

Zur Synthese und Reaktivität neuer niederkoordinierter
Phosphor- und Arsenheterocyclen

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

Gregor Pfeifer

aus Bonn

Berlin

2017

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit vom Juni 2013 bis November 2017 am *Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin* unter der Leitung von Herrn *Prof. Dr. Christian Müller*.

1. Gutachter: Prof. Dr. Christian Müller

2. Gutachter: Prof. Dr. Rainer Streubel

Disputation am 14.12.2017

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die eingereichte Dissertation zum Thema „Zur Synthese und Reaktivität neuer niederkoordinierter Phosphor- und Arsenheterocyclen“ selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe verfasst, andere als die in ihr angegebene Literatur nicht benutzt und dass ich alle ganz oder annähernd übernommenen Textstellen sowie verwendete Grafiken, Tabellen und Auswertungsprogramme kenntlich gemacht habe. Außerdem versichere ich, dass die Abhandlung in dieser oder ähnlicher Form noch nicht anderweitig als Promotionsleistung vorgelegt und bewertet wurde.

Gregor Pfeifer

Berlin, der 07.11.2017

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Christian Müller für die interessante Themenstellung, die hervorragende Betreuung, das mir entgegengebrachte Vertrauen während der gesamten Dissertation und für dessen Begutachtung.

Herrn Prof. Dr. Streubel danke ich für die Übernahme des zweiten Gutachtens und die Einführung in die wunderbare Welt der Phosphorchemie.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises Müller für das angenehme und freundliche Arbeitsklima und die stetige Hilfsbereitschaft. Besonders bedanken möchte ich mich bei Marija, Daniel, Dorian, Stefan, Steven und meinem Laborpartner Martin. Ich bin froh sie alle meine Freunde nennen zu können.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Praktikanten und Bacheloranden für die helfenden Hände.

Weiterhin gilt mein Dank den Mitarbeitern der analytischen Abteilung für die Durchführung der NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen.

Für die Einkristallröntgenstrukturanalysen möchte ich Manuela, Martin, Steven und Marija herzlich danken.

Meinen Freunden Klaus, Marvin, Toni und Michael möchte ich für die Unterstützung trotz der Distanz von Bonn nach Berlin danken.

Meiner Frau, Stefanie, danke ich für die Unterstützung und die Liebe in den letzten sieben Jahren.

Zuletzt gilt mein ganz besonderer Dank meinen Eltern, Bernhard und Marianne, und meinen Schwestern, Pia und Eva, die immer für mich da waren und mir alles ermöglicht haben.

Liste der erfolgten Publikationen

- C. Müller, J. A. W. Sklorz, I. de Krom, A. Loibl, M. Habicht, M. Bruce, G. Pfeifer, J. Wiecko, **Recent developments in the chemistry of pyridyl-functionalized, low-coordinated phosphorus heterocycles**, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1390-1404.
- G. Pfeifer, P. Ribagnac, X.-F. Le Goff, J. Wiecko, N. Mézailles, C. Müller, **Reactivity of Aromatic Phosphorus Heterocycles – Differences Between Nonfunctionalized and Pyridyl-Substituted 2,4,6-Triarylphosphinines**, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 240–249.
- 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.
- G. Pfeifer, M. Papke, D. Frost, J. A. W. Sklorz, M. Habicht, C. Müller, **Klick-Reaktion an der Arsen-Kohlenstoff-Dreifachbindung: Zugang zu einer neuen Klasse arsenhaltiger Heterocyclen**, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11934-11938.
- A. Koner, G. Pfeifer, Z. Kelemen, G. Schnakenburg, L. Nyulászi, T. Sasamori, R. Streubel, **1,4-Diphosphinines from Imidazole-2-thions**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9231-9235.
- A. Koner, G. Pfeifer, Z. Kelemen, G. Schnakenburg, L. Nyulászi, T. Sasamori, R. Streubel, **1,4-Diphosphinine aus Imidazol-2-thionen**, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 9359-9363.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Niederkoordinierte Phosphor- und Arsenverbindungen	3
1.2	$\lambda^3\sigma^2$ -Phosphinine.....	4
1.3	Arsaalkine	11
1.4	Arsole	12
1.5	Literatur	14
2	Phosphinin-1-sulfide und ihre Reaktivität	21
2.1	Phosphinin-1-sulfide	23
2.2	2-(2'-Pyridyl)-4,6-diphenylphosphinin	24
2.3	Ergebnisse und Diskussion	26
2.3.1	Synthese der Pyryliumsalze.....	26
2.3.2	Synthese der Phosphinine.....	28
2.3.3	Synthese der Phosphinin-1-sulfide	29
2.3.4	Reaktivität der Phosphinin-1-sulfide.....	33
2.3.5	DFT-Analyse.....	40
2.3.6	Phosphinin-1-selenide.....	42
2.4	Experimenteller Teil.....	47
2.4.1	Allgemeine Arbeitsmethoden	47
2.4.2	Geräte und Messmethoden	47
2.4.3	2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat (1) ^[55]	49
2.4.4	2,6-Diphenyl-4-(<i>p</i> -tolyl)pyrylium-tetrafluoroborat (2) ^[29,55,114]	49
2.4.5	2,6-Bis(2-fluorophenyl)-4-phenylpyrylium-tetrafluoroborat (3) ^[55]	50
2.4.6	2-(2'-Pyridyl)-4,6-diphenylpyrylium-tetrafluoroborat (4) ^[115]	51
2.4.7	2,4,6-Triphenylphosphinin (5) ^[55,116]	51
2.4.8	2,6-Diphenyl-4-(<i>p</i> -tolyl)phosphinin (6) ^[55,116]	52
2.4.9	2,6-Bis(2-fluorophenyl)-4-phenylphosphinin (7) ^[55]	53
2.4.10	2-(2'-Pyridyl)-4,6-diphenylphosphinin (8) ^[115]	53
2.4.11	2,4,6-Triphenylphosphinin-1-sulfid (9) ^[113]	54
2.4.12	2,6-Diphenyl-4-(<i>p</i> -tolyl)phosphinin-1-sulfid (10) ^[113]	55
2.4.13	2,6-Bis(2-fluorophenyl)-4-phenylphosphinin-1-sulfid (11)	55
2.4.14	2-(2'-Pyridyl)-4,6-diphenylphosphinin-1-sulfid (12) ^[113]	56

2.4.15	1-Methoxy-2,4,6-triphenyl-1,2-dihydrophosphinin-1-sulfid (13)	56
2.4.16	1-Methoxy-2,6-diphenyl-4-(<i>p</i> -tolyl)-1,2-dihydrophosphinin-1-sulfid (14)	57
2.4.17	1-Methoxy-2-(2'-pyridyl)-4,6-diphenyl-1,2-dihydrophosphinin-1-sulfid (15)....	59
2.4.18	1-Ethoxy-2,4,6-triphenyl-1,2-dihydrophosphinin-1-selenid (16).....	60
2.4.19	1-Methoxy-2-(2'-pyridyl)-4,6-diphenyl-1,2-dihydrophosphinin-1-selenid (17) .	60
2.5	Literatur	61
3	λ^4-Phosphinine	65
3.1	λ^4 -Phosphinine	67
3.2	Ergebnisse und Diskussion	72
3.2.1	Oxidation der λ^4 -Phosphinine mit Sauerstoff	72
3.2.2	Oxidation der λ^4 -Phosphinine mit Schwefel	75
3.2.3	Oxidation der λ^4 -Phosphinine mit Selen	77
3.2.4	Oxidation der λ^4 -Phosphinine mit Tellur	80
3.2.5	Vergleich der oxidierten λ^4 -Phosphinine	81
3.3	Experimenteller Teil.....	84
3.3.1	1-Methyl-2,6-diphenyl-4-(<i>p</i> -tolyl)phosphacyclohexadienyl-1-oxidlithium (18)	84
3.3.2	1-Phenyl-2,6-diphenyl-4-(<i>p</i> -tolyl)phosphacyclohexadienyl-1-oxidlithium (19)	85
3.3.3	1- <i>n</i> -Butyl-2,6-diphenyl-4-(<i>p</i> -tolyl)phosphacyclohexadienyl-1-oxidlithium (20)	86
3.3.4	1- <i>n</i> -Butyl-2,6-diphenyl-4-(<i>p</i> -tolyl)phosphacyclohexadienyl-1-sulfidlithium (21)	87
3.3.5	1-Methyl-2,4,6-triphenylphosphacyclohexadienyl-1-selenidlithium (22)	87
3.3.6	1-Phenyl-2,4,6-triphenylphosphacyclohexadienyl-1-selenidlithium (23).....	88
3.3.7	1- <i>n</i> -Butyl-2,6-diphenyl-4-(<i>p</i> -tolyl)phosphacyclohexadienyl-1-selenidlithium (24)	89
3.3.8	1- <i>n</i> -Butyl-2,6-diphenyl-4-(<i>p</i> -tolyl)phosphacyclohexadienyl-1-telluridlithium (25)	90
3.4	Literatur	92
4	λ^5-Phosphinine	95
4.1	λ^5 -Phosphinine	97
4.2	Optische Eigenschaften	101

4.2.1	Elektronische Übergänge mehratomiger Moleküle.....	101
4.3	Ergebnisse und Diskussion	104
4.3.1	Synthese der Pyryliumsalze.....	104
4.3.2	Synthese der Phosphinine	106
4.3.3	Synthese der λ^5 -Phosphinine	108
4.3.4	Optische und elektrochemische Messungen der λ^5 -Phosphinine.....	115
4.4	Experimenteller Teil.....	123
4.4.1	4-Phenyl-2,6-bis(2-(trifluoromethyl)phenyl)pyrylium-tetrafluoroborat (26) ..	123
4.4.2	4-Phenyl-2,6-bis(4-(trifluoromethyl)phenyl)pyrylium-tetrafluoroborat (27) ..	124
4.4.3	2,6-Bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-phenylpyrylium-tetrafluoroborat (28)	125
4.4.4	4-Phenyl-2,6-bis(2-(trifluoromethyl)phenyl)phosphinin (29)	125
4.4.5	4-Phenyl-2,6-bis(4-(trifluoromethyl)phenyl)phosphinin (30)	126
4.4.6	2,6-Bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-phenylphosphinin (31)	127
4.4.7	1,1-Ethylenglycolyl- λ^5 -2,6-diphenyl-4-(<i>p</i> -tolyl)phosphinin (32)	128
4.4.8	1,1-Ethylenglycolyl- λ^5 -2,6-bis(2-fluorophenyl)-4-phenylphosphinin (33)	129
4.4.9	1,1-Ethylenglycolyl- λ^5 -2-(2'-pyridyl)-4,6-diphenylphosphinin (34)	129
4.4.10	1,1-Brenzcatechiny- λ^5 -2,6-diphenyl-4-(<i>p</i> -tolyl)phosphinin (35).....	130
4.4.11	1,1-Brenzcatechiny- λ^5 -2-(2'-pyridyl)-4,6-diphenylphosphinin (36).....	131
4.4.12	1,1-Ethylendiaminyl- λ^5 -2,6-diphenyl-4-(<i>p</i> -tolyl)phosphinin (37)	132
4.4.13	1,1- <i>N,N'</i> -Dimethylethylendiaminyl- λ^5 -2,6-diphenyl-4-(<i>p</i> -tolyl)-phosphinin (38)	133
4.4.14	1,1- <i>N,N'</i> -Dimethylethylendiaminyl- λ^5 -2,6-bis(2-fluorophenyl)-4-phenyl- phosphinin (39)	134
4.4.15	1,1- <i>N,N'</i> -Dimethylethylendiaminyl- λ^5 -2-(2'-pyridyl)-4,6-diphenyl- phosphinin (40)	135
4.4.16	1,1- <i>N,N'</i> -Dimethylethylendiaminyl- λ^5 -2,6-bis(4-(trifluoromethyl)- phenyl)-4-phenylphosphinin (41).....	135
4.4.17	1,1- <i>N,N'</i> -Dimethylethylendiaminyl- λ^5 -2,6-bis(3,5-bis(trifluoromethyl)- phenyl)-4-phenylphosphinin (42).....	136
4.5	Literatur	138
5	3<i>H</i>-1,2,3,4-Triazaarsole	141
5.1	„Klick“-Chemie.....	143

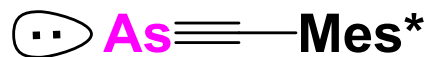
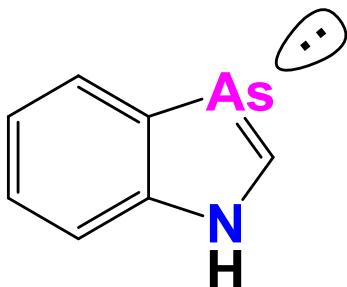
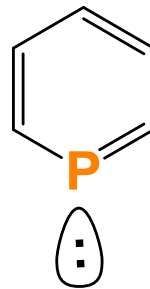
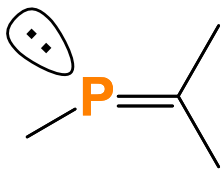
5.2	Ergebnisse und Diskussion	147
5.2.1	Synthese der Vorstufen 44 und 48	147
5.2.2	Synthese des Arsaalkins 49	150
5.2.3	Klick-Reaktionen der Arsen-Kohlenstoff Dreifachbindung	151
5.2.4	Koordinationschemie der 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaarsole	159
5.2.5	Reaktivität der 3 <i>H</i> -1,2,3,4-Triazaarsole	165
5.3	Experimenteller Teil.....	170
5.3.1	Tris(trimethylsilyl)arsan (43) ^[207]	170
5.3.2	Lithiumbis(trimethylsilyl)arsenid (44) ^[207]	170
5.3.3	1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butylbenzol (45) ^[208]	171
5.3.4	1-Bromo-2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylbenzol (46) ^[209]	171
5.3.5	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylbenzolsäure (47) ^[211]	172
5.3.6	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylbenzolsäurechlorid (48) ^[212]	172
5.3.7	2-(2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl)-1-arsaethin (49) ^[88]	173
5.3.8	3-Benzyl-5-(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)-3 <i>H</i> -1,2,3,4-triazaarsol (50).....	174
5.3.9	2-((5-(2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl)-3 <i>H</i> -1,2,3,4-triazaarsol-3-yl)-methyl)- pyridin (51)	174
5.3.10	1,3-Bis(5-(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)-3 <i>H</i> -1,2,3,4-triazaarsol-3-yl)-methyl)- benzol (52).....	175
5.3.11	1,3-Bis(5-(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)-3 <i>H</i> -1,2,3,4-triazaarsol-3-yl)-methyl)- pyridin (53)	176
5.3.12	Tris(carbonyl)-2-((5-(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butyl-phenyl)-3 <i>H</i> -1,2,3,4-triaza- arsol-3-yl)methyl)pyridinrhenium(I)bromid (54)	176
5.3.13	Tetrakis(carbonyl)-2-((5-(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)-3 <i>H</i> -1,2,3,4-triaza- arsol-3-yl)methyl)pyridinwolfram(0) (55)	177
5.3.14	2-(5-(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)-3 <i>H</i> -1,2,3,4-triazaarsol-3-yl)pyridyl- kupfer(I)trifluoromethansulfonat Dimer (56)	178
5.3.15	3-Benzyl-1-methyl-5-(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)-3 <i>H</i> -1,2,3,4-triaza- arsol-1-ium-tetrafluoroborat (57)	179
5.3.16	1-Methyl-2-((5-(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)-3 <i>H</i> -1,2,3,4-triazaarsol-3-yl)- methyl)pyridin-1-ium-tetrafluoroborat (58).....	179
5.3.17	1-Methyl-2-((1-methyl-5-(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butyl-phenyl)-3 <i>H</i> -1,2,3,4-triaza- arsol-1-ium-3-yl)methyl)pyridin-1-ium-ditetrafluoroborat (59).....	180
5.4	Literatur	182

6	Zusammenfassung	185
7	Summary	195
8	Anhang	205
8.1	Kristallographische Daten	207
8.2	Abkürzungsverzeichnis	216

Kapitel 1

Einleitung

Niederkoordinierte Phosphor- und Arsenverbindungen



1.1 Niederkoordinierte Phosphor- und Arsenverbindungen

Bei niederkoordinierten Phosphor- und Arsenverbindungen handelt es sich um Substanzklassen, bei der die Anzahl der Bindungspartner (σ) kleiner ist, als die Anzahl an Bindungen, bzw. der Valenz des Elements (λ). Beispiele für niederkoordinierte Phosphorverbindungen sind unter anderem die Klassen der Phosphaalkene,^[1] Phosphaalkine,^[2] Phosphinidene,^[3] Phosphinine^[4-6] und 3H-1,2,3,4-Triazaphosphole^[7] (Abbildung 1). Ihre Eigenschaften unterscheiden sich grundsätzlich von denen der klassischen Phosphor(III)-Verbindungen.

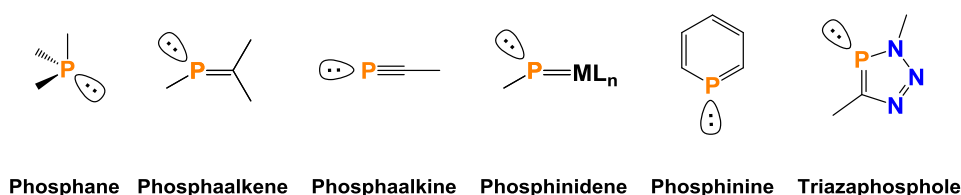


Abbildung 1: Klassische und niederkoordinierte Phosphor(III)-Verbindungen.

Mehrfachbindungssysteme des Phosphors finden vielseitige Anwendung als Liganden. Sie können an Übergangsmetallfragmenten als $2e^-$, $4e^-$ und $6e^-$ -Donor-Liganden fungieren und auf unterschiedliche Art und Weise an das Metallatom koordiniert sein (z.B. terminal oder side-on).^[8] 1981 zeigten YOSHIFUJI *et al.* den Zugang zu ersten stabilen Systemen mit P-P-Doppelbindungen.^[9] Des Weiteren wurden über niederkoordinierte Phosphorverbindungen, deren Koordinationsverhalten und Anwendungsmöglichkeiten ganze Bücher geschrieben.^[10-13]

Niederkoordinierte Arsenverbindungen sind aufgrund ihrer geringeren Stabilität nicht so weitreichend bekannt. Trotz der ungünstigen Überlappung der ($As_{4p}-C_{2p}$)-Orbitale sind in der Organoarsenchemie niedrig koordinierte arsenhaltige Verbindungen jedoch etabliert und intensiv z.B. in Arbeiten von HEINICKE und Mitarbeitern untersucht worden.^[14-18] Abbildung 2 zeigt eine Reihe literaturbekannter Verbindungen mit As=C-Doppelbindungen. Das von MÄRKL und LIEB synthetisierte Arsamethincyanin (**A**) ist historisch der erste Nachweis für die Existenz einer solchen Verbindung.^[19] Wird das von JUTZI und BICKELHAUPT *et al.* synthetisierte 9-Arsaanthracen (**B**) mit dem homologen Anthracen verglichen, besitzt die arsenhaltige Verbindung eine deutlich höhere Reaktivität, was auf die oben genannte schlechte As-C-Orbitalüberlappung zurückzuführen ist.^[20] ASHE III synthetisierte 1971 im Zuge seiner Arbeit

Kapitel 1

zur Synthese des ersten unsubstituierten Phosphinins auch das aromatische Arsinin (**C**).^[6] Die Ähnlichkeit niederkoordinierter Organoarsenverbindungen mit anderen niederkoordinierten Organophosphorverbindungen wird auch an weiteren Beispielen in dieser Arbeit deutlich. Viergliedrige Heterocyclen mit As=C Doppelbindung wurden durch JONES *et al.* mittels Kupplung eines Arsaalkins mit 1,3-Diarsacyclobutadien (vgl. **D**)^[21] und aktueller durch GOICOECHEA und HINZ *via* [2+2]-Cycloaddition des 2-Arsaethinolanions AsCO^- synthetisiert (vgl. **E**).^[22]

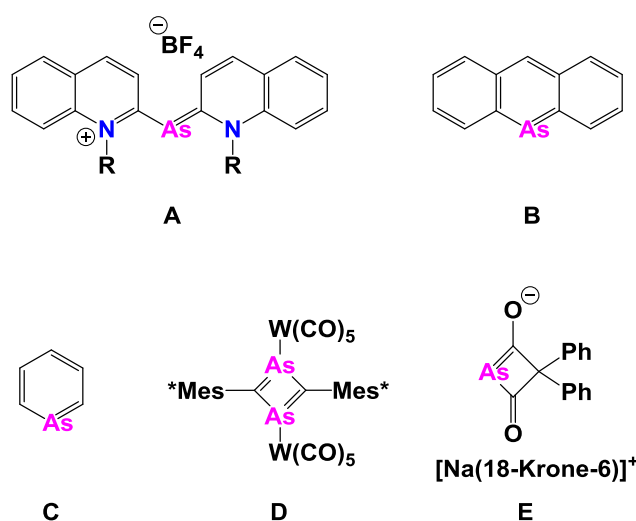


Abbildung 2: Arsamethincyanin und arsenhaltige Heterocyclen.

1.2 $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphinine

Ein bemerkenswertes Ereignis in der Chemie der niederkoordinierten Phosphorverbindungen stellte die erstmalige erfolgreiche Synthese eines $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphinins (auch Phosphabenzol) durch MÄRKL im Jahr 1966 dar (Abbildung 3, **F**).^[4] In diesen Phosphininen ist das niederkoordinierte Phosphoratom in einen planaren, vollständig ungesättigten, verzerrten sechsgliedrigen Heterocyclen eingebunden. Die Stabilisierung der reaktiven P=C-Doppelbindung durch das aromatische System ermöglicht den Zugang zu formal sp^2 -hybridisierten Phosphor(III)-Heterocyclen, die im Vergleich zu gewöhnlichen trivalenten Phosphorverbindungen signifikant unterschiedliche elektronische und sterische Eigenschaften aufweisen. Ihre Reaktivität lässt sich ebenfalls nicht mit der von klassischen

Phosphor(III)-Verbindungen vergleichen. Im Jahr 1971 gelang es schließlich ASHE III die Stammverbindung (**G**) dieser Verbindungsklasse darzustellen.^[6]

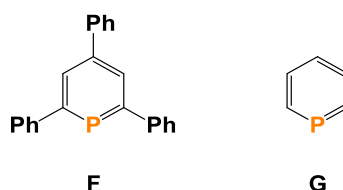
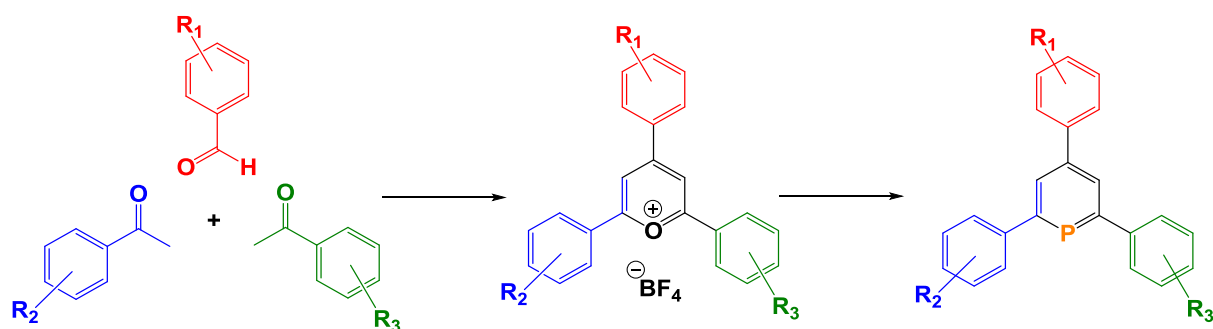


Abbildung 3: 2,4,6-Triphenylphosphinin **F** (MÄRKL) und die Stammverbindung **G** (ASHE III).

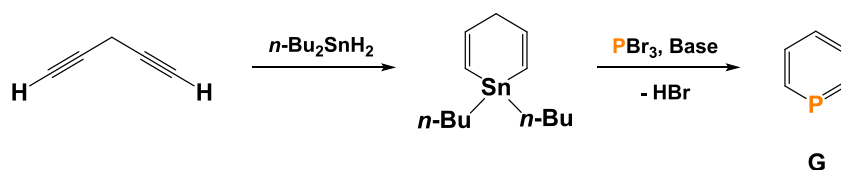
Mittlerweile finden sich in der Literatur viele verschiedene Synthesemöglichkeiten zur Darstellung von Phosphininen. Die Einführung funktioneller Gruppen stellt dabei einen besonderen Aspekt dar. Weitere Substituenten mit Donor-Eigenschaften eröffnen den Zugang zu polydentaten Liganden mit interessanten Koordinationseigenschaften, die mit monodentaten Phosphininen nicht zugänglich wären.

Die erste Syntheseroute zur Darstellung von Phosphininen ist die sogenannte Piryliumsalzroute von MÄRKL. In dieser wird aus Benzaldehyd und Acetophenon das korrespondierende 2,4,6-Triphenylpyryliumsalz hergestellt. Dieses wird in siedendem Pyridin mit $P(CH_2OH)_3$ mittels O^+/P -Austausch zum 2,4,6-Triphenylphosphinin umgesetzt (vgl. Schema 1).^[4] Die Ausbeuten dieser Reaktion lassen sich durch den Einsatz anderer Phosphorquellen erhöhen, wobei gasförmiges PH_3 die besten Ergebnisse liefert.^[23-25] Aufgrund der Toxizität und der damit verbundenen Gefahr wird jedoch meist $P(SiMe_3)_3$ als Phosphorquelle verwendet.^[23] Eine anschließende Funktionalisierung dieser Phosphinine ist oft sehr schwer realisierbar, da die gemeinen Reagenzien für elektrophile Substitutionen und Metallierungsreaktionen den Phosphor angreifen würden. Aus diesem Grund entwickelten vor allem die Arbeitsgruppe um MÜLLER^[26-30], aber auch BREIT^[23], modulare Ansätze basierend auf der Piryliumsalzroute. Durch Einsatz funktionalisierter Acetophenone und Benzaldehyde können die entsprechend funktionalisierten Phosphinine dargestellt werden (Schema 1).



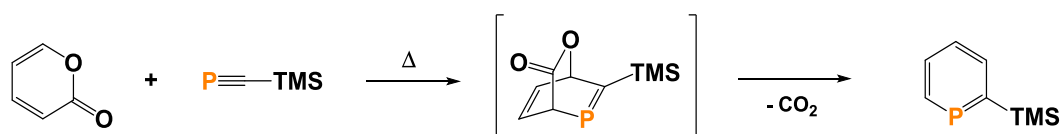
Schema 1: Modularer Ansatz der Piryliumsalzroute.

Die von ASHE III entwickelte Zinnroute bietet eine Möglichkeit, um weniger substituierte Phosphinine darzustellen. Auf diesem Weg konnte die Stammverbindung der Phosphinine synthetisiert werden.^[6] Über 1,4-Pentadiin wird durch doppelte Hydrostannylierung ein sechsgliedriger Zinncyclus gebildet, welcher anschließend durch einen Sn/P-Austausch und Deprotonierung zum Phosphinin reagiert (Schema 2).



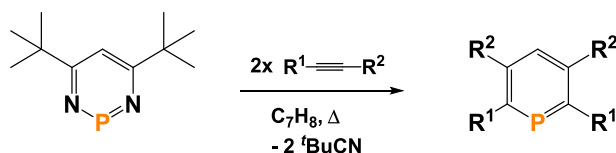
Schema 2: Zinnroute nach ASHE III.

Phosphinine mit geringem Substitutionsmuster lassen sich auch auf dem von REGITZ *et al.* beschriebenen Weg der [4+2]-Cycloadditions-Reaktion zwischen Phosphaalkinen und Pyronen mit anschließender Abspaltung von CO₂ bzw. CO erhalten (vgl. Schema 3).^[31] Das Substitutionsmuster dieser 2-Phosphinine ist jedoch durch die Verfügbarkeit der Edukte beschränkt. Des Weiteren wird eine mögliche σ -Koordination des Phosphoratoms zu einem Metallzentrum durch zu sterisch anspruchsvolle Substituenten in 2-Position gehindert.^[32] MÜLLER *et al.* veröffentlichten kürzlich die Reaktion von Pyronen mit dem TMS-substituierten Phosphaalkin (Schema 3).^[33]



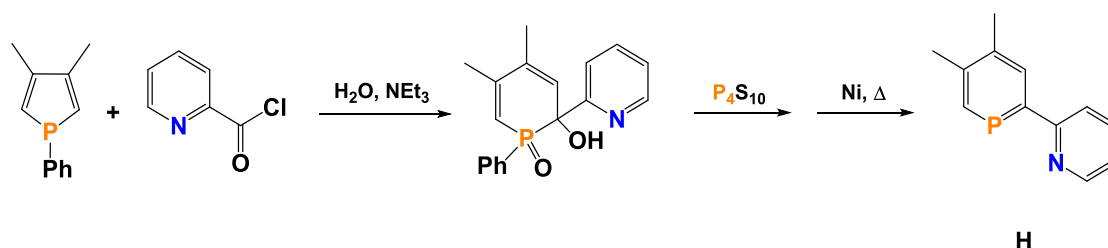
Schema 3: Darstellung von Phosphininen aus Pyronen und Phosphaalkinen.

LE FLOCH und MATHEY untersuchten zudem die [4+2]-Cycloadditions-Reaktionen zwischen Diazaphosphininen und Alkinen. Auf diese Weise können nach Retrocycloadditions-Reaktion vorzugsweise Phosphinine mit Substituenten in 2- und 6-Position erhalten werden (Schema 4).^[34]



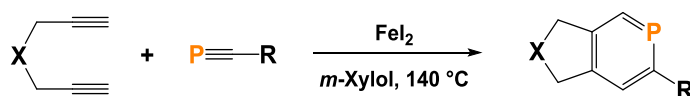
Schema 4: Synthese von Phosphininen aus Diazaphosphininen.

Eine weitere Synthesemethode für Phosphinine mit Substitution in 2-Position bietet die Ringerweiterungs-Reaktion von Phospholen durch Methylenfragmente. MATHEY *et al.* gelang es, auf diese Weise das erste Phosphininderivat des 2,2'-Bipyridins (NIPHOS, **H**) darzustellen (Schema 5).^[35] Diese Synthesesequenz ist hinsichtlich der Verwendung der Carbonsäurechloride flexibel.^[36,37]



Schema 5: Synthese von NIPHOS (**H**) mittels Ringerweiterung.

Im Gegensatz zur lange bekannten Cyclotrimerisierung von Acetylenen und Nitrilen zu den entsprechenden Pyridinen, konnte die neueste Syntheseroute zur Darstellung von Phosphininen durch NISHIBAYASHI *et al.* und SAKATA *et al.* erst kürzlich vorgestellt werden. Dabei handelt es sich um eine FeI₂-katalysierte [2+2+2]-Cycloadditions-Reaktion von Diinen und Phosphaalkinen in *m*-Xylol. Auf diesem Weg lassen sich eine Vielzahl von 2,4,5-trisubstituierten Phosphininen herstellen (Schema 6).^[38]



Schema 6: Phosphininsynthese durch [2+2+2]-Cycloaddition.

Kapitel 1

Der Einbau des Phosphoratoms in das aromatische System hat einen signifikanten Einfluss auf die elektronischen und sterischen Eigenschaften von Phosphininen sowie deren chemische Reaktivität. Theoretische Berechnungen sprechen Phosphininen 88% der Aromatizität von Benzol zu.^[39,40] Die NICS Werte deuten auf einen diamagnetischen Ringstrom hin und belegen damit zusätzlich die Aromatizität.^[41] Im Vergleich mit Pyridin, dem leichteren Homolog, finden sich gravierende Unterschiede, entstehend aus der unterschiedlichen Elektronegativität und Größe des Heteroatoms. Diese konnten gut durch Photoelektronen- und Transmissionselektronenspektroskopie, sowie theoretische Berechnungen ermittelt werden.^[42-45] Abbildung 4 zeigt das qualitative MO-Diagramm der Grenzorbitale von Pyridin und Phosphinin. Das HOMO-2 Orbital des Phosphinins hat einen großen Koeffizienten am Phosphoratom und repräsentiert das freie Elektronenpaar am Heteroatom. Dieses ist, verglichen mit dem des Pyridins, wesentlich diffuser, teilweise delokalisiert und weniger gerichtet. Das HOMO-1 und HOMO tragen zur π -Donor-Fähigkeit bei, während das LUMO einen großen Koeffizienten am Phosphoratom besitzt und es dem Heterocyclen erlaubt, als π -Akzeptor Ligand zu fungieren. In Pyridinen besitzt das LUMO eine höhere Energie. Das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom wird hier durch das HOMO repräsentiert. Als Konsequenz ergibt sich für Phosphinine eine bessere π -Akzeptor-, jedoch schlechtere σ -Donor-Fähigkeit, wodurch es zu signifikanten Unterschieden im Koordinationsverhalten kommt.

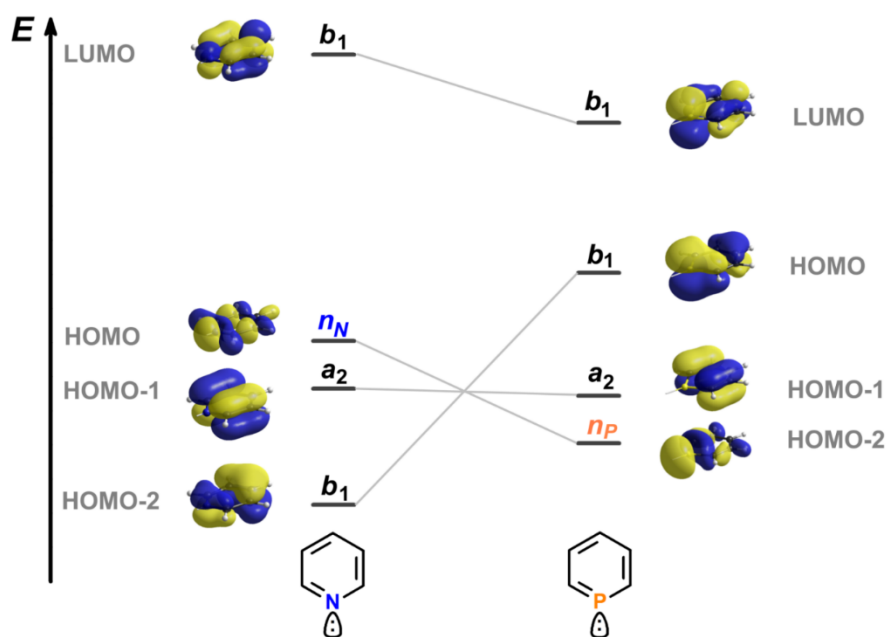


Abbildung 4: Qualitatives MO-Diagramm der Grenzorbitale von Pyridin und Phosphinin.

Das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms in Phosphinen hat einen starken 3s-Orbital Charakter von ca. 64% (29% in Pyridinen).^[41] Die schlechte Hybridisierungsfähigkeit des Phosphoratoms erklärt die geringe Basizität des Phosphorzentrums ($pK_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^+) = -16.1 \pm 1.0$ in wässriger Lösung).^[46]

Um die elektronischen Eigenschaften von Phosphinen weiter zu charakterisieren, wurde Tolmans Elektronischer Parameter (TEP) χ bestimmt.^[47] Die χ -Werte ordnen Phosphine hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften in die Nähe von Phosphiten ein, was einen elektronenziehenden Charakter suggeriert und die Annahmen aus dem korrespondierenden MO-Diagramm bestätigt.

Um auf die sterischen Ansprüche von Phosphinen einzugehen, muss zunächst ihre Struktur betrachtet werden. Phosphine sind planare, verzerrte sechsgliedrige Heterocyklen, in denen die Länge der P-C-Bindung ($\sim 1.75 \text{ \AA}$) zwischen der einer P-C-Einfachbindung (Triphenylphosphan: $\sim 1.83 \text{ \AA}$)^[48] und einer P=C-Doppelbindung (Diphenylmethylphosphaalken: $\sim 1.66 \text{ \AA}$)^[49] liegt. Die C-C- (1.39 \AA) und P-C-Bindungsabstände sind dabei alle identisch, was eine Delokalisierung des π -Systems und Aromatizität indiziert. Der innere C-P-C-Winkel beträgt ca. 100° und ist damit kleiner als der C-N-C-Winkel (117°) in Pyridin.^[50] Dieses Phänomen resultiert aus der schlechteren Hybridisierbarkeit der Phosphororbitale und der längeren Heteroatom-Kohlenstoffbindung. Aufgrund des zweidimensionalen sterischen Anspruches von Phosphinen lässt sich dieser nur unzureichend durch Tolmans Kegelwinkel Parameter θ beschreiben.^[47] Tatsächlich zeigen die Belegungswinkel α und β entlang der zwei orthogonalen Ebenen x und y , dass der sterische Anspruch in der y -Ebene relativ klein und in der x -Ebene sehr groß ist (Abbildung 5). Dies führt zu einem abgeflachten anstelle eines symmetrischen Kegels. Der sterische Anspruch von Phosphinen lässt sich somit besser durch die Belegungswinkel α und β anstatt des Tolman Kegelwinkels beschreiben.^[51]

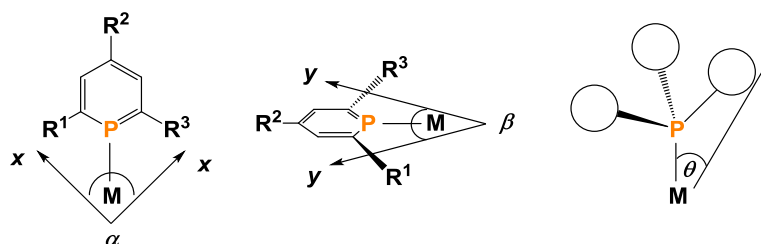


Abbildung 5: Belegungswinkel α und β eines 2,4,6-substituierten Phosphinins (links und mittig) und der Kegelwinkel θ eines Phosphans (rechts).

Die angesprochenen elektronischen und sterischen Eigenschaften machen Phosphinine zu einer eigenen Ligandenklasse in Metallkomplexen mit vielfältigen und interessanten Koordinationsmodi (Abbildung 6), die sich mit klassischen Phosphanen nicht realisieren lassen.

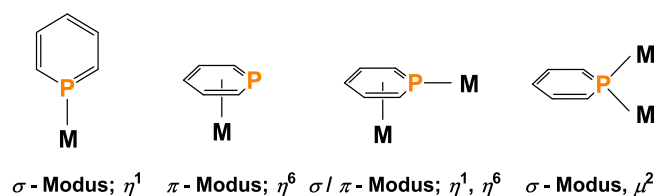


Abbildung 6: Ausgewählte Koordinationsmodi von Phosphininen.

Das freie Elektronenpaar (HOMO-2) und das aromatische π -System (HOMO und HOMO-1) ermöglichen eine η^1 -, η^2 - und η^6 -Koordination sowie eine Kombinationen aus diesen Koordinationsmodi.^[52-56] Die am häufigsten vorkommende η^1 -Koordination wird aufgrund des π -Akzeptorverhaltens der Phosphinine vornehmlich mit späten Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen eingegangen.^[23,57-62] Eine η^6 -Koordination findet sich generell eher bei Metallen in höheren Oxidationsstufen, die keine Affinität zu Phosphor aufweisen, und werden oft durch sterische Einflüsse bedingt.^[63-69] Kombinationen aus η^1 - und η^6 -Koordination sind selten. In ihnen agiert das Phosphinin als $8e^-$ -Donor. Dies wurde bei Mangan- und Chromkomplexen beobachtet.^[70,71] μ^2 -Koordinationen, in denen das Phosphoratom zwei Metallzentren verbrückt, wurde überwiegend bei Hetero-Donor-funktionalisierten Phosphininliganden beobachtet.^[72-78]

Einige dieser interessanten Phosphininkomplexe konnten in den Bereichen der homogenen Katalyse,^[26,63,79-82] Wasseroxidation^[83] und Photokatalyse^[84] Anwendung finden. MÜLLER *et al.* berichten von der C-H-Aktivierung von 2,4,6-Triphenylphosphinin durch Komplexe mit

späten Übergangsmetallen. Die durch *ortho*-Metallierung von 2,4,6-Triphenylphosphinin mit Rh(III) **I** und Ir(III) **J** gebildeten Komplexe sind in Abbildung 7 dargestellt.^[85] Homoleptische Iridiumkomplexe dieser Art könnten den Phosphininen das Feld der Molekularen Materialien eröffnen.^[86]

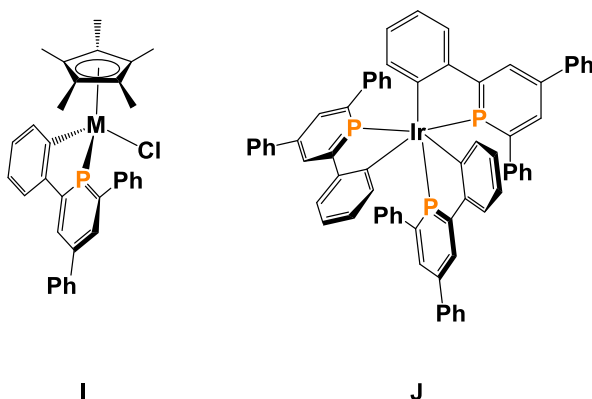


Abbildung 7: Rh(III)- und Ir(III)-Komplexe durch C-H-Aktivierung von 2,4,6-Triphenylphosphinin.

1.3 Arsaalkine

Während der Umfang an verfügbaren Phosphaalkinen bereits recht groß ist,^[87] ist die Anzahl an kinetisch und thermodynamisch stabilen Arsaalkinen stark eingeschränkt. Pionierarbeit in der Synthese des ersten Arsaalkins leistete MÄRKL im Jahr 1986 durch die Synthese des auch in dieser Arbeit eingesetzten und durch eine Supermesitylgruppe stabilisierten 2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1-arsaethins **K**.^[88] Die Auswahl an stabilen bekannten und damit für die Synthese geeigneten Arsaalkinen begrenzt sich im Wesentlichen auf die in Abbildung 8 gezeigten. Das anionische Alkin (**L**) wurde erst kürzlich synthetisiert.^[89] Die Synthese ist im Vergleich zum supermesityl-substituierten Arsaalkin jedoch wesentlich aufwendiger. Der Gruppe um GOICOECHEA gelang es, ein weiteres anionisches Arsaalkin dieser Reihe hinzuzufügen. Analog zu der entsprechenden Phosphorverbindung konnten sie das 2-Arsaethinolanion $\text{As}\equiv\text{CO}^-$ **M** darstellen und charakterisieren.^[22] Die Arbeit von HITCHCOCK und NIXON führte zur Synthese eines *tert*-butyl-substituierten Arsaalkins, welches stabil als Tetramer ($\text{As}_4\text{C}_4^t\text{Bu}_4$, **N**) mit Cubanstruktur vorliegt,^[90] während das dazu analoge Phosphaalkin-Tetramer von REGITZ *et al.* dokumentiert wurde.^[91] Das thermodynamisch instabile $\text{Me-C}\equiv\text{As}$ zersetzt sich bereits weit unterhalb der Raumtemperatur.^[92] Die

Kapitel 1

Stammverbindung $\text{HC}\equiv\text{As}$ konnte jüngst durch UV-Photoelektronenspektroskopie und Massenspektrometrie bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden.^[93]

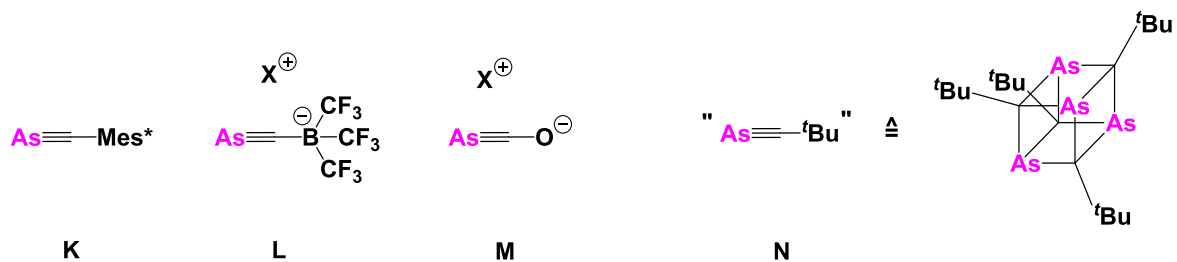


Abbildung 8: Verschiedene Arsaalkine.

Das Koordinationsverhalten der Arsaalkine ist bisher noch nicht sehr ausgiebig untersucht worden. In der Literatur finden sich nur wenige Beispiele zu Komplexen mit Übergangsmetallen. HITCHCOCK *et al.* konnten als erste eine Röntgenkristallstrukturanalyse an einem Arsaalkinkomplex vorstellen. Dabei handelt es sich um einen side-on Komplex mit $\text{Pt}(0)$ **O** (Abbildung 9).^[90] Zuvor war lediglich von einem strukturell ungelösten Komplex **P** mit Kobaltcarbonylen berichtet worden (Abbildung 9). Dieser wurde allerdings nicht durch Umsetzung eines Arsaalkins, sondern auf indirektem Weg mittels Dechlorierung von $\text{Cl}_2\text{RC-AsCl}_2$ dargestellt.^[94]

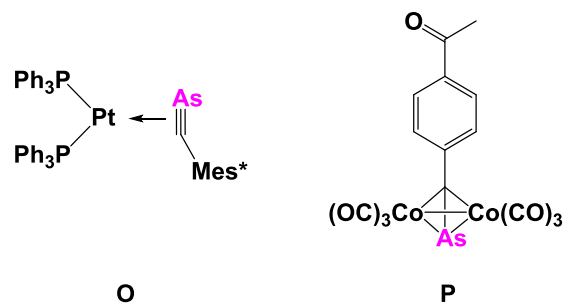
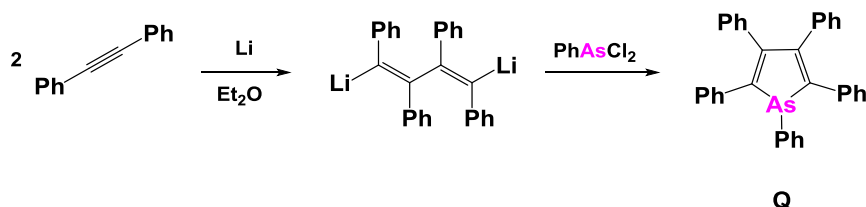


Abbildung 9: Arsaalkin-Komplexe.

1.4 Arsole

Arsole sind ungesättigte fünfgliedrige arsenhaltige Heterocyclen. Sie sind isoelektronisch zu Pyrrolen, wobei die Aromatizität auf lediglich 40% von der des Pyrrols berechnet wurde und sie somit nicht zur Klasse der niederkoordinierten Organoarsenverbindungen gehören.^[95] Zusätzlich bilden Arsole im Gegensatz zu Pyrrolen keine planare Ebene.^[96] Die

Stammverbindung konnte aufgrund ihrer geringen Stabilität noch nicht isoliert werden. Es gibt jedoch zahlreiche substituierte Derivate. Das kristalline Pentaphenylarsol **Q** kann durch Reaktion von 1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetraphenylbutadien mit Dichlorphenylarsan in Diethylether dargestellt werden (Schema 7).^[97]



Schema 7: Darstellung von Pentaphenylarsol **Q**.

Arsole, die Stickstoffatome enthalten, sind ebenfalls bekannt und zählen zur Klasse der niederkoordinierten Organoarsenverbindungen (s. Abbildung 10).

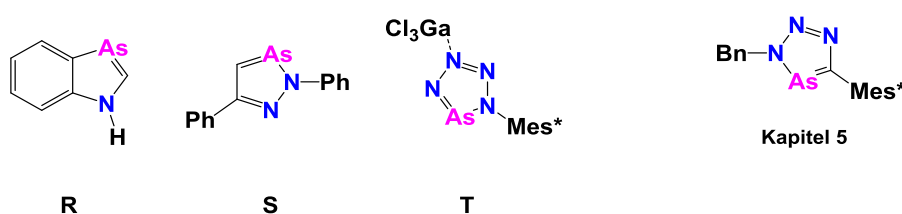
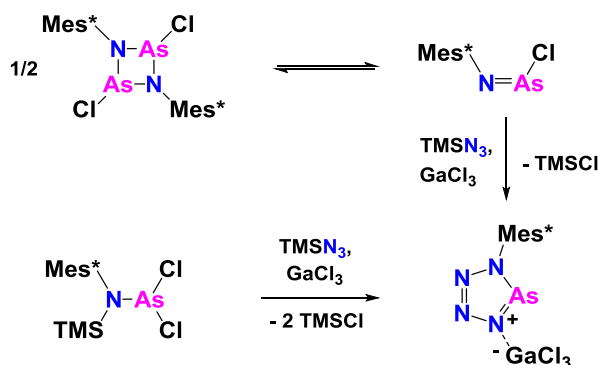


Abbildung 10: Ausgewählte stickstoffhaltige Arsolderivate.

HEINICKE und Mitarbeiter leisteten intensive Pionierarbeit auf diesem Gebiet und erforschten die Familie der Benzazaarsolderivate (vgl. **R**).^[14-18,98] Diazaarsole können durch Reaktion von Methylketonphenylhydrazon mit Arsentrichlorid hergestellt werden (vgl. **S**).^[99] Kürzlich wurde von der Gruppe um SCHULZ das neutrale Tetrazaarsol **T** als GaCl_3 -Addukt synthetisiert und strukturell charakterisiert (Schema 8).^[100]



Schema 8: Darstellung des Tetrazaarsol- GaCl_3 -Adduktes.

1.5 Literatur

- [1] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 430, 66-76.
- [2] E. T. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1769-1770.
- [3] P. Jutzi, R. Kroos, *J. Org. Chem.* **1990**, 390, 317-322.
- [4] G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 907-908.
- [5] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 458-459.
- [6] A. J. Ashe III, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3293-3295.
- [7] J. A. W. Sklorz, C. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 5, 595-606.
- [8] O. Scherer, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 905-924.
- [9] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4587-4589.
- [10] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon in *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley-VCH, Chichester, **1998**, Vol 1.
- [11] M. Peruzzini, L. Gonsalvi in *Catalysis by Metal Complexes in Phosphorus Compounds: Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences*, Springer, Heidelberg, **2011**, Vol. 37.
- [12] P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen in *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [13] F. Mathey in *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain*, Pergamon, Oxford, **2001**, Vol. 1.
- [14] J. Heinicke, B. Raap, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 186, 39-50.
- [15] J. Heinicke, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 154, 1-12.
- [16] J. Heinicke, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 166, 175-178.
- [17] J. Heinicke, A. Tzschach, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2006**, 20, 347-356.

- [18] J. Heinicke, A. Petrasch, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, 257–269.
- [19] G. Märkl, F. Lieb, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 3489–3493.
- [20] a) P. Jutzi, K. Deuchert, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 1051–1052; b) P. Jutzi, K. Deuchert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 991–992.
- [21] M. D. Francis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, C. Jones, K. M. A. Malik, *Chem. Commun.* **1996**, 631–632.
- [22] A. Hinz, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8536–8541.
- [23] B. Breit, R. Winde, T. Mackewitz, R. Paciello, K. Harms, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3106–3121.
- [24] R. Paciello, E. Zeller, B. Breit, M. Röper (to BASF), DE 19743197 A1, **1999**.
- [25] T. Mackewitz, M. Röper (to BASF), EP 1036796 A1, **2000**.
- [26] C. Müller, L. G. López, H. Kooijman, A. L. Spek, D. Vogt, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2017–2020.
- [27] C. Müller, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, *J. Chem. Crystallogr.* **2006**, *36*, 869–874.
- [28] C. Müller, E. A. Pidko, D. Totev, M. Lutz, A. L. Spek, R. A. van Santen, D. Vogt, *Dalton Trans.* **2007**, *46*, 5372–5375.
- [29] C. Müller, D. Wasserberg, J. J. M. Weemers, E. A. Pidko, S. Hoffmann, M. Lutz, A. L. Spek, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, R. A. van Santen, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4548–4559.
- [30] C. Müller, E. A. Pidko, A. J. P. M. Staring, M. Lutz, A. L. Spek, R. A. van Santen, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4899–4905.
- [31] a) W. Rösch, M. Regitz, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41b*, 931–933; b) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541–1565.
- [32] N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2001**, *20*, 3304–3307.

Kapitel 1

- [33] a) M. Habicht, F. Wossidlo, M. Weber, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12877-12883; b) M. Habicht, F. Wossidlo, T. Bens, E. Pidko, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2017**, DOI: 10.1002/chem.201704539.
- [34] N. Avarvari, P. Le Floch, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11978-11979.
- [35] J.-M. Alcaraz, A. Breque, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1565-1568.
- [36] F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1753-1756.
- [37] N. H. T. Huy, B. Donnadieu, F. Mathey, *Organometallics* **2007**, *26*, 6497-6500.
- [38] C. Wallis, D. McGuinness, P. D. Newman, R. P. Tooze, P. G. Edwards, *Dalton Trans.* **2009**, *12*, 2178-2184.
- [39] K. K. Baldridge, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4204-4208.
- [40] L. Nyulászi, T. Veszprémi, J. Réffi, B. Burkhardt, M. Regitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9080-9084.
- [41] G. Frison, A. Sevin, N. Avarvari, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5524-5529.
- [42] P. Burrow, A. J. Ashe III, D. Bellville, K. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 425-429.
- [43] L. Nyulászi, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1229-1246.
- [44] L. Nyulászi, T. Veszprémi, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6456-6462.
- [45] A. Modelli, B. Hajgató, J.F. Nixon, L. Nyulászi, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7440-7447.
- [46] N.-N. Pham-Tran, G. Bouchoux, D. Delaere, M. T. Nguyen, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2957-2963.
- [47] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [48] J. J. Daly, *J. Chem. Soc., Abstracts* **1964**, 3799-3810.
- [49] J. C. J. Bart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 730.

- [50] A. J. Ashe III, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven (Eds.), Pergamon, **1996**.
- [51] E. F. DiMauro, M. C. Kozlowski, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2001**, 439-444.
- [52] P. Le Floch, F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 771-791.
- [53] N. Mézailles, F. Mathey, P. Le Floch, *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, 49, 455.
- [54] P. Le Floch, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 627-681.
- [55] C. Müller, D. Vogt, *Dalton Trans.* **2007**, 9226, 5546-5548.
- [56] L. Kollár, G. Keglevich, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4257-4302.
- [57] C. Elschenbroich, M. Nowotny, A. Behrendt, K. Harms, S. Wocadlo, J. Pebler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6217-6219.
- [58] Y. Mao, F. Mathey, *Org. Lett.* **2012**, 14, 1162-1163.
- [59] C. Wallis, D. McGuinness, P. D. Newman, R. P. Tooze, P. G. Edwards, *Dalton Trans.* **2009**, 12, 2178-2184.
- [60] K. C. Dash, J. Eberlein, H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. M.* **1973**, 3, 375-380.
- [61] C. Elschenbroich, M. Nowotny, A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1388-1390.
- [62] C. Elschenbroich, J. Six, K. Harms, *Chem. Commun.* **2006**, 32, 3429-3431.
- [63] F. Knoch, F. Kremer, U. Schmidt, U. Zenneck, P. Le Floch, F. Mathey, *Organometallics* **1996**, 15, 2713-2719.
- [64] P. Le Floch, F. Knoch, F. Kremer, F. Mathey, J. Scholz, W. Scholz, K.-H. Thiele, U. Zenneck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1998, 119-126.
- [65] J. Deberitz, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 2541-2547.
- [66] J. Deberitz, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 2222-2226.
- [67] H. Vahrenkamp, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 1148-1157.

Kapitel 1

- [68] M. Doux, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, N. Mézailles, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 687-698.
- [69] N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2001**, 20, 3304-3307.
- [70] K. C. Nainan, C. T. Sears, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 148, C31-C34.
- [71] F. Nief, C. Charrier, F. Mathey, M. Simalty, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 187, 277-285.
- [72] X. Chen, Z. Li, F. Yanan, H. Grützmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 5, 633-638.
- [73] Y. Mao, K. Lim, Y. Li, R. Ganguly, F. Mathey, *Organometallics* **2013**, 32, 3562-3565.
- [74] M. J. Bakker, F. W. Vergeer, F. Hartl, K. Goubitz, J. Fraanje, P. Rosa, P. Le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 843-845.
- [75] M. J. Bakker, F. W. Vergeer, F. Hartl, P. Rosa, L. Ricard, P. Le Floch, M. Calhorda, *J. Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1741-1752.
- [76] M. T. Reetz, E. Bohres, R. Goddard, M. C. Holthausen, W. Thiel, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2101-2108.
- [77] B. Schmid, L. M. Venanzi, T. Gerfin, V. Gramlich, F. Mathey, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5117-5122.
- [78] A. J. Arce, A. J. Deeming, Y. De Sanctis, J. Manzur, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 3, 325-326.
- [79] C. Müller, D. Vogt, *Phosphinine-Based Ligands in Homogeneous Catalysis: State of the Art and Future Perspectives*. In *Phosphorus Compounds*; M. Peruzzini, L. Gonsalvi, Eds.; Springer, Niederlande, **2011**, 151-181.
- [80] B. Breit, *Chem. Commun.* **1996**, 2071-2072.
- [81] M. T. Reetz, H. Guo, *Synlett* **2006**, 13, 2127-2129.
- [82] Y. Miyake, E. Isomura, M. Iyoda, *Chem. Lett.* **2006**, 35, 836-837.
- [83] L. E. E. Broeckx, A. Bucci, C. Zuccaccia, M. Lutz, A. Macchioni, C. Müller, *Organometallics* **2015**, 34, 2943-2952.

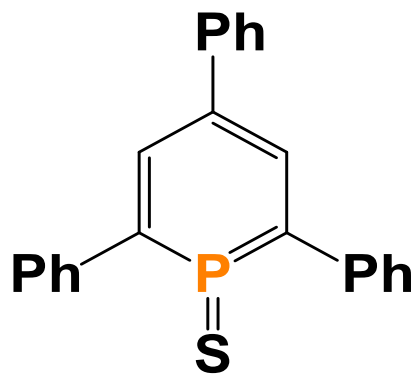
- [84] A. Loibl, C. Müller, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [85] L. E. E. Broeckx, M. Lutz, D. Vogt, C. Müller, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2003-2005.
- [86] L. E. E. Broeckx, W. Delaunay, C. Latouche, M. Lutz, A. Boucekkine, M. Hissler, C. Müller, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 10738-10740.
- [87] J. M. Lynam, *Organomet. Chem.* **2007**, 33, 170-178.
- [88] G. Märkl, H. Sejpka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 264.
- [89] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4160-4163.
- [90] P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2061–2062.
- [91] T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1013–1014.
- [92] J.-C. Guillemin, L. Lassalle, P. Drean, G. Wlodarczak, J. Demaison, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8930–8936.
- [93] J.-C. Guillemin, A. Chrostowska, A. Dargelos, T. X. M. Nguyen, A. Graciaa, P. Guenot, *Chem. Commun.* **2008**, 4204–4206.
- [94] D. Seyferth, J. S. Merola and R. S. Henderson, *Organometallics* **1982**, 1, 859.
- [95] M. P. Johansson, J. Juselius, *Lett. Org. Chem.* **2005**, 2, 469–474.
- [96] S. Pelzer, K. Wichmann, R. Wesendrup, P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem. A.* **2002**, 106, 6387–6394.
- [97] E. H. Braye, W. Hübel, I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4406–4413.
- [98] a) A. Tzschach, J. Heinicke, *J. Prakt. Chem.* **1976**, 318, 409-412; b) J. Heinicke, A. Tzschach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 501, 146-152; c) J. Heinicke, A. Tzschach, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1984**, 20, 347-356; d) L. Nyulászi, G. Csonka, J. Réffy, T. Veszprémi, J. Heinicke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 373, 49-55.

Kapitel 1

- [99] a) G. Märkl, C. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4503-4506; b) B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1986**, *26*, 203-251.
- [100] a) A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 603-606; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 614-617; b) M. Kuprat, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7126-7130; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7266-7270.

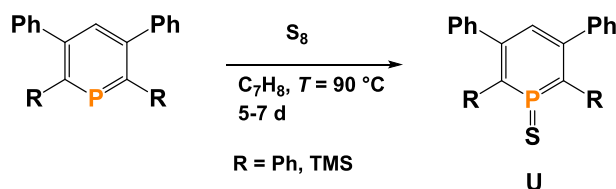
Kapitel 2

Phosphinin-1-sulfide und ihre Reaktivität



2.1 Phosphinin-1-sulfide

Obwohl viele Beispiele für η^1 -koordinierte Komplexe von Phosphininen mit verschiedenen Metallzentren bekannt sind, in denen das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms mitwirkt, konnte das Oxidationsprodukt der λ^3 -Phosphinine mit Schwefel lange nicht isoliert und vollständig charakterisiert werden. Phosphininsulfide wurden als reaktive Zwischenstufen in Diels-Alder-Reaktionen mit 1,3-Dienen angesehen, die bicyclische Phosphininsulfide liefern. Nur wenige Derivate wurden durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert.^[101,102] Nach der ersten Phosphininsynthese durch MÄRKL 1966, dauerte es 41 Jahre bis das erste Phosphinin-1-sulfid isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte. 2007 publizierte die Arbeitsgruppe um LE FLOCH ihre Ergebnisse und berichteten über zwei verschiedene Phosphininsulfide **U**.^[103] Die korrespondierenden Phosphinine wurden unter harschen Reaktionsbedingungen mit elementarem Schwefel umgesetzt (Schema 9). Die Reaktionszeit von 5-7 Tagen war sehr lang und die Reaktionsprodukte luft- und feuchtigkeitsempfindlicher als ihre entsprechenden Edukte. Dies steht im Gegensatz zu Phosphansulfiden, die meist weniger reaktiv als ihre Phosphane und in der Regel einfach zugänglich sind.



Schema 9: Synthese der ersten isolierten Phosphinin-1-sulfide.

Des Weiteren konnten die elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Phosphininsulfide untersucht werden. Anhand der Molekülstruktur im Einkristall und den durchgeführten Berechnungen handelt es sich bei den Phosphininsulfiden um aromatische Verbindungen, wie bereits 2005 von SHOBE in seinen Berechnungen vorhergesagt, in denen die P=S-Doppelbindung kürzer als in Phosphansulfiden ist.^[104] Die NBO-Analyse ausgewählter Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen von **U** sind in Abbildung 11 dargestellt. Es wird deutlich, dass ein gewisses Maß an Delokalisierung/Hyperkonjugation besteht. Zwei freie Elektronenpaare des Schwefelatoms (LP1(S) und LP2(S)) sind in die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen involviert. Beispielsweise donieren die gefüllten LP1(S) und LP2(S) in die drei leeren vincinalen antibindenden P-C-NBOs. Daraus folgt, dass die freien

Kapitel 2

Elektronenpaare des Schwefelatoms von zwei äquivalenten $\sigma^*(\text{P-C})$ -Orbitalen und einem $\pi^*(\text{P-C})$ -Orbital stabilisiert werden. $\text{LP1}(\text{S})$ wird von zwei vicinalen $\sigma^*(\text{P-C})$ -NBOs des Phosphininringes und $\text{LP2}(\text{S})$ sehr stark von dem tiefliegenden $\pi^*(\text{P-C})$ -Orbital stabilisiert. Dadurch ist die Stabilisierung der freien Elektronenpaare des Schwefelatoms in Phosphininsulfiden annähernd doppelt so groß im Vergleich zu der Stabilisierung in Phosphansulfiden.^[103] Dies erklärt sehr gut den gefundenen kürzeren P=S-Bindungsabstand in **U**.

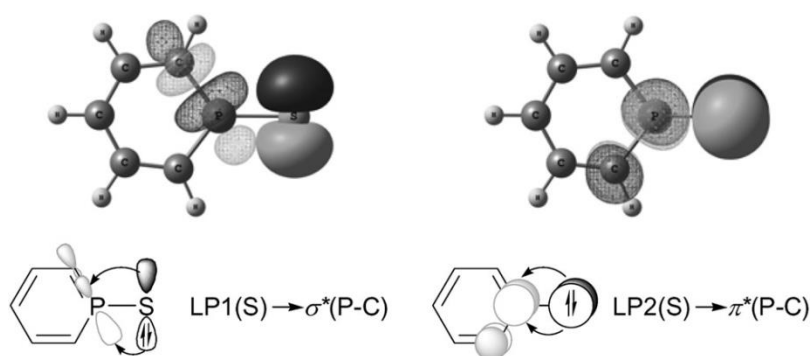


Abbildung 11: NBO-Plot ausgewählter Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen von **U**.^[103]

Diese Syntheseroute ließ sich allerdings nicht auf Oxidationsprodukte anderer Phosphininderivate übertragen, wodurch es bei diesen Beispielen für Phosphinin-1-sulfide in der Literatur blieb. Außerdem wurden auch keine weiteren Untersuchungen bezüglich ihrer Reaktivität unternommen.

2.2 2-(2'-Pyridyl)-4,6-diphenylphosphinin

Das Interesse an funktionalisierten Phosphininen ist seit einiger Zeit stark gestiegen. Die Eingliederung von Donorgruppen in das heterocyclische Rahmengerüst, mit dem Ziel die Elektrophilie des Phosphoratoms mit der Nucleophilie dieser Donorgruppen zu kombinieren, steht dabei im Vordergrund.^[105] Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren viele verschiedene bidentate Phosphininliganden mit P,O-, P,N- oder P,P-Muster synthetisiert. Des Weiteren wurden auch Pincer-Liganden wie S,P,S-Bisthiophosphinoylphosphinin oder P,N,P-Phosphininderivate in der Literatur beschrieben.^[106-109] Der erste P,N-Ligand auf Basis eines Phosphinin-Pyridin-Skeletts wurde von MATHEY und Mitarbeitern 1982 vorgestellt (Schema

Phosphin-1-sulfide und ihre Reaktivität

5, Kapitel 1.2).^[35] Dieser Ligand wurde jedoch wegen seiner elektronisch unterschiedlichen Phosphor- und Stickstoffzentren (π -acides Verhalten des niederkoordinierten weichen Phosphoratoms und Brønsted-basisches Verhalten des harten Stickstoffatoms) als nicht vielversprechend eingestuft. Nichtsdestotrotz untersuchte die Gruppe um MÜLLER diese faszinierenden Heterocyklen im Detail, da die elektronischen Eigenschaften nach heutigem Wissensstand tatsächlich eher komplementär anstelle von inkompatibel sein könnten. Durch Erhöhung der sterischen Hinderung am C_{α} -Atom wurde auf dem Syntheseweg der modularen Pyryliumsalzlroute ein neuer P,N-Hybridligand **V** dargestellt (Abbildung 12).^[29,110] Dieser ist im Gegensatz zu NIPHOS nahezu inert gegenüber Wasser und Luft.

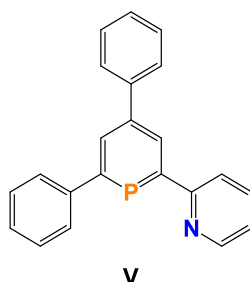


Abbildung 12: 2-(2'-Pyridyl)-4,6-diphenylphosphinin **V**.

