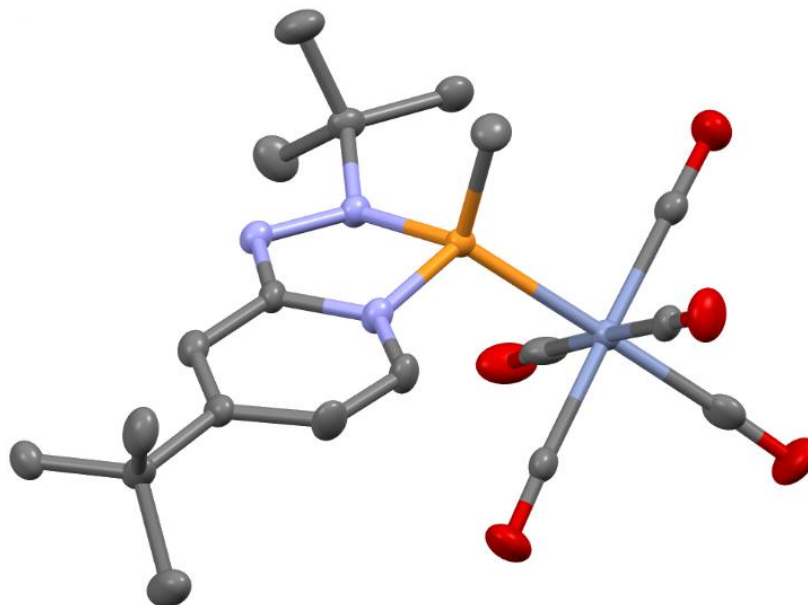

Pyrido-anellierte 1,2,4,3-Triazaphospholene – ein neuer Zugang und erste Komplexe



Von der Fakultät 3 Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaft (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von **Ferdinand Richter**, geboren am 01.03.1989 in Zwickau

Hauptberichter: Prof. Dr. Dietrich Gudat

Mitberichter: Prof. Dr. Biprajit Sarkar

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser

Tag der mündlichen Prüfung: 30.04.2024

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart

2024

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Pyrido-anellierte 1,2,4,3-Triazaphospholene – ein neuer Zugang und erste Komplexe“ selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden. Aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken wurden als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I certify that the following dissertation entitled as „Pyrido-anellierte 1,2,4,3-Triazaphospholene – ein neuer Zugang und erste Komplexe “ is entirely based on my own effort except otherwise declared. Ideas and passages from other sources were clearly labeled.

_____ Ferdinand Richter

Teile der vorliegenden Arbeit wurden vorab in folgender Publikation bereits veröffentlicht: „Richter, F.; Birchall, N.; Feil, C. M.; Nieger, M.; Gudat, D. Annellated 1,3,4,2-Triazaphospholenes-Simple Modular Synthesis and a First Exploration of Ligand Properties. *Molecules* **2022**, 27 (15), 4747.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Dietrich Gudat für die Bereitschaft, mir als „Quereinsteiger“ die Möglichkeit gegeben zu haben, diese Dissertation anzufertigen, für viele Ratschläge, Impulse und fachliche Vertiefung. Ich danke außerdem für die Durchführung von aufwendigen DFT-Rechnungen.

Weiterhin möchte ich Prof. Dr. Biprajit Sarkar für die Übernahme des Koreferats danken.

Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Außerdem möchte ich insbesondere Dr. Wolfgang Frey für die Röntgenanalyse von Einkristallen danken. Ebenso danke ich Dr. Falk Lissner für den mehrmaligen Versuch einer Strukturmessung und Dr. Ingo Hartenbach für die Zeit, die er sich genommen hat bei offenen Fragen aller Art.

Für die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen danke ich insbesondere Dr. Nicholas Birchall, sowie Dr. Christoph Feil und Dr. Martin Nieger für die nachträgliche Prüfung.

Witerhin danke ich Benjamin Rau und Barbara Förtsch für die Messung von NMR-Spektren und Barbara Förtsch zusätzlich für die Durchführung der Elementaranalysen. Ich danke Joachim Trinkner für die Durchführung von massenspektrometrischen Messungen und netten Gesprächen am Mittagstisch.

Besonders danken möchte ich auch dem Team der Chemikalienausgabe Andreas Nägelein und Günter Jockers für alle Unterstützung.

Ein weiterer Dank gilt allen Mitarbeitern des IAC für die Unterstützung.

Besonders danken möchte ich den Mitgliedern des AK Gudats für die meist gute Atmosphäre und Unterstützung in der Anfangsphase.

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung in dieser Zeit.

Inhalt

1. Einleitung	9
2. Zielsetzung	36
3. Ergebnisse und Diskussion	
3.1 2,2'-Azobispyridin als PTAP-Grundbaustein	38
3.2 Synthese neuer Azopyridine	42
3.3 Synthese neuer Halogeno-PTAPs	
3.3.1 Neue Bromo-PTAPs	46
3.3.2 Versuche zur Darstellung weiterer Halogeno-PTAPs	49
3.4 Halogenid-Abstraktion	50
3.5 Phosphenium-Komplexe	51
3.6 Pyrido-anellierte P-Organo-1,2,4,3-Triazaphospholene und Bis-1,2,4,3-Triazaphospholene	
3.6.1 Versuche zur Darstellung von Diphosphanen	67
3.6.2 P-Alkylierung und P-Arylierung von Bromo-PTAPs	67
3.7 Übergangsmetallkomplexe von organo-substituierten PTAPs	
3.7.1 104eMe als Ligand	71
3.7.2 104gMe als Ligand	82
3.7.3 104ePh als Ligand	87
4. Zusammenfassung	90
5. Summary	94
6. Experimentalteil	
6.1 Allgemeine Arbeitstechniken	98
6.2 Analytische Methoden	98
6.3 Verwendete Chemikalien	100
6.4 Synthesen der Ausgangsverbindungen	100
6.5 Synthesen neuer Azopyridine	103
6.6 Iodo-PTAPs	108
6.7 Bromo-PTAPs	109
6.8 Versuche zur Halogenid-Abstraktion von Bromo-PTAPs	115
6.9 Versuche zur Darstellung von Diphosphanen aus Bromo-PTAPs durch reduktive Kupplung	115
6.10 Alkyl- und Aryl-Funktionalisierungen an Bromo-PTAPs	117
6.11 Übergangsmetallkomplexe organo-substituierter PTAPs	121
6.12 Kationische und anionische Komplexe	131
6.13 Eisen-Zinn-PTAP-Komplexe	132
6.14 Verbrückte Komplexe	135
7. Literatur	138
8. Anhang	153

Abkürzungen

abpy	2,2'-Azobispyridin
br	breit
conv	converted
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
COD	1,5-Cyclooctadien
COSY	correlation spectroscopy
CSF	configuration state function
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
demin.	demineralisiert
DFT	density functional theory
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylanilin
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
ESI	Elektrospray-Ionisation
FT	Fourier-Transformation
hbpy	2,2'-Hydrazo-bispyridin
HMBC	Heteronuclear Multiple-Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation
HSQC	Heteronuclear Single-Quantum Correlation
HOMO	highest occupied molecular orbital
<i>i</i> Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
Kat.	Katalysator

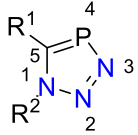
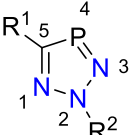
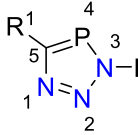
L	Ligand
LDA	Lithiumdiisopropylamid
Lsm.	Lösungsmittel
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
M	Metall
m	Multipllett
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
MCSCF	multi-configurational self-consistent field
Me	Methyl
MeLi	Methylithium
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
MIC	Mesoionisches Carben
MO	Molekülorbital
Napht	Naphtalin
NBO	natural bond orbital
NHC	N-heterozyklisches Carben
NHP	N-heterozyklisches Phospheniumion
NMR	nuklear magnetic resonance
OTf/Triflat	Trifluormethansulfonat
PDAP	Pyridyl-anelliertes 1,3,2-Diazaphospholen
Ph	Phenyl
PPN	Bis(triphenylphosphoranyliden)iminium
PTAP	Pyridyl-anelliertes 1,2,4,3-Triazaphospholen
pt	pseudo-Triplett
Py	Pyridyl
q	Quartett
R	organischer Substituent (Aryl oder Alkyl)
RHF	restricted Hartree-Fock
RT	Raumtemperatur

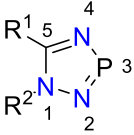
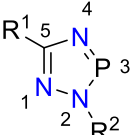
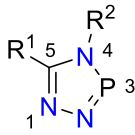
s	Singulett
sat	gesättigt
sek	sekundär
s.u.	siehe unten
sept	Septett
TAP	(meist 1,2,4,3-) Triazaphospholen
tBu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
tht	Tetrahydrothiophen
TMS	Trimethylsilyl
Tos	Tosyl (<i>p</i> -Toluolsulfonyl)
UHF	unrestricted Hartree-Fock
UV	Ultra Violett
VtC-XES	Valence to core X-ray emission spectroscopy
WBI	Wiberg Bond Index
X	Halogenid

1. Einleitung

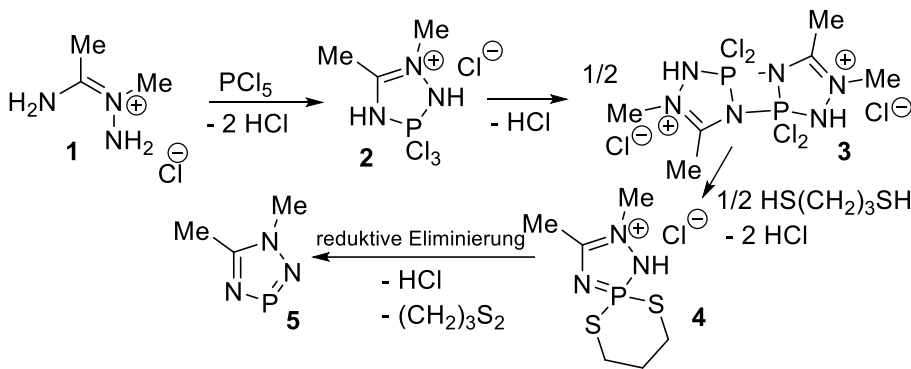
1,2,4,3-Triazaphosphole (Typ 1, siehe Tabelle 1.1) stellen neben 1,2,3,4-Triazaphospholen (Typ 2) einen von zwei möglichen Strukturtypen fünfgliedriger, aromatischer Phosphor-Heterozyklen mit drei Stickstoffatomen dar. Da eine Substitution des P-Atoms dessen Planarität und damit die π -Aromatizität im Ring stören würde, können für beide Typen prinzipiell drei verschiedenen *N*-substituierte Regioisomere auftreten, die im Falle von *H*-Substitution drei tautomere Formen darstellen (s.u.). Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über literaturbekannte Verbindungen und Synthesemöglichkeiten. Triazaphosphole des Typ 1 werden üblicherweise über eine [3+2]-Cycloaddition eines Azid-Dipols mit einem kinetisch stabilisierten Phosphaethin dargestellt. Diese „click-Reaktionen“ verlaufen elektronisch kontrolliert und regioselektiv zum 3- R^2 -Isomer^[1] (**1C**, a), das bei Vorhandensein eines *N*-Silyl-Restes zum 2- R^2 -Isomer sigmatrop umlagert^[1](**1B**). Eine andere Möglichkeit ist die Addition von Aziden an P-Chloro-bis(trimethylsilyl)methylenphosphaalken, worauf allerdings nur das *N*-Benzyl-substituierte Produkt unter Eliminierung von Trimethylchlorsilan zum Phosphol reagiert^[2] (**1C**, b). Für das 1- R^2 -Regioisomer dieses Typs lassen sich keine Vertreter in der Literatur finden, was sich möglicherweise mit dessen geringerer Stabilität erklären lässt^[3] (**1A**).

Tabelle 1.1: Isomere von Triazaphospholen und literaturbekannte Synthesemöglichkeiten

Typ 1	 1A 1- R^2 -1,2,3,4-Triazaphosphol	 1B 2- R^2 -1,2,3,4-Triazaphosphol	 1C 3- R^2 -1,2,3,4-Triazaphosphol																			
	keine literaturbekannten Vertreter Für $R^1=R^2=H$ ergeben Rechnungen eine um ca. 5.5 kcal/mol geringere Stabilität im Vergleich zum 3-H-1,2,3,4-TAP ^[3]	$R^1 = tBu$, $R^2 = SiMe^3$ durch sigmatrope [3,2]-Umlagerung aus dem entsprechenden 3- R^2 -Regioisomer ^[1]	<table border="1"> <tr> <td>R^1</td> <td colspan="4">tBu^a</td> </tr> <tr> <td>R^2</td> <td>Me</td> <td>tBu</td> <td>Ph</td> <td>Napht</td> </tr> <tr> <td>R^1</td> <td colspan="3">tBu^a</td> <td>SiMe₃^b</td> </tr> <tr> <td>R^2</td> <td>HC=CH₂</td> <td>CO₂Me</td> <td>CH₂SiMe₃</td> <td>PhCH₂</td> </tr> </table> <p>a: tBu-Phosphaethin + Azide $R^2N_3 \rightarrow$ [3+2]-Cycloaddition^[1] b: - $(Me_3Si)_2C=P-Cl + RN_3 \rightarrow$ 'Triazaphospholene' - Me_3SiCl-Eliminierung zu Phospholen^[2]</p>	R^1	tBu ^a				R^2	Me	tBu	Ph	Napht	R^1	tBu ^a			SiMe ₃ ^b	R^2	HC=CH ₂	CO ₂ Me	CH ₂ SiMe ₃
R^1	tBu ^a																					
R^2	Me	tBu	Ph	Napht																		
R^1	tBu ^a			SiMe ₃ ^b																		
R^2	HC=CH ₂	CO ₂ Me	CH ₂ SiMe ₃	PhCH ₂																		

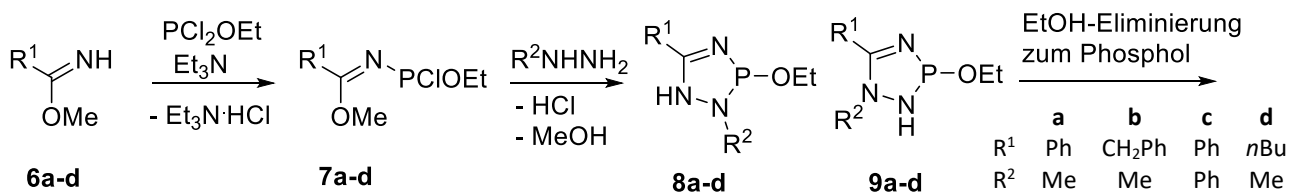
Typ 2	 1-R ² -5-R ¹ -1,2,4,3-Triazaphosphol	 2-R ² -5-R ¹ -1,2,4,3-Triazaphosphol	 4-R ² -5-R ¹ -1,2,4,3-Triazaphosphol																																			
	<table border="1" data-bbox="204 398 592 465"> <tr> <td>R¹</td> <td>Ph^a</td> <td>CH₂Ph^a</td> <td>Ph^a</td> <td>Me^b</td> </tr> <tr> <td>R²</td> <td>Me</td> <td>Me</td> <td>Ph</td> <td>Me</td> </tr> </table> <p>a: Methylimidssäureester(R¹) + PCl₂OEt + Hydrazin(R²), Eliminierung von MeOH/EtOH, Abtrennung des 2-R²-5-R¹-Regioisomers als Phosphonat^[4] b: N²-Amidrazonhydrochlorid MeC(NH₂)=NMe(NH₂)⁺Cl⁻ + PCl₅, - 3HCl -> Triazaphospholen mit pentakoordiniertem P-Atom, Dimerisierung nach HCl-Eliminierung, Monomerisierung durch Bildung einer Spiroverbindung mit 1,3-Propandithiol, Reduktive Eliminierung zum Phosphol 5 und (CH₂)₃S₂^[8]</p>	R ¹	Ph ^a	CH ₂ Ph ^a	Ph ^a	Me ^b	R ²	Me	Me	Ph	Me	<table border="1" data-bbox="624 398 970 465"> <tr> <td>R¹</td> <td><i>i</i>Pr^a</td> <td>Ph^a</td> <td>Ph^b</td> </tr> <tr> <td>R²</td> <td>Me</td> <td>Me</td> <td>SiMe₃</td> </tr> </table> <table border="1" data-bbox="624 465 970 533"> <tr> <td>R¹</td> <td>Dimer^c</td> <td>Dimer^c</td> <td>MeS^d</td> </tr> <tr> <td>R²</td> <td>Me</td> <td>Ph</td> <td>SiMe₃</td> </tr> </table> <p>a: Hydrochloride von Amidrazonen R¹C(NH₂)=NNHR²-HCl + P(NEt₂)₃ -> 2-R²-5-R¹-1,2,4,3-TAPs + Et₂NH-HCl + 2 Et₂NH^[4] b: - PhC(NH₂)=NN=C(H)Ph + PCl(NMe₂)₂ + NEt₃ -> nicht N-subst. Phosphol + PhCH(NMe₂)₂ - Phosphol + Me₃SiCl -> <u>Silylphosphol</u> + Me₃SiH^[4] c: verbrückte Amidrazone + P(NMe₂)₃ -> verbrückte Phosphole + HN(Me₂)₂^[6]</p>	R ¹	<i>i</i> Pr ^a	Ph ^a	Ph ^b	R ²	Me	Me	SiMe ₃	R ¹	Dimer ^c	Dimer ^c	MeS ^d	R ²	Me	Ph	SiMe ₃	<table border="1" data-bbox="1018 398 1428 465"> <tr> <td>R¹</td> <td>Me</td> <td><i>i</i>Pr</td> <td>Ph</td> <td>Ph</td> </tr> <tr> <td>R²</td> <td>CH₂Ph</td> <td><i>i</i>Pr</td> <td>Me</td> <td>Ph</td> </tr> </table> <p>Imine - R¹CH=NR² + 1/8 S₈ -> R¹C(=S)NHR² - R¹C(=S)NHR² + MeI -> R¹C(SMe)=NR² + HI - R¹C(SMe)=NR² + N₂H₄ -> Amidrazone + HSMe - Amidrazone + P(NMe₂)₃ -> ¼ TAP-Tetramere + 3 HNMe₂ - Tetramer + BF₃·Et₂O -> 2N-komplexiertes Monomer, das grau Unterlegte als einziges isolierbar^[7] d: MeSC(=NH)NHNH₂·HI + P(NMe₂)₃ -> nicht N-subst. Phosphol + 2 HNMe₂ + H₂NMe₂ - Phosphol + HN(SiMe₃)₂ + (NH₄)₂SO₄ -> <u>Silylphosphol</u> + Salze^[5]</p>	R ¹	Me	<i>i</i> Pr	Ph	Ph	R ²	CH ₂ Ph	<i>i</i> Pr	Me
R ¹	Ph ^a	CH ₂ Ph ^a	Ph ^a	Me ^b																																		
R ²	Me	Me	Ph	Me																																		
R ¹	<i>i</i> Pr ^a	Ph ^a	Ph ^b																																			
R ²	Me	Me	SiMe ₃																																			
R ¹	Dimer ^c	Dimer ^c	MeS ^d																																			
R ²	Me	Ph	SiMe ₃																																			
R ¹	Me	<i>i</i> Pr	Ph	Ph																																		
R ²	CH ₂ Ph	<i>i</i> Pr	Me	Ph																																		

Triazaphosphole des Typ 2 werden in erster Linie durch die Kondensation von Amidrazonen, ihrer Hydrochloride oder den Iodohydraten von substituierten Thiosemicarbaziden mit Aminophosphanen oder Aminochlorophosphanen wie P(NMe₂)₃ und PCl(NMe₂)₂ und anschließender Eliminierung sekundärer Amine dargestellt^{[4][5]} (Tab. 1.1: **2B**, a, d). Ebenso gelang die Synthese verbrückter Phosphole^[6] (**2B**, c). Auch die Schiff'sche Base eines Benzamidrazons konnte unter Ringkontraktion mit PCl(NMe₂)₂ zu einem nicht N-substituierten Phosphol umgesetzt werden, welches dann regioselektiv zum Silylphosphol abgefangen werden konnte^[4] (**2B**, b). 4,5-substituierte Vertreter (**2C**) lassen sich aus den entsprechenden Amidrazonen nur als BF₃-Komplexe darstellen (und nur in einem Fall isolieren, grau unterlegt), da sie ansonsten als Tetramere vorliegen^[7]. 1,5-substituierte Phosphole des Typ 2 können aus Gemischen mit 2,5-substituierten Phospholen durch Abtrennung letzterer als Phosphonat isoliert werden^[4] (**2A**, a). Ein anderer Weg ist der Einsatz eines am „inneren“ N-Atom substituierten Amidrazonhydrochlorids **1** nach Schmidpeter et al.^[8], welches mit PCl₅ zu einem Triazaphosphoran **2** zyklisiert, dessen P-Atom pentakoordiniert ist (Schema 1.1, Tab. 1.1 **2A**, b). Nach HCl-Eliminierung bildet sich ein Dimer **3**, welches dann mit Propandithiol zur Spiroverbindung **4** gespalten wird und unter reduktiver Eliminierung zum Phosphol **5** weiter reagiert.



Schema 1.1: Darstellung eines 1,5-substituierten 1,2,4,3-Triazaphosphols nach Schmidpeter^[8]

Die Methode zur Darstellung von Regioisomeren-Gemischen^[4] geht dabei von den Imidsäureestern **6a-d** aus, die zunächst mit PCl_2OEt zu den Phosphinoimidaten **7a-d** kondensiert werden. Die Zugabe eines substituierten Hydrazins liefert dann nach Doppelkondensation zunächst die Triazaphospholene **8/9a-d**, einen P-Heterozyklus mit nur einer Doppelbindung, der erst im letzten Schritt bei hoher Temperatur unter einer weiteren Eliminierung von Ethanol zu den eigentlichen Phospholen reagiert (Schema 1.2).



Schema 1.2

Ebenso stellt die Addition von Alkoholen (ebenso sekundäre und primäre Aminen) die Rückreaktion zu den Triazaphospholenen **10a-d** dar (Schema 1.3, am Beispiel der Reaktion mit MeOH)^[4].

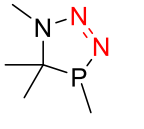
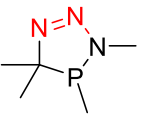

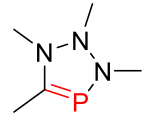
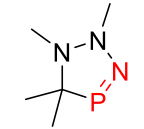
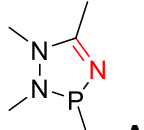
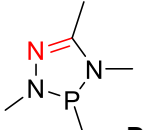
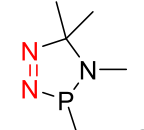
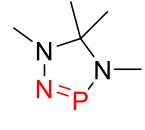
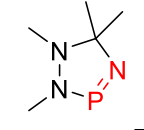


Schema 1.3: Reaktion von 1,2,4,3-Triazaphospholen zu 1,2,4,3-Triazaphospholenen durch Alkohol-Addition

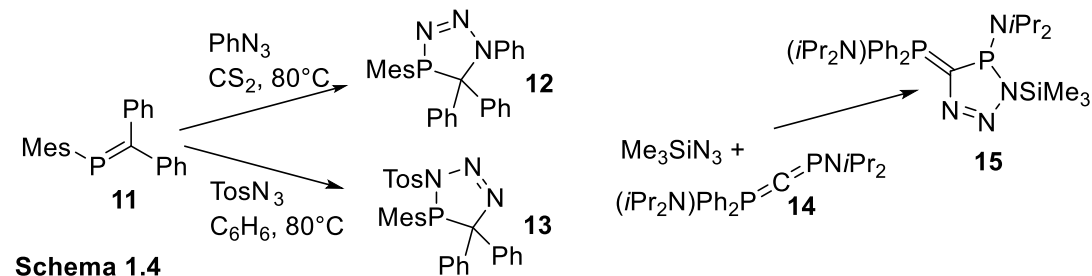
Strukturell lassen sich für jeweils beide Typen 1 und 2 prinzipiell fünf verschiedene Isomere der jeweiligen Triazaphospholene (TAPs) mit nur noch einer Doppelbindung unterscheiden, je nachdem welche Atome von dieser verbunden werden. Für Typ 1 sind dies zwei, bei denen NN-Doppelbindungen vorliegen, eines mit CN-, eines mit CP- und eines mit PN-Doppelbindung, während

es für Typ 2 zwei mit CN-, eines mit NN-, und zwei mit PN-Doppelbindungen sind. Tabelle 1.2 gibt einen Überblick.

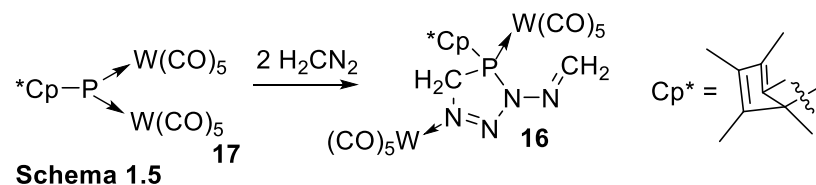
Tabelle 1.2: Mögliche Strukturtypen von Triazaphospholenen (TAPs)

TAP Typ 1	 A	 B	 C	 D	 E
TAP Typ 2	 A	 B	 C	 D	 E

Ein TAP, welches dem Strukturtyp **1A** entspricht wurde von van der Knaap et al. vorgestellt^[9] (Schema 1.4 links). Das Triarylphosphaalken **11** reagierte mit Phenylazid zu dem Triazaphospholen **12** in einer zweistufigen Reaktion. Dagegen reagiert **11** mit Tosylazid wie erwartet regioselektiv in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zum Phospholen **13**, welches dem Typ **1B** entspricht.

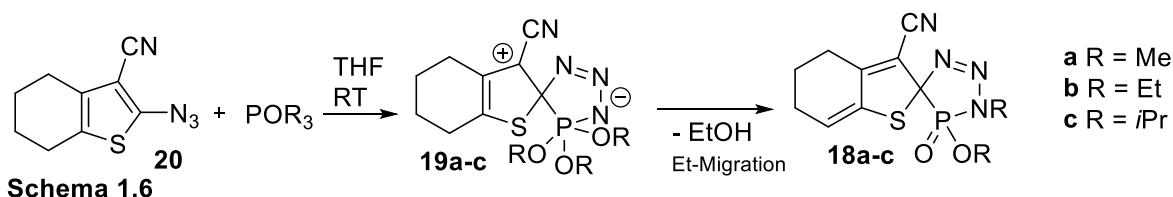


Ebenfalls Produkt einer 1,3-dipolaren Cycloaddition eines Azids an eine CP-Doppelbindung (hier des Diphosphaalkens **14**) und dem Typ **1B** entsprechend ist das Triazaphospholen **15** von Bertrand^[10] (Schema 1.4). Dagegen entstand das komplexierte Triazaphospholen **16**, welches von Scheer et al.^[11] auch strukturell beschrieben wurde aus einer trimolekularen Reaktion des Phosphiniden-Komplexes **17** mit zwei Äquivalenten Diazomethan (Schema 1.5).

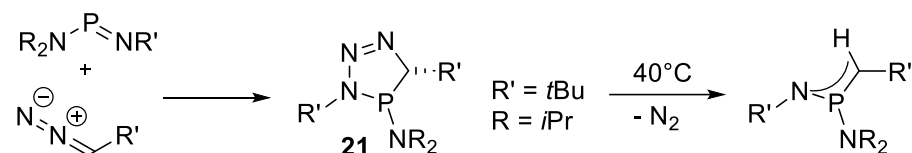


Die Spiro-Triazaphospholenoxide **18a-c** entstehen nach EtOH-Abspaltung und Alkyl-Migration unter Bildung einer stabilen PO-Bindung als Triebkraft aus den Spezies **19a-c**, welche sich aus dem Azid **20**

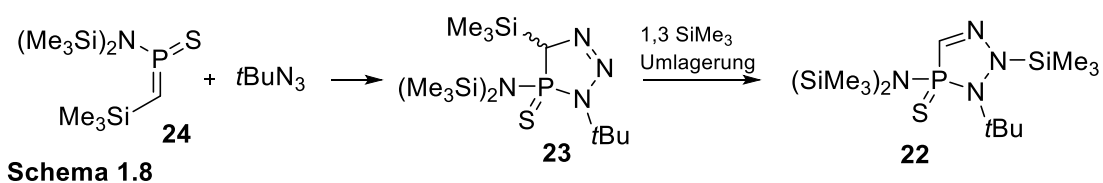
und den Phosphiten POR_3 in einer [4+1]-Cycloaddition bildet^[12]. **18a** und **18b** zeigten cytotoxische Aktivität gegen Brust- und Prostata-Krebszellen (Schema 1.6).



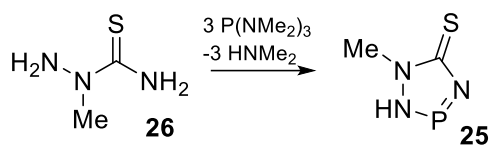
Dass nicht nur Azide, sondern auch Diazoverbindungen P-Heterozyklen des Typs **1B** generieren können, zeigt neben dem Beispiel von Scheer et al. auch eine Arbeit von Niecke et al., nach der das entstandene Triazaphospholen **21** schon bei 40°C unter N_2 -Eliminierung zerfällt^[13] (Schema 1.7).



Ein Beispiel für ein Triazaphospholen, welches dem Typ **1C** entspricht, wurde von Niecke et al. beschrieben^[14], wobei **22** erst aus einer 1,3-Umlagerung eines Trimethylsilylrestes eines initial gebildeten Triazaphospholens des Typ **1A** **23** hervorgeht, welches wiederum durch [3+2]-Cycloaddition aus dem Phosphaalken **24** und *Tert*butylazid entsteht (Schema 1.8). Für die anderen Isomere **1D** und **1E**, bei denen das P-Atom Teil der Doppelbindung ist, finden sich in der Literatur keine Beispiele.

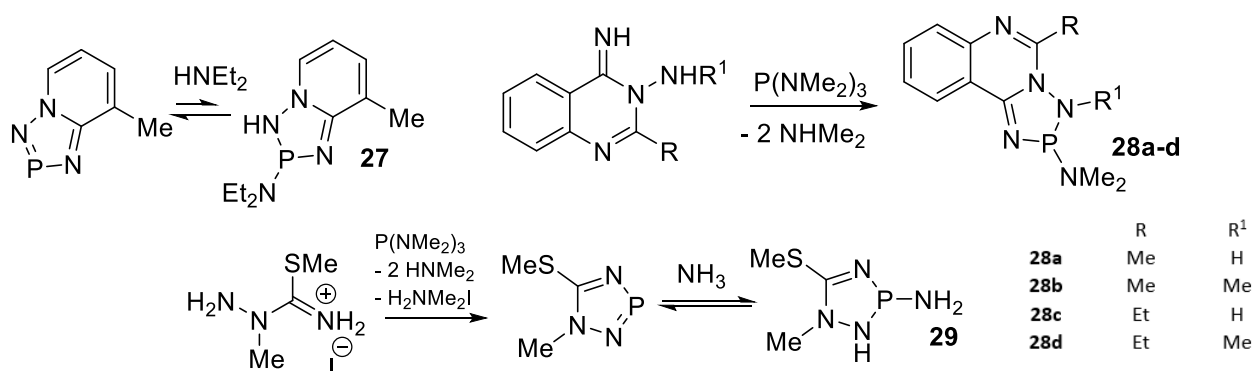


Triazaphospholene des Typs 2 sind vor allem Verbindungen, bei denen das C-Atom an der Doppelbindung beteiligt ist. Es finden sich keinerlei Beispiele für Typ 2 mit NN-Doppelbindung und auch eine *alleinige* PN-Doppelbindung im Ring ist selten, da in beiden Fällen keine zusätzliche Stabilisierung durch Ringkonjugation bestehen kann (sp^3 -hybridisiertes C-Atom). Ein Beispiel für eine isolierbare Verbindung des Isomers **2E** ist das 5-Thio-1,2,4,3-Triazaphospholen **25** von Barrans et al.^[15], in dem das C-Atom allerdings Teil einer exozyklischen Doppelbindung ist, welche wiederum Ringkonjugation zulässt. Es entsteht aus einer Kondensationsreaktion des Semicarbazids **26** mit Tris(dimethylamino)phosphan (Schema 1.9).



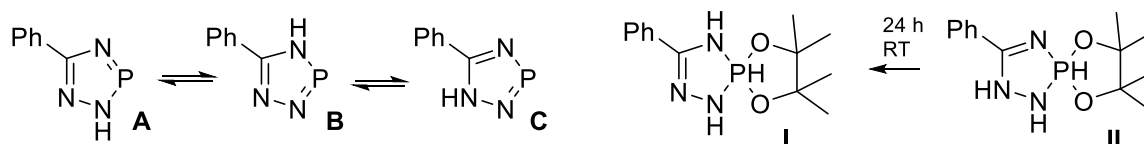
Schema 1.9

Der Isomer-Typ **2A** kommt nur vor, wenn das 1-N-Atom nicht H-substituiert ist, was z.B. der Fall ist, wenn der Triazaphospholen-Ring an einen weiteren N-Heterozyklus kondensiert ist, wie im 1,2,4,3-Triazaphospholen[1,5-a]pyridin^{[16][17]} **27** (Schema 1.10) und den [1,5-c]Chinazolo-1,2,4,3-triazaphospholenen^{[18][19]} **28a-d**, oder wenn, wie im Fall von **29**, für die Cyclocondensation mit $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ das Hydroiodid von 3-Methyl-Thiosemicarbazid eingesetzt wird^[5].



Schema 1.10: 1,2,4,3-Triazaphospholene des Strukturtyp **2A**

Der überwiegende Teil der 1,2,4,3-Triazaphospholene entspricht dagegen dem Typ **2B**, bei dem beide das P-Atom flankierenden N-Atome einen Substituenten und ein Elektronenpaar außerhalb der Ringebene tragen. Erstmals gelang 1976 Barrans et al. die Synthese dieses Typs nach der Gleichung in Schema 1.3. Ausführlichere Informationen zu den wesentlichen bekannten Vertretern dieses Typs finden sich weiter unten. Der von Barrans et al.^[4] vorgeschlagene Syntheseweg lieferte zunächst nur das am C-Atom Phenyl-substituierte 1,2,4,3-Triazaphosphol, welches als Tautomerengemisch vorlag (Schema 1.11 links).

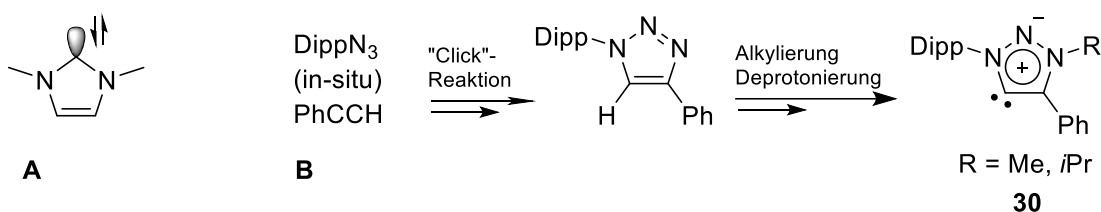


Schema 1.11: links: Tautomere des C-substituierten 1,2,4,3-Triazaphosphols von Barrans et al.^[4], rechts: Spirophosphorane aus der Reaktion von **A/B** und **C** mit Pinakol

Wird dieses Gemisch mit Pinakol umgesetzt bildet sich aus Tautomer **A** und **B** das gleiche Spirophosphoran-Addukt **I**, während für Tautomer **C** das Addukt **II** die CN-Doppelbindung beibehält

ehe es langsam innerhalb eines Tages zum Spirophosphoran I isomerisiert, was dessen größere Stabilität verdeutlicht (Schema 1.11 rechts).

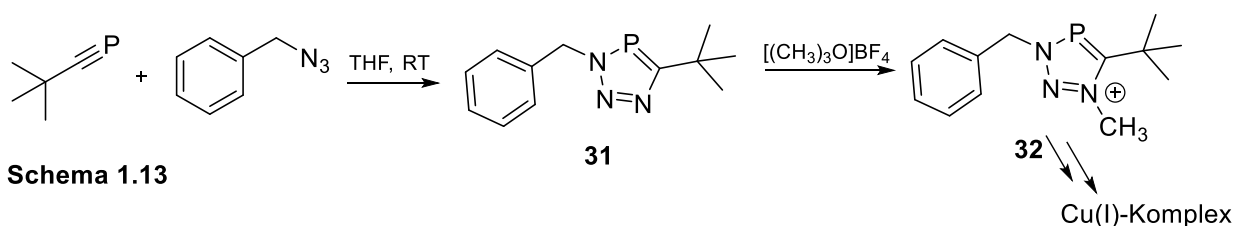
Ausgangspunkt des gesteigerten Interesses an solchen P-Heterozyklen war die Synthese lagerfähiger N-heterozyklischer Carbene (NHC) mit starken σ -Donor-Eigenschaften durch Arduengo (Schema 1.12 A)^{[20][21][22]}. In diesen ermöglicht die Konjugation der freien Elektronenpaare an zwei flankierenden N-Atomen mit dem leeren p-Orbital am C-Atom in Verbindung mit deren σ -Akzeptor-Eigenschaften eine große HOMO-LUMO-Lücke und damit die Stabilisierung des Singulett-Zustandes^{[23][24][25]}. Das Molekül insgesamt stellt durch die Doppelbindung ein quasi-aromatisches 6π -System dar und erfährt so eine zusätzliche Stabilisierung^{[26][27]}, die es u.a. unempfindlich gegenüber Hydrolyse^{[28][29]} und Oxidation^[30] macht.



Schema 1.12: **A:** Grundstruktur eines 'Arduengo-Carbens', **B:** Darstellungsweg 'mesoionischer Carbene'

Ein weiterer interessanter Typ von NHCs wurde durch Kupfer-katalysierte [3+2]Cycloaddition („Click-Reaktion“, Chemie-Nobelpreis 2022^[31]) von einfach substituierten Acetylenen mit in-situ generierten Aziden, Alkylierung am 1N-Atom und anschließender Deprotonierung am 4C-Atom zugänglich^[32]. Hierbei handelt es sich um sog. ‚mesoionische‘ Carbene (MIC) wie **30**, die keine kanonischen Grenzstrukturen ohne Ladungstrennung zulassen. Diese weisen sogar noch bessere σ -Donor-Eigenschaften auf als „gewöhnliche“ NHCs (Schema 1.12 **B**). Aufgrund des großen Erfolges N-heterozyklischer „ungesättigter“ Carbene in der metallzentrierten^{[33][34]} und auch organischen Katalyse^[35], war es naheliegend ihre isoelektronischen, kationischen P-Analoga zu untersuchen^{[36][37]}, Diazaphospholenium-Kationen. Allgemein weisen diese eine deutlich geringere σ -Donor-Stärke, dafür aber sehr gute π -Akzeptor-Eigenschaften auf, was sie als Liganden für elektronenreiche Übergangsmetalle interessant macht. Zum ersten Mal wurde 1990 von Pudovik et al. ein Diazaphospholenium-Kation vorgestellt, welches isolobal zu den erwähnten, aus Imidazolsalzen durch Deprotonierung generierten „Arduengo-Carbene“ ist^[38]. Die Synthese „gesättigter“, deutlich instabilerer und elektrophilerer Diazaphospholidinium-Kationen geht dagegen schon auf den Anfang der 70er Jahre zurück^[39].

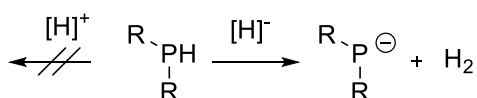
Ein erstes isoelektronisches P-Analogon zu den erwähnten mesoionischen Carbenen wurde von Müller et al. vorgestellt^{[40][41]}. Die Synthese basierte auf Vorarbeiten der Gruppe um Regitz^[42] zur Synthese N-heterozyklischer Phosphole, die durch [3+2]Cycloaddition von *tert*-Butylphosphaethin mit 1,3-dipolaren Heterokumulenen wie Diazoalkanen, Nitriliminen, Nitriloxiden und Aziden zugänglich wurden. Die unkatalysierte Reaktion mit letzteren lieferte dabei bei Raumtemperatur und regioselektiv 1,2,3,4-Triazaphosphole. Das für die Weiterreaktion eingesetzte 3N-benzyl-substituierte Triazaphosphol **31** wurde zum ersten Mal von Ko beschrieben^[43] (Schema 1.13). Die Reaktion mit starken Alkylierungsmitteln führte zum 1,2,3,4-Triazaphosphenium-Kation **32**, das isoelektronisch zu den erwähnten MICs ist und auch mit Cu(I) einen Komplex bildete^[44].



Schema 1.13

Isomere von TAPs des Typ 2 fanden in jüngerer Zeit Interesse, da sie als Organokatalysatoren in Frage kommen und auch für enantioselektiv geführte Reaktionen bisherige toxisch und wirtschaftlich bedenkliche Katalysatoren auf Übergangsmetallbasis ablösen könnten (s.u.)^{[45][46][47]}. Da ihre Entwicklung eng an die Chemie der DAPs anknüpft und sie im Prinzip isoelektronische Analoga dieser darstellen, soll hier auch auf allgemeine Grundzüge der Chemie von DAPs detaillierter eingegangen werden.

H-Element-Bindungen haben für Lithium und Beryllium hydridischen, für die übrigen, elektronegativeren Elemente der zweiten Periode protischen Charakter. Für höhere Perioden erfolgt der Übergang von hydridischem zu protischen Charakter später bei Elementen der vierten Gruppe. P-H Bindungen zeigen allgemein eher protischen Charakter, was sich in der Reaktivität gegenüber Hydriden bzw. Protonen zeigt (Schema 1.14)^{[48][49]}. Ausschlaggebend für die Reaktivität ist hier jedoch, dass bei Abspaltung eines Hydrids eine energetisch ungünstige und stark elektrophile, subvalente Spezies entsteht.



Schema 1.14

Die Differenz beider Elemente in den Elektronegativitäten ist nach der Skala von Pauling sehr gering (H: 2.20, P: 2.19)^{[50][51]} (siehe Tab. 1.3). Dieser Skala liegen die *relativen* Differenzen zwischen der Dissoziierungsenergie der heteroatomaren Bindung zweier Elemente (welche neben kovalenten zusätzlich auch ionische Anteile enthält) und dem geometrischen Mittel aus den jeweiligen Bindungsenergien der homoatomaren Bindungen beider Elemente (nur kovalente Anteile) zugrunde ($D_{AB} - (D_{AA}D_{BB})^{0,5}$), sie beruht also auf experimentellen, thermodynamischen Größen. Neben der Skala von Pauling wird die Mulliken-Skala verwendet^[52], die auf absoluten Ionisierungspotentialen und Elektronenaffinitäten des Valenzzustandes, IP_V und EA_V , eines Atoms in einem Molekül beruht und nach der Gleichung $X_M = \frac{1}{2} (IP_V + EA_V)$ bestimmt wird. IP_V und EA_V berechnen sich nach den Gleichungen $IP_V = IP_G + P^+ + P^\circ$ und $EA_V = EA_G + P^\circ - P^-$. IP_G und EA_G sind die Ionisierungspotentiale des Grundzustands des Atoms^[53]. P^+ , P° und P^- bezeichnen die Anregungsenergien vom Grund- in den Valenzzustand im einfach geladenen Kation, dem Neutralatom und dem einfach geladenen Anion. Die inhärente Mulliken-Elektronegativität ist $X_M = \frac{1}{2} (IP_G + EA_G + P^+ - P^-)$. Die Anregungsenergien hängen von der Valenz der jeweiligen Atome ab, also der Anzahl halb gefüllter Orbitale, und von der Art des Orbitals (nur s und p-Orbitale werden betrachtet), wobei es für s-Orbitale immer nur eine Elektronenkonfiguration gibt (für Wasserstoff: $P^+ = 0$, $P^- = s^2$, für trivalenten Phosphor: $P^+ = p^2pp$, $P^- = s^2p^2pp$) für p-Orbitale dagegen oft mehrere, von denen, die mit der niedrigsten Energie zur Berechnung verwendet wird (für Wasserstoff: $P^+ = 0$, $P^- = p^2$, für trivalenten Phosphor: $P^+ = s^2pp$, $P^- = s^2p^2pp$). Die s-Orbitalelektronegativitäten sind deutlich größer - und damit auch die Elektronegativität des Atoms bei größerem s-Anteil in der Bindung - und steigen in einer Periode mit größer werdender Ordnungszahl an. Die p-Orbitalelektronegativitäten erfahren einen leichten Rückgang von Gruppe IV nach V aufgrund der besseren Kernabschirmung durch das hinzukommende freie Elektronenpaar. Für aussagekräftige Werte auf der Mulliken-Skala muss der Valenzzustand des Atoms so gewählt werden, dass er demjenigen in einem Molekül ähnlich ist, welches für die Bestimmung der thermodynamischen Größen der Pauling-Skala zur Grundlage genommen wurde (z.B. wäre der Wert für trivalenten Phosphor auf der Mulliken-Skala bei reinem s-Charakter 3.75, bei reinem p-Charakter nur 1.84). Eine Abschätzung des s-Anteils mit der Gleichung $\%S = 100/G$ (G ist die Hauptgruppennummer) ergibt 20% und einen $X(M)_{conv}$ -Wert von zwar 2.30, welcher etwas höher liegt als der Wert für Wasserstoff, jedoch ist auch hier aufgrund des äußerst geringen s-Anteils in PH_3 von tendenziell niedrigeren bzw. zu Pauling ähnlicheren EN-Werten auszugehen.

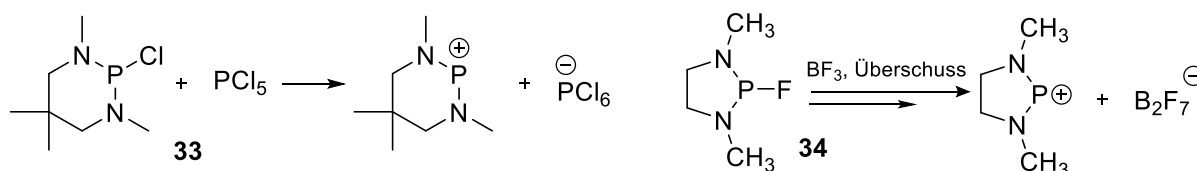
Tabelle 1.3: Elektronegativitäten für Phosphor und Wasserstoff nach verschiedenen Skalen

	Pauling X_P^a	Mulliken $X(M)_{\text{conv}}^b$	Allred-Rochow X_{AR}^d
P	2.20	2.30 ^c	2.06
H	2.19	2.25	2.20

^aLit^[54], ^bWerte umgerechnet aus X_M nach Gleichung $X(M)_{\text{conv}} = 1.35(X_M)^{1/2} - 1.37$ ^[53], ^c20% s-Anteil, trivalent, ^dLit^[55]

Louis Allred und Eugene Rochow^[55] berechneten die Elektronegativität nach der Formel $X_{\text{AR}} = (3590 Z_{\text{eff}}/r^2) + 0.744$. Hier ist Z_{eff} die effektive Kernladung und r der Kovalenzradius des Atoms. Ein so ermittelter Wert stellt somit die elektrostatische Kraft dar, die auf die Valenzelektronen wirkt. Der Wert liegt für Wasserstoff höher als für Phosphor, erklärbar mit dessen kleinerem Kovalenzradius und der naturgemäß nicht vorhandenen Kernabschirmung.

Erste Hinweise darauf, dass π -donierende Substituenten niedervalente Phosphenium-Kationen stabilisieren können, wurden in einer Pionierarbeit von Hutchins und Maryanoff^[56] (Schema 1.15 links) sowie von Fleming et al.^[39] gefunden (Schema 1.15 rechts). Erstere generierten ein Diazaphosphanium-Kation aus dem cyclischen P-Chloro-1,3-Diaminophosphan **33** mit PCl_5 als Lewis-Säure. Fleming et al. verwendeten BF_3 als Lewis-Säure und das Diaminofluorophosphan **34**. Aufgrund der starken P-F-Bindung lieferte allerdings erst ein Überschuss an Lewis-Säure ein definiertes Produkt.

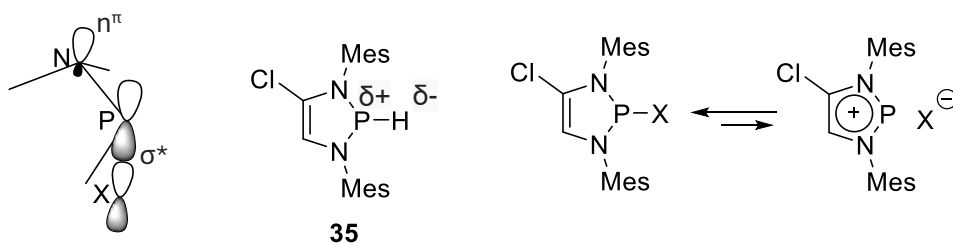


Schema 1.15: Erste Beispiele stabiler Diazaphospholidinium-Ionen von Hutchins et al.^[56] und Fleming et al.^[39]

1995 wurden von Schoeller^[57] die Reaktionsenergien von Hydrid-Abstraktionen (in Analogie zu den Halogenid-Abstraktionen) verschieden substituierter Phosphane in der Gasphase nach der Gleichung $\text{HPR}^1\text{R}^2 + \text{PH}_2^+ \rightarrow \text{PR}^1\text{R}^2 + \text{PH}_3$ berechnet. Die erhaltenen Energiewerte spiegeln die relativen Stabilitäten der Kationen wieder. Ein positiver Wert bedeutet, dass das entstehende Phosphenium-Kation stabiler als das Modell-Kation PH_2^+ ist und umgekehrt. Noch detailliertere Rechnungen wurden drei Jahre später von Gudat durchgeführt^[58]. Als Maß für die relativen Stabilitäten wurden die jeweiligen Ladungsübertragungen $\Delta q(\text{N})$ von einem Nukleophil **N** auf das Elektrophil **E** (Phosphenium-Ion) berechnet. Je höher diese sind, desto instabiler das Kation und

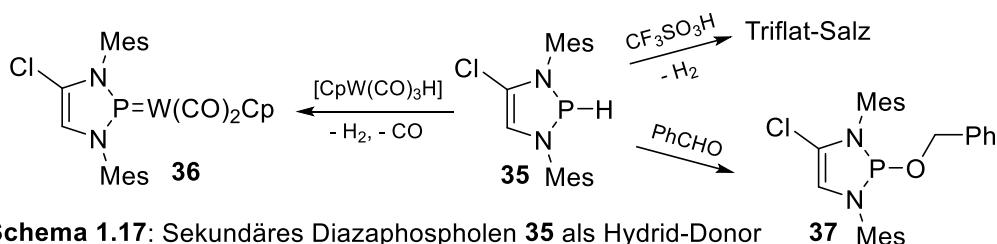
umgekehrt. Die Ladungsübertragungen ergeben sich näherungsweise aus $q(N) = (\chi^e - \chi^n) / (\eta^e + \eta^n)$, wobei χ die absolute Elektronegativität und η die absolute Härte des Elektrophils (e) bzw. des Nucleophils (n) bezeichnet^[59]. χ und η ergeben sich aus den mit der Hartree-Fock-Iterationsmethode bestimmten Energien der Grenzorbitale: $\chi = -(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2$ und $\eta = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})/2$. Die Elektronegativität entspricht also der negativen mittleren Energie beider Grenzorbitale und die Härte dem Abstand zwischen beiden. So konnten für verschieden substituierte Phosphenium-Ionen Indizes für ihre relativen Stabilitäten bestimmt werden, die stark mit den Werten von Schoeller korrelierten ($r = 0,96$). Gefunden wurde, dass die Stabilität von Kationen $[\text{PR}^1\text{R}^2]^+$ in der Reihe für $\text{R}^1/\text{R}^2 = \text{H} < \text{Cl} < \text{Me} < \text{SH}, \text{OH} < \text{Ph} < \text{NH}_2$ zunimmt. Der Einbau zweier Alkyl-substituierter Aminogruppen in einen ungesättigten 5-Ring führte zu noch stabileren Kationen. Beim Vergleich der so berechneten Stabilitäten mit Indizes zur π -Stabilisierung, wie die Elektronenpopulation im leeren Phosphor p-Orbital $n_\pi(\text{P})$ oder die Bindungsordnungen der PN-Bindungen, zeigte sich eine bemerkenswerte Anomalie: $n_\pi(\text{P})$ steigt in der Reihe $\text{CR}_3 < \text{OR} < \text{Cl} < \text{NR}_2 < \text{SR}$ an. Die freien Elektronenpaare eines S-Substituenten können folglich den Elektronenmangel am P-Atom durch Mesomerie besser ausgleichen als jene eines N-Substituenten^[60]. Der Vergleich der Stabilitäten Chalkogen-substituierter Carbeniumionen untereinander zeigte u.a.^[61], dass eine größere Ladungstrennung durch elektronegativere Substituenten (σ -Akzeptor-Eigenschaften) einen größeren Coulomb-Beitrag zur Bindungsenergie liefert und das Kation dadurch zusätzlich stabilisiert. Auch in Phospheniumionen leistet die Bindungsenergie des σ -Gerüsts neben der π -Delokalisierung einen Beitrag zur Gesamtstabilisierung. N-Substituenten stellen dabei den geeigneten Kompromiss dar zwischen hoher Elektronegativität und guten π -Donoreigenschaften (letztere verstärkt durch N-Alkylsubstituenten).

Die besondere Stabilität vor allem N-heterozyklischer Diaminophosphenium-Kationen mit N-Alkylsubstituenten konnte schon bald auch experimentell gezeigt werden. Die Konjugation beider freier Elektronenpaare an den N-Atomen mit dem Phosphor-p-Orbital schwächt die exozyklische PX-Bindung, da dieses p-Orbital Teil des antibindenden $\sigma^*(\text{PX})$ -Orbitals ist. Die Stabilisierung des Kations induziert eine Ladungsverschiebung in dieses Orbital und erhöht die negative Partialladung am X-Substituenten. Dies verstärkt das Gewicht der ionischen Grenzformel in Schema 1.16 (rechts) im Dissoziationsgleichgewicht. Im Falle von PH-substituierten Verbindungen wie **35** wirkt sich der Effekt in einer Umpolung der PH-Bindung aus (Schema 1.16 Mitte)^[49].



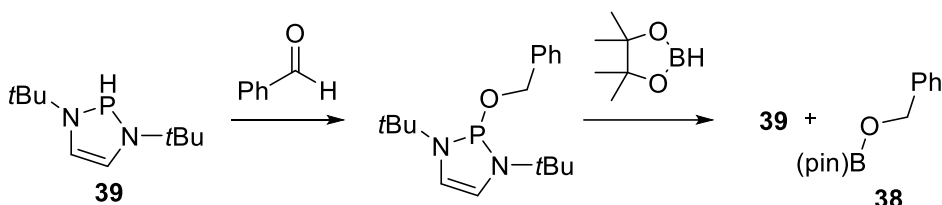
Schema 1.16: Umpolung der PH-Bindung in sekundären Diazaphospholenen (Mitte) und Verschiebung des Gleichgewichts zu Ionenpaaren von Halogenodiazaphospholenen (rechts) durch Hyperkonjugation (links).

Die hydridische Reaktivität konnte für **35** an mehreren Beispielen demonstriert werden (Schema 1.17).



Schema 1.17: Sekundäres Diazaphospholen **35** als Hydrid-Donor **37**

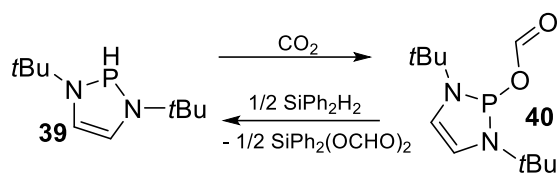
So reagiert das vorgestellte sekundäre DAP **35** mit einem ‚aziden‘ Metallhydrid wie $[\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}]$ unter H_2 -Entwicklung zum Phosphenium-Komplex **36**, der vor allem durch die guten π -Akzeptor Eigenschaften des Phosphenium-Liganden stabilisiert wird. Starke Säuren reagieren ebenfalls unter H_2 -Entwicklung zu Salzen mit den entsprechenden stabilen Anionen. Benzaldehyd reagiert regioselektiv unter Reduktion der CO-Doppelbindung und der Bildung der gezeigten Benzyloxy-Spezies **37**. Eine entsprechende Reaktivität konnte auch für α,β -ungesättigte Aldehyde, die unter 1,4-Hydrophosphinierung reagierten, sowie für Ketone, die erwartungsgemäß langsamer reagieren, gezeigt werden^[62]. Dass die Reduktion verschiedener Aldehyde und Ketone unter Bildung des Hydrophosphinierungsprodukts **38** auch katalytisch von DAPs vermittelt werden kann, konnten Kinjo et al. zeigen^[63] (Schema 1.18). Über einen viergliedrigen Übergangszustand wird der Organokatalysator **39** durch σ -Bindungsmetathese regeneriert.



Schema 1.18

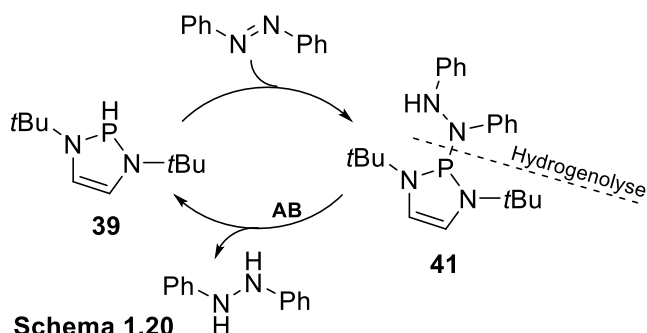
Sogar die Insertion von CO_2 in die P-H Bindung war mit **39** möglich^[64] (Schema 1.19). Das sekundäre DAP wurde durch Übertragung der Formiat-Gruppe aus dem Formylierungsprodukt **40** auf SiPh_2H_2 -

unter Bildung einer stabilen Si-O-Bindung als Triebkraft – regeneriert, so dass es in der Gesamtreaktion als Katalysator und nicht als stöchiometrisches Reagenz auftritt.



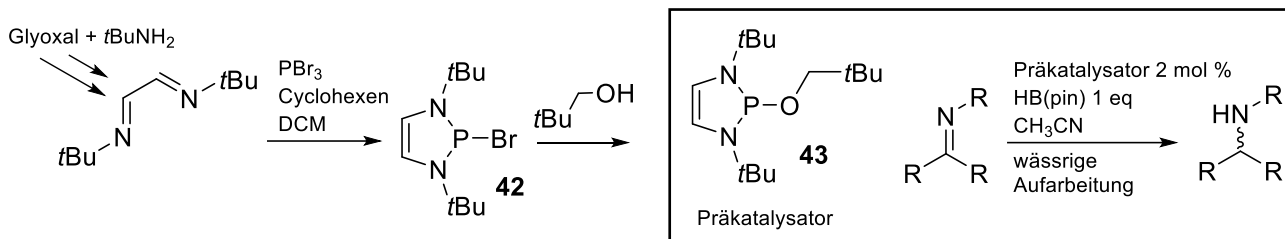
Schema 1.19

Ein erstes Beispiel dafür, dass sich DAPs auch für katalytische Reduktionen Stickstoff-haltiger Doppelbindungen zu Aminien eignen, wurde ebenfalls von Kinjo et al. vorgestellt^[65]. Das N-*t*Bu-substituierte sekundäre Diazaphospholen **39** addierte dabei zunächst an Azobenzol zum Phosphinohydrazin **41**, welches dann unter Freisetzung des Hydrogenierungsproduktes wieder mit **AB** zu **39** reaktiv gespalten wird (Schema 1.20).



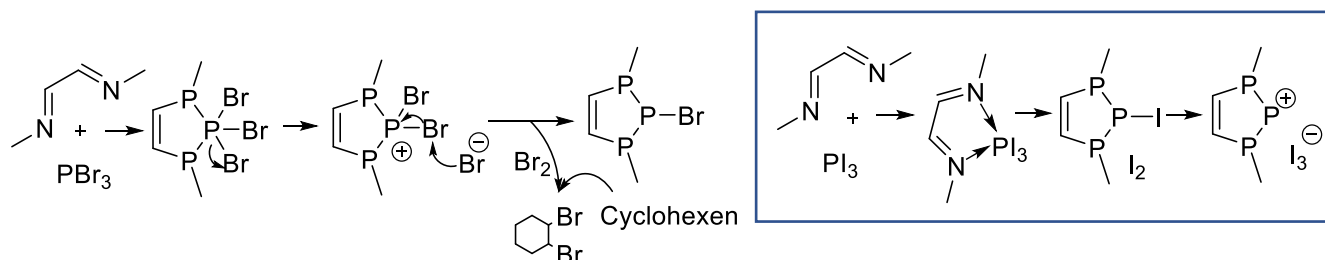
Schema 1.20

Bemerkenswert war hier auch, dass **39** im Vergleich zum gesättigten Diazaphospholidin katalytisch aktiver und dessen endozyklische PN-Bindungen inerte gegenüber nukleophilen oder elektrophilen Angriffen waren. Dies unterstreicht noch einmal die zusätzliche Stabilisierung durch Aromatizität. Ähnlich wie im Fall von Azobenzol verlaufen Reduktionen von Iminen, die für synthetische Anwendungen besonders interessant sind, da Amin-Funktionen in vielen Naturstoffen und Medikamenten vorkommen^[66]. Die intermediäre Bildung eines Alkoxy-substituierten Diazaphospholens im initialen Schritt der Hydrophosphonierung von Aldehyden und Ketonen (s.o.) veranlasste die Gruppe um Speed zu dem Versuch, für ihre Katalysen diese Spezies von vornherein als Präkatalysator einzusetzen, da sie als weniger luft- und hydrolyseempfindliche Feststoffe besser handhabbar sind (Schema 1.21)^[67].



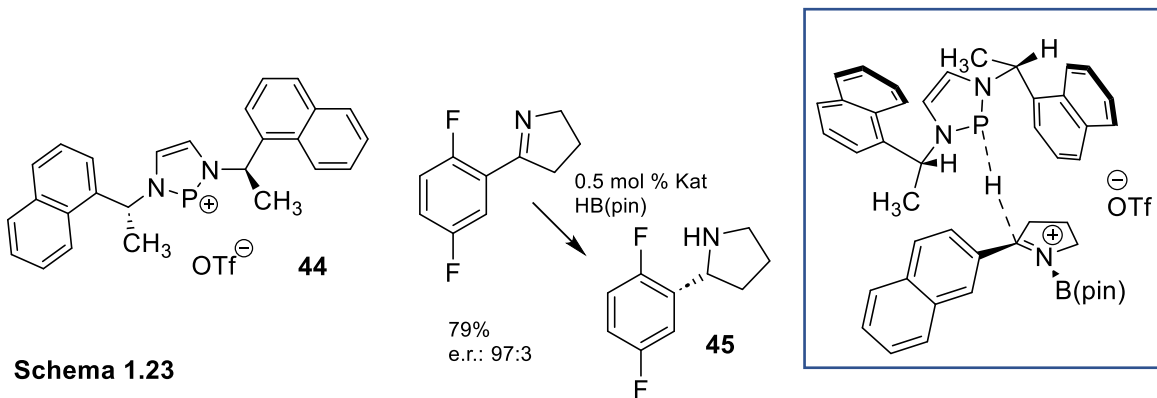
Scheme 1.21: Synthese des Diazaphospholens **42** nach Macdonald^[68], rechts: katalytische Reduktion von Iminen mit Pinakolboran

Die Synthese erfolgte nach Macdonald^[68] zum Br-substituierten Diazaphospholen **42** mit anschließender Alkohololyse mit Neopentylalkohol zum Präkatalysator **43**. PBr₃ reagiert in einer oxidativen [4+1]-Cycloaddition mit dem Diimin zu einer pentakoordinierten Phosphoran-Spezies (P(V)) (Schema 1.22, links), welche dann unter heterolytischer PBr-Bindungsspaltung ionisiert und nach einem nukleophilen Angriff von Br⁻ auf einen Br-Substituenten des Phosphonium-Ions zum Diazaphospholen reduziert wird. Gebildetes Br₂ wird von Cyclohexen abgefangen^[69]. Eine analoge Reaktion mit PI₃ (Kasten) führt zu einem Diimin-Komplex von PI₃ und nicht zu einer oxidativen Addition. Erst die Abspaltung von I₂ von diesem Komplex führt nach Reduktion zum analogen Iodo-Diazaphospholen, welches aber rasch weiter zum Triiodid ionisiert.



Scheme 1.22: links: Mechanismus der Reaktion eines Diazabutadiens mit PBr₃ nach Macdonalds, rechts: Reaktion eines Diazabutadiens mit PI₃ zum Diazaphospheniumtriiodid.

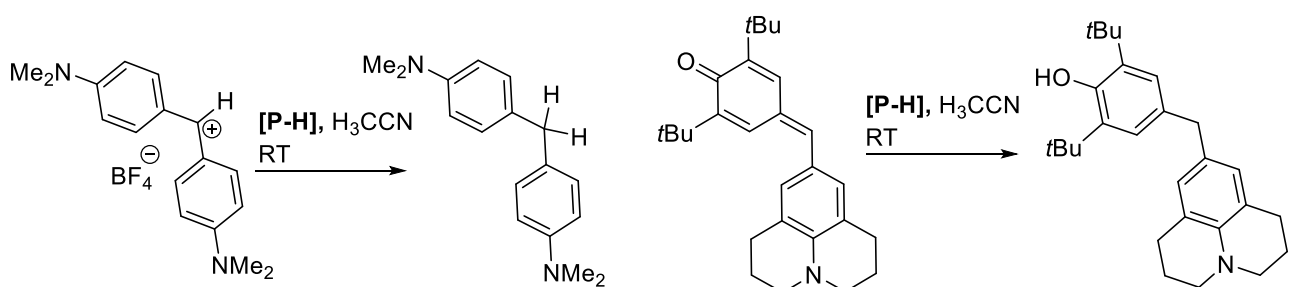
Die DAP-katalysierte Reduktion von Iminen^{[66][67]} toleriert auch funktionelle Gruppen wie Methoxy-, Alkenyl-, Alkynyl- und Pyridyl-Funktionen, was für metallbasierte Katalysatoren oft problematisch ist. Neben der CN-Bindung in Iminen konnten auch die polaren Doppelbindungen von α,β -ungesättigten Estern, Amiden, Ketonen und Aldehyden hydriert werden. Besonders vielversprechend und auch kommerziell interessant erwies sich der Einsatz chiraler DAP-Derivate für die asymmetrische Katalyse von zyklischen Iminen zu den entsprechenden sekundären Aminen (Schema 1.23). Dafür setzten Speed et al. das Triflat-Phosphenium-Salz **44** der chiralen DAP Spezies ein, welches sich bei niedrigen Temperaturen (für hohe Enantioselektivität) als reaktiver erwies^[70].



Schema 1.23

Das Imin bildet mit Pinacolboran einen Lewis-Säure-Base-Komplex, welcher aber nicht über Hydroborierung, sondern über Hydrid-Transfer auf den chiralen kationischen Katalysator weiterreagiert, der wiederum das Hydrid stereoselektiv Re-seitig auf die Doppelbindung des prochiralen Imin-Borenium Komplexes überträgt (Schema 1.23 Kasten). Das chirale Amin **45** stellt einen Baustein in der Synthese von Larotrectinib dar, einem Medikament, das für die Therapie von TRK-Fusionstumoren eingesetzt wird und konnte so stereoselektiv im Gramm-Maßstab dargestellt werden (Mitte Schema 1.23). Bisher wurde für diesen Syntheseschritt ein Iridium-Katalysator verwendet.

Vor allem die erstaunliche Reaktivität gegenüber α,β -ungesättigten Estern als schwache Elektrophile^[71] motivierte Cheng et al. zu einer eingehenderen, auch quantitativen Beschreibung der Struktur-Reaktivität-Beziehung in N-heterozyklischen Diaminophosphanen^[72]. Zu diesem Zweck wurden kinetische Studien durchgeführt mit dem Ziel, ihre H-Donor-Stärken zu quantifizieren. Dies geschah durch Bestimmung der Nukleophilie-Parameter N und der nukleophilspezifischen Sensibilitäts-Faktoren s_N nach der Mayr Gleichung $\log k_2 (20^\circ\text{C}) = s_N (N + E)$ ^[73]. E steht dabei für die bekannten Elektrophilie-Parameter von Substraten wie Benzhydrylium-Ionen (kationisch, Beispielreaktion Schema 1.24 links) und verschiedene Chinonmethide (neutral, Schema 1.24 rechts), die durch Hydridtransfer in neutrale bzw. anionische Diarylmethane überführt werden können.



Schema 1.24: links: stärkstes verwendetes Elektrophil ($E = -7.02$), rechts: schwächstes verwendetes Elektrophil ($E = -17.90$)

Wird $\log k_2$ (k_2 = Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung der Reaktionen in Schema 1.24) gegen

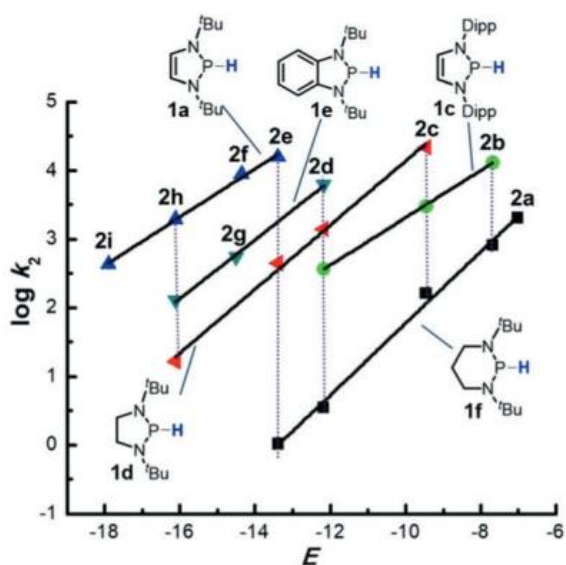
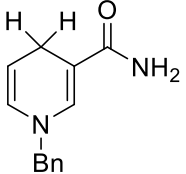
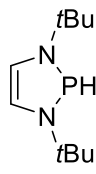


Abb. 1.1 Logarithmische Auftragung der Reaktionsraten 2. Ordnung k_2 gegen den Elektrophilie-Parameter E für verschiedene Elektrophile^[72]

die verschiedenen E -Werte der Reaktionspartner aufgetragen, so erhält man Geraden, aus deren Steigungen sich der Sensibilitäts-Faktor s_N des jeweiligen Nucleophils ergibt (Abb. 1.1). Am Schnittpunkt der Korrelationslinie eines Nucleophils mit der Horizontalen für $\log k_2 = 0$ ist der Nucleophilie-Parameter $N = -E$, also gleich dem negativen Elektrophilie-Parameter E eines (fiktiven) Elektrophils, das mit dem Nucleophil mit der Reaktionsrate $k = 1$ reagieren würde. E wird für das bis-(*p*-Methoxyphenyl)methyl-Kation als Referenz-Elektrophil auf 0 und s_N von 2-Methyl-1-Penten als (π -)Referenznucleophil auf 1 festgelegt. Die von

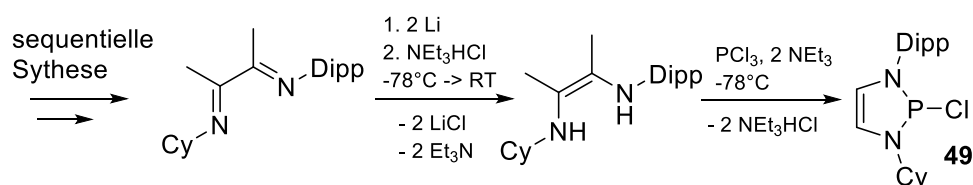
Cheng et al.^[72] bestimmten s_N -Werte der N-heterozyklischen Diaminophosphane waren alle im Vergleich mit bereits bekannten C-H, B-H, Si-H H-Donoren ($s_N > 0.6$) klein, was auf geringe Selektivität Elektrophilen gegenüber hindeutet. Die ermittelten N -Werte der DAP-Hydride waren dagegen alle außergewöhnlich hoch im Vergleich mit H-Donoren wie Dihydropyridinen, Metallhydriden und NaBH_4 (Schema 1.25). Das sekundäre Diazaphospholen **39** wies mit 25.54 den höchsten Wert auf, der bisher auf der Mayr-Skala gemessen wurde. Die „Superhydrid“-Eigenschaften von **39** sind umso interessanter, als dass es sich um eine einfach und kostengünstig herstellbare, gut in gängigen Solvenzien lösliche Substanz handelt.

Hydrid-Donor	46	47	48	39
N	9.80 ^[74]	8.00 ^[75]	14.74 ^[74]	25.54

	$\text{HRu}(\text{CO})_2\text{Cp}$	NaBH_4	
46	47	48	39

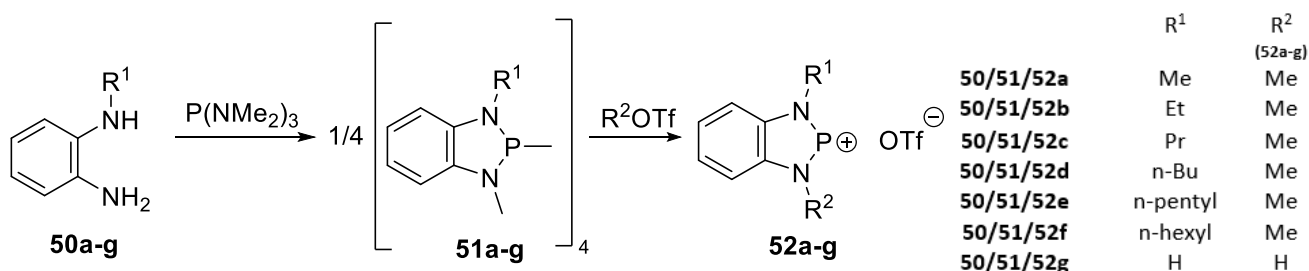
Schema 1.25 N -Werte bekannter Hydrid-Donoren (**46-48**) und **39**

Die Ergebnisse motivierten dazu, das Spektrum des Strukturmotivs stabiler, N-flankierter P-Heterozyklen noch zu erweitern. Besonders die Darstellung unsymmetrisch substituierter Vertreter dieser Molekülklasse mit unterschiedlichen N-Substituenten erschien interessant, gerade mit Blick auf ein ‚Feintuning‘ ihrer donierenden und dirigierenden Eigenschaften. DAPs werden in der Regel ausgehend von symmetrisch substituierten 1,2-Diimininen synthetisiert, denn eine selektive Darstellung unsymmetrisch substituierter Vertreter durch sequenzielle Kondensation gestaltet sich schwierig^[76]. Erfolgreiche Beispiele für derartige Reaktionen beschränken sich auf sequenzielle Umsetzungen von Diacetyl mit zwei unterschiedlichen sterisch anspruchsvollen Anilinderivaten^[77] oder der ebenfalls sequentiellen Kupplung mit 2,6-Diisopropylanilin und Cycloheylamin zu einem N-Alkyl-N'-Aryl-Diimin, das auch in ein entsprechendes Chloro-DAP **49** überführt werden konnte^[78] (Schema 1.26).



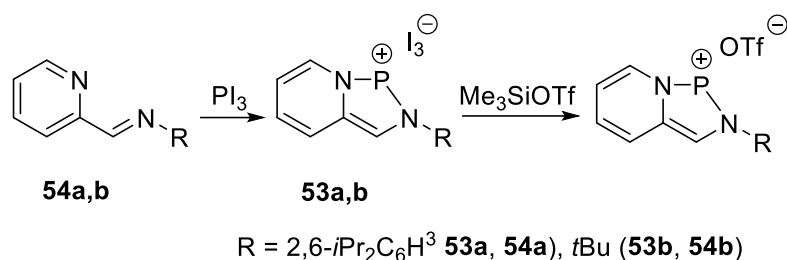
Schema 1.26: Synthese unsymmetrisch substituierter Diazaphospholene

Eine anderer Syntheseansatz beruhte auf Vorarbeiten von Malavaud et al.^{[79][80]}. Die N-Alkyl(N-H)-*o*-Phenylendiamine **50a-g** oligomerisierten nach Kondensation mit Tris(dimethylamino)phosphan zu den Cyclotetraphosphazenen **51a-g**, welche durch Protonierung oder Alkylierung mit Trifluormethansulfonsäure oder deren Alkylestern in monomere, symmetrische oder unsymmetrische Benzodiazaphospholeniumionen **52a-g** aufgespalten werden konnten^[78] (Schema 1.27).



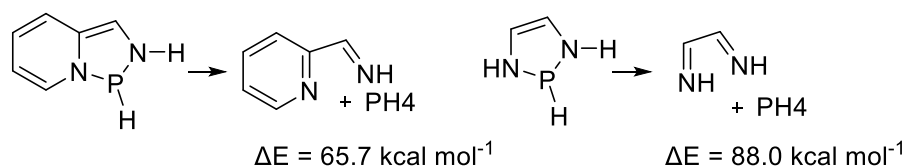
Schema 1.27

Ein weiterer Typ unsymmetrisch substituierter Diazaphosphoniumionen sind Pyrido-anellierte Diazaphosphoniumionen **53a,b**^[81]. Sie wurden aus den 2-Carbiminopyridinen **54a,b** mit P1₃ in einer analogen Cycloaddition wie in Lit^[69] dargestellt (Schema 1.28).



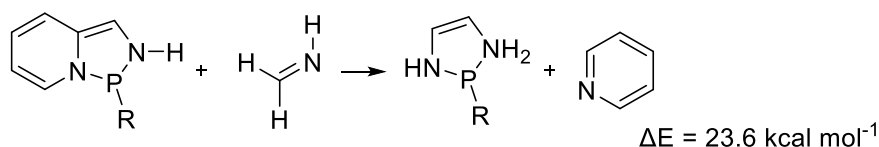
Schema 1.28: Darstellung Pyrido-anellierter Diazaphosphenium-Salze

Diskutiert wurde, ob dieser Verbindungstyp ein Syntheseäquivalent für Phosphinidene darstellt^[82], da er als formales Produkt einer [4+1]-Cycloaddition eines Phosphinidens an ein Diimin aufgefasst werden kann. Die Rückbildung des Phosphinidens durch Retro-[1+4]-Cycloaddition hat dann eine umso höhere Triebkraft je besser die elektronendefiziente „Abgangsgruppe“ und der „Ligand“ stabilisiert sind. Während P-substituierte Pyrido-anellierte DAPs praktisch keine Aromatizität aufweisen, bildet sich nach Rückreaktion die Aromatizität des Pyridin-Rings zurück (Schema 1.29 links)^[81]. Dies zeigt sich in den berechneten Reaktionsenergiewerten für die Dissoziationsreaktionen des pyrido-anellierten DAPs und des einfachen DAPs (Schema 1.29 rechts).



Schema 1.29: Reaktionsenergien der Retro-[1+4]-Cycloadditionen von Pyrido-anellierten sekundären Diazaphospholenen und monozyklischen Diazaphospholenen

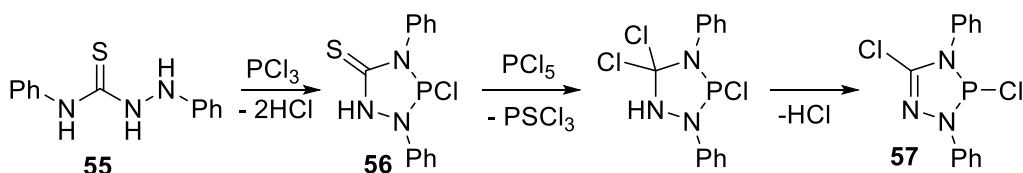
Der Unterschied beider Werte von 22.3 kcal mol⁻¹ entspricht ungefähr der berechneten Reaktionsenergie der isodesmischen Reaktion in Schema 1.30. Diese besteht im Wesentlichen aus der Resonanzstabilisierungsenergie von Pyridin^[83] vermindert um den Energieunterschied beider DAP-Typen, wobei das pyrido-anellierte DAP aufgrund begrenzter Aromatizität im 6-Ring etwas stabiler ist.



Schema 1.30

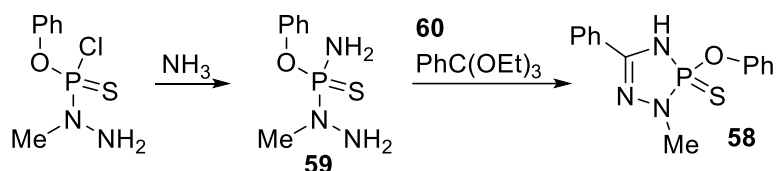
Die Synthesen dieser Art asymmetrischer DAPs gingen allerdings alle von 2-Pyridincarbaldehyd und dessen Kondensation mit verschiedenen Aminen aus und erlaubten nur eine Variation des Substituenten an einem der beiden N-Atome. Als ein möglicher Weg, asymmetrisch substituierte Diaza-Phospha-Heterozyklen mit einer Doppelbindung modular aufzubauen werden 1,2,4,3-

Triazaphospholene (TAPs) angesehen, die isoelektronische Analoga der DAPs darstellen^[45]. Bis vor einigen Jahren waren nur wenige TAPs bekannt^{[84][85]}. 1970 wurde die Reaktion von Diphenylsemithiocarbazid **55** mit PCl_3 zu einem 5-gliedrigen Ring **56** berichtet^[86] (Schema 1.31). Nach weiterer Umsetzung mit PCl_5 und HCl-Eliminierung konnte auch das 1,2,4,3-Triazaphospholen **57** als erstes seiner Art isoliert und charakterisiert werden.



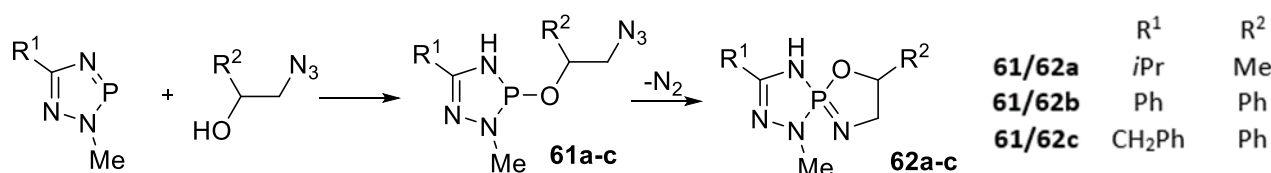
Schema 1.31

Obwohl es kein trivalentes P-Atom enthält, soll als frühes Beispiel das 1977 beschriebene 1,2,4,3-Triazaphospholensulfid **58** von Majoral et al.^[87] erwähnt werden, da der Reaktionsweg hier besonders ist: Der Heterozyklus wurde ausgehend vom Amidothiophosphorylhydrazin **59** durch Kondensation mit dem Orthoester **60** gebildet und nicht wie meistens durch Einführung der P-Funktionalität (Schema 1.32). Alle folgenden Darstellungen sollen sich jedoch auf 1,2,4,3-TAPs mit trivalentem P-Atom beschränken.



Schema 1.32

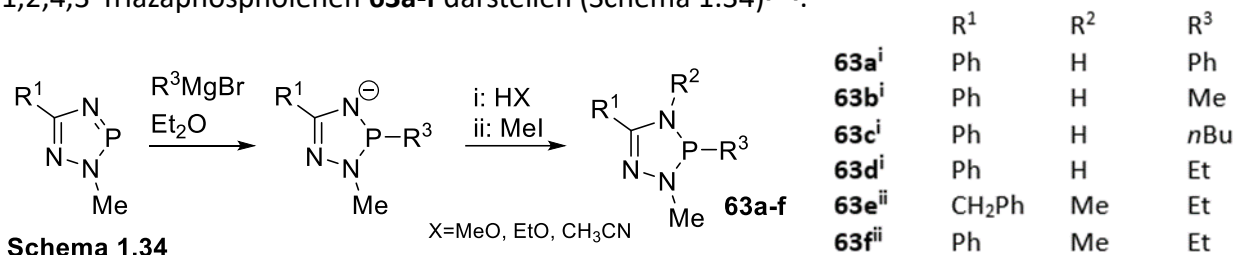
Von Marre et al.^[88] wurden etwa die 1,2,4,3-Triazaphospholene **61a-c** beschrieben (Schema 1.33), die als Zwischenprodukte bei der Reaktion von entsprechenden Azidoalkoholen mit Triazaphospholen zu den Imino-Spirophosphanen **62a-c** auftraten.



Schema 1.33

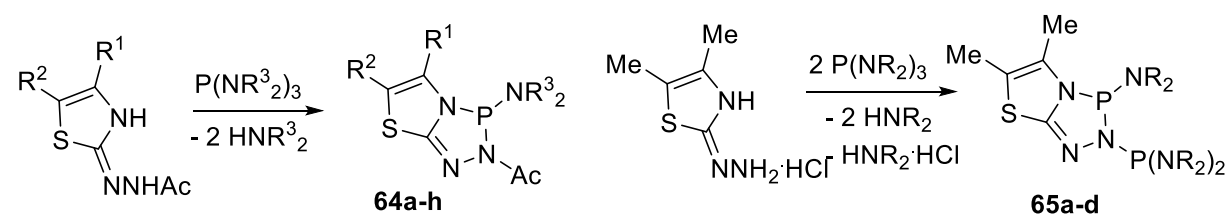
Durch Alkylierung von 2,5-substituierten 1,2,4,3-Triazaphospholen mit Grignard-Reagenzien am P-Atom konnten Haddad et al. nach Abfangen der intermediären anionischen Spezies (nur eine

mesomere Grenzformel dargestellt) mit Methyljodid oder Brønsted-Säuren eine Reihe von neuen 1,2,4,3-Triazaphospholenen **63a-f** darstellen (Schema 1.34)^[89].



Schema 1.34

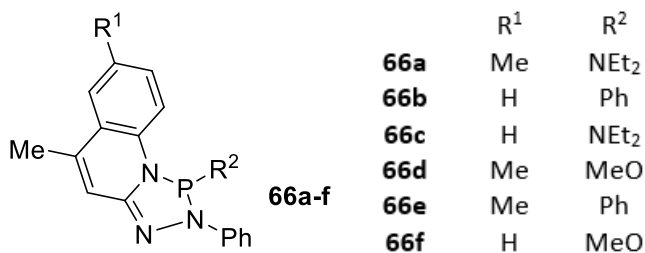
Anellierte 1,2,4,3-Triazaphospholene wurden erstmals von Zhang und Xu 1988 vorgestellt. Die Synthese zu den Produkten **64a-h** mit Acyl-Substituenten erfolgte durch Kondensation von *N*²-Aceto-2-Hyrazinthiazolen mit verschiedenen Tris(dialkylamino)phosphanen^[90] (Schema 1.35). Kondensationen mit den Hydrochloriden von 4,5-Dimethyl-2-Hyrazinthiazolen lieferten die Produkte **65a-d**, die jedoch instabiler waren, was auf die donierende Eigenschaft der P(NR₂)₂-Gruppe zurückgeführt wurde.



	R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²	R ³		R
64a	Me	Me	Me	64e	Ph	H	Me	65a	Me
64b	Me	Me	Et	64f	Ph	H	Et	65b	Et
64c	Me	Me	<i>n</i> Pr	64g	Ph	H	<i>n</i> Pr	65c	<i>n</i> Pr
64d	Me	Me	<i>n</i> Bu	64h	Ph	H	<i>n</i> Bu	65d	<i>n</i> Bu

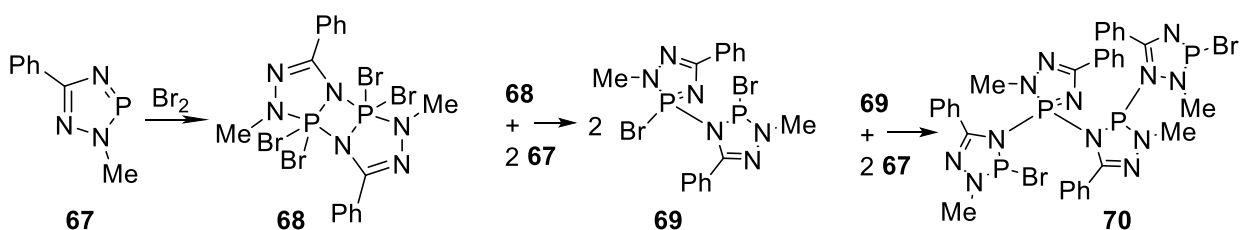
Schema 1.35

Ein weiteres Beispiel für anellierte 1,2,4,3-Triazaphospholene ist von der Gruppe um Yanilikin aus dem Jahr 1999 bekannt^[91]. Die vorgestellten 1,2-Dihydro-1,2,4,3-Triazaphosphol[4,5-a]Chinoline **66a-f** wurden aus entsprechenden 2-Phenylhydrazinochinolinen und den Phosphinoaminen (Et₂N)₃P, MeOP(NMe₂)₂ und PhP(NEt₂)₂ in Kondensationsreaktionen gewonnen^{[92][93]}. Sie wurden als organische Elektronenvermittler bei der elektrochemischen Reduktion von 1,1-Dichloro-2-Methoxycarbonyl-2-Methylcyclopropan diskutiert und getestet. Diese Verbindungen stellen die ersten pyrido-anellierten 1,2,4,3-Triazaphospholene dar, dem Verbindungstyp, der auch Gegenstand dieser Arbeit ist (Schema 1.36).



