** (Kapitel 3) zeigen, dass durch die Funktionalisierung der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole formal eine Koordination des Phosphoratoms an ein Cuprat ermöglicht werden kann. Durch die Alkylierung des Pyridins sind prinzipiell ähnliche Koordinationsmodi (**KM12**, Abbildung 46) möglich, wie sie bereits für die neutralen 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole bekannt sind (**KM11**, Kapitel 1, Abbildung 12).^[4,8,17–19] Allerdings scheint eine Koordination über das Stickstoffatom N(2) im Vergleich zu einer Koordination über N(1) aufgrund der geringeren Nukleophilie sowie der Tatsache, dass die ionischen 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole durch Alkylierung der Pyridinfunktion nicht chelatisierend wirken,^[4,8] unwahrscheinlich. Somit stellt sich die Frage, ob sich durch die Quaternisierung des Pyridinstickstoffatoms eine ähnliche Koordinationschemie wie für die Triazaphospholeniumsalze beobachten lässt und, damit einhergehend, eine Koordination über das π -acide Phosphoratom erzwungen werden kann.

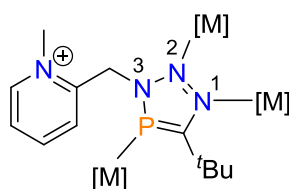
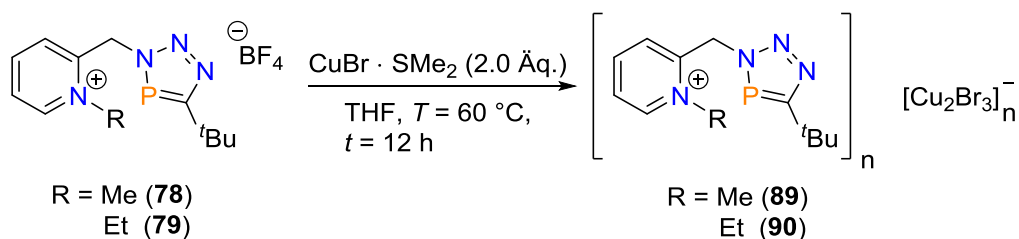

KM12

Abbildung 46: Prinzipiell mögliche Koordinationsmodi der ionischen 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole.

Die Reaktion von **78** mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ führt über Nacht zur Bildung eines beigen Feststoffes (Schema 75). Die Analyse des Reaktionsproduktes **89** mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zeigt eine neue Resonanz bei $\delta = 174.6$ ppm, was einer minimalen Abschirmung und einer chemischen Verschiebung von $\Delta\delta = 3.8$ ppm im Vergleich zum Edukt entspricht (**78**: $\delta = 178.4$ ppm). Durch Zugabe von Acetonitril zur Umkristallisation lässt sich allerdings die stetige Zersetzung von **89** beobachten, einhergehend mit der Bildung von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I),^[20–24] welches röntgenkristallographisch nachgewiesen wurde. Eine Charakterisierung mittels $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, auch mit anderen deuterierten Lösungsmitteln wie $\text{DCM-}d_2$, war dementsprechend nicht möglich.



Schema 75: Synthese von **89** und **90**.

Geeignete Einkristalle zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse wurden jedoch durch das Abkühlen einer gesättigten Lösung von **89** in Acetonitril auf $T = -21$ °C erhalten. Die entsprechende Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 47 mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln dargestellt. Ein nicht koordiniertes Acetonitrilmolekül wurde der Übersicht halber entfernt.

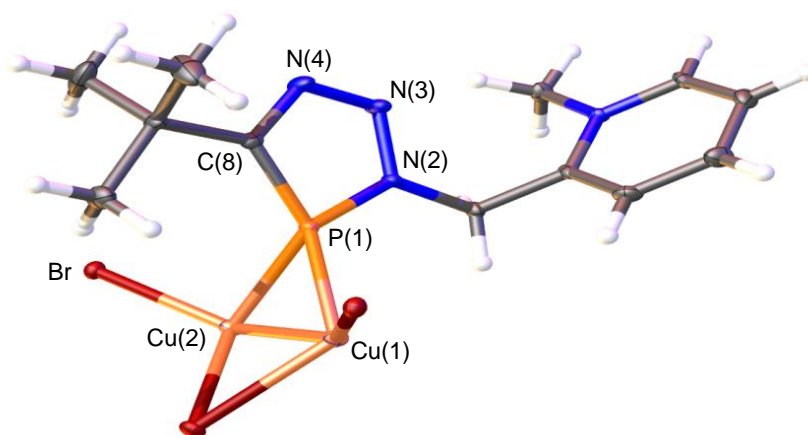


Abbildung 47: Molekülstruktur von **89** im Kristall.

Ein Acetonitrilmolekül ist der Übersicht halber nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Cu(1)-Cu(2): 2.8868(9), P(1)-Cu(2): 2.3065(9), P(1)-Cu(1): 2.2476(9), N(3)-N(4): 1.307(4), N(2)-P(1): 1.686(3), N(2)-N(3): 1.347(4), C(8)-N(4): 1.357(4), C(8)-P(1): 1.719(3); N(2)-P(1)-C(8): 87.55.

Ähnlich zu der Situation von **72** (Kapitel 3) zeigt die kristallographische Charakterisierung von **89** die Entstehung eines neutralen Cu(I)-Komplexes in der asymmetrischen Einheit. Dabei koordiniert das Phosphoratom verbrückend zwei verschiedene Kupfer(I)zentren. Des Weiteren fungiert ein Br-Anion als verbrückender Ligand, während zusätzliche terminale Br-Anionen die tetraedrische Koordinationsphäre um das jeweilige Kupfer(I)zentrum komplettieren. Formal besteht **89** daher aus dem kationischen Triazaphosphol-Liganden und einem [Cu₂Br₃]⁻-Anion, wobei letzteres durch einen BF₄-Br-Anionenaustausch gebildet wurde. Die Existenz eines derartigen Metallat-Fragmentes ist bereits seit Jahrzehnten für andere Koordinationsverbindungen bekannt.^[25] Die P(1)-Cu(1)-Bindungslänge mit einem Wert von 2.30365(9) Å liegt im Bereich einer durchschnittlichen dativen P(III)→Cu(I)-Bindung.^[26–30] Die Cu⋯Cu-Distanz mit 2.8868(9) Å entspricht etwa dem normalen van der Waals-Abstand $d(\text{Cu,Cu})_{\text{VDW}}$ von 2.80 Å.^[31] Der fünfgliedrige Heterocyclus ist planar und weist vergleichbare Bindungslängen und -winkel wie in neutralen Triazaphospholen auf.^[4,8] Insgesamt zeigt sich eine Kettenstruktur von **89**, wie sie in Abbildung 48 zu erkennen ist.

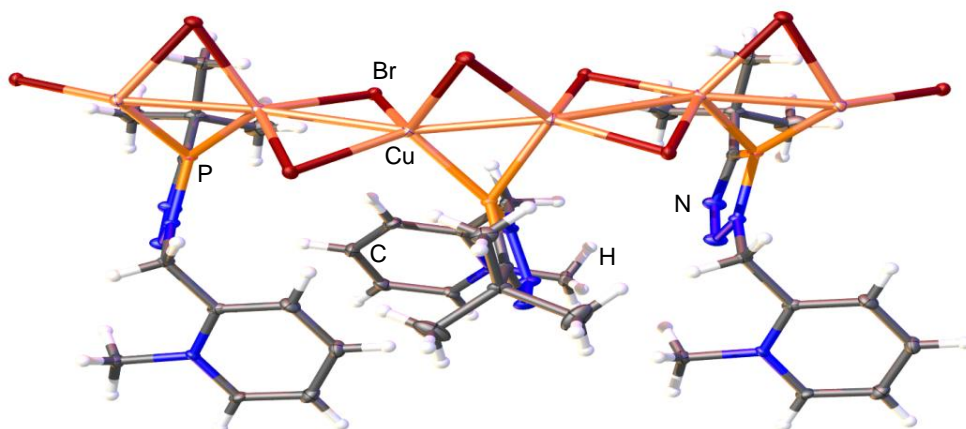


Abbildung 48: Kettenstruktur von **89**.

Die Reaktion von **79** mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ liefert ein ähnliches Ergebnis und führt zur Bildung von **90** (Schema 75). Verbindung **90** lässt sich eindeutig mittels NMR-Spektroskopie (Bsp.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 178.0$ ppm) und Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisieren. Geeignete Kristalle wurden durch langsames Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur erhalten. Die entsprechende Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 49 zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln dargestellt.

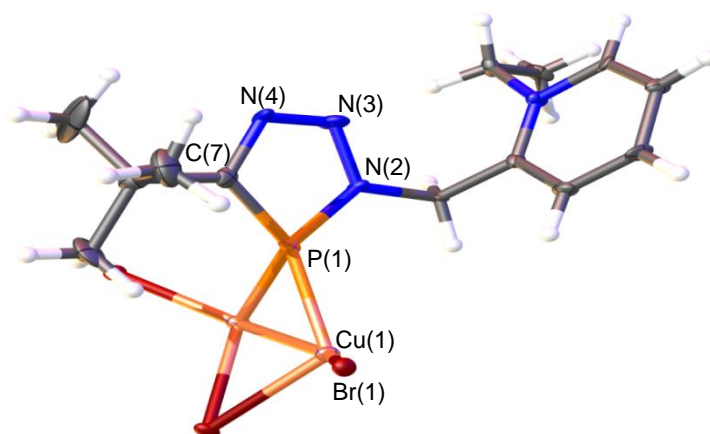


Abbildung 49: Molekülstruktur von **90** im Kristall.

Die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Cu(1)-P(1): 2.258(4), P(1)-N(2): 1.681(12), P(1)-C(7): 1.709(16), N(3)-N(4): 1.289(19), N(3)-N(2): 1.342(17); P(1)-Cu(1)-Br(1): 109.96(13), N(2)-P(1)-C(7): 86.7(7).

Im gleichen Maße wie in **89** besteht die Neutralverbindung **90** formal aus einem kationischen Triazaphosphol-Liganden und einem $[\text{Cu}_2\text{Br}_3]^-$ -Anion. Sämtliche strukturellen Parameter sind darüber hinaus vergleichbar mit denen von **89** und werden daher nicht näher erörtert. Die entsprechende Kettenstruktur ist in Abbildung 50 zu erkennen.

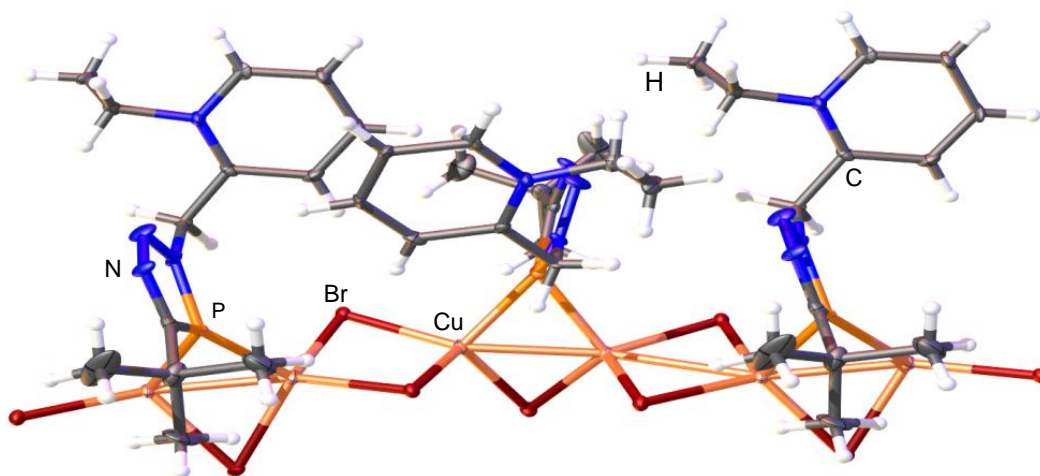


Abbildung 50: Kettenstruktur von **90**.

Überraschenderweise ließen sich aus demselben Reaktionsansatz weitere Einkristalle für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse isolieren, die die Gegenwart eines neutralen Cu(I)-Dimers mit jeweils einem kationischen Triazaphosphol an den Cu(I)-Zentren bestätigen (**90a**). Die Molekülstruktur im Kristall ist zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln in Abbildung 51 dargestellt. Eine ähnliche Komplexstruktur wurde bereits für die Phenyl- und Benzyl-substituierten Triazaphospholeniumsalze beobachtet, mit dem Unterschied, dass die Triazaphospholeinheit in **90** nicht quaternisiert ist (Kapitel 3).^[6,7] Die Neutralverbindung **90** besteht formal aus zwei kationischen Pyridinium-Triazaphosphol-Liganden und einem $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ -Anion. Die Bindungssituation des Phosphoratoms ist vergleichbar mit der Bindungssituation, die in **72** gefunden werden kann.^[6,7] Das Phosphoratom nimmt eine pyramidale Geometrie an und das $[\text{CuBr}_2]^-$ -Fragment liegt über der vom Heterocyclus aufgespannten Ebene.

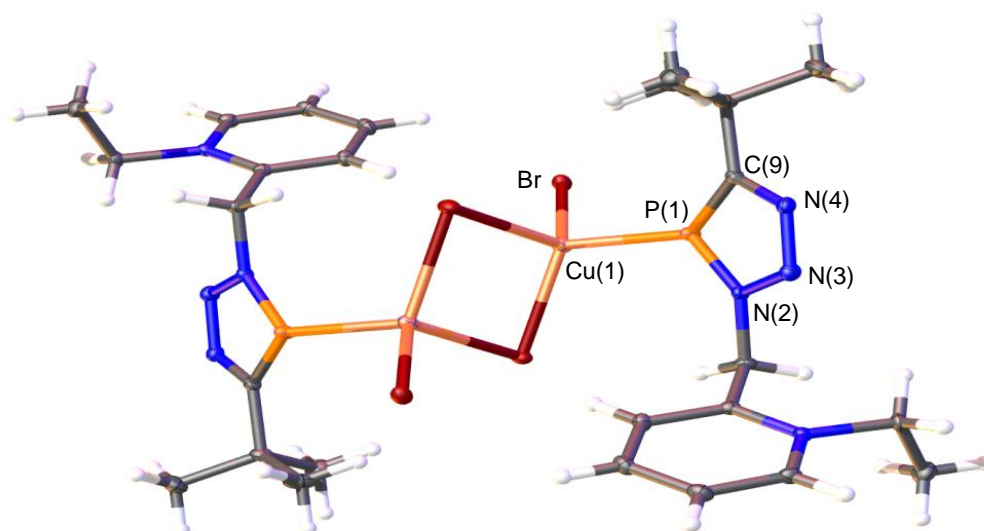


Abbildung 51: Molekülstruktur von **90a** im Kristall.

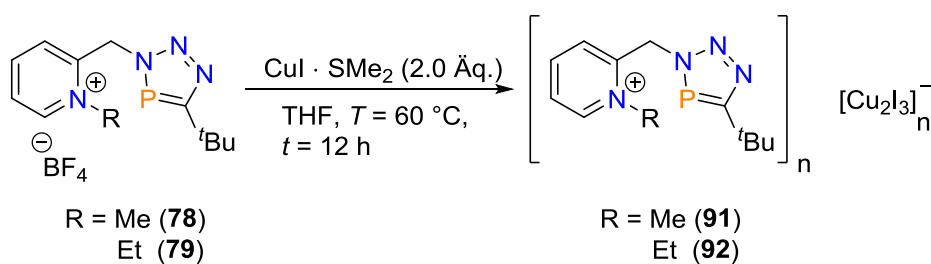
Die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Cu(1)-P(1): 2.2300(5), P(1)-N(2): 1.6932(13), P(1)-C(9): 1.7258(15), N(2)-N(3): 1.3449(18), N(3)-N(4): 1.3072(19); P(1)-Cu(1)-Br(1): 108.350(16), N(2)-P(1)-C(9): 86.61(7).

Anders als in **72** liegt die P(1)-Cu(1)-Bindungslänge mit einem Wert von 2.2300(5) Å im Bereich einer durchschnittlichen dativen P(III)→Cu(I)-Bindung und deutet auf eine stärkere P-Cu-Bindung in **90a** verglichen zu **72** hin.^[26–30]

Eine Erklärung, warum **90** sowohl als Kettenstruktur als auch als Cu(I)-Dimer vorkommt, kann zum derzeitigen Stand nicht gegeben werden. Eventuell könnten DFT-Berechnungen des Mechanismus der Produktbildung Aufschluss darüber geben, ob die Bildung einer der gegebenen Strukturen energetisch begünstigt oder ob überhaupt ein energetischer Unterschied zwischen beiden Verbindungen existiert. Auch Faktoren wie die Lösungsmittelabhängigkeit (Acetonitril) und die Löslichkeit der Produkte spielen eine wichtige Rolle.

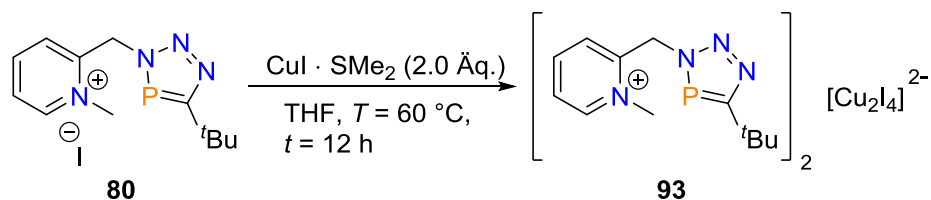
Ferner wurden Komplexbildungsreaktionen von **78** und **79** mit CuI · SMe₂ durchgeführt (Schema 76). Nach Adaptierung der Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **89** und **90** lassen sich **91** und **92** synthetisieren und NMR-spektroskopisch charakterisieren. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum sind dabei Resonanzen bei δ = 173.7 ppm (**91**) und δ = 173.3 ppm (**92**) zu erkennen. Im Gegensatz zu **92** war eine massenspektrometrische Charakterisierung von **91** nicht möglich, da erneut durch die Verdünnung in Acetonitril nur Tetrakis(acetonitril)kupfer(I) nachgewiesen wurde. Basierend auf den bisher erhaltenen

Ergebnissen sind die schematischen Strukturen der Produkte nur als Vorschläge anzusehen.



Schema 76: Koordinationschemie von **78** und **79** mit $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$.

Die Reaktion von **80** mit $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$ wurde auch in einem Verhältnis von 1:2 durchgeführt (Schema 77). Nach der Umkristallisation aus Acetonitril lässt sich **93** mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie eindeutig charakterisieren. Die Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums zeigt einen Unterschied in der chemischen Verschiebung von **93** ($\delta = 170.8$ ppm) im Vergleich zu **91** ($\delta = 173.7$ ppm). Ob **93** in einer Kettenform oder aber als Cu(I)-Dimer vorliegt, ließ sich mithilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse klären.



Schema 77: Koordination von **80** mit $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$.

Geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten Lösung von **93** in THF/Acetonitril (10:1) auf $T = -21$ °C erhalten. Die entsprechende Molekülstruktur im Kristall ist mit einer Auswahl an Bindungslängen und -winkeln in Abbildung 52 dargestellt.

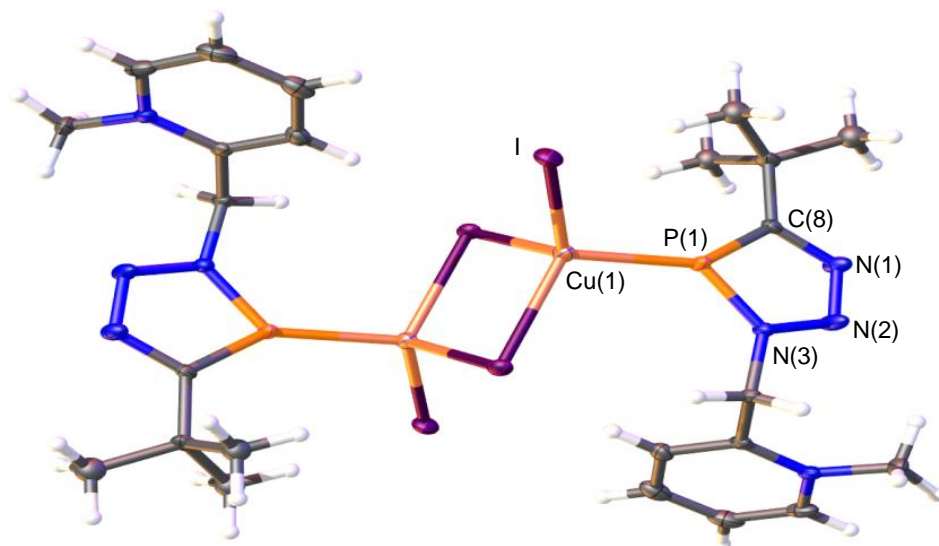


Abbildung 52: Molekülstruktur von **93** im Kristall.

Die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Die ^tBu-Gruppen sind jeweils dreifach fehlgeordnet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Cu(1)-P(1): 2.2381(6); P(1)-N(3): 1.6818(19), P(1)-C(8): 1.725(2), N(3)-N(2): 1.342(3), N(2)-N(1): 1.309(3), N(1)-C(8): 1.356(3); N(3)-P(1)-C(8): 87.11(10).

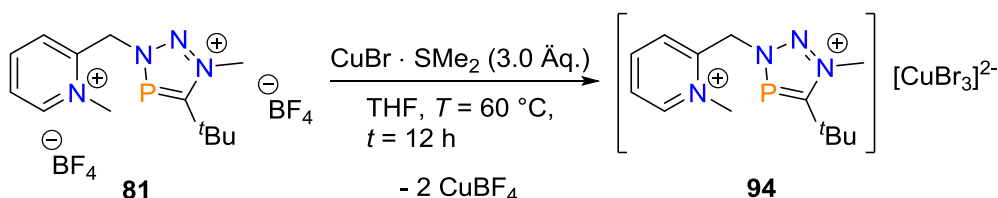
Wie aus Abbildung 52 hervorgeht, zeigt sich erneut die Bildung eines Cuprats der Zusammensetzung $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{I}$), welches über das Phosphoratom des kationischen Liganden komplexiert ist und somit eine Neutralverbindung ergibt. Dies ist bereits für die Komplexierungsreaktion zur Darstellung von **90a** beobachtet worden ($[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$). Alle strukturellen Parameter des Triazaphosphols und des $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ -Anions sind vergleichbar mit den bereits erhaltenen Ergebnissen von **72** und **90a** und werden dementsprechend nicht weiter diskutiert. Warum **93** in der Form eines neutralen Cu(I)-Dimers und nicht in Kettenform kristallisiert, lässt sich abschließend nicht klären. Auch hierbei könnten entsprechende DFT-Berechnungen des Mechanismus der Produktbildung und die Quantifizierung der Stabilität der jeweiligen Reaktionsprodukte Aufschluss über die Präferenz der Dimer- oder Kettenstrukturbildung geben.

All die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass durch die Funktionalisierung der Pyridineinheit die Koordination der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole über das π -acide Phosphoratom ermöglicht werden kann. Nach den publizierten Ergebnissen von JONES *et al.* und dem erhaltenen Kupfer(I)komplex **49** (Kapitel 2) gehören die aufgeführten Molekülstrukturen mit zu den seltenen Beispielen von Komplexen, bei denen eine Koordination über das Phosphoratom eines Triazaphosphols beobachtet wurde.^[19] Die Ausbildung von Cupraten ermöglicht dabei die Koordination des kationischen

Liganden über das Phosphoratom, welches gute π -Akzeptor-Eigenschaften aufweist (s. LUMO, Abbildung 43). Eine Koordination über das härtere Stickstoffatom N^2 des Phosphorheterocyclus wäre im Vergleich dazu energetisch ungünstig.

4.2.5 Koordinationschemie der Dikationen

Des Weiteren wurde unter Berücksichtigung der richtigen Stöchiometrie die Reaktion von **81** mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ (1:3) untersucht, wobei formal zwei Äquivalente CuBF_4 gebildet werden (Schema 78). Unter Anwendung der gleichen Reaktionsbedingungen wie für die Komplexierung der ionischen Triazaphosphole (Kapitel 4.2.4) lässt sich das angenommene Produkt **94** als oranger Feststoff erhalten. Der Versuch der NMR-spektroskopischen Charakterisierung aus deuteriertem Acetonitril führt jedoch zur raschen Zersetzung des Reaktionsproduktes und zur Bildung von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I),^[20,21,23] das röntgenkristallographisch nachgewiesen wurde. Die Verwendung anderer Lösungsmittel, wie THF oder DCM, war aufgrund der schlechten Löslichkeit von **94** nicht möglich.



Schema 78: Koordination von **81** mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$.

Neben der Bildung von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I) ist es allerdings möglich, Einkristalle von **94** durch Umkristallisation des Reaktionsproduktes aus Acetonitril zu erhalten und so die Entstehung von **94** mithilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse eindeutig nachzuweisen. Die entsprechende Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 53 dargestellt. Aufgrund eines R_1 -Wertes von 11.12% können jedoch keine qualitativen Aussagen bezüglich der Bindungslängen und -winkel getroffen, sondern lediglich die Konnektivität in **94** bestimmt werden.

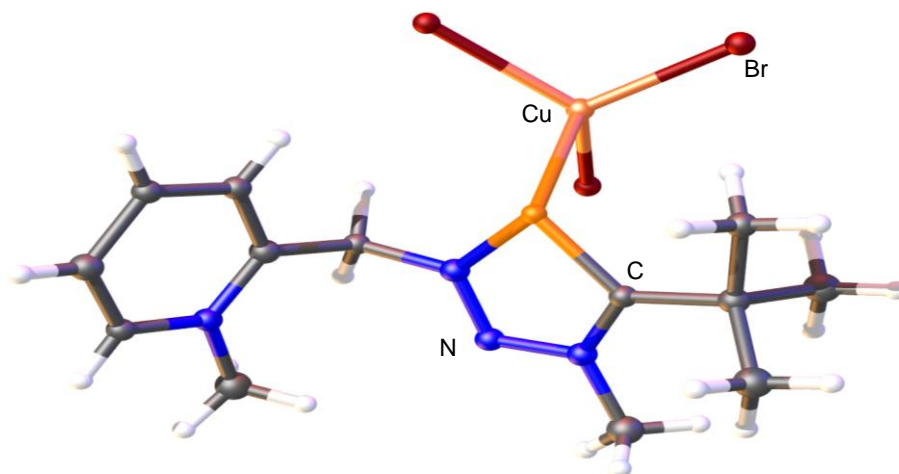
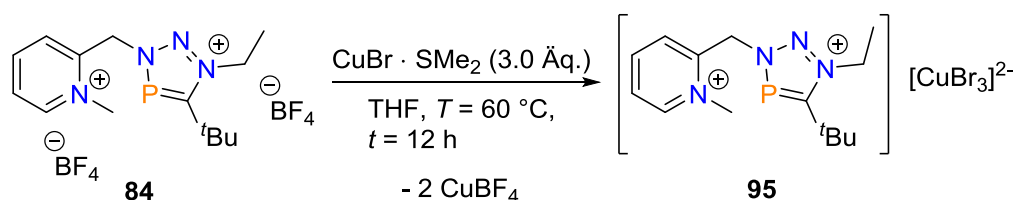


Abbildung 53: Molekulare Struktur von **94** im Kristall.

Wie aus Abbildung 53 ersichtlich ist, führt die Reaktion von **81** mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ zur Bildung eines Cuprats der Zusammensetzung $[\text{CuBr}_3]^{2-}$, welches von dikationischen Liganden unter Ausbildung einer Neutralverbindung umgeben ist. Dabei scheint das Phosphoratom eine pyramidale Geometrie anzunehmen und koordiniert an das Cu(I)-Zentrum. Durch die Anwesenheit von drei Bromido-Liganden wird die tetraedrische Koordinationssphäre um das Kupferzentrum vervollständigt.

Die Adaptierung der Bedingungen auf die Reaktion von **84** mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ liefert ein ähnliches Ergebnis (Schema 79). Auch hierbei erwies sich die NMR-spektroskopische Charakterisierung von **95** als schwierig, da erneut nur die Zersetzung des Produktes in Acetonitril zu beobachten war. Der Nachweis der erfolgreichen Bildung von **95** erfolgte mithilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse.



Schema 79: Koordination von **84** mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$.

Geeignete Einkristalle können durch Umkristallisation des Reaktionsproduktes aus einer Mischung von THF/Acetonitril (5:1) erhalten werden. Die Molekülstruktur im Kristall von **95** ist in Abbildung 54 dargestellt. Im Unterschied zu **94** ist eine qualitative Aussage über die Bindungslängen und -winkel in **95** möglich und lässt eine Diskussion über die Bindungssituation zu.

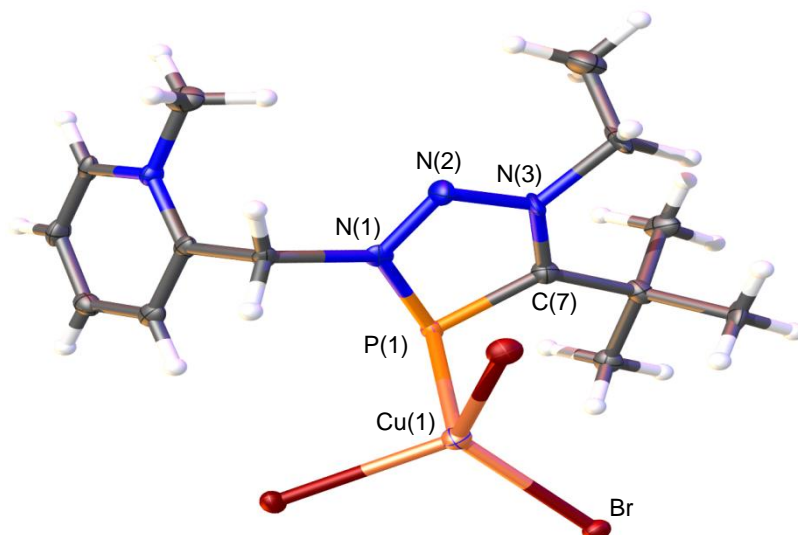


Abbildung 54: Molekülstruktur von **95** im Kristall.

Die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Cu(1)-P(1): 2.464(2), P(1)-N(1): 1.707(6), P(1)-C(7): 1.724(7), N(3)-N(2): 1.319(8), N(1)-N(2): 1.311(9); N(1)-P(1)-C(7): 86.0(3), P(1)-Cu(1)-Br(1): 93.65(6).