Dieser P,N-Hybridligand öffnete die Tür zu vielen neuen Komplexverbindungen mit interessanten potentiellen Anwendungsmöglichkeiten.^[110,111,112] Eine Untersuchung der Reaktivität dieses P,N-Hybridliganden gegenüber Trifluormethansulfonsäure (CF_3SO_3H) ergab eine selektive Protonierung der Pyridyleinheit (vgl. Abbildung 13).^[113] Im Gegensatz dazu lässt sich 2,4,6-Triphenylphosphinin nicht mit Trifluormethansulfonsäure protonieren.

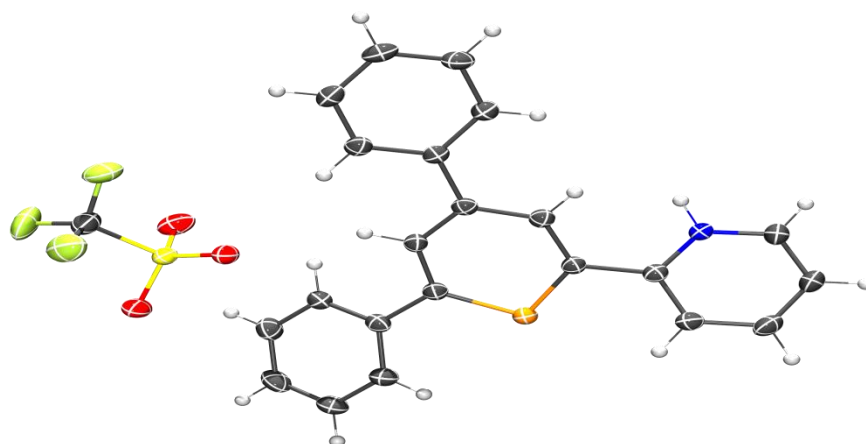


Abbildung 13: Molekülstruktur des protonierten P,N-Hybridliganden **V** im Einkristall.

2.3 Ergebnisse und Diskussion

In den nachfolgend präsentierten Ergebnissen ist eine allgemeine Vorschrift zur Synthese der Phosphinin-1-sulfide beschrieben. Dazu wurden zunächst die Pyryliumsalze auf dem Weg der modularen Pyryliumsalzlroute dargestellt (vgl. Schema 1, Kapitel 1.1). Aus diesen wurden die korrespondierenden Phosphinine synthetisiert, welche wiederum als Ausgangsstoffe für die Synthese der Phosphinin-1-sulfide dienten. Aufgrund seiner besonderen elektronischen Eigenschaften und der integrierten Donor-Gruppe wurde auch das 2-(2'-Pyridyl)-4,6-diphenylphosphinin **V** (s. Abbildung 12) zum Phosphininsulfid umgesetzt und seine Reaktivität mit den anderen Triarylphosphininsulfide verglichen.

2.3.1 Synthese der Pyryliumsalze

Für die Synthese der Phosphinin-1-sulfide wurden zunächst vier verschiedene Pyryliumsalze auf dem Weg der modularen Pyryliumsalzlroute dargestellt: Das 2,4,6-Triphenyl-Derivat, das in *para*-Position *p*-tolyl-substituierte Derivat sowie ein symmetrisches Fluor-substituiertes und pyridyl-substituiertes Derivat (Abbildung 14). Diese wurden jeweils nach Literaturvorschrift als Tetrafluoroborate synthetisiert.^[29,55,114,115]

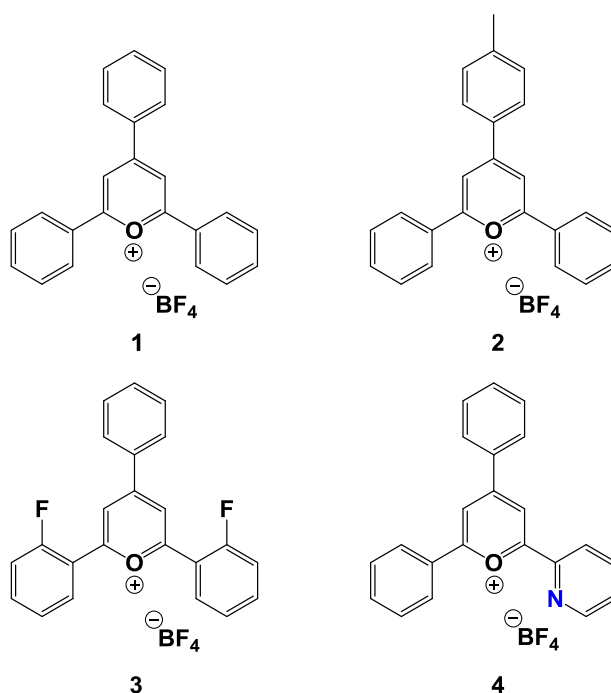
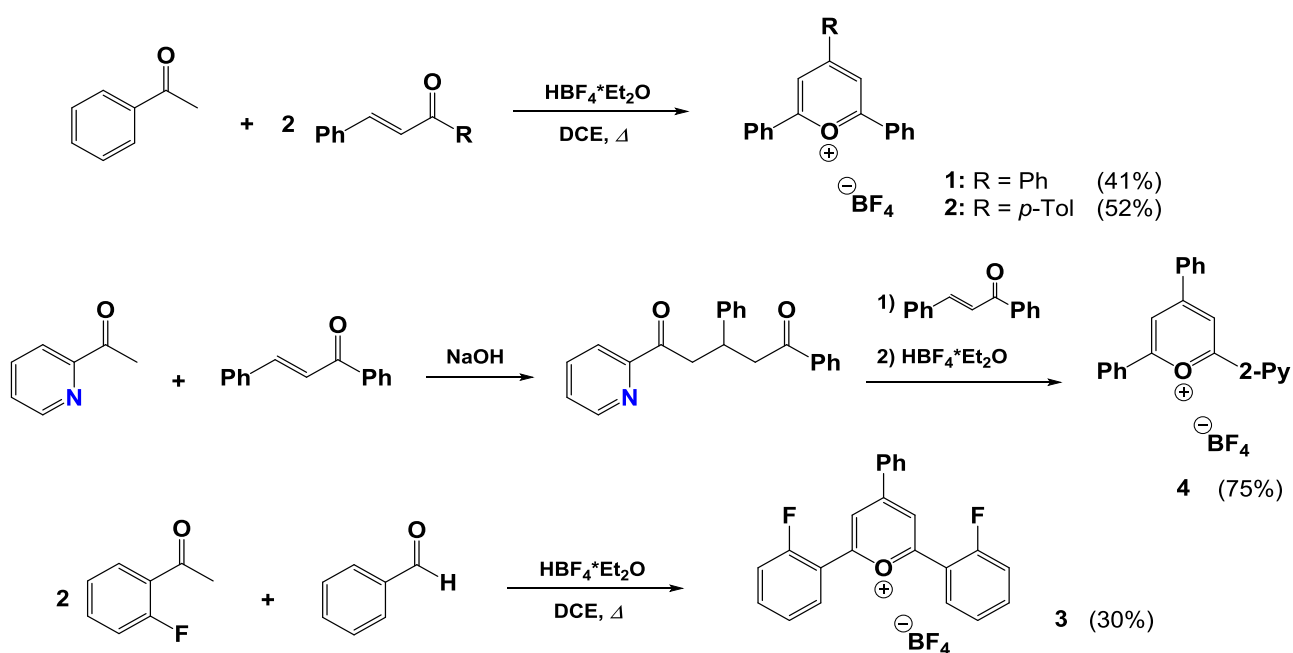


Abbildung 14: Überblick der dargestellten Pyryliumsalze 1-4.

Phosphinin-1-sulfide und ihre Reaktivität

Für die Synthese der Verbindungen **1** und **2** wurden jeweils die entsprechenden Chalkone mit Acetophenon und Tetrafluorborsäure Etherat umgesetzt (Schema 10, oberer Reaktionspfad). Nach Ausfällen in Diethylether wurden die Piryliumsalze als neon-gelbe kristalline Feststoffe erhalten, welche anschließend zur Aufreinigung aus Methanol umkristallisiert und in moderaten Ausbeuten zwischen 40% und 50% erhalten wurden. Verbindung **4** wurde aus der Diketon-Vorstufe hergestellt (Schema 10, mittlerer Reaktionspfad). Dieses lässt sich mit Chalkon und Tetrafluorborsäure Etherat zum pyridyl-substituierten Piryliumsalz **4** umsetzen. Auch hier wird das Produkt mit Diethylether ausgefällt und aus Methanol umkristallisiert, um das Produkt als neon-gelben kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 75% zu erhalten. Für Verbindung **3** wurde eine Eintopfreaktion gewählt (Schema 10, unterer Reaktionspfad). Dafür wird das entsprechend substituierte Acetophenon mit einem Benzaldehyd-Derivat im Verhältnis 2:1 mit Tetrafluorborsäure Etherat refluxiert. Durch Umkristallisation aus Methanol konnte **4** als blass gelber Feststoff in einer Ausbeute von 30% gewonnen werden. Diese lässt sich generell für symmetrisch substituierte Piryliumsalze anwenden, also theoretisch auch für die Darstellung der Verbindungen **1** und **2**. Die im Vergleich schlechtere Ausbeute ist dabei auf Nebenprodukte in der Eintopfsynthese zurückzuführen, da u.a. auch andere Piryliumsalze gebildet werden können.

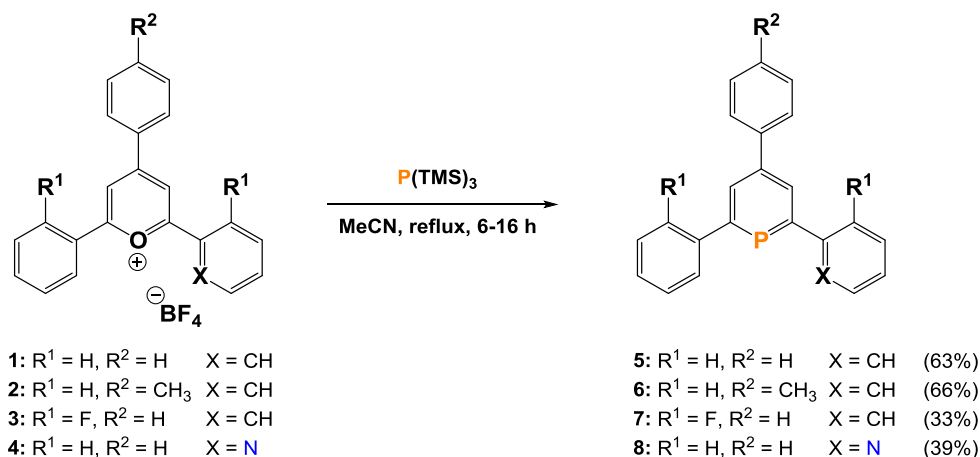


Schema 10: Darstellung der Piryliumsalze 1-4.

Kapitel 2

2.3.2 Synthese der Phosphinine

Ausgehend von den Pyryliumsalzen **1-4** konnten die korrespondierenden Phosphinine dargestellt werden. Dazu wurden die Verbindungen **1-4** jeweils mit zwei Äquivalenten Tris(trimethylsilyl)phosphan in refluxierendem Acetonitril umgesetzt (Schema 11).^[116]



Schema 11: Darstellung der Phosphinine **5-8** mit P(TMS)₃.

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum verblieb in allen Fällen ein brauner klebriger Rückstand. Dieser wurde in Methylenchlorid gelöst und auf Silicagel aufgezogen. Die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (ca. 20 cm Silicagel, Hexan:Ethylacetat 19:1) der Rohprodukte konnte für die Phosphinine **5-7** unter Normalbedingungen stattfinden. Lediglich Phosphinin **8** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlicher und bedarf der Behandlung unter Inertbedingungen. Nach Waschen der Verbindungen **5-8** mit Pentan wurden diese als gelbe Feststoffe erhalten. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeichnen sich diese Phosphinine durch die typische Verschiebung ins Tieffeld aus und sind bei $\delta = 180\text{-}190$ ppm als Singulets zu finden. Ausnahme bildet die Resonanz von Phosphinin **7**, welche aufgrund der Kopplung zu den Fluor-Kernen als Triplett mit einer Kopplungskonstante $^4J_{P,F} = 24$ Hz im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum erscheint (Abbildung 15).

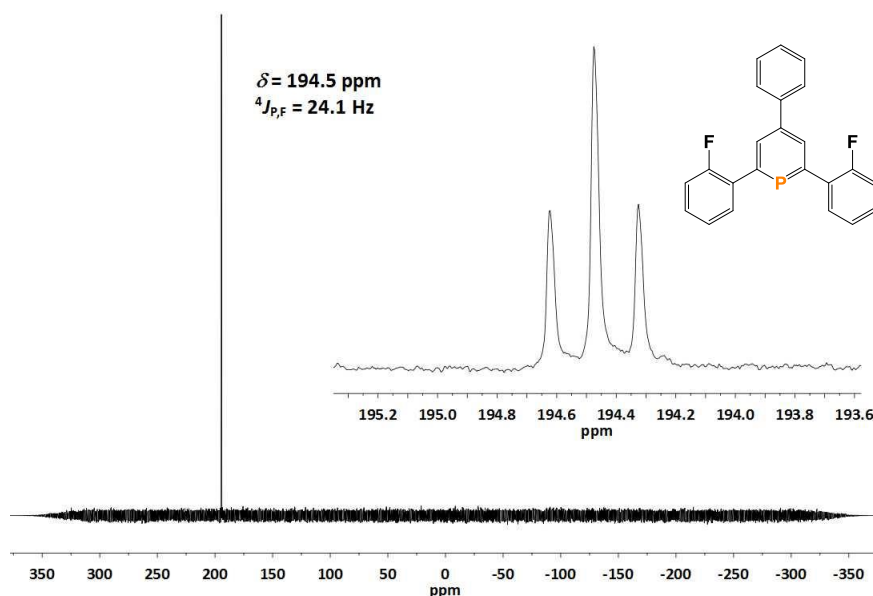


Abbildung 15: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7**.

2.3.3 Synthese der Phosphinin-1-sulfide

Basierend auf den Ergebnissen von LE FLOCH (vgl. Schema 9) wurden die Phosphinine **5-7** mit einem leichten Überschuss an Schwefel für mehrere Tage in Toluol erhitzt und der Reaktionsverlauf mit Hilfe von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie überprüft. Jedoch konnten keine Umsetzungen zu den gewünschten Produkten detektiert werden. Auch eine Temperaturerhöhung auf $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ für sieben Tage lieferte nur Spuren von 2,4,6-Triphenylphosphinin-1-sulfid **9** (Abbildung 16, rote Linie). Ganz im Gegensatz zu diesen Ergebnissen konnte das pyridyl-substituierte Phosphinin **8** nach nur 18 h bei einer Temperatur von $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ in das entsprechende Phosphinin-1-sulfid **12** umgewandelt werden (Abbildung 16, blaue Linie). Um den Einfluss der pyridyl-Gruppe auf den Oxidationsprozess zu untersuchen, wurde anschließend 2,4,6-Triphenylphosphinin **5** mit einem kleinen Überschuss an Pyridin unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen zur Reaktion gebracht. Interessanterweise konnte **5** unter diesen Bedingungen nach 18 h quantitativ in das 2,4,6-Triphenylphosphinin-1-sulfid **9** umgewandelt werden (Abbildung 16, grüne Linie).

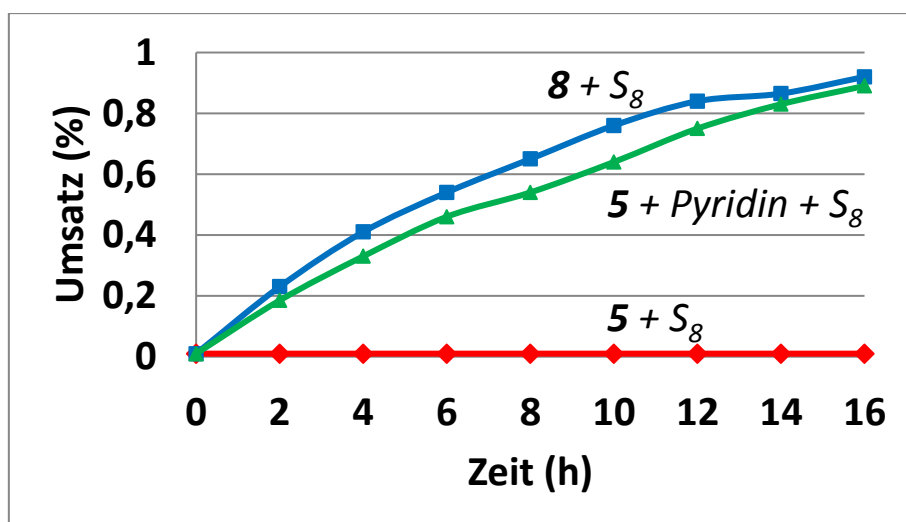
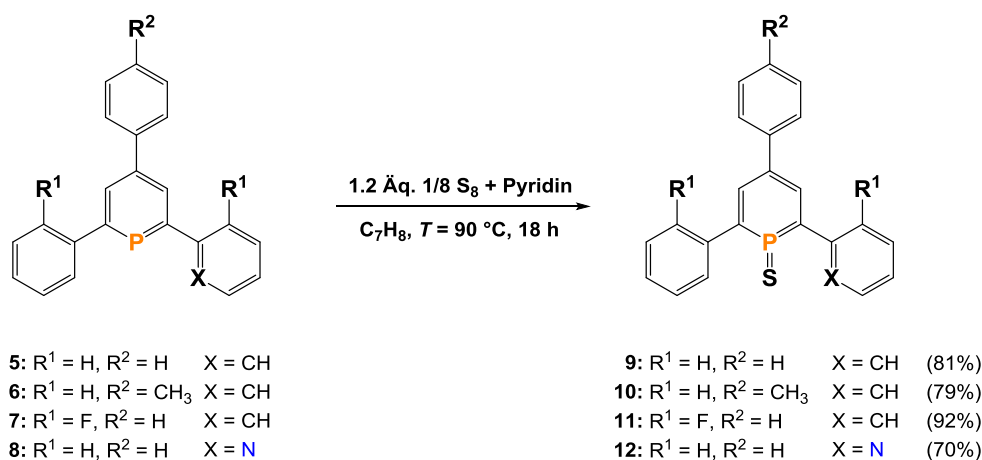


Abbildung 16: Umsetzung der Phosphinine **5** und **8** mit S₈. Der Reaktionsverlauf wurde anhand der ³¹P{¹H}-NMR-Spektren verfolgt.

Anscheinend erhöht die Anwesenheit einer Pyridin-Einheit, entweder in den Phosphorheterocyclus eingebaut oder in einer 1:1-Mischung in Lösung vorliegend, die Reaktivität von S₈ zum niederkoordinierten Phosphoratom. Das ist im Einklang mit den Studien von BARTLETT *et al.*, in denen die katalytischen Wirkungen von Aminen auf die Reaktion von Schwefel mit Triphenylphosphan (PPh₃) nachgewiesen werden konnten sowie den Arbeiten von MATHEY *et al.* über die Erzeugung und das Einfangen eines Phosphininsulfids.^[117,118] Diesem Protokoll folgend konnten auch die Phosphinine **6** und **7** in die Phosphinin-1-sulfide **10** und **11** überführt werden (Schema 12). Exemplarisch ist in Abbildung 17 das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **11** dargestellt.



Schema 12: Synthese der Phosphinin-1-sulfide **9-12**.

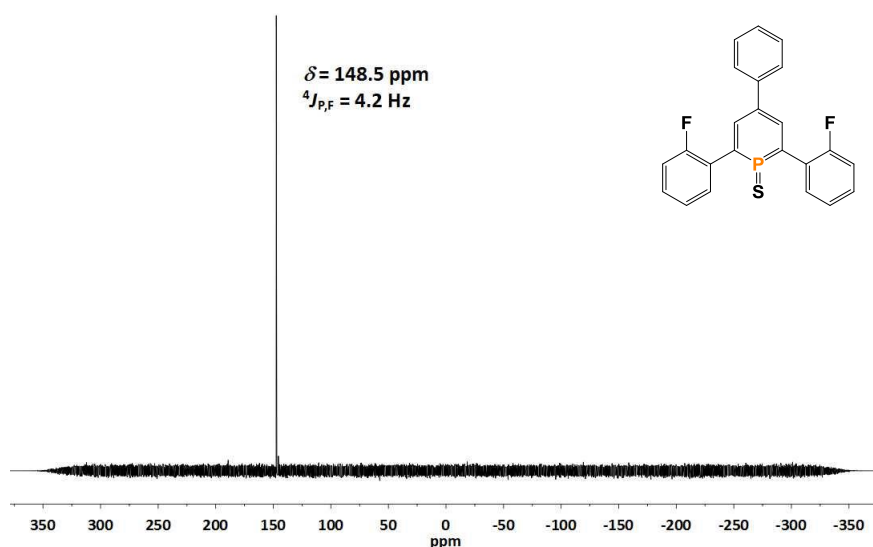


Abbildung 17: ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Fluor-substituierten Phosphininsulfids **11**.

Bei allen Verbindungen erfolgte die Aufreinigung durch Filtration über Kieselgel, gefolgt von Waschen mit Pentan. Wie auch bei den Edukten handelt es sich bei den Phosphininsulfiden **9-12** um gelbe bis gelb-bräunliche kristalline Feststoffe. Für die Umsetzungen ist eine deutliche chemische Verschiebung der Phosphorresonanz von $\Delta\delta \approx 40 \text{ ppm}$ ins Hochfeld zu beobachten (vgl. Abbildung 15 und Abbildung 17). Im Gegensatz zu Phosphansulfiden sind die resultierenden Phosphininsulfide wesentlich reaktiver sowie luft- und feuchtigkeitsempfindlicher als ihre Ausgangsverbindungen. Aus diesem Grund war eine massenspektrometrische Untersuchung der Verbindungen **9-12** in Lösung nicht möglich. Jedoch konnten die Feststoffe massenspektroskopisch untersucht und die Strukturen bestätigt werden. In allen Fällen konnte der Peak für $[\text{M}+\text{H}]^+$ zugeordnet werden. Zur eindeutigen Bestimmung der Molekülstruktur konnten von den Verbindungen **9** und **12** für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle durch Abkühlen einer gesättigten Lösung erhalten werden.^[119] Die Molekülstrukturen mit ausgewählten Bindungswinkeln und -längen sind in Abbildung 18 bzw. Abbildung 19 gezeigt.

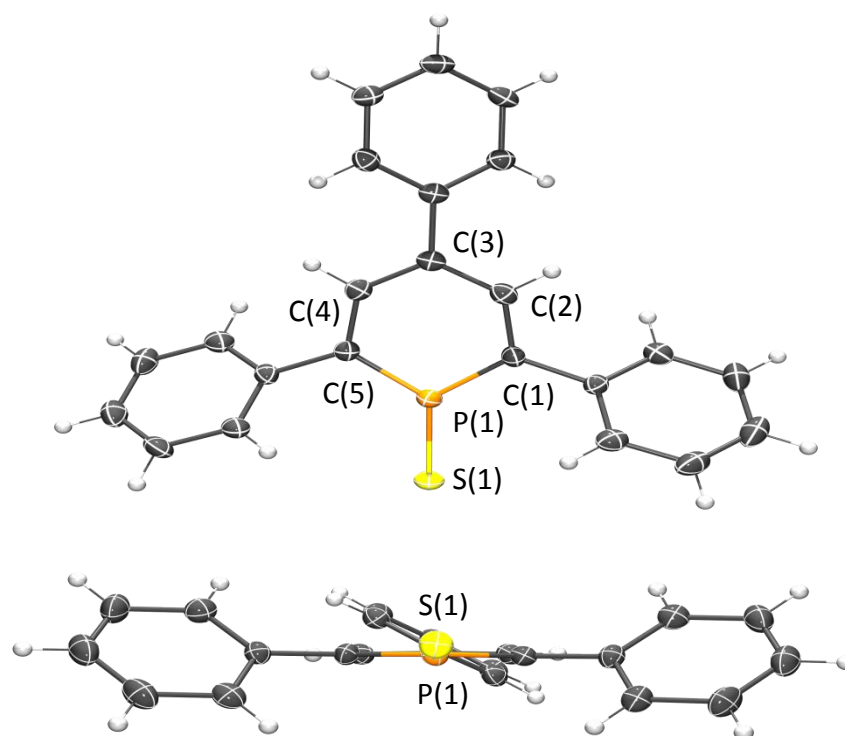


Abbildung 18: Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **9**. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkeln (°): P(1)–S(1) 1.925(1), P(1)–C(1) 1.729(3), C(1)–C(2) 1.387(4), C(2)–C(3) 1.388(4), C(3)–C(4) 1.399(4), C(4)–C(5) 1.399(4), C(5)–P(1) 1.718(3); C(5)–P(1)–C(1) 107.9(1).

Die P=S-Bindungslängen von 1.925(1) bzw. 1.927(2) Å für **9** und **12** sind kürzer als die in S=PPh₃ (1.952 Å). Daraus lässt sich schließen, dass die freien Elektronenpaare des Schwefelatoms mit dem σ^* - und π^* -System der Phosphinin-Einheit interagieren, wie bereits für die anderen Phosphininsulfide berichtet (s.o.). Des Weiteren hat die Anwesenheit eines Stickstoffatoms in einer der Arylgruppen keinen Einfluss auf die P=S-Bindungslänge oder die Planarität des Phosphor-Heterocyclus. Die Summe der Winkel am Phosphoratom von 359.8 (**9**) bzw. 359.6° (**12**) zeigt die perfekte Planarität der Heteroatome. Die C(1)–P(1)–C(5)-Winkel von 107.9(1) (**9**) bzw. 107.6(3)° (**12**) sind größer als in den korrespondierenden Phosphininen **5** und **8**. Aus diesem geometrischen Unterschied lässt sich schließen, dass das Phosphoratom während der Oxidation mit Schwefel formal eine Rehybridisierung durchläuft.

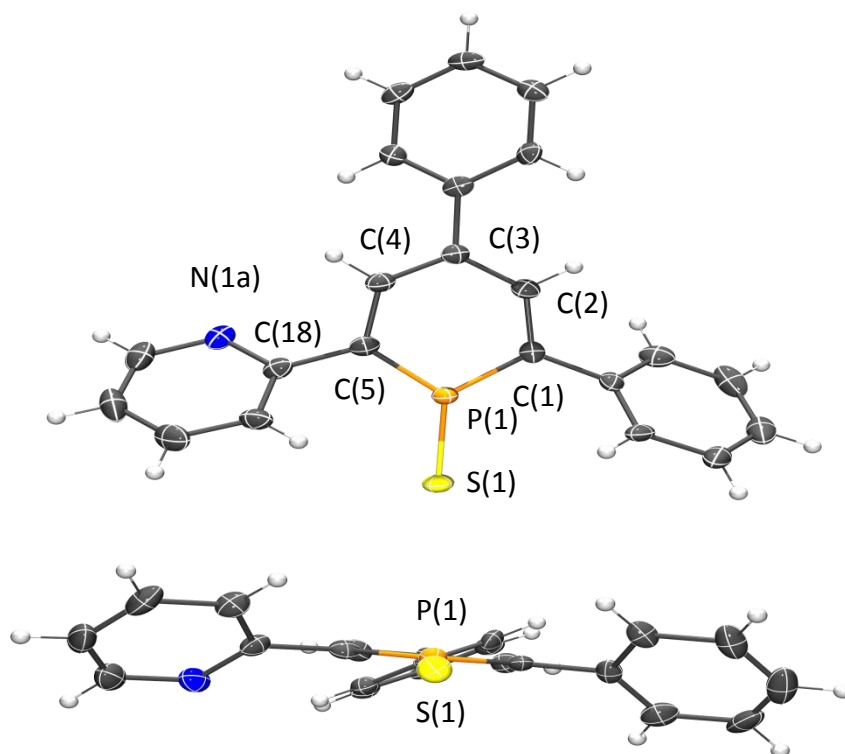


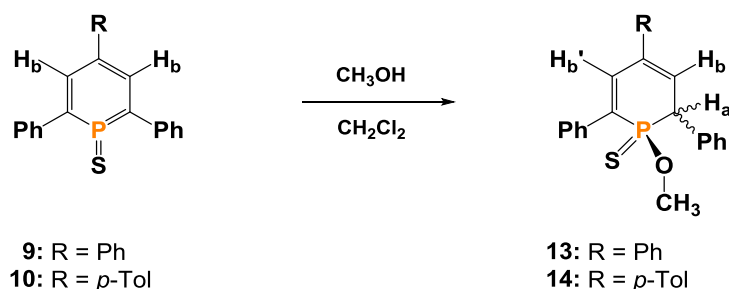
Abbildung 19: Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **12**. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkeln (°): P(1)–S(1) 1.927(2), P(1)–C(1) 1.725(6), C(1)–C(2) 1.387(8), C(2)–C(3) 1.394(7), C(3)–C(4) 1.382(8), C(4)–C(5) 1.410(7), C(5)–P(1) 1.708(6), C(5)–C(18) 1.489(8); C(5)–P(1)–C(1) 107.6(3).

2.3.4 Reaktivität der Phosphinin-1-sulfide

Wie bereits erwähnt sind die meisten 2,4,6-Triarylphosphinine stabil gegenüber der Addition von Wasser und Alkoholen und reagieren nur mit starken Nucleophilen wie Grignard Reagenzien oder Organolithium-Verbindungen am Phosphoratom.^[120] Ihre korrespondierenden Übergangsmetallkomplexe wiederum können nucleophil angegriffen werden, wodurch Wasser oder Alkohol formal an die P=C-Doppelbindung addiert wird, insbesondere bei Metallzentren in höheren Oxidationsstufen. Die Oxidation des Phosphoratoms mit Schwefel steigert die Reaktivität von Phosphininen für Diels-Alder Reaktionen, wie sowohl experimentell als auch mit Hilfe von theoretischen Berechnungen gezeigt werden konnte.^[103,121,122] Als Konsequenz daraus wurde auch für die P=C-Doppelbindung der Phosphininsulfide eine Neigung zu nucleophilen Additionsreaktionen vorhergesagt. Diese Additionsreaktionen sollten aufgrund der prochiralen Natur des C α -Atoms Mischungen von

Kapitel 2

Diastereomeren ergeben. Folglich wurden die Phosphinin-1-sulfide in Methylenechlorid gelöst und bei Raumtemperatur mit einer kleinen Menge Methanol versetzt (Schema 13).



Schema 13: Reaktion der Phosphininsulfide **9** und **10** mit Methanol.

Nach Aufreinigung durch Waschen mit Pentan wurde das Produkt der Reaktion von **9** mit Methanol mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Wie erwartet sind zwei Resonanzen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 77.1$ und 85.0 ppm in einem Verhältnis von annähernd 1:1 zu beobachten (Abbildung 20, oben). Ebenso zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Diastereomerengemisches zwei Dubletts für die $-\text{OCH}_3$ Gruppe bei $\delta = 3.29$ und 3.48 ppm ($^3J_{\text{H,P}} = 14.5, 14.1$ Hz) sowie drei Multipletts bei $\delta = 4.51, 4.82$ und 6.43 ppm (Abbildung 20, unten, $\text{H}_a/\text{H}_b/\text{H}_b'$). Diese Signale sind charakteristisch für die Addition von Methanol an die P=C-Doppelbindung in *anti*- bzw. *syn*-Manier, so dass eine Mischung aus zwei Diastereomeren von **13** resultiert.

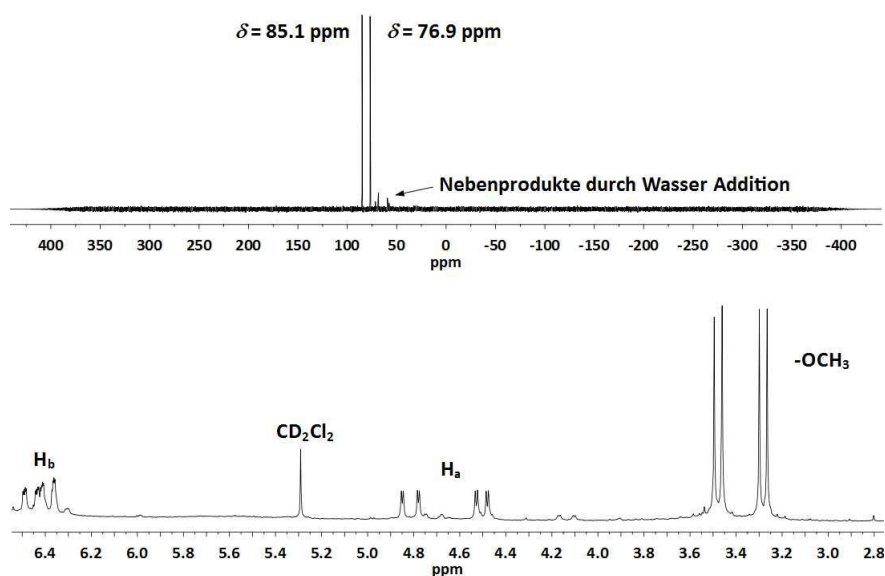
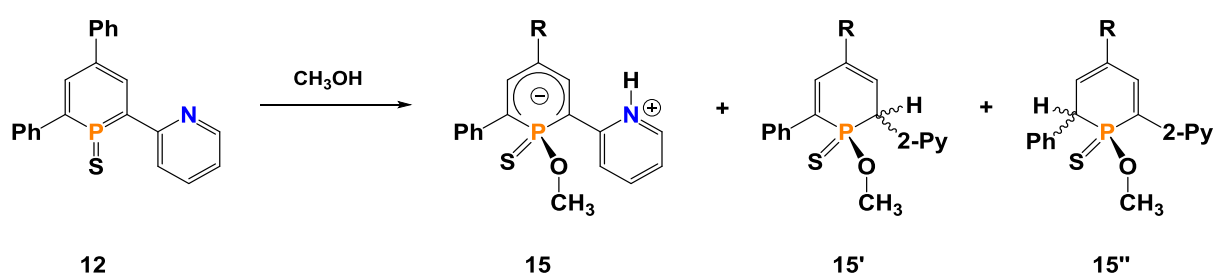


Abbildung 20: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^1H -NMR-Spektrum (unten) der Produkte aus der Reaktion von **9** mit Methanol bei RT in Methylenechlorid.

Phosphinin-1-sulfide und ihre Reaktivität

Während Phosphininsulfid **10** unter diesen Bedingungen ähnlich reagiert und ein Diastereomergemisch von **14** im Verhältnis 60:40 entsteht (vgl. Abbildung 20, oben), konnte das Fluor-substituierte Phosphininsulfid **11** nicht selektiv mit Methanol umgesetzt werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte, dass es bei dem Fluor-substituierten Derivat zu vielen Nebenreaktionen gekommen war. Hier scheint ein gewisser Einfluss der Fluor-Substituenten auf die Additionsreaktion zu bestehen.

Als nächstes wurde die Reaktion des pyridyl-substituierten Phosphininsulfids **12** mit Methanol in Methylenechlorid bei RT untersucht (Schema 14).



Schema 14: Reaktion des Phosphininsulfids **12** mit Methanol.

Interessanterweise führte die Reaktion nahezu exklusiv zu einem (**15**) von fünf möglichen Diastereomeren mit einer Resonanz von $\delta = 61.2$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 21, oben). Entsprechend wurde im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Dublett für die $-\text{OCH}_3$ Gruppe beobachtet (Abbildung 21, unten). Nichtsdestotrotz lassen sich weitere Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - ($\delta = 70-90$ ppm) und ^1H -NMR-Spektrum ($\delta = 3.5-3.7$ ppm) erkennen. Diese wiederum liegen im Resonanzbereich, welcher denen der Diastereomere von **13** ähnelt (vgl. Abbildung 20). Das gebildete Hauptprodukt **15** dieser Reaktion scheint sich dementsprechend von denen der Reaktionen von **9** und **10** mit Methanol zu unterscheiden.

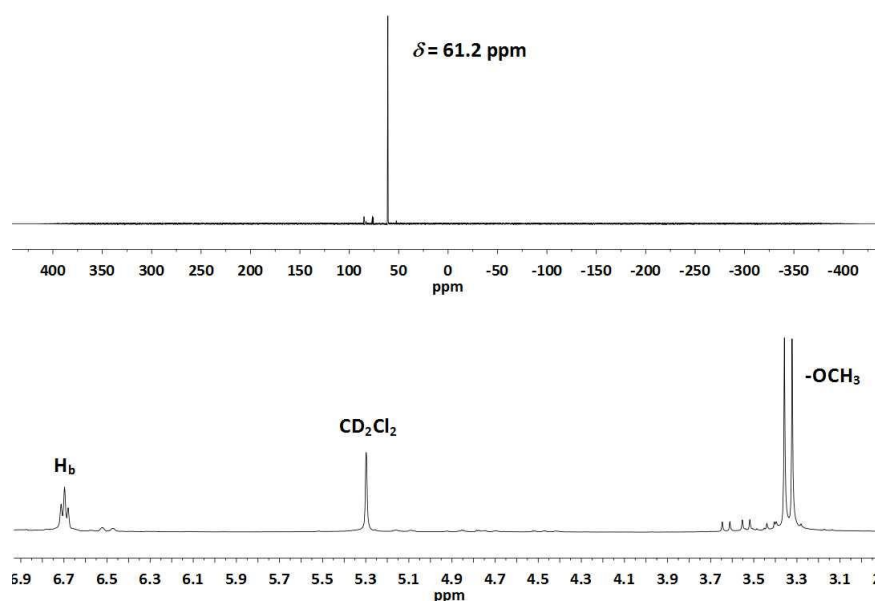


Abbildung 21: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^1H -NMR-Spektrum (unten) des Produktes **15** aus der Reaktion von **12** mit Methanol bei RT in Methylenchlorid.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle dieser Verbindung konnten isoliert werden und die Molekülstruktur im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln ist in Abbildung 22 dargestellt.^[119] Dabei lassen sich interessante und unerwartete geometrische Parameter feststellen. Auch wenn die $-\text{OCH}_3$ Gruppe in der Tat an das Phosphoratom addiert ist, findet sich das Proton des Methanol-Moleküles nicht am C_α -Atom wieder. Stattdessen wurde das Stickstoffatom der pyridyl-Gruppe protoniert, was den NMR-spektroskopischen Daten von Abbildung 21 entspricht. Die $\text{P}=\text{S}$ -Doppelbindung [1.969(1) Å] ist im Vergleich zu Verbindung **12** [1.927(2) Å] elongiert. Bemerkenswerterweise sind der Pyridin-Heterocyclus in 2-Position und der Phenylring in 6-Position im Bezug auf den Phosphor-Heterocyclus nicht länger in einer Linie. Die dihedralen Winkel mit dem zentralen Phosphinincyclus sind -18.15 und -56.52° für die pyridyl- und phenyl-Gruppe, wohingegen sie 40.25 und -39.20° im Startmaterial **12** betragen. Daher sind der Phosphor- und Stickstoff-Heterocyclus annähernd coplanar in Verbindung **12**.

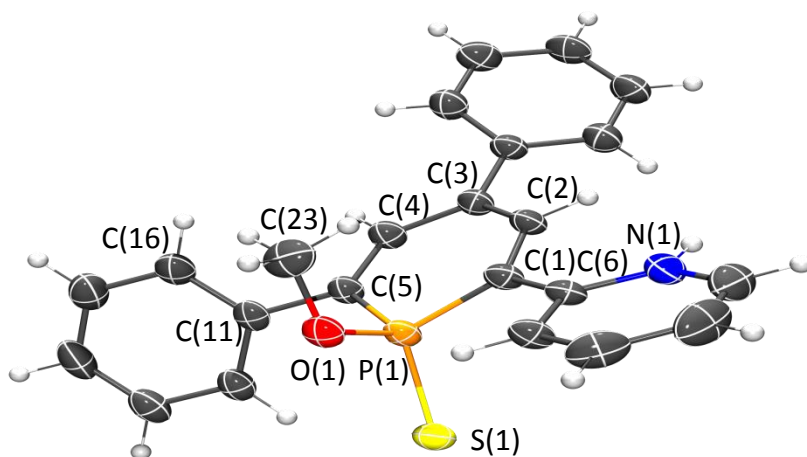


Abbildung 22: Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **15**. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkeln (°): P(1)–S(1) 1.969(1), P(1)–O(1) 1.613(2), P(1)–C(1) 1.762(3), C(1)–C(2) 1.419(4), C(2)–C(3) 1.371(4), C(3)–C(4) 1.431(4), C(4)–C(5) 1.358(4), C(5)–C(11) 1.495(4), C(1)–C(6) 1.433(4), C(2)–C(1)–C(6)–N(1) –18.15, C(4)–C(5)–C(11)–C(16) –56.52.

Werden die strukturellen Parameter der beiden Phosphor-Heterocyclen **12** und **15** genauer miteinander verglichen, fällt deutlich auf, dass die Aromatizität in **15** teilweise verloren gegangen ist. Die C-C-Bindungslängen sind im Gegensatz zu denen aus Verbindung **12** nicht mehr identisch. Die C(1)–C(2)- [1.419(4) Å] und C(3)–C(4)-Bindungen [1.431(4) Å] sind deutlich länger als die C(2)–C(3)- [1.371(4) Å] und C(4)–C(5)-Bindungslängen [1.358(4) Å]. Außerdem ist die C(1)–C(6)-Bindung [1.433(4) Å] kürzer als die korrespondierende Bindungslänge von C(5)–C(18) [1.489(8) Å] von Verbindung **12**. Damit lässt sich aus den spektroskopischen und kristallographischen Daten sowohl eine neutrale als auch eine zwitterionische Resonanzstruktur für **15** ableiten (Abbildung 23).

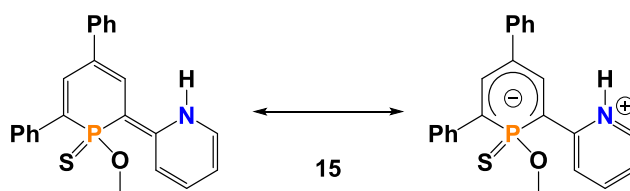


Abbildung 23: Neutrale (links) und zwitterionisch Resonanzstruktur (rechts) von **15**.

Um Erkenntnisse über die zuvor beschriebenen Nebenprodukte der Reaktion von **12** mit Methanol zu erhalten, wurde die Reaktion in einem unpolaren Lösungsmittel (Toluol) erneut durchgeführt. In Abbildung 24 ist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung dem der

Kapitel 2

Reaktion in Methylenchlorid gegenübergestellt. In Toluol sind neben dem Hauptprodukt vier weitere Resonanzen bei $\delta = 84.9$, 82.5 , 76.3 und 75.2 ppm deutlich zu erkennen. Diese vier ^{31}P -NMR-Resonanzen sind im Bereich der zwei Signale des Diastereomerengemisches von **13** und **14** (vgl. Abbildung 20, oben).

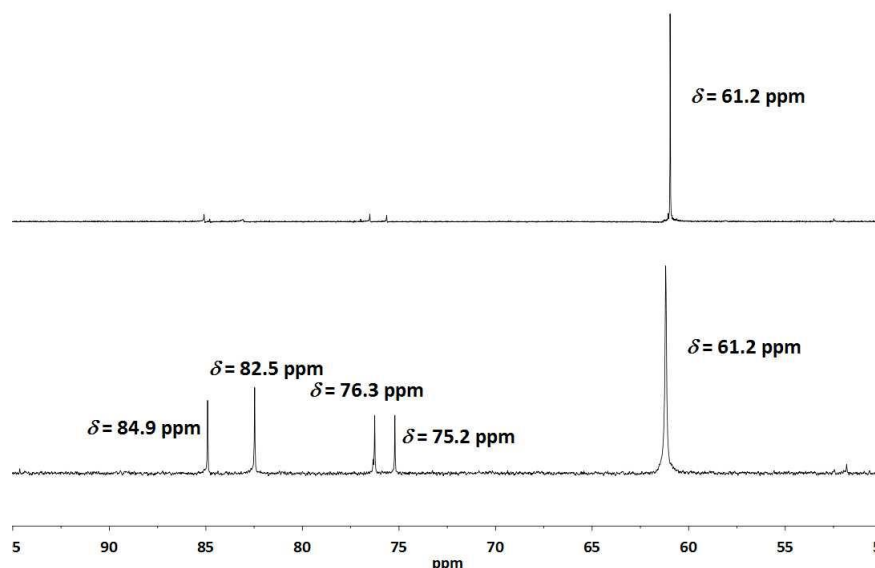


Abbildung 24: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktion von **12** mit Methanol: in Methylenchlorid (oben) und in Toluol (unten).

Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass es bei der Addition von Methanol zu **12** in weniger polaren Lösungsmitteln wie Toluol neben der Bildung des Hauptproduktes (vgl. Abbildung 24) noch zur Bildung von vier weiteren Stereoisomeren kommt (Addition an die P=C-Doppelbindung auf beiden Seiten je in *syn*- und *anti*-Manier).

Aufgrund der Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion des pyridyl-substituierten Phosphininsulfids **12** mit Methanol wurde auch die Reaktion der Phosphininsulfide **9** und **10** mit Methanol in Toluol bei RT durchgeführt. Dies führte beim 2,4,6-Triphenylphosphinin-1-sulfid **9** zu einem Diastereomerengemisch im Verhältnis 23:77; bei Verbindung **10** war der Lösungsmittelleffekt deutlich stärker ausgeprägt (Diastereomerenverhältnis 6:94; vgl. Abbildung 25, mittig). Offensichtlich sind die Energiedifferenzen für die Bildung der unterschiedlichen Spezies sehr gering. Dies führt zu den beobachteten Unterschieden in der Reaktivität, welche stark von dem verwendeten Lösungsmittel abhängt. Um die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktionen zu untersuchen, wurden **9** und **10** auch bei $T = -78^\circ\text{C}$ in Toluol mit Methanol umgesetzt. Für die Reaktion des

Phosphinin-1-sulfide und ihre Reaktivität

Triphenylphosphininderivates ergab sich hierbei ein Diastereomerenverhältnis von 13:87; das *p*-tolyl-substituierte Phosphininsulfid **10** hingegen wurde nahezu quantitativ in das kinetische Diastereomerenprodukt ($\delta = 75.4$ ppm) von **14** umgewandelt (Verhältnis 2:98; vgl. Abbildung 25, unten). Trotz der selektiven Isolierung des kinetischen Produktes konnten leider keine Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, wodurch die absolute Konfiguration, *syn* oder *anti*, nicht eindeutig definiert werden konnte. In Abbildung 25 sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren für die Reaktion von **10** mit Methanol unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen exemplarisch zusammengetragen.

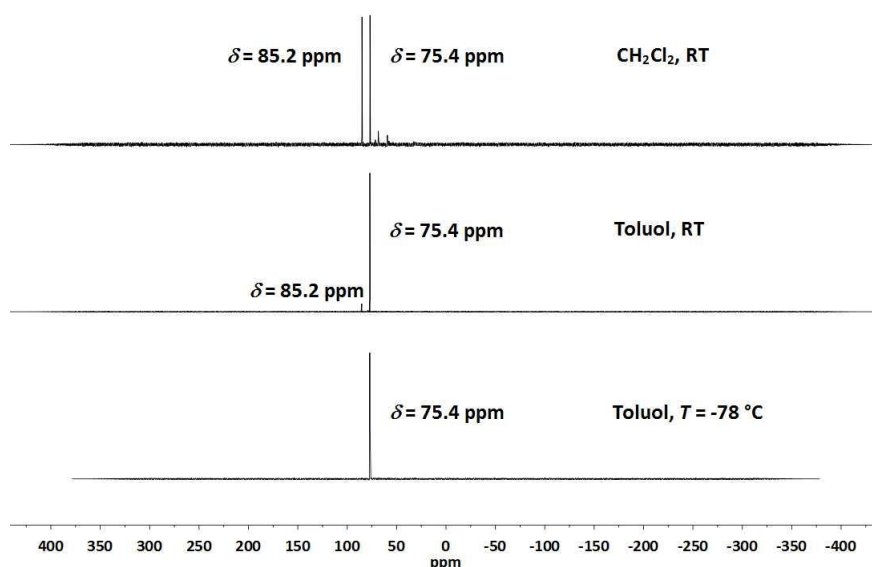


Abbildung 25: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktion von **10** mit Methanol: in Methylenchlorid bei RT (oben); in Toluol bei RT (mittig); in Toluol bei $T = -78$ °C (unten).

Anscheinend braucht die Reaktion von 2,4,6-Triarylphosphinin-1-sulfiden mit Methanol nicht mehr als eine stöchiometrische Menge an Alkohol. Beweise für eine stöchiometrische Reaktion lieferte die umgekehrte Reaktion. Denn die diastereomerenreine Verbindung **14** (kinetisches Produkt), welche in Lösung bei RT stabil ist, lässt sich durch Erhitzen auf $T = 70$ °C in C_6D_6 in das thermodynamische Produkt interkonvertieren. Der Isomerisierungsverlauf wurde mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt und ist in Abbildung 26 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich innerhalb von 30 h ein Gleichgewicht bei einem Verhältnis von 60:40 zugunsten des thermodynamischen Produktes einstellt. Daraus lässt sich schließen, dass die Reaktion reversibel ist und dass die energetische Barriere, um aus **14** ein Äquivalent **10** und Methanol zu bilden, bei $T = 70$ °C leicht

Kapitel 2

überwunden wird und das entstehende Methanol-Molekül anschließend wieder entweder in *syn*- oder *anti*-Manier an die P=C-Doppelbindung addieren kann.

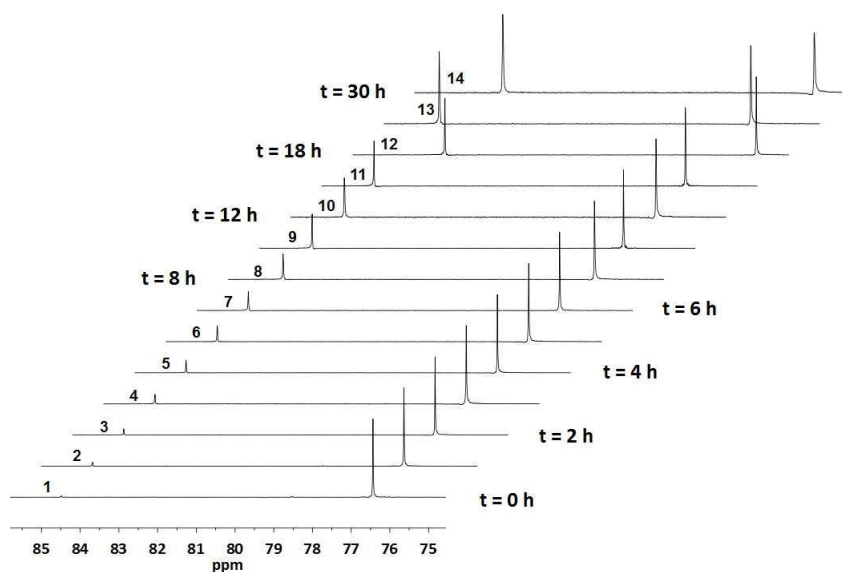


Abbildung 26: Zeitabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren für die Isomerisierung von **14**.

2.3.5 DFT-Analyse

Um die Beobachtungen der Additionsreaktion von Methanol mit **9** und **12** zu rationalisieren, wurden DFT-Berechnungen durchgeführt (Gaussian basierte Programme).^[123] Dafür wurden zwei klassische Funktionen (B3LYP und B3PW91) in Konjugation mit dem 6-31* Basissatz für alle Atome getestet. Die Lösungsmittelleffekte wurden mit der von MASERAS beschriebenen PCM-Methode (polarizable continuum model) untersucht.^[124] Die Ergebnisse mit der B3PW91-Funktion und dem gewählten Basissatz passten am besten zu den experimentellen Ergebnissen und werden folgend präsentiert. Die berechneten Spezies sind in Abbildung 27 dargestellt und die Ergebnisse in Tabelle 1 zusammengetragen.

Phosphinin-1-sulfide und ihre Reaktivität

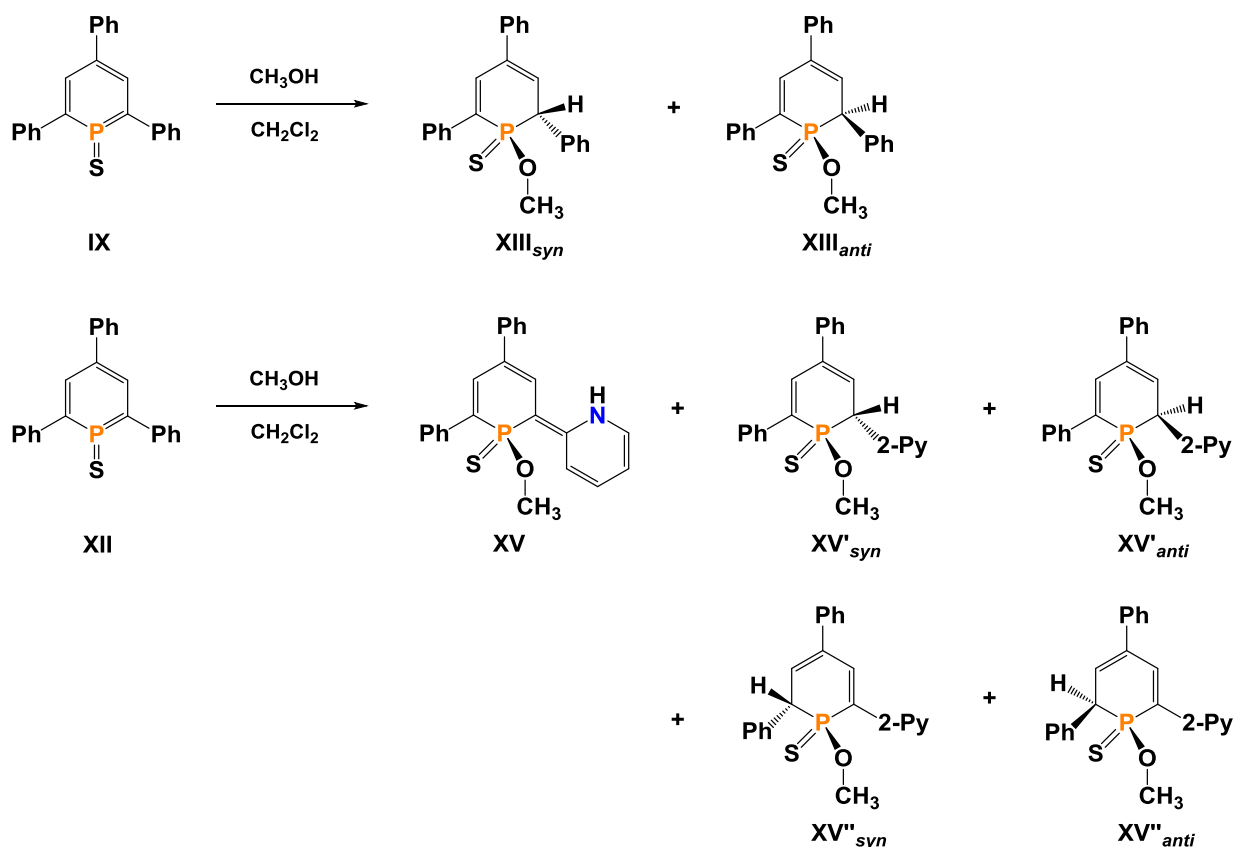


Abbildung 27: Die Reaktionen der DFT-Analyse.

Für die Reaktion zwischen Phosphininsulfid **IX** und Methanol wurden die Produkte **XIII_{syn}** und **XIII_{anti}** in Methylenchlorid als isoenergetisch (-2.98 kcal/mol) berechnet. Wenn nur die Lösungsmittelleffekte berücksichtigt werden, haben sie eine Energiedifferenz von 0.93 kcal/mol in Toluol (4.15 - 3.22 kcal/mol). Diese $\Delta\Delta G_{\text{PCM}} = 0.93$ kcal/mol korrespondieren zu einem Verhältnis von ca. fünf und sind damit im exzellenten Einklang mit dem in der NMR-Spektroskopie beobachteten Verhältnis von 23:77. In der Reaktion zwischen **12** und Methanol können fünf mögliche Verbindungen entstehen. In Methylenchlorid zeigen die Berechnungen, dass drei der Verbindungen (**XV**, **XV'_{syn}** und **XV''_{syn}**) nahezu isoenergetisch (-4.44, -4.36 und -4.21 kcal/mol) sind. Die zwei *anti*-Additionen sind als leicht weniger favorisiert berechnet (-3.36 und -2.80 kcal/mol).

In Toluol sind die Verbindungen **XV''_{anti}**, **XV'_{syn}** und **XV'_{anti}** isoenergetisch (-3.92/-3.93 kcal/mol) und gegenüber **XV''_{syn}** (-5.49 kcal/mol) um 1.56 kcal/mol weniger begünstigt. Das steht in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Verhältnissen der Diastereomeren **15'_{syn/anti}** und **15''_{syn/anti}**. Jedoch ist Verbindung **15** in dieser Reihe das am wenigsten favorisierte Produkt. Damit reproduzieren die Berechnungen leider nicht die experimentellen Beobachtungen, laut denen Verbindung **15** in Methylenchlorid um

Kapitel 2

2.5 kcal/mol stabiler als die anderen Verbindungen (ca. 90% Produkt **15**) und in Toluol ein wenig stabiler sein sollte (Hauptprodukt). Die Unterschiede bei den Berechnungen der Addition von Methanol an **12** lassen sich durch einen tiefer gehenden Blick auf die metrischen Parameter von **15** und **XV** erklären. Während die C(1)-C(6)-Bindungslänge für **XV** auf 1.412 Å berechnet wurde, beträgt sie in **15** 1.433(4) Å. Auch der dihedrale Winkel C(2)-C(1)-C(6)-N(1) beträgt in der Berechnung -13.7° und wurde zu -18.15° gemessen. Dies induziert, dass die berechnete Struktur eine coplanarere Anordnung der zwei Ringe und damit eine geringfügig stärkere Delokalisierung aufweist. Insgesamt zeigt dies, dass die Berechnungen die neutrale Form gegenüber der zwitterionischen Form überbewerten, wodurch es zu der unzufrieden stellenden Reproduktion des experimentellen Ergebnisses für Verbindung **XV** kommt.

Tabelle 1: DFT-Berechnungen [kcal/mol].

Produkt	CH ₂ Cl ₂ ΔG_{PCM}	Toluol ΔG_{PCM}
XIII _{syn}	-2.98	-3.22
XIII _{anti}	-2.98	-4.15
XV	-4.36	-2.37
XV' _{syn}	-4.21	-3.93
XV' _{anti}	-3.36	-3.92
XV'' _{syn}	-4.44	-5.49
XV'' _{anti}	-2.80	-3.93

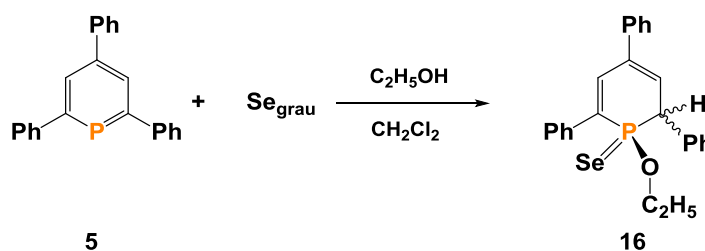
[a] Berechnungen: $G_{\text{PCM}} = G + E_{\text{PCM}} - E$; $\Delta G = G_{\text{Produkt}} - G_{\text{Reagent}} - G_{\text{MeOH}}$.

2.3.6 Phosphinin-1-selenide

Phosphininselenide sind in der Literatur noch gänzlich unbekannt. Versuche 2,4,6-Triarylphosphinine mit grauem Selen in siedendem Toluol umzusetzen, blieben erfolglos. Auch der Einsatz vom reaktiveren roten Selen führte zu keiner Produktbildung.

Phosphinin-1-sulfide und ihre Reaktivität

Analog zur Synthese der Phosphininsulfide sollte das pyridyl-substituierte Phosphinin **8** mit Selen zur Reaktion gebracht werden bzw. 2,4,6-Triphenylphosphinin **5** mit einem Zusatz an Pyridin. Jedoch zeigte sich auch in diesen Fällen keine Reaktion der Edukte. Interessanterweise konnte eine Reaktion nach Zusatz von Alkoholen zu einer Reaktionsmischung aus 2,4,6-Triphenylphosphinin und Selen in Toluol festgestellt werden. Hierbei bilden sich die zwei Diastereomere des 1,2-Additionsproduktes des Phosphininselenids **16** (Schema 15). Die Massenspektrometrische Untersuchung bestätigt dies zusätzlich. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum finden sich die Resonanzen bei $\delta = 87$ und 74 ppm mit Selenatelliten und Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{P,Se}} = 814$ und 800 Hz wieder (Abbildung 28, oben). Bemerkenswerterweise führt der Einsatz vom roten Selen selektiv zu dem weiter hochfeldverschobenen bzw. kinetischen Produkt (Abbildung 28, unten). Nach Filtration über Celite und Waschen mit Pentan wird **16** als reines Diastereomer erhalten.



Schema 15: Reaktion von **5** mit grauem Selen und Ethanol.

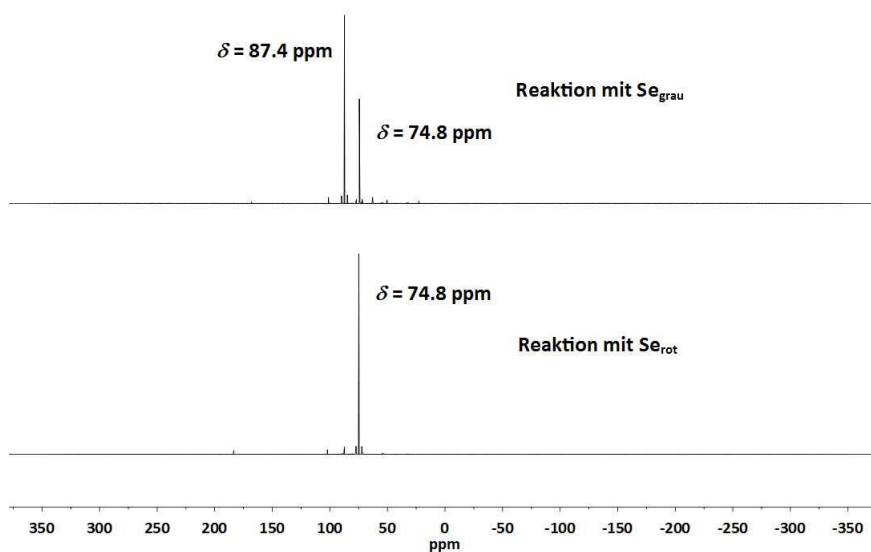


Abbildung 28: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **5** mit grauem (oben) und rotem (unten) Selen und Ethanol.

Kapitel 2

Leider konnten keine geeigneten Einkristalle dieser Verbindung für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden, wodurch die absolute Konfiguration des 1,2-Additionsproduktes **16** ungeklärt bleibt.

Aufgrund der Tatsache, dass im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **5** und Selen ohne Alkohol ausschließlich die Resonanz des 2,4,6-Triphenylphosphinins zu detektieren war, wurde **5** als Gegenprobe nur mit Methanol bzw. *iso*-Propanol in Toluol vermischt. Auch hier lässt sich anhand des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums keine Reaktion erkennen. Es scheint so, als wenn das Phosphininselenid zwar nicht NMR-spektroskopisch nachweisbar ist, jedoch mit Hilfe eines Alkohols am Phosphoratom aufgrund der hohen Stabilität des resultierenden Additionsproduktes eingefangen werden kann.

Um die Möglichkeit einer zwitterionischen Verbindung zu untersuchen, wurde das pyridyl-substituierte Phosphinin **8** mit Selen und Methanol in Toluol versetzt. Unglücklicherweise konnte auch nach Erhitzen der Reaktionslösung keine Umsetzung zum gewünschten Produkt beobachtet werden. Dafür sind im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine ganze Reihe Nebenprodukte sichtbar, wobei sich einige Resonanzen im erwarteten Bereich für die Diastereomere befinden. Aufgrund der Vielzahl an Resonanzen konnten jedoch keine Selensatelliten zugeordnet werden. Trotz der schlechten Löslichkeit von Selen in Methylenchlorid wurde die Reaktion auch in diesem Lösungsmittel durchgeführt. Während bei RT nur eine sehr langsame Umsetzung zu erkennen ist, findet in refluxierendem Methylenchlorid eine Umsetzung innerhalb weniger Stunden statt. Auch hier kommt es zur Bildung mehrerer Nebenprodukte, jedoch ist ein Hauptprodukt mit Selensatelliten bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 48$ ppm ($^1J_{\text{P,Se}} = 687$ Hz) deutlich sichtbar (Abbildung 29). Es ist sehr wahrscheinlich, dass es sich dabei um das zwitterionische Additionsprodukt **17** des Phosphininselenids mit Methanol handelt. Daraus lässt sich schließen, dass das pyridyl-substituierte Phosphinin **8** weniger reaktiv als Triphenylphosphinin **5** gegenüber Oxidation mit Selen ist, jedoch bei der richtigen Wahl des Lösungsmittels sich trotzdem umsetzen lässt.

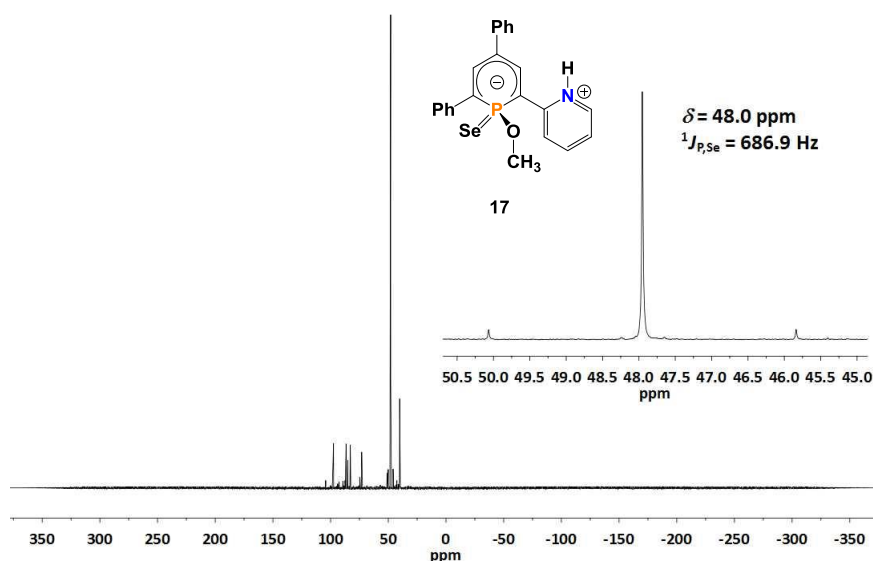
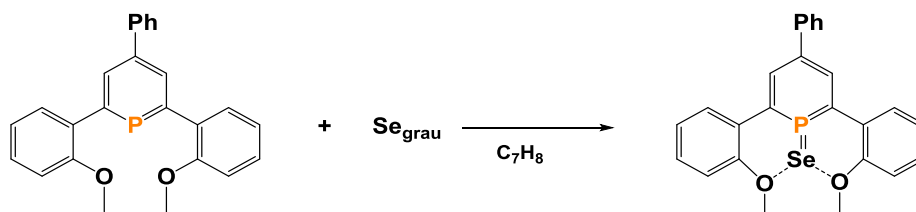


Abbildung 29: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **8** mit Se und MeOH in refluxierendem Methylenchlorid.