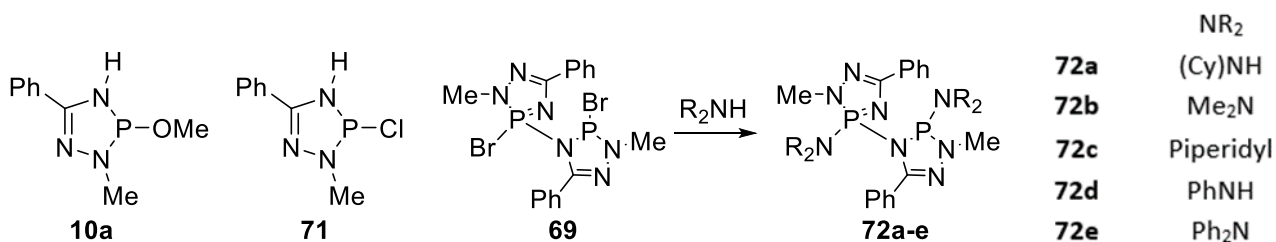
Schema 1.36

Neben anellierten 1,2,4,3-Triazaphospholenen sind auch Oligozyklen dieses Verbindungstyps bekannt. Schmidpeter et al. fanden heraus, dass 2-Methyl-5-Phenyl-1,2,4,3-Triazaphosphol **67** mit Brom ein Dimer bildet **68**^[94], welches mit zwei weiteren Äquivalenten **67** zum Bis-Heterozyklus **69** reagiert (Schema 1.37). Bei diesem liegt das P-Atom des einen Rings trivalent und dreifach koordiniert ($\lambda^3\sigma^3\text{P}$), das am anderen Ring pentavalent und vierfach koordiniert ($\lambda^5\sigma^4\text{P}$) vor^[95]. Bei weiterer Zugabe von **67** bilden sich verschiedene Oligomere im Gleichgewicht, zwei weitere Triazaphosphol-Moleküle können etwa in die beiden P-Br-Bindungen von **69** inserieren und das Tetramer **70** bilden.



Schema 1.37

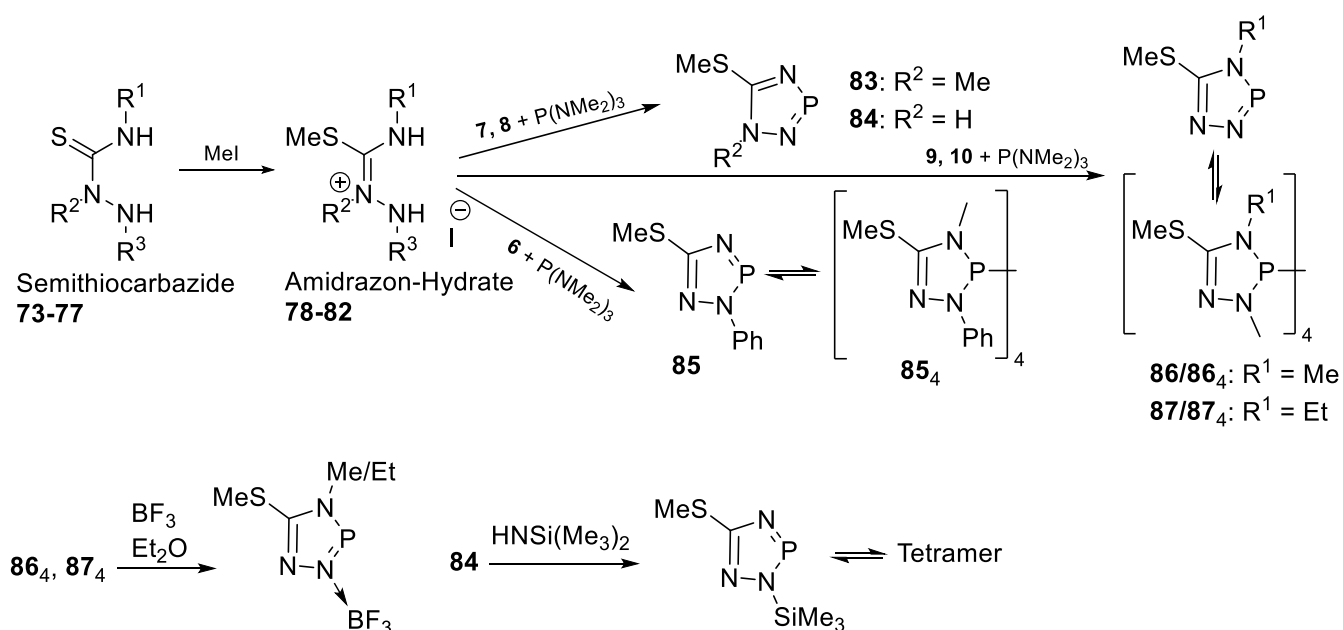
Methanolyse eines Reaktionsgemisches in Gegenwart von Et₃N, in dem Br₂ und **67** im Verhältnis 1:2 vorliegen, lieferte das bereits bekannte Additionsprodukt **10a** (siehe Schema 1.3) und sein Oxid^[4], wobei schon etwas vorher die analoge Addition von HCl an **67** zum Chloro-Triazaphospholen **71** beschrieben wurde^[96] (Schema 1.38). Ebenso gelang bei Verbindung **69** die Darstellung der Amino-Derivate **72a-e** durch sekundäre oder primäre Amine^[95].



Schema 1.38

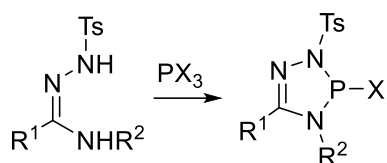
In einer Arbeit von Rodi et al.^[97] wurde von Semithiocarbaziden (**73-77**) ausgegangen, die durch Methylierung in die Iodohydrate der entsprechenden Amidrazone (**78-82**) überführt wurden

(Schema 1.39). Kondensation mit $P(NMe_2)_3$ führte dann, abhängig vom Substitutionsmuster, entweder zum stabilen Triazaphosphol, wenn entweder nur die Position 1 (R^2) des gebildeten Heterozyklus einen C-Substituenten trägt oder keines der N-Atome (**83** und **84**). Ist nur die Position 2 (**85**: $R^3 = Ph$) besetzt, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Triazaphosphol und seinem Tetramer ein, welches temperaturabhängig ist. Ebenfalls ein Gleichgewicht zwischen Monomer und Tetramer stellt sich ein, wenn nur die Position 4 (R^1) einen C-Substituenten trägt (**86** und **87**). Die Tetramere enthalten das Strukturmotiv von 1,2,4,3-Triazaphospholenen und stellen im Prinzip verbrückte Vertreter dieses Verbindungstyps dar. Sie können im Fall von **86**₄ und **87**₄ durch Zugabe einer Lewis-Säure gespalten werden. Das *N*-unsubstituierte Triazaphosphol **84** kann durch Zugabe eines Silylierungsreagenz an der Position 2 silyliert werden, worauf sich wie bei **85** auch das Tetramer im



Schema 1.39: Übersicht zur Synthese verschieden substituierter 5-Methylthio-1,2,4,3-Triazaphosphole bzw. ihrer Tetramere nach Rodi et al.

Eine Reihe von neuen 1,2,4,3-Triazaphospholenen **88a/b** und **89a-i** wurde 2006 von Kossentini et al. und Al Mosbah et al. vorgestellt (Schema 1.40). Alle Synthesen basieren auf substituierten Amidrazonen, welche an den terminalen N-Positionen substituiert sind und mit PCl_3 ^[98] oder $P(NMe_2)_3$ ^[99] in einer Kondensationsreaktion umgesetzt werden.

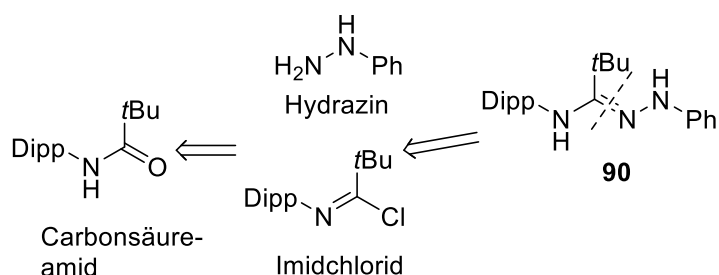


88a/88b: X = Cl
89a-i: X = NMe₂

	R ¹	R ²		R ¹	R ²
88a	Me	Cy	89e	Me	CH ₂ -1-furanyl
88b	Et	<i>i</i> Pr	89f	Et	CH ₂ Ph
89a	Me	CH ₂ Ph	89g	Et	<i>sek</i> Bu
89b	Me	<i>sek</i> Bu	89h	Et	Cy
89c	Me	<i>i</i> Bu	89i	Et	CH ₂ -1-furanyl
89d	Me	Cy			

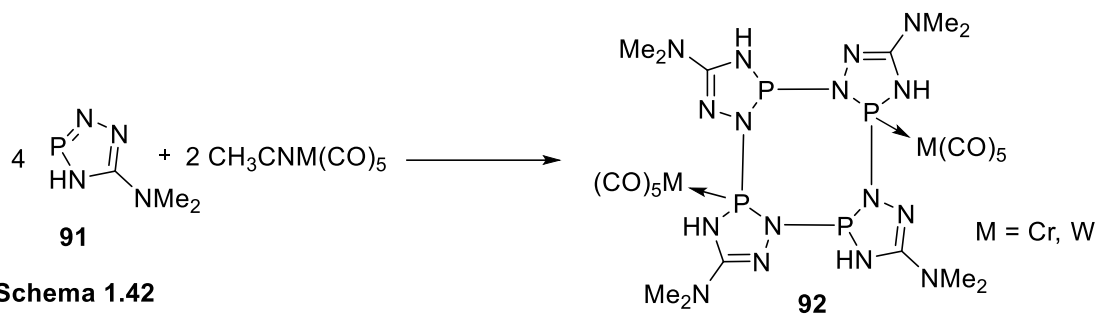
Schema 1.40

Für Amidrazone, welche üblicherweise die direkte Vorstufe für die Synthese von 1,2,4,3-TAPs sind, finden sich in der Literatur eine Reihe von Synthesemöglichkeiten mit modular variablen Substitutionsmustern^[100]. Beispielhaft soll hier die Synthese des sterisch anspruchsvollen Amidrazons **90**^{[46][101][102]} gezeigt werden (Schema 1.41), welches von der Gruppe um Speed (siehe unten) verwendet wurde. Es kann *in situ* durch Kondensation von Phenylhydrazin mit dem entsprechend substituierten Imidchlorid generiert werden (Letztes kann wiederum ausgehend vom entsprechenden Carbonsäureamid dargestellt werden).

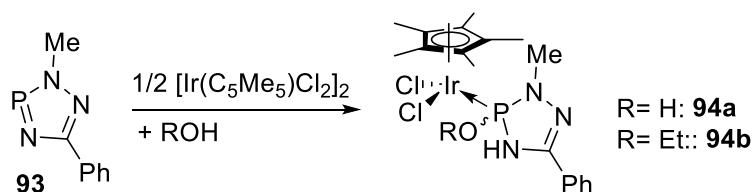


Schema 1.41: Darstellung von Amidrazonen am Beispiel von **90**^[46]

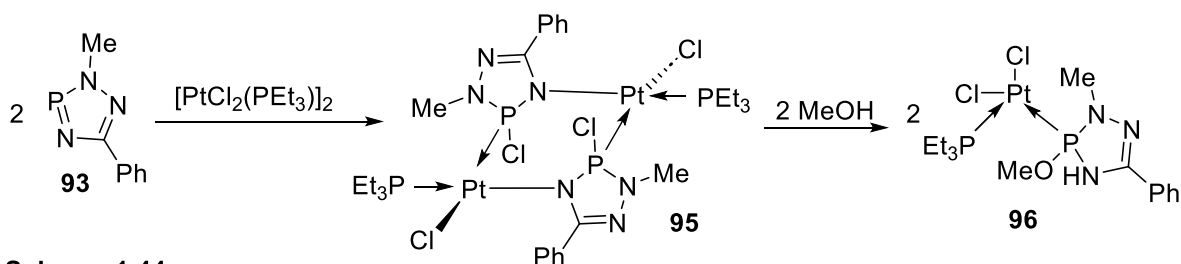
Beispiele für 1,2,4,3-Triazaphospholenkomplexe sind in der Literatur nur wenige bekannt. Alle bisherigen Synthesen, die Verbindungen mit diesem Strukturmotiv lieferten, hatten ursprünglich zum Ziel, die Koordinationschemie entsprechenden Triazaphosphole zu untersuchen. So konnten Schmidpeter et al. 1981 zeigen, dass das 1,2,4,3-Triazaphosphol **91** nicht wie erwartet in einer 1:1 Reaktion mit dem Mono(acetonitril)pentacarbonyl Komplex von Wolfram und Chrom zum trigonal koordinierten Komplex reagierte, sondern sich das Tetramer **92** bildete, welches zwei Einheiten M(CO)₅ komplexierte und in dem das P-Atom eine tetraedrische Koordinationsumgebung annimmt (Schema 1.42).



Beim Versuch, Ir(III)-Komplexe von 1,2,4,3-Trizaphospholen und Ru(II)-Komplexe von 1,2,3-Diazaphospholen darzustellen, stellten Köhler et al. fest, dass sich statt der Komplexe mit dem intakten Azaphosphol-Liganden **93** (Syntheseweg in Tab. 1.1, **2B**, a) dessen 1,2-Addukte mit Wasser und Ethanol **94a** und **94b** bildeten, was auf entsprechende Verunreinigungen im Lösungsmittel zurückgeführt wurde (Schema 1.43)^[103].

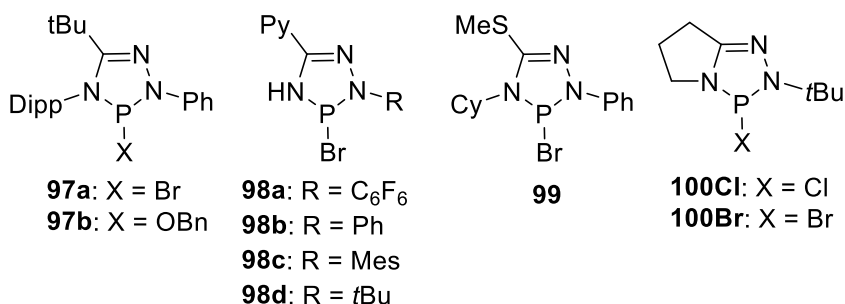


Alkoholyse wurde auch bei einem Pt-Komplex von **93** durch Kraaijkamp et al. beobachtet^[104], wobei zunächst, nicht wie erwartet, durch einfache Substitution eines PEt_3 -Liganden ein planarer mononuklearer Pt-Komplex entsteht, sondern der binukleare Komplex **95**^[105], welcher formal ebenfalls schon einen TAP-Komplex darstellt. Dieser reagiert dann mit Methanol zum Methoxy-TAP-Komplex **96** (Schema 1.44).



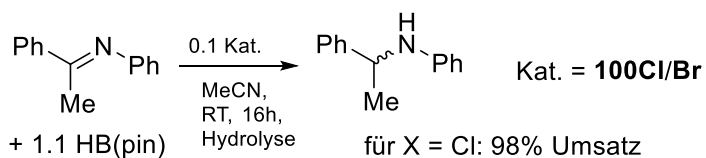
Ähnlich der schon bekannten Reaktivität der DAPs (Schema 1.18) fanden Tien et al. heraus, dass TAPs die reduktive Hydroborierung verschiedener Imine mit Pinakolboran katalysieren^[46]. Dazu wurde zunächst eine kleine Bibliothek neuer TAPs dargestellt (Schema 1.45), wobei für die Synthese von **97a** und **97b** das Amidrazon **90** (Schema 1.41) verwendet wurde. Diese verlief ähnlich zur Vorschrift

von Macdonald et al.^[68] wie in Schema 1.22 erklärt, wobei hier NEt_3 als Bromfänger eingesetzt wurde.



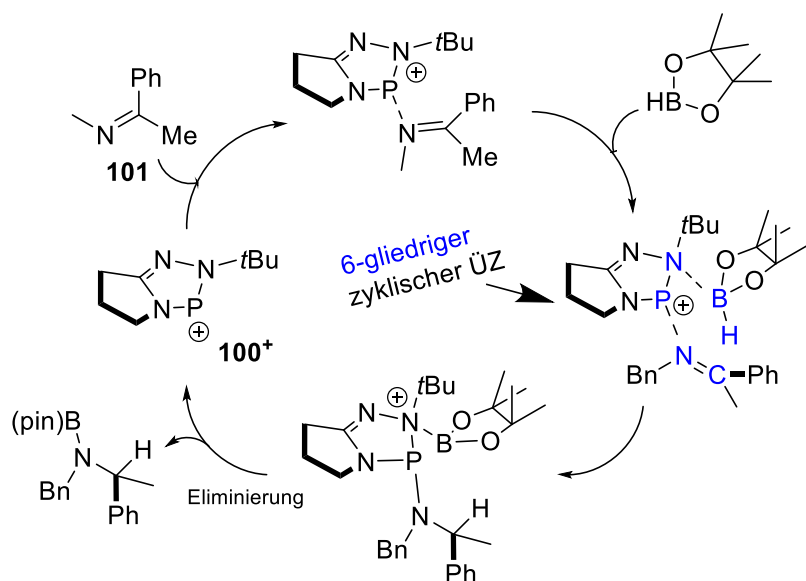
Schema 1.45: Von Tien et al. dargestellte neue 1,2,4,3-TAPs

Besonders erfolgreich waren die Katalyseversuche mit den bicyklischen, elektronenreichen und einfach herstellbaren TAPs **100Cl/Br**^[46] (Schema 1.46).



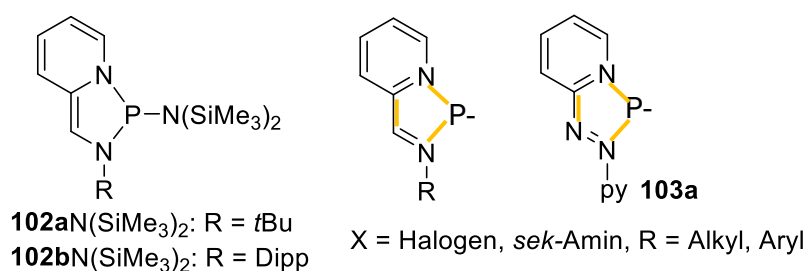
Schema 1.46

Im Unterschied zu DAP-basierten Katalysen (Schema 1.18) war im ^{31}P -Spektrum der Reaktionsmischungen NMR-spektroskopisch keine Bildung PH-substituierter TAPs nachweisbar, dafür aber erschienen die Protonensignale des Imins **101** tieffeldverschoben (Reaktionszyklus Schema 1.47). Dies wurde so interpretiert, dass dieses ein Phosphenium-Kation **100⁺** komplexiert und die Hydridübertragung erst durch Pinakolboran als terminales Reduktionsmittel über einen 6-gliedrigen Übergangszustand erfolgt (beteiligte Atome in blau).



Schema 1.47: Reaktionszyklus der katalytischen Reduktion des Imins **101** durch Pinakolboran mit 1,2,4,3-Triazaphospholenium-Kation **100⁺**.

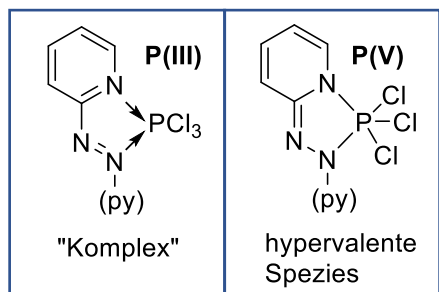
Neben der Arbeit von Yanilikin (s.o.) aus dem Jahr 1999 gibt es mit einer Veröffentlichung von Kornev et al. im Jahr 2018 nur noch ein weiteres Beispiel für pyrido-anellierte TAPs^[106] (PTAPs). Während die zu diesen Derivaten isoelektronischen DAPs **102a/b**N(SiMe₃)₂^[81] (Schema 1.48 links), welche sich aus den in Schema 1.28 gezeigten Phospheniumionen ableiten, formal als [4+1]-Cycloadditionsprodukte des Phosphinidens P-N(SiMe₃)₂ an die entsprechenden Iminopyridine aufgefasst werden können, leiten sich jene PTAPs analog von 2,2'-Azobispyridin (**103a**, abpy, zur Benennung siehe Diskussionsteil) ab (Schema 1.48 rechts). Die Bildung der neuen Bindungen (in orange) geht in beiden Fällen mit der Aufhebung der Aromatizität des Pyridinrings einher.



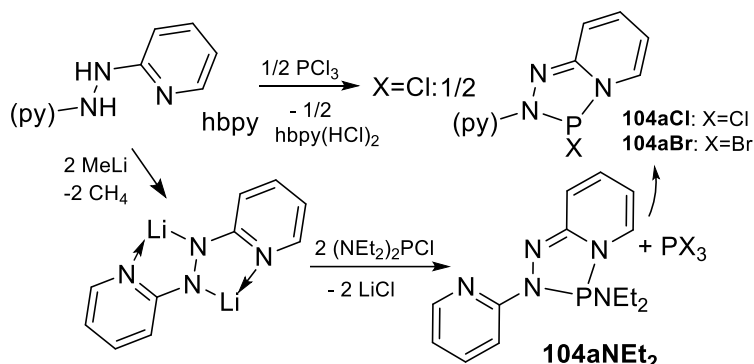
Schema 1.48 links: pyrido-anellierte DAPs, rechts: Iminopyridine und abpy (**103a**) als aromatische Diene (neu gebildete Bindungen in orange)

Ausgangspunkt der Arbeit von Kornev war die Frage, ob das durch Reaktion von abpy mit PCl₃ erhaltene 1:1-Addukt als Imin-Komplex oder unter oxidativer Addition gebildetes Phosphoran (Kasten in Schema 1.49) zu beschreiben ist. Das erhaltene Produkt konnte nicht eindeutig identifiziert werden, allerdings belegt die bei der Methanolyse beobachtete Bildung von 2,2'-Hydrazo-bispyridin (hbpy), dass abpy in der Reaktion reduziert wurde. hbpy reagiert unter

Cyclokondensation entweder direkt zu **104aCl** (Schema 1.49) oder nach Lithiierung und Cyclokondensation mit $\text{PCl}(\text{NEt}_2)_2$ erst zum Amino-PTAP **104aNEt₂**, welches dann mit PCl_3 oder auch PBr_3 zu den Halogen-substituierten PTAPs **104aCl** und **104aBr** umgesetzt werden kann.



Schema 1.49



Bei Betrachtung der Kristallstrukturen fiel den Autoren auf, dass der anellierte Pyridin-Ring durch die Aufhebung seiner Aromatizität deutlich alternierende Bindungen aufweist. Ebenso spiegeln die Bindungslängen im Fünfring ihren jeweiligen Einfach- oder Doppelbindungscharakter im neu gebildeten Heterozyklus wieder (Tab. 1.4). Auffallend ist, dass die N-P-Einfachbindungen in **104aNEt₂** deutlich schwächer sind als in **104aCl/Br**. Dies ist auf die Hyperkonjugation des freien Elektronenpaars am N-Substituenten mit dem P-N-antibindenden σ^* -Orbital zurückzuführen.

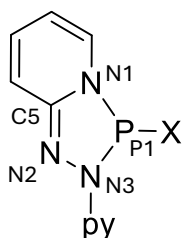


Tabelle 1.4: Bindungslängen in den PTAPs **104Cl**, **104Br** und **104NEt₂** von Kornev et al. (in Å)

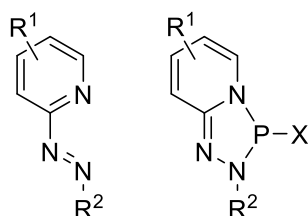
	P-X	P1-N1	P1-N3	N1-C5	C5-N2	N2-N3
104aCl	2.2247(3)	1.7056(8)	1.6839(8)	1.3992(11)	1.3058(12)	1.3986(11)
104aBr	2.4441(4)	1.703(2)	1.684(2)	1.399(2)	1.310(2)	1.393(2)
104aNEt₂	1.656(2)	1.758(2)	1.739(2)	1.396(2)	1.298(2)	1.412(2)

2. Zielsetzung

Nachteilig bei der von Kornev et al.^[106] vorgestellten Synthese war ihre Mehrstufigkeit (von abpy ausgehend), die schwierige Abtrennung von Hydrochlorid-Salzen als Nebenprodukte und, dass sie keinerlei Substituenten-Variabilität, geschweige denn einen modularen Aufbau von Zielverbindungen zuließ. Außerdem waren die erhaltenen Produkte nur schwer in gängigen Lösungsmitteln löslich, was auch ihre Charakterisierung behinderte. Wie bereits gezeigt, können pyrido-anellierte DAPs auch *in einem Schritt* salzfrei dargestellt werden, wenn bei der [1+4]-Cycloaddition von Iminopyridinen schwere Homologen von Phosphortrihalogeniden PX_3 ($X = Br, I$) gewählt werden^{[69][107]}. Diese sind sterisch anspruchsvoller und begünstigen die reduktive Eliminierung von X_2 aus dem initial gebildeten Halogeno-Phosphoran.

Es sollte nun zunächst der Versuch unternommen werden, die synthetisch einfache und in Schema 1.22 erläuterte Methode von Macdonald^[68] auch auf 2,2'-Azopyridin anzuwenden, um in einem Schritt zum entsprechenden Bromo-PTAP zu gelangen. Die salzfreie Reaktionsführung unter Verwendung von Cyclohexen als Bromfänger, und damit die Entstehung eines einfach zu entfernenden Nebenprodukts, sollte es erlauben, neue PTAPs in hoher Ausbeute darzustellen. Ein Bromid-Substituent am P-Atom lässt darüber hinaus erwarten, einfach substituierbar zu sein.

Eine weitere Zielsetzung der Arbeit ist die Synthese einer Bibliothek neuer substituierter 2-Azopyridine, um sowohl die elektronischen als auch sterischen Eigenschaften der daraus generierten neuen PTAPs zu variieren (Schema 2.1, links). Möglichkeiten zur Derivatisierung bestehen durch Substituenten-Variation im Pyridyl-Ring oder am terminalen N-Atom der NN-Bindung. Die synthetische Erschließung neuer Derivate dieses Verbindungstyps ist insbesondere unter dem Aspekt wünschenswert, die Zielverbindungen in gängigen organischen Lösungsmitteln besser löslich zu machen.



Schema 2.1

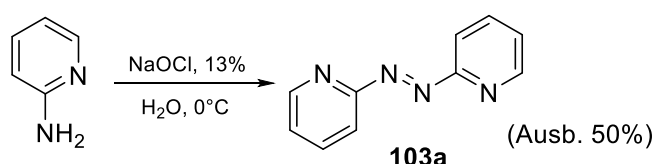
Weiterhin sind noch keine Beispiele für Metall-Komplexe dieses Verbindungstyps bekannt (siehe Einleitung). Insbesondere Komplexe, in denen formal Diazaphosphenium-Kationen als Liganden

auftreten, stoßen weiterhin auf großes Interesse, da sie teilweise katalytische Eigenschaften haben^{[108][109]}, und es ist daher naheliegend, den Versuch zu unternehmen, auch ihre 1,2,4,3-Triazaphosphenium (PTAP)-Analoge zugänglich zu machen.

3. Ergebnisse und Diskussion

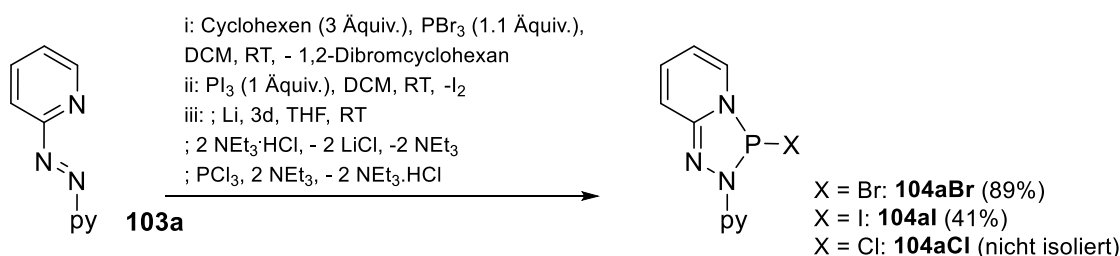
3.1 2,2'-Azobispyridin als PTAP-Grundbaustein

Die Arbeiten von Kornev et al.^[106] belegen, dass Pyrido-anellierte 1,2,4,3-Triazaphospholene (PTAPs) prinzipiell aus 2-Azopyridinen zugänglich sind, diese aber aufgrund der schon in Kap. 1 diskutierten Einschränkungen präparativ nur von begrenztem Wert sind. Zur Überprüfung der Hypothese, dass P-Bromo- und P-Iodo-PTAPs in Analogie zu Pyrido-DAPs (PDAPs) durch Cycloaddition von PX_3 ($X = Br, I$) an Azopyridine zugänglich sein sollten (siehe Kap. 2), wurden zunächst Reaktionen der Trihalogenphosphane mit Azobispyridin (abpy, **103a**, Benennung der Azopyridine siehe Kap. 3.2) untersucht. Dieses wurde nach einer Vorschrift von Clayman durch oxidative Kupplung von 2-Aminopyridin dargestellt^[110] und säulenchromatographisch gereinigt (Schema 3.1).



Schema 3.1: Darstellung von **103a** nach Lit^[110]

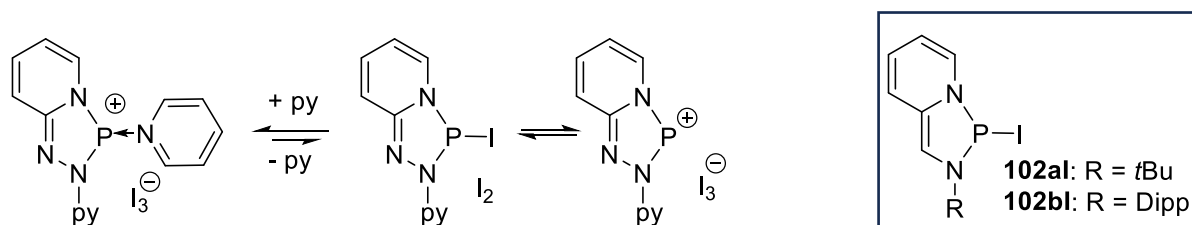
Der gereinigte rote Feststoff wurde in Analogie zur DAP-Synthese nach Macdonald^[68] mit Cyclohexen und PBr_3 umgesetzt. In einem nach 12 h aufgenommenen $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung trat neben Signalen von nicht umgesetztem PBr_3 und einer kleinen Menge eines durch Hydrolyse entstandenen Nebenprodukts ein Signal bei 135.6 ppm auf, das dem Cycloadditionsprodukt **104aBr** (Schema 3.2) zugeordnet wurde. Dieses konnte nach Waschen mit Pentan isoliert und durch Elementaranalyse charakterisiert werden. Dasselbe Produkt war bereits von Kornev et al.^[106] in einer 3-stufigen Synthese mit ca. 45% Gesamtausbeute hergestellt und kristallographisch charakterisiert worden.



Schema 3.2: Darstellung von **104aBr** (i^{nach [68]}) und **104aI** (ii) und **104aCl** (iii^{nach [111]})

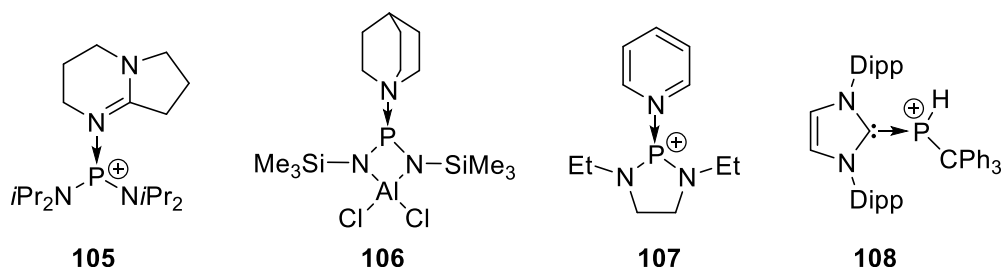
Ebenso konnte **104aI** durch Reaktion von **103a** mit PI_3 erhalten und nach Entfernen des Lösungsmittels, Waschen mit Pentan und Umkristallisation aus Pyridin als kristalliner, roter Feststoff

isoliert werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des reinen Produkts zeigt eine starke Lösungsmittel-Abhängigkeit und erscheint als Singulett bei 139.1 ppm in Pyridin und bei 161.1 ppm in THF. Beide chemischen Verschiebungen unterscheiden sich von dem in der DCM-Reaktionslösung beobachteten Wert von 173.7 ppm. Diese Befunde können dadurch erklärt werden, dass Pyridin als harte Lewis-Base Iodid vom Lewis-harten Phosphenium-Kation verdrängt, während in DCM als nicht koordinierendem Lösungsmittel **104aI** zusammen mit I_2 ein dynamisches Gleichgewicht mit einem ionischen Triiodid eingeht (Schema 3.3). Das ^{31}P -NMR-Signal repräsentiert das dynamische Mittel der sich austauschenden Spezies. Analoge Reaktionen von Imino-Pyridinen mit PI_3 (Schema 1.28) lieferten ausschließlich die entsprechenden Triiodide, die durch Reduktion mit Kalium in die entsprechenden Iodo-PDAPs **102a/bI** überführt werden konnten^[81] (Kasten in Schema 3.3).



Schema 3.3 rechts: Gleichgewicht des Reaktionsprodukts aus **103a** + PI_3 in DCM, links: Bildung eines Pyridin-Addukts, Kasten: Iodo-PDAPs von Benkö et al.^[81]

Die Bildung von Lewis-Säure-Basen Addukten mit Stickstoff-Basen ($\lambda^3\sigma^3$, $\lambda^3\sigma^2$) von Diaminophosphenium-Kationen bzw. strukturähnlichen, zwitterionischen Spezies (Beispiele Schema 3.4 **105-107**) wurde in der Literatur mehrfach beschrieben^{[37][113-115]}. In allen Fällen ist das P-Atom pyramidal koordiniert mit kurzen intramolekularen PN-Bindungen und längeren dativen Bindungen zur Base. Ohne jede π -Stabilisierung sind Phosphenium-Ionen wie in **108** allerdings derart instabil, dass nur sehr starke und sterisch abschirmende Lewis-Basen wie das gezeigte Arduengo-Carben (vom Typ aus Schema 1.12, **A**) sie stabilisieren kann.



Schema 3.4: Lewis-Säure-Base-Addukte verschiedener Phosphenium/Phospholidinium-Kationen: **105**^[112], **106**^[113], **107**^[114], **108**^[115]

Charakterisierung von **104aI** durch Einkristall-Röntgenbeugung belegt das Vorliegen zweier kristallographisch unabhängiger Moleküle in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle (Abb.

3.1). Diese liegen als isolierte Moleküle vor, da die intermolekularen Abstände über der Summe der van-der-Waals-Radien von Iod und Phosphor liegen^[116].

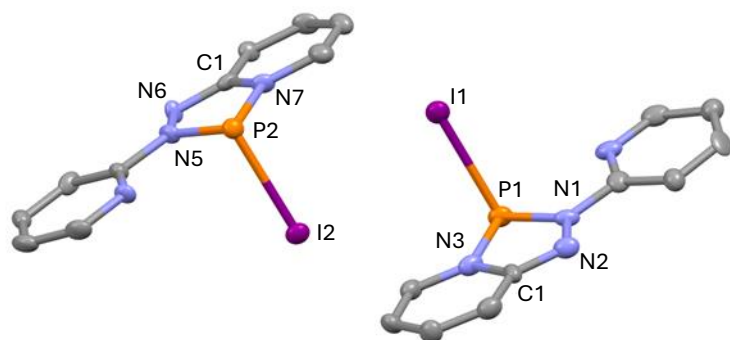
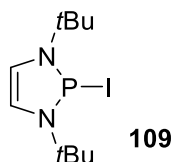


Abb. 3.1: Darstellung der kristallographisch unabhängigen Moleküle von **104aI** (links: *S*-Enantiomer, rechts: *R*-Enantiomer). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome weggelassen. Thermal-Ellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Bindungsabstände[Å]: P1-I1[P2-I2] 2.821(3) [2.834(3)], P1-N1[P2-N5] 1.671(10)[1.680(10)], N1-N2[N5-N6] 1.396(12)[1.362(12)], N2-C1[N6-C11] 1.281(15)[1.314(14)], C1-N3[C11-N7] 1.417(14)[1.377(14)], N3-P1[N7-P2] 1.707(10)[1.695(9)], Winkel[°]: N3P1N1[N7P2N5] 86.1(5)[85.0(5)], P1N1N2[P2N5N6] 118.4(8)[118.9(7)], N1N2C1[N5N6C11] 107.6(10)[107.1(9)], N2C1N3[N6C11N7] 115.2(10)[114.3(10)], C1N3P1[C11N7P2] 112.0(8)[113.6(8)], Winkelsumme[°]: 539.5(3)[539.2(0)]

Die N- und C-Atome der kondensierten Fünf-Ringe liegen näherungsweise in einer Ebene, aus der die P-Atome leicht herausragen. Die Winkelsummen der fünf-gliedrigen Ringe betragen jeweils näherungsweise 540°. Der P-I Abstand beträgt 2.821(3)[2.834(3)] Å und ist damit deutlich kürzer als im Iodo-DAP **109** von Burck et al. (3.426(1) Å)^[117] (Schema 3.5), jedoch länger als Standardwerte für N(N)P-I Bindungen (2.653 Å)^[118].



Schema 3.5: Diazaiodophosphenolen von Burck et al.^[117]

Dies ist einerseits mit der deutlich höheren Lewis-Acidität des kationischen Phosphenium-Fragments von **104aI** zu erklären, andererseits auch durch intermolekulare Wechselwirkungen von **109**, bei denen ein nicht-bindendes Orbital am Iodid-Substituenten mit dem σ^* -antibindenden Orbital der P-I-Bindung eines Nachbarmoleküls wechselwirkt und diese Bindung so aufweitet. Die Bindungslängen N1-N2[N5-N6] mit 1.396(12)[1.362(12)] Å sind im Vergleich zu den entsprechenden NN-Bindungen in **103a**^[119] (1.24(6) Å) aufgeweitet und weisen Einfachbindungs-Charakter auf. Die Bindungslängen N2-C1[N6-C11] sind mit 1.281(15)[1.314(14)] Å dagegen deutlich verkürzt im Vergleich zum entsprechenden Azopyridin (1.431(2) Å). Die geringeren Unterschiede zwischen Einfach- und Doppelbindungen im Vergleich zum freien Liganden kann wie in Pyrido-anellierten

Diazaphospholenium-Ionen^[81] als Hinweis auf einen partiell aromatischen Charakter des Ringsystems interpretiert werden.

Alternativ zur Synthese von **104aCl** nach Kornev^[106] wurde versucht, dieses Produkt auch nach Burck^[111] in einer Eintopfreaktion aus **103a** herzustellen. Dazu wurde **103a** zunächst mit Lithium drei Tage lang reduziert (Farbänderung), mit Triethylaminhydrochlorid in hbpv überführt und anschließend mit PCl_3 zu **104aCl** umgesetzt, welches durch sein ^{31}P -Signal bei 114.3 ppm identifiziert wurde^[106]. Da auch hier die Abtrennung des als Nebenprodukt gebildeten Ammoniumsalzes problematisch war und die Reaktion somit keine Vorteile gegenüber Kornevs Methode mit sich brachte, wurde auf eine Aufarbeitung und Isolierung des Produkts verzichtet. Ein weiterer Versuch, **104aCl** durch Reaktion zwischen **104aBr** und PCl_3 darzustellen, blieb ohne Ergebnis. Ein Halogenid austausch wurde nicht beobachtet.

Die offenbar stärker ausgeprägte Lewis-Acidität des Phosphenium-Fragments [**104a**]⁺ legte bereits nahe, dass Halogenid-Abstraktionen stark endergonisch sein müssten. Um diese Hypothese zu bestätigen, wurden Reaktionen von **104aBr** mit TMSOTf und AgOTf untersucht. Eine Reaktion mit TMSOTf blieb aus, während nach Zugabe von 0.5 Äquiv. AgOTf das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein Hauptsignal bei 146.3 ppm zeigte und das Signal von **104aBr** vollständig verschwunden war. Zugabe von weiteren 0.5 Äquiv. AgOTf führten zu einer leichten Hochfeldverschiebung des Hauptsignals. Die ausbleibende Reaktion mit TMSOTf scheint zu bestätigen, dass das aus **104aBr** durch Halogenid-Abstraktion gebildete Kation stark Lewis-azid und seine Bildung daher energetisch ungünstig ist. Eine Triflat-Bromid-Austauschreaktion findet somit nicht statt. Bei der Reaktion mit AgOTf wird offenbar Komplexierung begünstigt, wobei die Signalverbreiterung darauf hinweist, dass die Komplexe dynamische Liganden-Austauschreaktionen mit variabler Stöchiometrie eingehen und somit auch mögliche Diastereomeren-Paare im Spektrum nicht aufgelöst sind. Ein hypothetischer Komplex ist in Abb. 3.2 gezeigt (**110**, rechts).

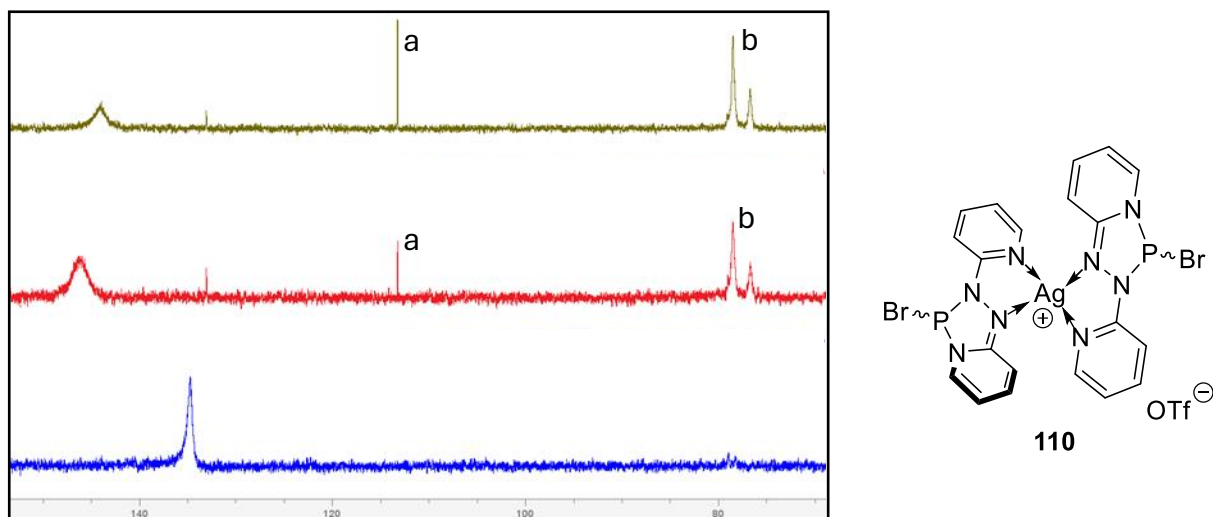


Abb. 3.2: links: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (250 MHz, DCM) zu den beschriebenen Experimenten, unten: **104aBr**, Mitte: nach Zugabe von 0.5 Äquiv. AgOTf, Oben: nach Zugabe von weiteren 0.5 Äquiv. AgOTf; ^aunbekanntes Nebenprodukt; ^bmögliche Produkte aus reduktiven PP-Kupplungsreaktionen; rechts: hypothetischer Chelat-Komplex **110**

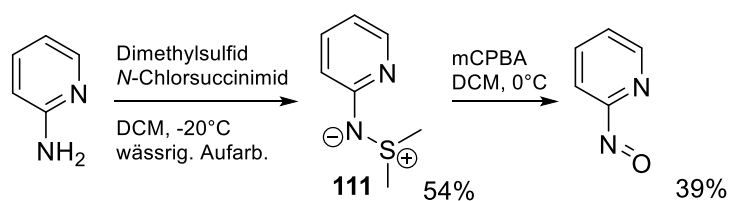
3.2 Synthese neuer Azopyridine

Die schlechte Löslichkeit von **104aBr** und **104aI** motivierten dazu, ein größeres Spektrum an PTAPs mit verschiedenen Substitutionsmustern zugänglich zu machen, wozu es notwendig war, passende unsymmetrisch substituierte Azopyridine **103b-h** zu synthetisieren (siehe Schema 3.8). Hierzu wurde ein modularer Ansatz verfolgt, in dem die Azofunktion durch Kupplung zweier Komponenten aufgebaut wird, in denen die Summe der Oxidationszahlen an den N-Atomen der mittleren Oxidationsstufe (-I) der Azogruppe entspricht.

Naheliegender war die Kopplung eines Amins mit einer Nitrosoverbindung durch Kondensation. Dazu wurde nach einer Vorschrift von Krause^[120] kommerziell erhältliches Nitrosobenzol mit 4-Methyl-2-Aminopyridin in einem 2-Phasengemisch aus konz. NaOH-Lösung und Benzol refluxiert und das Produkt **103h** nach Flash-Chromatographie als orangefarbener Feststoff isoliert (Schema 3.8). Um das Spektrum an Zielverbindungen noch mehr zu erweitern, wäre die Darstellung substituierter Nitrosoaromaten wünschenswert, für die es aber nur wenig Literatur gibt. Nach Hirota^[121] können zumindest Halogen-substituierte aromatische Amine in leicht alkalischem Milieu mit Kaliumpersulfat in viel Wasser zu den entsprechenden Nitrosoaromaten umgesetzt werden. Dieser Ansatz wurde für Diisopropylphenylamin und Mesitylamin als aryl-substituierte Derivate getestet, es wurden dabei aber nur Produktgemische erhalten. Ebenso war die Übertragung dieses Syntheseansatzes auf das elektronenärmere 2-Aminopyridin nicht erfolgreich. Auch Einfach-Oxidation der Amin-Gruppe von einem der beiden Synthesebausteine (z.B. zum Chloramin) würde eine NN-Verknüpfung durch

Kondensation mit dem anderen Amin-Baustein zu einem Hydrazinderivat ermöglichen. Wie schon gezeigt^[92], sind auch 2-Pyridylhydrazine geeignete Vorläufer für PTAPs. So wurde die Chlorierung von 2,6-Diisopropylanilin mit *N*-Chlorsuccinimid und *tert*-Butylhypochlorit^[122] getestet, allerdings führten diese Reaktion teilweise zur Selbstkondensation oder waren unselektiv.

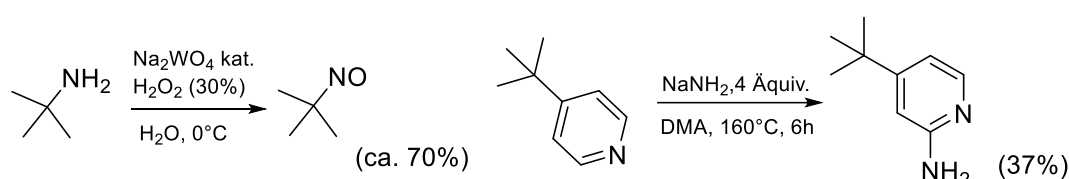
Stattdessen wurde ein literaturbekannter zweistufiger Ansatz zur Synthese von 2-Nitrosopyridin gewählt^[123]. Im ersten Schritt erfolgt die Oxidation von 2-Aminopyridin mit *N*-Chlorsuccinimid zum *S,S*-Dimethylsulfilimin **111**, welches als eine durch Dimethylsulfid stabilisierte „Nitren“-Spezies aufgefasst werden kann (Schema 3.6). Dieses wird weiter mit mCPBA zu 2-Nitrosopyridin oxidiert. Insgesamt liegt die Ausbeute über beide Schritte nur bei etwa 20%, wobei vor allem die schlechte Reproduzierbarkeit des zweiten Oxidationsschritts von Nachteil war. Dennoch konnte die Zielverbindung analysenrein in akzeptablen Mengen dargestellt werden (Details siehe Experimentaltteil). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte nur verbreiterte Signale, da in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht aus Monomer und Dimer vorliegt^[124].



Schema 3.6: Synthese von 2-Nitrosopyridin nach Taylor et al.^[123]

Die anschließende Kondensation mit einer Reihe verschieden substituierter Amine lieferte die entsprechenden Azopyridine **103b-e** in moderaten bis guten Ausbeuten (Schema 3.8). Für optimale Ausbeute wurden alle Reaktionen unter Lichtausschluss und in vollständig entgastem Dichlormethan durchgeführt. Auffällig war die höhere Reaktivität von *t*Bu-Amin gegenüber den aromatischen Aminen, was sich zum einen in der schnelleren Verfärbung der Reaktionslösung zeigte und zum anderen daran, dass *t*Bu-Amin als einziges Amin ohne sauren Katalysator eingesetzt werden konnte. Das Produkt aus dieser Reaktion **103e** konnte leicht durch Flash-Chromatographie gereinigt und in guter Ausbeute isoliert werden. Die Synthese und Isolierung der aromatischen Azopyridine gestaltete sich demgegenüber schwierig. Akzeptabler Umsatz wurde erst nach langen Reaktionszeiten erreicht und das Auftreten von Nebenprodukten machte im Fall von **103b** eine aufwendige säulenchromatographische Reinigung des hochviskosen Rohproduktes notwendig, was auch deutlich niedrigere Ausbeuten zur Folge hatte.

Da Alkyl-Funktionalisierungen (insbesondere *t*Bu-Gruppen) erwarten lassen, dass sie zur besseren Löslichkeit und tendenziell auch zur Stabilisierung elektronenärmerer Strukturen beitragen, sollten vor allem diese weiter verfolgt werden. In Azopyridinen ist jedoch eines der äußeren N-Atome Teil des Sechs-Rings und weitere Alkyl-Funktionalisierung ist somit naturgemäß nicht an diesem sondern nur am Pyridin-Ring möglich. Für die Synthese von so modifizierten Azopyridinen erschien es nun sinnvoll, die Oxidationsschritte auf den anderen Molekülbaustein zu verlegen, da für *t*Bu-Amin eine einfache Oxidation zur entsprechenden Nitrosoverbindung literaturbekannt ist^[125] (Schema 3.7 links). Für 4-*t*Bu-2-Aminopyridin steht ebenfalls ein literaturbekannte Synthese zur Verfügung^[126] (Schema 3.7 rechts).



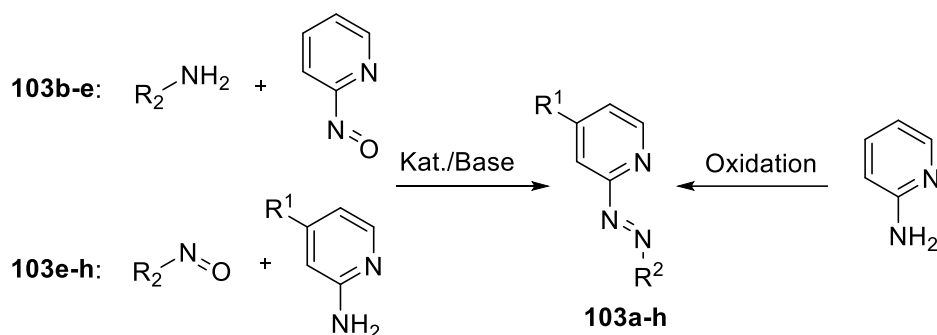
Schema 3.7: Synthese von 2-Methyl-2-Nitrosopropan^[125](links) und 4-*t*Bu-2-Aminopyridin^[126](rechts)

Zur Optimierung der Bedingungen für die Synthese von *t*Bu-Azopyridinen wurde zunächst die Reaktion von *t*BuNO mit 2-Aminopyridin untersucht, da beides in ausreichender Menge zur Verfügung stand und das Reaktionsprodukt **103e** schon bekannt war. Die sauer katalysierte Kondensation von 2-Aminopyridin mit *t*BuNO zum Azopyridin **103e** (Übersicht Schema 3.8) gelang nicht, weder mit Essigsäure, noch mit Trifluormethansulfonsäure oder mit AlCl₃.

Auch Versuche zur basen-vermittelten Kondensation mit Natriummethanolat schlugen zunächst fehl. Erfolgversprechender war dagegen die Verwendung von starken Organolithium-Basen wie Methyllithium und Butyllithium, allerdings wurden hier aufwendig zu trennende Produktgemische erhalten und die Ausbeuten nach Säulenchromatographie waren entsprechend gering (z.B. ca. 15% bei Verwendung von Methyllithium). Der Umsatz mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) als Base lieferte schließlich eine Ausbeute von 60% für **103e**. Für die Synthese von **103f** und **103g** ergaben sich mit dieser Methode jedoch nur Ausbeuten von respektive 15% und 48%, was in Anbetracht des erheblichen Syntheseaufwands für 4-*t*Bu-2-Aminopyridin unbefriedigend erschien. Der Umsatz mit Lithium lieferte für **103e** schließlich eine ähnlich gute Ausbeute von 54%. Die Synthese von **103g** gelang mit einer guten Ausbeute von 82% bei Verwendung von Natrium. Die Schwierigkeiten bei der Synthese können wahrscheinlich auf die deutlich höhere Aktivierungsbarriere dieser Reaktion zurückgeführt werden, bedingt durch die abgeschwächte Elektrophilie von *t*BuNO im Vergleich zu Nitrosopyridin in Verbindung mit einer deutlich geringeren Nucleophilie der Aminopyridine im

Vergleich zu *t*Bu-Amin. Schema 3.8 mit Tabelle gibt einen Überblick über alle dargestellten Azopyridine, Ausbeuten und verwendete Katalysatoren/Basen.

	R ¹	R ²	Methode	Kat./Base	Ausbeute
103a	H	Py	NaOCl, H ₂ O, 0°C ^{nach[110]}	-	50%
103b	H	Dipp	2-Nitrosopyridin + Diisopropylanilin, DCM, 3d	CH ₃ COOH	18%
103c	H	Mes	2-Nitrosopyridin + Diisopropylanilin, DCM, 4d	CH ₃ COOH	27%
103d	H	Cy	2-Nitrosopyridin + Cyclohexylamin, DCM, 4d	CH ₃ COOH	50%
103e	H	<i>t</i> Bu	2-Nitrosopyridin + <i>t</i> Bu-Amin, DCM, 24h	-	84%
			2-Aminopyridin + <i>t</i> BuNO, Et ₂ O, 24h	Li	54%
103f	Me	<i>t</i> Bu	4-Methyl-2-Aminopyridin + <i>t</i> BuNO, Et ₂ O, 3d	LDA	15%
103g	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	4- <i>t</i> Bu-2-Aminopyridin + <i>t</i> BuNO, Et ₂ O, 5d	Na	82%
103h	Me	Ph	1-Methyl-2-Aminopyridin + Nitrosobenzol, Benzol/H ₂ O, reflux, 24h ^{nach[120]}	NaOH	59%



Schema 3.8: Synthese neuer Azopyridine **103b-h** und **103a** (abpy); Tabelle: Methoden mit Nitrosobenzol (hellgrau) und *t*BuNO (dunkelgrau) als elektrophile Bausteine, Reaktionen bei RT (falls nicht anders angegeben), in entgastem Lsm. und unter Lichtausschluss

Als einziges der isolierten Azopyridine kristallisierte **103c** (Abb. 3.3), wobei die schlechte Datenqualität keine weitergehende Diskussion metrischer Daten erlaubt.

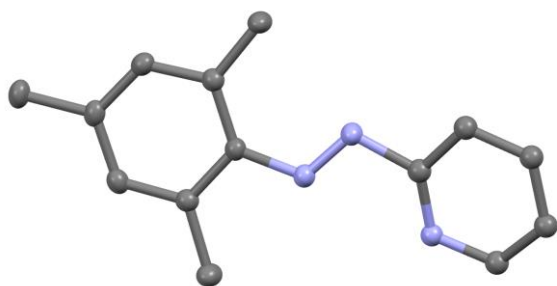
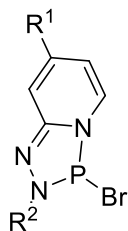


Abb. 3.3: Molekülstruktur von **103c** im Kristall. In der Elementarzelle befinden sich vier kristallographisch unabhängige Moleküle. Bei jeweils zweien sind das N-Atom und ortho-ständige C-Atom im Pyridyl-Ring fehlgeordnet. Dargestellt ist eines der beiden Moleküle ohne Fehlordnung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome weggelassen. Thermal-Ellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

3.3 Synthese neuer Halogeno-PTAPs

3.3.1 Neue Bromo-PTAPs

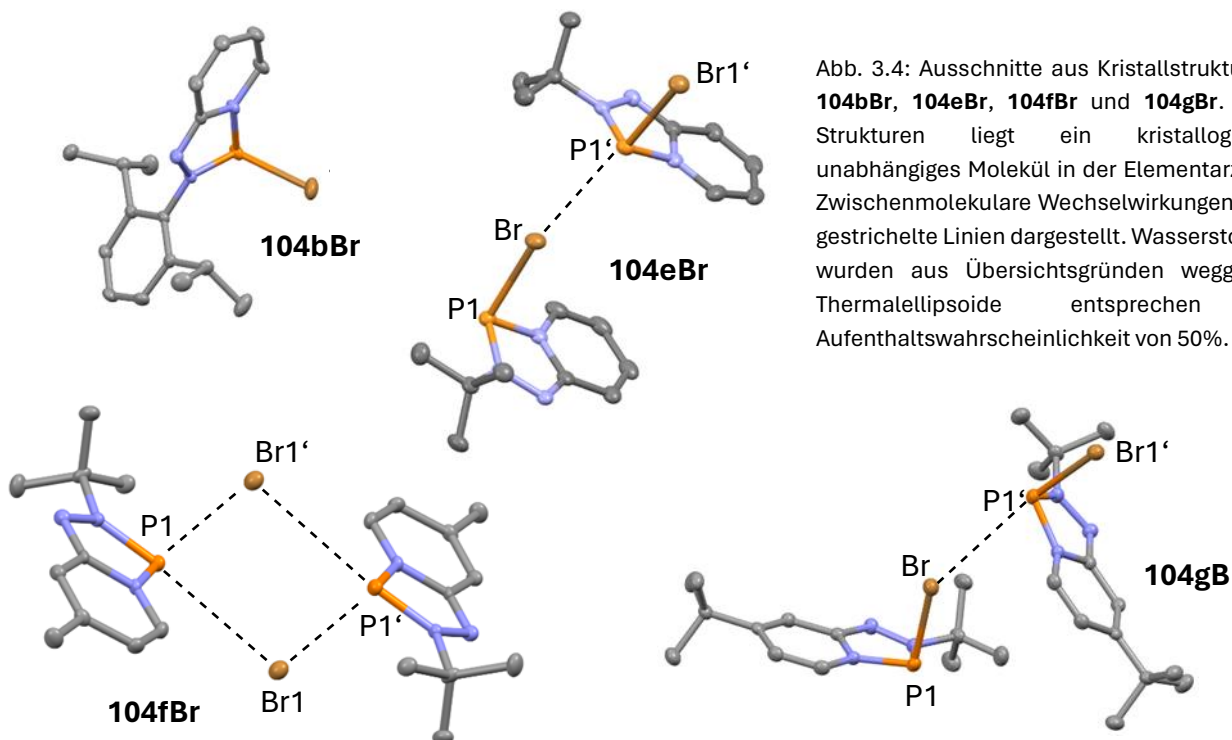
Die unsymmetrischen Azopyridine **103b-h** wurden für die Darstellung neuer Bromo-PTAPs (**104bBr-104hBr**) entsprechend der in Schema 3.2 beschriebenen Methode (i) nach Macdonald^[68] eingesetzt, wobei **104dBr** nicht isoliert wurde, da wiederholt Nebenprodukte auftraten und aufgrund der begrenzten zur Verfügung stehenden Mengen dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde. Die Tabelle in Schema 3.9 gibt einen Überblick über die dargestellten Verbindungen. Mit Ausnahme von **104cBr** und **104hBr**, die strukturell bedingt erhebliche π - π -stacking-Wechselwirkungen aufweisen, waren die Löslichkeiten der neuen Bromo-PTAPs in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan nun deutlich besser (insbesondere **104gBr**).



Schema 3.9: Neue Bromo-PTAPs

	R ¹	R ²	Ausbeute	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] ^a
104bBr	H	Dipp	48%	150.0
104cBr	H	Mes	60%	147.6
104dBr^b	H	Cy	-	148.5
104eBr	H	tBu	86%	154.9
104fBr	Me	tBu	82%	154.6
104gBr	tBu	tBu	78%	156.4
104hBr	Me	Ph	91%	138.2

a: in CDCl₃, b: nicht isoliert



Außer in **104fBr** sind klar voneinander abgrenzbare molekulare Einheiten zu erkennen (Abb. 3.4), bei denen die Moleküle supramolekulare Aggregate bilden, die über P---Br Wechselwirkungen benachbarter Moleküle verbunden sind. Für **104eBr** und **104fBr** liegen diese Abstände unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von 3.76 Å^[116] (siehe Tabelle 3.1). Die Moleküle können entweder völlig isoliert vorliegen wie bei **104bBr** oder in eindimensionaler Stapelung. Dabei können die Molekülebenen entweder annähernd parallel sein, wie in **104eBr** oder gewinkelt zueinander stehen wie in **104gBr**. Auch **104fBr** liegt gestapelt vor mit annähernd parallelen Molekülebenen. Hier liegt jedoch ein Assoziat aus zwei Anionen und zwei Kationen mit hohen ionischen Bindungsanteilen in der Elementarzelle vor. Das Bromid-Gegenion eines Triazaphospholenium-Fragments liegt dabei ungefähr in der Molekülebene des direkten Nachbarmoleküls.

Die drei N-Atome bilden mit dem C-Atom des Fünfrings und dem anellierten Ring eine Ebene. Außer in der Struktur von **104fBr**, in der alle Ring-Atome in einer Ebene liegen, befinden sich die P-Atome der anderen Strukturen leicht außerhalb dieser Ebene („Briefumschlag-Konformation“), wobei der Halogen-Substituent eine „Fahnenmast“-Position einnimmt. Die flache Konformation des Fünfrings in **104fBr** kann durch die starke Ionendissoziation erklärt werden, bei der die kovalenten Bindungsanteile der P-Br-Bindungen stark reduziert sind oder zumindest gleich starke kovalente Anteile mit dem Nachbaratom auf der anderen Seite bestehen. Der Fünfring ist charakterisiert durch alternierende lange und kurze Bindungen, die aber durch den partiell aromatischen Charakter ähnlich wie bei pyrido-anellierten DAPs^[81] im Vergleich zu isolierten Einfach- und Mehrfachbindungen stärker ausgemittelt sind (vgl. dazu in Azopyridin **103c N-NC** (1.255(2)Å) und **NN-C** (1.47(1)Å) vs. ∅ **N-NC** der Br-PTAPs 1.385(3)Å und ∅ **NN-C** 1.307(7)Å).

Tabelle 3.1: Ausgewählte P-X-Abstände in Halogeno-PTAPs [Å], P-X' entspricht dem kürzesten intermolekularen Abstand.

	X	P-X	P-X'	P-N	N-N
104al	I	2.821(3)	4.166(3) ^a	1.671(10)[1.680(10)]	1.396(12)
		[2.834(3)]		1.707(10)[1.695(9)]	[1.363(12)]
104aBr^b	Br	2.4441(4)	-	1.703(2)	1.393(2)
				1.684(2)	
104bBr	Br	2.4732(7)	8.6231(7)	1.703(2)	1.397(2)
				1.661(2)	
104eBr	Br	2.6837(7)	3.7229(7)	1.692(2)	1.385(2)
				1.649(2)	
104fBr	Br	2.895(2)	3.613(2)	1.696(4)	1.364(5)
				1.664(5)	
104gBr	Br	2.5683(7)	3.8783(6)	1.696(2)	1.394(2)
				1.659(2)	

a: Abstand zwischen zwei kristallographisch voneinander unabhängigen Molekülen, b: Werte aus Lit.^[106]

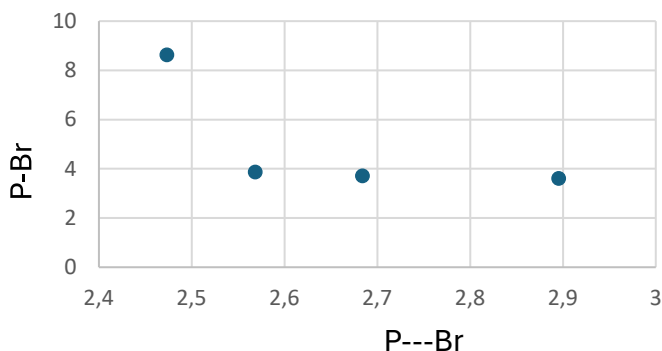


Abb. 3.5: Intramolekulare Abstände (P-Br) vs. intermolekulare Abstände (P...Br) für **104bBr**, **104eBr**, **104fBr**, **104gBr** in Å

Die P-Br Bindungslängen der Bromo-PTAPs sind meist kleiner als die in entsprechenden DAPs (P-Br 2.62 – 2.95 Å^[127]), übertreffen aber Standardwerte (2.438 Å)^[128].

Ein Zusammenhang der gemessenen Bindungslängen mit Substituenteneffekten lässt sich nicht herstellen, allerdings korrelieren die intramolekularen Bindungslängen P-Br negativ mit intermolekularen Abständen P...Br (Abb. 3.10). Erstere werden wie bei DAPs von einer n(N)-σ*(P-Br) Hyperkonjugation bestimmt, die die Bindungsordnungen der endozyklischen P-N-Bindungen erhöht unter stärkerer π-Elektronen-Delokalisierung im Fünfring und auf Kosten der exozyklischen P-Br-Bindung. Intermolekulare Wechselwirkungen können als schwache Br → P Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen aufgefasst werden. Insgesamt sind beide Wechselwirkungen schwächer

ausgeprägt als bei DAPs, was einen Hinweis darauf gibt, dass Pyrido-anellierte Triazaphospholenium-Ionen stärkere Lewisäuren als die analogen Pyrido-anellierten Diazaphospholeniumionen sind.

3.3.2. Versuche zur Darstellung weiterer Halogeno-PTAPs

Beim Versuch **103h**, zum entsprechenden Chloro-PTAP nach der beschriebenen Methode (Schema 3.2, iii) umzusetzen, konnte das Produkt zwar spektroskopisch identifiziert werden (Signal bei 114.9 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum), eine Isolierung scheiterte aber wiederum an der Schwierigkeit, Hydrochlorid-Salze vom schwer löslichen Produkt abzutrennen und schien den Aufwand nicht wert.

Wird **103h** mit PI_3 in DCM umgesetzt, zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal, ähnlich wie im Falle von **103a**, (siehe Kap. 3.1), eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit, die wie dort dem Auftreten von Assoziationsgleichgewichten mit in der Reaktionslösung vorliegenden I_2 und Solvensmolekülen zugeschrieben werden kann (In der DCM-Reaktionslösung verbreitertes Signal bei 172 ppm, in Pyridin bei 153 ppm). Da eine Isolierung und eindeutige Charakterisierung in diesem Fall nicht gelang, ist eine weitere Diskussion im Fall von **104hi** nicht möglich. Bei der analogen Reaktion von **103b** wurde ebenfalls direkt nach Zugabe ein verbreitertes, lösungsmittelabhängiges ^{31}P -NMR-Signal im tiefen Feld beobachtet (209 ppm in DCM, 196 ppm in THF, Abb. 3.6). Die Lösung in THF zeigte allerdings noch nicht zu identifizierende Nebenprodukte und zwei eng beieinander liegende Signale bei 87.9 und 88.5 ppm mit ähnlicher Intensität. Dabei könnte es sich um die Produkte einer Synproportionierung handeln, die neben Iod zwei Paare von Diastereomeren des Diphosphans **112b** liefert (Benennung s.u.). Für diese Vermutung spricht außerdem die violette Verfärbung der Lösung.

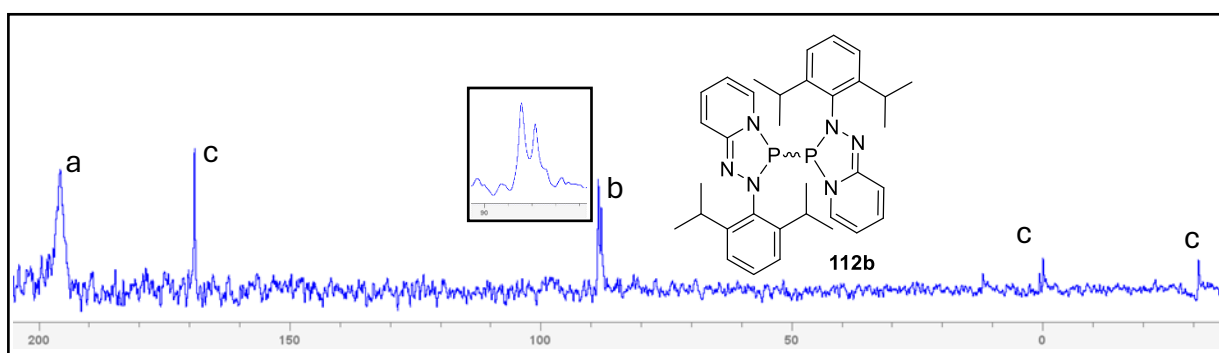


Abb. 3.6: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer THF-Lösung der Produkte aus der Reaktion **103b** + PI_3 ; ^awahrscheinlich Assoziationsgleichgewicht des Reaktionsproduktes mit Solvensmolekülen und I_2 ; ^bDiastereoisomere des Diphosphans **112b**; ^cNebenprodukte

Bei der Reaktion von **103e** mit PI_3 zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein Signal bei 216 ppm, was darauf hindeutet, dass das Gleichgewicht $\mathbf{104eI} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \mathbf{104eI}_3$ (vgl. Schema 3.3) wohl weitgehend auf der rechten Seite liegt. Eine vollständige Zersetzung des Produkts wurde erst

nach Wochen beobachtet, nichtsdestotrotz war es nicht möglich, ein definiertes Produkt zu isolieren oder Kristalle zu erhalten, die für Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

3.4 Halogenid-Abstraktionen

104aBr zeigte, wie erwähnt, keine Reaktion mit TMSOTf. Aus Strukturgründen kann angenommen werden, dass eine Bromid-Abstraktion bei **104eBr** leichter gehen sollte. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von **104eBr** nach Zugabe eines Äquivalents TMSOTf zeigte ein breites Signal bei 186.1 ppm (Abb. 3.7 a). Die sukzessive Zugabe von weiterem TMSOTf führte zu einer Verschiebung des Signals weiter ins tiefe Feld. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum zeigt der Rückstand ein ^{31}P -NMR-Signal bei 217.2 ppm (e). Eine sehr ähnliche Verschiebung wurde bereits beim Umsatz von **103e** mit PI_3 beobachtet und dem ionischen Triiodid **104eI₃** zugeordnet, das mit **104eI** und I_2 im Gleichgewicht steht. Die nun beobachtete Signalverschiebung unterstützt weiter die Hypothese, dass sie dem weitgehend dissoziierten Triazaphosphenium-Kation zugeordnet werden kann. Die Daten legen nahe, dass ein Gleichgewicht $\text{104eBr} + \text{TMSOTf} \rightleftharpoons \text{104e}^+ \text{OTf}^- + \text{TMSBr}$ vorliegt, dass durch Zugabe von überschüssigem TMSOTf nach rechts verschoben wird und nach Entfernung von TMSBr weitgehend auf der

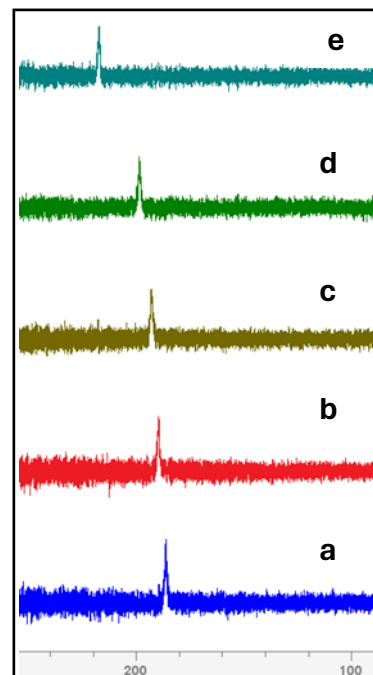
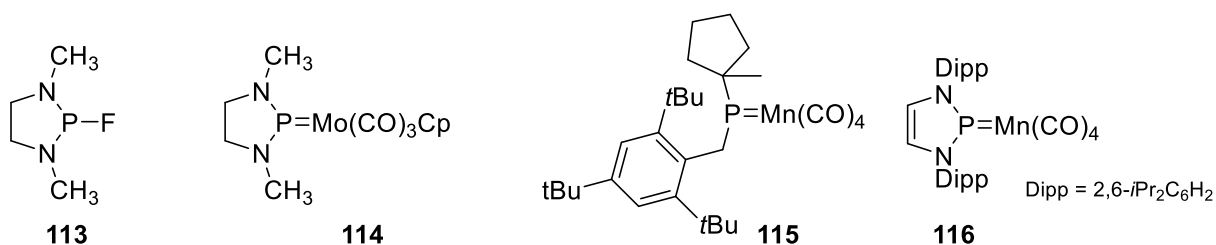


Abb. 3.7: Ausschnitt aus $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen von **104eBr** in DCM Zugabe von TMSOTf a: 1 Äquiv., b: 1.2 Äquiv., c: 1.4 Äquiv., d: 1.6 Äquiv. e: Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten und Wiederaufnahme in DCM

rechten Seite liegt. Anders als bei den PDAPs von Benkő et al.^[81] blieben hier alle Versuche, die sehr sensiblen, ionischen Produkte elementar- und kristallstrukturanalytisch zu charakterisieren erfolglos. Dies ist sicher auch auf die stärkere Lewis-Acidität von PTAPs im Vergleich zu PDAPs zurückzuführen. Die teilweise Br-Abstraktion *in situ* war jedoch für Folgesynthesen ein wichtiger Schritt (siehe Kap. 3.5). Eine ganz ähnliche Reaktivität wurde für **104gBr** beobachtet (siehe Experimentalteil).

3.5 Phosphenium-Komplexe

Phospheniumionen sind, als isoelektronische Analoga von Carbenen, zur Bildung von Übergangsmetall-Komplexen in der Lage, die nicht nur aus den freien Kationen, sondern auch direkt aus den Halogenophosphan-Vorläufern z.B. durch Salzmetathese zugänglich sind^{[129][37][130]}. Die ersten Synthesen ungeladener Vertreter gelangen in den späten 70er Jahren unter Verwendung von Salzen von Übergangsmetall-Nukleophilen wie $[\text{Mo}(\text{Cp})(\text{CO})_3]^-$ und $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})_2]^-$, die unter Salzmetathese mit dem DAP-Fluorid **113** reagierten^[131] (Schema 3.10). Charakteristisch für die entstandenen Phosphenium-Komplexe war eine deutliche Blauverschiebung der νCO -Streckschwingungsmoden im Vergleich zu den anionischen Präkursor-Komplexen sowie das Auftreten deutlich höherer ^{31}P -NMR-Verschiebungen, z.B. in **114**.

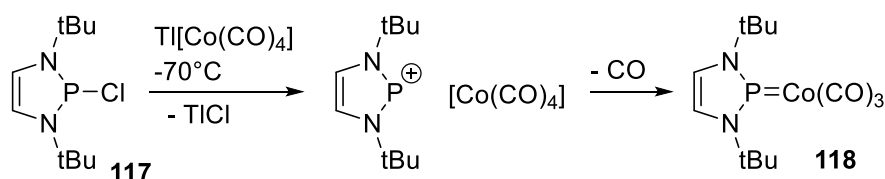


Schema 3.10

Erste Beispiele für Mangankomplexe dieses Typs sind **115** und **116**, wobei ersterer einen azyklischen Vertreter darstellt, bei dem das Phosphenium-Fragment nicht durch die Substituenten, sondern vor allem durch die starke π -Rückbindung des Metalls stabilisiert wird. Die Synthese muss hier über das neutrale Halogeno-Phosphan erfolgen^[132]. Die durch **116** vermittelte Dehydrogenierung von Amminboran über einen Ligand-Metall-kooperativen Mechanismus, bei dem der Ligand elektrophile Funktionalität aufweist, ist das erste Beispiel für die katalytische Eigenschaft eines Phospheniumkomplexes^[108].

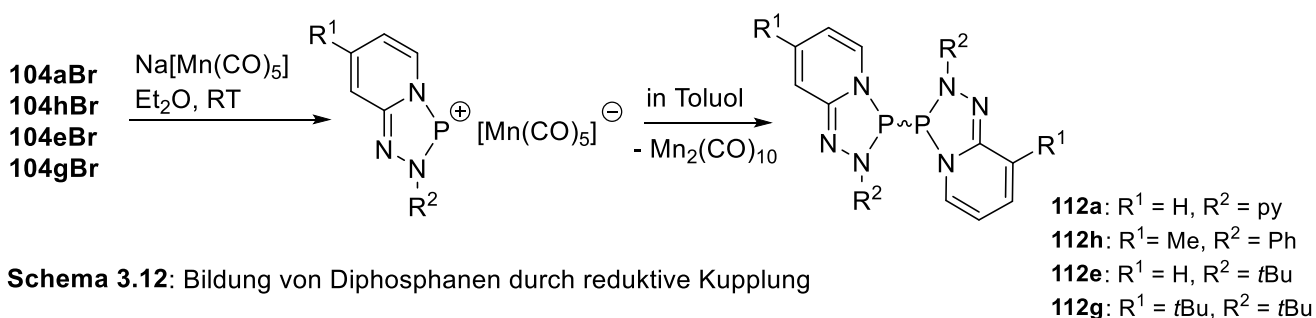
Zu einem ersten Versuch zur Darstellung bisher unbekannter Phosphenium-Komplexe mit TAP-Einheit wurde **104aBr** mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ als einfach darstellbaren anionischen Mangan-Präkursor^[132] in Ether umgesetzt. Eine sofortige Farbänderung nach tiefrot zeigte eine Reaktion an. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte ein Signal bei 200 ppm, welches nach Wechsel des Lösungsmittels zu Toluol zur Aufarbeitung wieder verschwunden war. Stattdessen waren Signale bei 80.0 ppm und 80.7 ppm sichtbar. Aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen wird das zunächst auftretende Signal im tiefen Feld dem Kation des Salzes **104a**⁺ MnCO_5^- und die beiden anderen Signale dem Diphosphan **112a**, welches als ein Diastereomerenpaar vorliegt, zugeordnet (siehe

Schema 3.12). Die Annahme der Bildung eines Lösungsmittel-stabilisierten Ionenpaares wird durch frühere Experimente zur Synthese von Co-, aber auch Mn-NHP-Komplexen, gestützt^{[133][134]} (Schema 3.11). Im Falle des DAPs **117** wurde beobachtet, dass die initiale Decarbonylierung als Voraussetzung zur Ausbildung der P-Metall-Doppelbindung erst verzögert oder gar nicht stattfindet. ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der frischen Reaktionslösungen hatten in diesen Versuchen das Vorhandensein von Phosphenium-Ionen angezeigt und IR-Spektren bildeten noch die Symmetrie der anionischen Präkursor-Komplexe ab.



Schema 3.11: Bildung des Cobalt-Diazaphospholenium-Komplexes **118** aus **117** über die intermediäre Bildung eines Solvens-separierten Ionenpaares durch Salzmetathese und anschließender Decarbonylierung^[133]

Auch bei der Reaktion von **104aBr** bildet sich sehr wahrscheinlich zunächst ein Ionenpaar, welches durch das koordinierende Lösungsmittel stabil gehalten wird. In Toluol dagegen kann das Ionenpaar nicht mehr stabilisiert werden und es kommt - nicht wie erwartet - zur Decarbonylierung und Ausbildung eines Phosphenium-Komplexes, sondern zur reduktiven Kupplung des Kations zum Diphosphan **112a** (Schema 3.12). $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ lässt sich dementsprechend als Nebenprodukt IR-spektroskopisch nachweisen. Durch die elektronenärmere Umgebung des P-Atoms wird das an diesem befindliche LUMO abgesenkt und eine Elektronentransferreaktion unter Bildung von **112a** und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ist gegenüber einer Decarbonylierung von $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ begünstigt. Ein ganz analoger Ausgang der Reaktion mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ wurde für **104hBr**, **104eBr**, **104fBr** und **104gBr** beobachtet (³¹P-NMR-Signale der Diphosphane **112h**, **112e**, **112f**, und **112g** bei 79.0 und 79.2 ppm, 78.8 und 79.6 ppm, 79.0 und 79.1 ppm, 78.7 und 78.9 ppm respektive). Im Falle von **104eBr** kann in der Reaktionslösung ebenfalls noch ein verbreitertes ³¹P-NMR-Signal bei 197 ppm beobachtet werden.



Schema 3.12: Bildung von Diphosphanen durch reduktive Kupplung

Ebenso verliefen die Reaktionen von **104eBr** mit $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]$, $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ und $\text{PPN}[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{NO})]$ unter Reduktion und Diphosphan-Bildung. Letztgenanntes reduzierte auch **104gBr**. Auch Bestrahlen der Reaktionslösung, welche neben **112g** noch $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ enthielt, führte nicht zur Bildung eines Phospheniumkomplexes über einen radikalischen Mechanismus.

Dass in den bisher diskutierten Reaktionen Diphosphane und nicht, wie im Falle von Bromo-DAPs wie **117**, N-heterozyklische Phosphenium-Komplexe gebildet werden, kann offenbar einerseits auf die erhöhte Lewis-Azidität der Triazaphospholenium-Ionen, andererseits auf die reduzierende Wirkung der Carbonyl-Metallate zurückgeführt werden. Eine Unterdrückung der reduktiven Kupplung könnte dann gelingen, wenn Carbonyl-Metallate "elektronegativerer" Metallatome eingesetzt werden z.B. $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ statt $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ oder $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^-$ statt $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{NO}]^-$. Diese haben nicht nur ein höheres Redoxpotential, sondern neigen aufgrund ihrer schlechteren Rückbindungsfähigkeit eher zu Decarbonylierung^[135].

$\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ lässt sich einfach durch reduktive Spaltung mit KH aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ darstellen^[136]. Eine frisch hergestellte THF-Lösung dieses Komplexes wurde unter Lichtausschluss mit **104eBr** zur Reaktion gebracht. Ein sofort gemessenes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der tief rot verfärbten Reaktionslösung zeigte ein stark verbreitertes Signal bei 220 ppm. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das

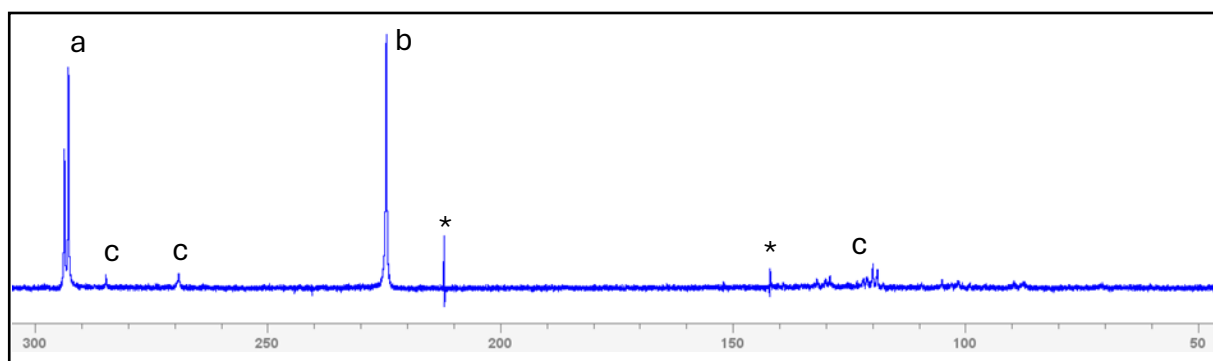
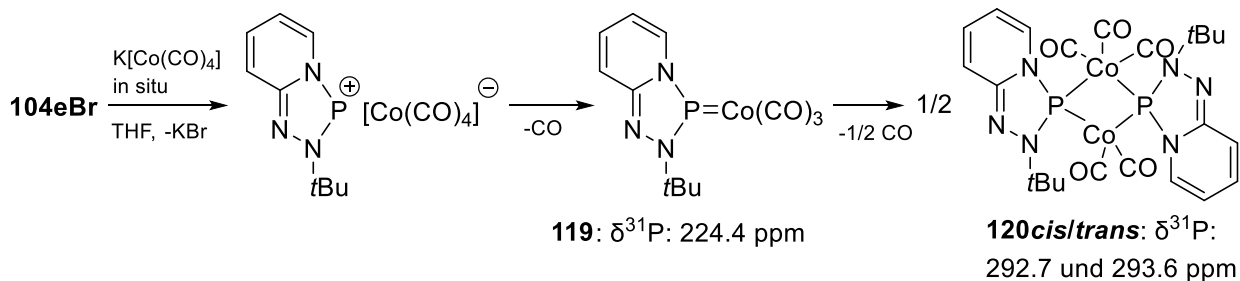


Abb. 3.8. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) nach Aufnahme des Produktes aus der Reaktion **104eBr** + $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in Hexan; *Spikes; ^abimetallische Komplexe **120cis/trans**; ^bPhosphenium-Komplex **119**; ^cNebenprodukte

Produkt in Hexan aufgenommen. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigte neben einer Reihe intensitätsschwacher Signale drei intensive Singulets bei 224.4 ppm sowie 292.7 und 293.6 ppm (Abb. 3.8).

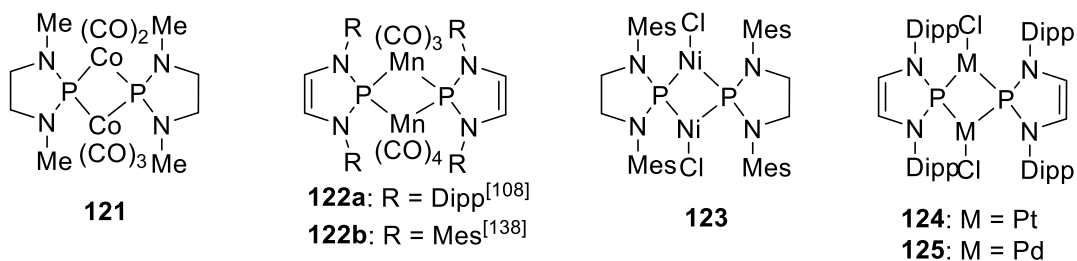
Versuche, ein oder mehrere Reaktionsprodukte bei tiefer Temperatur zur Kristallisation zu bringen, verliefen ohne Erfolg. ^{31}P -NMR-Messungen belegten, dass innerhalb einer Woche bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ vollständige Zersetzung aller Produkte stattgefunden hatte. Diese Beobachtungen werden so interpretiert, dass ein primär gebildetes Ionenpaar **104e⁺** $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ zunächst zu einem

Phospheniumkomplex **119** und dann unter Decarboxylierung zu einem Phosphido/Phosphenium-verbrückten bimetalischen Komplex **120cis/trans** abreagiert, der zwei unterscheidbare Konfigurationsisomere mit *cis/trans*-Anordnung der PTAP-Einheiten bildet (Schema 3.13).



Schema 3.13: Bildung des bimetallichen Phosphenium-Phosphido-verbrückten Komplexes **120cis/trans** (nur das *trans*-Diastereoisomer dargestellt)

Die Bildung eines solchen phosphido-verbrückten, bimetallichen Komplexes **121** beobachtete erstmals Paine et al. bei der Umsetzung eines entsprechenden Fluoro-DAPs mit $\text{Na[Co(CO)}_4\text{]}$ ^[137] mit einer ähnlichen chemischen Verschiebung von 307 ppm (Schema 3.14). Die Verkippung der Diazaphospholenium-Fragmente zueinander weist auf eine σ -donierende Wechselwirkung in Richtung des Co(CO)_2 -Fragments und eine π -akzeptierende in Richtung des Co(CO)_3 -Fragments hin. Gediga et al.^[108] bzw. Papendick und Gudat^[138] beschrieben die verbrückten Mangan-Komplexe **122a/b**, die sich durch Abfangen des Decarboxylierungsprodukts aus einem entsprechenden Phospheniumkomplex mit einem weiteren Äquivalent dieses Komplexes bilden. Der verbrückte Ni-Komplex **123** von R.T. Baker et al. (siehe Review^[129]) kann als Bis-Phospholidinium-Ni(0)-System betrachtet werden (bei Zugabe von PMe_3 bildet sich kein planarer - wie es für Ni(II) günstig wäre - sondern ein tetraedrischer monometallischer Komplex). Einen ähnlichen Aufbau besitzen die Diazaphospholenium-verbrückten Pt- und Pd-Komplexe **124** und **125** von Förster et al.^[139].