Abbildung 54 zeigt die Koordination des Phosphoratoms des Pyridinium-Triazaphospholenium-Dikations zu einem $[\text{CuBr}_3]^{2-}$ -Dianion unter Bildung eines neutralen, einkernigen Cu(I)-Komplexes. Der fünfgliedrige Heterocyclus des Triazaphosphols ist planar und weist vergleichbare Bindungslängen und -winkel auf, wie sie für die Triazaphospholeniumsalze (Kapitel 3, vgl. **61**: P(1)-C(9): 1.723(2) Å; N(1)-P(1)-C(9): 86.81(10)°) gefunden werden. Die methylierte Pyridineinheit zeigt keine nennenswerte Veränderung bezüglich der Bindungslängen und -winkel in Vergleich zu pyridylischen Neutralverbindungen auf.^[4,8]

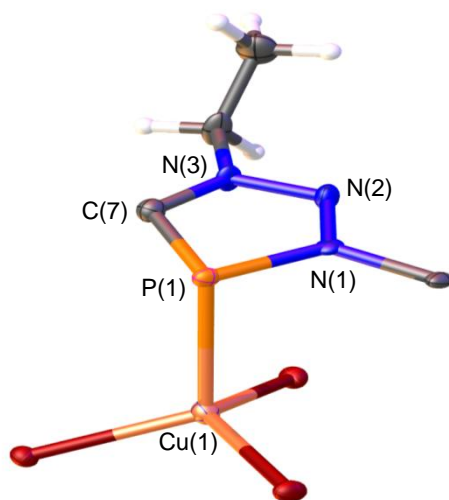
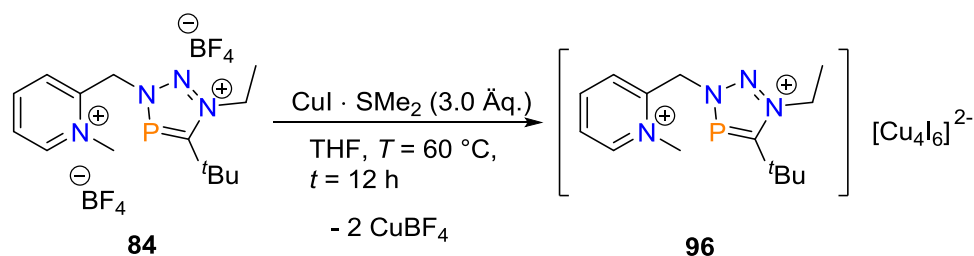


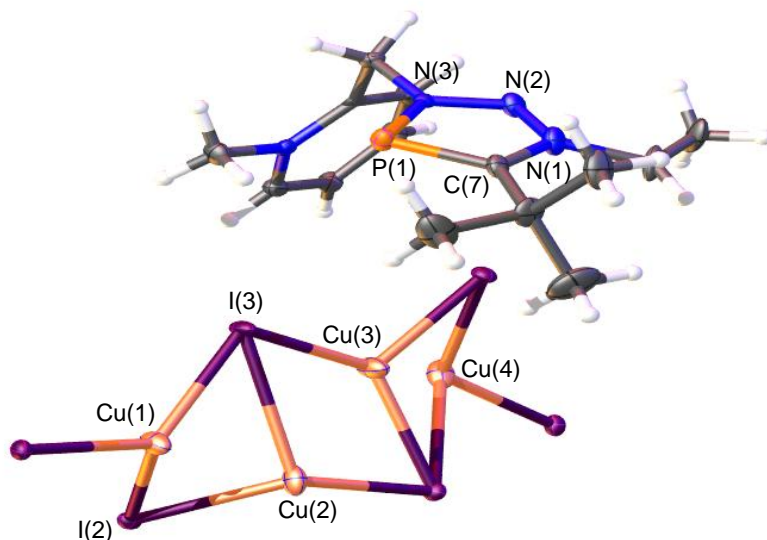
Abbildung 55: Ausschnitt aus der Molekülstruktur im Kristall von **95**.

Die Bindungssituation in **95** verdient eine gesonderte Betrachtung. Wie aus Abbildung 55 hervorgeht, nimmt das Phosphoratom eine pyramidale Geometrie an. Das $[\text{CuBr}_3]^{2-}$ -Dianion liegt dabei unter der vom Heterocyclus aufgespannten Ebene. Die P(1)-Cu(1)-Bindungslänge mit einem Wert von 2.464(2) Å ist länger als die durchschnittliche dative P(III)→Cu(I)-Bindung, aber kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien des Phosphor- und des Kupferatoms.^[26,28,32,33] Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits für **73** (Kapitel 3) angestellt.^[6,7] Daher liegt es nahe, dass sich die P-Cu-Bindung in **95** als „*invers-dative*“ M→L Donor-Akzeptor-Bindung beschreiben lässt. Eine derartige Bindungssituation wurde ebenfalls für *N*-heterocyclische Phospheniumionen beschrieben.^[34] ANDERSSON und JAGNER berichteten bereits 1987 über die Existenz eines Tribromocuprat(I)-Anions.^[35]

Verbindung **84** wurde zudem mit $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$ zur Reaktion gebracht (Schema 80). Im Unterschied zu den Reaktionen mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ ist eine Charakterisierung von **96** mittels NMR-Spektroskopie möglich und zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Bildung einer neuen Resonanz bei $\delta = 206.6$ ppm. Die Analyse von **96** mittels ESI-TOF-Massenspektrometrie zeigt die Fragmentierung (Abspaltung einer Methylgruppe) des Dikations, weswegen nur das Kation der Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{P}_1^+$ bei m/z : 263.1492 g/mol nachgewiesen wurde.


Schema 80: Koordination von **84** mit $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$.

Des Weiteren war es möglich **96** mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse zu charakterisieren. Geeignete Kristalle wurden hierfür durch das Abkühlen einer gesättigten Lösung von **96** in Acetonitril auf $T = -21 \text{ °C}$ erhalten. Die entsprechende Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 56 mit einer Auswahl an Bindungslängen und -winkeln dargestellt.


Abbildung 56: Molekülstruktur von **96** im Kristall.

Die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Cu(1)-Cu(2): 2.5098(9), Cu(2)-Cu(3): 2.6992(10), Cu(3)-Cu(4): 2.6261(10), P(1)-N3): 1.700(4), P(1)-C(7): 1.718(5), N(2)-N(3): 1.303(6), N(2)-N(1): 1.318(6); I(2)-Cu(1)-I(3): 102.65(2), N(3)-P(1)-C(7): 87.1(2).

Wie aus Abbildung 56 ersichtlich ist, führt die Reaktion von **84** mit $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$ zur formalen Bildung eines $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2-}$ -Dianions. Eine klassische Koordination des Dikations **84**²⁺ an das Metallzentrum ist nicht zu erkennen, sondern vielmehr die Ausbildung eines Ionenpaares. Interessanterweise zeigen die Cu(1)- und Cu(4)-Zentren eine andere Koordinationsgeometrie als Cu(2) und Cu(3) (Abbildung 57). Während um Cu(1) und Cu(4) eine verzerrt tetraedrische Koordinationsphäre durch die terminalen und

verbrückenden Iodido-Liganden aufgespannt wird, weisen Cu(2) und Cu(3) eine annähernd trigonal planare Koordinationsgeometrie auf. Die Cu-Cu-Abstände (Cu(1)-Cu(2): 2.5098(9), Cu(2)-Cu(3): 2.6992(10), Cu(3)-Cu(4): 2.6261(10)) sind kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien der Kupferatome und geben Hinweis auf eine signifikante cuprophile Wechselwirkung.^[36,37] Insgesamt lässt sich die Ausbildung einer unendlichen Kette von $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2-}$ -Einheiten nachweisen. Die strukturellen Parameter des Dikations sind vergleichbar mit den bereits beschriebenen Beispielen und werden daher nicht näher diskutiert.

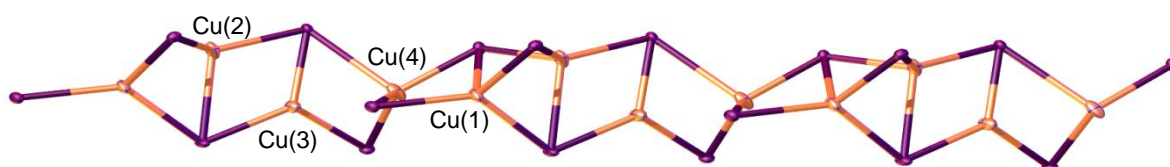
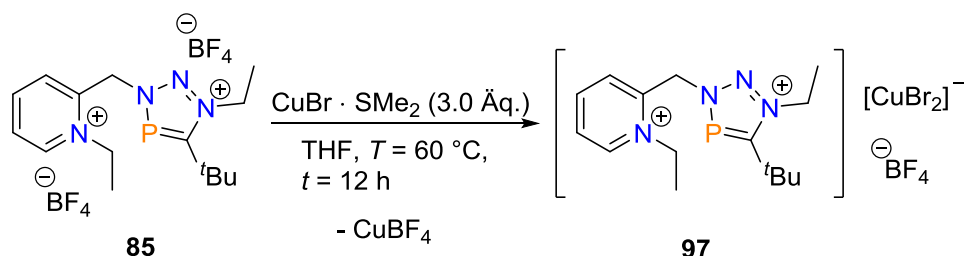


Abbildung 57: Ausschnitt aus der Molekülstruktur im Kristall von **96**; Abbildung des Anions $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2-}$ in der asymmetrischen Einheit).

96 stellt eines der wenigen Beispiele eines $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2-}$ -Dianions dar. CLARK *et al.* berichteten bereits 1976 über ein ähnliches Anion dieser Zusammensetzung, wobei die Kupferatome allerdings in Form eines Tetraeders angeordnet waren und eine annähernd trigonal-planare Koordinationssphäre um die Kupferatome aufgespannt wurde.^[38] Der Unterschied im Reaktionsverlauf und in der Produktbildung im Vergleich zu der Reaktion mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ könnte hierbei mit der Größe der Iod-Atome begründet werden, welche eine Koordination des kationischen Liganden an das Metallzentrum nicht mehr zulassen. Möglicherweise ist somit die Bildung eines $[\text{CuI}_3]^{2-}$ -Komplexes in der Form von **95** aus sterischen Gründen erschwert.

Die Reaktion von **85** mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ führt erneut zu einem anderen Ergebnis (Schema 81). Nachdem die Reaktion über Nacht durchgeführt wurde, lässt sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Bildung einer neuen Resonanz bei $\delta = 200.9$ ppm feststellen (vgl. **85**: $\delta = 210.1$ ppm). Ähnlich wie zu der Situation für **94** und **95** kann jedoch durch die Verwendung von deuteriertem Acetonitril eine stetige Zersetzung des Reaktionsproduktes beobachtet werden. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, aussagekräftige $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu erhalten. Überraschenderweise bestätigen die ^{19}F - bzw. ^{11}B -NMR-Spektren die Anwesenheit des BF_4^- -Gegenions, weswegen Koordinationsverbindungen, wie sie für **94**, **95** oder **96** erhalten wurden, nicht gebildet werden.



Schema 81: Koordination von **85** mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$.

Der eindeutige Nachweis für **97** erfolgt mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse. Geeignete Kristalle lassen sich durch die Umkristallisation des Reaktionsgemisches aus Acetonitril erhalten. Die entsprechende Molekülstruktur im Kristall von **97** ist in Abbildung 58 zusammen mit einer Auswahl an Bindungslängen und -winkel dargestellt.

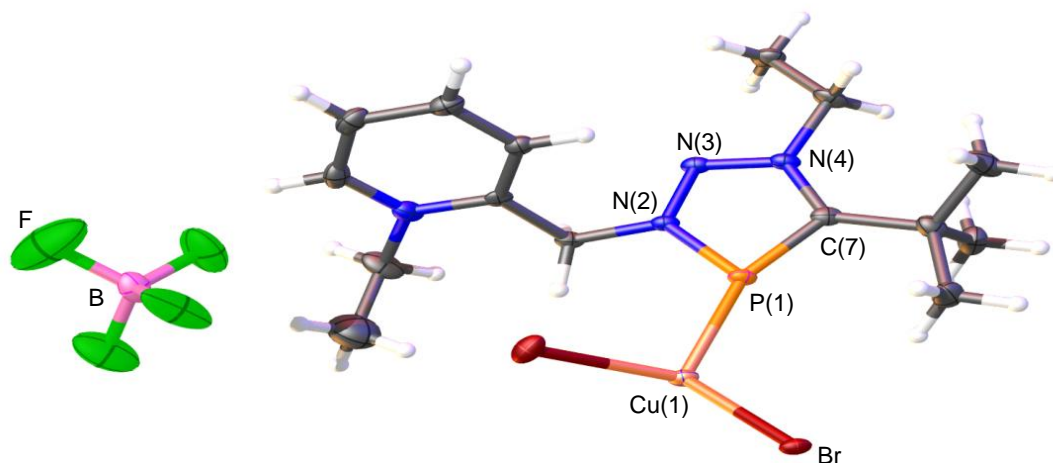


Abbildung 58: Molekülstruktur von **97** im Kristall.

Die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Der Übersicht halber wurde ein Acetonitrilmolekül entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Cu(1)-P(1): 2.2090(4), P(1)-N(2): 1.6882(11), P(1)-C(7): 1.7185(14), N(3)-N(4): 1.3077(16), N(3)-N(2): 1.3144(15); N(2)-P(1)-C(7): 87.55(6).

Aus Abbildung 58 ist die Bildung eines $[\text{CuBr}_2]^-$ -Komplexes ersichtlich und bestätigt die Anwesenheit eines BF_4^- -Gegenions in der Molekülstruktur von **97**. Im Unterschied zu **90a**, **94** und **95** offenbart sich jedoch eine andere Cu-P-Bindungssituation. Wie in Abbildung 58 zu erkennen ist, erfolgt die Koordination eindeutig über das π -acide Phosphoratom. Die Cu-P-Bindungslänge mit einem Wert von 2.2090(4) Å liegt im Bereich einer durchschnittlichen dativen P(III) \rightarrow Cu(I)-Bindung.^[26,28,32,33] Insgesamt lässt sich eine Kettenstruktur von **97** erkennen, in der um die Kupfer(I)zentren durch das Dikation **85**²⁺ und die verbrückenden sowie terminalen Bromide eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre aufgespannt wird (Abbildung 59). Im Vergleich zu **94** und **95** könnte

die räumliche Anordnung der Ethylgruppen am Pyridin und am Triazaphosphol die Bildung der Kettenstruktur und nicht eines mononuklearen $[\text{CuBr}_3]^{2-}$ -Komplexes begünstigen.

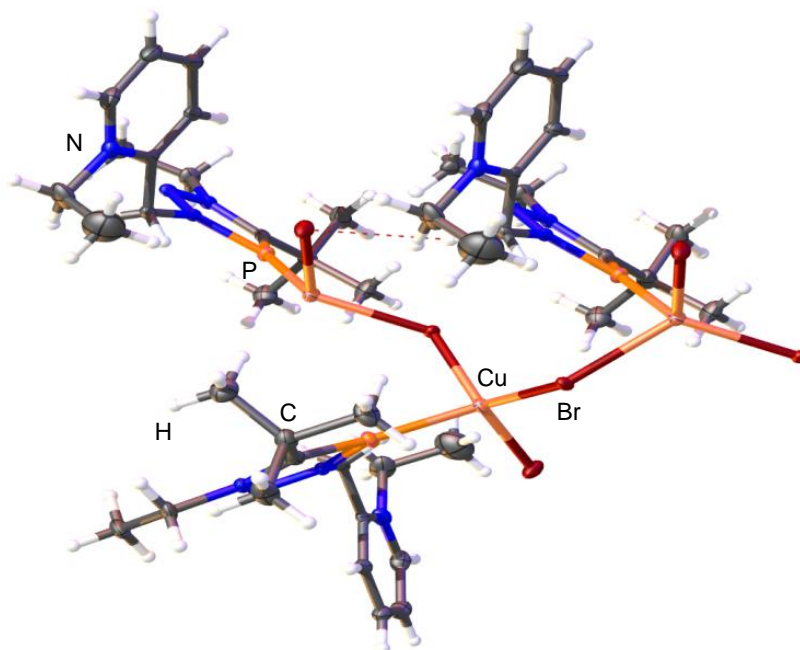
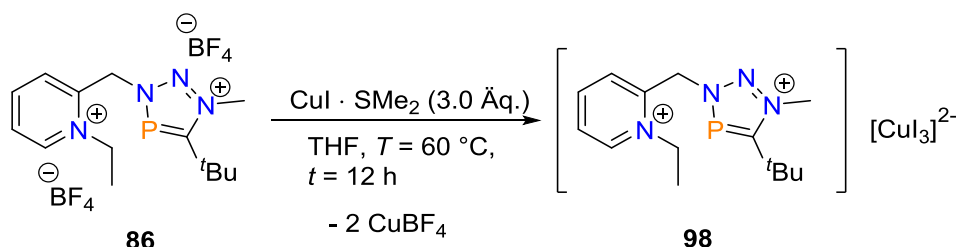


Abbildung 59: Kettenstruktur von **97**; Acetonitril- und BF_4^- -Moleküle sind nicht abgebildet.

Die erhaltene Molekülstruktur im Kristall von **97** bestätigt auch, dass die eingesetzte Stöchiometrie nicht mit der Struktur übereinstimmt, da formal nur zwei Äquivalente der Kupfer(I)-verbindung für die Bildung des Komplexes benötigt werden. Ein entsprechendes Kontrollexperiment wurde bisher nicht durchgeführt.

Abschließend wurde die Reaktion von **86** mit $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$ untersucht (Schema 82). Nach der Adaptierung der Reaktionsbedingungen ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung der Resonanz um $\Delta\delta = 9.7$ ppm zu beobachten (**86**: $\delta = 212.1$ ppm; **98**: $\delta = 202.4$ ppm). Während sich **98** mittels NMR-Spektroskopie charakterisieren lässt, war es nicht möglich, geeignete Kristalle für die Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalyse zu erhalten. Basierend auf den bisher erhaltenen Ergebnissen der Koordinationschemie der Dikationen kann daher nur spekuliert werden, in welcher Koordinationsform **98** vorliegt.



Schema 82: Koordination von **86** mit $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$.

4.2.6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde ausgehend vom literaturbekannten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphol **77** der Zugang zu einer Reihe neuartiger kationischer 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole aufgezeigt und deren Koordinationschemie untersucht. Hierbei zeigte sich, dass durch die Verwendung verschiedener Kupfer(I)-verbindungen Cuprate gebildet werden, die unterschiedliche Koordinationsverbindungen ausbilden ($[\text{Cu}_2\text{Br}_3]^{2-}$, $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$). Die Funktionalisierung der Pyridineinheit kann dabei als Strategie f\u00fcr das gezielte Erzwingen einer Koordination des π -aciden Phosphoratoms des kationischen Liganden an das Metallzentrum betrachtet werden. Ausgehend von den einfach kationischen Systemen war es au\u00dferdem m\u00f6glich, eine Variation an Dikationen in sehr guten Ausbeuten zu synthetisieren, bei denen sowohl das Pyridin als auch die Triazaphospholeinheit quaternisiert sind. Die Untersuchung der Koordinationschemie der Dikationen offenbarte erneut die Bildung unterschiedlicher Anionen ($[\text{CuBr}_2]^-$, $[\text{CuBr}_3]^{2-}$, $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2-}$). Da sowohl die kationischen 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole als auch die Dikationen ausschlie\u00dflich in Acetonitril l\u00f6slich sind, reagierten teilweise die zun\u00e4chst gebildeten Koordinationsverbindungen weiter zu Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-Komplexen. Innerhalb dieser Arbeit wurden nur die Ergebnisse der Koordinationschemie mit Kupfer(I)-verbindungen diskutiert. Es sollte daher untersucht werden, mit welchen anderen \u00dcbergangsmetallen Metallate gezielt gebildet werden k\u00f6nnen. Auch die Verwendung anionischer Metallverbindungen, wie das Collmans Reagenz ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$), sollte eingehend untersucht werden. Au\u00dferdem w\u00e4re es interessant, inwiefern sich die synthetisierten Ligandensysteme in \u00dcbergangsmetall-katalysierten Transformationen einsetzen lassen.

4.3 Experimenteller Teil

4.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

AAV2: Synthese der *tert*-Butyl-substituierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole

Zu einer Lösung des entsprechenden Azides (1.0 Äq.) in THF (20 mL pro 0.5 g Azid) wurde ein Überschuss von **12** einkondensiert und die Reaktionsmischung für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Phosphaalkin **12** wurde zusammen mit THF in einen weiteren Schlenkkolben kondensiert und recycelt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Umkristallisation aus *n*-Pentan.

AAV4: Quaternisierung der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole

Eine Lösung des entsprechenden 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphols (1.0 Äq.) in Dichlormethan (10 mL je 200 mg Triazaphosphol) wurde mit Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat oder Triethyloxonium-Tetrafluoroborat (1.0 - 1.2 Äq. pro Triazaphospholeinheit) versetzt und die Reaktionsmischung für zwei Tage bei $T = 55\text{ °C}$ gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Diethylether (3 x 10 mL pro 200 mg Edukt) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

AAV6: Komplexbildungsreaktionen der quaternisierten Triazaphospholderivate mit Kupfer(I)verbindungen

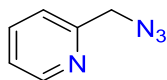
Das entsprechende quaternisierte Triazaphospholderivat (1.0 Äq.) wurde mit der Cu(I)-Verbindung (2.0 Äq. pro quaternisierter Triazaphospholeinheit) mit THF (3 mL pro 20.0 mg Triazaphospholeniumderivat) versetzt und über Nacht bei einer Temperatur von $T = 60\text{ °C}$ gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum eingeeengt und *n*-Pentan (10 mL pro 20.0 mg Edukt) hinzugefügt, um die Ausfällung zu komplettieren. Der erhaltene Feststoff wurde mit *n*-Pentan (3 x 10 mL pro 20.0 mg Edukt) gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Acetonitril umkristallisiert.

AAV7: Koordinationchemie der Dikationen mit Kupfer(I)verbindungen

Das entsprechende Dikation (1.0 Äq.) wurde mit der Cu(I)-Verbindung (3.0 Äq. pro Dikation) mit THF (3 mL pro 20.0 mg Dikation) versetzt und über Nacht bei einer Temperatur von $T = 60\text{ °C}$ gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum eingeeengt und *n*-Pentan (10 mL pro 20.0 mg Edukt) hinzugefügt, um die Ausfällung zu komplettieren. Der erhaltene Feststoff wurde mit *n*-Pentan (3 x 10 mL pro 20.0 mg Edukt) gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Acetonitril umkristallisiert.

4.3.2 Synthese des 2-(Azidomethyl)pyridins

2-(Azidomethyl)pyridin (**76**)^[1]

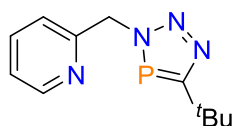


Natriumazid (1.93 g, 29.7 mmol) wurde in DMSO (60 mL) gelöst und 2-(Bromomethyl)pyridinhydrobromid (5.00 g, 19.8 mmol) sowie Natriumhydrogencarbonat (3.15 g, 37.5 mmol) wurden hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Wasser (350 mL) versetzt. Die Produktaufreinigung erfolgte mittels wiederholter Extraktion mit Diethylether (5 x 75 mL). Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser (75 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **76** (2.20 g, 83%) wurde als leicht gelbliches Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.60 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 7.72 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 7.34 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 7.52 (m, 1H, *H*_{Ar}), 4.49 (s, 2H, Methylen) ppm.

4.3.3 Synthese des 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphols

2-((5-(*tert*-Butyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)pyridin (**77**)^[4]



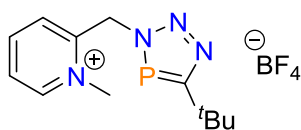
Die Darstellung von **77** erfolgte gemäß AAV2 ausgehend von Azid **76** (1.31 g, 9.75 mmol) und einem Überschuss **12** in THF (60 mL). **77** wurde als ein farbloser Feststoff (1.97 g, 84%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-*d*₂): δ = 8.57 - 8.54 (m, 1H, *H*_{Ar}), 7.69 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 7.23 (m, 2H, *H*_{Ar}), 5.82 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, Methylen), 1.43 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): δ = 172.4 ppm.

4.3.4 Synthese der ionischen 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole

2-((5-(tert-butyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)-1-methylpyridin-1-ium Tetrafluoroborat (78)



Die Darstellung von **78** erfolgte gemäß AAV4 ausgehend von **77** (385 mg, 1.64 mmol) und Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat (243 mg, 1.64 mmol) in DCM (10 mL). **78** (483 mg, 87%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-*d*₂): δ = 8.80 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 8.37 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 7.92 (t, *J* = 7.1 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 7.33 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 6.21 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H, Methylen), 4.44 (s, 3H, N-CH₃), 1.43 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DCM-*d*₂): δ = 200.1 (d, *J* = 57.6 Hz, C=P), 153.5 (C_{Ar}), 147.8 (C_{Ar}), 146.7 (C_{Ar}), 128.0 (C_{Ar}), 128.0 (C_{Ar}), 51.5 (d, *J* = 14.8 Hz, Methylen), 46.7 (N-CH₃), 35.9 (d, *J* = 15.4 Hz, C(CH₃)₃), 31.7 (d, *J* = 7.7 Hz, C(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): δ = 178.4 ppm.

¹⁹F-NMR (377 MHz, DCM-*d*₂): δ = -151.3 (m) ppm.

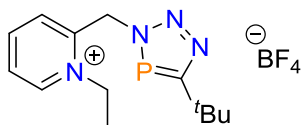
¹¹B-NMR (129 MHz, DCM-*d*₂): δ = -1.4 ppm.

ESI-TOF (*m/z*): 249.1295 g/mol (berechnet 249.1246 g/mol) [M]⁺.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ = 2960 (w, Ar), 2866 (w, N-CH₃), 1364 (s, C(CH₃)₃) cm⁻¹.

Elementaranalyse: berechnet für (C₁₂H₁₈N₄P BF₄): C 42.89; H 5.40, N 16.67; gefunden: C 40.93, H 5.623, N 14.29.

**2-((5-(*tert*-Butyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)-1-ethylpyridin-1-ium
Tetrafluoroborat (79)**



Die Darstellung von **79** erfolgte gemäß AAV4 ausgehend von **77** (171 mg, 0.73 mmol) und Triethylxonium-Tetrafluoroborat (153 mg, 0.80 mmol) in DCM (5 mL). **79** (195 mg, 76%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-*d*₂): δ = 8.83 (dd, J = 6.2, 1.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.41 (td, J = 7.9, 1.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.02 (ddd, J = 7.7, 6.2, 1.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.54 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.23 (d, J = 5.1 Hz, 2H, Methylen), 4.85 (q, J = 7.4 Hz, 2H, CH_2CH_3), 1.63 (t, J = 7.4 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.47 (d, J = 1.4 Hz, 9H, $C(CH_3)_3$) ppm.

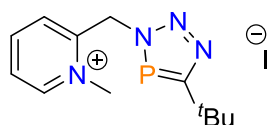
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DCM-*d*₂): δ = 200.4 (d, J = 57.6 Hz, C=P), 152.7 (C_{Ar}), 146.7 (C_{Ar}), 146.4 (C_{Ar}), 129.4 (C_{Ar}), 128.7 (C_{Ar}), 54.9 (CH_2CH_3), 51.3 (d, J = 14.9 Hz, Methylen), 36.0 (d, J = 15.4 Hz, $C(CH_3)_3$), 31.7 (d, J = 7.6 Hz, $C(CH_3)_3$), 16.1 (CH_2CH_3) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): δ = 178.0 ppm.

¹⁹F-NMR (377 MHz, DCM-*d*₂): δ = -152.1 ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, DCM-*d*₂): δ = -1.3 ppm.

ESI-TOF (m/z): 263.1432 g/mol (berechnet: 263.1420 g/mol) [M]⁺.

**2-((5-(*tert*-Butyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)methyl)-1-methylpyridin-1-ium-iodid
(80)**

Methode A:

Triazaphosphol **77** (157 mg, 0.67 mmol) wurde in DCM (5 mL) gelöst und Methyljodid (380 mg, 2.68 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für insgesamt vier Wochen bei $T = 55\text{ °C}$ gerührt, anschließend auf Raumtemperatur gekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Produktaufreinigung erfolgte durch wiederholtes Waschen mit Diethylether (3 x 10 mL) und *n*-Pentan (1 x 10 mL). **80** (165 mg, 65%) wurde als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

Methode B:

Triazaphosphol **77** (217 mg, 0.93 mmol) wurde in MeCN (15 mL) gelöst und mit Methyljodid (526 mg, 3.71 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei $T = 80\text{ °C}$ für sechs Tage gerührt, anschließend auf Raumtemperatur gekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Produktaufreinigung erfolgte mittels wiederholtem Waschen mit trockenem Diethylether (3 x 10 mL). **80** (345 mg, 92%) wurde als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

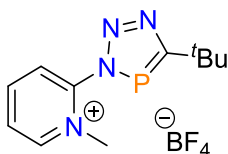
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeCN- d_3): $\delta = 8.78$ (ddt, $J = 6.2, 1.5, 0.7$ Hz, 1H, H_{Ar}), 8.42 (td, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.95 (ddd, $J = 7.8, 6.1, 1.5$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.34 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.26 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H, Methylen), 4.38 (s, 3H, Py- CH_3), 1.47 (d, $J = 1.5$ Hz, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, MeCN- d_3): $\delta = 200.3$ (d, $J = 56.8$ Hz, C=P), 154.3 (C_{Ar}), 148.1 (C_{Ar}), 147.4 (C_{Ar}), 128.3 (C_{Ar}), 128.1 (C_{Ar}), 52.3 (d, $J = 14.4$ Hz, Methylen), 47.2 (Py- CH_3), 36.0 (d, $J = 15.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.6 (d, $J = 7.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, MeCN- d_3): $\delta = 177.4$ ppm.

ESI-TOF (m/z): 249.1293 g/mol (berechnet: 249.1264 g/mol) $[\text{M}]^+$.

2-(5-(*tert*-Butyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaphosphol-3-yl)-1-methylpyridin-1-ium Tetrafluoroborat (82)



Die Darstellung von **82** erfolgte gemäß AAV4 ausgehend von **81** (200 mg, 0.91 mmol) und Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat (148 mg, 1.00 mmol) in DCM (5 mL). **82** (163 mg, 56%) wurde als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-*d*₂): δ = 8.58 - 8.56 (m, 1H, *H*_{Ar}), 8.16 - 8.08 (m, 2H, *H*_{Ar}), 7.69 - 7.59 (m, 1H, *H*_{Ar}), 4.70 (d, *J* = 1.0 Hz, 3H, Py-CH₃), 1.69 (d, *J* = 2.7 Hz, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DCM-*d*₂): δ = 192.9 (d, *J* = 56.6 Hz, C=P), 155.5 (C_{Ar}), 149.6 (C_{Ar}), 141.3 (C_{Ar}), 128.0 (C_{Ar}), 114.0 (C_{Ar}), 44.6 (Py-CH₃), 36.0 (d, *J* = 11.4 Hz, C(CH₃)₃), 30.2 (d, *J* = 11.4 Hz, C(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 195.6 ppm.

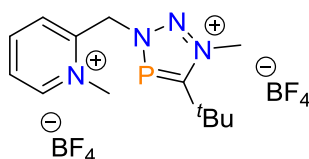
¹⁹F-NMR (377 MHz, MeCN-*d*₃): δ = -151.6 - -151.8 (m).

¹¹B-NMR (129 MHz, MeCN-*d*₂): δ = -1.4 ppm.

ESI-TOF (m/z): 235.1186 g/mol (berechnet: 235.1107 g/mol) [M]⁺.