Um die Bildung eines stabilen Phosphininselenids intramolekular zu unterstützen, wurde ein methoxy-substituiertes 2,4,6-Triarylphosphinin mit Selen umgesetzt (Schema 16). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung lässt sich ein neues Signal bei $\delta = 140$ ppm mit Selenatelliten ($^1J_{\text{P,Se}} = 959$ Hz) erkennen (Abbildung 30).



Schema 16: Reaktion eines symmetrischen Methoxy-substituierten Phosphinins mit Selen.

Diese Resonanz liegt mit seiner chemischen Verschiebung im Bereich der Phosphininsulfide ($\delta \approx 145$ ppm, vgl. Abbildung 17) und könnte daher das gesuchte Phosphinin-1-selenid sein. Leider konnte diese Hypothese nicht mit zusätzlichen Indizien untermauert werden, da die Reaktion nur bis zu einer Produktbildung von 2% verläuft und das Phosphininselenid nicht isoliert werden konnte. Somit bleibt das Phosphinin-1-selenid vorerst weiter unentdeckt.

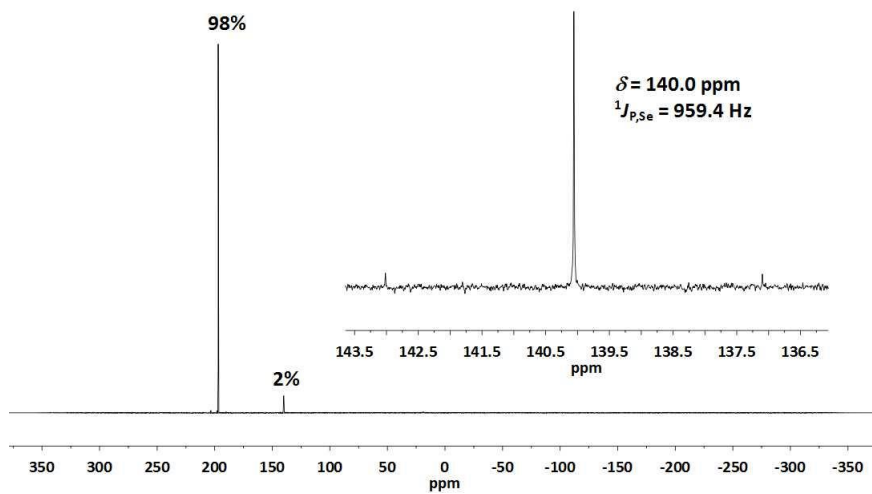


Abbildung 30: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung des methoxy-substituierten Phosphinins mit Selen.

2.4 Experimenteller Teil

2.4.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Die unter Schutzgasatmosphäre ausgeführten Reaktionen wurden unter Benutzung der SCHLENK-Techniken durchgeführt. Dazu werden die entsprechenden Glasgeräte evakuiert und ausgeheizt, bevor sie mit Argon befüllt werden. Das aus Gasflaschen stammende Argon wird bei $T = 110\text{ °C}$ mit Hilfe eines sogenannten BTS-Katalysators^[61], der aus hochdisperssem Kupfer besteht und auf einem inerten Träger aufgebracht ist, vom Restsauerstoff befreit. Zur Entfernung der Feuchtigkeit wird das Schutzgas anschließend durch Silicagel und Phosphorpentoxid geleitet und somit getrocknet.

Die Reaktionslösungen werden zur besseren Vermischung durch einen Magnetrührer mit Rührkern gerührt. Reaktionen, welche Temperaturen höher als Raumtemperatur benötigen, werden durch ein beheizbares Paraffinölbad mit Temperaturkontrolle erhitzt. Bei Reaktionsbedingungen unter $T = 0\text{ °C}$ dient ein mit flüssigem Stickstoff bzw. Trockeneis gekühltes Ethanolbad als Kühlung.

Weiterhin werden absolutierte Lösungsmittel verwendet. Diese werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre gehalten und mit einem Trocknungsmittel destilliert. Dabei dient Natrium bzw. Kalium/Benzophenon zur Trocknung von Ethern, THF und Dimethoxyethan, während Calciumhydrid oder Calciumoxid für Amine und Alkylhalogenide^[62] verwendet wird. Die Lösungsmittel Toluol, Methylenechlorid, Pentan, Ethanol und Acetonitril werden einem Solvent Purification System SPS-800 der Firma M. Braun entnommen.

2.4.2 Geräte und Messmethoden

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an den Geräten Bruker ECP 400 (400, 101 bzw. 162 MHz) und Bruker AC 500 (500 bzw. 126.0 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ in der ppm-Skala wurden relativ zu den ^1H -Signalen des restlichen nicht deuterierten Lösungsmittels bzw. relativ zu den ^{13}C -Signalen des deuterierten Lösungsmittels als interner Standard angegeben. Falls erforderlich erfolgte die Zuordnung der Signale mit Hilfe von

Kapitel 2

$^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ korrelierten HMQC- (*heteronuclear multiple quantum correlation*) und HMBC-Spektren (*heteronuclear multiple bond connectivities*). Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe des Programms *MestReNova*.

Massenspektrometrie

Die ESI-TOF-Massenspektrometrie wurde auf einem Agilent 6210 ESI-TOF Gerät der Firma Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA (5 mL/min, 4 kV, 15 psi) durchgeführt. Die ACIP^{+/-}-Massenspektrometrie wurde auf einem *expression-L CMS* von Advion bei niedriger Temperatur und niedriger Fragmentierung durchgeführt. Die in den Versuchen beschriebenen Spektren geben nur eine Auswahl der detektierten Ionen an und beziehen sich auf das Elementisotopomer mit der größten relativen Häufigkeit.

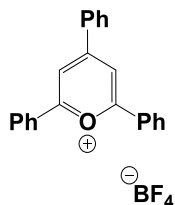
Elementaranalyse

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

Infrarotspektroskopie

Alle Infrarotspektren wurden mit einem Nicolet iS10 FTIR-ATR Spektrometer von Thermo Scientific im festen Zustand gemessen. Bei den Spektren wird nur eine Auswahl der Absorptionsbanden und die einzelnen Schwingungen als Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} angegeben. Diese werden zusätzlich als Valenzschwingung (ν) oder Deformationsschwingung (δ) charakterisiert. Die Intensität der Banden wird mit vs für *very strong* (sehr stark), s für *strong* (stark), m für *medium* (mittel), w für *weak* (schwach) und vw für *very weak* (sehr schwach) bezeichnet.

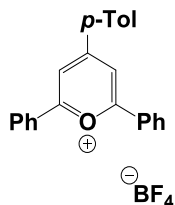
2.4.3 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat (1)^[55]



Chalkon (8.3 g, 40 mmol) und Acetophenon (2.4 mL, 20 mmol) werden in Dichlorethan (5.0 mL) vermischt und mit Tetrafluorborsäure-Etherat (3.3 mL, 24 mmol) versetzt. Anschließend wird auf $T = 70\text{ °C}$ erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Bei RT wird solange Diethylether zur Reaktionslösung gegeben, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Der gelbe Feststoff wird abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Dabei wird das Produkt als gelber Feststoff (3.3 g, 8.2 mmol, 41%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ /ppm = 8.71 (s, 2H, C₅H₂P), 8.45-8.41 (m, 4H, H_{ar}), 8.33-8.29 (m, 2H, H_{ar}), 7.89-7.83 (m, 3H, H_{ar}), 7.81-7.74 (m, 6H, H_{ar}).

2.4.4 2,6-Diphenyl-4-(*p*-tolyl)pyrylium-tetrafluoroborat (2)^[29,55,114]



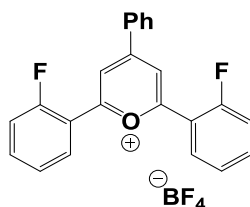
Acetophenon (10 mL, 83 mmol) und *p*-Tolylaldehyd (10 mL, 83 mmol) werden in Ethanol (300 mL) vermischt. Unter Kühlung wird Natriumhydroxid (10 g, 250 mmol) hinzugegeben und anschließend 20 h bei RT gerührt. Die orange Lösung mit gelben Niederschlag wird unter Kühlung mit 25%iger Salzsäure (60 mL) neutralisiert und mit Wasser (600 mL) versetzt bis die Niederschlagsbildung beendet ist. Der Feststoff wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Der gelbe Feststoff (18 g, 83 mmol, 96%) wird im Hochvakuum getrocknet. Das erhaltene Chalkon (18 g, 80 mmol) wird in DCE (40 mL) gelöst, mit Acetophenon (5.0 mL, 40 mmol) versetzt und auf $T = 70\text{ °C}$ erhitzt. Danach wird Tetrafluorborsäure-Etherat (6.5 mL, 47 mmol) hinzugegeben und über Nacht bei $T = 70\text{ °C}$ weitergerührt. Anschließend wird die Lösung auf RT abgekühlt, der gelbe Niederschlag von der roten Lösung abfiltriert und mit Diethylether

Kapitel 2

gewaschen. Das Filtrat wird auf Diethylether (200 mL) gegeben und nochmals filtriert. Nach Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt als neongelber Feststoff (8.4 g, 40 mmol, 52%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): $\delta/\text{ppm} = 8.94$ (s, 2H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}$), 8.48 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 4H, H_{ar}), 8.35 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 4H, H_{ar}), 7.85-7.72 (m, 4H, H_{ar}), 7.57 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2H, H_{ar}), 2.52 (s, 3H, CH_3).

2.4.5 2,6-Bis(2-fluorophenyl)-4-phenylpyrylium-tetrafluoroborat (3)^[55]

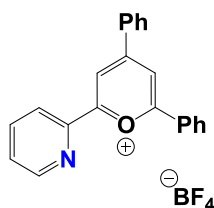


Benzaldehyd (2.1 mL, 21 mmol) und 2'-Fluoracetophenon (5.1 mL, 42 mmol) werden in DCE vorgelegt. Unter tropfenweiser Zugabe von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (5.8 mL, 42 mmol) färbt sich die Lösung dunkel und wird anschließend 5.5 h unter Rückfluss auf $T = 85$ °C erhitzt. Das Pyryliumsalz wird mit einem Überschuss Diethylether aus der erkalteten Lösung ausgefällt, über eine Glasfritte abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Es wird aus Methanol umkristallisiert und ein unter UV-Licht fluoreszierendes blassgelbes Pulver erhalten (2.7 g, 6.2 mmol, 30%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.75$ (s, 2H, H_{ar}), 8.29 (td, $J = 7.7$ Hz, 1.8 Hz, 2H, H_{ar}), 8.26-8.22 (m, 2H, H_{ar}), 7.93-7.84 (m, 3H, H_{ar}), 7.80-7.73 (m, 2H, H_{ar}), 7.60 (ddd, $J = 8.0$ Hz, 7.5 Hz, 1.1 Hz, 2H, H_{ar}), 7.53 (ddd, $J = 12.0$ Hz, 8.5 Hz, 1.0 Hz, 2H, H_{ar}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_3CN): $\delta/\text{ppm} = -110.1$ (ddt, $J = 9.4$ Hz, 5.2 Hz, 1.9 Hz, 2F), -151.7 (s, 1F), -151.8 (s, 3F).

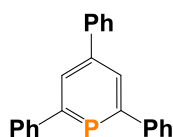
2.4.6 2-(2'-Pyridyl)-4,6-diphenylpyrylium-tetrafluoroborat (4)^[115]



In einem Mörser werden Chalkon (10 g, 48 mmol), 1-(2-Pyridinyl)ethanon (5.5 mL, 48 mmol) und NaOH (1.9 g, 48 mmol) miteinander für ca. 25 min verrieben, sodass eine gelborange, zähe Masse entsteht. Diese wird aus einem Gemisch aus EtOH/H₂O (2:1; 150 mL) umkristallisiert. Der hellgelbe Filterkuchen wird zweimal mit 10 mL EtOH gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt ist ein farbloser amorpher Feststoff (11 g, 34 mmol, 70%). Dieses Diketon (11 g, 34 mmol) und Chalkon (7.1 g, 34 mmol) werden mit Tetrafluorborsäure-Etherat (5.6 mL, 41 mmol) versetzt. Das gelbe Gemisch wird für 4.5 h auf $T = 70\text{ °C}$ erhitzt. Die orange Suspension wird anschließend mit 200 mL Et₂O gespült, die braune Lösung vom gelben Feststoff abdekantiert und das Rohprodukt in 150 mL MeOH umkristallisiert. Der Filterkuchen wird zweimal mit je 10 mL Et₂O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt ist ein gelber kristalliner Feststoff (10 g, 25 mmol, 75%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ /ppm = 9.31 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 9.15 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.98 (ddd, $J = 4.7, 1.7, 0.9$ Hz, 1H), 8.66 (dt, $J = 8.0, 1.0$ Hz, 1H), 8.64-8.40 (m, 4H), 8.25 (td, $J = 7.8, 1.7$ Hz, 1H), 7.96-7.85 (m, 2H), 7.85-7.73 (m, 6H).

2.4.7 2,4,6-Triphenylphosphinin (5)^[55,116]



Das Pyryliumsalz **1** (10 g, 26 mmol) wird in Acetonitril (40 mL) gelöst und Tris(trimethylsilyl)phosphan (14 mL, 52 mmol) hinzugegeben. Anschließend wird über Nacht bei $T = 90\text{ °C}$ gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Feststoff ohne Schutzgas

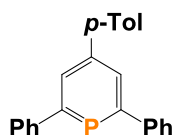
Kapitel 2

säulenchromatografisch (20 cm Silikagel; Hexan:Ethylacetat erst 1:0 (500 mL), später 19:1) aufgereinigt. Dazu wird der Feststoff in DCM gelöst und auf Silicagel (10 g) gezogen. Durch Waschen mit Pentan wird das reine Produkt als gelber Feststoff (5.3 g, 16 mmol, 63%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.18$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 5.9$ Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$), 7.76-7.66 (m, 5H, H_{ar}), 7.53-7.38 (m, 10H, H_{ar}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 184.0$.

2.4.8 2,6-Diphenyl-4-(*p*-tolyl)phosphinin (6)^[55,116]

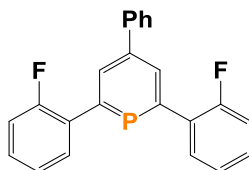


Das Pyryliumsalz **2** (8.0 g, 20 mmol) wird in Acetonitril (30 mL) gelöst und Tris(trimethylsilyl)phosphan (11 mL, 41 mmol) hinzugegeben. Anschließend wird über Nacht bei $T = 90$ °C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Feststoff ohne Schutzgas säulenchromatografisch (20 cm Silikagel; Hexan:Ethylacetat erst 1:0 (500 mL), später 19:1) aufgereinigt. Dazu wird der Feststoff in DCM gelöst und auf Silicagel (10 g) gezogen. Durch Waschen mit Pentan wird das reine Produkt als gelber Feststoff (4.4 g, 13 mmol, 65%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.18$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 5.8$ Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$), 7.75 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 4H, H_{ar}), 7.61 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 2H, H_{ar}), 7.50 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 3H, H_{ar}), 7.43 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 3H, H_{ar}), 7.32 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 2H, H_{ar}), 2.44 (s, 3H, CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 182.6$.

2.4.9 2,6-Bis(2-fluorophenyl)-4-phenylphosphinin (7)^[55]



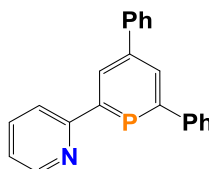
Das Pyryliumsalz **3** (2.5 g, 5.7 mmol) wird unter Argonatmosphäre in Acetonitril vorgelegt und tropfenweise mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (3.3 ml, 12 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich dunkelrot und wird bei $T = 95\text{ °C}$ für 4.5 h unter Rühren erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum von der erkalteten Lösung entfernt und es verbleibt ein schwarzer Feststoff. Das Rohprodukt wird säulenchromatografisch über Silicagel (20 cm Silicagel; Hexan:Ethylacetat erst 1:0 (500 mL), danach 19:1) gereinigt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und es wird ein dunkelgelber Feststoff erhalten. Nach der Umkristallisation aus heißem Acetonitril verbleibt ein orangener kristalliner Feststoff (0.7 g, 1.9 mmol, 33%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.22 (dd, $J = 5.8\text{ Hz}, 1.2\text{ Hz}$, 2H, H_{ar}), 7.68 (d, $J = 7.3\text{ Hz}$, 2H, H_{ar}), 7.59 (t, $J = 7.7\text{ Hz}$, 2H, H_{ar}), 7.49 (t, $J = 7.5\text{ Hz}$, 2H, H_{ar}), 7.45-7.35 (m, 3H, H_{ar}), 7.24 (dd, $J = 20.2\text{ Hz}, 11.2\text{ Hz}$, 4H, H_{ar}).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ /ppm = -117.1 (m).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 195.1 (t, $^3J_{P,F} = 24.3\text{ Hz}$).

2.4.10 2-(2'-Pyridyl)-4,6-diphenylphosphinin (8)^[115]



Das Pyryliumsalz **4** (5.0 g, 13 mmol) wird in Acetonitril (20 mL) gelöst und Tris(trimethylsilyl)phosphan (7.0 mL, 26 mmol) hinzugegossen. Anschließend wird über Nacht bei $T = 90\text{ °C}$ gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf RT abgekühlt, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Feststoff säulenchromatografisch (20 cm Silicagel;

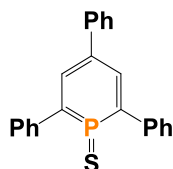
Kapitel 2

Hexan:Ethylacetat erst 1:0 (500 mL), später 19:1) aufgereinigt. Dazu wird der Feststoff in DCM gelöst und auf Silicagel (10 g) gezogen. Durch Waschen mit Pentan wird das reine Produkt als gelber Feststoff (1.7 g, 5.0 mmol, 39%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 9.10 (dd, J = 5.7 Hz, 1.4 Hz, 1H), 8.55 (m, 1H), 8.10 (dd, J = 5.7 Hz, 1.4 Hz, 1H), 7.85-7.84 (m, 1H), 7.64-7.62 (m, 1H), 7.47-7.46 (m, 1H), 7.21-7.08 (m, 8H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 189.0.

2.4.11 2,4,6-Triphenylphosphinin-1-sulfid (9)^[113]



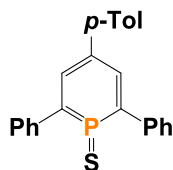
Das Phosphinin **5** (107 mg, 0.31 mmol) wird mit einem leichten Überschuss an elementarem Schwefel (13.0 mg, 0.36 mmol) und einigen Tropfen Pyridin in Toluol (5 mL) gelöst und für 2 d bei $T = 100$ °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt als gelber Feststoff (95.0 mg, 0.24 mmol, 81%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 8.07 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 35.1$ Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$), 7.75-7.72 (m, 2H, H_{ar}), 7.59-7.55 (m, 3H, H_{ar}), 7.52-7.47 (m, 4H, H_{ar}), 7.46-7.41 (m, 4H, H_{ar}), 7.39-7.37 (m, 2H, H_{ar}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 142.9, 142.3, 141.4 (d, $J_{\text{C,P}} = 5.9$ Hz), 139.4 (d, $J_{\text{C,P}} = 5.4$ Hz), 137.5 (d, $J_{\text{C,P}} = 6.1$ Hz), 133.6 (d, $J_{\text{C,P}} = 29.1$ Hz), 130.1 (d, $J_{\text{C,P}} = 9.5$ Hz), 129.6, 129.1, 129.0, 127.7.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 145.5.

2.4.12 2,6-Diphenyl-4-(*p*-tolyl)phosphinin-1-sulfid (10)^[113]



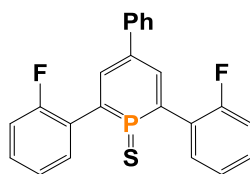
Das Phosphinin **6** (396 mg, 1.21 mmol) wird mit einem leichten Überschuss an elementarem Schwefel (40.0 mg, 1.40 mmol) und einigen Tropfen Pyridin in Toluol (10 mL) gelöst und für 2 d bei $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt als gelber Feststoff (350 mg, 1.10 mmol, 79%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 8.05$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 35.4$ Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$), 7.74-7.67 (m, 4H, H_{ar}), 7.48-7.39 (m, 8H, H_{ar}), 7.28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 2H, H_{ar}), 2.39 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 142.9, 142.3, 139.2, 138.5$ (d, $J_{\text{C,P}} = 6.2$ Hz), 137.5 (d, $J_{\text{C,P}} = 5.6$ Hz), 133.5 (d, $J_{\text{C,P}} = 30.1$ Hz), 130.3, 130.1, 129.1, 128.9, 127.5, 21.4.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 144.5$.

2.4.13 2,6-Bis(2-fluorophenyl)-4-phenylphosphinin-1-sulfid (11)



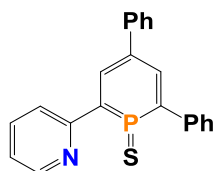
Das Phosphinin **7** (100 mg, 0.28 mmol) wird mit einem leichten Überschuss an elementarem Schwefel (11.2 mg, 0.33 mmol) und einigen Tropfen Pyridin in Toluol (0.6 mL) gelöst und für 2 d bei $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt als gelber Feststoff (100 mg, 26.3 mmol, 92%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 8.53$ (d, $J = 5.5$ Hz, 1H, H_{ar}), 8.08 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 35.4$ Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$), 7.67-7.53 (m, 1H, H_{ar}), 7.52-7.22 (m, 7H, H_{ar}), 7.21-6.90 (m, 4H, H_{ar}).

Kapitel 2

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 148.5$ (t, $^4J_{\text{P,F}} = 4.2$ Hz).

2.4.14 2-(2'-Pyridyl)-4,6-diphenylphosphinin-1-sulfid (12)^[113]



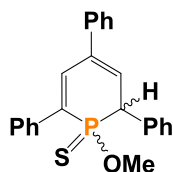
Das Phosphinin **8** (50.0 mg, 0.15 mmol) wird mit einem leichten Überschuss an elementarem Schwefel (5.90 mg, 0.18 mmol) und einigen Tropfen Pyridin in Toluol (0.6 mL) gelöst und für 2 d bei $T = 100$ °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt als braungelber Feststoff (38.2 mg, 0.11 mmol, 70%) erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 8.96$ (dd, $J_{\text{H,P}} = 34.7$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, 1H), 8.62 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H), 8.56 (d, $J_{\text{H,H}} = 3.9$ Hz, 1H), 7.72 (dd, $J_{\text{H,P}} = 35.3$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, 1H), 7.55 (d, $J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 1H), 7.29 (d, $J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 2H), 7.26-7.10 (m, 7H), 6.67-6.62 (m, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 154.4$ (d, $J_{\text{C,P}} = 7.1$ Hz), 150.6, 141.4, 140.5, 139.5, 138.5, 137.3, 136.8, 130.2 (d, $J_{\text{C,P}} = 6.7$ Hz), 129.5, 129.1, 129.0, 128.7, 128.2, 127.7, 125.8, 125.3, 123.4.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 144.4$.

2.4.15 1-Methoxy-2,4,6-triphenyl-1,2-dihydrophosphinin-1-sulfid (13)



2,4,6-Triphenylphosphinin-1-sulfid **9** (36 mg, 0.1 mmol) wird in Methylenchlorid (3 mL) bzw. Toluol (3 mL) gelöst und mit Methanol bei RT bzw. $T = -78$ °C versetzt. Nach Rühren für

Phosphinin-1-sulfide und ihre Reaktivität

15 min wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Trocknen im Hochvakuum ergibt das Produkt als gelben Feststoff (37 mg, 0.1 mmol, 96%).

Kinetisches Produkt:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 7.72-7.68 (m, 2H), 7.58-7.54 (m, 2H), 7.49-7.33 (m, 8H), 7.28-7.24 (m, 2H), 7.12 (dd, ³J_{H,P} = 35.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1H), 6.47 (ddd, ³J_{H,P} = 21.7 Hz, ³J_{H,H} = 4.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1H), 4.51 (dd, ²J_{H,P} = 19.0 Hz, ³J_{H,H} = 4.0 Hz, 1H), 3.29 (d, ³J_{H,P} = 13.6 Hz, 3H, OCH₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 76.9.

Thermodynamisches Produkt:

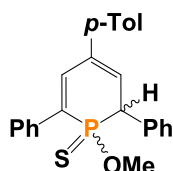
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 7.72-7.68 (m, 2H), 7.58-7.54 (m, 2H), 7.49-7.33 (m, 8H), 7.28-7.24 (m, 2H), 6.98 (dd, ³J_{H,P} = 35.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H), 6.40 (ddd, ³J_{H,P} = 19.9 Hz, ³J_{H,H} = 3.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1H), 4.82 (dd, ²J_{H,P} = 27.9 Hz, ³J_{H,H} = 3.5 Hz, 1H), 3.48 (d, ³J_{H,P} = 13.8 Hz, 3H, OCH₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 85.1.

ESI-TOF (*m/z*): 389.1089 g/mol (berechnet: 389.1123 g/mol) [M+H]⁺.

2.4.16 1-Methoxy-2,6-diphenyl-4-(*p*-tolyl)-1,2-dihydrophosphinin-1-sulfid

(14)



2,6-Diphenyl-4-(*p*-tolyl)phosphininsulfid **10** (37 mg, 0.1 mmol) wird in Methylenchlorid (3 mL) bzw. Toluol (3 mL) gelöst und mit Methanol bei RT bzw. $T = -78$ °C versetzt. Nach Rühren für 15 min wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand

Kapitel 2

mit Pentan gewaschen. Trocknen am Hochvakuum ergibt das Produkt als blassgelben Feststoff (36 mg, 0.09 mmol, 91%).

Kinetisches Produkt:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 7.63-7.59 (m, 2H), 7.53-7.49 (m, 2H), 7.47-7.39 (m, 8H), 7.25 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.16 (dd, $^3J_{H,P}$ = 35.4 Hz, $^4J_{H,H}$ = 1.8 Hz, 1H), 6.48 (ddd, $^3J_{H,P}$ = 21.7 Hz, $^3J_{H,H}$ = 4.0 Hz, $^4J_{H,H}$ = 1.8 Hz, 1H), 4.55 (dd, $^2J_{H,P}$ = 19.0 Hz, $^3J_{H,H}$ = 4.0 Hz, 1H), 3.33 (d, $^3J_{H,P}$ = 13.6 Hz, 3H, OCH₃), 2.43 (s, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 138.1, 137.7 (d, $J_{C,P}$ = 2.7 Hz), 137.7 (d, $J_{C,P}$ = 2.8 Hz), 137.6 (d, $J_{C,P}$ = 2.8 Hz), 136.9 (d, $J_{C,P}$ = 6.7 Hz), 136.6 (d, $J_{C,P}$ = 17.8 Hz), 135.2 (d, $J_{C,P}$ = 94.0 Hz), 134.1 (d, $J_{C,P}$ = 9.7 Hz), 129.9 (d, $J_{C,P}$ = 4.8 Hz), 129.5, 128.7 (d, $J_{C,P}$ = 2.8 Hz), 128.4, 128.4, 128.3, 128.1 (d, $J_{C,P}$ = 2.8 Hz), 128.0 (d, $J_{C,P}$ = 3.1 Hz), 126.3, 53.8 (d, $^2J_{C,P}$ = 67.3 Hz, OCH₃), 21.3 (CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 75.4.

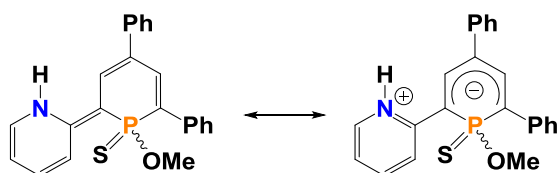
Thermodynamisches Produkt:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 7.63-7.59 (m, 2H), 7.53-7.49 (m, 2H), 7.47-7.39 (m, 8H), 7.18 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 6.97 (dd, $^3J_{H,P}$ = 35.7 Hz, $^4J_{H,H}$ = 1.7 Hz, 1H), 6.36 (ddd, $^3J_{H,P}$ = 19.6 Hz, $^3J_{H,H}$ = 3.5 Hz, $^4J_{H,H}$ = 1.7 Hz, 1H), 4.81 (dd, $^2J_{H,P}$ = 27.7 Hz, $^3J_{H,H}$ = 3.6 Hz, 1H), 3.48 (d, $^3J_{H,P}$ = 13.8 Hz, 3H, OCH₃), 2.37 (s, 3H, CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 85.2.

ESI-TOF (m/z): 403.1296 g/mol (berechnet: 403.1280 g/mol) [M+H]⁺.

2.4.17 1-Methoxy-2-(2'-pyridyl)-4,6-diphenyl-1,2-dihydrophosphinin-1-sulfid (15)



2-(2'-Pyridyl)-4,6-diphenylphosphinin-1-sulfid **12** (38 mg, 0.1 mmol) wird in 3 mL Methylenchlorid (explizit zwitterionische Spezies) bzw. 3 mL Toluol (alle Isomere) gelöst und bei RT bzw. $T = -78\text{ °C}$ mit einem Äquivalent Methanol versetzt. Nach 15 min Rühren wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der gelb-braune Feststoff mit Pentan gewaschen. Trocknen im Hochvakuum resultiert in 37 mg (0.1 mmol, 92%) des Produktes als gelb-brauner Feststoff.

Zwitterionische Spezies:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 7.76$ (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 7.70-7.65 (m, 1H), 7.65-7.60 (m, 2H), 7.59 (s, 1H), 7.52 (dd, $J = 8.3$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.48 (dd, $J = 7.3$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 2H), 7.43-7.29 (m, 6H), 7.20 (t, $J = 6.7$ Hz, 1H), 6.72 (t, $J = 6.7$ Hz, 1H), 3.36 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 14.2$ Hz, 3H, OCH_3).

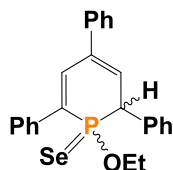
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 156.0$ (d, $J_{\text{C,P}} = 5.7$ Hz), 142.9, 139.6 (d, $J_{\text{C,P}} = 2.6$ Hz), 139.5, 138.3 (d, $J_{\text{C,P}} = 9.5$ Hz), 134.8, 129.1, 129.0, 128.7, 128.3, 128.0, 127.0, 126.6, 125.6, 125.5, 120.4 (d, $J_{\text{C,P}} = 7.4$ Hz), 113.1, 52.4 (d, $J_{\text{C,P}} = 7.9$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 61.0$.

Andere Isomere:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 84.9, 82.5, 76.3, 75.2$.

2.4.18 1-Ethoxy-2,4,6-triphenyl-1,2-dihydrophosphinin-1-selenid (16)

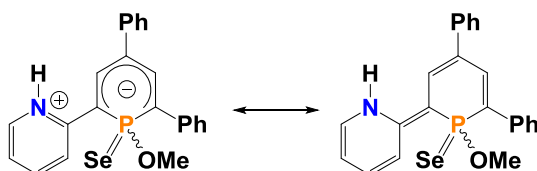


2,4,6-Triphenylphosphinin **5** (32 mg, 0.1 mmol) wird in Toluol gelöst und mit roten Selen versetzt. Zu dieser Suspension werden einige Tropfen Ethanol hinzugegeben und 1 d gerührt. Das überschüssige Selen wird über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Der gelbe Feststoff wird mit wenig Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 87.4$ (s_{sat} , $^1J_{\text{P,Se}} = 814.1$ Hz), 74.4 (s_{sat} , $^1J_{\text{P,Se}} = 799.9$ Hz).

EI (m/z): 451.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2.4.19 1-Methoxy-2-(2'-pyridyl)-4,6-diphenyl-1,2-dihydrophosphinin-1-selenid (17)



2-(2'-Pyridyl)-4,6-diphenylphosphinin **8** (32 mg, 0.1 mmol) wird in Methylenchlorid (0.5 mL) gelöst und mit Selen (10 mg, 0.1 mmol) versetzt. Zu dieser Suspension werden einige Tropfen Methanol hinzugegeben und 1 d bei $T = 50$ °C gerührt. Dabei verfärbt sich die gelbe Reaktionslösung violett.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 48.0$ (s_{sat} , $^1J_{\text{P,Se}} = 685.7$ Hz).

2.5 Literatur

- [101] J. M. Alcaraz, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 508-509.
- [102] a) D. G. Holah, A. N. Hughes, K. L. Knudsen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 493-495; b) S. Holand, J. M. Alcaraz, L. Ricard, F. Mathey, *Heteroatom. Chem.* **1990**, *1*, 37-42.
- [103] A. Moores, T. Cantat, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1493-1498.
- [104] D. S. Shobe, *J. Phys. Chem. A.* **2005**, *109*, 9118-9122.
- [105] a) C. Müller, D. Vogt, *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 1127-1143; b) C. Müller, L. E. E. Broeckx, I. de Krom, J. J. M. Weemers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 187-202; c) 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.
- [106] C. Müller, L. Guarrotxena-Lopéz, H. Kooijman, A. L. Spek, D. Vogt, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2017-2020.
- [107] J. M. Alcaraz, E. Deschamps, F. Mathey, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1984**, *19*, 45.
- [108] B. Breit, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *143*, 143-154.
- [109] a) P. Le Floch, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10665-10670; b) K. Waschbüsch, P. Le Floch, F. Mathey, *Organometallics* **1996**, *15*, 1597-1603; c) P. Le Floch, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 667-669; d) C. Müller, Z. Freixa, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **2008**, *27*, 834-838.
- [110] A. Loibl, I. de Krom, E. A. Pidko, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8842-8844.
- [111] M. Bruce, G. Meissner, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1719-1726.
- [112] I. de Krom, L. E. E. Broeckx, M. Lutz, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3676-3684.

Kapitel 2

- [113] G. Pfeifer, P. Ribagnac, X.-F. Le Goff, J. Wiecko, N. Mézailles, C. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 240–249.
- [114] G. Romanelli, G. Pasquale, Á. Sathicq, H. Thomas, J. Autino, P. Vázquez, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2011**, 340, 24–32.
- [115] A. Loibl, I. de Krom, E. A. Pidko, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Chem. Comm.* **2014**, 50, 8842–8844.
- [116] K. Dimroth, *Top. Curr. Chem.* **1973**, 38, 20–21.
- [117] P. D. Bartlett, G. Meguarian, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 3710–3715.
- [118] J.-M. Alcaraz, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 508–509.
- [119] Die Einkristalle wurden von P. Ribagnac erhalten.
- [120] A. Moores, L. Ricard, P. Le Floch, N. Mézailles, *Organometallics* **2003**, 22, 1960–1966.
- [121] J.-M. Alcaraz, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4689–4692.
- [122] P. Le Floch, D. Carmichael, F. Mathey, *Organometallics* **1991**, 10, 2432–2436.
- [123] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [124] a) G. Scalmani, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 114110; b) A. A. C. Braga, G. Ujaque, F. Maseras, *Organometallics* **2006**, 25, 3647–3658.

[125] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.

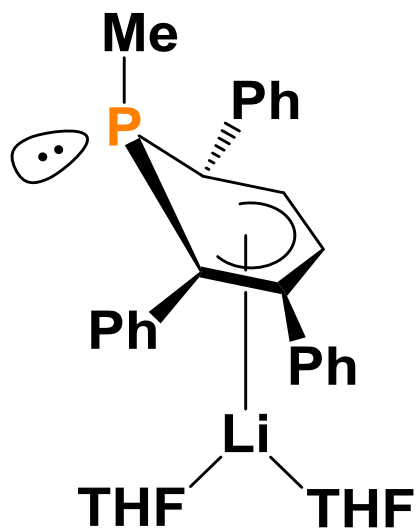
[126] A. L. Spek, *Acta Cryst.* **2009**, *D65*, 148–155.

Kapitel 3

λ^4 -Phosphinine

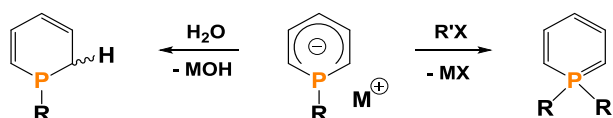
Reaktivität gegenüber den Chalkogenen

Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur



3.1 λ^4 -Phosphinine

Die Ladungsverteilung in Phosphininen und Pyridinen ist durch die Unterschiede in den Elektronegativitäten von Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor (Pauling Elektronegativitäten: 2.5 für Kohlenstoff, 3.0 für Stickstoff und 2.2 für Phosphor)^[127] entgegengesetzt. Daher wirkt das Stickstoffatom in Pyridinen als Nukleophil, wohingegen Phosphinine über das Phosphoratom in der Regel elektrophil wirken.^[127] Aus diesem Grund können starke Nukleophile wie Grignard-Reagenzien und Organolithium-Verbindungen Phosphinine am Phosphoratom alkylieren und arylieren und damit die sogenannten λ^4 -Phosphinine bilden. MÄRKL *et al.* konnten als erste λ^4 -1-Alkyl- und λ^4 -1-Arylphosphinine synthetisieren und untersuchten ihre Reaktivität gegenüber Wasser und organischen Halogeniden.^[3-5] Die daraus resultierenden 1-Alkyl- bzw. 1-Arylphosphinine und 1,1-disubstituierten Phosphinine sind in Schema 17 dargestellt.



Schema 17: Allgemeine Struktur der λ^4 -Phosphinine und ihre Reaktivität gegenüber Wasser und organischen Halogenverbindungen.

ASHE III untersuchte wenig später die Reaktion von Methyllithium mit dem unsubstituierten Phosphinin.^[132] Aus der Analyse der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten geht hervor, dass die Kohlenstoffatome und Protonen in 2-, 4-, und 6-Position abgeschirmt sind als jene in 3- und 5-Position sind. Daraus erschließt sich, dass die Struktur **W₂** aus Abbildung 31 der Realität näher kommt als Struktur **W₁** und die Situation dieser Anionen mit größerer Elektronendichte an 2-, 4-, und 6-Position besser beschreibt. Nichtsdestotrotz hat sich der Name λ^4 -Phosphinine in der Literatur durchgesetzt, da hierdurch eine einfachere Differenzierung zu den $\lambda^3\sigma^2$ - und $\lambda^5\sigma^4$ -Phosphininen gegeben ist. Des Weiteren ähnelt die chemische Verschiebung der Kohlenstoffe und Protonen in 3- und 5-Positionen der anionischen Struktur sehr stark denen der entsprechenden konjugierten Säure nach Reaktion mit Wasser (Abbildung 31, **X**). Folglich ist das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms nicht an der Delokalisation des π -Systems beteiligt.^[132]

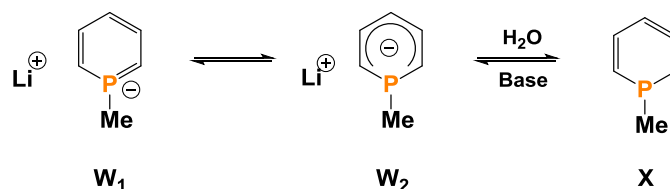


Abbildung 31: Tautomerie des 1-Methylphosphacyclohexadien-Anions und seine protonierte Form.

Die erste kristallographische Darstellung eines λ^4 -Phosphinins gelang LE FLOCH *et al.* 2003. In der Molekülstruktur ist das Lithium-Kation η^5 -koordiniert, während das Phosphoratom stark pyramidalisiert ist und aus der Ebene der fünf Kohlenstoffatome des Heterocyclus zeigt (Abbildung 32).^[133]

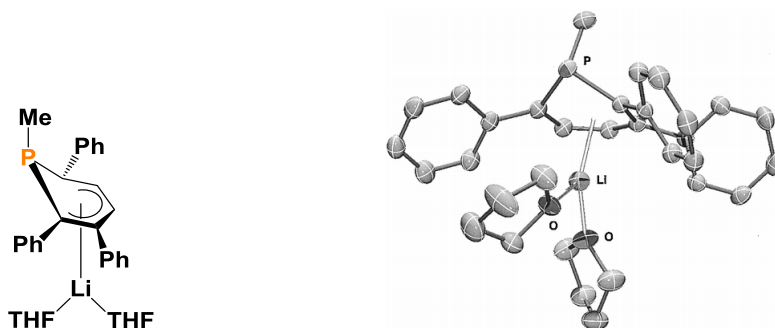


Abbildung 32: Schematische Struktur (links) und Molekülstruktur im Einkristall (rechts) von 1-Methyl-2,5,6-triphenylphosphacyclohexadienylithium.

Durch Reaktionen mit interessanten und sterisch anspruchsvollen Organolithium-Reagenzien lässt sich eine ganze Reihe anionischer Phosphinine synthetisieren. Dabei können unter anderem auch enantiomerenreine Organolithium-Reagenzien eingesetzt werden, wodurch chirale λ^4 -Phosphininderivate entstehen.^[134] Auf diese Weise lassen sich die sterischen und elektronischen Eigenschaften dieser sp^3 -hybridisierten Phosphorliganden leicht variieren und für katalytische Prozesse anpassen. Dafür stehen mehrere Koordinationsmodi zur Verfügung (Abbildung 33). Zum Einen können Metallzentren über das delokalisierte π -System des Heterocyclus mit einer Haptizität zwischen $\eta = 2-5$ koordiniert werden. Zum Anderen können Metallzentren über das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms mittels σ -Koordination komplexiert werden. Auch eine Kombination aus beiden Varianten ist möglich.

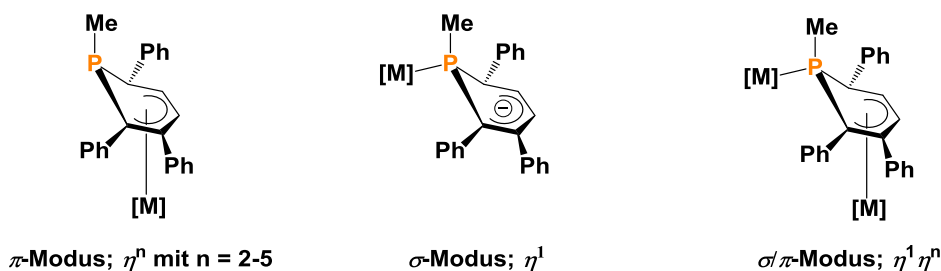


Abbildung 33: Mögliche Koordinationsmodi der λ^4 -Phosphinine.

MÄRKL synthetisierte ausgehend von FeCl_2 und 1-Methyl- oder 1-Phenyl-2,4,6-triphenylphosphacyclohexadienlithium ferrocenartige Verbindungen wie **Y** (Abbildung 34).^[135] DIMROTH *et al.* untersuchten diese Verbindungen detaillierter und zeigten ihre ferrocenartige Struktur und ihre Löslichkeit in Wasser trotz ihrer hydrophoben Substituenten.^[136] Das 4-*tert*-Butyl-Analogon wurde später von MASSA *et al.* strukturell charakterisiert. Die Molekülstruktur im Einkristall zeigt eine gauche-überlagerte Konformation, wobei zwei Phosphininringe über jeweils fünf Kohlenstoffatome in η^5 -Weise das Eisen koordinieren. Die Fe-C-Bindungslängen betragen ca. 2.16 Å und die Fe-P-Abstände ca. 2.91 Å. Alle C-C-Bindungslängen im fast planaren Teil des Heterocyclus sind annähernd gleich lang mit Werten von ca. 1.41 Å.^[137]

Ein η^5 -koordinierter Rhodium Komplex **Z** wurde von LE FLOCH beschrieben. Dieser konnte als Katalysator in der Hydroformylierung von Styrol und Cyclohexen eingesetzt werden und erzielte dabei hohe Umsetzungen und TOFs unter milden Bedingungen mit niedrigen Katalysatormengen. Zusätzlich wurde eine hohe Regioselektivität von 93:7 zugunsten des verzweigten Isomers erreicht. Des Weiteren katalysierte dieser Komplex die Umsetzung von 2,3-Dimethyl-2-buten zu 3,4-Dimethylpentanal durch einen Tandem-Isomerisierungs/-hydroformylierungsprozess.^[138] Eine η^2 -Koordination wurde in Pd- und Pt-Komplexen **AA** beobachtet, in denen das Metallfragment $[\text{MCl}(\text{PPh}_3)]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) durch die P-C-Doppelbindung koordiniert wird (Abbildung 34).^[139]

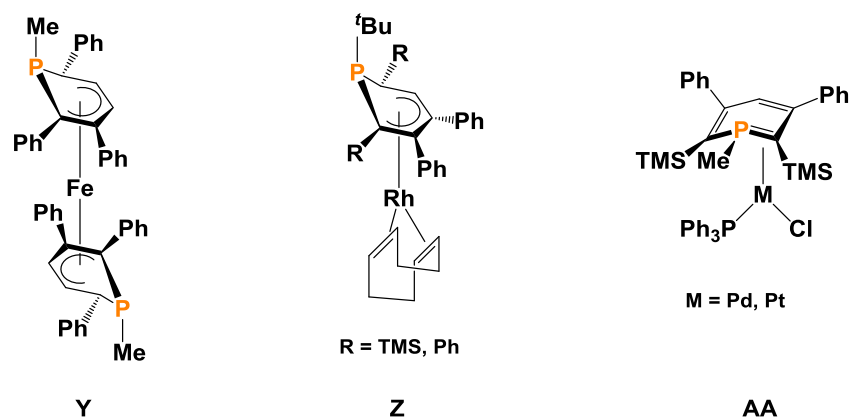


Abbildung 34: Ausgewählte λ^4 -Phosphinin-Komplexe.

Wenig später berichtete die selbe Gruppe von einem λ^3 -Phosphinin **AB** (Abbildung 35), welches zwei Phosphansulfid-Gruppen an den C_α -Atomen trägt (SPS).^[140] Durch Reaktion mit $[\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2]$ kommt es zu einem intermolekularen Angriff des Chlorids an das elektrophile Phosphoratom, wodurch das korrespondierende λ^4 -Phosphinin-Anion an das Metallfragment koordiniert. Dieser Komplex kann anschließend mit Methanol umgesetzt werden **AC** (Abbildung 35).^[141]

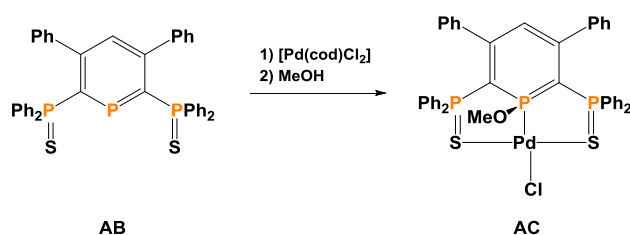


Abbildung 35: SPS- λ^4 -Phosphinin-Pd-Komplex.

Hetero-Donor-funktionalisierte SPS- λ^4 -Phosphinine können ebenfalls direkt synthetisiert werden und über das Elektronenpaar des Phosphoratoms und nicht über das π -System koordiniert sein. Beispiele hierfür sind in Abbildung 36 dargestellt.^[16,17] Eine interessante Eigenschaft dieser SPS-Anionen ist ihre Flexibilität, verschiedene Geometrien in Metallkomplexen zu stabilisieren. Von tetraedrisch und quadratisch planar bis hin zu trigonal bipyramidal und oktaedrisch können Metallkomplexe in der Literatur gefunden werden.^[144]

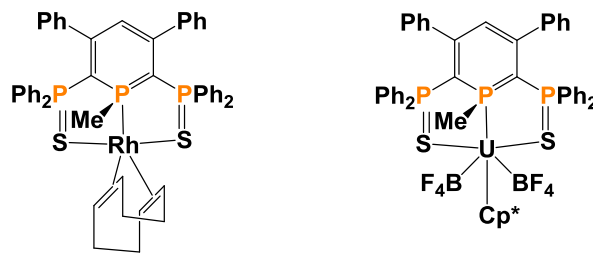


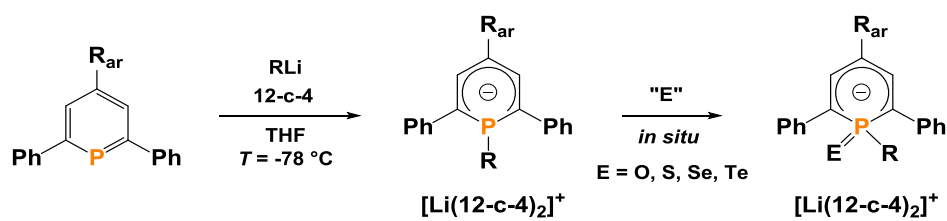
Abbildung 36: Weitere SPS- λ^4 -Phosphinin-Komplexe.

Zweizählige P,S-Phosphinin-Anionen finden sich ebenfalls in der Literatur. Zum Einen wurde von einem *tert*-Butyl-substituierten λ^4 -Phosphinin berichtet, welches durch Umsetzung mit $[\text{PdCl}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ einen Komplex bildet.^[145] Dieser ließ sich als Katalysator in Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen einsetzen. Dabei konnte die Reaktion von Arylbromiden mit Pinakolboranen zu Arylboronestern mit TONs bis zu 799.000 realisiert werden. Zum Anderen konnte ein Me-P,S-zweizähliges Phosphinin-Anion an ein Rutheniumzentrum koordiniert werden. Dieser Komplex zeigte als Katalysator bei Hydrierungsreaktionen von Ketonen akzeptable Umsetzungen mit TONs bis zu 200, wenngleich die Reaktionszeit lang war.^[145]

Abgesehen von den Koordinationseigenschaften von λ^4 -Phosphinen wurden weitere Reaktionsstudien an diesen Heterocyclen bisher nicht in der Literatur beschrieben. Aus diesem Grund wurde ihre Oxidierbarkeit im Folgenden näher untersucht.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

Zur Untersuchung der Reaktivität von λ^4 -Phosphininen wurden diese mit den Chalkogenen Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur zur Reaktion gebracht und oxidiert. Diese Oxidationsprodukte wurden strukturell charakterisiert und ihre Koordinationseigenschaften über das π -System untersucht. Als Ausgangsverbindungen der Synthesen dienten das 2,4,6-Triphenylphosphinin **5** und das 2,6-Diphenyl-4-(*p*-tolyl)phosphinin **6**, welche mit den Organolithium-Verbindungen Methyllithium, Phenyllithium und *n*-Butyllithium in die korrespondierenden λ^4 -Phosphinine überführt und anschließend *in situ* mit den entsprechenden Chalkogen-Reagenzien umgesetzt wurden (vgl. Schema 18). Zur Stabilisierung der Verbindung bzw. des Lithium-Kations wurde zusätzlich Kronenether (12-c-4) hinzugegeben.



Schema 18: Allgemeine Synthese der λ^4 -Phosphinine und ihrer Oxidationsprodukte.

3.2.1 Oxidation der λ^4 -Phosphinine mit Sauerstoff

Zur Darstellung der Oxidationsprodukte der λ^4 -Phosphinine mit Sauerstoff musste zunächst eine gute Sauerstoffübertragungs-Quelle gefunden werden. Ein übliches Oxidationsprodukt für Phosphane ist Wasserstoffperoxid, welches aufgrund der Empfindlichkeit der λ^4 -Phosphinine gegenüber Wasser jedoch hier ungünstig erschien. Des Weiteren lassen sich Phosphane gut mit elementarem Sauerstoff oxidieren. Dafür wurde Phosphinin **6** bei einer Temperatur von $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ mit Methyllithium in das korrespondierende λ^4 -Phosphinin überführt. Anschließend wurde bei dieser Temperatur elementarer Sauerstoff in den Reaktionskolben eingeleitet. Anhand der Farbveränderung der Reaktionslösung ließ sich der Reaktionsverlauf gut beobachten. Die dunkelgrüne Reaktionslösung des λ^4 -Phosphinins verfärbte sich bei Kontakt mit Sauerstoff umgehend orangefarben. Nach kurzer Zeit veränderte sich die Farbe jedoch weiter zu einem hellen Gelb. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde die

Reaktionslösung ausgewertet. Wie in Abbildung 37 deutlich zu erkennen, kam es nicht zu einer selektiven Reaktion, sondern zur Bildung einer Vielzahl an Produkten.

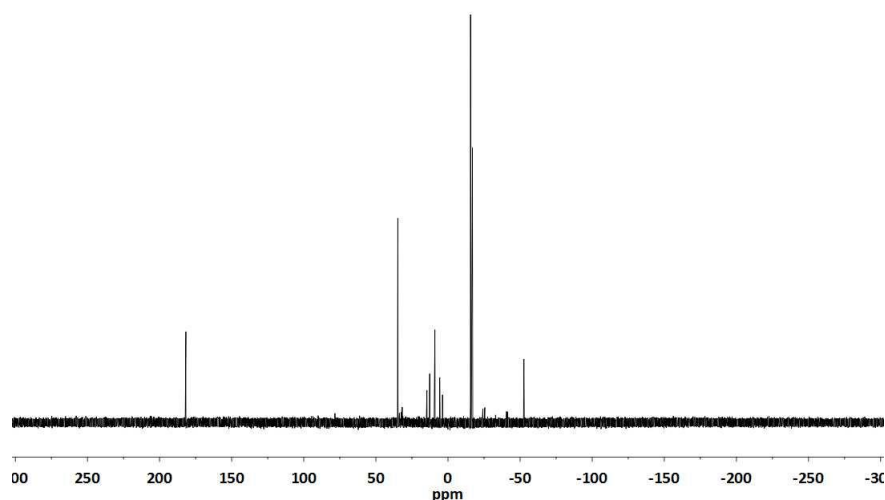
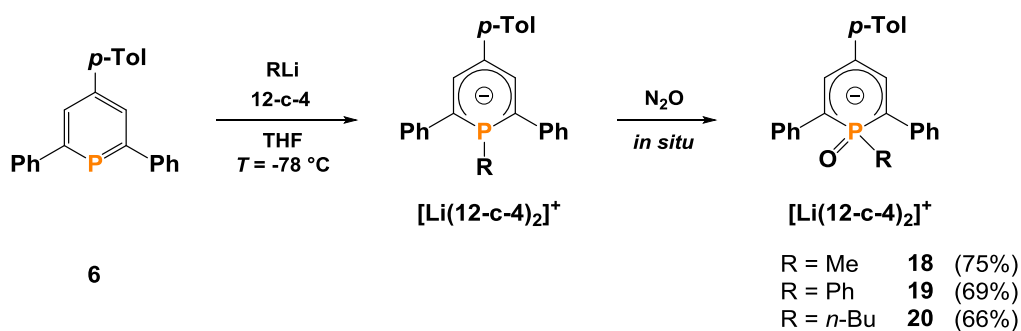


Abbildung 37: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung des λ^4 -Phosphinins mit elementarem Sauerstoff.

Da die genaue Dosierung des elementaren Sauerstoffs als Gas sehr schwer zu realisieren ist, kam es hier wohl zu Folgereaktionen des Oxidationsproduktes. Aus diesem Grund wurde anschließend auf Feststoffe als Sauerstoffübertragungs-Quellen zurückgegriffen. Jedoch kam es auch bei Umsetzungen des λ^4 -Phosphinins mit Vanadiumpentoxid bzw. Pyridin-*N*-oxid als Oxidationsmitteln nicht zu einer selektiven Reaktion. In beiden Fällen bildete sich eine braune Reaktionslösung, deren $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, wie bei der Reaktion mit elementarem Sauerstoff, viele Zeretzungsprodukte zeigten.

Infolgedessen wurde eine Sauerstoffquelle gesucht, welche zu weniger Nebenprodukten bei dieser Reaktion führt. Dabei fiel die Wahl auf Distickstoffmonoxid bzw. Lachgas. Mit seiner kinetischen Hemmung im Vergleich zu elementarem Sauerstoff und elementarem Stickstoff als Nebenprodukt sollte es zu einer Umsetzung mit λ^4 -Phosphinen, jedoch nicht zu Folgereaktionen kommen. Phosphinin **5** wurde hierfür mit Kronenether und Methyllithium bei $T = -78$ °C in THF versetzt. Die dunkelgrüne Lösung wurde eingefroren und das Reaktionsgefäß evakuiert. Anschließend wurde Distickstoffmonoxid einkondensiert und die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt (Schema 19). Dabei verfärbte sich das Reaktionsgemisch orange.



Schema 19: Reaktionsschema zur Bildung der Oxidationsprodukte **18-20** mit Sauerstoff.

Abbildung 38 (oben) zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung mit nahezu selektiver Umsetzung zum gewünschten Produkt **18** bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 15.3$ ppm. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Waschen des Feststoffes mit Pentan konnte **18** in einer guten Ausbeute von 75% erhalten werden. Abbildung 38 (unten) zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **18**. Anhand der Integrale lässt sich erkennen, dass zwei Kronenether benötigt werden, um das Lithium-Kation zu komplexieren und zu stabilisieren. Die Methylgruppe am Phosphoratom findet sich als Dublett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.65$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 13.1$ Hz wieder.

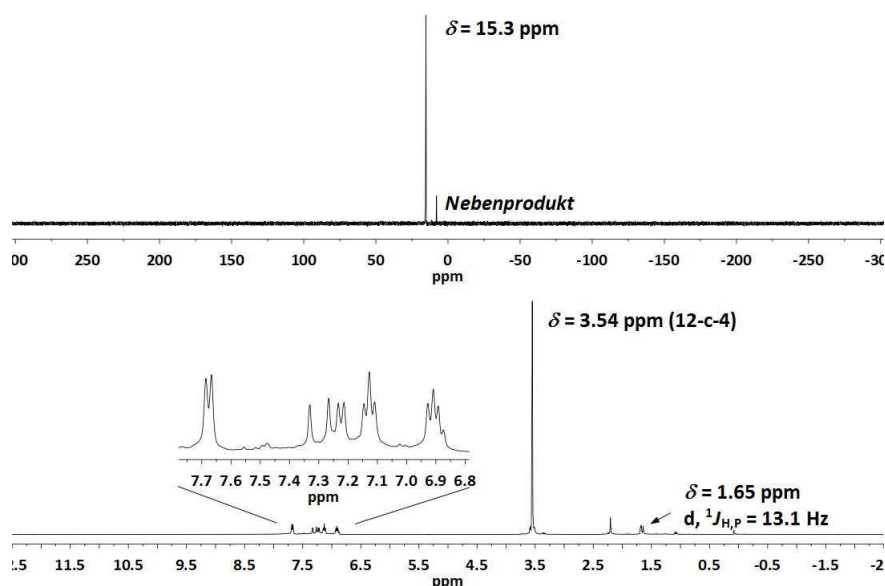


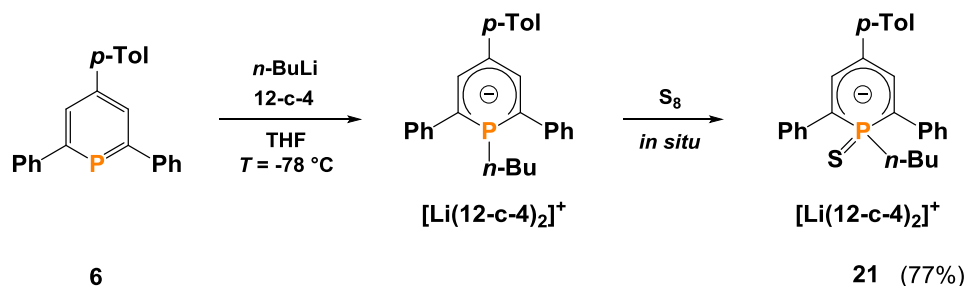
Abbildung 38: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^1H -NMR-Spektrum (unten) von **18**.

Analog dazu konnten die Derivate mit Phenyllithium (**19**) bzw. *n*-Butyllithium (**20**) als Organolithium-Verbindungen in ebenfalls guten Ausbeuten als orangene Feststoffe

synthetisiert werden (vgl. Schema 19). Durch Abkühlen einer gesättigten Lösung von **20** in Diethylether wurde die Verbindung kristallin erhalten. Unglücklicherweise kristallisiert die Verbindung in sehr kleinen Nadeln aus, die röntgenkristallographisch nicht vermessen werden konnten. Die massenspektrometrische Analyse erfolgte als APCI⁻-Messung am *expression-L CMS* der Firma Bruker. Hier konnte das Anion [M]⁻ bei $m/z = 411.4$ g/mol (**20**) nachgewiesen werden.

3.2.2 Oxidation der λ^4 -Phosphine mit Schwefel

Für die Oxidation der λ^4 -Phosphine mit Schwefel konnte auf elementaren Schwefel zurückgegriffen werden. Dafür wurde Phosphinin **6** zuvor, wie oben beschrieben, mit der Organolithium-Verbindung (hier: *n*-Butyllithium) in THF mit Zusatz von Kronenether umgesetzt. Anschließend wurde zu der dunkelgrünen Reaktionslösung des λ^4 -Phosphinins bei der Temperatur von $T = -78$ °C elementarer Schwefel (S₈) hinzugegeben (Schema 20).



Schema 20: Reaktionsschema zur Bildung des Oxidationsproduktes **21** mit Schwefel.

Nach wenigen Minuten ließ sich der Farbumschlag von dunkelgrün nach rotviolett bereits in der Kälte beobachten. Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur ist die nahezu selektive Umsetzung vollständig. Waschen mit Pentan und Trocknen am Hochvakuum ergibt den orangenen Feststoff in einer guten Ausbeute von 77%. Dieser ließ sich massenspektrometrisch mittels APCI⁻-Analyse bei $m/z = 427.4$ g/mol für [M]⁻ nachweisen. Des Weiteren konnten durch Abkühlen einer gesättigten Lösung von **21** in Diethylether für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form von orangeroten Plättchen erhalten werden. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 39 dargestellt.

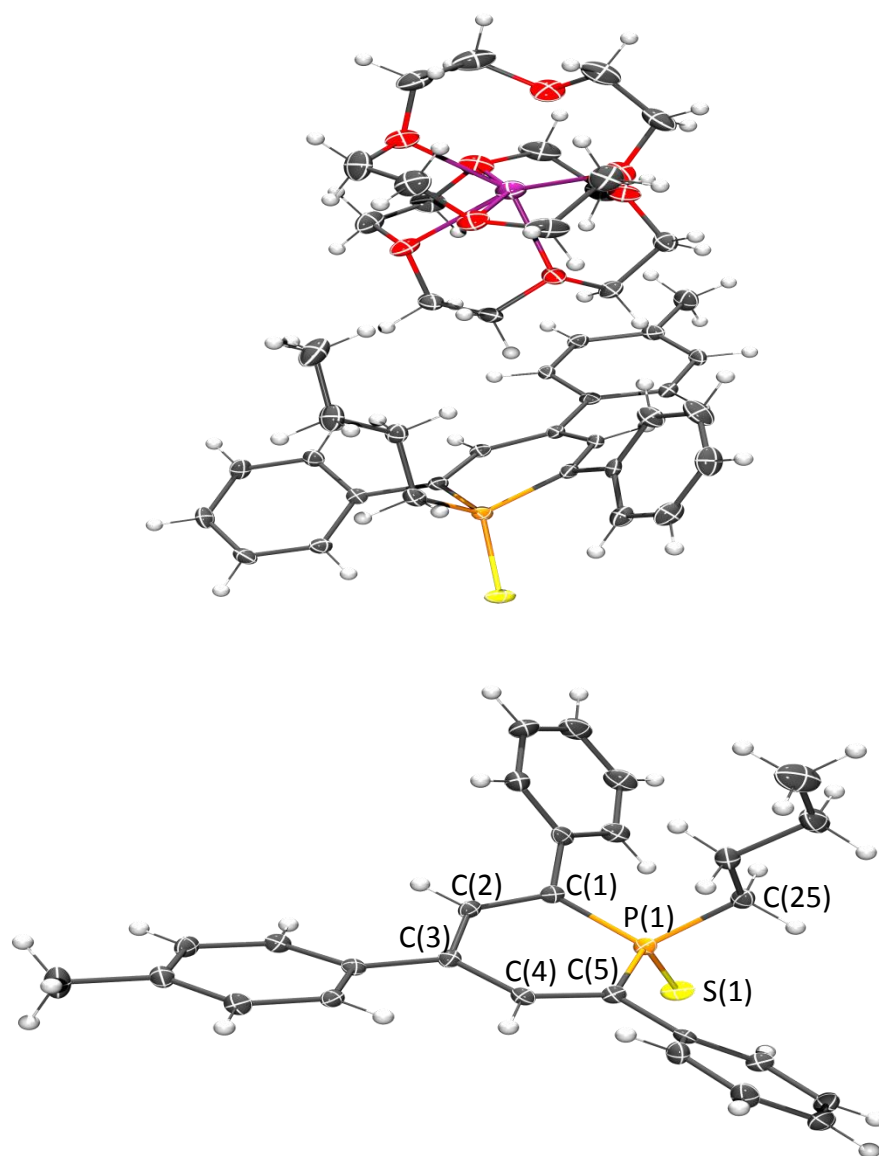


Abbildung 39: Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **21**. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Zur Übersichtlichkeit ist in der unteren Darstellung nur das Anion abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkeln (°): P(1)–S(1) 2.0005(8), P(1)–C(1) 1.779(2), C(1)–C(2) 1.380(3), C(2)–C(3) 1.412(3), C(3)–C(4) 1.404(3), C(4)–C(5) 1.378(3), C(5)–P(1) 1.779(2), C(25)–P(1) 1.825(2); C(5)–P(1)–C(1) 101.77(10), C(25)–P(1)–S(1) 108.05(8).

Wie bereits aus den NMR-spektroskopischen Daten ersichtlich, ist das Lithium-Kation von zwei Kronenethern komplexiert. Zusätzlich zu **21** kristallisiert ein Molekül Diethylether in der Einheitszelle mit aus. Es ist erkennbar, dass das Phosphoratom, wie auch in den λ^4 -Phosphininen (vgl. Abbildung 32), aus der Ebene des sechsgliedrigen Heterocyclus herausragt und damit nicht im aromatischen System integriert ist. Dieses wird von den fünf Kohlenstoffatomen C(1)–C(5) gebildet, welche sich in einer Ebene befinden und nahezu

äquivalente Bindungsabstände [1.378-1.412 Å] untereinander besitzen, wodurch das delokalisierte System aufgezeigt wird. Die P(1)-C(1)- bzw. P(1)-C(5)-Bindungslänge [je 1.779(2) Å] ist deutlich länger als jene in $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphininen [ca. 1.75 Å] und liegt im Bereich von P(sp³)-C(sp²)-Bindungslängen, während die P(1)-C(25)-Bindungslänge [1.825(2) Å] typisch für P(sp³)-C(sp³)-Einfachbindungen ist.^[146] Der C(1)-P(1)-C(5)-Bindungswinkel beträgt 101.77(10)° und ähnelt damit, wie auch die Bindungslängen des Heterocyclus, sehr stark den Werten der λ^4 -Phosphinine. Insgesamt ist das Phosphoratom von seinen vier Bindungspartnern verzerrt tetraedisch umgeben mit einem Bindungswinkel S(1)-P(1)-C(25) von 108.05(8)°. Interessant ist außerdem noch der P(1)-S(1)-Bindungsabstand von 2.0005(8) Å. Dieser liegt damit genau zwischen dem Doppelbindungsabstand in den Phosphinin-1-sulfiden [ca. 1.92 Å] (vgl. Abbildung 18, Kapitel 2.3.3) und P-S-Einfachbindungen [ca. 2.11 Å].^[147] Offensichtlich ist die Darstellung der Struktur mit P=S-Doppelbindung unzureichend. Aus diesen Erkenntnissen muss die Resonanzstruktur der oxidierten λ^4 -Phosphinine wie in Abbildung 40 dargestellt werden. Die rechte Resonanzstruktur enthält drei Formalladungen und erfüllt formal die Oktettregel am Phosphoratom, auch wenn diese für Phosphor nicht streng gilt.