Schema 3.14: Beispiele für Phosphido-Phosphenium-verbrückte Komplexe bimetalliche Komplexe

Als weiterer „elektronegativerer“ Metallat-Präkursor wurde das Natrium-Salz des Hieber-Anions^[140] $[\text{Fe(CO)}_3\text{NO}]^-$ eingesetzt, welches sich einfach *in situ* darstellen lässt^[141] und aufgrund der Stellung von Eisen im Periodensystem rechts von Mangan ein geringeres Reduktionsvermögen erwarten

lässt. Eisenkomplexe haben allgemein in den letzten Jahren im Zuge der Diskussion um die chemische Speicherung von Wasserstoff viel Aufmerksamkeit bekommen, da Vertreter von ihnen die Dehydrogenierung von Ameisensäure als potentiell hochvolumetrisches H₂-Speichermedium katalysieren^{[142][143]}. Ein vom Hieber-Anion abgeleiteter Komplex [FeH(PPh₃)₂(CO)(NO)] wiederum wurde erfolgreich für die katalytische Hydrosilylierung von Diarylalkinen^[144] sowie die Silylierung von Alkoholen unter Wasserstofffreisetzung^[145] eingesetzt. Aufgrund des „nicht unschuldigen“ (non-innocent) Charakters des Nitrosylliganden lässt sich im Hieber-Anion die Oxidationsstufe des Eisenatoms nicht eindeutig bestimmen. Obwohl der Komplex C_{3v}-Symmetrie aufweist und der Nitrosyl-Ligand linear gebunden ist, wiesen DFT-Studien^[146] auf ein Fe(O)-Atom und einen NO⁻ Liganden hin. Ein Vergleich der VtC-XES Spektren des Hieber-Anions mit dem des als isoelektronisch betrachteten [Fe(CO)₄]²⁻ Anions^[147] wiederum zeigte eine große Ähnlichkeit v.a. bei der 3d-1s Bande, was auch aufgrund der sehr ähnlichen Symmetrie (verzerrt C_{3v} in beiden Komplexen) und der so bedingten ähnlichen 4p/3d-Hybridisierung auf eine annähernd gleiche d-Elektronendichte in beiden Komplexen schließen ließ: Ein Befund, welcher eher auf Fe(-II) mit kationischem Nitrosylliganden hinwies.

Das in situ generierte Komplex-Salz Na[Fe(CO)₃(NO)] reagierte nicht mit **104aBr**, was möglicherweise damit erklärt werden kann, dass die Triebkraft für eine Reaktion ohne vorherige Halogenid-Abstraktion und mit einem schwach koordinierten Komplex-Gegenkation zu gering ist. Auch **104eBr** und **104gBr** gingen keine spontane Reaktion ein, jedoch zeigte die starke Verfärbung der Reaktionslösungen nach tiefrot eine Reaktion an, nachdem die Bromo-PTAPs vor Zugabe des Komplexes mit einem Äquivalent TMSOTf versetzt wurden (dies bewirkt die Bildung eines Assoziationsgleichgewichts unter partiellem heterolytischen P-Br-Bindungsbruch mit einem ³¹P-NMR-Signal bei 188.2 ppm für **104gBr**, siehe Kap. 3.2). ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigten nun leicht verbreiterte Signale bei 221.5 ppm bzw. 224.7 ppm, welche den Phosphenium-Komplexen **126g** und **126e** (siehe Schema 3.15) respektive zugeordnet wurden sowie jeweils das Singulett des PPN⁺-Gegenions bei 22.1 ppm (Abb. 3.9).

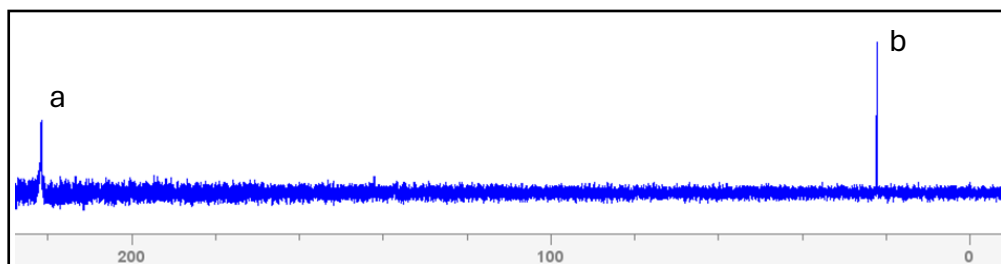


Abb. 3.9: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (250 MHz) nach Zugabe von PPN[Fe(CO)₃(NO)] zu einer Lösung von **104gBr** und 1 Äquiv. TMSOTf in DCM; ^aPhosphenium-Komplex **126g**; ^bPPN⁺

Die Lockerung bzw. das Aufbrechen der P-Br Bindung durch eine starke Lewis-Säure ist notwendig, um durch Polarisierung der Elektronendichte in den Fe(d)-Orbitalen hin zum Phosphenium-Fragment die Rückbindung zu den CO-Liganden zu schwächen und so die Aktivierungsbarriere zur Decarbonylierung zu senken, was die Voraussetzung zur Knüpfung der P-Fe-Bindung ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnten die roten Reaktionsprodukte in Hexan aufgenommen werden, was ebenfalls für die Bildung neutraler Phosphenium-Komplexen spricht, wobei

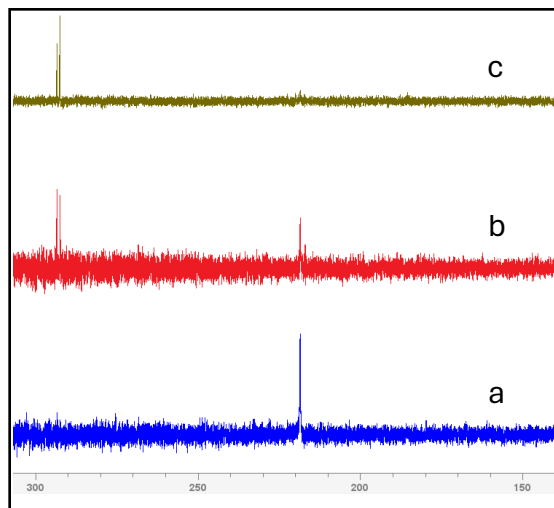
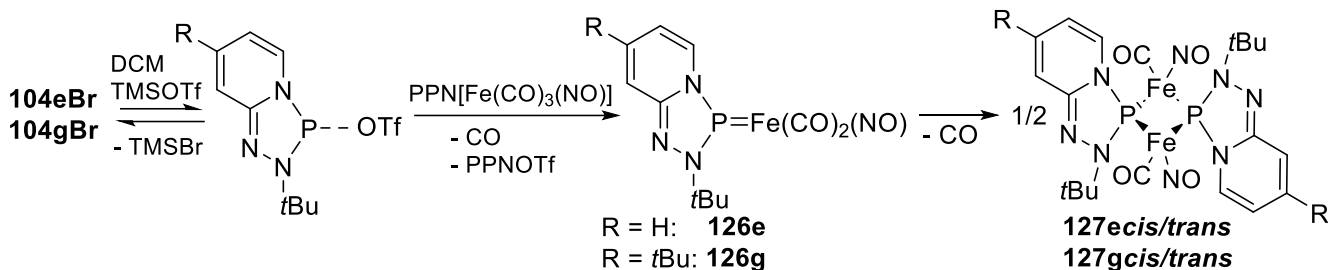


Abb. 3.10 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Hexan-Lösung (250 MHz) von **126g** nach a: 1h (blau), b: 1 Woche (rot), c: 5 Wochen (grün)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Extrakte ausschließlich die Signale von **126g** und **126e** zeigten (siehe Abb. 3.10). Im Laufe von Versuchen, das Produkt durch Aufbewahrung bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation zu bringen, erfolgte eine langsame Umwandlung der Komplexe unter Bildung jeweils mindestens zweier neuer Produkte mit chemischen Verschiebungen von 292.4 und 293.3 ppm (aus **126g**) und 190.7 und 191.7 ppm (aus **126e**). Wie im Falle des transienten Co- Komplexes **119** war es naheliegend, eine Decarbonylierung/Dimerisierung zu verbrückten Komplexen (**127e** und **127g**, siehe Schema 3.15) als Erklärung für die Beobachtungen heranzuziehen. Auch, dass die Umwandlung im Vergleich zur Bildung von **120cis/trans** verzögert einsetzt, stünde in Übereinstimmung mit den tendenziell stärkeren Rückbindungseigenschaften von Eisen im Vergleich zu Cobalt. Es gelang schließlich nach mehreren Versuchen, Kristalle aus einer konzentrierten Hexan-Lösung zu erhalten und durch die Identifizierung einer Spezies **127gtrans**, bei der die Pyridyl-Ringe der Phosphenium-Einheiten auf gegenüberliegenden Seiten des P_2Fe_2 -Rings stehen, die Hypothese zu bestätigen (Abb.3.11). Ein anderes Konfigurationsisomer **127gcis** verblieb entweder in Lösung oder bildete separate Co-Kristalle. Am Beispiel des Komplexes **127e**, bei dem eine Trennung der beiden Isomere gelang, konnte gezeigt werden, dass beide Formen nach einem Tag Stehen bei RT und Tageslicht wieder reisolomieren (siehe unten).



Schema 3.15: Synthese und Umwandlung der transienten Phosphenium-Komplexe **126e** und **126g** in die verbrückten Komplexe **127e** und **127g**. Beide liegen als mindestens ein Diastereomeren-Paar vor, bei dem die Pyridyl-Ringe entweder auf beiden (*trans*) oder auf einer Seite (*cis*) des P_2Fe_2 -Rings stehen (nur die *trans*-Form dargestellt)

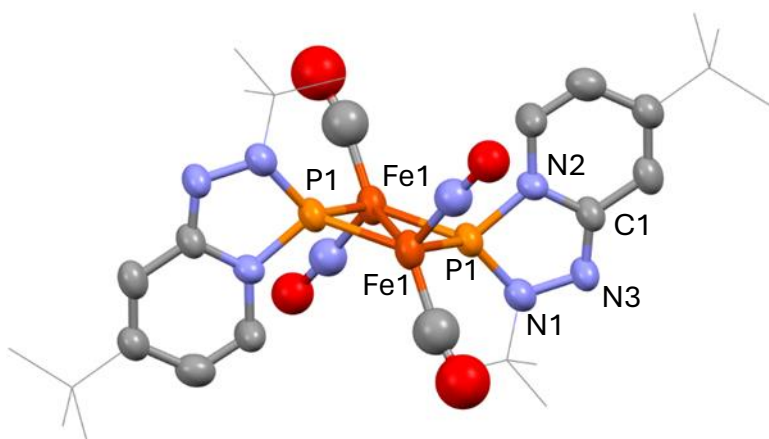
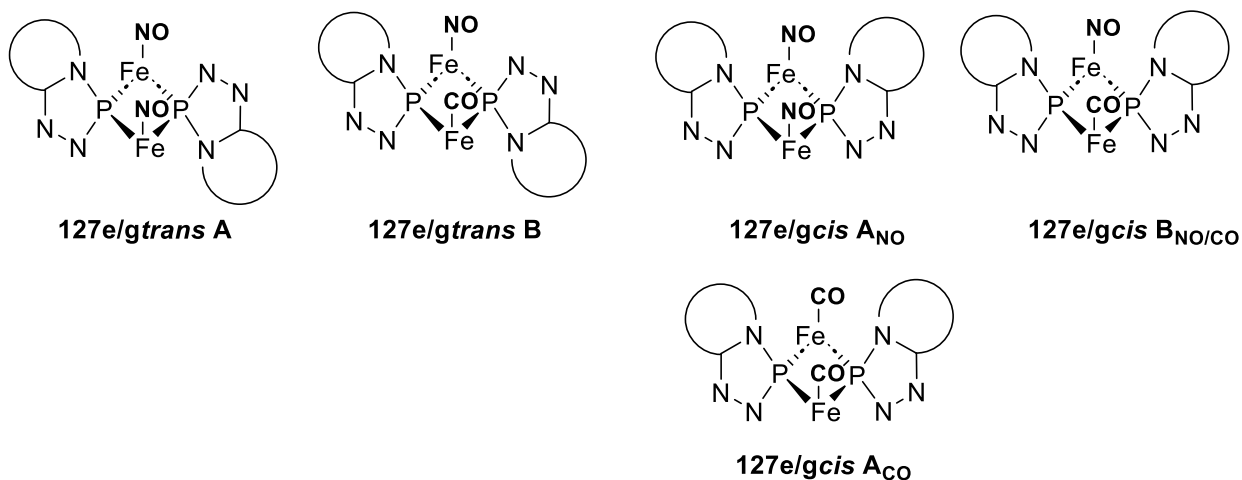


Abb. 3.11: Molekülstruktur von **127gtrans** im Kristall. Wasserstoffatome wurden aus Übersichtsgründen weggelassen. Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. *t*Bu-Gruppen sind im Stil ‚wireframe‘ ohne Fehlordnung dargestellt. Die Positionen der NO- und CO-Liganden können nicht eindeutig zugeordnet werden. Dargestellt ist eine Anordnung, bei der beide Liganden *trans* zueinander stehen.

Der Komplex **127gtrans** kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$. Aufgrund schlechter Kristallqualität genügt die Strukturlösung (R-Wert 0.11) nur ungenügenden Qualitätsansprüchen, und auf eine eingehende Diskussion metrischer Parameter wird daher verzichtet. Alle Mittelpunkte der Moleküle, die sich aus dem Schnittpunkten der P-P und Fe-Fe Verbindungslinien ergeben, liegen auf Inversionszentren. In der Elementarzelle sind der Mittelpunkt, die Eckpunkte, die Mittelpunkte der langen Kanten und der Mittelpunkt der beiden kleineren Flächen ($a \times b$) mit Molekülen besetzt. Beide Fe-Atome sind über jeweils das P-Atom der Phosphenium-Fragmente, deren Pyridyl-Ringe *trans*-ständig zueinander stehen, verbrückt und bilden mit diesen einen 4-Ring. Dabei spannen die beiden P-Atome zusammen mit den N- und C-Atomen der CO bzw. NO-Liganden einen stark verzerrten Koordinationstetraeder um ein Fe-Atom auf. Der P_2Fe_2 -Ring ist flach und etwas verzerrt rautenförmig, wobei die Winkel an den Fe-Atomen mit etwas über 100° größer, die an den P-Atomen entsprechend kleiner sind. Atome in den Phosphenium-Fünfringen bilden nahezu planare anellierte Ringsysteme, die annähernd orthogonal zum Fe_2P_2 -Ring angeordnet sind. Alle terminalen C-Atome

der *t*Bu-Gruppen sind über zueinander leicht verdrehte Positionen fehlgeordnet. CO- und NO-Liganden können zwar lokalisiert, allerdings aufgrund der schlechten Datenqualität nicht voneinander unterschieden werden. Auch sie liegen möglicherweise fehlgeordnet vor.

Wenn man von fixen Positionen der CO- und NO-Liganden ausgeht, so können insgesamt fünf Konfigurationsisomere unterschieden werden (in den A-Formen stehen NO/CO jeweils auf gleichen, in den B-Formen auf gegenüber liegenden Seiten, bei den *cis*_{PTAP}-Isomeren bezeichnet der Index, welcher Ligand NO/CO aufseiten des Pyridyl-Rings steht, Schema 3.16). Einzig in den Strukturen **127e/gtrans A** sind beide P-Atome chemisch nicht äquivalent, sollten unterschiedliche ³¹P-NMR-Resonanzfrequenzen haben und somit ein AB-Spinsystem bilden. Dass nur zwei Signale im ³¹P-NMR-Spektrum auftreten, ist ein Hinweis darauf, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit nur dem Ligandenkonfigurations-Paar PTAP(*cis/trans*) NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Spezies entsprechen, während die Signale der unterschiedlichen Konfigurationen NO/CO(*cis/trans*) entweder nicht aufgelöst sind oder doch in Lösung ein auf der NMR-Zeitskala schneller NO/CO-Ligandenaustausch erfolgt.



Schema 3.16: Schematische Darstellung der möglichen Konfigurationsisomere von **127e** und **127g** unter Einbeziehung der NO/CO-Ligandenkonfigurationen (Es ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur jeweils ein CO/NO-Ligand am Fe-Atom dargestellt). Für die (PTAP)*cis*-Komplexe ist tiefgestellt angegeben welcher/welche der CO/NO-Liganden auf Seite des Pyridylrings stehen. Es ergeben sich insgesamt 5 unterscheidbare Isomere.

Für die Konfigurationsisomere **127gtrans A**, **127gtrans B**, **127gcis A_{NO}** und **127gcis B_{NO/CO}** wurden DFT-Energieoptimierungen der Molekülstrukturen auf UωB97x-D/def2-SVP-Level^{[148][149]} durchgeführt, wobei Frequenzanalysen auf gleichem Niveau bestätigten, dass alle Strukturen lokale Minima auf der Energiehyperfläche repräsentieren. Elektronische Energien wurden auf UωB97x-D/def2-TZVP^[150]//UωB97x-D/def2-SVP-Niveau und freie Enthalpien aus diesen Energien und den auf dem niedrigeren Niveau erhaltenen Korrekturtermen berechnet. Die relativen elektronischen

Energien und freien Enthalpien der energieoptimierten Strukturen der Strukturtypen **127gtrans B**, **127gtrans A**, **127gcisB_{NO/CO}**, **127gcis A_{NO}** (bezogen auf das stabilste Konfigurationsisomer **127gtrans B**) sowie geometrische Daten dieser und des Komplexes **127gtrans** im Kristall sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tab. 3.2. Elektronische Energien und freie Enthalpien der energieoptimierten Strukturen der Strukturtypen **127gtrans B**, **127gtrans A**, **127gcisB_{NO/CO}**, **127gcis A_{NO}** (bezogen auf das stabilste Konfigurationsisomer **127gtrans B**). Zum Vergleich sind experimentell bestimmte Abstände für den Komplex **127gtrans** mit aufgeführt.

	ΔE_2 (kcal/mol) ^a	ΔG_2 (kcal/mol) ^b	Fe1-Fe2 [Å]	Fe1-P [Å]	Fe2-P [Å]	Fe1-N [Å]	Fe2-N [Å]
127gtrans B	0.0	0.0	2.541	2.185/ 2.185	2.185/ 2.185	1.703	1.703
127gtrans A	1.0	0.1	2.539	2.181/2. 184	2.175/2. 175	1.705	1.699
127gcis B_{NO/CO}	0.3	0.8	2.538	2.191/2. 191	2.187/2. 187	1.706	1.701
127gcis A_{NO}	1.7	1.2	2.526	2.180/2. 183	2.181/2. 184	1.701	1.702
127gtrans_{Kristall}^{c,d}	-	-	2.777(4)	2.200(3)/2.218(3)	-	-	-

a: berechnet auf U ω B97x-D/def2-TZVP^[150]//U ω B97x-D/def2-SVP-Niveau; b: berechnet auf Basis der ΔE_2 -Werte und den auf dem niedrigeren Niveau erhaltenen Korrekturtermen c: Die Mitte von **127gtrans_{Kristall}** liegt auf einem Inversionszentrum, d: Die Positionen der CO- und NO-Liganden lassen sich in **127gtrans_{Kristall}** nicht unterscheiden;

Unter Verwendung des RHF-Formalismus durchgeführte DFT-Rechnungen ergaben Strukturen mit höheren relativen Energien und wenig sinnvollen Geometrien, weswegen wie im Fall von FeI^{[160][153]} UHF-Rechnungen mit einem broken-symmetry-Ansatz durchgeführt wurden. Wie am Beispiel des stabilsten Konfigurationsisomers **127gtrans B** (Abb. 3.12) gezeigt, gibt es lokale

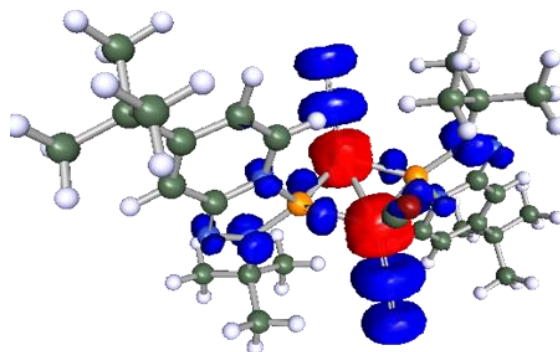


Abb. 3.12: Graphische Darstellung der energieoptimierten molekularen Struktur mit der Spindichtevertellung (blaue und rote Isoflächen repräsentieren α - beziehungsweise β -Spindichte) von **127gtrans B** berechnet auf U ω B97x-D/def2-TZVP//U ω B97x-D/def2-SVP-Niveau.

Spindichtekonzentrationen. Diese können so interpretiert werden, dass zwei ferromagnetisch gekoppelte Fe-Atome mit jeweils zwei ungepaarten Elektronen vorliegen, deren Spins durch entgegengesetzte Spindichte auf den Liganden kompensiert wird. Im Unterschied zu Feils Einkernkomplex ist die Liganden-Spindichte nicht vorwiegend auf der NO-Einheit lokalisiert, sondern in nennenswertem Ausmaß auch auf die verbrückenden PTAP-Liganden delokalisiert (siehe dazu Tabelle 3.3 mit den Spindichten an ausgewählten Atomen). Die Existenz weiterer Strukturen mit wenig höheren Energien, aber abweichenden Geometrien und Spindichteverteilungen, legt nahe, dass möglicherweise weitere Konfigurationen für eine Bindungsbeschreibung herangezogen werden müssen. Diese können jedoch nur durch eine MCSCF-Analyse bestimmt werden (multi-configurational self-consistent field), bei der nicht nur die Expansionskoeffizienten einer Eindeterminanten-Wellenfunktion optimiert werden, sondern zusätzlich die Koeffizienten von Wellenfunktionen angeregter Zustände (CSF, configuration state function), was die Rechnungen für Moleküle dieser Größe sehr aufwendig machen würde^[151].

Tab. 3.3: NBO (natural bond orbital) Spindichte-Koeffizienten, Wiberg Bond Indizes und Ladungspopulationen für ausgewählte Atome und Bindungen berechnet auf U ω B97x-D/def2-TZVP//U ω B97x-D/def2-SVP-Niveau.

	NBO Spindichten					WBI								Ladung	
	Fe1	Fe2	NO(Fe1)	NO(Fe2)	PTAP	P-Fe1	P-Fe2	Fe1-Fe2	Fe1-N	Fe2-N	N-O(Fe1)	N-O(Fe2)	q(NO)	q(PTAP)	
127gtrans B	1.8	1.8	-1.1	-1.1	-1.3	0.81	0.81	0.54	1.13	1.13	1.74	1.74	-0.30	0.31	
127gtrans A	-1.8	-1.8	1.2	1.1	1.2	0.82	0.81	0.54	1.11	1.13	1.74	1.74	-0.28	0.35	
127gcis B_{NO/CO}	-1.8	-1.8	1.2	1.2	1.2	0.81	0.81	0.54	1.10	1.14	1.73	1.73	-0.29	0.35	
127gcis A_{NO}	-1.8	-1.8	1.1	1.1	1.2	0.82	0.83	0.53	1.14	1.14	1.74	1.74	-0.27	0.33	

Dennoch lassen sich auf Basis der Rechnungen einige Schlussfolgerungen ziehen: Die WBIs der Bindungen zwischen Eisen und NO- bzw. PTAP-Liganden zeigen, dass diese signifikant kovalenten Charakter besitzen, wie dies auch für N-heterozyklische Diazaphospholenium-Komplexe^{[152][108][134][139][153]} sowie für das Hieber-Anion^[146] bekannt ist. Die NBO-Spindichten^[154] und Ladungspopulationen zeigen darüber hinaus, dass hier wahrscheinlich ebenfalls mesomere Grenzstrukturen dominieren, an denen Dublett-NO-, Triplett-Fe(CO)- und Dublett-PTAP-Radikalfragmente beteiligt sind. Die Ladungsdichten zeigen an, dass das PTAP-Fragment merklichen kationischen, die NO-Liganden anionischen Charakter besitzen, und das Eisen-Atom am ehesten als

Fe(0) beschrieben werden kann. Die Energie- und Freie Enthalpie-Unterschiede der verschiedenen Konfigurationsisomere sind gering, was im Einklang steht mit der beobachteten Bildung von **127cis/trans** (bezogen auf den PTAP-Liganden) zu etwa gleichen Teilen. Nach den durchgeführten Rechnungen sollte **127gtrans B** mit *trans*-ständigen NO- und CO-Liganden etwas stabiler als das *cis*-Isomer sein. Diese Vorhersage kann allerdings angesichts des sehr geringen Energieunterschieds beider Isomere nicht zuverlässig getroffen und auch durch die Kristallstruktur nicht experimentell verifiziert werden.

Im Falle von **127e** gelang die Trennung der beiden Isomere **127ecis** und **127etrans** durch Säulenchromatographie. Abb. 3.13 zeigt $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Signale des Isomerengemisches (a), sowie der beiden getrennten Isomere (b,c). Sehr wahrscheinlich gehört das Signal b zum unpolaren *trans*-Isomer (bezogen auf das PTAP-Fragment, s.o.), welches schneller von der Säule eluiert wird. In den ^1H -Spektren der Isomere fällt auf, dass die Verschiebungen der Signale des Pyridyl-Rings weitgehend ähnlich sind. Eine Ausnahme bilden die Signale der 4-CH Protonen in β -Stellung zur CN-Doppelbindung (Abb. 3.14), die beim *cis*-Isomer sogar eine noch höhere Resonanzfrequenz aufweisen als die 1-CH Signale in β -Stellung zum Pyridyl-N-Atom. Erstaunlicherweise verhält es sich im Komplex **127gcis/trans** umgekehrt: Dort überlagern die Signale in β -Stellung zur CN-Doppelbindung, während die anderen etwas unterschiedliche Verschiebungen haben. Der Grund für diese Auffälligkeit bleibt unbekannt.

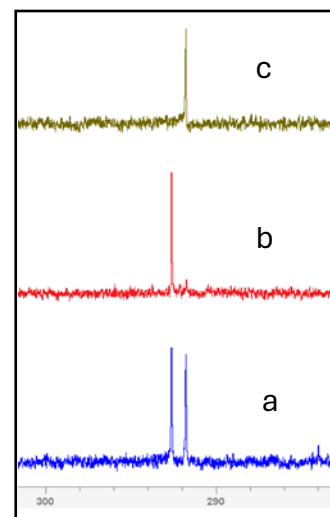


Abb. 3.13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (250 MHz): a: Isomerengemisch **107ecis/trans**, b: **107etrans**, c: **107ecis**

Das IR-Spektrum des Isomerengemisches **127gcis/trans** zeigt nur drei sehr schwache IR-Banden im Bereich der CO-Streckschwingen (1940 cm^{-1} , 1955 cm^{-1} und 2003 cm^{-1}), von denen wahrscheinlich zwei jeweils zu unterschiedlichen Isomeren gehören.

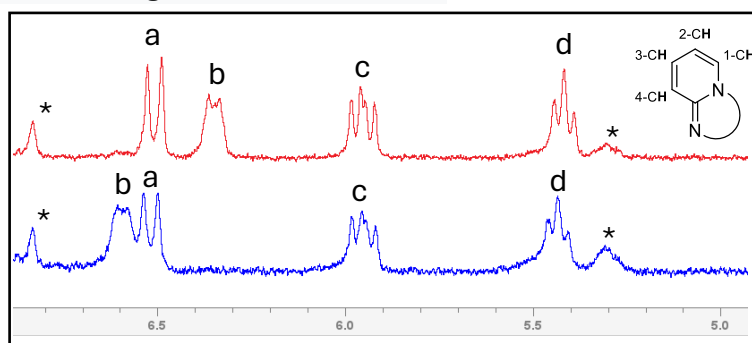
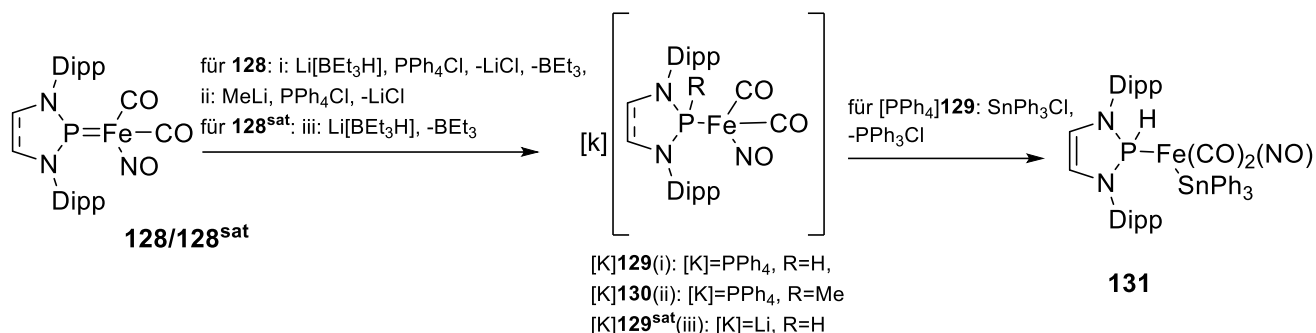


Abb. 3.14: ^1H -NMR-Spektrum unten: **127ecis**, oben: **127etrans**, ^a1-CH, ^b4-CH, ^c3-CH, ^d2-CH, * arom. Rückstände aus Eluent

Die bisher bekannten Eisen-Dicarbonyl-Nitrosyl-Diaminophosphenium-Komplexe von Feil et al. **128/128^{sat}** (Schema 3.17) waren anders als die hier erwähnten transienten PTAP-Vertreter **126e** und

126g thermodynamisch stabil und lagerbar^[153]. Eine NBO-Analyse (Natural Bond Orbital) ergab, dass sowohl der ungesättigte als auch der gesättigte Komplex **128/128^{sat}** am NO-Liganden eine negative (-0.26 respektive -0.24) und auf dem NHP-Liganden eine positive (+0.60, +0.54) Partialladung aufweisen. IR-spektroelektrochemische Experimente zeigten weiterhin, dass Einfach-Reduktion von **128** nur zu einer vergleichsweise geringen^[155] Rot-Verschiebung der Banden um 110 cm⁻¹ führt, was darauf hindeutet, dass zusätzliche negative Ladung vor allem am NHP-Fragment aufgenommen wird. Anlagerung anionischer Elektrophile wie H⁻ und CH₃⁻ führte zu den Komplexen PPh₄**129**, PPh₄**130** und Li**129^{sat}** (Rotverschiebung in **128** von $\bar{\nu}$ NO um 113 cm⁻¹ (zu PPh₄**129**) und 131 cm⁻¹ (zu PPh₄**130**)). Mit SnPh₃Cl ließ sich der durch Hydrid-Übertragung entstandene anionische Komplex PPh₄**129** in den neutralen Stannylkomplex **131** überführen.



Schema 3.17: Umsetzung der Phosphenium/Nitrosyl-Eisenkomplexe von Feil et al.^[153] **128/128^{sat}** mit anionischen Nucleophilen; **128** weist eine CC-Doppelbindung im Fünfring auf, **128^{sat}** eine CC-Einfachbindung (angedeutet durch gestrichelte Bindungen), [K] bezeichnet das Gegenkation der anion. Komplexe; Abfangen des anionischen Komplexes **129** mit einem Zinn-Elektrophil

Ausgehend von der Annahme, dass die instabilen Komplexe **126e** und **126g** ähnliche Reaktivität zeigen, könnte der Ausgang ihrer Reaktionen mit Nucleophilen bzw. Nucleophilen und Ph₃SnCl einen weiteren chemischen Beleg für ihren postulierten Aufbau liefern. Es sollte daher der Versuch

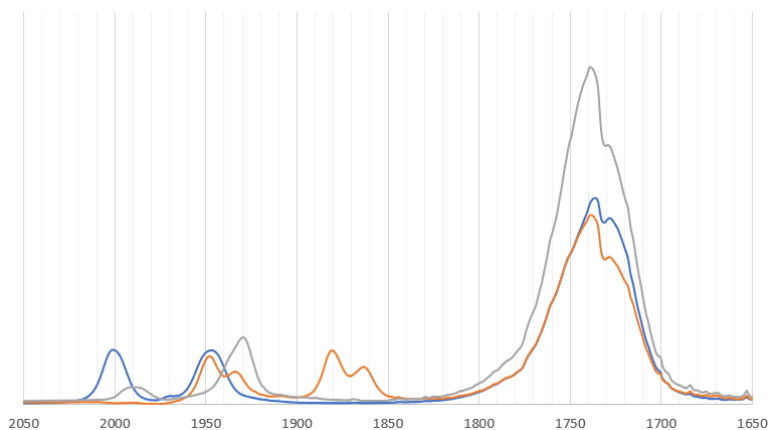
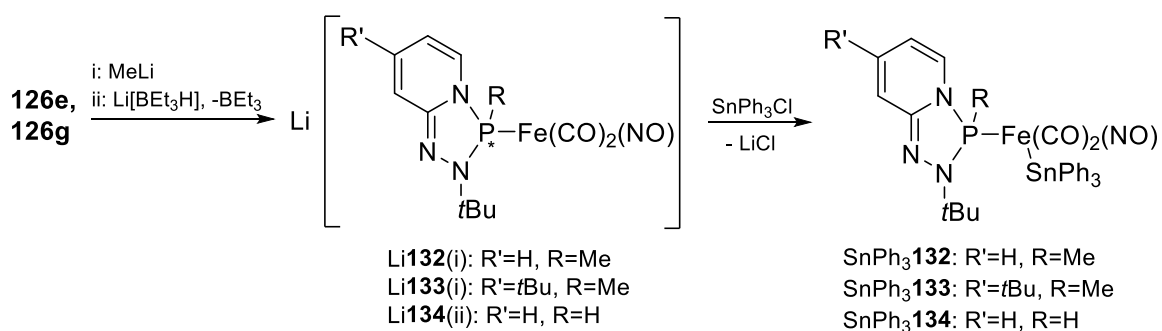


Abb. 3.15: IR-Spektren [cm⁻¹] von **126e** (blau), nach Zugabe von 1.1 Äquiv. MeLi (rot) und weiterer Zugabe von 1.0 Äquiv. SnPh₃Cl (grau); Et₂O-Lösung, gemessen in Absorption bei RT in einer CaF₂-IR-Zelle

unternommen werden, SnMePh₃ bzw. SnHPh₃ formal an ihre P-Fe-Doppelbindungen zu addieren, sie in stabilere neutrale Phosphan-Komplexe zu überführen und so auch ihre Existenz indirekt zu belegen. Die Phosphenium-Komplexe **126e** und **126g** wurden dazu auf dem beschriebenen Weg dargestellt und

dann zügig in Diethylether gelöst. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren dieser Lösungen zeigten wie erwartet die verbreiterten Signale der postulierten Phosphenium-Komplexe **126e** und **126g** (siehe Tab. 3.4) ebenso wie IR-Spektren die Banden der symmetrischen und asymmetrischen CO-Streckschwingungen. Die Banden von **126g** sind wahrscheinlich als Folge der Wirkung des zusätzlichen +I-Substituenten gegenüber denen von **126e** nur leicht rotverschoben. Auffällig war auch, dass die Frequenzunterschiede in den CO-Banden von einerseits **126e** und **126g** und andererseits den DAP-Komplexen **128** und **128^{sat}** gering ausfallen (siehe Tab. 3.4). Möglicherweise kann der N-*t*Bu-Substituent in **126e** und **126g** den elektronenziehenden Effekt des PTAP-Fragments teilweise ausgleichen.

Die Lösungen wurden auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und jeweils 1.1 Äquiv. MeLi langsam zugetropft. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigten nun scharfe Signale bei geringerer chemischer Verschiebung, und im IR-Spektrum waren für beide Reaktionslösungen nun zwei Sätze von $\bar{\nu}\text{CO}$ -Valenzschwingungen sichtbar, die gegenüber den Banden von **126e/126g** deutlich rotverschoben auftraten (für Li**133** nicht aufgelöst) (Tab. 3.4, Abb. 3.15). Diese Signale wurden den Komplexen Li**132** ($\delta^{31}\text{P}$: 167.5 ppm) bzw. Li**133** ($\delta^{31}\text{P}$: 166.7 ppm) zugeordnet (siehe Schema 3.18). Die Aufspaltung der IR-Banden könnte darauf zurückzuführen sein, dass unterschiedliche Rotamere mit abweichender Orientierung des NO-Liganden zur PTAP-Ringebene auftreten (diese sind auf der längeren NMR-Zeitskala nicht aufgelöst).



Schema 3.18: Umsetzung der in situ dargestellten Komplexe **126e** und **126g** mit Nucleophilen und anschließendes Abfangen durch SnPh₃Cl zu neutralen stannylierten Komplexen

Tabelle 3.4: ^{31}P -Verschiebungen mit $^{31}\text{P}^{117}\text{Sn}/^{31}\text{P}^{119}\text{Sn}$ -Kopplungen und $\bar{\nu}\text{CO}$ -Streckschwingungsfrequenzen für die formale Addition von SnMePh_3 bzw. SnHPh_3 an **126e/126g** mit Zwischenstufe.

	126e	126g	Li132	Li133	SnPh₃132	SnPh₃133	128^[153]	128^{sat[153]}
$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	221.8	218.5 ^a	167.5	166.7	166.5 ^b	162.9 ^b	239.1 ^b	281.4 ^b
					$^2J(^{31}\text{P}^{117}\text{Sn})$ = 95.0 Hz	$^2J(^{31}\text{P}^{117/119}\text{Sn})$ = 95.9 Hz		
					$^2J(^{31}\text{P}^{119}\text{Sn})$ = 99.0 Hz	$^2J(^{31}\text{P}^{117/119}\text{Sn})$ = 100.2 Hz		
$\bar{\nu}\text{CO}$ [cm ⁻¹]	1947, 2001	1946, 2000	1863/1881 1934/1948	1860, 1931	1930 1988/1992	1929, 1986	1951, 2000 ^a	1940, 1994 ^c

alle Messwerte in Et₂O wenn nicht anders angegeben; ^ain Hexan, ^bin C₆D₆, ^cin THF

Die Reaktionslösungen wurden wieder auf -78°C gekühlt und eine äquimolare Menge SnPh₃Cl zugegeben. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigten nun Signale bei niedrigerer Verschiebung (166.5 ppm im Falle der Umsetzung mit Li**132**, 162.9 ppm für Li**133**), die durch das Auftreten von $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten Zinnverbindungen zugeordnet werden können und als Komplexe SnPh₃**132** und SnPh₃**133** formuliert werden. In den IR-Spektren erscheinen nun wieder Signale bei etwas höheren Wellenzahlen. Während im Falle von SnPh₃**133** wie in **126e/126g** nur jeweils eine Bande für die symmetrische und antisymmetrische $\bar{\nu}\text{CO}$ -Schwingungsmoden erkennbar sind, zeigt die der (höherfrequenten) symmetrischen Mode zugeordnete Bande im Fall von SnPh₃**132** eine leichte Schulter, die auch hier möglicherweise auf das Vorhandensein zweier Konformere hinweist. Die Komplexe SnPh₃**132** und SnPh₃**133** konnten beide als Rohprodukt NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert werden (siehe Experimentalteil).

Außer SnPh₃Cl wurden auch AgClPPh₃ und AuClPPh₃ als Elektrophile zum Abfangen des anionischen Komplexes Li**132** getestet. In beiden Fällen konnten keine Hinweise auf die Bildung definierter Produkte erhalten werden, sondern es war lediglich ein langsames (mit AgCl(PPh₃)) bzw. schnelles (mit AuCl(PPh₃)) Verschwinden der ^{31}P -NMR-Signale zu beobachten. Auch der Versuch, aus Li**132** das PPh₄-Salz durch Umsetzung mit PPh₄Cl darzustellen, misslang, da die Verbindung offenbar zu instabil war.

Die analoge Umsetzung von **126e** mit Superhydrid^[156] in Ether bei -78°C führte zur Bildung einer Spezies, die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein scharfes Signal bei 135.3 ppm zeigte. Dieses Signal spaltete im ^1H -gekoppelten ^{31}P -Spektrum zu einem Dublett auf ($^1J_{\text{PH}} = 248.0$ Hz), was für die Bildung des anionischen *sek*-Phosphan-Komplexes Li**134** spricht (Schema 3.18). Die PH-Kopplungskonstante

war hier etwas kleiner als bei den von Feil synthetisierten analogen *sek*-DAP-Komplexen (286 – 301 Hz)^[153], die ³¹P-Resonanzfrequenz aber ähnlich (z.B. 139.6 ppm für PPh₄**129**, Schema 3.17). Nach Stannylierung mit einer äquimolaren Menge SnPh₃Cl zeigte das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein Signal bei 130.2 ppm, das im ¹H-gekoppelten Spektrum wiederum zu einem Dublett aufspaltete (¹J_{PH} = 300 Hz). Dieses Signal wurde dem Stannylkomplex SnPh₃**134** (Schema) zugeordnet. In Lösung erwies sich dieser jedoch als instabil und zersetzte sich innerhalb von 24 h weitgehend. Im ³¹P-NMR-Spektrum traten dabei zwei neue Singulets bei höheren chemischen Verschiebungen (291.7, 292.6 ppm) auf und in einem Massenspektrum war außerdem HSnPh₃ nachweisbar. Diese Befunde legen nahe, dass sich SnPh₃**134** ähnlich wie **126e** und **126g** unter Decarboxylierung und Dimerisierung in die zweikernigen Komplexe **127cis/trans** umwandelt.

Als Alternativen zur Abfangreaktion von Li**134** mit SnPh₃Cl wurden Umsetzungen mit NEt₃HCl und HBAR^F₄ bei -78 °C untersucht. Während im ersten Fall eine Reaktion ausblieb, erfolgte im zweiten Fall die quantitative Zersetzung aller phosphorhaltiger Reaktanden zu unlöslichen Produkten.

Als wesentliches Ergebnis der bisher beschriebenen Versuche zur Darstellung Pyrido-anellierter Triazaphospholenium-Komplexe ist festzuhalten, dass die Produkte sich als nicht hinreichend stabil gegenüber einer entropisch begünstigten Decarboxylierung und anschließenden Dimerisierung erwiesen. Um die Bildung einer freien Koordinationsstelle von vornherein zu verhindern, war es naheliegend, einen CO-Liganden durch einen stark donierenden Liganden zu ersetzen, der die Rückbindungsfähigkeit des Metalls zum verbleibenden CO-Liganden verstärken kann. Zur Prüfung

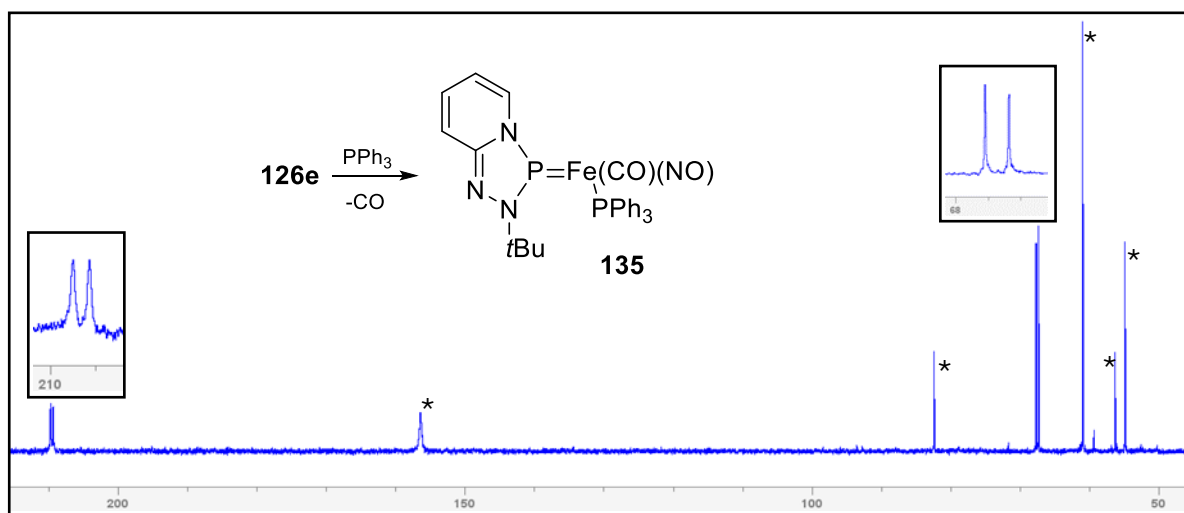
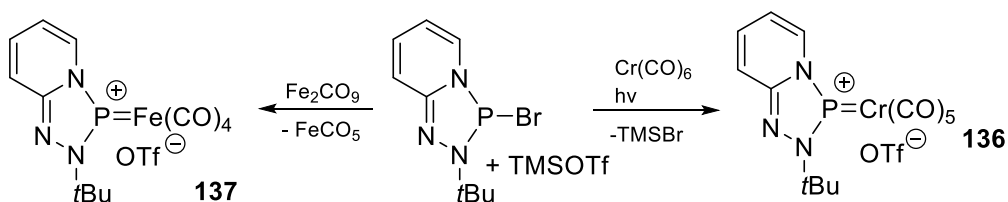


Abb. 3.16: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum nach Bestrahlung einer Hexan-Lösung von **126e** mit 1 Äquiv. PPh₃. * nicht identifizierbare Nebenprodukte

dieser Hypothese wurde **126e** mit PPh₃ umgesetzt. Nach einstündiger Photolyse war im ³¹P{¹H}-

NMR-Spektrum das Auftreten einer Verbindung mit AX-Spinsystem nachweisbar, bei der es sich um den erwarteten PPh_3 -Komplex handeln könnte (Abb. 3.16). Da die Reaktion aber unspezifisch verlief und das Produkt nicht isoliert werden konnte, wurden weitere Versuche eingestellt.

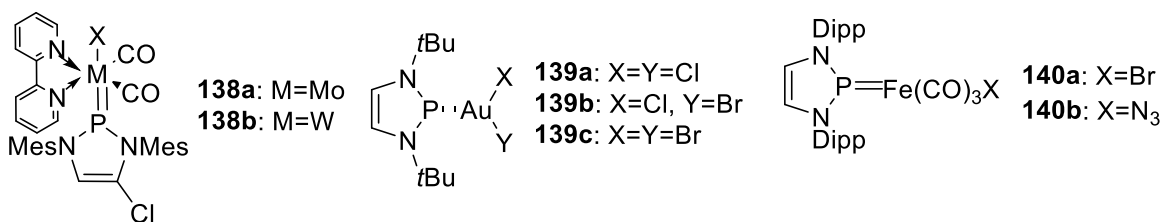
Als weitere Möglichkeit zur Stabilisierung monomerer pyrido-anellierter Triazaphosphenium-Komplexe wurde die Synthese kationischer oder anionischer Vertreter erwogen, deren Ladung eine Dimerisierung erschweren sollte. Zur Synthese eines kationischen Komplexes wurde eine äquimolare Menge Bromo-PTAP **106eBr**, TMSOTf und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 1h mit UV-Licht bestrahlt. Die Reaktionslösung änderte ihre Farbe von farblos nach tiefrot, und im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum trat ein verbreitertes Signal bei 211.0 ppm auf. Aufgrund dieser Befunde kann von der Bildung des kationischen Komplexes **136** ausgegangen werden (Schema 3.19 rechts), der jedoch nicht isoliert oder näher charakterisiert werden konnte.



Schema 3.19: Umsetzung von Bromophosphenen **106eBr** mit neutralen Metallcarbonylen zu kationischen Komplexen

Eine ähnliche Beobachtung wurde bei der thermisch induzierten Reaktion mit Dieisennonacarbonyl gemacht. Neben einer deutlichen Rotfärbung der DCM-Lösung trat in einem nach kurzer Zeit aufgenommenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein verbreitertes Signal bei 241.3 ppm auf, welches dem kationischen Komplex **137** zugeordnet wurde.

Weiterhin wurde der Versuch unternommen, durch direkte Reaktion der Bromo-PTAPs **104eBr** und **104gBr** mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ unter Insertion eines $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragments in die P-Br-Bindung zu neutralen Phosphenium-Metallbromiden zu gelangen (Schema 3.20)^[157]. Analoge Reaktionen von Halogeno-Diazaphosphenen mit neutralen Metallcarbonyl-Komplexen wurden u.a. auch von Haghverdi et al.^[158] zu den Komplexen **138a/b** durchgeführt, ebenso von Nickolaus et al.^[159] bei der Umsetzung des Chloro-Derivats des Iodo-DAPs **109** (siehe Schema 3.5) mit $\text{AuCl}(\text{tht})$ (tht=Tetrahydrothiophen) zu den Dihalido-Auraten **139a-c**, die in einem dynamischen Gleichgewicht vorliegen und von Feil et al.^[160] zu den Komplexen **140a/b**. Es zeigte sich aber, dass bei beiden Verbindungen **126e** und **126g** auch unter harschen Bedingungen keine Reaktion auftrat.



Schema 3.20: Neutralkomplexe aus Insertion eines Übergangsmetallpräkursor-Fragments in die P-X-Bindung eines DAPs

Insgesamt zeigen die durchgeführten Experimente, dass pyrido-anellierte Triazaphospholenium-Komplexe mit formaler P-Metall-Doppelbindung grundsätzlich existieren, sich aber wegen ihrer Neigung zu Folgereaktionen wie Decarbonylierung und Dimerisierung bzw. unspezifische Zersetzung bisher nicht erfolgreich isolieren oder strukturanalytisch charakterisieren ließen.

3.6 Pyrido-anellierte P-Organo-1,2,4,3-Triazaphospholene und Bis-1,2,4,3-Triazaphospholene

3.6.1 Versuche zur Darstellung von Diphosphanen

Wie in Kapitel 3.3 erwähnt, reagieren die Bromo-PTAPs **104aBr**, **104hBr**, **104eBr** und **104gBr** mit dem stark reduzierenden Na[Mn(CO)₅] unter reduktiver Kupplung zu den entsprechenden Diphosphanen. Es gelang nur im Falle der Reduktion von **104gBr** ein Produkt zu erhalten, das ausreichend gut in Hexan löslich war, um es mit vertretbarem Aufwand von ionischen Nebenprodukten abzutrennen. Das ¹H-NMR-Spektrum des Diphosphans **112g** zeigte zwei getrennte Signalsätze, die jeweils zwei Diastereomeren zugeordnet werden können. Als sicherer Beleg für die Ausbildung einer PP-Bindung, in der beide P-Atome chemisch äquivalent sind, kann das Auftreten von pseudo-Tripletts im ¹³C{¹H}-Spektrum der Verbindung gelten (siehe Experimentaltteil). Im Falle von **104aBr** und **104hBr** gelingt die Reduktion zu Diphosphanen auch mit getrocknetem Zink-Pulver und – weniger selektiv – mit Magnesium-Spänen. Aufgrund der schwierigen Salz-Abtrennung und Labilität der Produkte wurde aber auf weitere Versuche zur Isolierung und Charakterisierung verzichtet.

3.6.2 P-Alkylierung und P-Arylierung von Bromo-PTAPs

Diazaphospholene mit Halogenid-Substituenten sind nicht nur geeignete Reaktanden für Salzmetathese-Reaktionen mit Übergangsmetall-Carbonylaten oder Ausgangsverbindungen für reduktive Kupplungen zu Diphosphanen, sondern eignen sich ebenso zur Synthese von Organo-Phosphanen durch Reaktion mit Organometall-Nukleophilen, meist Organolithium- oder Grignard-Verbindungen^[161-163](Schema 3.21).



Schema 3.21

X = Halogen
M = Li, MgBr, MgI

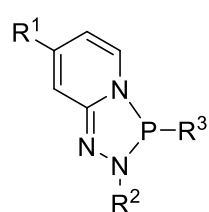
Halogeno-PTAPs erscheinen für solche Reaktionen interessant, da die erwarteten Produkte aufgrund der Asymmetrie des anellierten Ringsystems und der hohen Inversionsbarriere am P-Atom ein stabiles Stereozentrum aufweisen und damit potentiell interessante Liganden für die Koordinationschemie darstellen könnten.

Als Beispiele für die Umwandlung von Halogeno-PTAPs in Organo-substituierte PTAPs wurden die Methylierung und Phenylierung von **104eBr** untersucht (siehe Tab. 3.5). Zur Methylierung wurde **104eBr** in THF gelöst und bei -78°C eine THF-Lösung von CH_3MgBr langsam zugetropft, woraufhin sich die Reaktionslösung intensiv gelb färbte. Ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte, dass **104eBr** ($\delta^{31}\text{P}=145$ ppm) nicht mehr nachweisbar war und stattdessen ein Produkt mit einer chemischen Verschiebung von 86.8 ppm entstanden war, welches als das erwartete Methylierungsprodukt **104eMe** formuliert wurde. Das Produkt wurde schließlich durch Vakuumdestillation (54°C bei 10^{-3} mbar) als dunkelgelbes, viskoses Öl isoliert. Eine alternative Aufarbeitung, nämlich die Abtrennung der als Nebenprodukte entstandenen Salze durch Extraktion des Produkts in warmem Hexan, lieferte keine zufriedenstellenden Ausbeuten. Ebenso war die Verwendung von Methyllithium als Methylierungsreagenz unvorteilhaft aufgrund schlechter Selektivität der Reaktion. Die Phenylierung von **104eBr** gelang mit dem in situ generierten Grignard-Reagenz PhMgBr und lieferte eine Lösung mit einem Produkt, das im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 72.9 ppm zeigte und dem Phenylierungsprodukt **104ePh** zugeordnet wurde. Da aufgrund der im Vergleich zu **104eMe** geringeren Flüchtigkeit und schlechteren Löslichkeit weder eine destillative noch eine extraktive Aufarbeitung erfolgreich waren, konnte das Produkt nur in situ spektroskopisch charakterisiert und ohne Isolierung für Folgereaktionen eingesetzt werden.

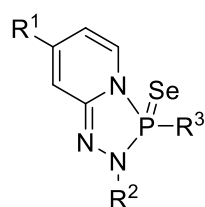
Ebenso wurde **104gBr** für Phosphansynthesen eingesetzt. Die Umsetzung von **104gBr** mit CH_3MgBr in THF lieferte selektiv das gewünschte Produkt **104gMe** ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 87.4 ppm), welches sich infolge der durch die Anwesenheit des zusätzlichen *t*Bu-Substituenten erhöhten Löslichkeit leichter durch Extraktion aus Hexan isolieren ließ. Die analoge Umsetzung mit $t\text{BuLi}$ zu **104gtBu** in THF konnte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum am Auftreten eines Signals bei 96.6 ppm in der Reaktionslösung und an den typischen Signalen im ^1H -Spektrum festgestellt werden (siehe Experimentalteil).

In den Reaktionen von **104aBr** und **104bBr** wurde zwar die Bildung von Substitutionsprodukten durch NMR-spektroskopische Untersuchungen nahegelegt, die Produkte konnten hier aber nicht isoliert oder für weitere Reaktionen eingesetzt werden. In der Reaktion von **104hBr** mit PhMgBr wurde selektiv die Bildung eines einzigen P-haltigen Produkts beobachtet, das aufgrund seiner ^{31}P -NMR-Daten ($\delta^{31}\text{P} = 75.2$ ppm) als Phosphan **104hPh** formuliert wurde. Versuche zur Isolierung verliefen infolge der im Laufe der Aufarbeitung erfolgenden Zersetzung ohne Ergebnis. Die Reaktion von **104bBr** mit MeMgBr lieferte dagegen ein Produktgemisch. NMR-spektroskopische Untersuchungen legten zwar die Bildung des Substitutionsprodukts **104bMe** nahe ($\delta^{31}\text{P} = 93.8$ ppm), jedoch wurde auch aufgrund der geringen verfügbaren Menge an Ausgangsmaterial auf die weitere Isolierung oder den Einsatz in Folgereaktionen verzichtet. Tabelle 3.5 fasst die dargestellten organo-substituierten PTAPs zusammen und zeigt außerdem die drei einzigen Produkte erfolgreicher Selenierung (s.u.).

Tabelle 3.5: Synthetisierte Organo-PTAPs und Selenide



Organo-PTAPs	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]
104eMe	H	<i>t</i> Bu	Me	55%	88.4 ^a
104ePh	H	<i>t</i> Bu	Ph	Nicht isoliert	73.8 ^a
104gtBu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	-	99.5 ^a
104gMe	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	Me	68%	88.4 ^a
104hPh	Me	Ph	Ph	-	75.2 ^b
104bMe	H	Dipp	Me	-	92.5 ^b



Selenide	R ¹	R ²	R ³	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$^1\text{J}(^{31}\text{P}^{77}\text{Se})$ [Hz]
104eMeSe	H	<i>t</i> Bu	Me	69.5	830.7 ^c
104ePhSe	H	<i>t</i> Bu	Ph	68.0	849.2 ^c
104hPhPh	Me	Ph	Ph	59.8	700 ^c

a: in CDCl₃, b: in THF, c: in DCM

Auch wenn nicht alle dargestellten Organo-PTAPs isoliert werden konnten, offenbaren die verfügbaren NMR-Daten doch einige Trends. Die beiden P-Aryl-substituierten Phosphate **104ePh** und **104hPh** haben etwas niedrigere ^{31}P -NMR Verschiebungen als die Alkyl-substituierten. Dies könnte dadurch zu erklären sein, dass ein erhöhter p-Charakter der Bindungen zu den elektronegativeren Aryl-Substituenten einen stärkeren s-Charakter des freien Elektronenpaares

bedingt^[164]. **104gtBu** weist die höchste ³¹P-Verschiebung auf, was umgekehrt mit dem hohen sterischen Anspruch des *t*Bu-Substituenten erklärt werden kann^[164], der einen geringeren *s*-Charakter des freien Elektronenpaars am P-Atom durch stärkere sp³-Hybridisierung erzwingt.

Als Konsequenz der diskutierten Umhybridisierung ist zu erwarten, dass neben den chemischen Verschiebungen auch die Basizität/Nukleophilie der freien Elektronenpaare am P-Atom der verschiedenen PTAPs variieren sollte. Als einfach bestimmbares Maß für die Basizität von Organo-Phosphanen wurde die ¹J(³¹P⁷⁷Se)-Kopplungskonstante der entsprechenden Phosphanselenide vorgeschlagen, die gut mit den pK_B-Werten der freien Phosphane korreliert^[165]. Hierbei korrespondiert ein steigender Betrag der ¹J_{PSe}-Kopplung mit einem steigenden *s*-Charakter und sinkender Basizität des nichtbindenden Elektronenpaars am Phosphor. Dazu wurden die Organo-PTAPs mit einer überstöchiometrischen Menge grauem Selen im NMR-Röhrchen in DCM gelöst und die Lösungen durch ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht, jedoch konnten nur für drei Verbindungen aussagekräftige Ergebnisse erhalten werden. Die größere ¹J_{PSe}-Kopplung für **104ePhSe** entspricht dem erwarteten Trend einer geringeren sp³-Hybridisierung am P-Atom und geringeren Basizität. Insgesamt liegen die Werte deutlich über denen bekannter Selenide von P-Aryl-Phosphanen wie SeP(C₆H₄*p*-CH₃)₃ (724 Hz), SeP(C₆H₄*p*-Cl)₃ (753 Hz), SeP(C₆H₅)₃ (735 Hz)^[166-168], aber unter denen von Seleniden von Phosphiten wie Tris(*O*-Pheny)phosphoroselenoat (1016 Hz), Tris(*O*-4-Chloropheny)phosphoroselenoat (1025 Hz) und Tris(*O*-4-Nitropheny)phosphoroselenoat (1045 Hz).

Aus einem viskosen Öl von destilliertem **104eMe** konnten nach einigen Wochen Lagerung bei -28°C Einkristalle der Raumgruppe P2₁/*c* isoliert und kristallographisch charakterisiert werden. Pro Elementarzelle liegen vier Moleküle vor, von denen nur eines kristallographisch unabhängig ist. Die Struktur ähnelt der der Halogeno-PTAPs **104aI**, **104bBr**, **104eBr**, **104fBr** und **104gBr**, jedoch ist der N2-N3-Bindungsabstand mit 1.429(2) Å (siehe Tabelle 3.1) ebenso wie die beiden N-P-Abstände mit 1.7019(15) Å und 1.7785(16) Å länger als im entsprechenden Bromo-PTAP **104eBr**. Die Verkürzung von formalen Einfachbindungen und Verlängerung von Doppelbindungen, wie sie durch teilweise π-Delokalisierung in Halogeno-PTAPs auftritt, ist bei **104eMe** weniger stark ausgeprägt. Ein ähnlicher Trend konnte auch schon bei den Diazaphospholenen **141**^[161] und **142**^[169] mit PC-Bindung festgestellt werden, in denen die endozyklischen PN-Bindungen gegenüber denen im Chlorosubstituierten Derivat^[170] **143** deutlich verlängert sind (Abb. rechts). Damit im Einklang ist auch die stärker ausgeprägte Faltung des fünf-gliedrigen Rings in **104eMe**. Das P-Atom ragt ca. 0.55 Å aus der Ebene heraus, in der die übrigen Atomen des Rings liegen.

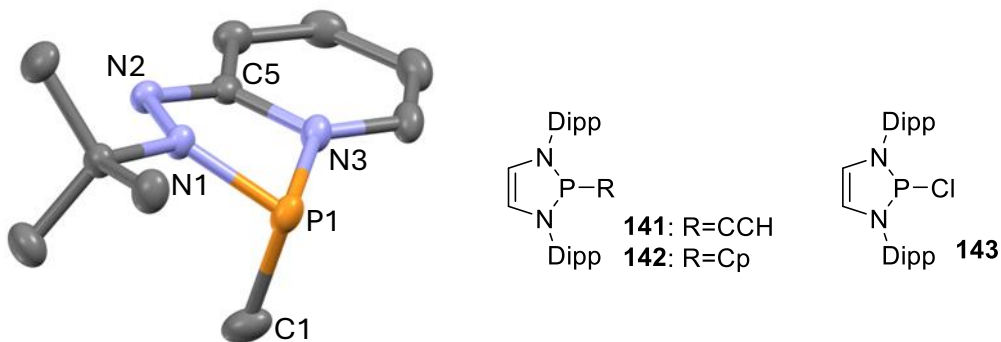


Abb.3.17: Darstellung der Molekülstruktur von **104eMe** im Kristall. Aus Gründen der Übersicht wurden alle Wasserstoffatome entfernt. Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Rechts: Alkynyl- und Cyclopentadienyl-substituierte DAPs; PN-Bindungslängen [Å]: **141**: 1.704(2), 1.712(2), **142**: 1.715(2), 1.724(2), **143**: 1.684(1), 1.678(1)

3.7 Übergangsmetallkomplexe von organo-substituierten PTAPs

3.7.1 104eMe als Ligand

In einem ersten Versuch zur Komplexsynthese wurde $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF 120 Minuten unter ständigem Rühren mit UV-Licht bestrahlt und ein Äquivalent **104eMe** zugegeben. Ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigte neben Signalen geringerer Intensität ein Singulett bei 162.5 ppm und zwei

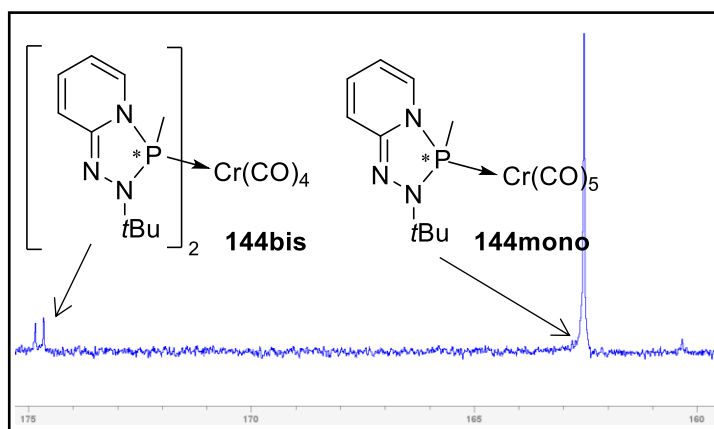


Abb. 3.18: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung **104eMe** mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF nach Bestrahlung

Singulett bei 174.7 ppm und 174.8 ppm (Abb. 3.33), wohingegen das Signal von **104eMe** im Spektrum nicht mehr sichtbar war. Ersteres wurde dem racemischen Komplex **144mono** zugeordnet, die beiden anderem dem doppelt substituierten Komplex **144bis**. Obwohl der photoinduzierte Austausch eines π -aziden Liganden (CO) durch einen schwach

donierenden Liganden (THF) die Bindungen zu den übrigen CO-Liganden stärkt, ist bekannt, dass die Reaktion oft nicht selektiv verläuft^{[171][172]}, daher könnte die teilweise Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{thf})_2$ durch Bestrahlen das Auftreten von **144bis** in der Reaktionslösung erklären.

Um selektiv zu **144mono** zu gelangen, wurde versucht, das Produkt durch Substitution eines geeigneten Pentacarbonylkomplex $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}]$ mit labilem Liganden L herzustellen. Dazu wurde zu $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NEt}_3$ eine äquimolare Menge **104eMe** gegeben, und ein direkt im Anschluss gemessenes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigte sowohl das Signal des freien Liganden als auch diejenigen

beider Komplexe im Verhältnis **144bis:144mono**: 0.23 : 1. Erst bei einer weiteren Messung am nächsten Tag war das Signal von **104eMe** verschwunden und beide Komplexe lagen im Verhältnis **144bis:144mono**: 0.6 : 1 vor. Dieser Befund lieferte einerseits einen Hinweis darauf, dass die Ligandensubstitution am Et₃N-Komplex generell langsamer verläuft als im THF-Komplex, und andererseits darauf, dass sich **144mono** schneller bildet als **144bis**. Wird ein weiteres Äquivalent **104eMe** zugegeben, verändern sich die Signale der beiden Komplexe nicht mehr; ein Befund der darauf hinweist, dass sich **144bis** nicht als Folgeprodukt aus **144mono** bildet, sondern wahrscheinlich in einem Schritt aus der Reaktion des Metall-Prekursors mit dem Liganden entsteht. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass dieser durch einen signifikanten Anteil des disubstituierten Komplexes Cr(CO)₄(NEt₃)₂ verunreinigt war, das sich bei der photochemischen Darstellung von Cr(CO)₅(NEt₃) als Nebenprodukt bilden kann^[173]. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass der verwendete Pentacarbonylkomplex vor Abreaktion mit dem Liganden unter den Bedingungen der Reaktion nach der Gleichung $2 \text{Cr(CO)}_5(\text{NEt}_3) \rightarrow \text{Cr(CO)}_6 + \text{Cr(CO)}_4(\text{NEt}_3)_2$ dismutiert und auf diese Weise einen Reaktionsweg hin zum doppelt substituierten Komplex eröffnet.

Um die Hypothesen zu überprüfen, wurde die Reaktion von Tricarbonyl(Naphtalin)chrom(0) mit einem Äquivalent **104eMe** untersucht. Das Vorhandensein mehrerer leicht substituierbarer Koordinationsstellen sollte hier zur Bildung eines erhöhten Anteils von **144bis** führen. In Übereinstimmung mit dieser Hypothese zeigte die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung, dass sich **144bis** und **144mono** in diesem Fall im Verhältnis 1 : 0.2 gebildet hatten. Die Reaktion erfolgte nach der Gleichung $\text{Cr(CO)}_3(\text{Napht}) + \mathbf{104eMe} \rightarrow \frac{1}{2} \mathbf{144bis} + \frac{1}{2} \text{Cr(Napht)}_2 + \text{CO}$ und unterstützt die Annahme, dass die Bildung von **144bis** auch im Falle der Reaktion mit Cr(CO)₅(NEt₃) auf einem CO-Transfer beruhen könnte.

Der Komplex **144bis** kann prinzipiell als *cis*- oder *trans*-Komplex auftreten, jedoch weist das Vorhandensein von nur zwei ³¹P-NMR-Signalen mit sehr ähnlicher Verschiebung in der Reaktionslösung darauf hin, dass - sehr wahrscheinlich aus sterischen Gründen - nur das *trans*-Isomer entsteht. Gestützt wird diese Annahme dadurch, dass eine kristalline Probe den *trans*-Komplex enthielt (s.u.). Da der Ligand ein Stereozentrum am P-Atom besitzt, liegt der Komplex als Mischung aus Racemat und *meso*-Verbindung vor, die beide etwas unterschiedliche ³¹P-NMR-Verschiebungen aufweisen.

Aus einer konzentrierten Hexan-Lösung der Produkte der Reaktionsmischung konnten nach Lagerung bei -28°C gelbe Kristalle erhalten werden. Eine ³¹P-NMR-spektroskopische Analyse zeigte,

dass sie vor allem ein Isomer von **144bis** enthielten, wobei im Rest der Lösung **144mono** stark und das andere Isomer von **144bis** leicht angereichert war. Der Einkristall ist aus Molekülen des *meso*-Diastereomers von *trans*-**144bis** aufgebaut, dessen Zentralatome auf Inversionszentren liegen und somit kristallographische C_i -Symmetrie besitzen (Abb. 3.19). Dieser Befund legt nahe, dass es sich bei dem zweiten in der Lösung nachgewiesenen Isomer um den racemischen *trans*-Komplex handelt.

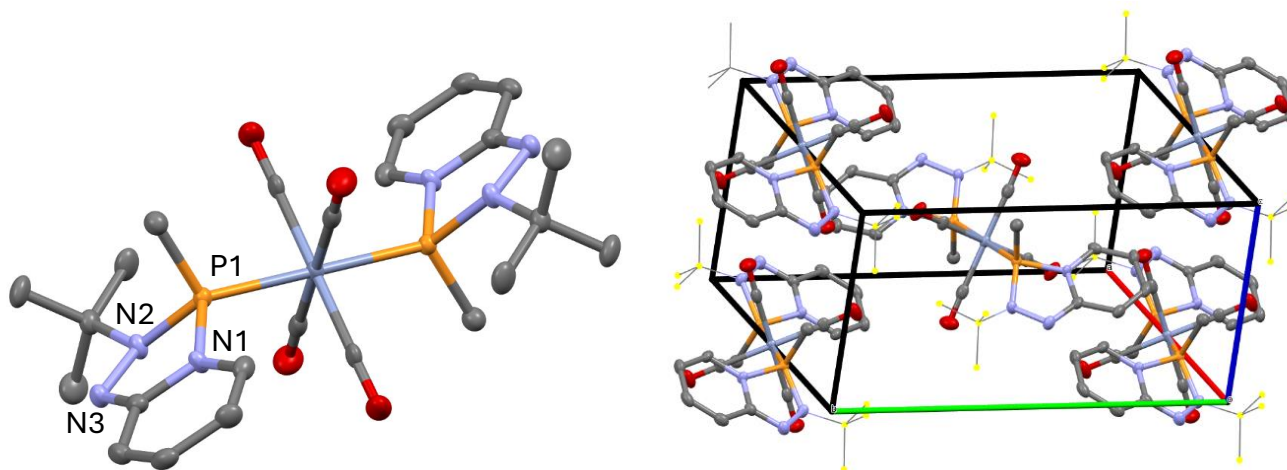


Abb. 3.19: Struktur von *meso*-**144bis** im Kristall (rechts dargestellt die Elementarzelle). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome entfernt. Rechts wurden alle *t*Bu-Gruppen als Drahtgitter dargestellt. Thermal-Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Das Cr-Atom zeigt eine fast perfekt oktaedrische Koordination mit Winkeln, die nicht mehr als 3.6° von 90° abweichen. Der Cr-P-Bindungsabstand beträgt $2.2956(10) \text{ \AA}$ und liegt damit etwas unter dem Standardwert (2.335 \AA), der sich aus dem Median von Cr-P-Abständen in vergleichbaren *trans*-Chrom-Diphosphankomplexen ergibt^[174]. Moly und Petersen beobachteten in $P(\text{Pyrrolidinyl})_3$ -Komplexen, dass die N-Atome von nur zwei der zyklischen P-Substituenten eine planare Geometrie aufweisen, während das N-Atom des dritten Substituenten trigonale Geometrie besaß^[175]. Der Unterschied zeigte sich auch in deutlich kürzeren PN-Bindungsängen der planaren Substituenten und veranlasste Clarke et al.^[176] zu der Annahme, dass nur zwei $n(\text{N})$ -freie Elektronenpaare zur Hyperkonjugation mit dem freien Elektronenpaar am P-Atom befähigt sind und dessen Basizität so erhöhen (Dies wird noch unterstützt durch die ähnliche Ausrichtung der heterozyklischen Substituenten für optimale Orbitalüberlappung). Auf Basis dieser Betrachtung sollte der Austausch des dritten Pyrrolidinyl-Substituenten, der mit seinem -I-Effekt dagegen zur Verringerung der Basizität beiträgt, durch einen Alkylsubstituenten die Basenstärke nochmals steigern. In der Tat erwies sich *tert*-Butyl(dipyrrolidinyl)phosphan, als einer der stärksten damals bekannten σ -Donoren. Auch **104eMe** stellt ein Diamino-Alkyl-Phosphan dar, was überdurchschnittliche gute Donoreigenschaften vermuten lässt, allerdings ist das Elektronen-Paar eines P-flankierenden N-Atoms bereits Teil eines (teil)aromatischen Rings und steht somit nicht für eine Konjugation mit dem freien

Elektronenpaar am P-Atom zur Verfügung. Auch dürfte das dritte N-Atom im Molekülgerüst die Basizität reduzieren. Eine Diskussion der intramolekularen Bindungsabstände im freien und komplexierten organo-substituierten PTAP findet sich weiter unten im Kapitel.

Aufgrund der Schwierigkeit, beide Komplexe **144bis** und **144mono** selektiv zu erzeugen, wurde versucht, das erhaltene Produktgemisch säulenchromatographisch zu trennen. Die Isolierung von **144mono** gelang mit Toluol als Laufmittel, während **144bis** auf diesem Weg nicht ohne

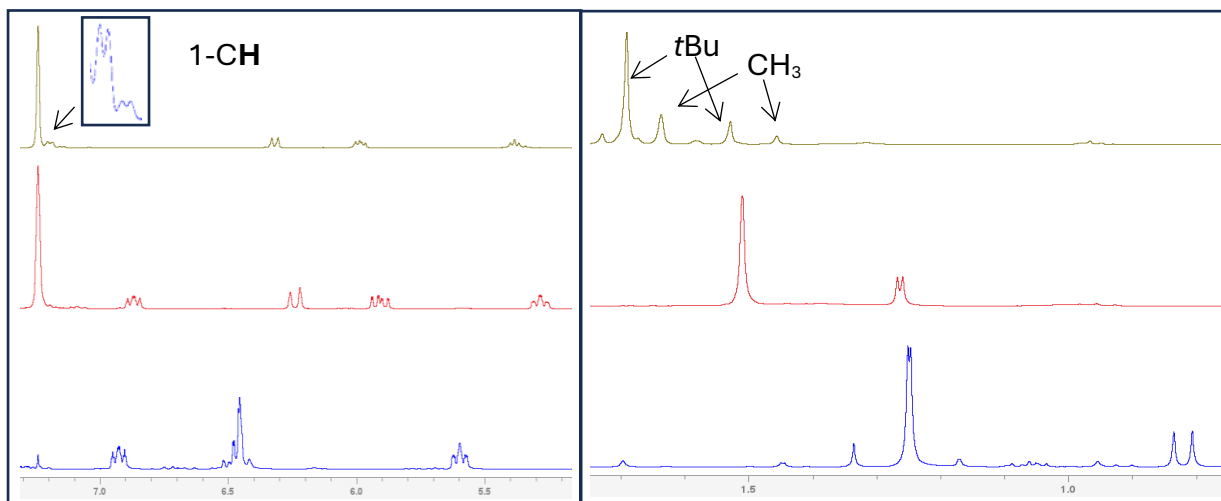


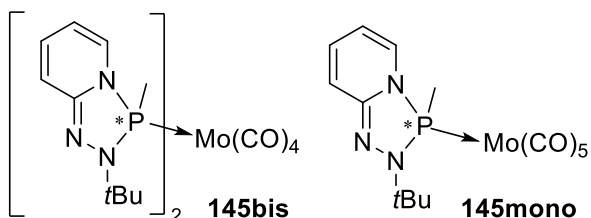
Abb. 3.20: Ausschnitte aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (250 MHz, CDCl_3) von **104eMe** (unten, blau), **144mono** (Mitte, grün) und **144bis** (oben, rot) mit den Signalen aliphatischer (rechts) und aromatischer (links) Protonen. Das Spektrum von **144bis** besteht aus zwei Signalsätzen für jeweils ein Diastereomer (*meso*- und *rac*-**144bis**) im Verhältnis 1 : 0.2. Im aromatischen Bereich sind nur die Signale der 1-CH-Protonen beider Diastereomere unterscheidbar (Kästchen).

Nebenprodukte isoliert werden konnte. Für spektroskopische Analysen wurden durch Kristallisation gereinigte Proben verwendet.

Die aromatischen Protonen-Signale beider Komplexe sind mit Ausnahme des dem Pyridin-N-Atom benachbarten 1-CH-Atom in *rac*- und *meso*-**144bis** gegenüber denen in **104eMe** hochfeldverschoben. Die aliphatischen Signale erfahren dagegen eine Tieffeldverschiebung, wobei die $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung in **104eMe** mit 7.3 Hz größer ist als in **144mono** mit nur 2.6 Hz. Im IR-Spektrum von **144mono** sind von den erwarteten drei CO-Schwingungsmoden der irreduziblen Darstellungen $2a_1 + e$ in C_{4v} zwei aufgelöst (2068 cm^{-1} (a_1) und 1946 cm^{-1} (e)). Das IR-Spektrum von **144bis** zeigt eine einzige intensive CO-Bande bei 1907 cm^{-1} , die der IR-aktiven e_u -Mode eines Tetracarbonylkomplexes mit lokaler D_{4h} -Symmetrie zugeordnet werden kann. Das Auftreten nur einer schwachen Schulter legt nahe, dass beide Isomere in einer *trans*-Konfiguration vorliegen.

Eine analoge Reaktion wie mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurde auch bei Bestrahlung einer Lösung äquimolarer Mengen $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und **104eMe** in THF beobachtet (der für die Synthese von **144mono/bis**

beschriebene zweistufige Weg brachte hier zu wenig Umsatz). Ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der bestrahlten Lösung zeigte außer dem Signal von **104eMe** noch Singulettts bei 132.1 ppm und 132.7 ppm ebenso wie ein Singulett bei 135.1 ppm. Wie bisher wurden diese Signale den zweifach und einfach substituierten Komplexen **145bis** und **145mono** zugeordnet. Im Vergleich zu den Cr-Komplexen **144** liegen die ^{31}P -NMR-Signale bei geringerer Verschiebung.



Schema 3.22

Die Isolierung beider Komplexe gelang durch Säulenchromatographie mit Toluol als Laufmittel. Das ^1H -NMR-Spektrum von **145bis** zeigt zwei getrennte Signalsätze für beide Diastereomere, die sich etwa im Verhältnis 1 : 0.94 gebildet haben (siehe Experimentaltteil). Im IR-Spektrum von **145mono** sind, anders als im entsprechenden Cr-Komplex, fünf Banden sichtbar. Die Bande mit höchster Frequenz bei 2078 cm^{-1} gehört wahrscheinlich zur symmetrischen a_1 -Schwingung, während eine der Banden bei niedriger Frequenz die zweite antisymmetrische a_1 -Linearkombination darstellt. Das Auftreten weiterer starker Banden ist ein Hinweis darauf, dass die e-Bande nicht mehr entartet ist und der Komplex verzerrt vorliegt (siehe Experimentaltteil). Auch ist er noch mit etwas $\text{Cr}(\text{CO})_6$ verunreinigt (1996 cm^{-1}). **145bis** zeigt, statt einer erwarteten Bande, zwei prominente IR-Banden bei 1919 cm^{-1} und 1943 cm^{-1} , die im erwarteten Frequenzbereich liegen. Sie können wahrscheinlich den beiden Diastereomeren zugeordnet werden.

Eisenkomplexe waren auf einfache Weise durch Umsetzung von **104eMe** mit einer äquimolaren Menge von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ als $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Synthon in THF zugänglich. Ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte drei Singulettts bei 168.5 ppm, 174.2 ppm und 174.5 ppm, welche dem einfach substituierten Komplex **146mono** und zwei von vier mögliche Diastereomeren des zweifach substituierten Komplexes **146bis** zugeordnet wurden (Abb. 3.21 Mitte). Wie bei den Chrom-Komplexen **144mono/bis** änderte eine weitere Zugabe von **104eMe** nichts am Mengenverhältnis der beiden Komplexe, weswegen davon auszugehen ist, dass beide Komplexe sich initial bilden und nicht **146bis** aus **146mono**. Auffällig ist, dass die chemischen Verschiebungen der Produkte eine starke Lösungsmittel-Abhängigkeit zeigen und die in THF deutlich getrennten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Signale der beiden Isomere von **146bis** in einem in Hexan gemessenen Spektrum zusammenfallen.

Aus einer konzentrierten Hexan-Lösung der Reaktionsprodukte konnte kristallines Material erhalten werden, dessen ^{31}P -NMR-spektroskopische Analyse darauf hindeutete, dass es vermutlich im Wesentlichen aus einem der vier möglichen Diastereomere von **146bis** bestand. Leider waren die Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse ungeeignet und auch für weitere Untersuchungen noch nicht in ausreichender Menge verfügbar. Wie im Fall der Cr-Komplexe **144mono/bis** konnte **146mono** durch Säulenchromatographie mit Toluol als Laufmittel isoliert werden. Im ^1H -NMR Spektrum werden wie im Fall der Cr-Komplexe die Signale der aromatischen Protonen des Phosphanliganden nach Komplexierung zu hohem, die der aliphatischen Protonen dagegen zu tieferen Feld verschoben, wobei letztere zwei sehr ähnliche Verschiebungen aufweisen (CH_3 und $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

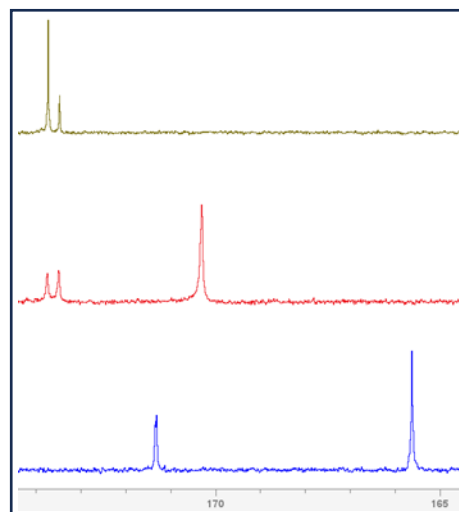


Abb. 3.21: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum: unten/blau: Hexan-Lösung der Produkte aus der Reaktion von **104eMe** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, Mitte/rot: THF-Reaktionslösung, oben/grün: THF-Lösung einer kristallinen Probe

In einer konzentrierten Hexan-Lösung des isolierten Komplex **146mono** bildeten sich bei -28°C Kristalle der Verbindung in der Raumgruppe PI (Abb. 3.22). Das Fe-Atom ist verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert mit drei CO-Liganden auf den äquatorialen und einem weiteren CO-Liganden sowie dem organo-substituierten PTAP-Liganden auf den axialen Positionen. Die Winkel unter den äquatorialen Liganden sind 118.8° , 109.6° und 131.6° , wobei ihre Summe fast 360° beträgt. Nach Muetterties und Guggenberger kann der Grad der Verzerrung einer ML_5 -Struktur zwischen einer idealen quadratischen Pyramide

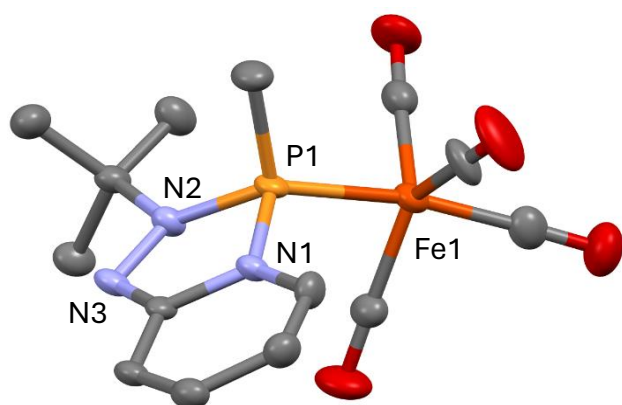


Abb. 3.22: Struktur von **146mono** im Kristall. Aus Gründen der Übersicht wurden alle Wasserstoffatome entfernt. Thermal-Ellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

(C_{4v}) und einer trigonalen Bipyramide (D_{3h}) durch eine Größe δ beschrieben werden^[177]. Diese ist die Differenz der Interligand-Winkel zweier gegenüberstehender Liganden und bei idealer Geometrie $\delta = 180^\circ - 120^\circ = 60^\circ$ (für eine verzerrte trigonale Bipyramide: $30^\circ \leq \delta \leq 60^\circ$). Für den Komplex **146mono** ist $\delta = 36.5^\circ$.

Alle Fe-C-Bindungsabstände sind unabhängig von ihrer Position ähnlich (Fe-CO_{ax} : $1.783(5)$ Å, \emptyset $\text{Fe-CO}_{\text{äq}}$: $1.786(83)$ Å) und etwas kürzer als in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Fe-CO_{ax} : $1.806(5)$, $\text{Fe-CO}_{\text{äq}}$: $1.833(4)$), das auch

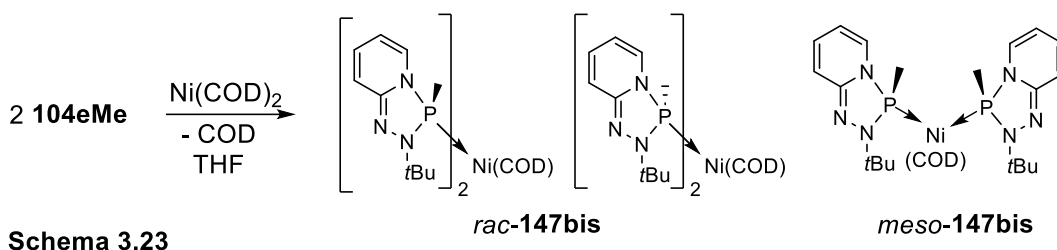
größere Unterschiede zwischen CO_{ax} und $\text{CO}_{\text{äq}}$ aufweist. Die äquatoriale Position in Systemen mit D_{3h} -Symmetrie bietet π -Akzeptorliganden grundsätzlich mehr Stabilisierung (wobei sich dieser Effekt aufgrund der höheren Anzahl gegenüberliegender π -Akzeptoren in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nicht in den Bindungslängen zeigt). Der Grund hierfür ist, dass in einem ideal symmetrischen Komplex mit D_{3h} -Symmetrie nur Metall-zentrierte Orbitale der irreduziblen Darstellung $e''(xz, yz)$ mit π -Akzeptor-Orbitalen der *axialen* Liganden wechselwirken können, wohingegen π -Akzeptor-Orbitale äquatorialer Liganden dies außerdem noch mit den Metall-zentrierten e' -Orbitalen (x^2-y^2, xy) können^[178]. Zum Tragen kommt der Unterschied dagegen bei einer Erhöhung der Elektronendichte am Metall, die stärkere Auswirkungen auf äquatoriale π -Akzeptor-Liganden hat als auf axiale und zu einer Angleichung der Bindungslängen zu beiden Positionen führt. Die für **146mono** beobachtete Angleichung dieser, ebenso wie die Besetzung der axialen Position durch den organo-substituierte PTAP-Liganden, ist ein Hinweis auf die σ -Donor-Wirkung von **104eMe** und dessen im Vergleich zu CO schlechteren π -Akzeptor-Eigenschaften. Tabelle. 3.6 fasst für **146mono** sowie für bekannte Komplexe P-Fe-Bindungslängen und durchschnittliche Fe- $\text{CO}_{\text{äq}}$ sowie Fe- CO_{ax} -Bindungslängen zusammen. In allen Komplexen führt die Substitution eines CO-Liganden durch ein Phosphan zu einer Angleichung oder sogar Umkehrung der Bindungslängen von verbliebenen äquatorialen und axialen CO-Liganden.

Tabelle 3.6: Fe-P-Bindungslängen, sowie durchschnittliche Fe-CO Bindungslängen auf axialer und äquatorialer Position in Komplexen mit (lokaler) D_{3h} -Symmetrie. In Klammern stehen die auf drei Nachkommstellen gerundeten Differenzen zu den entsprechenden Bindungslängen in $\text{Fe}(\text{CO})_5$. *o*-tolyl = 2-toloyl

	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ ^[179]	146mono	$[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]$ ^[180]	$[\text{Fe}(\text{CO})_4(o\text{-tolyl})_3\text{P}]$ ^[181]	$[\text{Fe}(\text{CO})_4(o\text{-tolyl})_2\text{CH}_2\text{Ph}]$ ^[181]
P-Fe [Å]	-	2.2015(13)	2.244(1)	2.306(1)	2.271(2)
\emptyset Fe- $\text{CO}_{\text{äq}}$ [Å]	1.833(4)	1.786(83) (0.047)	1.795(1) (0.038)	1.763(5) (0.070)	1.783(7) (0.049)
Fe- CO_{ax} [Å]	1.806(5)	1.783(5) (0.023)	1.795(4) (0.011)	1.777(6) (0.028)	1.780(7) (0.019)

Als Element der vierten Periode, welches im PSE noch weiter rechts als Eisen steht, hat Nickel noch geringer ausgeprägte Rückbindungseigenschaften als Eisen und könnte so auch für einen überwiegend donierenden Liganden als Bindungspartner geeignet sein. Zur Synthese eines Komplexes wurden zwei Äquivalente **104eMe** mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD = 1,5-Cyclooctadien) in THF zur

Reaktion gebracht. Die sofortige tiefrote Verfärbung der Lösung zeigte eine Reaktion an. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte der tiefrote Rückstand problemlos in Hexan aufgenommen werden. Ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum dieser Lösung zeigte zwei Singulets bei 129.1 ppm und 130.4 ppm, welche den Produkten *rac*- und *meso*-**147bis** zugeordnet wurden (Schema 3.23).