4.3.5 Synthese der Dikationen

2-((5-(*tert*-Butyl)-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphospholen-1-ium-3-yl)methyl)-1-methylpyridin-1-ium Tetrafluorborat (**83**)



Methode A:

Die Darstellung von **83** erfolgte gemäß AAV4 ausgehend von **78** (104 mg, 0.31 mmol) und Trimethyloxonium-Tetrafluorborat (50.0 mg, 0.34 mmol) in DCM (5 mL). **83** (110 mg, 81%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Methode B:

Die Darstellung von **83** erfolgte gemäß AAV4 ausgehend von **77** (145 mg, 0.62 mmol) und Trimethyloxonium-Tetrafluorborat (201 mg, 1.36 mmol) in DCM (10 mL). Nach einer Reaktionszeit von vier Tagen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wiederholt mit Diethylether gewaschen (3 x 10 mL). **83** (175 mg, 65%) wurde als ein farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 8.80 (d, J = 6.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.55 (t, J = 8.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.06 (t, J = 6.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.92 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.24 (d, J = 5.4 Hz, 2H, Methylen), 4.49 (d, J = 1.0 Hz, 3H, N-CH₃), 4.37 (s, 3H, Py-CH₃), 1.61 (d, J = 2.5 Hz, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

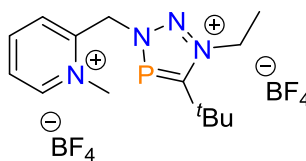
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 193.4 (d, J = 64.0 Hz, C=P), 150.0 (C_{Ar}), 149.1 (C_{Ar}), 147.9 (C_{Ar}), 130.3 (C_{Ar}), 129.6 (C_{Ar}), 55.2 (d, J = 12.1 Hz, Methylen), 47.4 (Py-CH₃), 44.5 (N-CH₃), 36.3 (d, J = 11.0 Hz, C(CH₃)₃), 29.81 (d, J = 11.2 Hz, C(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 212.2 ppm.

¹⁹F-NMR (377 MHz, MeCN -*d*₃): δ = -151.6 - -151.7 (m) ppm.

¹¹B-NMR (129 MHz, MeCN -*d*₃): δ = -1.3 ppm.

ESI-TOF (m/z): 249.1285 g/mol (berechnet: 249.1264 g/mol) [M]⁺ (Abspaltung einer Methylgruppe).

2-((5-(*tert*-Butyl)-1-ethyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphospholen-1-ium-3-yl)methyl)-1-methylpyridin-1-ium Tetrafluoroborat (84**)**


Die Darstellung von **84** erfolgte gemäß AAV4 ausgehend von **78** (108 mg, 0.32 mmol) und Triethyloxonium-Tetrafluoroborat (67.1 mg, 0.35 mmol) in DCM (5 mL). **84** (124 mg, 85%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 8.81 (d, J = 6.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.55 (t, J = 7.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.05 (t, J = 7.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.96 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.26 (d, J = 5.2 Hz, 2H, Methylen), 4.83 (q, J = 7.2 Hz, 2H, N-CH₂CH₃), 4.38 (s, 3H, Py-CH₃), 1.63 (t, J = 7.2 Hz, 3H, N-CH₂CH₃), 1.60 (d, J = 1.9 Hz, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

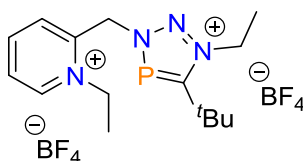
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 193.3 (d, J = 63.4 Hz, C=P), 150.0 (C_{Ar}), 149.1 (C_{Ar}), 147.9 (C_{Ar}), 130.5 (C_{Ar}), 129.6 (C_{Ar}), 55.3 (d, J = 12.7 Hz, Methylen), 53.6 (N-CH₂CH₃), 47.4 (Py-CH₃), 36.3 (d, J = 11.4 Hz, C(CH₃)₃), 30.23 (d, J = 11.3 Hz, C(CH₃)₃), 15.28 (N-CH₂CH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 210.5 ppm.

¹⁹F-NMR (377 MHz, MeCN-*d*₃): δ = -151.3 ppm.

¹¹B-NMR (129 MHz, MeCN-*d*₃): δ = -1.3 ppm.

ESI-TOF (m/z): 139.0846 g/mol (berechnet: 139.0825 g/mol) [M]²⁺.

2-((5-(*tert*-Butyl)-1-ethyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphospholen-1-ium-3-yl)methyl)-1-ethylpyridin-1-ium Tetrafluoroborat (85)


Triazaphosphol **77** (236 mg, 1.01 mmol) wurde in DCM (5 mL) gelöst und mit Triethyloxonium-Tetrafluoroborat (402 mg, 2.12 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für insgesamt vier Tage bei $T = 55\text{ °C}$ gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wiederholt mit Diethylether (6 x 10 mL) gewaschen. **85** (395 mg, 84%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeCN- d_3): $\delta = 8.87$ (dd, $J = 6.2, 1.5$ Hz, 1H, H_{Ar}), 8.55 (td, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 1H, H_{Ar}), 8.11 (ddd, $J = 7.9, 6.2, 1.6$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.98 (dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.27 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H, Methylen), 4.82 (qd, $J = 7.2, 1.0$ Hz, 2H, N- CH_2CH_3), 4.72 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H, Py- CH_2CH_3), 1.65 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, Py- CH_2CH_3), 1.61 (d, $J = 2.4$ Hz, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.61 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, N- CH_2CH_3) ppm.

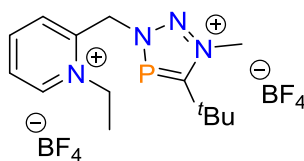
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, MeCN- d_3): $\delta = 193.0$ (d, $J = 63.6$ Hz, C=P), 149.1 (C_{Ar}), 147.7 (C_{Ar}), 147.4 (C_{Ar}), 131.1 (d, $J = 0.9$ Hz, (C_{Ar})), 129.9 (C_{Ar}), 55.3 (Py- CH_2CH_3), 54.7 (d, $J = 12.2$ Hz, Methylen), 53.4 (N- CH_2CH_3), 36.2 (d, $J = 11.3$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.0 (d, $J = 11.5$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 16.0 (Py- CH_2CH_3), 15.1 (N- CH_2CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, MeCN- d_3): $\delta = 210.1$ ppm.

^{19}F -NMR (377 MHz, MeCN- d_3): $\delta = -151.6, -151.7$ ppm.

^{11}B -NMR (129 MHz, MeCN- d_3): $\delta = -1.3$ ppm.

ESI-TOF (m/z): 263.1430 g/mol (berechnet: 263.1420 g/mol) $[\text{M}]^+$ (Abspaltung einer Ethylgruppe).

2-((5-(*tert*-Butyl)-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphospholen-1-ium-3-yl)methyl)-1-ethylpyridin-1-ium Tetrafluoroborat (86)


Die Darstellung von **86** erfolgte gemäß AAV4 ausgehend von **79** (150 mg, 0.43 mmol) und Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat (76.0 mg, 0.51 mmol) in DCM (5 mL). **86** (173 mg, 89%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 8.87 (dd, J = 6.2, 1.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.54 (td, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.10 (ddd, J = 7.8, 6.1, 1.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.93 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.26 (d, J = 5.3 Hz, 2H, Methylen), 4.70 (q, J = 7.3 Hz, 2H, Py-CH₂CH₃), 4.48 (d, J = 1.0 Hz, 3H, N-CH₃), 1.64 (t, J = 7.3 Hz, 3H, Py-CH₂CH₃), 1.60 (d, J = 2.4 Hz, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

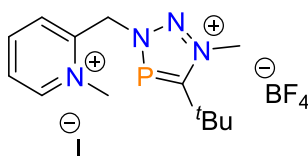
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 193.3 (d, J = 63.5 Hz, C=P), 149.3 (C_{Ar}), 147.8 (C_{Ar}), 147.5 (C_{Ar}), 131.0 (C_{Ar}), 130.0 (C_{Ar}), 55.5 (Py-CH₂CH₃), 54.8 (d, J = 12.3 Hz, Methylen), 44.5 (N-CH₃), 36.3 (d, J = 11.1 Hz, C(CH₃)₃), 29.8 (d, J = 11.2 Hz, C(CH₃)₃), 16.0 (Py-CH₂CH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 212.1 ppm.

¹⁹F-NMR (377 MHz, MeCN-*d*₃): δ = -149.0, -151.4 ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, MeCN-*d*₃): δ = -1.3 ppm.

ESI-TOF (m/z): 139.0847 g/mol (berechnet: 139.0825 g/mol) [M]²⁺.

2-((5-(*tert*-Butyl)-1-methyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphospholen-1-ium-3-yl)methyl)-1-methylpyridin-1-iumiodid Tetrafluoroborat (87)


Die Darstellung von **87** erfolgte gemäß AAV4 ausgehend von **80** (60.0 mg, 0.16 mmol) und Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat (26.0 mg, 0.17 mmol) in DCM (6 mL). **87** konnte nicht isoliert werden.

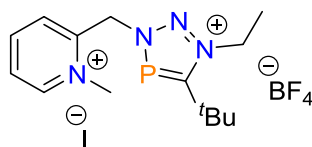
¹H-NMR (400 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 8.80 (ddt, J = 6.2, 1.4, 0.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.54 (tdd, J = 8.0, 1.5, 0.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.05 (ddd, J = 7.8, 6.1, 1.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.91 (dd, J = 8.3, 1.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.24 (d, J = 5.4 Hz, 2H, Methylen), 4.49 (d, J = 1.1 Hz, 3H, N- CH_3), 4.37 (s, 3H, Py- CH_3), 1.60 (d, J = 2.5 Hz, 9H, C(CH_3)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 193.1 (d, J = 63.5 Hz, C=P), 149.8 (C_{Ar}), 148.8 (C_{Ar}), 147.6 (C_{Ar}), 129.9 (C_{Ar}), 129.2 (d, J = 1.0 Hz, (C_{Ar})), 54.9 (d, J = 12.3 Hz, Methylen), 47.1 (Py- CH_3), 44.2 (N- CH_3), 36.0 (d, J = 11.3 Hz, C(CH_3)₃), 29.5 (d, J = 11.1 Hz, C(CH_3)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 212.4 ppm.

¹⁹F-NMR (377 MHz, MeCN-*d*₃): δ = -148.9, -151.3 ppm.

¹¹B-NMR (129 MHz, MeCN-*d*₃): δ = -1.3 ppm.

2-((5-(*tert*-Butyl)-1-ethyl-3*H*-1,2,3,4-triazaphospholen-1-ium-3-yl)methyl)-1-methylpyridin-1-ium-iodid Tetrafluoroborat (88**)**


Die Darstellung von **88** erfolgte gemäß AAV4 ausgehend von **80** (50.0 mg, 0.13 mmol) und Triethyloxonium-Tetrafluoroborat (27.8 mg, 0.15 mmol) in DCM (6 mL). **88** konnte nicht isoliert werden.

¹H-NMR (400 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 8.80 (ddt, J = 6.2, 1.5, 0.7 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.55 (td, J = 8.0, 1.5, 0.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.06 (ddd, J = 7.9, 6.2, 1.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.95 (dd, J = 8.1, 1.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.24 (d, J = 5.4 Hz, 2H, Methylen), 4.83 (qd, J = 7.2, 1.0 Hz, 2H, N-CH₂CH₃), 4.38 (s, 3H, Py-CH₃), 1.62 (t, J = 7.2 Hz, 3H, N-CH₂CH₃), 1.60 (d, J = 2.6 Hz, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 193.0 (d, J = 63.6 Hz, C=P), 149.7 (C_{Ar}), 148.9 (C_{Ar}), 147.7 (C_{Ar}), 130.3 (C_{Ar}), 129.4 (C_{Ar}), 55.0 (d, J = 12.2 Hz, Methylen), 53.4 (N-CH₂CH₃), 47.2 (Py-CH₃), 36.1 (d, J = 11.3 Hz, C(CH₃)₃), 30.0 (d, J = 11.6 Hz, C(CH₃)₃), 15.1 (N-CH₂CH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 210.4 ppm.

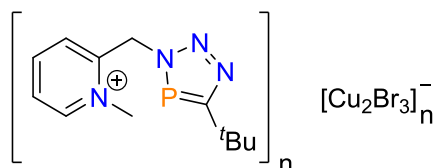
¹⁹F-NMR (377 MHz, MeCN-*d*₃): δ = -148.8, -148.9 ppm.

¹¹B-NMR (129 MHz, MeCN-*d*₃): δ = -1.3 ppm.

ESI-TOF (m/z): 263.1450 g/mol (berechnet: 263.1420 g/mol) [M]⁺ (Abspaltung einer Methylgruppe).

4.3.6 Koordinationschemie der ionischen 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole

Kupfer(I)komplex der Zusammensetzung $[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{P}_1]_n[\text{Cu}_2\text{Br}_3]_n$ (**89**)

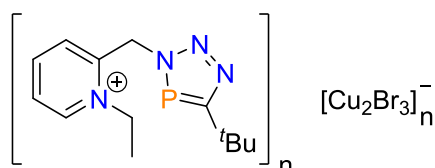


Die Darstellung von **89** erfolgte gemäß AAV6 ausgehend von **78** (20.0 mg, 0.06 mmol) und $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ (24.7 mg, 0.12 mmol) in THF (3 mL). **89** wurde als ein gelber Feststoff und gemäß $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie quantitativ erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, $\text{MeCN-}d_3$): $\delta = 8.70$ (d, $J = 6.7$ Hz, 1H, H_{Ar}), 8.41 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.94 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.34 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.20 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H, Methylen), 4.35 (s, 3H, N- CH_3), 1.48 (d, $J = 1.4$ Hz, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, $\text{MeCN-}d_3$): $\delta = 174.6$ ppm.

Kupfer(I)komplex der Zusammensetzung $[\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{P}_1]_n[\text{Cu}_2\text{Br}_3]_n$ (**90**)

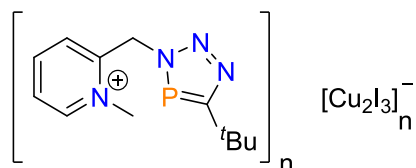


Die Darstellung von **90** erfolgte gemäß AAV6 ausgehend von **79** (30.0 mg, 0.09 mmol) und $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ (35.2 mg, 0.18 mmol) in THF (3 mL) und Acetonitril (0.5 mL). **90** wurde als ein gelber Feststoff und gemäß $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie quantitativ erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, $\text{MeCN-}d_3$): $\delta = 8.77$ (dd, $J = 6.2, 1.2$ Hz, 1H, H_{Ar}), 8.42 (td, $J = 7.9, 1.3$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.99 (ddd, $J = 7.5, 6.2, 1.1$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.49 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.26 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H, Methylen), 4.73 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 1.57 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.47 (d, $J = 1.4$ Hz, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{MeCN-}d_3$): $\delta = 198.7$ (d, $J = 70.2$ Hz, C=P), 152.8 (C_{Ar}), 147.3 (C_{Ar}), 146.7 (C_{Ar}), 129.4 (C_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}), 54.9 (CH_2CH_3), 51.7 (d, $J = 14.0$ Hz, Methylen), 36.0 (d, $J = 15.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.6 (d, $J = 7.8$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 15.9 (CH_2CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, $\text{MeCN-}d_3$): $\delta = 174.0$ ppm.

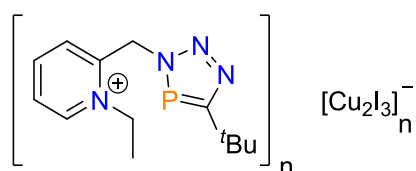
Kupfer(I)komplex der Zusammensetzung [C₁₂H₁₈N₄P₁]_n[Cu₂I₃]_n (91**)**


Die Darstellung von **91** erfolgte gemäß AAV7 ausgehend von **78** (10.0 mg, 0.03 mmol) und CuI · SMe₂ (15.0 mg, 0.06 mmol) in THF (3 mL). **91** wurde als ein oranger Feststoff und gemäß ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie quantitativ erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 8.70 (dd, *J* = 6.2, 1.2 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 8.41 (td, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 7.94 (ddd, *J* = 7.6, 6.4, 1.3 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 7.32 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 6.22 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H, Methylen), 4.35 (s, 3H, Py-CH₃), 1.48 (d, *J* = 1.4 Hz, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 201.1 (d, *J* = 62.6 Hz, C=P), 154.2 (C_{Ar}), 148.0 (C_{Ar}), 147.5 (C_{Ar}), 128.4 (C_{Ar}), 128.2 (C_{Ar}), 52.2 (d, *J* = 14.0 Hz, Methylen), 47.1 (Py-CH₃), 36.1 (d, *J* = 15.9 Hz, C(CH₃)₃), 31.6 (d, *J* = 7.7 Hz, C(CH₃)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 173.7 ppm.

Kupfer(I)komplex der Zusammensetzung [C₁₃H₂₀N₄P₁]_n[Cu₂I₃]_n (92**)**


Die Darstellung von **92** erfolgte gemäß AAV7 ausgehend von **79** (10.0 mg, 0.03 mmol) und CuI · SMe₂ (14.4 mg, 0.06 mmol) in THF (3 mL). **92** wurde als ein oranger Feststoff und gemäß ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie quantitativ erhalten.

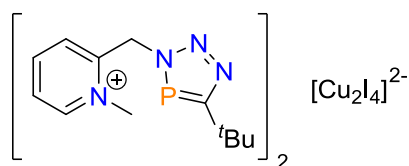
¹H-NMR (400 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 8.77 (dd, *J* = 6.4, 1.5 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 8.42 (td, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 8.00 (ddd, *J* = 7.8, 6.2, 1.5 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 7.48 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 6.27 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H, Methylen), 4.73 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, Py-CH₂CH₃), 1.58 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, Py-CH₂CH₃), 1.47 (d, *J* = 1.4 Hz, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, MeCN- d_3): $\delta = 199.0$ (d, $J = 64.2$ Hz, C=P), 153.3 (C_{Ar}), 147.4 (C_{Ar}), 146.7 (C_{Ar}), 129.5 (C_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}), 55.0 (Py- CH_2CH_3), 51.8 (d, $J = 13.8$ Hz, Methylen), 36.0 (d, $J = 15.8$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.6 (d, $J = 7.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 15.9 (Py- CH_2CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, MeCN- d_3): $\delta = 173.3$ ppm.

ESI-TOF (m/z): 263.1425 g/mol (berechnet: 263.1420 g/mol) $[\text{M}]^+$ (nur das Kation konnte nachgewiesen werden).

Kupfer(I)komplex der Zusammensetzung $[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{P}_1]_2[\text{Cu}_2\text{I}_4]$ (**93**)



Die Darstellung von **93** erfolgte gemäß AAV7 ausgehend von **80** (15.0 mg, 0.05 mmol) und $\text{CuI} \cdot \text{SMe}_2$ (24.3 mg, 0.10 mmol) in THF (3 mL). **93** wurde als ein oranger Feststoff und gemäß $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie quantitativ erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, MeCN- d_3): $\delta = 8.72$ (ddd, $J = 6.2, 1.4, 0.7$ Hz, 1H, H_{Ar}), 8.41 (td, $J = 7.7, 1.1$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.95 (ddd, $J = 7.8, 6.1, 1.5$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.33 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.28 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H, Methylen), 4.38 (s, 3H, Py- CH_3), 1.49 (d, $J = 1.4$ Hz, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

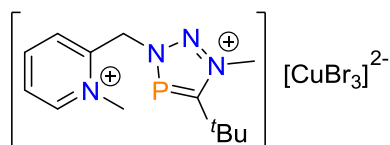
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, MeCN- d_3): $\delta = 195.8$ (d, $J = 63.1$ Hz, C=P), 154.3 (C_{Ar}), 148.0 (C_{Ar}), 147.4 (C_{Ar}), 128.4 (C_{Ar}), 128.1 (C_{Ar}), 52.3 (d, $J = 13.6$ Hz, Methylen), 47.3 (Py- CH_3), 36.0 (d, $J = 15.8$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.6 (d, $J = 7.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, MeCN- d_3): $\delta = 170.8$ ppm.

ESI-TOF (m/z): 249.1261 g/mol (berechnet: 249.1264 g/mol) $[\text{M}]^+$ (nur das Kation konnte nachgewiesen werden).

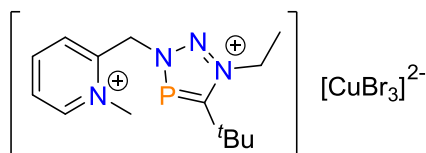
4.3.7 Koordinationschemie der Dikationen

Kupfer(I)komplex der Zusammensetzung [C₁₃H₂₁N₄P₁][CuBr₃] (**94**)

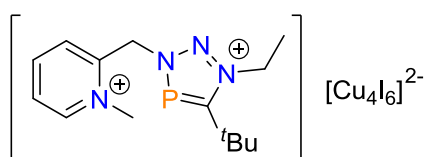


Die Darstellung von **94** erfolgte gemäß AAV7 ausgehend von **83** (20.0 mg, 0.05 mmol) und CuBr · SMe₂ (28.2 mg, 0.14 mmol) in THF/Acetonitril (1:1, 3 mL). **94** wurde als ein oranger Feststoff erhalten. Eine NMR-Spektroskopische Untersuchung war aufgrund der Zersetzung des Produktes in Lösung nicht möglich. **94** konnte kristallographisch charakterisiert werden.

Kupfer(I)komplex der Zusammensetzung [C₁₄H₂₃N₄P₁][CuBr₃] (**95**)



Die Darstellung von **95** erfolgte gemäß AAV7 ausgehend von **84** (30.0 mg, 0.06 mmol) und CuBr · SMe₂ (40.9 mg, 0.20 mmol) in THF/Acetonitril (1:1, 4 mL). **95** wurde als ein oranger Feststoff erhalten. Eine NMR-Spektroskopische Untersuchung war auf Grund der Zersetzung des Produktes in Lösung nicht möglich. **95** konnte kristallographisch charakterisiert werden.

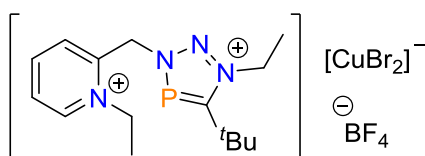
Kupfer(I)komplex der Zusammensetzung [C₁₄H₂₃N₄P₁][Cu₄I₆] (96)


Die Darstellung von **96** erfolgte gemäß AAV7 ausgehend von **84** (10.0 mg, 0.02 mmol) und CuI · SMe₂ (16.8 mg, 0.07 mmol) in THF (3 mL). **96** wurde als ein oranger Feststoff und gemäß ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie quantitativ erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 8.79 (dd, *J* = 6.4, 1.2 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 8.55 (td, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 8.06 (ddd, *J* = 7.6, 6.1, 1.1 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 7.98 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 6.27 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H, Methylen), 4.82 (qd, *J* = 7.2, 1.0 Hz, 2H, N-CH₂CH₃), 4.38 (s, 3H, Py-CH₃), 1.62 (d, *J* = 2.6 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.62 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, N-CH₂CH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 206.6 ppm.

ESI-TOF (m/z): 263.1492 g/mol (berechnet: 263.1420 g/mol) [M]⁺ (nur das Kation der Zusammensetzung C₁₃H₂₀N₄P₁⁺ konnte nachgewiesen werden).

Kupfer(I)komplex der Zusammensetzung [C₁₅H₂₅N₄P₁][BF₄][CuBr₂] (97)


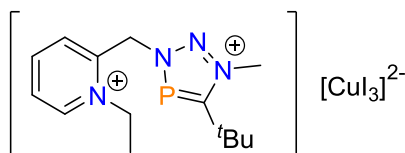
Die Darstellung von **97** erfolgte gemäß AAV7 ausgehend von **85** (30.0 mg, 0.06 mmol) und CuBr · SMe₂ (39.7 mg, 0.19 mmol) in THF/Acetonitril (1:1, 4 mL). **97** wurde als ein oranger Feststoff und gemäß ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie quantitativ erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 8.86 (dd, *J* = 6.3, 1.5 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 8.53 (td, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 8.19 - 8.02 (m, 2H, *H*_{Ar}), 6.46 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H, Methylen), 4.78 (qd, *J* = 7.3, 1.3 Hz, 2H, N-CH₂CH₃), 4.47 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H, Py-CH₂CH₃), 1.67 (d, *J* = 7.3 Hz, 3H, Py-CH₂CH₃), 1.64 (d, *J* = 2.4 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.60 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, N-CH₂CH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 200.9 ppm.

¹⁹F-NMR (377 MHz, MeCN-*d*₃): δ = -151.7, -151.8 ppm.

¹¹B-NMR (129 MHz, MeCN-*d*₃): δ = -1.1 - -1.3 (m) ppm.

Kupfer(I)komplex der Zusammensetzung [C₁₄H₂₃N₄P₁][CuI₃] (98**)**


Die Darstellung von **98** erfolgte gemäß AAV7 ausgehend von **86** (10.0 mg, 0.02 mmol) und CuI · SMe₂ (16.8 mg, 0.07 mmol) in THF (3 mL). **98** wurde als ein oranger Feststoff und gemäß ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie quantitativ erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 8.87 (dt, *J* = 6.2, 1.0 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 8.56 (td, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 8.11 (ddd, *J* = 7.8, 6.2, 1.5 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 8.06 (dd, *J* = 8.2, 1.0 Hz, 1H, *H*_{Ar}), 6.38 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H, Methylen), 4.75 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, Py-CH₂CH₃), 4.46 (d, *J* = 1.1 Hz, 3H, N-CH₃), 1.67 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, Py-CH₂CH₃), 1.64 (d, *J* = 2.4 Hz, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 189.8 (d, *J* = 65.3 Hz, C=P), 147.6 (C_{Ar}), 147.3 (C_{Ar}), 131.3 (C_{Ar}), 129.9 (C_{Ar}), 55.6 (Py-CH₂CH₃), 55.0 (d, *J* = 11.2 Hz, Methylen), 44.5 (N-CH₃), 36.1 (d, *J* = 12.9 Hz, C(CH₃)₃), 29.8 (d, *J* = 10.8 Hz, C(CH₃)₃), 16.2 (Py-CH₂CH₃) ppm. Der quartäre Kohlenstoff des Pyridiniums konnte nicht gefunden werden.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, MeCN-*d*₃): δ = 202.4 ppm.

4.4 Literaturverzeichnis

- [1] C. Pardin, I. Roy, W. D. Lubell, J. W. Keillor, *Chem. Biol. Drug Des.* **2008**, *72*, 189–196.
- [2] S. G. Alvarez, M. T. Alvarez, *Synthesis* **1997**, 413–414.
- [3] J. A. W. Sklorz, *PhD Thesis* **2016**, Freie Universität Berlin.
- [4] J. A. W. Sklorz, S. Hoof, M. G. Sommer, F. Weißer, M. Weber, J. Wiecko, B. Sarkar, C. Müller, *Organometallics* **2014**, *33*, 511–516.
- [5] L. Dettling, *Bachelorarbeit* **2017**, Freie Universität Berlin.
- [6] M. Papke, L. Dettling, J. A. W. Sklorz, D. Szieberth, L. Nyulászi, C. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16484–16489.
- [7] M. Papke, L. Dettling, J. A. W. Sklorz, D. Szieberth, L. Nyulászi, C. Müller, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 16706–16712.
- [8] J. A. W. Sklorz, S. Hoof, N. Rades, N. De Rycke, L. Könczöl, D. Szieberth, M. Weber, J. Wiecko, L. Nyulászi, M. Hissler, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11096–11109.
- [9] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799–3810.
- [10] T. A. Van Der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, P. Ros, E. J. Baerends, C. H. Stam, M. Konijn, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 765–776.
- [11] G. Briegleb, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1949**, *53*, 350–361.
- [12] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie - Das Basiswissen der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2003**.
- [13] Y. Charbonnel, J. Barrans, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2039–2043.
- [14] Y. Jeong, J.-S. Ryu, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4183–4191.
- [15] S. Hohloch, C.-Y. Su, B. Sarkar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3067–3075.
- [16] Z. K. Reeder, A. M. Adler, K. M. Miller, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 206–209.
- [17] J. A. W. Sklorz, C. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 595–606.
- [18] S. L. Choong, A. Nafady, A. Stasch, A. M. Bond, C. Jones, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7775–7780.
- [19] S. L. Choong, C. Jones, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5774–5776.
- [20] S. E. Manahan, R. T. Iwamoto, *J. Electroanal. Chem.* **1967**, *14*, 213–217.
- [21] D. S. Gill, D. Rana, R. Gupta, *Z. Phys. Chem.* **2008**, *222*, 1039–1047.
- [22] O. Green, B. A. Gandhi, J. N. Burstyn, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5704–5714.
- [23] D. S. Gill, D. S. Rana, S. P. Jauhar, *Z. Phys. Chem.* **2011**, *225*, 69–77.
- [24] R. C. Walroth, J. W. H. Uebler, K. M. Lancaster, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9864–9867.
- [25] L. Subramanian, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1021–1029.

- [26] G. A. Bowmaker, J. D. Cotton, P. C. Healy, J. D. Kildea, S. Bin Silong, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1462–1466.
- [27] M. R. Churchill, K. L. Kalra, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1427–1434.
- [28] E. C. Alyea, G. Ferguson, J. Malito, B. Ruhl, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3719–3720.
- [29] C. Müller, E. A. Pidko, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8803–8807.
- [30] A. Hayashi, M. Okazaki, F. Ozawa, *Organometallics* **2007**, *26*, 5246–5249.
- [31] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [32] J. I. van der Vlugt, E. A. Pidko, D. Vogt, M. Lutz, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7513–7515.
- [33] 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.
- [34] S. Burck, J. Daniels, T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631*, 1403–1412.
- [35] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand. A* **1984**, *38*, 230–236.
- [36] P. E. Chen, J. McNeely, J. S. Lum, E. J. Gardner, V. Phillips, J. A. Golen, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Polyhedron* **2016**, *116*, 204–215.
- [37] W.-F. Fu, X. Gan, C.-M. Che, Q.-Y. Cao, Z.-Y. Zhou, N. Nian-Yong Zhu, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2228–2236.
- [38] G. A. Bowmaker, G. R. Clark, N. Zealand, *Dalton Trans.* **1976**, 2329–2334.

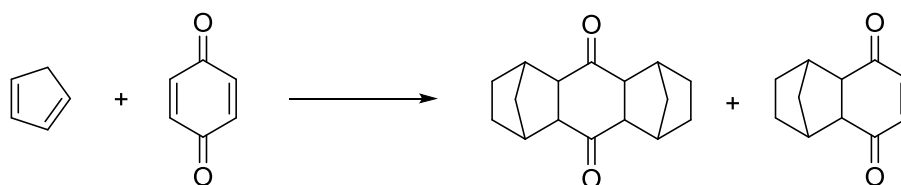
Kapitel 5

**Neuer Zugang zu Diazaphosphenen *via*
Cycloadditions-Cycloreversionsreaktionen an
Triazaphosphenen**

5.1 Einleitung

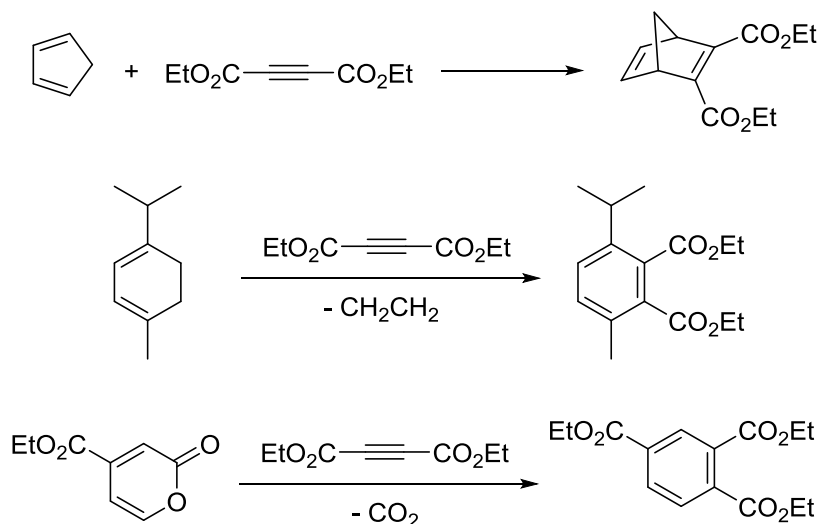
5.1.1 Diels-Alder-Reaktion

Bereits 1928 beschrieben DIELS und ALDER erstmals die 1,4-Additionsreaktion („Dien-Synthese“) zwischen Benzochinon und Cyclopentadien (Schema 83).^[1] Das mechanistische Prinzip dieser Reaktion wurde seitdem weitreichend in der organischen und anorganischen Chemie angewendet und 1950 mit dem Chemie-Nobelpreis honoriert.