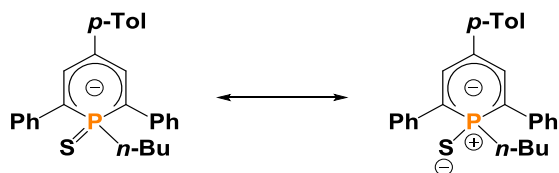
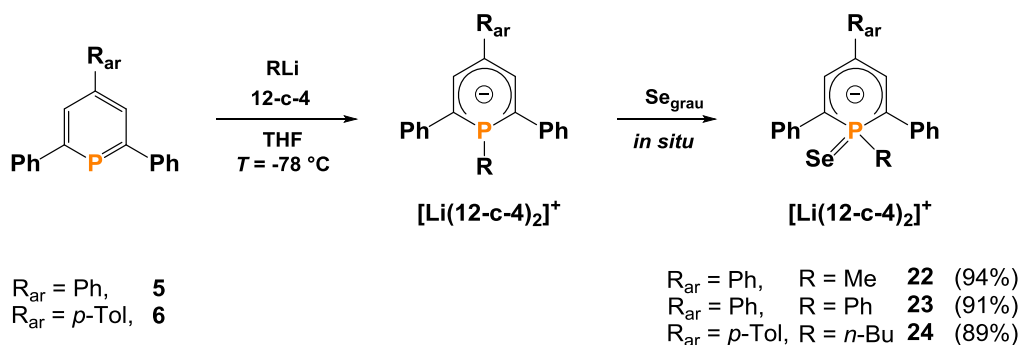


Abbildung 40: Resonanzstrukturen des Oxidationsproduktes **21** mit Schwefel.

3.2.3 Oxidation der λ^4 -Phosphinine mit Selen

Für das Selen-Derivat dieser Reihe konnte, wie auch beim Schwefel-Derivat, auf das elementare Chalkogen in Form von grauem Selen zurückgegriffen werden. Dafür wurden die Phosphinine **5** und **6** mit den Organolithium-Verbindungen umgesetzt, anschließend *in situ* bei $T = -78$ °C mit grauem Selen versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt (Schema 21). Dabei verfärbten sich die Reaktionslösungen dunkelviolet.



Schema 21: Reaktionsschema zur Bildung der Oxidationsprodukte **22-24** mit Selen.

In allen drei Fällen wurde eine selektive Umsetzung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu dem jeweiligen Produkt beobachtet. Nach Filtration über Watte, Waschen mit Pentan und Trocknen im Hochvakuum wurden die Verbindungen **22-24** in sehr guten Ausbeuten (89-94%) als dunkelviolette Feststoffe erhalten. Abbildung 41 zeigt exemplarisch das ^1H - (oben), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (mittig) und ^{77}Se -NMR-Spektrum (unten) von Verbindung **22**.

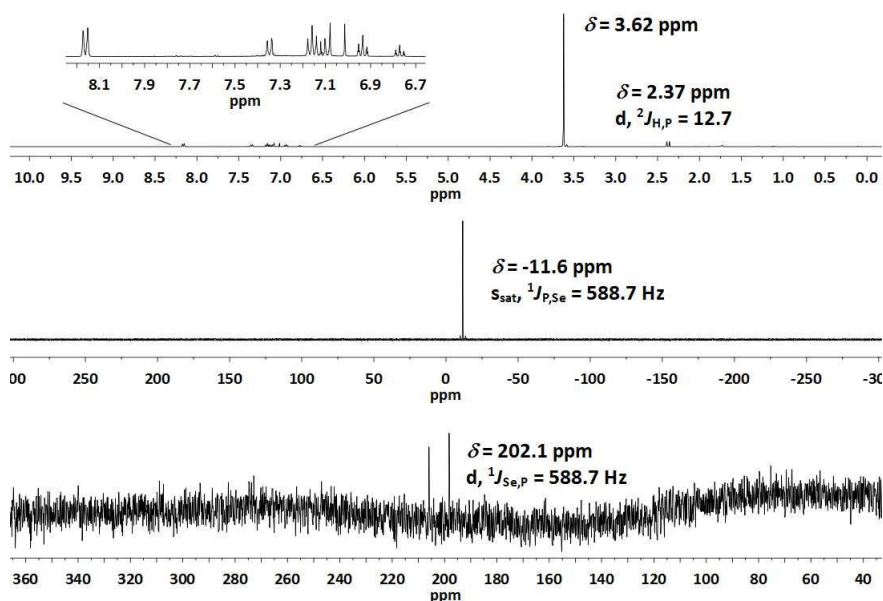


Abbildung 41: ^1H - (oben), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (mittig) und ^{77}Se -NMR-Spektrum (unten) von Verbindung **22**.

In Tabelle 2 sind die chemischen Verschiebungen δ (ppm) von **22-24** der jeweiligen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{77}Se -NMR-Resonanzen sowie deren Kopplungskonstanten zusammengetragen. Während im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Phosphor-Resonanzen im Bereich von $\delta = -11.6$ – 7.0 ppm beobachtet werden, finden sich im ^{77}Se -NMR-Spektrum die Selen-Resonanzen als Dubletts bei $\delta = 40$ – 202 ppm wieder ($^1J_{\text{P,Se}} = 570$ – 630 Hz). Die vergleichsweise starke Abweichung der chemischen Verschiebung des Phenyl-Derivates **23** lässt sich durch die

unterschiedliche chemische Umgebung des Phosphoratoms erklären, da der Aryl-Substituent einen schwachen +M-Effekt und die Alkyl-Substituenten einen schwachen +I-Effekt besitzen.

Tabelle 2: Chemische Verschiebungen δ (ppm) der Verbindungen **22-24** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{77}Se -NMR-Spektrum sowie deren Kopplungskonstanten J (Hz).

R	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ (ppm)	^{77}Se -NMR: δ (ppm)	Kopplungskonstante: $^1J_{\text{P,Se}}$ (Hz)
Me (22)	-11.6	202.1	588.7
Ph (23)	7.0	40.7	627.5
<i>n</i> -Bu (24)	2.1	162.0	570.3

Massenspektrometrisch konnte Verbindung **22** mittels APCI⁻-Analyse nachgewiesen werden. Dabei konnte das Anion als $[\text{M}]^-$ bei $m/z = 419.3$ g/mol mit dem dazugehörigen Isotopenmuster gefunden werden. In Abbildung 42 ist das Spektrum der APCI⁻-Analyse von Verbindung **22** dem berechneten Isotopenmuster gegenübergestellt.

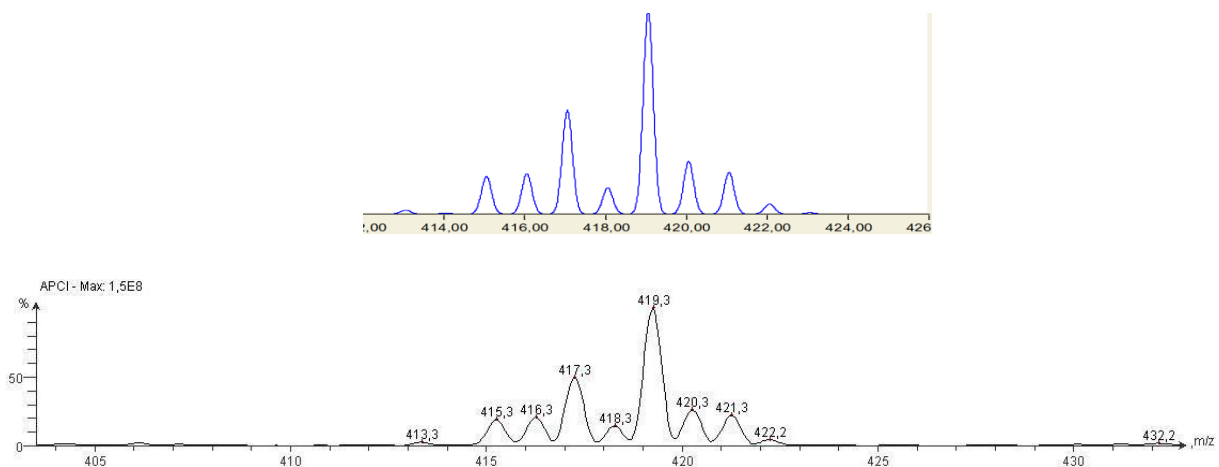


Abbildung 42: Simuliertes (oben) und gemessenes (unten) Massenspektrum von Verbindung **22**.

Durch Abkühlen einer gesättigten Diethylether-Lösung von **24** wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form von violetten Plättchen erhalten. Die Molekülstruktur im Einkristall ist in Abbildung 43 dargestellt. Wie auch im Schwefel-Derivat **20** kristallisiert ein Molekül Diethylether in der Einheitszelle mit aus und das Lithium-Kation wird von zwei Kronenethern komplexiert. Geometrie und Bindungslängen des Heterocyclus sind ebenfalls nahezu äquivalent zu denen aus Verbindung **20**, mit einem delokalisierten System zwischen den fünf Kohlenstoffatomen des Heterocyclus und dem aus der Ebene

Kapitel 3

stehenden Phosphoratom. Die P(1)-Se(1)-Bindungslänge ist mit 2.1666(15) Å sehr gut mit der P-Se-Bindungslänge von Se=PPh₃ [2.111 Å] zu vergleichen.^[148] Da P-Se-Einfachbindungen Abstände von ca. 2.27 Å haben,^[149] liegt die P-Se-Bindung von Verbindung **24**, im Gegensatz zur P-S-Bindung in Verbindung **20**, hauptsächlich als Doppelbindung vor.

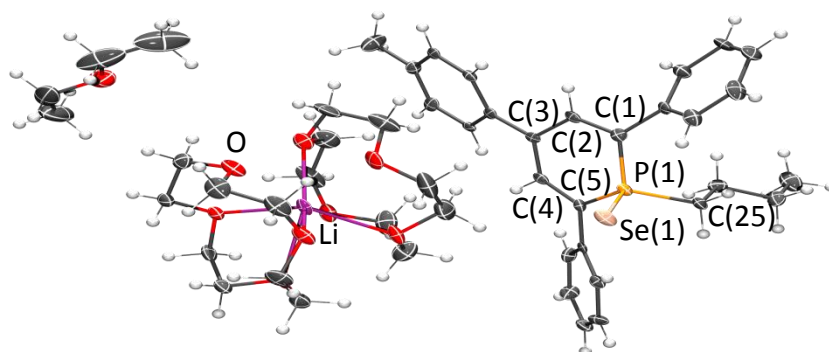
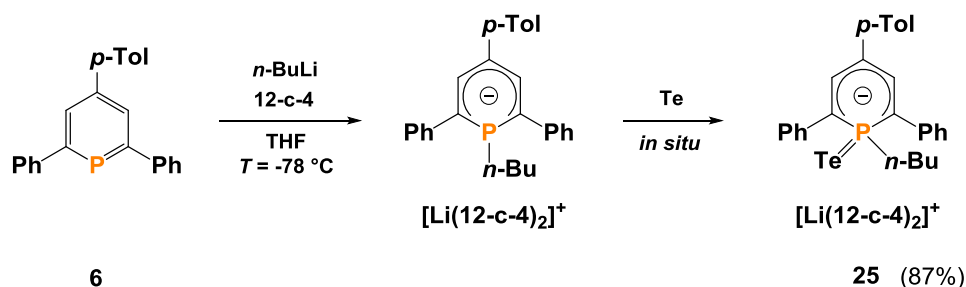


Abbildung 43: Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **24**. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkeln (°): P(1)–Se(1) 2.1666(15), P(1)–C(1) 1.773(5), C(1)–C(2) 1.389(7), C(2)–C(3) 1.429(7), C(3)–C(4) 1.390(7), C(4)–C(5) 1.375(7), C(25)–P(1) 1.822(6); C(5)–P(1)–C(1) 102.1(2), C(25)–P(1)–Se(1) 107.72(17).

3.2.4 Oxidation der λ^4 -Phosphinine mit Tellur

Zuletzt wurde das aus Phosphinin **6** korrespondierende λ^4 -Phosphinin *in situ* mit elementarem Tellur umgesetzt (Schema 22). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Rühren über Nacht konnte auch hier eine Farbänderung von dunkelgrün nach dunkelviolett und eine vollständige selektive Umsetzung festgestellt werden, was die große Reaktivität der λ^4 -Phosphinine unterstreicht.



Schema 22: Reaktionsschema zur Bildung des Oxidationsproduktes **25** mit Tellur.

Im Vergleich zu den Verbindungen **18-24** ist die Phosphor-Resonanz im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum für **25** relativ weit ins Hochfeld verschoben ($\delta = -60.9$ ppm). Bei genauerer Betrachtung lassen sich Tellur-Satelliten mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{P,Te} = 1319$ Hz erkennen. Im ¹²⁵Te-NMR-Spektrum findet sich das entsprechende Dublett bei $\delta = 128.2$ ppm wieder. Massenspektrometrisch konnte Verbindung **25** mittels APCI-Analyse detektiert werden. Bemerkenswerterweise wurde das Anion jedoch nicht im negativen, sondern zweifach oxidiert im positiven Massenspektrum als [M]⁺ bei $m/z = 524.8$ g/mol gefunden. In Abbildung 44 ist das simulierte Isotopenmuster dem gemessenen Massenspektrum gegenübergestellt.

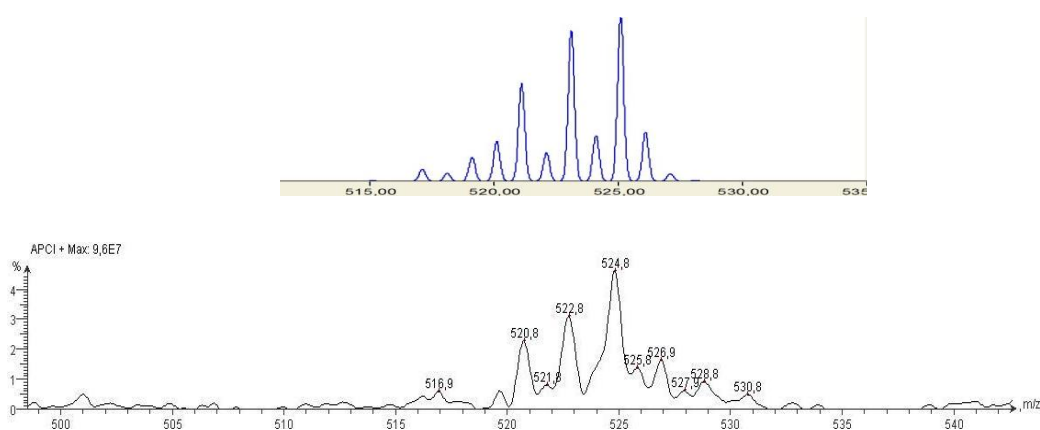


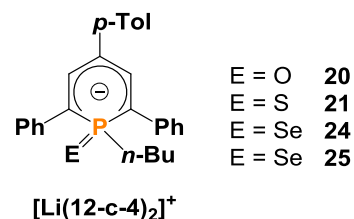
Abbildung 44: Simuliertes (oben) und gemessenes (unten) Massenspektrum von Verbindung **25**.

3.2.5 Vergleich der oxidierten λ⁴-Phosphinine

Zum Vergleich der mit den Chalkogen-Reagenzien oxidierten λ⁴-Phosphinine untereinander wurden die entsprechenden *n*-Butyl-Derivate **20**, **21**, **24** und **25** herangezogen. In Tabelle 3 sind die chemischen Verschiebungen δ (ppm) im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zusammengetragen.

Tabelle 3: Chemische Verschiebungen δ (ppm) der Verbindungen **20**, **21**, **24** und **25**.

Verbindung	³¹ P{ ¹ H}-NMR: δ (ppm)
20	24.6
21	21.0
24	2.1 ($^1J_{P,Se} = 570.3$ Hz)
25	-60.9 ($^1J_{P,Te} = 1319.0$ Hz)



Kapitel 3

Auffällig ist die starke Hochfeldverschiebung von Verbindung **25** im Vergleich zu **20**, **21** und **24**. Diese Tendenz wurde jedoch auch schon bei anderen Reihen anionischen Verbindungen mit P=E-Doppelbindung (E = O, S, Se, Te) gefunden. DORNHAUS *et al.* berichten von Verbindungen der Zusammensetzung $[E=PPh_2BH_3]^-$ in denen die Resonanz des Phosphoratoms im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zwischen dem Selen- und Tellur-Derivat um $\Delta\delta = 50$ ppm abweicht. Auch die Kopplungskonstanten dieser Verbindungen sind mit $^1J_{P,E} = 544$ bzw. 1249 Hz denen von Verbindung **24** und **25** ähnlich.^[150]

Der Vergleich der Farben der Verbindungen **20**, **21**, **24** und **25** zeigt einen klaren Trend. Vom orangenen Sauerstoff-Derivat **20** verdunkeln sich die Produkte bis hin zum dunkelvioletten Tellur-Derivat **25**. Abbildung 45 zeigt verdünnte Diethylether-Lösungen von **20** (links) und **24** (rechts).



Abbildung 45: Verdünnte Diethylether-Lösungen des Sauerstoff-Derivates **20** (links) und Selen-Derivates **24** (rechts).

Zusätzlich zu ihren intensiven Farben verfügen die Lösungen der Verbindungen auch über Fluoreszenzeigenschaften. Alle vier Verbindungen fluoreszieren mit orangener Farbe, wobei das Sauerstoff-Derivat bereits durch Tageslicht angeregt wird und am intensivsten fluoresziert. Mit zunehmender Ordnungszahl des Chalkogens nimmt die Fluoreszenz ab. Außerdem benötigen die Verbindung der Schwefel-, Selen- und Tellur-Derivate UV-Licht zur Anregung.

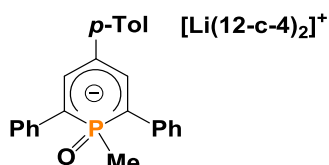
Bei der Reaktivität und Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit ist der Trend umgekehrt. Während sich das Sauerstoff-Derivat **20** über Minuten vollständig zersetzt, zersetzt sich das Tellur-Derivat **25** unmittelbar an Luft. Dabei verfärbt sich die Lösung hellgelb und elementares Tellur fällt aus. Auch unter Inert-Bedingungen zersetzen sich

Lösungen von **25** über einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur. Hierbei bildet sich ein Tellurspiegel an der Gefäßwand.

Des Weiteren wurde die Reaktivität gegenüber $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ getestet, um mögliche π -Komplexverbindungen zu erhalten. Hier lassen sich interessante Unterschiede feststellen. Während die Verbindungen **20** und **21** nicht mit dem Metall-Precursor reagieren, kommt es bei der Umsetzung mit **24** und **25** zur Bildung von sehr vielen Nebenprodukten. Folglich reagieren diese Verbindungen stark unterschiedlich zu den nicht oxidierten λ^4 -Phosphininen. Weitere Untersuchungen zur Koordinationschemie dieser Verbindungen wurden bisher nicht unternommen.

3.3 Experimenteller Teil

3.3.1 1-Methyl-2,6-diphenyl-4-(*p*-tolyl)phosphacyclohexadienyl-1-oxid-lithium (18)



Zu einer Lösung aus Phosphinin **6** (30.0 mg, 0.09 mmol) in 5 mL THF wird 12-Krone-4 (0.04 mL, 0.18 mmol) hinzugegeben und auf $T = -78$ °C abgekühlt. Anschließend wird bei dieser Temperatur Methyllithium (1.6 M in Et₂O, 0.11 mmol) hinzutropft. Dabei verfärbt sich die Lösung schlagartig von gelb nach dunkelgrün. Die Reaktionslösung wird mit Hilfe von flüssigem Stickstoff eingefroren und Distickstoffmonoxid hinzukondensiert. Langsames Erwärmen auf RT resultiert in einer hell orangenen, fluoreszierenden Lösung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Feststoff mit Pentan gewaschen und schließlich das Produkt als orangener Feststoff erhalten (48.1 mg, 0.07 mmol, 75%).

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈): δ /ppm = 7.67 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, H_{ar}), 7.32 (s, 1H, H_{ar}), 7.26 (s, 1H, H_{ar}), 7.22 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H_{ar}), 7.12 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H, H_{ar}), 6.90 (d, $J = 6.9$ Hz, 4H, H_{ar}), 3.54 (s, 32H, C₈O₄H₁₆), 2.20 (s, 3H, Ph-CH₃), 1.65 (d, $^1J_{H,P} = 13.1$ Hz, 3H, P-CH₃).

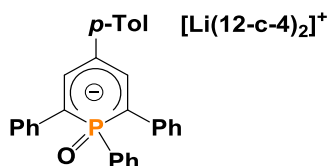
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, THF-d₈): δ /ppm = 144.3 (d, $J = 9.7$ Hz), 142.9 (d, $J = 1.9$ Hz), 132.7 (d, $J = 7.0$ Hz), 128.4, 127.4, 126.6 (d, $J = 6.7$ Hz), 123.1, 122.3, 109.8 (d, $J = 12.6$ Hz), 105.5, 104.4, 70.5 (C₈O₄H₁₆), 19.9 (Ph-CH₃), 15.6 (d, $J = 91.8$ Hz, P-CH₃).

⁷Li-NMR (156 MHz, THF-d₈): δ /ppm = 0.0.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF-d₈): δ /ppm = 15.3.

³¹P-NMR (162 MHz, THF-d₈): δ /ppm = 15.7–14.9 (m).

3.3.2 1-Phenyl-2,6-diphenyl-4-(*p*-tolyl)phosphacyclohexadienyl-1-oxid-lithium (19)



Zu einer Lösung aus Phosphinin **6** (30.0 mg, 0.09 mmol) in 5 mL THF wird 12-Krone-4 (0.04 mL, 0.18 mmol) hinzugegeben und auf $T = -78$ °C abgekühlt. Anschließend wird bei dieser Temperatur Phenyllithium (1.8 M in Bu_2O , 0.11 mmol) hinzutropft. Dabei verfärbt sich die Lösung schlagartig von gelb nach dunkelgrün. Die Reaktionslösung wird mit Hilfe von flüssigem Stickstoff eingefroren und Distickstoffmonoxid hinzukondensiert. Langsames Erwärmen auf RT resultiert in einer orangenen, fluoreszierenden Lösung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Feststoff mit Pentan gewaschen und schließlich das Produkt als orangener Feststoff erhalten (47.0 mg, 0.06 mmol, 69%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF-d_8): $\delta/\text{ppm} = 7.94$ (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H_{ar}), 7.80-7.70 (m, 2H, H_{ar}), 7.67-7.42 (m, 7H, H_{ar}), 7.36 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, H_{ar}), 7.08-6.91 (m, 7H, H_{ar}), 6.83-6.70 (m, 2H, H_{ar}), 3.57 (s, 32H, $\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_{16}$), 2.28 (s, 3H, Ph-CH_3).

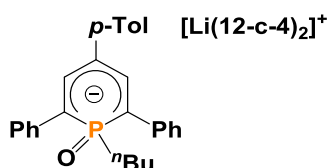
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, THF-d_8): $\delta/\text{ppm} = 145.0$ (d, $J = 9.1$ Hz), 144.1 (d, $J = 1.5$ Hz), 134.5 (d, $J = 9.2$ Hz), 133.9 (d, $J = 6.6$ Hz), 131.2, 130.1, 129.6, 129.0 (d, $J = 2.6$ Hz), 128.0, 127.6 (d, $J = 6.8$ Hz), 127.1 (d, $J = 12.0$ Hz), 124.5, 123.0, 110.7 (d, $J = 12.6$ Hz), 104.7 (d, $J = 117.0$ Hz), 71.2 ($\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_{16}$), 21.2 (Ph-CH_3).

$^7\text{Li-NMR}$ (156 MHz, THF-d_8): $\delta/\text{ppm} = 0.3$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, THF-d_8): $\delta/\text{ppm} = 17.1$.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, THF-d_8): $\delta/\text{ppm} = 17.5\text{--}16.7$ (m).

3.3.3 1-*n*-Butyl-2,6-diphenyl-4-(*p*-tolyl)phosphacyclohexadienyl-1-oxid-lithium (20)



Zu einer Lösung aus Phosphinin **6** (50.0 mg, 0.15 mmol) in 5 mL THF wird 12-Krone-4 (0.07 mL, 0.30 mmol) hinzugegeben und auf $T = -78\text{ °C}$ abgekühlt. Anschließend wird bei dieser Temperatur *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 0.18 mmol) hinzugegeben. Dabei verfärbt sich die Lösung schlagartig von gelb nach dunkelgrün. Die Reaktionslösung wird mit Hilfe von flüssigem Stickstoff eingefroren und Distickstoffmonoxid hinzukondensiert. Langsames Erwärmen auf RT resultiert in einer orangenen, fluoreszierenden Lösung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Feststoff mit Pentan gewaschen und schließlich das Produkt als orangener Feststoff erhalten (75.8 mg, 0.10 mmol, 66%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8): $\delta/\text{ppm} = 7.72$ (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, H_{ar}), 7.61-7.52 (m, 2H, H_{ar}), 7.43 (s, 1H, H_{ar}), 7.36 (s, 1H, H_{ar}), 7.34-7.24 (m, 3H, H_{ar}), 7.14 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H, H_{ar}), 7.07-6.87 (m, 3H, H_{ar}), 3.59 (s, 32H, $2 \times \text{C}_8\text{O}_4\text{H}_{16}$), 2.24 (s, 3H, Ph- CH_3), 2.12-1.97 (m, 2H, P- CH_2), 0.92-0.79 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$) 0.42 (t, $J = 6.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

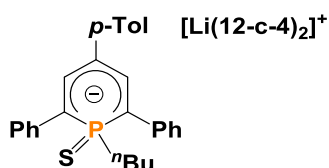
$^7\text{Li-NMR}$ (156 MHz, THF- d_8): $\delta/\text{ppm} = 0.5$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, THF- d_8): $\delta/\text{ppm} = 24.6$.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, THF- d_8): $\delta/\text{ppm} = 25.0\text{-}24.1$ (m).

APCI $^-$ (m/z): 411.4 g/mol (berechnet: 411.2 g/mol) $[\text{M}]^-$.

3.3.4 1-*n*-Butyl-2,6-diphenyl-4-(*p*-tolyl)phosphacyclohexadienyl-1-sulfid-lithium (21)



Zu einer Lösung aus Phosphinin **6** (50.0 mg, 0.15 mmol) in 5 mL THF wird 12-Krone-4 (0.07 mL, 0.30 mmol) hinzugegeben und auf $T = -78$ °C abgekühlt. Anschließend wird bei dieser Temperatur *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 0.18 mmol) hinzugegeben. Dabei verfärbt sich die Lösung schlagartig von gelb nach dunkelgrün. Zu dieser Reaktionslösung wird elementarer Schwefel (4.60 mg, 0.02 mmol) hinzugegeben. Langsames Erwärmen auf RT resultiert in einer orangenen, fluoreszierenden Lösung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Feststoff mit Pentan gewaschen und schließlich das Produkt als orangener Feststoff erhalten (90.5 mg, 0.12 mmol, 77%).

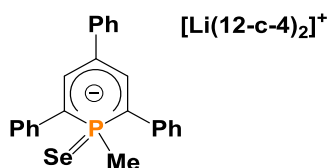
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8): $\delta/\text{ppm} = 8.09$ (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, H_{ar}), 7.38-7.28 (m, 1H, H_{ar}), 7.24 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.19-7.06 (m, 6H, H_{ar}), 7.04-6.94 (m, 1H, H_{ar}), 6.93-6.86 (m, 4H, H_{ar}), 3.59 (s, 32H, 12-c-4), 2.46-2.33 (m, 2H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 2.22 (s, 3H, Ph- CH_3), 1.61-1.49 (m, 2H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.45-1.35 (m, 2H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 0.50-0.38 (m, 3H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$).

$^7\text{Li-NMR}$ (156 MHz, THF- d_8): $\delta/\text{ppm} = 0.1$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, THF- d_8): $\delta/\text{ppm} = 21.0$.

APCI (m/z): 427.4 g/mol (berechnet: 427.2 g/mol) $[\text{M}]^-$.

3.3.5 1-Methyl-2,4,6-triphenylphosphacyclohexadienyl-1-selenidlithium (22)



Kapitel 3

Zu einer Lösung aus Phosphinin **5** (50.0 mg, 0.15 mmol) in 5 mL THF wird 12-Krone-4 (0.07 mL, 0.30 mmol) hinzugegeben und auf $T = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wird bei dieser Temperatur Methyllithium (1.6 M in Et₂O, 0.18 mmol) hinzuge tropft. Dabei verfärbt sich die Lösung schlagartig von gelb nach dunkelgrün. Zu dieser Reaktionslösung wird elementares graues Selen (12.5 mg, 0.15 mmol) hinzugegeben. Langsames Erwärmen auf RT resultiert in einer dunkelvioletten, fluoreszierenden Lösung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Feststoff mit Pentan gewaschen und schließlich das Produkt als dunkelvioletter Feststoff erhalten (110 mg, 0.14 mmol, 94%).

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈): $\delta/\text{ppm} = 8.18\text{-}8.14$ (m, 4H, H_{ar}), 7.37-7.32 (m, 2H, H_{ar}), 7.16 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H, H_{ar}), 7.15-7.04 (m, 3H, H_{ar}), 7.01 (s, 1H, H_{ar}), 6.93 (tt, $J = 7.6$ Hz, 1.2 Hz, 2H, H_{ar}), 6.77 (tt, $J = 7.4$ Hz, 1.2 Hz, 1H), 3.62 (s, 32H, 12-c-4), 2.37 (d, $J = 12.7$ Hz, 3H, P-CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, THF-d₈): $\delta/\text{ppm} = 146.1$ (d, $J = 2.1$ Hz), 144.7 (d, $J = 11.2$ Hz), 132.9 (d, $J = 4.5$ Hz), 129.0, 128.2, 127.9 (d, $J = 7.5$ Hz), 123.7, 123.2, 121.8, 112.4 (d, $J = 12.6$ Hz), 95.6 (d, $J = 83.4$ Hz), 70.2 (12-c-4), 25.7 (d, $J = 20.0$ Hz, P-CH₃).

⁷Li-NMR (156 MHz, THF-d₈): $\delta/\text{ppm} = 2.8$.

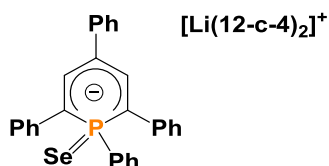
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF-d₈): $\delta/\text{ppm} = -11.6$ (s_{sat}, $^1J_{\text{P,Se}} = 588.7$ Hz).

³¹P-NMR (162 MHz, THF-d₈): $\delta/\text{ppm} = -11.6$ (tq, $^2J_{\text{P,H}} = 25.3$ Hz, $^3J_{\text{P,H}} = 12.7$ Hz).

⁷⁷Se-NMR (76 MHz, THF-d₈): $\delta/\text{ppm} = 202.1$ (d, $^1J_{\text{Se,P}} = 588.7$ Hz).

APCI⁻ (m/z): 419.3 g/mol (berechnet: 419.1 g/mol) [M]⁻.

3.3.6 1-Phenyl-2,4,6-triphenylphosphacyclohexadienyl-1-selenidlithium (23)



Zu einer Lösung aus Phosphinin **5** (50.0 mg, 0.15 mmol) in 5 mL THF wird 12-Krone-4 (0.07 mL, 0.30 mmol) hinzugegeben und auf $T = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wird bei dieser Temperatur Phenyllithium (1.8 M in Bu₂O, 0.18 mmol) hinzuge tropft. Dabei verfärbt

sich die Lösung schlagartig von gelb nach dunkelgrün. Zu dieser Reaktionslösung wird elementares graues Selen (12.5 mg, 0.15 mmol) hinzugegeben. Langsames Erwärmen auf RT resultiert in einer dunkelvioletten, fluoreszierenden Lösung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Feststoff mit Pentan gewaschen und schließlich das Produkt als dunkelvioletter Feststoff erhalten (115 mg, 0.14 mmol, 91%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8): $\delta/\text{ppm} = 8.33\text{-}8.26$ (m, 1H, H_{ar}), 7.81 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H), 7.75-7.71 (m, 1H, H_{ar}), 7.48-7.39 (m, 2H, H_{ar}), 7.32 (d, $J = 27.2$ Hz, 2H, H_{ar}), 7.17-7.12 (m, 2H, H_{ar}), 7.09-6.96 (m, 4H, H_{ar}), 6.95-6.84 (m, 4H, H_{ar}), 6.83-6.78 (m, 1H, H_{ar}), 6.72-6.67 (m, 1H, H_{ar}), 3.65 (s, 32H, 12-c-4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, THF- d_8): $\delta/\text{ppm} = 146.2$ (d, $J = 1.7$ Hz), 144.2 (d, $J = 11.0$ Hz), 135.3 (d, $J = 11.0$ Hz), 132.5 (d, $J = 5.0$ Hz), 129.2 (d, $J = 3.0$ Hz), 129.1, 128.3, 127.7, 127.7, 126.8 (d, $J = 12.3$ Hz), 123.4, 123.1, 121.9, 111.4 (d, $J = 12.2$ Hz), 95.1 (d, $J = 85.7$ Hz), 69.7 (12-c-4).

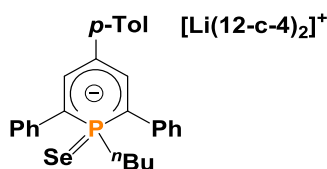
$^7\text{Li-NMR}$ (156 MHz, THF- d_8): $\delta/\text{ppm} = 2.6$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, THF- d_8): $\delta/\text{ppm} = 7.0$ (s_{sat} , $^1J_{\text{P,Se}} = 627.5$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, THF- d_8): $\delta/\text{ppm} = 7.31\text{-}6.73$ (m).

$^{77}\text{Se-NMR}$ (76 MHz, THF- d_8): $\delta/\text{ppm} = 40.7$ (d, $^1J_{\text{Se,P}} = 627.5$ Hz).

3.3.7 1-*n*-Butyl-2,6-diphenyl-4-(*p*-tolyl)phosphacyclohexadienyl-1-selenid-lithium (24)



Zu einer Lösung aus Phosphinin **6** (50.0 mg, 0.15 mmol) in 5 mL THF wird 12-Krone-4 (0.07 mL, 0.30 mmol) hinzugegeben und auf $T = -78$ °C abgekühlt. Anschließend wird bei dieser Temperatur *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 0.18 mmol) hinzugegeben. Dabei verfärbt sich die Lösung schlagartig von gelb nach dunkelgrün. Zu dieser Reaktionslösung wird elementares graues Selen (12.5 mg, 0.15 mmol) hinzugegeben. Langsames Erwärmen auf RT

Kapitel 3

resultiert in einer dunkelvioletten, fluoreszierenden Lösung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Feststoff mit Pentan gewaschen und schließlich das Produkt als dunkelvioletter Feststoff erhalten (109 mg, 0.13 mmol, 89%).

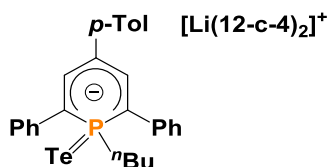
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8): $\delta/\text{ppm} = 8.19$ (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, H_{ar}), 7.31 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H, H_{ar}), 7.24-7.01 (m, 6H, H_{ar}), 6.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H, H_{ar}), 6.75 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, H_{ar}), 2.61-2.50 (m, 2H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 2.22 (s, 3H, Ph- CH_3), 1.18-1.03 (m, 2H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 0.95-0.76 (m, 2H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 0.37 (t, $J = 7.4$ Hz, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$).

$^7\text{Li-NMR}$ (156 MHz, THF- d_8): $\delta/\text{ppm} = 2.5$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, THF- d_8): $\delta/\text{ppm} = 2.1$ (d, $^1J_{\text{P,Se}} = 570.3$ Hz).

$^{77}\text{Se-NMR}$ (76 MHz, THF- d_8): $\delta/\text{ppm} = 162.0$ (d, $^1J_{\text{Se,P}} = 570.3$ Hz).

3.3.8 1-*n*-Butyl-2,6-diphenyl-4-(*p*-tolyl)phosphacyclohexadienyl-1-tellurid-lithium (25)



Zu einer Lösung aus Phosphinin **6** (50.0 mg, 0.15 mmol) in 5 mL THF wird 12-Krone-4 (0.07 mL, 0.30 mmol) hinzugegeben und auf $T = -78$ °C abgekühlt. Anschließend wird bei dieser Temperatur *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 0.18 mmol) hinzugegeben. Dabei verfärbt sich die Lösung schlagartig von gelb nach dunkelgrün. Zu dieser Reaktionslösung wird elementares Tellur (25.0 mg, 0.20 mmol) hinzugegeben. Langsames Erwärmen auf RT resultiert in einer dunkelvioletten, kaum fluoreszierenden Lösung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Feststoff mit Pentan gewaschen und schließlich das Produkt als dunkelvioletter Feststoff erhalten (115 mg, 0.13 mmol, 87%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8): $\delta/\text{ppm} = 8.16$ (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, H_{ar}), 7.25 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, H_{ar}), 7.16 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H, H_{ar}), 7.00 (s, 1H, H_{ar}), 6.96-6.91 (m, 5H, H_{ar}), 3.60 (s, 32H, 12-c-4),

2.91-2.82 (m, 2H, P-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 2.23 (s, 3H, Ph-CH₃), 1.38-1.27 (m, 2H, P-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.19-1.08 (m, 2H, P-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 0.44 (t, $J = 7.3$, 3H, P-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, THF-d₈): δ /ppm = 144.8 (d, $J = 11.9$ Hz), 143.0 (d, $J = 1.9$ Hz), 133.5 (d, $J = 3.2$ Hz), 130.9, 129.7, 128.0, 127.4 (d, $J = 7.5$ Hz), 123.7, 123.2, 114.2 (d, $J = 12.1$ Hz), 87.5, 86.8, 71.3 (12-c-4), 23.8, 23.7, 21.2, 13.8.

⁷Li-NMR (156 MHz, THF-d₈): δ /ppm = 0.3.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF-d₈): δ /ppm = -60.9 (S_{sat} , $^1J_{\text{P,Te}} = 1319.0$ Hz).

¹²⁵Te-NMR (126 MHz, THF-d₈): δ /ppm = 128.2 (d, $^1J_{\text{Te,P}} = 1319.0$ Hz).

APCI⁺ (m/z): 524.8 g/mol (berechnet: 525.1 g/mol) [M]⁺.

3.4 Literatur

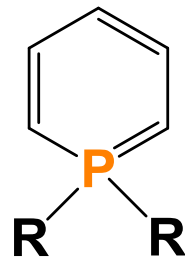
- [127] IUPAC Gold Book – electronegativity; <http://goldbook.iupac.org/E01990.html> (zugegriffen am 18.09.2017).
- [128] N. Mézailles, F. Mathey, P. Le Floch, *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, *49*, 455-550.
- [129] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 59.
- [130] G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 3611-3614.
- [131] G. Märkl, C. Martin, W. Weber, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1207-1210.
- [132] A. J. Ashe III, T. W. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 407-410.
- [133] A. Moores, L. Ricard, P. Le Floch, N. Mézailles, *Organometallics* **2003**, *22*, 1960-1966.
- [134] M. Doux, P. Thue, M. Blug, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2007**, *26*, 5643-5653.
- [135] G. Märkl, C. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, *13*, 408-409.
- [136] T. Dave, S. Berger, B. Edgar, E. Bilger, H. Kaletsch, J. J. Pebler, J. Knecht, K. Dimroth, *Organometallics* **1985**, *4*, 1565-1572.
- [137] G. Baum, W. Massa, *Organometallics* **1985**, *4*, 1572-1574.
- [138] A. Moores, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, *24*, 508-513.
- [139] A. Moores, N. Mézailles, L. Ricard, Y. Jean, P. Le Floch, *Organometallics* **2004**, *23*, 2870-2875.
- [140] M. Doux, N. Mézailles, M. Melaimi, L. Ricard, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2002**, *15*, 1566-1567.
- [141] M. Doux, C. Bouet, N. Mezaillies, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2002**, *21*, 2785-2788.
- [142] M. Doux, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2003**, *22*, 4624-4626.

- [143] T. Arliguie, M. Blug, P. Le Floch, N. Mézailles, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2008**, *27*, 4158-4165.
- [144] M. Doux, L. Ricard, P. Le Floch, N. Mezailles, *Dalton Trans.* **2004**, *16*, 2593-2600.
- [145] M. Dochnahl, M. Doux, E. Faillard, L. Ricard, P. Le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *1*, 125-134.
- [146] (a) F. Baier, Z. Fei, H. Gornitzka, A. Murso, S. Neufeld, M. Pfeiffer, I. Rüdener, A. Steiner, T. Stey, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 111-127. (b) L. Mahalakshmi und D. Stalke in *Structure and Bonding-Group 13 Elements*, D. A. Atwood, H. W. Roesky, Eds., Springer-Verlag, Heidelberg, **2002**, 85-115.
- [147] A. F. *Holleman*, E. *Wiberg*: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage. Walter de Gruyter, Berlin, 2007, 2006.
- [148] P. G. Jones, C. Kienitz, C. Thöne, *Z. Kristallog. – Cryst. Mater.* **1994**, *209*, 80-81.
- [149] J. T. Shore, W. T. Pennington, M. C. Noble, A. W. Cordes, *Phosphorus and Sulfur* **1988**, *39*, 153-157.
- [150] F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 5138-5147.

Kapitel 4

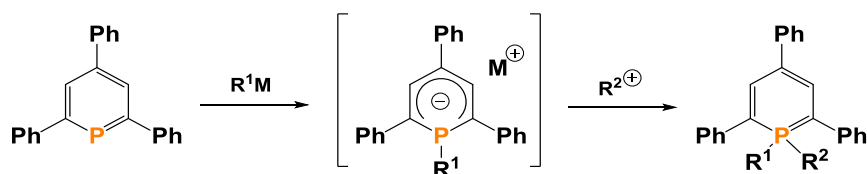
λ^5 -Phosphine

*Synthese, Charakterisierung,
Lumineszenzeigenschaften*



4.1 λ^5 -Phosphinine

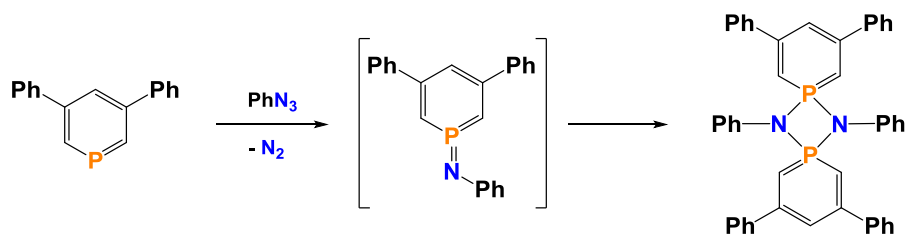
Die λ^5 -Phosphinine bilden eine weitere interessante Substanzklasse der niederkoordinierten sechsgliedrigen Phosphorheterocyclen.^[151] Diese 1,1-heterosubstituierten Phosphinine können auf direktem Weg oder über die entsprechenden λ^3 -Phosphinine synthetisiert werden. Die gewöhnlichste Vorgehensweise beruht auf der Reaktion von Nucleophilen mit dem Phosphoratom der λ^3 -Phosphinine. Nach Bildung der entsprechenden λ^4 -Phosphinine durch Reaktion mit Nucleophilen können diese mit Elektrophilen weiterreagieren und die korrespondierenden λ^5 -Phosphinine bilden (Schema 23).^[152-154]



Schema 23: Synthese von λ^5 -Phosphinen aus λ^3 -Phosphinen.

Auch die Addition von Diazoalkanen an das Phosphoratom stellt eine effiziente Route dar. Nach Abspaltung von N_2 und anschließender Umsetzung mit Alkoholen wird das λ^5 -Phosphin erhalten.^[155,156]

Ein spirotricyclisches Diphosphazan lässt sich aus der Reaktion von λ^3 -Phosphinen mit organischen Aziden synthetisieren. Dabei bildet sich nach Abspaltung von N_2 das Imino-Derivat, welches anschließend dimerisiert (Schema 24).^[157]



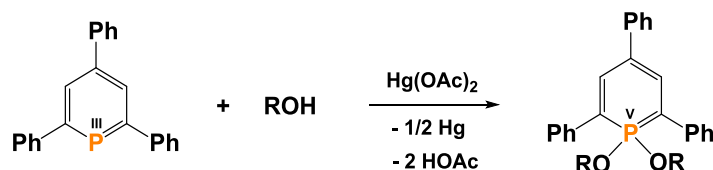
Schema 24: Synthese eines spirotricyclisches λ^5 -Phosphins.

Die Addition von Radikalen liefert meist λ^5 -Phosphinine in hohen Ausbeuten. Beispiele hierfür sind das Diphenylaminyl- und das Triphenylphenoxy-Radikal.^[158,159] Faszinierend ist auch die lichtinduzierte Addition von Halogenen an λ^3 -Phosphinen unter Bildung der

Kapitel 4

1,1-Dihalogen- λ^5 -Phosphinine, welche wichtige Vorstufen für nukleophile Substitutionen sein können.^[160,161]

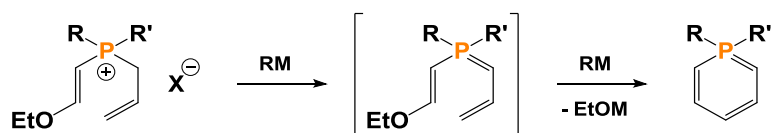
Eine wichtige Synthesemethode stellt die oxidative Addition von protischen Nucleophilen dar. Mit Hilfe von Silber- (AgOCOCF_3) und Quecksilbersalzen (HgOCOCH_3)₂ lassen sich die 1,1-Dialkoxy-, Diaryloxy-, Dithio-, Diamino- und Amino-Derivate gewinnen (Schema 25).^[162-166]



Schema 25: Oxidation eines λ^3 -Phosphinins mit Hg(OAc)_2 .

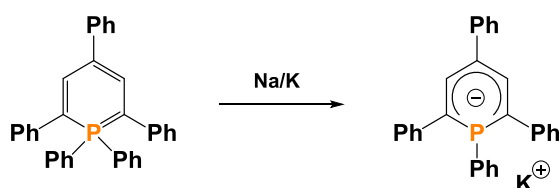
Für diese Umsetzung wurden zwei Reaktionswege vorgeschlagen. Der erste Mechanismus postuliert sukzessive Oxidation des Phosphoratoms gefolgt vom nukleophilen Angriff des Alkohols. Der zweite impliziert eine vorübergehende Bildung eines Hg^{2+} -Komplexes, welcher ein Molekül Alkohol an die $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung addiert. Anschließend wird eine OAc-Gruppe vom Metall zum Phosphor transferiert, welche von überschüssigem Alkohol in einer nukleophilen Substitution ausgetauscht wird.

Die direkte Bildung von λ^5 -Phosphininen ist seltener. Eine Möglichkeit stellt die Ringschließungsreaktion von Phosphoniumsalzen zum Phosphanaphthalen-Derivat dar.^[167] Mit alternativen Syntheserouten hat sich vor allem die Arbeitsgruppe um KOSTYUK intensiv auseinandergesetzt.^[168-171] Ausgehend von kommerziell erhältlichen Chemikalien konnten sie in vier Syntheseschritten eine ganze Reihe neuer Stammverbindungen der λ^5 -Phosphinine in hohen Ausbeuten synthetisieren. Als entscheidender Syntheseschritt dient hier die Electrocyclisierung von *in situ* generierten Phosphahexatrienen (Schema 26).^[171]



Schema 26: Synthese verschiedener λ^5 -Phosphinin-Stammverbindungen.

Anschließend ließen sich diese λ^5 -Phosphinine wiederum durch Umsetzung mit DIBAL-H in zufriedenstellenden Ausbeuten in die unsubstituierten λ^3 -Phosphinine reduzieren und bilden damit einen weiteren alternativen Syntheseweg zu niedrig substituierten λ^3 -Phosphininen.^[171] Neben der Reduktion zu λ^3 -Phosphininen findet sich in der Literatur auch ein Beispiel, in dem λ^5 -Phosphinine zu λ^4 -Phosphininen reduziert werden. In der Reaktion des 1,1-Diphenyl-Derivates mit Na/K Legierung entsteht das korrespondierende 1-Ph-Phosphininy-Anion (Schema 27).^[159]



Schema 27: Reduktion mit Na/K Legierung.

Die Oxidation von λ^5 -Phosphininen lässt sich auf chemischen und elektrochemischen Weg durchführen. Dabei kommt es zur Bildung von Radikalkationen (Abbildung 46, links).^[172-174] Diese lassen sich durch Reaktion mit Wasser in stabile neutrale Radikale umwandeln (Abbildung 46, rechts).^[175,176]

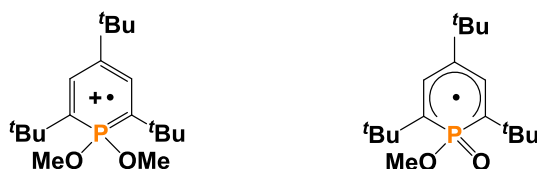
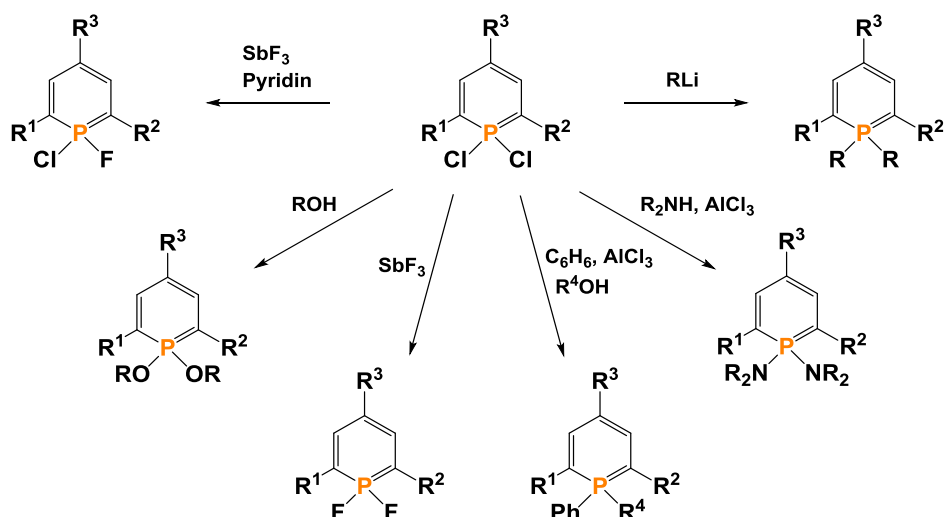


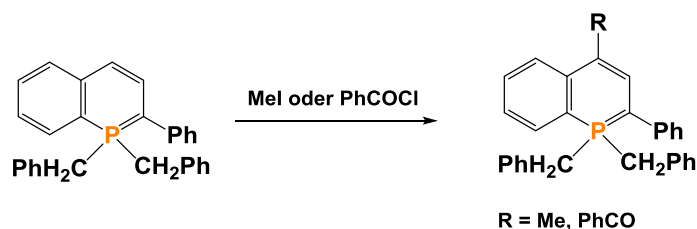
Abbildung 46: Radikalkation (links) und neutrales Radikal (rechts)

Die Reaktivität an den P-Substituenten ist in der Literatur gut erforscht. Meist wird bei diesen Untersuchungen die Substitution von Halogen-Substituenten thematisiert. Diese Cl_2 - und Br_2 -Derivate stellen Precursoren für viele P-funktionalisierte Verbindungen dar. Dabei sind nukleophile und elektrophile Reaktionswege sowie Halogenmetathesen möglich (Schema 28).^[161,175,177,178]



Schema 28: Funktionalisierung von λ^5 -Phosphininen.

Entsprechend der beobachteten Ladungsverteilung in λ^5 -Phosphininen reagieren diese mit Elektrophilen bevorzugt in C2- und C4-Position, vor allem wenn sich ein Proton in C4-Position befindet.^[179,180] Phosphanaphthalin lässt sich mit MeI oder RCOCl zu C4-funktionalisierten λ^5 -Phosphanaphthalin umsetzen. Auf diesem Weg kann der Mangel an Friedel-Crafts Reaktionen von λ^3 -Phosphininen umgangen werden (Schema 29).



Schema 29: Funktionalisierung in C4-Position.

Zu der Natur der π -elektronischen Struktur von λ^5 -Phosphininen wurden Berechnungen und Analysen durchgeführt. Als beste Beschreibung wurde eine Überlagerung der beiden Strukturen in Abbildung 47 herausgestellt. Links ist die Ylid-Struktur gezeigt, welche durch die Pentavalenz des Phosphors in diesen Verbindungen erzwungen wird und ihre Relevanz mit Hilfe von Photoelektronenspektren belegt wurde; die rechte Struktur zeigt zusätzlich die dominante Präsenz an Hückel-Aromatizität, ermöglicht durch formelle Überschreitung der Oktettregel. Die rechte Struktur wird durch die P-C_{Ring}-Bindungslänge von ca. 1.7 Å, welche denen der λ^3 -Phosphinine ähnelt, unterstützt.^[181]



Abbildung 47: Ambivalente elektronische Struktur der λ^5 -Phosphinine.

4.2 Optische Eigenschaften

4.2.1 Elektronische Übergänge mehratomiger Moleküle

Elektronische Übergänge in mehratomigen Molekülen werden nach den beteiligten Molekülorbitalen klassifiziert. Absorption von Licht führt zur Anregung von Elektronen aus bindenden σ - und π -Orbitalen bzw. nicht-bindenden n -Orbitalen in die antibindenden π^* - und σ^* -Orbitale. In Abbildung 48 sind schematisch die energetischen Lagen der Orbitale, sowie die möglichen elektronischen Übergänge skizziert. Übergänge finden von besetzten zu unbesetzten Orbitalen statt. Die optischen Eigenschaften organischer Moleküle werden hauptsächlich durch die Übergänge von den höchst besetzten Orbitalen (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) zu den niedrigsten nicht besetzten Orbitalen (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*) bestimmt.

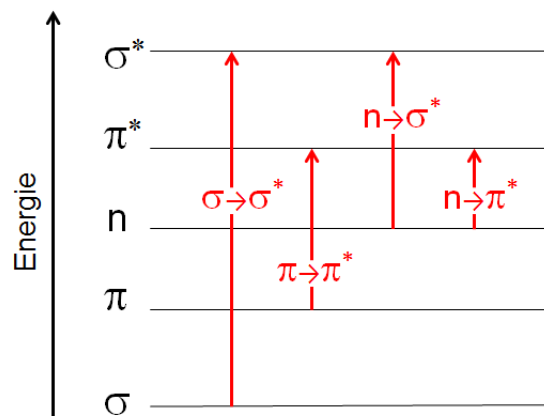


Abbildung 48: Vereinfachtes Molekülorbitalschema mehratomiger Moleküle und mögliche elektronische Übergänge.^[182]

In gesättigten Kohlenwasserstoffen ohne Heteroatome werden $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge beobachtet. HOMO und LUMO liegen folglich energetisch weit auseinander, so dass für diese Übergänge relativ hochenergetische Strahlung im Vakuum-UV-Bereich (100-200 nm)

Kapitel 4

benötigt wird. In Abbildung 49 ist ein Überblick über die Absorptionsbereiche der verschiedenen Elektronenübergangstypen gezeigt. Die Absorptionsbanden von $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergängen gesättigter Moleküle mit Heteroatom und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen isolierter π -Bindungen reichen schon bis in den fernen UV-Bereich (200-280 nm). Erst π -konjugierte Moleküle absorbieren Strahlung im mittleren bis nahen UV-Bereich (280-400 nm). Dabei gilt: je größer das delokalisierte π -System ist, umso geringer wird der HOMO-LUMO-Abstand und die Absorptionsbanden werden zu niedrigeren Energien verschoben. Die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge werden in π -konjugierten Systemen mit Heteroatom gefunden. Die Elektronen in den freien Elektronenpaaren liegen meistens energetisch höher als die Elektronen in den π -Orbitalen und besetzen folglich das HOMO. Die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge weisen eine geringere Übergangsenergie als die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge auf, so dass es zu einer Verschiebung der Absorption zu längeren Wellenlängen kommt (*Bathochromer Effekt*). Die Übergänge sind meistens sehr schwach, da die n - und π^* -Orbitale nur schlecht überlappen.

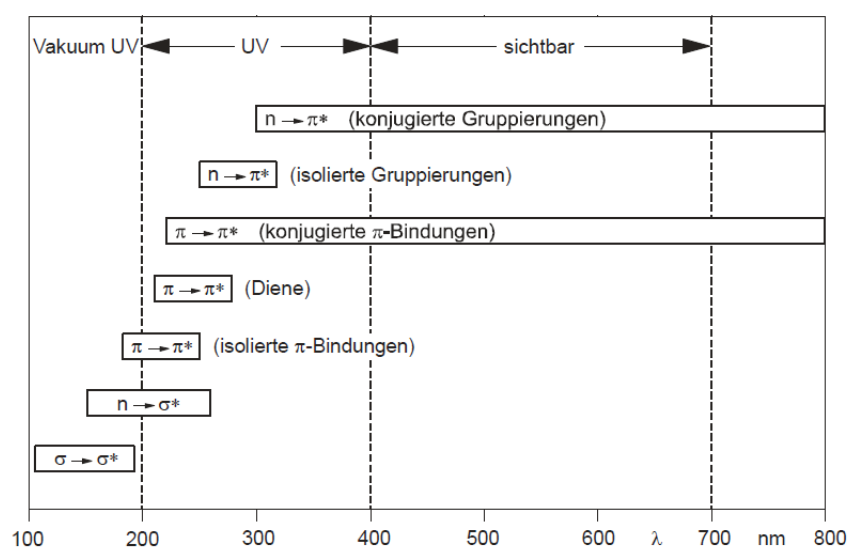


Abbildung 49: Absorptionsbereiche der verschiedenen Elektronenübergangstypen.^[182]

Aufgrund der schnellen Schwingungsrelaxation im elektronisch angeregten Zustand erfolgt die Emission bevorzugt aus dem Schwingungsgrundzustand und es kommt zu einer Verschiebung der Emission zu größeren Wellenlängen. Aufgrund der Absorption im mittleren bis nahen UV-Bereich, emittieren organische Moleküle mit ausgedehntem π -Elektronensystem im sichtbaren Bereich, was sie für optoelektronische Anwendungen so interessant macht. Generell scheinen Fluoreszenzspektren oft das Spiegelbild der entsprechenden Absorptionsspektren zu sein. Das ist der Fall, wenn bei der Absorption und

Emission derselbe Übergang involviert ist und die vibronischen Energielevel im elektronischen Grund- S_0 und im angeregten Zustand S_1 ähnlich sind (Abbildung 50).^[183] Ein bekannter Vertreter für die sogenannte *Mirror Image-Rule* ist Anthracen.^[184] Der Betrag der spektralen Verschiebung zwischen dem Maximum der ersten Absorptionsbande und dem Emissionsmaximum wird als *Stokes-Verschiebung* $\Delta\lambda$ bezeichnet. Der Betrag der *Stokes-Verschiebung* gibt Aufschluss über die Ähnlichkeit der Gleichgewichtsgeometrien des elektronischen Grund- und angeregten Zustands. Sind sich diese sehr ähnlich ist der *Stokes-Shift* gering.^[185,186]

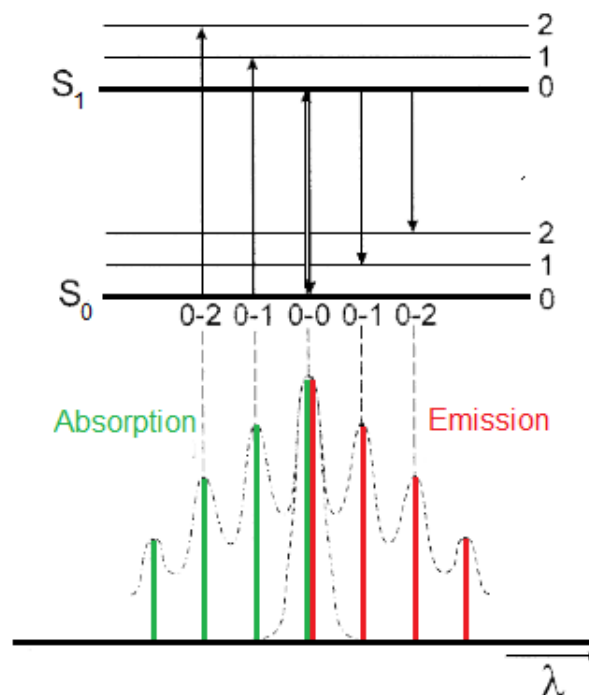


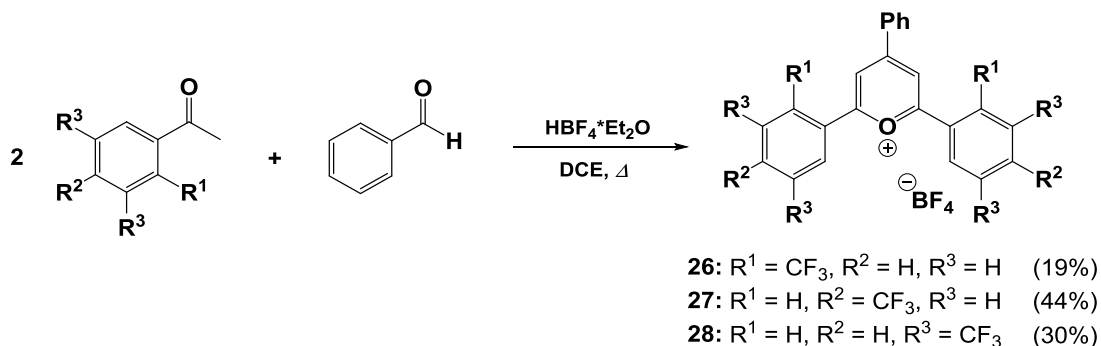
Abbildung 50: Vibronische Banden in Absorptions- und Emissionsspektren, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und die dazugehörigen Übergänge. Absorption: Übergang aus dem vibronischen Grundzustand des elektronischen Grundzustandes S_0 in die Schwingungsmannigfaltigkeit des ersten angeregten Zustandes S_1 . Emission: Übergang aus dem vibronischen Grundzustand des ersten angeregten Zustandes S_1 in die Schwingungsmannigfaltigkeit des Grundzustandes S_0 .^[185]

4.3 Ergebnisse und Diskussion

λ^5 -Phosphinine weisen interessante optische Eigenschaften auf. Bei einer Bestrahlung mit UV-Licht zeigen sie mitunter starke Fluoreszenz.^[162-166] Diese könnte nützlich für die Anwendung als neue Molekulare Materialien sein. Aus diesem Grund wurden verschiedenstsubstituierte λ^5 -Phosphinine synthetisiert, um einen Einblick auf die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften vom Substitutionsmuster zu erlangen. Dazu wurden die Cyclovoltammogramme, UV/Vis-Spektren und die Quantenausbeuten gemessen.

4.3.1 Synthese der Piryliumsalze

Um eine größere Bandbreite an λ^5 -Phosphininen zu synthetisieren, wurden neben den Phosphininen **5-8** zusätzlich noch drei weitere Phosphinine mit CF_3 -Substituenten dargestellt. Dafür wurden zunächst die korrespondierenden Piryliumsalze **26-28** synthetisiert. Wie auch beim symmetrisch Fluor-substituierten Piryliumsalz **3** (s. Schema 10, Kapitel 2.3.1) wurden die Verbindungen **26-28** in Eintopfreaktionen dargestellt (Schema 30).



Schema 30: Darstellung der Piryliumsalze **26-28**.

Die Verbindungen **26-28** wurden nach Umkristallisation aus Methanol als blassgelbe bis neongelbe kristalline Feststoffe in moderaten Ausbeuten (19-44%) erhalten. Die ESI-TOF-Analyse findet für die drei Piryliumsalze die Kationen als $[\text{M}]^+$ wieder. Zusätzlich konnten Einkristalle der Verbindungen **26** und **28** röntgenkristallographisch charakterisiert werden. Ihre Molekülstrukturen im Kristall sind in Abbildung 51 (**26**) und Abbildung 52 (**28**) dargestellt. Beide Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$. Die Bindungslängen der planaren Heterocyclen [für **26**: $\text{O}(1)\text{-C}(1)$

1.3519(18) Å, C(1)-C(2) 1.367(2) Å, C(2)-C(3) 1.410(2) Å, C(3)-C(4) 1.411(2) Å und C(4)-C(5) 1.363(2) Å] und die Bindungswinkel C(1)-O(1)-C(5) 120.98(11)° (**26**) bzw. C(1)-O(1)-C(5) 120.9(2)° (**28**) sind mit denen anderer Pyryliumsalze vergleichbar und ein Beleg für die Aromatizität der Systeme.

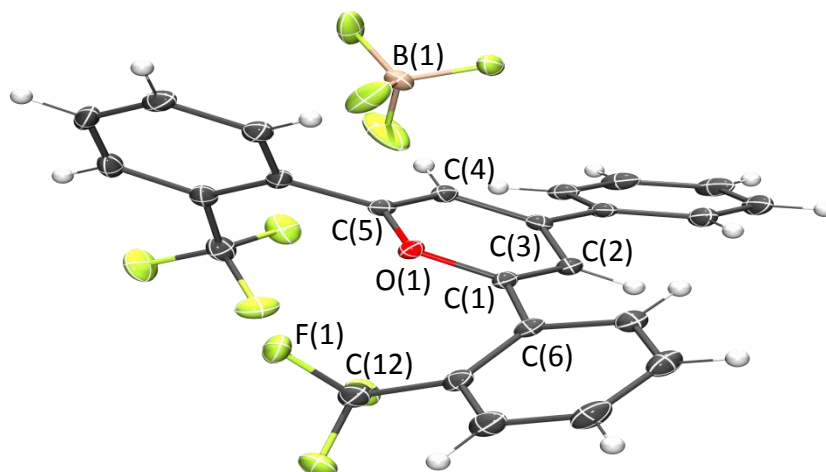


Abbildung 51: Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **26**. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkeln (°): O(1)–C(1) 1.3519(18), C(1)–C(2) 1.367(2), C(2)–C(3) 1.410(2), C(3)–C(4) 1.411(2), C(4)–C(5) 1.363(2), C(5)–O(1) 1.3551(17), C(1)–C(6) 1.473(2), F(1)–C(12) 1.3443(19); C(1)–O(1)–C(5) 120.98(11).