Schema 3.23

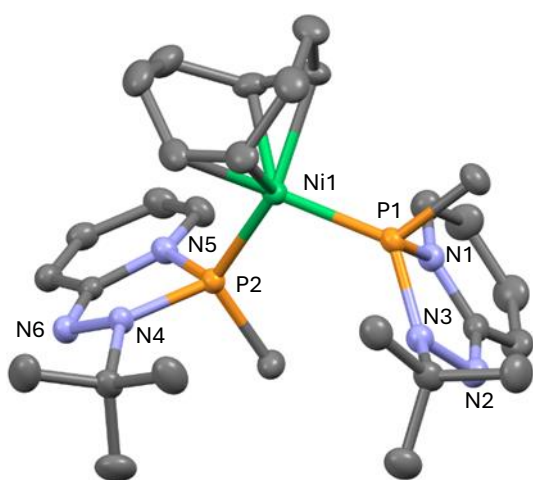


Abb. 3.23: Struktur von *R,R*-**147bis** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome entfernt. Thermal-Ellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Aus einer konzentrierten Hexan-Lösung der Reaktionsprodukte bei -28°C konnten Kristalle isoliert werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Das Ergebnis der Untersuchung zeigte, dass es sich dabei um den homochiralen Komplex *rac*-**147bis** handelte, der in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisierte, wobei die heterochirale *meso*-Form entweder in Lösung verblieb oder eine separate kristalline Phase bildet.

Die P-Ni-Bindungslängen betragen 2.1553(6) Å und 2.1486(19) Å und liegen damit unter der Bindungslänge von PPh_3 im koordinativ abgesättigte Ni(0)-Komplex $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{COD})$ (2.182(1) Å und 2.189(1) Å), aber näher am ungesättigten Styrol- PPh_3 -Komplex $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\eta\text{-CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5)$ (2.156(1) Å und 2.168(1) Å)^[182]. Im Vergleich zu Standardwerten für neutrale Diphosphan-Ni(COD)-Komplexe (2.180 Å) oder Diphosphan-Diolefin-Ni-Komplexe (2.195 Å) ist der Bindungsabstand etwas geringer^[183].

Das ^1H -NMR-Spektrum von **147bis** weist keine besonderen Auffälligkeiten auf (Abb. 40). Wie im Fall von **144bis** sind nur die am weitesten tieffeldverschobenen aromatischen Signale (1-CH, siehe Experimentalteil) sowie die Signale im aliphatischen Bereich für beide Diastereomere unterscheidbar. Die Signale des weniger häufigen Diastereomers liegen im aliphatischen Bereich zwischen denen des häufigeren.

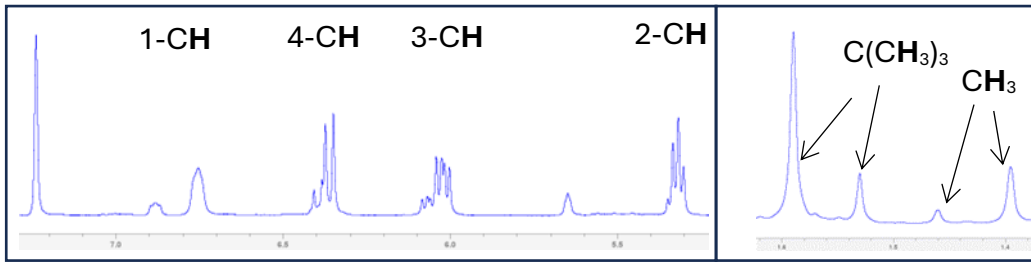


Abb. 3.24: ^1H -NMR-Spektrum von **147bis**. Links: aromatischer, rechts: aliphatischer Frequenzbereich.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt für die Methyl- und *t*Bu-Gruppen Multipletts höherer Ordnung, wobei die Me- ^{13}C -Signale augenscheinlich *pseudo*-Tripletts eines AA'X-Spinsystems bilden. Dabei

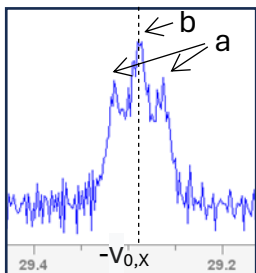


Abb. 3.25: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **147bis** – CH_3 -Gruppe, $-v_{0,x}$ entspricht der Lamorfrequenz des ^{13}C -Kerns in $-\text{CH}_3$

bildet das beobachtete Signal den X-Teil eines solchen Spektrums (der AA'-Teil im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit von ^{13}C -Kernen nicht zu erkennen). Dies stellt den Grenzfall sich angleichender Lamorfrequenzen für die Kerne A und B eines ABX-Spinsystems dar, bei dem A und B chemisch äquivalent, jedoch aufgrund unterschiedlicher Kopplungskonstanten mit einem dritten Kern X nicht magnetisch äquivalent sind. In diesem Spinsystem sind zwei Spin $\frac{1}{2}$ Kerne untereinander stark (A, B) und mit einem dritten Spin $\frac{1}{2}$ Kern (X) schwach gekoppelt. Für X gibt es insgesamt sechs erlaubte Übergänge, $\alpha\alpha\alpha \rightarrow \alpha\alpha\beta$ (fett: Spinzustand von X, in

Normalschrift: die Spinzustände der beiden anderen Spins) und $\beta\beta\alpha \rightarrow \beta\beta\beta$. Diese beiden Übergänge haben eine feste Intensität und ihre Frequenzen sind $-v_{0,x} + \frac{1}{2} J_{AX} + \frac{1}{2} J_{BX}$ bzw. $-v_{0,x} - \frac{1}{2} J_{AX} - \frac{1}{2} J_{BX}$. Sie hängen somit (außer naturgemäß von der Lamorfrequenz des X-Kerns) auch von den Kopplungskonstanten zu den A,B-Kernen ab. Ihr Frequenzunterschied ist $J_{AX} + J_{BX}$, also das Splitting im Spektrum zwischen den beiden äußeren Linien (Abb. 3.25, a).

Weitere Übergänge sind $(\beta\alpha\alpha, \alpha\beta\alpha) \rightarrow (\beta\alpha\beta, \alpha\beta\beta)$ und $(\alpha\beta\alpha, \beta\alpha\alpha) \rightarrow (\alpha\beta\beta, \beta\alpha\beta)$. Ihre Frequenzen sind $-v_{0,x} + \frac{1}{2} (-D_+ + D_-)$ und $-v_{0,x} + \frac{1}{2} (D_+ - D_-)$ mit $D_{\pm} = [(v_{0,A} - v_{0,B})^2 + J_{AB}^2]^{1/2}$ und hängen somit vom Ausmaß der starken Kopplung der AB Kerne ab. Bei stärker werdender Kopplung ($|(v_{0,A} - v_{0,B})| \ll J_{AB}$) dominiert diese den Term für D_+ , bei beiden Frequenz-Termen verschwindet der Summand und die Linien fallen bei $-v_{0,x}$ (der Lamorfrequenz des ^{13}C -Kerns) zusammen (Abb. 3.25, b). Auch die Intensitäten der beiden Linien hängen vom Ausmaß starker Kopplung ab. Außerdem gibt es noch ‚Kombinationslinien‘ $(\beta\alpha\alpha, \alpha\beta\alpha) \rightarrow (\alpha\beta\beta, \beta\alpha\beta)$ und $(\alpha\beta\alpha, \beta\alpha\alpha) \rightarrow (\beta\alpha\beta, \alpha\beta\beta)$ mit den Frequenzen $-v_{0,x} + \frac{1}{2} (-D_+ - D_-)$ und $-v_{0,x} + \frac{1}{2} (D_+ + D_-)$. Beide Linien haben eine nur schwache Intensität und flankieren das Spektrum im Abstand $2(J_{AX} + J_{BX})$, für den Fall, dass die Lamorfrequenz des schwächer

gekoppelten Kern B genau zwischen denjenigen beiden Lamorfrequenzen liegen, die denen des stark gekoppelten A-Kerns für X-up und X-down gleichen (für beide Fälle koppeln A und B infinit stark)^[184].

Im intensiven Signal der *t*Bu-Gruppen (7-C, Abb. 3.26) sind die inneren Linien nicht ganz zusammengefallen. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass es sich dabei um das Spektrum des homochiralen Komplexes *rac*-**147bis** handelt, das jenes des heterochiralen *meso*-Komplexes überlagert. Bei diesen sind - im Gegensatz zur *meso*-Verbindung - für die Liganden-Atome etwas unterschiedliche chemische Verschiebungen zu erwarten. Ein ähnliches Kopplungsmuster wäre demzufolge jedoch - aufgrund der kleineren zu erwartenden C-P-Kopplungen in Relation zur ²J_{PP}-Kopplung - umso mehr auch für die Methyl-Gruppen der *rac*-Komplexe zu erwarten, welches wahrscheinlich aber nicht aufgelöst ist.

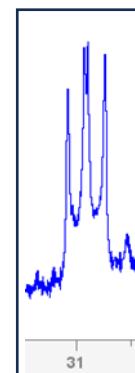


Abb. 3.26: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **147bis** – C(CH₃)₃-Gruppe

Im Folgenden sollen noch allgemeine Bemerkungen zu Phosphan-Metall-Bindungen gegeben werden sowie auf die Bindungsabstände in den organo-substituierten PTAP-Komplexen **144bis**, **146mono** und **147bis** eingegangen werden (Tabelle 3.7). Die Struktur von **104eMe** mit seinen beiden P-flankierenden N-Atomen lässt vermuten, dass das freie Elektronenpaar am P-Atom aufgrund der Wechselwirkungen mit den freien Elektronenpaaren an den N-Atomen relativ energiereich und basisch ist, was gute σ-Donor-Eigenschaften bedingt. Der vergleichsweise geringe Elektronegativitäts-Unterschied zwischen Phosphor und Stickstoff lässt hingegen nur mäßige π-Akzeptoreigenschaften erwarten. Orpen und Connolly führten die Rückbindungseigenschaften auf die Elektronegativität von X in den entsprechenden Phosphanen PX₃ zurück^[185]. Die LUMOs des Phosphans haben π-Symmetrie (e in C_{3v}) und sind PX-antibindend (Abb. 3.27). Je elektronegativer X, desto mehr p_x(P) bzw. p_y(P) Charakter haben diese, und desto effektiver ist ihre Überlappung mit Metall-zentrierten gefüllten 3d-Orbitalen. Diese Wechselwirkung sollte daher einerseits die PX-Bindungen schwächen und andererseits zu einer stärkeren Pyramidalisierung am P-Atom führen, um die antibindenden Wechselwirkungen innerhalb dieser MOs klein zu halten. Dementsprechend sollten Phosphane mit kleinen PX-Winkeln π-azider sein und damit stärkere

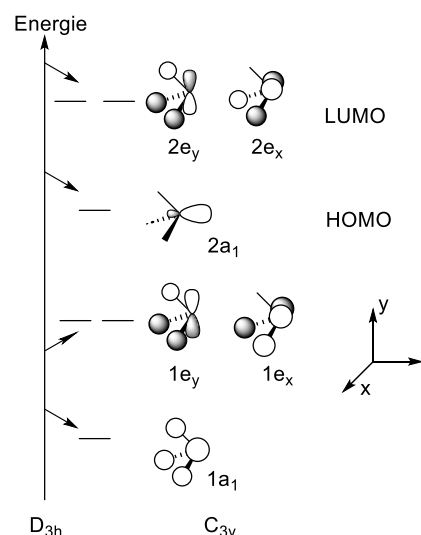


Abb. 3.27: Energien der niederen und Grenzorbitale in PX₃ bei Symmetrierniedrigung von D_{3h} nach C_{3v}

Bindungen zu elektronenreichen Metall-Atomen ausbilden. Die kleinen NPN-Winkel in konformativ gespannten organo-substituierten PTAPs sollten daher deren π -Azidität tendenziell erhöhen.

Die exozyklischen PC-Bindungen sind in den Komplexen jedoch allgemein etwas kürzer (1.8094(4) Å in **146mono**) oder fast gleich lang (1.8482(19) Å in **147bis**) verglichen mit derjenigen im freien Liganden (1.845(2) Å), ebenso sind die Winkelsummen am P-Atom entweder annähernd gleich groß (288.8° in **147bis**) oder größer (299.8° in **146mono**) im Vergleich zu der in **104eMe** (288.1°). Der vom Modell vorhergesagte Einfluss der π -Rückbindung auf die Molekülgeometrie lässt sich somit bei Vergleich der Bindungswinkel und -längen nicht finden bzw. wird von anderen Effekten überkompensiert: Nach Komplexierung wird das nichtbindende n(P)-Orbital zu einem MP-bindenden MO mit mehr p-Charakter, was den s-Charakter der PC-Bindung (und PN-Bindungen) erhöht und somit verkürzt und zu einer Aufweitung der Bindungswinkel um das P-Atom führt. Darüber hinaus leistet im freien Ligand das n(P)-Orbital einen geringen Beitrag zur Schwächung der PC-Bindung durch negative Hyperkonjugation, der im Komplex praktisch wegfällt. Allein die P-NN-Bindung ist mit 1.7019(15) Å im freien Ligand etwas kürzer als im Komplex **144bis** (1.712(3) Å) und **147bis** (1.7396(15)/1.7262(16)), was damit zu tun haben könnte, dass im freien Liganden das n(P)-Orbital noch wenig Konjugation zulässt und zumindest die P-NN-Bindung somit partiellen Doppelbindungscharakter besitzt. Nichtsdestotrotz ist der Fünf-Ring im freien organo-substituierten PTAP-Liganden **104eMe** stärker gefaltet als in den Komplexen, was auf eine insgesamt bessere zyklische Konjugation bei Komplexierung hindeutet (die PN-Abstände in **144bis** und **146mono** werden deutlich kürzer als in **104eMe**).

Tabelle 3.7: Ausgewählte intramolekulare Bindungslängen in **104eMe**, **144bis**, **146mono** und **147bis** und Winkelsummen, **D** bezeichnet den Abstand des P-Atoms von einer Ebene, die durch die restlichen Atome des Fünf-Rings aufgespannt wird.

	104eMe	<i>meso</i> - 144bis	146mono	<i>rac</i> - 147bis
P-C [Å]	1.845(2)	1.825(4)	1.809(4)	1.8386(19) 1.8482(19)
P-NN [Å]	1.7019(15)	1.712(3)	1.691(3)	1.7396(15) 1.7262(16)
P-N [Å]	1.7385(16)	1.727(3)	1.724(3)	1.7540(16) 1.7459(16)
N-N [Å]	1.429(2)	1.448(4)	1.427(4)	1.428(2) 1.425(2)
D [Å]	0.55	0.375	0.203	0.339 0.313
$\Sigma\langle\text{P-Atom}\rangle[^\circ]$	288.1	294.6	299.8	291.0/288.8

3.7.2 104gMe als Ligand

Neben **104eMe**, das aufgrund der besseren Verfügbarkeit des Ausgangsmaterials in größeren Mengen darstellbar war und daher für die meisten Synthesen eingesetzt wurde konnte auch **104gMe** in akzeptablen Mengen dargestellt werden, das mit seinem zusätzliche +I-Substituenten tendenziell bessere Donor- und Löslichkeitseigenschaften erwarten ließ. Probleme, die beim praktischen Umgang mit diesem Liganden besonders hervortraten, war seine viskose Konsistenz und hohe Luftempfindlichkeit.

Die Reaktion von **104gMe** mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (unter Bestrahlung) und mit $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{Napht})$ in THF verliefen analog zu denen von **104eMe**. In $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen wurden neben schwachen Signalen von Nebenprodukten drei Singulets beobachtet, die den Komplexen **148mono** ($\delta^{31}\text{P} = 160.7$ ppm) und *rac*-/*meso*-**148bisPP** ($\delta^{31}\text{P} = 172.7$ ppm und 173.0 ppm) zugeordnet wurden (siehe Schema 3.24). Wie in den Reaktionen mit **104eMe** entstand mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ **148mono** als Hauptprodukt, während sich bei der Reaktion mit $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{Napht})$ der Anteil von *rac*-/*meso*-**148bisPP** deutlich erhöhte. Ein abweichendes Resultat der Reaktion von **104gMe** mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurde erhalten, wenn die Lösung des photochemisch generierten $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})$ vor Zugabe des Phosphans auf -10°C gekühlt wurde und dann langsam mit einer ebenfalls vorgekühlten (0°C) Lösung von **104gMe**

versetzt wurde. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung dieser Reaktionslösung ergab, dass sie neben den bereits beobachteten Produkten, unreaktiertem Phosphan sowie weniger Nebenprodukte außerdem Reaktionsprodukte mit Signalen bei 175.1 ppm, 175.5 ppm, 117.1 ppm und 117.4 ppm enthielt. Ein vollständiger Umsatz von **104gMe** konnte nach Zugabe von überschüssiger $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})$ -Lösung in der Kälte erreicht werden. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten wurde durch Säulenchromatographie eine erste Fraktion mit einer Verbindung von intensiv blauer Farbe in Toluol eluiert ($\delta^{31}\text{P} = -4.0$ ppm), die jedoch nicht weiter charakterisiert werden konnte. Mit der Neueinstellung des Eluents auf PE/EE = 10:1 gelang im Anschluss die Abtrennung einer gelben Fraktion, die eine Verbindung enthielt ($\delta^{31}\text{P} = 172$ ppm), welche aufgrund der chemischen Verschiebung und einer massenspektrometrischen Analyse als Komplex **148bisPP** identifiziert werden konnte. Elution mit einer stärker polaren Mischung (PE:EE = 1:1) lieferte eine dritte Fraktion mit ^{31}P -NMR-Signalen bei 118.1 ppm, 118.4 ppm, 174.9 ppm und 175.2 ppm (Abb. 3.28). Im Unterschied zur zweiten Fraktion erwies sich die dritte Fraktion als luftempfindlich und zersetzte sich bei längerem Luftkontakt unter Grünfärbung. Um Zersetzung und Folgereaktionen zu vermeiden, wurde die weitere Handhabung und Aufarbeitung weitestgehend unter Ausschluss von Licht und Luft sowie unter Vermeidung thermischer Belastung durchgeführt.

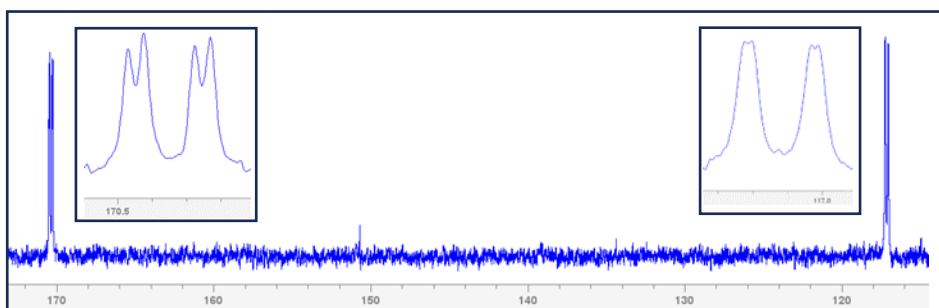
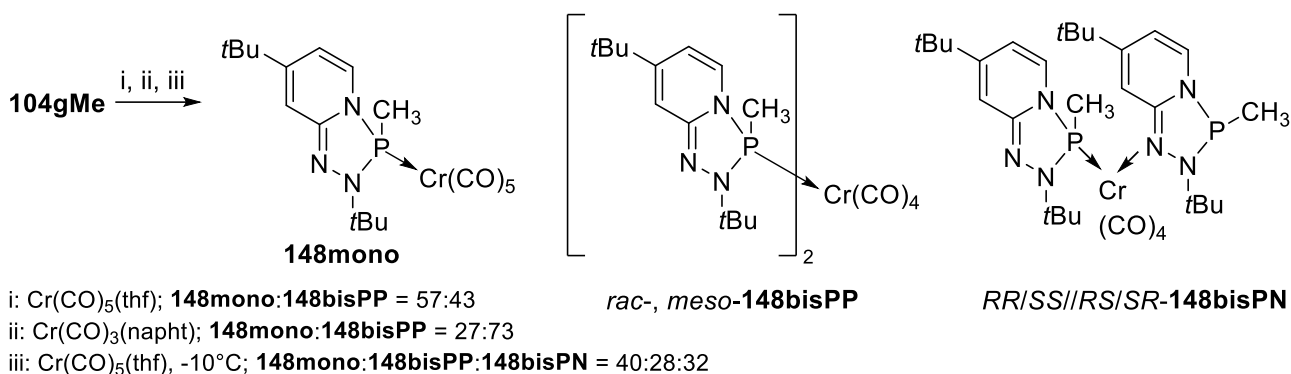


Abb. 3.28: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der eingengten dritten Fraktion nach säulenchromatographischer Trennung der Reaktionsprodukte aus **104gMe** + $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})$ bei -10°C (iii, Schema 3.24). Klein eingerahmt: Spreizung des Spektralbereichs um beide Multipletts

Die beobachteten Multipletts können als eine Überlagerung zweier AB-Spektren mit einer Kopplungskonstante von $^4J_{\text{PP}} = 31$ Hz interpretiert werden, während das COSY- ^1H -Spektrum (C_6D_6) zwei deutlich verschiedene Signalsätze für beide organo-substituierten PTAP-Liganden aufweist.

Diese spektroskopischen Befunde sind konsistent mit dem Vorliegen eines weiteren Strukturisomers *RR/SS//RS/SR-148bisPN*, bei dem eine Einheit **104gMe** über Phosphor, die andere hingegen über Stickstoff an das Cr-Atom koordiniert (Schema 3.24) und das, ebenso wie **148bisPP**, als homo- und heterochiraler Komplex mit leicht verschiedenen chemischen Verschiebungen auftritt (allerdings nicht als *meso*-Verbindung). Das Phosphan **104gMe** wäre somit als prinzipiell ambidenter Ligand

nicht nur in der Lage, den doppelt P-koodinierten Komplex **148bisPP** zu bilden, sondern ebenso bei niedrigerer Temperatur ein wahrscheinlich metastabiles Strukturisomer. Das Vorhandensein eines schwächer gebundenen Liganden würde auch die hohe Oxidationsempfindlichkeit und thermische Instabilität erklären. Gleichmaßen kann für **148bisPN** infolge seiner weniger symmetrischen Struktur ein höheres Dipolmoment erwartet werden, das die erschwerte Elution im Verlauf der chromatographischen Trennung erklären würde.



Schema 3.24

Obwohl ein eindeutiger Beweis für die postulierte Konstitution von **148bisPN** bisher nicht erbracht werden konnte, da Kristalle, die sich in einer konzentrierten Hexan-Lösung bei -24°C von **148bisPN** gebildet hatten, für eine Röntgenstrukturanalyse ungeeignet waren, erschien doch die Annahme eines Komplexes mit N-koodinierenden Liganden nahliegend. Sehr wahrscheinlich erfolgt die Komplexierung am „backbone“-N-Atom, das als einziges ein freies Elektronenpaar in der Molekülebene trägt, welches lokalisiert ist, während die freien Elektronenpaare der anderen beiden P-flankierenden N-Atome zumindest partiell delokalisiert sind. Darüber hinaus hat dieses N-Atom nur zwei Bindungspartner und sollte somit sterisch leichter zugänglich sein. Ein weiteren Hinweis könnte die starke Entschirmung der aromatischen Protonen des N-gebundenen Liganden geben, die mit dem komplexierenden Elektronenpaar in einer Ebene liegen.

Die durch die NMR-Daten postulierte Konstitution von **148bisPN** konnte durch eine Folgereaktion weiter erhärtet werden: Wurde eine C₆D₆-Lösung von **148bisPN** in einem geschlossenen NMR-Röhrchen in 10°C Schritten erwärmt (Abb. 3.29) zeigte sich, dass ab 40°C Signale von **148bisPP** erschienen (a) und diejenigen von **148bisPN** (b) ab einer Temperatur von 60°C vollständig verschwunden waren. Bei 80°C waren alle P-haltigen Spezies bis auf ein nicht zu identifizierendes Abbauprodukt (c) ($\delta^{31}\text{P} = -4.0$), das auch schon als erste Fraktion bei der säulenchromatographischen Isolierung von **148bisPN** erhalten wurde (s.o.), verschwunden. Ein Signal bei 106 ppm (d), welches

schon zu Beginn im Spektrum vorhanden war, nahm bei der schrittweisen Erwärmung der Lösung an Intensität zu, verschwand jedoch ebenfalls vollständig bei 80°C. Ab 40°C lassen sich schwache Signale bei 160.5 (e) und 161.3 ppm ausmachen, von denen ersteres dem monosubstituierten Komplex **148mono** zugeordnet werden kann, der offenbar in Folge von CO-Austauschreaktionen als Intermediat auftritt. Bemerkenswert sind außerdem Signale bei 27.9 und 38.2 ppm (f), welche mit ähnlicher Intensität gleichzeitig auftreten, wieder verschwinden und beide zu einem Dublett aufspalten ($J_{PP} = 7.0$ Hz). Diese gehören wahrscheinlich zu einer Spezies, welche zwei chemisch nicht äquivalente und möglicherweise nicht mehr stereogene P-Atome enthält und die bereits vor **148bisPP** auftritt. Es könnte sich dabei um ein Intermediat bei der Isomerisierung handeln oder – wahrscheinlicher – um das Produkt einer Nebenreaktion. Freies **104gMe** konnte bei keiner Messung in der Lösung nachgewiesen werden.

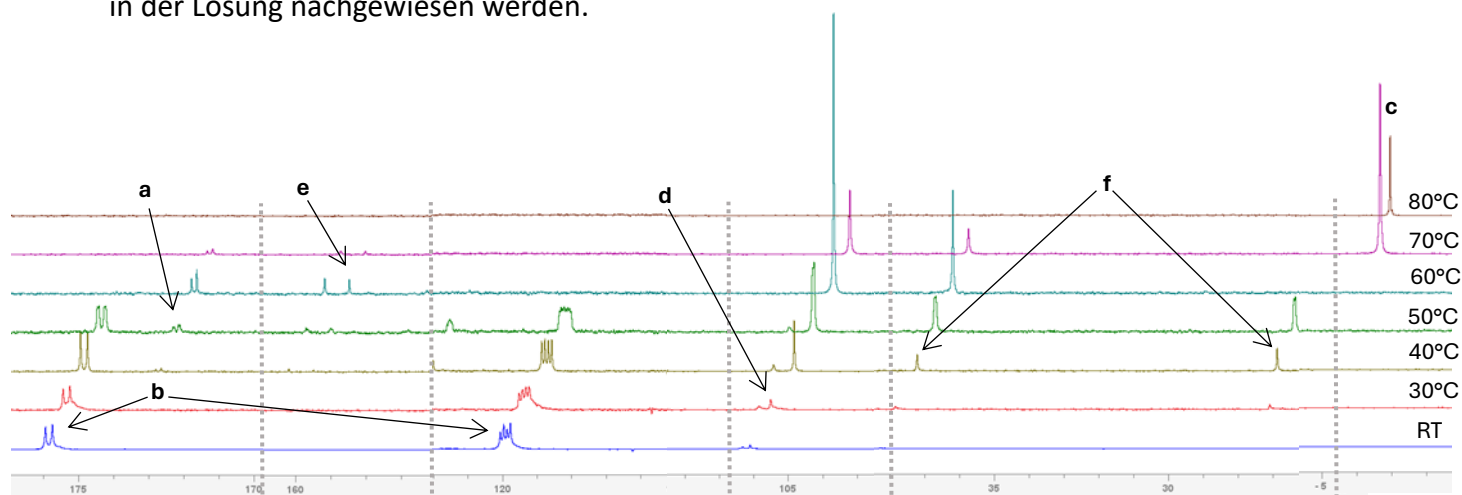


Abb. 3.29: Ausgewählte Ausschnitte aus $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren einer Lösung von **148bisPN** in C_6D_6 bei in 10°C -Schritten ansteigenden Temperaturen. Senkrecht gestrichelte Linien markieren Auslassungen im Spektralbereich zur besseren Übersichtlichkeit. Die Spektren sind für jeden 10°C -Schritt um je 0.5 ppm nach rechts verschoben und die Spreizung für alle Ausschnitte gleich groß gewählt. **a**: **148bisPP**, **b**: **148bisPN**, **c**: nicht identifiziertes Abbauprodukt, **d**: Verunreinigung, **e**: **148mono**, **f**: Intermediat

Die durchgeführten Experimente und die erfolgreiche Isolierung von zwei Strukturisomeren zeigen, dass das zusätzliche N-Atom im ‚Backbone‘ des Moleküls nicht nur Einfluss auf die elektronische Struktur und die Eigenschaften der Verbindungen hat, sondern auch als reaktives Zentrum fungieren kann und somit, abhängig vom Substitutionsmuster, organo-substituierte PTAPs zu potentiell ambidenten Liganden macht. Dabei wurde die Bildung eines analogen Komplexes mit N-Koordination unter gleichen bzw. sehr ähnlichen Reaktionsbedingungen für **104eMe** nicht beobachtet, was vermuten lässt, dass die zusätzlichen *t*Bu-Substitution in **104gMe** die Basizität des zur Koordination befähigten freien Elektronenpaars am N-Atom so stark erhöht, dass es mit dem freien Elektronenpaar am P-Atom konkurriert. Der gebildete Komplex **148bisPN** stellt bei der

Reaktion von photolysiertem $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF mit **104gMe** in der Kälte wahrscheinlich das (metastabile) kinetische Produkt dar, während der Komplex **148bisPP** thermodynamisch stabiler ist.

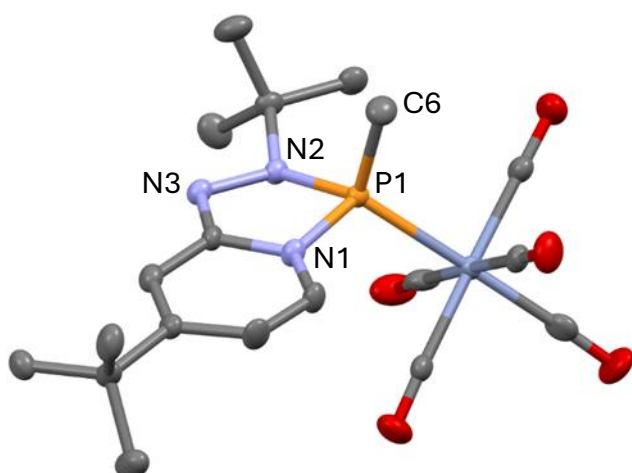


Abb. 3.30: Struktur des Komplexes *R*-**148mono** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome entfernt. Thermal-Ellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Ungeachtet der Tatsache, dass eine vollkommen selektive Darstellung von **148bisPP/148bisPN** sich bisher als nicht möglich erwies, gelang die selektive Darstellung von **148mono**, wenn $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF kürzer (30 statt 60 min.) photolysiert wurde. Nach Aufreinigung durch Säulenchromatographie (Toluol) konnte jedoch nur eine kleine Menge Produkt erhalten werden, die eine ausführlichere spektroskopische Analyse nicht zuließ. Allerdings bildeten sich in der nach Elution erhaltenen Lösung nach

Aufkonzentration bei -24°C wenige Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet erschienen. Der Komplex **148mono** kristallisiert in der Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ als Racemat (Abb. 3.49 dargestellt ist das *R*-Enantiomer) mit beiden Enantiomeren in der asymmetrischen Einheit und acht Molekülen in der Elementarzelle. Das Cr-Atom ist annähernd oktaedrisch koordiniert mit Bindungswinkeln, die nicht mehr als 2.6° von 90° abweichen. Die Cr-C-Bindungsabstände in beiden Enantiomeren liegen zwischen $1.883(7) \text{ \AA}/1.862(6) \text{ \AA}$ und $1.903(6) \text{ \AA}/1.917(7) \text{ \AA}$.

Der Cr-P-Bindungsabstand liegt bei $2.3407(18) \text{ \AA}/2.3426(18) \text{ \AA}$ und damit etwas über dem entsprechenden Abstand in *meso*-**144bis** ($2.2956(10) \text{ \AA}$). Die Bindungslängen innerhalb des organosubstituierten PTAP-Liganden in **148mono** sind dagegen ähnlich denen in **144bis** (P-C: $1.825(6) \text{ \AA}/1.821(6) \text{ \AA}$ vs. $1.825(4) \text{ \AA}$, P-NN: $1.706(6) \text{ \AA}/1.708(6) \text{ \AA}$ vs. $1.712(3) \text{ \AA}$, P-N: $1.734(5) \text{ \AA}/1.725(5) \text{ \AA}$ vs. $1.727(3) \text{ \AA}$). Allein der Abstand des P-Atoms von der Ebene, die durch die restlichen Atome im Fünfring aufgespannt wird ist in **148mono** signifikant kleiner ($0.241/0.234 \text{ \AA}$) als in **144bis** (0.375 \AA).

Ein IR-Spektrum einer Hexan-Lösung des durch Säulenchromatographie gereinigten Komplexes **148mono** zeigt insgesamt fünf Banden, wobei diejenige bei 1990 cm^{-1} auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$ als Verunreinigung zurückzuführen ist. Die höchstfrequente Bande bei 2068 cm^{-1} entspricht wahrscheinlich einer a_1 -symmetrischen - Linearkombination, die der niederfrequentesten bei

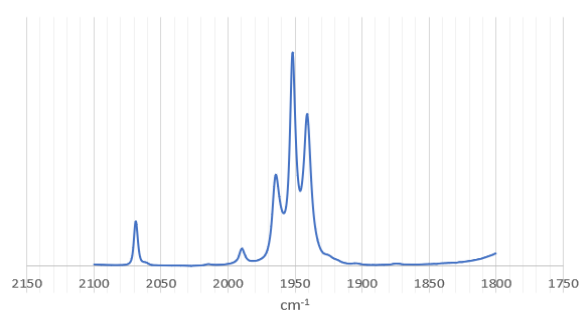


Abb. 3.31: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von **148mono** in Hexan

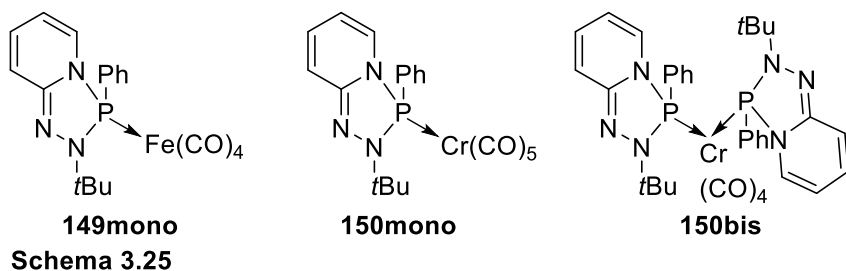
1941 cm^{-1} möglicherweise der zweiten antisymmetrischen a_1 -Linearkombination^[186]. Die e-Bande ist aufgrund von Symmetrieverzerrung nicht mehr entartet und spaltet in zwei Banden auf (1952 cm^{-1} , 1964 cm^{-1}).

Das organo-substituierte PTAP **104gMe** wurde analog zu **104eMe** auch mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in THF umgesetzt, und zwei Singulets bei 129.4 ppm und 130.7 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigten die Bildung eines zweifach substituierten Komplexes an. Dieser erwies sich jedoch trotz Lagerung in einer kalten Hexan-Lösung als instabil und nicht in Substanz isolierbar. Bei der entsprechenden Umsetzung von **104gMe** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in THF wurde neben den Signalen einer Reihe von Nebenprodukten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum ein Singulett bei 166.2 ppm beobachtet, welches dem monosubstituierten Fe-Tetracarbonylkomplex zugeordnet wurde. Dieser Befund konnte nach säulenchromatographischer Abtrennung aller Nebenprodukte nur mehr durch eine massenspektrometrische Analyse bestätigt werden.

3.7.3 **104ePh** als Ligand

Neben den beiden P-methylierten PTAPs **104eMe** und **104gMe** wurde auch das P-arylierte PTAP **104ePh** für Komplexsynthesen eingesetzt, um auch den Einfluss einer Aryl-Substitution am P-Atom zu evaluieren. Das Phosphan **104ePh** wurde wie beschrieben dargestellt und in situ mit einer äquimolaren Menge an $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in THF umgesetzt. Die Reaktionslösung zeigte ein Singulett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum bei 172.7 ppm und sehr schwache Signale bei 176.1 und 176.2 ppm . Säulenchromatographie (Toluol als Eluent) machte den Komplex **149mono** zugänglich, der NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert und identifiziert wurde (siehe Schema 3.25, siehe Experimentaltteil).

Erfolgreich war auch die Darstellung analoger Cr-Komplexe von **104ePh**. Die Umsetzung zweier Äquivalente des in situ generierten Ph-substituierten PTAPs mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ nach Bestrahlung in THF bei -10°C lieferte Reaktionsprodukte mit Signalen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 153.4 ppm, 161.1 ppm, 168.1 ppm und 168.8 ppm, von denen das erste und die beiden letzteren den Komplexen **150mono** und *rac-/meso-150bis* zugeordnet wurden. Nach Säulenchromatographie (PE:EE = 10:1) konnten **150mono** und **150bis** in akzeptablen Mengen isoliert werden (Struktur in Schema 3.25).
Cr1



Aus einer hochkonzentrierten C_6D_6 -Lösung von **150mono** bildete sich bereits nach einem Tag ein ca. 5 mm großer, tiefroter Einkristall, der röntgenstrukturanalytisch untersucht wurde (Abb. 3.32) Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ mit einer kristallographisch unabhängigen Moleküleinheit. In der Elementarzelle liegen vier Komplex-Moleküle und vier Einheiten C_6D_6 als Co-Kristallisat vor. Auch in **150mono** ist das Cr-Atom oktaedrisch koordiniert mit Winkeln, die maximal 5.2° von Idealwerten abweichen. Der P-Cr-Abstand liegt bei $2.3529(5) \text{ \AA}$ und liegt damit etwas über dem in **148mono** (Tab. 3.8). Die endozyklischen Bindungsabstände im Liganden weisen keine Auffälligkeiten auf und sind fast identisch mit denen in **148mono**, wohingegen die exozyklische P-C-Bindung in **150mono** mit $1.8331(16) \text{ \AA}$ etwas länger als in **148mono** ($1.825(6) \text{ \AA}$ / $1.821(6) \text{ \AA}$) ist, was sich als Folge der unterschiedlichen Hybridisierung der an der Bindung beteiligten C-Atome ergibt (sp^3 vs. sp^2).

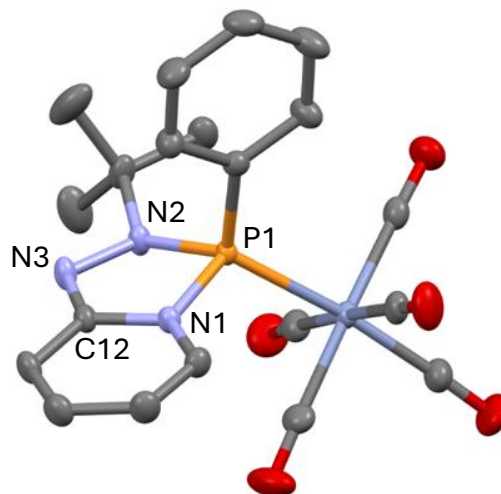


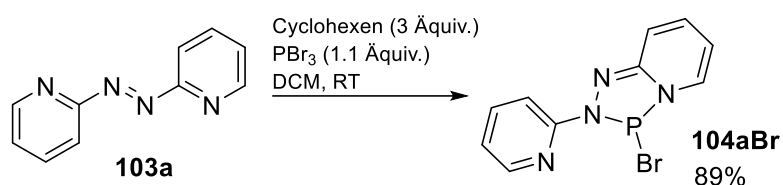
Abb. 3.32: Molekülstruktur von *R*-**150mono** im Kristall. Aus Gründen der Übersicht wurden alle Wasserstoffatome entfernt. Thermal-Ellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Abstände[\AA]: P1-Cr: $2.3529(5)$, P-C: $1.8331(16)$, N-P: $1.7237(13)$, NN-P: $1.7032(14)$, N-N: $1.4253(18)$, Abstand P-Ebene aus N1N2N3C12: 0.216

Tabelle 3.8 : Ausgewählte Bindungslängen in **148mono** und **150mono**

	148mono	150mono
P1-Cr	2.3407(18) 2.3426(18)	2.3529(5)
Cr-CO	1.883(7)-1.903(6) 1.862(6)-1.917(7)	1.8773(18)-1.8993(18)
P-C _{Me/Ph}	1.825(6) 1.821(6)	1.8331(16)
N-P	1.734(5) 1.725(5)	1.7237(13)
NN-P	1.706(6) 1.708(6)	1.7032(14)
N-N	1.440(7) 1.424(7)	1.4253(18)
Abstand P-Ebene _{N1N2N3C}	0.241/0.234	0.216

4. Zusammenfassung

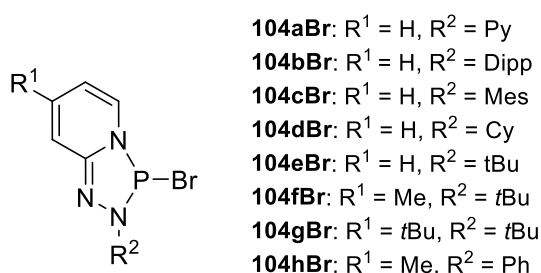
Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue pyrido-anellierte Triazaphospholene (PTAPs), als Vertreter einer noch wenig erforschten Stoffklasse^{[91][106]}, vorgestellt und ihre Eigenschaften auch im Hinblick auf mögliche Analogien zur Chemie der weit besser bekannten Diazaphospholene (DAPs) hin untersucht^[127]. Eine etablierte und einfache Methode zur Darstellung Bromo-substituierter DAPs von Macdonald^[68] wurde hier zum ersten Mal erfolgreich auf die Synthese von Bromo-substituierten PTAPs angewendet, und es war möglich, das bereits bekannte Bromo-PTAP **104aBr**^[106], welches schon über mehrere Zwischenschritte in 45% Ausbeute dargestellt worden war, ohne Zwischenschritte aus **103a** in 89% Ausbeute darzustellen (Schema 4.1). Ergänzend zu den von Kornev^[106] im Jahr 2018 vorgestellten Bromo- und Chloro-substituierten Derivaten wurde das entsprechende Iodo-substituierte PTAP **104aI** dargestellt und strukturanalytisch charakterisiert.



Schema 4.1: Darstellung von **104aBr** nach einer Methode von Macdonald^[68]

Die schlechte Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln sowie die Beschränktheit auf *N*-Pyridyl^[106]- oder *N*-Phenyl^[91]-Substituenten waren Haupthinderungsgründe für die weitergehende Erforschung dieses Verbindungstyps. Um diese Nachteile zu umgehen, wurden in dieser Arbeit synthetische Zugänge zu einer kleinen Bibliothek von Azopyridinen als Vorstufen für PTAPs mit variablem Substitutionsmuster ausgearbeitet. Als erfolgreichste Synthesewege erwiesen sich dabei die Alkalimetall-vermittelten Kondensationsreaktionen von 2-Aminopyridinen, die entweder kommerziell zugänglich oder nach bekannten Verfahren synthetisiert wurden, mit 2-Methyl-2-Nitrosopropan. Einige Azopyridine konnten auch alternativ durch Kondensation von 2-Nitrosopyridin mit substituierten Aminen hergestellt werden, allerdings nur in geringerer Ausbeute. Alle so dargestellten Azopyridine reagierten weiter zu den entsprechenden Bromo-substituierten PTAPs, und die Produkte konnten in den meisten Fällen isoliert werden (Schema 4.2). Die neuen Verbindungen **104bBr**, **104eBr**, **104fBr** und **104gBr** konnten röntgenstrukturanalytisch untersucht werden, wobei sich eine bemerkenswerte negative Korrelation zwischen intramolekularen und intermolekularen P-Br'-Abständen zeigte. Verglichen mit Halogeno-DAPs deren P-Br-Bindungslängen vor allem durch π -Aromatizität und Hyperkonjugationseffekte bestimmt werden, unterliegen

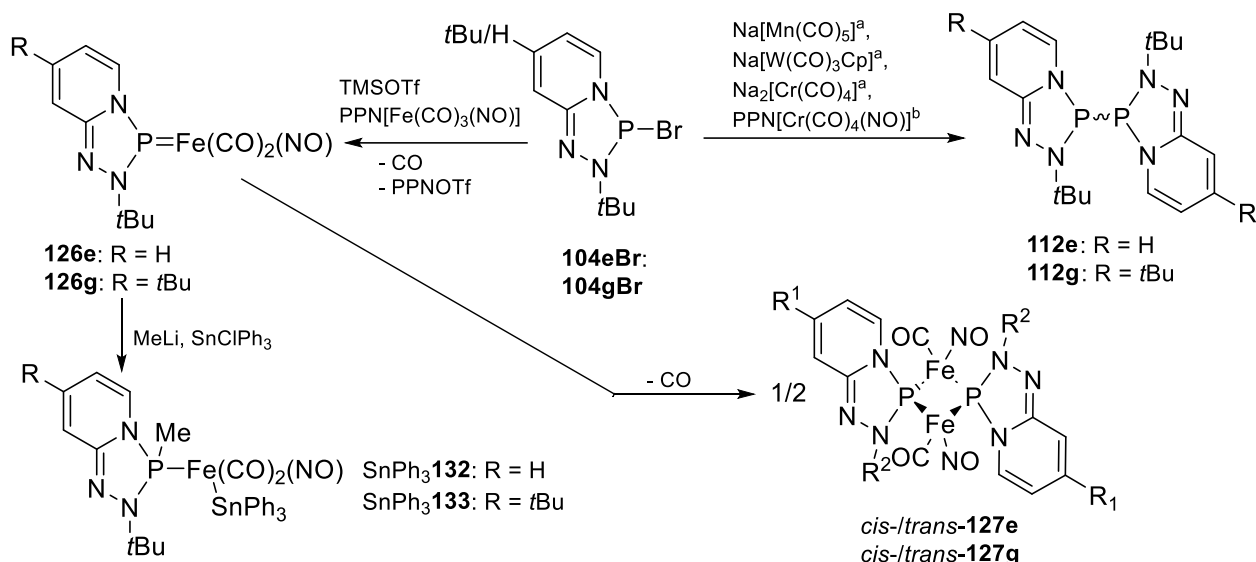
entsprechende Bindungsabstände in Bromo-PTAPs vor allem intermolekulare Wechselwirkungen^[127].



Schema 4.2: Substitutionsmuster neuer Bromo-PTAPs

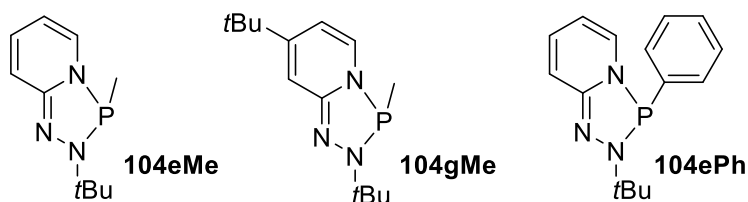
Die im Vergleich zu bekannten Bromo-DAPs kürzeren P-Br-Abstände in den neuen Bromo-PTAPs lieferten einen ersten Hinweis darauf, dass die entsprechenden Triazaphosphenium-Ionen stärkere Lewis-Säuren als die isoelektronischen Diazaphosphenium-Ionen sind. Reaktionen mit TMSOTf als Halogenid-abstrahierendes Reagenz etwa für **104eBr** und **104gBr** lieferten keine definierten ionischen Produkte, sondern ergaben dynamische Gleichgewichte.

Reaktionen von Br-PTAPs mit anionischen Carbonylkomplexen „früherer“ Übergangsmetalle wie Chrom und Mangan verlaufen nicht wie im Fall von Halogeno-DAPs unter Salzmetathese und Bildung von Phospheniumkomplexen^[108], sondern unter reduktiver PP-Kupplung zu Diphosphanen (Schema 4.3). Bei Reaktionen mit analogen „späteren“ Fe- und Co-Komplexen wie [PPN][Fe(CO)₃(NO)] und K[Co(CO)₄] bilden sich dagegen spektroskopisch nachweisbare Triazaphospheniumkomplexe, die jedoch thermisch induziert nach einer gewissen Zeit durch Decarbonylierung und Dimerisierung zu Triazaphosphido-/phosphenium-verbrückten Komplexen weiterregieren. Diese treten aufgrund der Asymmetrie des PTAP-Fragments als *cis*- und *trans*-Isomere auf, die sich im Falle von *cis*-/*trans*-**127e** auch säulenchromatographisch trennen lassen. Für **127g** gelang durch Röntgendiffraktometrie auch ein endgültiger Strukturbeweis. Die Existenz der transienten pyrido-anellierten Triazaphosphenium-Komplexe konnte im Falle von **126e** und **126g** indirekt durch formale Addition von MeSnPh₃ an die P-Fe-Doppelbindungen belegt werden. Die dabei entstandenen Stannyl-Komplexe SnPh₃**132** und SnPh₃**133** konnten isoliert und charakterisiert werden.

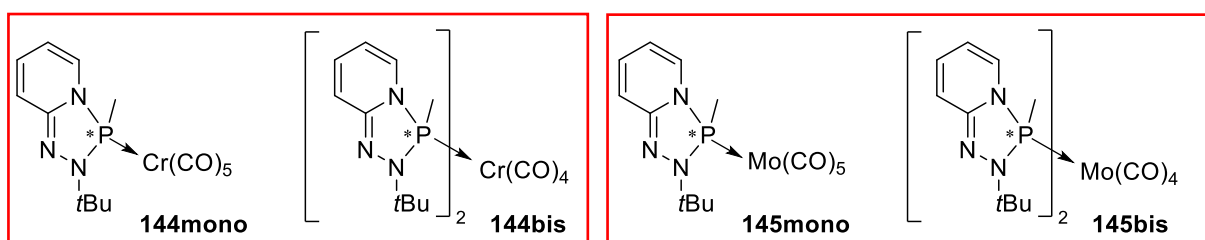


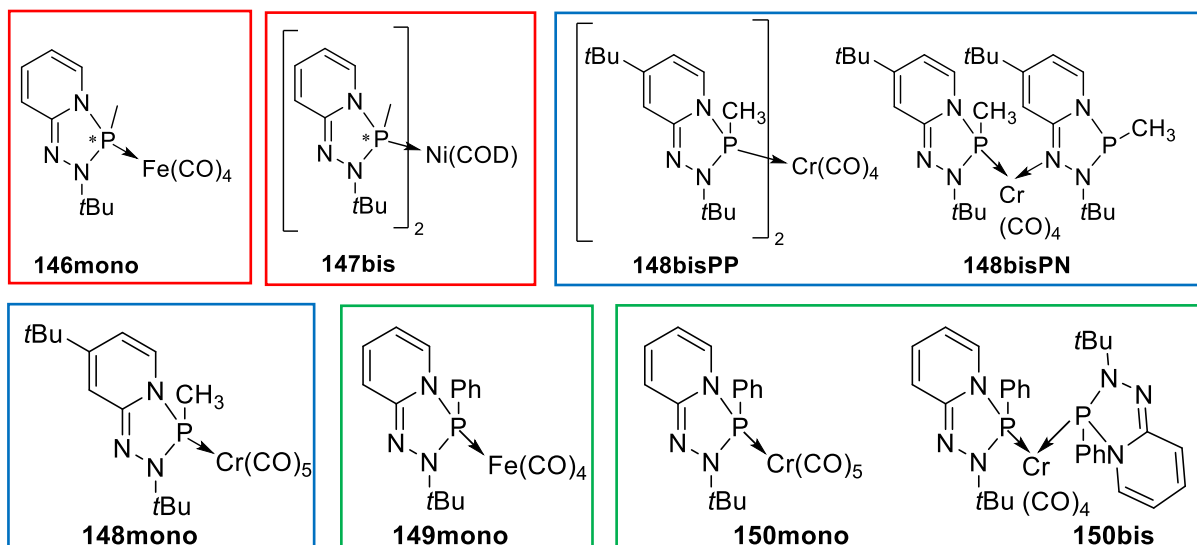
Schema 4.3: Reaktionen von **104eBr** und **104gBr** mit anionischen Übergangsmetall-Komplexen; a: nur mit **104eBr**, b: mit **104eBr** und **104gBr**

Die Umwandlung von P-Halogeno-PTAPs in P-organo-substituierte PTAPs gelang durch P-Arylierung und P-Alkylierung der Bromo-PTAPs **106eBr** und **106gBr** mit entsprechenden Grignard-Verbindungen und lieferte drei organo-substituierte PTAPs **106eMe**, **106gMe** und **106ePh** (Schema 4.4), die sich entweder isoliert (**104eMe**, **104gMe**) oder in situ (**104ePh**) hergestellt erfolgreich als Liganden für die Synthese von Übergangsmetallkomplexen von Chrom, Nickel, Eisen und Molybdän einsetzen ließen. Diese konnten zum Teil isoliert, charakterisiert und in den Fällen von *meso-144bis*, **146mono**, **147bis**, **148mono** und **150mono** auch strukturanalytisch untersucht werden (Schema 4.5) mit Überblick über alle dargestellten Komplexe von rot: **104eMe**, blau: **104gMe**, grün: **104ePh**).



Schema 4.4: Für Komplex-Synthesen eingesetzte organo-substituierte PTAPs



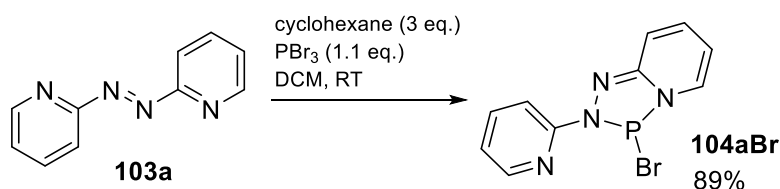


Schema 4.5: Neue Komplexe von P-organo-substituierten PTAPs

Eine Besonderheit war, dass **104gMe** bei Reaktionsführung in der Kälte als ambidenter Ligand in der Lage war, auch über sein freies Elektronenpaar am Stickstoff im „Rückgrat“ der Molekülstruktur an das Metall-Atom zu koordinieren und so den Komplex **148bisPN** zu bilden. Dieser konnte auch in Substanz durch Säulenchromatographie isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Er stellt ein oxidationsempfindliches, metastabiles Strukturisomer des thermodynamischen Produkts **148bisPP** dar und wandelt sich bei höherer Temperatur irreversibel in letzteres um.

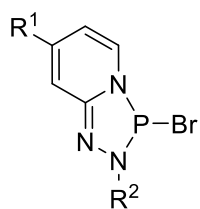
5. Summary

In this dissertation a new synthetic approach to pyrido-anellated triazaphospholenes (PTAPs) as representatives of a still not extensively investigated class of substances is reported^{[91][106]}. Furthermore, its properties and chemical behavior are explored under the aspect of comparing them with the more commonly known class of diazaphospholenes (DAPs)^[127]. A well-established preparation method for Bromo-substituted DAPs by Macdonald^[68] was for the first time successfully applied to the synthesis of Bromo-substituted PTAPs, and compound **104aBr**, which has already been made before in a multi-step approach in only 45% yield, could be directly synthesized in much higher yield (89%) from azobispyridine (**103a**) (scheme 5.1). In addition to the Bromo- and Chloro-substituted derivatives published by Kornev^[106] in 2018, the corresponding Iodo-PTAP **104aI** was synthesized and structurally analyzed.



Scheme 5.1: Synthesis of **104aBr** using a method established by Macdonald^[68]

Poor solubility in common organic solvents and their limitation to *N*-pyrido^[106] or *N*-phenyl^[91]-substituted derivatives has so far hampered a more extensive exploration of compounds featuring this type of structure. Therefore, a small library of newly synthesized diazopyridines with various substitution patterns was synthesized. Alkaline metal mediated condensation reaction of aminopyridines, that are either purchased or synthetically available, with easily accessible 2-methyl-2-nitrosopropane proved to be the most efficient synthetic route providing far higher yields compared to the use of 2-nitrosopyridine and substituted amines as synthetic building blocks. All new diazopyridines could be converted into the corresponding Bromo-PTAPs by the forementioned method and most of them were successfully isolated (scheme 5.2). Structural analysis of compound **104bBr**, **104eBr**, **104fBr** and **104gBr** revealed a remarkable negative correlation between intramolecular P-Br bond lengths and intermolecular P-Br'-distances. Compared to halogeno-DAPs of which intramolecular P-Br bond distances are considered to be mostly governed by hyperconjugation effects and π -aromaticity^[127], P-Br bond distances in solid Bromo-PTAPs seem to be affected predominantly by intermolecular forces.

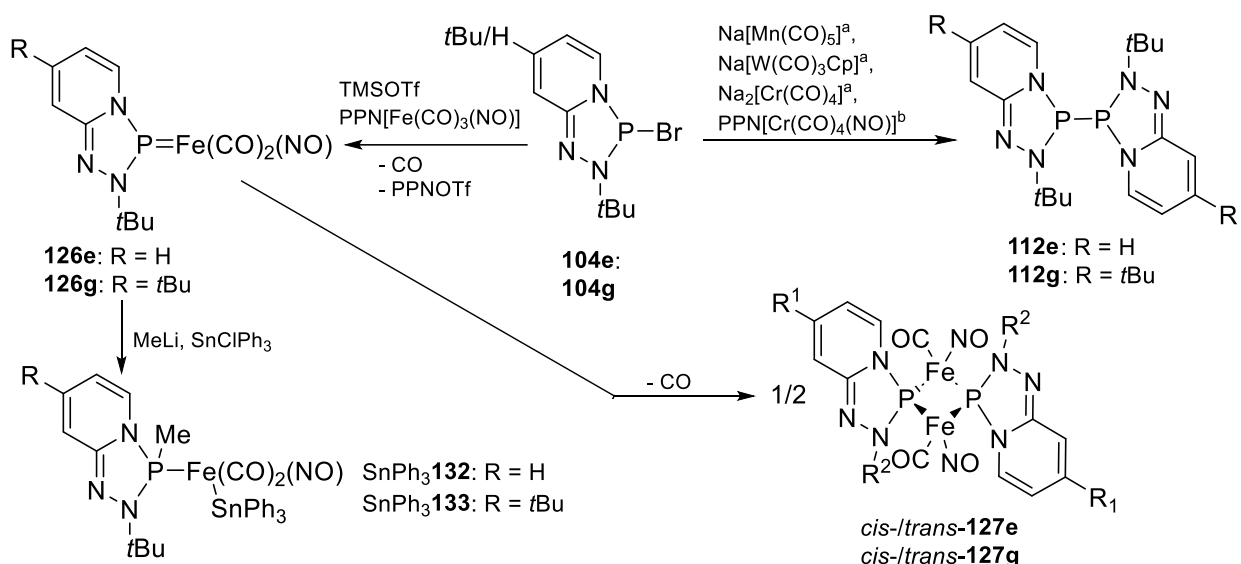


- 104aBr:** R¹ = H, R² = Py
104bBr: R¹ = H, R² = Dipp
104cBr: R¹ = H, R² = Mes
104dBr: R¹ = H, R² = Cy
104eBr: R¹ = H, R² = tBu
104fBr: R¹ = Me, R² = tBu
104gBr: R¹ = tBu, R² = tBu
104hBr: R¹ = Me, R² = Ph

Scheme 5.2: substitution patterns of newly synthesized bromo-PTAPs

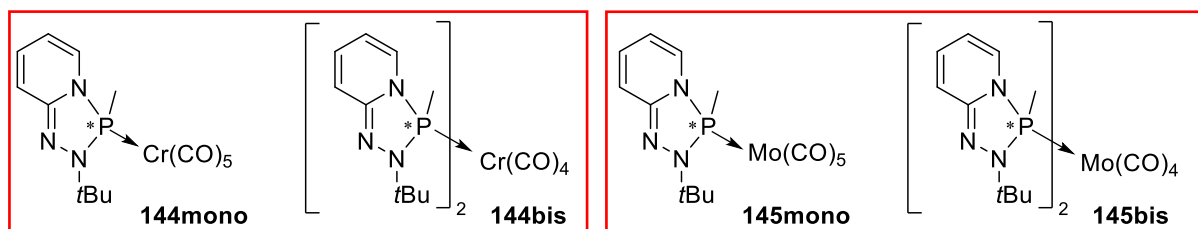
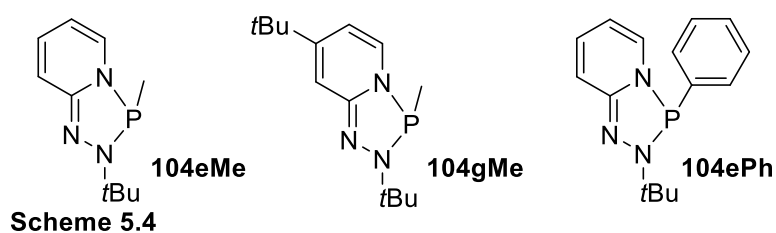
P-Br bonds are generally slightly shorter in the new Bromo-PTAPs compared to those in known Bromo-DAPs referring to the more lewis-acidic properties estimated for their corresponding phosphonium cations. In accordance with this, reaction with TMSOTf as a halide-abstracting agent did not yield a salt with clearly defined composition but rather a dynamic equilibrium depending of the stoichiometry of both competing lewis-acids.

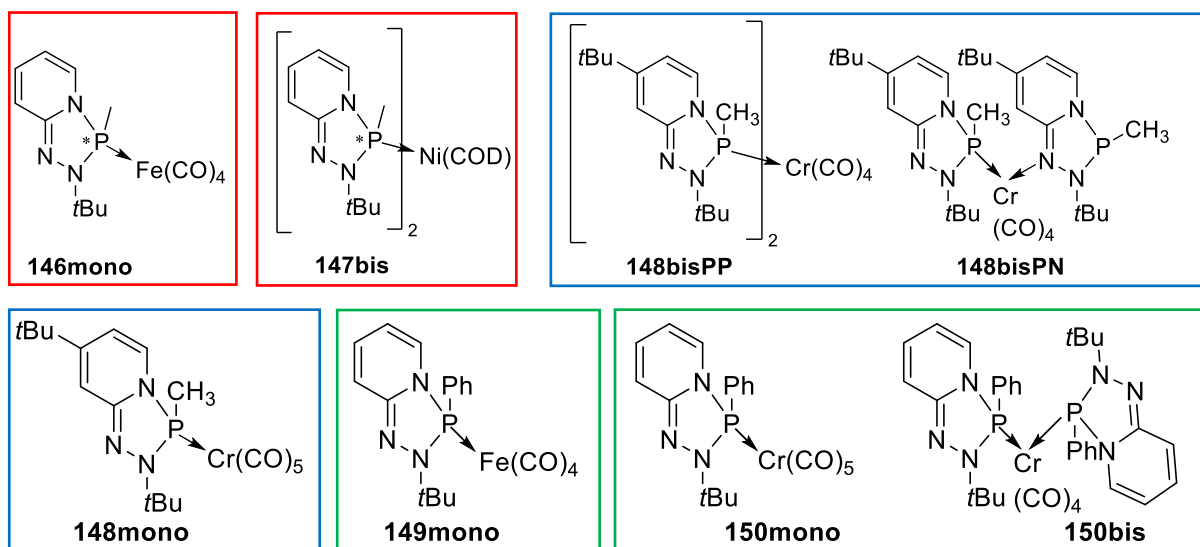
When reacting with anionic carbonyl complexes of ‘early’ transition metals (Cr, Mn) Bromo-PTAPs have a tendency to dimerize by reductive PP-coupling (**112e/112g**) instead of forming phosphonium complexes by salt metathesis as it has been reported for many halogeno-DAPs in the past^[108](scheme 5.3). Reactions with anionic complexes of ‘later’ transition metals (Fe, Co) however result in the temporary formation of previously unknown phosphonium complexes bearing a PTAP-moiety (**126e/126g**) but thermally induced decarbonylation followed by dimerization transforms them into triazaphosphido/phosphonium-bridged bimetallic complexes (**127e/127g**). Due to the apparent asymmetry of the PTAP-fragment these complexes are formed as *cis*- and *trans*-isomers which – as it has been demonstrated for *cis/trans***127e** - can be separated from each other by column chromatography. In the case of **127g** firm structural proof was provided by X-ray diffractometry. Yet the existence of ephemeral pyrido-anellated triazaphospholenium complexes **126e** and **126g** was ascertained indirectly by formal addition of MeSnPh₃ to the P-Fe double bond. The resulting stannyl-complexes SnPh₃**132** and SnPh₃**133** could be isolated and characterized.



Scheme 5.3: Reactions of **104eBr** and **104gBr** with anionic transition metal complexes; a: only with **104eBr**, b: with **104eBr** and **104gBr**

P-arylation and P-alkylation of Bromo-PTAPs **104eBr** and **104gBr** yielded three organo-substituted PTAPs **104eMe**, **104gMe** and **104ePh** (scheme 5.4), which were successfully applied – either in isolated form or in situ – for the synthesis of new transition metal complexes of chromium, nickel, iron and molybdenum. Some of these could be isolated, characterized by spectroscopic means and – in the case of *meso*-**144bis**, **146mono**, **147bis**, **148mono** and **150mono** – by X-ray structural analysis (scheme 5.5 gives an overview of all synthesized complexes. Red cases: complexes of **104eMe**, blue: **104gMe**, green: **104ePh**).





Scheme 5.5

A surprising discovery was the appearance of complex **148bisPN**, when complex formation reactions were carried out at low temperature, in which **104gMe** as a bidentate ligand uses the electron lone pair on its 'backbone'-nitrogen to form a coordinative bond to the central metal atom. This complex constitutes an oxidation-sensitive, metastable structural isomer of the thermodynamically stable product **148bisPP** to which it is irreversibly converted under elevated temperature. It was possible to separate both isomers from each other by means of column chromatography and to characterize each of them by NMR-spectroscopy.

6. Experimentalteil

6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Empfindlichkeit einiger der verwendeten Edukte und Produkte gegen Wasser und/oder Sauerstoff wurden die Reaktionen (sofern nicht anderweitig angegeben) unter Argon-Intergas-Atmosphäre und unter Verwendung von Schlenk- und Glovebox-Technik durchgeführt. Alle verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden nach gängigen Verfahren aufgereinigt und getrocknet^[187]. Für säulenchromatographische Aufreinigungen wurde Kieselgel (60 M, 0.04 - 0.063 mm von MACHEREY-NAGEL) als stationäre Phase verwendet. Die verwendeten mobilen Phase ist in den Versuchsbeschreibungen jeweils spezifiziert. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift oder auf modifizierte Weise* hergestellt:

Azobispyridin^{[110]*}

1,1-Dimethyl-*N*-(pyridin-2-yl)-sulfanimin^{[123]*}

2-Nitrosopyridin^{[123]*}

2-Methyl-2-Nitrosopropan^{[125]*}

4-(*tert*-butyl)pyridin-2-amin^{[126]*}

K[Co(CO)₄]^[136]

NaMn(CO)₅^{[188]*}

Na[Fe(CO)₃NO]^[141]

[PPN]Cl^[189]

PPN[Fe(CO)₃(NO)]^[190]

6.2 Analytische Methoden

NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden an einem *Bruker AV 250* oder einem *Bruker AV 400* Spektrometer bei 303 K aufgenommen. Messungen wurden von Prof. Dr. Dietrich Gudat, Benjamin Rau, Barbara Förtsch, Dr. Nicholas Birchall, Dr. Marius Papendick oder mir selbst durchgeführt. Alle chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und gegen einen externen Standard (folgende Aufzählung) referenziert^[191]. Kopplungskonstanten werden in Hz angegeben.

^1H -NMR: 400.1/250.0 MHz, ext. Standard: TMS, $\delta = 0.0$ ppm.

^{13}C -NMR: 100.5/62.9 MHz, ext. Standard: TMS, $\delta = 0.0$ ppm, ($\Xi = 25.145020$ MHz).

^{31}P -NMR: 161.9/101.2 MHz, ext. Standard: 85 % H_3PO_4 , $\delta = 0.0$ ppm, ($\Xi = 40.480747$ MHz).

^{119}Sn -NMR: 93.2 MHz, ext. Standard: Me_4Sn , $\delta = 0.0$, ($\Xi = 37.290632$ MHz).

FT-IR Spektroskopie

IR-Spektren wurden an einem *Thermo Scientific Nicolet iS5*-Spektrometer mit MCTA-Detektor und Smart-Orbit-ATR-Einheit mit Diamant-Kristall aufgenommen.

Elementaranalyse

Die CHN-Analysen wurden von Barbara Förtsch an einem *Micro Cube* von *Elementar* gemessen.

Massenspektrometrie

ESI-Massenspektren wurden von J. Trinkner am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart mit einem *Bruker Daltonics Microtof Q* der Firma *Bruker Daltonics* sowie einem *Exactive Plus Orbitrap MS* der Firma *Thermo Fisher Scientific* aufgenommen. EI-Massenspektren wurden auf einem *Exactive GC Orbitrap MS* der Firma *Fisher Scientific* oder einem *MAT 95* der Firma *Finnigan MAT* aufgenommen.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Röntgendiffraktometrische Messungen wurden von Dr. Wolfgang Frey an einem Bruker *AXS Nanostar C* Diffraktometer mit einem *Kappa Apex II Duo* CCD-Detektor und einer *KRYO-FLEX*-Kühlung bei 100(2) K oder 130(2) K unter Verwendung von Mo- $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.71703 \text{ \AA}$) oder Cu- $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) durchgeführt. Einkristalle wurden unter perfluoriertem Öl (*FOMBLIN Y*) ausgewählt, auf eine Nylonschleife aufgebracht und direkt in einem gekühlten Stickstoffstrom vermessen. Zur Strukturlösungen und Verfeinerung wurde das Programmpaket *SHELXS*, *SHELXL* und *SHELXTL-Plus* verwendet. Die Strukturlösungen wurden von Dr. Nicholas Birchall durchgeführt und von Dr. Christoph Feil und Dr. Martin Nieger überprüft. Daten und Einzelheiten zur Lösung und Verfeinerung sind dem kristallographischen Anhang zu entnehmen.

DFT-Rechnungen

Theoretische Rechnungen wurden von Prof. Dr. Dietrich Gudat mit dem Programm Gaussian 09 durchgeführt^[192]. Für NBO Populationsanalysen wurde das Programm NBO 6.0^[154] verwendet. Das Programm GABEDIT wurde zur Visualisierung verwendet^[193]. Für die verwendeten Basissätze und Funktionale siehe Diskussionsteil.

6.3 Verwendete Chemikalien

2-Aminopyridin (Sigma-Aldrich), NaOCl-Lösung, 13% (Carl Roth), Dimethylsulfid (Sigma-Aldrich), *N*-Chlorsuccinimid (Sigma-Aldrich), Natrium, Lithium, *meta*-Chlorperbenzoesäure (Sigma-Aldrich), *tert*-Butylamin (Laborbestände), Natriumwolframat, H₂O₂-Lösung, 30% (Carl Roth), 4-*t*Bu-Pyridin (Sigma-Aldrich), Natriumamid, Dimethylanilin (als Lösungsmittel) (Sigma-Aldrich), Pyridin (als Lösungsmittel) (Laborbestände), 2-Amino-4-Methylpyridin (Laborbestände), Nitrosobenzol (Laborbestände), 2,6-Diisopropylanilin (Laborbestände), Essigsäure. Alle käuflich erworbenen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung für Synthesen eingesetzt. Alkalimetalle, Natriumamid, Essigsäure sowie Na₂WO₄ wurden an der Chemikalienausgabe des Instituts für Anorganische Chemie erhalten.

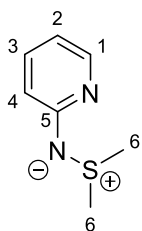
6.4 Synthesen der Ausgangsverbindungen

103a (2,2'-Azobispyridin)^[110]

2-Aminopyridin (14.25 g, 151.4 mmol) wird in 300 ml entgastem, demineralisiertem Wasser gelöst. Entgaste NaOCl-Lösung (300 ml, 13%, ca. 524 mmol) wird bei 0°C unter Rühren zu getropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung 4 Mal mit je 40 ml EE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (PE : EE = 1:1) gereinigt. Das Produkt wird als roter Feststoff isoliert. Ausbeute (50%, 7.01 g, 38.1 mmol)

¹H-NMR (CDCl₃): ¹H-NMR (CDCl₃), δ[ppm]: 7.43 – 7.52 (m, 2H, H-arom.), 7.89 – 8.04 (m, 4H, H-arom.), 8.75 – 8.83 (m, 2H, H-arom.). Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[110]

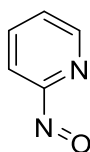
1,1-Dimethyl-*N*-(pyridin-2-yl)-sulfanimin^[123]



Eine Lösung von 2-Aminopyridin (9.40 g, 100 mmol) und Dimethylsulfid (8.00 ml, 6.80 g, 110 mmol) in DCM (70 ml) wird auf -20°C gekühlt. Dazu wird *N*-Chlorsuccinimid (13.3 g, 100 mmol) suspendiert in DCM (20 ml) langsam unter ständigem Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei -20°C 1h und anschließend bei RT eine weitere Stunde gerührt. Eine methanolische Lösung von NaMeO (Na, 4.05 g, 170 mmol in 75 ml Methanol) wird auf einmal zugegeben. Nach 10 min wird 150 ml demin. Wasser zugegeben und weiter 12 h gerührt. Die wässrige Phase wird separiert und zweimal mit DCM (je 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit demineralisiertem Wasser (60 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Umkristallisation aus Et₂O wird das Produkt als cremefarbener Feststoff erhalten (54%, 8.33 g, 54.0 mmol).

¹H-NMR (CDCl₃): δ[ppm]: 2.63 (s, 6H, 6-CH₃), 6.39 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ³J_{HH} = 5.2 Hz, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, 1H, 2-CH), 6.57 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 1H, 4-CH), 7.23 (ddd, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ³J_{HH} = 7.0, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, 3-CH), 7.9 (ddd, ³J_{HH} = 5.2 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0, Hz, ⁵J_{HH} = 0.8 Hz, 1H, 1-CH). Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur^[123] überein.

2-Nitrosopyridin^[123]



mCPBA (ca. 75%, 3.41 g, entspricht 14.9 mmol) wird in trockenem DCM (100 ml) gelöst und auf 0°C gekühlt. Eine 0°C kalte Lösung von **114** (1.85 g, 12.0 mmol) in DCM (60 ml) wird dann auf einmal zugegeben. Nach Rühren bei 0°C für 90 min wird gesättigte wässrige Na₂CO₃-Lösung (400 ml) zugegeben. Die abgetrennte wässrige Phase wird zweimal mit DCM (je 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen (30 ml) und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Umkristallisation aus EtOH wird das Produkt als grünlicher Feststoff isoliert (39%, 0.508 g, 4.70 mmol).

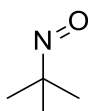
Das $^1\text{H-NMR}$ zeigt ein verbreitertes Signal bei 7.2 ppm and 9.5 ppm aufgrund eines dynamischen Gleichgewichts zwischen Monomer und Dimer^[124]

EA: $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ (108.10 g mol⁻¹)

berechnet: C:55.56, H: 3.73, N: 25.91;

gefunden: C: 55.54, H: 3.79, N: 25.74

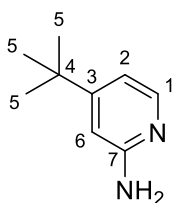
2-Methyl-2-Nitrosopropan^[125]



Natriumwolframat (1.04 g, 3.54 mmol) wird in Wasser (ca. 100 ml) gelöst und *t*Bu-NH₂ (27.1 ml, 19.0 g, 26.0 mmol) zugegeben. Bei 0°C wird 30% H₂O₂-Lösung (50 ml) langsam zugetropft und die Reaktionsmischung 24 h bei RT gerührt. Zum Aufbrechen der Emulsion wird NaCl (ca. 20 g) zugegeben. Die tief blaue organische Phase wird gründlich mit Wasser (ca. 30 ml), dann mit konzentrierter NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Sie wurde dann in einen Schlenk-Kolben überführt und durch 3 "pump-freeze-thaw"-Zyklen entgast. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt hauptsächlich das Signal des Dimers^[125] (70%, 15.9 g, 18.2 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ [ppm]: Dimer: 1.53 (s, 18H, C(CH₃)₃), Monomer: 1.27 (s, 9H, C(CH₃)₃)

4-(*Tert*-butyl)pyridin-2-amin^[126]



4-*t*Bu-Pyridin (20 g, 0.15 mol), NaNH₂ (ca. 6 g, 0.15 mol) und DMA (40 ml) als Lösungsmittel werden in einen 500 ml Schlenk-Rundkolben gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 160°C erhitzt und gerührt. Nach immer jeweils 1h werden noch 3 weitere Portionen von je 6 g NaNH₂ zugegeben, wobei die Reaktionsmischung vor Zugabe auf ca. 70°C abgekühlt wird. Nach Abkühlen auf RT wird langsam Wasser zugegeben, beide Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit DCM (20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen (30 ml) und mit konzentrierter NaCl-Lösung (30 ml) sowie über MgSO₄ getrocknet. Alle flüchtige Bestandteile der

Lösung werden unter vermindertem Druck entfernt. Das Lösungsmittel sowie unreactiertes Edukt werden durch Vakuum-Destillation vom Rückstand getrennt (110°C, 100 mbar). Das feste Rohprodukt im Rückstand wird zur Aufreinigung zweimal aus Hexan umkristallisiert (37%, 8.132 g, 54.13 mmol). Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten^[126] überein.

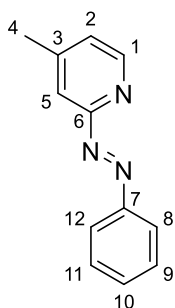
¹H-NMR (CDCl₃): δ[ppm]: 1.18 (s, 9H, 5-CH₃), 4.32 (s, br, 2H, NH₂), 6.40 (dd, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, 1H, 6-CH), 6.59 (dd, ³J_{HH} = 5.65 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, 2-CH), 7.90 (dd, ³J_{HH} = 5.65 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, 1H, 1-CH)

Na[Mn(CO)₅]^[188]

Mn₂(CO)₁₀ (2.0 g, 5.1 mmol) wird bei RT in einem 250 ml Kolben in THF (50 ml) mit blankem Natrium (keine Zugabe von Hg wie in der Literatur^[188]) (0.70 g, 30.4 mmol) über Nacht gerührt. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der braun-graue Feststoff wird ohne weitere Aufreinigung verwendet.

6.5 Synthesen neuer Azopyridine

103h (4-Methyl-2-(Phenyldiazenyl)pyridin) Synthese auf Basis von [120]

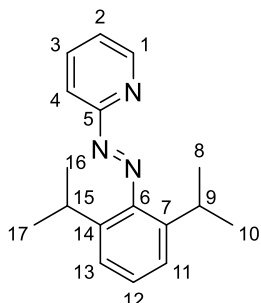


Zu einer Lösung von 2-Amino-4-Methylpyridin (6.56 g, 60.7 mmol) in entgaster konzentrierter wässriger Natriumhydroxid-Lösung (80 ml) wird Nitrosobenzol (6.50 g, 60.7 mmol, 1 Äquiv.) in Benzol (10 ml) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h unter Rückfluss gerührt und anschließend mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt als orangefarbener Feststoff isoliert und durch Flash-Chromatographie über Silica-Gel (PE:EE = 1:1) gereinigt (58 %, 6.97 g, 35,5 mmol).

¹H-NMR (CDCl₃): δ[ppm]: 2.39 (s, 3H, 4-CH₃), 7.15 (dq, ³J_{HH} = 4.9 Hz, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, 1H, 2-CH), 7.42-7.50 (m, 3H, 9-CH, 10-CH, 11-CH), 7.57-7.58 (m, 1H, 5-CH), 7.89 - 8.02 (m, 2H, 8-CH, 12-CH), 8.53 (d, ³J_{HH} = 4.9 Hz, 1H, 1-CH)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm]: 21.5 (4-C), 116.5 (5-C), 123.9 (8-C, 12-C), 126.5 (2-C), 129.5 (9-C, 11-C), 132.4 (10-C), 149.6 (1-C), 150.6 (3-C), 152.9 (7-C), 163.4 (6-C)

103b (2-((2,6-Diisopropylphenyl)diazenyl)pyridin)



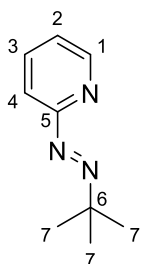
Nitrosopyridin (2.50 g, 23.1 mmol) und Diisopropylanilin (4.10 g, 23.1 mmol, 1 Äquiv.) werden in DCM (30 ml, entgast) gelöst. Einige Tropfen entgaster Essigsäure werden zugegeben und die Reaktionsmischung wird unter Lichtausschluss 3 d gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (PE:EE = 9:1) und als rotes Öl isoliert (18%, 1.11 g, 4.15 mmol). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt im aliphatischen Bereich zwei Signalsätze, die wahrscheinlich E/Z-Isomeren zuzuordnen sind ($R_1 : R_2$ ca. 1 : 0.2). Die aromatischen Signale des Mindermengen-Isomers werden von denen des Hauptmengen-Isomers überlagert. Trotz Lagerung bei 4°C unter Lichtausschluss und Inertgas erfolgte (langsame) Zersetzung.

^1H -NMR (CDCl_3): Isomer 1 (ca. 83%) δ [ppm]: 1.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12H, 8-, 10- CH_3 and 16-, 17- CH_3), 3.09 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2H, 9-, 15- CH), 7.16 – 7.28 (m, 3H, 11-, 12-, 13- CH), 7.38 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, 2- CH), 7.68 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, 4- CH), 7.87 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, 3- CH), 8.70 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 1H, 1- CH),

^1H -NMR (CDCl_3): Isomer 2 (ca. 17%) δ [ppm]: 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 8-, 10- CH_3 and 16-, 17- CH_3), 2.86 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, 9-, 15- CH)

MS (ESI): 268.18 (**[103b]** + H^+)

103e (2-(Tert-butylidiazanyl)pyridin)



Nitrosopyridin (1.00 g, 9.25 mmol) und *t*Bu-Amin (0.768 g, 10.5 mmol, 1.14 Äquiv.) werden in DCM (40 ml, entgast) gelöst. Die Lösung wird 24 h unter Lichtausschluss gerührt und färbt sich dabei gelb. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kann das Produkt durch Flash-Chromatographie als gelbes Öl isoliert werden (84%, 1.28 g, 7.81 mmol).

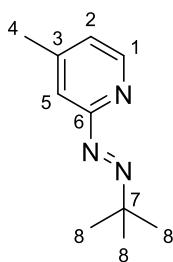
Alternative Route: 2-Aminopyridin (4.50 g, 47.8 mmol), Lithium (332 mg, 1 Äquiv.), *t*Bu-NO (12.5 g, 143 mmol, 3 Äquiv.) und Et₂O (50 ml, entgast) als Lösungsmittel werden in einen 250 ml Schlenk-Kolben gegeben. Nach 24 h Rühren unter Lichtausschluss bei RT hat sich die Reaktionsmischung gelb gefärbt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kann das Produkt durch Flash-Chromatographie als gelbes Öl isoliert werden (54%, 4.24 g, 26.0 mmol).

¹H-NMR (CDCl₃): δ[ppm]: 1.33 (s, 9H, 7-CH₃), 7.29 (ddd, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ³J_{HH} = 4.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, 2-CH), 7.43 (ddd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, 4-CH), 7.77 (ddd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, 3-CH), 8.59 (ddd, ³J_{HH} = 4.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, ⁵J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, 1-CH)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ[ppm]: 26.9 (7-C), 69.0 (6-C), 114.2 (4-C), 124.7 (2-C), 138.4 (3-C), 149.2 (1-C), 162.8 (5-C)

MS (ESI): 164.12 ([103e] + H⁺), 186.10 ([103e] + Na⁺)

103f (2-(Tert-butylidiazanyl)-4-methylpyridin)



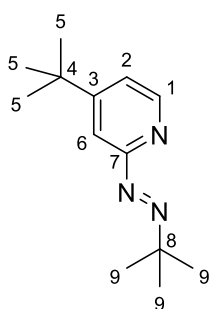
Eine Lösung von 4-Methyl-2-Aminopyridin (1.72 g, 15.9 mmol) in Et₂O (20 ml) wird in einen 250 ml Schlenk-Kolben gegeben und auf 0°C gekühlt. Eine Suspension von LDA (1.87 g, 17.5 mmol, 1.1

Äquiv.) in Et₂O (ca. 30 ml) wird langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf RT erwärmt und *t*Bu-NO (3.44 ml, ca. 3.16 g, ca. 40.4 mmol, ca. 2.5 Äquiv.) zugegeben. Nach 3 d Rühren wird Wasser (20 ml) zugegeben, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit konzentrierter NaCl-Lösung (30 ml) und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE:EE = 1:1) gereinigt und als gelbes Öl isoliert (15%, 422 mg, 2.38 mmol).

¹H-NMR (CDCl₃): δ[ppm]: 1.33 (s, 9H, 8-CH₃), 2.36 (s, 3H, 4-CH₃), 7.10 (dq, ³J_{HH} = 5.0 Hz, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, 1H, 2-CH), 7.21 – 7.24 (m, 1H, 5-CH), 8.43 (d, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 1H, 1-CH)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ[ppm]: 20.1 (4-C), 25.8 (8-C), 67.8 (7-C), 113.6 (5-C), 124.6 (2-C), 147.8 (3-C), 148.8 (1-C), 161.9 (6-C)

103g (4-(*Tert*-butyl)-2-(*tert*-butyldiazenyl)pyridin)



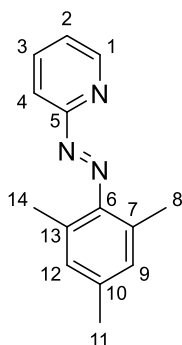
4-*t*Bu-Aminopyridin (3.50 g, 23.3 mmol), Natrium (535 mg, 1 Äquiv.), *t*Bu-NO (5.46 g, 62.7 mmol, 3 Äquiv.) und Et₂O (ca. 80 ml) als Lösungsmittel werden in einen 250 ml Schlenk-Rundkolben gegeben. Nach 5 d Rühren bei RT unter Lichtausschluss wird unter Kühlung langsam Wasser zugegeben. Die abgetrennte organische Phase wird mit Wasser (20 ml) gewaschen und mit konzentrierter NaCl-Lösung (20 ml) und über MgSO₄ getrocknet. Nach Säulenchromatographie (PE: EE = 5:1) wird das Produkt als gelbes Öl isoliert (82%, 4.22 g, 19.2 mmol).

¹H-NMR (CDCl₃): δ[ppm]: 1.34 (s, 9H, 5-CH₃), 1.39 (s, 9H, 9-CH₃), 7.31 (dd, ³J_{HH} = 5.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, 2-CH), 7.47 (dd, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, 6-CH), 8.52 (d, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1H, 1-CH)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ[ppm]: 27.3 (9-C), 30.9 (5-C), 35.5 (4-C), 69.2 (8-C), 112.3 (6-C), 122.2 (2-C), 149.4 (1-C), 163.3 (7-C or 3-C), 163.5 (7-C or 3-C)

MS (ESI): 220.18 ([103g] + H⁺), 242.16 ([103g] + Na⁺)

103c (2-(Mesityldiazenyl)pyridin)



2-Nitrosopyridin (1.30 g, 12.0 mmol) wurde mit Mesitylamin (1.62 g, 12.0 mmol, 1 Äquiv.) in DCM (50 ml, entgast) und einigen Tropfen entgaster Essigsäure bei RT 4 d bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE:EE = 1:1) gereinigt (27%, 3.25 mmol, 732 mg).

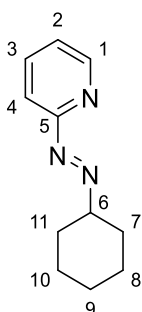
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm]: 2.19 (s, 3H, 11- CH_3), 2.38 (s, 6H, 8- CH_3 , 14- CH_3), 6.82 (s, 2H, 9- CH , 12- CH), 7.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 1H, 2- CH), 7.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 1H, 4- CH), 7.70 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 1H, 3- CH), 8.62 (m, 1H, 1- CH)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm]: 20.2 (8-C, 14-C), 21.5 (11-C), 113.1 (4-C), 125.2 (2-C), 130.6 (9-C, 12-C), 138.7 (3-C), 148.3 (1-C), 149.4 (6-C), 163.8 (5-C), 7-C, 10-C und 13-C konnten nicht zugeordnet werden

MS (ESI): 226.13 ($[\mathbf{103c}] + \text{H}^+$), 248.11 ($[\mathbf{103c}] + \text{Na}^+$)

Schmelzpunkt: 37,2°C

103d (2-(Cyclohexyldiazenyl)pyridin)



2-Nitrosopyridin (65 mg, 0.60 mmol) wurde mit Cyclohexylamin (60 mg, 0.60 mmol, 1 Äquiv.) in DCM (50 ml, entgast) und einigen Tropfen entgaster Essigsäure 4 d bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt als rotes Öl durch Flash-

Chromatographie isoliert (50%, 57 mg, 0.30 mmol). Das ^1H -NMR Spektrum zeigt zwei Signalsätze, die E/Z-Isomeren zugeordnet werden ($R_1 : R_2 = 1 : 0.18$).