Schema 83: Reaktion zwischen Benzochinon und Cyclopentadien: Entwicklung der Diels-Alder-Reaktion (1928).

Insbesondere im organisch-chemischen Bereich der Naturstoffsynthese, wie zum Beispiel dem Aufbau von Steroidgerüsten,^[2-9] zählt die Diels-Alder-Reaktion mit zu den wichtigsten Synthesemethoden. Voraussetzung dieser klassischen Reaktion ist das Vorhandensein eines konjugierten Diens, d.h. einer Verbindung mit zwei C=C-Doppelbindungseinheiten, und eines Dienophils, die bereitwillig in bindende Wechselwirkung treten. Des Weiteren zeigten DIELS und RICKERT bereits früh, dass Alkine mit elektronenziehenden Substituenten (-I- und -M-Effekt), wie zum Beispiel Acetylendicarbonsäurediethylester, sehr gute Dienophile für die [4+2]-Cycloadditionsreaktionen darstellen und zur Synthese unterschiedlich substituierter Cyclohexenderivate verwendet werden können (Schema 84).^[10-12]



Schema 84: Verwendung von Acetylendicarbonsäurediethylester in [4+2]-Cycloadditionsreaktionen zur Darstellung von Cyclohexenderivaten.

Der Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion wird mit einer konzertierten Umlagerung von insgesamt drei π -Elektronenpaaren beschrieben, was in der Bildung zwei neuer σ -Bindungen und einer neuen π -Bindung resultiert (Abbildung 60).^[13–15]

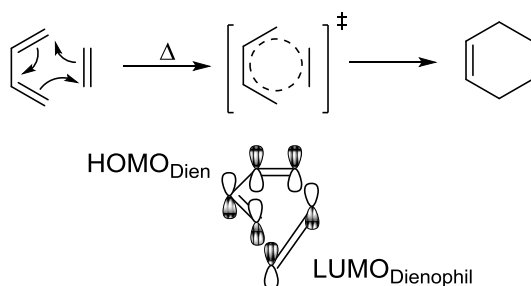
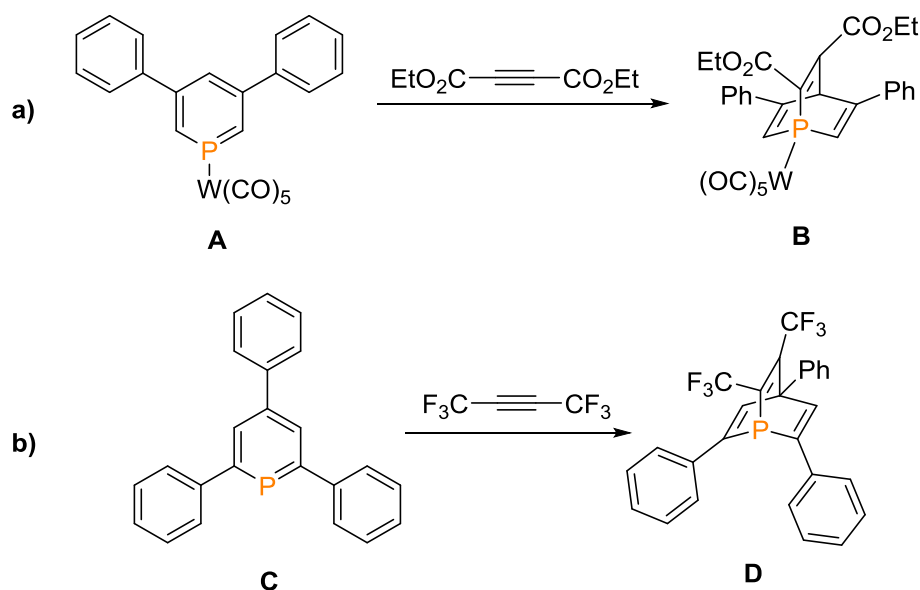


Abbildung 60: Allgemeiner Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion und Darstellung des HOMO_{Dien} und des LUMO_{Dienophil}.

Die Ausbildung der kovalenten Bindungen beruht dabei nicht nur auf einer energetisch günstigen Orbitalwechselwirkung (HOMO_{Dien} mit LUMO_{Dienophil}), sondern auch auf der richtigen Orientierung der Grenzorbitale zueinander sowie auf der Gleichheit der Vorzeichen der Wellenfunktionen, damit eine Überlappung der entsprechenden Orbitale möglich ist.^[15,16]

5.1.2 [4+2]-Cycloadditionsreaktionen an niederkoordinierten Phosphorverbindungen: Von Phosphabarrelenen zu Diazaphospholen

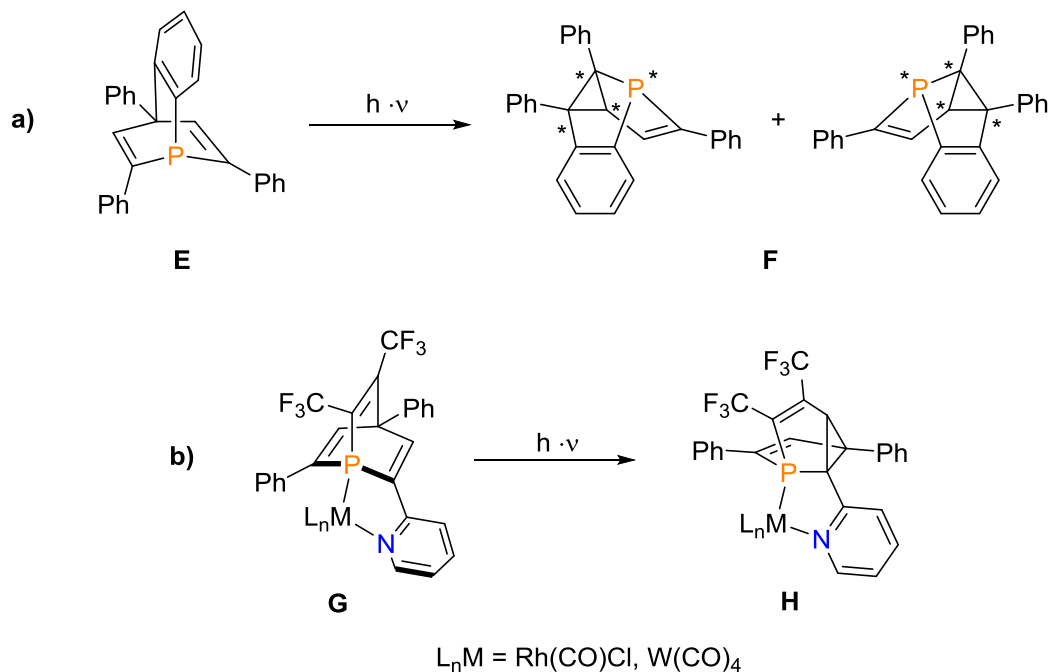
Auch niederkoordinierte Phosphorverbindungen sind in der Lage, [4+2]-Cycloadditionsreaktionen mit reaktiven Dienophilen einzugehen. MÄRKL und BECKH zeigten 1987, dass durch die Verwendung von Acetylendicarbonsäurediethylester in Reaktionen mit Phosphininen der Zugang zur Verbindungsklasse der Phosphabarrelene geschaffen werden kann (Schema 85, a)).^[17] Interessanterweise wurde beobachtet, dass das freie 3,5-Diphenyl- λ^3 -phosphinin nicht in der Lage ist, die [4+2]-Cycloadditionsreaktion mit diesem reaktiven Dienophil einzugehen. Durch die σ -Komplexbildung mit $W(CO)_6$ (**A**) ließ sich jedoch eine Erhöhung der Reaktivität des Phosphinins erreichen, was letztendlich auch die Bildung des entsprechenden Phosphabarrelens **B** ermöglichte.^[17]



Schema 85: Ausgewählte [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von Phosphininderivaten mit reaktiven Dienophilen.

Bereits im Jahre 1968 synthetisierten wiederum MÄRKL und LIEB das erste 1-Phosphabarrelenderivat **D** durch eine Diels-Alder-Reaktion, ausgehend von 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphinin **C** und dem reaktiven Dienophil Hexafluor-2-butin (Schema 85, b)).^[18] Die kristallographische Charakterisierung dieser Verbindung gelang MÜLLER und Mitarbeiter über 50 Jahre später.^[19] Sterisch anspruchsvolle Phosphabarrelene finden als Liganden in verschiedenen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen erfolgreich Anwendung^[20–26] und offenbaren unter Bestrahlung mit UV-Licht bemerkenswerte photochemische Eigenschaften.^[27] So zeigten MÜLLER *et al.* kürzlich

einen Zugang zu der Verbindungsklasse der 5-Phosphasemibullvalene^[28–30] auf, die unter photochemischen Bedingungen, ausgehend von entsprechenden Phosphabarrelenen, durch eine Di- π -Methan-Umlagerung dargestellt werden (Schema 86, a), **F**).^[19,28]

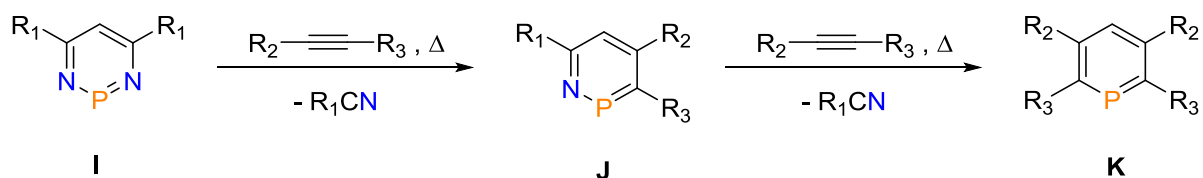


Schema 86: Photochemische Di- π -Methan-Umlagerungen zur Darstellung von 5-Phosphasemibullvalenen; a) Darstellung des Benzo-5-Phosphasemibullvalens und des Enantiomers durch photochemische Umwandlung des Benzo-Phosphabarrelens; b) Umwandlung des CF_3 -substituierten und komplexierten Phosphabarrelens.

Durch einen photochemisch-induzierten radikalischen Prozess werden insgesamt vier neue Stereozentren im Phosphasemibullvalen **F** ausgebildet, was mit der Entstehung eines racemischen Produktgemisches einhergeht (Schema 86, a)). Dieselben Beobachtungen ließen sich auch für die photochemische Reaktion des PN-basierten und CF_3 -substituierten Phosphabarrelens **G** zum Phosphasemibullvalen **H** tätigen (Schema 86, b)).^[31]

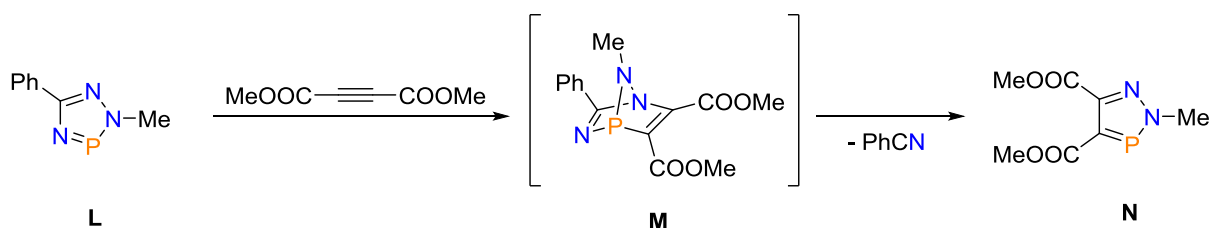
Auch die Darstellung von λ^3 -Phosphininen **K** durch die Reaktion von Diazaphosphininen **I** mit aktivierten Alkinen und Phosphaalkinen verläuft über den Mechanismus der [4+2]-Cycloadditionsreaktion mit anschließender Cycloreversion. Hierbei zeigten insbesondere LE FLOCH, MATHEY und REGITZ geeignete Synthesestrategien auf (Schema 87).^[32–36]

Neuer Zugang zu Diazaphospholen *via* Cycloadditions-Cycloreversionsreaktionen
an Triazaphospholen



Schema 87: Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von λ³-Phosphininen ausgehend von Diazaphosphininen.

Die hier beschriebenen [4+2]-Cycloadditionsreaktionen niederkoordinierter Phosphorverbindungen mit aktivierten Alkinen sind dementsprechend weitreichend bekannt und etabliert. Dagegen sind derartige Reaktionen mit den bereits beschriebenen 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivaten weitestgehend unbekannt.^[37] SCHMIDPETER und KLEHR zeigten, dass das Konstitutionsisomer des 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphols, das 2*H*-1,2,4,3-Triazaphosphol **L**, mit Acetylendicarbonsäuredimethylester in siedendem Toluol reagiert (Schema 88).^[38] Das dabei entstehende Cycloadditionsprodukt **M** ließ sich allerdings nicht isolieren. Stattdessen wiesen die Autoren das durch eine anschließende Cycloreversion entstehende Benzonitril und das gewünschte 2*H*-1,2,3-Diazaphosphol **N** nach.



Schema 88: Reaktion des 2-Methyl-5-phenyl-2*H*-1,2,4,3-triazaphosphols **L** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester.

Ähnlich wie die Triazaphosphole lassen sich die Diazaphosphole in unterschiedliche Verbindungsklassen einteilen (Abbildung 61).^[39–44] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich die Klasse der 2*H*-1,2,3-Diazaphosphole beschrieben und diskutiert.

Neuer Zugang zu Diazaphospholen *via* Cycloadditions-Cycloreversionsreaktionen
an Triazaphospholen

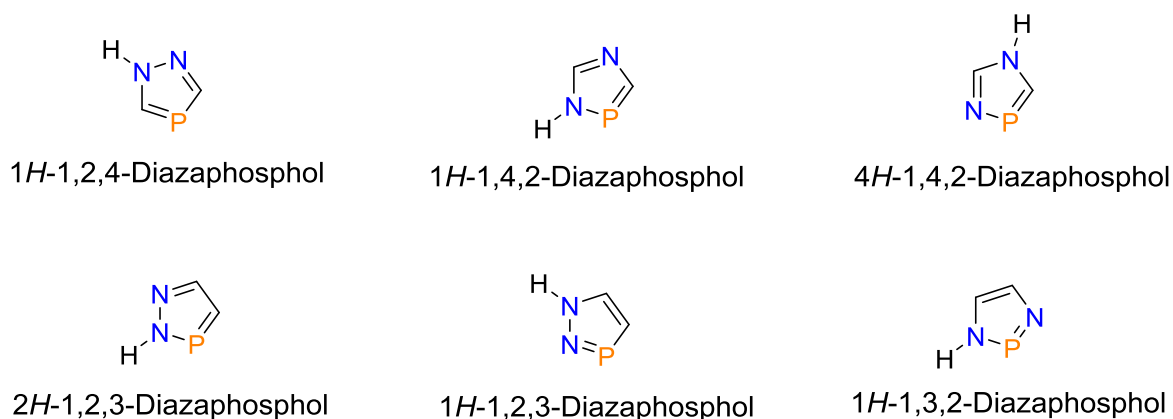
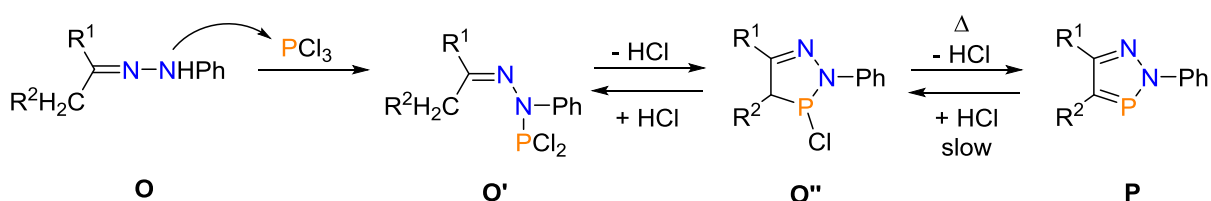


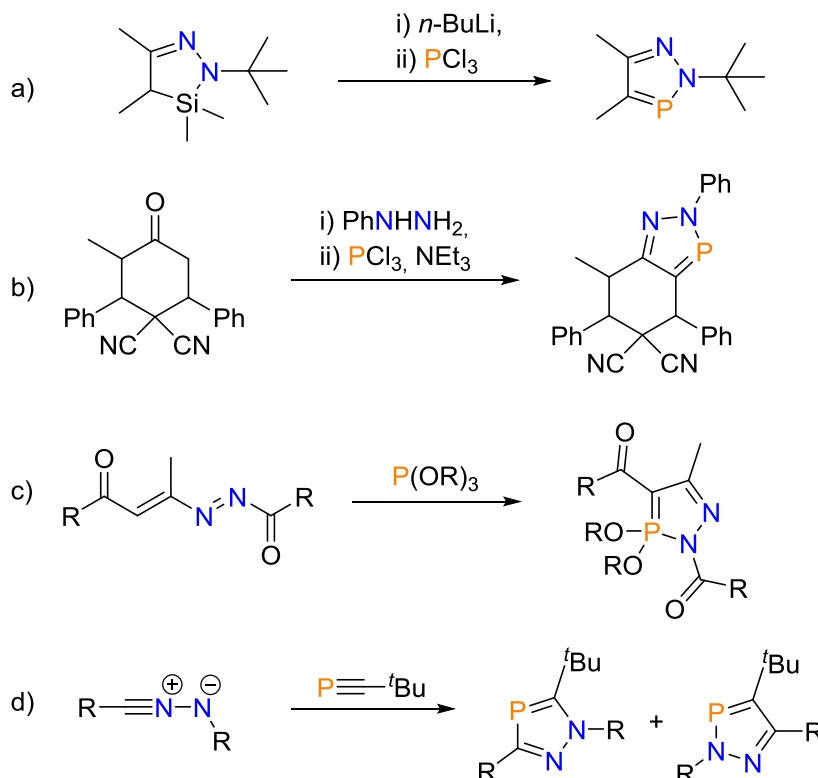
Abbildung 61: Literaturbekannte Klassen der Diazaphosphole.

2H-1,2,3-Diazaphosphole lassen sich durch die Reaktion unterschiedlich substituierter Hydrazonderivate **O** mit PCl_3 in Gegenwart von Triethylamin synthetisieren (Schema 89).^[45–48] Dabei kommt es im ersten Reaktionsschritt zu einem nukleophilen Angriff der Aminfunktion am Phosphoratom (**O'**) des PCl_3 , gefolgt von einer weiteren Kondensationsreaktion, die zur Ausbildung des Ringsystems (**O''**) führt. Durch die Zugabe von Triethylamin als Base können die so entstehenden Äquivalente Chlorwasserstoff in Form von Triethylammoniumchlorid gebunden werden.



Schema 89: Synthese von 2H-1,2,3-Diazaphospholen mittels Kondensationsreaktion von Hydrazonderivaten mit PCl_3 .

Des Weiteren werden 2H-1,2,3-Diazaphosphole auch ausgehend von 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopenten- (Schema 90, a)^[49] oder von unterschiedlich substituierten Cyclohexanonenderivaten (Schema 90, b)^[50] dargestellt. Speziell bei der Syntheseroute über substituierte Cyclohexanone wird erneut die Kondensationsreaktion zwischen Hydrazonen und PCl_3 zur Cyclisierung ausgenutzt.

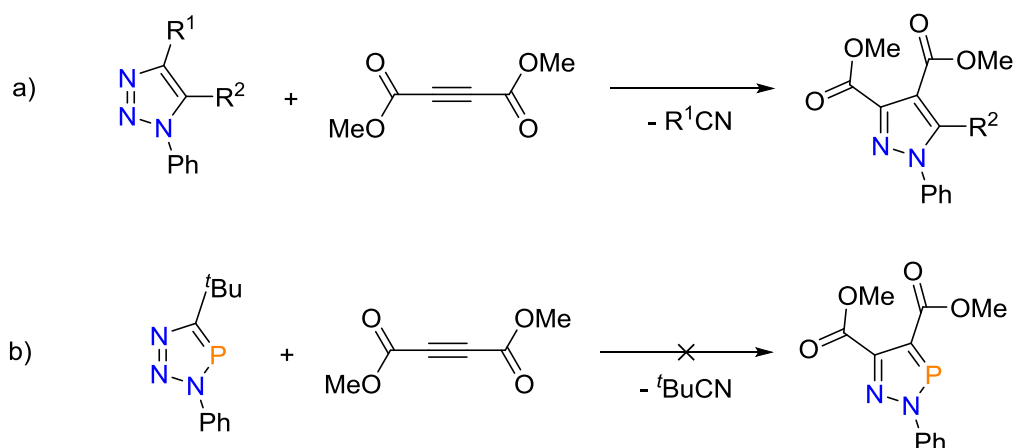


Schema 90: Unterschiedliche Synthesemethoden zur Darstellung von 2H-1,2,3-Diazaphospholderivaten ausgehend von a) 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopenten- und b) Cyclohexanonderivaten sowie von c) Diazoverbindungen oder d) *in situ* generierte Nitrilimine.^[49–52]

Alternativ zeigten MANTELLINI und Mitarbeiter einen umweltbewussten und nahezu quantitativen Zugang zu dieser Verbindungsklasse, indem sie unter lösungsmittelfreien Bedingungen in einer Stickstoffatmosphäre 1,2-Diaza-1,3-butadienderivate mit unterschiedlichen Phosphiten zur Reaktion brachten (Schema 90, c)).^[51] Ein Vorteil dieser Darstellungsmethode gegenüber den Kondensationsreaktionen mit PCl_3 besteht darin, dass keine größeren Mengen an Chlorwasserstoff freigesetzt werden müssen, die mit eventuellen Nebenreaktionen, wie Ringöffnungen, einhergehen können.^[51,53] RÖSCH und REGITZ zeigten zudem, dass *in situ* generierte Nitrilimine in der Lage sind, mit dem *tert*-Butyl-substituierten Phosphaalkin Cycloadditionsreaktionen einzugehen (Schema 90, d)). Das hierbei entstehende 2H-1,2,3-Diazaphospholderivat konnte jedoch nur in sehr geringen Mengen als Nebenprodukt des hauptsächlich gebildeten Regioisomers, 1H-1,2,4-Diazaphosphol, nachgewiesen werden.^[52]

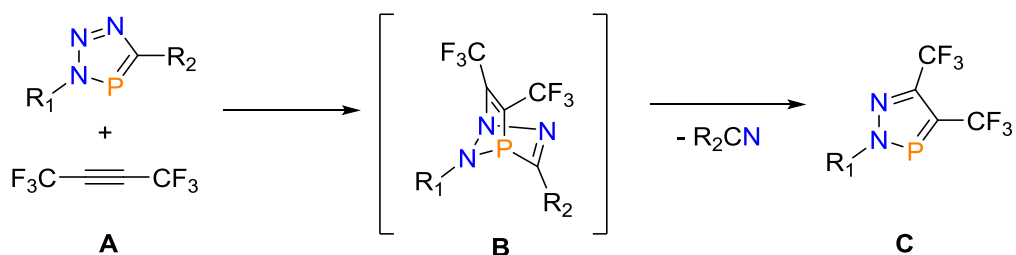
5.1.3 [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen mit Hexafluor-2-butin

Obwohl die aromatischen, kohlenstoffanalogen 1*H*-1,2,3-Triazole in der Lage sind beispielsweise mit Acetylendicarbonsäuredimethylester [4+2]-Cycloadditionsreaktionen einzugehen (Schema 91, a)),^[54] wurden solche Reaktionen mit aktivierten Dienophilen, wie Hexafluor-2-butin, nicht beobachtet.^[37]



Schema 91: Vergleich der Reaktivitäten zwischen 1*H*-1,2,3-Triazolen und 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen gegenüber Acetylendicarbonsäuredimethylester.^[37]

Im Gegensatz dazu zeigten MÜLLER und Mitarbeiter, dass 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole nicht mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (Schema 91, b))^[37] aber bereitwillig mit Hexafluor-2-butin unter Abspaltung des entsprechenden Nitrils zum CF₃-substituierten Diazaphospholderivat reagieren (Schema 92).^[37] Das bei dieser Reaktion entstehende [4+2]-Cycloadditionsprodukt **B** kann hierbei nicht isoliert werden (Vgl. Phosphabarrelene, Kapitel 5.1.2), sondern reagiert in einer anschließenden Cycloreversion direkt zum Diazaphosphol **C**.



Schema 92: Allgemeine Darstellung von CF₃-substituierten Diazaphospholen.

Bei dem Hexafluor-2-butin handelt es sich um ein elektronenarmes, symmetrisches Alkin, das unter anderem hervorragend als Dienophil in solchen Diels-Alder-Reaktionen oder für die Synthese einer Reihe von Organofluorverbindungen verwendet wird.^[55–59] Bei der pericyclischen^[15] Diels-Alder-Reaktion addiert sich das 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivat („1,3-Dien“) an das Hexafluor-2-butin („Dienophil“), wodurch es zum Ringschluss kommt. Hierbei ist eine Betrachtung der Grenzorbitale vonnöten, da die Elektronen des energetisch am höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) des Diens mit dem energetisch am niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Dienophils in bindende Wechselwirkung treten (Abbildung 62).^[16]

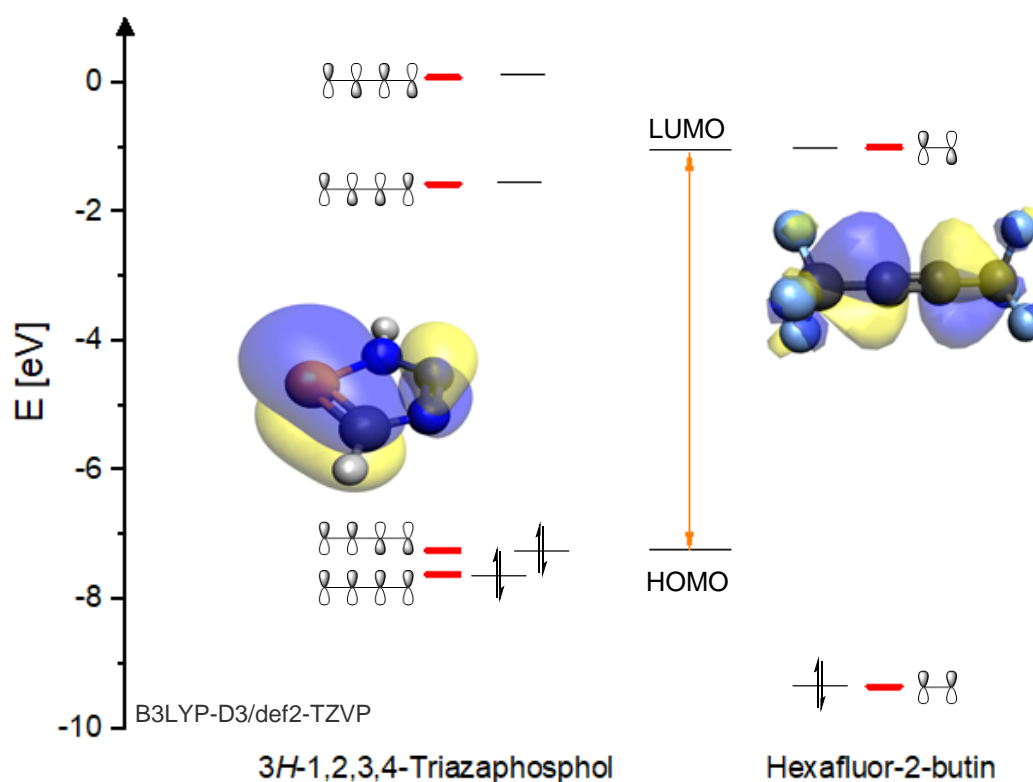


Abbildung 62: Grenzorbitalbetrachtung der Diels-Alder-Reaktion vom 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphol und Hexafluor-2-butin (B3LYP-D3/def2-TZVP).

Wie bereits in Kapitel 5.1.1 erwähnt, setzt diese Reaktion unter anderem eine gleiche Orientierung der Molekülorbitale ähnlicher Energie voraus (s. Abbildung 60). Daher ist in diesem Fall die normale Diels-Alder-Reaktion mechanistisch im Vergleich zu der inversen Diels-Alder-Reaktion, bei der das HOMO des Dienophils mit dem LUMO des Diens interagiert,^[15] begünstigt (Diels-Alder-Reaktion: $\Delta E_{\text{HOMO}(\text{Dien})-\text{LUMO}(\text{Dienophil})} = 6.238 \text{ eV}$; inverse Diels-Alder-Reaktion: $\Delta E_{\text{HOMO}(\text{Dienophil})-\text{LUMO}(\text{Dien})} = 7.788 \text{ eV}$). Zusätzlich veranschaulichen die Gestalt des HOMOs des 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholgrundgerüsts

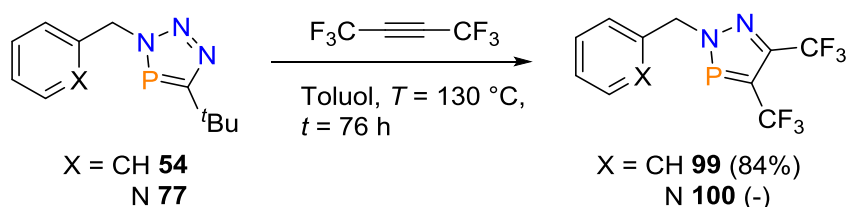
und des LUMOs des Hexafluor-2-butins in interessanter Weise, dass die Cycloadditionsreaktion ausschließlich in der 1,4-Position des Heterocyclus stattfinden sollte. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich durch thermische Energiezufuhr oder auch durch das Einführen elektronenziehender Gruppen im Dienophil erhöhen.^[15]

Da die Verbindungsklasse der CF₃-substituierten 2*H*-1,2,3-Diazaphosphole noch weitestgehend unbekannt ist, beschäftigt sich der folgende Kapitelabschnitt mit der Synthese und Koordinationschemie dieser neuartigen Phosphorheterocyclen.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

5.2.1 Synthese von monodentaten CF₃-substituierten 2*H*-1,2,3-Diazaphospholen

Basierend auf den bereits begonnenen Arbeiten von MÜLLER und Mitarbeiter^[37] wurden zunächst die [4+2]-Cycloadditionsreaktionen mit Hexafluor-2-butin im kleinen Maßstab in Benzol bei $T = 80 - 100$ °C durchgeführt. Da die Reaktionszeiten mit durchschnittlich vier Wochen allerdings sehr lang sind, wurde nach alternativen Lösungsmitteln gesucht, um die Reaktionen bei höheren Temperaturen durchzuführen und die Reaktionszeit zu minimieren. Aus diesem Grund wurde Toluol als Lösungsmittel gewählt und die Reaktionstemperatur auf $T = 130$ °C erhöht, wodurch sich eine deutliche Verkürzung der Reaktionszeit beobachten lässt.



Schema 93: [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von **54** und **77** mit Hexafluor-2-butin.