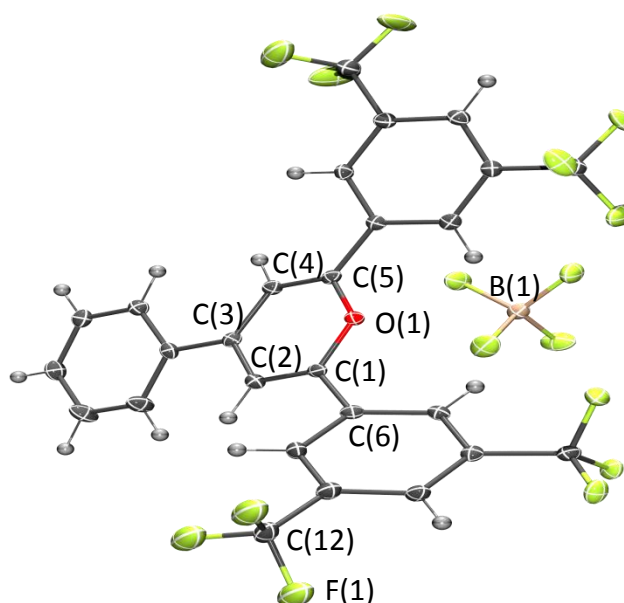
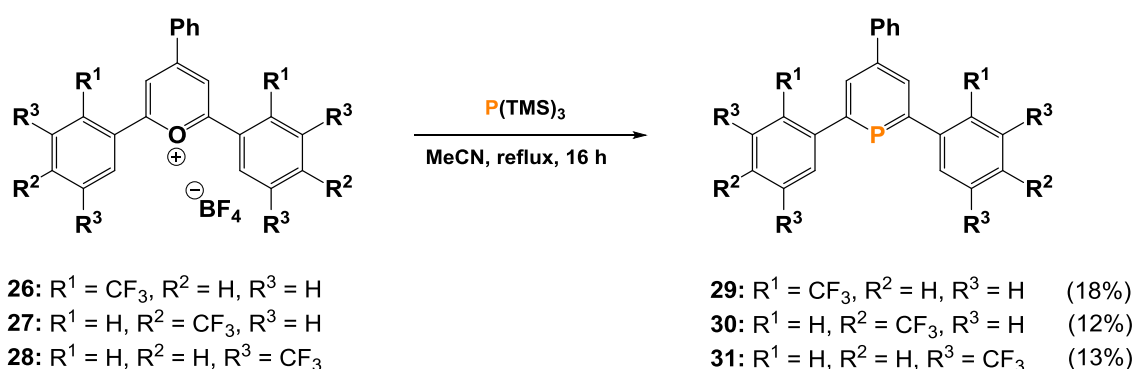


Abbildung 52: Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **28**. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkeln (°): C(1)–O(1) 1.342(4), C(1)–C(2) 1.360(4), C(2)–C(3) 1.408(4), C(3)–C(4) 1.404(4), C(4)–C(5) 1.362(4), C(5)–O(1) 1.346(3), C(1)–C(6) 1.471(4), F(1)–C(12) 1.338(4); C(1)–O(1)–C(5) 120.9(2).

Kapitel 4

4.3.2 Synthese der Phosphinine

Im Anschluss wurden die Pyryliumsalze **26-28** zu den entsprechenden CF₃-substituierten Phosphininen **29-31** umgesetzt. Dafür wurden die Pyryliumsalze **26-28** analog zur Synthese der Phosphinine **5-8** (vgl. Schema 11, Kapitel 2.3.2) mit P(TMS)₃ in siedendem Acetonitril zur Reaktion gebracht (Schema 31). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung und Waschen mit Pentan wurden die gelben Feststoffe der Verbindungen **29-31** in Ausbeuten von 12-18% erhalten.



Schema 31: Darstellung der Phosphinine **29-31** mit P(TMS)₃.

Die chemischen Verschiebungen δ der Phosphor- und Fluor-Resonanzen der Verbindungen **29-31** in den jeweiligen NMR-Spektren sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Auffällig ist, dass lediglich in Verbindung **29** die Phosphor-Fluor-Kopplung zu sehen ist. Dabei spaltet das Signal im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in ein Heptett und im ¹⁹F-NMR-Spektrum in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante ⁵J_{P,F} = 10.0 Hz auf.

Tabelle 4: Chemische Verschiebungen δ (ppm) der Verbindungen **29-31** in den ³¹P{¹H}- und ¹⁹F-NMR-Spektren.

Verbindung	³¹ P{ ¹ H}-NMR	¹⁹ F-NMR
29	191.0 (hept, ⁵ J _{P,F} = 10.0 Hz)	-56.5 (d, ⁵ J _{P,F} = 10.0 Hz)
30	185.9	-62.5
31	186.8	-62.8

In der ESI-TOF-Analyse der Verbindungen **29-31** konnte jeweils der Molekülpeak gefunden werden. Des Weiteren wurden Einkristalle von **30**, welche durch langsames Abkühlen einer gesättigten Chloroform-Lösung erhalten wurden, röntgenkristallographisch untersucht. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 53 dargestellt. **30** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Der Phosphininring ist planar und die Bindungslängen und -winkel mit denen von Triphenylphosphinin vergleichbar. In der asymmetrischen Einheit finden sich zwei Phosphinin-Moleküle wieder.

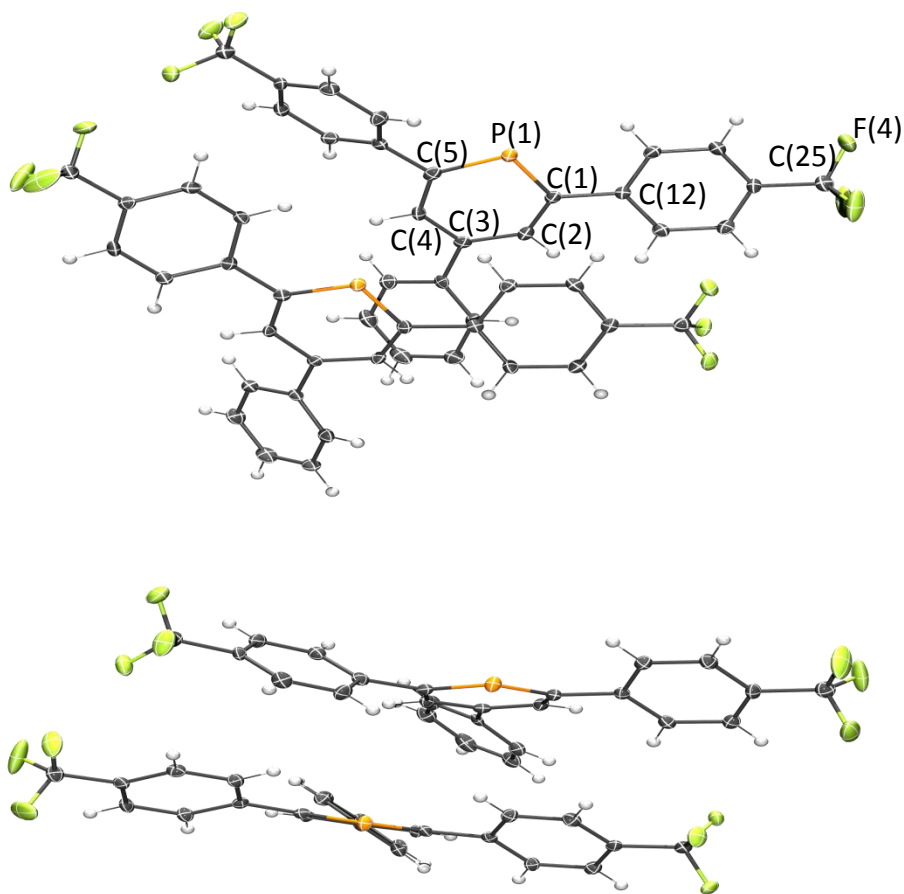


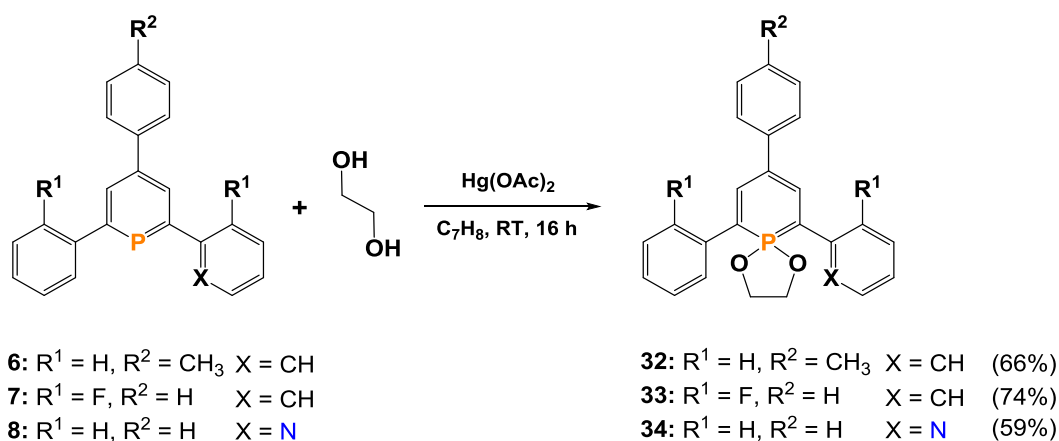
Abbildung 53: Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **30**. Darstellung in der Auf- (oben) und Frontalansicht (unten). Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C(1)–P(1) 1.743(3), C(1)–C(2) 1.394(4), C(2)–C(3) 1.396(4), C(3)–C(4) 1.398(4), C(4)–C(5) 1.384(4), C(5)–P(1) 1.746(3), C(1)–C(12) 1.491(4), C(25)–F(4) 1.316(4); C(1)–P(1)–C(5) 101.72(15).

Kapitel 4

4.3.3 Synthese der λ^5 -Phosphine

Die Oxidation der Phosphine zu den korrespondierenden λ^5 -Phosphinen erfolgte in allen Fällen durch die Umsetzung mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ und einem Amin oder Alkohol (vgl. Schema 3).

Zunächst wurde die Umsetzung der Phosphine **6-8** mit Quecksilberacetat und Ethylenglycol durchgeführt (Schema 32). In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen lassen sich für alle Reaktionen selektive Umsetzungen feststellen. Durch säulenchromatographische Aufreinigung wurde das entstehende elementare Quecksilber abgetrennt und die zuvor trüben Reaktionslösungen als neongelbe fluoreszierende Lösungen erhalten. Die Produkte **32-34** wurden entsprechend als neongelbe Feststoffe in moderaten bis guten Ausbeuten (59-74%) erhalten.

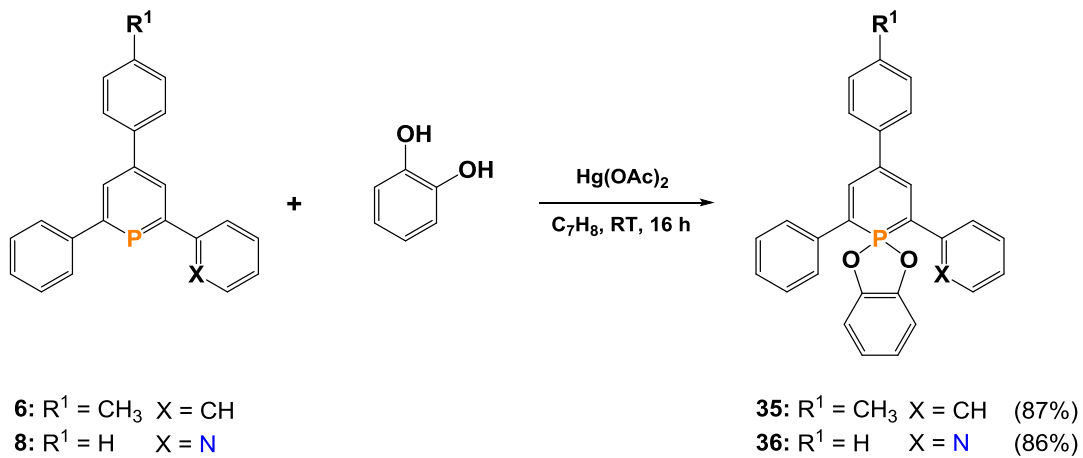


Schema 32: Synthese der Produkte **32-34** durch Reaktion mit Quecksilberacetat und Ethylenglycol.

Bedingt durch die Oxidation und die neue chemische Umgebung kommt es im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu einer starken chemischen Verschiebung der Phosphor-Resonanz ins Hochfeld ($\Delta\delta \approx 110\text{-}120$ ppm). Damit liegen sie im Bereich der Methanol-Additions-Produkte der Phosphininsulfide (vgl. Kapitel 2.3.4), unterscheiden sich jedoch sehr stark von diesen bezüglich ihrer Struktur und elektronischen Eigenschaften (z.B. delokalisiertes π -System des Heterocyclus). In der massenspektrometrischen Analyse konnten die Verbindungen anhand ihrer Molekülpeaks $[\text{M}]^+$ mittels EI-MS-Analyse erfolgreich nachgewiesen werden.

Zur Modifikation des Rückgrats des Diols wurden, analog zur Reaktion mit Ethylenglycol, die Phosphine **6** und **8** mit 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzcatechin) und Quecksilberacetat umgesetzt (Schema 33). Auch hier kam es zu selektiven Umsetzungen, in denen die Produkte

35 und **36** nach säulenchromatographischer Aufreinigung als neongelbe Feststoffe in guten Ausbeuten (86-87%) erhalten wurden.



Schema 33: Synthese der Produkte **35** und **36** durch Reaktion mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ und Brenzcatechin.

Die EI-Analyse findet die Molekülpeaks $[\text{M}]^+$ der Verbindungen **35** und **36** bei $m/z = 446.1538 \text{ g/mol}$ (**35**) bzw. $m/z = 446.1538 \text{ g/mol}$ (**36**) wieder. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **35** spaltet die Phosphor-Resonanz ($\delta = 70.6 \text{ ppm}$) zu einem Triplett mit einer Kopplungskonstante $^3J_{\text{P,H}} = 42.5 \text{ Hz}$ auf (vgl. Abbildung 54, oben). Entsprechend lässt sich das Protonen-Signal für die Wasserstoffatome am Heterocyclus als Dublett ($\delta = 7.82 \text{ ppm}$) detektieren (vgl. Abbildung 54, unten). Dies lässt sich beim korrespondierenden Phosphinin **6** nicht beobachten, da hier lediglich eine Verbreiterung des Signales zu erkennen war.

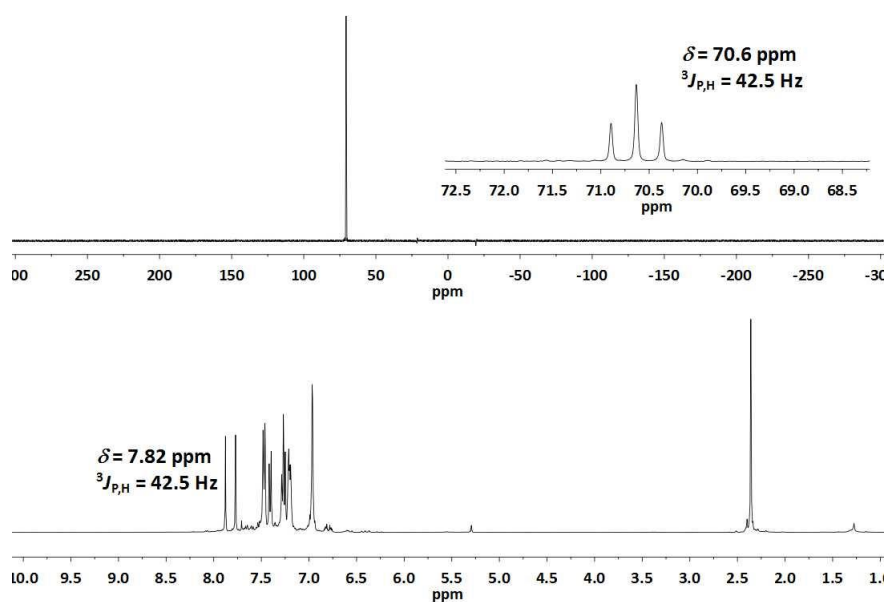


Abbildung 54: ^{31}P - (oben) und ^1H -NMR-Spektrum (unten) von Verbindung **35** in CD_2Cl_2 .

Kapitel 4

Auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lässt sich ein interessanter Unterschied der chemischen Verschiebung δ des C(1)- bzw. C(5)-Atoms zwischen λ^3 - und λ^5 -Phosphininen feststellen. Während das Dublett für die vom Phosphoratom benachbarten Kohlenstoffatome in λ^3 -Phosphininen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta \approx 170$ ppm mit Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{P,C}} \approx 50$ Hz auftauchen, lassen sich diese in den λ^5 -Phosphininen bei chemischen Verschiebungen von $\delta \approx 95$ ppm mit Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{P,C}} \approx 145$ Hz wiederfinden. Durch langsame Diffusion von Diethylether in gesättigte Lösungen der Verbindungen **35** und **36** in THF konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Molekülstrukturen im Einkristall sind in den Abbildung 55 und Abbildung 56 dargestellt. Für beide Verbindungen finden sich zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit wieder.

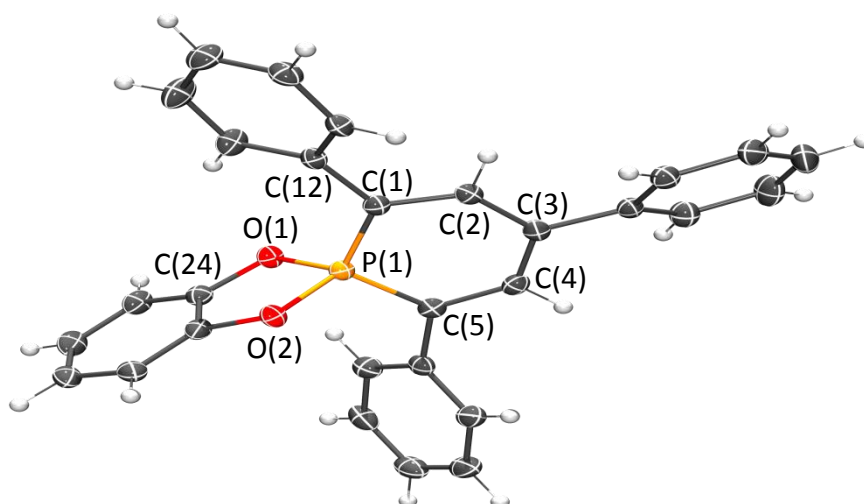


Abbildung 55: Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **35**. Nur ein Molekül aus der asymmetrischen Einheit ist abgebildet. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkeln (°): C(1)–P(1) 1.709(2), C(1)–C(2) 1.397(4), C(2)–C(3) 1.396(3), C(3)–C(4) 1.392(3), C(4)–C(5) 1.397(3), C(5)–P(1) 1.706(2), C(1)–C(12) 1.490(3), P(1)–O(1) 1.6425(17), P(1)–O(2) 1.6476(17), C(24)–O(1) 1.398(3); C(1)–P(1)–C(5) 108.32(12), O(1)–P(1)–O(2) 93.50(8).

Verbindung **35** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Anhand der Bindungslängen und –winkel im Molekül lässt sich ein Vergleich zu den $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphininen und Phosphinin-1-sulfiden anstellen. Die C(1)–P(1)-Bindungslänge [1.709(2) Å] von Verbindung **35** ist im Vergleich zu der vom Phosphininsulfid **9** [1.729(3) Å] und Phosphinin **30** [1.743(3) Å] deutlich verkürzt. Der C(1)–P(1)–C(5)-Bindungswinkel [108.32(12)°] hingegen ist

größer als in Phosphinin **30** [101.72(15)°] und ähnlich dem des Phosphinin-1-sulfids **9** [107.9(1)°]. Beides lässt sich durch die Hybridisierung des Phosphoratoms erklären, welches in λ^5 -Phosphininen formal sp^3 -hybridisiert ist. Der O(1)-P(1)-O(2)-Bindungswinkel beträgt 93.50(8)° und ist damit deutlich kleiner als der C(1)-P(1)-C(5)-Bindungswinkel [108.32(12)°]. Insgesamt ist das Phosphoratom verzerrt tetraedrisch umgeben.

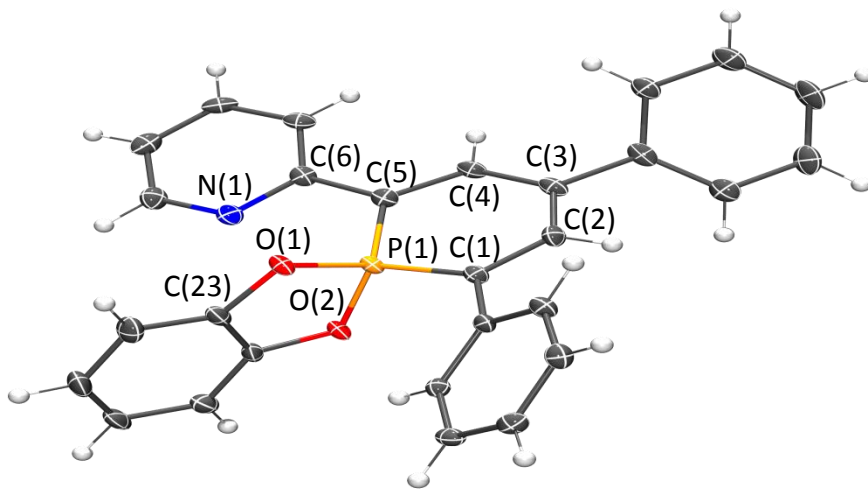


Abbildung 56: Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **36**. Nur ein Molekül aus der asymmetrischen Einheit ist abgebildet. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkeln (°): C(1)-P(1) 1.714(3), C(1)-C(2) 1.387(4), C(2)-C(3) 1.397(4), C(3)-C(4) 1.382(4), C(4)-C(5) 1.403(4), C(5)-P(1) 1.715(3), C(5)-C(6) 1.477(4), N(1)-C(6) 1.354(4), P(1)-O(1) 1.642 (2), P(1)-O(2) 1.646(2), C(23)-O(1) 1.398(3); C(1)-P(1)-C(5) 107.33(14), O(1)-P(1)-O(2) 94.56(10).

Verbindung **36** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die C(1)-P(1)- [1.714(3) Å] und C(5)-P(1)-Bindungslängen [1.715(3) Å] sowie die C(1)-P(1)-C(5)- [107.33(14)°] und O(1)-P(1)-O(2)-Bindungswinkel [94.56(10)°] sind denen von Verbindung **35** sehr ähnlich. Auch hier ist das Phosphoratom verzerrt tetraedrisch von seinen vier Bindungspartnern umgeben.

Die Verbindungen **35** und **36** lassen sich optisch durch Bestrahlung mit UV-Licht unterscheiden. Während **35** blau fluoresziert (Abbildung 57, links), ist die Fluoreszenz von **36** in den grünen Farbbereich verschoben (Abbildung 57, rechts).

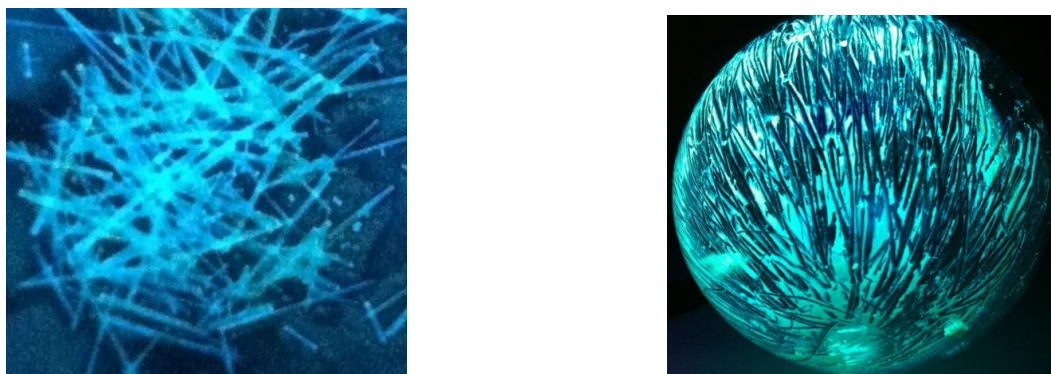
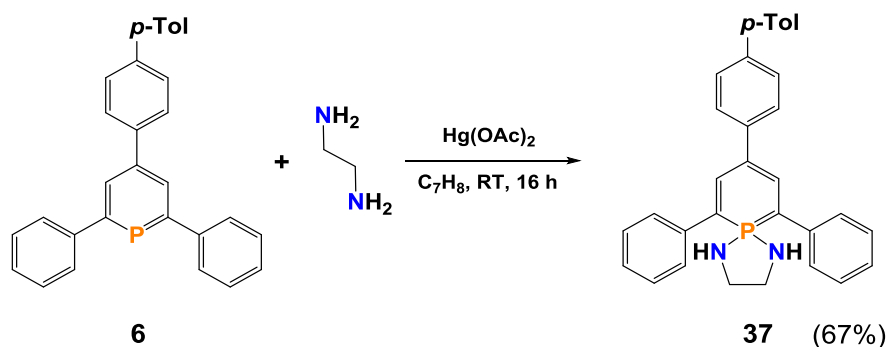


Abbildung 57: Feststoffe von **35** (links) und **36** (rechts) unter UV-Licht Bestrahlung.

Als nächstes wurde die Umsetzung der λ^3 -Phosphinine mit Diaminen und Quecksilberacetat untersucht. Dafür wurde Phosphinin **6** mit Quecksilberacetat und Ethylendiamin in Toluol zur Reaktion gebracht (Schema 34).



Schema 34: Synthese von **37** durch Reaktion von **6** mit Quecksilberacetat und Ethylendiamin.

Auch bei dieser Reaktion kommt es zu einer selektiven Produktbildung. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird **37** rein in einer moderaten Ausbeute von 67% als neongelber Feststoff erhalten. Die ESI-TOF-Analyse liefert den Molekülpeak $[\text{M}+\text{H}]^+$ bei $m/z = 397.1846$ g/mol. Im Vergleich zu **35** ist das Phosphor-Signal von **37** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum um $\Delta\delta = 40$ ppm hochfeldverschoben ($\delta = 29.3$ ppm). Die Protonen-Signale der Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen sind im ^1H -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung $\delta = 1.35$ ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstanten $^2J_{\text{P,H}} = 16.3$ Hz zu finden. Durch Diffusion von Diethylether zu einer gesättigten THF-Lösung von **37**, konnten für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 58 dargestellt. Verbindung **37** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. Die P(1)-C(1)- bzw. P(1)-C(5)-Bindungslängen betragen $1.7414(14)$ Å bzw. $1.7375(14)$ Å und sind damit länger als jene in

Verbindung **35** und **36**. Die C-C-Bindungslängen des Heterocyclus sind, wie auch in den Verbindung **35** und **36**, äquivalent im Bereich von 1.384(2) Å bis 1.404(2) Å. Die C(1)-P(1)-C(5)- [104.88(7)°] und N(1)-P(1)-N(2)-Bindungswinkel [92.14(6)°] von **37** sind geringfügig kleiner als die vergleichbaren Winkel der Verbindungen **35** und **36**. Auch in **37** ist das Phosphoratom verzerrt tetraedrisch von seinen vier Bindungspartnern umgeben.

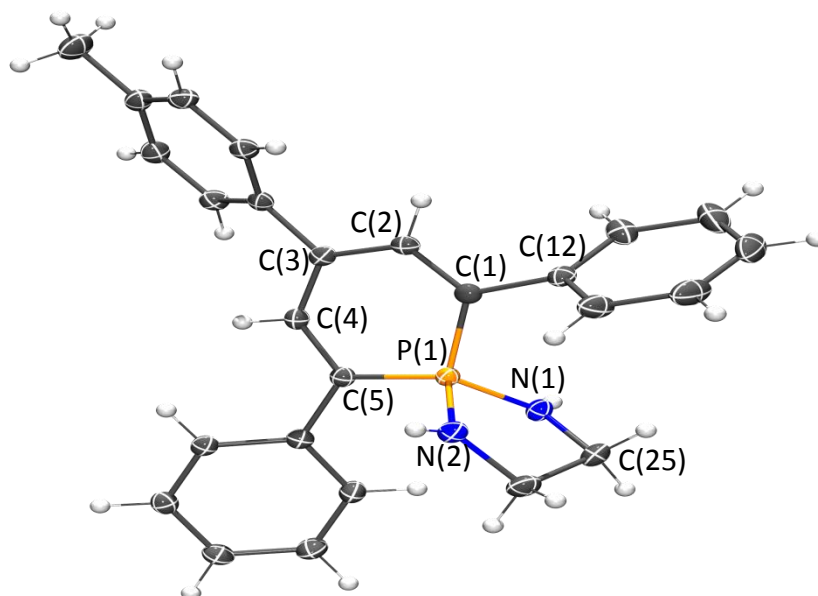
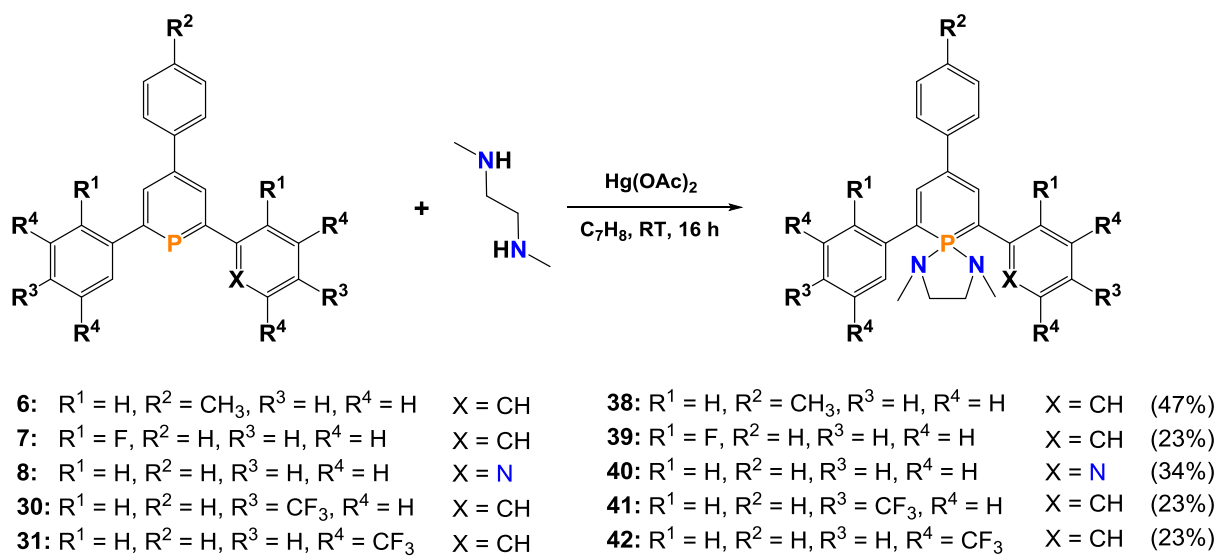


Abbildung 58: Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **37**. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C(1)–P(1) 1.7414(14), C(1)–C(2) 1.384(2), C(2)–C(3) 1.404(2), C(3)–C(4) 1.397(2), C(4)–C(5) 1.394(2), C(5)–P(1) 1.7375(14), C(1)–C(12) 1.4891(19), P(1)–N(1) 1.6686(12), P(1)–N(2) 1.6673(12), C(25)–N(1) 1.4680(18); C(1)–P(1)–C(5) 104.88(7), N(1)–P(1)–N(2) 92.14(6).

Analog zur Synthese der Verbindungen **35** und **36** sollten die Phosphinine auch mit *o*-Phenylendiamin in die entsprechenden λ^5 -Phosphinine umgewandelt werden. Interessanterweise kam es bei diesen Reaktionen zur Bildung von vielen Nebenprodukten, sodass kein Produkt isoliert werden konnte. Stattdessen wurden die Phosphinine **6-8** und **30-31** mit Quecksilberacetat und *N,N'*-Dimethylethylendiamin in Toluol umgesetzt (Schema 35). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurden die Verbindungen **38-42** als neongelbe Feststoffe in niedrigen bis moderaten Ausbeuten (23-47%) erhalten. An Luft verdunkeln sich diese, wobei eine Zersetzung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erst nach mehreren Stunden beobachtet werden kann. Massenspektrometrisch wurden die Verbindungen **38-42** mittels EI-MS-Analyse anhand ihrer Molekülpeaks $[\text{M}]^+$ identifiziert. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

Kapitel 4

Spektrum finden sich die Phosphor-Resonanzen der Phosphoratome bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 34.6\text{-}39.4$ ppm wieder. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegen die Signale der Wasserstoffatome der Methyl-Gruppen an den Stickstoffatomen bei chemischen Verschiebungen $\delta \approx 1.3$ ppm mit Kopplungskonstanten $^3J_{\text{P,H}} \approx 11$ Hz. Die $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Gruppen sind bei chemischen Verschiebungen von $\delta \approx 3.2$ ppm mit geringfügig kleineren Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{P,H}} = 7.5$ Hz zu finden.



Schema 35: Synthese der Produkte **38-42** durch Reaktion mit Quecksilberacetat und *N,N'*-Dimethylethylenediamin.

In Abbildung 59 ist die Fluoreszenz von **39** im Festkörper unter UV-Licht-Bestrahlung dargestellt.



Abbildung 59: Intensive Fluoreszenz von **39** im Festkörper unter UV-Licht-Bestrahlung.

4.3.4 Optische und elektrochemische Messungen der λ^5 -Phosphinine

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Muriel Hissler (Universität de Rennes) wurden die Absorptions- und Emissionsspektren einiger ausgewählter Verbindungen (**32-36** und **38-39**) aufgenommen sowie ihre Cyclovoltammogramme gemessen. Des Weiteren wurden die Fluoreszenz-Quantenausbeuten dieser Verbindungen bestimmt, um eine mögliche Verwendung dieser Materialien in OLEDs zu evaluieren.^[187]

In Abbildung 60 ist das Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung **32** dargestellt. Das Absorptionsspektrum weist ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 383$ nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 20896$ L/(mol•cm) auf. Im Emissionsspektrum von **32** in Methylenchlorid wird ein Maximum von $\lambda_{\text{em}} = 457$ nm mit einer Fluoreszenz-Quantenausbeute von $\Phi_f = 19\%$ erhalten. Damit wird eine Stokes-Verschiebung von $\Delta\lambda = 74$ nm erhalten. Wird die Messung in einer Ulbricht-Kugel (integrierte Sphäre) durchgeführt, beträgt $\lambda_{\text{em}} = 468$ nm bei einer Fluoreszenz-Quantenausbeute von $\Phi_{\text{solid}} = 14\%$.

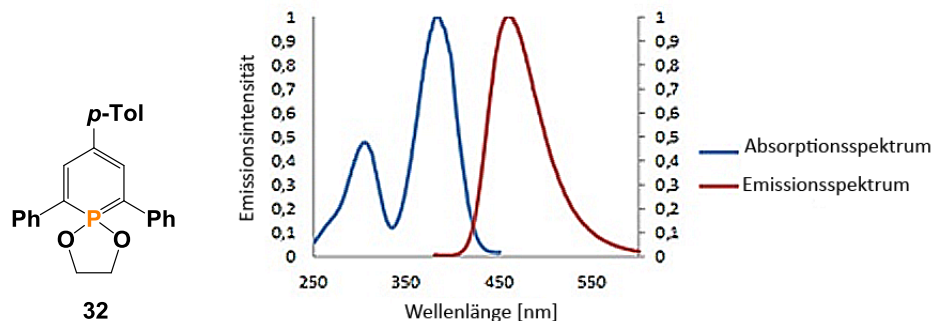


Abbildung 60: Absorptions- und Emissionsspektrum von **32** in Methylenchlorid.

Abbildung 61 zeigt das Cyclovoltammogramm von Verbindung **32**. Dabei wurde ein reversibler Oxidationsprozess bei $E^{\text{Ox1}} = 0.79$ V beobachtet. Für die Reduktion konnte innerhalb des elektrochemischen Messbereiches kein Reduktionsprozess gefunden werden.

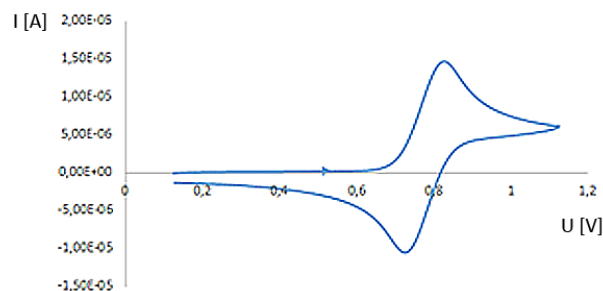


Abbildung 61: Cyclovoltammogramm von **32**.

Analog dazu wurde Verbindung **33** untersucht. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 62 und Abbildung 63 dargestellt. Hier findet sich im Absorptionsspektrum ein Maximum bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 369$ nm mit einem Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = 17000$ L/(mol•cm). Im Emissionsspektrum beträgt $\lambda_{\text{em}} = 452$ nm bei einer Fluoreszenz-Quantenausbeute von $\Phi_f = 14\%$ ($\Delta\lambda = 83$ nm) bzw. $\lambda_{\text{em}} = 442$ nm und $\Phi_{\text{solid}} = 7\%$ für die Messung in einer Ulbricht-Kugel. Im Cyclovoltammogramm von **33** wird ebenfalls ein reversibler Oxidationsprozess bei $E^{\text{Ox1}} = 0.93$ V gefunden. Erneut lässt sich kein Reduktionsprozess im elektrochemischen Bereich feststellen.

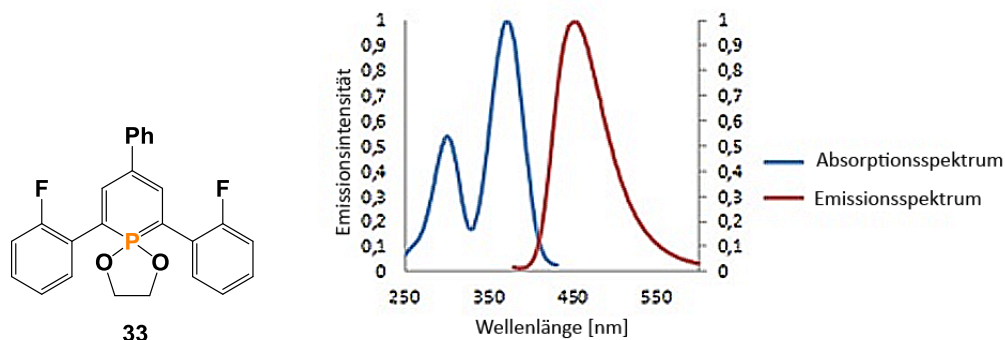


Abbildung 62: Absorptions- und Emissionsspektrum von **33**.

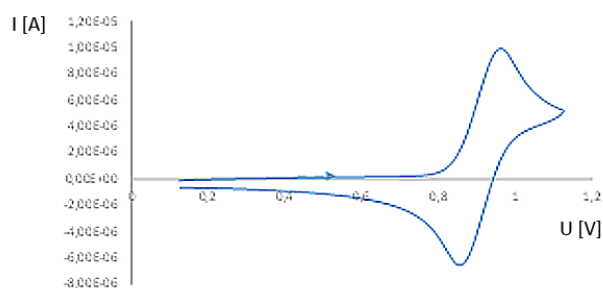


Abbildung 63: Cyclovoltammogramm von **33**.

Abbildung 64 zeigt die gemessenen optischen Spektren von Verbindung **34**. Das Absorptionsspektrum weist ein Maximum bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 410$ nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 15355$ L/(mol•cm) auf. Im Emissionsspektrum liegt die Emissionsstrahlung bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{em}} = 469$ nm (Stokes-Verschiebung von $\Delta\lambda = 59$ nm) mit einer gemessenen Fluoreszenz-Quantenausbeute von $\Phi_f = 33\%$.

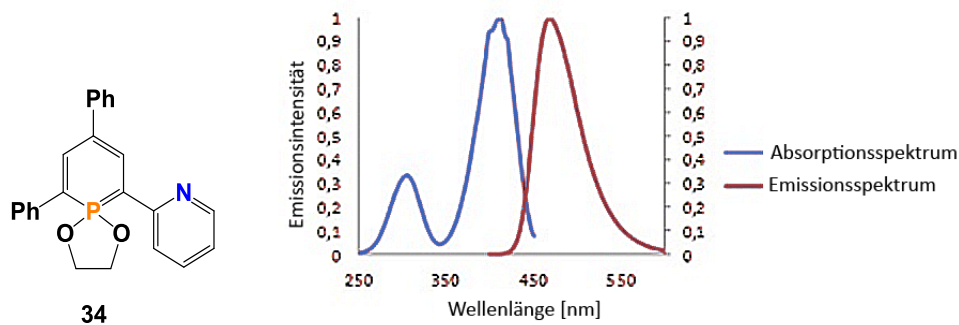


Abbildung 64: Absorptions- und Emissionsspektrum von **34**.

In Abbildung 65 ist das Cyclovoltammogramm von **34** dargestellt. Äquivalent zu Verbindung **32** und **33** lässt sich ein reversibler Oxidationsprozess bei $E^{\text{Ox1}} = 0.83$ V, jedoch kein Reduktionsprozess finden.

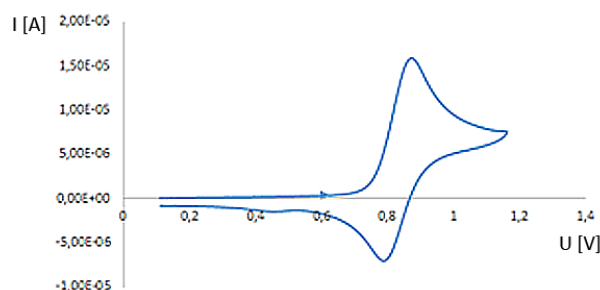


Abbildung 65: Cyclovoltammogramm von **34**.

Das Absorptions- und Emissionsspektrum von **35** ist in Abbildung 66 dargestellt. Das Maximum der Absorption liegt bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 384$ nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 11807$ L/(mol•cm). Im Emissionsspektrum findet sich das Maximum bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{em}} = 462$ nm mit einer gemessenen Fluoreszenz-Quantenausbeute von $\Phi_f = 13\%$ ($\Delta\lambda = 78$ nm) bzw. Werten von $\lambda_{\text{em}} = 477$ nm und $\Phi_{\text{solid}} = 5\%$, wenn die Messung in einer Ulbricht-Kugel durchgeführt wird.

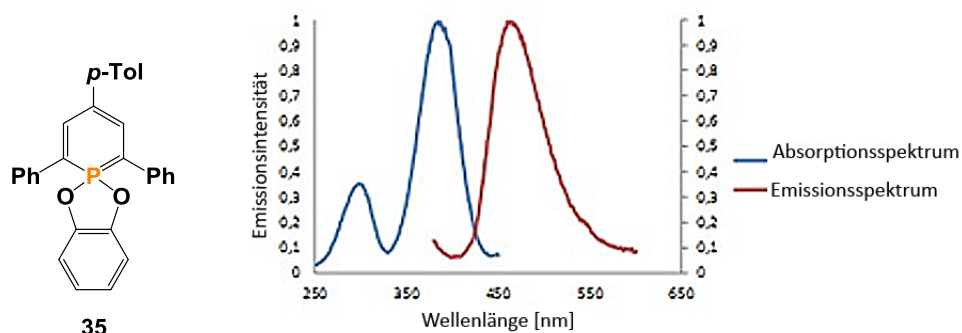


Abbildung 66: Absorptions- und Emissionsspektrum von **35**.

Abbildung 67 zeigt das Cyclovoltammogramm von **35**. Erneut ist ein reversibler Oxidationsprozess bei einem Potential $E^{\text{Ox1}} = 1.09 \text{ V}$ messbar, während im Reduktionsbereich kein Prozess detektiert werden kann.

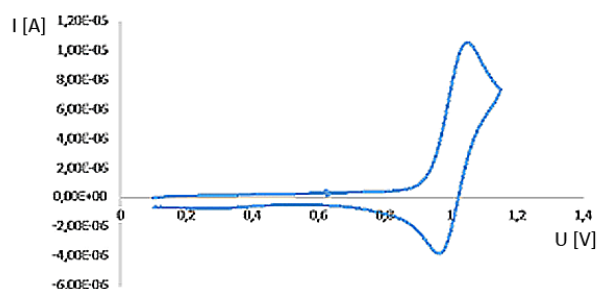


Abbildung 67: Cyclovoltammogramm von **35**.

In Abbildung 68 und Abbildung 69 sind die optischen Spektren bzw. das Cyclovoltammogramm von **36** dargestellt. Das Absorptionsspektrum weist ein Maximum bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 405 \text{ nm}$ mit einem Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = 7737 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ auf. Das Maximum der Emissionsstrahlung liegt bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{em}} = 465 \text{ nm}$ mit einer Fluoreszenz-Quantenausbeute von $\Phi_f = 27\%$. Die berechnete Stokes-Verschiebung beträgt damit $\Delta\lambda = 60 \text{ nm}$. Im Cyclovoltammogramm wird, im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen dieser Messreihe, ein *irreversibler* Oxidationsprozess bei einem Potential $E^{\text{Ox1}} = 1.04 \text{ V}$ gefunden. Der Reduktionsbereich ist jedoch ebenfalls ohne elektrochemische Prozesse.

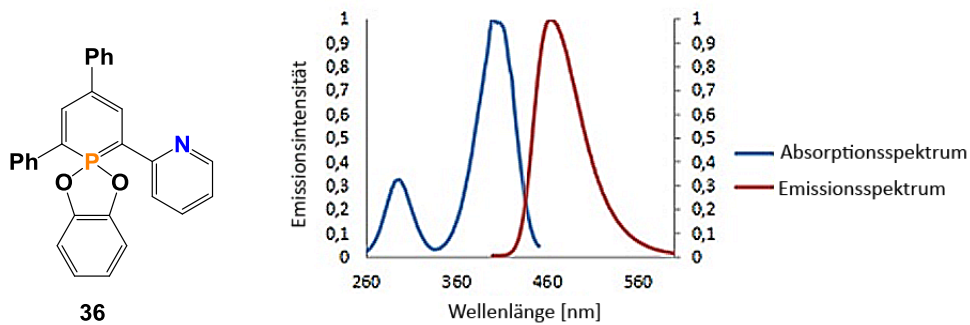


Abbildung 68: Absorptions- und Emissionsspektrum von 36.

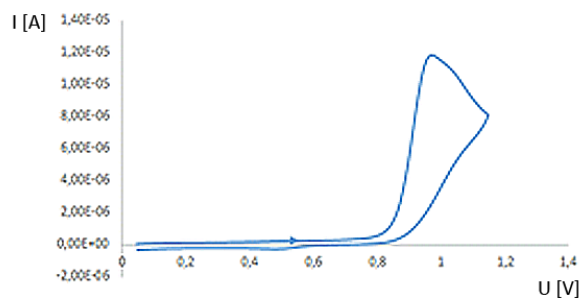


Abbildung 69: Cyclovoltammogramm von 36.

Zuletzt wurden noch die Amin-substituierten λ^5 -Phosphininderivate 38 und 39 vermessen. Abbildung 70 zeigt das Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung 38. Das Maximum der Absorption liegt bei $\lambda_{\max} = 411$ nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 8685$ L/(mol•cm). Das Emissionsmaximum liegt bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{em}} = 482$ nm mit einer Fluoreszenz-Quantenausbeute von $\Phi_f = 31\%$. Die berechnete Stokes-Verschiebung beträgt damit $\Delta\lambda = 71$ nm. In einer Ulbricht-Kugel betragen die gemessenen Werte $\lambda_{\text{em}} = 505$ nm mit einer deutlich geringeren Fluoreszenz-Quantenausbeute von $\Phi_{\text{solid}} = 5\%$.

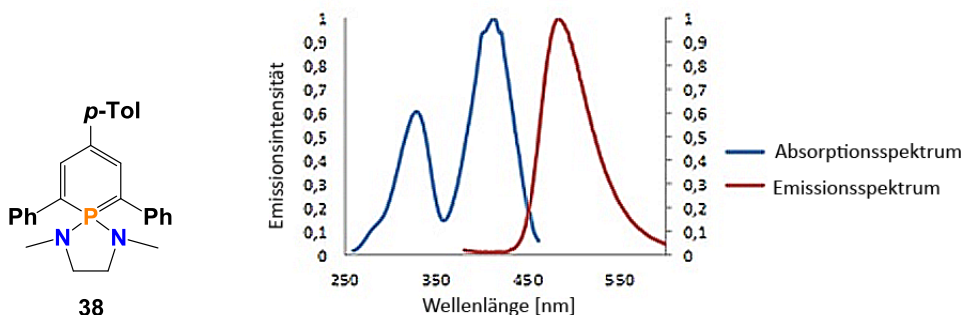


Abbildung 70: Absorptions- und Emissionsspektrum von 38.

Kapitel 4

Das Cyclovoltammogramm von **38** (Abbildung 71) zeigt einen reversiblen Oxidationsprozess bei einem Potential $E^{\text{Ox1}} = 0.47 \text{ V}$.

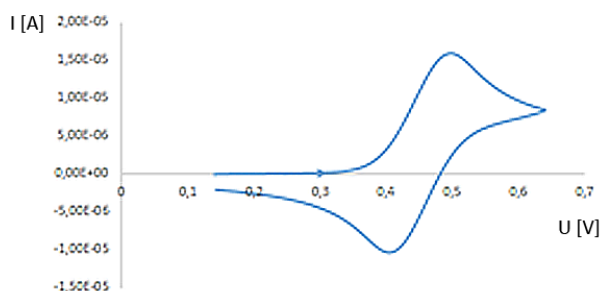


Abbildung 71: Cyclovoltammogramm von **38**.

Das Absorptionsspektrum von **39** (Abbildung 72) liefert ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 392 \text{ nm}$ mit einem Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 11072 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. Das entsprechende Emissionsspektrum (Abbildung 72) zeigt ein Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{em}} = 465 \text{ nm}$ mit einer sehr guten Fluoreszenz-Quantenausbeute von $\Phi_f = 42\%$. Die berechnete Stokes-Verschiebung beträgt damit $\Delta\lambda = 73 \text{ nm}$. Wird die Messung in einer Ulbricht-Kugel durchgeführt, liegt das Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{em}} = 517 \text{ nm}$ mit einer Fluoreszenz-Quantenausbeute von immerhin noch $\Phi_f = 32\%$. Der reversible Oxidationsprozess bei einem Potential $E^{\text{Ox1}} = 0.59 \text{ V}$ geht aus der cyclovoltammetrischen Messung von **39** hervor (Abbildung 73). Auch hier konnte kein elektrochemischer Reduktionsprozess festgestellt werden.

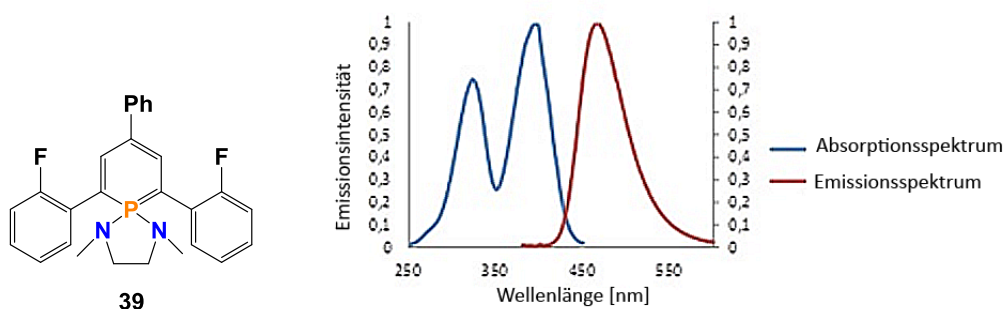


Abbildung 72: Absorptions- und Emissionsspektrum von **39**.

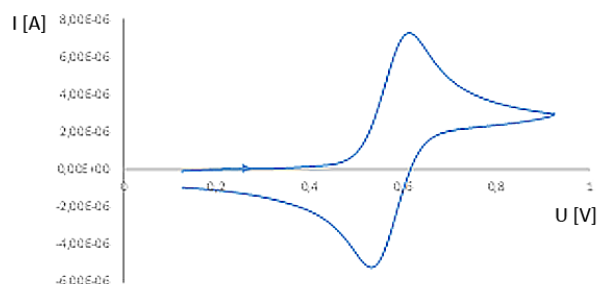


Abbildung 73: Cyclovoltammogramm von **39**.

In Tabelle 5 sind die Daten der optischen und elektrochemischen Messungen der Verbindungen **32-36** und **38-39** zusammengetragen. Alle Verbindungen, mit Ausnahme von **38**, weisen ein reversibles Oxidationspotential auf, zeigen jedoch interessanterweise keine elektrochemischen Reduktionspotentiale. Das Absorptionsmaximum λ_{\max} liegt bei den Verbindungen **32-36** und **38-39** im Bereich zwischen $\lambda_{\max} = 369$ -411 nm, das Emissionsmaximum zwischen $\lambda_{\text{em}} = 452$ -482 nm in Methylenchlorid. Die Verbindungen **38** und **39**, also jene mit einer Amin-Substitution am Phosphoratom, besitzen die höchsten Fluoreszenz-Quantenausbeuten in dieser Reihe (rot markiert).

Tabelle 5: Optische und elektrochemische Daten der Verbindungen **32-36** und **38-39** in Lösung.

Verbindung	λ_{\max} [nm] ^a	ϵ [L/mol•cm]	λ_{onset} [nm] ^a	λ_{em} [nm] ^a	Φ_f [%] ^b	λ_{em} [nm] ^c	Φ_{solid} [%] ^c	E^{Ox1} [V] ^d	E^{Red} [V] ^d
32	383	20896	421	457	19	468	14	0.79	--- ^e
33	369	17000	409	452	14	442	7	0.93	--- ^e
34	410	15355	440	469	33			0.83	--- ^e
35	384	11807	424	462	13	477	5	1.09	--- ^e
36	405	7737	435	465	27			1.04 ^f	--- ^e
38	411	8685	450	482	31	505	5	0.47	--- ^e
39	392	11072	429	465	42	517	32	0.59	--- ^e

^a in CH_2Cl_2 gemessen; ^b Fluoreszenz-Quantenausbeute bestimmt mit Chininsulfat als Standard, $\pm 15\%$; ^c in einer integrierten Sphäre (Ulbricht-Kugel) gemessen; ^d alle Potentiale wurden während cyclovoltametrischen Untersuchungen in 0.1 M Bu_4NPF_6 in CH_2Cl_2 erhalten. Platin-Elektroden Durchmesser 1 mm, Erhöhungsgeschwindigkeit: 200 mV/s. Alle aufgelisteten Potentiale sind auf das reversible Formalpotential des Decamethylferrocen/Decamethylferrocenium-Paares referenziert; ^e im elektrochemischen Bereich nicht messbar; ^f irreversibler Prozess.

Kapitel 4

Insbesondere bei den Messungen in einer Ulbricht-Kugel macht sich ein großer Unterschied bemerkbar. Da sich **39** bei diesem Wert deutlich heraushebt ($\Phi_{\text{solid}} = 32\%$), wurde **39** weitergehend untersucht und für den Einbau in ein OLED ausgewählt. Bei den Absorptions- und Emissionsmessungen von **39** in unterschiedlichen Lösungsmitteln wurde festgestellt, dass die Absorptions- und Emissionswellenlänge nicht empfindlich gegenüber der Polarität des Lösungsmittels ist (vgl. Abbildung 74).

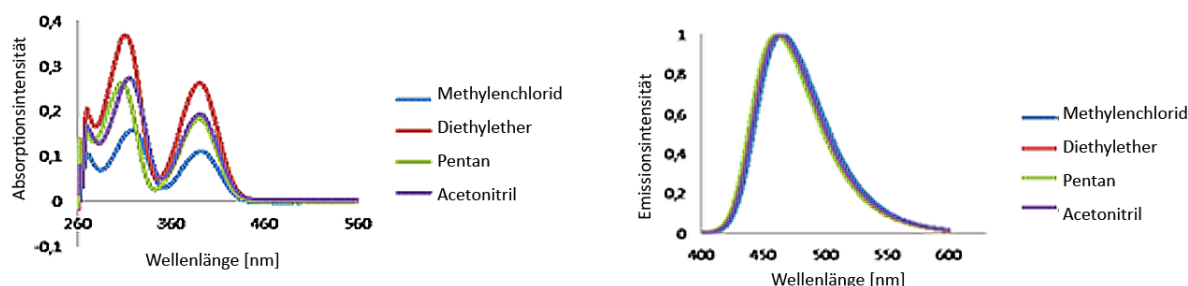
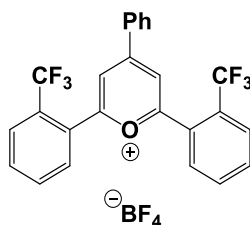


Abbildung 74: Absorptions- (links) und Emissionsspektrum (rechts) von **39** in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

39 ließ sich erfolgreich in eine OLED implementieren, wobei bereits für eine nicht optimierte Struktur sehr gute Ergebnisse erzielt werden konnten. Leider kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht weiter darauf eingegangen werden, da weitere Messungen und Ergebnisse aktuell noch ausstehen. Darüber hinaus ist noch nicht geklärt, warum das spezielle Substitutionsmuster von Verbindung **39** diese interessanten Resultate liefert. Theoretische Berechnungen werden momentan in der Arbeitsgruppe von Prof. László Nyulászki (Budapest University of Technology and Economics) durchgeführt. Dennoch zeigt es das Potential von λ^5 -Phosphinin-Derivaten als Molekulare Materialien eingesetzt zu werden. Durch Modifikation des Phosphiningerüsts, z.B. durch Substituenten in anderen Positionen oder mit stärker elektronenziehenden Gruppen, ließen sich die Fluoreszenz-Quantenausbeuten dieser Verbindungsklasse sicherlich noch stark verbessern und würden diese Materialien noch geeigneter für den Einbau in OLEDs machen.

4.4 Experimenteller Teil

4.4.1 4-Phenyl-2,6-bis(2-(trifluoromethyl)phenyl)pyrylium-tetrafluoroborat (26)



Benzaldehyd (4.1 mL, 40 mmol) und 2'-Trifluoromethylacetophenon (12 mL, 80 mmol) werden in 15 mL DCE vorgelegt. Unter tropfenweiser Zugabe von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (11 mL, 80 mmol) färbt sich die Lösung dunkel und wird anschließend 6 h unter Rückfluss auf $T = 80^\circ\text{C}$ erhitzt. Das Pyryliumsalz wird mit einem Überschuss Diethylether aus der erkalteten Lösung ausgefällt, über eine Glasfritte abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Es wird aus 40 mL Methanol umkristallisiert und ein unter UV-Licht fluoreszierender gelber kristalliner Feststoff erhalten (3.8 g, 7.3 mmol, 19%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.42$ (d, $J = 1.6$ Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$), 8.28 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, H_{ar}), 8.13 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H_{ar}), 7.93 - 7.74 (m, 7H, H_{ar}), 7.67 (t, $J = 7.7$, 2H, H_{ar}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 172.5$, 168.5 , 136.4 , 133.6 , 133.4 , 133.4 , 130.7 , 130.3 , 127.8 , 127.2 , 124.7 , 122.0 , 121.3 , 77.2 , 51.0 .

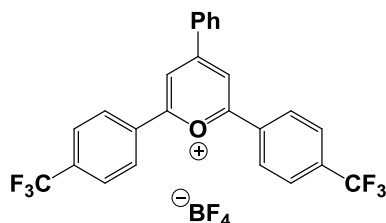
$^{11}\text{B-NMR}$ (129 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -1.4$.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -57.2$ (s, 6F), -152.9 (s, 1F), -153.0 (s, 3F).

ESI-TOF (m/z): 445.1027 g/mol (berechnet: 445.1022 g/mol) $[\text{M}]^+$.

Kapitel 4

4.4.2 4-Phenyl-2,6-bis(4-(trifluoromethyl)phenyl)pyrylium-tetrafluoroborat (27)



Benzaldehyd (2.2 mL, 20 mmol) und 4'-Trifluoromethylacetophenon (8.2 mL, 40 mmol) werden in 10 mL DCE vorgelegt. Unter tropfenweiser Zugabe von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (5.6 mL, 40 mmol) färbt sich die Lösung dunkel und wird anschließend 6 h unter Rückfluss auf $T = 80^\circ\text{C}$ erhitzt. Das Pyryliumsalz wird mit einem Überschuss Diethylether aus der erkalteten Lösung ausgefällt, über eine Glasfritte abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Es wird aus Methanol umkristallisiert und ein gelber kristalliner Feststoff in Form von Plättchen erhalten (4.7 g, 8.8 mmol, 44%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta/\text{ppm} = 8.91$ (s, 2H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$), 8.61 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 8.39 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 8.09 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H), 7.95-7.84 (m, 1H), 7.82-7.76 (m, 2H).

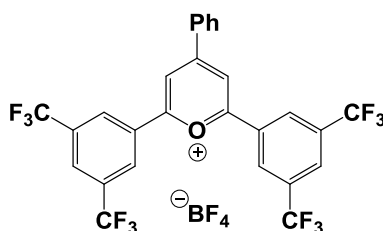
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CD_3CN): $\delta/\text{ppm} = 170.8, 168.6, 137.1, 133.4, 133.3, 131.2, 131.1, 130.7, 127.9$ (q, $J = 3.8$ Hz), 126.6, 126.0, 118.6.

$^{11}\text{B-NMR}$ (129 MHz, CD_3CN): $\delta/\text{ppm} = -1.2$.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_3CN): $\delta/\text{ppm} = -63.9$ (s, 6F), -151.8 (s, 1F), -151.8 (s, 3F).

ESI-TOF (m/z): 445.1031 g/mol (berechnet: 445.1022 g/mol) $[\text{M}]^+$.

4.4.3 2,6-Bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-phenylpyrylium-tetrafluoroborat (28)



Benzaldehyd (2.2 mL, 20 mmol) und 3',5'-Bis(trifluoromethyl)acetophenon (10 g, 40 mmol) werden in 10 mL DCE vorgelegt. Unter tropfenweiser Zugabe von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (5.6 mL, 40 mmol) färbt sich die Lösung dunkel und wird anschließend über Nacht unter Rückfluss auf $T = 80^\circ\text{C}$ erhitzt. Das Pyryliumsalz wird mit einem Überschuss Diethylether aus der erkalteten Lösung ausgefällt, über eine Glasfritte abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Es wird aus Methanol umkristallisiert und ein unter UV-Licht fluoreszierender blaugelber kristalliner Feststoff erhalten (3.8 g, 5.7 mmol, 30%).

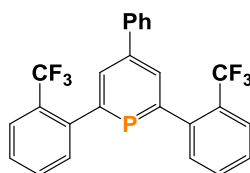
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 9.03$ (s, 2H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$), 8.91 (s, 4H, H_{ar}), 8.49 (s, 2H, H_{ar}), 8.46-8.43 (m, 2H, H_{ar}), 7.98-7.92 (m, 1H, H_{ar}), 7.86-7.81 (m, 2H, H_{ar}).

$^{11}\text{B-NMR}$ (129 MHz, CD_3CN): $\delta/\text{ppm} = -1.3$.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_3CN): $\delta/\text{ppm} = -63.6$ (12F), -151.9 (s, 1F), -151.9 (s, 3F).

ESI-TOF (m/z): 581.0802 g/mol (berechnet: 581.0769 g/mol) $[\text{M}]^+$.

4.4.4 4-Phenyl-2,6-bis(2-(trifluoromethyl)phenyl)phosphinin (29)



Das Pyryliumsalz **26** (4.1 g, 7.7 mmol) wird unter Argonatmosphäre in 20 mL Acetonitril vorgelegt und tropfenweise mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (4.5 mL, 15 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich dunkelrot und wird über Nacht bei einer Temperatur von

Kapitel 4

$T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum von der erkalteten Lösung entfernt und es verbleibt ein schwarzer Feststoff. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Silicagel (20 cm Silicagel; Hexan:Ethylacetat, erst 1:0 (500 mL), danach 19:1) gereinigt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und es wird ein gelber Feststoff erhalten. Nach Waschen mit Pentan verbleibt das Produkt als gelber Feststoff (0.6 g, 1.4 mmol, 18%).

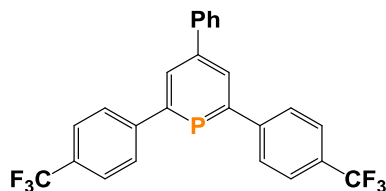
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.05$ (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 7.81 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.68-7.49 (m, 7H), 7.51-7.35 (m, 6H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -56.5$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 191.0$ (hept, $J = 10.0$ Hz).

ESI-TOF (m/z): 461.0823 g/mol (berechnet: 461.0888 g/mol) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4.4.5 4-Phenyl-2,6-bis(4-(trifluoromethyl)phenyl)phosphinin (30)



Das Pyryliumsalz **27** (4.0 g, 7.5 mmol) wird unter Argonatmosphäre in 15 mL Acetonitril vorgelegt und tropfenweise mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (4.5 mL, 15 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich dunkelrot und wird über Nacht bei einer Temperatur von $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum von der erkalteten Lösung entfernt und es verbleibt ein schwarzer Feststoff. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Silicagel (20 cm Silicagel; Hexan:Ethylacetat erst 1:0 (500 mL), danach 19:1) gereinigt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und es wird ein orangener Feststoff erhalten. Nach Waschen mit Pentan verbleibt das Produkt als gelber Feststoff (0.4 g, 0.9 mmol, 12%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.22$ (d, $J = 5.7$ Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$), 7.84 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, H_{ar}), 7.76 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H, H_{ar}), 7.69 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, H_{ar}), 7.53 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, H_{ar}), 7.46 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, H_{ar}).

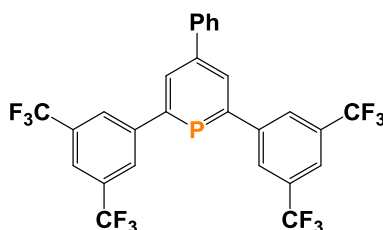
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 170.6, 170.0, 146.5, 144.9$ (d, $J = 13.7$ Hz), 141.7 (d, $J = 3.0$ Hz), 132.8 (d, $J = 13.1$ Hz), 129.6, 129.3, 128.6, 128.2 (d, $J = 12.1$ Hz), 127.9, 126.1 (q, $J = 3.8$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -62.5$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 185.9$.

ESI-TOF (m/z): 461.0955 g/mol (berechnet: 461.0888 g/mol) $[\text{M}]^+$.

4.4.6 2,6-Bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-phenylphosphinin (31)



Das Pyryliumsalz **28** (3.0 g, 4.5 mmol) wird unter Argonatmosphäre in 20 mL Acetonitril vorgelegt und tropfenweise mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (2.6 mL, 9.0 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich dunkelrot und wird über Nacht bei einer Temperatur von $T = 95$ °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum von der erkalteten Lösung entfernt und es verbleibt ein schwarzer Feststoff. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Silicagel (20 cm Silicagel; Hexan:Ethylacetat, erst 1:0 (500 mL), danach 19:1) gereinigt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und es wird ein gelber Feststoff erhalten. Nach Waschen mit Pentan verbleibt das Produkt als gelber Feststoff (0.3 g, 0.6 mmol, 13%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.25$ (d, $J = 5.5$ Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$), 8.16 (s, 4H, H_{ar}), 7.97 (s, 2H, H_{ar}), 7.70 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, H_{ar}), 7.62-7.54 (m, 2H, H_{ar}), 7.53-7.45 (m, 1H, H_{ar}).