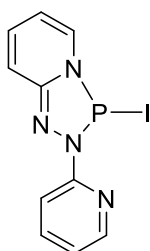
^1H -NMR (CDCl_3): Isomer 1 (ca. 85%) δ [ppm]: 1.16 – 1.54 (m, 4H, 7- CH_2 , 11- CH_2), 1.62 – 2.03 (m, 6H, 8- CH_2 , 9- CH_2 , 10- CH_2), 3.67 – 3.86 (m, 1H, 6- CH), 7.29 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, 2- CH), 7.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 1H, 4- CH), 7.77 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1H, 3- CH), 8.53 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, 1H, 1- CH).

^1H -NMR (CDCl_3): Isomer 2 (ca. 15%) δ [ppm]: 1.16 – 1.54 (m, 4H, 7- CH_2 , 11- CH_2), 1.62 – 2.03 (m, 6H, 8- CH_2 , 9- CH_2 , 10- CH_2), 3.34 – 3.47 (m, 1H, 6- CH), 6.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, 4- CH), 7.10 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1H, 2- CH), 7.7 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H, 3- CH), 8.42 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 1H, 1- CH).

MS (ESI): 190.13 ($[\mathbf{103d}] + \text{H}^+$), 212.12 ($[\mathbf{103d}] + \text{Na}^+$)

6.6 Iodo-PTAPs

104ai (3-Iodo-2-(pyridin-2-yl)-2,3-dihydro-[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)



PI_3 (658 mg, 1.63 mmol) gelöst in DCM (15 ml) wird zu Azobispyridin (300 mg, 1.63 mmol, 1 Äquiv.) in DCM (15 ml) bei RT zugetropft. Nach 12 h Rühren wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der schwer lösliche rote Rückstand mit Pentan (20 ml) gewaschen. Kristalle werden aus einer konzentrierten Pyridin-Lösung erhalten (41%, 224 mg, 655 μmol). Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit des Produkts in gängigen organischen Lösungsmitteln wurden keine ^1H - und ^{13}C -Spektren erhalten.

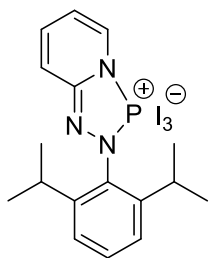
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Pyridin): δ [ppm]: 139.1 (s), initial in DCM: 170.4 (br)

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{IN}_4\text{P}$ (342.08 g mol^{-1})

berechnet: C: 35.11, H: 2.39, N: 16.38

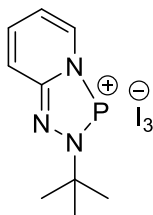
gefunden: C: 35.26, H: 2.57, N: 15.99

Versuch zur Darstellung von 104bl (2,6-Diisopropylphenyl)-3-iodo-2,3-dihydro-[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)



Zu **103b** (200 mg, 0.748 mmol) in DCM (20 ml) wird PI_3 (308 mg, 0.748 mmol, 1 Äquiv.) in DCM (15 ml) zugetropft. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR zeigt ein Signal bei 209.4 (br). In THF erfolgt teilweise Zersetzung unter anderem zu einem Produkt, das zwei eng beieinander liegende Signale bei 87.9 ppm und 88.5 ppm zeigt.

Versuch zur Darstellung von 104el (2-(*Tert*-butyl)-3-iodo-2,3-dihydro-[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)



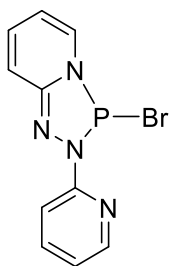
Zu **103e** (150 mg, 0.919 mmol) in DCM (20 ml) wird PI_3 (380 mg, 0.919 mmol, 1 Äquiv.) in DCM (15 ml) zugetropft. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR zeigt ein Signal bei 215.7 (br). Nach Wochen Lagerung unter Lichtausschluss bei -28°C erfolgte Zersetzung des Produktes.

6.7 Bromo-PTAPs

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AA) zur Synthese der Bromo-PTAPs:

In einen 100 ml Schlenk-Rundkolben wird unter Inertgasatmosphäre das Azopyridin in DCM vorgelegt. Dazu werden 3 Äquiv. Cyclohexen und anschließend 1.1 Äquiv. PBr_3 zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird mindestens 2 Mal mit wenig Pentan gewaschen (max. 15 – 20 ml).

104aBr (3-Bromo-2-(pyridin-2-yl)-2,3-dihydro-[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)



Azobispyridin (**103a**) (500 mg, 2.71 mmol) reagiert mit Cyclohexen (0.82 ml, 8.12 mmol, 3 Äquiv.) und PBr_3 (0.26 ml, 2.74 mmol, 1.1 Äquiv.) entsprechend der AA. Nach Reinigung wird das Produkt als gelblicher Feststoff isoliert (Ausbeute 89%, 714 mg, 2.42 mmol).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm]: 134.9 (s)

^1H -NMR (CDCl_3): δ [ppm]: 6.43 (t, $^3J = 5.9$ Hz, 1H, arom. C-H), 6.94 – 7.16 (m, 3H, arom. C-H), 7.56 – 7.83 (m, 3H, arom. C-H), 8.41 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, PNC-H)

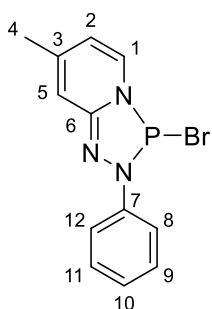
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren wurden aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln nicht erhalten.

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrN}_4\text{P}$ (295.08 g mol $^{-1}$)

berechnet: C: 40.70, H: 2.73, N: 18.99

gefunden: C: 39.53, H: 2.73, N: 18.53

104hBr (3-Bromo-7-methyl-2-phenyl-2,3-dihydro-[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)



Azopyridin **103h** reagiert mit Cyclohexen (1,39 ml, 13,7 mmol) und PBr_3 (0,47 ml, 5,01 mmol) in 30 ml DCM entsprechend AA. Nach Reinigung wird das Produkt als gelbliches Pulver erhalten (Ausbeute 91%, 1,27 g, 4.12 mmol).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm]: 138.6 (s)

^1H -NMR (CDCl_3): δ [ppm]: 2.28 (s, 3H, 4- CH_3), 6.36 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.22$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.38$ Hz, 1H, 2-CH), 6.95 (m, 1H, 5-CH), 7.24-7.29 (m, 1H, 10-CH), 7.44 (m, 2H, 8-CH, 12-CH), 7.64 – 7.69 (m, 3H, 9-CH, 11-CH, 1-CH)

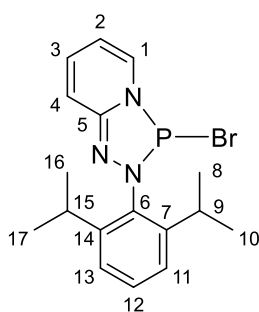
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm]: 22.1 (d, $^5J_{\text{PC}} = 0.9$ Hz, 4-C), 113.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 0.7$ Hz, 5-C), 115.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, 2-C), 120.2 (d, $^4J_{\text{PC}} = 14.8$ Hz, 9-C, 11-C), 126.4 (d, $^5J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, 10-C), 128.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14.8$ Hz, 1-C), 130.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 0.6$ Hz, 8-C, 12-C), 141.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.0$ Hz, 7-C), 143.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 4.3$ Hz, 3-C), 150.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.5$ Hz, 6-C)

Elementaranalyse : $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrN}_3\text{P}$ (308.12 g mol $^{-1}$)

berechnet: C: 46.78, H: 3.60, N: 13.64;

gefunden: C: 47.10, H: 3.66, N: 14.45

104bBr (3-Bromo-2-(2,6-diisopropylphenyl)-2,3-dihydro-[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)



Azopyridin **103b** (780 mg, 2.92 mmol) reagiert mit Cyclohexen (0.88 ml, ca. 3 Äquiv.) und PBr_3 (0.30 ml, 869 mg, 3.21 mmol, 1.1 Äquiv.) in DCM (30 ml) entsprechend AA. Nach Reinigung wird das Produkt als braun-gelber Feststoff erhalten (48%, 530 mg, 1.40 mmol). Kristalle können aus einer kornzentrierten Pentan-Lösung erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ [ppm]: 150.0 (s)

^1H -NMR (CDCl_3): δ [ppm]: 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, 9- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ / 15- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, 9- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ / 15- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.94 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2H, 9- CH and 15- CH), 6.63 (dddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, 6.4 Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 1H, 2- CH), 7.15 (dddd, $^3J_{\text{HH}} = 9.5$, 6.4 Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 1.3$ Hz, 1H, 3- CH), 7.24 (dddd, $^3J_{\text{HH}} = 9.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, $^6J_{\text{PH}} = 2.8$ Hz, 1H, 4- CH), 7.44 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, 12- CH), 7.28 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 2H, 11- CH and 13- CH), 7.93 (dddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 4.7$ Hz, 1H, 1- CH).

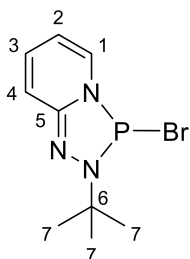
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm]: 24.5 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, 8-C, 10-C oder 16-C, 17-C), 24.8 (8-C, 10-C oder 16-C, 17-C), 28.7 (9-C und 15-C), 112.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.1$ Hz, 2-C), 116.0 (4-C), 124.3 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.2$ Hz, 11-C/13-C), 129.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.1$ Hz, 1-C), 130.2 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, 12-C), 131.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz, 3-C), 133.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz, 7-C, 14-C), 147.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz, 6-C), 149.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.1$ Hz, 5-C)

Elementaranalyse: $C_{17}H_{21}BrN_3P$ (378.25 g mol⁻¹)

berechnet: C: 53.98, H: 5.60, N: 11.11;

gefunden: C: 53.27, H: 5.81, N: 10.80

104eBr (3-Bromo-2-(*tert*-butyl)-2,3-dihydro-[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)



Azopyridin **103e** (240 mg, 1.35 mmol) reagiert mit Cyclohexen (335 mg, 0.41 ml, 3 Äquiv.) und PBr₃ (0.14 ml, 366 mg, 1.1 Äquiv.) in DCM (20 ml) entsprechend AA. Nach Reinigung wird das Produkt als gelber Feststoff isoliert (86%, 344 mg, 1.26 mmol). Kristalle können aus einer konzentrierten Pentan-Lösung erhalten werden.

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 154.9 (s)

¹H-NMR (CDCl₃): δ[ppm]: 1.68 (d, ⁴J_{PH} = 1.9 Hz, 9H, 7-CH₃), 6.58 (td, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, 2-CH), 7.05 – 7.15 (m, 1 H, 3-CH), 7.21 – 7.28 (m, 1H, 4-CH), 7.85 – 7.93 (m, 1H, 1-CH)

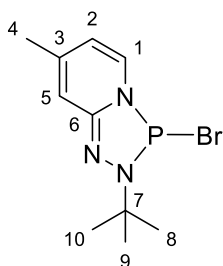
¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 29.1 (d, ³J_{PC} = 12.0 Hz, C(CH₃)₃), 60.8 (d, ²J_{PC} = 5.1 Hz, C(CH₃)₃), 112.4 (d, ²J_{PC} = 12.1 Hz, 2-C), 116.4 (s, 4-C), 129.4 (d, ²J_{PC} = 14.0 Hz, 1-C), 131.1 (d, ⁴J_{PC} = 3.5 Hz, 3-C), 149.5 (d, ²J_{PC} = 9.8 Hz, 5-C)

Elementaranalyse: $C_9H_{13}BrN_3P$ (274.10 g/mol)

berechnet: C 39.44 H 4.78 N 15.33

gefunden: C 38.49 H 4.81 N 14.70.

104fBr (3-Bromo-2-(tert-butyl)-7-methyl-2,3-dihydro-[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)



Azopyridin **103f** (240 mg, 1.35 mmol) reagiert mit Cyclohexen (343 mg, 4.06 mmol, 3 Äquiv.) und PBr_3 (402 mg, 1.49 mmol, 1.1 Äquiv.) in DCM (50 ml) entsprechend AA. Nach Reinigung wird das Produkt als gelber Feststoff isoliert (82%, 319 mg, 1.11 mmol). Kristalle können aus einer konzentrierten Pentan-Lösung erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm]: 154.6

^1H -NMR (CDCl_3): δ [ppm]: 1.67 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz, 9H, 7-C(CH_3)₃), 2.27 (s, 3H, 4-CH), 6.45 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 1.3$ Hz, 1H, 2-CH), 7.05 (s, 1H, 5-CH), 7.81 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 4.1$ Hz, 1H, 1-CH)

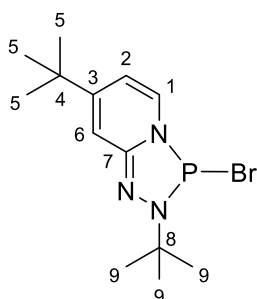
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm]: 22.0 (4-C), 29.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.0$ Hz, 8-C, 9-C, 10-C), 61.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, 7-C), 113.9 (5-C), 116.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.9$ Hz, 2-C), 129.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14.1$ Hz, 1-C), 143.3 (br, 3-C), 150.5 ($^2J_{\text{PC}} = 10.0$ Hz, 6-C)

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrN}_3\text{P}$ (288.13 g mol⁻¹)

berechnet: C: 41.69, H: 5.25, N: 14.58;

gefunden: C: 38.86, H: 4.942, N: 13.07

104gBr (3-Bromo-2,7-di-tert-butyl-2,3-dihydro-[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)



Azopyridin **103g** (3.50 g, 16.0 mmol), Cyclohexen (3.94 g, 48.0 mmol, 3 Äquiv.) und PBr_3 (4.76 g, 17.6 mmol, 1.1 Äquiv.) reagieren entsprechend AA. Nach Reinigung wird das Produkt als gelblicher

Feststoff isoliert (78 %, 4.14 g, 12.5 mmol). Kristalle können aus einer konzentrierten Pentan-Lösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm]: 1.26 (s, 9H, 5- CH_3), 1.67 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.3$ Hz, 9H, 9- CH_3), 6.65 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H, 2- CH), 7.13 (s, 1H, 6- CH), 7.86 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 4.0$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, 1H, 1- CH)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm]: 156.4

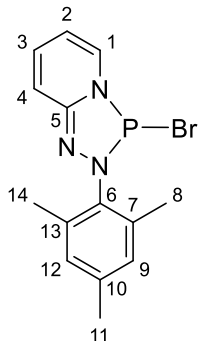
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 29.1$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.5 (s, 4-C), 35.2 (s, 5-C), 60.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 110.0 (s, 2-C), 112.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.8$ Hz, 4-C), 128.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.5$ Hz, 1-C), 150.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.0$ Hz, 5-C), 155.0 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, 3-C).

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{BrN}_3\text{P}$ (330.21 g mol $^{-1}$)

berechnet: C: 47.29, H: 6.41, N: 12.73;

gefunden: C: 46.88, H: 6.46, N: 12.66

104cBr (3-Bromo-2-mesityl-2,3-dihydro-[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)



Azopyridin **103c** (408 mg, 1.81 mmol), Cyclohexen (0.538 g, 5.43 mmol, 3 Äquiv.) und PBr_3 (541 mg, 2.00 mmol, 1.1 Äquiv.) reagieren entsprechend AA. Nach Reinigung wird das Produkt als brauner Feststoff isoliert (60%, 356 mg, 1.09 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm]: 2.21 (s, 6H, 8- CH_3 , 14- CH_3), 2.25 (s, 3H, 11- CH_3), 6.60 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1H, 2- CH), 6.89 (s, 2H, 9- CH , 12- CH), 7.14 (dddd, $^3J_{\text{PH}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 6.3$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 1.1$ Hz, 1H, 4- CH), 7.21 – 7.28 (m, 1H, 3- CH), 7.89 (dddd, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 4.8$ Hz, 1H, 1- CH)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm]: 147.5

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm]: 18.9 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.6$ Hz, 8-C, 14-C), 21.1 (d, $^6J_{\text{PC}} = 1.0$ Hz, 11-C), 112.3 (d, $^4J_{\text{PC}} = 12.1$ Hz, 2-C), 115.7 (s, 3-C), 129.8 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.3$ Hz, 9-C, 12-C), 129.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.3$ Hz, 1-C), 131.8 (br, 4-C), 136.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.3$ Hz, 7-C, 13-C), 139.5 (d, $^5J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, 10-C), 149.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.1$, 5-C)

6.8 Versuche zur Halogenid-Abstraktion von Bromo-PTAPs

Reaktion von **104gBr** mit TMSOTf

Zu **104gBr** (50.0 mg, 0.151 mmol) in DCM (15 ml) bei RT wird DCM-TMSOTf-Lösung (0.276 M, 33.6 mg, 1 Äquiv.) zugetropft. Im Anschluss wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der feste Rückstand 4 h unter Vakuum getrocknet. Die Isolierung eines definierten Produktes ist nicht möglich.

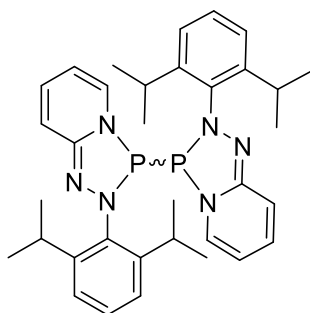
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm]: 192.9 (br)

Reaktion von **104eBr** mit TMSOTf

Zu **104eBr** (50.0 mg, 0.182 mmol) in DCM (15 ml) bei RT wird DCM-TMSOTf-Lösung (0.276 M, 64.8 mg, 1 Äquiv.) zugetropft. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 185.9 ppm (weitere Zugabe von TMSOTf führt zu Spezies, welche ^{31}P -NMR-Signale bei höheren Resonanzfrequenzen zeigen, siehe Kap. 3.2)

6.9 Versuche zur Darstellung von Diphosphanen aus Bromo-PTAPs durch reduktive Kupplung

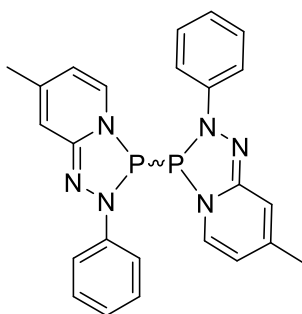
112b (2,2'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2H,2'H-3,3'-bi[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)



Zu Zinkstaub (29.0 mg, 0.444 mmol, ca. 3 Äquiv., getrocknet 45 min im Vakuum) wird **104bBr** (56.0 mg, 0.148 mmol) in THF (10 ml) gegeben und 30 min im US-Bad behandelt. Aufgrund schlechter Löslichkeit gelingt eine Aufarbeitung und Isolierung des Produktes nicht. Die Verbindung konnte NMR-spektroskopisch und indirekt massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt zwei Singulets bei 81.7 und 82.3 ppm.

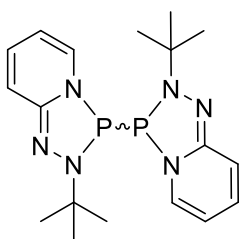
MS (ESI): 298.15 (**[104b]**⁺), 270.20 (reduzierte Hydrazin-Form von **[103b]** + H⁺)

112h (7,7'-Dimethyl-2,2'-diphenyl-2H,2'H-3,3'-bi[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)



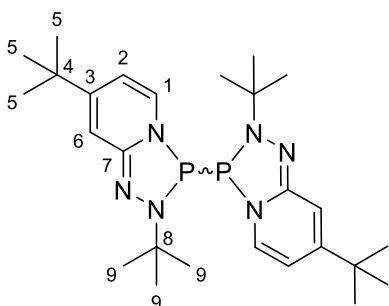
Zu Zinkstaub (129 mg, 1.97 mmol, 3.2 Äquiv., getrocknet 45 min im Vakuum) wird **104hBr** (190 mg, 0.617 mmol) in THF (20 ml) gegeben und 30 min im US-Bad behandelt. Aufgrund schlechter Löslichkeit gelingt eine Aufarbeitung und Isolierung des Produktes nicht. Die Verbindung konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets bei 77.7 ppm und 77.9 ppm.

112e (2,2'-Di-*tert*-butyl-2H,2'H-3,3'-bi[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)



Zu **104eBr** (200 mg, 0.730 mmol) in THF (10 ml) wird zu Na[Mn(CO)₅] (159 mg, 0.730 mmol, 1 Äquiv.) in THF (10 ml) gegeben worauf sich die Reaktionsmischung tief rot verfärbt. Das ³¹P{¹H}-Spektrum zeigt zwei Signale bei 78.5 und 77.7 ppm. Eine Isolierung und weitere Charakterisierung scheitert an der Labilität der Verbindung.

112g (2,2',7,7'-Tetra-*tert*-butyl-2H,2'H-3,3'-bi[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)



Zu **104gBr** (160 mg, 0.485 mmol) in THF (15 ml) wird Na[Mn(CO)₅] (108 mg, 0.495 mmol, 1.02 Äquiv.) in THF (10 ml) gegeben worauf sich die Reaktionsmischung tief rot verfärbt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mindestens 6 h unter Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird anschließend in warmen Hexan aufgenommen und über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt als roter Feststoff erhalten (23%, 55 mg, 110 mmol).

¹H-NMR-NMR (C₆D₆): Isomer 1: δ[ppm]: 0.92 oder 0.94 (s, 18H, 5-CH), 1.57 (pt, ⁴J_{PH} = 5.7 Hz, 18H, 9-CH), 5.60 (dd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, 2-CH), 6.74 (s, 2H, 6-CH), 7.05 – 7.11 (2H, 1-CH)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): Isomer 1 (ca. 53%): δ[ppm]: 77.7

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): Isomer 1: δ[ppm]: 28.9 (s, 5-C), 30.2 (s, 9-C), 34.0 (s, 4-C), 56.0 (pt, ²J_{PH} = 10.2 Hz, 8-C), 106.0 (pt, ³J_{PH} = 4.9 Hz, 2-C), 109.3 (s, 6-C), 129.6 (pt, ²J_{PH} = 21.7 Hz, 1-C), 145.7 (²J_{PH} = 3.3 Hz, 7-C), 150.8 (pt, ⁴J_{PH} = 1.0 Hz, 3-C)

¹H-NMR-NMR (C₆D₆): Isomer 2: δ[ppm]: 0.92 oder 0.94 (s, 18H, 5-CH), 1.66 (s, 18H, 9-CH), 5.50 (dd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2H, 2-CH), 6.70 (s, 2H, 8-CH), 6.90 (dd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{PH} = 4.7 Hz, 2H, 1-CH)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): Isomer 2 (ca. 47%): δ[ppm]: 77.3

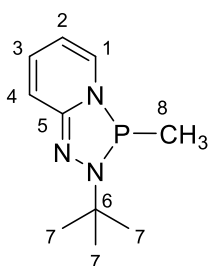
¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): Isomer 2: δ[ppm]: 26.8 (s, C-5), 30.4 (s, 9-C), 34.0 (s, 4-C), 55.9 (verdeckt, 8-C), 105.9 (pt, ³J_{PH} = 5.7 Hz, 2-C), 109.5 (s, 6-C), 129.3 (verdeckt, HSQC) (1-C), 145.2 (pt, ²J_{PH} = 6.6 Hz, 7-C), 150.6 (pt, ⁴J_{PH} = 1.2 Hz, 3-C)

MS (LIFDI positiv): 250.1467 [**104gBr** - Br⁻]

6.10 Alkyl- und Aryl-Funktionalisierungen an Bromo-PTAPs

Zur Messung der ³¹P⁷⁷Se-Kopplungskonstanten werden die jeweiligen Phosphane in einem NMR-Röhrchen mit grauem Selen in DCM versetzt (siehe Spektren im Anhang). δ³¹P und ¹J(³¹P⁷⁷Se) siehe Diskussionsteil.

104eMe (2-(*Tert*-butyl)-3-methyl-2,3-dihydro-[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)



Zu einer Lösung von **104eBr** (600 mg, 2.19 mmol) in THF (20 ml) bei -78°C wird eine THF-Lösung von CH_3MgBr (3 M, 0.80 ml, 1.1 Äquiv.) langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf RT und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Produkt als dunkelgelbes, sehr luftempfindliches Öl durch Vakuumdestillation (54°C bei 10^{-3} mbar) isoliert. Nach längerer Lagerung bei -20°C beginnt es zu kristallisieren (54%, 250 mg, 1.19 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm]: 0.88 (d, $^2J_{\text{PH}} = 7.2$ Hz, 3H, 8- CH_3), 1.30 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.0$ Hz, 9H, 7- CH_3), 5.60 (dddd, $^3J_{\text{HH}} = 5.7, 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.4$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2.1$ Hz, 1H, 2- CH), 6.50 (dddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.4$, $^6J_{\text{PH}} = 1.0$, 1H, 3- CH), 6.54 (dddd, $^3J_{\text{HH}} = 9.8$, 5.7 Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 0.3$ Hz, 1H, 4- CH), 6.98 (dddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 4.6$ Hz, 1H, 1- CH)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm]: 88.4

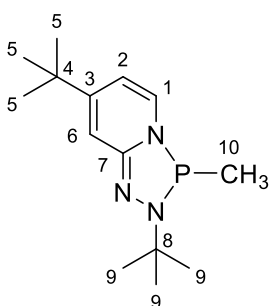
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm]: 20.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 37.7$ Hz, 8-C), 29.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.8$ Hz, 7-C), 56.0 ($^2J_{\text{PC}} = 13.1$ Hz, 6-C), 105.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz, 2-C), 114.3 (s, 4-C), 131.0 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, 3-C), 131.3 (s, 1-C), 149.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.3$ Hz, 5-C),

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{PN}_3$ (209.23 g mol^{-1})

berechnet: C: 57.40, H: 7.71, N: 20.08;

gefunden: C: 57.58, H: 7.71, N: 20.31

104gMe (2,7-Di-*tert*-butyl-3-methyl-2,3-dihydro-[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)



Zu einer Lösung von **104gBr** (350 mg, 1.06 mmol) in THF (20 ml) wird eine THF-Lösung von CH₃MgBr (3 M, 0.39 ml, 1.1 Äquiv.) bei -78°C langsam zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch tief gelb verfärbt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der Rückstand in Hexan aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kann das Produkt als gelbes Öl erhalten werden (68%, 190 mg, 0.716 mmol).

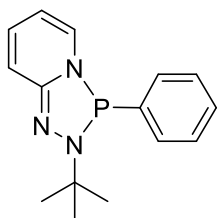
¹H-NMR (CDCl₃): δ[ppm]: 0.82 (d, ²J_{PH} = 7.3 Hz, 3H, 10-CH₃), 1.10 (s, 9H, 5-CH₃), 1.26 (d, ⁴J_{PH} = 1.1 Hz, 9H, 9-CH₃), 5.69 (ddd, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{PH} = 0.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, 2-CH), 6.38 (dez, ⁵J_{HH} = 0.8 Hz, 1H, 6-CH), 6.89 (ddd, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ³J_{PH} = 4.4 Hz, ⁵J_{HH} = 0.8 Hz, 1H, 1-CH)

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ[ppm]: 88.5

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ[ppm]: 20.7 (d, ¹J_{PC} = 38.4 Hz, 10-C), 29.0 (d, ²J_{PC} = 10.6 Hz, 8-C), 29.3 (s, 5-C), 29.6 (d, ³J_{PC} = 9.9 Hz, 9-C), 30.4 (s, 4-C), 105.3 (d, ³J_{PC} = 6.7 Hz, 2-C), 107.7 (d, ³J_{PC} = 0.7 Hz, 6-C), 130.1 (d, ²J_{PC} = 19.6 Hz, 1-C), 150.1 (d, ⁴J_{PC} = 4.2 Hz, 3-C), 154.0 (d, ²J_{PC} = 1.2 Hz, 7-C)

MS (ESI): 266.18 ([**104gMe**] + H⁺)

104ePh (2-(*Tert*-butyl)-3-phenyl-2,3-dihydro-[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)

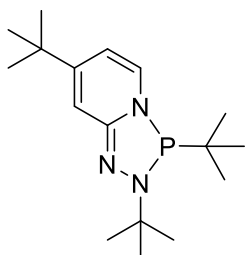


Zu einer Lösung von **104eBr** (207 mg, 0.756 mmol) in THF (20 ml) wird eine frisch hergestellte Lösung von Phenylmagnesiumbromid in THF (15 ml) bei -78°C langsam zugetropft. Herstellung der MgPhBr-Lösung: Brombenzol (119 mg, 0.08 ml, ca. 1.1 Äquiv.) in THF (10 ml) mit Mg-Spänen im Ultraschallbad behandeln. Auf eine Aufarbeitung und Isolierung wird verzichtet und das Produkt stattdessen in situ eingesetzt.

³¹P{¹H}-NMR (THF-Reaktionslösung): δ[ppm]: 72.9

MS (ESI): 272.13 [**104ePh** + H⁺]

104gtBu (2,3,7-Tri-tert-butyl-2,3-dihydro-[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)



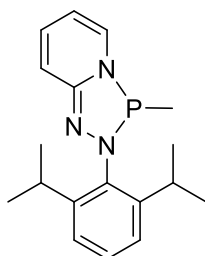
Zu einer Lösung von **104gBr** (50 mg, 0.151 mmol) in THF (15 ml) wird *tert*-Butyllithium in Pentan (1.6 M, 0.1 ml, ca. 1 Äquiv.) bei -78°C langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf RT wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Eine weitergehende Charakterisierung wurde nicht vorgenommen, da das Produkt zu Zersetzung neigt.

¹H-NMR (THF-Reaktionslösung): δ [ppm]: 4.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, PNC(H)CH), 5.38 (s, 1H, PNC(=N)CH), 6.13 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 2.8$ Hz, 1H, PNCH)

³¹P{¹H}-NMR (THF-Reaktionslösung): δ [ppm]: 97.8

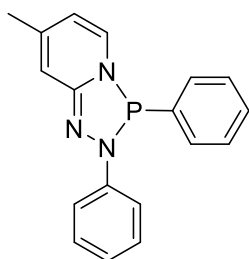
MS (ESI): 308.23 [**104gtBu** + H⁺]

106bMe (2-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-methyl-2,3-dihydro-[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)



Zu einer Lösung von **104bBr** (250 mg, 0.661 mmol) in THF (40 ml) wurde Methyllithium-Lösung (1.6 M, 0.454 ml, ca. 1.1 Äquiv.) bei -78°C langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf RT zeigt das Spektrum der Reaktionslösung ein Signal bei 92.4 ppm, welches der Zielverbindung zugeordnet wird. Auf Aufarbeitung und Isolierung wird verzichtet.

104hPh (7-Methyl-2,3-diphenyl-2,3-dihydro-[1,2,4,3]triazaphospholo[4,5-a]pyridin)

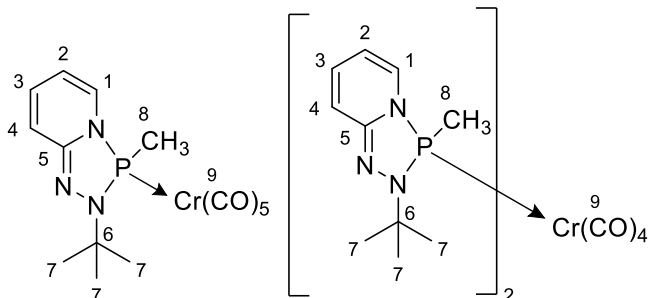


Zu einer Lösung von **104hBr** (300 mg, 0.649 mmol) in THF (40 ml) wird bei -78°C Phenylmagnesiumbromid in THF (20 ml) zugetropft. Herstellung der MgPhBr-Lösung aus Brombenzol (102 mg, 1.1 Äquiv.) und frisch hergestellten Mg-Spänen. Das Reaktionsgemisch zeigt selektiv ein Signal bei 75.2 ppm. Aufgrund sehr schlechter Löslichkeit wird auf eine weitergehende Isolierung verzichtet.

6.11 Übergangsmetallkomplexe organo-substituierter PTAPs

Diastereomere liegen grundsätzlich als Gemische vor. Die Signale werden getrennt aufgeführt.

144mono und 144bis



Nach 30-minütiger Bestrahlung einer Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (105 mg, 0.477 mmol) in THF (20 ml) mit UV-Licht (Hg-Lampe, 185 – 405 nm) wurde eine THF-Lösung (10 ml) von **104eMe** (100 mg, 0.477 mmol, 1 Äquiv.) zugegeben. Ein direkt im Anschluss gemessenes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte die Signale einer Mischung aus Mono- und Biskomplex (ca. 1 : 0.37), einige Nebenprodukte und sowie nicht reagiertes **104eMe**. Mono- und Biskomplex können beide durch Säulenchromatographie (Toluol) als gelbe Feststoffe isoliert werden (eine Bestimmung der Ausbeute war nicht möglich).

144mono

^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 1.18 (d, $^2J_{\text{PH}} = 2.1$ Hz, 3H, 8- CH_3), 1.43 (s, 9H, 7- CH_3), 5.28 (dddd, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, 2- CH), 5.82 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$

Hz, 1H, 3-**CH**), 6.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz, 1H, 4-**CH**), 6.87 (dddd, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 6.5$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1H, 1-**CH**)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 161.9

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 27.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 18.9$ Hz, 8-C), 29.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, 7-C), 56.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.3$ Hz, 6-C), 106.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.1$ Hz, 2-C), 114.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 0.7$ Hz, 4-C), 128.0 (1-C), 128.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.1$ Hz, 3-C), 144.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.6$ Hz, 5-C), 214.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15.5$ Hz, 9-C)

IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2068 (s), 1946 (br) νCO .

MS (ESI): 402.0300 [**144mono** + H^+]

144bis

Isomer 1

^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 1.64 (s, 3H, 8-**CH**₃), 1.69 (s, 3H, 7-**CH**₃), 5.38 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 1H, 2-**CH**), 5.98 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, 3-**CH**), 6.31 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, 4-**CH**), 7.19 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, 1-**CH**)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 175.8

Isomer 2

^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 1.46 (s, 3H, 8-**CH**₃), 1.53 (s, 3H, 7-**CH**₃), 5.34 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1H, 2-**CH**), 7.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1H, 1-**CH**) *weitere Signale sind von den Signalen des Hauptmengen-Diastereomers verdeckt

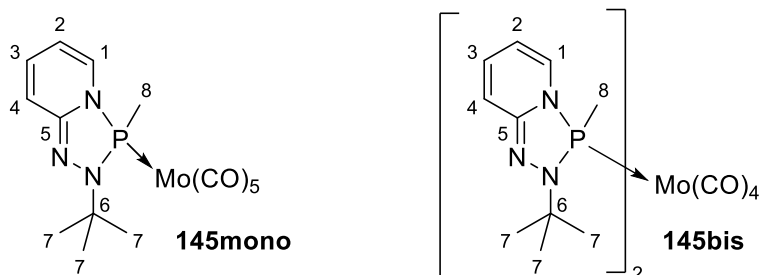
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 175.7

Aufgrund zu geringer Stoffmenge konnten keine ^{13}C -Spektren erhalten werden

IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1907 (s) νCO .

MS (ESI): 583.1425 [**144bis** + H^+], 584.1447 [**144bis** + 2 H^+]

145mono und 145bis



Phosphan **104eMe** (30 mg, 0.143 mmol) und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (75 mg, 0.284 mmol, 2 Äquiv.) in THF (15 ml) werden mit UV-Licht (Hg-Lampe, 185 – 405 nm) 30 min bestrahlt, worauf sich die Reaktionslösung rot färbt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt außer Signalen von Nebenprodukt (36.7 ppm) und dem Singulett des freiem Phosphan (87.6 ppm) Singulett bei 132.1 ppm, 132.7 ppm (welche dem Bis-Komplex zugeordnet wurden) und 135.1 ppm. Die Trennung beider Komplexe erfolgte durch Säulenchromatographie (Toluol).

145mono

^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 1.14 (d, $^2J_{\text{PH}} = 1.2$ Hz, 3H, 8- CH_3), 1.44 (s, 9H, 7- CH_3), 5.19 – 5.25 (m, 1H, 2- CH), 5.85 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$, 1H, 3- CH), 6.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, 1H, 4- CH), 6.81 – 6.86 (m, 1H, 1- CH)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 135.8

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 29.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 18.3$ Hz, 8-C), 30.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.6$ Hz, 7-C), 57.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz, 6-C), 107.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.7$ Hz, 2-C), 116.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 0.8$ Hz, 4-C), 129.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.9$ Hz, 1-C), 129.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz, 3-C), 145.9 (schwach, 5-C), 205.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.4$ Hz, C_{CO})

IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1949 (s), 1958 (s), 1968 (s), 1996 (s), 2078 (s) νCO .

145bis (D1 : D2 = 1.1 : 1.0) Die Zuordnung der Diastereomeren-Paare erfolgt über HMQC oder Integration

Isomer 1

^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 1.30 (s, 6H, 8- CH_3), 1.56 (s, 18H, 7- CH_3), 5.20 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2H, 2- CH), 5.85 – 5.95 (m, 2H, 3- CH), 6.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, 2H, 4- CH), 6.92 – 6.98 (m, 2H, 1- CH)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 134.4

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 26.3 (pt, $^1J_{\text{PC}} = 7.2$ Hz, 8-C), 29.4 (pt, $^3J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, 7-C, D1), 56.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz 6-C, D1 oder D2), 56.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.1$ Hz, 6-C, D1 oder D2), 105.5 (pt, $^3J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, 2-C), 113.6 (s, 4-C), 127.1 (pt, $^2J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz, 1-C), 128.3 (s, 3-C, D1 oder D2), 128.4 (s, 3-C, D1 oder D2), 144.7 (pt, $^2J_{\text{PC}} = 0.8$ Hz, 5-C)

Isomer 2

^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 1.32 (s, 6H, 8- CH_3), 1.43 (s, 18H, 7- CH_3), 5.25 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2H, 2- CH), 5.85 – 5.95 (m, 2H, 3- CH), 6.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz, 2H, 4- CH), 7.01 – 7.05 (m, 2H, 1- CH)

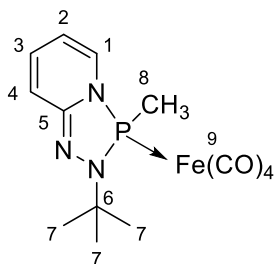
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 133.5

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 26.3 (pt, $^1J_{\text{PC}} = 7.3$ Hz, 8-C), 29.2 (pt, $^3J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, 7-C), 56.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz 6-C, D1 oder D2), 56.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.1$ Hz, 6-C, D1 oder D2), 105.1 (pt, $^3J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, 2-C), 114.1 (s, 4-C), 128.1 (pt, $^2J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz, 1-C), 128.3 (s, 3-C, D1 oder D2), 128.4 (s, 3-C, D1 oder D2), 144.3 (pt, $^2J_{\text{PC}} = 0.4$ Hz, 5-C)

IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1880 (s), 1918 (s), 1943 (s), 2023 (s), 2030 (s) νCO .

MS (ESI): 629.1084 [**145bis** $^+$], 630.1104 [**145bis** + H^+], 631.1111 [**145bis** + 2 H^+]

146mono



Ligand **104eMe** (40 mg, 0.192 mmol) und Dieisennonacarbonyl (70 mg, 0.192 mmol, 1 Äquiv.) werden in THF (20 ml) gelöst und über Nacht gerührt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Spektrum zeigt ein Singulett bei 168.5 ppm, 174.2 ppm und 174.5 ppm, die jeweils den mono- und bis-substituierten Komplexen zugeordnet werden (Mono : Bis = 1 : 0.55). Der Monokomplex kann säulenchromatographisch isoliert werden (Toluol als Eluent). Aufgrund der geringen isolierbaren Substanzmenge ist eine Bestimmung der Ausbeute nicht möglich.

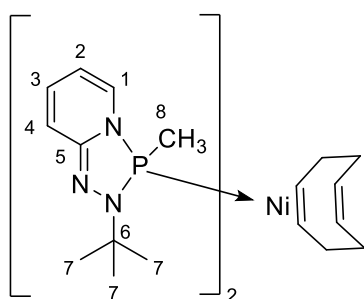
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 1.54 (s, 9H, 7- CH_3), 1.56 (s, 3H, 8- CH_3), 5.37 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1H, 2- CH), 5.94 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 9.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1H, 3- CH), 6.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.8$ Hz, 1H, 4- CH), 6.90 (ddd, $^3J_{\text{PH}} = 5.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1H, 1- CH)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 169.0

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 29.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, 7-C), 32.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz, 8-C), 56.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz, 6-C), 107.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz, 2-C), 114.6 (4-C), 126.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.0$ Hz, 1-C), 127.6 (d, $^4J_{\text{PC}} = 0.8$ Hz, 3-C), 144.9 (d, $^4J_{\text{PC}} = 7.3$ Hz, 5-C), 212.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 17.7$ Hz, 9-C)

MS (ESI): 378.03 [**146mono** + H^+]

147bis



Ligand **104eMe** (76 mg, 0.363 mmol, 2 Äquiv.) in THF (20 ml) wird zu einer THF-Lösung (10 ml) von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (50 mg, 1 Äquiv.) gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort tiefrot. Nach 2 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Produkt wird als roter, kristalliner Feststoff isoliert, der sich bei -24°C in einer konzentrierten Hexan-Lösung gebildet hat. Ausbeute: 58% (62 mg)

Isomer 1

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 1.31 (s, 6H, 8- CH_3), 1.50 (s, 18H, 7- CH_3), 1.90 – 2.51 (m, 8H, methylene- $\text{H}(\text{COD})_{\text{D1+D2}}$), 4.32 – 4.75 (m, 4H, $\text{C}=\text{CH}(\text{COD})_{\text{D1+D2}}$), 5.20 – 5.27 (m, 2H, 2- $\text{CH}_{\text{D1+D2}}$), 5.93 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 3- CH), 6.27 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, 4- CH), 6.61 – 6.71 (m, 2H, 1- CH)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 131.0

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 23.3 (8-C), 28.6 (methylene- $\text{C}(\text{COD})_{\text{D1+D2}}$), 29.3 (*pseudo-t*, $\text{AA}'\text{X}$, CH_3 , D1+D2), 31.0 (*pseudo-dd*, $\text{ABXX}'\text{X}''$, 7-C, D1+D2), 32.9 (br, methylene-C, D1+D2), 56.6 (6-C), 87.2,

87.3, 88.2(br) (C=CH(COD)_{D1+D2}), 105.0 (*pseudo*-dd, 2-C_{D1+D2}), 116.4 (4-C oder 3-C_{D1+D2}), 116.4 (3-C oder 4-C_{D1+D2}), 130.5 (d, ²J_{PC} = 12.4 Hz, 1-C), 145.2 (5-C)

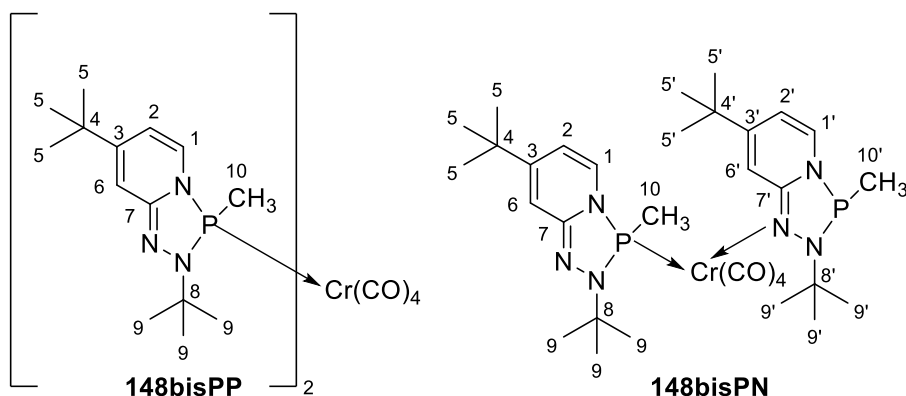
Isomer 2

¹H-NMR (C₆D₆): δ[ppm]: 1.37 (s, 6H, 8-CH₃), 1.44 (s, 18H, 7-CH₃), 1.90 – 2.51 (m, 8H, methylene-H(COD)_{D1+D2}), 4.32 – 4.75 (m, 4H, C=CH(COD)_{D1+D2}), 5.20 – 5.27 (m, 2H, 2-CH_{D1+D2}), 5.98 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 9.4 Hz, ³J_{HH} = 5.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 3-CH), 6.31 (d, 1H, ³J_{HH} = 9.4 Hz, 4-CH), 6.77 – 6.82 (m, 2H, 1-CH)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ[ppm]: 132.2

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ[ppm]: 23.8 (8-C), 28.6 (methylene-C(COD)_{D1+D2}), 29.3 (*pseudo*-t, AA'X, CH₃, D1+D2), 31.0 (*pseudo*-dd, ABXX'X'', 7-C, D1+D2), 32.9 (br, methylene-C, D1+D2), 56.8 (6-C), 87.2, 87.3, 88.2(br) (C=CH(COD)_{D1+D2}), 105.0 (*pseudo*-dd, 2-C_{D1+D2}), 116.4 (4-C oder 3-C_{D1+D2}), 116.4 (3-C oder 4-C_{D1+D2}), 131.1 (d, ²J_{PC} = 12.2 Hz, 1-C), 145.4 (5-C)

148bisPP und 148bisPN



Eine Lösung von Cr(CO)₆ (83 mg, 0.377 mmol) in THF (20 ml) wurde in einem Schlenk-Rohr 1 h mit UV-Licht (Hg-Lampe, 185 – 405 nm) bestrahlt. Anschließend wurde bei -10°C eine 0°C kalte Lösung von **104gMe** (100 mg, 0.377 mmol, 1 Äquiv.) in THF unter Rühren (15 ml) zugegeben. Ein unmittelbar nach der Zugabe aufgenommenes ³¹{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (siehe Abbildung) zeigt Signale mehrerer Produkte (δ³¹P [ppm]): Nicht identifizierbar (Nebenprodukte): 37.0, 60.0, 60.8, 76.9, 83.4, 95.3, 95.6, 95.8, 96.3, **104gMe**: 86.9, **148bisPN**: 118.1 (d, ⁴J_{PP} = 32.4 Hz), **148mono**:

160.3 (s), **148bisPP**: 175.0 (s), 175.3 (s), **148bisPN**: 176.2 (d, $^4J_{PP} = 32.4$ Hz), 176.5 (d, $^4J_{PP} = 32.4$ Hz)

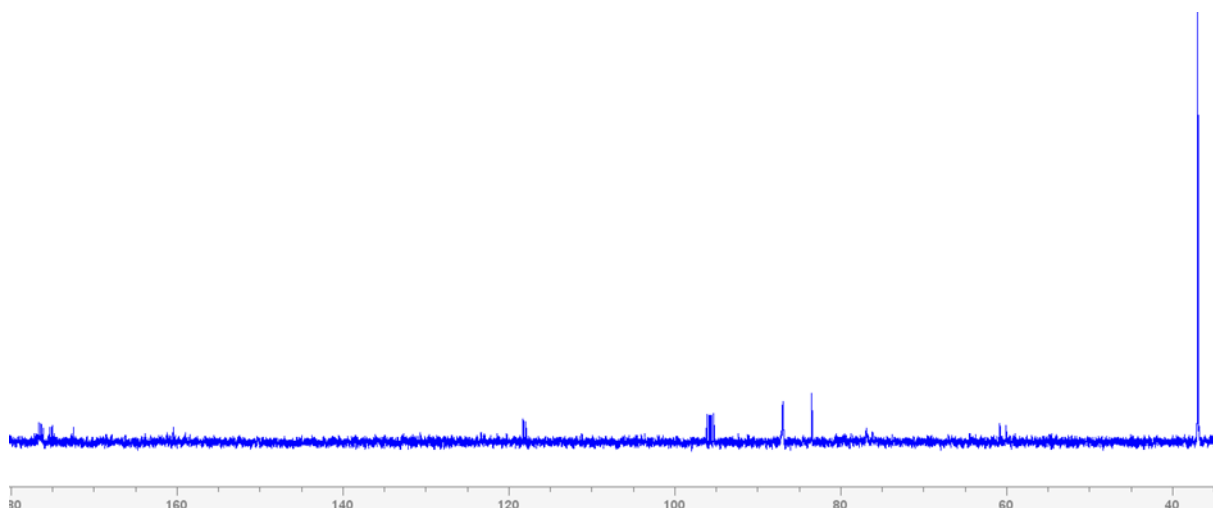


Abbildung des $^{31}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung

Das nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck verbleibende Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet. Mit Toluol konnte zunächst eine geringe Menge eines blauen Nebenprodukts eluiert werden. Anschließende Elution mit PE:EE 10:1 und PE:EE 1:1 lieferte zwei Produktfraktionen, von denen die erste **148bisPP** und die zweite den luft- und temperaturempfindlichen Komplex **148bisPN** enthielt. Eine Zuordnung der Signale der Produkte erfolgte über ^1H - ^{31}P -HMQC und ^1H -COSY-Spektren. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren konnten aufgrund der geringen Stoffmenge nicht erhalten werden.

148bisPN

^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: Signale im aliphatischen Bereich, die *t*Bu-Gruppen zuzuordnen sind, 1.50 (br, 3H, 10'- CH_3 , D1+D2), 1.60 (s, 3H, 10- CH_3 , D1+D2), 5.42 – 5.54 (m, 1H, 2- CH , D1+D2), 6.30 (s, 1H, 6- CH , D1+D2), 6.45 – 6.52 (m, 1H, 2'- CH , D1+D2), 7.06 (s, 1H, 6'- CH , D1+D2), 7.20 – 7.27 (m, 1H, 1- CH , D1+D2), 8.15 (d, 1H, $^1J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, 1'- CH , D1+D2)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 120.2 (d, $^4J_{\text{PP}} = 31.7$ Hz, D1), 120.1 (d, $^4J_{\text{PP}} = 31.7$ Hz, D2) 175.9 (d, $^4J_{\text{PP}} = 31.7$ Hz, D1+D2)

IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1892 (s), 1898 (s), 1940 (s), 1949 (s) ν_{CO} .

MS (ESI): 694.3 [**148bisPN** $^+$]

148bisPP (mit **148mono** verunreinigt)

Isomer 1

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 0.89 (s, 9H, 5- CH_3), 1.59 (s, 6H, 10- CH_3), 1.67 (s, 18H, 9- CH_3 , D1+D2), 5.50 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, 2- CH), 6.30 (s, 2H, 6- CH), 7.08-7.20 (m, 2H, 1- CH , D1+D2)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 173.6

Isomer 2

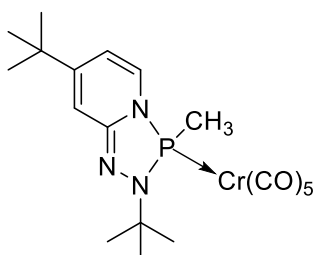
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 0.90 (s, 9H, 5- CH_3), 1.62 (s, 6H, 10- CH_3), 1.67 (s, 18H, 9- CH_3 , D1+D2), 5.44 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, 2- CH), 6.36 (s, 2H, 6- CH), 7.08-7.20 (m, 2H, 1- CH , D1+D2)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 173.8

IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1888 (s), 1906 (br), 1914 (br), 1933 (s), 2018 (s) νCO .

MS (ESI): 694.2619 [**148bisPP** $^+$]

148mono

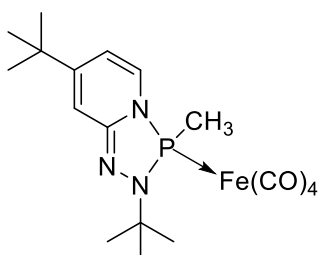


104gMe (121 mg, 0.456 mmol, 0.5 Äquiv.) in THF (15 ml) wird langsam bei 0°C zu Cr(CO)₆ (200 mg, 0.909 mmol) in THF (20 ml) nach UV-Bestrahlung (Hg-Lampe, 185 – 405 nm, 30 min) bei 0°C getropft. Ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt nur ein Signal bei 160.2 ppm. Säulenchromatographie mit Toluol als Eluent liefert eine Fraktion in welcher sich nach Aufkonzentration und Lagerung bei -24°C Einkristalle bildeten, die durch Röntgendiffraktometrie untersucht werden.

IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1941 (s), 1952 (s), 1964 (s), 2068 (s) νCO .

MS (ESI): 458.09 [**148mono** + H $^+$], 480.07 [**148mono** + Na $^+$], 266.18 [**148mono** + H $^+$], 430.10 [**148mono** $^+$ - CO]

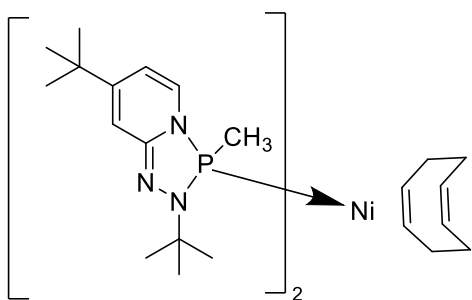
Reaktion von **104gMe** mit Fe_2CO_9



Dieisennonacarbonyl (65 mg, 0.179 mmol) und **104gMe** (47 mg, 1 Äquiv.) werden in THF (20 ml) gelöst. Ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt u.a. ein Singulett bei 166.2 ppm. Säulenchromatographische Aufreinigung (Toluol als Laufmittel) liefert eine Fraktion mit nur noch einem Singulett bei 165.8 ppm. Das Produkt konnte nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

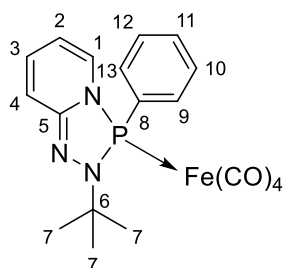
MS (ESI): 434.09 [Produktkomplex + H^+]

Reaktion von **104gMe** mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$



104gMe (96 mg, 2 Äquiv.) in THF (20 ml) wird zu einer THF-Lösung (10 ml) von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (50 mg, 0.188 mmol) bei Raumtemperatur gegeben. Die Reaktionslösung wird sofort tiefrot. Nach 2 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und über Celite filtriert. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Singuletts bei 129.4 und 130.7 ppm. Die Verbindung ist instabil und zersetzt sich nach wenigen Tagen unter Lichtausschluss und bei -24°C .

149mono



Zu **104eBr** (50 mg, 0.182 mmol) in THF (20 ml) wird eine frisch hergestellte Lösung von Phenylmagnesiumbromid (30 mg, ca. 1.1 Äquiv. Brombenzol mit 10 mg Mg-Spänen in 15 ml THF im US-Bad behandeln) bei -78°C langsam zu getropft. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt u.a. ein Singulett bei 72.9 ppm des Phosphans. Zur Reaktionslösung wird Dieisennonacarbonyl (66 mg, ca. 1.1 Äquiv.) gegeben. Es wird über Nacht gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Toluol als Eluent aufgereinigt. Die zweite Fraktion zeigt nur noch ein Singulett bei 172.5 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Ein Massenspektrum bestätigt die Entstehung des Komplexes **149mono**. Aufgrund der geringen Menge ist die Bestimmung der Ausbeute nicht möglich.

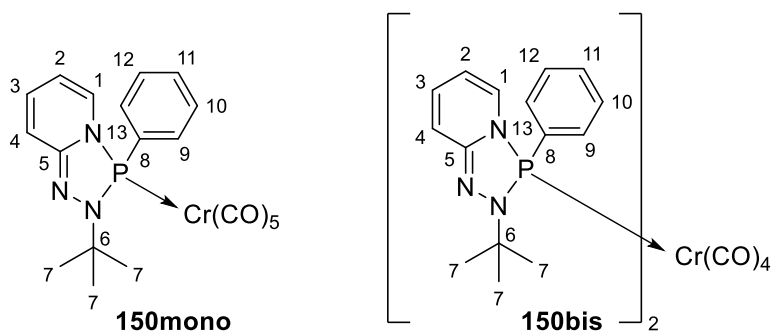
^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 1.42 (s, 9H, 7- CH_3), 5.17 (dddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 2-CH), 5.82 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 3-CH), 6.24 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 4-CH), 6.61 – 6.70 (m, 1H, 1-CH), 6.91 – 7.05 (m, 3H, 10-CH, 11-CH, 12-CH), 7.75 (m, 2H, 9-CH, 13-CH)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 174.3

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 29.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, 7-C), 57.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.0$ Hz, 6-C), 108.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz, 2-C), 115.3 (d, $^5J_{\text{PC}} = 0.5$ Hz, 4-C), 128.3 (d, $^4J_{\text{PC}} = 0.7$ Hz, 3-C), 128.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, 1-C), 129.0 (s, 11-C), 130.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16.1$ Hz, 9-C, 13-C), 132.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, 10-C, 12-C), 141.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 29.2$ Hz, 8-C), 145.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.1$ Hz, 5-C), 212.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 18.1$ Hz, (CO) $_4$)

MS (ESI): 440.05 [**149mono** + H^+]

150mono und 150bis



Zu **104ePh** (100 mg, 0.369 mmol, in situ hergestellt aus 58 mg Brombenzol s.o.) in THF (15 ml) wird eine Lösung von Cr(CO)₆ (81 mg, 1 Äquiv.) in THF (20 ml) nach 1 h Bestrahlung (Hg-Lampe, 185 – 405 nm) bei -10°C zugegeben. Das Produktgemisch wird nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck säulenchromatographisch (PE: EE = 10 : 1) aufgetrennt. Es wird eine Fraktion erhalten, die ein Singulett im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei 153.4 ppm zeigt sowie eine mit zwei Singulettis bei 168.3 ppm und 168.7 ppm.

150mono

¹H-NMR (C₆D₆): δ[ppm]: 1.35 (s, 9H, 7-CH₃), 5.09 – 5.22 (m, 1H, 2-CH), 5.85 – 5.97 (m, 1H, 3-CH), 6.27 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 1H, 4-CH), 6.62 – 6.71 (m, 1H, 1-CH), 6.86 – 6.97 (m, 3H, 10-CH, 11-CH, 12-CH), 7.57 – 7.66 (m, 2H, 9-CH, 13-CH)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ[ppm]: 155.0

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ[ppm]: 28.4 (d, ³J_{PC} = 5.4 Hz, 7-C), 106.0 (d, ³J_{PC} = 6.5 Hz, 2-C), 114.4 (s, 4-C), 128.5 (d, ²J_{PC} = 14.1 Hz, 1-C), 215.0 (d, ²J_{PC} = 15.7 Hz, C_{CO})*nur zugeordnete Signale

IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1910 (s), 1946 (br), 1976 (s), 2067 (s) ν CO.

MS (ESI): 486.0281 [**150mono** + H⁺], 487.0295 [**150mono** + 2 H⁺]

150bis

¹H-NMR (C₆D₆): δ[ppm]: 1.54 (s, 9H, 7-CH₃), 5.21 – 5.29 (m, 1H, 2-CH), 5.93 – 5.99 (m, 1H, 3-CH), 6.34 (d, ³J_{HH} = 9.6 Hz, 1H, 4-CH), 6.89 – 6.96 (m, 1H, 1-CH), 6.99 – 7.07 (m, 3H, 10-CH, 11-CH, 12-CH), 7.91 – 7.99 (m, 2H, 9-CH, 13-CH)

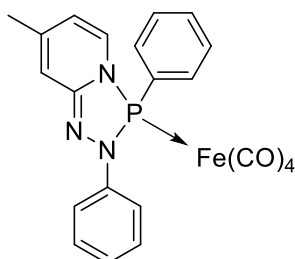
³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ[ppm]: 169.7, 170.0

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 29.6 (7-C), 106.4 (2-C), 115.7 (4-C), 128.1, 128.6, 129.9 (Phenyl-C), 131.3 (1-C) *durch HSQC

IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1909 (br) νCO .

MS (ESI): 707.1751 [**150bis** + H^+], 708.1780 [**150bis** + 2 H^+]

Reaktion von **104hPh** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (keine Erwähnung im Diskussionsteil)

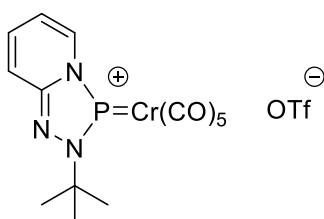


Phosphan **104hPh**, aus **104hBr** (50 mg, 0.162 mmol) und Brombenzol (26 mg, ca. 1 Äquiv.) über Mg-Spänen (15 mg) in THF (15 ml) in situ hergestellt, wird in eine THF-Lösung (20 ml) von Dieisennonacarbonyl (60 mg, 1 Äquiv.) bei 0°C gegeben und 12 h bei RT gerührt. Das erwünschte Produkt kann nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Eine Aufarbeitung gelingt nicht.

MS (ESI): 474.0305 [Produkt + H^+], 475.0334 [Produkt + 2 H^+]

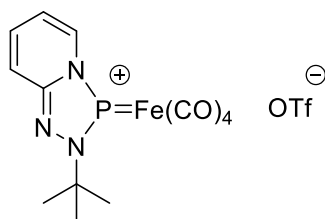
6.12 Kationische und Anionische Komplexe

136



Bromo-PTAP **106eBr** (50 mg, 0.182 mmol) und Chromhexacarbonyl (40 mg, 1 Äquiv.) werden in DCM (30 ml) gelöst. Dazu wird TMSOTf (45 mg, 1.1 Äquiv., aus DCM-Stammlösung (0.276 mmol/ml)) gegeben. Eine Reaktionskontrolle zeigt ein breites Signal bei 187 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum. Nach 30 min. UV-Bestrahlung (Hg-Lampe, 185 – 405 nm) bei RT färbt sich die Lösung rot und das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein verbreitertes Signal bei 211 ppm.

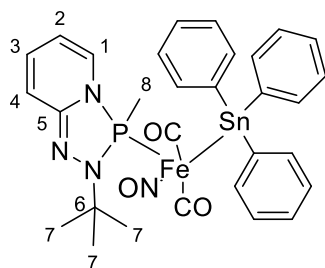
137



Bromo-PTAP **104eBr** (50 mg, 0.182 mmol) und Dieisennonacarbonyl (66 mg, 1 Äquiv.) werden in DCM gelöst und TMSOTf (45 mg, 1.1 Äquiv., aus DCM-Stammlösung (0.276 mmol/ml)) zugegeben. Nach ca. 2 h färbt sich die Lösung tiefrot. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei 241 ppm.

6.13 Eisen-Zinn-PTAP-Komplexe

SnPh₃**132**



Bromo-PTAP **104eBr** (100 mg, 0.365 mmol) wird in DCM (20 ml) gelöst und TMSOTf (89 mg, 1.1 Äquiv., aus DCM-Stammlösung (0.276 mmol/ml)) zugegeben. Die Lösung wird zu PPN[Fe(CO)₃(NO)] (258 mg, 1 Äquiv.) in DCM (20 ml) gegeben worauf die Reaktionslösung sofort tiefrot wird. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt zur Abtrennung ionischer Nebenprodukte in Hexan (60 ml) aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt in Et₂O aufgenommen. Ein verbreitertes Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 221.9 ppm sowie charakteristische IR-Signale (siehe Tabelle im Diskussionsteil) zeigen die Bildung des (instabilen) Phospheniumkomplexes an. Bei -78°C wird eine MeLi-THF-Lösung (1.6 M, 0.228 ml, 1 Äquiv.) langsam zugetropft. Ein Singulett bei 167.5 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und eine Rotverschiebung der ν_{CO} -Banden im IR-Spektrum zeigen die Bildung eines neuen Produkts an, das als anionischer Phosphankomplex **Li132** formuliert wird. Anschließend wird SnClPh₃ (141 mg, 1 Äquiv.) bei -78°C zugegeben. Ein Singulett bei 166.5 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit Zinn-Satelliten und eine schwache Blauverschiebung der IR-Banden zeigen die Bildung des Eisen-Zinnkomplexes SnPh₃**132** an. Das Lösungsmittel wird unter

vermindertem Druck entfernt und das Produkt in Hexan aufgenommen und über Celite filtriert. Aus einer aufkonzentrierten Hexan-Lösung kann das Produkt bei -24°C Lagerung nach einigen Tagen als kristalliner Feststoff in ca. 37 % (95 mg) Ausbeute erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 1.52 (d, Signale verdeckt, 3H, 8- CH_3), 1.54 (s, 9H, 7- CH_3), 5.17 – 5.25 (m, 1H, 2- CH), 5.86 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, 3- CH), 6.24 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 1H, 4- CH), 6.86 – 6.93 (m, 1H, 1- CH), 7.18 – 7.35 (m, 9H, Phenyl- $\text{H}_{\text{meta,para}}$), 8.03 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 6H, Phenyl- H_{ortho} , + Zinn-Satelliten)

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 48.1 (d, $^2J_{\text{PSn}} = 99.3$ Hz)

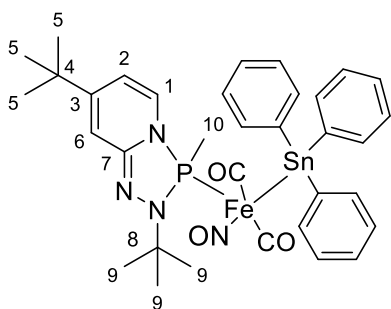
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 166.9 ($^2J_{\text{PSn}} = 99.3$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 29.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, 7-C), 31.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 20.4$ Hz, 8-C), 57.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.3$ Hz, 6-C), 107.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.8$ Hz, 2-C), 115.5 (s, 4-C), 128.7 (Phenyl- $\text{C}_{\text{meta,para}}$), 128.9 (3-C), 136.8 (Phenyl- C_{ortho}), 141.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz), 146.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz)*, 211.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.5$ Hz, CO-C), 212.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 17.9$ Hz, CO-C) *1-C wird von Lösungsmittelsignalen überdeckt

IR (Et_2O): ν [cm^{-1}]: 1930 (w) und 1988/1992 (m) νCO .

MS (ESI): 703.0600 [$\text{SnPh}_3\mathbf{132} + \text{H}^+$]

$\text{SnPh}_3\mathbf{133}$



Bromo-PTAP **104gBr** (100 mg, 0.303 mmol) wird in DCM (20 ml) gelöst und TMSOTf (74 mg, 1.1 Äquiv., aus DCM-Stammlösung (0.276 mmol/ml)) zugegeben. Die Lösung wird zu $\text{PPN}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ (215 mg, 1 Äquiv.) in DCM (20 ml) gegeben, worauf die Reaktionslösung sofort tiefrot wird. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt zur Abtrennung ionischer Nebenprodukte in Hexan (60 ml) aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt in Et_2O aufgenommen. Charakteristische IR-Signale zeigen die Bildung des Phospheniumkomplexes **126g** an. Bei -78°C wird MeLi in THF (1.6 M, 0.189

ml, 1 Äquiv.) zugetropft. Ein Singulett bei 166.7 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und eine Rotverschiebung im IR zeigen die Bildung des anionischen Phosphankomplexes **Li133** an. Anschließend wird SnClPh_3 (117 mg, 1 Äquiv.) bei -78°C zugegeben. Ein neues Signal bei 162.9 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und eine schwache Blauverschiebung der IR-Signale zeigen die Bildung des Eisen-Zinnkomplexes SnPh_3 **133** an. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, das Produkt in Hexan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Produkt wird als kristalliner, hellroter Feststoff isoliert aus einer aufkonzentrierten Hexan-Lösung bei -24° in 54% Ausbeute (124 mg) erhalten.

^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 0.59 (s, 9H, 5- CH_3), 1.24 (d, $^3J_{\text{PH}} = 9.9$ Hz, 3H, 10- CH), 1.30 (s, 9H, 9- CH_3), 5.09 – 5.16 (m, 1H, 2- CH), 6.08 (s, 1H, 6- CH), 6.74 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 4.6$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 1H, 1- CH), 6.82 – 7.06 (m, 9H, Phenyl- $\text{H}_{\text{meta,para}}$), 7.73 – 7.78 (m, 6H, Phenyl- H_{ortho})

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 162.0 ($^2J_{^{31}\text{P}119\text{Sn}} = 99.3$ Hz)

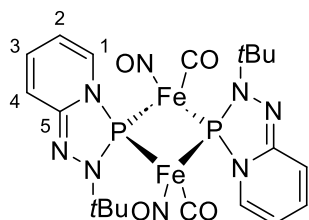
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 28.5 (5-C), 30.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz, C-9), 31.6 (4-C), 31.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz), 57.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.3$ Hz, 8-C), 107.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.0$ Hz, 2-C), 109.0 (6-C), 128.7 (Phenyl- $\text{C}_{\text{meta,para}}$), 136.9 (Phenyl- C_{ortho}), 146.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz, 7-C), 151.5 (d, $^4J_{\text{PC}} = 0.6$ Hz, 3-C), 211.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.7$ Hz), 212.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 18.0$ Hz)

IR (Et_2O): ν [cm^{-1}] = 1929 und 1986 νCO .

MS (ESI): 758.1131 [SnPh_3 **133** $^+$], 759.1158 [SnPh_3 **133** + H^+], 760.1157 [SnPh_3 **133** + 2 H^+]

6.14 Verbrückte Komplexe

127etrans



Phospheniumkomplex **126e** kann wie für den Stannylkomplex SnPh_3 **132** beschrieben dargestellt werden. Bei längerer Lagerung (auch unter Lichtausschluss und in der Kälte) bildet sich ein Isomerengemisch aus **127etrans** und **127ecis** (ca. 1 : 0.93). Dieses kann säulenchromatographisch

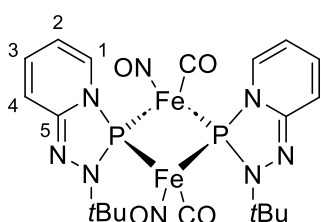
(PE : EE = 15 : 1) getrennt werden, wobei sehr wahrscheinlich das unpolarere *trans*-Isomer die erste Fraktion bildet.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 1.58 (s, 18H, 2 x $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.42 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2H, 2-CH), 5.95 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 3-CH), 6.31 – 6.39 (m, 2H, 4-CH), 6.51 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.5$ Hz, 1-CH)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 292.6

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR_{nurHSQC} (C_6D_6): δ [ppm]: 29.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 109.7 (2-C), 116.7 (1-C), 127.1 (4-C), 129.4 (3-C)

127ecis



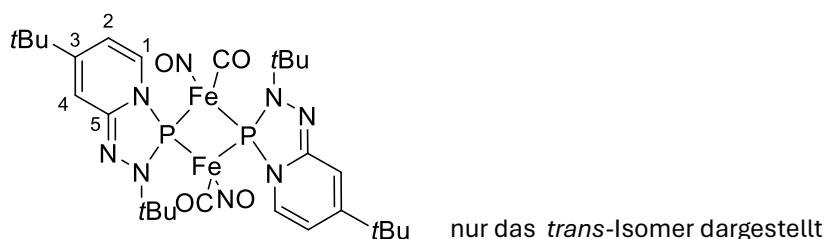
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 1.49 (s, 18H, 2 x $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.43 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2H, 2-CH), 5.95 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 3-CH), 6.52 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.5$ Hz, 1-CH), 6.55 – 6.65 (m, 2H, 4-CH)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 291.8

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR_{nurHSQC} (C_6D_6): δ [ppm]: 29.1 (2 x $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 109.5 (2-C), 116.9 (1-C), 127.5 (4-C), 129.2 (3-C)

127gcis/trans

Phospheniumkomplex **126g** (Darstellung siehe Stannylkomplexe) wandelt sich in der Kälte und unter Lichtausschluss in das Isomerengemisch des verbrückten Komplex **127gcis** und **127gtrans** (1 : 1.36) um. Aus Plausibilitätsgründen wird angenommen, dass weniger vom *cis*-Strukturisomer gebildet wird. Eine chromatographische Trennung auf der Säule gelingt nicht vollständig.



cis-Isomer

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 0.82 (s, 18H, pyridyl- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.70 (s, 18H, N- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),

5.68 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, 2-CH), 6.42 – 6.50 (m, 2H, 1-CH), 6.63 – 6.68 (2 x s, 2H, 4-CH, *cis* und *trans*)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 290.5

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR_{nurHSQC} (C_6D_6): δ [ppm]: 27.7 (s, pyridyl- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *cis* oder *trans*), 27.8 (s, pyridyl- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *cis* oder *trans*), 28.5 (pt, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, N- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), um 60.6 (mehrere Signale, N- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *trans*, *cis*), 108.4 (pt, $^3J_{\text{PC}} = 4.0$ Hz, 2-C), 109.8 (s, 4-C), 125.8 (pt, $^2J_{\text{CP}} = 7.9$ Hz, 1-C), um 148.9 (mehrere Signale, 5-C, *cis*, *trans*), 151.6 (s, pyridyl- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), um 211 (C-CO)

trans-Isomer

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 0.83 (s, 18H, pyridyl- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.57 (s, 18H, N- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.80 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, 2-CH), 6.63 – 6.68 (2 x s, 4H, 4-CH, *cis* und *trans*), 6.72 – 6.80 (m, 2H, 1-CH)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 289.6

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR_{nurHSQC} (C_6D_6): δ [ppm]: 27.7 (s, pyridyl- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *cis* oder *trans*), 27.8 (s, pyridyl- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *cis* oder *trans*), 28.4 (pt, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, N- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), um 60.6 (mehrere Signale, N- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *trans*, *cis*), 108.9 (pt, $^3J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, 2-C), 109.9 (s, 4-C), 126.2 (pt, $^2J_{\text{CP}} = 7.2$ Hz, 1-C), um 148.9 (mehrere Signale, 5-C, *cis*, *trans*), 151.3 (s, pyridyl- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), um 211 (C-CO)

IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1939, 1955, 2003 ν_{CO} .

Aufgrund eines Gerätefehlers konnten keine NO-Streckschwingungsfrequenzen der Komplexe mit NO-Liganden bestimmt werden.

7. Literatur

- [1] Rösch, W.; Facklam, T.; Regitz, M. Phosphorus Compounds with Unusual Coordination - 201. 1,2,3,4-Triazaphospholes by [3+2]-Cycloaddition of Azides to a Stable Phosphaalkyne. *Tetrahedron* **1987**, *43* (14), 3247–3256
- [2] Ko, Y. Y. C. Y. L.; Carrié, R. $4\pi+2\pi$ Cycloadditions to P-Chlorobis (Trimethylsilyl)methylenephosphine: New Cyclic Compounds with a $>C=P$ Double Bond. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, No. 24, 1640–1641
- [3] Nyulaszi, L.; Veszpremi, T.; Reffy, J. A New Look at the Similarities of the Conjugative Ability and Reactivity of Phosphorus-Carbon and Carbon-Carbon Double Bonding. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (16), 4011–4015
- [4] Charbonnel, Y.; Barrans, J. 1,2,4,3-Triazaphosphole. *Tetrahedron* **1976**, *32* (16), 2039–2043
- [5] Rodi, Y. K.; Lopez, L.; Malavaud, C.; Boisdon, M.-T.; Fayet, J.-P. Synthèse et Propriétés de Nouveaux Triazaphospholes: Les 5-Méthylthio 1,2,4,3-Triazaphospholes. *Can. J. Chem.* **1993**, *71* (8), 1200–1208
- [6] M'Pondo, Th. N.; Malavaud, C.; Lopez, L.; Barrans, J. Composés du phosphore dicoordonné. Les bitriazaphospholes-1,2,4,3: Synthèse et propriétés. *Tetrahedron Letters* **1987**, *28* (48), 6049–6052
- [7] Haddad, M.; Dahan, F.; Legros, J.-P.; Lopez, L.; Boisdon, M.-T.; Barrans, J. Dicoordinated Phosphorus Compounds: A Novel 4,5-Disubstituted 1,2,4,3-Triazaphosphole. X-Ray Molecular Structures of a 2-N-BF₃ Complex of 4,5-Diisopropyl-1,2,4,3-Triazaphosphole and of Its Tetramer. Conformation in the Crystalline Form and in Solution. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, No. 4, 671
- [8] Schmidpeter, A.; Luber, J.; Tautz, H. 1,2,4,3λ³-Triazaphospholes Synthesized by Reductive($\Sigma 4 \rightarrow \sigma 2$)-Elimination at Phosphorus. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16* (8), 546–547
- [9] Van Der Knaap, T. A.; Klebach, T. C.; Visser, F.; Lourens, R.; Bickelhaupt, F. [4+2]Cycloaddition Reactions of Triarylphosphaalkene. *Tetrahedron* **1984**, *40* (6), 991–997
- [10] Martin, D.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. C -Phosphoniophosphaalkenes as Precursors of $1\sigma^4, 3\sigma^2$ -Diphosphaallenes: Scope and Limitations. *Eur J Inorg Chem* **2005**, *2005* (13), 2619–2624
- [11] Seidl, M.; Stubenhofer, M.; Timoshkin, A. Y.; Scheer, M. Reaction of Pentelidene Complexes with Diazoalkanes: Stabilization of Parent 2,3-Dipnictabutadienes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (45), 14037–14040
- [12] Abdou, W. M.; Ganoub, N. A.; Sabry, E. Spiro- and Substituted Tetrahydrobenzo[b]Thiophene-Triazaphospholes and Phosphoramidates as Potent Antineoplastic Agents: Synthesis, Biological Evaluation, and SAR Studies. *Monatsh Chem* **2016**, *147* (3), 619–626
- [13] Niecke, E.; Seyer, A.; Wildbrecht, D.-A. Valenzisomerisierung eines Imino(methylen)phosphorans zu einem 1,2λ³-Azaphosphiridin: Eine neuartige Umlagerung im Phosphorsystem. *Angew. Chem.* **1981**, *93* (8), 687–688

- [14] Niecke, E.; Böske, J.; Krebs, B.; Dartmann, M. λ^5 -Di- Und -Triazaphospholene – Synthese, Isomerisierung Und Zerfall. *Chem. Ber.* **1985**, *118* (8), 3227–3240
- [15] Rodi, Y. K.; Lopez, L.; Malavaud, C.; Boisdon, M. T.; Barrans, J. 5-Thioxo- or 5-Oxo-Dihydro-1,2,4,3-Triazaphosphole: Novel and Stable Cyclic Dicoordinated Phosphorus Compounds: Synthesis and Properties. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, No. 1, 23.
- [16] Bansal, R. K.; Gandhi, N.; Schmidpeter, A.; Karaghiosoff, K. 1,2,4,3-Triazaphospholo[1,5- α]Pyridines. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1994**, *93* (1–4), 381–382
- [17] Bansal, R. K.; Gandhi, N.; Schmidpeter, A.; Karaghiosoff, K. Synthesis of [1,2,4,3]Triazaphospholo[1,5- α]Pyridines. *Zeitschrift für Naturforschung B* **1995**, *50* (4), 558–562
- [18] Abderrahim, R. Convenient Synthesis of [1,5- c]Quinazolo-2,3-Dihydro-1,2,4,3-Triazaphospholes and [1,5- C]Quinazolo-2,3-Dihydro-1,2,4,3-Triazaphosphole-3-Sulfides. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2007**, *182* (4), 893–897
- [19] Abderrahim, R.; Boujlel, K. Synthèse de Quinazolo-1,2,4,3-triazaphosphole-4-Oxide. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2005**, *180* (1), 79–84
- [20] Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. A Stable Crystalline Carbene. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*
- [21] Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Harlow, R. L.; Kline, M. Electronic Stabilization of Nucleophilic Carbenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (14), 5530–5534
- [22] Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H.; Melder, J.-P.; Ebel, K.; Brode, S. Preparation, Structure, and Reactivity of 1,3,4-Triphenyl-4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-Ylidene, a New Stable Carbene. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34* (9), 1021–1023
- [23] Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. Stable Carbenes. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (1), 39–92
- [24] Irikura, K. K.; Goddard, W. A.; Beauchamp, J. L. Singlet-Triplet Gaps in Substituted Carbenes CXY (X, Y = H, Fluoro, Chloro, Bromo, Iodo, Silyl). *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (1), 48–51
- [25] Martin, D.; Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. A Brief Survey of Our Contribution to Stable Carbene Chemistry. *Organometallics* **2011**, *30* (20), 5304–5313
- [26] Heinemann, C.; Müller, T.; Apeloig, Y.; Schwarz, H. On the Question of Stability, Conjugation, and “Aromaticity” in Imidazol-2-Ylidenes and Their Silicon Analogs. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (8), 2023–2038
- [27] Boehme, C.; Frenking, G. Electronic Structure of Stable Carbenes, Silylenes, and Germylenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (8), 2039–2046
- [28] Hollóczki, O.; Terleczyk, P.; Szieberth, D.; Mourgas, G.; Gudat, D.; Nyulászi, L. Hydrolysis of Imidazole-2-Ylidenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (4), 780–789

- [29] Orrego, J. F.; Cano, H.; Restrepo, A. Quantum Mechanical Study of the Gas-Phase Reactions between a Series of Substituted Singlet Carbenes and Water. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (23), 6517–6523
- [30] Tomioka, H.; Hattori, M.; Hirai, K.; Murata, S. Anomalous Effects of Para Substituents on the Stability of Sterically Congested Triplet Diarylcarbenes. The First Triplet Carbene Surviving over Minutes under Normal Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (36), 8723–8724
- [31] Wu, P. The Nobel Prize in Chemistry 2022: Fulfilling Demanding Applications with Simple Reactions. *ACS Chem. Biol.* **2022**, *17* (11), 2959–2961
- [32] Guisado-Barrios, G.; Bouffard, J.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. Crystalline 1H-1,2,3-Triazol-5-Ylidenes: New Stable Mesoionic Carbenes (MICs). *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (28), 4759–4762
- [33] Janssen-Müller, D.; Schleppehorst, C.; Glorius, F. Privileged Chiral N-Heterocyclic Carbene Ligands for Asymmetric Transition-Metal Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (16), 4845–4854
- [34] Velazquez, H. D.; Verpoort, F. N-Heterocyclic Carbene Transition Metal Complexes for Catalysis in Aqueous Media. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (21), 7032
- [35] Chen, X.; Wang, H.; Jin, Z.; Chi, Y. R. N-HETEROCYCLIC Carbene Organocatalysis: Activation Modes and Typical Reactive Intermediates. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38* (10), 1167–1202
- [36] Comprehensive Inorg. Chem. II 2013, S. 587 ff
- [37] Gudat, D. Cationic Low Coordinated Phosphorus Compounds as Ligands: Recent Developments. *Coordination Chemistry Reviews* **1997**, *163*, 71–106
- [38] I. A. Litvinov, V. A. Naumov, T. V. Grvaznova. A. N. Pudovik. A. M. Kibardin, Dokl. Akad.Nauk SSSR 1990,312, 623-625
- [39] Fleming, S.; Lupton, M. K.; Jekot, K. Synthesis of a Cyclic Fluorodialkylaminophosphine and Its Coordination with Boron Acids. Formation of a Unique Dialkylaminophosphine Cation. *Inorg. Chem.* **1972**, *11* (10), 2534–2540
- [40] Sklorz, J. A. W.; Schnucklake, M.; Kirste, M.; Weber, M.; Wiecko, J.; Müller, C. Functionalized 3 H -1,2,3,4-Triazaphosphole Derivatives: Synthesis and Structural Characterization of Novel Low-Coordinate Phosphorus Heterocycles. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2016**, *191* (3), 558–562

- [41] Papke, M.; Dettling, L.; Sklorz, J. A. W.; Szieberth, D.; Nyulászi, L.; Müller, C. Triazaphospholenium Tetrafluoroborate: A Phosphorus Analogue of a 1,2,3-Triazole-Derived Carbene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (52), 16484–16489
- [42] Rösch, W.; Regitz, M. [3+2]-Cycloaddition Reactions of a Stable Phosphaalkyne—Transition from Singly to Doubly Coordinated Phosphorus. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23* (11), 900–901
- [43] Ko, Y. Y. C. Y. L.; Carrié, R.; Muench, A.; Becker, G. One Co-Ordinate Phosphorus Compounds: 1,3-Dipolar Cycloadditions with 2,2-Dimethylpropylidynylphosphine. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, No. 24, 1634–1635
- [44] Papke, M.; Dettling, L.; Sklorz, J. A. W.; Szieberth, D.; Nyulászi, L.; Müller, C. Triazaphospholenium Tetrafluoroborate: A Phosphorus Analogue of a 1,2,3-Triazole-Derived Carbene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (52), 16484–16489
- [45] Ould, D. M. C.; Melen, R. L. Diazaphospholene and Diazaarsolene Derived Homogeneous Catalysis. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26* (44), 9835–9845
- [46] Tien, C.-H.; Adams, M. R.; Ferguson, M. J.; Johnson, E. R.; Speed, A. W. H. Hydroboration Catalyzed by 1,2,4,3-Triazaphospholenes. *Org. Lett.* **2017**, *19* (20), 5565–5568
- [47] Adams, M. R.; Tien, C.; McDonald, R.; Speed, A. W. H. Asymmetric Imine Hydroboration Catalyzed by Chiral Diazaphospholenes. *Angew Chem Int Ed* **2017**, *56* (52), 16660–16663
- [48] *Inorganic Reactions and Methods*, Vol. 1 (Eds.: J. J. Zuckerman), VCH, Deerfield Beach, 1986, S.14 ff
- [49] Gudat, D.; Haghverdi, A.; Nieger, M. Umpolung of P-H Bonds**. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (No. 17), 3084–3086
- [50] Pauling, L. THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND. IV. THE ENERGY OF SINGLE BONDS AND THE RELATIVE ELECTRONEGATIVITY OF ATOMS. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54* (9), 3570–3582
- [51] Murphy, L. R.; Meek, T. L.; Allred, A. L.; Allen, L. C. Evaluation and Test of Pauling's Electronegativity Scale. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (24), 5867–5871
- [52] Bratsch, S. G. Revised Mulliken Electronegativities: I. Calculation and Conversion to Pauling Units. *J. Chem. Educ.* **1988**, *65* (1), 34
- [53] Moore, C.E. National Standard Reference Data Series; National Bureau of Standards; Washington, DC, 1970; Vol. 34
- [54] Allred, A. L. Electronegativity Values from Thermochemical Data. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1961**, *17* (3–4), 215–221

- [55] Allred, A. L.; Rochow, E. G. A Scale of Electronegativity Based on Electrostatic Force. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1958**, *5* (4), 264–268
- [56] Maryanoff, B. E.; Hutchins, R. O. Doubly Connected Phosphorus Cations. Diaminophosphenium Ions from 2-R-2-Phospha-1,3-Diazacyclohexanes. *J. Org. Chem.* **1972**, *37* (22), 3475–3480
- [57] Schoeller, W. W.; Tubbesing, U. Relative Cation versus Anion Stabilities of Low-Coordinated P(III) π -Bonded Phosphorus Compounds. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1995**, *343*, 49–55
- [58] Gudat, D. Cation Stabilities, Electrophilicities, and “Carbene Analogue” Character of Low Coordinate Phosphorus Cations. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1087–1094
- [59] Pearson, R. G. Absolute Electronegativity and Absolute Hardness of Lewis Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (24), 6801–6806
- [60] Burford, N.; Royan, B. W.; Linden, A.; Cameron, T. S. P.Pi.-p.Pi. Bonding between Phosphorus and Sulfur: Synthesis and Characterization of a Dithiaphosphenium Cation. *Inorg. Chem.* **1989**, *28* (1), 144–150
- [61] Ohlmann, D.; Marchand, C. M.; Grützmacher, H.; Chen, G. S.; Farmer, D.; Glaser, R.; Currao, A.; Nesper, R.; Pritzkow, H. Tris(chalkogeno)carbenium-Ionen [C(XR)₃]⁺ (X = O, S, Se, Te): ein experimenteller und quantenchemischer Vergleich. *Angew. Chem.* **1996**, *108* (3), 317–320
- [62] Burck, S.; Gudat, D.; Nieger, M.; Du Mont, W.-W. P -Hydrogen-Substituted 1,3,2-Diazaphosphenes: Molecular Hydrides. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (12), 3946–3955
- [63] Chong, C. C.; Hirao, H.; Kinjo, R. Metal-Free Σ -Bond Metathesis in 1,3,2-Diazaphosphenolene-Catalyzed Hydroboration of Carbonyl Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (1), 190–194
- [64] Chong, C. C.; Kinjo, R. Hydrophosphination of CO₂ and Subsequent Formate Transfer in the 1,3,2-Diazaphosphenolene-Catalyzed N-Formylation of Amines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (41), 12116–12120
- [65] Chong, C. C.; Hirao, H.; Kinjo, R. A Concerted Transfer Hydrogenolysis: 1,3,2-Diazaphosphenolene-Catalyzed Hydrogenation of NN Bond with Ammonia-Borane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (13), 3342–3346
- [66] Speed, A. W. H. Applications of Diazaphosphenolene Hydrides in Chemical Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (22), 8335–8353
- [67] Adams, M. R.; Tien, C.-H.; Huchenski, B. S. N.; Ferguson, M. J.; Speed, A. W. H. Diazaphosphenolene Precatalysts for Imine and Conjugate Reductions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (22), 6268–6271
- [68] Dube, J. W.; Farrar, G. J.; Norton, E. L.; Szekely, K. L. S.; Cooper, B. F. T.; Macdonald, C. L. B. A Convenient Method for the Preparation of N-Heterocyclic Bromophosphines: Excellent Precursors to the Corresponding N-Heterocyclic Phosphenium Salts. *Organometallics* **2009**, *28* (15), 4377–4384