Für die Darstellung der gewünschten Verbindungen **99** und **100** wurden die entsprechenden Triazaphospholderivate **54** und **77** in J-Young-NMR-Röhrchen mit einem Überschuss an Hexafluor-2-butin zur Reaktion gebracht (Schema 93). Der Verlauf der Reaktion ließ sich mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgen. Während die ^tBu-substituierten Triazaphosphole bei einer chemischen Verschiebung von etwa

Neuer Zugang zu Diazaphospholen *via* Cycloadditions-Cycloreversionsreaktionen an Triazaphospholen

$\delta = 165.0 - 171.0$ ppm zu finden sind, bildet sich im Falle der Reaktion zu **99** bereits nach kurzer Zeit eine neue Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 237.2$ ppm (Abbildung 63). Diese Entschirmung ($\Delta\delta = >50.0$ ppm) im NMR-Spektrum erklärt sich durch die Einführung stark elektronenziehender CF_3 -Gruppen am aromatischen System. Die Aufspaltung dieses Signals zu einem Quartett mit einer Kopplungskonstante von ${}^3J_{\text{P-F}} = 23.4$ Hz zeigt die Kopplung des Phosphoratoms mit der CF_3 -Gruppe und weist auf die erfolgreiche Darstellung des Diazaphosphols hin. Für die Verbindung **99** sei zudem exemplarisch gezeigt, dass während des Reaktionsverlaufes auch die Bildung einer weiteren Resonanz bei $\delta = 210.7$ ppm beobachtet wird (Abbildung 63). Versuche zur Isolierung und Charakterisierung dieser Spezies führten jedoch zur Zersetzung der Reaktionsprodukte. Da die Intensität des Signals allerdings im Verlauf der Reaktion stetig abnimmt, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dieser Verbindung um das Intermediat **B** (Schema 92) der [4+2]-Cycloadditionsreaktion handelt.

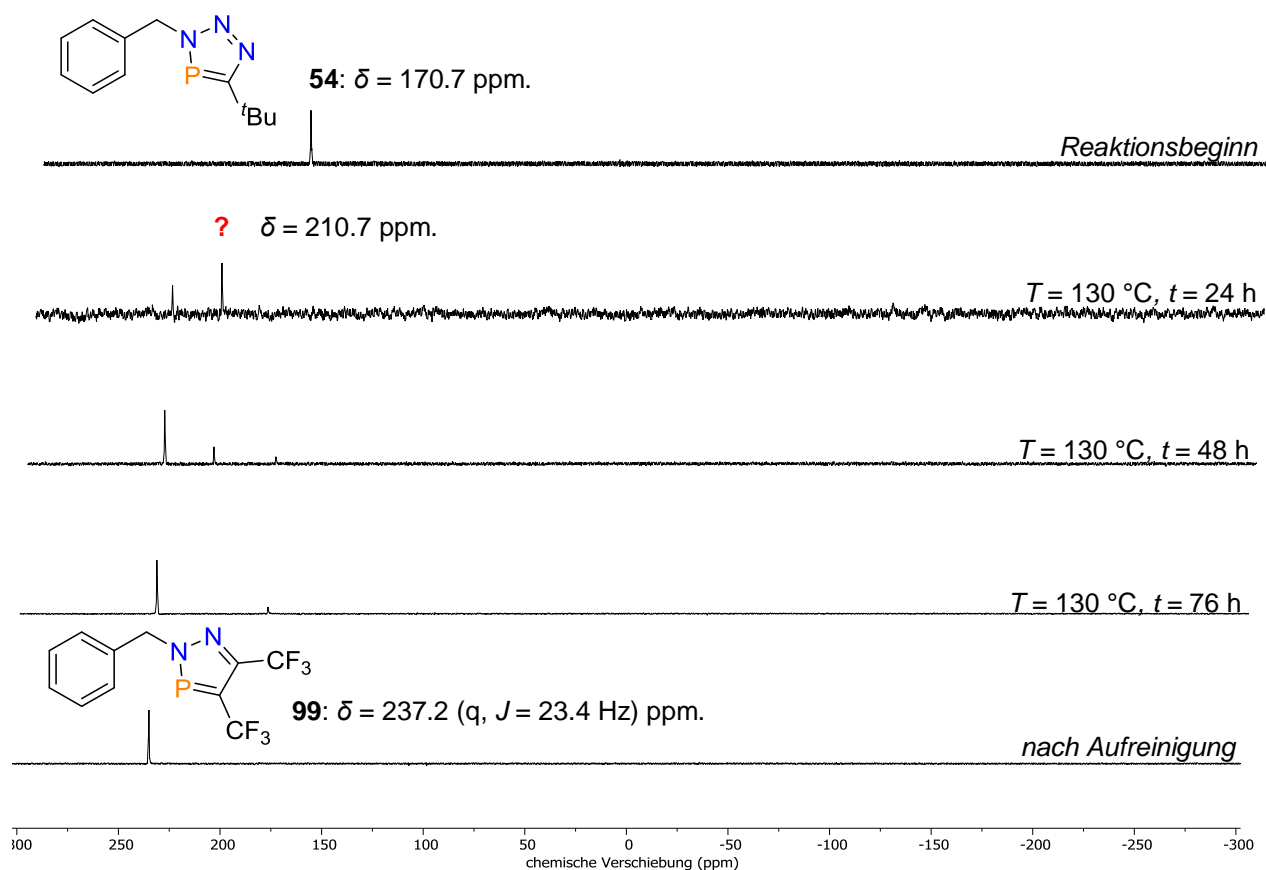


Abbildung 63: Zeitlicher Verlauf der [4+2]-Cycloadditionsreaktion von **54** mit Hexafluor-2-butin gemäß ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie.

Auch das entsprechende ^{19}F -NMR-Spektrum unterstützt die Annahme der erfolgreichen Bildung des Diazaphosphols. So wird für **99** eine für die CF_3 -substituierten Diazaphosphole charakteristische Aufspaltung der Resonanzen in ein Doublett von Quartett ($\delta = -52.8$ ppm), beziehungsweise in ein Quartett von Doublett ($\delta = -61.2$ ppm) für beide CF_3 -Gruppen nachgewiesen (Abbildung 64). Massenspektrometrische Untersuchungen deuten gleichermaßen auf die Bildung von **99** hin.

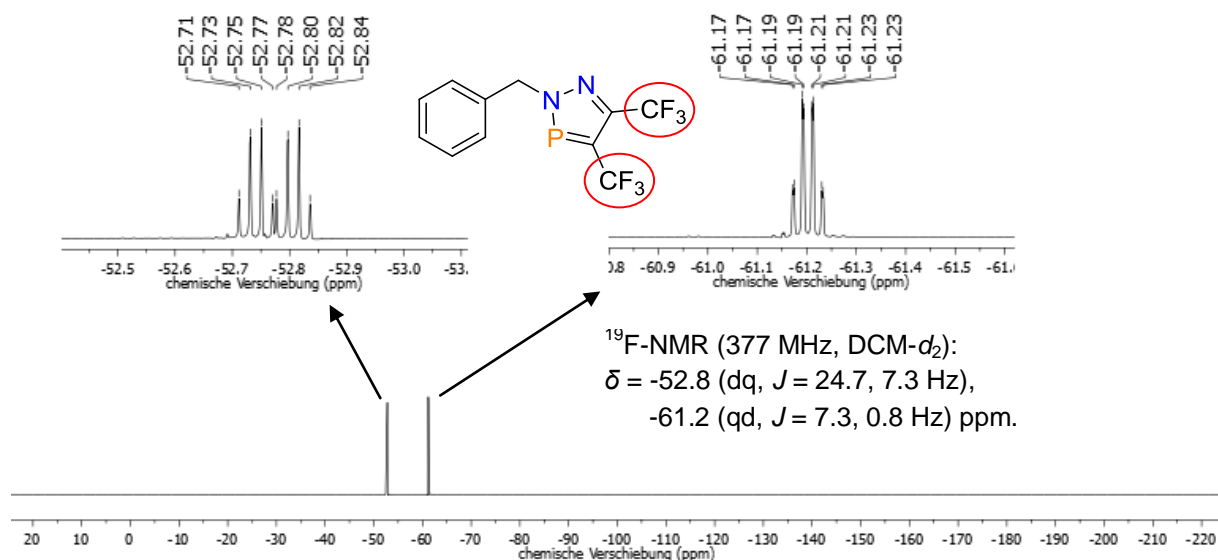
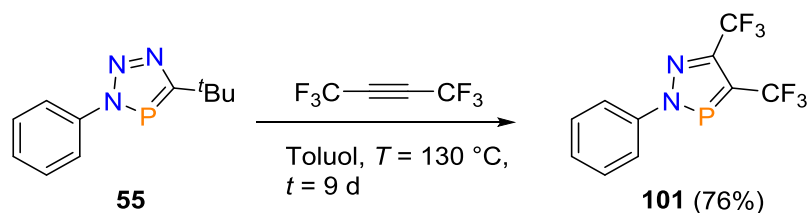


Abbildung 64: ^{19}F -NMR-Spektrum von **99** in DCM-d_2 .

Nach beendeter Reaktion wurde Verbindung **99** in einer guten Ausbeute von 84% als dunkelbrauner Feststoff erhalten. Aus der Reaktion des Pyridin-substituierten Triazaphosphols **77** und Hexafluor-2-butin lässt sich kein Reinprodukt isolieren, da die Umsetzung mit der Bildung einer Vielzahl von Nebenprodukten einhergeht. Auch die versuchte Isolierung von Verbindung **100** mittels Umkristallisation aus heißem Acetonitril oder *n*-Pentan sowie säulenchromatographischer Aufreinigung führt nicht zum gewünschten Ergebnis, sondern zu einer erheblichen Zersetzung des Reaktionsproduktes. Dementsprechend konnte **100** nicht erhalten werden.

Analog zu **54**, wurde auch das Triazaphosphol **55** mit Hexafluor-2-butin umgesetzt (Schema 94).



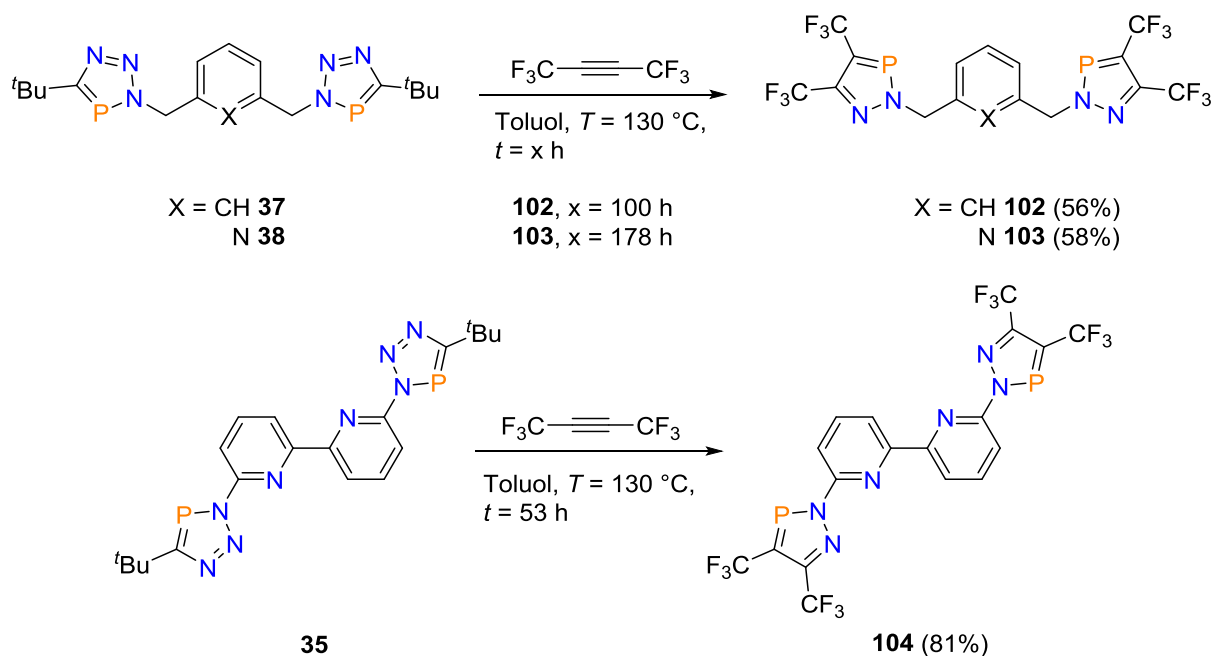
Schema 94: [4+2]-Cycloadditionsreaktion von **55** mit Hexafluor-2-butin.

Überraschenderweise zeigt sich jedoch, dass im Vergleich zu **99** die Umsetzung zum einfachen Diazaphosphol **101** mit einer Reaktionszeit von neun Tagen sehr lange dauert. Es lässt sich hierbei nur spekulieren, ob diese verlängerte Reaktionszeit mit veränderten elektronischen oder sterischen Eigenschaften von **101** in Zusammenhang steht. Analog zu der Aufarbeitung von **99** wird **101** in einer Ausbeute von 76% als leicht beiger Feststoff erhalten. Sowohl die NMR-spektroskopische als auch die massenspektrometrische Untersuchung der Verbindung bestätigen die erfolgreiche Darstellung von **101**.

5.2.2 Synthese der polydentaten CF_3 -substituierten 2*H*-1,2,3-Diazaphosphole

Neben den monodentaten Phosphorheterocyclen kann die Synthesevorschrift auch für die Darstellung von polydentaten Diazaphospholen verwendet werden. Im Vergleich zur Verbindung **99** werden die Diazaphosphole **102** und **103** erst nach einer deutlich verlängerten Reaktionszeit von 100 Stunden (**102**) bzw. 178 Stunden (**103**) erhalten (Schema 95). Die Verwendung höher siedender Lösungsmittel, wie Ethylenglycol oder Bis(2-methoxyethyl)ether (Diglyme) sowie die damit einhergehende Erhöhung der Reaktionstemperatur kann die Reaktionszeiten möglicherweise verkürzen. **102** und **103** zeigen erneut die charakteristischen chemischen Verschiebungen und Aufspaltungsmuster im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (**102**: $\delta = 237.8\text{ ppm}$ **103**: $\delta = 239.6\text{ ppm}$) und im ^{19}F -NMR-Spektrum (**102**: $\delta = -53.1, -61.6\text{ ppm}$ **103**: $\delta = -52.6, -60.8\text{ ppm}$). Die massenspektrometrischen Charakterisierungen bestätigen zudem die erfolgreichen Synthesen von **102** und **103**.

Neuer Zugang zu Diazaphospholen *via* Cycloadditions-Cycloreversionsreaktionen
an Triazaphospholen



Schema 95: Darstellung der polydentaten Diazaphospholderivate **102**, **103** und **104**.

Im Falle der Verbindung **35** ist nach 53 Stunden kein weiterer Umsatz zum Diazaphosphol **104** zu beobachten, sodass die Reaktion zu diesem Zeitpunkt beendet wurde. Die entsprechenden Diazaphospholderivate **102-104** lassen sich in moderaten (**102**, 56%; **103**, 58%) bis guten (**104**, 81%) Ausbeuten isolieren.

Für die Verbindungen **103** und **104** wurden geeignete Einkristalle für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse durch Abkühlen einer gesättigten Lösung in *n*-Pentan auf $T = -21\text{ °C}$ erhalten. Die entsprechenden Molekülstrukturen im Kristall sind mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln in Abbildung 65 und 66 dargestellt. Bisher ist nur eine weitere Molekülstruktur eines CF_3 -substituierten Diazaphosphols aus dem Arbeitskreis MÜLLER bekannt.^[37]

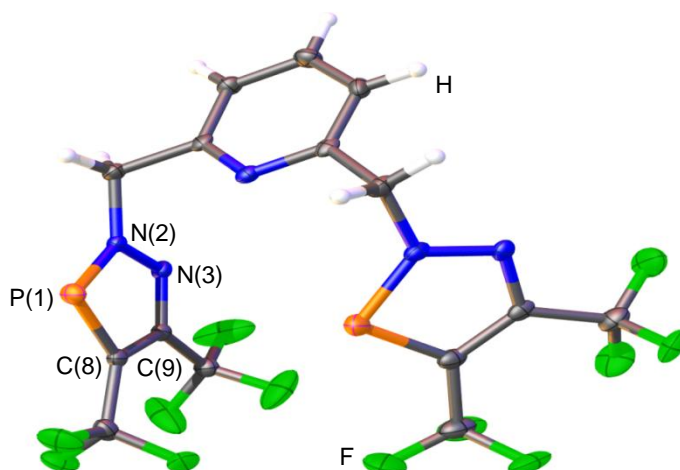


Abbildung 65: Molekülstruktur von **103** im Kristall.

Die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P(1)-N(2): 1.679(3), P(1)-C(8): 1.719(3), N(2)-N(3): 1.343(3), N(3)-C(9): 1.322(4); N(2)-P(1)-C(8): 88.07(13); N(3)-N(2)-P(1): 118.30(18), C(9)-N(3)-N(2): 108.1(2), C(9)-C(8)-P(1): 109.3(2).

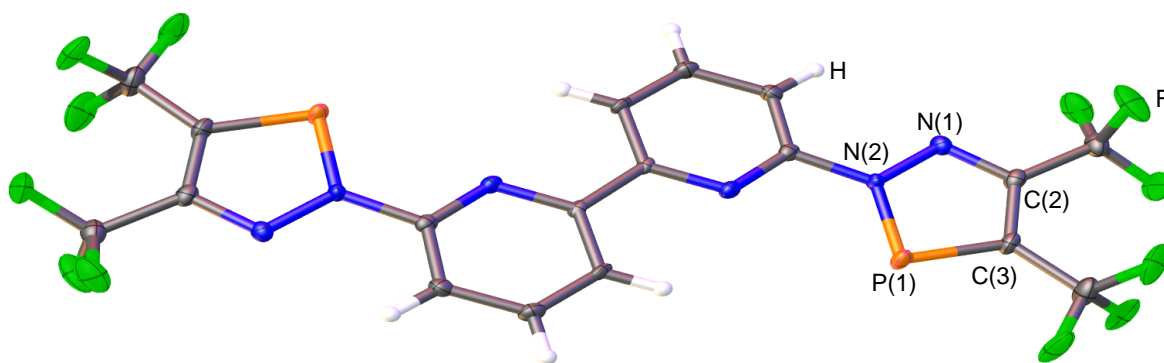


Abbildung 66: Molekülstruktur von **104** im Kristall.

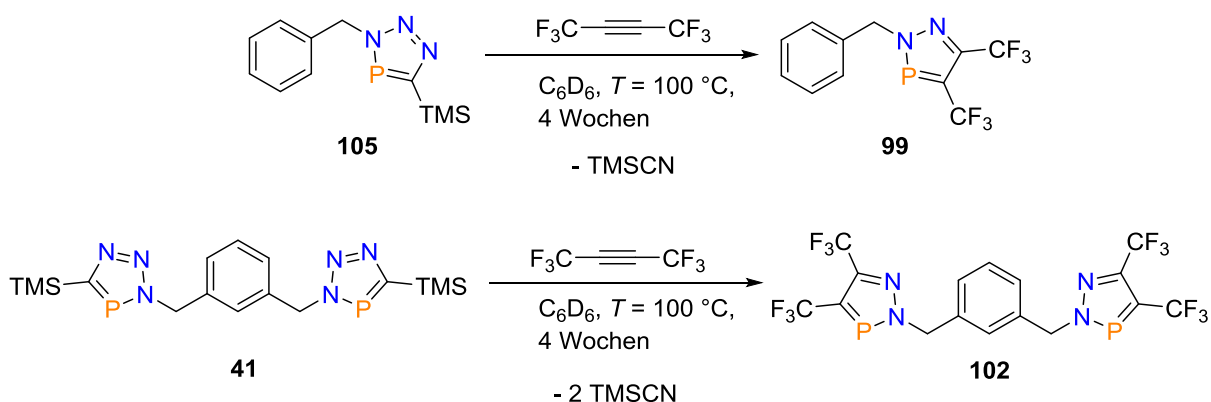
Die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P(1)-N(2): 1.699(3); P(1)-C(3): 1.716(4), N(1)-C(2): 1.315(5), N(1)-N(2): 1.356(4), C(2)-C(3): 1.415(5); N(2)-P(1)-C(3): 87.31(15), C(2)-N(1)-N(2): 108.1(3), N(1)-N(2)-P(1): 118.1(2), N(1)-C(2)-C(3): 116.1(3).

Bei der Molekülstruktur von **104** zeigt sich eine Planarität des fünfgliedrigen Heterocyclus mit einer P(1)-C(3)-Bindungslänge von 1.716(4) Å und einer P(1)-N(2)-Bindungslänge von 1.699(3) Å, was auf eine signifikante π -Konjugation hinweist. Die P(1)-C(3)-Bindungslänge (1.716(4) Å) liegt zwischen den Werten einer lokalisierten P=C-Doppelbindung [(Diphenylmethyl)-(mesityl)phosphin, MesP=CPh₂: 1.692 Å]^[59] und

einer P-C-Einfachbindung (Triphenylphosphin, PPh_3 : 1.83 Å).^[60] Mit einem Wert von 87.31(15)° ist der N(2)-P(1)-C(3)-Winkel annähernd 90°, was charakteristisch für Triazaphospholderivate ist.^[61–65] Dieselben beschriebenen strukturellen Eigenschaften sind auch für die Molekülstruktur von **103** wiederzufinden.

5.2.3 Zur Reaktivität TMS-substituierter Triazaphosphole mit Hexafluor-2-butin

Des Weiteren wurden die [4+2]-Cycloadditionsreaktionen mit Hexafluor-2-butin ebenfalls mit TMS-substituierten Triazaphospholderivaten durchgeführt (Schema 96). In ähnlicher Weise zu den bereits beschriebenen Diels-Alder-Reaktionen wurden die entsprechenden Triazaphosphole **105** und **41** in J-Young-NMR-Rohre in trockenem, deuteriertem Benzol gelöst und mit Hexafluor-2-butin zur Reaktion gebracht. Selbst nach einer Reaktionszeit von vier Wochen lassen sich allerdings keine Reinprodukte isolieren, da der Reaktionsverlauf mit der Bildung einer Vielzahl von Nebenprodukten einhergeht, die mittels Umkristallisation aus *n*-Pentan und Acetonitril sowie Säulenchromatographie nicht zu entfernen sind.



Schema 96: Versuchte Darstellung der CF_3 -substituierten Diazaphosphole ausgehend von TMS-substituierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholderivaten.

Es sei jedoch erwähnt, dass die Bildung der entsprechenden Diazaphosphole **99** und **102** ohne Weiteres im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu beobachten ist (Abbildung 70). Die chemische Verschiebung der Resonanzen zu $\delta = 237.4$ ppm für **102** und $\delta = 238.0$ ppm für **99** in C_6D_6 sowie die Aufspaltung der Signale in Multipletts (Abbildung 67), weisen

auch hierbei auf die Gegenwart der gewünschten Reaktionsprodukte hin (s. Abbildung 63).

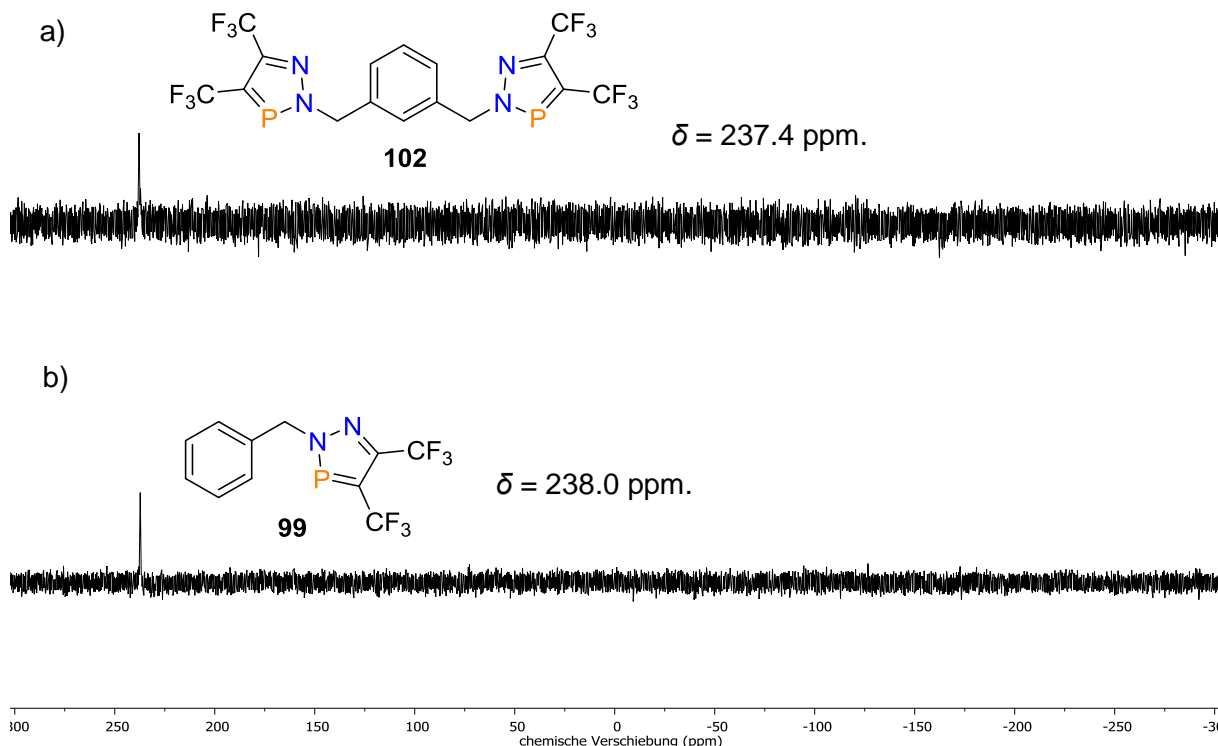
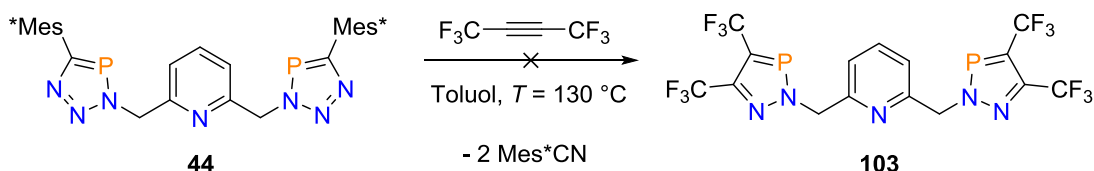


Abbildung 67: a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum in C_6D_6 des angenommenen Produktes **102**;

b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum in C_6D_6 des angenommenen Produktes **99**.

Nachdem bereits die Reaktivität von t Bu- und TMS-substituierten Triazaphospholen gegenüber Hexafluor-2-butin untersucht wurde, erfolgte analog dazu die Reaktion mit Mes*-substituierten Triazaphospholen ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) (Schema 97).

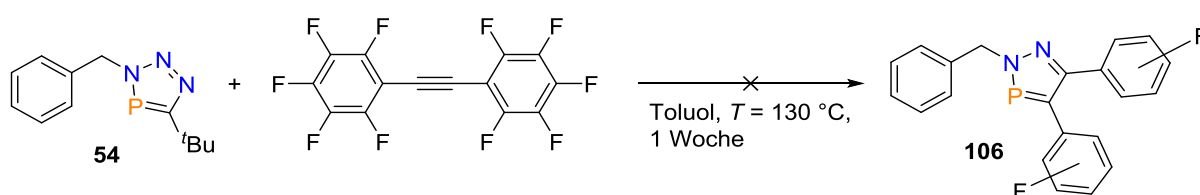


Schema 97: Versuchte Darstellung von **103**.

Es stellt sich jedoch heraus, dass auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit bei einer Reaktionstemperatur von $T = 130\text{ °C}$ in Toluol keine Reaktion stattfindet. Ein Grund dafür könnte in dem sterischen Anspruch der Mes*-Gruppe liegen, was mit einer erschwerten Bildung des [4+2]-Cycloadditionszwischenproduktes (**B**, Schema 92) einhergeht.

Möglicherweise ist zudem die Entstehung des Produktes **103** nicht begünstigt, da die Ausgangsverbindung **44** thermodynamisch stabiler und auch die Bildung des 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzonitrils energetisch ungünstig sein könnte. Aus diesen Gründen wurden keine weiteren Reaktionen mit Mes*-substituierten Triazaphospholen durchgeführt.

Schließlich wurde die Reaktion zwischen 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen und Decafluortolan untersucht, um zu evaluieren, mit welchen aktivierten Dienophilen [4+2]-Cycloadditionsreaktionen möglich sind (Schema 98). Jedoch lässt sich auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit keine Umsetzung zum gewünschten Produkt nachweisen. Auch in diesem Fall könnte der sterische Anspruch der perfluorierten Phenylringe oder aber auch die geringere Reaktivität der C≡C-Dreifachbindung, im Vergleich zum Hexafluor-2-butin, die Bildung des Cycloadditionsproduktes erschweren.



Schema 98: Versuchte Reaktion von **54** und Decafluortolan.

5.2.4 DFT-Analyse

Um einen besseren Einblick in die elektronischen Eigenschaften der CF₃-substituierten Diazaphosphole zu erhalten, wurden DFT-Berechnungen mit dem B3LYP-Hybridfunktional (B3LYP-D3, def2-TZVP) für die Stammverbindung PN(H)NC₂(CF₃)₂ durchgeführt. Die entsprechenden Grenzorbitale sind in Abbildung 68 dargestellt und mit denen des unsubstituierten Triazaphosphols (PN(H)N₂C(H)) verglichen.

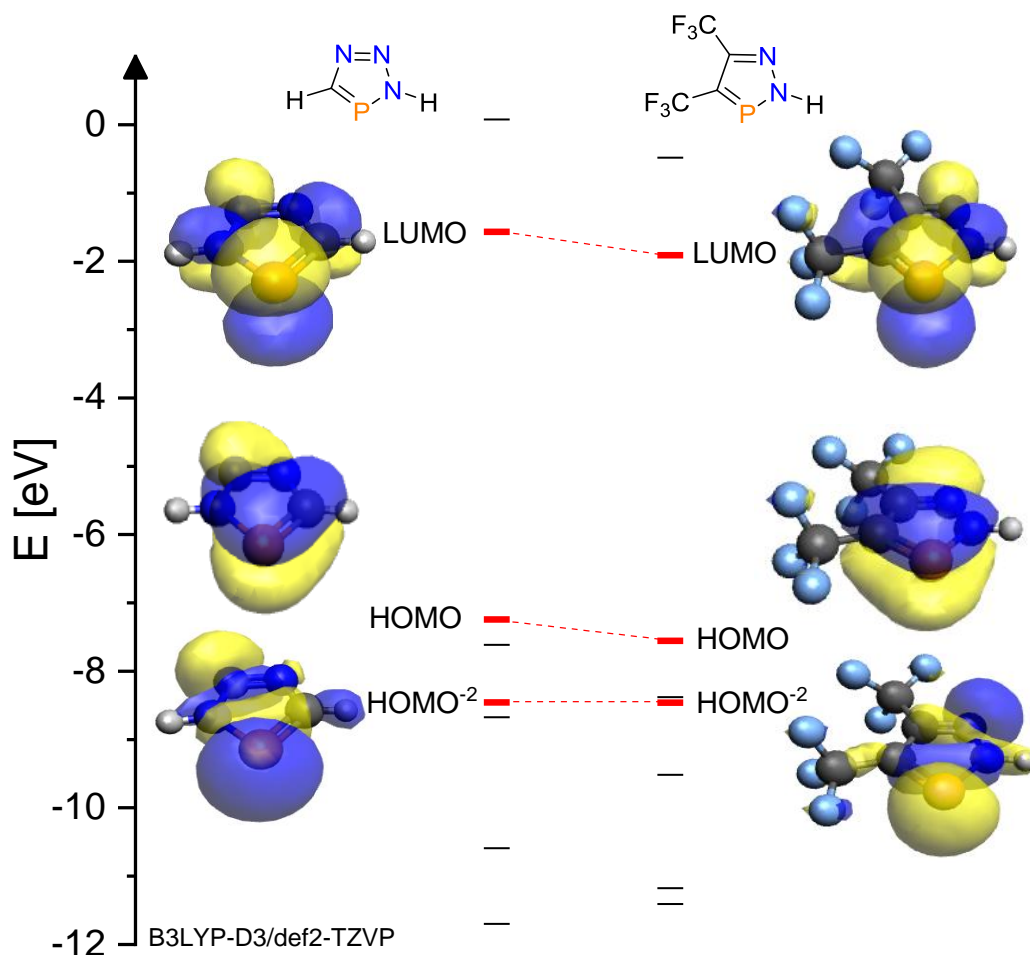


Abbildung 68: Vergleich ausgewählter Grenz molekülorbitale vom *3H*-1,2,3,4-Triazaphosphol (links) und *CF*₃-substituierten *2H*-1,2,3-Diazaphosphol (rechts). Die Energieniveaus von LUMO, HOMO und HOMO⁻² sind rot eingefärbt.