Kapitel 4

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 168.7$ (d, $J = 52.0$ Hz), 145.8 (d, $J = 13.8$ Hz), 144.9 (d, $J = 26.1$ Hz), 141.1 (d, $J = 3.0$ Hz), 133.4 (d, $J = 11.8$ Hz), 132.6 (d, $J = 33.5$ Hz), 129.5, 129.0, 128.0, 127.9, 124.7, 122.2-122.0 (m).

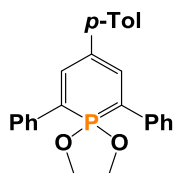
^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -62.8$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 186.8$.

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 186.8$ –186.7 (m).

ESI-TOF (m/z): 597.0682 g/mol (berechnet: 597.0636 g/mol) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4.4.7 1,1-Ethylenglycolyl- λ^5 -2,6-diphenyl-4-(*p*-tolyl)phosphinin (32)



Das Phosphinin **6** (200 mg, 0.59 mmol) und Quecksilberacetat (207 mg, 0.65 mmol) werden unter Argonatmosphäre in 5 mL Toluol gelöst und anschließend bei RT mit Ethylenglycol (0.04 mL, 0.60 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung über Silica (3 cm) filtriert, um die Quecksilberrückstände zu beseitigen. Danach wird das Lösungsmittel des neongelben Filtrats im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt als neongelber Feststoff erhalten (157 mg, 0.39 mmol, 66%).

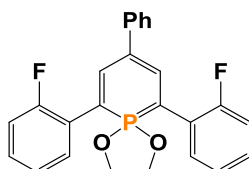
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.69$ (d, $^3J_{\text{H,P}} = 39.5$ Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$), 7.63-7.54 (m, 4H, H_{ar}), 7.46-7.36 (m, 4H, H_{ar}), 7.36 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, H_{ar}), 7.31 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, H_{ar}), 7.15 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 4.19 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 10.3$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.35 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 140.3$ (d, $J = 2.6$ Hz), 139.5 (d, $J = 4.1$ Hz), 138.9 (d, $J = 10.7$ Hz), 134.5, 129.4, 129.3 (d, $J = 1.7$ Hz), 128.8 (d, $J = 1.1$ Hz), 126.6 (d, $J = 1.5$ Hz), 126.1 (d, $J = 0.7$ Hz), 116.4 (d, $J = 19.5$ Hz), 97.2 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 145.4$ Hz, $\text{C}^{1,5}(\text{C}_5\text{H}_2\text{P})$), 66.6 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 1.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 21.1 (CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 69.2$.

EI (m/z): 398.1580 g/mol (berechnet: 398.1435 g/mol) $[\text{M}]^+$.

4.4.8 1,1-Ethylenglycolyl- λ^5 -2,6-bis(2-fluorophenyl)-4-phenylphosphinin (33)



Das Phosphinin **7** (100 mg, 0.28 mmol) und Quecksilberacetat (95.0 mg, 0.30 mmol) werden unter Argonatmosphäre in 5 mL Toluol gelöst und anschließend bei RT mit Ethylenglycol (0.02 mL, 0.30 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung über Silica (3 cm) filtriert, um die Quecksilberrückstände zu beseitigen. Danach wird das Lösungsmittel des neongelben Filtrats im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt als neongelber Feststoff erhalten (75.6 mg, 0.21 mmol, 74%).

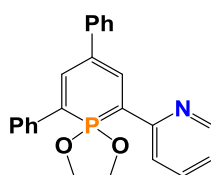
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.68$ (d, $^3J_{\text{H,P}} = 39.6$ Hz, 2H), 7.57-7.52 (m, 2H, H_{ar}), 7.45-7.41 (m, 2H, H_{ar}), 7.37-7.25 (m, 4H, H_{ar}), 7.23-7.11 (m, 5H, H_{ar}), 4.04 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 10.4$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$).

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -116.9$ (m).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 67.6$.

EI (m/z): 420.1138 g/mol (berechnet: 420.1091 g/mol) $[\text{M}]^+$.

4.4.9 1,1-Ethylenglycolyl- λ^5 -2-(2'-pyridyl)-4,6-diphenylphosphinin (34)



Kapitel 4

Das Phosphinin **8** (100 mg, 0.31 mmol) und Quecksilberacetat (103 mg, 0.33 mmol) werden unter Argonatmosphäre in 5 mL Toluol gelöst und anschließend bei RT mit Ethylenglycol (0.02 mL, 0.33 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung über Silica (3 cm) filtriert, um die Quecksilberrückstände zu beseitigen. Danach wird das Lösungsmittel des fluoreszierenden gelbgrünen Filtrats im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt als neongelber Feststoff erhalten (70.4 mg, 0.18 mmol, 59%).

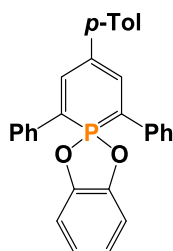
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.46$ (d, $J = 5.8$ Hz, 1H, H_{ar}), 8.01 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 40.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, 1H, H_{ar}), 7.76 (dd, $J = 38.2, 2.7$ Hz, 1H, H_{ar}), 7.69-7.59 (m, 2H, H_{ar}), 7.64-7.44 (m, 4H, H_{ar}), 7.47-7.26 (m, 5H, H_{ar}), 7.26-7.15 (m, 1H, H_{ar}), 7.05-6.96 (m, 1H, H_{ar}), 4.76-4.66 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 4.36-4.25 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 148.4, 143.2, 141.6$ (d, $J = 10.2$ Hz), 136.9, 133.6 (d, $J = 9.2$ Hz), 129.2 (d, $J = 5.6$ Hz), 128.7 (d, $J = 9.6$ Hz), 126.7, 126.3, 125.1, 119.4, 117.6 (d, $J = 9.2$ Hz), 116.6 (d, $J = 18.9$ Hz), 67.4 (d, $J = 1.1$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 72.9$.

EI (m/z): 385.1201 g/mol (berechnet: 385.1232 g/mol) $[\text{M}]^+$.

4.4.10 1,1-Brenzcatechinyl- λ^5 -2,6-diphenyl-4-(*p*-tolyl)phosphinin (35)



Das Phosphinin **6** (200 mg, 0.59 mmol) und Quecksilberacetat (207 mg, 0.65 mmol) werden unter Argonatmosphäre in 5 mL Toluol gelöst und anschließend bei RT mit Brenzcatechin (71.0 mg, 0.65 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung über Silica (3 cm) filtriert, um die Quecksilberrückstände zu beseitigen. Danach wird das Lösungsmittel des neongelben Filtrats im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Nach

Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt als neongelber Feststoff erhalten (230 mg, 0.52 mmol, 87%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 7.82$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 42.5$ Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$), 7.51-7.43 (m, 4H, H_{ar}), 7.46-7.36 (m, 2H, H_{ar}), 7.32-7.22 (m, 4H, H_{ar}), 7.24-7.16 (m, 4H, H_{ar}), 7.01-6.93 (m, 4H, H_{ar}), 2.36 (s, 3H, CH_3).

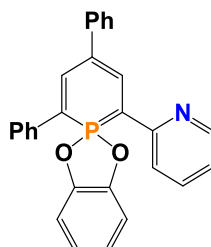
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 145.5$ (d, $J = 1.0$ Hz), 140.0 (d, $J = 3.1$ Hz), 138.6 (d, $J = 10.5$ Hz), 138.2 (d, $J = 4.0$ Hz), 135.8, 129.9, 129.4 (d, $J = 0.9$ Hz), 128.9 (d, $J = 7.1$ Hz), 127.3 (d, $J = 1.5$ Hz), 126.7 (d, $J = 0.9$ Hz), 124.2, 119.4 (d, $J = 21.3$ Hz), 111.8 (d, $J = 11.0$ Hz), 98.2 (d, $J = 144.5$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$), 21.2 (d, $J = 1.5$ Hz, CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 70.6$.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 70.6$ (t, $^3J_{\text{P,H}} = 42.5$ Hz).

EI (m/z): 446.1528 g/mol (berechnet: 446.1436 g/mol) $[\text{M}]^+$.

4.4.11 1,1-Brenzcatechinyll- λ^5 -2-(2'-pyridyl)-4,6-diphenylphosphinin (36)



Das Phosphinin **8** (100 mg, 0.31 mmol) und Quecksilberacetat (103 mg, 0.33 mmol) werden unter Argonatmosphäre in 5 mL Toluol gelöst und anschließend bei RT mit Brenzcatechin (35.0 mg, 0.33 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung über Silica (3 cm) filtriert, um die Quecksilberrückstände zu beseitigen. Danach wird das Lösungsmittel des fluoreszierenden gelbgrünen Filtrats im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt als neongelber Feststoff erhalten (115 mg, 0.27 mmol, 86%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.08$ (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 43.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, 1H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$), 7.89 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 41.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, 1H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$), 7.76 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 7.63-7.49 (m, 6H, H_{ar}),

Kapitel 4

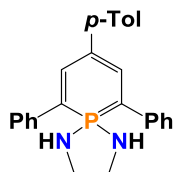
7.41 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, H_{ar}), 7.32-7.18 (m, 4H, H_{ar}), 7.04-6.92 (m, 4H, H_{ar}), 6.88-6.83 (m, 1H, H_{ar}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 157.6$ (d, $J = 1.9$ Hz), 148.5, 146.2, 142.7 (d, $J = 2.7$ Hz), 141.1 (d, $J = 10.5$ Hz), 138.1 (d, $J = 3.8$ Hz), 136.8, 132.7 (d, $J = 8.6$ Hz), 128.9 (d, $J = 0.9$ Hz), 128.8, 128.7, 128.6, 126.9 (d, $J = 1.4$ Hz), 126.5 (d, $J = 1.1$ Hz), 125.7, 123.2, 119.9 (d, $J = 0.9$ Hz), 118.7 (d, $J = 21.1$ Hz), 116.8 (d, $J = 10.1$ Hz), 110.9 (d, $J = 11.3$ Hz), 101.6 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 144.9$ Hz, $\text{C}^{1,5}(\text{C}_5\text{H}_2\text{P})$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 75.2$.

EI (m/z): 433.1298 g/mol (berechnet: 433.1232 g/mol) $[\text{M}]^+$.

4.4.12 1,1-Ethylendiaminyl- λ^5 -2,6-diphenyl-4-(*p*-tolyl)phosphinin (37)



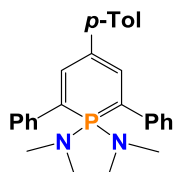
Das Phosphinin **6** (200 mg, 0.59 mmol) und Quecksilberacetat (207 mg, 0.65 mmol) werden unter Argonatmosphäre in 5 mL Toluol gelöst und anschließend bei RT mit Ethylendiamin (0.05 mL, 0.65 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung über Silica (3 cm) filtriert, um die Quecksilberrückstände zu beseitigen. Danach wird das Lösungsmittel des neongelben Filtrats im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt als neongelber Feststoff erhalten (157 mg, 0.40 mmol, 67%).

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 7.87$ (d, $^3J_{\text{H,P}} = 34.2$ Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$), 7.60-7.56 (m, 4H, H_{ar}), 7.49-7.45 (m, 2H, H_{ar}), 7.21 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H), 7.12-7.05 (m, 5H, H_{ar}), 2.36 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 9.7$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.16 (s, 3H, CH_3), 1.35 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 16.3$ Hz, 2H, NH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 29.3$.

ESI-TOF (m/z): 397.1846 g/mol (berechnet: 397.1828 g/mol) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4.4.13 1,1-*N,N'*-Dimethylethyldiaminyl- λ^5 -2,6-diphenyl-4-(*p*-tolyl)-phosphinin (38)



Das Phosphinin **6** (200 mg, 0.59 mmol) und Quecksilberacetat (207 mg, 0.65 mmol) werden unter Argonatmosphäre in 5 mL Toluol gelöst und anschließend bei RT mit *N,N'*-Dimethylethyldiamin (0.07 mL, 0.65 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung über Silica (3 cm) filtriert, um die Quecksilberrückstände zu beseitigen. Danach wird das Lösungsmittel des neongelben Filtrats im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt als neongelber Feststoff erhalten (117 mg, 0.28 mmol, 47%).

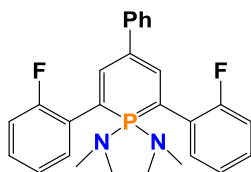
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.74$ (d, $^3J_{\text{H,P}} = 33.5$ Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$), 7.50-7.41 (m, 4H, H_{ar}), 7.38 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, H_{ar}), 7.33 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H, H_{ar}), 7.23-7.17 (m, 2H, H_{ar}), 7.13 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, H_{ar}), 3.11 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 7.5$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.36 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 10.4$ Hz, 6H, N-CH_3), 2.34 (s, 3H, Ph-CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 142.2$ (d, $J = 6.0$ Hz), 140.8, 138.1 (d, $J = 9.6$ Hz), 133.4, 129.3, 128.4, 128.3 (d, $J = 5.7$ Hz), 125.4-125.3 (d, $J = 1.2$ Hz), 125.2, 113.5 (d, $J = 15.6$ Hz), 95.8 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 126.2$ Hz, $\text{C}^{1,5}(\text{C}_5\text{H}_2\text{P})$), 48.3 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 8.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 31.3 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 8.2$ Hz, N-CH_3), 21.0 (Ph-CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 36.2$.

EI (m/z): 424.2075 g/mol (berechnet: 424.2063 g/mol) $[\text{M}]^+$.

4.4.14 1,1-*N,N'*-Dimethylethylendiaminyl- λ^5 -2,6-bis(2-fluorophenyl)-4-phenylphosphinin (39)



Das Phosphinin **7** (500 mg, 1.39 mmol) und Quecksilberacetat (486 mg, 1.53 mmol) werden unter Argonatmosphäre in 15 mL Toluol gelöst und anschließend bei RT mit *N,N'*-Dimethylethylendiamin (0.16 mL, 1.53 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung über Silica (3 cm) filtriert, um die Quecksilberrückstände zu beseitigen. Danach wird das Lösungsmittel des neongelben Filtrats im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt als neongelber Feststoff erhalten (141 mg, 0.32 mmol, 23%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.68$ (d, $^3J_{\text{H,P}} = 33.8$ Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$), 7.45 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H_{ar}), 7.35-7.18 (m, 6H, H_{ar}), 7.16-7.02 (m, 5H, H_{ar}), 2.89 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 8.0$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.48 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 10.4$ Hz, 6H, N- CH_3).

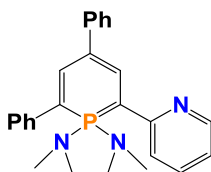
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 140.4$, 132.4, 128.5, 128.2, 127.7 (d, $J = 8.0$ Hz), 125.1, 123.8, 123.6 (d, $J = 3.7$ Hz), 123.4, 121.8, 121.5, 115.8 (d, $J = 23.5$ Hz), 98.2 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 131.4$ Hz, $\text{C}^{1,5}(\text{C}_5\text{H}_2\text{P})$), 47.4 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 8.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 31.3 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 8.4$ Hz, N- CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -114.7$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 34.6$.

EI (m/z): 446.1903 g/mol (berechnet: 446.1718 g/mol) $[\text{M}]^+$.

4.4.15 1,1-*N,N'*-Dimethylethylendiaminyl- λ^5 -2-(2'-pyridyl)-4,6-diphenylphosphinin (40)



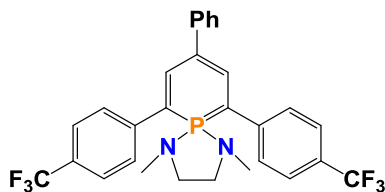
Das Phosphinin **8** (100 mg, 0.31 mmol) und Quecksilberacetat (103 mg, 0.33 mmol) werden unter Argonatmosphäre in 5 mL Toluol gelöst und anschließend bei RT mit *N,N'*-Dimethylethylendiamin (0.03 mL, 0.33 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung über Silica (3 cm) filtriert, um die Quecksilberrückstände zu beseitigen. Danach wird das Lösungsmittel des fluoreszierenden gelbgrünen Filtrats im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt als neongelber Feststoff erhalten (43.7 mg, 0.11 mmol, 34%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.46$ (d, $J = 5.5$ Hz, 1H, H_{ar}), 8.11 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 33.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, 1H), 7.81 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 33.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, 1H), 7.63-7.47 (m, 6H, H_{ar}), 7.33 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H, H_{ar}), 7.32-7.02 (m, 2H, H_{ar}), 6.95-6.90 (m, 1H, H_{ar}), 3.39-3.12 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.34 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 11.4$ Hz, 6H, N- CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 39.4$.

EI (m/z): 411.1613 g/mol (berechnet: 411.1859 g/mol) $[\text{M}]^+$.

4.4.16 1,1-*N,N'*-Dimethylethylendiaminyl- λ^5 -2,6-bis(4-(trifluoromethyl)phenyl)-4-phenylphosphinin (41)



Das Phosphinin **27** (500 mg, 1.39 mmol) und Quecksilberacetat (486 mg, 1.53 mmol) werden unter Argonatmosphäre in 15 mL Toluol gelöst und anschließend bei RT mit

Kapitel 4

N,N'-Dimethylethylendiamin (0.16 mL, 1.53 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung über Silica (3 cm) filtriert, um die Quecksilberrückstände zu beseitigen. Danach wird das Lösungsmittel des neongelben Filtrats im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt als neongelber Feststoff erhalten (141 mg, 0.32 mmol, 23%).

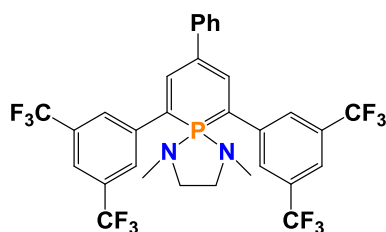
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.80\text{-}7.73$ (m, 2H, H_{ar}), 7.77 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 33.3$ Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$), 7.61-7.52 (m, 6H, H_{ar}), 7.51-7.42 (m, 2H, H_{ar}), 7.37-7.29 (m, 2H, H_{ar}), 7.18-7.13 (m, 1H, H_{ar}), 3.17 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 7.4$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.37 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 10.0$ Hz, 6H, N-CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -62.2$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 35.1$.

EI (m/z): 546.1588 g/mol (berechnet: 546.1654 g/mol) $[\text{M}]^+$.

4.4.17 1,1-*N,N'*-Dimethylethylendiaminyl- λ^5 -2,6-bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-phenylphosphinin (42)



Das Phosphinin **28** (500 mg, 1.39 mmol) und Quecksilberacetat (486 mg, 1.53 mmol) werden unter Argonatmosphäre in 15 mL Toluol gelöst und anschließend bei RT mit *N,N'*-Dimethylethylendiamin (0.16 mL, 1.53 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung über Silica (3 cm) filtriert, um die Quecksilberrückstände zu beseitigen. Danach wird das Lösungsmittel des neongelben Filtrats im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt als neongelber Feststoff erhalten (141 mg, 0.32 mmol, 23%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 8.36$ (s, 1H, H_{ar}), 8.14-8.11 (m, 2H, H_{ar}), 8.06-8.03 (m, 1H, H_{ar}), 7.91-7.88 (m, 2H, H_{ar}), 7.84 (s, 1H, H_{ar}), 7.82 (s, 1H, H_{ar}), 7.76 (s, 1H, H_{ar}), 7.72-7.67

λ^5 -Phosphinine

(m, 2H, Har), 7.55-7.42 (m, 2H, Har), 3.18 (d, $^3J_{H,P} = 7.5$ Hz, 4H, CH_2-CH_2), 2.35 (d, $^3J_{H,P} = 10.4$ Hz, 6H, N- CH_3).

^{19}F -NMR (376 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/ppm = -63.2$ (s, 6F), -63.3 (s, 6F).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/ppm = 35.0$.

4.5 Literatur

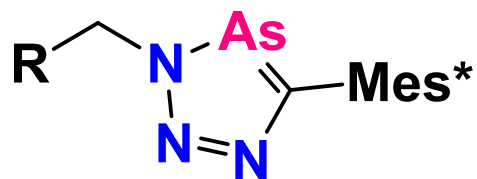
- [151] R. Streubel, *Science of Synthesis* **2005**, 15, 1157-1179.
- [152] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 87-88.
- [153] a) G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3611-3614; b) G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1215-1218.
- [154] G. Märkl, C. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, 13, 408-409.
- [155] P. Kieselack, K. Dimroth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, 13, 148.
- [156] P. Kieselack, K. Dimroth, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 3671-3674.
- [157] G. Märkl, H. Sommer, H. Noth, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3107-3110.
- [158] K. Dimroth, A. Hettche, W. Städe, R. Steuber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, 8, 770-771.
- [159] G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1231-1234.
- [160] H. Kanter, K. Dimroth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, 11, 1090-1091.
- [161] H. Kanter, W. Mach, K. Dimroth, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 395-422.
- [162] K. Dimroth, W. Städe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 881-882.
- [163] A. Hettche, K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 829-833.
- [164] M. Constenla, K. Dimroth, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 3501-3517.
- [165] H. Kanter, K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 541-544.
- [166] G. Märkl, H. Baier, R. Lieb, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 919-942.
- [167] G. Märkl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, 2, 153-154.
- [168] Y. V. Svyaschenko, B. B. Barnych, D. M. Volochuyuk, N. V. Shevchuk, A. N. Kostyuk, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 6125-6133.
- [169] Y. V. Svyaschenko, A. N. Kostyuk, B. B. Barnych, D. M. Volochuyuk, *Tetrahedron* **2007**, 63, 5656-5664.

- [170] A. N. Kostyuk, Y. V. Svyaschenko, D. M. Volochuyuk, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9263-9272.
- [171] A. Savateev, Y. Vlasenko, N. Shtil, A. Kostyuk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 628-632.
- [172] K. Dimroth, N. Greif, W. Städe, R. W. Steuber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 711-712.
- [173] U. Thewalt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 769-770.
- [174] D. Griller, K. Dimroth, T.M. Fyles, K.U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5526-5531.
- [175] K. Dimroth, W Heide, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3004-3018.
- [176] K. Dimroth, W. Heide, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3019-3023.
- [177] K. Dimroth, A. Hettche, H. Kanter, W. Städe, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 835-838.
- [178] K. Dimroth, A. Kaletsch, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1249-1250.
- [179] G. Märkl, K. H. Heier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 1016-1017.
- [180] G. Märkl, K. Hock, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5051-5054.
- [181] W. Schäfer, A. Schweig, K. Dimroth, H. Kanter, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4410-4418.
- [182] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**.
- [183] D. N. Sathyanarayana, *Electronic Absorption Spectroscopy and Related Techniques*, Universities Press, **2001**.
- [184] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 3. Auflage, **2006**.
- [185] B. Valeur, *Molecular Fluorescence Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [186] S. Brück, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2012**.
- [187] Die Messungen wurden in Kooperation an der Université de Rennes von Prof. Dr. Muriel Hissler und ihrem Arbeitskreis durchgeführt.

Kapitel 5

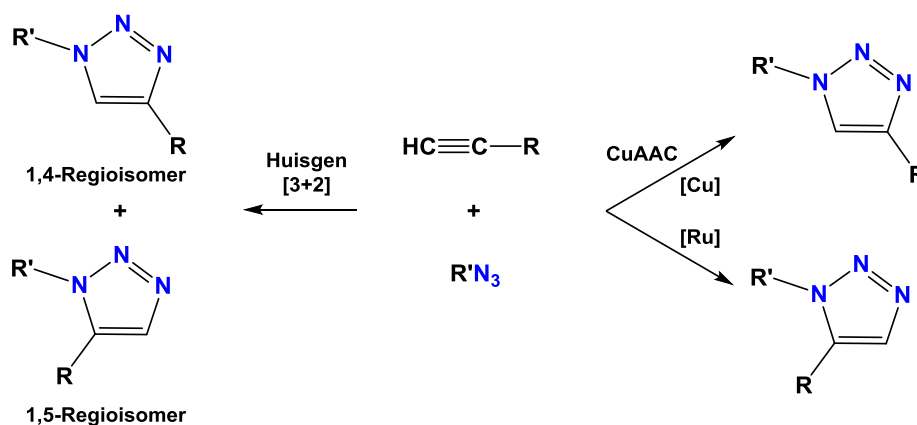
3H-1,2,3,4-Triazaarsole

Synthese, Reaktivität, Koordinationschemie



5.1 „Klick“-Chemie

Aus der 1,3-dipolaren Cycloadditions-Reaktion von organischen Aziden mit Alkinen gehen 1,2,3-Triazole hervor. Bei dieser konzertierten Huisgen [3+2]-Cycloaddition wird das Reaktionsprodukt typischerweise als 1:1-Gemisch des 1,4- und 1,5-Regioisomers erhalten (Schema 36) und ist in der organischen Chemie umfangreich untersucht worden.^[188] SHARPLESS und MELDAL zeigten unabhängig voneinander, dass durch die Verwendung eines Cu(I)-Katalysators selektiv das 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazol erhalten werden kann (Schema 36).^[189-191] Diese Cu-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) wird oftmals als „Klick“-Reaktion bezeichnet und wurde in den letzten Jahren intensiv erforscht. Erst vor kurzem konnte mit Hilfe von Ru-Katalysatoren selektiv auch das 1,5-Regioisomer synthetisiert werden (Schema 36).^[192]

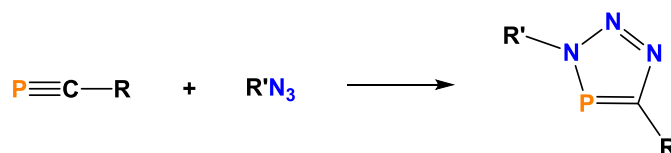


Schema 36: Huisgen [3+2]-Cycloaddition (links) und selektive „Klick“-Reaktionen mit Übergangsmetallkatalysatoren (rechts).

In gleicher Weise lassen sich Phosphaalkine mit organischen Aziden umsetzen. Die Reaktion verläuft im Gegensatz zu der Huisgen [3+2]-Cycloaddition auch *ohne* Katalysator selektiv unter Bildung des 3,5-disubstituierten 3H-1,2,3,4-Triazaphosphols, wie 1984 von REGITZ *et al.* beschrieben (Schema 37).^[193] Dieses Phänomen lässt sich auf die leichte Polarisierung der P-C Dreifachbindung zurückführen, die ohne Katalysator zu einer regioselektiven Addition führt. Der sterische Einfluss der Reaktanden wurde von NGUYEN *et al.* für die verwandten Diazaphosphole aufgezeigt, während REGITZ und Mitarbeiter über die regioselektive Synthese von 3-Methyl-1,2,3,4-Triazaphosphol aus Methylazid (MeN₃) und Methylidenphosphan (HCP) berichteten.^[194,195] Aufgrund der Abwesenheit von sterischen Gruppen in dieser

Kapitel 5

Reaktion muss die Regioselektivität dem geringen Unterschied in der Elektronegativität zwischen Phosphor und Kohlenstoff zugesprochen werden. Durch Variation der Substituenten R und R' können verschiedene Triazaphosphole auf modularem Wege synthetisiert und mit den identisch substituierten Triazolen verglichen werden.



Schema 37: Reaktion von Phosphaalkinen mit organischen Aziden.

Diese niederkoordinierten 3*H*-1,2,3,4-Triazaphosphole sind meist thermisch robust und lassen sich für kurze Zeit ohne Zersetzung an Luft handhaben. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weisen sie eine den $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphininen ähnliche Verschiebung im Bereich von $\delta = 160\text{--}220$ ppm auf.^[196] Im Bezug auf ihre elektronischen Eigenschaften weisen sie ein konjugiertes π -System mit einem hohen Grad an Aromatizität auf, wobei am Phosphoratom durch die signifikante $\text{N}=\text{C}=\text{P} \leftrightarrow \text{N}^+=\text{C}=\text{P}^-$ Konjugation eine relativ große π -Elektronendichte vorliegt.^[197] Ähnlich den $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphininen weist das LUMO des Heterocyclus einen großen Koeffizienten an π -Symmetrie auf und suggeriert π -Akzeptor-Eigenschaften solcher Systeme. Die π -Donor-Eigenschaften lassen sich aus dem HOMO ableiten. Die erwarteten schwachen σ -Donor-Eigenschaften gehen aus dem niedrigliegenden HOMO-4 hervor (vgl. Abbildung 75).^[198]

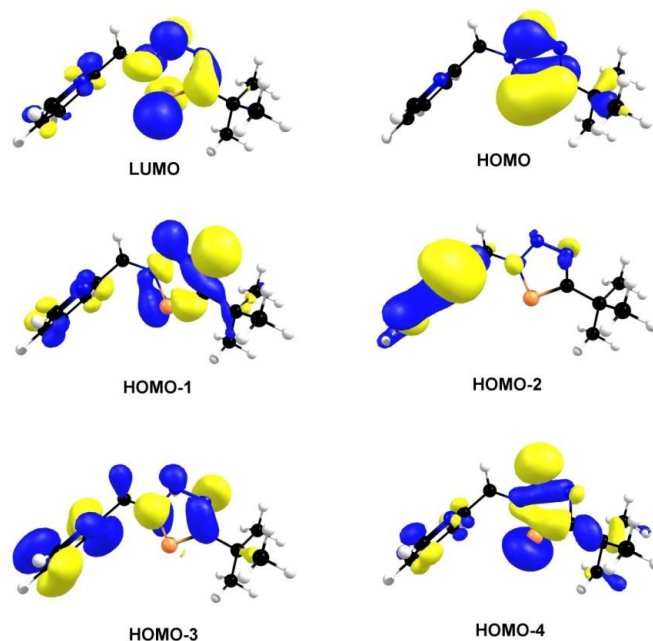


Abbildung 75: Grenzorbitale des 2-pyridylmethyl-funktionalisierten Triazaphosphol-Derivates.

Die Planarität des fünfgliedrigen Heterocyclus konnte durch Röntgenkristallstrukturanalysen belegt werden und die P-C-Bindungslänge liegt im Bereich zwischen P-C-Einfach- und -Doppelbindungen.^[199] Diese Eigenschaften bestätigen die von NYULASZI und REGITZ berechnete Aromatizität des Systems.

Interessanterweise konnte noch keine monoligierte Koordinationsverbindung von 3H-1,2,3,4-Triazaphospholen in der Literatur berichtet werden. Dies steht im klaren Gegensatz zu den 3H-1,2,4,3-Triazaphospholen, deren Koordinationschemie zumindest teilweise von SCHMIDPETER und VAN KOTEN untersucht werden konnte.^[200-205] Diese Verbindungen konnten über das freie Elektronenpaar des Phosphor- und Stickstoffatoms Metallzentren koordinieren.

JONES *et al.* konnten kürzlich die einzigen beiden Koordinationsverbindungen von 3H-1,2,3,4-Triazaphospholen vorstellen, in denen das Metallzentrum über das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms komplexiert ist. Eine dieser Verbindungen ist in Abbildung 76 dargestellt.^[206]

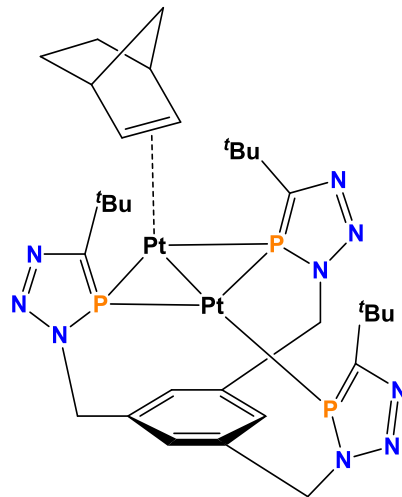


Abbildung 76: Koordination eines polydentaten Triazaphosphols über das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms.

Weit verbreiteter ist die Koordination über die Stickstoffatome des Heterocyclus. Wiederum JONES *et al.* gelang es einen tetranuklearen Silberkomplex mit Koordination über die N(1)-Atome zu charakterisieren (Abbildung 77). Koordinationen über die N(2)-Atome konnte durch MÜLLER *et al.* im 2-pyridylmethyl-funktionalisierten Triazaphosphol realisiert werden. In diesem Komplex wird das Re(I)-Zentrum durch den Pyridyl-Stickstoff und das N(2)-Atom des Heterocyclus chelatisiert (Abbildung 77).^[207]

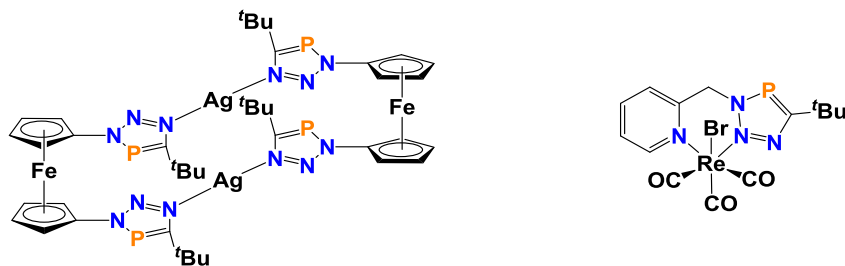
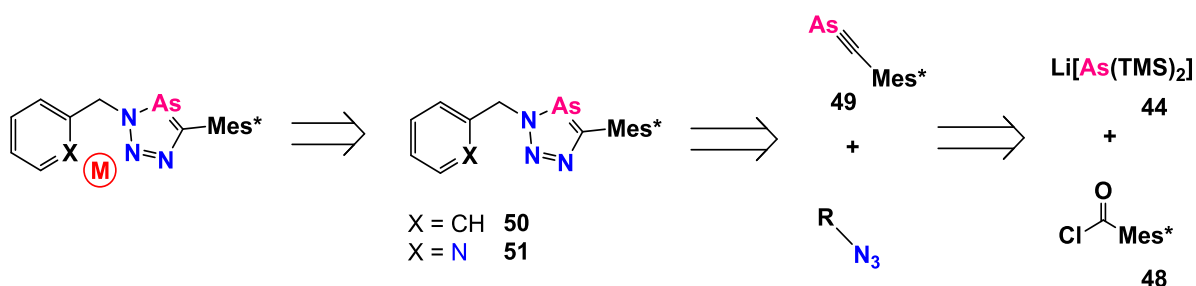


Abbildung 77: Triazaphosphol-Koordination über die Stickstoffatome des fünfgliedrigen Heterocyclus.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

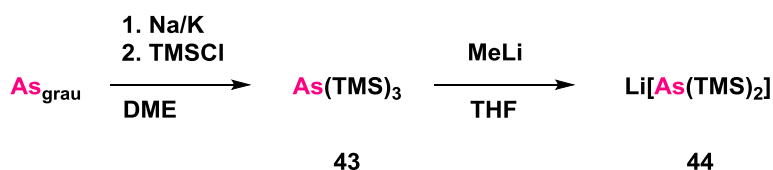
Die zur Bildung der 3H-1,2,3,4-Triazaphosphole analoge Reaktion von Arsaalkinen und organischen Aziden wurde in der Literatur noch nicht beschrieben. Folglich sind die daraus resultierenden 3H-1,2,3,4-Triazaarsole unbekannt und stellen eine neue Verbindungsklasse in der Chemie der Arsen-Heterocyclen dar. Aus diesem Grund wurde die Synthese der Triazaarsole auf dem Weg der „Klick“-Chemie untersucht. Bedingt durch die Instabilität von niederkoordinierten Arsenverbindungen sind jedoch nur drei kinetisch stabile Arsaalkine bekannt.^[88,89] Mit dem aus $\text{Li}[\text{As}(\text{TMS})_2]$ **44** und 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzoylchlorid **48** herstellbarem supermesityl-substituierten Arsaalkin **49** wurde, angelehnt an die Synthese der isostrukturellen Triazaphosphole (s. Schema 37), eine [3+2]-Cycloaddition mit verschiedenen organischen Aziden zur Darstellung der 3H-1,2,3,4-Triazaarsole durchgeführt. Die retrosynthetische Betrachtung der 3H-1,2,3,4-Triazaarsole ist in Schema 38 abgebildet.



Schema 38: Retrosynthetische Betrachtung der 3H-1,2,3,4-Triazaarsole.

5.2.1 Synthese der Vorstufen **44** und **48**

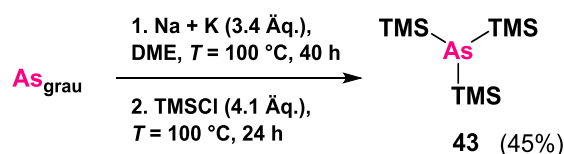
Um die 3H-1,2,3,4-Triazaarsole zu generieren, müssen zunächst die Vorstufen **44** und **48** dargestellt werden. Dafür wurde die Synthese von **43** entsprechend der Vorschrift von WELLS *et al.* durchgeführt.^[207] Durch anschließende Umsetzung mit Methyllithium wurde das reaktive Lithiumsalz **44** erhalten (Schema 39).



Schema 39: Synthese des Lithiumsalzes **44**.

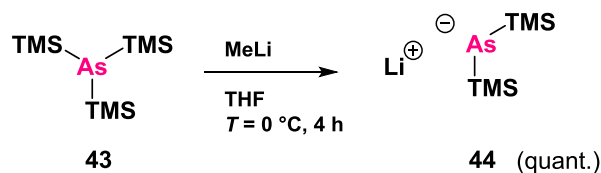
Kapitel 5

Die Synthese des Tris(trimethylsilyl)arsans **43** erfolgte entsprechend Schema 40 in zwei Schritten. Zunächst wird eine Natrium/Kalium-Legierung mit grauem Arsen in DME umgesetzt, wodurch formal ein As^{3-} -Anion mit drei Alkalimetall-Gegenionen $(\text{Na/K})_3\text{As}$ geformt wird. Mit der vorsichtigen Zugabe von TMSCl wird durch die Eliminierung von LiCl/KCl dann das Produkt **43** gebildet, welches nach Filtration und Destillation in einer moderaten Ausbeute von 45% erhalten wurde. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **43** wird ein Signal bei $\delta = 0.33$ ppm für die TMS-Gruppen erhalten, welches mit der Literaturangabe übereinstimmt.^[207]



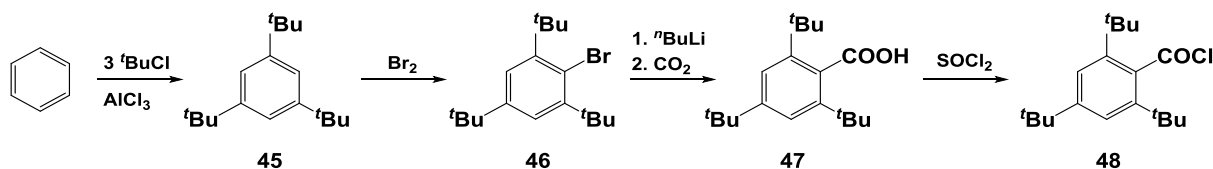
Schema 40: Synthese von Tris(trimethylsilyl)arsan **43**.

Anschließend wurde **43** entsprechend Schema 41 mit MeLi in THF bei $T = 0$ °C umgesetzt und Lithiumbis(trimethylsilyl)arsenid **44** als weißer Feststoff erhalten. Die Resonanz der TMS-Gruppe ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum leicht hochfeldverschoben ($\delta = 0.12$ ppm, $\Delta\delta = 0.21$ ppm).



Schema 41: Synthese von Lithiumbis(trimethylsilyl)arsenid **44**.

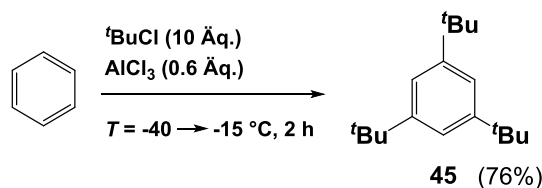
Die Synthese des Säurechlorids **48** wurde über eine Reaktionssequenz von vier Schritten (Schema 42), ausgehend von Benzol und 2-Chlor-2-methylpropan, durchgeführt.



Schema 42: Reaktionssequenz zur Synthese von **48**.

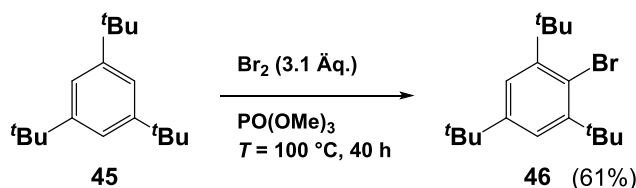
Die Substitution des Benzols erfolgte mit Hilfe von Aluminiumchlorid durch einen Überschuss an 2-Chlor-2-methylpropan in einer Friedel-Crafts-Alkylierungsreaktion bei

verminderter Temperatur nach Vorschrift von Dressler *et al.* in guter Ausbeute (Schema 43).^[208]



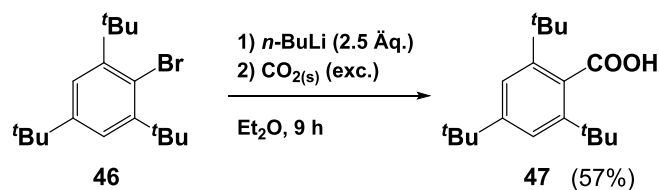
Schema 43: Synthese von 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol **45**.

Danach wurde **45** nach Vorschrift von PEARSON *et al.* durch Reaktion mit einem Überschuss an elementarem Brom einfach bromiert.^[209] **46** wurde dabei in guter Ausbeute von 61% als weißer Feststoff isoliert. Als Lösungsmittel diente dabei Trimethylphosphat, welches gleichzeitig als Abfangreagenz für entstehendes gasförmiges HBr zu Methylbromid fungiert, wodurch zusätzlich eine mögliche Substitution einer *tert*-Butylgruppe verhindert wird (Schema 44).^[209,210]



Schema 44: Synthese von 1-Bromo-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol **46**.

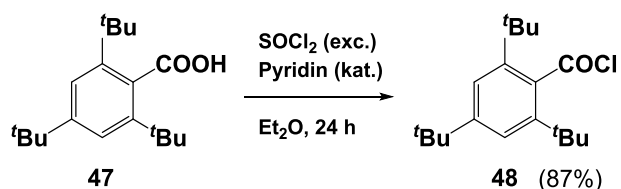
Ausgehend von dem dargestellten Bromid **46** wurde anschließend das Carbonsäurederivat **47** synthetisiert (Schema 45).^[211] Durch Zugabe von *n*-BuLi kommt es zu einem schnellen Lithium-Halogen-Austausch. Das formal negativ-geladene Kohlenstoffatom kann dann nukleophil das feste CO₂ angreifen. Durch Waschen mit verdünnter HCl wird das Carboxylat-Anion zu der gewünschten Carbonsäure protoniert und das Produkt als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 57% erhalten.



Schema 45: Synthese des Carbonsäurederivats **47**.

Kapitel 5

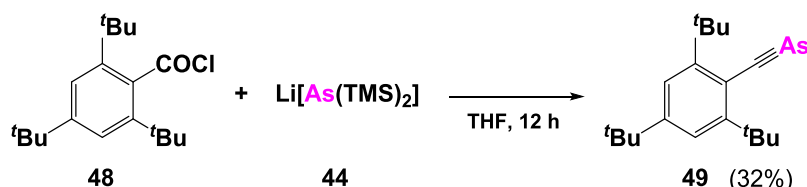
Schließlich erfolgte die Umsetzung zum Säurechlorid **48** nach NECKERS *et al.* durch die Reaktion von **47** mit einem Überschuss an frisch destilliertem Thionylchlorid und einigen Tropfen Pyridin in Et₂O (Schema 46).^[212] Nach Filtration wurde das Produkt in sehr guter Ausbeute von 87% als weißer Feststoff erhalten.



Schema 46: Darstellung des Säurechlorids **48**.

5.2.2 Synthese des Arsaalkins **49**

Das supermesityl-substituierte Arsaalkin **49** wurde aus den Vorstufen **44** und **48** nach einer Vorschrift von MÄRKL und SEJPKA dargestellt.^[88] Die Autoren zeigten, dass eine Bildung des supermesityl-substituierten Phosphaalkins aus dem Säurechlorid **48** mit P(TMS)₃ möglich ist, jedoch die analoge Reaktion mit As(TMS)₃ nur zu braunen, arsenhaltigen Zersetzungsprodukten führt. Des Weiteren fanden die Autoren jedoch heraus, dass durch Einsatz von Li[P(TMS)₂] eine saubere Reaktion zum gewünschten Phosphaalkin unter milderen Bedingungen stattfindet. Entsprechend der Literatur konnte das Arsaalkin **49** durch Reaktion des Säurechlorids **48** und Verbindung **44** in THF bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss und anschließender säulenchromatographischer Aufarbeitung mit *n*-Pentan als Eluent erhalten werden (Schema 47). Dabei wird das gewünschte Arsaalkin **49** als erste Fraktion eluiert. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum lieferte das Produkt als gelben, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 32%. Es war jedoch nicht möglich, das Produkt rein zu isolieren. Im ¹H-NMR-Spektrum war bei allen Umsetzungen stets ein weiteres supermesityl-substituiertes Nebenprodukt zu beobachten, welches sich nicht abtrennen ließ (vgl. Abbildung 78). Trotzdem konnte dieses Gemisch für die Umsetzungen mit den entsprechenden Aziden für die geplanten Klick-Reaktionen benutzt werden.



Schema 47: Synthese des supermesityl-substituierten Arsaalkins **49**.

Das Produkt **49** zeichnet sich durch seine charakteristischen tieffeldverschobenen Resonanzen im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR aus. Das Signal der Protonen der *tert*-Butylgruppe in *ortho*-Stellung findet sich bei $\delta = 1.72$ ppm und das Signal des Kohlenstoffs der C-As-Dreifachbindung bei $\delta = 190$ ppm wieder.

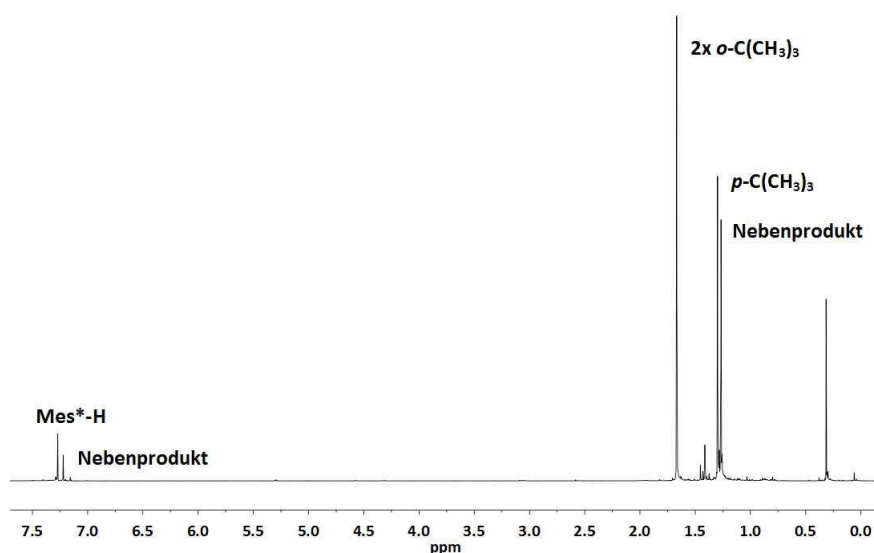


Abbildung 78: ^1H -NMR-Spektrum des Arsaalkins **49**.

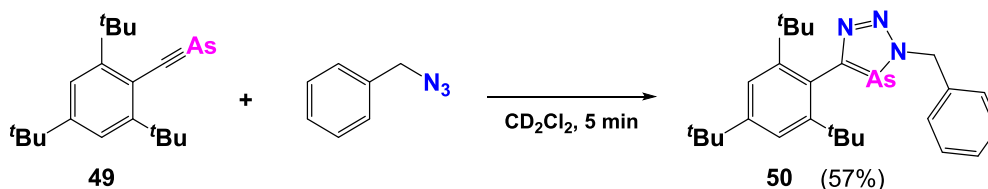
5.2.3 Klick-Reaktionen der Arsen-Kohlenstoff Dreifachbindung

Mit der erfolgreichen Darstellung des beschriebenen Arsaalkins konnten anschließend die angestrebten [3+2]-Cycloadditionen (Klick- Reaktionen) durchgeführt werden.

In mehreren Arbeiten zeigten MÜLLER *et al.* bereits die Zugänglichkeit zu verschiedenen substituierten Triazaphosphol-Systemen auf.^[11,213,214] Analog sollten die entsprechenden Triazaarsol-Verbindungen dargestellt werden. Da in diesem Fall nicht auf eine Verschiebung der Phosphor-Resonanz zurückgegriffen werden kann, wurde zunächst Benzylazid mit **49** als

Kapitel 5

für die Reaktionsverfolgung geeignetes organisches Azid umgesetzt. Bei erfolgreicher Klick-Reaktion sollte hier eine Verschiebung der Protonen der Methylenbrücke im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ins Tieffeld zu beobachten sein. Dafür wurde das Arsaalkin **49** in deuteriertem Methylenchlorid gelöst und mit Benzylazid versetzt (Schema 48).



Schema 48: Klick-Reaktion der Arsen-Kohlenstoff-Dreifachbindung.

Bereits nach fünf Minuten war im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Arsaalkin mehr zu detektieren. Stattdessen ließ sich eine Resonanz bei $\delta = 5.90$ ppm finden, welche der Methylenbrücke zugeordnet werden kann. Die Verschiebung dieses Signals im Vergleich zur Resonanz des Benzylazids ($\delta(\text{CH}_2) = 4.25$ ppm)^[215] beträgt dabei $\Delta\delta = 1.65$ ppm, was auf eine erfolgreiche Umsetzung hindeutet. Die Reaktionslösung wurde anschließend vom Lösungsmittel befreit und der braune Feststoff in Acetonitril suspendiert. Während das Produkt dabei in Lösung geht, verbleiben braune, arsenhaltige Nebenprodukte ungelöst und können mittels Filtration abgetrennt werden. Das Produkt wird als farbloser, luftstabiler Feststoff in moderater Ausbeute von 57% erhalten. In der ESI-TOF-Analyse befindet sich der protonierte Molekülpeak $[\text{M}+\text{H}]^+$ bei $m/z = 465.2131$ g/mol wieder. Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Acetonitril-Lösung von **50** wurden geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen. Die in Abbildung 79 dargestellte Molekülstruktur mit zugehörigen Bindungslängen und -winkeln bestätigt die Bildung des Triazaarsols.

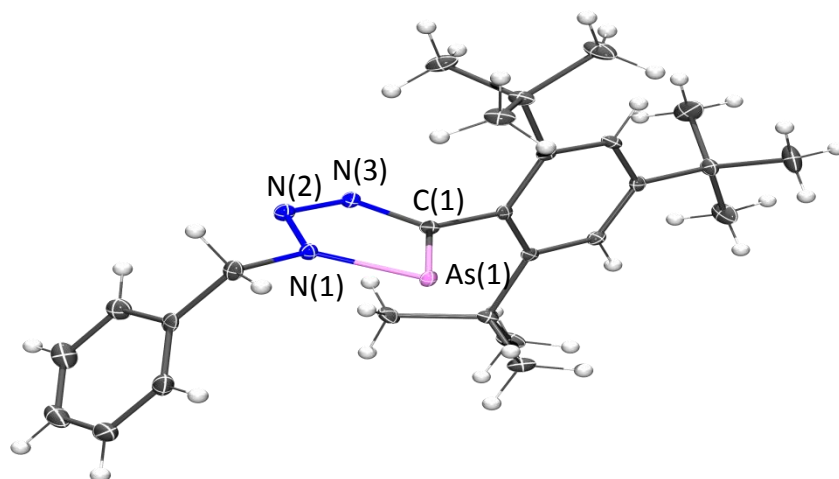
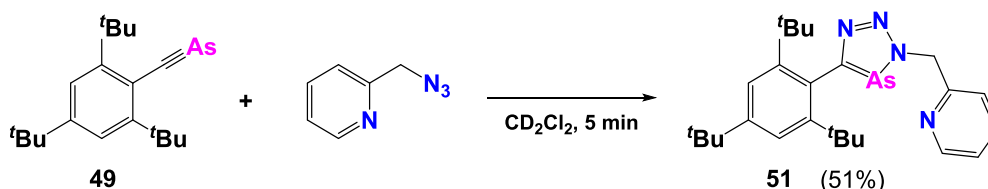


Abbildung 79: Molekülstruktur von **50** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): As(1)-C(1): 1.878(6), As(1)-N(1): 1.849(5), N(1)-N(2): 1.347(4), N(2)-N(3): 1.330(4), N(3)-C(1): 1.363(4). C(1)-As(1)-N(1): 81.77(11).

Auffällig ist, dass der fünfgliedrige Ring vollständig planar ist. Die As(1)-C(1)-Bindungslänge von 1.878(6) Å liegt zudem sehr nahe an den As-C-Bindungslängen (1.85 Å) des aromatischen, freien Arsabenzols bzw. Arsinins.^[6] Zusammen mit der Erfüllung der $(4n+2)$ - π -Elektronenregel für Hückel-Aromatizität lässt sich eine signifikante π -Konjugation oder gar Aromatizität vermuten. Laut NYULÁSZI und REGITZ verfügen auch Triazaphosphole über ein konjugiertes π -System mit einem hohen Grad an Aromatizität.^[214]

Analog wurde **49** mit 2-(Azidomethyl)pyridin zur Reaktion gebracht (Schema 49). Auch hier war die Produktbildung nach wenigen Minuten abgeschlossen, erkennbar an der chemischen Verschiebung der Protonen der Methylengruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. In der ESI-TOF-Analyse findet sich das Signal für $[\text{M}+\text{H}]^+$ mit $m/z = 467.2148$ g/mol.



Schema 49: Reaktion des Arsaalkins **49** mit 2-(Azidomethyl)pyridin.

Abbildung 80 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **51** und eine Vergrößerung des aromatischen Bereichs. Die *tert*-Butylgruppen des supermesityl-Substituenten sind bei $\delta = 1.35$ und 1.11 ppm sowie die Methylengruppe bei $\delta = 6.19$ ppm sichtbar. Die Pyridylgruppe und die

Kapitel 5

aromatischen Protonen der supermesityl-Gruppe sind im aromatischen Bereich (1:1:2:1:1) deutlich erkennbar. Bei der Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sticht das Signal des Kohlenstoffatoms in direkter Nachbarschaft zum Arsenatom bei $\delta = 201.4$ ppm heraus. Für das isostrukturelle Triazaphosphol, welches über einen für **51** analogen Syntheseweg zugänglich ist, wird das Signal bei $\delta = 183.6$ ppm (d, $^1J_{\text{P,C}} = 46.6$ Hz) detektiert.

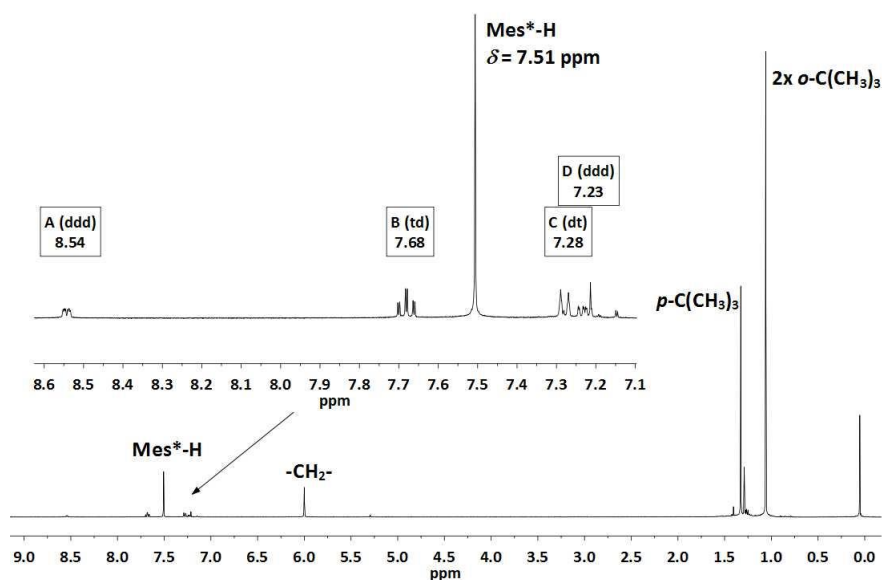


Abbildung 80: ^1H -NMR-Spektrum von **51** mit Vergrößerung des aromatischen Bereiches.

Durch Abkühlen einer gesättigten Lösung von **51** in Acetonitril konnten auch von diesem Triazaarsol für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur mit zugehörigen Bindungslängen und -winkeln ist in Abbildung 81 dargestellt. Auch hier lässt sich die Planarität des fünfgliedrigen arsenhaltigen Heterocyclus deutlich erkennen.

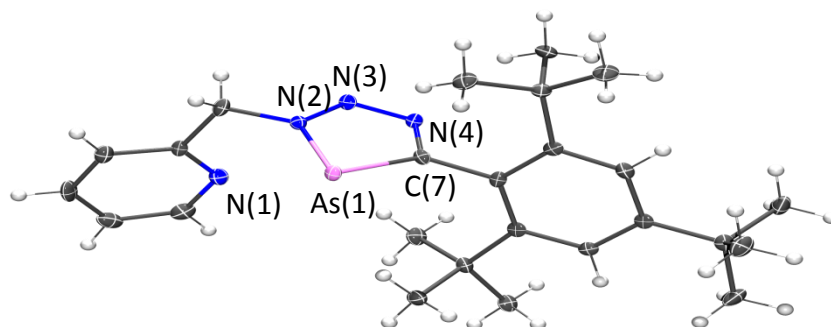


Abbildung 81: Molekülstruktur von **51** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): As(1)-C(7): 1.860(5), As(1)-N(2): 1.839(4), N(2)-N(3): 1.341(5), N(3)-N(4): 1.320(4), N(4)-C(7): 1.353(5). C(7)-As(1)-N(2): 81.40(14).

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der ersten Triazaarsole erlaubt ferner den Vergleich der Strukturparameter von **50** und **51** mit denen von bekannten Triazaphospholen.^[199,214,216] In Abbildung 82 ist verdeutlicht, dass der Austausch des Phosphoratoms gegen ein Arsenatom in der ansonsten identischen Struktur zu einem deutlich kleinerem N-As-C-Winkel von 81.4° im Vergleich zu einem N-P-C-Winkel von ungefähr 86.4° in Triazaphospholen führt. Dieses Ergebnis wird hauptsächlich durch die erheblich längere As-C- [1.860(5) Å] und As-N-Bindung [1.839(4) Å] im Vergleich zu P-C- [1.7128(17) Å] oder P-N-Bindung [1.6834(19) Å] hervorgerufen. Erwähnenswert ist, dass in beiden Heterocyclen die Bindungslängen des übrigen N-N-N-C-Fragments sehr ähnlich sind.

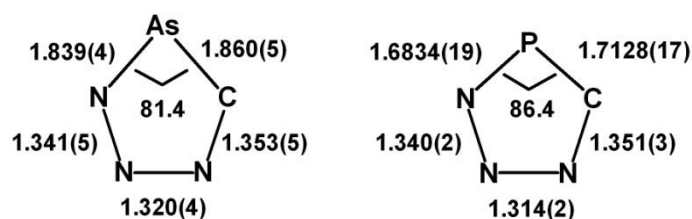


Abbildung 82: Strukturvergleich von **51** mit einem Triazaphosphol.

Um Einsicht in die elektronische Struktur der neuen Triazaarsole zu bekommen, wurden DFT Rechnungen (B3LYP, cc-pVTZ) für die Stammverbindung AsN(H)N₂C(H) durchgeführt. Die Grenzorbitale sind in Abbildung 83 gezeigt und mit denen des entsprechenden Tetrazols und Triazaphosphols verglichen.

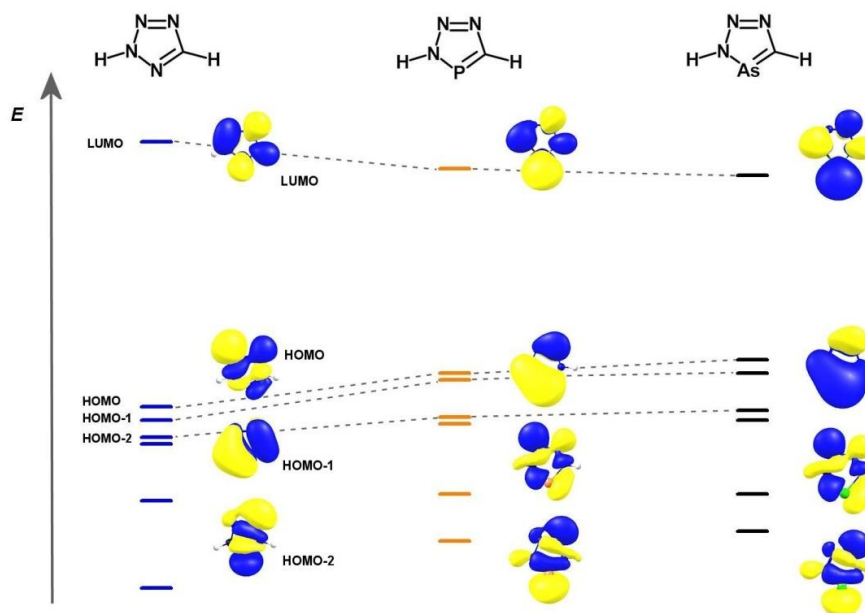


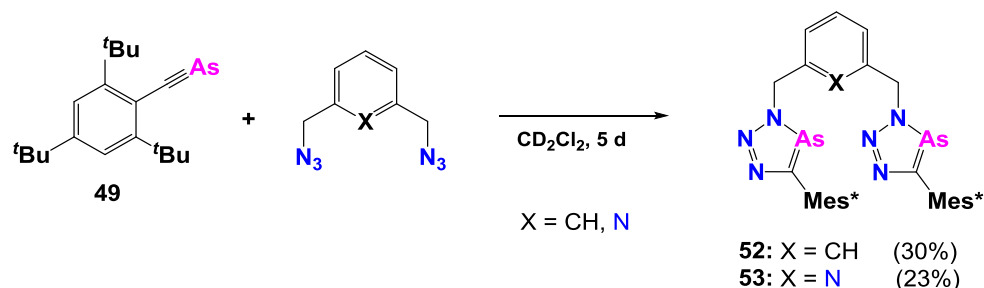
Abbildung 83: Ausgewählte Molekülorbitale von Tetrazol, Triazaphosphol und Triazaarsol.

Es kann festgestellt werden, dass der HOMO-LUMO-Abstand vom Tetrazol zum Triazaarsol hin kleiner wird. Ähnlich zu der Situation beim Triazaphosphol zeigt das LUMO des niederkoordinierten arsenhaltigen Heterocyclus einen großen Koeffizienten mit π -Symmetrie am Arsenatom, wodurch π -Akzeptor Eigenschaften solcher Systeme über das Heteroatom vermutet werden können. Dies ist bei den entsprechenden Tetrazolen weit weniger ausgeprägt. Die π -Donor Eigenschaften der Triazaarsole und Triazaphosphole gehen offensichtlich aus ihren HOMOs hervor, welche ebenfalls einen großen Koeffizienten mit π -Symmetrie am Arsen- bzw. Phosphor-Atom besitzen. Im Gegensatz dazu ist die Reihenfolge des HOMO und HOMO-1 in der Stammverbindung des Tetrazols im Vergleich zu der Situation in den beiden anderen Heterocyclen umgekehrt. Diese Reihenfolgenveränderung wurde auch schon bei den Grenzorbitalen von Iminen und Phosphaalkenen beobachtet.^[217] Das freie Elektronenpaar am Heteroatom wird in allen Heterocyclen durch das energetisch tief liegende HOMO-2 repräsentiert.

Erstaunlicherweise sind **50** und **51** beide beständig gegenüber Wasser und Luft. Nach Lagerung der Feststoffe unter Normalbedingungen für mehrere Tage wurde dies durch die Aufnahme von NMR-Spektren bestätigt. Zum Einen durch den Grad an Aromatizität und zum Anderen durch die sterisch anspruchsvolle supermesityl-Gruppe kann eine kinetische Stabilisierung des Heterocyclus erwartet werden. Die regioselektive Bildung des

2,5-disubstituierten Heterocyclus kann ebenfalls u.a. auf diesen sterischen Einfluss zurückgeführt werden. REGITZ *et al.* zeigten, dass die Bildung des verwandten 3-Methyl-3H-1,2,3,4-triazaphosphols, ausgehend von Methylidenphosphan (HCP) und Methylazid (MeN₃), ebenfalls regioselektiv verläuft.^[195] Ausschlaggebend im Reaktionsverlauf scheint dort die leichte Polarisierung der P-C-Dreifachbindung des Phosphaalkins zu sein.^[90,199] Eine Polarisierung der Dreifachbindung kann deshalb auch für die Regioselektivität der [3+2]-Cycloaddition der Arsaalkine ausschlaggebend sein.

Des Weiteren wurde die Synthese von Molekülen mit zwei Triazaarsol-Einheiten angestrebt. Dafür wurde das Arsaalkin **49** je einmal mit 1,3-Bis(azidomethyl)benzol und 2,6-Bis(azidomethyl)pyridin in deuteriertem Methylenchlorid zur Reaktion gebracht (Schema 50).



Schema 50: Zweifache Klick-Reaktionen von **49**.

Um eine vollständige Umsetzung zu erreichen, mussten beide Reaktionslösungen für fünf Tage gerührt werden. Im ¹H-NMR-Spektrum kann der Reaktionsverlauf anhand der Protonen der Methylenbrücken verfolgt werden. Zuerst können zwei zum Edukt verschobene Signale beobachtet werden. Dabei handelt es sich zum Einen um das einfach geklickte Produkt und zum Anderen um das zweifach geklickte Produkt. Je länger die Reaktionsdauer fortschritt, desto mehr des Produktes mit zwei Triazaarsol Resten konnte beobachtet werden, bis die Umsetzung letztlich vollständig war (Abbildung 84).

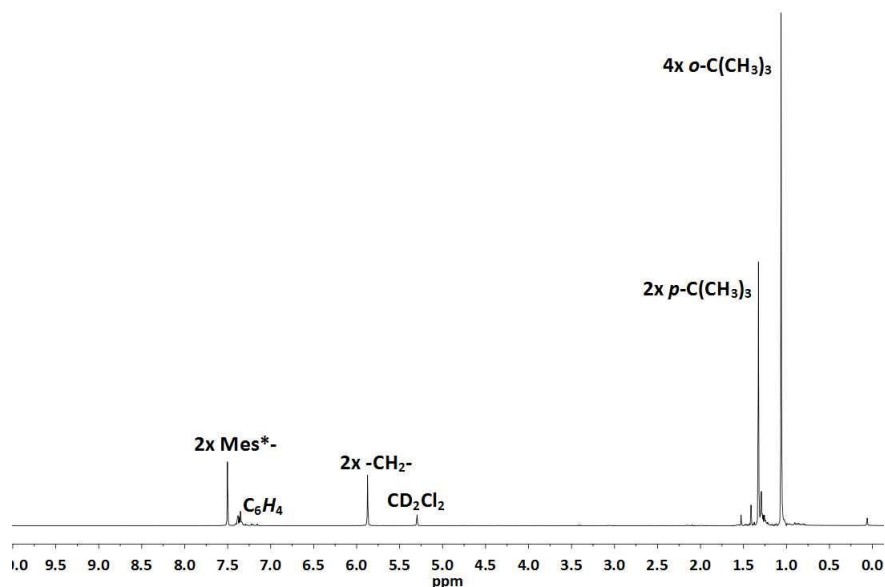


Abbildung 84: ^1H -NMR-Spektrum von **52**.