- [69] Herrmannsdörfer, D.; Kaaz, M.; Puntigam, O.; Bender, J.; Nieger, M.; Gudat, D. The Reaction between Diazadienes and Element Tribromides EBr_3 ($E = P, B$) Revisited: Metal-Free Synthesis of Halogenated N-Heterocyclic Phosphanes and Boranes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015 (29), 4819–4828
- [70] Lundrigan, T.; Welsh, E. N.; Hynes, T.; Tien, C.-H.; Adams, M. R.; Roy, K. R.; Robertson, K. N.; Speed, A. W. H. Enantioselective Imine Reduction Catalyzed by Phosphenium Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141 (36), 14083–14088
- [71] Chong, C. C.; Rao, B.; Kinjo, R. Metal-Free Catalytic Reduction of α,β -Unsaturated Esters by 1,3,2-Diazaphospholene and Subsequent C–C Coupling with Nitriles. *ACS Catal.* **2017**, 7 (9), 5814–5819
- [72] Zhang, J.; Yang, J.; Cheng, J. A Nucleophilicity Scale for the Reactivity of Diazaphospholenium Hydrides: Structural Insights and Synthetic Applications. *Angew. Chem.* **2019**, 131 (18), 6044–6048
- [73] Mayr, H.; Patz, M. Scales of Nucleophilicity and Electrophilicity: A System for Ordering Polar Organic and Organometallic Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33 (9), 938–957
- [74] Richter, D.; Mayr, H. Hydride-Donor Abilities of 1,4-Dihydropyridines: A Comparison with π Nucleophiles and Borohydride Anions. *Angew Chem Int Ed* **2009**, 48 (11), 1958–1961
- [75] Horn, M.; Schappele, L. H.; Lang-Wittkowski, G.; Mayr, H.; Ofial, A. R. Towards a Comprehensive Hydride Donor Ability Scale. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19 (1), 249–263
- [76] Dieck, H. T.; Dietrich, J. Diazadienes as Controlling Ligands in Catalysis, 5¹⁾. Synthesis of Chiral Diazadienes $R^* - N = CR' - CR' = N - R^*$. *Chem. Ber.* **1984**, 117 (2), 694–701
- [77] Schmid, M.; Eberhardt, R.; Kukral, J.; Rieger, B. Novel Non-Symmetric Nickel-Diimine Complexes for the Homopolymerization of Ethene: Control of Branching by Catalyst Design. *Zeitschrift für Naturforschung B* **2002**, 57 (10), 1141–1146
- [78] Schmid, D.; Bubrin, D.; Förster, D.; Nieger, M.; Roeben, E.; Strobel, S.; Gudat, D. Unsymmetrically Substituted N-Heterocyclic Phosphenium Ions. *Comptes Rendus Chimie* **2010**, 13 (8–9), 998–1005
- [79] Malavaud, C.; M'Pondo, T. N.; Lopez, L.; Barrans, J.; Legros, J.-P. Cyclotétra(λ^3 -Phosphazanes) Dérivant de Diamines-1,2. Précurseurs de Composés Du Phosphore Dicoordonné. *Can. J. Chem.* **1984**, 62 (1), 43–50
- [80] Rodi, Y. K.; Hallaoui, A. E.; Essassi, E. M.; Dargelas, C.; Lopez, L.; Bellan, J. BIS- (N-ACYL-2-THIO-1,3,2-DIAZAPHOSPHOLINES), NOUVEAUX COMPLEXANTS PHOSPHORÉS D'IONS ALCALINO-TERREUX. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2000**, 159 (1), 215–227
- [81] Benkő, Z.; Burck, S.; Gudat, D.; Nieger, M.; Nyulászi, L.; Shore, N. Pyrido-Annellated Diazaphospholenes and Phospholenium Ions. *Dalton Trans.* **2008**, No. 36, 4937

- [82] Benkő, Z.; Gudat, D.; Nyulászi, L. A Promising Method for Phosphinidene Generation: Complexes of Phosphinidenes with N-Donor Ligands. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14* (3), 902–908
- [83] Schleyer, P. V. R.; Pühlhofer, F. Recommendations for the Evaluation of Aromatic Stabilization Energies. *Org. Lett.* **2002**, *4* (17), 2873–2876
- [84] Smadhi, M.; Abderrahim, R. An Efficient Route to New 1,2,4,3-Triazaphosphole-3-Oxide Derivatives. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2010**, *185* (11), 2229–2232
- [85] Schmidpeter, A. SYNTHETIC ROUTES TO FIVE-MEMBERED AROMATIC PHOSPHORUS HETEROCYCLES. *Phosphorous and Sulfur and the Related Elements* **1986**, *28* (1–2), 71–89
- [86] Hormuth, P. B.; Becke-Goehring, M. Über Phosphorstickstoffverbindungen. XXX. Ein neues fünfgliedriges Ringsystem mit Stickstoff, Phosphor und Kohlenstoff im Ring. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *372* (3), 280–284
- [87] Majoral, J.-P.; Revel, M.; Navech, J. HETEROCYCLES CONTENANT DU PHOSPHORE. XXXIII. Etude de La Réactivité Des Chlorophosphorhydrazides. *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements* **1978**, *4* (3), 317–324
- [88] Marre, M. R.; Boisdon, M. T.; Sanchez, M. Phosphazene Spirannique a Partir de Derives Du Phosphore Dicoordine. *Tetrahedron Letters* **1982**, *23* (8), 853–856
- [89][46c] Haddad, M.; M'Pondo, Th. N.; Malavaud, C.; Lopez, L.; Barrans, J. COMPOSES DU PHOSPHORE DICOORDONNE-ACTION DES ORGANOMAGNESIENS SUR LES DERIVES DU TRIAZAPHOSPHOLE-1,2,4,3: SYNTHESE DE DERIVES DE LA H-4 TRIAZAPHOSPHOLINE-1,2,4,3 ET MISE EN EVIDENCE DE L'EQUILIBRE DE SCHLENK. *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements* **1984**, *20* (3), 333–345
- [90] Zhang, J.-L.; Xu, W. THE CHEMISTRY OF FUSED DICYCLOTRIAZAPHOSPHOLE I. THE SYNTHESIS AND CONFORMATION OF 2-SUBSTITUTED-3-DIALKYLAMINO- 5,6-DISUBSTITUTED THIAZOLO-2,3-DIHYDRO-1,2,4,3-TRIAZAPHOSPHOLES. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1990**, *47* (1–2), 173–180
- [91] Yanilkin, V. V.; Buzykin, B. I.; Eliseenkova, R. M.; Maksimyyuk, N. I.; Nastapova, N. V. 1,2-Dihydro-1,2,4,3-Triazaphospholo[4,5-a]Quinolines as Electron Carriers in the Electrochemical Reduction of 1,1-Dichloro-2-Methoxycarbonyl-2-Methylcyclopropane. *Russ Chem Bull* **1999**, *48* (11), 2065–2068
- [92] Buzykin, B. I.; Eliseenkova, R. M.; Zysblikova T. A. 1,2-Disubstituted 1,2-Dihydro-1,2,4,3-triazaphospholo[4,5-a]quinolines, *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 66, No. 3, 1996, p. 531
- [93] Eliseenkova, R. M.; Buzykin, B. I.; Azancheev N. M. Reactions of Three-Coordinate Phosphorus Derivatives with (2-R-Hydrazino)quinolines and 4-Chloro-1,2-dihydrophthalazin-1-one Hydrazone, *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 68, No. 9, 1998, p. 1507-1510
- [94] Schmidpeter, A.; Tautz, H.; Schreiber, F. Phosphazene. LXXV [1] Vier- Und Fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. LI [2]. Monomere Und Dimere 1,2,4,3λ⁵-Triazaphosphole. *Zeitschrift anorg allge chemie* **1981**, *475* (4), 211–231

- [95] Schmidpeter, A.; Tautz, H.; Steinmüller, F. OLIGOCYCLIC DERIVATIVES FROM THE PARTIAL BROMINATION OF 2-METHYL-5-PHENYL-1,2,4,3-TRIAZAPHOSPHOLE. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1996**, *118* (1), 129–143
- [96] Schmidpeter, A.; Steinmüller, F.; Karaghiosoff, K. Sulfur Derivatives of 3-methyl-5-phenyl-1,2,4,3-triazaphosphole. *Heteroatom Chemistry* **1994**, *5* (4), 385–390
- [97] Rodi, Y. K.; Lopez, L.; Malavaud, C.; Boisdon, M.-T.; Fayet, J.-P. Synthèse et Propriétés de Nouveaux Triazaphospholes: Les 5-Méthylthio 1,2,4,3-Triazaphospholes. *Can. J. Chem.* **1993**, *71* (8), 1200–1208
- [98] Kossentini, M.; Ben Mosbah, M.; Chouaieb, H.; Salem, M. Synthesis of 1,2,4-Triazinediones, 1,2,4,3-Triazaphospholines, and 1,2,4,3-Triazaphospholine-3-oxide Derivatives. *Synthetic Communications* **2006**, *36* (17), 2533–2541
- [99] Ben Mosbah, M.; Kossentini, M.; Salem, M. Action Du Tris(Diméthylamino)Phosphine et de l'Oxyde de P,P-Dichlorophenylphosphine Sur Les N^1 Tosylamidrazones: Obtention Des 3-(Diméthylamino) 1,2,4,3-Triazaphospholines et Des 3-Oxo1,2,4,3-Triazaphospholines. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2006**, *181* (6), 1315–1321
- [100] Douglas, Neilson. Chemistry of Amidrazones. *Chemical Reviews* **1970**, *70.1*, 151–170
- [101] Lu, W.; Hu, H.; Li, Y.; Ganguly, R.; Kinjo, R. Isolation of 1,2,4,3-Triazaborol-3-Yl-Metal (Li, Mg, Al, Au, Zn, Sb, Bi) Derivatives and Reactivity toward CO and Isonitriles. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (20), 6650–6661
- [102] Loh, Y. K.; Chong, C. C.; Ganguly, R.; Li, Y.; Vidovic, D.; Kinjo, R. 1,2,4,3-Triazaborole-Based Neutral Oxoborane Stabilized by a Lewis Acid. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (62), 8561
- [103] Köhler, B.; Kammerer, S.; Mayer, T.; Neumann, B.; Lorenz, I. Di- and Triazaphospholes as Ligands for Ruthenium(II) and Iridium(III) Complexes. *Zeitschrift Anorg. Allg. Chemie* **2009**, *635* (9–10), 1362–1366
- [104] Kraaijkamp, J. G.; Grove, D. M.; Van Koten, G.; Ernsting, J. M.; Schmidpeter, A.; Goubitz, K.; Stam, C. H.; Schenk, H. 1H , ^{31}P and ^{195}Pt NMR Characterization, and X-Ray Molecular Structures of Five- and Six-Membered Platinum(II) and Palladium(II) Metallacycles from the Alcoholysis of Di- and Triazaphosphole Complexes. *Inorganica Chimica Acta* **1997**, *265* (1–2), 47–57
- [105] Kraaijkamp, J. G.; Grove, D. M.; Van Koten, G.; Schmidpeter, A. Bonding Mode Variations in Palladium(II) and Platinum(II) Azaphosphole Complexes; Identification by Hydrogen, Phosphorus-31, and Platinum-195 NMR of N- and P-Coordination, Pt-Cl Addition to P, and Dimerization. *Inorg. Chem.* **1988**, *27* (15), 2612–2617
- [106] Panova, Y. S.; Sheyanova, A. V.; Zolotareva, N. V.; Sushev, V. V.; Arapova, A. V.; Novikov, A. S.; Baranov, E. V.; Fukin, G. K.; Kornev, A. N. 2,2'-Azobispyridine in Phosphorus Coordination Chemistry: A New Approach to 1,2,4,3-Triazaphosphole Derivatives. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018* (38), 4245–4254

- [107] Reeske, G.; Cowley, A. H. One-Step Redox Route to N-Heterocyclic Phosphenium Ions. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (4), 1426–1430
- [108] Gediga, M.; Feil, C. M.; Schlindwein, S. H.; Bender, J.; Nieger, M.; Gudat, D. N-Heterocyclic Phosphenium Complex of Manganese: Synthesis and Catalytic Activity in Ammonia Borane Dehydrogenation. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (48), 11560–11569
- [109] Birchall, N.; Feil, C. M.; Gediga, M.; Nieger, M.; Gudat, D. Reversible Cooperative Dihydrogen Binding and Transfer with a Bis-Phosphenium Complex of Chromium. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (35), 9571–9576
- [110] Clayman, N. E.; Manumpil, M. A.; Matson, B. D.; Wang, S.; Slavney, A. H.; Sarangi, R.; Karunadasa, H. I.; Waymouth, R. M. Reactivity of NO₂ with Porous and Conductive Copper Azobispyridine Metallopolymers. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (16), 10856–10860
- [111] Burck, S.; Gudat, D.; Nieger, M.; Du Mont, W.-W. P -Hydrogen-Substituted 1,3,2-Diazaphosphenes: Molecular Hydrides. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (12), 3946–3955
- [112] Bouhadir, G.; Reed, R. W.; Réau, R.; Bertrand, G. Synthesis of Onio-, Dionio-, and Trionio-substituted Phosphines; the Nucleophilic Behavior of DBN and DBU toward Main Group Electrophiles. *Heteroatom Chemistry* **1995**, *6* (4), 371–375
- [113] Burford, N.; Losier, P.; Bakshi, P. K.; Cameron, T. S. Coordination of Neutral Ligands to a Neutral Phosphorus System. *Chem. Commun.* **1996**, No. 3, 307
- [114] Payrastra, C.; Madaule, Y.; Wolf, J. G.; Kim, T. C.; Mazières, M.; Wolf, R.; Sanchez, M. Lewis Acid Properties of Phosphenium and Arsenium Cations: Study of Their Adducts with Pyridine. *Heteroatom Chemistry* **1992**, *3* (2), 157–162
- [115] Liu, L. L.; Ruiz, D. A.; Dahcheh, F.; Bertrand, G. Isolation of a Lewis Base Stabilized Parent Phosphenium (PH₂⁺) and Related Species. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (64), 12732–12735
- [116] Alvarez, S. A Cartography of the van Der Waals Territories. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (24), 8617
- [117] Burck, S.; Gudat, D.; Nieger, M.; Benkö, Z.; Nyulászi, L.; Szieberth, D. Spontaneous Phosphorus-Halogen Bond Cleavage in N -Heterocyclic Halogenophosphanes Revisited: The Case of P-Br and P-I Bonds. *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, *635* (2), 245–252
- [118] Groom, C.R.; Bruno, I.J.; Lightfoot, M.P.; Ward, S.C. Medianwert als Ergebnis einer CSD-Datenbankrecherche nach Diazophospheniumiodiden
- [119] Bock, H.; Dienelt, R.; Schödel, H.; Van, T. T. H. *Structural Chemistry* **1998**, *9* (4), 279–288
- [120] Krause, R. A.; Krause, K. Chemistry of Bipyridyl-like Ligands. Isomeric Complexes of Ruthenium(II) with 2-(Phenylazo)Pyridine. *Inorg. Chem.* **1980**, *19* (9), 2600–2603
- [121] Hirota, K.; Itano, H. A. Influence of Ring Substituents on the Binding of Nitrosobenzene by Ferrohämoglobin. *Journal of Biological Chemistry* **1978**, *253* (10), 3477–3481

- [122] *Org. Synth.* **1969**, *49*, 9
- [123] Taylor, E. C.; Tseng, C. P.; Rampal, J. B. Conversion of a Primary Amino Group into a Nitroso Group. Synthesis of Nitroso-Substituted Heterocycles. *J. Org. Chem.* **1982**, *47* (3), 552–555
- [124] Taylor, E. C.; Harrison, K. A.; Rampal, J. B. Unusual Hydrolysis of 2-Nitrosopyridines. Formation of 1-(2-Pyridyl)-2(1H)-Pyridones. *J. Org. Chem.* **1986**, *51* (1), 101–102
- [125] Quek, S. K.; Lyapkalo, I.; Huynh, H. New Highly Efficient Method for the Synthesis of *Tert*-Alkyl Nitroso Compounds. *Synthesis* **2006**, *2006* (9), 1423–1426
- [126] Case, F. H.; Kasper, T. J. The Preparation of Some Substituted 2,6-Bis-(2-Pyridyl)-Pyridines. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78* (22), 5842–5844
- [127] Gudat, D. Diazaphospholenes: *N*-Heterocyclic Phosphines between Molecules and Lewis Pairs. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (10), 1307–1316
- [128] Groom, C.R.; Bruno, I.J.; Lightfoot, M.P.; Ward, S.C. Medianwert als Ergebnis einer CSD-Datenbankrecherche nach N(N)PBr-Strukturmotiven
- [129] Rosenberg, L. Metal Complexes of Planar PR₂ Ligands: Examining the Carbene Analogy. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, *256* (5–8), 606–626
- [130] Cowley, A. H.; Kemp, R. A. Synthesis and Reaction Chemistry of Stable Two-Coordinate Phosphorus Cations (Phosphenium Ions). *Chem. Rev.* **1985**, *85* (5), 367–382
- [131] Light, R. W.; Paine, R. T. Interaction of the Dicoordinate Phosphorus Cation 1,3-Dimethyl-1,3,2-Diazaphospholidide with Transition Metal Nucleophiles. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (7), 2230–2231
- [132] Lang, H.; Leise, M.; Emmerich, C. [(2,4,6-tBu₃C₆H₂O)(cC₅Me₅)P=Mn(CO)₄: Ein stabiler λ⁴-Phosphandiyl-Komplex mit Phosphor-Mangan-Mehrfachbindung. *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, *418* (1), C9–C13
- [132] W. Hieber and G. Wagner, *ibid.*, *12*, 178 (**1957**); *13*, 339 (**1958**)
- [133][62] Burck, S.; Daniels, J.; Gans-Eichler, T.; Gudat, D.; Nättinen, K.; Nieger, M. *N*-Heterocyclic Phosphenium, Arsenium, and Stibenium Ions as Ligands in Transition Metal Complexes: A Comparative Experimental and Computational Study. *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631* (8), 1403–1412
- [134] Papendick, M.; Feil, C. M.; Nieger, M.; Gudat, D. Steric Control in Reactions of *N*-Heterocyclic Phosphorus Electrophiles with Pentacarbonyl Manganate(-I): Steric Control in Reactions of *N*-Heterocyclic Phosphorus Electrophiles with Pentacarbonyl Manganate(-I). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644* (17), 1006–1010
- [135] *Riedel, Moderne Anorganische Chemie*, 5. Auflage, S.207 ff.
- [136] Inkrott, K.; Goetze, R.; Shore, S. G. Preparation of Metal Carbonylate Anions by Hydride Reduction. *Journal of Organometallic Chemistry* **1978**, *154* (3), 337–342

- [137] Hutchins, L. D.; Light, R. W.; Paine, R. T. Synthesis, Structure, and Bonding of the Bis(Phosphenium) Ion-Dicobalt Carbonyl Complex $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-PN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2$. *Inorg. Chem.* **1982**, *21* (1), 266–272
- [138] Papendick, M.; Gudat, D. Reversible Binding of Hydrogen and Styrene Coordination on a Manganese Phosphenium Complex. *Chemistry A European J* **2023**, e202302525
- [139] Förster, D.; Nickolaus, J.; Nieger, M.; Benkő, Z.; Ehlers, A. W.; Gudat, D. Donor-Free Phosphenium–Metal(0)–Halides with Unsymmetrically Bridging Phosphenium Ligands. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (13), 7699–7708
- [140] Hieber, W.; Beutner, Hieber Nitrosyltricarboxylferrat, $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^+$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *320* (1–4), 101–111
- [141] Cygler, M.; Ahmed, F. R.; Forgues, A.; Roustan, J. L. A. Synthesis and Crystal Structure of an Iron Nitrosyl Carbonyl Hydride. *Inorg. Chem.* **1983**, *22* (7), 1026–1030
- [142] Zell, T.; Butschke, B.; Ben-David, Y.; Milstein, D. Efficient Hydrogen Liberation from Formic Acid Catalyzed by a Well-Defined Iron Pincer Complex under Mild Conditions. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (25), 8068–8072
- [143] Boddien, A.; Mellmann, D.; Gärtner, F.; Jackstell, R.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Laurenczy, G.; Ludwig, R.; Beller, M. Efficient Dehydrogenation of Formic Acid Using an Iron Catalyst. *Science* **2011**, *333* (6050), 1733–1736
- [144] Belger, C.; Plietker, B. Aryl–Aryl Interactions as Directing Motifs in the Stereodivergent Iron-Catalyzed Hydrosilylation of Internal Alkynes. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (44), 5419
- [145] Rommel, S.; Hettmanczyk, L.; Klein, J. E. M. N.; Plietker, B. Cooperative Catalysis: Electron-Rich Fe–H Complexes and DMAP, a Successful “Joint Venture” for Ultrafast Hydrogen Production. *Chem. Asian J.* **2014**, *9* (8), 2140–2147
- [146] Klein, J. E. M. N.; Miehlich, B.; Holzwarth, M. S.; Bauer, M.; Milek, M.; Khusniyarov, M. M.; Knizia, G.; Werner, H.-J.; Plietker, B. The Electronic Ground State of $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$: A Spectroscopic and Theoretical Study. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (7), 1790–1794
- [147] Burkhardt, L.; Vukadinovic, Y.; Nowakowski, M.; Kalinko, A.; Rudolph, J.; Carlsson, P.-A.; Jacob, C. R.; Bauer, M. Electronic Structure of the Hieber Anion $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$ Revisited by X-Ray Emission and Absorption Spectroscopy. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (6), 3551–3561
- [148] Hill, J. G. Gaussian Basis Sets for Molecular Applications. *Int J of Quantum Chemistry* **2013**, *113* (1), 21–34
- [149] Computational Chemistry, Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, Third Edition, Errol G. Lewars

- [150] Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3297
- [151] Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. THE CONSTRUCTION AND INTERPRETATION OF MCSCF WAVEFUNCTIONS. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49* (1), 233–266
- [152] Stadelmann, B.; Bender, J.; Förster, D.; Frey, W.; Nieger, M.; Gudat, D. An Anionic Phosphenium Complex as an Ambident Nucleophile. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (13), 6023–6031
- [153] Feil, C. M.; Hettich, T. D.; Beyer, K.; Sondermann, C.; Schlindwein, S. H.; Nieger, M.; Gudat, D. Comparing the Ligand Behavior of N-Heterocyclic Phosphenium and Nitrosyl Units in Iron and Chromium Complexes. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (9), 6517–6528
- [154] Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F. *NBO 6.0* : Natural Bond Orbital Analysis Program. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34* (16), 1429–1437
- [155] De La Cruz, C.; Sheppard, N. A Structure-Based Analysis of the Vibrational Spectra of Nitrosyl Ligands in Transition-Metal Coordination Complexes and Clusters. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2011**, *78* (1), 7–28
- [156] Brown, H. C.; Kim, S. C.; Krishnamurthy, S. Selective Reductions. 26. Lithium Triethylborohydride as an Exceptionally Powerful and Selective Reducing Agent in Organic Synthesis. Exploration of the Reactions with Selected Organic Compounds Containing Representative Functional Groups. *J. Org. Chem.* **1980**, *45* (1), 1–12
- [157] Caputo, C. A.; Brazeau, A. L.; Hynes, Z.; Price, J. T.; Tuononen, H. M.; Jones, N. D. A Cation-Captured Palladium(0) Anion: Synthesis, Structure, and Bonding of $[\text{PdBr}(\text{PPh}_3)_2]^-$ ligated by an N-Heterocyclic Phosphenium Cation. *Organometallics* **2009**, *28* (17), 5261–5265
- [158] Gudat, D.; Haghverdi, A.; Nieger, M. Complexes with Phosphorus Analogues of Imidazolyl Carbenes: Unprecedented Formation of Phosphenium Complexes by Coordination Induced P–Cl Bond Heterolysis. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *617–618*, 383–394
- [159] Nickolaus, J.; Schlindwein, S. H.; Nieger, M.; Gudat, D. N-Heterocyclic Phosphenium Dihalido-Aurates: On the Borderline between Classical Coordination Compounds and Ion Pairs. *Zeitschrift Anorg. allg. chemie* **2017**, *643* (23), 1849–1854
- [160] Dissertation von Dr. Christoph Feil, 2020, *Darstellung und Reaktivität N-heterozyklischer Phosphenium-Carbonylkomplexe des Eisens und Chroms*, Kap. 4.4
- [161] Gediga, M.; Burck, S.; Bender, J.; Förster, D.; Nieger, M.; Gudat, D. Specific and Reversible Alkynyl Transfer Reactions of an N-Heterocyclic Phosphane. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014* (10), 1818–1825
- [162] The Chemistry of Organophosphorus Compounds (Ed.: F. R. Hartley), Wiley, Chichester, 1990–1996, vol. 1–4

- [163] Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Teil 2 (Ed.: E. Müller), Thieme, Stuttgart, Germany, 1977, vol. 5
- [164] Tolman, C. A. Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **1977**, *77* (3), 313–348
- [165] Beckmann, U.; Süslüyan, D.; Kunz, P. C. Is the $^1J_{\text{PSe}}$ Coupling Constant a Reliable Probe for the Basicity of Phosphines? A ^{31}P NMR Study. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2011**, *186* (10), 2061–2070
- [166] Alvarado, S. R.; Shortt, I. A.; Fan, H.-J.; Vela, J. Assessing Phosphine–Chalcogen Bond Energetics from Calculations. *Organometallics* **2015**, *34* (16), 4023–4031
- [167] Kelty, M. L.; McNeece, A. J.; Kurutz, J. W.; Filatov, A. S.; Anderson, J. S. Electrostatic vs. Inductive Effects in Phosphine Ligand Donor Properties and Reactivity. *Chem. Sci.* **2022**, *13* (15), 4377–4387
- [168] Domínguez, Z.; Hernández, J.; Silva-Gutiérrez, L.; Salas-Reyes, M.; Sánchez, M.; Merino, G. Substituent Effects on ^{31}P NMR Chemical Shifts and $^1J_{\text{P-Se}}$ of Triarylselenophosphates. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2010**, *185* (4), 772–784
- [169] Burck, S.; Gudat, D.; Nieger, M.; Tirre, J. Structures, Dynamic Behaviour, and Reactivity of P-Cyclopentadienyl-Substituted 1,3,2-Diazaphospholenes. *Dalton Trans.* **2007**, No. 19, 1891
- [170] Burck, S.; Gudat, D.; Nättinen, K.; Nieger, M.; Niemeyer, M.; Schmid, D. 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenes – A Crystal Structural Study. *Eur J Inorg Chem* **2007**, *2007* (32), 5112–5119
- [171] Nasielski, J.; Colas, A. Quantum Yield for Photosubstitution of a Co Group in Chromium Hexacarbonyl by Pyridine. *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, *101* (2), 215–219
- [172] Strohmeier, W.; Gerlach, K. Zum Reaktionsmechanismus Der Photochemischen Bildung von Pentacarbonylmetallverbindungen $\text{M}(\text{CO})_5$. *Chem. Ber.* **1961**, *94* (2), 398–406
- [173] Strohmeier, W.; Gerlach, K.; Hobe, D. V. Photochemische Darstellung von Amin-Derivaten von Metallhexacarbonylen. *Chem. Ber.* **1961**, *94* (1), 164–168
- [174] Groom, C.R.; Bruno, I.J.; Lightfoot, M.P.; Ward, S.C. Medianwert als Ergebnis einer CSD-Datenbankrecherche nach *trans*-Bisphosphanchrom(0)carbonylkomplexen
- [175] Moloy, K. G.; Petersen, J. L. N-Pyrrolyl Phosphines: An Unexploited Class of Phosphine Ligands with Exceptional π -Acceptor Character. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (29), 7696–7710
- [176] Clarke, M. L.; Holliday, G. L.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. Highly Electron Rich Alkyl- and Dialkyl-N-Pyrrolidinyl Phosphines: An Evaluation of Their Electronic and Structural Properties. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, No. 6, 1093–1103

- [177] Muetterties, E. L.; Guggenberger, L. J. Idealized Polytopal Forms. Description of Real Molecules Referenced to Idealized Polygons or Polyhedra in Geometric Reaction Path Form. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (6), 1748–1756
- [178] Goldfield, S. A.; Raymond, K. N. Axial vs Equatorial Bonding in Trigonal-Bipyramidal Complexes. Crystal and Molecular Structure of Bis(Triphenylphosphine)Imminium)Tetracarbonylcyanideiron(0), [C₆H₅]₃P₂N][Fe(Co)₄CN]. *Inorg. Chem.* **1974**, *13* (4), 770–775
- [179] Beagley, B.; Cruickshank, D. W. J.; Pinder, P. M.; Robiette, A. G.; Sheldrick, G. M. The Molecular Structure of Fe(CO)₅ in the Gas Phase. *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1969**, *25* (4), 737–744
- [180] Riley, P. E.; Davis, R. E. Crystal Structures at -35.Degree.C of Tetraphenylphosphonium (Triphenylphosphine)Tetracarbonylmanganate and (Triphenylphosphine)Tetracarbonyliron. *Inorg. Chem.* **1980**, *19* (1), 159–165
- [181] Howell, J. A. S.; Palin, M. G.; McArdle, P.; Cunningham, D.; Goldschmidt, Z.; Gottlieb, H. E.; Hezroni-Langerman, D. Structure and Stereodynamics of Iron Carbonyl Phosphine or Arsine Fe(CO)₄L Complexes (L = P(o-Tolyl)₃, As(o-Tolyl)₃, P(o-Tolyl)₂CH₂Ph, (o-Tolyl)₂PP(o-Tolyl)₂). *Inorg. Chem.* **1993**, *32* (16), 3493–3500
- [182] Maciejewski, H.; Sydor, A.; Marciniec, B.; Kubicki, M.; Hitchcock, P. B. Intermediates in Nickel(0)–Phosphine Complex Catalyzed Dehydrogenative Silylation of Olefins. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359* (9), 2989–2997
- [183] Groom, C.R.; Bruno, I.J.; Lightfoot, M.P.; Ward, S.C. Medianwert als Ergebnis einer CSD-Datenbankrecherche nach Ni(0)(COD)-Diphosphan-Komplexen und Ni(0)(Diolefin)-Diphosphan-Komplexen
- [184] James Keeler, *Understanding NMR-Spectroscopy*, 2nd ed. S. 475
- [185] Orpen, A. G.; Connelly, N. G. Structural Systematics: The Role of P-A .Sigma.* Orbitals in Metal-Phosphorus .Pi.-Bonding in Redox-Related Pairs of M-PA₃ Complexes (A = R, Ar, OR; R = Alkyl). *Organometallics* **1990**, *9* (4), 1206–1210
- [186] El-Sayed, M. A.; Kaesz, H. D. Assignment of the C≡O Stretching Absorptions in C_{4v} Metal Pentacarbonyl Derivatives. The Method of Local Oscillating Dipoles. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1962**, *9*, 310–316
- [187] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier, Butterworth-Heinemann, Amsterdam, 2009.
- [188] Banerjee, S.; Karunananda, M. K.; Bagherzadeh, S.; Jayarathne, U.; Parmelee, S. R.; Waldhart, G. W.; Mankad, N. P. Synthesis and Characterization of Heterobimetallic Complexes with Direct Cu–M Bonds (M = Cr, Mn, Co, Mo, Ru, W) Supported by N -Heterocyclic Carbene Ligands: A Toolkit for Catalytic Reaction Discovery. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (20), 11307–11315

- [189] Yu. Kukushkin, V.; Moiseev, A. I. Convenient Synthesis of μ -Nitridobis(Triphenylphosphonium) Chloride ([PPN]Cl) with Contribution of PCl_5 as Chlorinating ($\text{PCl}_5+\text{PPh}_3$) or Deoxygenating ($\text{PCl}_5+\text{OPPh}_3$) Reagent. *Inorganica Chimica Acta* **1990**, 176 (1), 79–81
- [190] Stevens, R. E.; Gladfelter, W. L. Nucleophilic Nitrosylations of Metal Carbonyls Using Bis(Triphenylphosphine)Nitrogen(1+) Nitrite. *Inorg. Chem.* **1983**, 22 (14), 2034–2042
- [191] Harris, R. K.; Becker, E. D.; Cabral De Menezes, S. M.; Goodfellow, R.; Granger, P. NMR Nomenclature. Nuclear Spin Properties and Conventions for Chemical Shifts(IUPAC Recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry* **2001**, 73 (11), 1795–1818
- [192] 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, 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.1, 2009.
- [193] A.-R. Allouche, *J. Comput. Chem.* 2011, 32, 174–182.

8. Anhang

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **104aI**

Identification code	g553_mn	
Empirical formula	C10 H8 I N4 P	
Formula weight	342.07	
Temperature	135 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 7.7397 (7) Å	$\alpha = 77.051 (6)^\circ$
	b = 12.3466 (13) Å	$\beta = 81.565 (5)^\circ$
	c = 13.0301 (12) Å	$\gamma = 72.276 (5)^\circ$
Volume	1151.7 (2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.973 Mg m ⁻³	
Absorption coefficient	2.90 mm ⁻¹	
F(000)	656	
Crystal size	0.16 × 0.08 × 0.07 mm	
Theta range for data collection	1.6–26.3°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	2948 reflections with I > 2σ(I)	
Completeness to theta = 25.242°	98.5%	
Absorption correction	numerical	
Max. and min. transmission	0.612, 0.892	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5354 / 0 / 200	
Goodness-of-fit on F ²	1.09	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.068, wR2 = 0.176	
R indices (all data)	R1 = 0.0675, wR2 = 0.1764	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.69 Å ⁻³ and -1.38eÅ ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **104bBr**

Identification code	gud601	
Empirical formula	C17 H21 Br N3 P	
Formula weight	378.25	
Temperature	135(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 9.4382(4) Å	α = 90°.
	b = 9.5359(5) Å	β = 97.338(3)°.
	c = 19.6502(9) Å	γ = 90°.
Volume	1754.07(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.432 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.435 mm ⁻¹	
F(000)	776	
Crystal size	0.431 x 0.398 x 0.110 mm ³	
Theta range for data collection	2.090 to 30.574°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	23196	
Independent reflections	5354 [R(int) = 0.0268]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8076 and 0.4615	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5354 / 0 / 200	
Goodness-of-fit on F ²	1.020	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0840	
R indices (all data)	R1 = 0.0618, wR2 = 0.0935	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.157 and -1.172 e.Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **103c**

Identification code	gud755	
Empirical formula	C14 H15 N3	
Formula weight	225.29	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 11.8760(14) Å	α = 90°.
	b = 11.4453(13) Å	β = 103.989(3)°.
	c = 9.1112(11) Å	γ = 90°.
Volume	1201.7(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.245 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.076 mm ⁻¹	
F(000)	480	
Crystal size	0.592 x 0.360 x 0.320 mm ³	
Theta range for data collection	1.767 to 28.543°.	
Index ranges	-13<=h<=15, -15<=k<=12, -12<=l<=12	
Reflections collected	11326	
Independent reflections	3037 [R(int) = 0.0286]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.7049	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3037 / 37 / 143	
Goodness-of-fit on F ²	1.047	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0575, wR2 = 0.1430	
R indices (all data)	R1 = 0.0770, wR2 = 0.1551	
Extinction coefficient	0.016(2)	
Largest diff. peak and hole	0.391 and -0.307 e.Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **104eBr**

Identification code	gud645	
Empirical formula	C ₉ H ₁₃ Br N ₃ P	
Formula weight	274.10	
Temperature	140(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 13.1299(10) Å	α = 90°.
	b = 6.7889(5) Å	β = 93.186(3)°.
	c = 12.7409(9) Å	γ = 90°.
Volume	1133.94(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.606 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.732 mm ⁻¹	
F(000)	552	
Crystal size	0.138 x 0.132 x 0.086 mm ³	
Theta range for data collection	1.553 to 28.343°.	
Index ranges	-17<=h<=17, -9<=k<=7, -16<=l<=16	
Reflections collected	14724	
Independent reflections	2810 [R(int) = 0.0328]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7923 and 0.6576	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2810 / 0 / 130	
Goodness-of-fit on F ²	1.028	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0725	
R indices (all data)	R1 = 0.0464, wR2 = 0.0781	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.583 and -0.654 e.Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **104fBr**

Identification code	gud669a_tw	
Empirical formula	C10 H15 Br N3 P	
Formula weight	288.13	
Temperature	140(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 9.6420(10) Å	α = 90°.
	b = 18.2770(17) Å	β = 95.909(3)°.
	c = 6.8279(6) Å	γ = 90°.
Volume	1196.9(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.599 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.540 mm ⁻¹	
F(000)	584	
Crystal size	0.332 x 0.245 x 0.160 mm ³	
Theta range for data collection	2.123 to 28.419°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -24 ≤ k ≤ 24, -7 ≤ l ≤ 9	
Reflections collected	2989	
Independent reflections	2989 [R(int) = ?]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6411 and 0.4161	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2985 / 0 / 137	
Goodness-of-fit on F ²	1.130	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0601, wR2 = 0.1373	
R indices (all data)	R1 = 0.0816, wR2 = 0.1430	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.157 and -2.042 e.Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **104gBr**

Identification code	gud668	
Empirical formula	C13 H21 Br N3 P	
Formula weight	330.21	
Temperature	140(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 13.5105(8) Å	α = 90°.
	b = 10.2558(5) Å	β = 99.263(3)°.
	c = 11.4811(5) Å	γ = 90°.
Volume	1570.09(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.397 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.708 mm ⁻¹	
F(000)	680	
Crystal size	0.235 x 0.171 x 0.127 mm ³	
Theta range for data collection	2.505 to 28.313°.	
Index ranges	-17<=h<=18, -13<=k<=12, -15<=l<=14	
Reflections collected	17472	
Independent reflections	3914 [R(int) = 0.0381]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7706 and 0.5883	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3914 / 0 / 163	
Goodness-of-fit on F ²	1.021	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0302, wR2 = 0.0571	
R indices (all data)	R1 = 0.0539, wR2 = 0.0625	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.445 and -0.442 e.Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **104eMe**

Identification code	gud705	
Empirical formula	C ₁₀ H ₁₆ N ₃ P	
Formula weight	209.23	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 10.3058(7) Å	α = 90°.
	b = 9.1239(6) Å	β = 94.519(4)°.
	c = 11.8933(9) Å	γ = 90°.
Volume	1114.84(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.247 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.213 mm ⁻¹	
F(000)	448	
Crystal size	0.210 x 0.174 x 0.064 mm ³	
Theta range for data collection	1.982 to 26.398°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 11, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	15457	
Independent reflections	2285 [R(int) = 0.0565]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7422 and 0.7136	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2285 / 0 / 128	
Goodness-of-fit on F ²	1.030	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0796	
R indices (all data)	R1 = 0.0649, wR2 = 0.0890	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.241 and -0.298 e.Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für *meso-144bis*

Identification code	gud743	
Empirical formula	C ₂₄ H ₃₂ Cr N ₆ O ₄ P ₂	
Formula weight	582.49	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 12.7287(10) Å	α = 90°.
	b = 14.1364(9) Å	β = 97.650(5)°.
	c = 7.5820(6) Å	γ = 90°.
Volume	1352.15(17) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.431 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.583 mm ⁻¹	
F(000)	608	
Crystal size	0.260 x 0.110 x 0.050 mm ³	
Theta range for data collection	2.164 to 25.398°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 17, -9 ≤ l ≤ 9	
Reflections collected	9070	
Independent reflections	2473 [R(int) = 0.0848]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7452 and 0.6182	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2473 / 0 / 170	
Goodness-of-fit on F ²	0.997	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0495, wR2 = 0.0869	
R indices (all data)	R1 = 0.1033, wR2 = 0.1028	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.518 and -0.438 e.Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **146mono**

Identification code	gud729	
Empirical formula	C14 H16 Fe N3 O4 P	
Formula weight	377.12	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 6.9727(6) Å	$\alpha = 81.128(5)^\circ$.
	b = 10.8790(9) Å	$\beta = 82.079(5)^\circ$.
	c = 11.9826(11) Å	$\gamma = 71.715(4)^\circ$.
Volume	848.85(13) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.475 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.004 mm ⁻¹	
F(000)	388	
Crystal size	0.380 x 0.360 x 0.025 mm ³	
Theta range for data collection	1.728 to 25.444°.	
Index ranges	-8<=h<=8, -13<=k<=13, -13<=l<=14	
Reflections collected	9909	
Independent reflections	3077 [R(int) = 0.0750]	
Completeness to theta = 25.242°	98.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7452 and 0.5981	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3077 / 0 / 212	
Goodness-of-fit on F ²	0.950	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0499, wR2 = 0.0825	
R indices (all data)	R1 = 0.1194, wR2 = 0.1010	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.364 and -0.450 e.Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für *rac*-**147bis**

Identification code	gud715	
Empirical formula	C ₂₈ H ₄₄ N ₆ Ni P ₂	
Formula weight	585.34	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.8205(8) Å	α = 99.304(6)°.
	b = 9.9504(9) Å	β = 99.305(6)°.
	c = 16.1331(19) Å	γ = 104.971(4)°.
Volume	1468.3(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.324 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.194 mm ⁻¹	
F(000)	624	
Crystal size	0.166 x 0.098 x 0.083 mm ³	
Theta range for data collection	2.841 to 66.499°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	17532	
Independent reflections	4970 [R(int) = 0.0301]	
Completeness to theta = 66.499°	95.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8791 and 0.7371	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4970 / 0 / 342	
Goodness-of-fit on F ²	1.040	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0320, wR2 = 0.0817	
R indices (all data)	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0846	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.453 and -0.367 e.Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **148mono**

Identification code	gud745	
Empirical formula	C ₁₉ H ₂₄ Cr N ₃ O ₅ P	
Formula weight	456.37	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pna2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 11.6051(3) Å	α = 90°.
	b = 13.0032(2) Å	β = 90°.
	c = 29.4355(6) Å	γ = 90°.
Volume	4441.92(16) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.365 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.620 mm ⁻¹	
F(000)	1896	
Crystal size	0.519 x 0.144 x 0.126 mm ³	
Theta range for data collection	1.712 to 26.396°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -36 ≤ l ≤ 36	
Reflections collected	30788	
Independent reflections	9101 [R(int) = 0.0301]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7454 and 0.6637	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9101 / 1 / 525	
Goodness-of-fit on F ²	1.043	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0445, wR2 = 0.1331	
R indices (all data)	R1 = 0.0540, wR2 = 0.1410	
Absolute structure parameter	0.029(8)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.414 and -0.301 e.Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **150mono**

Identification code	gud756	
Empirical formula	C ₂₆ H ₁₈ Cr D ₆ N ₃ O ₅ P	
Formula weight	547.49	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 15.8618(6) Å	α = 90°.
	b = 9.1386(4) Å	β = 109.6540(10)°.
	c = 18.8120(7) Å	γ = 90°.
Volume	2568.02(18) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.416 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.549 mm ⁻¹	
F(000)	1120	
Crystal size	0.631 x 0.367 x 0.329 mm ³	
Theta range for data collection	2.244 to 28.353°.	
Index ranges	-19<=h<=21, -12<=k<=10, -25<=l<=17	
Reflections collected	23196	
Independent reflections	6389 [R(int) = 0.0206]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6997	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6389 / 111 / 323	
Goodness-of-fit on F ²	1.018	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0821	
R indices (all data)	R1 = 0.0459, wR2 = 0.0897	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.626 and -0.521 e.Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **127gtrans**

Identification code	gud753	
Empirical formula	C ₂₈ H ₄₂ Fe ₂ N ₈ O ₄ P ₂	
Formula weight	728.33	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 15.2754(10) Å	α = 90°.
	b = 10.1261(6) Å	β = 94.249(5)°.
	c = 24.3670(13) Å	γ = 90°.
Volume	3758.7(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.287 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.333 mm ⁻¹	
F(000)	1520	
Crystal size	0.216 x 0.054 x 0.027 mm ³	
Theta range for data collection	5.245 to 66.093°.	
Index ranges	-17<=h<=17, -11<=k<=11, -20<=l<=28	
Reflections collected	10182	
Independent reflections	3148 [R(int) = 0.1073]	
Completeness to theta = 66.093°	96.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7528 and 0.4592	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3148 / 35 / 204	
Goodness-of-fit on F ²	1.045	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1148, wR2 = 0.2916	
R indices (all data)	R1 = 0.1866, wR2 = 0.3353	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.447 and -0.462 e.Å ⁻³	

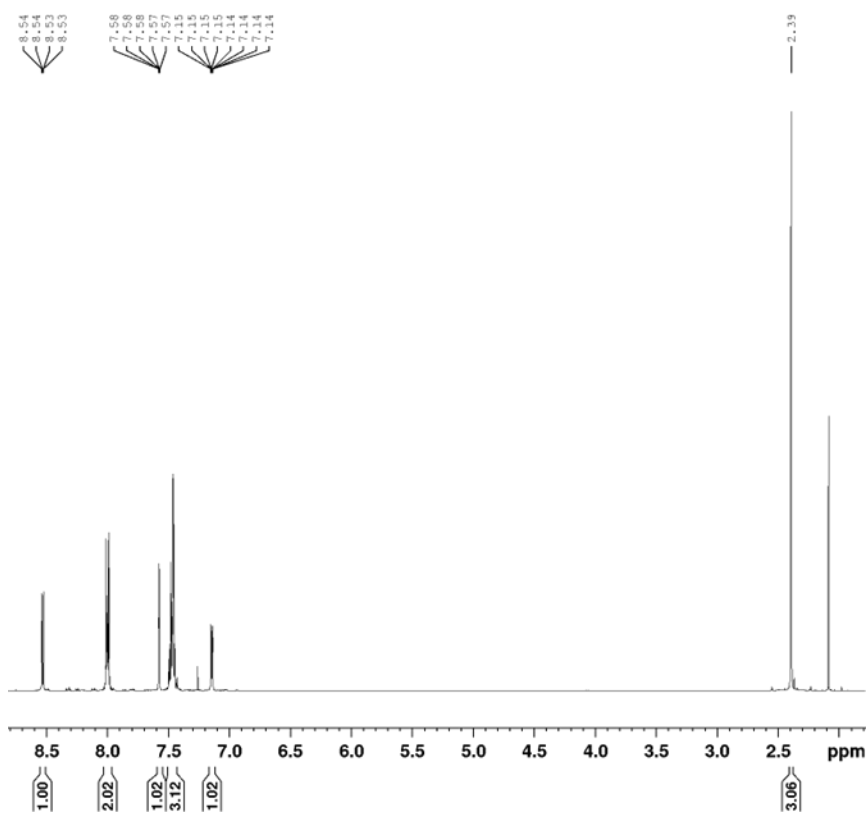


Abbildung A1: ^1H -NMR Spektrum von **103h** in CDCl_3

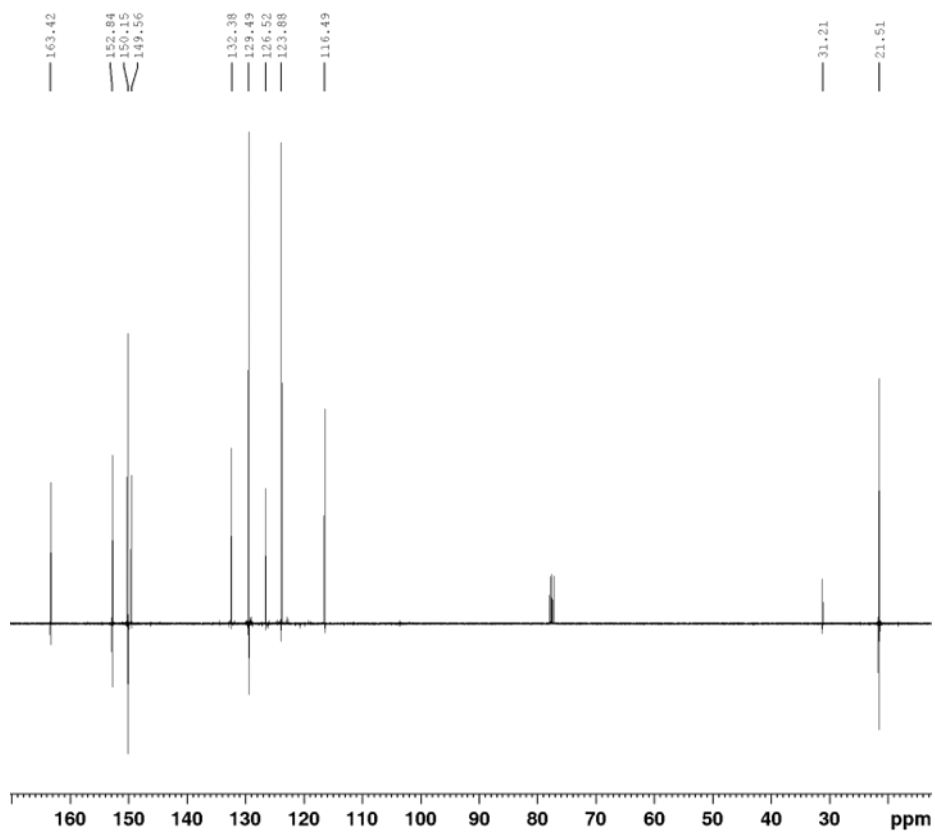


Abbildung A2: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **103h** in CDCl_3

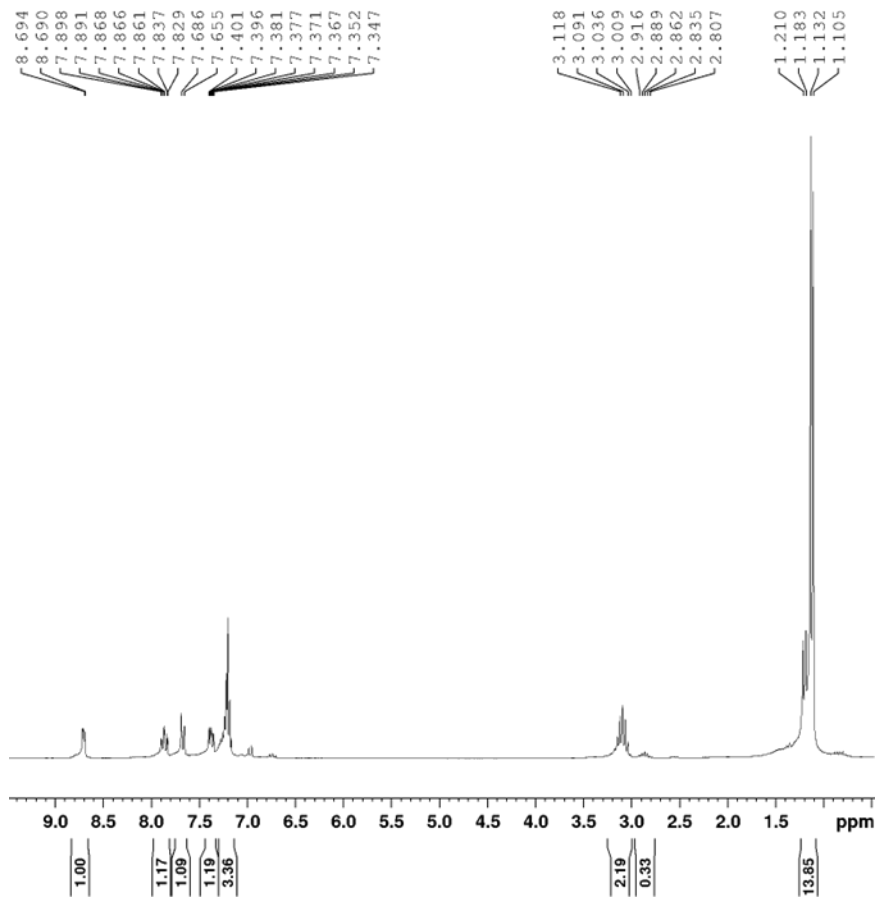


Abbildung A3: ^1H -NMR Spektrum von **103b** in CDCl_3

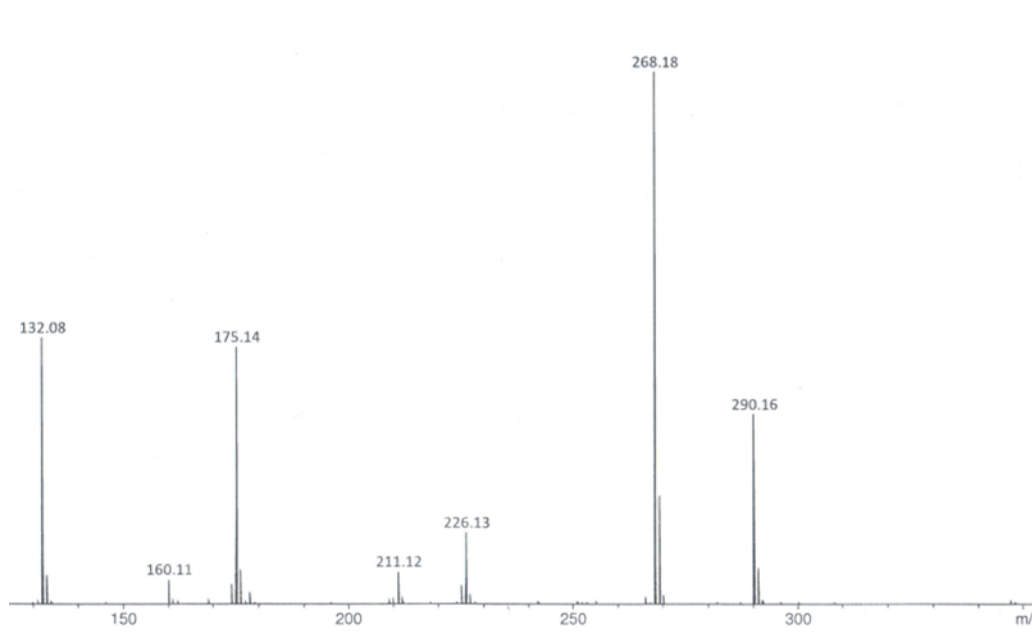


Abbildung A4: MS (ESI) **103b**

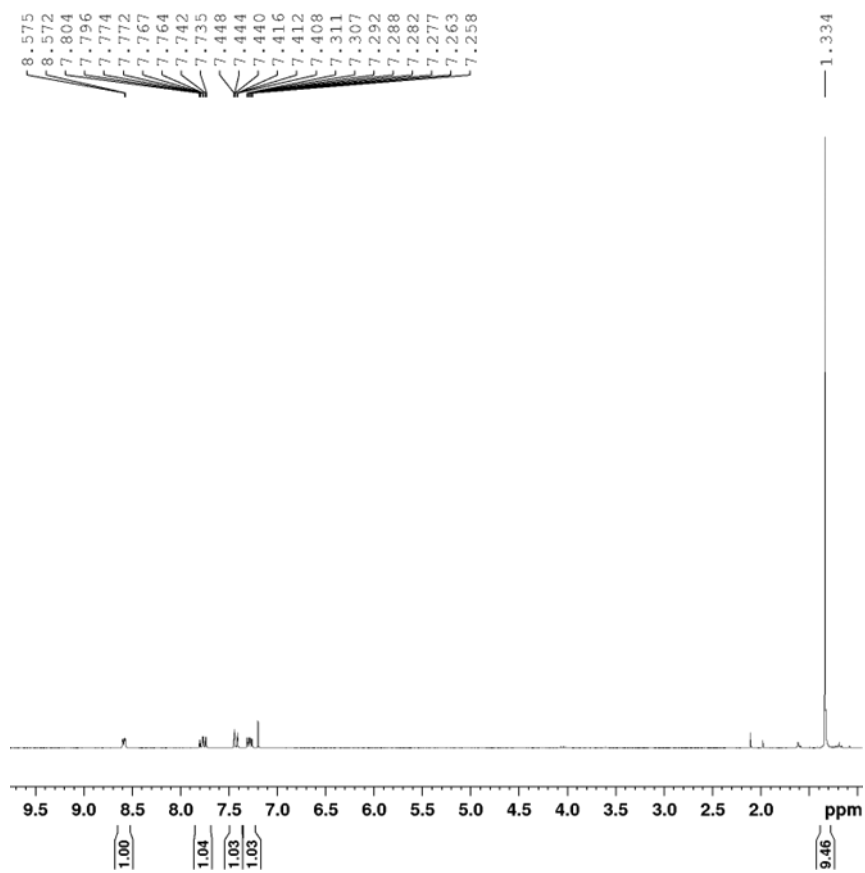


Abbildung A5: ^1H -NMR Spektrum von **103e** in CDCl_3

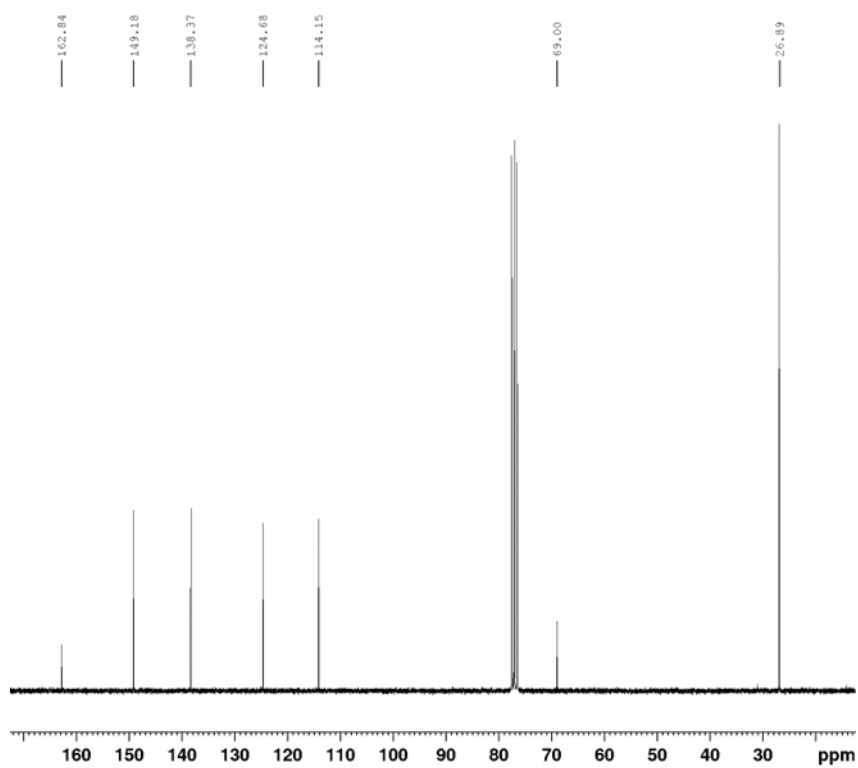


Abbildung A6: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **103e** in CDCl_3

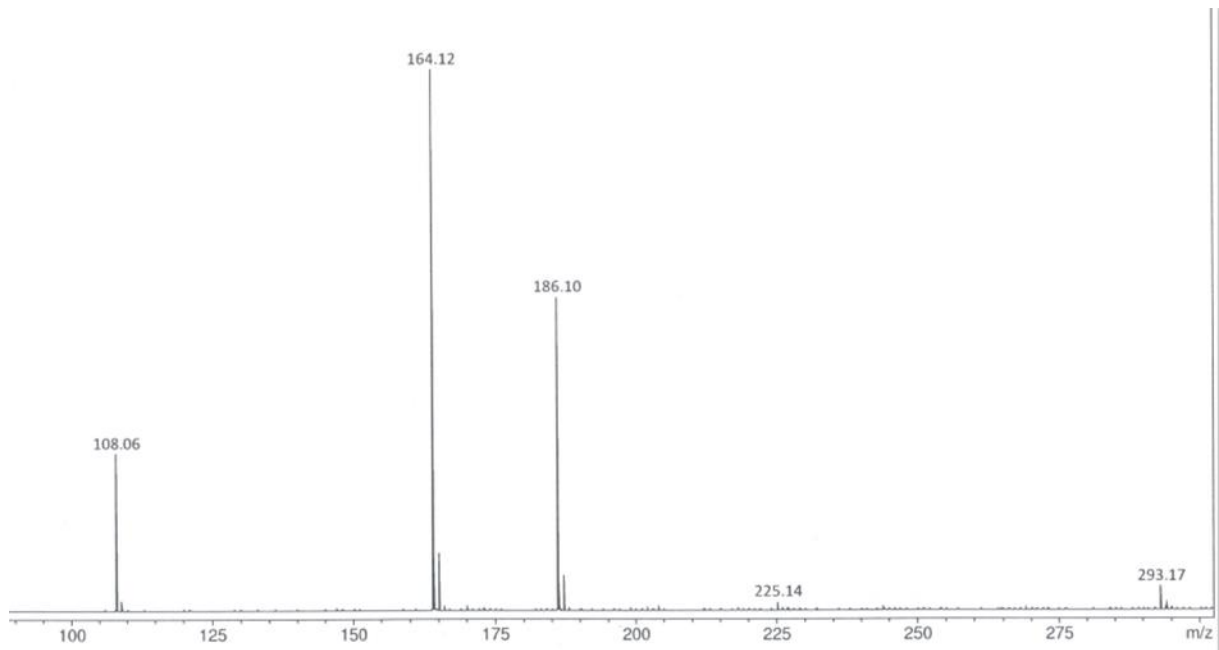


Abbildung A7: MS (ESI) 103e

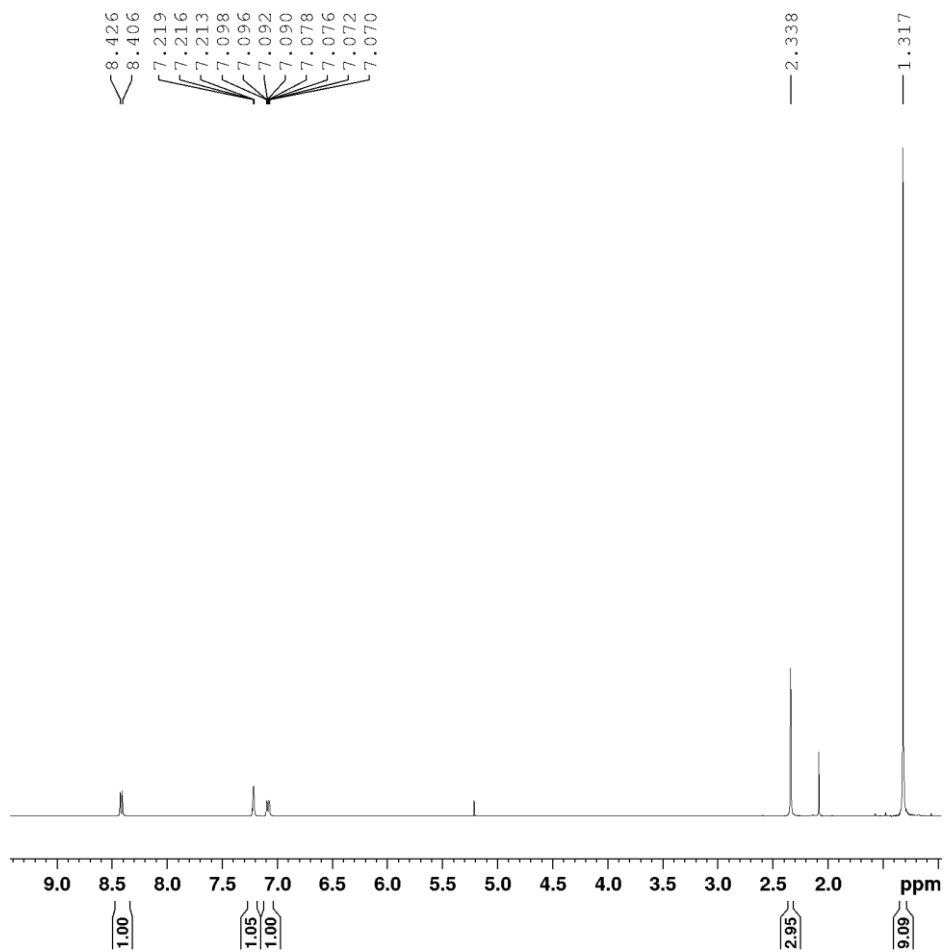


Abbildung A8: ¹H-NMR Spektrum von 103f in CDCl₃

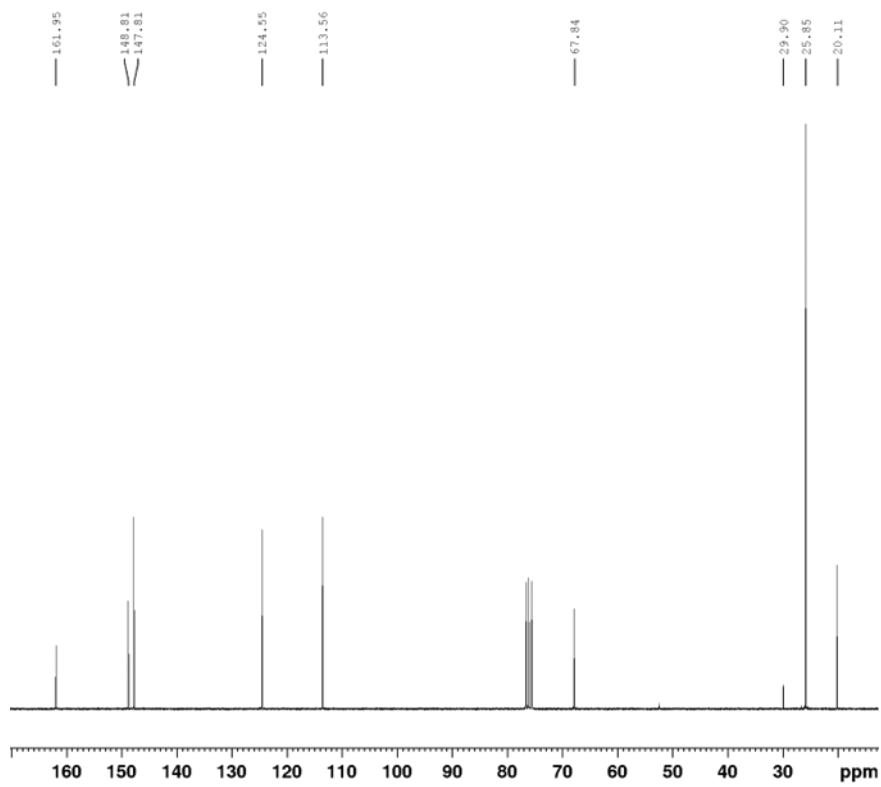


Abbildung A9: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **103f** in CDCl_3

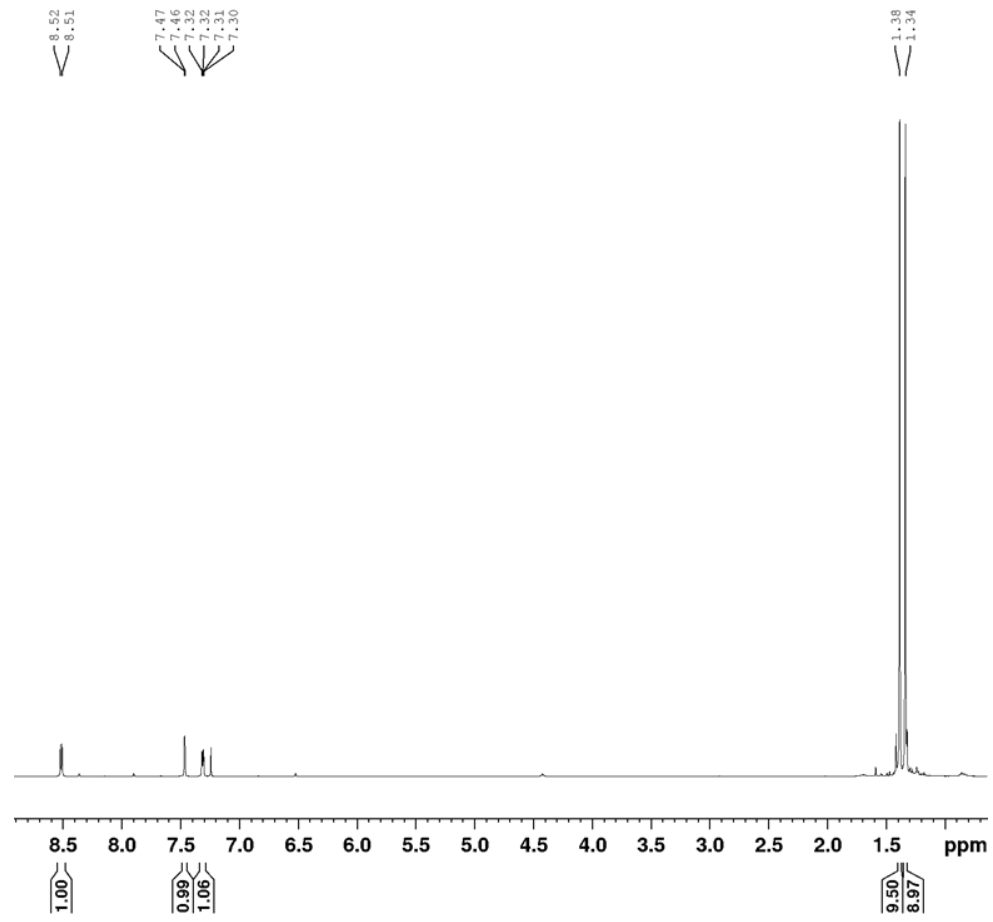


Abbildung A10: ^1H -NMR Spektrum von **103g** in CDCl_3

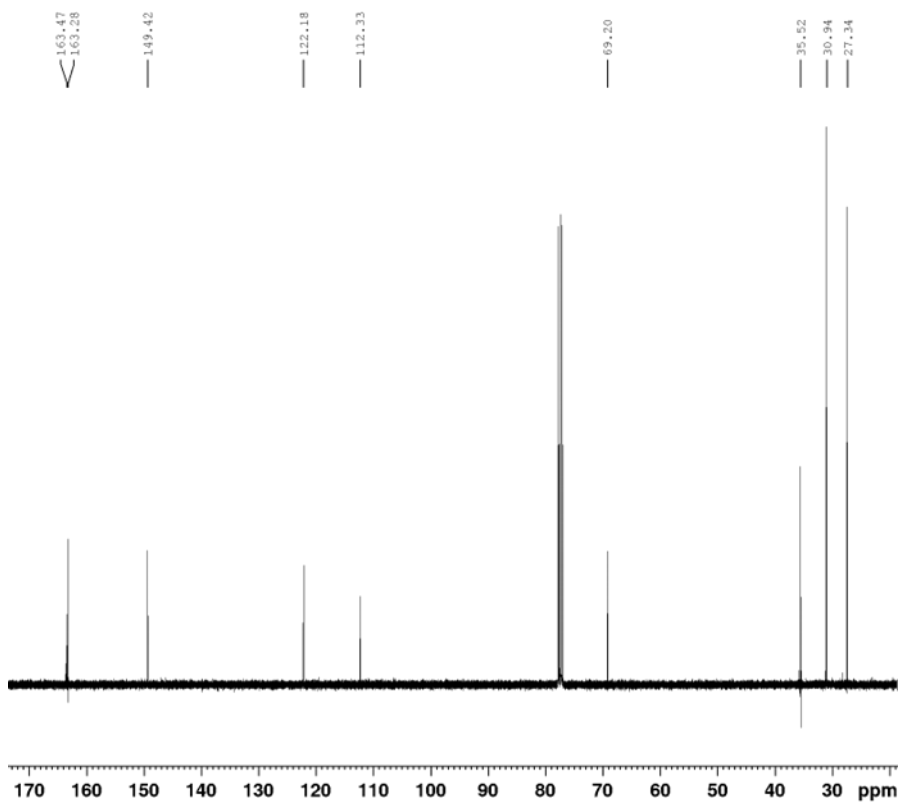


Abbildung A11: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **103g** in CDCl_3

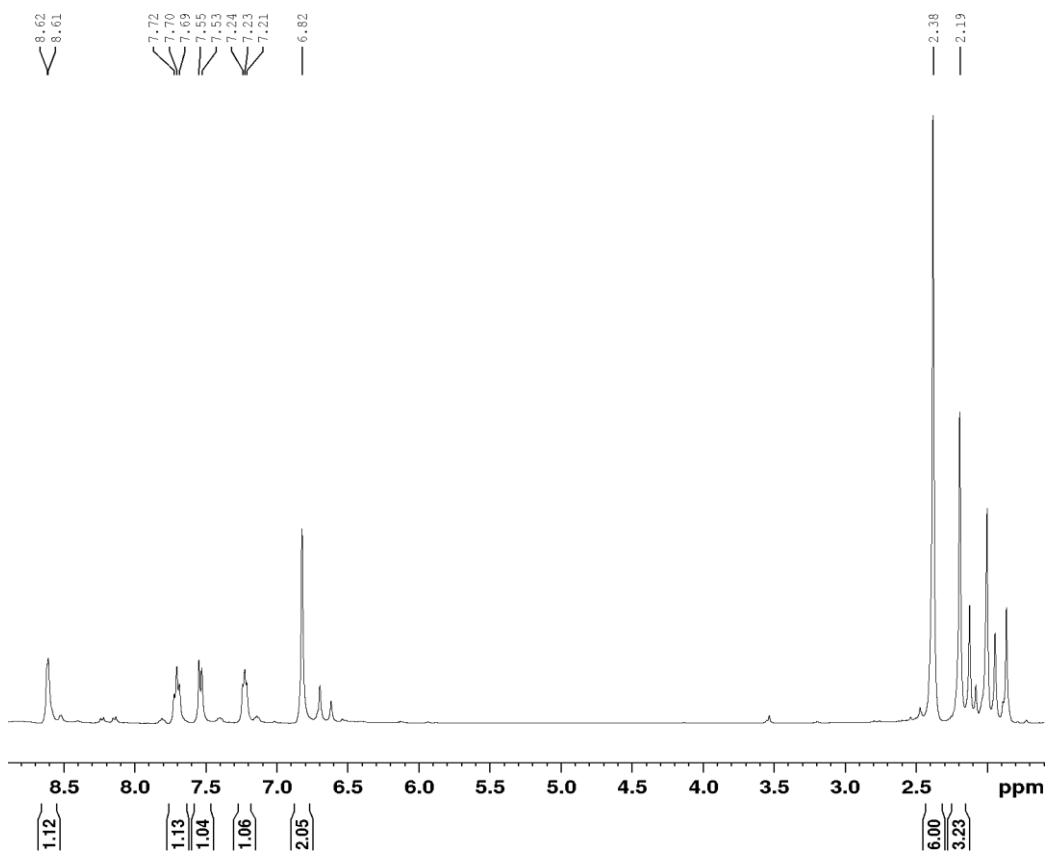


Abbildung A12: ^1H -NMR Spektrum von **103c** in CDCl_3

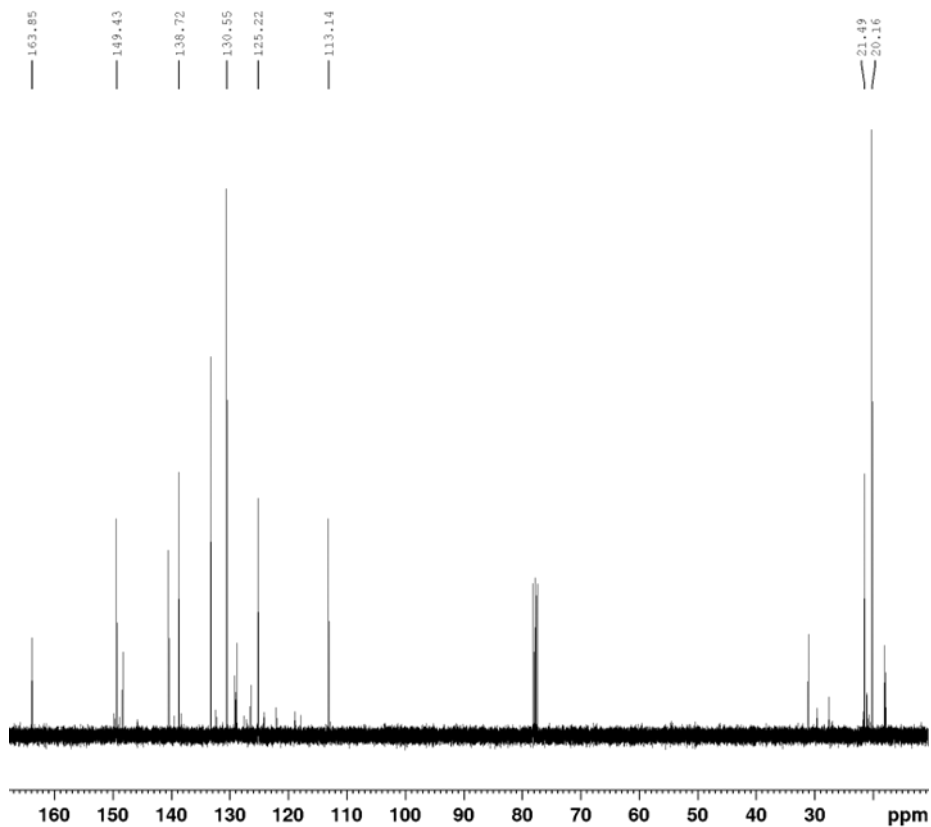


Abbildung A13: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **103c** in CDCl_3

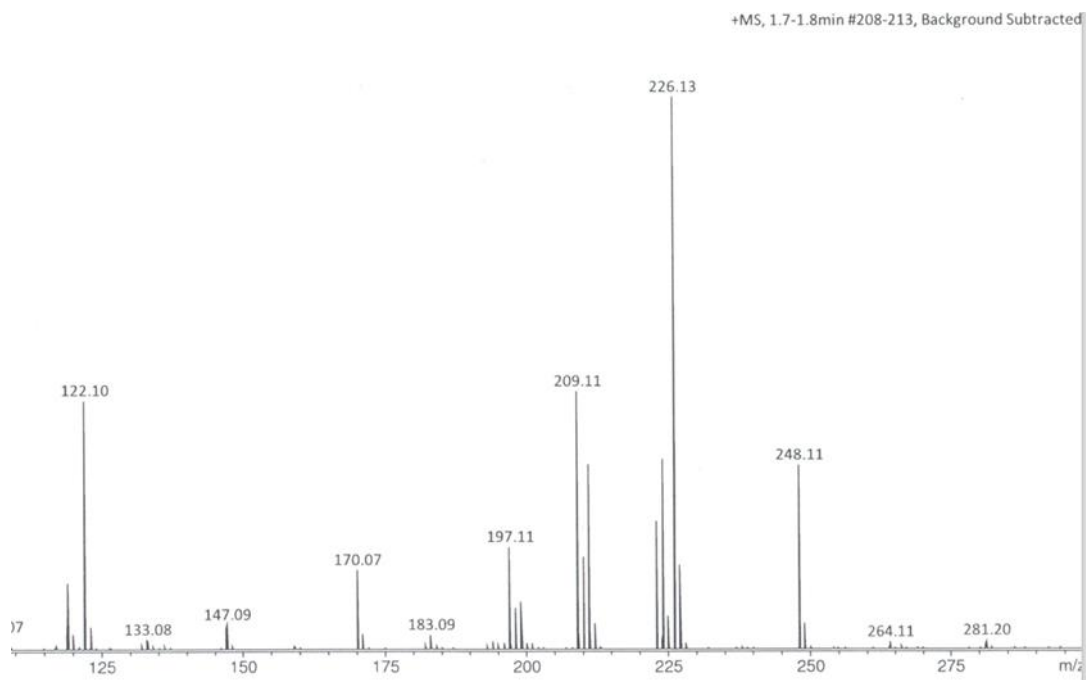


Abbildung A14: MS (ESI) **103c**

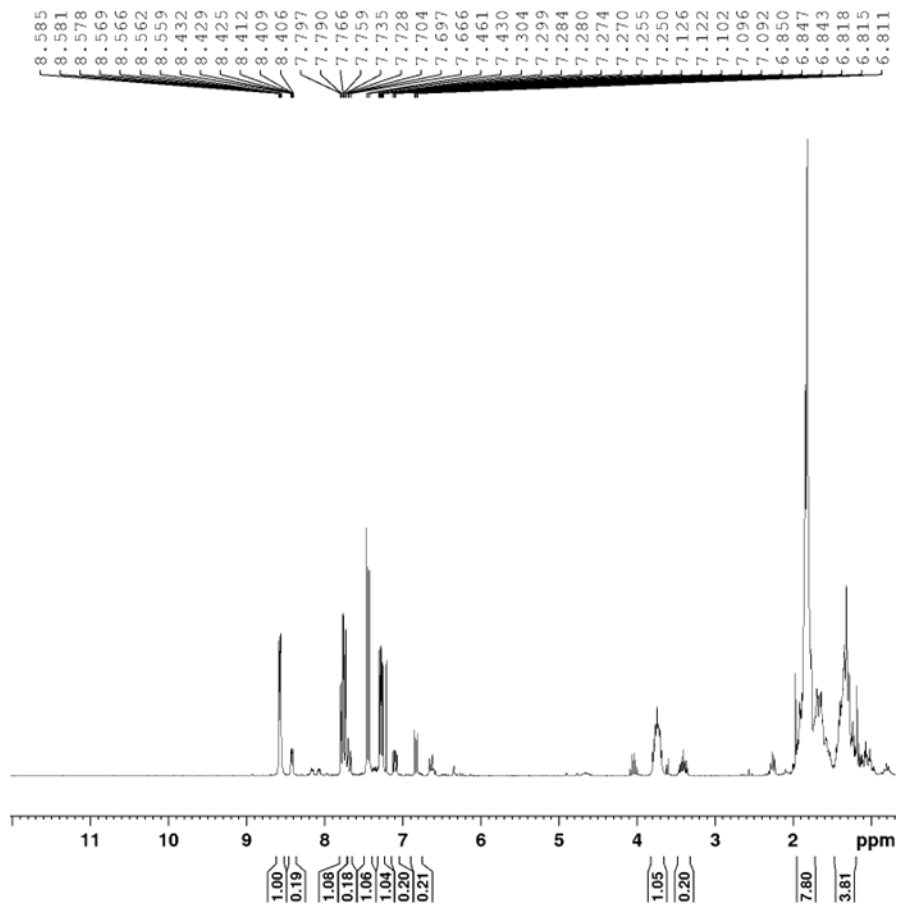


Abbildung A15: ^1H -NMR Spektrum von **103d** in CDCl_3

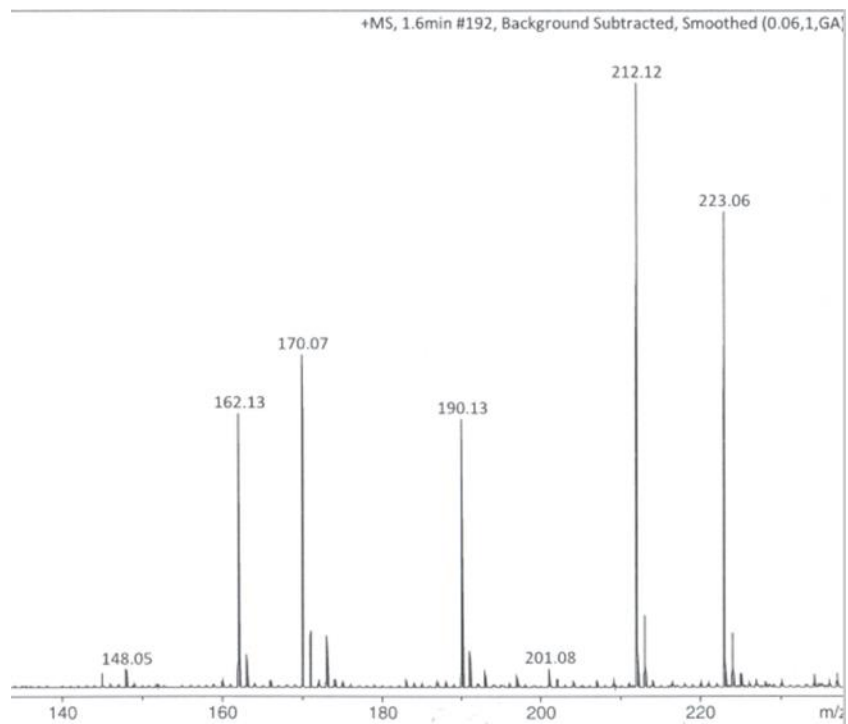


Abbildung A16: MS (ESI) **103d**

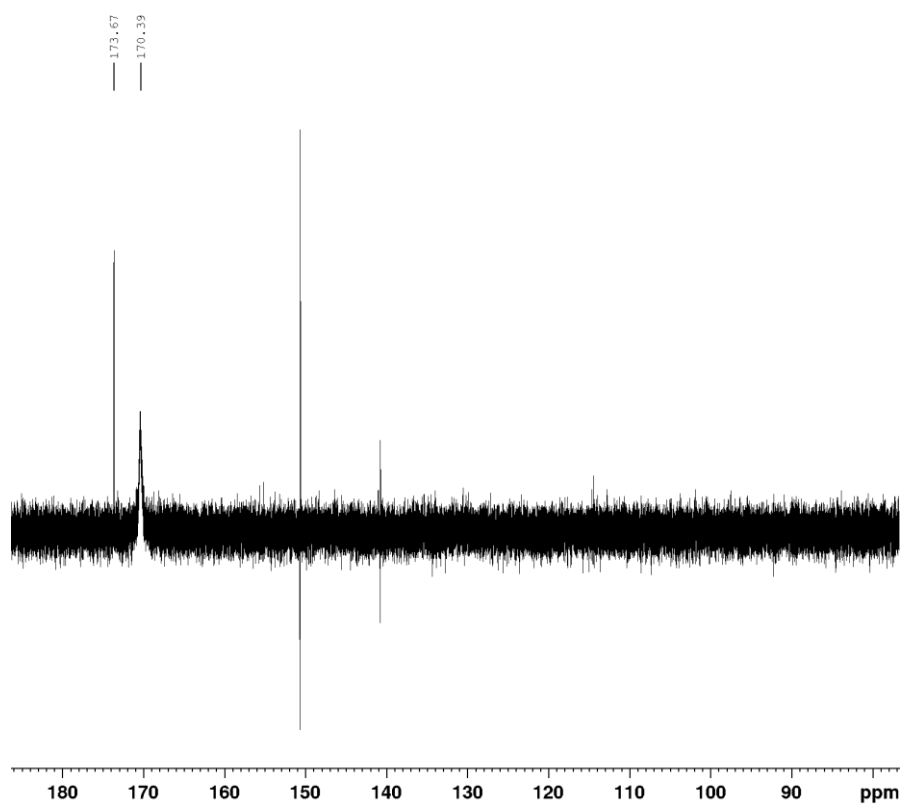


Abbildung A17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **104al** in DCM

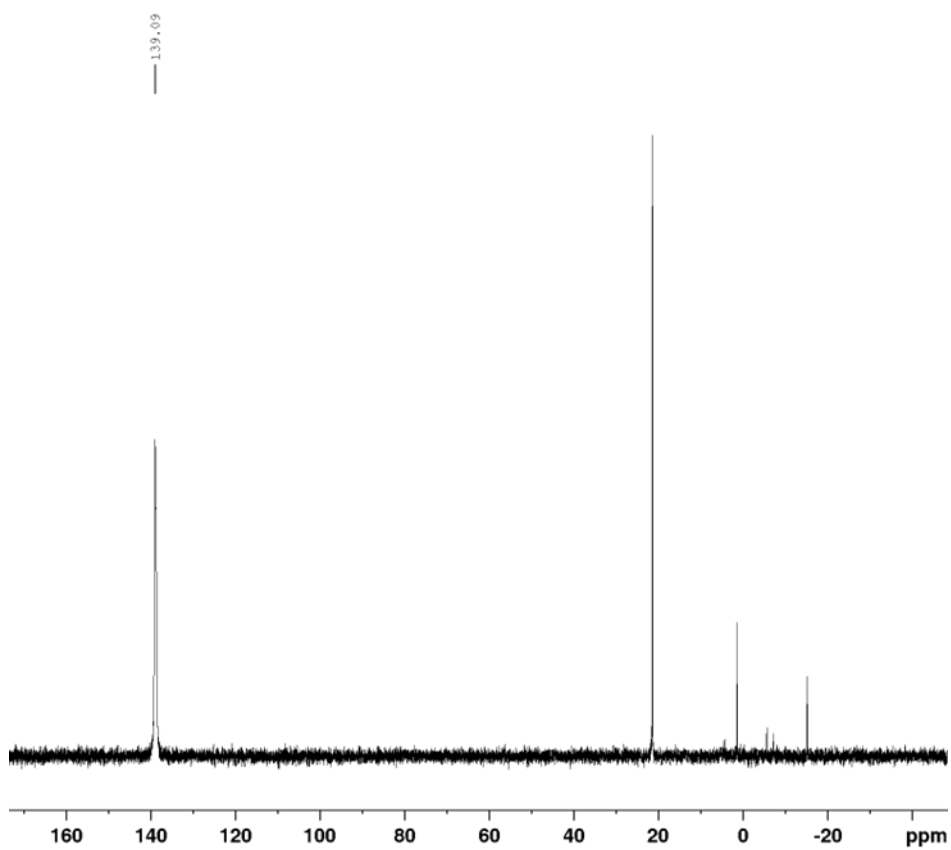


Abbildung A18: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **103al** in Pyridin