Aus der DFT-Berechnung geht hervor, dass der energetische HOMO-LUMO-Abstand in beiden Stammverbindungen ähnlich groß ist (*2H*-1,2,3-Diazaphosphol: $\Delta E = 5.645$ eV; *3H*-1,2,3,4-Triazaphosphol, $\Delta E = 5.675$ eV). In beiden Molekülen zeigt das jeweilige LUMO des fünfgliedrigen Heterocyclus einen großen Koeffizienten mit π -Symmetrie am Phosphoratom, was auf gute π -Akzeptor-Eigenschaften der Verbindungen hindeutet. Aufgrund des geringfügig niedriger liegenden LUMOs sind die Diazaphosphole gemäß der Berechnung im Vergleich zu den Triazaphospholen stärkere π -Akzeptoren. Das freie Elektronenpaar am Phosphoratom wird jeweils durch das HOMO⁻² repräsentiert. Es zeigt sich, dass beide Verbindungen ähnliche σ -Donor-Eigenschaften aufweisen, da die Energien der jeweiligen Grenz molekülorbitale annähernd gleich sind (*2H*-1,2,3-Diazaphosphol: $E = -8.462$ eV; *3H*-1,2,3,4-Triazaphosphol: $E = -8.457$ eV). Die π -Donor-Eigenschaften sind sowohl für das Triazaphosphol als auch für das

Diazaphosphol aus den HOMO's ersichtlich, welche jeweils einen großen π -Koeffizienten am Phosphoratom aufweisen. Durch das energetisch höher liegende HOMO zeigen Triazaphosphole stärkere π -Donor-Eigenschaften als CF_3 -substituierte Diazaphosphole.

5.2.5 Koordinationschemie der CF_3 -substituierten Diazaphosphole

Die Koordinationschemie der *2H*-1,2,3-Diazaphosphole ist noch weitgehend unbekannt und es lassen sich in der Literatur nur einige wenige Beispiele finden.^[66–69] Abbildung 69 zeigt die möglichen Koordinationsmodi für diese Verbindungsklasse.

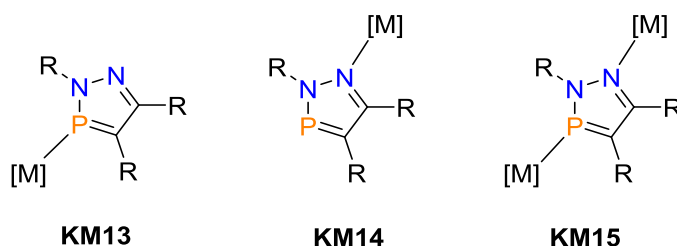
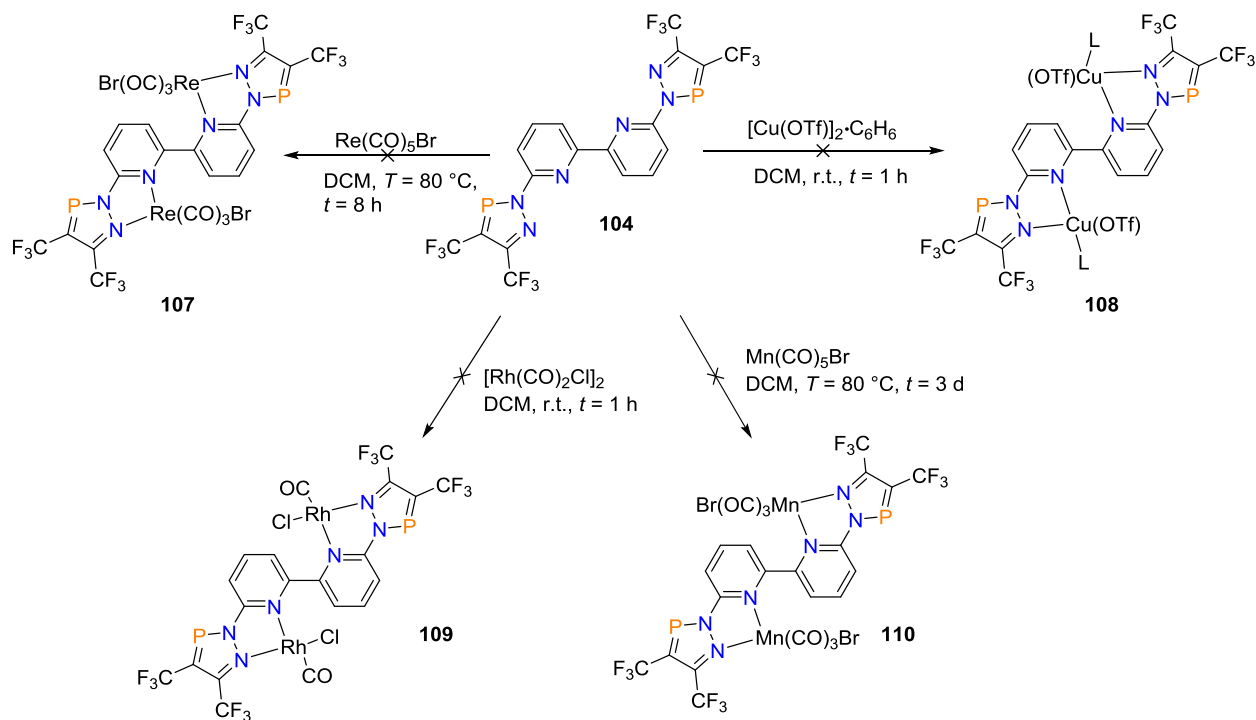


Abbildung 69: Koordinationsmodi der *2H*-1,2,3-Diazaphosphole.^[68]

Dabei lässt sich erkennen, dass die *2H*-1,2,3-Diazaphosphole jeweils σ -Koordinationen zum Metallzentrum über das freie Elektronenpaar am Phosphor- (**KM13**) bzw. am Stickstoffatom (**KM14**) ausbilden können. Insbesondere SCHMIDPETER und Mitarbeiter zeigten dies an einigen Beispielen durch die Verwendung geeigneter Pt(II)- und Pd(II)-Metallkomplexe auf.^[66–68] Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass diese Verbindungsklasse auch als ambidentater Ligand fungiert (**KM15**). Allerdings wurde bisher noch über keine Beispiele dafür in der Literatur berichtet.

Da die Koordinationschemie für CF_3 -substituierte Diazaphosphole noch gänzlich unbekannt ist, wurde eine Reihe von Reaktionen mit verschiedenen Metallkomplexen durchgeführt. Ausgehend von Verbindung **104** wurden erste Versuche mit $[\text{Cu}(\text{OTf})_2]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ durchgeführt (Schema 99). Es zeigt sich jedoch im Falle von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Koordinationsprodukte erhalten werden, da nur die Bildung einer Vielzahl von Nebenprodukten beobachtet wurde.

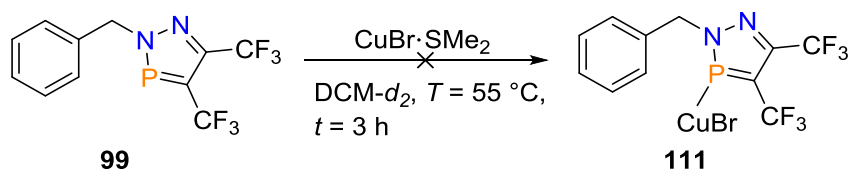
Neuer Zugang zu Diazaphospholen *via* Cycloadditions-Cycloreversionsreaktionen an Triazaphospholen



Schema 99: Versuchte Komplexierungsreaktionen mit **104**.

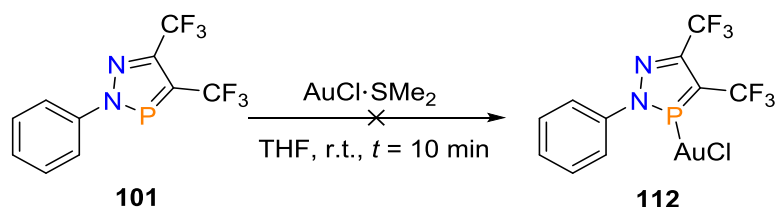
Die Koordinationsreaktion von **104** mit Kupfer(I)trifluormethansulfonat-Benzol führt zur Bildung eines rot-braunen Feststoffes, der sich allerdings weder in Dichlormethan, Acetonitril, Toluol noch in THF wieder auflösen lässt. Eine Charakterisierung der Verbindung mittels NMR-Spektroskopie war somit nicht möglich und auch die massenspektrometrische Untersuchung führte zu keinem zielführenden Ergebnis. Ob es sich demnach um das gewünschte Koordinationsprodukt **108** handelt, lässt sich somit nicht eindeutig klären.

Im Allgemeinen eignen sich Wolfram(0)-, Gold(I)-, genauso wie Kupfer(I)verbindungen sehr gut für die Komplexbildung mit niederkoordinierten Phosphorverbindungen.^[70–75] Dementsprechend wurde zunächst das monodentate Diazaphosphol **99** mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ in trockenem, deuteriertem DCM umgesetzt (Schema 100).



Schema 100: Koordinationsreaktion von **99** mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$.

Es zeigt sich allerdings auch bei dieser Reaktion, dass sowohl bei Raumtemperatur als auch bei einer Temperatur von $T = 55\text{ °C}$ über einen Zeitraum von drei Stunden keine Umsetzung zum gewünschten Koordinationsprodukt **111** zu beobachten ist. Auch das Koordinationsverhalten von **101** gegenüber $\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$ wurde untersucht (Schema 101).



Schema 101: Koordinationsreaktion von **101** mit $\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$.

Hierbei lässt sich bereits nach zehn Minuten eine Veränderung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennen (Abbildung 70). Neben der Resonanz des Eduktes bei $\delta = 235.1\text{ ppm}$ bilden sich zwei neue Resonanzen bei $\delta = 112.3\text{ ppm}$ und $\delta = 106.1\text{ ppm}$. Eine Verlängerung der Reaktionszeit, die Zugabe eines weiteren Äquivalentes an $\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$ und zusätzliches Erhitzen der Reaktionslösung auf $T = 50\text{ °C}$ führt jedoch zu keiner weiteren Veränderung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Eine Aufreinigung des Reaktionsgemisches mittels Umkristallisation aus Acetonitril war nicht möglich, sodass abschließend nicht geklärt werden kann, ob sich das gewünschte Koordinationsprodukt gebildet hat oder nicht.

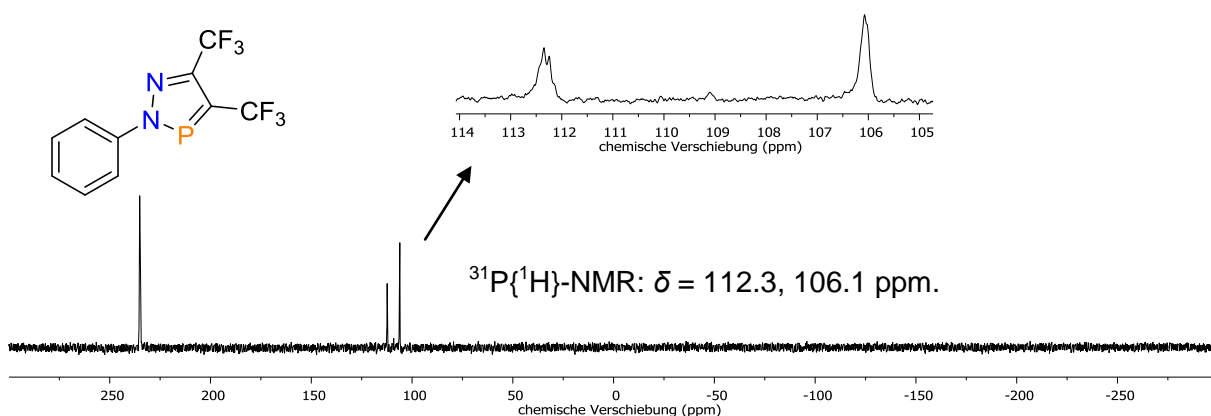
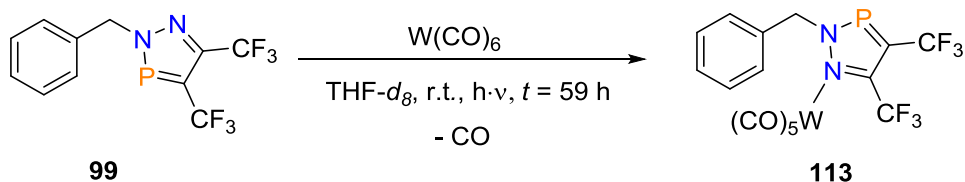


Abbildung 70: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **101** mit $\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$.

Anschließend wurde die Reaktion von **99** und $\text{W}(\text{CO})_6$ untersucht. Hierfür wurden **99** und $\text{W}(\text{CO})_6$ in stöchiometrischen Mengen in einem J-Young-NMR-Rohr vorgelegt, mit trockenem, deuteriertem THF versetzt und die Reaktionsmischung mit UV-Licht bestrahlt (Schema 102).

Neuer Zugang zu Diazaphospholen *via* Cycloadditions-Cycloreversionsreaktionen
an Triazaphospholen



Schema 102: Koordinationschemie von **99** mit W(CO)_6 in $\text{THF-}d_8$.

Bereits nach kurzer Zeit unter Bestrahlung ist die Bildung einer neuen Resonanz bei $\delta = 215.9$ ppm zu beobachten, was einer Koordinationsverschiebung von $\Delta\delta = 21.4$ ppm im Vergleich zum Edukt entspricht (Abbildung 71). Nach insgesamt 59 Stunden ergibt sich eine quantitative Umsetzung zum W(0) -Koordinationsprodukt **113**. Die Annahme einer Koordination über das Phosphoratom lässt sich allerdings nicht bekräftigen, da in den aufgenommenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren keine Bildung von Wolframsatelliten zu beobachten ist. Es liegt daher nahe, dass die Koordination über das N(1) -Stickstoffatom des Diazaphospholrings stattfindet. Eine Charakterisierung mittels Massenspektrometrie ließ allerdings keine Bestätigung von **113** zu, sodass die dargestellte Struktur nur als Vorschlag angesehen werden sollte.

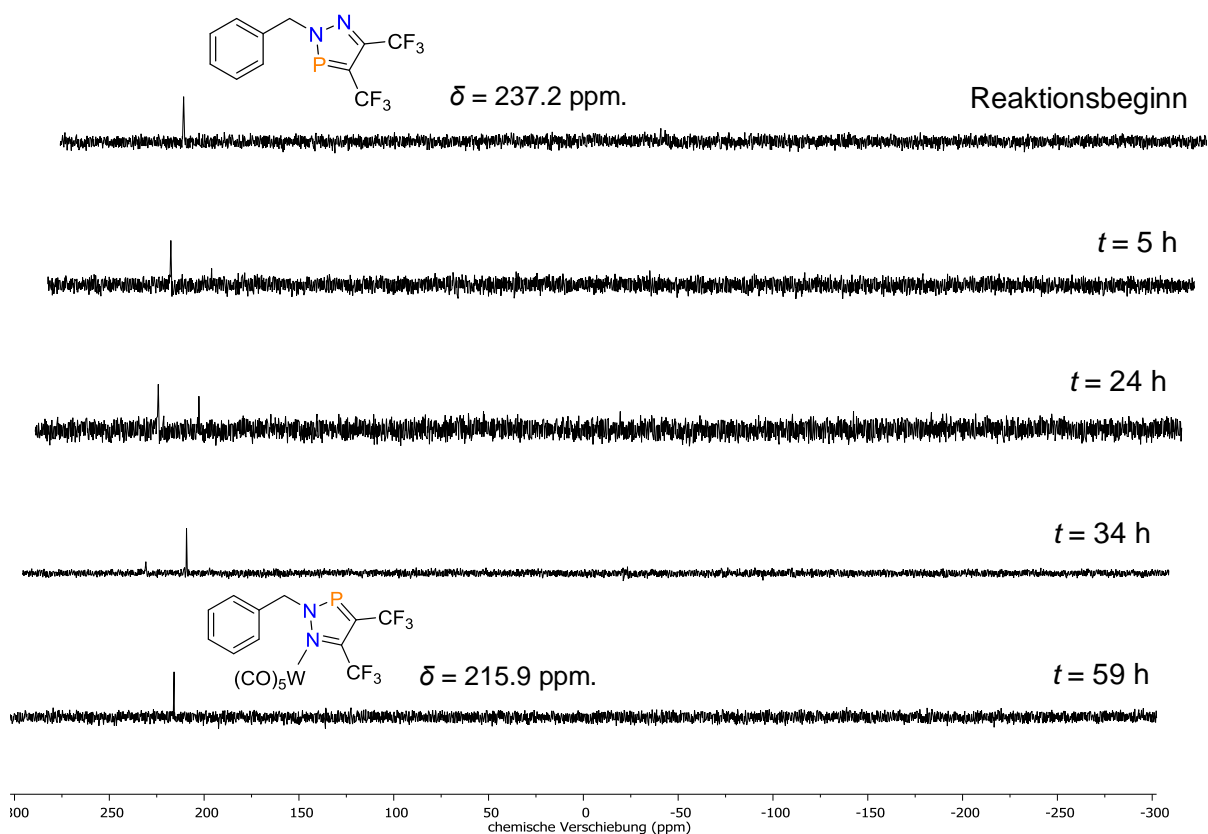
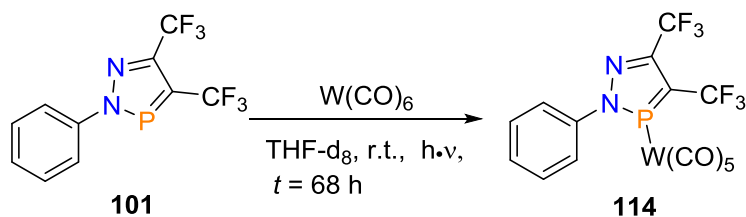


Abbildung 71: Zeitlicher Verlauf der Reaktion von **99** mit W(CO)_6 in $\text{THF-}d_8$ gemäß $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie.

Im gleichen Maße wurde **101** mit $W(CO)_6$ umgesetzt (Schema 103) und nach einer Reaktionszeit von 68 Stunden eine quantitative Umsetzung zum entsprechenden Produkt **114** im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum beobachtet.



Schema 103: Reaktion von **101** mit $W(CO)_6$ in THF- d_8 .

Verbindung **114** zeigt dabei interessanterweise eine Resonanz bei $\delta = 217.3$ ppm und eine Koordinationsverschiebung von $\Delta\delta = 17.8$ ppm, verglichen mit **101**. Im Unterschied zu **113** sind für **114** deutliche Wolframsatelliten im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen. Mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{W-P} = 326.8$ Hz weist dies auf eine Koordination über das Phosphoratom des Heterocyclus hin (Abbildung 72).^[72,76–80]

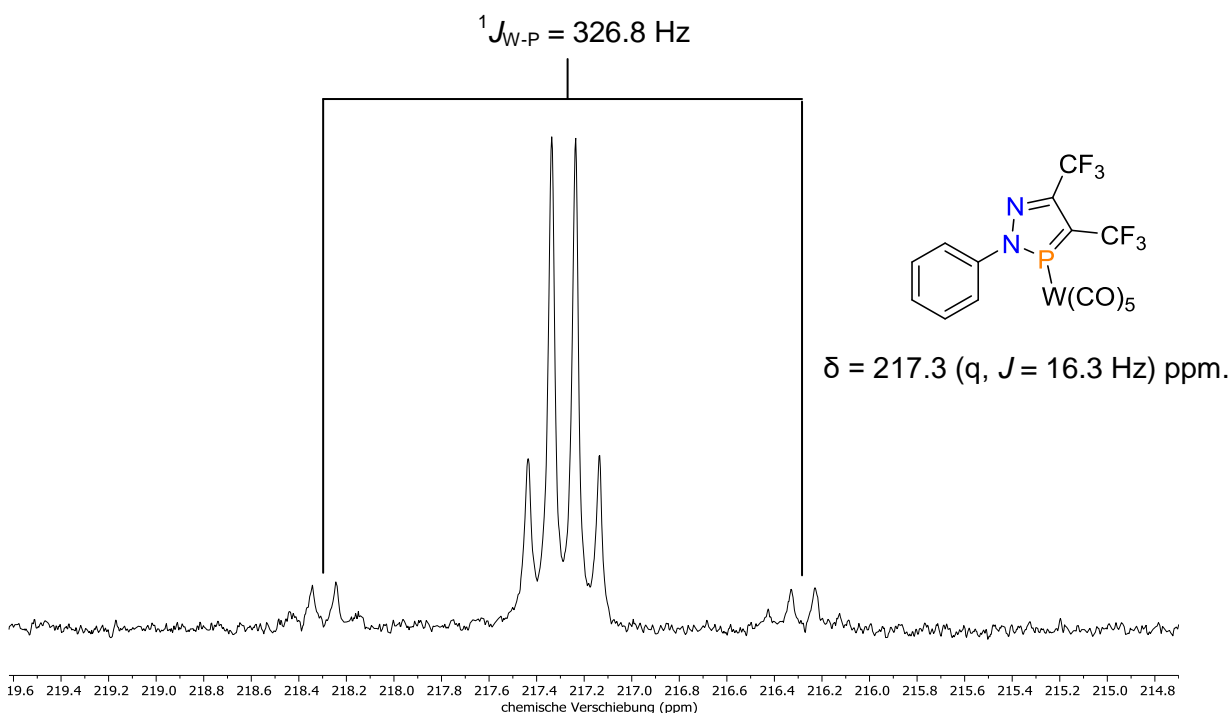


Abbildung 72: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **114** mit entsprechenden Wolframsatelliten.

Um die Vermutung zu bestätigen, dass hier eine Koordinationsverbindung mit einer P(III)-W(0)-Bindung vorliegt, wurden eine Reihe von Kristallisationsversuchen unternommen,

wobei geeignete Einkristalle für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse durch langsames Verdampfen einer gesättigten Lösung in *n*-Pentan erhalten werden konnten. Abbildung 73 zeigt die Molekülstruktur von **114** im Kristall, zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln.

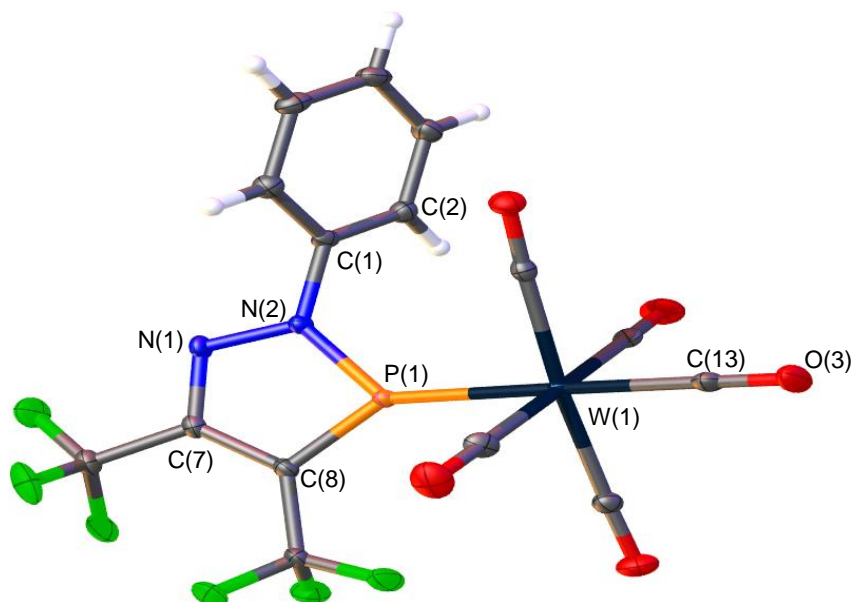


Abbildung 73: Molekülstruktur von **114** im Kristall.

Die Schwingungsellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P(1)-W(1): 2.3891(6), W(1)-C(13): 2.032(2), P(1)-C(8): 1.707(2), P(1)-N(2): 1.6770(19), N(1)-N(2): 1.361(3), N(1)-C(7): 1.321(3); N(2)-P(1)-C(8): 89.85(10); N(1)-N(2)-P(1): 116.62(15), P(1)-N(2)-C(1): 125.62(15), C(7)-N(1)-N(2): 108.03(18), C(7)-C(8)-P(1): 108.21(16), P(1)-W(1)-C(13): 175.27(7), P(1)-W(1)-C(12): 93.51(6), N(1)-N(2)-C(1)-C(2): -83.7596(15)°.

Der W(0)-Komplex **114** zeigt eine verzerrt-oktaedrische Geometrie (P(1)-W(1)-C(13): 175.27(7)°). Des Weiteren beweist die Molekülstruktur eindeutig das Vorhandensein einer P(III)-W(0)-Bindung. Im Vergleich zu der bereits bekannten Struktur des freien Liganden **101**^[37] sind die P-C- und die P-N-Bindung mit 1.707(2) Å bzw. 1.6770(19) Å (vgl. P-C-Bindung: 1.712(2) Å bzw. P-N-Bindung: 1.693(2) Å in **101**) leicht verkürzt. Interessanterweise ist der Phenylring in **114** mit einem Torsionswinkel von N(1)-N(2)-C(1)-C(2): -83.7596(15)° weit aus der vom Diazaphosphol aufgespannten Ebene gedreht (Vgl. **101**, N(2)-N(1)-C(3)-C(4): -34.5(3)°) und steht nahezu senkrecht zu der Ebene des Diazaphospholsystems. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der Bestrebung des Phenylrings den größtmöglichen Abstand zum benachbarten

Carbonylliganden zu erreichen. Im Vergleich zum *trans*-ständigen CO-Ligand zeigt das Diazaphosphol geringere π -Akzeptoreigenschaften. Durch eine verstärkte π -Rückbindung des Wolframzentrums zum *trans*-ständigen Carbonylliganden ist eine signifikante Verkürzung der W(1)-C(13)-Bindung (W(1)-C(13): 2.032(2) Å) im Vergleich zu den *cis*-ständigen Carbonylliganden (Bsp.: W(1)-C(14): 2.062(2) Å) zu beobachten. Im aufgenommenen IR-Spektrum lassen sich die entsprechenden C≡O-Streckschwingungsbanden bei $\tilde{\nu} = 2089, 2017, 2002$ und 1934 cm^{-1} wiederfinden. Im Vergleich zu dem bereits bekannten Wolfram(0)-Komplex des 2,4,6-Triphenylphosphinins ($\tilde{\nu} = 2073, 1992, 1932, 1909 \text{ cm}^{-1}$)^[74] zeigt **114** eine Verschiebung dieser Werte zu höheren Wellenzahlen und bestätigt damit schwächere *netto*-Donor-Eigenschaften. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lassen sich die Resonanzen der Carbonylliganden bei $\delta = 192.8 \text{ ppm}$ (CO_{*cis*}) und bei $\delta = 196.0 \text{ ppm}$ (CO_{*trans*}) zuordnen. Charakteristisch ist hierbei die Aufspaltung der Resonanzen in Dubletts mit Kopplungskonstanten von $J = 9.0 \text{ Hz}$ (CO_{*cis*}) und $J = 43.3 \text{ Hz}$ (CO_{*trans*}) durch die Kopplung mit dem Phosphoratom des Diazaphosphols.

5.2.6 Zusammenfassung und Ausblick

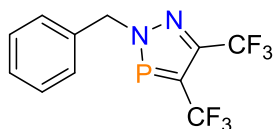
In diesem Kapitel wurde die Synthese einer Reihe neuartiger CF₃-substituierter 2*H*-1,2,3-Diazaphosphole beschrieben und eine Optimierung der Reaktionsbedingungen im Vergleich zu der bereits bekannten Synthesemethode^[37] erzielt. Interessanterweise zeigte sich ein erheblicher Unterschied im Reaktionsablauf, wenn TMS-substituierte, anstatt ^tBu-substituierter 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole als Edukte für die [4+2]-Cycloadditionsreaktionen verwendet werden. Während die entsprechenden Diazaphospholderivate aus der Reaktion der ^tBu-substituierten Triazaphosphole mit Hexafluor-2-butin in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten werden, offenbarte sich für die Reaktionen der TMS-substituierten Triazaphosphole ein veränderter Reaktionsverlauf, wobei die Isolierung von Reinprodukten nicht möglich ist. Des Weiteren zeigte sich, dass durch die Verwendung von Decafluortolan eine Darstellung der Diazaphosphole nicht möglich ist. DFT-Berechnungen (B3LYP/def2-TZVP) bestätigen stärkere π -Akzeptor- und ähnliche σ -Donor-Eigenschaften der CF₃-substituierten 2*H*-1,2,3-Diazaphosphole im Vergleich zu den 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen. Anschließend wurden eine Reihe von Koordinationsreaktionen mit Cu(I)-, Au(I)- oder W(0)-Metallverbindungen unternommen, um die koordinationschemischen Eigenschaften näher zu untersuchen. Dabei ließ sich die bisher noch nicht bekannte Koordinationsverbindung **114** synthetisieren. Diese wurde spektroskopisch und kristallographisch charakterisiert und zeigt die Koordination des Phosphoratoms über das freie Elektronenpaar an das Wolframzentrum.

Zukünftig sollten [4+2]-Cycloadditionsreaktionen mit 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen und weiteren symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Alkinen durchgeführt werden. Durch die Reaktionen mit SbF₅⁻, SF₅ oder auch Iodid-substituierten Alkinen könnten somit neuartige Verbindungen erhalten werden. Des Weiteren sollten mit den CF₃-substituierten Diazaphospholen Koordinationsreaktionen mit Rh(I)-Verbindungen durchgeführt werden. Die Möglichkeit zur anschließenden Verwendung der erhaltenen Koordinationsverbindungen, beispielsweise als Katalysatoren in Hydroformylierungsreaktionen, sollte ebenfalls evaluiert werden.