Als Beleg für die NMR-spektroskopischen Daten finden sich in der ESI-TOF-Analyse für die Verbindungen **52** und **53** die entsprechenden Signale für $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($m/z = 853.3875$ (**52**) bzw. 854.3788 g/mol (**53**)), $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($m/z = 875.3710$ (**52**) bzw. 876.3621 g/mol (**53**)) und $[\text{M}+\text{K}]^+$ ($m/z = 891.3435$ (**52**) bzw. 892.3340 g/mol (**53**)) wieder.

Bemerkenswerterweise weisen die Verbindungen **52** und **53** im Vergleich zu den einfach-substituierten Triazaarsolen eine schlechtere Stabilität auf. In Kristallisationsansätzen konnten interessante Zersetzungsprodukte identifiziert werden. Durch Abkühlen einer gesättigten Acetonitril-Lösung von **52** unter Normalbedingungen ließen sich Einkristalle von 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzonnitril erhalten. Leider konnten keine weiteren Zersetzungsprodukte charakterisiert werden, welche eventuell Rückschlüsse auf die Abspaltung dieser Verbindung ermöglicht hätten. Des Weiteren konnte in einem Kristallisationsansatz von **53** unter Inertbedingungen As_2O_3 gefunden werden (vgl. Abbildung 85).

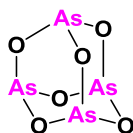


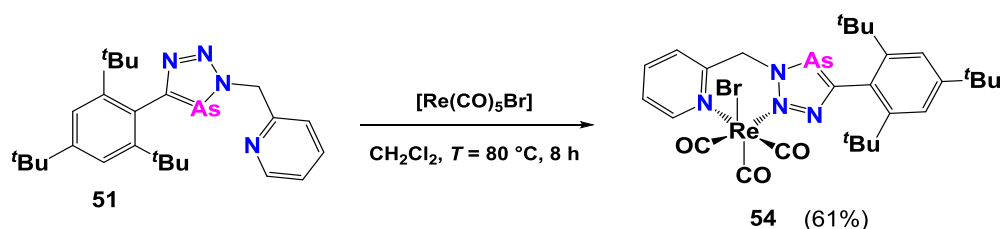
Abbildung 85: Lewis-Struktur des gefundenen Zersetzungsproduktes (As_2O_3) von **53**.

Bei dem abgebildeten Molekül handelt es sich um ein Adamantylgerüst aus Arsen und Sauerstoff, in dem die Arsenatome mit drei Sauerstoffatomen verbunden sind. Auch zur Bildung dieser Struktur kann leider keine weitere Aussage getroffen werden.

5.2.4 Koordinationschemie der 3H-1,2,3,4-Triazaarsole

Nachfolgend wurden die koordinativen Eigenschaften der Triazaarsole **50** und **51** an verschiedenen Übergangsmetallen untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass das Triazaarsol **50** weder mit Kupfer(I), Wolfram(0) oder Rhenium(I) reagiert und es konnte keine Koordinationsverbindung mit **50** erhalten werden. Dies steht in guter Übereinstimmung zu den von MÜLLER gefundenen Ergebnissen betreffend den benzylisch-substituierten Triazaphospholen.^[199] Auch diese ließen sich nicht zur Koordination mit Übergangsmetallen verschiedener Art zwingen. Im Gegensatz zu **50** verfügt **51** jedoch über eine weitere Koordinationsstelle. Der Stickstoff der pyridyl-Gruppe ermöglicht es Verbindung **51** als Chelatligand zu fungieren, wodurch eine Koordination erleichtert werden sollte.

Analog zu den literaturbekannten Komplexierungsreaktionen von pyridyl-substituierten Triazaphospholen mit Re(I)-Verbindungen,^[199,214,216,217] wurde das Triazaarsol **51** mit Bromopentacarbonylrhenium(I) entsprechend Schema 51 umgesetzt. Durch Umkristallisation aus Acetonitril wurde **54** als gelber Feststoff in einer moderaten Ausbeute von 61% erhalten.



Schema 51: Metallkoordinationsreaktion zum Rhenium(I)-Komplex **54**.

Die ESI-TOF-Analyse wies ein passendes Signal für $[\text{M}+\text{H}]^+$ bei $m/z = 855.0219$ g/mol auf. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 86) zeigt erwartungsgemäß die Verschiebung und Aufspaltung des Signals für die Methylengruppe in zwei Dubletts, da diese Wasserstoffatome nun diastereotop sind. Auch die Signale der Supermethyl-Gruppe sind beeinflusst. Die zuvor äquivalenten *ortho-tert*-Butylgruppen sind durch die eingeschränkte Rotationsfreiheit des

Kapitel 5

Liganden im Metallkomplex in jeweils unterschiedlichen magnetischen Umgebungen fixiert und erzeugen daher auch zwei getrennte Dubletts bei $\delta = 1.16$ und 1.11 ppm. Die Analyse der IR-Schwingungsbanden der CO-Liganden zeigt interessanterweise, dass **51** ein geringfügig stärkerer Donor-Ligand als das entsprechende Triazaphosphol ist, da $\tilde{\nu}_3$ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist (**54**: $\tilde{\nu} = 2023$ (s); 1925 (s); 1875 (s) cm^{-1} ; **Triazaphosphol**: $\tilde{\nu} = 2023$ (s), 1925 (s), 1894 (s) cm^{-1}).

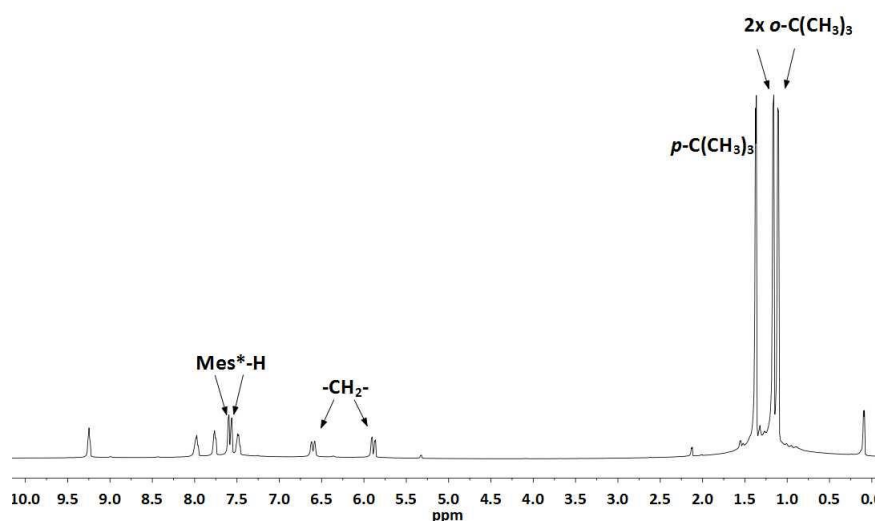


Abbildung 86: ¹H-NMR-Spektrum von **54**.

Für eine genauere Strukturanalyse und die Bestimmung des Koordinationsmodus wurden durch Abkühlen einer gesättigten Acetonitril Lösung von **54** Kristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten. Die resultierende Struktur bestätigt die Produktbildung und ist in Abbildung 87 mit ausgewählten Bindungslängen und –winkeln gezeigt. Verbindung **54** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Da es sich bei **54** um ein Racemat handelt, die Raumgruppe $P\bar{1}$ jedoch eine nicht enantiomorphe Raumgruppe ist, liegt **54** im Einkristall ebenfalls racemisch vor. Das Arsenatom bietet eine potentielle Koordinationsstelle; die Bindung des bidentaten Liganden zum Metallzentrum erfolgt aber über die Stickstoffatome N(1) und N(3). Dieses Koordinationsverhalten wurde bereits bei den ähnlichen 2-pyridylmethyl-substituierten Triazaphospholen beobachtet.^[199,214,216,217] Die planare Struktur des Heterocyclus bleibt bestehen und auch dessen Bindungslängen verändern sich nicht signifikant gegenüber denen des freien Liganden **51**. Die Koordination des am wenigsten nukleophilen Stickstoffatoms N(3) zum

Metallzentrum wird dabei anscheinend durch den Chelateffekt erzwungen, die Koordination über das Arsenatom scheint nicht begünstigt zu werden.

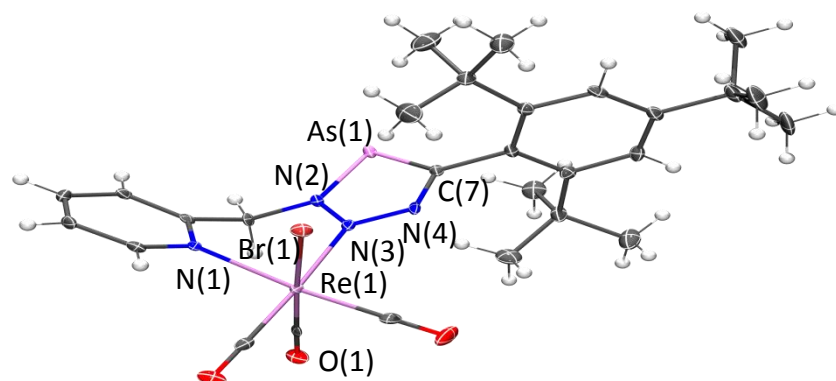
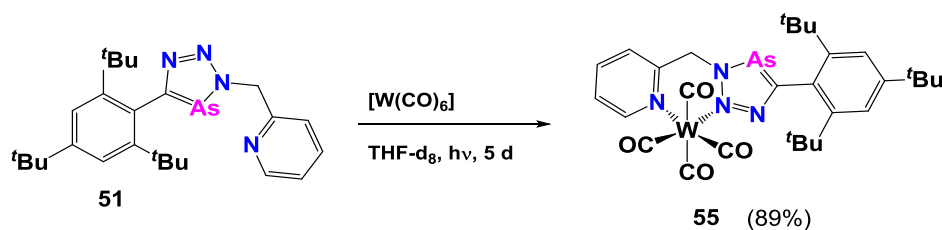


Abbildung 87: Molekülstruktur von **54** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): As(1)-C(7): 1.859(3), As(1)-N(2): 1.832(2), N(2)-N(3): 1.342(3), N(3)-N(4): 1.319(3), N(4)-C(7): 1.343(3), N(3)-Re(1): 2.176(2), N(1)-Re(1): 2.205(2), Re(1)-Br(1): 2.6145(9); C(7)-As(1)-N(2): 81.70(11). Zur besseren Übersicht sind zwei nicht-koordinierte Acetonitril-Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt.

Auch die Reaktion von pyridyl-funktionalisierten Triazaphospholen mit $[W(CO)_6]$ zu $[(L)W(CO)_4]$ wurde in der AG Müller bereits erfolgreich beschrieben. Analog dazu wurde Triazaarsol **51** mit $[W(CO)_6]$ umgesetzt (Schema 52). Durch Umkristallisation aus Diethylether wurde **55** als rote würfelförmige Kristalle erhalten.



Schema 52: Reaktion von **51** mit $W(CO)_6$.

Abbildung 88 zeigt das 1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in deuteriertem THF mit einer Vergrößerung des aromatischen Bereiches. Im Spektrum kann eine saubere und nahezu quantitative Umsetzung zu einem einzigen Produkt beobachtet werden. Die Vergrößerung zeigt die Signale für die Protonen in direkter Nachbarschaft zum Stickstoffatom des Pyridin-Rings. Für den freien Liganden **51** liegt die Resonanz bei $\delta = 8.52$ ppm. Durch die Koordination des Stickstoffatoms zum Metallzentrum findet für **55** eine Tieffeldverschiebung

Kapitel 5

des Signals nach $\delta = 9.20$ ppm statt. Der gleiche Trend wurde auch von MÜLLER *et al.* für die Koordination von pyridyl-funktionalisierten Triazaphospholen in Rheniumkomplexen beobachtet.^[199,214,216] Anhand dieses markanten Signals konnte der Reaktionsfortschritt kontrolliert werden. Nach fünf Tagen Bestrahlung mit UV-Licht kam die Reaktion bei nahezu quantitativer Umsetzung zum Stillstand.

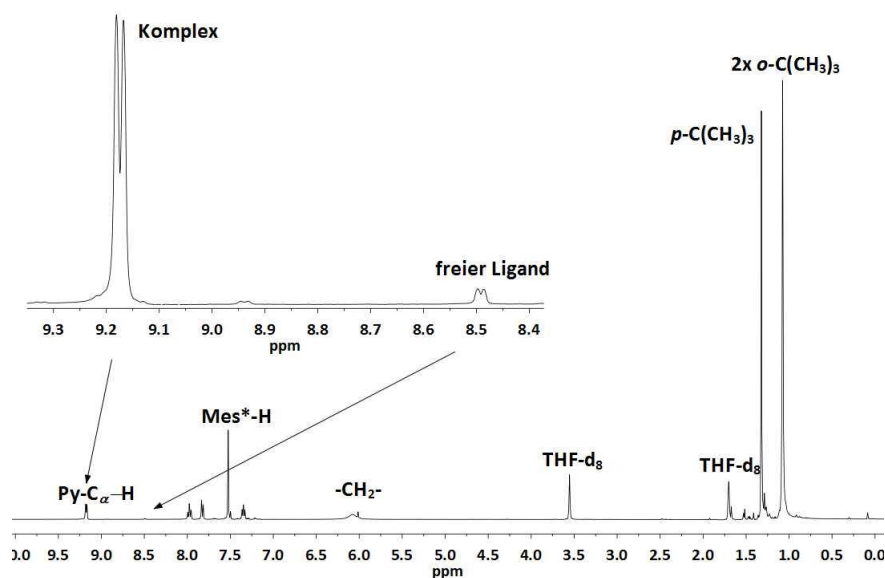


Abbildung 88: ^1H -NMR-Spektrum von **55** mit Vergrößerung.

Im Vergleich zum ^1H -NMR-Spektrum von **54** kann keine Aufspaltung der Signale der einzelnen *ortho-tert*-Butylgruppen beobachtet werden. Als Unterschied konnte hier der geringere sterische Anspruch des $\text{W}(\text{CO})_4$ -Fragmentes eine Rolle spielen. Die ESI-TOF-Analyse wies ein passendes Signal für $[\text{M}+\text{Na}]^+$ bei $m/z = 785.1301$ g/mol und für $[\text{M}+\text{K}]^+$ bei $m/z = 801.1011$ g/mol auf. Die Analyse der IR-Schwingungsbanden der CO-Liganden ergab Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 2005$ (s); 1934 (s); 1867 (s), 1828 (s) cm^{-1} .

Um die exakte Molekülstruktur zu bestimmen, wurde die kristallographische Charakterisierung von **55** angestrebt. Langsames Evaporieren des Lösungsmittels aus einer gesättigten Lösung von **55** in Diethylether ergab rote würfelförmige Kristalle. Die daraus resultierende Struktur ist in Abbildung 89 gezeigt und zeigt die Koordination des $\text{W}(\text{CO})_4$ -Fragmentes über die Stickstoffatome N(1) und N(3). Leider betrug der Fehlerwert der Messung $R_1 = 10.8\%$, wodurch lediglich die Konnektivität bestimmt werden konnte. Wiederum wird das am wenigsten nukleophile Stickstoffatom N(3) durch den Chelateffekt zur Koordination an das Metallzentrum gezwungen.

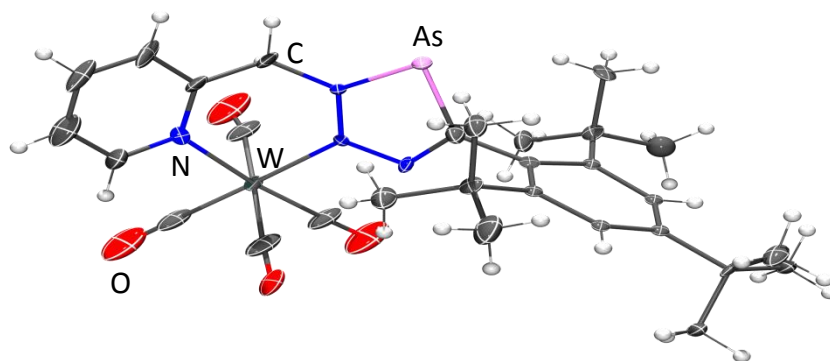
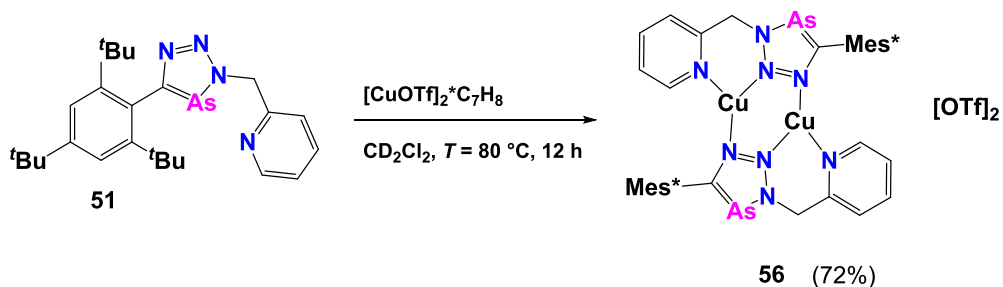


Abbildung 89: Molekülstruktur von **55** im Kristall.

Als nächstes wurde die Umsetzung von **51** mit Kupfer(I)trifluoromethansulfonat-Toluol durchgeführt (Schema 53). Dabei ließ sich nach 12 h bei $T = 80\text{ °C}$ eine vollständige Umsetzung zu einem einzigen neuen Produkt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum feststellen.



Schema 53: Reaktion von **51** mit $[\text{CuOTf}]_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ bzw. C_6H_6 .

In Abbildung 90 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung mit dem $\text{Cu-C}_6\text{H}_6$ -Komplex gezeigt. Auffällig ist die Aufspaltung der zwei Protonen der Methylenbrücke.

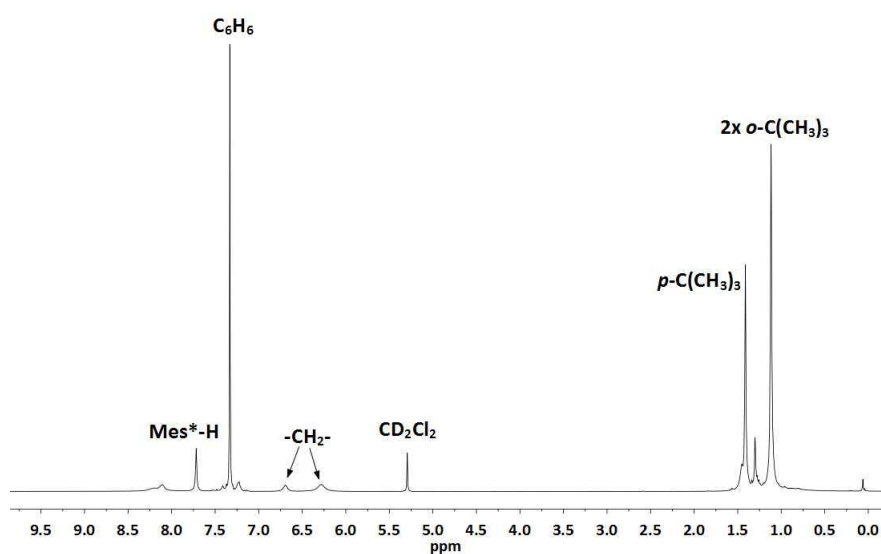
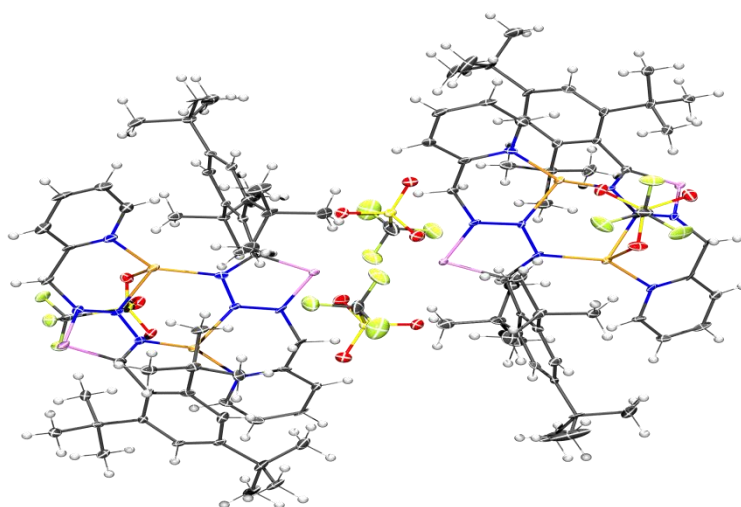


Abbildung 90: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **51** und $[\text{CuOTf}]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.

Die ESI-TOF-Analyse wies ein passendes Signal für $[\text{2L}+\text{Cu}]^+$ bei $m/z = 995.3582$ g/mol auf. Um den Koordinationsmodus und die richtige Zusammensetzung der Komplexverbindung zu bestimmen, wurde zu einer gesättigten Lösung von **56** Pentan langsam hinzu diffundiert. Die dabei erhaltenen gelbgrünen Kristalle wurden mittels Röntgenstrukturanalyse vermessen, jedoch war die Qualität des Kristalls mit einem zu großen R_1 Wert ungenügend. Trotzdem konnten die Konnektivität und Zusammensetzung der Verbindung aus der Messung bestimmt werden (Abbildung 91).



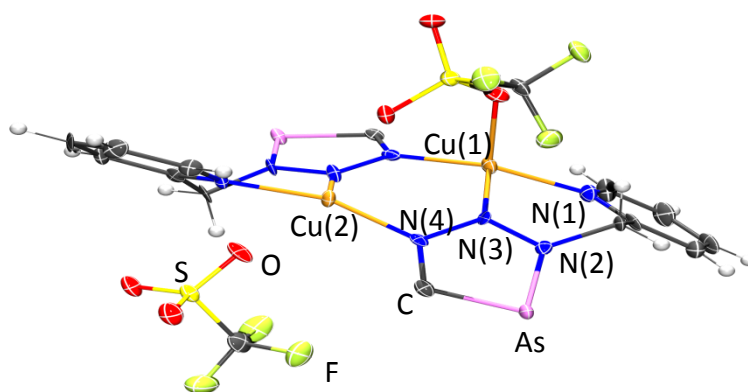


Abbildung 91: Einheitszelle der Molekülstruktur von **56** im Kristall (oben) und übersichtlichere Darstellung der Molekülstruktur ohne Mes*-Gruppen (unten).

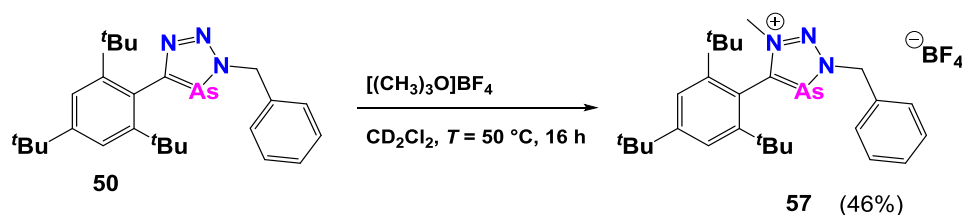
Zu sehen sind zwei Kupferatome, die von zwei Triazaarsol-Liganden komplexiert werden. Dabei werden die Kupferatome jeweils von den Stickstoffen N(1) und N(3) des ersten und N(4) des zweiten Triazaarsols koordiniert. Als vierter Koordinationspartner steht den Kupferatomen jeweils ein Triflat-Anion zur Verfügung, wodurch die Kupferzentral-Atome insgesamt eine tetraedische Geometrie aufweisen. Diese Molekülstruktur lässt sich in analoger Weise bei den entsprechenden Kupferkomplexen der Triazaphosphole wiederfinden. In der Arbeit von SKLORZ findet sich eine entsprechende Triazaphosphol Verbindung, mit dem Unterschied, dass die supermesityl-Gruppe durch eine *tert*-Butylgruppe ersetzt ist.^[199,214,216]

5.2.5 Reaktivität der 3H-1,2,3,4-Triazaarsole

Um eine mögliche Koordination am Arsenatom zu erzwingen, sollten die Triazaarsole modifiziert werden. Dazu wurde die neue Verbindungsklasse der 3H-1,2,3,4-Triazaarsole neben den oben beschriebenen Komplexbildungsreaktionen auch auf ihre Reaktivität untersucht. Eine Methylierung des Heterocyclus am nukleophilsten Stickstoffatom mit Hilfe von Trimethyloxoniumtetrafluoroborat wurde angestrebt, um die Reaktivität und das Koordinationsverhalten des Heterocyclus zu verändern und eine Koordination über das Arsenatom zu begünstigen. Durch Rühren der Reaktionspartner in Methylenechlorid bei $T = 50\text{ °C}$ für 16 h (Schema 54), konnte eine Reaktion zu einem neuen Produkt beobachtet

Kapitel 5

werden. Dieses wurde nach mehrmaligem Waschen mit Diethylether als farbloser Feststoff in moderater Ausbeute (46%) erhalten.



Schema 54: Reaktion von **50** mit $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist deutlich die Umsetzung zu **57** anhand der neuen CH_3 -Gruppe bei $\delta = 3.99$ ppm zu erkennen (Abbildung 92). Aufgrund der Reaktivität der neuen Verbindung **57** gegenüber Luft und Feuchtigkeit wurde die Masse auf dem *expression-L CMS* von Advion unter Inert-Bedingungen vorgenommen, weswegen die Genauigkeit nur eine Nachkommastelle beträgt. Die Masse von $m/z = 479.9$ g/mol für $[\text{M}]^+$ wurde dabei detektiert, neben dem Hauptsignal der Ausgangsverbindung **50** nach Demethylierung durch Fragmentierung.

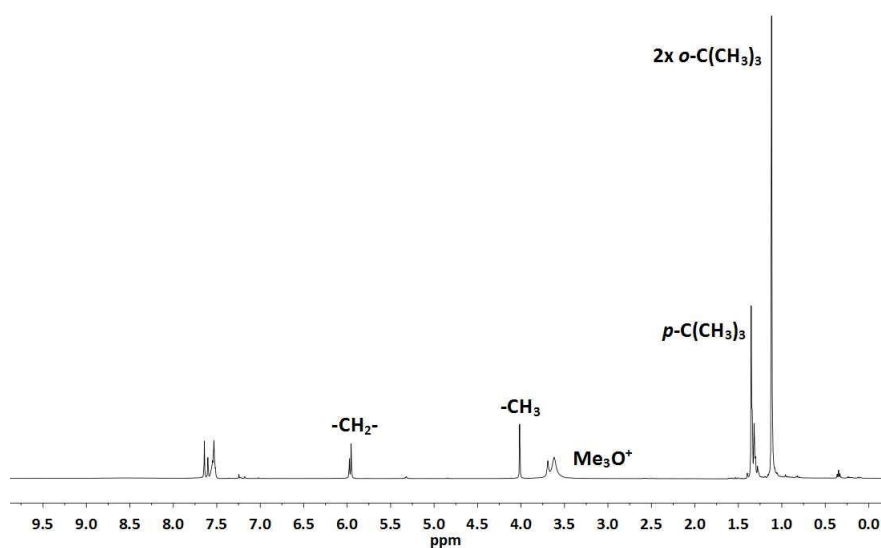
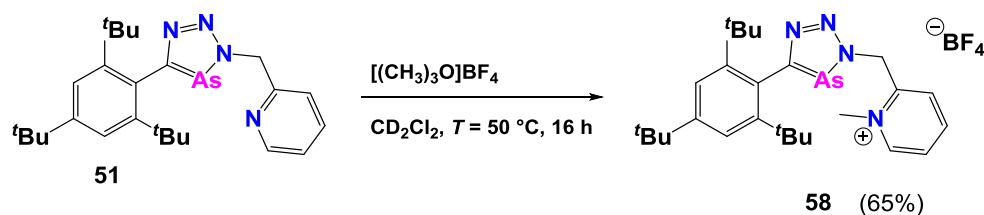


Abbildung 92: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **57**.

Verbindung **51** wurde unter analogen Bedingungen mit Trimethyloxoniumtetrafluorborat zur Reaktion gebracht (Schema 55) und ebenso aufgearbeitet (weißer Feststoff; Ausbeute: 65%). In Hinsicht auf die größere Nucleophilie des Pyridin-Stickstoffes im Vergleich zu den Stickstoffen des fünfgliedrigen arsenhaltigen Heterocyclus sollte die Methylierung von Triazaarsol **51** am Pyridin-Stickstoff stattfinden und somit zu einem anderen Produkt als bei der Reaktion von **50** mit Meerweinsalz führen.



Schema 55: Reaktion von **51** mit $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$.

Dieser Unterschied lässt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht erkennen. Dort findet sich die CH_3 -Gruppe bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.98$ ppm wieder und ist damit im Vergleich kaum verschoben. Tatsächlich könnte die Methylierung also doch am Arsen-Heterocyclus stattgefunden haben. Das Massenspektrum zeigt die Verbindung bei $m/z = 481.2$ g/mol für $[\text{M}]^+$, wobei auch hier aufgrund der Sensibilität die Verbindung als Feststoff unter Inert-Bedingungen gemessen wurde und die Genauigkeit der Messung nur eine Nachkommastelle beträgt.

Um der Möglichkeit einer doppelten Methylierung nachzugehen, wurde **51** mit zwei Äquivalenten Meerweinsalz unter verlängerter Reaktionszeit (drei Tage) umgesetzt. Abbildung 93 zeigt die Umsetzung von **51** anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einem Äquivalent Meerweinsalz (unten), zwei Äquivalenten Meerweinsalz nach einem Tag (mittig) und zwei Äquivalenten Meerweinsalz nach drei Tagen (oben) bei $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ in Methylenechlorid. Es ist deutlich zu erkennen, wie sich das doppelt-methylierte Produkt **59** bildet, wobei zuerst eine CH_3 -Gruppe bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.98$ ppm und anschließend die Resonanz der zweiten CH_3 -Gruppe bei $\delta = 4.48$ ppm auftaucht. Im Gegensatz zu den Mono-Kationen konnte sich dieses Di-Kation allerdings nicht massenspektrometrisch nachweisen lassen. Jedoch konnte es durch Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneter Einkristalle weiter untersucht und die Molekülstruktur im Kristall gelöst werden (vgl. Abbildung 94). Es ist deutlich die Methylierung der Stickstoffatome N(1) und N(4) zu erkennen, wodurch das Kation zweifach positiv-geladen ist. Als Gegenionen befinden sich zwei Tetrafluoroborat-Anionen in der Einheitszelle. Die Bindungslängen [As(1)-C(9): 1.839(5), As(1)-N(2): 1.848(4) und N(4)-C(9): 1.361(6) Å] und -winkel [C(9)-As(1)-N(2): 81.89(19)°] des Di-Kations sind denen der neutralen Triazaarsole sehr ähnlich (vgl. Abbildung 79 und Abbildung 81).

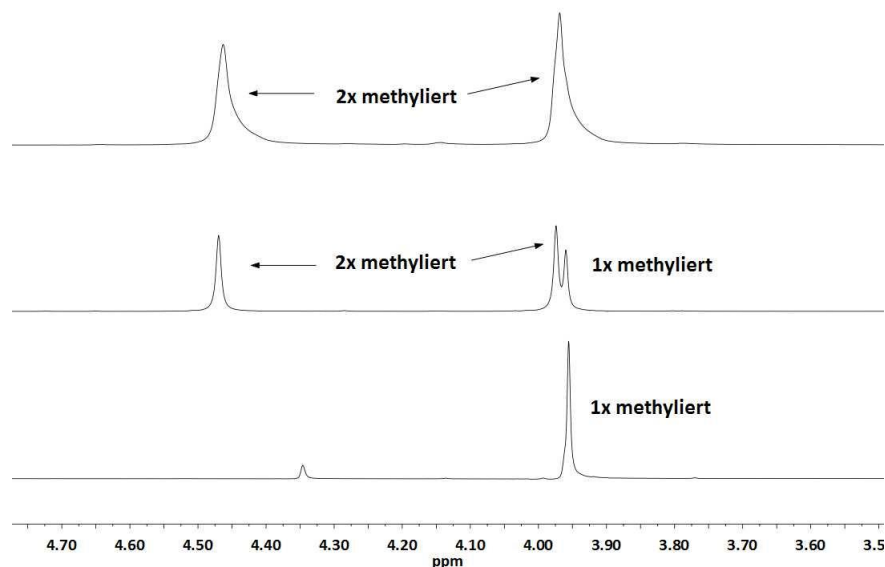


Abbildung 93: ^1H -NMR-Spektren (in CD_3CN bzw. CD_2Cl_2) der Umsetzung von **51** mit einem Äquivalent Meerweinsalz (unten), mit zwei Äquivalenten Meerweinsalz nach einem Tag (mittig) und mit zwei Äquivalenten Meerweinsalz nach drei Tagen (oben) bei $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ in Methylenchlorid.

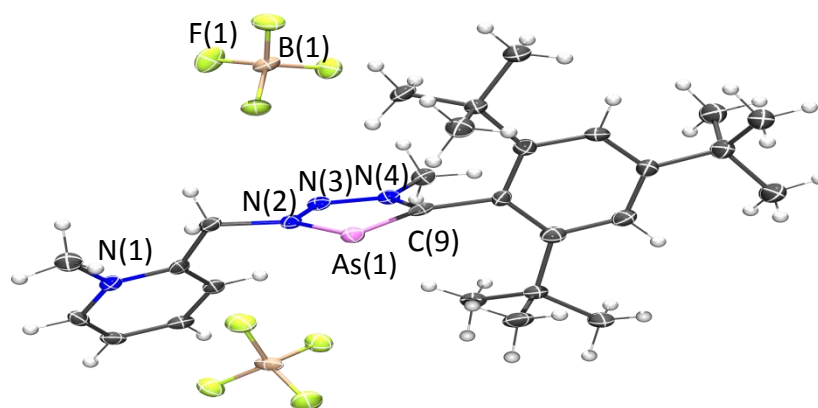
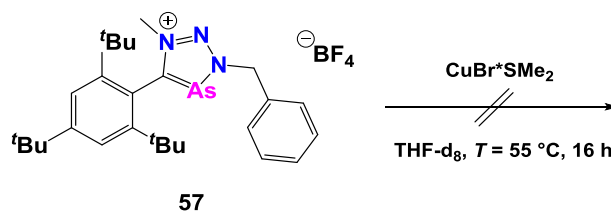
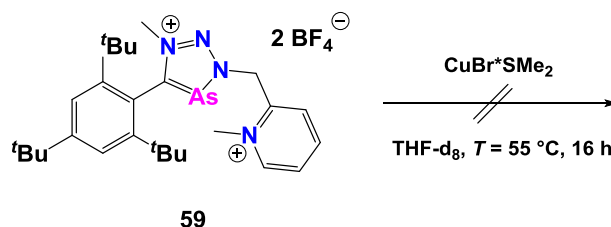


Abbildung 94: Molekülstruktur von **59** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel ($^\circ$): As(1)-C(9): 1.839(5), As(1)-N(2): 1.848(4), N(2)-N(3): 1.295(5), N(3)-N(4): 1.321(5), N(4)-C(9): 1.361(6). C(9)-As(1)-N(2): 81.89(19).

Anschließend sollte die Koordinationschemie der Verbindungen **57** und **59** näher untersucht werden (Schema 56 und Schema 57). Für diese Reaktionen wurde der Kupferbromid-Dimethylsulfid-Komplex ausgewählt, da sich mit diesem auch die verwandten Triazaphospholeniumsalze gut umsetzen ließen.^[218]



Schema 56: Reaktion von **57** mit $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$.

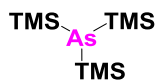


Schema 57: Reaktion von **59** mit $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$.

Hier macht sich jedoch der Unterschied zwischen Arsen und Phosphor deutlich bemerkbar. Während bei den Phosphor-Analoga eine Komplexierung über das Phosphoratom stattfindet, ist hier in beiden Fällen auch nach längerer Reaktionszeit und höheren Temperaturen keine Reaktion erkennbar. Wie auch bei den verwandten Phosphininen und Arsininen lässt sich also das Phosphoratom leicht an Metallkomplexe der Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold koordinieren, jedoch das Arsenatom nicht. Aufgrund der ähnlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften der verwandten Strukturen muss dieses Phänomen also der Größe des Arsenatoms und dem damit verbundenen diffuseren und weniger gerichteten Orbital des freien Elektronenpaares zugesprochen werden.

5.3 Experimenteller Teil

5.3.1 Tris(trimethylsilyl)arsan (**43**)^[207]



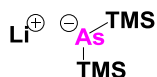
Gemörserte Arsenstücke (3.25 g, 43.5 mmol) werden unter Argonatmosphäre in DME suspendiert. Im Tropftrichter werden Natrium (1.90 g, 80.0 mmol) und Kalium (2.65 g, 68.0 mmol) durch leichtes Erhitzen zusammenschmolzen. Die flüssige Legierung wird langsam, unter Luftausschluss, zu der Arsensuspension gegeben und für 40 Stunden bei $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ refluxiert. Anschließend wird langsam und vorsichtig frisch destilliertes TMSCl (19.5 g, 180 mmol) zu der schwarzen Lösung gegeben und es wird erneut für 24 Stunden refluxiert. Der bei der Reaktion entstehende grau-schwarze Niederschlag wird mit Hilfe einer Umkehrfritte abgetrennt und mit ca. 200 mL DME gewaschen. Aus dem bräunlich trüben Filtrat wird das DME, sowie überschüssiges TMSCl im Hochvakuum entfernt und das Produkt durch Vakuumdestillation ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 mbar) als farblose Flüssigkeit (5.80 mL, 19.7 mmol, 45%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 0.33$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 4.2$ (s).

$^{29}\text{Si}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$ (80 MHz, CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 2.7$ (s).

5.3.2 Lithiumbis(trimethylsilyl)arsenid (**44**)^[207]



Tris(trimethylsilyl)arsan **43** (8.94 g, 30.4 mmol) wird unter Argonatmosphäre in trockenem THF (20 mL) gelöst, tropfenweise, unter Luftausschluss, mit einer 1.6 M MeLi-Lösung (18.0 mL, 28.9 mmol) versetzt und für vier Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der weiße kristalline Feststoff für 48 Stunden im

Hochvakuum bei $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet und das reine Produkt in quantitativer Ausbeute erhalten.

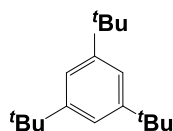
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8) $\delta/\text{ppm} = 0.12$ (s).

$^7\text{Li-NMR}$ (155 MHz, THF- d_8) $\delta/\text{ppm} = 3.3$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, THF- d_8) $\delta/\text{ppm} = 3.1$ (s).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, THF- d_8) $\delta/\text{ppm} = -1.5$ (s).

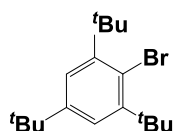
5.3.3 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol (45)^[208]



Benzol (8.92 mL, 0.10 mmol) und 2-Chlor-2-methylpropan (116 mL, 1.05 mol) werden auf $T = -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und portionsweise mit AlCl_3 (6.60 g, 58.6 mmol) versetzt. Anschließend wird zwei Stunden bei $T = -15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, bevor mit 300 mL Eis-Wasser und 150 mL Diethylether verdünnt wird. Die organische Phase wird abgetrennt, dreimal mit 50 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird nach Umkristallisation aus Methanol als weißer Feststoff (18.9 g, 76.8 mmol, 76%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta/\text{ppm} = 7.32$ (s, 3H, C_6H_3), 1.37 (s, 27H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

5.3.4 1-Bromo-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol (46)^[209]



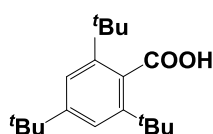
1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol **45** (12.2 g, 49.6 mmol) wird in 100 mL frisch destilliertem Trimethylphosphat gelöst und bei $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam mit Brom (19.0 g, 120 mmol) versetzt. Anschließend wird für 40 h bei $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Der gelbliche Feststoff wird abfiltriert und

Kapitel 5

zunächst mit ca. einem Liter Wasser und dann mit 10 mL Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen am Hochvakuum wird das Produkt als weißer Feststoff (9.77 g, 30.0 mmol, 61%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ/ppm = 7.42 (s, 2H, C_6H_2), 1.59 (s, 18H, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.32 (s, 9H, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$).

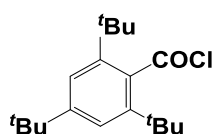
5.3.5 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzolsäure (47)^[211]



1-Bromo-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol **46** (10.2 g, 31.1 mmol) wird unter Argon in trockenem Diethylether (80 mL) gelöst und im Ethanol/Trockeneis-Bad auf $T = -78$ °C abgekühlt. Zu der kalten Lösung wird langsam *n*-BuLi (31.0 mL, 2.5 M in Hexan, 77.8 mmol) hinzuge tropft, wobei ein Farbwechsel der Lösung von farblos zu schwach gelblich zu beobachten ist. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, der Kolben mit feinem Trockeneis aufgefüllt und über Nacht bei Raumtemperatur mit Überdruckentlass gerührt. Die Lösung wird schließlich mit Salzsäure (100 ml, 10%-ig) angesäuert und dreimal mit 50 mL Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel der mit Na_2SO_4 getrockneten, organischen Phase wird unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt (5.1 g, 17.8 mmol, 57%) als weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ/ppm = 7.45 (s, 2H, C_6H_2), 1.49 (s, 18H, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.33 (s, 9H, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$).

5.3.6 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzolsäurechlorid (48)^[212]



2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzolsäure **47** (5.18 g, 17.8 mmol) wird unter Argonatmosphäre in trockenem Diethylether (150 mL) gelöst. Zu der klaren Lösung werden einige Tropfen Pyridin und dann frisch destilliertes Thionylchlorid (6.37 g, 53.5 mmol) zugegeben. Der bei der Zugabe des Thionylchlorid entstehende weiße Niederschlag kann nach circa 12 Stunden Rühren bei RT abfiltriert werden. Durch Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Produkt (4.8 g, 15.5 mmol, 87%) als weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ/ppm = 7.45 (s, 2H, C_6H_2), 1.48 (s, 18H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.33 (s, 9H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ/ppm = 174.5 (COCl), 152.7 ($\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$), 145.1 ($\text{C}^{2,6}(\text{C}_6\text{H}_2)$), 133.9 ($\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$), 123.7 ($\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_2)$), 38.0 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.6 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.9 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.4 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

5.3.7 2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1-arsaethin (**49**)^[88]

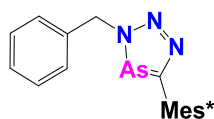


Eine Lösung aus 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzolsäurechlorid **48** (4.0 g, 13 mmol) in 45 mL THF wird zu einer Lösung aus Lithiumbis(trimethylsilyl)arsenid **44** (3.0 g, 13 mmol) in 45 mL THF getropft und unter Lichtausschluss für 16 Stunden bei RT gerührt. Das rot-braune Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und auf Silica-Gel aufgezogen. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (Eluent: Pentan, 15 cm Silica-Gel) wird das Produkt (1.3 g, 4.0 mmol, 32%) als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF-d_8) δ/ppm = 7.25 (s, 2H, C_6H_2), 1.72 (s, 18H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.30 (s, 9H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, THF-d_8) δ/ppm = 189.8 (CAs), 157.2 ($\text{C}^{2,6}(\text{C}_6\text{H}_2)$), 151.1 ($\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$), 131.9 ($\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$), 121.0 ($\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_2)$), 37.0 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.5 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.3 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.1 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

5.3.8 3-Benzyl-5-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol (50)



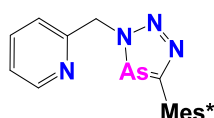
Eine Lösung von (2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzylidin)arsan **49** (200 mg, 0.60 mmol) in Dichlormethan (5 mL) wurde bei RT mit Benzylazid (80.0 mg, 0.60 mmol) versetzt. Nach fünf Minuten wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und Acetonitril hinzugegeben. Anschließend wurde der braune Rückstand abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit, wodurch ein weißer Feststoff erhalten wurde. Umkristallisation aus Acetonitril ergab das Produkt als farblose Nadeln (159 mg, 0.34 mmol, 57%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 7.53$ (s, 2H, C_6H_2), 7.41-7.34 (m, 5H, C_6H_5), 5.90 (s, 2H, CH_2), 1.36 (s, 9H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.09 (s, 18H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 201.2$ (AsCN_3), 150.4 ($\text{C}^{2,6}(\text{C}_6\text{H}_2)$), 149.3 ($\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$), 139.0 ($\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_5)$), 129.5 ($\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 128.9 ($\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_5)$), 128.6 ($\text{C}^{2,6}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 123.0 ($\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_2)$), 121.8 ($\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$), 59.2 (CH_2), 38.2 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.5 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.4 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

ESI-TOF (m/z): 465.2131 g/mol (berechnet: 465.2125 g/mol) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

5.3.9 2-((5-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol-3-yl)-methyl)pyridin (51)



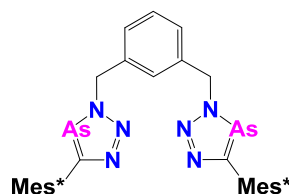
Eine Lösung von (2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzylidin)arsan **49** (200 mg, 0.60 mmol) in Methylenechlorid (5 mL) wurde bei RT mit 2-(Azidomethyl)pyridin (80.0 mg, 0.60 mmol) versetzt. Nach fünf Minuten wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und Acetonitril hinzugegeben. Anschließend wurde der braune Rückstand abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit, wodurch ein weißer Feststoff erhalten wurde. Umkristallisation aus Acetonitril ergab das Produkt als farblose Nadeln (142 mg, 0.31 mmol, 51%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 8.57 (ddd, *J* = 4.8, 1.8, 0.9 Hz, 1H, C₅H₄N), 7.71 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H, C₅H₄N), 7.53 (s, 2H, C₆H₂), 7.31 (dt, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 1H, C₅H₄N), 7.26 (ddd, *J* = 7.7, 4.8, 1.2 Hz, 1H, C₅H₄N), 6.03 (s, 2H, CH₂), 1.35 (s, 9H, *p*-C(CH₃)₃), 1.09 (s, 18H, *o*-C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 201.4 (AsCN₃), 157.6 (C¹(C₆H₄N)), 150.4 (C^{2,6}(C₆H₂)), 150.1 (C⁴(C₆H₂)), 149.3 (C⁵(C₆H₄N)), 137.6 (C³(C₆H₄N)), 123.6 (C²(C₆H₄N)), 122.9 (C⁴(C₆H₄N)), 122.6 (C^{3,5}(C₆H₂)), 120.0 (C¹(C₆H₂)), 60.6 (CH₂), 38.2 (*o*-C(CH₃)₃), 35.5 (*p*-C(CH₃)₃), 34.4 (*o*-C(CH₃)₃), 31.7 (*p*-C(CH₃)₃).

ESI-TOF (*m/z*): 467.2148 g/mol (berechnet: 467.2156 g/mol) [M+H]⁺.

5.3.10 1,3-Bis(5-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-3H-1,2,3,4-triazaarsol-3-yl)-methylbenzol (52)



Eine Lösung von (2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzylidin)arsan **49** (100 mg, 0.30 mmol) in Methylenchlorid (5 mL) wurde bei RT mit 1,3-Bis(azidomethyl)benzol (28.3 mg, 0.15 mmol) versetzt. Nach fünf Tagen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und Acetonitril hinzugegeben. Anschließend wurde der braune Rückstand abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit, wodurch ein weißer Feststoff erhalten wurde. Umkristallisation aus Acetonitril ergab das Produkt als farbloses Pulver (38.0 mg, 0.05 mmol, 30%).

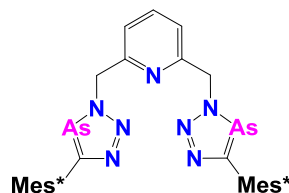
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 7.53 (s, 4H, C₆H₂), 7.43-7.35 (m, 4H, C₆H₅), 5.90 (s, 4H, CH₂), 1.35 (s, 18H, *p*-C(CH₃)₃), 1.09 (s, 36H, *o*-C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 200.7 (AsCN₃), 151.2 (C^{2,6}(C₆H₂)), 149.0 (C⁴(C₆H₂)), 140.3 (C¹(C₆H₄)), 129.7 (C^{3,5}(C₆H₄)), 129.2 (C⁴(C₆H₄)), 128.8 (C^{2,6}(C₆H₄)), 122.7 (C^{3,5}(C₆H₂)), 122.1 (C¹(C₆H₂)), 59.9 (CH₂), 37.9 (*o*-C(CH₃)₃), 36.1 (*p*-C(CH₃)₃), 34.0 (*o*-C(CH₃)₃), 32.4 (*p*-C(CH₃)₃).

Kapitel 5

ESI-TOF (m/z): 853.3875 g/mol (berechnet: 853.3853 g/mol) $[M+H]^+$, 875.3710 g/mol (berechnet: 875.3673 g/mol) $[M+Na]^+$, 891.3435 g/mol (berechnet: 891.3412 g/mol) $[M+K]^+$.

5.3.11 1,3-Bis(5-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol-3-yl)-methyl)pyridin (53)



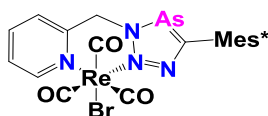
Eine Lösung von (2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzylid)arsan **49** (100 mg, 0.30 mmol) in Methylenchlorid (5 mL) wurde bei RT mit 2,6-Bis(azidomethyl)pyridin (28.4 mg, 0.15 mmol) versetzt. Nach fünf Tagen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und Acetonitril hinzugegeben. Anschließend wurde der braune Rückstand abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit, wodurch ein weißer Feststoff erhalten wurde. Umkristallisation aus Acetonitril ergab das Produkt als farbloses Pulver (30.0 mg, 0.04 mmol, 23%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 7.77\text{--}7.68$ (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 7.54 (s, 4H, C_6H_2), 7.32-7.27 (m, 2H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 6.02 (s, 4H, CH_2), 1.35 (s, 18H, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.12 (s, 36H, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 201.2$ (AsCN_3), 156.9 ($\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})$), 150.1 ($\text{C}^{2,6}(\text{C}_6\text{H}_2)$), 148.8 ($\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$), 148.8 ($\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$), 122.6 ($\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_2)$), 120.2 ($\text{C}^3(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})$), 119.6 ($\text{C}^2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})$), 59.8 (CH_2), 55.5 ($p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 44.7 ($o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 34.3 ($p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 ($o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$).

ESI-TOF (m/z): 854.3788 g/mol (berechnet: 854.3806 g/mol) $[M+H]^+$, 876.3621 g/mol (berechnet: 876.3626 g/mol) $[M+Na]^+$, 892.3340 g/mol (berechnet: 892.3365 g/mol) $[M+K]^+$.

5.3.12 Tris(carbonyl)-2-((5-(2,4,6-tri-*tert*-butyl-phenyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol-3-yl)methyl)pyridinrhenium(I)bromid (54)



Eine Lösung aus **51** (20.0 mg, 0.04 mmol) und $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (18.0 mg, 0.04 mmol) in Methylenchlorid (0.5 mL) wurde über Nacht auf $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung von einem braunen Rückstand abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Umkristallisation aus Acetonitril ergab das Produkt als blassgelbe Kristalle (19.9 mg, 0.02 mmol, 61%).

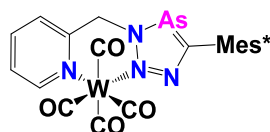
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 9.25$ (s, br, 1H, $\text{C}^5(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$), 7.98 (s, br, 1H, $\text{C}^3(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$), 7.76 (s, br, 1H, $\text{C}^2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$), 7.59 (s, br, 1H, C_6H_2), 7.56 (s, br, 1H, C_6H_2), 7.48 (s, br, 1H, $\text{C}^4(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$), 6.60 (dd, $J = 15.3$ Hz, 4.7 Hz, 1H, CH_2), 5.89 (dd, $J = 15.3$, 4.2 Hz, 1H, CH_2), 1.37 (d, $J = 4.6$ Hz, 9H, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.16 (d, $J = 4.6$ Hz, 9H, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.11 (d, $J = 4.5$ Hz, 9H, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 201.4$ (CAs), 196.4 (CO), 194.9 (CO), 190.6 (CO), 158.8, 154.1, 151.5, 149.5 (d, $J = 7.8$ Hz), 140.6, 128.6, 126.6, 126.3, 123.3 (d, $J = 7.3$ Hz), 60.6 (CH_2), 38.2 (d, $J = 14.9$ Hz, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 35.6 ($p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 34.7 ($o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 31.6 ($p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$).

ESI-TOF (m/z): 839.0479 g/mol (berechnet: 839.0564 g/mol) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 855.0219 g/mol (berechnet: 855.0303 g/mol) $[\text{M}+\text{K}]^+$.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu} = 2023$ (s); 1925 (s); 1875 (s) cm^{-1} .

5.3.13 Tetrakis(carbonyl)-2-((5-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-3H-1,2,3,4-triazaarsol-3-yl)methyl)pyridinwolfram(0) (**55**)



Eine Lösung aus **51** (20.0 mg, 0.04 mmol) und $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (18.0 mg, 0.05 mmol) in deuteriertem Tetrahydrofuran (0.5 mL) wurde für fünf Tage mit Hilfe einer UV-Lampe bestrahlt. Anschließend wurde die Lösung von einem braunen Feststoff abfiltriert und aus Diethylether umkristallisiert. Das Produkt wurde als rote kubische Kristalle erhalten (26.4 mg, 0.01 mmol, 89%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF-d_8): $\delta/\text{ppm} = 9.20$ (ddt, $J = 5.5$, 1.6, 0.8 Hz, 1H, $\text{C}^5(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$), 8.00 (tdd, $J = 7.7$, 1.7, 0.7 Hz, 1H, $\text{C}^3(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$), 7.85 (ddt, $J = 7.8$, 1.5, 0.7 Hz, 1H, $\text{C}^2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$), 7.55 (d,

Kapitel 5

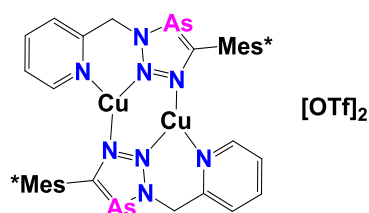
$J = 0.7$ Hz, 2H, C_6H_2), 7.40-7.35 (m, 1H, $C^4(C_5H_4N)$), 6.11 (s, 2H, CH_2), 1.35 (s, 9H, $p-C(CH_3)_3$), 1.10 (s, 18H, $o-C(CH_3)_3$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, THF- d_8): $\delta/ppm = 215.5$ (CAs), 157.8, 157.3, 151.0, 149.5, 140.1, 130.7, 126.9, 125.6, 123.4, 38.7 ($o-C(CH_3)_3$), 35.8 ($p-C(CH_3)_3$), 34.9 ($o-C(CH_3)_3$), 31.9 ($p-C(CH_3)_3$).

ESI-TOF (m/z): 785.1301 g/mol (berechnet: 785.1276 g/mol) $[M+Na]^+$, 801.1011 g/mol (berechnet: 801.1015 g/mol) $[M+K]^+$.

IR (Feststoff): $\tilde{\nu} = 2005$ (s), 1934 (s), 1867 (s), 1828 (s) cm^{-1} .

5.3.14 2-(5-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-3H-1,2,3,4-triazaarsol-3-yl)pyridyl-kupfer(I)trifluoromethansulfonat Dimer (56)

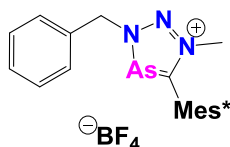


Eine Lösung aus **51** (23.0 mg, 0.05 mmol) und $[CuOTf]_2 \cdot C_7H_8$ (13.0 mg, 0.03 mmol) in Methylenchlorid (0.5 mL) wurde für zwölf Stunden bei $T = 80$ °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der grünliche Feststoff mit Pentan gewaschen. Durch Diffusion von Pentan zu einer Lösung des Produktes in Methylenchlorid wurden gelbgrüne Kristalle erhalten (24.0 mg, 0.02 mmol, 72%).

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/ppm = 8.02$ (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, C_5H_4N), 7.71 (s, br, 2H, C_6H_2), 7.52-7.10 (m, 4H, C_5H_4N), 6.25 (s, br, 2H, CH_2), 1.41 (s, br, 9H, $p-C(CH_3)_3$), 1.09 (s, br, 18H, $o-C(CH_3)_3$).

ESI-TOF (m/z): 995.3582 g/mol (berechnet: 995.3446 g/mol) $[2L+Cu]^+$.

5.3.15 3-Benzyl-1-methyl-5-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-3H-1,2,3,4-triazaarsol-1-ium-tetrafluoroborat (57)



Eine Lösung von **50** (120 mg, 0.26 mmol) in Methylenchlorid (5 mL) wurde bei RT mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (38.5 mg, 0.26 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht bei $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt mehrmals mit wenig Diethylether gewaschen, wodurch das Produkt als farbloser Feststoff erhalten wurde (68.0 mg, 0.12 mmol, 46%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta/\text{ppm} = 7.68$ (s, 2H, C_6H_2), 7.54-7.46 (m, 5H, C_6H_5), 5.90 (s, 2H, CH_2), 3.99 (s, 3H, CH_3), 1.35 (s, 9H, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.14 (s, 18H, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$).

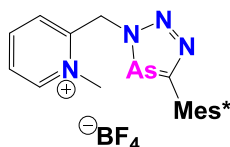
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CD_3CN): $\delta/\text{ppm} = 200.5$ (AsCN_3), 153.4 ($\text{C}^{2,6}(\text{C}_6\text{H}_2)$), 153.0 ($\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$), 144.5 ($\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_5)$), 129.9 ($\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 129.5 ($\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_5)$), 129.4 ($\text{C}^{2,6}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 124.4 ($\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_2)$), 123.2 ($\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$), 65.2 (CH_2), 33.0 ($p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 32.5 ($o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 30.3 ($p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 30.3 ($o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 14.6 (NCH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (129 MHz, CD_3CN): $\delta/\text{ppm} = -1.3$.

$^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, CD_3CN): $\delta/\text{ppm} = -151.6$.

APCI^+ (m/z): 479.9 g/mol (berechnet: 480.2 g/mol) $[\text{M}]^+$.

5.3.16 1-Methyl-2-((5-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-3H-1,2,3,4-triazaarsol-3-yl)-methyl)pyridin-1-ium-tetrafluoroborat (58)



Kapitel 5

Eine Lösung von **51** (50.0 mg, 0.11 mmol) in Methylenchlorid (5 mL) wurde bei Raumtemperatur mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (28.4 mg, 0.15 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht bei $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt mehrmals mit wenig Diethylether gewaschen, wodurch das Produkt als farbloser Feststoff erhalten wurde (40.0 mg, 0.07 mmol, 65%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta/\text{ppm} = 8.84\text{--}8.74$ (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), $8.64\text{--}8.55$ (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), $8.10\text{--}7.93$ (m, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7.71 (s, 2H, C_6H_2), 6.27 (s, 2H, CH_2), 3.98 (s, 3H, CH_3), 1.37 (s, 9H, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.14 (s, 18H, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$).

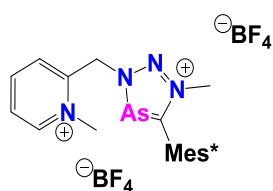
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CD_3CN): $\delta/\text{ppm} = 199.4$ (AsC), 154.4 ($\text{C}^{2,6}(\text{C}_6\text{H}_2)$), 149.8 ($\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$), 149.4 ($\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$), 128.7 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 128.5 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 128.1 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 125.4 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 123.5 ($\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_2)$), 122.0 ($\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$), 58.3 (CH_2), 43.3 (NCH_3), 34.3 ($p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 33.5 ($o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 31.4 ($p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 31.2 ($o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (129 MHz, CD_3CN): $\delta/\text{ppm} = -1.2$.

$^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, CD_3CN): $\delta/\text{ppm} = -151.2$.

APCI⁺ (m/z): 481.2 g/mol (berechnet: 481.2 g/mol) $[\text{M}]^+$.

5.3.17 1-Methyl-2-((1-methyl-5-(2,4,6-tri-*tert*-butyl-phenyl)-3*H*-1,2,3,4-triazaarsol-1-ium-3-yl)methyl)pyridin-1-ium-ditetrafluoroborat (**59**)



Eine Lösung von **51** (135 mg, 0.28 mmol) in Methylenchlorid (5 mL) wurde bei RT mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (88.8 mg, 0.60 mmol) versetzt. Nach Rühren für drei Tage bei $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt mehrmals mit wenig Diethylether gewaschen, wodurch das Produkt als farbloser Feststoff erhalten wurde (83.2 mg, 0.13 mmol, 45%).

3H-1,2,3,4-Triazaarsole

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 8.84 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H, C₅NH₄), 8.49 (t, *J* = 8.5 Hz, 1H, C₅NH₄), 8.01 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H, C₅NH₄), 7.95 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, C₅NH₄), 7.63 (s, 2H, C₆H₂), 6.59 (s, 2H, CH₂), 4.48 (s, 3H, AsCN₃-CH₃), 3.98 (s, 3H, Py-CH₃), 1.34 (s, 9H, *p*-C(CH₃)₃), 1.14 (s, 18H, *o*-C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 200.0 (AsC), 154.7 (C^{2,6}(C₆H₂)), 150.1 (C⁴(C₆H₂)), 149.7 (C¹(C₅H₄N)), 148.9 (C¹(C₆H₂)), 147.1 (C₅H₄N), 129.4 (C₅H₄N), 128.9 (C₅H₄N), 124.9 (C₅H₄N), 120.2 (C^{3,5}(C₆H₂)), 57.0 (CH₂), 47.3 (AsCN₃-CH₃), 43.0 (Py-CH₃), 38.4 (*o*-C(CH₃)₃), 35.8 (*p*-C(CH₃)₃), 33.6 (*o*-C(CH₃)₃), 31.4 (*p*-C(CH₃)₃).

¹¹B-NMR (129 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -1.3.

¹⁹F-NMR (377 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -147.7 (1F), -149.7 (3F).

5.4 Literatur

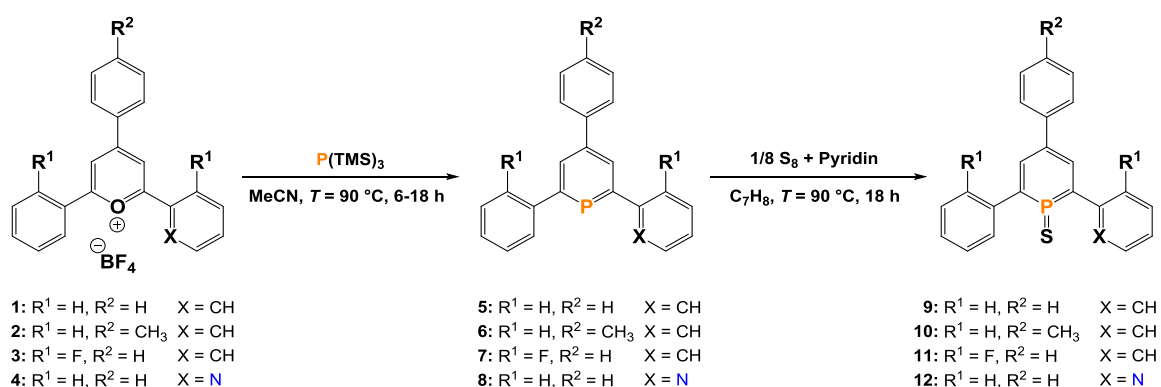
- [188] R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357–369.
- [189] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708-2711.
- [190] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057-3064.
- [191] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056-2073.
- [192] 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.
- [193] W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 900-901; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 898-899.
- [194] L. T. Nguyen, F. De Proft, V. L. Dao, M. T. Nguyen, P. Geerlings, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 615-625.
- [195] W. Rösch, T. Facklam, M. Regitz, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3247–3256.
- [196] R. K. Bansal, N. Gupta, *Science Synthesis* **2014**, *46*, *13*, 754.
- [197] L. Nyulaszi, T. Veszpremi, J. Reffy, B. Burkhardt, M. Regitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9080–9084.
- [198] J. A. W. Sklorz, S. Hoof, M. G. Sommer, F. Weißer, M. Weber, J. Wiecko, B. Sarkar, C. Müller, *Organometallics* **2014**, *33*, 511-516.
- [199] J. A. W. Sklorz, C. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 595–606.
- [200] J. H. Weinmaier, H. Tautz, A. Schmidpeter, S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, 53–68.
- [201] K. C. Dash, H. Schmidbaur, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *41*, 167–170.
- [202] A. Schmidpeter, H. Tautz, J. von Seyerl, G. Huttner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 408-409; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 420-421.

- [203] K. Issleib, R. Vollmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *481*, 22–32.
- [204] 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.
- [205] J. G. Kraaijkamp, D. M. Grove, G. van Koten, A. Schmidpeter, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2612–2617.
- [206] S. L. Choong, C. Jones, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5774–5776.
- [207] R. L. Wells, M. F. Self, J. D. Johansen, J. A. Laske, S. R. Aubuchon, L. J. Jones, A. H. Cowley, S. Kamepalli in *Inorganic Syntheses*, v. 62 (Hrsg.: A. H. Cowley), Wiley, New York, **1997**.
- [208] J. J. Dressler, S. A. Miller, B. T. Meeuwsen, A. M. S. Riel, B. J. Dahl, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 283–292.
- [209] D. E. Pearson, M. G. Frazer, V. S. Frazer, L. Washburn, *Synthesis* **1976**, *1976*, 621–623.
- [210] <http://www.chemie.uni-jena.de/institute/oc/weiss/Hilfsdateien/lebeau%20oxal-ester.pdf> (Stand: 31.07.2017).
- [211] H. A. Staab, D. Lauer, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 864–878.
- [212] S. R. Ditto, R. J. Card, P. D. Davis, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 894–896.
- [213] 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.
- [214] 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.
- [215] F. Rolla, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4327–4329.
- [216] J. A. W. Sklorz, M. Schnucklake, M. Kirste, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2016**, *191*, 558–562.
- [217] P. Le Floch, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 627–681.
- [218] M. Papke, *unveröffentlichte Ergebnisse*.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Themen zur Synthese und Reaktivität niederkoordinierter Phosphor- und Arsenheterocyclen bearbeitet. Während in den **Kapiteln 2-4** die Reaktivität, vor allem die Oxidation, von verschiedenen Phosphininen behandelt wurde, ist in **Kapitel 5** die Synthese der erstmals dargestellten 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsole sowie deren Charakterisierung und Koordinationseigenschaften untersucht worden.