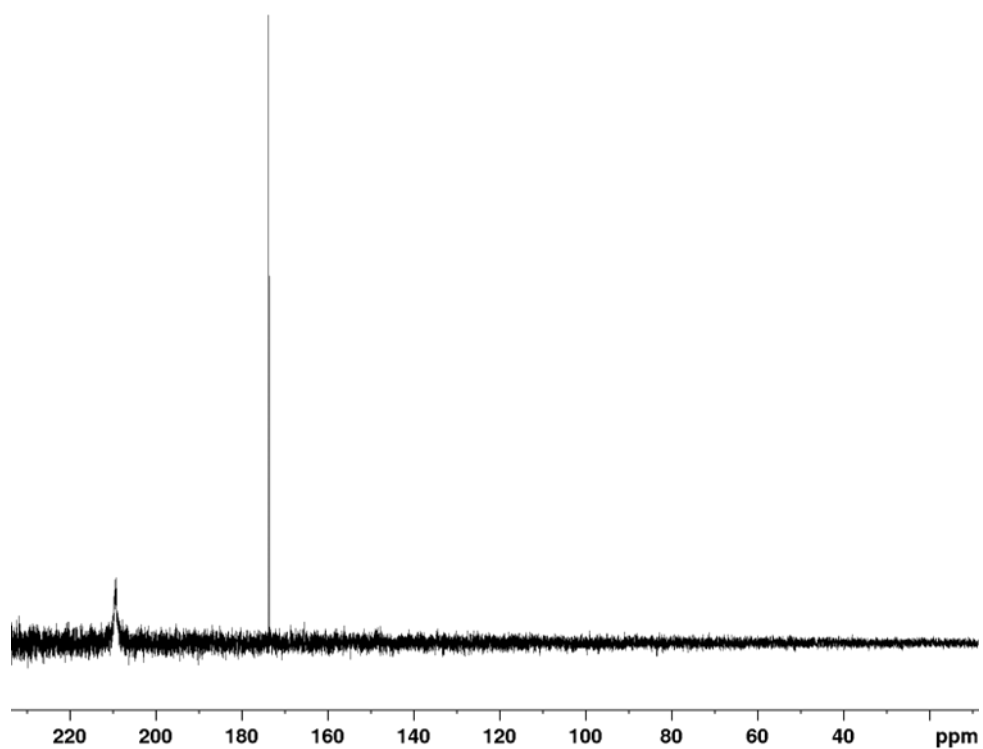


Abbildung A19: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **104bl₃** in DCM

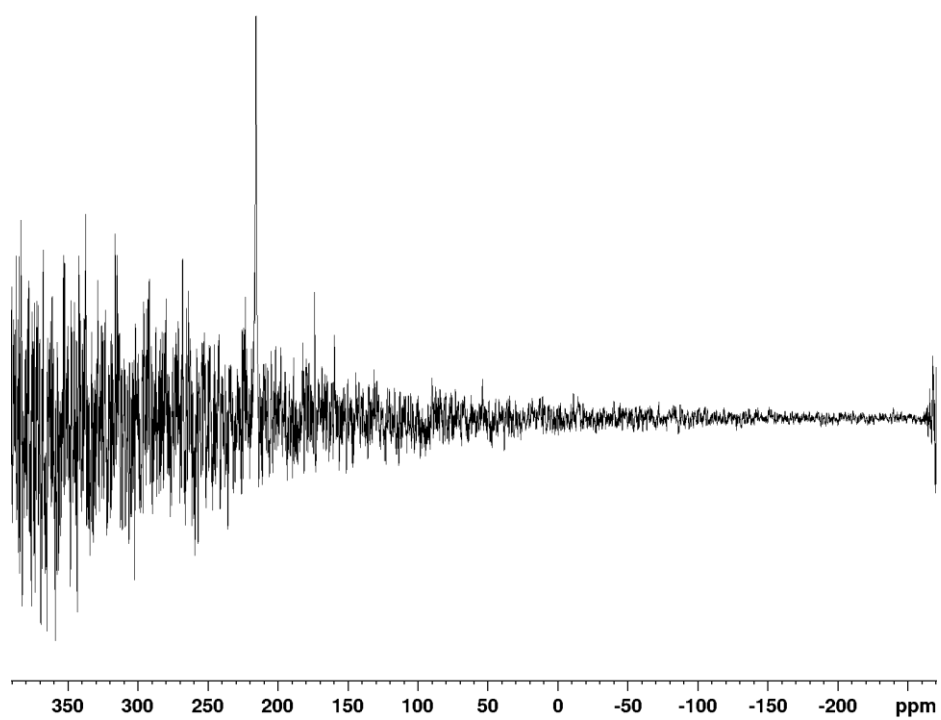


Abbildung A20: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **104el₃** in DCM

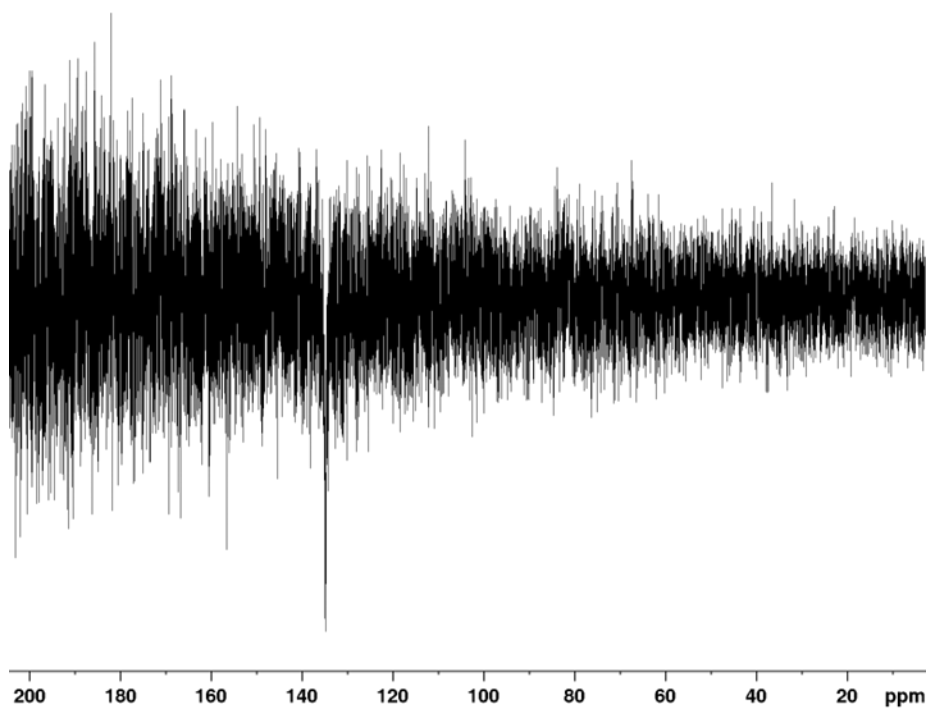


Abbildung A21: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **104aBr** in CDCl_3

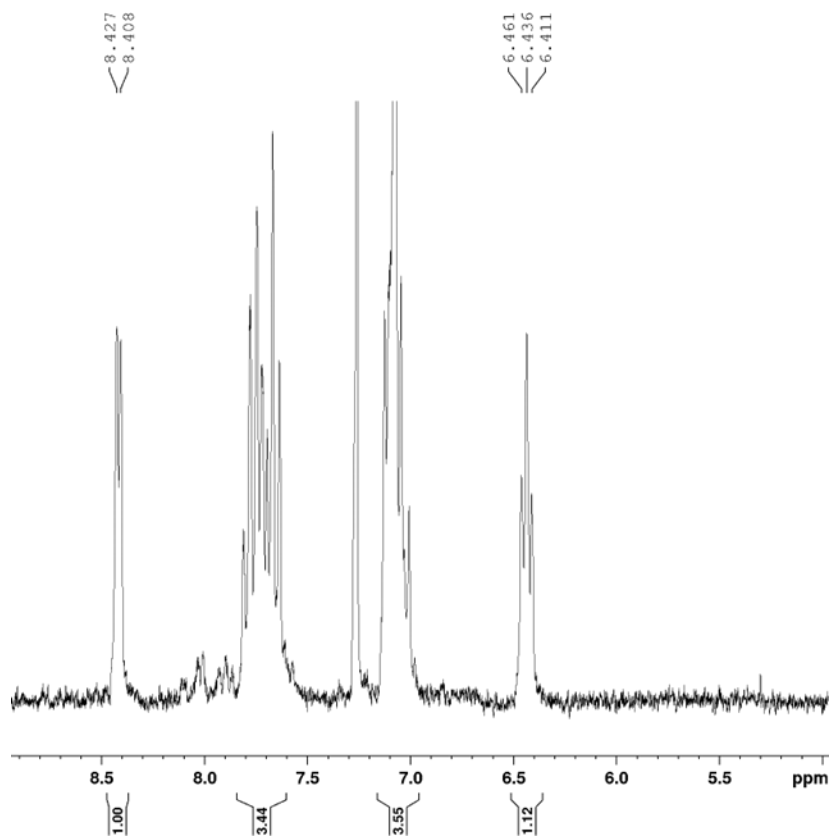


Abbildung A22: ^1H -NMR Spektrum von **104aBr** in CDCl_3

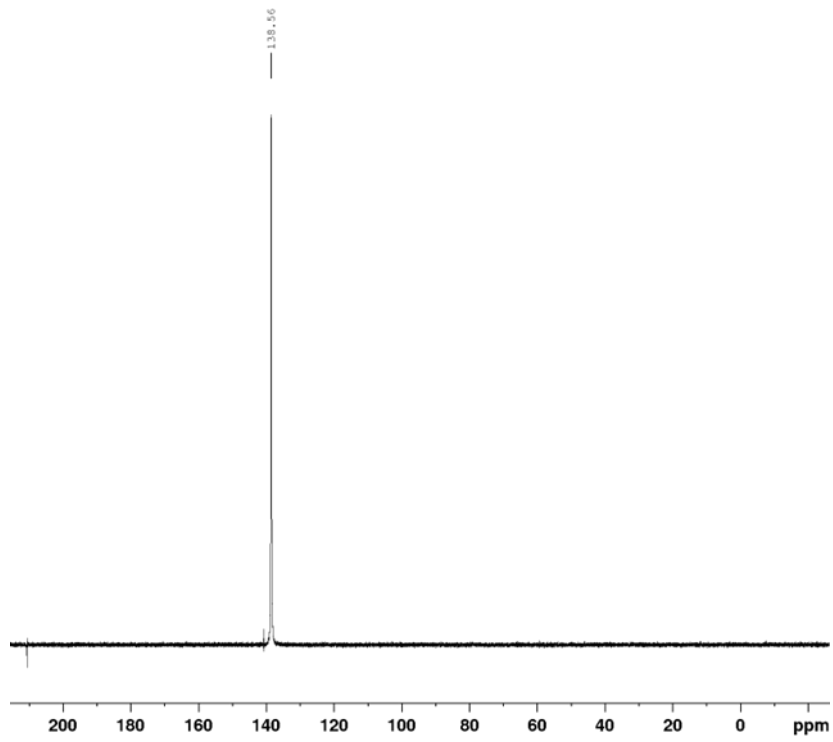


Abbildung A23: ³¹P{¹H}-NMR Spektrum von **104hBr** in CDCl₃

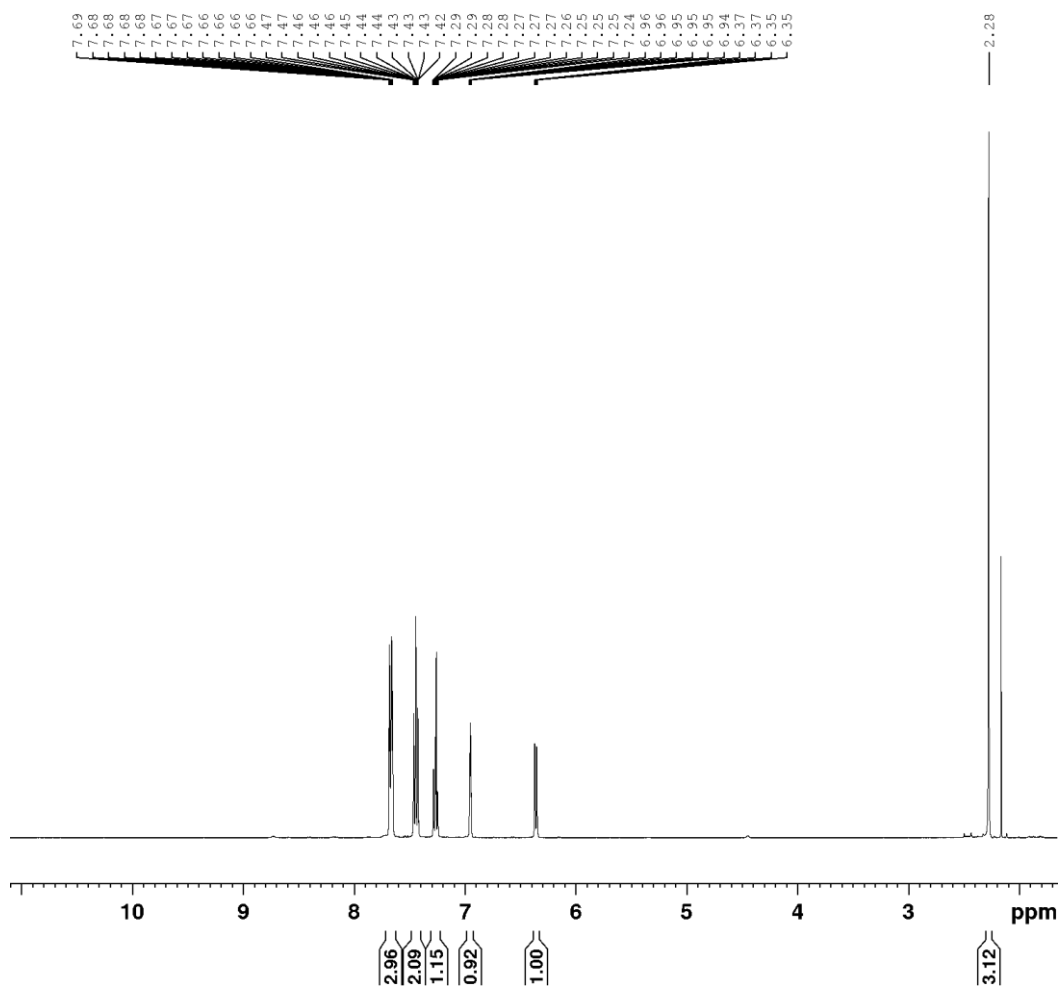


Abbildung A24: ¹H-NMR Spektrum von **104hBr** in CDCl₃

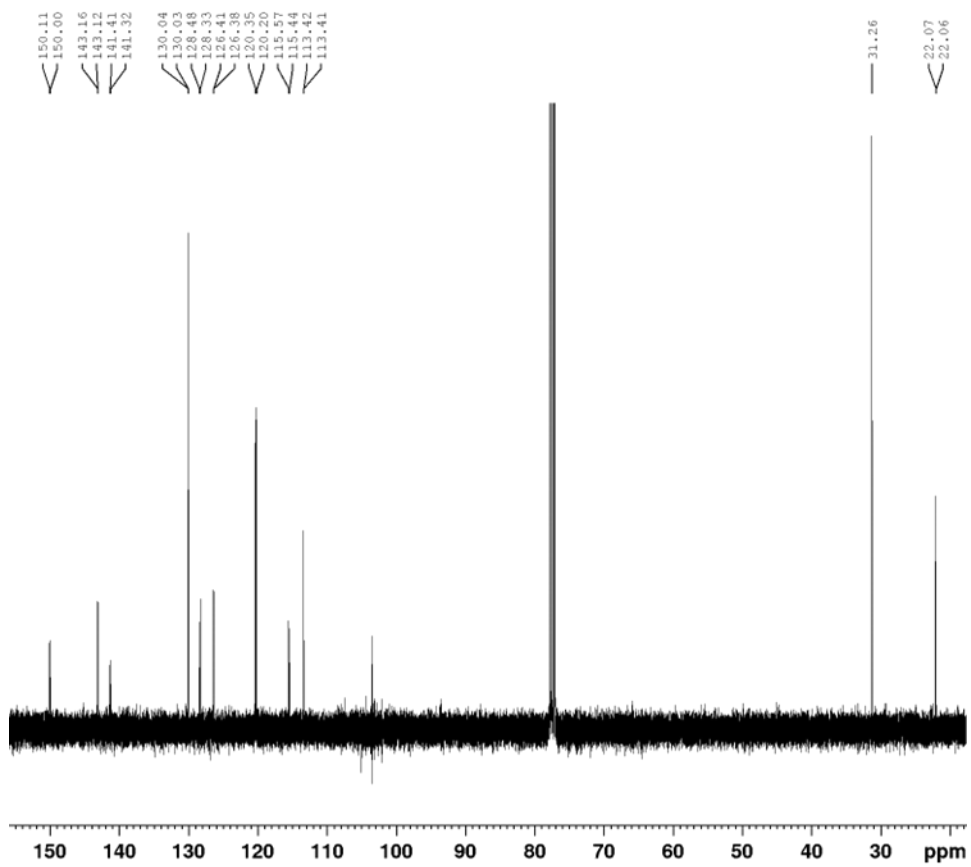


Abbildung A25: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **104hBr** in CDCl_3

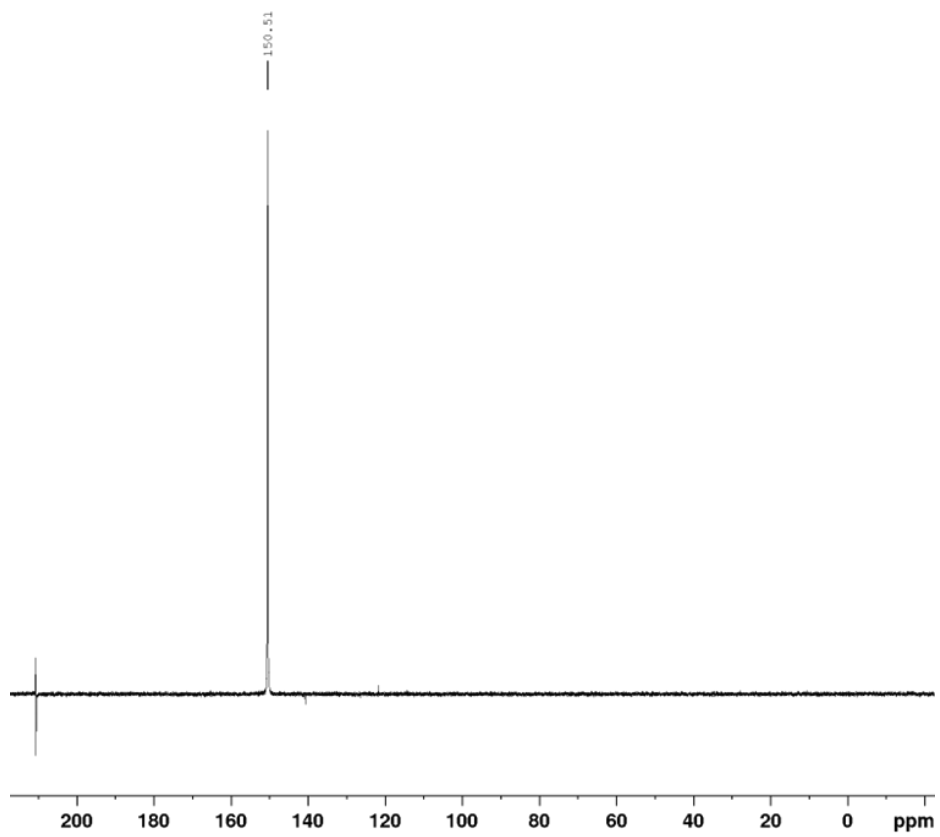


Abbildung A26: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **104bBr** in CDCl_3

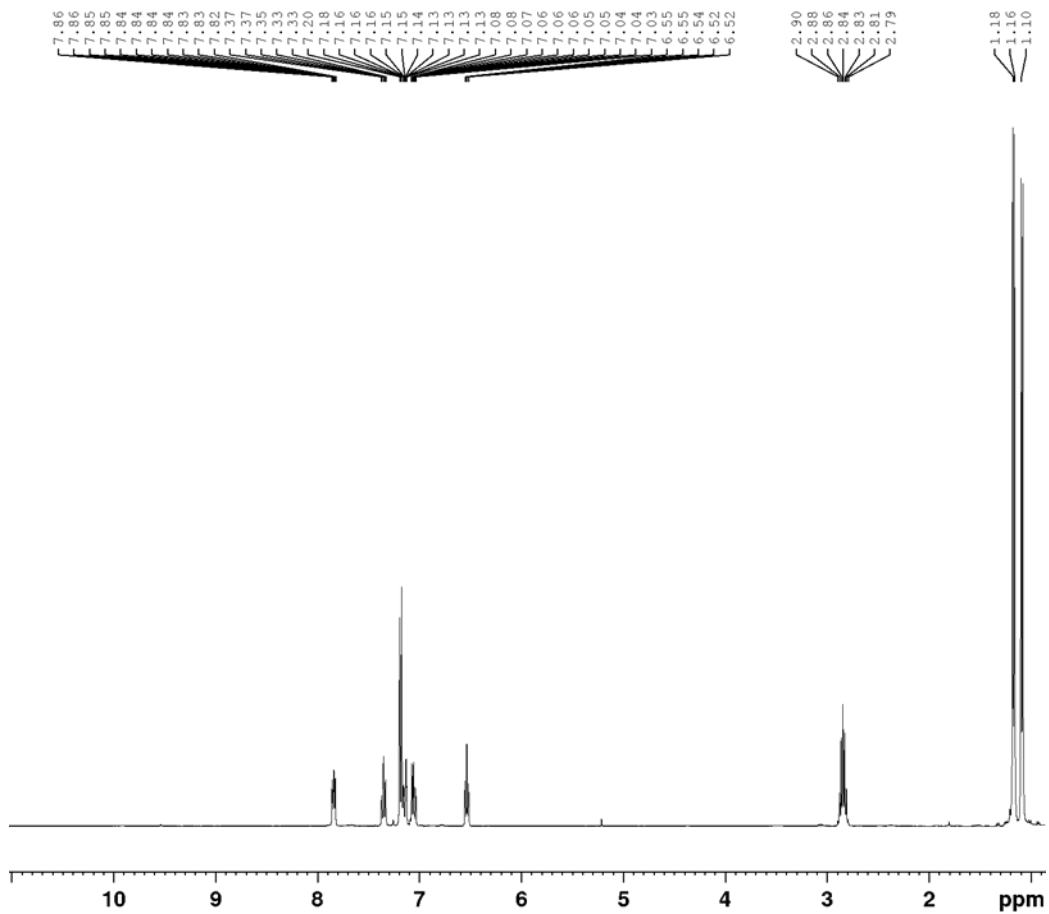


Abbildung A27: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **104bBr** in CDCl_3

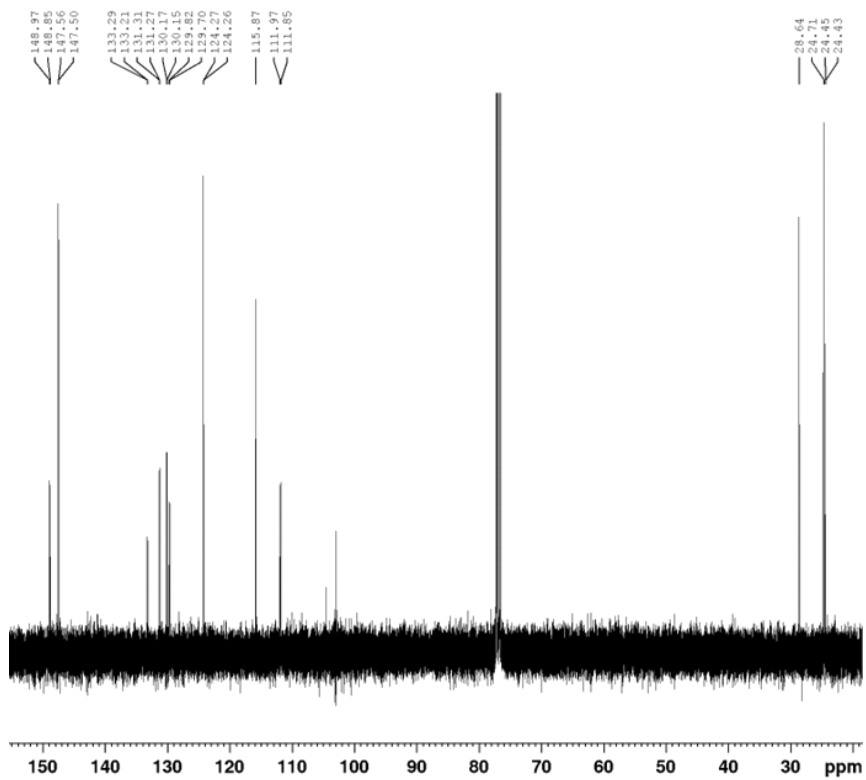


Abbildung A28: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **104bBr** in CDCl_3

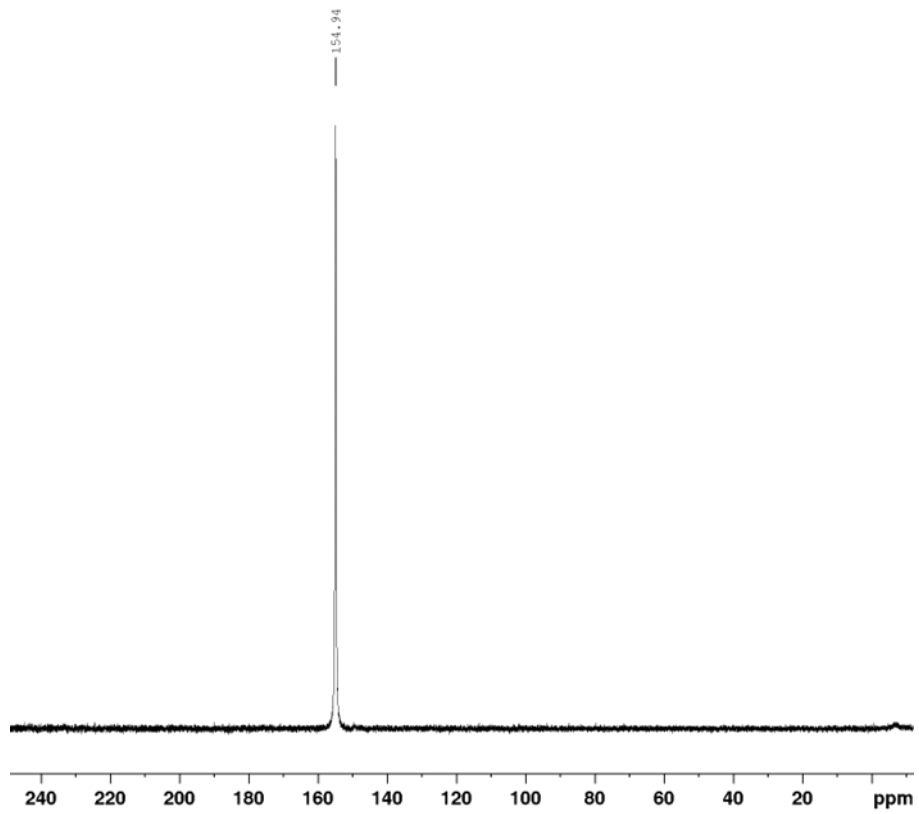


Abbildung A29: ³¹P{¹H}-NMR Spektrum von 104eBr in CDCl₃

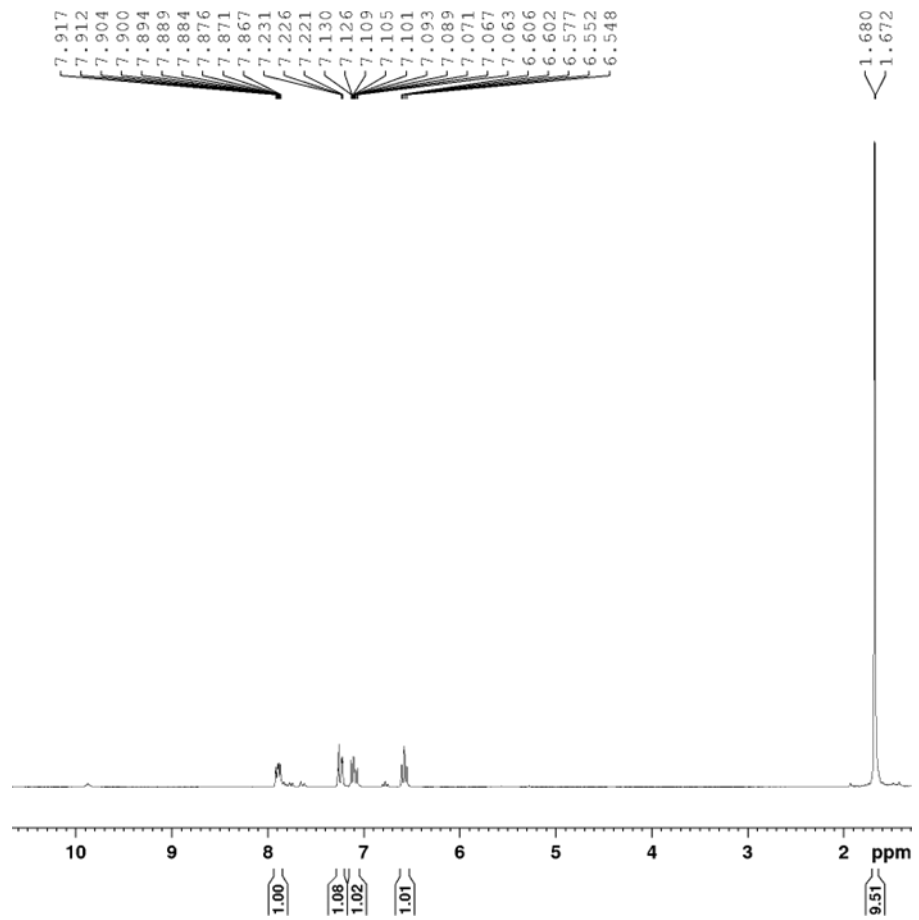


Abbildung A30: ¹H-NMR Spektrum von 104eBr in CDCl₃

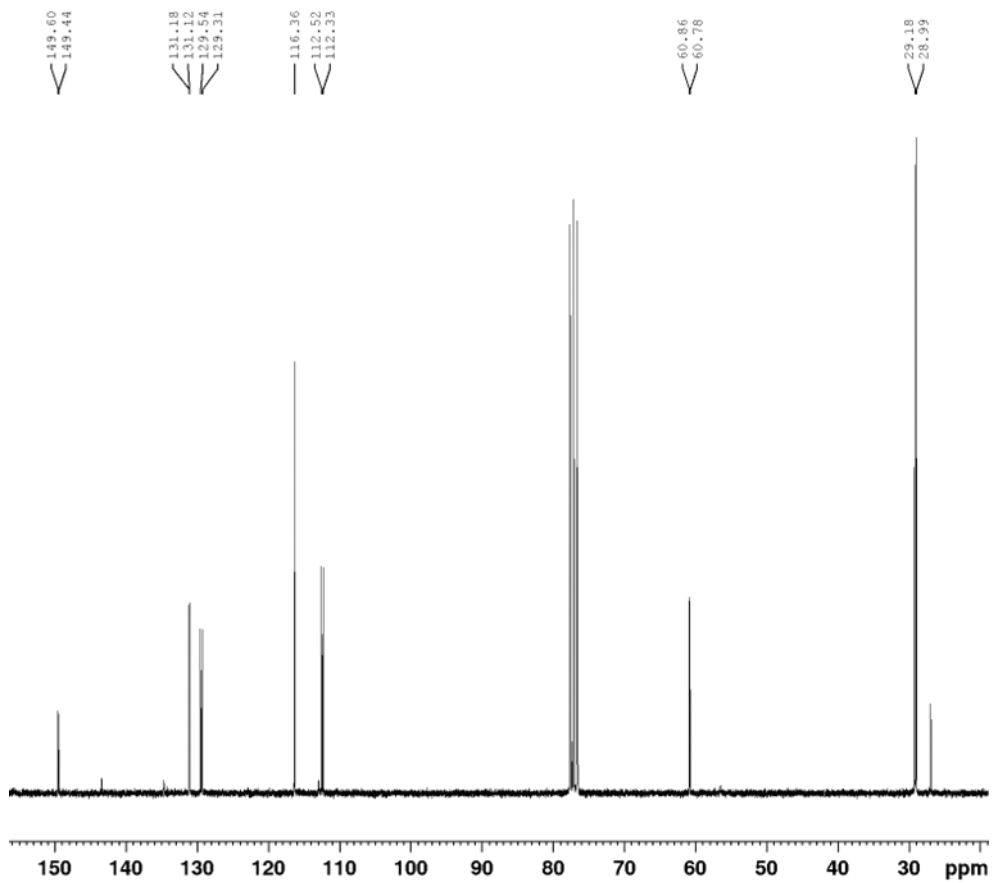


Abbildung A31: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **104eBr** in CDCl_3

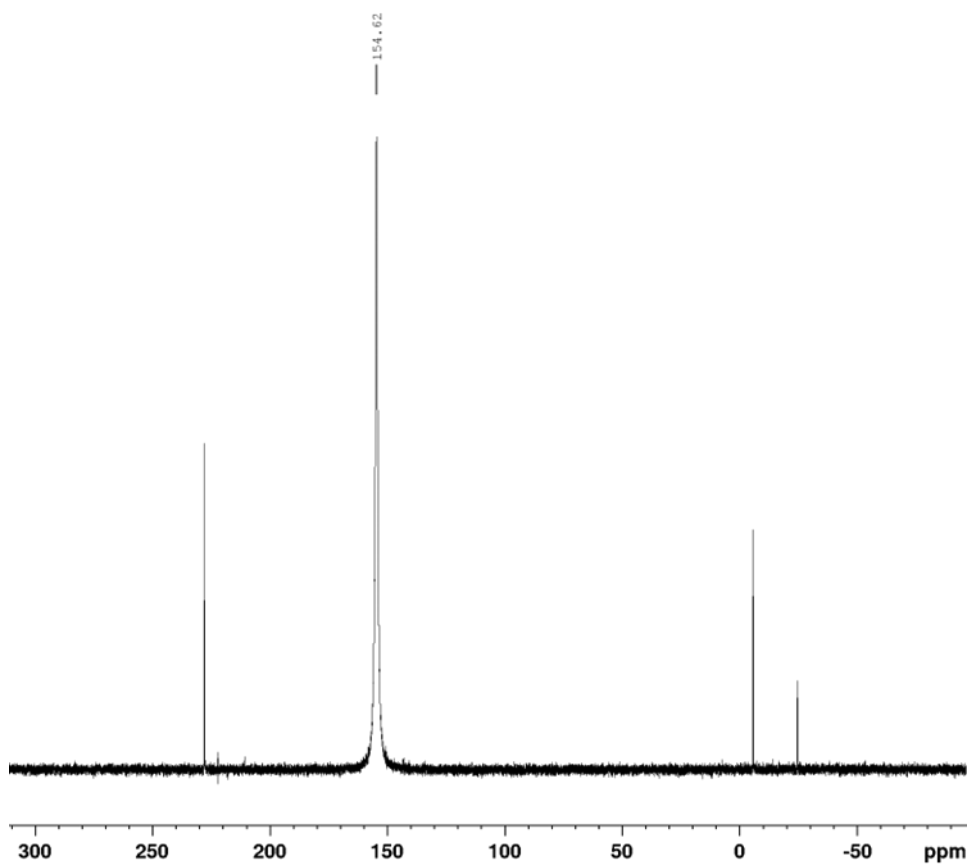


Abbildung A32: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **104fBr** in CDCl_3

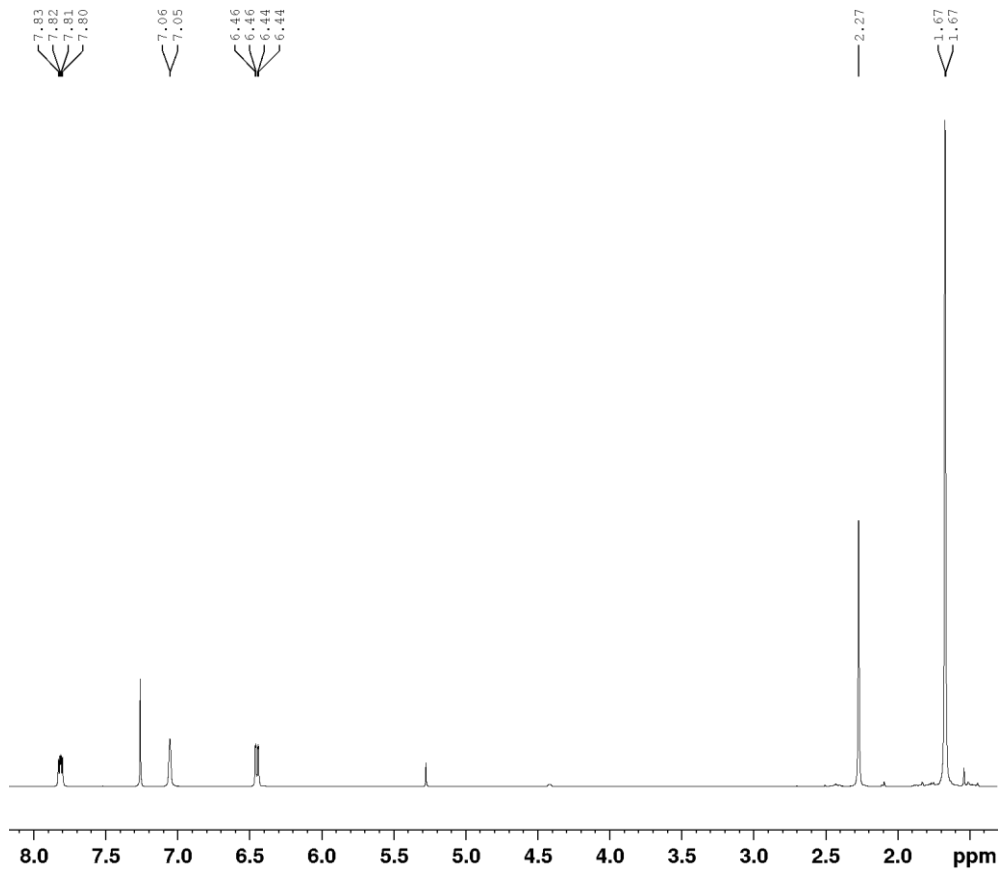


Abbildung A33: ^1H -NMR Spektrum von **104fBr** in CDCl_3

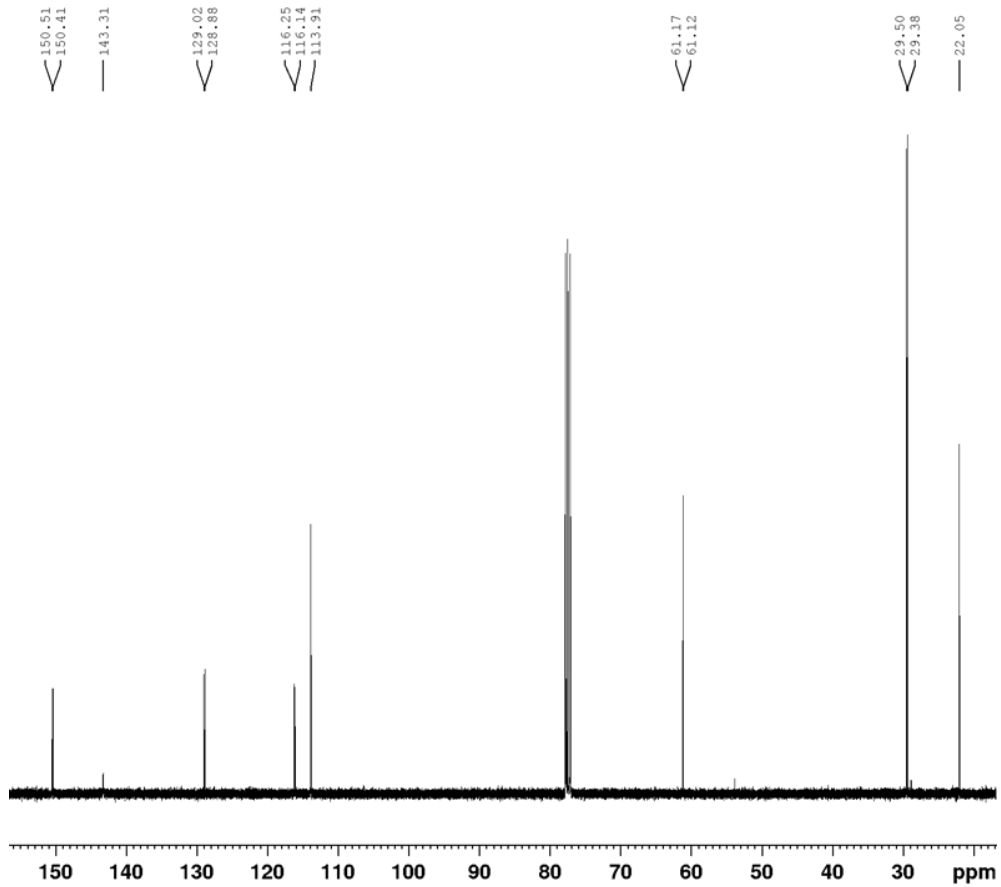


Abbildung A34: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **104fBr** in CDCl_3

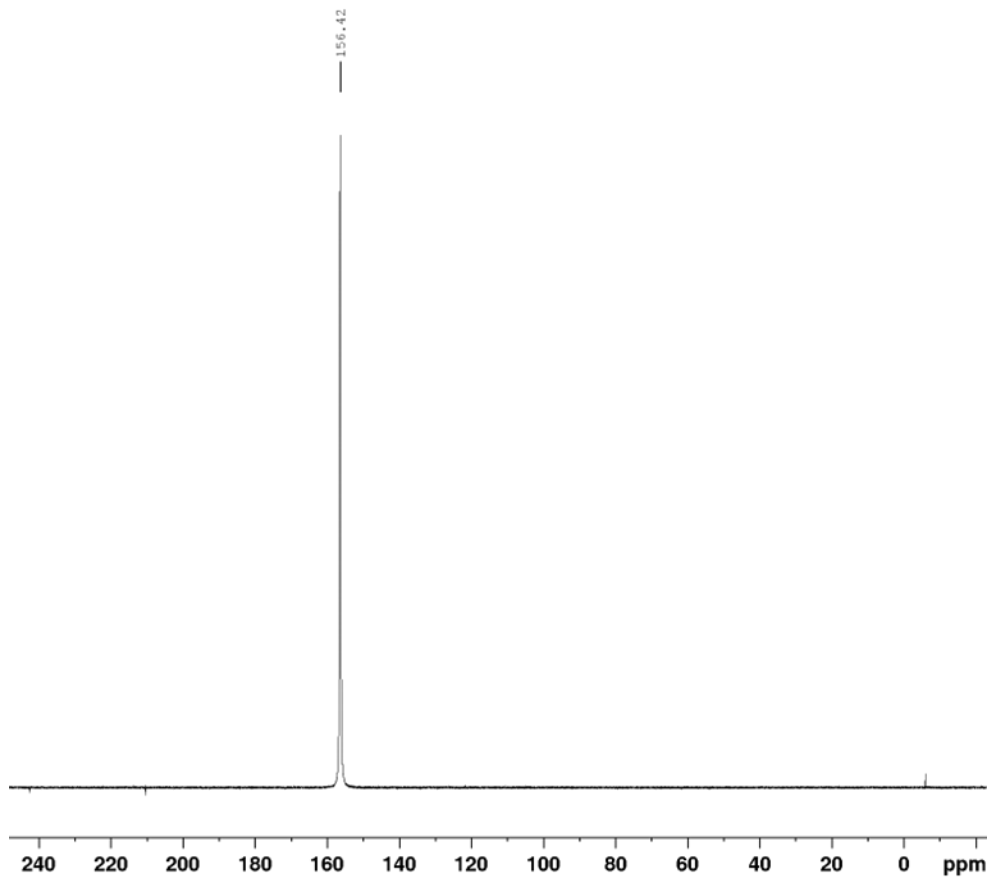


Abbildung A35: ³¹P{¹H}-NMR Spektrum von 104gBr in CDCl₃

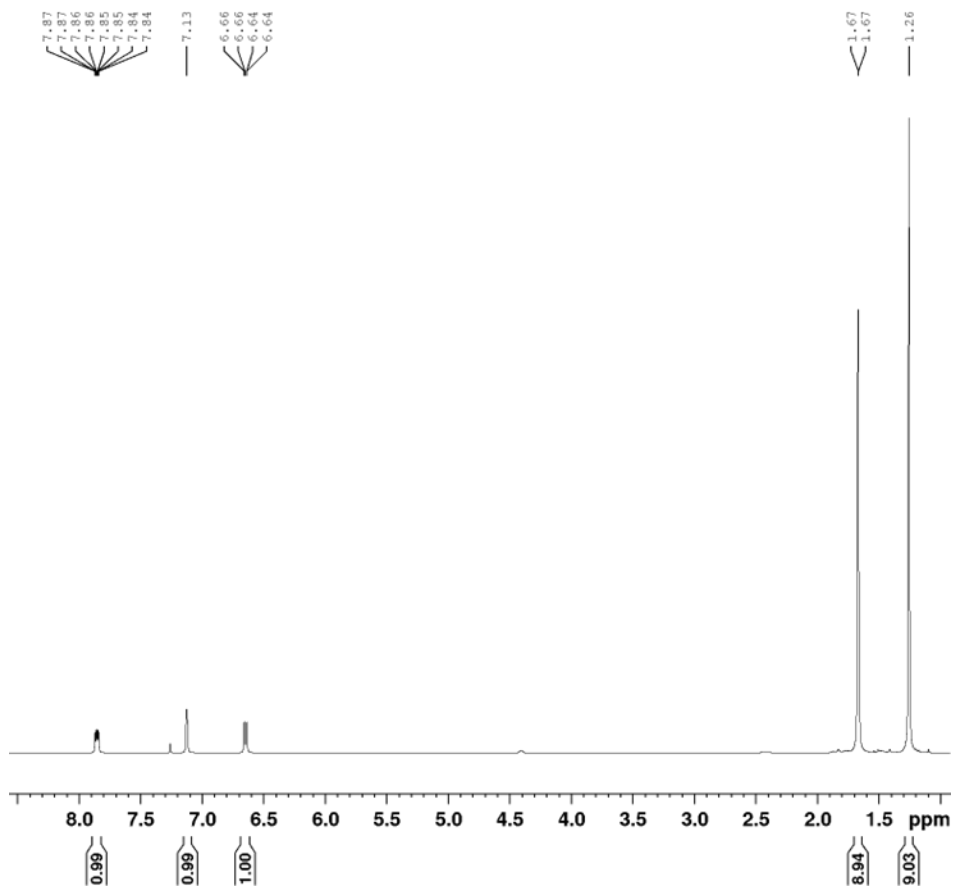


Abbildung A36: ¹H-NMR Spektrum von 104gBr in CDCl₃

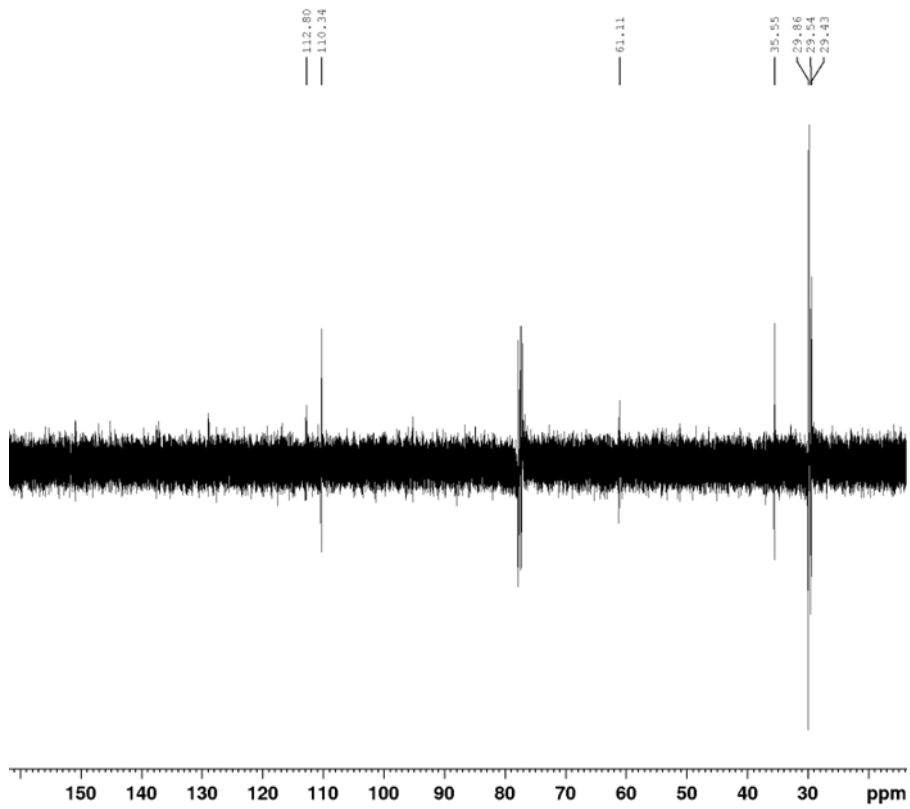


Abbildung A37: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **104gBr** in CDCl_3

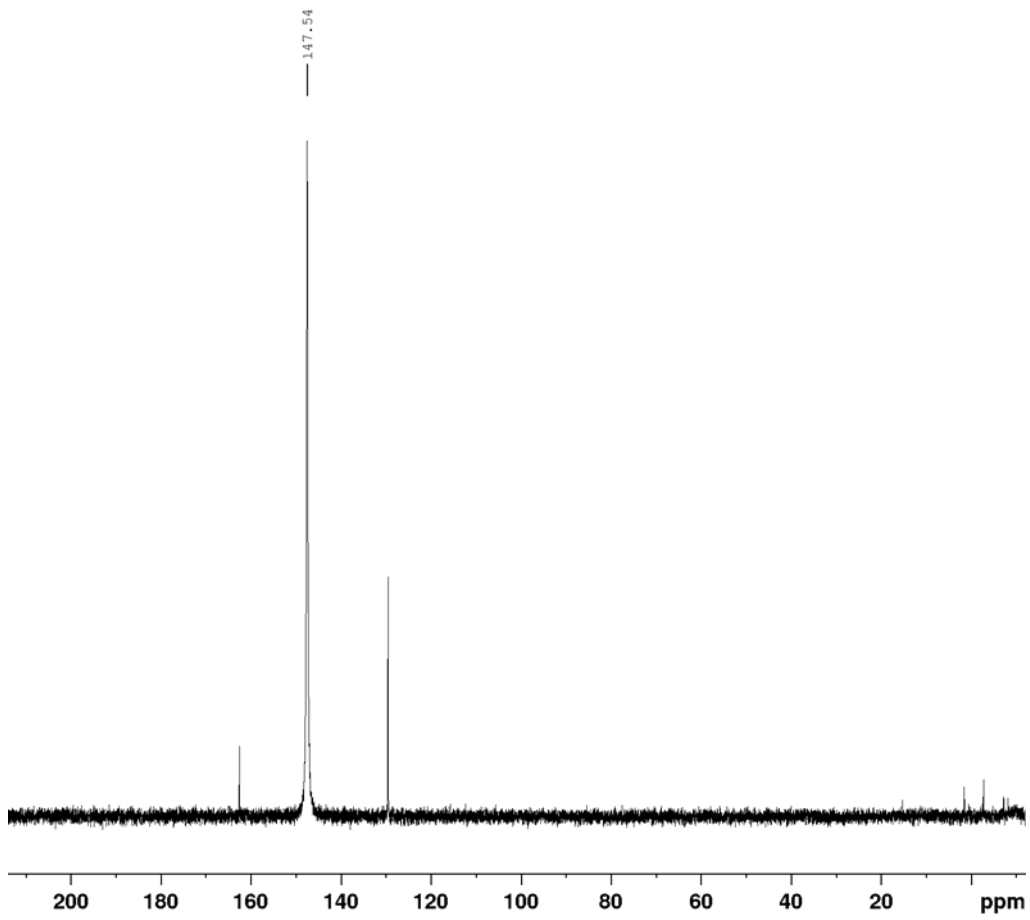


Abbildung A38: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **104cBr** in CDCl_3

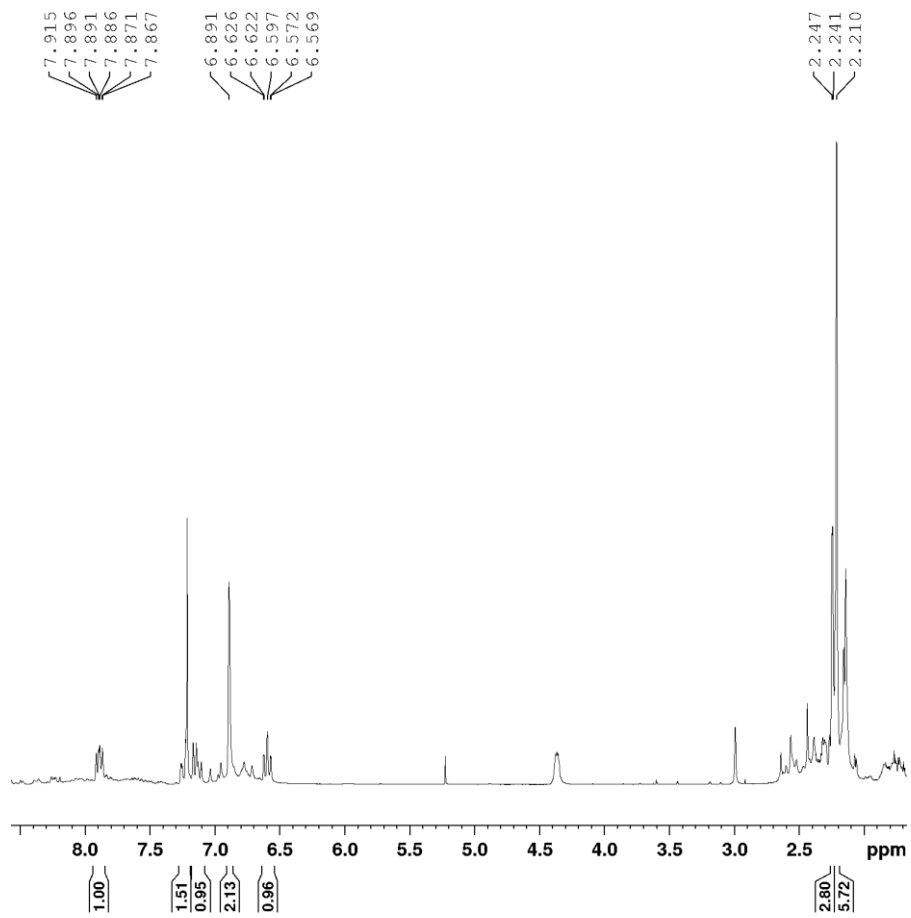


Abbildung A39: ^1H -NMR Spektrum von **104cBr** in CDCl_3

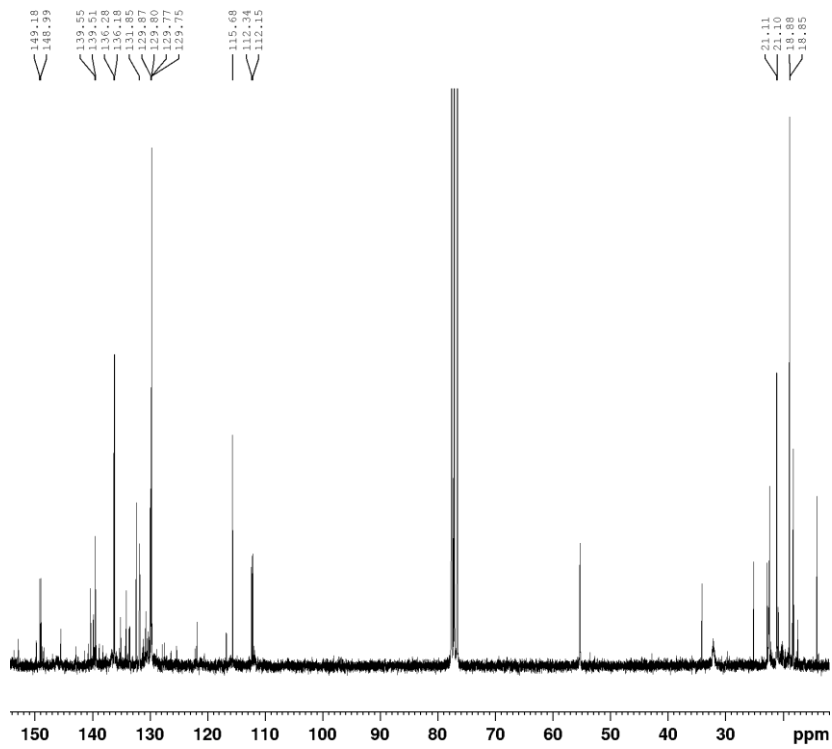


Abbildung A40: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **104cBr** in CDCl_3

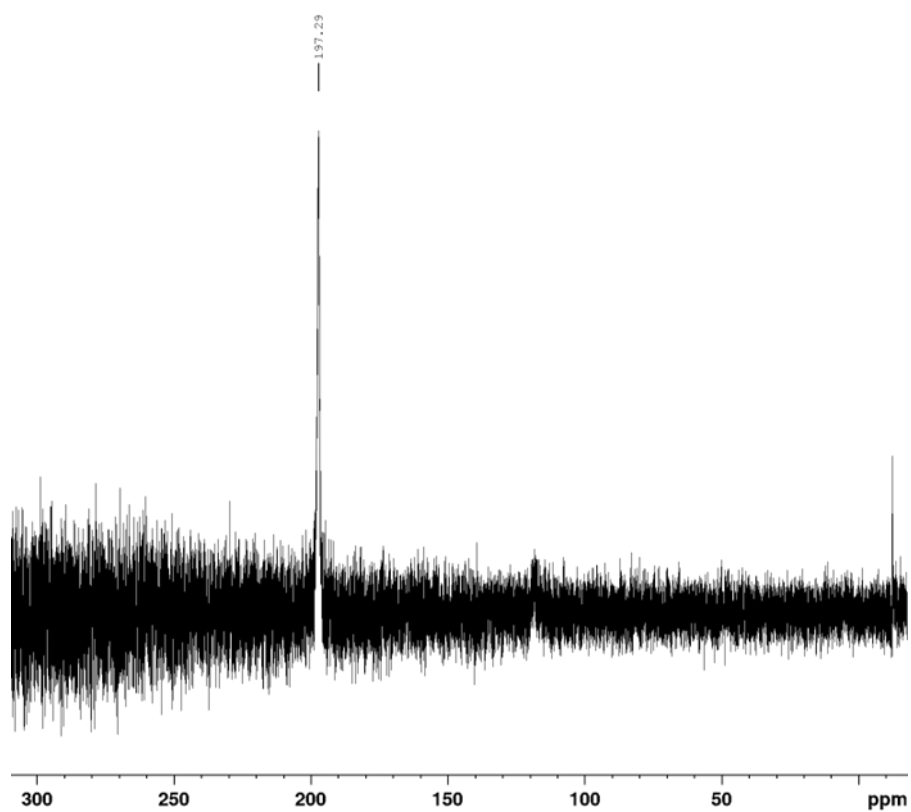


Abbildung A41: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **104gBr** in DCM nach Zugabe von 1 Äquiv. TMSOTf

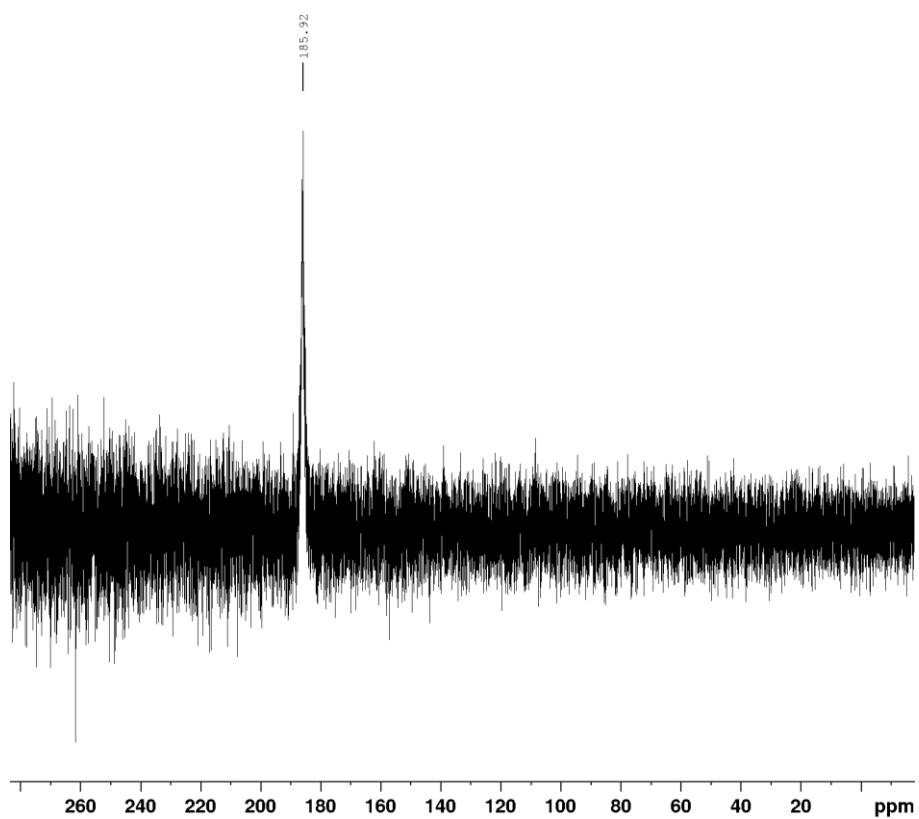


Abbildung A42: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **104eBr** in DCM nach Zugabe von 1 Äquiv. TMSOTf

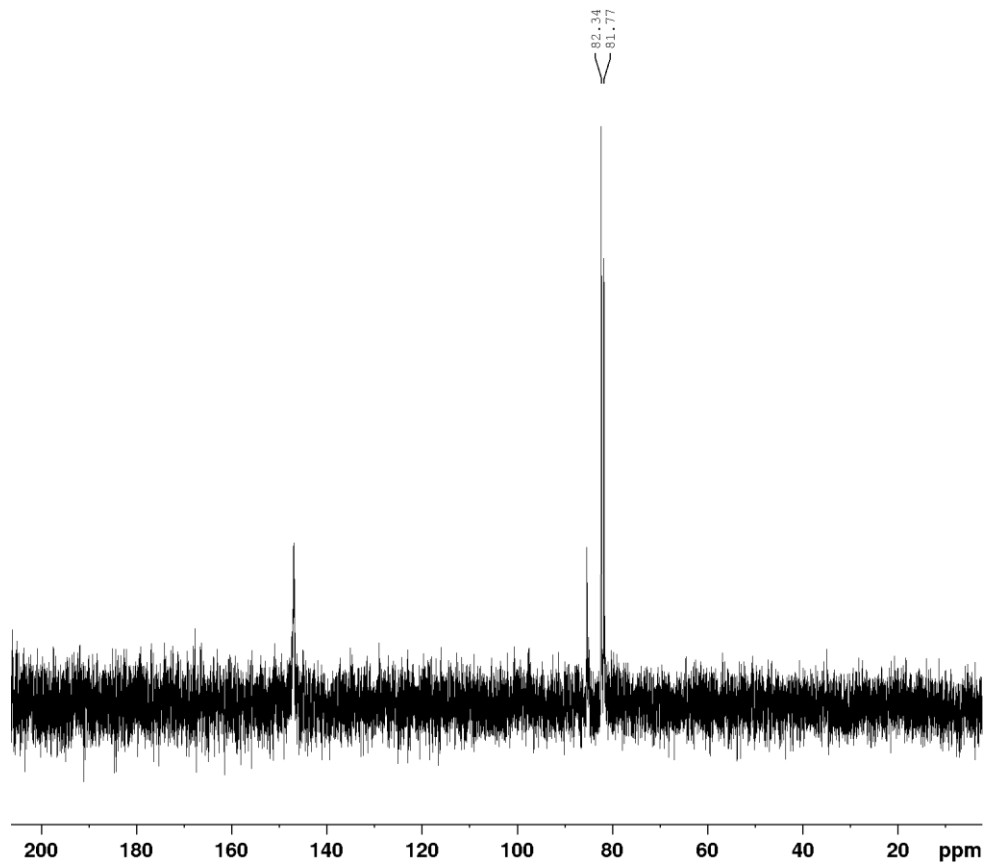


Abbildung A44: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **112b** in THF. Die Reaktionslösung enthält noch **104bBr**

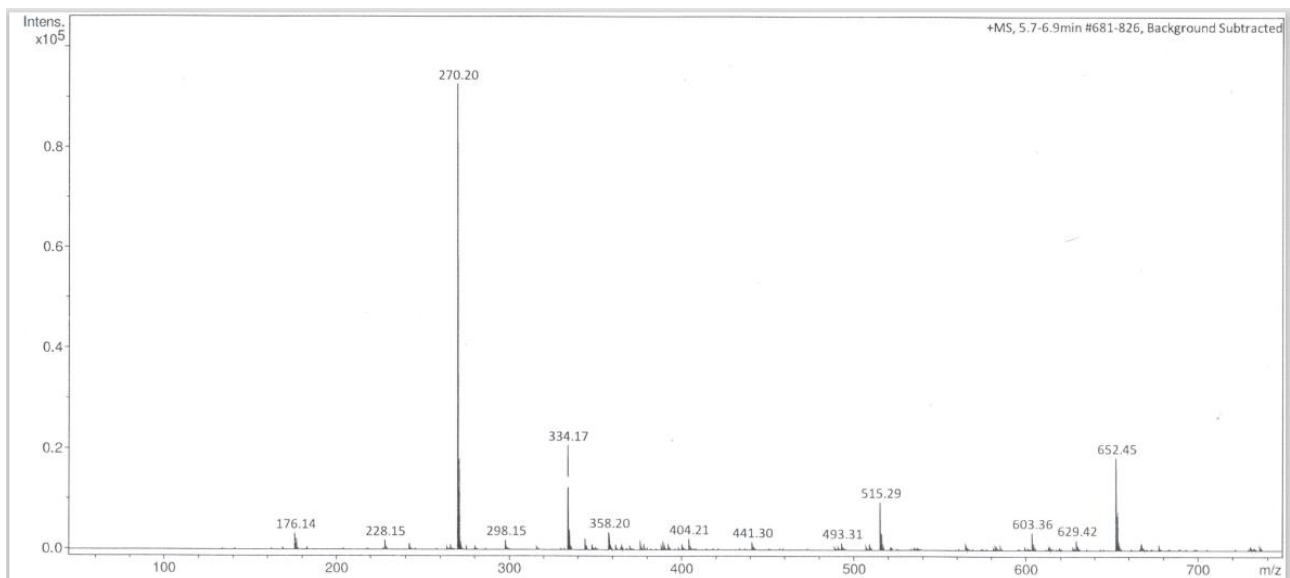


Abbildung A45: MS (ESI) von **112b**

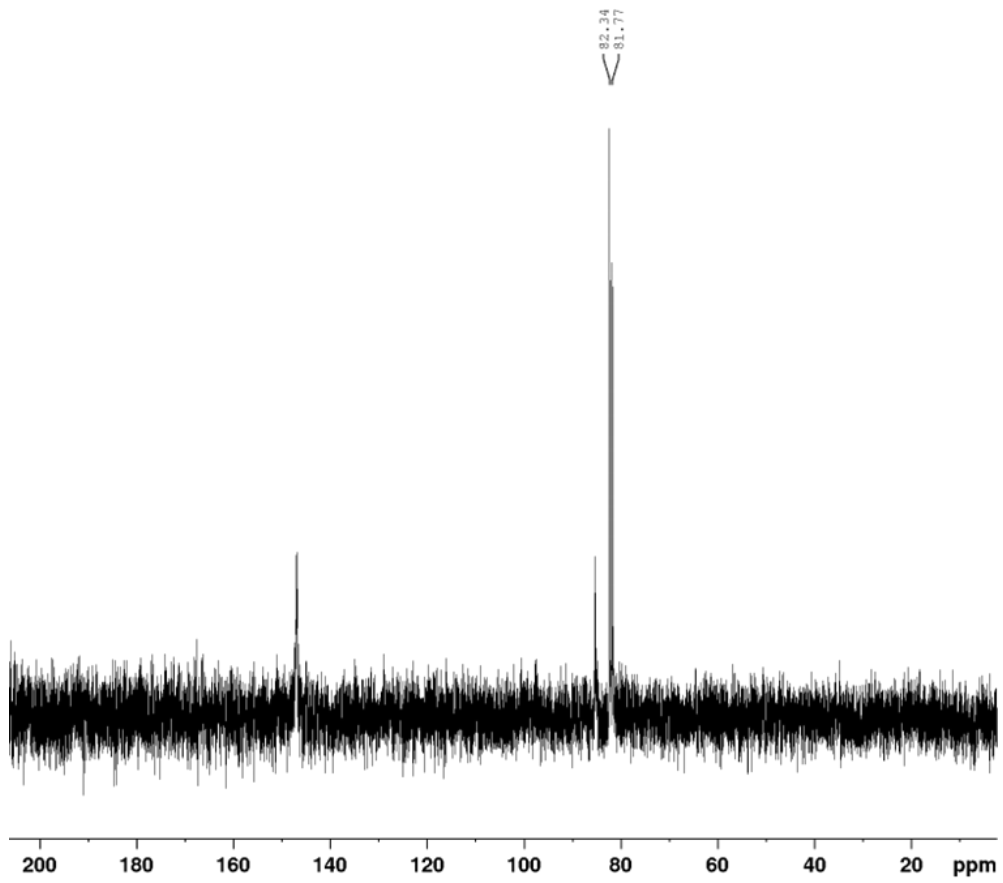


Abbildung A46: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **112f** in THF

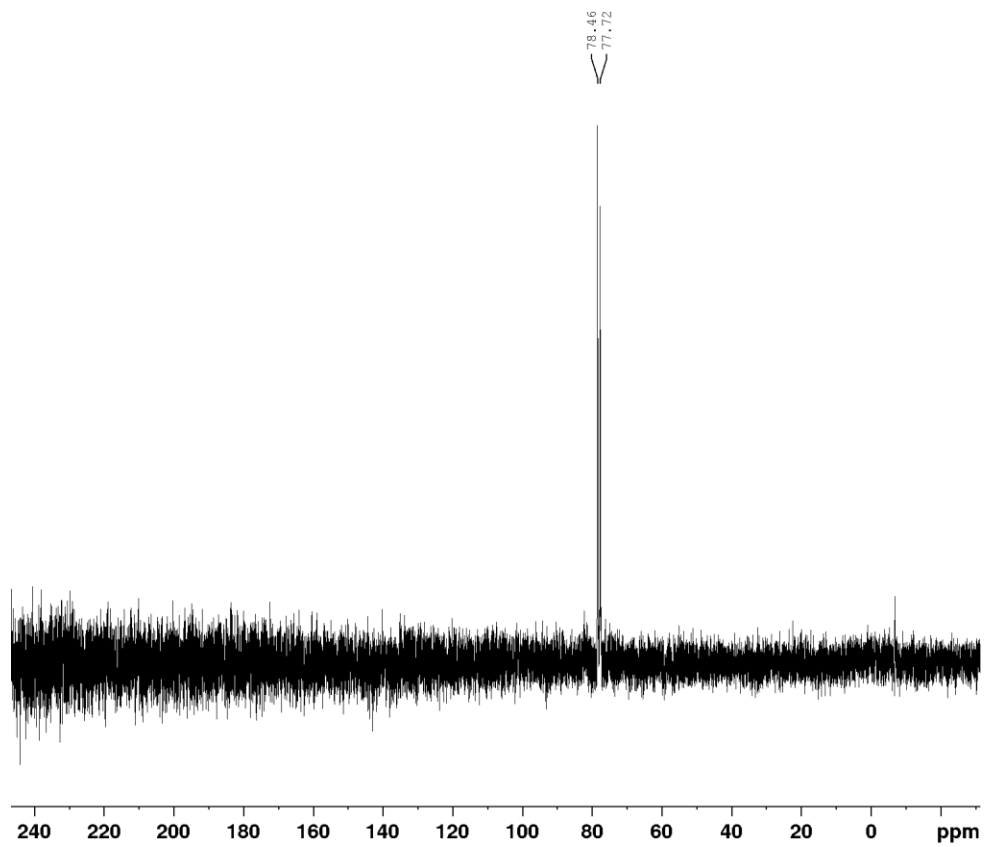


Abbildung A47: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **112e** in THF

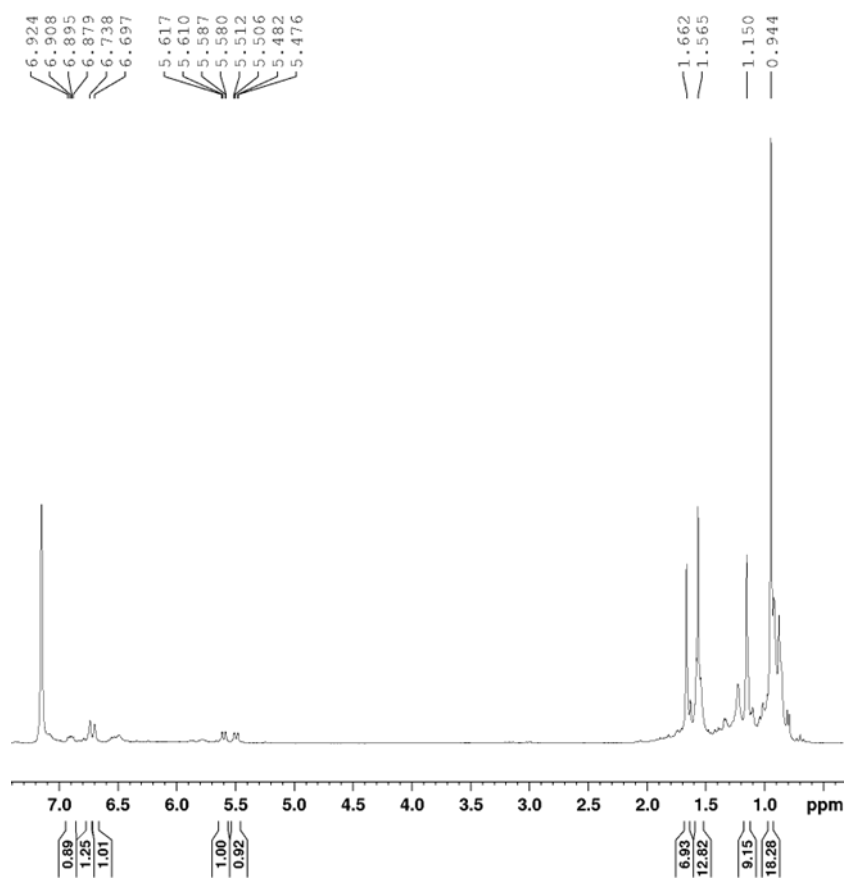


Abbildung A48: ^1H -NMR Spektrum von **112g** in C_6D_6

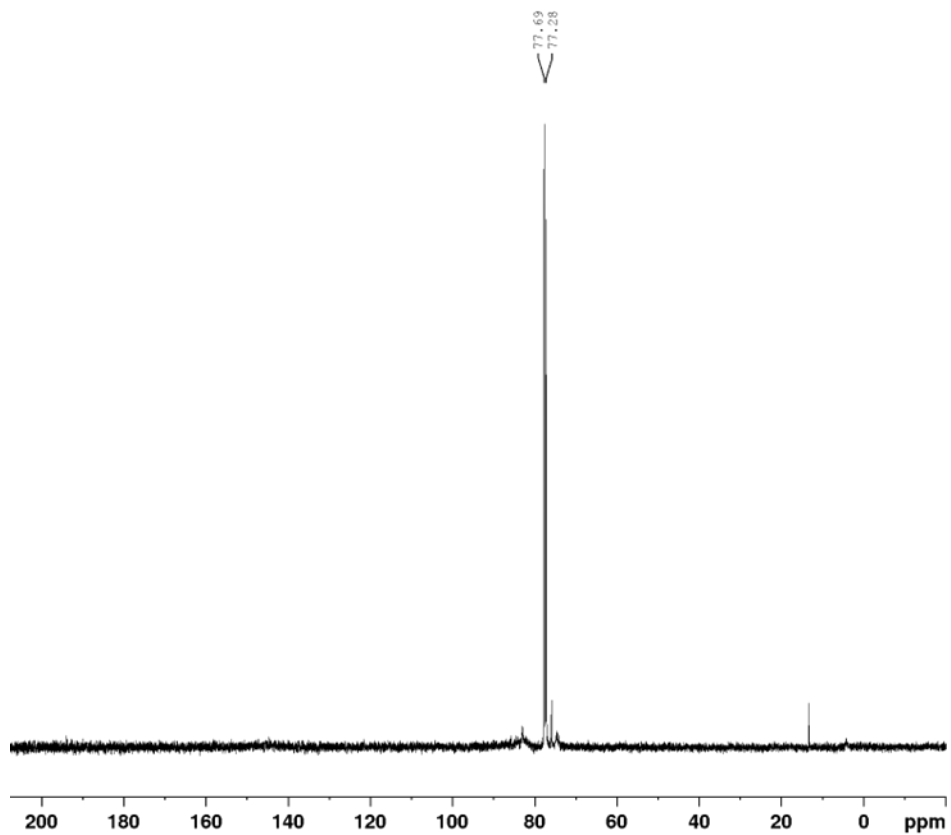


Abbildung A49: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **112g** in C_6D_6

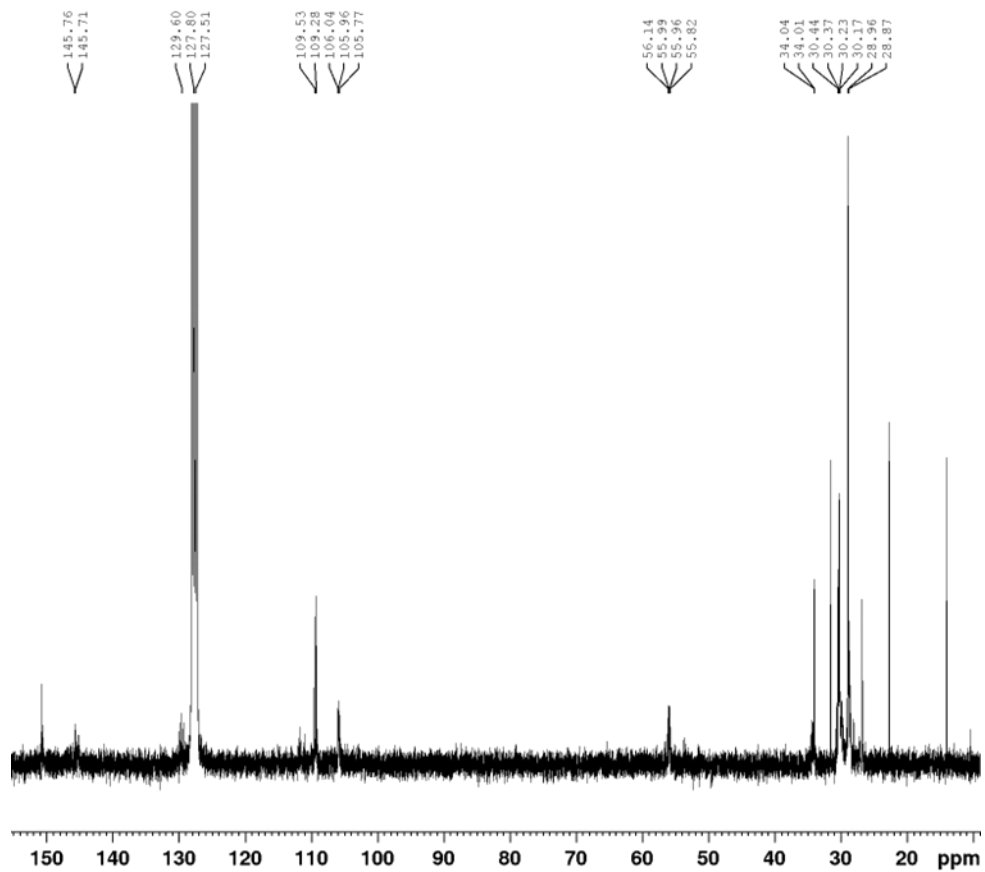


Abbildung A50: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **112g** in C_6D_6

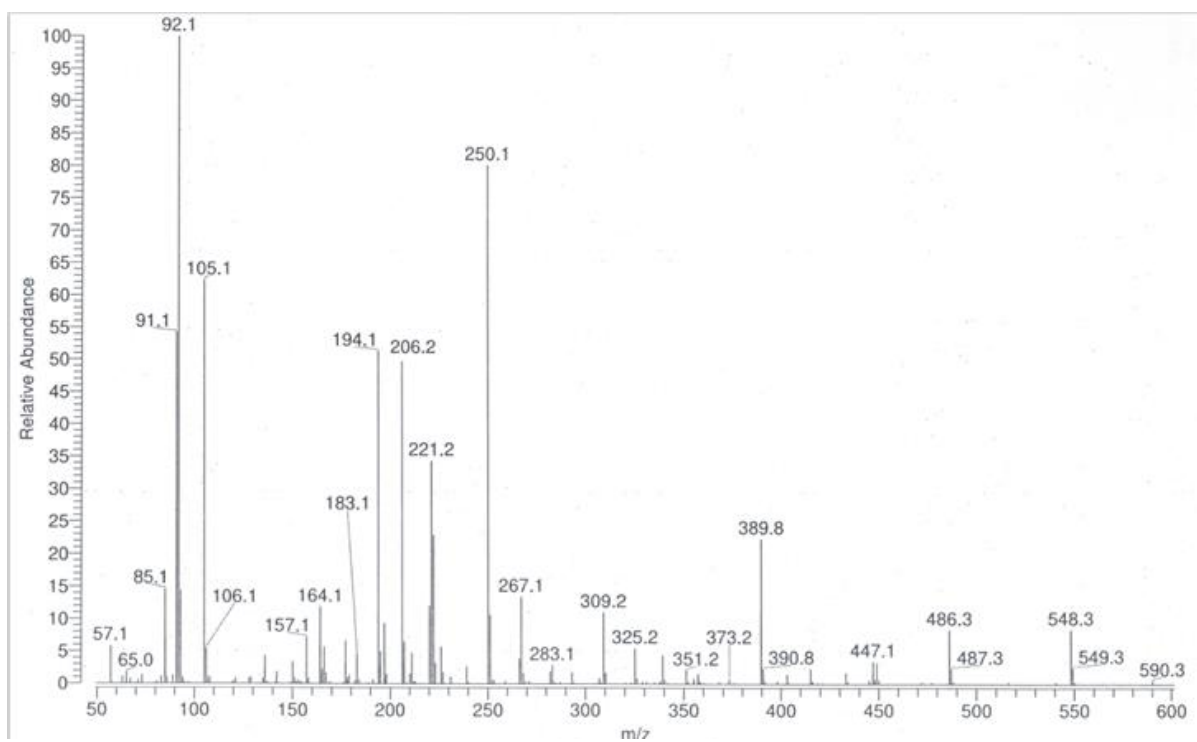


Abbildung A51: MS (ESI) von **112g**

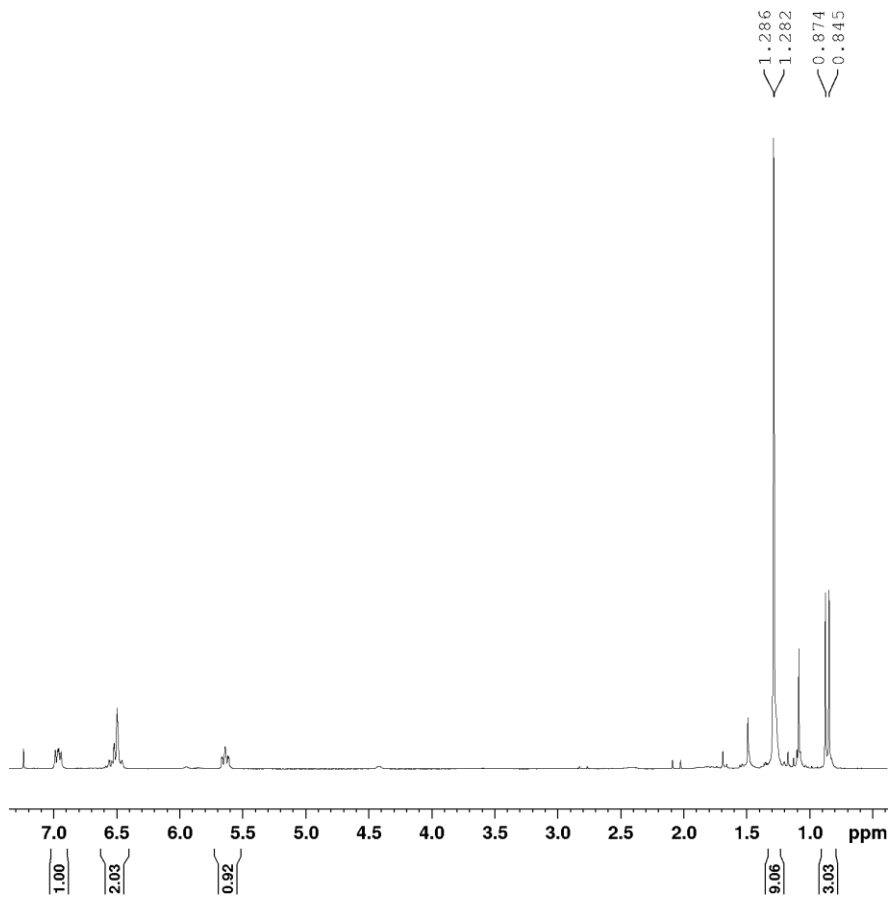


Abbildung A52: ¹H-NMR Spektrum von 104eMe in CDCl₃

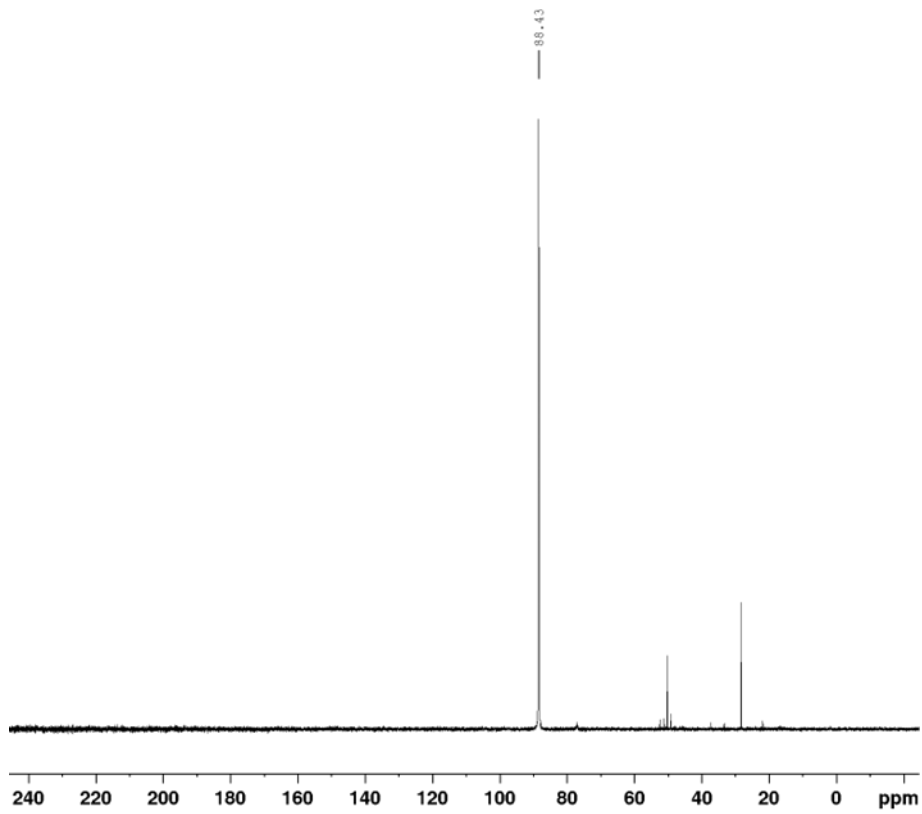


Abbildung A53: ³¹P{¹H}-NMR Spektrum von 104eMe in CDCl₃

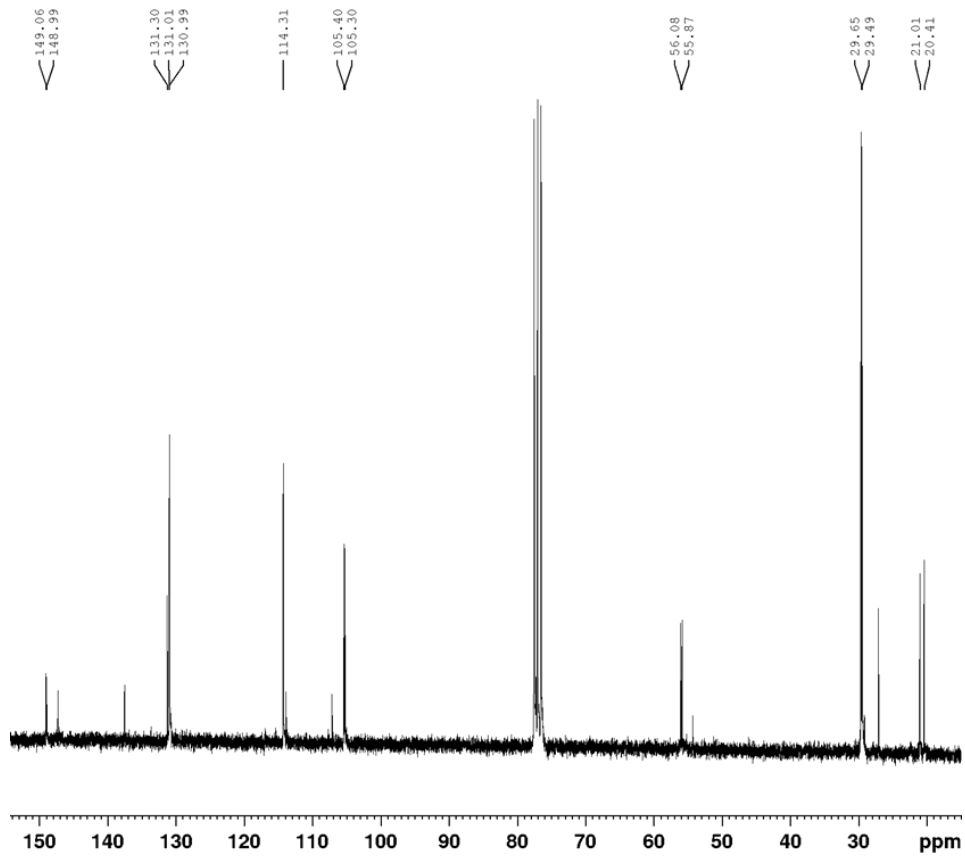


Abbildung A54: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **104eMe** in CDCl_3