5.3 Experimenteller Teil

5.3.1 Synthese der 2*H*-1,2,3-Diazaphosphole

2-Benzyl-4,5-bis(trifluoromethyl)-2*H*-1,2,3-diazaphosphol (**99**)



In einem J-Young-NMR-Rohr wurde das Triazaphosphol **54** (25.0 mg, 0.43 mmol) vorgelegt und in trockenem Toluol (0.7 mL) gelöst. Anschließend wurde die Reaktionslösung eingefroren und Hexafluor-2-butin im Überschuss einkondensiert. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch langsam aufgetaut und für 76 h bei einer Temperatur von $T = 130\text{ °C}$ gehalten. Nach beendeter Reaktion wurde das überschüssige Hexafluor-2-butin zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand wiederholt mit *n*-Pentan gewaschen (3 x 5 mL) und im Vakuum getrocknet. **99** (28.0 mg, 84%) wurde als dunkelbrauner bis schwarzer Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-*d*₂): $\delta = 7.49 - 7.36$ (m, 5H, H_{Ar}), 5.52 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, Methylen) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DCM-*d*₂): $\delta = 145.7 - 145.2$ (m, PCCF₃), 143.6 - 143.1 (m, NCCF₃), 142.8 (C_{Ar}), 136.0 (d, $J = 3.4$ Hz, C_{Ar}), 129.8 (C_{Ar}), 129.6 (d, $J = 1.4$ Hz, C_{Ar}), 124.0 (q, $J = 269.2$ Hz, CF₃), 123.8 (q, $J = 269.5$ Hz, CF₃), 60.5 (d, $J = 15.6$ Hz, Methylen) ppm.

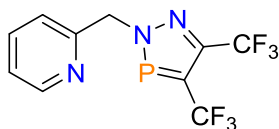
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂): $\delta = 237.2$ (q, $^3J_{P-F} = 23.4$ Hz) ppm.

¹⁹F-NMR (377 MHz, DCM-*d*₂): $\delta = -52.8$ (dq, $J = 24.7, 7.3$ Hz, PCCF₃), -61.2 (qd, $J = 7.3, 0.8$ Hz, NCCF₃) ppm.

EI (m/z): 312.0243 g/mol (berechnet: 312.0251 g/mol) [M]⁺.

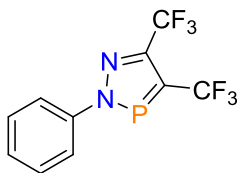
ESI-TOF (m/z): 335.1968 g/mol (berechnet: 335.0149 g/mol) [M+Na]⁺.

2-((4,5-bis(trifluoromethyl)-2H-1,2,3-diazaphosphol-2-yl)methyl)pyridin (100)



In einem J-Young-NMR-Rohr wurde das Triazaphosphol **77** (100 mg, 0.32 mmol) vorgelegt und in trockenem Toluol (0.7 mL) gelöst. Anschließend wurde die Reaktionslösung eingefroren und Hexafluor-2-butin im Überschuss einkondensiert. Darauffolgend wurde das Reaktionsgemisch langsam aufgetaut und 76 h bei einer Temperatur von $T = 130\text{ °C}$ gehalten. **100** konnte auf Grund starker Zersetzung nicht isoliert werden.

2-Phenyl-4,5-bis(trifluoromethyl)-2H-1,2,3-diazaphosphol (101)



In einem J-Young-NMR-Rohr wurde das Triazaphosphol **55** (101 mg, 0.46 mmol) vorgelegt und in trockenem Toluol (0.7 mL) gelöst. Anschließend wurde die Reaktionslösung eingefroren und Hexafluor-2-butin im Überschuss einkondensiert. Danach wurde das Reaktionsgemisch langsam aufgetaut und für neun Tage bei einer Temperatur von $T = 130\text{ °C}$ gehalten. Nach beendeter Reaktion wurde das überschüssige Hexafluor-2-butin zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand wiederholt mit *n*-Pentan gewaschen (3 x 5 mL) und im Vakuum getrocknet. **101** (105 mg, 76%) wurde als beiger Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8): $\delta = 7.90 - 7.86$ (m, 2H, H_{Ar}), $7.58 - 7.52$ (m, 2H, H_{Ar}), $7.51 - 7.46$ (m, 1H, H_{Ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176 MHz, THF- d_8): $\delta = 146.4 - 145.6$ (m, PCCF_3), $144.5 - 143.6$ (m, NCCF_3), 143.5 (d, $J = 11.5$ Hz, C_{Ar}), 130.9 (C_{Ar}), 130.2 (d, $J = 1.7$ Hz, C_{Ar}), 124.6 (q, $J = 269.2$ Hz, CF_3), 124.5 (q, $J = 269.4$ Hz, CF_3), 122.1 (d, $J = 9.6$ Hz, C_{Ar}) ppm.

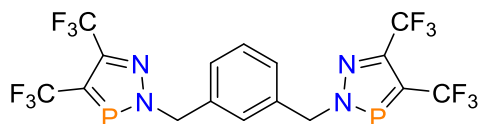
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- d_8): $\delta = 235.1$ (q, $^3J_{\text{P-F}} = 26.7$ Hz) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, THF- d_8): $\delta = -53.3$ (dq, $J = 25.7, 7.2$ Hz, PCCF_3), -61.8 (qd, $J = 7.4, 1.3$ Hz, NCCF_3) ppm.

EI (m/z): 298.0097 g/mol (berechnet: 298.0095 g/mol) $[\text{M}]^+$.

ESI-TOF (m/z): 299.1622 g/mol (berechnet: 299.0167 g/mol) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

1,3-Bis((4,5-bis(trifluoromethyl)-2H-1,2,3-diazaphosphol-2-yl)methyl)benzol (102)



In einem J-Young-NMR-Rohr wurde das Triazaphosphol **37** (26.0 mg, 0.07 mmol) vorgelegt und in trockenem Toluol (0.7 mL) gelöst. Anschließend wurde die Reaktionslösung eingefroren und Hexafluor-2-butin im Überschuss einkondensiert. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch langsam aufgetaut und für 100 h bei einer Temperatur von $T = 130\text{ °C}$ gehalten. Nach beendeter Reaktion wurde das überschüssige Hexafluor-2-butin zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand wiederholt mit *n*-Pentan gewaschen (3 x 3 mL) und im Vakuum getrocknet. **102** (21 mg, 56%) wurde als beiger Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM-d_2): $\delta = 7.52 - 7.47$ (m, 1H, H_{Ar}), $7.46 - 7.43$ (m, 3H, H_{Ar}), 5.54 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H, Methylen) ppm.

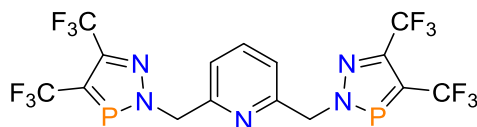
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DCM-d_2): $\delta = 145.7$ (ddd, $J = 37.8, 3.8, 2.6$ Hz, PCCF_3), 143.5 (ddd, $J = 42.6, 37.0, 0.8$ Hz, NCCF_3), 137.2 (d, $J = 3.2$ Hz, C_{Ar}), 130.7 (C_{Ar}), 130.1 (C_{Ar}), 129.7 (t, $J = 1.4$ Hz, C_{Ar}), 123.9 (q, $J = 269.3$ Hz, CF_3), 123.7 (d, $J = 269.5$ Hz, CF_3), 60.0 (d, $J = 15.9$ Hz, Methylen) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DCM-d_2): $\delta = 237.8$ (q, $^3J_{\text{P-F}} = 22.1$ Hz) ppm.

^{19}F -NMR (377 MHz, DCM-d_2): $\delta = -52.9$ (dq, $J = 24.7, 7.3$ Hz, PCCF_3), -61.3 (qd, $J = 7.7, 0.5$ Hz, NCCF_3) ppm.

EI (m/z): 546.0054 g/mol (berechnet: 546.0033 g/mol) $[\text{M}]^+$.

2,6-Bis((4,5-bis(trifluoromethyl)-2*H*-1,2,3-diazaphosphol-2-yl)methyl)pyridin (103)



In einem J-Young-NMR-Rohr wurde das Triazaphosphol **38** (95.0 mg, 0.24 mmol) vorgelegt und in trockenem Toluol (0.7 mL) gelöst. Anschließend wurde die Reaktionslösung eingefroren und Hexafluor-2-butin im Überschuss einkondensiert. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch langsam aufgetaut und für 178 h bei einer Temperatur von $T = 130$ °C gehalten. Nach beendeter Reaktion wurde das überschüssige Hexafluor-2-butin zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand wiederholt mit *n*-Pentan gewaschen (3 x 5 mL) und im Vakuum getrocknet. **103** (77.0 mg, 58%) wurde als beiger Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DCM-d_2): $\delta = 7.82$ (t, $J = 7.7$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.38 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, H_{Ar}), 5.60 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H, Methylen) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DCM-d_2): $\delta = 155.1$ (C_{Ar}), $146.0 - 144.9$ (m, PCCF_3), $143.9 - 142.9$ (m, NCCF_3), 139.3 (C_{Ar}), 123.9 (q, $J = 269.1$ Hz, CF_3), 123.7 (q, $J = 269.6$ Hz, CF_3), 123.1 (C_{Ar}), 61.0 (d, $J = 12.9$ Hz, Methylen) ppm.

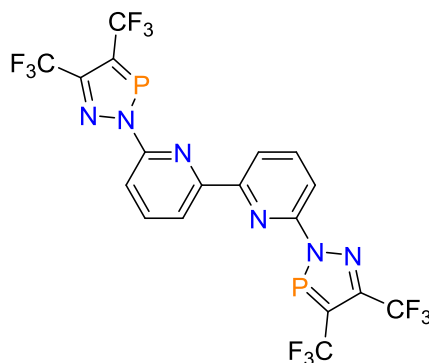
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DCM-d_2): $\delta = 239.6$ (q, $^3J_{\text{P-F}} = 20.6$ Hz) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, DCM-d_2): $\delta = -52.9$ (dq, $J = 25.6, 7.7$ Hz, PCCF_3), -61.2 (qd, $J = 7.5, 0.4$ Hz, NCCF_3) ppm.

EI (m/z): 546.9997 g/mol (berechnet: 546.9985 g/mol) $[\text{M}]^+$.

ESI-TOF (m/z): 548.3232 g/mol (berechnet: 548.0058 g/mol) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

6,6'-Bis(4,5-bis(trifluoromethyl)-2H-1,2,3-diazaphosphol-2-yl)-2,2'-bipyridin (104)



In einem J-Young-NMR-Rohr wurde das Triazaphosphol **35** (21.0 mg, 0.05 mmol) vorgelegt und in trockenem Toluol (0.5 mL) gelöst. Anschließend wurde die Reaktionslösung eingefroren und Hexafluor-2-butin im Überschuss einkondensiert. Darauffolgend wurde das Reaktionsgemisch langsam aufgetaut und für 53 h bei einer Temperatur von $T = 130$ °C gehalten. Nach beendeter Reaktion wurde das überschüssige Hexafluor-2-butin zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand wiederholt mit *n*-Pentan gewaschen (3 x 3 mL) und im Vakuum getrocknet. **104** (23.0 mg, 81%) wurde als hellbeiger Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Benzol- d_6): $\delta = 8.11$ (dd, $J = 7.7, 0.8$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.46 (dd, $J = 8.1, 0.9$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.18 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, H_{Ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Benzol- d_6): $\delta = 152.9$ (C_{Ar}), 152.8 (C_{Ar}), 147.3 - 145.4 (m, PCCF_3), 143.0 - 141.5 (m, NCCF_3), 140.6 (C_{Ar}), 123.9 (d, $J = 270.2$ Hz, CF_3), 121.0 (C_{Ar}), 120.7 (d, $J = 272.6$ Hz, CF_3), 112.5 (C_{Ar}) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Benzol- d_6): $\delta = 235.5$ (q, $J = 27.7$ Hz) ppm.

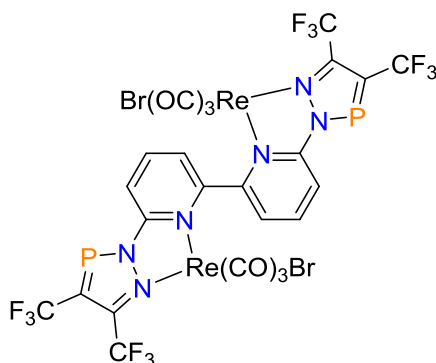
^{19}F -NMR (377 MHz, Benzol- d_6): $\delta = -52.6$ (dq, $J = 27.4, 7.4$ Hz, PCCF_3), -61.3 (qd, $J = 7.2, 1.2$ Hz, NCCF_3) ppm.

EI (m/z): 595.9921 g/mol (berechnet: 595.9938 g/mol) $[\text{M}]^+$.

ESI-TOF (m/z): 619.0851 g/mol (berechnet: 618.9835 g/mol) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

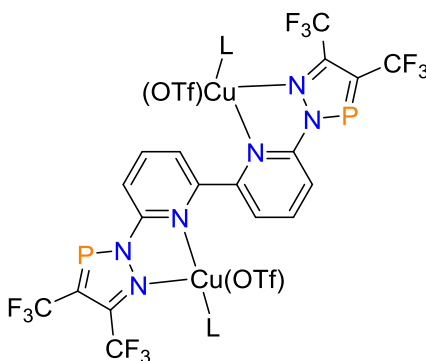
5.3.2 Koordinationschemie der 2*H*-1,2,3-Diazaphosphole

6,6'-Bis(4,5-bis(trifluoromethyl)-2*H*-1,2,3-diazaphosphol-2-yl)-2,2'-bipyridin-bis-*N,N*-bromotricarbonylrhenium(I) (**107**)



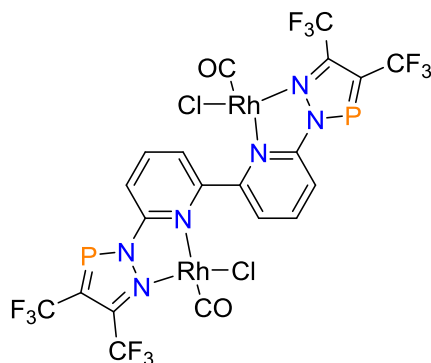
In einem J-Young-NMR-Rohr wurde **104** (14.0 mg, 0.03 mmol) zusammen mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ (9.54 mg, 0.03 mmol) vorgelegt und mit trockenem, deuteriertem DCM (0.5 mL) bei Raumtemperatur versetzt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 24 h auf $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Gemäß der Analyse mittels NMR-Spektroskopie konnte keine Umsetzung zum gewünschten Produkt beobachtet werden

6,6'-Bis(4,5-bis(trifluoromethyl)-2*H*-1,2,3-diazaphosphol-2-yl)-2,2'-bipyridin-bis-*N,N*-trifluoromethansulfonatkupfer(I) (**108**)



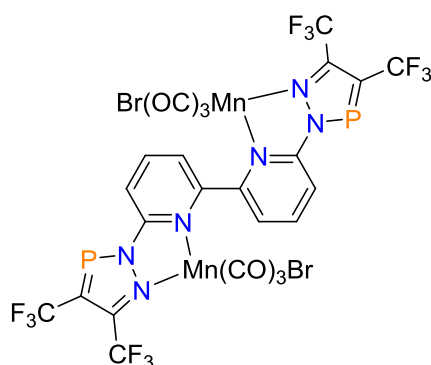
In einem J-Young-NMR-Rohr wurde **104** (30.0 mg, 0.05 mmol) zusammen mit Kupfer(I)-trifluoromethansulfonat-Benzolkomplex (50.6 mg, 0.10 mmol) vorgelegt und mit trockenem, deuteriertem DCM (0.5 mL) versetzt. Der sofort entstandene rotbraune Rückstand wurde vom Lösungsmittel getrennt und anschließend mit *n*-Pentan (3 x 3 mL) gewaschen. **108** konnte nicht erhalten werden.

6,6'-Bis(4,5-bis(trifluoromethyl)-2*H*-1,2,3-diazaphosphol-2-yl)-2,2'-bipyridin-bis-*N,N*-carbonylchlororhodium(I) (109)



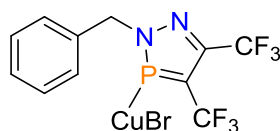
In einem J-Young-NMR-Rohr wurde **104** (20.0 mg, 0.03 mmol) zusammen mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (13.0 mg, 0.03 mmol) vorgelegt und mit trockenem, deuteriertem DCM (0.5 mL) bei Raumtemperatur versetzt. Die Lösung verfärbte sich schlagartig unter geringer Gasentwicklung dunkelgrün. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt und es wurde versucht den Rückstand jeweils aus Acetonitril, Diethylether, Dichlormethan und Toluol umzukristallisieren. Das gewünschte Produkt **109** konnte nicht erhalten werden.

6,6'-Bis(4,5-bis(trifluoromethyl)-2*H*-1,2,3-diazaphosphol-2-yl)-2,2'-bipyridin-bis-*N,N*-bromotetracarbonylmangan(I) (110)



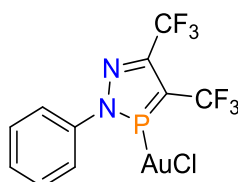
In einem J-Young-NMR-Rohr wurde **104** (10.0 mg, 0.02 mmol) zusammen mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ (9.22 mg, 0.03 mmol) vorgelegt und mit trockenem, deuteriertem DCM (0.6 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 48 h auf $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Gemäß den Analysen mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie konnte keine Umsetzung zum gewünschten Produkt **110** beobachtet werden.

2-Benzyl-4,5-bis(trifluoromethyl)-2*H*-1,2,3-diazaphosphol-kupfer(I)bromid (111)



In einem J-Young-NMR-Rohr wurde **99** (15.6 mg, 0.05 mmol) zusammen mit CuBr·SMe₂ (10.3 mg, 0.05 mmol) vorgelegt und mit trockenem, deuteriertem DCM (0.5 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde zunächst für 6 h bei Raumtemperatur und anschließend bei $T = 60\text{ °C}$ über Nacht gerührt. Gemäß der Analyse mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie konnte das gewünschte Produkt **111** nicht erhalten werden.

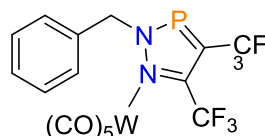
2-Phenyl-4,5-bis(trifluoromethyl)-2*H*-1,2,3-diazaphosphol-*P*-gold(I)chlorid (112)



Das Diazaphosphol **101** (15.0 mg, 0.05 mmol) wurde zusammen mit AuCl·SMe₂ (14.8 mg, 0.05 mmol) in der Dunkelheit mit trockenem, deuteriertem THF (0.6 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf $T = 60\text{ °C}$ über Nacht erhitzt. Da keine vollständige Umsetzung des Substrates beobachtet werden konnte, wurde ein weiteres Äquivalent AuCl·SMe₂ (14.8 mg, 0.05 mmol) zu der Reaktionsmischung hinzugefügt. Es konnte die Bildung von zwei verschiedenen Reaktionsprodukten beobachtet werden. Das gewünschte Produkt **112** konnte nicht erhalten werden.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF-*d*₈): $\delta = 112.7 - 111.6$ (m), $106.3 - 105.5$ (m) ppm.

**2-Benzyl-4,5-bis(trifluoromethyl)-2*H*-1,2,3-diazaphosphol-*N*-pentacarbonyl-
wolfram(0) (113)**



In einem J-Young-NMR-Rohr wurde **99** (15.0 mg, 0.05 mmol) zusammen mit $W(CO)_6$ (16.9 mg, 0.05 mmol) vorgelegt und mit trockenem, deuteriertem THF (0.7 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 59 h bei Raumtemperatur mit einer UV-Lampe (100 W, 365 nm) bestrahlt. Die Reaktionslösung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Gemäß $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie wurde **113** quantitativ als dunkelbraun-schwarzer Feststoff erhalten.

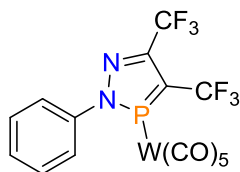
1H -NMR (400 MHz, THF- d_8): $\delta = 7.37 - 7.26$ (m, 5H, H_{Ar}), 5.55 (d, $J = 10.2$ Hz, 2H, Methylen) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, THF- d_8): $\delta = 215.9$ (q, $J = 15.7$ Hz) ppm. Die für die 1J -Kopplung des Phosphoratoms zum Wolframzentrum charakteristischen Satelliten sind nicht zu erkennen.

^{19}F -NMR (377 MHz, THF- d_8): $\delta = -51.2$ (dq, $J = 15.8, 7.9$ Hz), -62.9 (q, $J = 8.0$ Hz) ppm.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu} = 2094, 2075, 1929$ cm^{-1} .

**2-Phenyl-4,5-bis(trifluoromethyl)-2H-1,2,3-diazaphosphol-P-pentacarbonyl-
wolfram(0) (114)**



In einem J-Young-NMR-Rohr wurde **101** (15.0 mg, 0.05 mmol) zusammen mit $W(CO)_6$ (17.7 mg, 0.05 mmol) vorgelegt und mit trockenem, deuteriertem THF (0.5 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 68 h bei Raumtemperatur mit einer UV-Lampe (100 W, 365 nm) bestrahlt. Die Reaktionslösung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Gemäß NMR-Spektroskopie wurde **114** quantitativ als dunkelbrauner Feststoff erhalten.

1H -NMR (400 MHz, THF- d_8): $\delta = 7.70 - 7.65$ (m, 2H, H_{Ar}), $7.61 - 7.54$ (m, 3H, H_{Ar}) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, THF- d_8): $\delta = 196.0$ (d, $J = 43.3$ Hz, CO_{trans}), 192.8 (d, $J = 9.0$ Hz, CO_{cis}), 140.9 (m, CCF_3), 131.4 (C_{Ar}), 130.9 (C_{Ar}), 130.6 (C_{Ar}), 128.3 (d, $J = 4.0$ Hz, C_{Ar}), 124.6 (q, $J = 268.6$ Hz, CCF_3), 120.9 (q, $J = 222.2$ Hz, CCF_3) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, THF- d_8): $\delta = 217.3$ (q, $^1J_{P-W} = 326.5$ Hz, $^3J_{P-F} = 16.1$ Hz) ppm.

^{19}F -NMR (377 MHz, THF- d_8): $\delta = -51.3$ (dq, $J = 16.2, 8.1$ Hz), -62.9 (qd, $J = 8.1, 0.3$ Hz) ppm.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu} = 2089, 2017, 2002, 1934$ cm^{-1} .

EI (m/z): 621.9389 g/mol (berechnet: 621.9350 g/mol) $[M]^+$.

5.4 Literaturverzeichnis

- [1] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460, 98–122.
- [2] S. G. Levine, M. E. Wall, N. H. Eudy, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1936–1938.
- [3] S. S. H. Gilani, D. J. Trigg, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 2397–2398.
- [4] M. Nörret, M. S. Sherburn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4074–4076.
- [5] H. W. Sunnemann, A. Hofmeister, J. Magull, M. G. Banwell, A. De Meijere, *Org. Lett.* **2007**, 9, 517–520.
- [6] P. Lu, S. Ma, *Org. Lett.* **2007**, 9, 5319–5321.
- [7] S. Petersen, I. Schuberth, C. Wulff, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3755–3760.
- [8] Y. Zhang, X.-M. Li, P. Proksch, B.-G. Wang, *Steroids* **2007**, 72, 723–727.
- [9] M. Ibrahim-Ouali, *Steroids* **2009**, 74, 133–162.
- [10] K. Alder, H. Rickert, *Liebigs Ann. Chem.* **1936**, 524, 180–189.
- [11] K. Alder, H. Rickert, *Chem. Ber.* **1937**, 70, 1364–1369.
- [12] K. Alder, H. Rickert, *Chem. Ber.* **1937**, 70, 1354–1363.
- [13] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 773–801.
- [14] J. Pancir, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7424–7430.
- [15] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press Inc., New York, Oxford, **2001**.
- [16] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie - Das Basiswissen der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2003**.
- [17] G. Märkl, H. J. Beckh, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 3475–3478.
- [18] G. Märkl, F. Lieb, *Angew. Chem.* **1968**, 17, 702–703.
- [19] M. Rigo, *PhD Thesis* **2017**, Freie Universität Berlin.
- [20] B. Breit, E. Fuchs, *Chem. Commun.* **2004**, 4, 694–695.
- [21] P. S. Bäuerlein, I. A. Gonzalez, J. J. M. Weemers, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, C. Müller, *Chem. Commun.* **2009**, 4944–4946.
- [22] E. Fuchs, M. Keller, B. Breit, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 6930–6939.
- [23] D. Ortiz, M. Blug, X. F. Le Goff, P. Le Floch, N. Mézailles, P. Maître, *Organometallics* **2012**, 31, 5975–5978.
- [24] O. Piechaczyk, M. Doux, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, 24, 1204–1213.
- [25] M. Blug, F. Le Goff, M. Le Floch, *Organometallics* **2009**, 28, 2360–2362.
- [26] M. Blug, C. Guibert, X. F. Le Goff, N. Mézailles, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2009**, 210, 201–203.

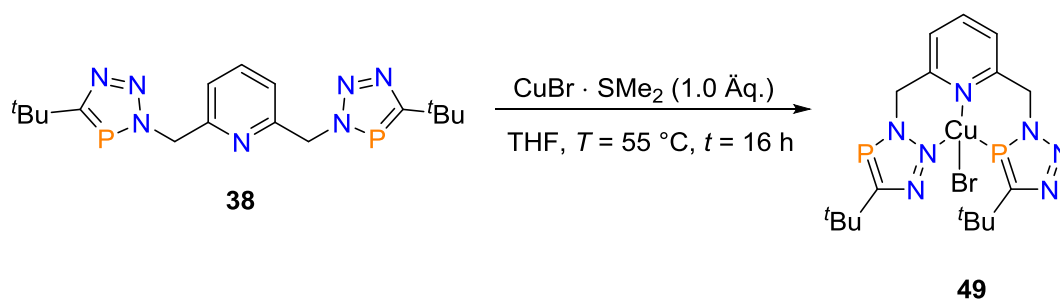
- [27] C. Müller, *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, England, **2012**.
- [28] M. Rigo, M. Weber, C. Müller, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 7090–7093.
- [29] J. Geier, G. Frison, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3955–3957.
- [30] D. R. Greve, *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, 24, 222–228.
- [31] M. Bruce, A. W. Ehlers, M. Papke, M. Weber, D. Lentz, J. C. Slootweg, N. Mézailles, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2019**, submitted.
- [32] N. Avarvari, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, O. Löber, M. Regitz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2039–2045.
- [33] S. Choua, C. Dutan, L. Cataldo, T. Berclaz, M. Geoffroy, N. Mézailles, A. Moores, L. Ricard, P. Le Floch, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4080–4090.
- [34] N. Avarvari, P. Le Floch, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11978–11979.
- [35] M. Blug, O. Piechaczyk, M. Fustier, N. Mézailles, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 3258–3261.
- [36] P. le Floch, F. Mathey, *Science of Synthesis* **2005**, 15, 1097–1155.
- [37] J. A. W. Sklorz, *PhD Thesis* **2016**, Freie Universität Berlin.
- [38] A. Schmidpeter, H. Klehr, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 1484–1487.
- [39] K. Polbom, A. Schmidpeter, G. Märkl, A. Willhalm, *Z. Naturforsch. B* **1999**, 54, 187–192.
- [40] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy: From Organophosphorus to Phospha-organic Chemistry*, New York: John Wiley, Chichester, England, **1998**.
- [41] J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 411–414.
- [42] J. Högel, A. Schmidpeter, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 549–562.
- [43] K. Karaghiosoff, W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 3213–3226.
- [44] J. H. Weinmaier, J. Luber, A. Schmidpeter, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 442–443.
- [45] G. Baccolini, R. Dalpozzo, E. Errani, *Tetrahedron* **1987**, 43, 2755–2760.
- [46] N. Ayed, B. Baccar, F. Mathis, R. Mathis, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1985**, 21, 335–347.
- [47] R. Chen, B. Cai, G. Li, *Synthesis* **1991**, 783–784.
- [48] J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 2278–2290.
- [49] M. Hesse, U. Klingebiel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1983**, 501, 57–60.

- [50] V. Padmavathi, T. V. . Ramana Reddy, A. Balaiah, K. Audishesha Reddy, D. Bhaskar Reddy, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2002**, *177*, 1223–1235.
- [51] O. A. Attanasi, G. Baccolini, C. Boga, L. De Crescentini, P. Filippone, F. Mantellini, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4033–4037.
- [52] W. Rösch, M. Regitz, *Synthesis* **1987**, *8*, 689–693.
- [53] J.-P. Majoral, *Synthesis* **1978**, 557–576.
- [54] Á. Díaz-Ortiz, A. de Cózar, P. Prieto, A. de la Hoz, A. Moreno, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8761–8764.
- [55] D. Gladow, S. Doniz-Kettenmann, H.-U. Reissig, *Helv. Chim. Acta* **2014**, *97*, 808–821.
- [56] S. B. M., T. Berit, Y. Mihoko, S. Higashibayashi, M. Shionoya, H. Sakurai, D. Lentz, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13872–13880.
- [57] D. J. Burton, S. W. Hansen, *J. Fluor. Chem.* **2009**, *130*, 775–779.
- [58] J. Dietz, T. Schmidt, J. Renner, U. Bergsträßer, F. Tabellion, F. Preuss, P. Binger, H. Heydt, M. Regitz, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 655–671.
- [59] T. A. Van Der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, P. Ros, E. J. Baerends, C. H. Stam, M. Konijn, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 765–776.
- [60] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799–3810.
- [61] S. L. Choong, C. Jones, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5774–5776.
- [62] S. L. Choong, A. Nafady, A. Stasch, A. M. Bond, C. Jones, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7775–7780.
- [63] J. A. W. Sklorz, S. Hoof, N. Rades, N. De Rycke, L. Könczöl, D. Szieberth, M. Weber, J. Wiecko, L. Nyulászi, M. Hissler, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11096–11109.
- [64] J. A. W. Sklorz, M. Schnucklake, M. Kirste, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2016**, *191*, 558–562.
- [65] J. A. W. Sklorz, S. Hoof, M. G. Sommer, F. Weißer, M. Weber, J. Wiecko, B. Sarkar, C. Müller, *Organometallics* **2014**, *33*, 511–516.
- [66] J. G. Kraaijkamp, D. M. Grove, G. van Koten, A. Schmidpeter, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2612–2617.
- [67] 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.
- [68] J. G. Kraaijkamp, G. van Koten, K. Vrieze, D. M. Grove, G. Abbel, C. H. Stam, A. Schmidpeter, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *85*, 33–34.
- [69] M. D. Mikoluk, R. Mcdonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, *18*, 3306–3315.

- [70] A. Loibl, W. Oschmann, M. Vogler, E. A. Pidko, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9355–9366.
- [71] A. Loibl, I. De Krom, E. A. Pidko, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8842–8845.
- [72] M. H. Habicht, F. Wossidlo, M. Weber, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12877–12883.
- [73] M. H. Habicht, F. Wossidlo, T. Bens, E. A. Pidko, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 944–952.
- [74] M. Rigo, J. A. W. Sklorz, N. Hatje, F. Noack, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2218–2226.
- [75] 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.
- [76] G. von Frantzius, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4309–4322.
- [77] Y. Mao, Z. Wang, R. Ganguly, F. Mathey, *Organometallics* **2012**, *31*, 4786–4790.
- [78] P. Le Floch, F. Mathey, *Chem. Commun.* **1993**, 1295–1296.
- [79] P. Le Floch, D. Carmichael, F. Mathey, *Organometallics* **1991**, *10*, 2432–2436.
- [80] Y. Mao, F. Mathey, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10745–10751.