In **Kapitel 2** konnten verschiedene Pyryliumsalze und die korrespondierenden $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphinine nach Literaturvorschrift synthetisiert werden. Anschließend gelang es, diese Phosphinine durch Oxidation mit elementarem Schwefel mittels Zusatz an Pyridin in die entsprechenden Phosphinin-1-sulfide umzusetzen und damit eine neue und allgemeine Syntheseroute zu den zuvor nur einmalig beschriebenen Phosphinin-1-sulfiden zu etablieren (Schema 58).



Schema 58: Synthese der Phosphinine und Phosphinin-1-sulfide.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum finden sich diese Phosphinin-1-sulfide bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 140$ ppm wieder und sind damit um ca. $\Delta\delta \approx 40$ ppm hochfeldverschoben zu ihren korrespondierenden Phosphininen. Im Vergleich zu den Phosphininen zeichnen sich die Phosphinin-1-sulfide durch ihre hohe Reaktivität aus. Zwei dieser Verbindungen konnten röntgenkristallographisch charakterisiert werden (Abbildung 95) und die Planarität und Aromatizität der Heterocyclen dieser Verbindungsklasse aufgeklärt werden. Besonders interessant ist die sehr kurze P=S-Doppelbindung, welche durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare des Schwefels mit den $\sigma^*(\text{P-C})$ - und $\pi^*(\text{P-C})$ -Orbitalen des Phosphininrings hervorgerufen wird.

Zusammenfassung

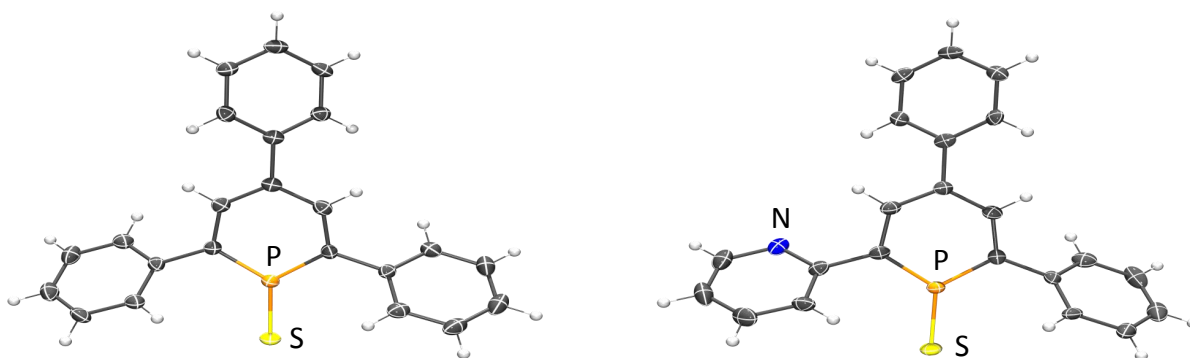
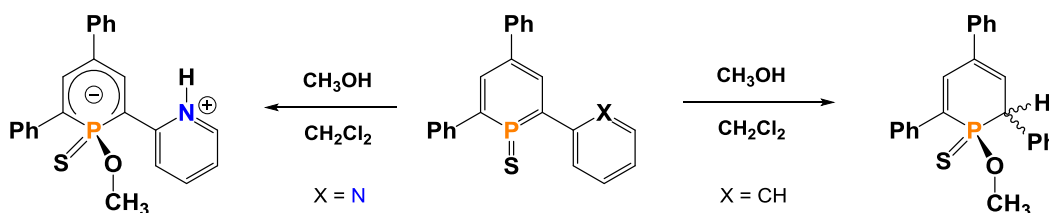


Abbildung 95: Molekülstrukturen im Kristall von den Phosphinin-1-sulfiden **9** (links) und **12** (rechts).

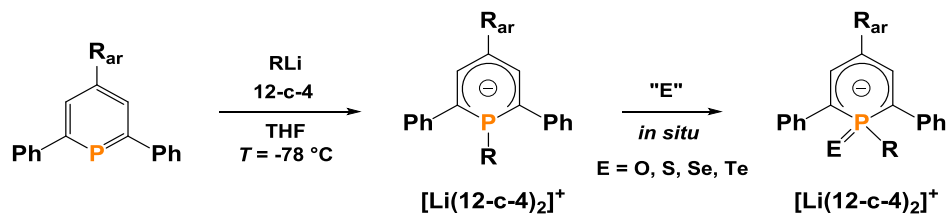
Des Weiteren wurde die Reaktivität dieser Phosphinin-1-sulfide gegenüber Methanol untersucht und untereinander verglichen. Dabei stellte sich heraus, dass die nicht-funktionalisierten Triarylphosphinin-1-sulfide eine 1,2-Additionsreaktion an der P=C-Doppelbindung mit Methanol eingehen und die Diastereomeren-Produkte aus *syn*- und *anti*-Addition bilden, während Pyridyl-funktionalisierte Triarylphosphinin-1-sulfide am Pyridyl-Stickstoff protoniert werden und lediglich ein Produkt erzeugen (Schema 59).



Schema 59: Reaktion der Phosphinin-1-sulfide mit Methanol.

Dieses konnte durch Röntgenkristallstrukturanalyse am Einkristall strukturell charakterisiert werden. Zusätzlich wurde der Einfluss des Lösungsmittels auf die Additionsreaktion von Methanol an die Phosphinin-1-sulfide untersucht. Während bei nicht-funktionalisierten Triarylphosphinin-1-sulfiden in polaren Lösungsmitteln wie Methylenchlorid ein Diastereomeren-Verhältnis von ca. 1:1 entsteht, ließ sich das kinetische Additionsprodukt in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol bei einer Temperatur von $T = -78\text{ °C}$ nahezu isomerenrein synthetisieren. Dieses konnte durch Temperaturerhöhung zum thermodynamischen Produkt bis zu einem Diastereomeren-Verhältnis von ca. 60:40 isomerisiert werden. Außerdem wurde die Additionsreaktion DFT-Berechnungen unterzogen, welche größtenteils mit den gefundenen Ergebnissen in Einklang sind.

Kapitel 3 beschreibt erstmals die Reaktivität von *in situ* generierten λ^4 -Phosphininen mit den Chalkogenen Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur (Schema 60). Dabei wurde Kronenether eingesetzt, um das Lithium-Kation zu komplexieren und diese äußerst reaktiven Verbindungen zu stabilisieren.



Schema 60: Allgemeine Synthese der λ^4 -Phosphinine und ihrer Oxidationsprodukte.

Während die Oxidation der λ^4 -Phosphinine mit Schwefel, Selen und Tellur mit den elementaren Chalkogenen erfolgte, musste für die selektive Produktbildung des Sauerstoff-Derivates Distickstoffmonoxid eingesetzt werden. Die Molekülstruktur im Kristall des Schwefel- und Selen-Derivates konnte mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 96). Erwähnenswert ist, dass das Phosphoratom, wie auch in den λ^4 -Phosphininen bekannt, aus der Ebene des Heterocyclus herausragt und nicht in die Delokalisation des π -Systems integriert ist.

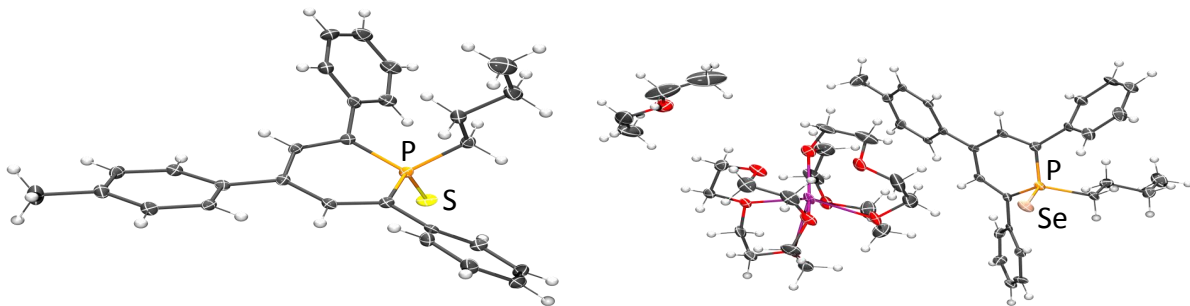
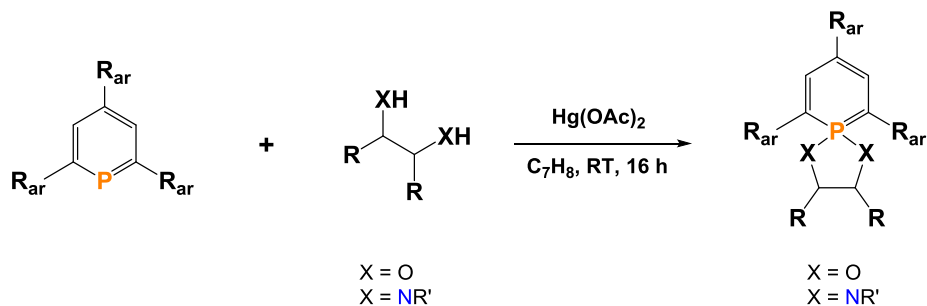


Abbildung 96: Molekülstrukturen im Kristall der oxidierten λ^4 -Phosphinine **21** (links) und **24** (rechts).

Anschließend wurden die mit den Chalkogen-Reagenzien oxidierten λ^4 -Phosphinine untereinander verglichen. Im Bezug auf Farbigkeit, Fluoreszenz und Reaktivität ließen sich klare Trends feststellen. Während das Sauerstoff-Derivat orange ist und bereits bei Tageslicht stark fluoresziert, verdunkelt sich die Farbe mit steigender Ordnungszahl des Chalkogens bis hin zum dunkelvioletten Tellur-Derivat, welches nur noch unter UV-Licht-Bestrahlung schwach fluoresziert und in dieser Reihe das reaktivste Reagenz darstellt.

Zusammenfassung

Kapitel 4 behandelt die Darstellung von verschiedenen spirocyclischen λ^5 -Phosphininen durch Oxidation des Phosphoratoms in λ^3 -Phosphininen mit Quecksilberacetat und Reaktion mit Alkoholen bzw. Aminen (Schema 61).



Schema 61: Allgemeine Darstellung der spirocyclischen λ^5 -Phosphinine durch Reaktion der korrespondierenden λ^3 -Phosphinine mit Quecksilberacetat und Alkoholen bzw. Aminen.

Einige dieser Verbindungen konnten röntgenkristallographisch charakterisiert werden (Abbildung 97). Dabei weisen sie bezüglich der Bindungslängen im Heterocyclus Ähnlichkeiten zu den λ^3 -Phosphininen auf und besitzen ein gewisses Maß an Aromatizität, obwohl das Phosphoratom nicht mehr, wie in den entsprechenden λ^3 -Phosphininen, sp^2 -hybridisiert ist.

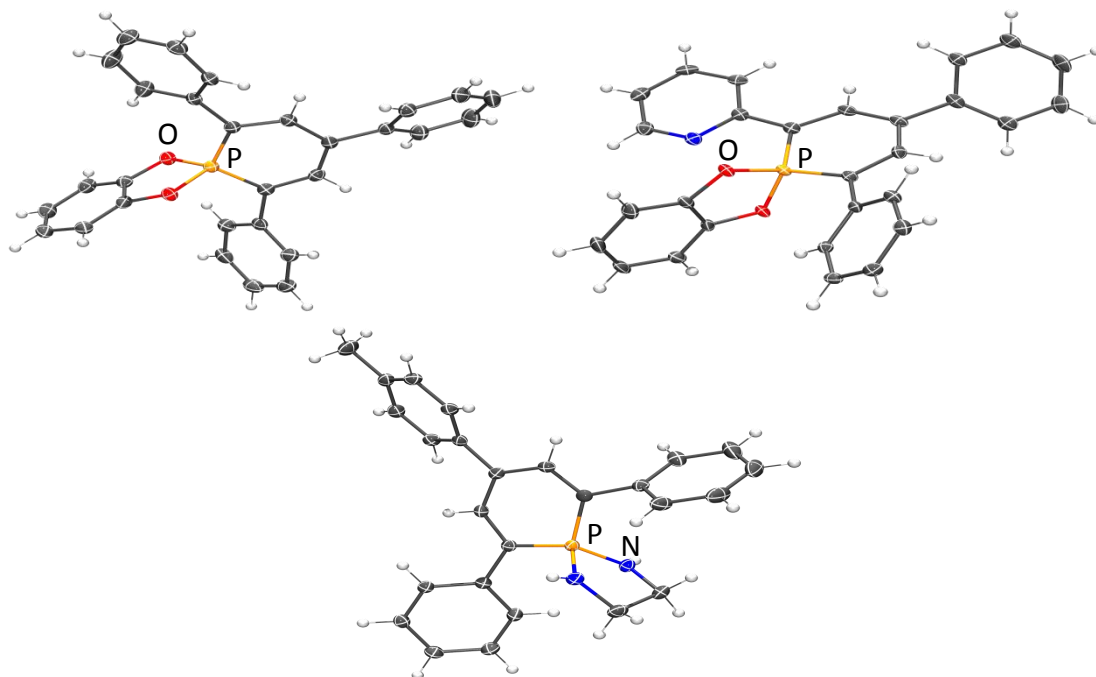


Abbildung 97: Molekülstrukturen im Kristall der spirocyclischen λ^5 -Phosphinine **35** (links), **36** (rechts) und **37** (unten).

Die synthetisierten λ^5 -Phosphinine wurden anschließend hinsichtlich ihrer optischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht, um diese erstmals für den Einbau als emittierende Schicht in OLEDs zu evaluieren und als Molekulare Materialien einzusetzen. Dabei zeigte sich, dass diese Verbindungen, besonders jene mit Amin-Substitution, über starke Fluoreszenzeigenschaften und reversible Oxidationsprozesse sowie Quantenausbeuten von bis zu $\Phi_f = 42\%$ verfügen (Abbildung 98).

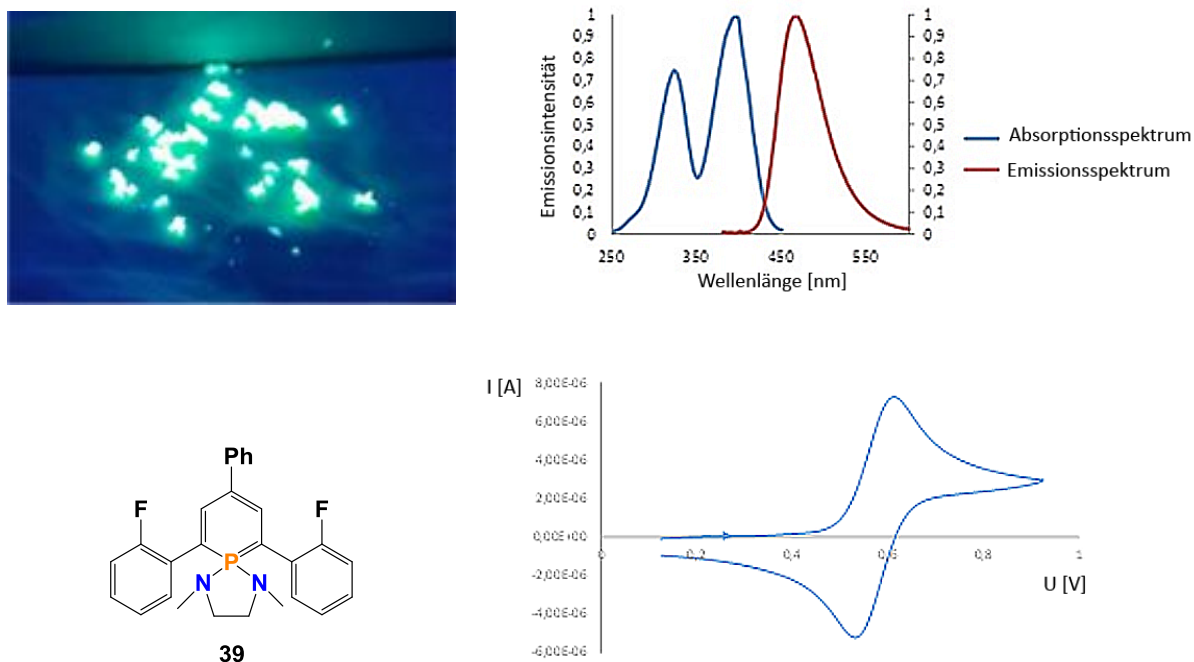
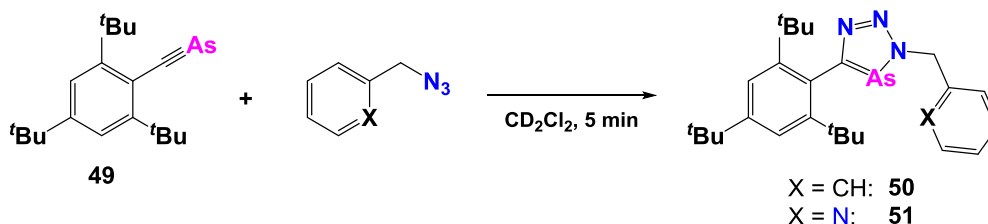


Abbildung 98: Darstellungen der optischen und elektrochemischen Messungen von Verbindung **39**.

In **Kapitel 5** wird die erstmalige Synthese der *3H*-1,2,3,4-Triazaarsole sowie ihre Charakterisierung, ihr Koordinationsverhalten und ihre Reaktivität vorgestellt. In Analogie zu der Synthese der verwandten *3H*-1,2,3,4-Triazaphosphole wurden die fünfgliedrigen Arsenheterocyclen mittels Klick-Reaktion eines organischen Azides mit einem Arsaalkin dargestellt, wobei ohne Katalysator nur ein Regioisomer entsteht (Schema 62).



Schema 62: Klick-Reaktion der Arsen-Kohlenstoff-Dreifachbindung.

Zusammenfassung

Bei der neuen Verbindungsklasse der *3H*-1,2,3,4-Triazaarsolen handelt es sich um planare aromatische Heterocyklen. Bemerkenswerterweise sind diese luft- und feuchtigkeitsbeständig. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 99 illustriert. Der Vergleich der Strukturparameter dieser Verbindungen mit den verwandten *3H*-1,2,3,4-Triazaphospholen zeigt, dass der Austausch des Phosphoratoms gegen ein Arsenatom in der ansonsten identischen Struktur zu einem deutlich kleinerem N-As-C-Winkel von 81.4° im Vergleich zu einem N-P-C-Winkel von ungefähr 86.4° in Triazaphospholen führt. Dieses Ergebnis wird hauptsächlich durch die erheblich längere As-C- [$1.860(5)$ Å] und As-N-Bindung [$1.839(4)$ Å] im Vergleich zu P-C- [$1.7128(17)$ Å] oder P-N-Bindung [$1.6834(19)$ Å] hervorgerufen. Erwähnenswert ist, dass in beiden Heterocyklen die Bindungslängen des übrigen N-N-N-C-Fragments sehr ähnlich sind.

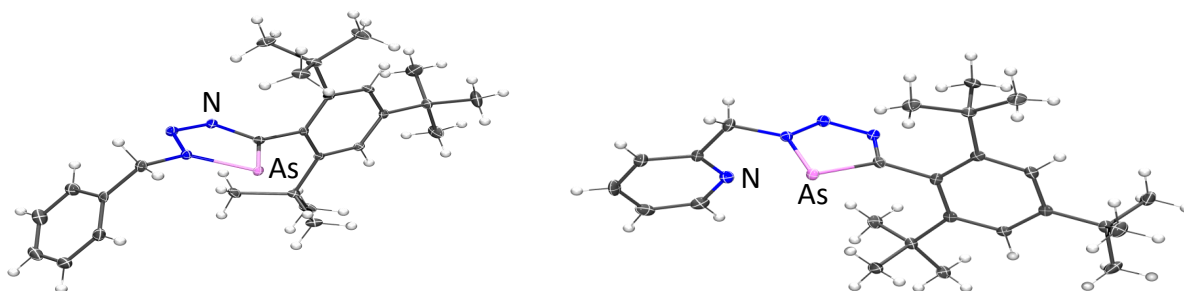


Abbildung 99: Molekülstrukturen im Kristall der *3H*-1,2,3,4-Triazaarsole **50** (links) und **51** (rechts).

Während sich Verbindung **50** nicht als Ligand an ein Metallzentrum koordinieren ließ, konnte **51** durch seinen Chelateffekt erfolgreich mit je einem Re(I)-, W(0)- und Cu(I)-Metallzentrum umgesetzt werden. Dabei wird das Metallzentrum jeweils vom Pyridyl-Stickstoff sowie dem am wenigsten nukleophilen Stickstoffatom komplexiert (vgl. Abbildung 100). Eine Koordination über das Arsenatom konnte jedoch nicht beobachtet werden.

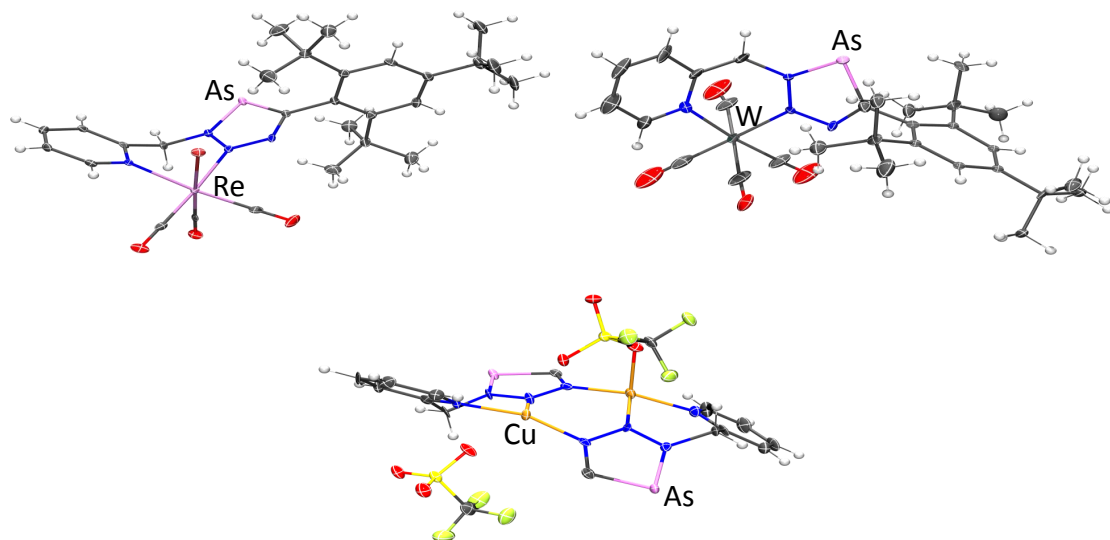
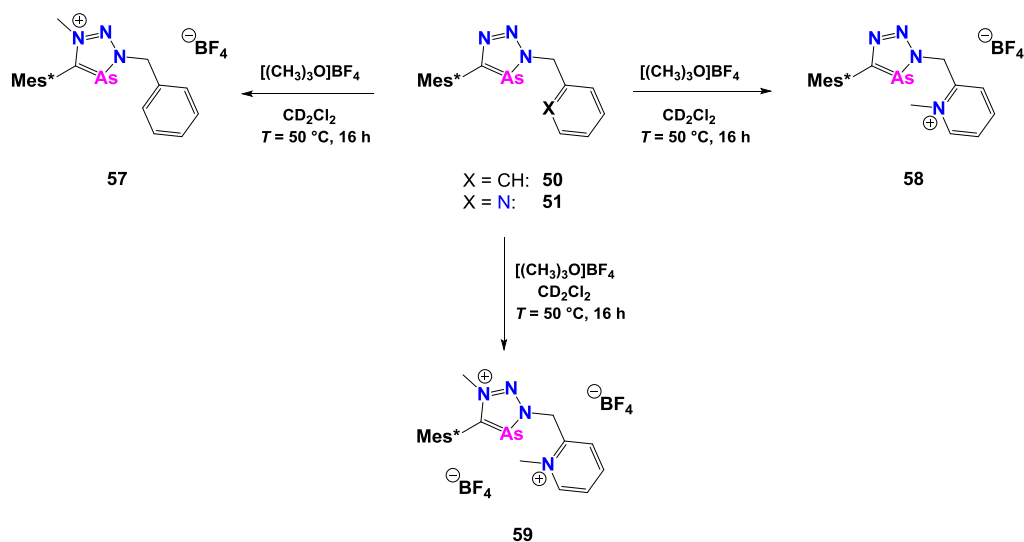


Abbildung 100: Molekülstrukturen im Kristall der Koordinationsverbindungen von **51** mit Re(I) (links), W(0) (rechts) und Cu(I) (unten).

Um die elektronischen Eigenschaften des arsenhaltigen fünfgliedrigen Heterocyclus zu modifizieren und auf diesem Weg eine Koordination über das Arsenatom zu begünstigen, wurden die 3*H*-1,2,3,4-Triazaarsole mit Hilfe von Meerweinsalzen methyliert (

Schema **63**). Die Methylierung kann dabei sowohl am nukleophilsten Stickstoffatom des Arsenheterocyclus (**57**) als auch am noch nukleophileren Pyridyl-Stickstoff (**58**) bzw. an beiden Positionen (**59**) stattfinden.

Zusammenfassung



Schema 63: Methylierung der 3H-1,2,3,4-Triazaarsole.

Die Molekülstruktur von **59** im Kristall konnte mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 101). Die Bindungslängen und -winkel des Dikations sind denen der neutralen 3H-1,2,3,4-Triazaarsole sehr ähnlich. Unglücklicherweise konnte keine Koordination dieser Triazaarsoleniumsals zu Cu(I)-Metallzentren beobachtet werden.

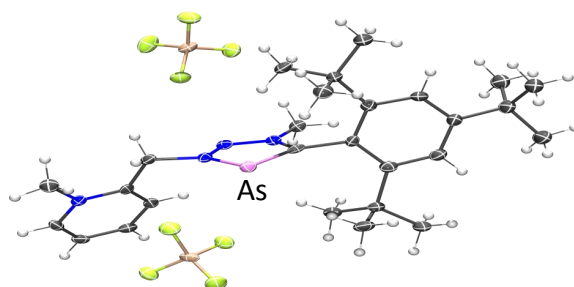
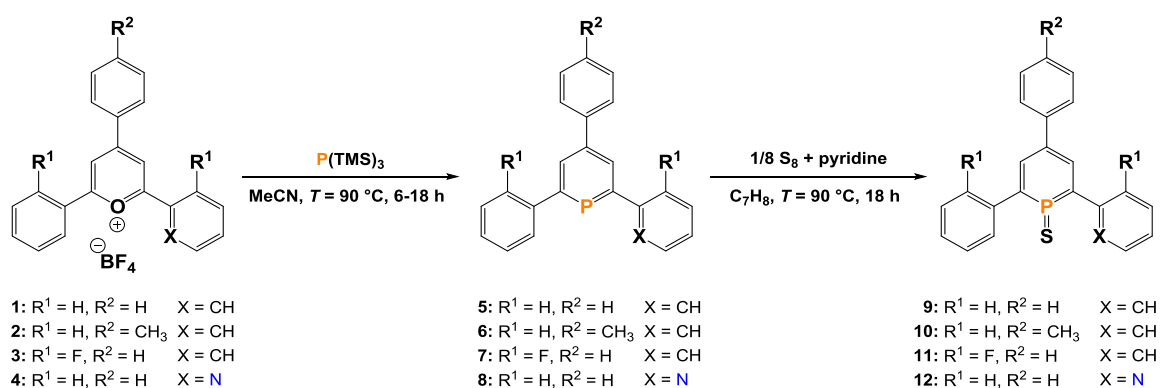


Abbildung 101: Molekülstruktur im Kristall des Dikations **59**.

Summary

In this thesis, various topics on the synthesis and reactivity of low-coordinate phosphorus and arsenic heterocycles have been investigated. While the **chapters 2-4** cover the reactivity, especially the oxidation, of different types of phosphinines, **chapter 5** points out the novel synthesis, characterization and coordination chemistry of 3*H*-1,2,3,4-triazaarsoles as a new compound class.

Chapter 2 describes the synthesis of various pyrylium salts and their corresponding $\lambda^3\sigma^2$ -phosphinines. Subsequently, these phosphinines were oxidized with elemental sulfur to the respective phosphinine-1-sulfides with the aid of additional pyridine in the reaction mixture. In this way, an universal route to the hardly described phosphinine-1-sulfides has been established (scheme 1).



Scheme 1: Synthesis of the phosphinines and their corresponding phosphinine-1-sulfides.

These phosphinine-1-sulfides can be found at a chemical shift of $\delta = 140$ ppm in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra which makes them $\Delta\delta = 40$ ppm highfield shifted compared to their corresponding phosphinines. The reactivity of these phosphinine-1-sulfides is significantly higher than those of the phosphinines. Two of these compounds could be characterized by X-ray analysis (figure 1) and the planarity and aromaticity of the heterocycle was enlightened. Especially interesting is the very short P=S double bond, which is caused by donor acceptor interactions of the free sulfur lone pairs and the σ^* and π^* orbitals of the phosphinine ring.

Summary

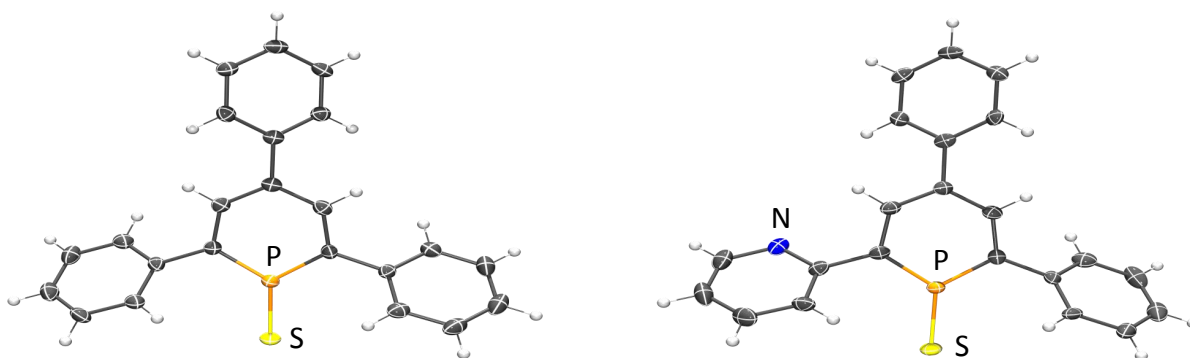
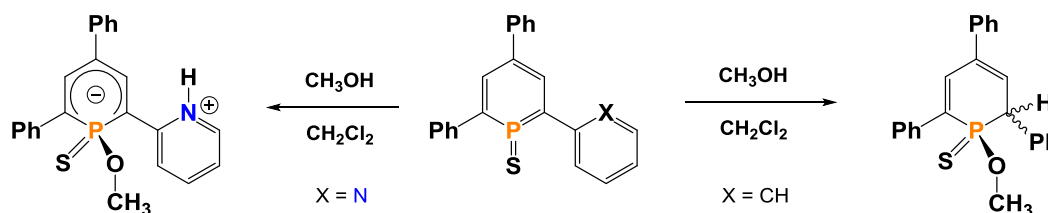


Figure 1: Molecular structure of the phosphinine-1-sulfides **9** (left) and **12** (right).

Further, the reactivity of these phosphinine-1-sulfides towards methanol was investigated and compared to each other. Here, the non-functionalized triarylphosphinine-1-sulfides undergo a 1,2-addition reaction at the P=C double bond forming the diastereomeric products of *syn* and *anti* addition, while the pyridyl-functionalized triarylphosphinine-1-sulfide is protonated at the pyridyl nitrogen giving one specific compound (scheme 2). The molecular structure of this product was characterized by X-ray analysis.

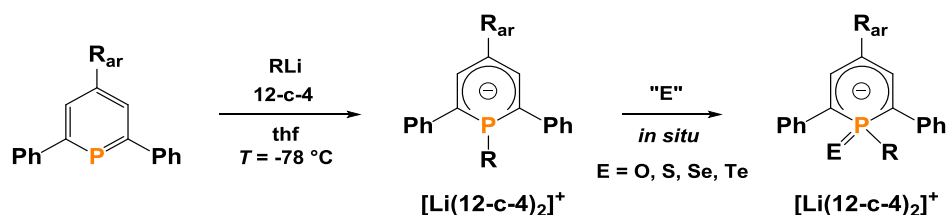


Scheme 2: Reaction of the phosphinine-1-sulfides with methanol.

Next, the influence of the solvent towards the addition reaction of methanol to the phosphinine-1-sulfides was investigated. In case of polar solvents, such as methylene chloride, the non-functionalized triarylphosphinine-1-sulfides form a diastereomeric product ratio of nearly 1:1. But in non-polar solvents, such as toluene, and a low reaction temperature of $T = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$ a selective reaction to the kinetic addition product is observed. Afterwards, this product was isomerized to the thermodynamic product until a diastereomeric ratio of 60:40 by heating in solution. Finally, DFT calculations were performed and underline most of the experimental results.

In **chapter 3** the reactivity of *in situ* generated λ^4 -phosphinines towards the chalcogenes oxygen, sulfur, selenium and tellurium are presented for the first time (scheme 3). Crown

ethers were used to coordinate the lithium cation and to stabilize these highly reactive compounds.



Scheme 3: General synthesis of the λ^4 -phosphinines and their oxidation products.

The elemental chalcogenes were used for the oxidation of the λ^4 -phosphinines with sulfur, selenium and tellurium. In case of the oxygen derivative, nitrous oxide was found to achieve a selective reaction. The molecular structure of the sulfur and selenium derivative are presented in figure 2. It can clearly be seen, that the phosphorus atom is shifted above the plane of the heterocycle and does not interact with the delocalization of the π system as also found for λ^4 -phosphinines.

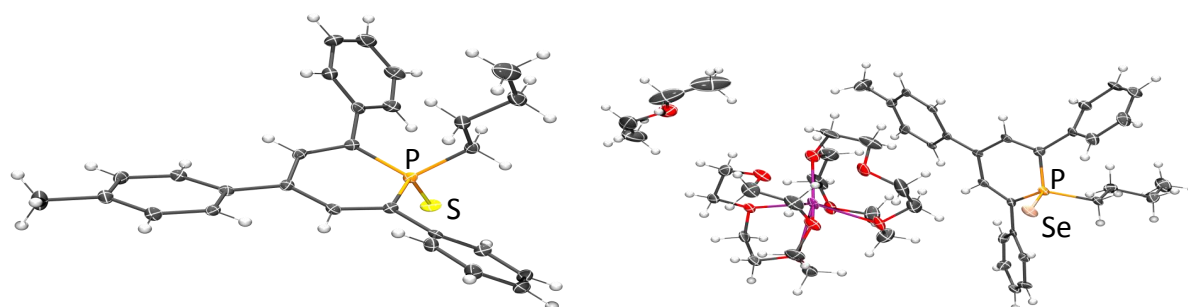
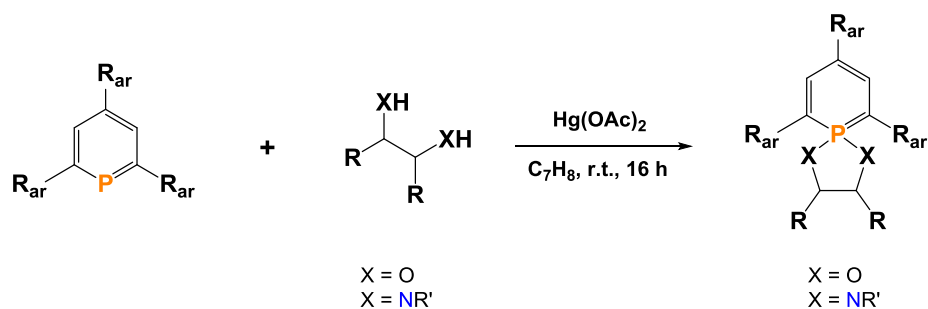


Figure 2: Molecular structure of the oxidized λ^4 -phosphinines **21** (left) and **24** (right).

Afterwards, these oxidized λ^4 -phosphinines were compared to each other. A clear trend for their color, fluorescence and reactivity were determined. While the oxygen derivative is orange and shows fluorescence at daylight, the color gets darker with increasing atomic number till the tellurium derivative, which is dark violet in color and has poor fluorescence under UV light. The reactivity rises with increasing atomic number.

Chapter 4 deals with the synthesis of spirocyclic λ^5 -phosphinines *via* the oxidation of the phosphorus atom in λ^3 -phosphinines with mercury acetate and reaction with alcohols or amines (scheme 4).

Summary



Scheme 4: General synthesis of the spirocyclic λ^5 -phosphinines *via* reaction of their corresponding λ^3 -phosphinines with mercury acetate and alcohols or amines.

Some of these compounds were characterized by means of X-ray analysis (figure 3). It turned out, that the bond lengths show similarities to those of λ^3 -phosphinines and that they possess a degree of aromaticity even though the phosphorus atom is not formally sp^2 hybridized anymore.

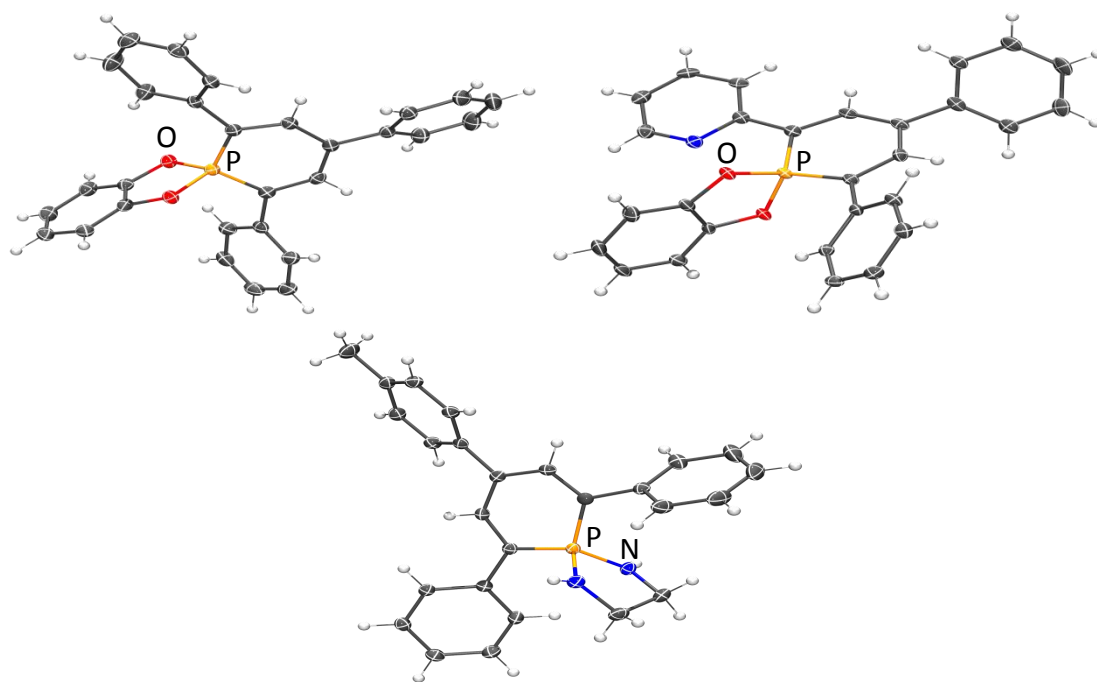


Figure 3: Molecular structure of the spirocyclic λ^5 -phosphinines **35** (left), **36** (right) and **37** (bottom).

Next, the optical and electrochemical properties of the new λ^5 -phosphinines were investigated in more detail to evaluate them for potential applications as emissive layers in OLEDs and as possible molecular materials. It is shown, that these compounds, especially those with amine-substituents, possess high fluorescence properties, reversible oxidation processes and quantum yields as high as $\Phi_f = 42\%$ (figure 4).

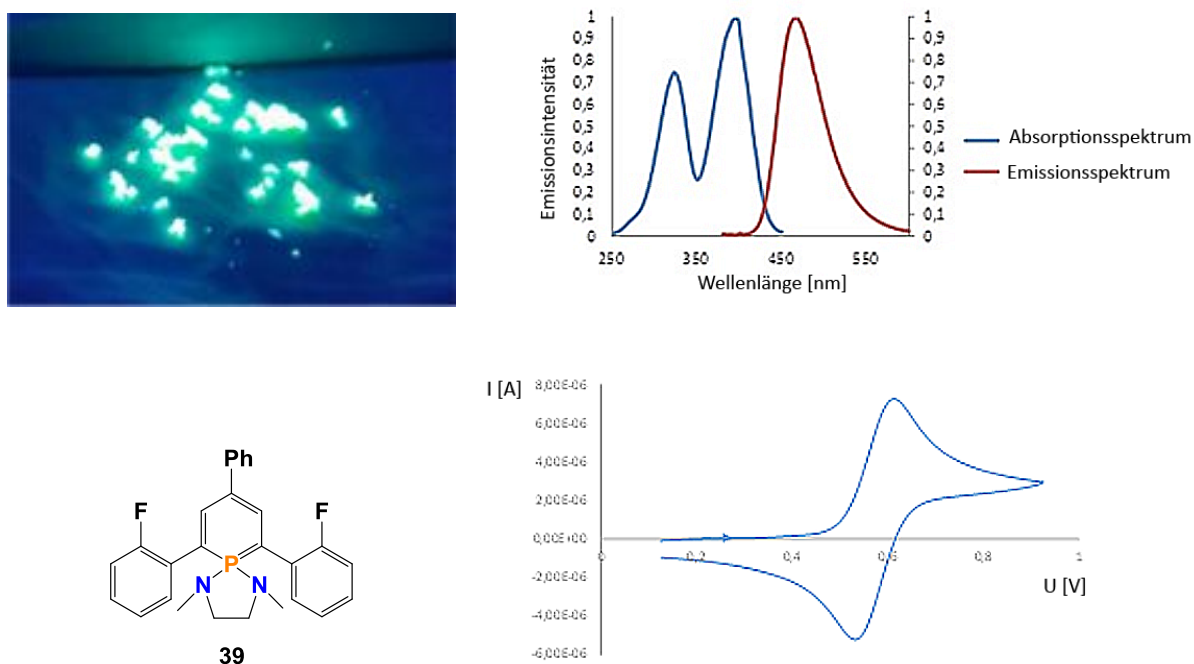
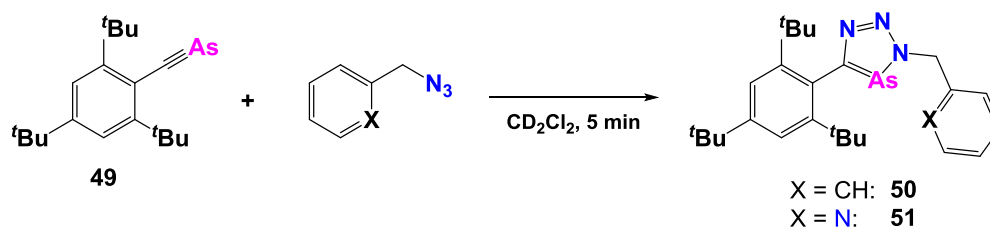


Figure 4: Optical and electrochemical measurements of **39**.

Chapter 5 describes the synthesis of the hitherto unknown *3H*-1,2,3,4-triazaarsoles and their characterization, coordination chemistry and reactivity. These five-membered arsenic heterocycles were established in analogy to the synthesis of the related *3H*-1,2,3,4-triazaphospholes by click-reaction of organic azides and arsaalkynes. Remarkably, no catalyst was needed for a selective formation of only one regioisomer (scheme 5).



Scheme 5: Click-reaction of the arsenic-carbon triple bond.

The *3H*-1,2,3,4-triazaarsoles are planar aromatic heterocycles. Interestingly, they are not air or moisture sensitive. Figure 5 shows the molecular structure of two of these compounds. If the structural parameters are compared to those of *3H*-1,2,3,4-triazaphospholes, it can be noticed that the exchange of the phosphorus atom to an arsenic atom in the otherwise identical structure leads to a smaller N-As-C angle of 81.4° compared to the N-P-C angle of 86.4°. This result is mainly attributed to the significantly longer As-C [1.860(5) Å] and As-N [1.839(4) Å] bond lengths compared to the P-C [1.7128(17) Å] and P-N [1.6834(19) Å] bond

Summary

lengths. Remarkably, the bond lengths of the N-N-N-C fragment are nearly the same in both heterocycles.

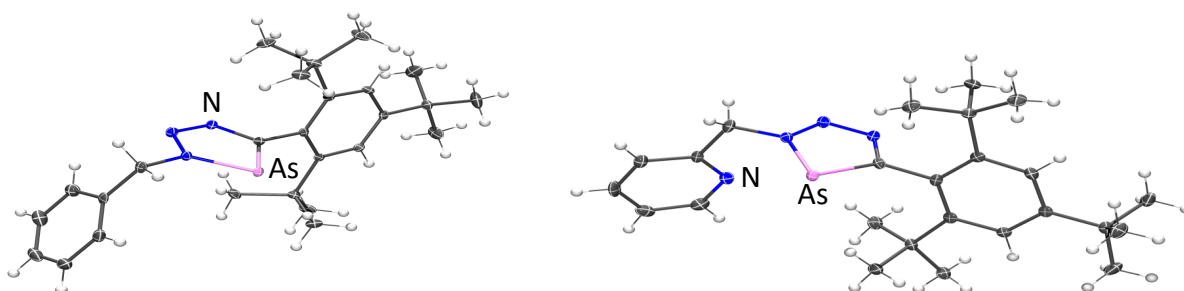


Figure 5: Molecular structure of the 3H-1,2,3,4-triazaarsoles **50** (left) and **51** (right).

Unfortunately, triazaarsole **50** could not be coordinated to a metal center. Nevertheless, **51** showed good coordination properties *via* its chelating effect and was successfully reacted with Re(I), W(0) and Cu(I) metal precursors. In these complexes, the pyridyl-nitrogen and the least nucleophilic nitrogen atom of the five-membered ring are coordinated to the metal center (figure 6). A coordination *via* the arsenic atom could not be observed in any case.

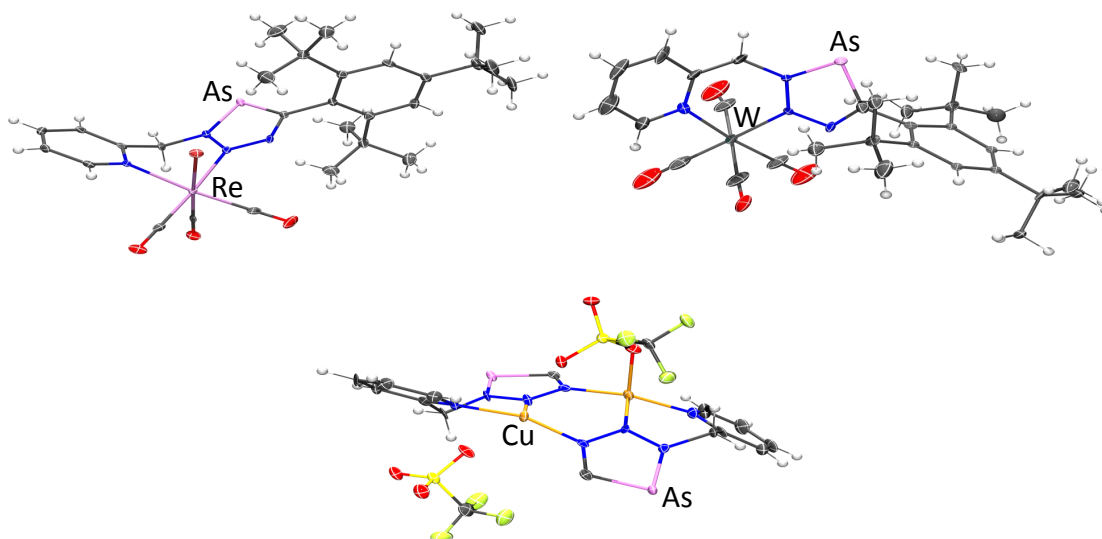
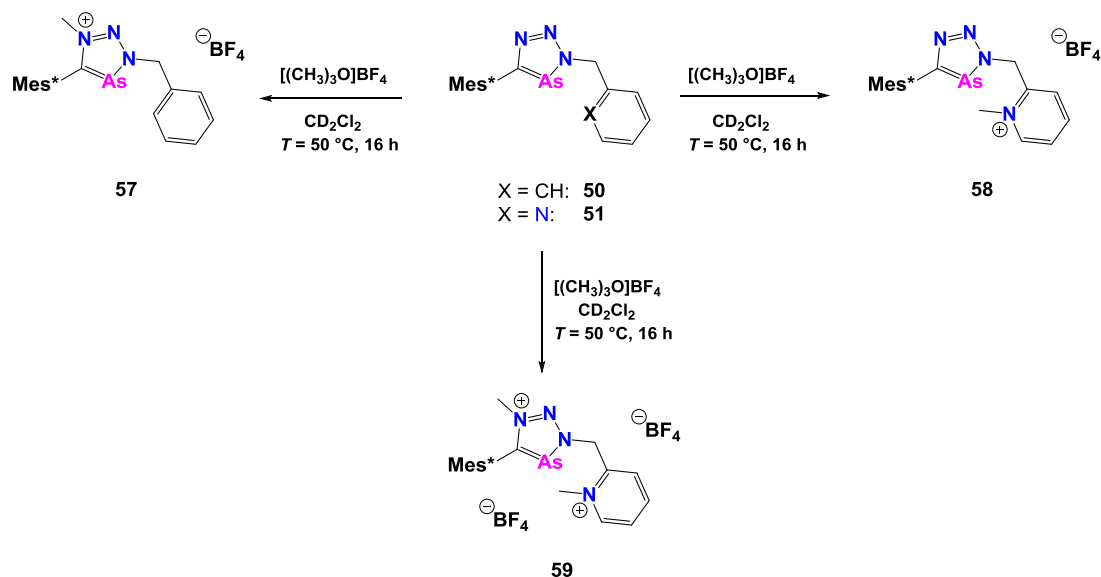


Figure 6: Molecular structure of the coordination compounds of **51** with Re(I) (left), W(0) (right) and Cu(I) (bottom).

To modify the electronic properties of the arsenic five-membered heterocycle and to favor a coordination *via* the arsenic atom, these triazaarsoles were methylated using Meerwein salt (scheme 6). This methylation can occur at the most nucleophilic nitrogen atom of the five-

membered heterocycle (**57**), the even more nucleophilic pyridyl-nitrogen (**58**) or in both positions (**59**).



Scheme 6: Methylation of the 3H-1,2,3,4-triazaarsoles.

The molecular structure of **59** is depicted in figure 7. The bond lengths and angles of the dication **59** are comparable to those of the neutral 3H-1,2,3,4-triazaarsoles. Unfortunately, no coordination of these triazaarsolenium salts towards Cu(I) metal centers was observed.

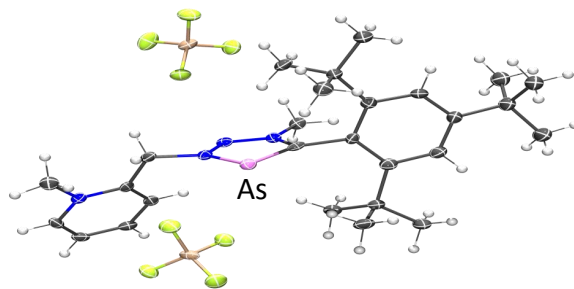


Figure 7: Molecular structure of the dication **59**.

Anhang

8.1 Kristallographische Daten

Einkristallröntgenstrukturanalyse

Kristallstrukturen wurden an einem Stoe IPDS 2T oder D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer mit einer rotierenden Anode (MoK α -Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0.64 \text{ \AA}^{-1}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ aufgenommen. Durch Verwendung direkter Methoden wurden die Strukturen mit SHELXS-97^[125] gelöst und mit SHELXL-97 auf F^2 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.^[126]

Verbindung **9**: C₂₃H₁₇PS; M = 356.40 g/mol; 0.24x0.14x0.03 mm³; gelbe Plättchen; monoklin; P2₁; a = 3.965(1), b = 11.381(1), c = 19.199(1) Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.254(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; V = 865.0(2) Å³; Z = 2; D_x = 1.368 g·cm⁻³; $\mu = 0.028 \text{ mm}^{-1}$. 5472 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer mit einer rotierenden Anode (MoK α Strahlung; $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0.65 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 150 \text{ K}$ gemessen. 3513 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0274$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014 [Sheldrick, 2008] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014 [Sheldrick, 2008] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 227 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0423$ für 3457 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0964$ für 3457 Reflexe, $S = 1.0340$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.310 und -0.266 eÅ⁻³.

Verbindung **12**: C₂₂H₁₆NPS; M = 357.39 g/mol; 0.50x0.20x0.04 mm³; gelbbrauner Block; monoklin; P2₁; a = 3.902(1), b = 11.408(1), c = 19.138(1) Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.391(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; V = 850.5(2) Å³; Z = 2; D_x = 1.396 g·cm⁻³; $\mu = 0.029 \text{ mm}^{-1}$. 3260 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer mit einer rotierenden Anode (MoK α Strahlung; $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0.62 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 150 \text{ K}$ gemessen. 3260 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0281$). Die

Anhang

Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014 [Sheldrick, 2008] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014 [Sheldrick, 2008] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 227 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0607$ für 3188 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.1455$ für 3188 Reflexe, $S = 1.129$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.432 und $-0.497 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung **15**: $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NOPS}$; $M = 389.43 \text{ g/mol}$; $0.20 \times 0.08 \times 0.06 \text{ mm}^3$; dunkelroter Block; monoklin; $P2_1/c$; $a = 10.208(1)$, $b = 9.610(1)$, $c = 19.937(1) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100.392(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1923.7(3) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $D_x = 1.345 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 0.0264 \text{ mm}^{-1}$. 11558 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer mit einer rotierenden Anode ($\text{MoK}\alpha$ Strahlung; $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.62 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 150 \text{ K}$ gemessen. 3896 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0456$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014 [Sheldrick, 2008] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014 [Sheldrick, 2008] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 248 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0597$ für 3189 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.1407$ für 3189 Reflexe, $S = 1.083$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.469 und $-0.332 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung **21**: $\text{C}_{43}\text{H}_{58}\text{LiO}_8\text{PS}$; $M = 772.90 \text{ g/mol}$; $0.65 \times 0.21 \times 0.04 \text{ mm}^3$; orangefarbene Plättchen; monoklin; $P2_1/c$; $a = 12.1343(3)$, $b = 16.7044(3)$, $c = 23.0835(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.1390(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 4675.68(18) \text{ \AA}^3$; $Z = 6$; $D_x = 1.223 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 0.157 \text{ mm}^{-1}$. 66386 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer mit einer rotierenden Anode ($\text{MoK}\alpha$ Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.60 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 9593 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1153$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014 [Sheldrick, 2008] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014 [Sheldrick, 2008] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert.

Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 545 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0523$ für 6762 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.1135$ für 9593 Reflexe, $S = 1.022$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.62 und $-0.30 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung **24**: $\text{C}_{43}\text{H}_{58}\text{LiO}_8\text{PSe}$; $M = 819.80 \text{ g/mol}$; $0.16 \times 0.14 \times 0.06 \text{ mm}^3$; violette Plättchen; monoklin; $P2_1/c$; $a = 12.0800(10)$, $b = 16.9254(13)$, $c = 23.187(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91.708(5)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 4738.7(7) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $D_x = 1.273 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 0.879 \text{ mm}^{-1}$. 49239 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer mit einer rotierenden Anode ($\text{MoK}\alpha$ Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.60 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 133 \text{ K}$ gemessen. 8705 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.3000$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014 [Sheldrick, 2008] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014 [Sheldrick, 2008] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 533 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0793$ für 4981 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.1818$ für 8705 Reflexe, $S = 1.037$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.81 und $-0.74 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung **26**: $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{BF}_{10}\text{O}$; $M = 532.18 \text{ g/mol}$; $0.48 \times 0.14 \times 0.13 \text{ mm}^3$; gelber Block; monoklin; $P2_1/n$; $a = 6.862(3)$, $b = 15.363(9)$, $c = 21.327(12) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 94.910(18)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 2240(2) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $D_x = 1.578 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 0.152 \text{ mm}^{-1}$. 18364 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer mit einer rotierenden Anode ($\text{MoK}\alpha$ Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.60 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 4093 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0277$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014 [Sheldrick, 2008] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014 [Sheldrick, 2008] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 334 Parameter

Anhang

wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0334$ für 3663 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0849$ für 4093 Reflexe, $S = 1.064$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.49 und $-0.44 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung **28**: $\text{C}_{27}\text{H}_{13}\text{BF}_{16}\text{O}$; $M = 668.18 \text{ g/mol}$; $0.61 \times 0.10 \times 0.06 \text{ mm}^3$; gelbe Nadeln; monoklin; $P2_1/n$; $a = 12.841(6)$, $b = 8.864(3)$, $c = 22.676(11) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 97.844(14)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 2556.9(19) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $D_x = 1.736 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 0.185 \text{ mm}^{-1}$. 26515 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer mit einer rotierenden Anode ($\text{MoK}\alpha$ Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.60 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 4716 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0380$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014 [Sheldrick, 2008] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014 [Sheldrick, 2008] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 405 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0624$ für 4007 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.1685$ für 4716 Reflexe, $S = 1.039$, die Restelektronendichte liegt zwischen 1.61 und $-1.01 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung **30**: $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{P}$; $M = 460.34 \text{ g/mol}$; $0.28 \times 0.23 \times 0.03 \text{ mm}^3$; farblose Plättchen; monoklin; $P2_1/c$; $a = 25.804(1)$, $b = 7.6121(3)$, $c = 22.6566(9) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 115.046(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 4031.8(3) \text{ \AA}^3$; $Z = 8$; $D_x = 1.517 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 0.202 \text{ mm}^{-1}$. 34926 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer mit einer rotierenden Anode ($\text{MoK}\alpha$ Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.60 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 7678 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1242$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014 [Sheldrick, 2008] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014 [Sheldrick, 2008] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 577 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0592$ für 4720 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und

$wR_2 = 0.1230$ für 7678 Reflexe, $S = 1.013$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.41 und $-0.38 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung **35**: $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$; $M = 432.43 \text{ g/mol}$; $0.25 \times 0.13 \times 0.10 \text{ mm}^3$; farbloses Prisma; triklin; $P\bar{1}$; $a = 13.8659(3)$, $b = 14.0874(3)$, $c = 15.0969(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 63.2030(10)^\circ$, $\beta = 62.9190(10)^\circ$, $\gamma = 60.9990(10)^\circ$; $V = 2193.86(9) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $D_x = 1.309 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 0.148 \text{ mm}^{-1}$. 55556 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer mit einer rotierenden Anode ($\text{MoK}\alpha$ Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.60 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 9046 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0736$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014 [Sheldrick, 2008] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014 [Sheldrick, 2008] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 577 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0604$ für 6968 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.1891$ für 9046 Reflexe, $S = 1.067$, die Restelektronendichte liegt zwischen 1.11 und $-0.65 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung **36**: $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{P}$; $M = 433.42 \text{ g/mol}$; $0.32 \times 0.31 \times 0.16 \text{ mm}^3$; orangener Block; monoklin; $P2_1$; $a = 10.6265(2)$, $b = 17.5595(4)$, $c = 12.1521(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 109.508(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 2137.37(8) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $D_x = 1.347 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 0.155 \text{ mm}^{-1}$. 78641 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer mit einer rotierenden Anode ($\text{MoK}\alpha$ Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.60 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 9479 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0559$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014 [Sheldrick, 2008] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014 [Sheldrick, 2008] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 578 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0354$ für 8752 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0962$ für 9479 Reflexe, $S = 1.119$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.27 und $-0.32 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung **37**: $C_{26}H_{25}N_2P$; $M = 396.45$ g/mol; $0.58 \times 0.16 \times 0.14$ mm³; gelber Block; triklin; $P\bar{1}$; $a = 9.3027(1)$, $b = 11.1009(1)$, $c = 11.5060(2)$ Å; $\alpha = 68.3300^\circ$, $\beta = 71.2700^\circ$, $\gamma = 84.1700^\circ$; $V = 1045.56(2)$ Å³; $Z = 2$; $D_x = 1.259$ g·cm⁻³; $\mu = 1.259$ mm⁻¹. 19414 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer 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. 4062 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0321$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014 [Sheldrick, 2008] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014 [Sheldrick, 2008] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 263 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0383$ für 3871 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.1027$ für 4062 Reflexe, $S = 1.036$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.64 und -0.61 eÅ⁻³.

Verbindung **50**: $C_{26}H_{36}AsN_3$; $M = 465.50$ g/mol; $0.46 \times 0.07 \times 0.05$ mm³; farblose Nadeln; triklin; $P\bar{1}$; $a = 6.22(2)$, $b = 11.15(3)$, $c = 18.94(6)$ Å; $\alpha = 80.69(4)^\circ$, $\beta = 81.02(6)^\circ$, $\gamma = 75.30(5)^\circ$; $V = 1245(7)$ Å³; $Z = 2$; $D_x = 1.242$ g·cm⁻³; $\mu = 1.382$ mm⁻¹. 21226 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer 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. 4519 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0316$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014 [Sheldrick, 2008] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014 [Sheldrick, 2008] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 280 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0212$ für 4318 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0528$ für 4519 Reflexe, $S = 1.074$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.33 und -0.37 eÅ⁻³.

Verbindung **51**: $C_{25}H_{35}AsN_4$; $M = 466.49$ g/mol; $0.44 \times 0.09 \times 0.04$ mm³; farblose Nadeln; triklin; $P\bar{1}$; $a = 6.164(12)$, $b = 9.28(2)$, $c = 21.50(5)$ Å; $\alpha = 78.66(4)^\circ$, $\beta = 89.64(3)^\circ$, $\gamma = 86.88(3)^\circ$; $V = 1204(4)$ Å³; $Z = 2$; $D_x = 1.287$ g·cm⁻³; $\mu = 1.430$ mm⁻¹. 11467 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer 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. 4280 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.085$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014 [Sheldrick, 2008] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014 [Sheldrick, 2008] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 260 Parameter wurden mit einer Beschränkung verfeinert. $R_1 = 0.048$ für 3495 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.104$ für 4389 Reflexe, $S = 1.031$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.48 und -0.45 eÅ⁻³.

Verbindung **54**: $C_{32}H_{41}AsBrN_6O_3Re$; $M = 898.74$ g/mol; $0.13 \times 0.10 \times 0.04$ mm³; farbloser Block; triklin; $P\bar{1}$; $a = 10.055(7)$, $b = 10.352(6)$, $c = 18.551(8)$ Å; $\alpha = 80.948(16)^\circ$, $\beta = 89.099(18)^\circ$, $\gamma = 70.727(17)^\circ$; $V = 1798.7(17)$ Å³; $Z = 2$; $D_x = 1.659$ g·cm⁻³; $\mu = 5.441$ mm⁻¹. 39099 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer mit einer rotierenden Anode (MoK α Strahlung; $\lambda = 0.71073$ Å) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0.61$ Å bei einer Temperatur von $T = 100$ K gemessen. 6631 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.028$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014 [Sheldrick, 2008] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014 [Sheldrick, 2008] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 399 Parameter wurden mit einer Beschränkung verfeinert. $R_1 = 0.019$ für 6068 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.039$ für 6638 Reflexe, $S = 1.043$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.65 und -0.49 eÅ⁻³.

Verbindung **55**: $C_{29}H_{35}AsN_4O_4W$; $M = 762.38$ g/mol; $0.36 \times 0.19 \times 0.07$ mm³; farbloser Block; monoklin; $P2_1/c$; $a = 26.298(4)$, $b = 10.3793(16)$, $c = 11.2847(16)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.671(5)^\circ$,

Anhang

$\gamma = 90^\circ$; $V = 3076.9(8) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $D_x = 1.646 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 4.860 \text{ mm}^{-1}$. 28842 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer mit einer rotierenden Anode ($\text{MoK}\alpha$ Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.60 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 5665 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0943$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014 [Sheldrick, 2008] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014 [Sheldrick, 2008] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 289 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.1078$ für 4792 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.2169$ für 5665 Reflexe, $S = 1.372$, die Restelektronendichte liegt zwischen 5.88 und $-5.75 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung **56**: $\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{As}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_2$; $M = 1358.20 \text{ g/mol}$; $0.33 \times 0.27 \times 0.19 \text{ mm}^3$; gelbes Prisma; monoklin; Pc ; $a = 12.8233(18)$, $b = 17.210(2)$, $c = 26.332(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 96.797(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 5770.3(12) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $D_x = 1.564 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 2.022 \text{ mm}^{-1}$. 177803 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer mit einer rotierenden Anode ($\text{MoK}\alpha$ Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.60 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gemessen. 10638 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0481$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014 [Sheldrick, 2008] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014 [Sheldrick, 2008] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 1400 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0428$ für 17832 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0884$ für 21236 Reflexe, $S = 1.039$, die Restelektronendichte liegt zwischen 1.44 und $-0.52 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung **59**: $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{AsB}_2\text{F}_8\text{N}_4$; $M = 670.18 \text{ g/mol}$; $0.59 \times 0.42 \times 0.02 \text{ mm}^3$; farblose Platte; orthorhombisch; $Pbca$; $a = 11.8282(15)$, $b = 12.0185(13)$, $c = 44.972(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 6393.1(13) \text{ \AA}^3$; $Z = 8$; $D_x = 1.393 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 1.134 \text{ mm}^{-1}$. 21702 Reflexe wurden an einem D8 Venture, Bruker Photon CMOS Diffraktometer mit einer rotierenden Anode ($\text{MoK}\alpha$

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. 5827 Reflexe waren unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1040$). Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-2014 [Sheldrick, 2008] mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-2014 [Sheldrick, 2008] mit F^2 für alle Reflexe verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet. 380 Parameter wurden ohne Beschränkungen verfeinert. $R_1 = 0.0656$ für 4125 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.1329$ für 5827 Reflexe, $S = 1.155$, die Restelektronendichte liegt zwischen 0.58 und -0.71 e\AA^{-3} .

8.2 Abkürzungsverzeichnis

12-c-4	12-Krone-4
2-Py	2-Pyridyl
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
Äq.	Äquivalente
Bu	Butyl
cod	Cyclooctadienyl
d	Tage
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	1,2-Dimethoxyethan
e ⁻	Elektronen
EI	Elektronenstoßionisation
ESI-TOF	Elektrospray-Ionisation-time-of-flight
Et	Ethyl
exc.	excess
HOMO	highest occupied molecular orbital
<i>m</i>	<i>meta</i>
M	Metall oder Molar
Me	Methyl
MO	Molekülorbital
NBO	natural bond orbital
NMR	nuclear magnetiv resonance
LP	lone pair
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>p</i>	<i>para</i>

Ph	Phenyl
s.	siehe
s.o.	siehe oben
R	Rest
RT	Raumtemperatur
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TOF	turnover frequency
TON	turnover number
Tol	Tolyl
TMS	Trimethylsilyl
u.a.	unter anderem
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel

NMR-spezifische Abkürzungen

br	breit
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
hept	Heptett
m	Multiplett
s_{sat}	Singulett mit Satelliten
dd	Dublett von Dubletts

Anhang

ddd	Dublett von Dubletts von Dubletts
dt	Dublett von Triplets
ddt	Dublett von Dubletts von Triplets
tdd	Triplett von Dubletts von Dubletts
tt	Triplett von Triplets
tq	Triplett von Quartetts