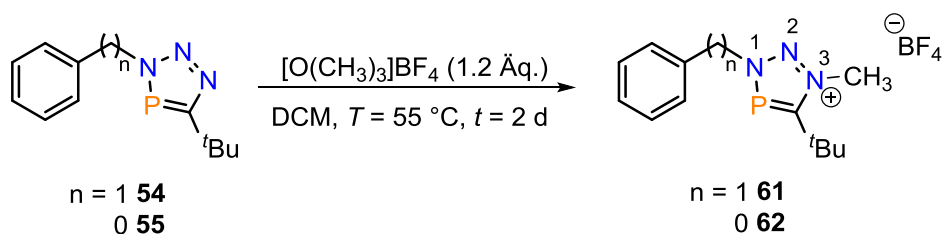
Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese, Reaktivität und Koordinationschemie von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen intensiv behandelt. In **Kapitel 2** wird dabei die Synthese verschiedener polydentater 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole durch [3+2]-Cycloadditionsreaktionen von Organoaziden und Phosphaalkinen beschrieben. Auf diese Weise ließen sich z. T. neue *t*Bu-, TMS-, Ad- und Mes*-substituierte polydentate Triazaphosphole darstellen. Die Untersuchung der Koordinationschemie dieser Verbindungen zeigte bemerkenswerte Ergebnisse. Während die Reaktion phenanthrolinbasierter Triazaphosphole mit verschiedenen Kupfer(I)-verbindungen nicht zu Koordinationsverbindungen führt, wird aus der Reaktion von **38** mit CuBr · SMe₂ der Kupfer(I)-Komplex **49** erhalten, dessen Molekülstruktur eindeutig mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde (Schema 104). Nach dem kristallographisch charakterisierten Pt(0)-Komplex von JONES ist dies das erste Beispiel eines 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphols, das eine Koordination über das Phosphoratom an ein Metallzentrum aufweist.



Schema 104: Synthese des Kupfer(I)-Komplexes **49**.

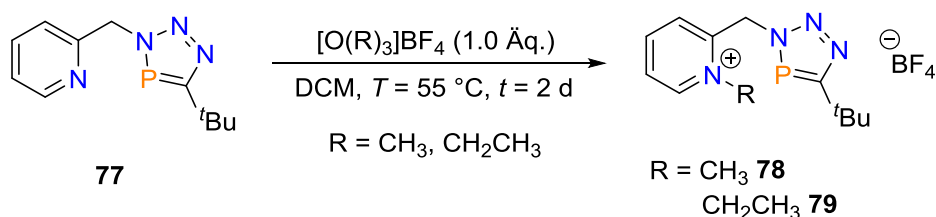
In **Kapitel 3** wird erstmals über die erfolgreiche Synthese von Triazaphospholeniumsalzen durch Quaternisierungsreaktionen von 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen mit unterschiedlichen Varianten des Meerweinsalzes berichtet. Ausgehend von literaturbekannten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen wurde dabei das am stärksten nukleophile Stickstoffatom im jeweiligen Heterocyclen quaternisiert (Schema 105), was sich durch röntgenkristallographische Untersuchungen bestätigen ließ. Basierend auf theoretischen Berechnungen und gemäß dem Konzept der Isovalenzelektronie handelt es sich bei Triazaphospholeniumsalzen um die ersten verwandten Phosphorverbindungen der mesoionischen Carbene.



Schema 105: Quaternisierung von **54** und **55** mit Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat.

Die Untersuchung der Koordinationschemie von **61** und **62** mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ zeigte jeweils die Bildung von neutralen Cu(I)-Dimeren, deren Bindungssituation sowohl experimentell als auch durch theoretische Berechnungen ausführlich beschrieben wird. Die guten π -Akzeptor-Eigenschaften des Phosphoratoms ermöglichen die Bildung von neutralen Koordinationsverbindungen, in denen das formal anionische Metallat durch den kationischen Liganden unter Ausbildung einer Cu-P-Bindung komplexiert wird.

In **Kapitel 4** sind Quaternisierungsreaktionen mit dem literaturbekannten Pyridin-substituierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphol **77** unter Bildung einer Reihe neuartiger kationischer 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole beschrieben (Schema 106). Im Unterschied zu der Situation in den Benzyl- und Phenyl-substituierten Triazaphospholeniumsalzen (Kapitel 3) findet durch die Verwendung äquimolarer Mengen des Meerweinsalzes keine Alkylierung der jeweiligen Triazaphospholeinheit statt, sondern die Quaternisierung des Pyridinstickstoffatoms.



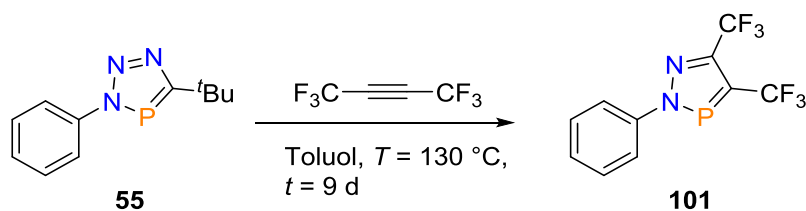
Schema 106: Quaternisierung von **77** mit Meerweinsalz.

Ausgehend von den einfach kationischen 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen lassen sich zudem durch die Zugabe eines Überschusses an Meerweinsalz verschiedene dikationische Derivate synthetisieren. Es zeigte sich, dass durch die unterschiedliche Nucleophilie der Stickstoffatome des Phosphorheterocyclus und dem Stickstoffatom der Pyridinfunktion eine stufenweise Quaternisierung Pyridin-substituierter Triazaphosphole möglich ist.

Die Untersuchung der Koordinationschemie sowohl der kationischen Triazaphosphole **78** und **79** als auch der dikationischen Derivate zeigte, dass durch die Verwendung

verschiedener Kupfer(I)-verbindungen neutrale Kupferkomplexe gebildet werden, die unterschiedliche Metallat-Fragmente wie z.B. $[\text{Cu}_2\text{Br}_3]^{2-}$, $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$, $[\text{CuBr}_3]^{2-}$ und $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2-}$ aufweisen. Die Funktionalisierung der Pyridineinheit und die Quaternisierung am Phosphorheterocyclus können dabei als Strategie für eine gezielte Koordination des π -aciden Phosphoratoms der kationischen Liganden an ein Metallat betrachtet werden.

Kapitel 5 beschreibt die Synthese einer Reihe neuartiger CF_3 -substituierter 2*H*-1,2,3-Diazaphosphole durch Cycloadditions/Cycloreversionsreaktionen und die Optimierung der Reaktionsbedingungen im Vergleich zu der bereits bekannten Synthesemethode nach SKLORZ (Schema 107). Für die Verbindungsklasse der 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole ist diese Reaktion bisher unbekannt.

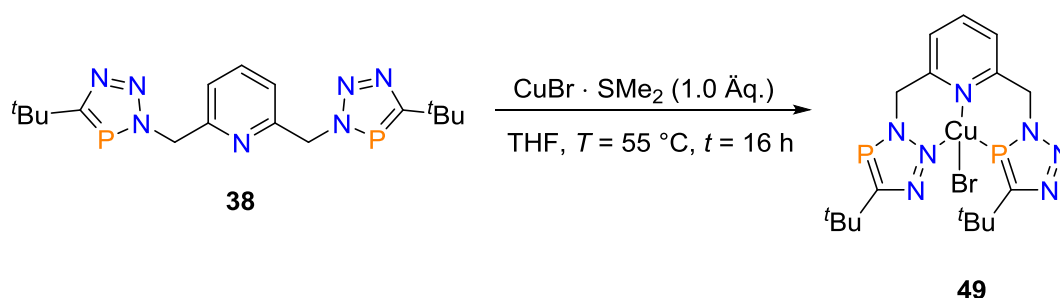


Schema 107: [4+2]-Cycloaddition und Cycloreversion von **55** mit Hexafluor-2-butin.

Während die entsprechenden Diazaphospholderivate aus der Reaktion der *t*Bu-substituierten Triazaphosphole mit Hexafluor-2-butin in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten wurden, war aus den Reaktionen der TMS-substituierten Triazaphosphole keine Isolierung der Reaktionsprodukte möglich. Erste koordinationschemische Untersuchungen am CF_3 -substituierten 2*H*-1,2,3-Diazaphosphol **101** mit $\text{W}(\text{CO})_6$ zeigten die Bildung eines $\text{W}(0)$ -Komplexes, bei dem eine Koordination über das Phosphoratom des Heterocyclus an das Metallzentrum beobachtet wurde. Der eindeutige Nachweis der Konnektivität erfolgte mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse.

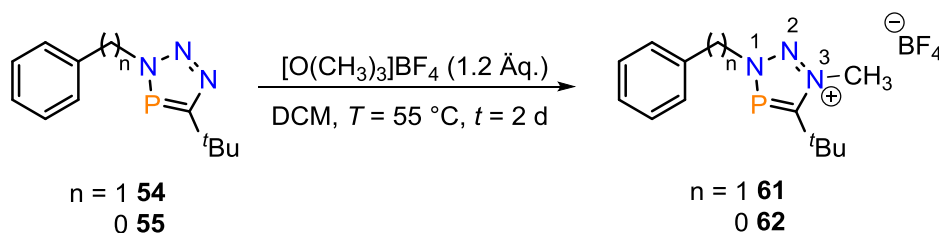
Summary

In the present work, the synthesis, reactivity and coordination chemistry of 3*H*-1,2,3,4-triazaphospholes have been investigated in detail. In **chapter 2**, the synthesis of various polydentate 3*H*-1,2,3,4-triazaphospholes *via* [3+2]-cycloaddition reactions of organoacids and phosphalkynes is described. In this respect, ^tBu-, TMS-, Ad- and Mes*-substituted polydentate triazaphospholes could be obtained. The investigation of the coordination chemistry of these compounds showed remarkable results. While no coordination is observed for the reactions of phenanthroline-based triazaphospholes with various copper(I) compounds, the reaction of **38** with CuBr · SMe₂ leads to the formation of compound **49**, whose molecular structure was confirmed by single-crystal X-ray diffraction (scheme 108). Beside the crystallographically characterized Pt(0)-complex by JONES, this is the first example of a 3*H*-1,2,3,4-triazaphosphole coordinating to a metal center *via* the phosphorus atom.



Scheme 108: Synthesis of copper(I) complex **49**.

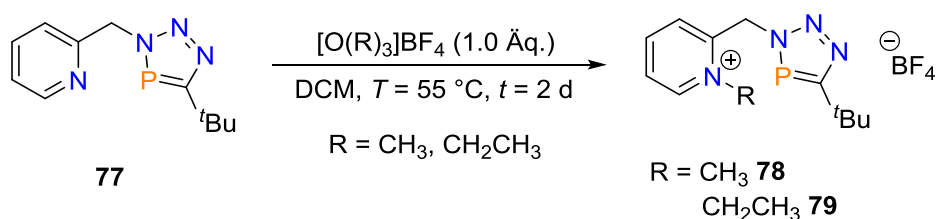
In **chapter 3**, the successful synthesis of triazaphospholenium salts from quaternization reactions of 3*H*-1,2,3,4-triazaphospholes with different variants of Meerwein's reagent is reported for the first time. Starting from literature-known 3*H*-1,2,3,4-triazaphospholes, the most nucleophilic nitrogen atom in the respective heterocycle can be quaternized (scheme 109), which was further confirmed by means of X-ray crystallography. Based on theoretical calculations and according to the principle of valence isoelectronicity, triazaphospholenium salts can be described as the first phosphorus congeners of mesoionic carbenes.



Scheme 109: Quaternization of **54** and **55** with Trimethyloxonium-tetrafluoroborate.

The investigation of the coordination chemistry of **61** and **62** with $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ showed the formation of neutral Cu(I)-dimers, whose bonding situation is described in detail both experimentally and by means of theoretical calculations. The good π -accepting properties of the phosphorus atom allow the formation of neutral coordination compounds in which the formal anionic metalate is complexed by the cationic ligand under formation of a Cu-P-bond.

In **chapter 4**, quaternization reactions with the literature-known pyridine-substituted 3*H*-1,2,3,4-triazaphosphole **77** are described. Here, the formation of a series of novel cationic 3*H*-1,2,3,4-triazaphospholes was observed (Scheme 110). In contrast to the situation found for benzyl- and phenyl-substituted triazaphospholenium salts (chapter 3), the use of equimolar amounts of the Meerwein's reagent does not result in any alkylation of the respective triazaphosphole unit, but the quaternization of the pyridine moiety.



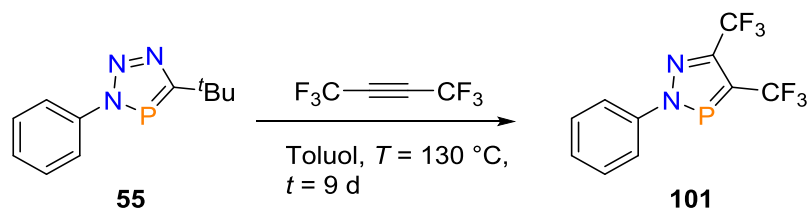
Scheme 110: Quaternization of **77**.

Furthermore, starting from the cationic 3*H*-1,2,3,4-triazaphospholes, the addition of an excess of Meerwein's reagent allows the synthesis of various dicationic derivatives. It could be shown that the different nucleophilicity of the nitrogen atoms of the phosphorus heterocycle and the nitrogen atom of the pyridine function allows a stepwise quaternization of pyridine-substituted triazaphospholes.

The investigation of the coordination chemistry of both the cationic triazaphospholes **78** and **79** and the dicationic derivatives revealed that the use of various copper(I) compounds leads to the formation of neutral copper(I) complexes containing different metalates, such as $[\text{Cu}_2\text{Br}_3]^{2-}$, $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$, $[\text{CuBr}_3]^{2-}$ and $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2-}$. The functionalization of the pyridine moiety and the quaternization at the phosphorus heterocycle can be considered as a strategy for the coordination of the π -acidic phosphorus atom of the cationic ligands to a metalate.

Chapter 5 describes the synthesis of a series of novel CF_3 -substituted 2*H*-1,2,3-diazaphospholes by means of cycloaddition/cycloreversion reactions. An optimization of the reaction conditions was achieved compared to the previously known procedure

reported by SKLORZ (scheme 111). For 3*H*-1,2,3,4-triazaphospholes, this reaction is so far unknown.



Scheme 111: [4+2]-Cycloaddition/cycloreversion of **55** with hexafluoro-2-butyne.

While the corresponding diazaphosphole derivatives can be obtained in moderate to good yields from the reaction of the *t*Bu-substituted triazaphospholes with hexafluoro-2-butyne, no products are isolated from the reactions of the TMS-substituted triazaphospholes. First investigations of the coordination chemistry of the CF_3 -substituted 2*H*-1,2,3-diazaphosphole **101** with $\text{W}(\text{CO})_6$ showed the formation of a $\text{W}(0)$ -complex in which a coordination *via* the phosphorus atom of the heterocycle to the metal center is observed. A clear confirmation of connectivity was obtained by single-crystal X-ray diffraction.

Anhang

8.1 Kristallographische Daten

Einkristallröntgenstrukturanalyse

Verbindung 21: $C_{12}H_6N_8$; $M = 262.25$ g/mol; $0.36 \times 0.10 \times 0.05$ mm³; gelbe Nadeln; monoklin; $P2_1/c$; $a = 9.9206(11)$, $b = 16.2835(18)$, $c = 7.0106(8)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104.015(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1098.8(2)$ Å³; $Z = 4$; $D_x = 1.585$ g·cm⁻³; $\mu = 0.109$ mm⁻¹. 8073 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer rotierenden Anode (MoK α Strahlung; $\lambda = 0.71073$ Å) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\max} = 0.58$ Å bei einer Temperatur von $T = 100$ K gemessen. 1977 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0403$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit $F2$ für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 181 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0511$ für 1487 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.1381$ für 1977 Reflexe, $S = 1.100$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.43 und -0.29 eÅ⁻³.

Verbindung 49: $C_{17}H_{25}Br_1Cu_1N_7P_2$; $M = 532.83$ g/mol; $0.22 \times 0.17 \times 0.01$ mm³; gelber Brocken; triklin; $P\bar{1}$; $a = 10.835(18)$, $b = 10.852(19)$, $c = 18.92(3)$ Å; $\alpha = 82.83(3)^\circ$, $\beta = 80.72(3)^\circ$, $\gamma = 89.47(2)^\circ$; $V = 2178(7)$ Å³; $Z = 4$; $D_x = 1.625$ g·cm⁻³; $\mu = 3.002$ mm⁻¹. 58636 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer rotierenden Anode (MoK α Strahlung; $\lambda = 0.71073$ Å) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\max} = 0.58$ Å bei einer Temperatur von $T = 100$ K gemessen. 8060 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0299$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit $F2$ für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 505 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0253$ für 7182 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0692$ für 8060 Reflexe, $S = 1.097$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.67 und -0.66 eÅ⁻³.

Verbindung 57: $C_{20}H_{26}Fe_1N_6P_2$; $M = 468.09$ g/mol; $0.14 \times 0.07 \times 0.01$ mm³; orange Platten; monoklin; $P2_1/c$; $a = 17.5689(5)$, $b = 10.1014(3)$, $c = 12.8089(4)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.594(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 2268.73(12)$ Å³; $Z = 4$; $D_x = 1.371$ g·cm⁻³; $\mu = 6.808$ mm⁻¹. 38387 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer rotierenden Anode (CuK α Strahlung; $\lambda = 1.54178$ Å) bis zu einer Auflösung von

$(\sin\Theta/\lambda)_{\max} = 0.69 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 4632 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0654$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 268 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0319$ für 4089 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0757$ für 4632 Reflexe, $S = 1.036$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.60 und -0.31 e\AA^{-3} .

Verbindung 61: $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{P}_1\text{B}_1\text{F}_4$; $M = 335.09 \text{ g/mol}$; $0.30 \times 0.17 \times 0.02 \text{ mm}^3$; gelbe Nadeln; monoklin; $P2_1/c$; $a = 12.5618(8)$, $b = 7.2196(5)$, $c = 34.704(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.485(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 3144.4(4) \text{ \AA}^3$; $Z = 8$; $D_x = 1.416 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 0.214 \text{ mm}^{-1}$. 100936 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer rotierenden Anode (MoK_α Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\max} = 0.60 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 5824 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0602$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 397 Parameter wurden mit vier Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0477$ für 5006 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.1243$ für 5824 Reflexe, $S = 1.087$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.71 und -0.71 e\AA^{-3} .

Verbindung 62: $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{B}_1\text{F}_4\text{N}_3\text{P}_1$; $M = 321.06 \text{ g/mol}$; $0.36 \times 0.04 \times 0.01 \text{ mm}^3$; farblose Nadeln; monoklin; $P2_1/c$; $a = 13.7501(6)$, $b = 6.6187(3)$, $c = 16.5866(7) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 96.991(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1498.29(11) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $D_x = 1.423 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 2.008 \text{ mm}^{-1}$. 16813 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer rotierenden Anode (CuK_α Strahlung; $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\max} = 0.69 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 3227 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0779$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 191 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0755$ für 2683 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.1826$ für 3227 Reflexe, $S = 1.064$, die Restelektronendichte liegt zwischen 1.17 und -0.74 e\AA^{-3} .

Verbindung 64: $C_{22}H_{32}B_2F_8Fe_1N_6P_2$; $M = 671.94$ g/mol; $0.13 \times 0.06 \times 0.01$ mm³; rote Platten; monoklin; $P2_1/n$; $a = 6.5464(2)$, $b = 17.2292(4)$, $c = 12.5173(3)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 96.4210(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1402.96(6)$ Å³; $Z = 4$; $D_x = 1.591$ g·cm⁻³; $\mu = 6.110$ mm⁻¹. 19097 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer rotierenden Anode (CuK α Strahlung; $\lambda = 1.54178$ Å) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\max} = 0.69$ Å bei einer Temperatur von $T = 100$ K gemessen. 2858 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0446$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 191 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0332$ für 2573 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0768$ für 2858 Reflexe, $S = 1.046$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.44 und -0.28 eÅ⁻³.

Verbindung 72: $C_{26}H_{38}N_6P_2Cu_2Br_4$; $M = 943.26$ g/mol; $0.47 \times 0.09 \times 0.08$ mm³; farblose Stäbchen; triklin; $P\bar{1}$; $a = 6.6153(3)$, $b = 10.1499(6)$, $c = 13.4372(8)$ Å; $\alpha = 108.412(2)^\circ$, $\beta = 92.668(2)^\circ$, $\gamma = 102.895(2)^\circ$; $V = 827.75(8)$ Å³; $Z = 2$; $D_x = 1.892$ g·cm⁻³; $\mu = 6.236$ mm⁻¹. 29785 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer rotierenden Anode (MoK α Strahlung; $\lambda = 0.71073$ Å) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\max} = 0.60$ Å bei einer Temperatur von $T = 100$ K gemessen. 4869 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.025$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 181 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0234$ für 4566 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0589$ für 4869 Reflexe, $S = 1.012$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.66 und -1.01 eÅ⁻³.

Verbindung 73: $C_{24}H_{34}N_6P_2Cu_2Br_4$; $M = 915.23$ g/mol; $0.21 \times 0.11 \times 0.05$ mm³; gelbe Brocken; monoklin; $P2_1/n$; $a = 13.4042(9)$, $b = 18.8968(11)$, $c = 14.0959(8)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 118.282(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 3144.2(3)$ Å³; $Z = 4$; $D_x = 1.933$ g·cm⁻³; $\mu = 6.564$ mm⁻¹. 54978 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer rotierenden Anode (MoK α Strahlung; $\lambda = 0.71073$ Å) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\max} = 0.60$ Å bei einer Temperatur von $T = 100$ K gemessen. 9757 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0523$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die

Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 346 Parameter wurden mit drei Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0287$ für 8762 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0685$ für 9757 Reflexe, $S = 0.968$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.81 und $-1.40 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung 79: $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{B}_1\text{F}_4\text{N}_4\text{P}_1$; $M = 350.11 \text{ g/mol}$; $0.22 \times 0.06 \times 0.03 \text{ mm}^3$; farblose Blöcke; monoklin; $P2_1/c$; $a = 14.1130(5)$, $b = 10.0903(3)$, $c = 11.7750(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 105.4080(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1616.54(9) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $D_x = 1.439 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 1.439 \text{ mm}^{-1}$. 35817 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer rotierenden Anode (CuK_α Strahlung; $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.69 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 3495 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.049$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 212 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0313$ für 3204 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0776$ für 3495 Reflexe, $S = 1.067$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.29 und $-0.30 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung 85: $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{P}_1$; $M = 465.98 \text{ g/mol}$; $0.19 \times 0.10 \times 0.05 \text{ mm}^3$; farblose Brocken; monoklin; $C2/c$; $a = 24.1229(15)$, $b = 12.9392(6)$, $c = 13.6017(6) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 96.523(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 4218.0(4) \text{ \AA}^3$; $Z = 8$; $D_x = 1.468 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 0.209 \text{ mm}^{-1}$. 78769 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer rotierenden Anode (MoK_α Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.58 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 6468 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1705$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 278 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0888$ für 3970 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.2334$ für 6468 Reflexe, $S = 1.206$, die Restelektronendichte liegt zwischen 1.37 und $-0.74 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung 89: $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{Br}_3\text{Cu}_2\text{N}_5\text{P}_1$; $M = 657.14 \text{ g/mol}$; $0.36 \times 0.04 \times 0.01 \text{ mm}^3$; gelbe Nadeln; orthorhombisch; $P2_12_12_1$; $a = 10.5062(11)$, $b = 20.338(2)$, $c = 9.7981(8) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 2093.7(4) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $D_x = 2.085 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 7.841 \text{ mm}^{-1}$. 78769 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer

rotierenden Anode (MoK α Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\max} = 0.58 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 6441 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0728$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 232 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0256$ für 5861 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0463$ für 6441 Reflexe, $S = 1.020$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.54 und -0.63 e\AA^{-3} .

Verbindung 90: C₁₃H₂₀Br₃Cu₂N₄P₁; M = 630.11 g/mol; 0.20x0.17x0.01 mm³; gelbe Platten; monoklin; C2; a = 23.1483(19), b = 9.8144(7), c = 10.6338(8) Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.906(7)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; V = 2379.8(3) Å³; Z = 4; D_x = 1.759 g·cm⁻³; $\mu = 6.893 \text{ mm}^{-1}$. 39503 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer rotierenden Anode (MoK α Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\max} = 0.58 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 7247 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0899$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 213 Parameter wurden mit einer Beschränkung verfeinert. $R_1 = 0.0389$ für 6022 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0790$ für 7247 Reflexe, $S = 1.008$, die Restelektronendichte liegt zwischen 1.12 und -0.79 e\AA^{-3} .

Verbindung 90a: C₁₃H₂₀Br₂Cu₁N₄P₁; M = 486.66 g/mol; 0.20x0.17x0.01 mm³; gelbe Platten; triklin; P $\bar{1}$; a = 9.1540(13), b = 10.0348(11), c = 10.5489(15) Å; $\alpha = 93.756(6)^\circ$, $\beta = 98.769(5)^\circ$, $\gamma = 112.775(4)^\circ$; V = 874.7(2) Å³; Z = 2; D_x = 1.848 g·cm⁻³; $\mu = 5.906 \text{ mm}^{-1}$. 34087 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer rotierenden Anode (MoK α Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\max} = 0.58 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 5366 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0358$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 190 Parameter wurden ohne Beschränkung verfeinert. $R_1 = 0.0225$ für 4999 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0556$ für 5366 Reflexe, $S = 1.026$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.68 und -0.92 e\AA^{-3} .

Verbindung 93: $C_{24}H_{36}Cu_2I_4N_8P_2$; $M = 1133.23$ g/mol; $0.15 \times 0.08 \times 0.02$ mm³; gelbe Blöcke; monoklin; $P2_1/c$; $a = 10.7747(6)$, $b = 10.8023(6)$, $c = 15.1569(7)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 103.912(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1712.39(16)$ Å³; $Z = 2$; $D_x = 2.198$ g·cm⁻³; $\mu = 4.970$ mm⁻¹. 71354 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer rotierenden Anode (MoK α Strahlung; $\lambda = 0.71073$ Å) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\max} = 0.58$ Å bei einer Temperatur von $T = 100$ K gemessen. 5245 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0389$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 224 Parameter wurden ohne Beschränkung verfeinert. $R_1 = 0.0230$ für 4657 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0545$ für 5243 Reflexe, $S = 1.123$, die Restelektronendichte liegt zwischen 1.60 und -1.47 eÅ⁻³.

Verbindung 95: $C_{14}H_{23}Br_3Cu_1N_4P_1$; $M = 581.60$ g/mol; $0.15 \times 0.08 \times 0.02$ mm³; orange Platten; monoklin; $P2_1/c$; $a = 6.9045(3)$, $b = 14.2793(6)$, $c = 20.3162(8)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 96.584(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1989.79(14)$ Å³; $Z = 4$; $D_x = 1.941$ g·cm⁻³; $\mu = 9.391$ mm⁻¹. 3919 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer rotierenden Anode (CuK α Strahlung; $\lambda = 1.54178$ Å) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\max} = 0.69$ Å bei einer Temperatur von $T = 100$ K gemessen. 3865 Reflexe waren unabhängig. Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 214 Parameter wurden ohne Beschränkung verfeinert. $R_1 = 0.0529$ für 3653 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.1223$ für 3919 Reflexe, $S = 1.099$, die Restelektronendichte liegt zwischen 1.75 und -2.12 eÅ⁻³.

Verbindung 96: $C_{14}H_{23}Cu_4I_6N_4P_1$; $M = 1293.89$ g/mol; $0.08 \times 0.05 \times 0.02$ mm³; gelbe Blöcke; monoklin; $P2_1/n$; $a = 18.6733(13)$, $b = 8.5257(6)$, $c = 19.9379(12)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 115.795(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 2857.9(3)$ Å³; $Z = 4$; $D_x = 3.007$ g·cm⁻³; $\mu = 9.484$ mm⁻¹. 163358 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer rotierenden Anode (MoK α Strahlung; $\lambda = 0.71073$ Å) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\max} = 0.58$ Å bei einer Temperatur von $T = 100$ K gemessen. 5877 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0765$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die

Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 286 Parameter wurden mit 24 Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0261$ für 5214 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0579$ für 5877 Reflexe, $S = 1.063$, die Restelektronendichte liegt zwischen 3.26 und $-1.42 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung 97: $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{B}_1\text{Br}_2\text{Cu}_4\text{F}_4\text{N}_4\text{P}_1$; $M = 605.55 \text{ g/mol}$; $0.45 \times 0.04 \times 0.02 \text{ mm}^3$; gelbe Nadeln; monoklin; $P2_1/n$; $a = 14.5353(9)$, $b = 6.9730(4)$, $c = 22.7438(14) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90.042(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 2305.2(2) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $D_x = 1.745 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 4.524 \text{ mm}^{-1}$. 33558 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer rotierenden Anode (MoK_α Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.58 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 4729 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0400$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 253 Parameter wurden ohne Beschränkung verfeinert. $R_1 = 0.0317$ für 4178 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0756$ für 4729 Reflexe, $S = 1.041$, die Restelektronendichte liegt zwischen 1.82 und $-1.14 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung 103: $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{F}_{12}\text{N}_5\text{P}_2$; $M = 547.20 \text{ g/mol}$; $0.14 \times 0.10 \times 0.03 \text{ mm}^3$; farblose Plättchen; triklin; $P\bar{1}$; $a = 8.424(9)$, $b = 11.184(13)$, $c = 11.795(15) \text{ \AA}$; $\alpha = 80.16(3)^\circ$, $\beta = 73.56(3)^\circ$, $\gamma = 72.59(3)^\circ$; $V = 1012(2) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; $D_x = 1.794 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 0.338 \text{ mm}^{-1}$. 17263 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer rotierenden Anode (MoK_α Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.58 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 3699 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0570$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit $F2$ für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 307 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0442$ für 2826 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0964$ für 3699 Reflexe, $S = 1.004$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.83 und $-0.55 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung 104: $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2$; $M = 596.23 \text{ g/mol}$; $0.46 \times 0.07 \times 0.02 \text{ mm}^3$; farblose Nadeln; monoklin; $P2_1/c$; $a = 4.6922(14)$, $b = 21.149(6)$, $c = 10.708(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91.639(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1062.2(5) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; $D_x = 1.864 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 0.333 \text{ mm}^{-1}$. 7841 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer rotierenden Anode

(MoK α Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\max} = 0.58 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 1967 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0534$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit $F2$ für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 172 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0556$ für 1554 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.1659$ für 1967 Reflexe, $S = 1.182$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.48 und -0.53 e\AA^{-3} .

Verbindung 114: C₁₅H₅F₆N₂O₅P₁W₁; $M = 622.03 \text{ g/mol}$; $0.46 \times 0.07 \times 0.02 \text{ mm}^3$; gelbe Platten; monoklin; $P2_1/c$; $a = 6.6629(3)$, $b = 18.3901(8)$, $c = 15.6561(7) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100.123(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1888.50(15) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $D_x = 2.188 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 6.290 \text{ mm}^{-1}$. 30420 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer^[1] mit einer rotierenden Anode (MoK α Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\Theta/\lambda)_{\max} = 0.58 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 5650 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0282$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014^[2] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014^[2] mit $F2$ für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 271 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0192$ für 5238 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0422$ für 5650 Reflexe, $S = 1.178$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.57 und -1.70 e\AA^{-3} .

8.2 Literaturverzeichnis

[1] Bruker (2010). APEX2, SAINT, SADABS and XSELL. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

[2] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.