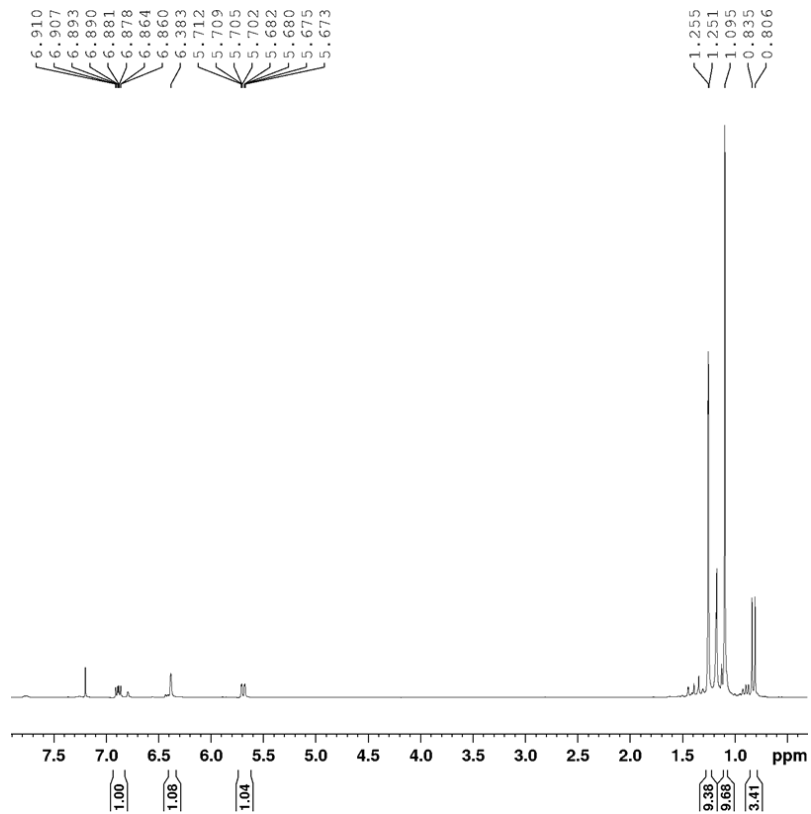


Abbildung A55: ^1H -NMR Spektrum von **104gMe** in CDCl_3

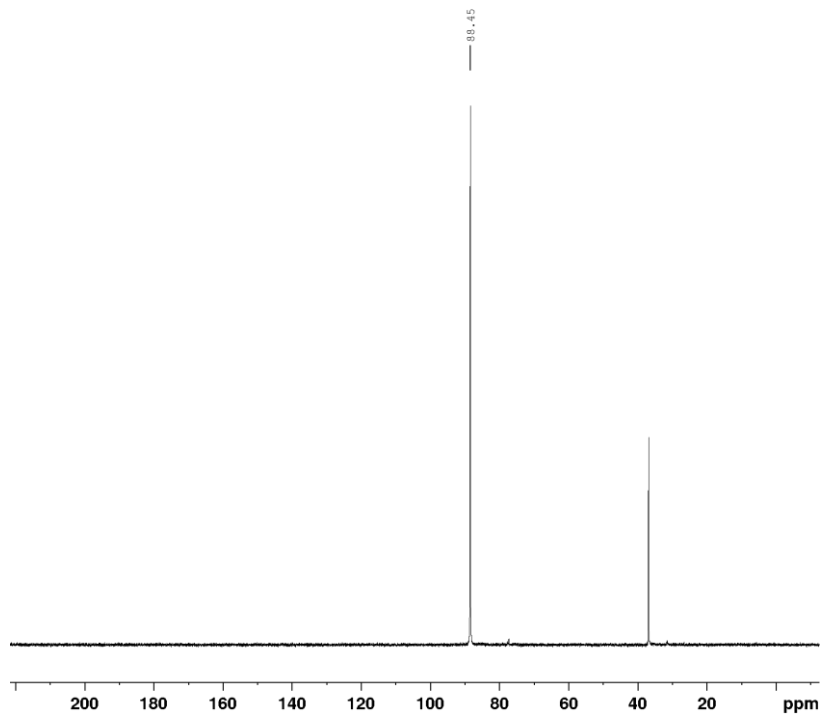


Abbildung A56: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **104gMe** in CDCl_3

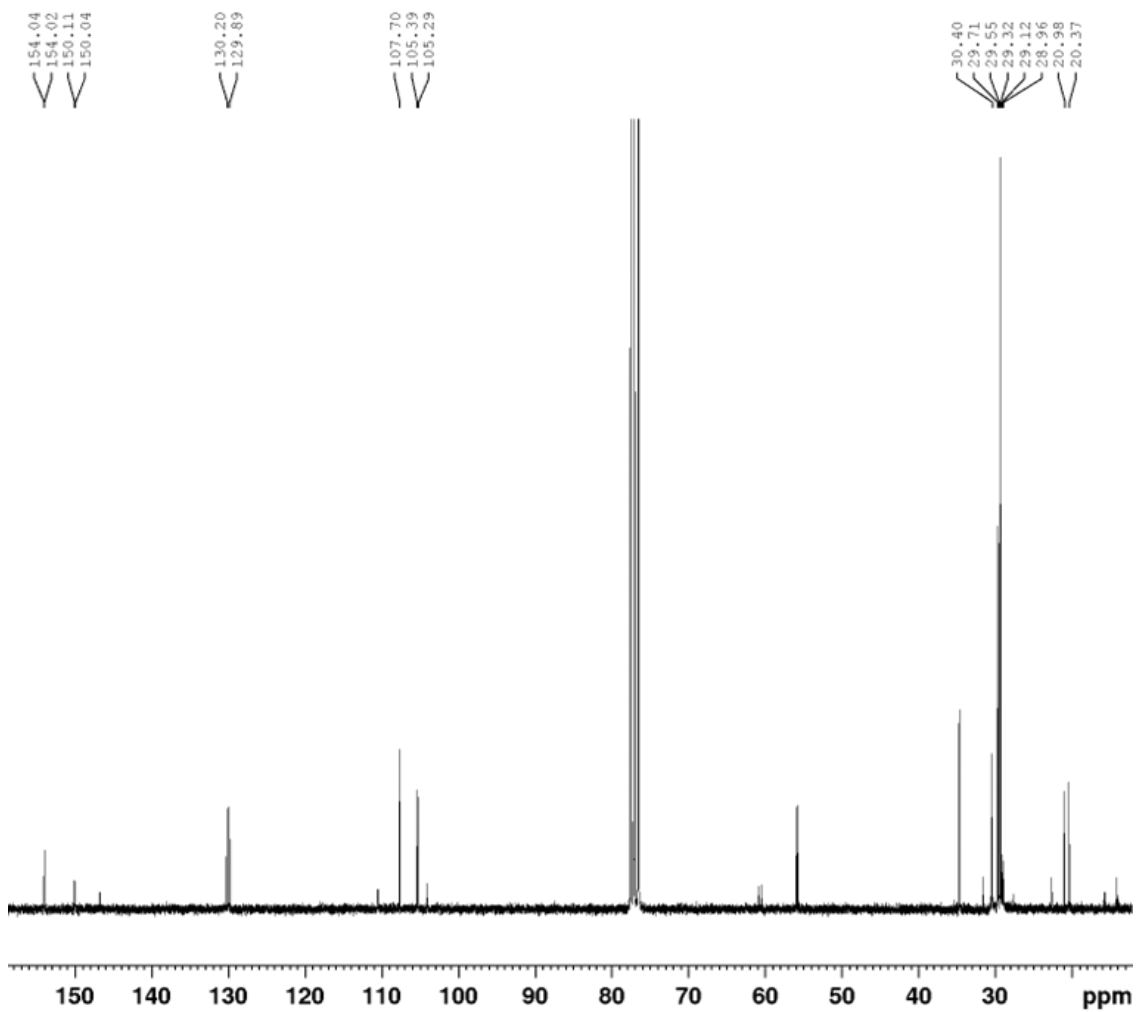


Abbildung A57: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **104gMe** in CDCl_3

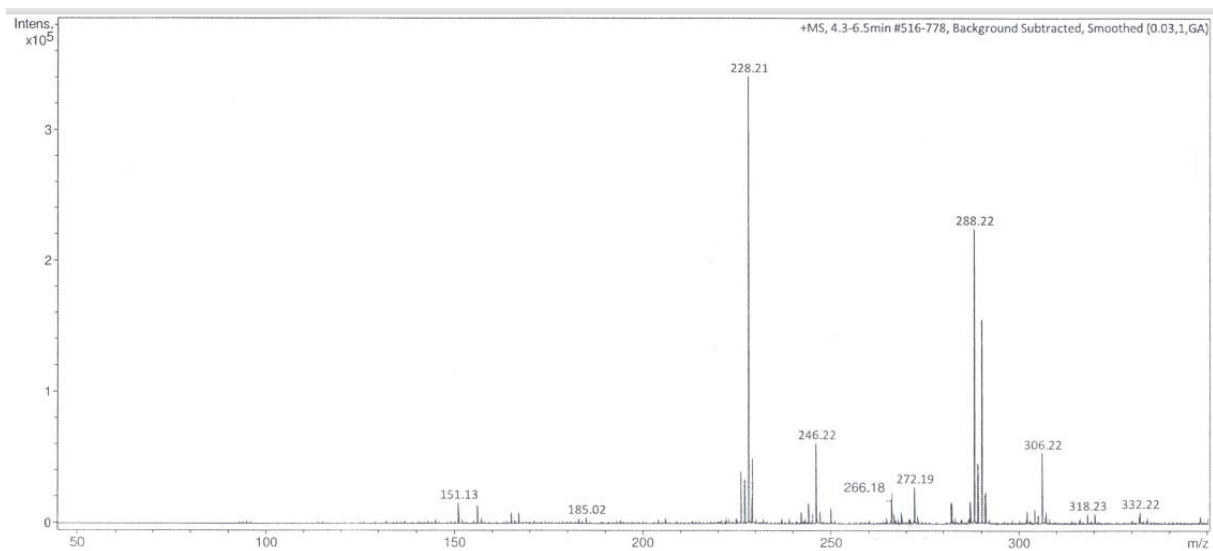


Abbildung A58: MS (ESI) von 104gMe

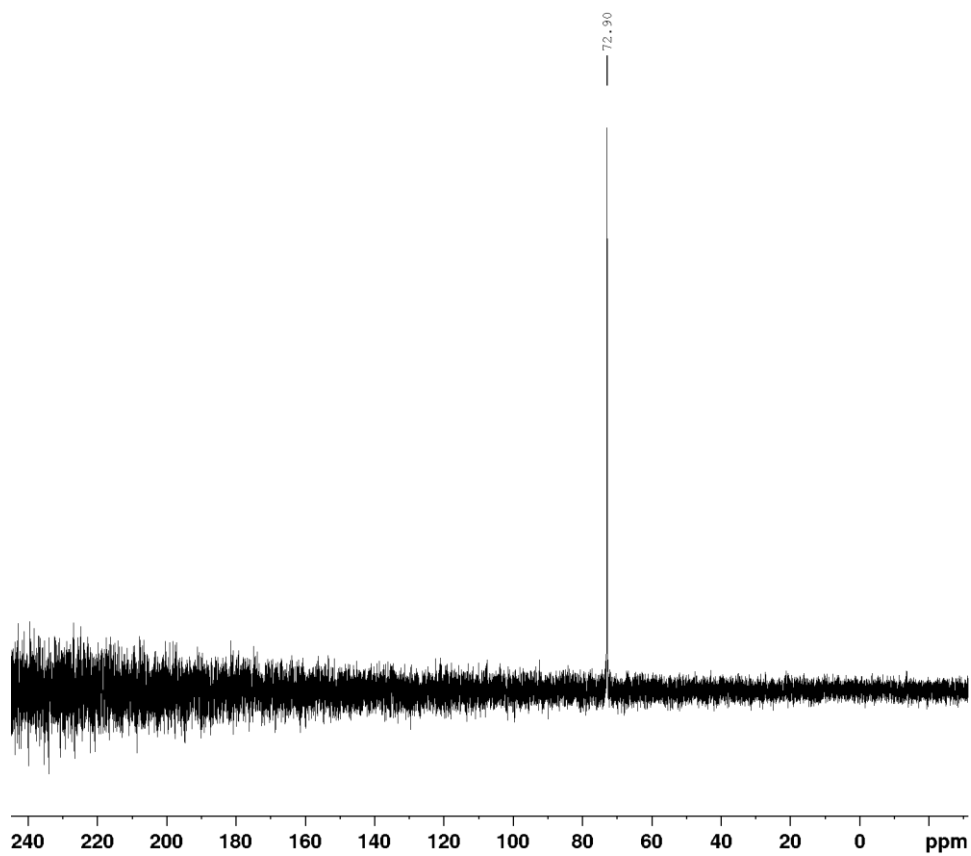


Abbildung A59: ³¹P{¹H}-NMR Spektrum von 104ePh in THF

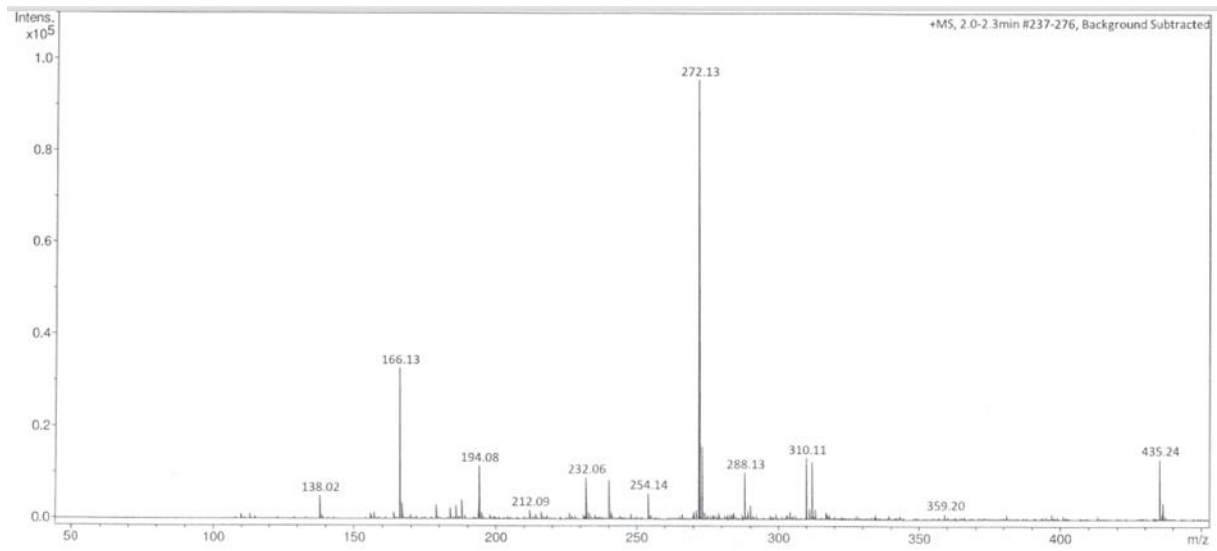


Abbildung A60: MS (ESI) 104ePh

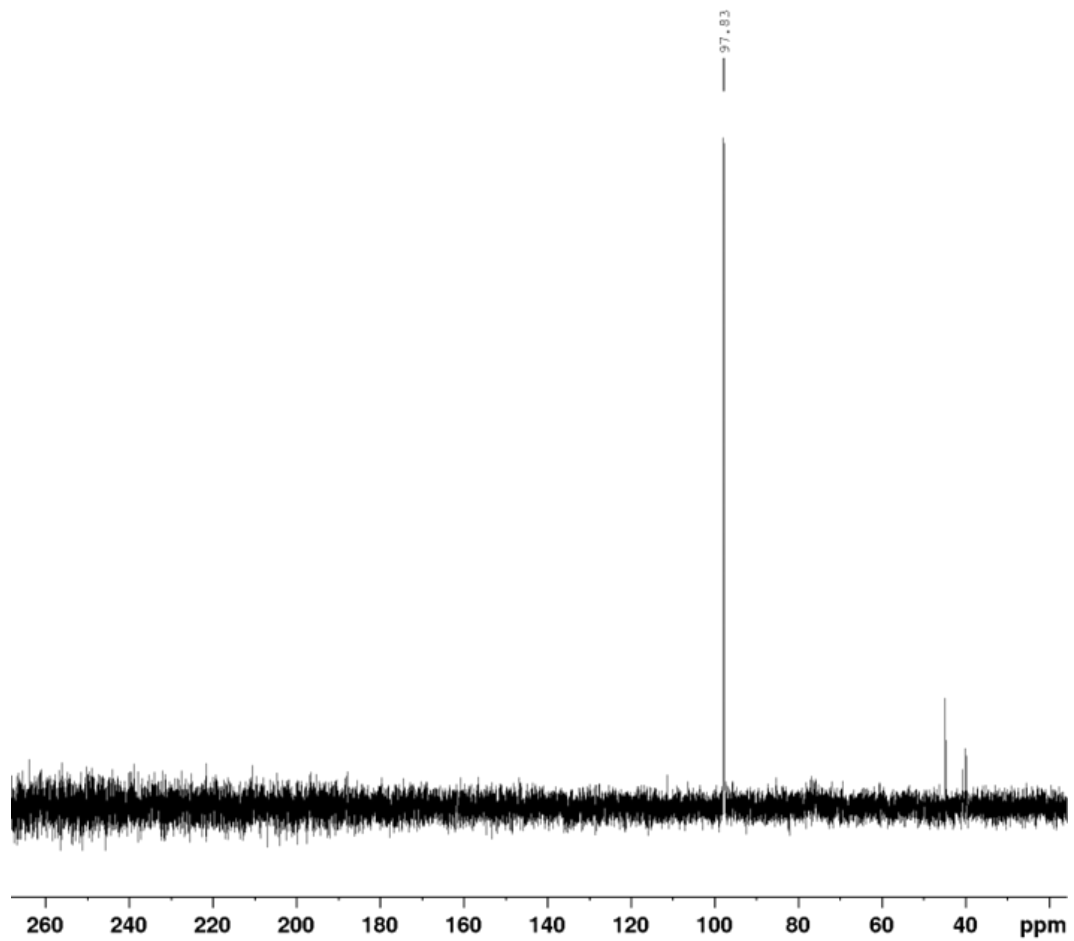


Abbildung A61: ³¹P{¹H}-NMR Spektrum von 104gtBu in THF

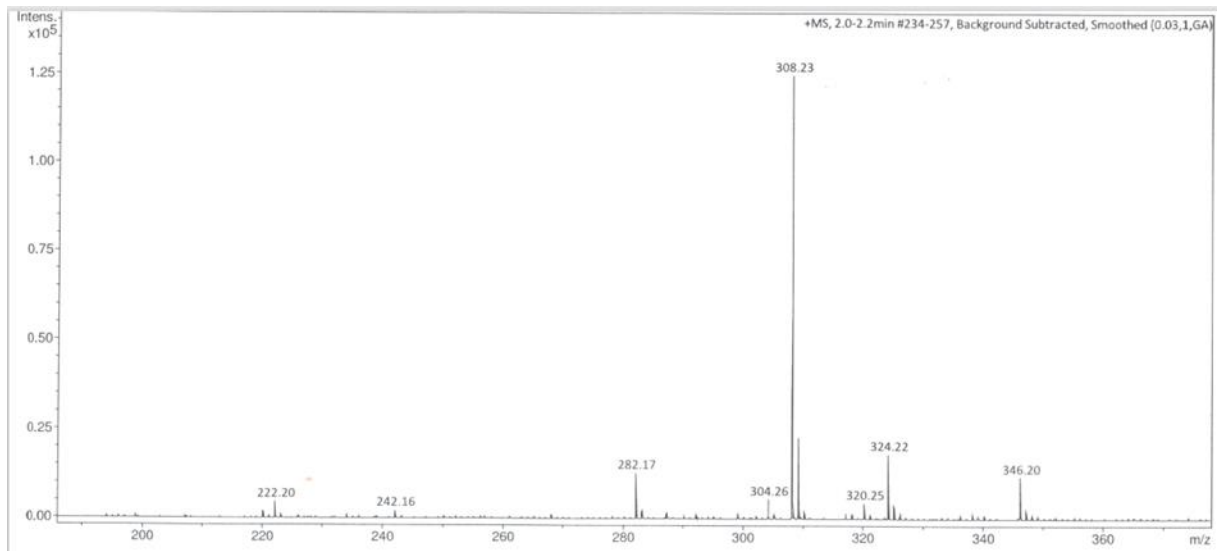


Abbildung A62: MS (ESI) von 104gtBu

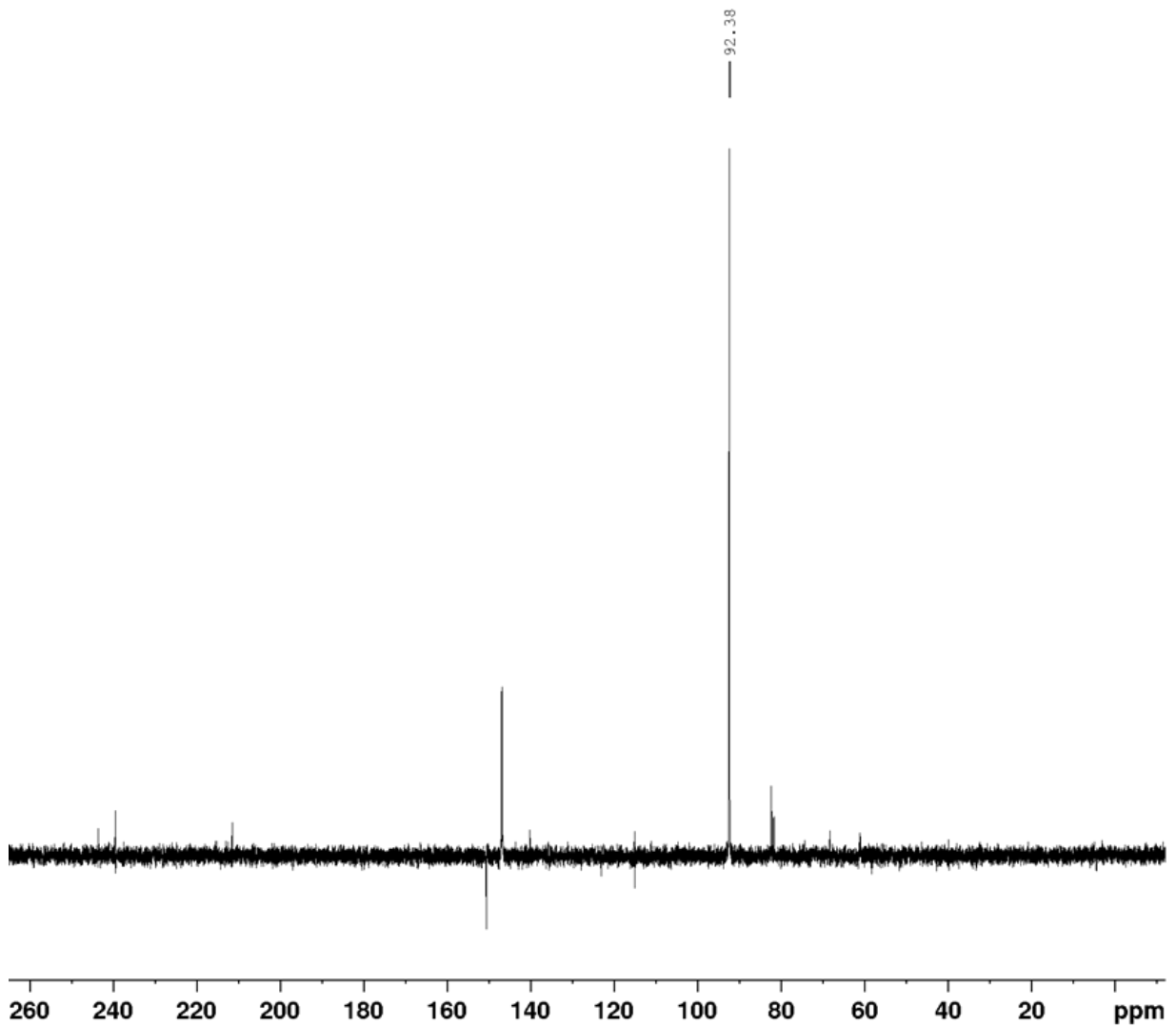


Abbildung A63: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von 104gMe in THF

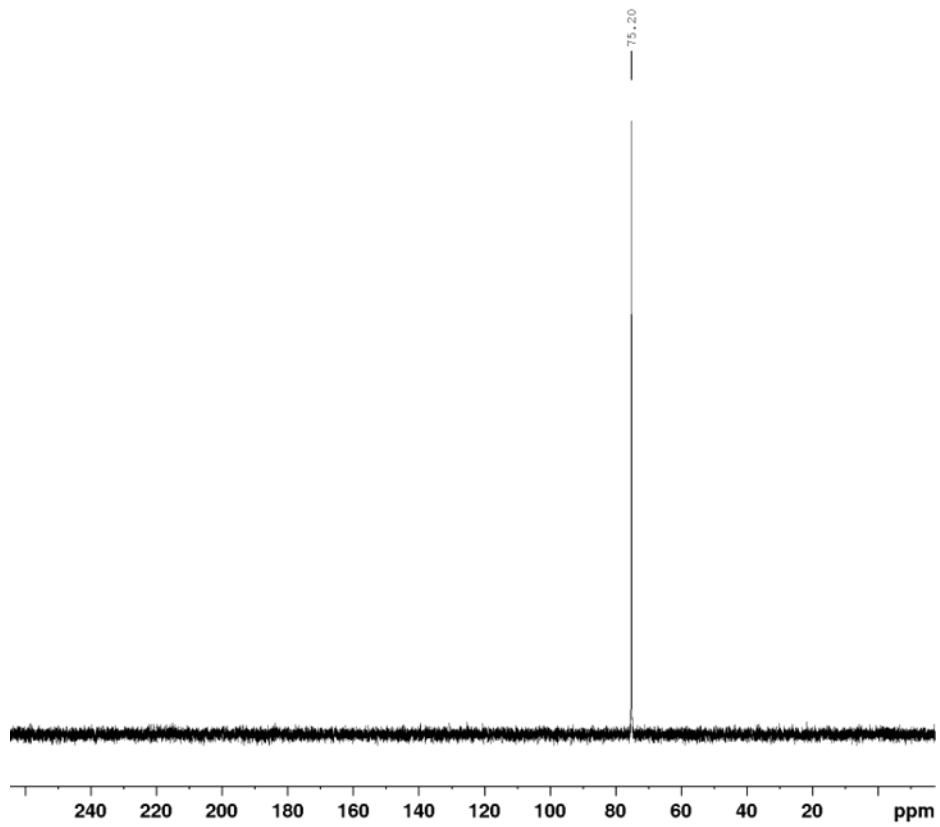


Abbildung A64: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **104hPh** in THF

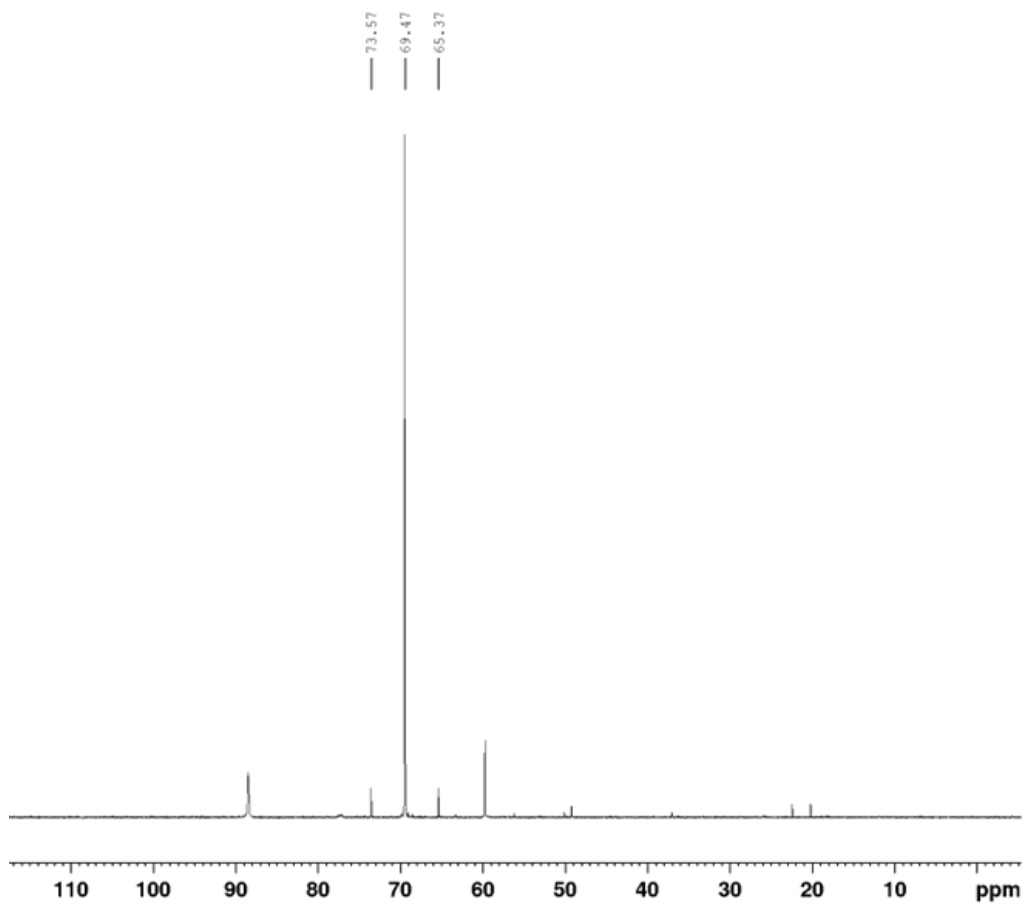


Abbildung A65: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von seleniertem **104eMe** in DCM

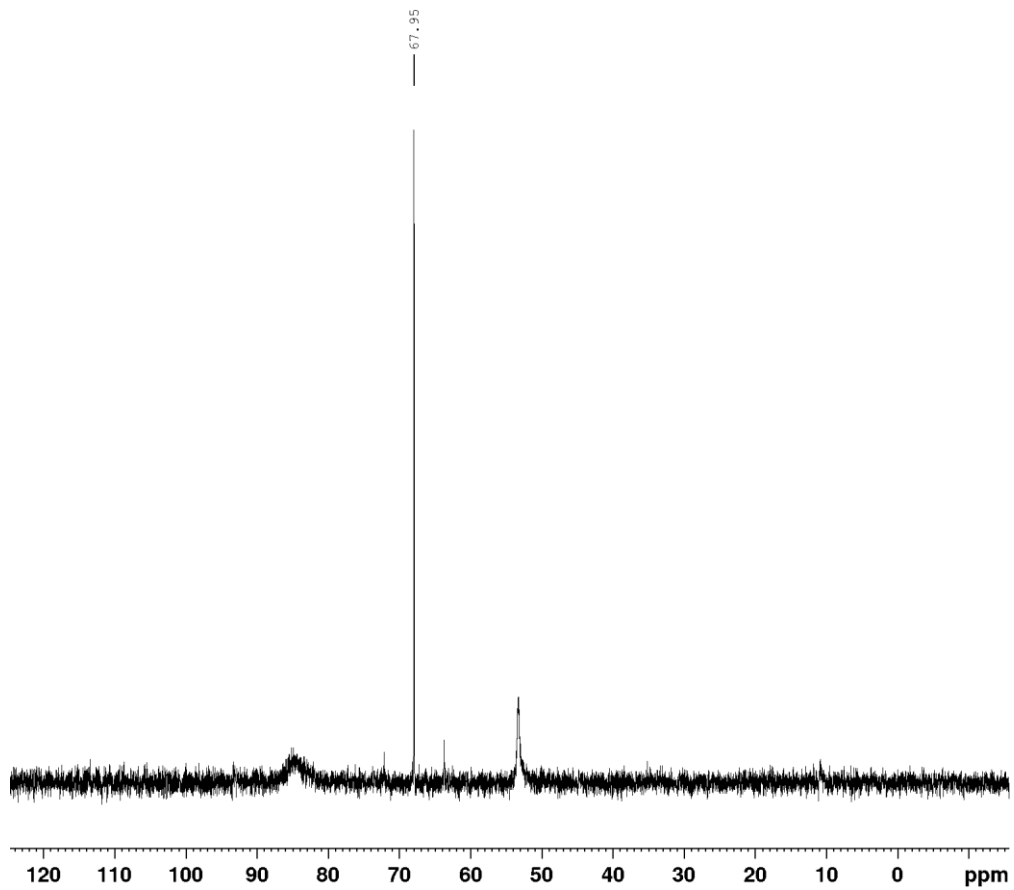


Abbildung A66: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von seleniertem **104ePh** in DCM

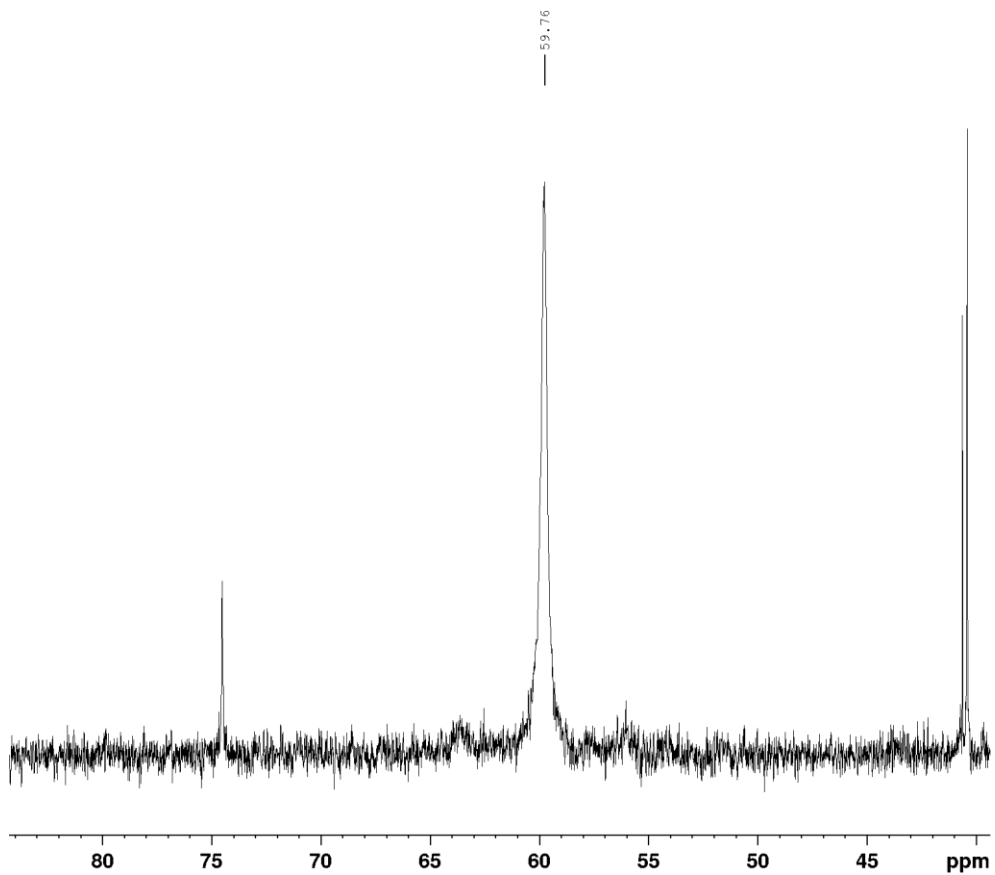


Abbildung A67: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von seleniertem **104hPh** in DCM

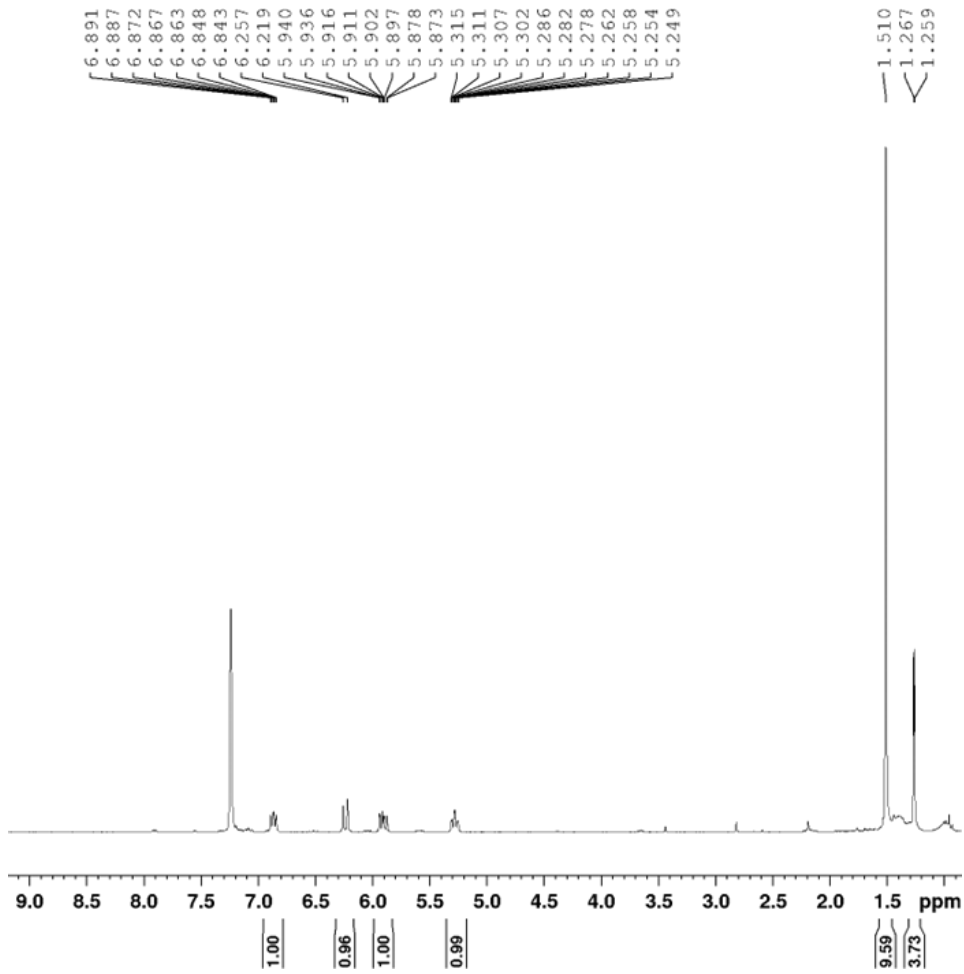


Abbildung A68: ^1H -NMR Spektrum von **144mono** in C_6D_6

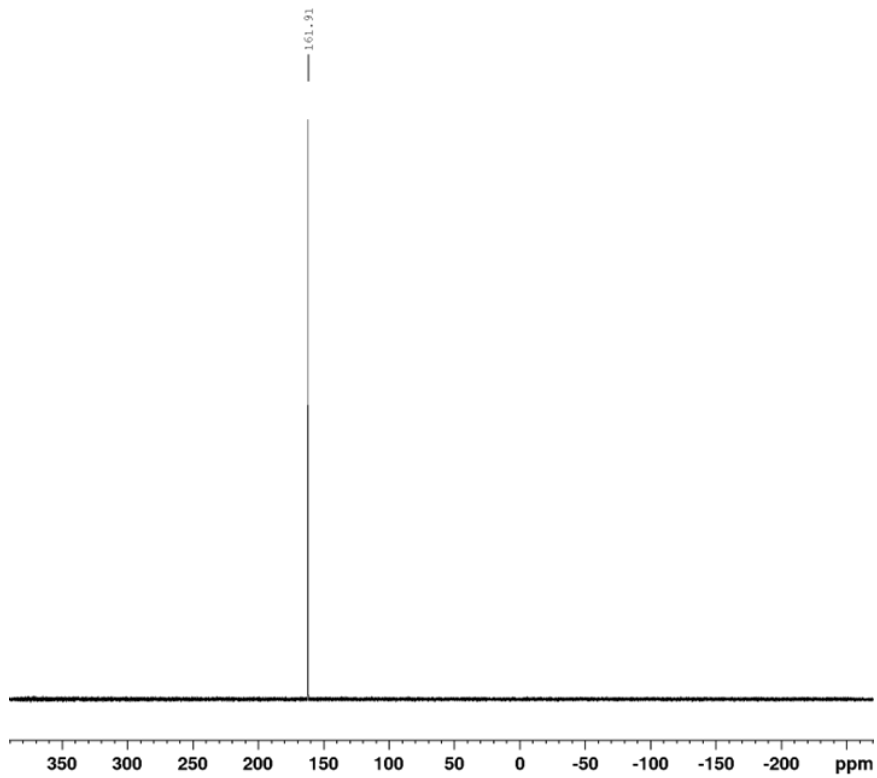


Abbildung A69: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **144mono** in C_6D_6

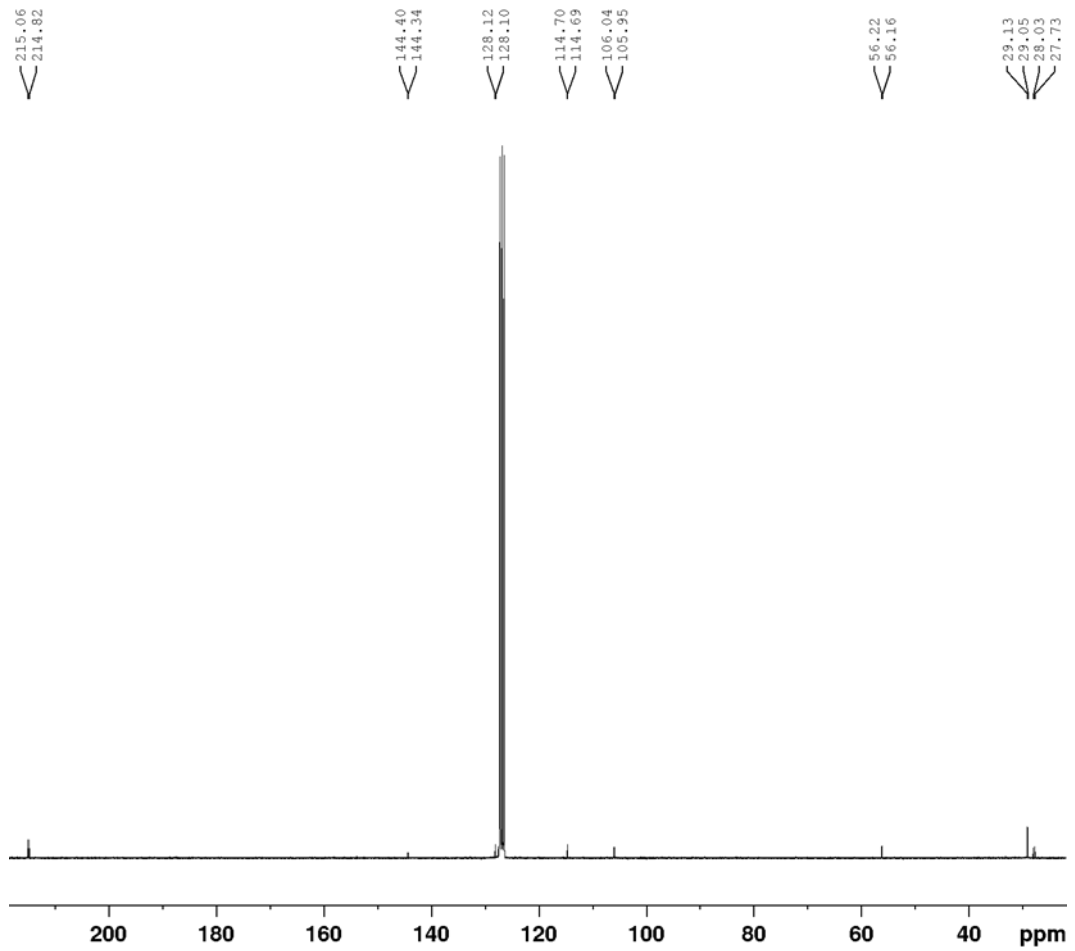


Abbildung A70: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **144mono** in C_6D_6

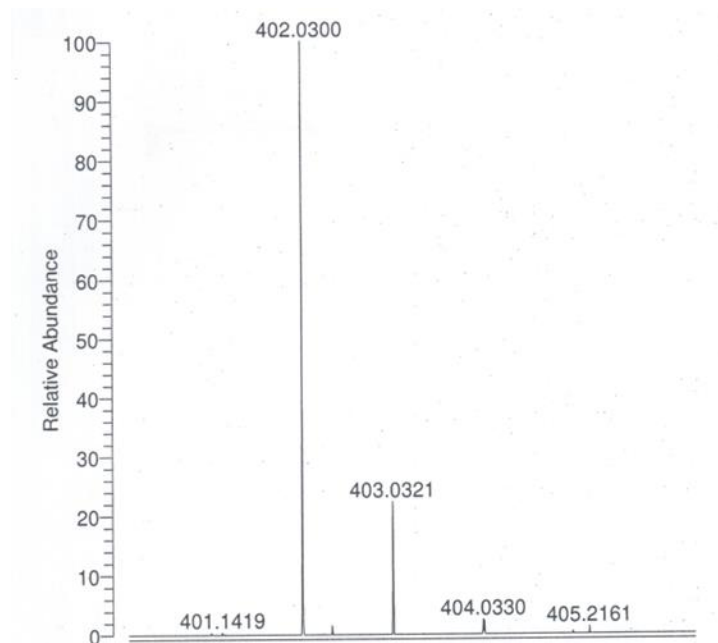


Abbildung A71: MS (ESI) von **144mono**

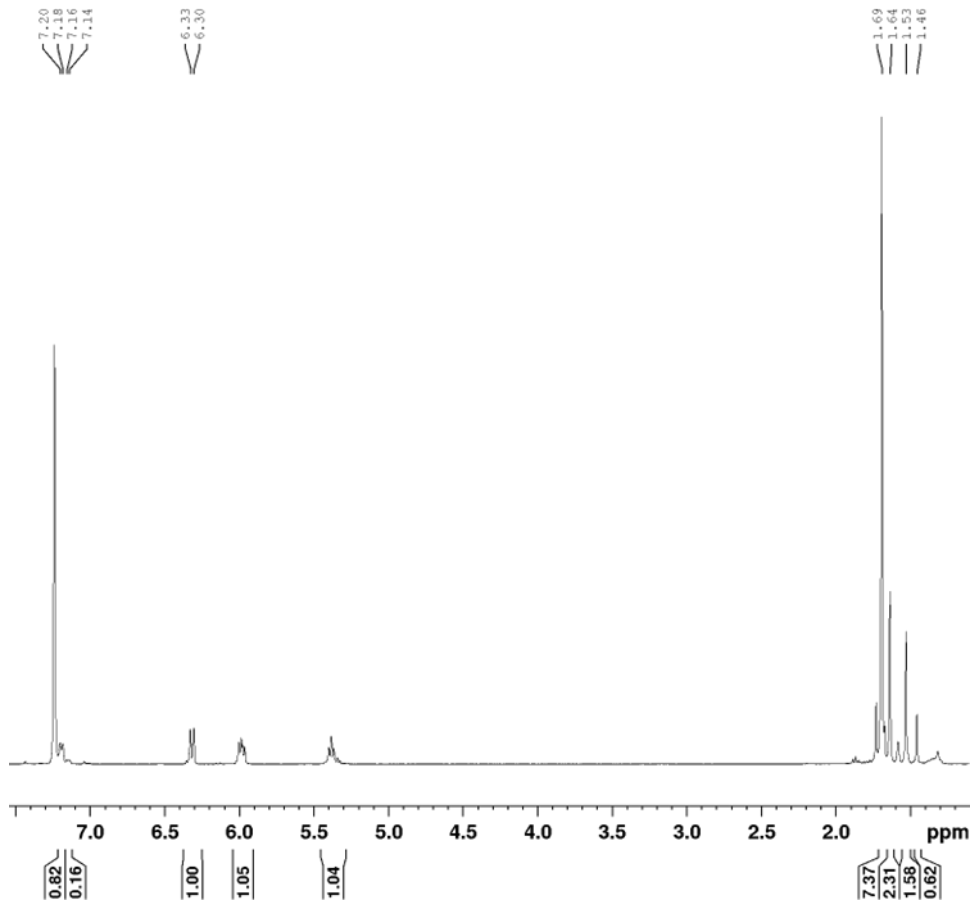


Abbildung A72: ^1H -NMR Spektrum von **144bis** in C_6D_6 (auf Summe beider Diastereomere normiert)

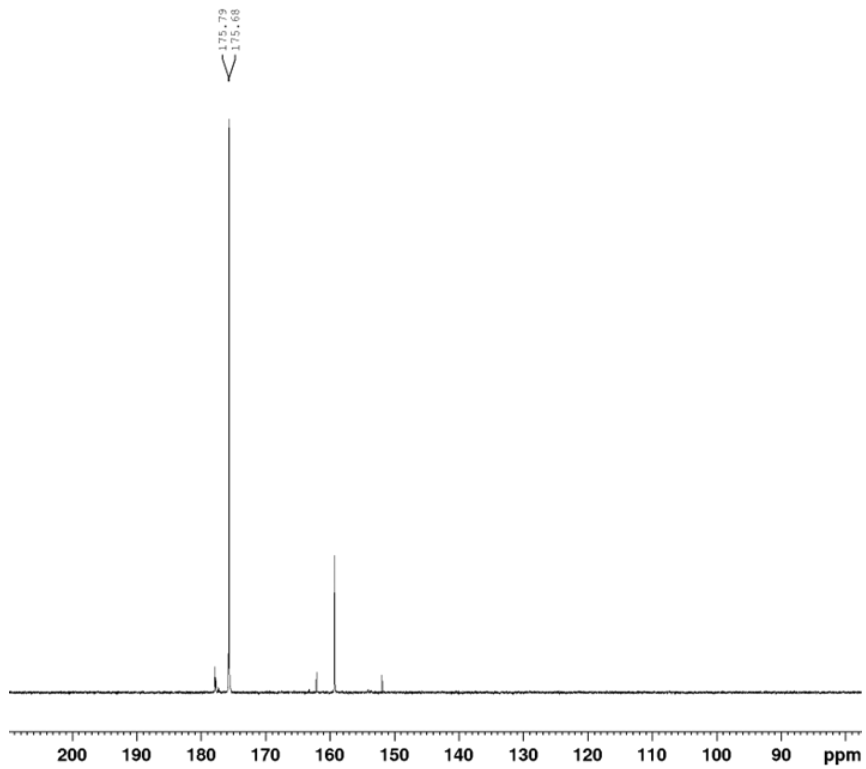


Abbildung A73: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **144bis** in C_6D_6

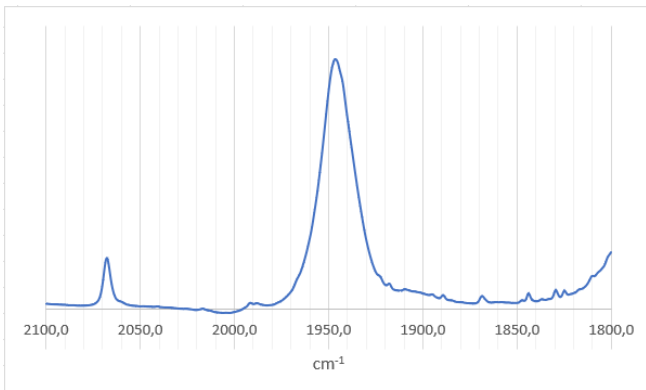


Abbildung A74: IR (Hexan) von 144mono

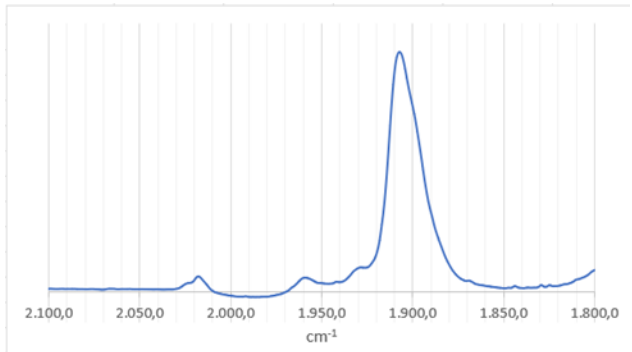


Abbildung A75: IR (Hexan) von 144bis

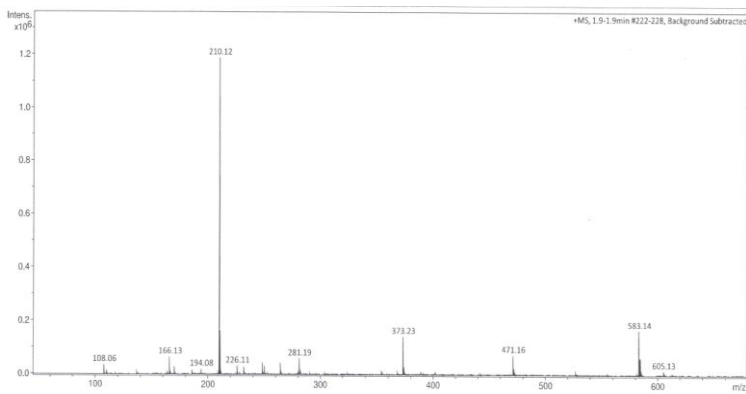


Abbildung A76: MS (ESI) von 144bis

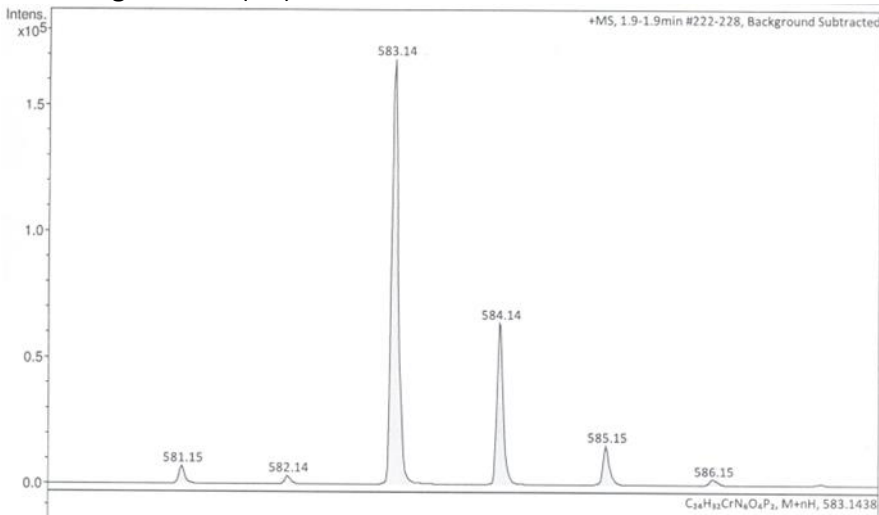


Abbildung A77: MS (ESI) von 144bis

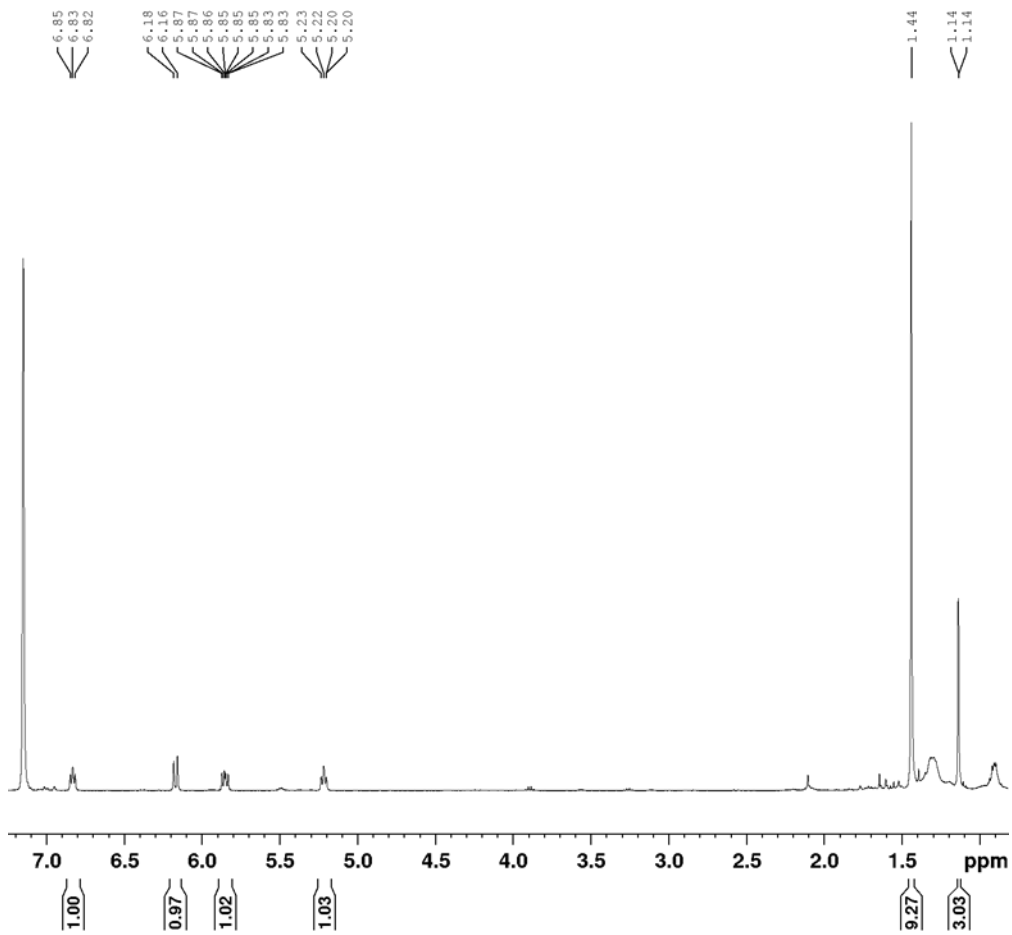


Abbildung A104: ^1H -NMR Spektrum von **145mono** in C_6D_6

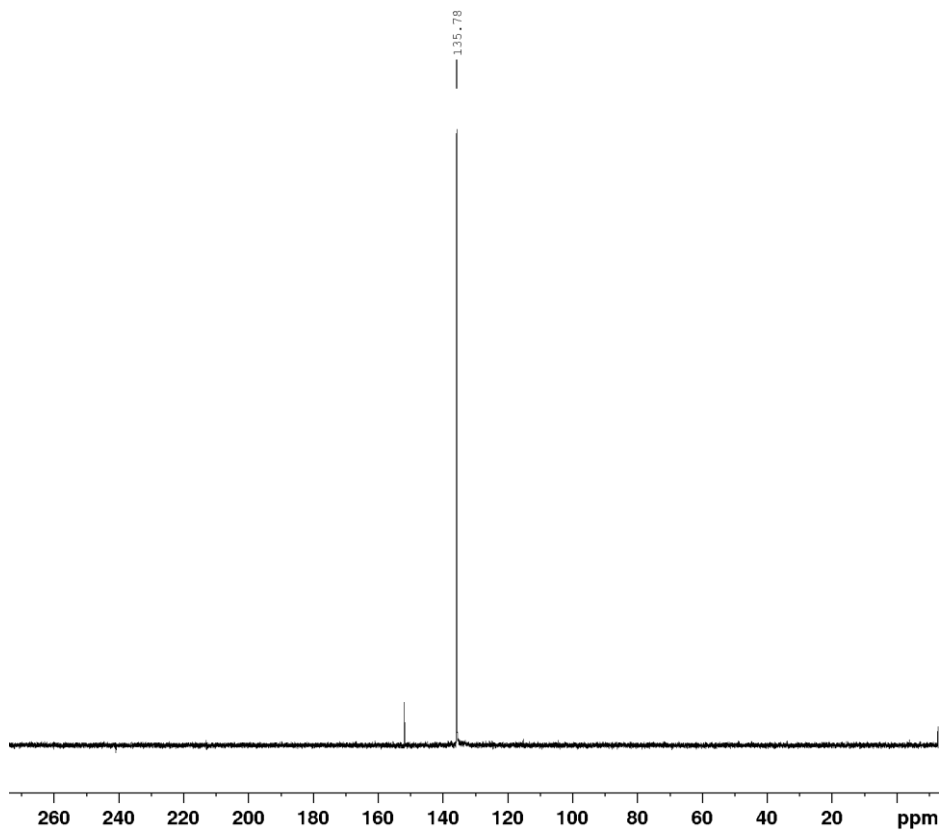


Abbildung A105: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **145mono** in C_6D_6

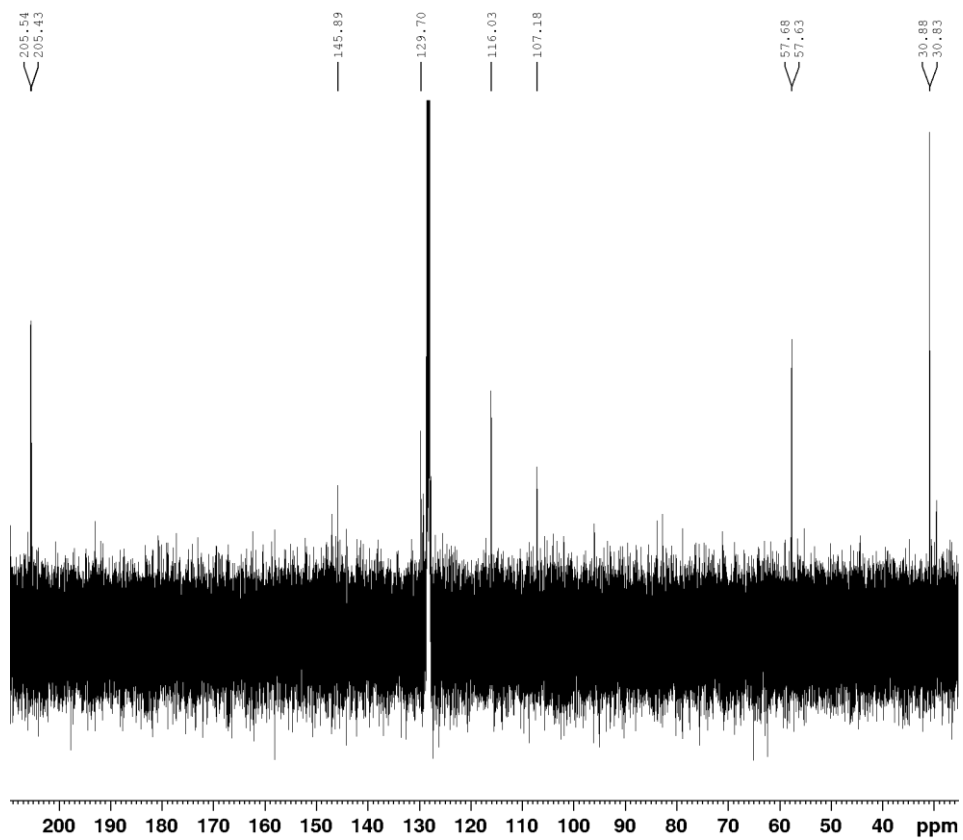


Abbildung A106: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von 145mono in C_6D_6

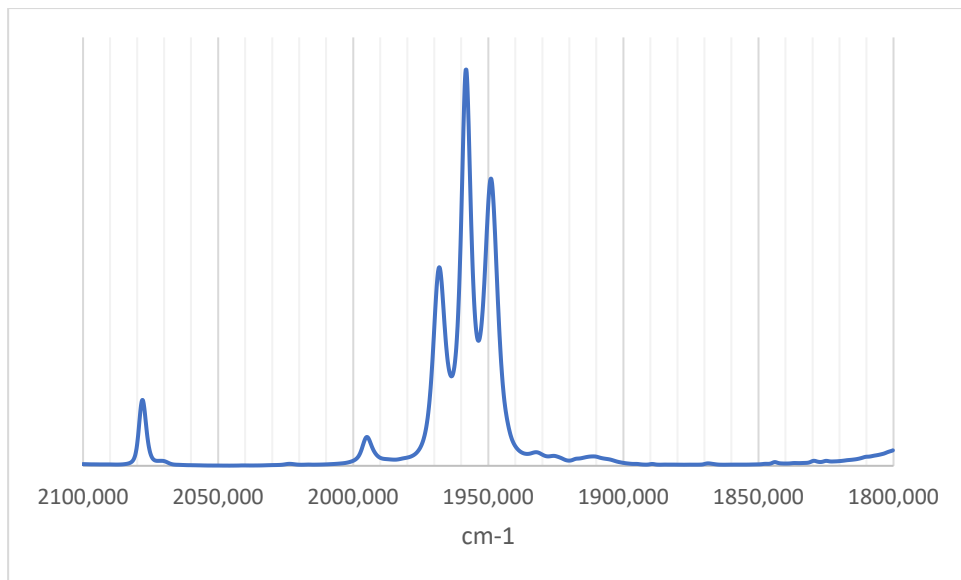


Abbildung A107: IR-Spektrum von 145mono in Et_2O

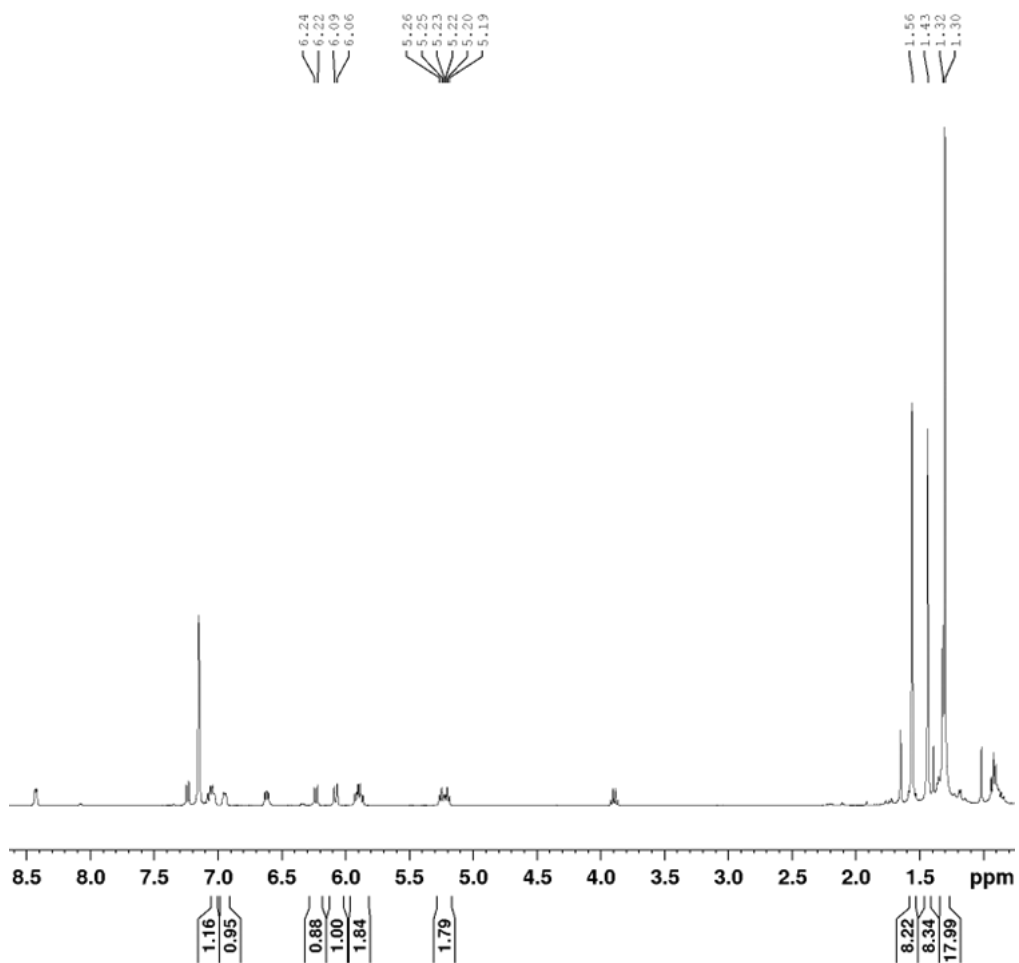


Abbildung A108: ^1H -NMR Spektrum von **145bis** in C_6D_6 (Integrale der Signale auf einen Liganden genormt)

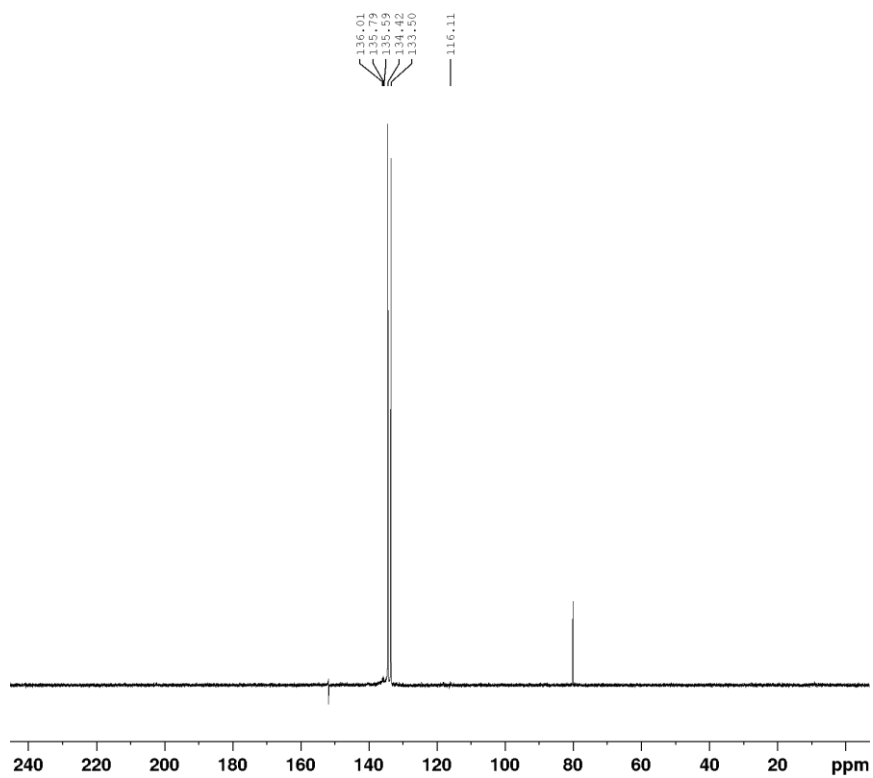


Abbildung A109: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **145bis** in C_6D_6

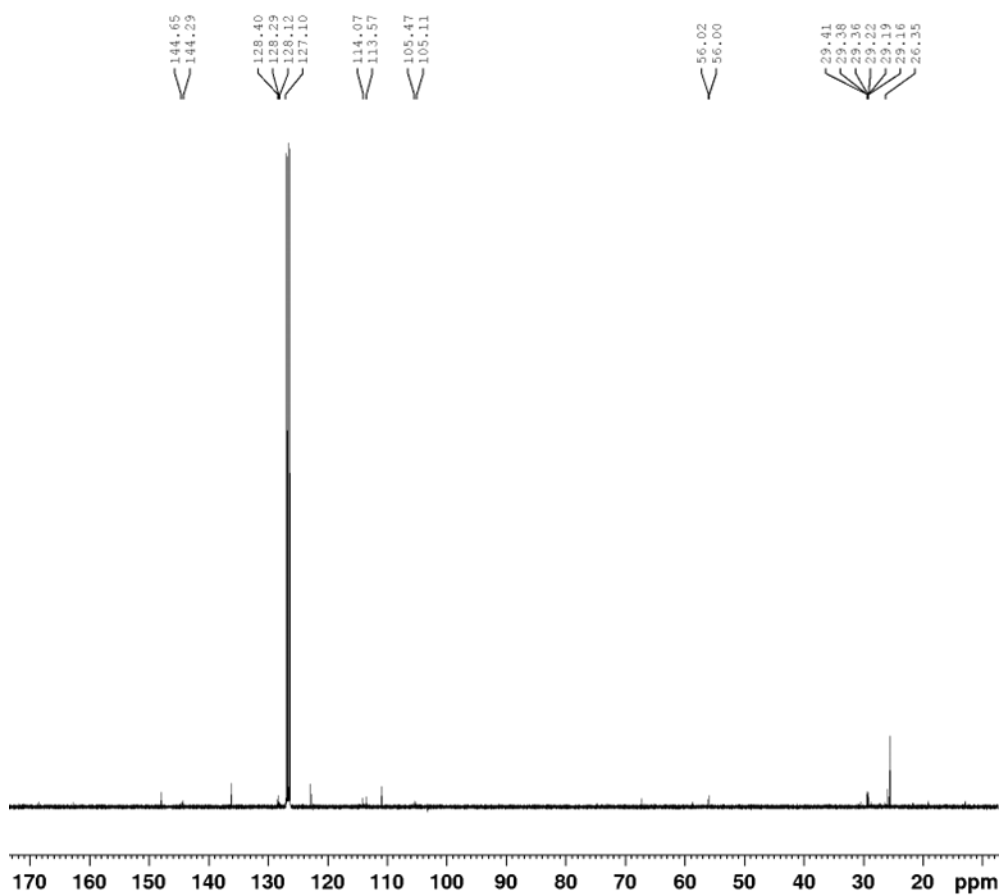


Abbildung A110: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **145bis** in C_6D_6

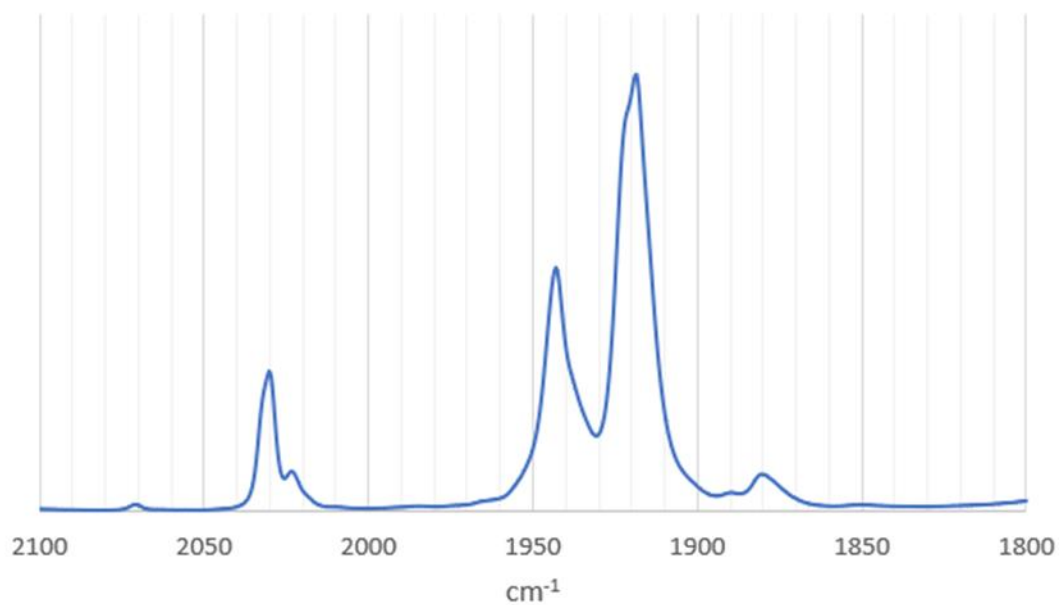


Abbildung A111: IR-Spektrum von **145bis** in Hexan

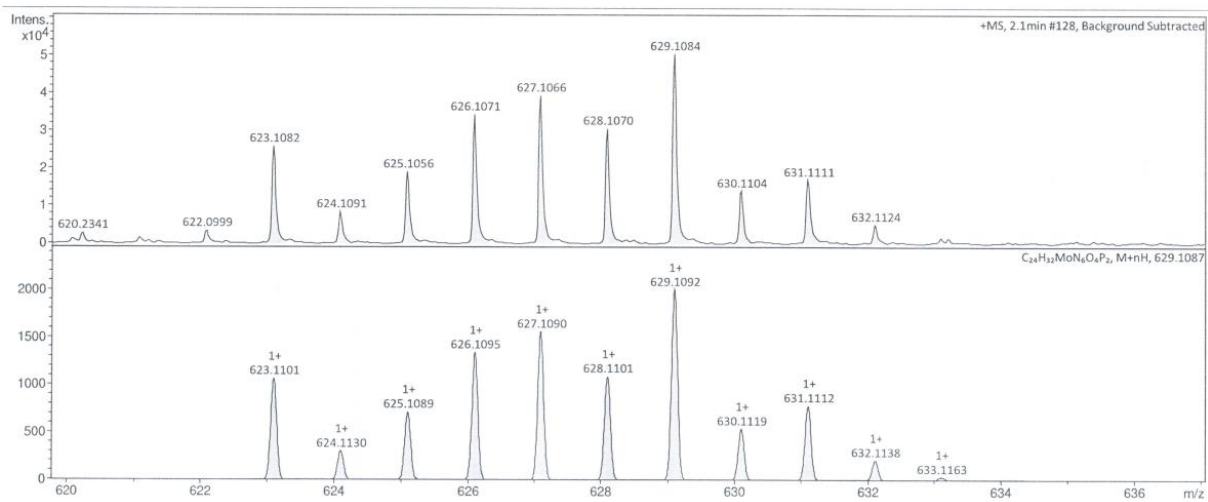


Abbildung A112: MS (ESI) von 145bis

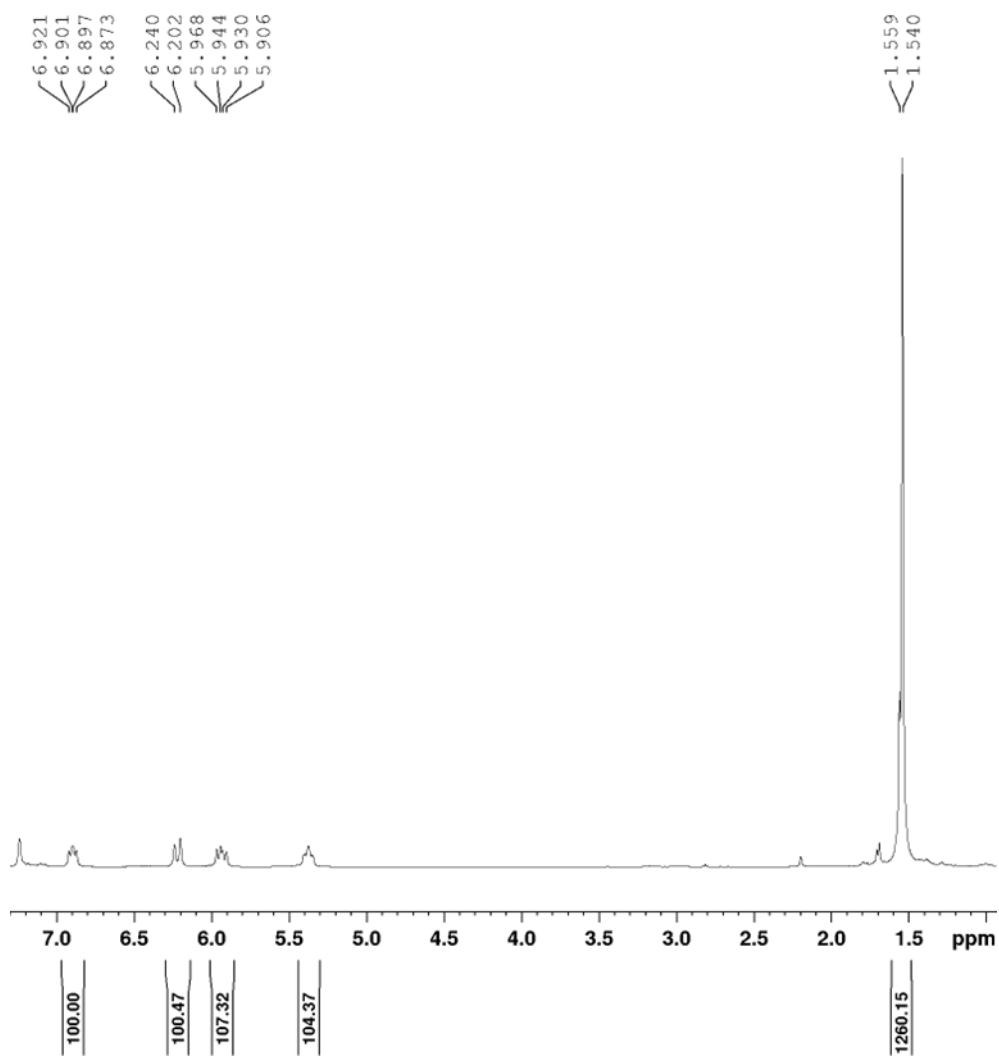


Abbildung A78: ^1H -NMR Spektrum von 146mono in C_6D_6

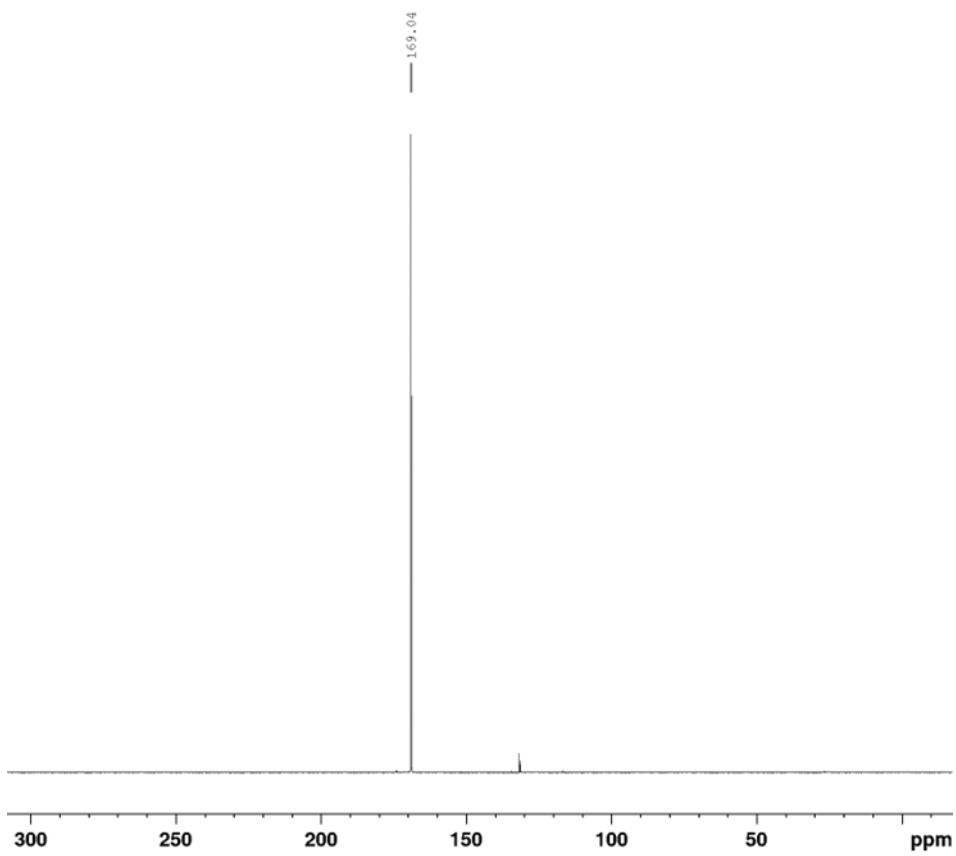


Abbildung A79: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **146mono** in C_6D_6

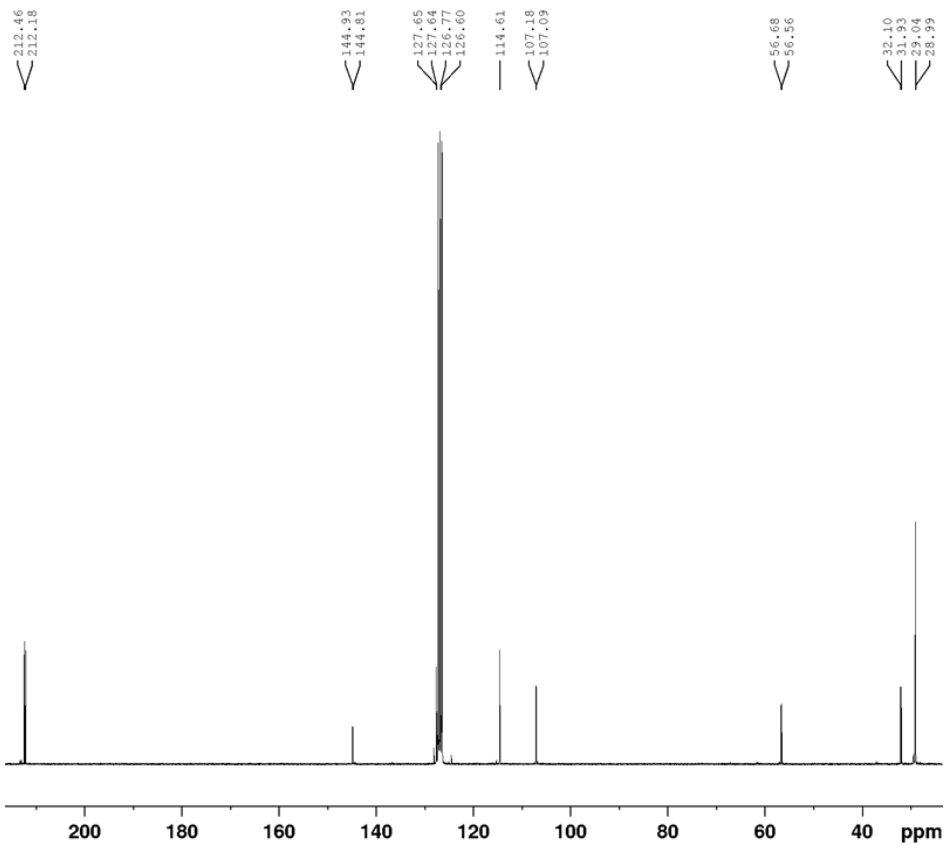


Abbildung A80: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **146mono** in C_6D_6

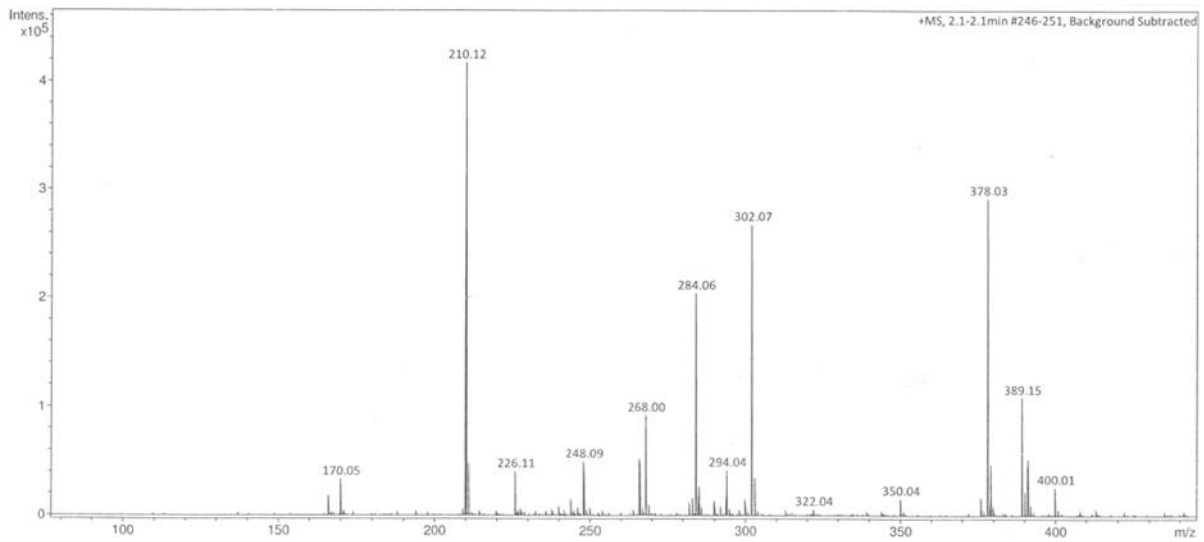


Abbildung A81: MS (ESI) von 146mono

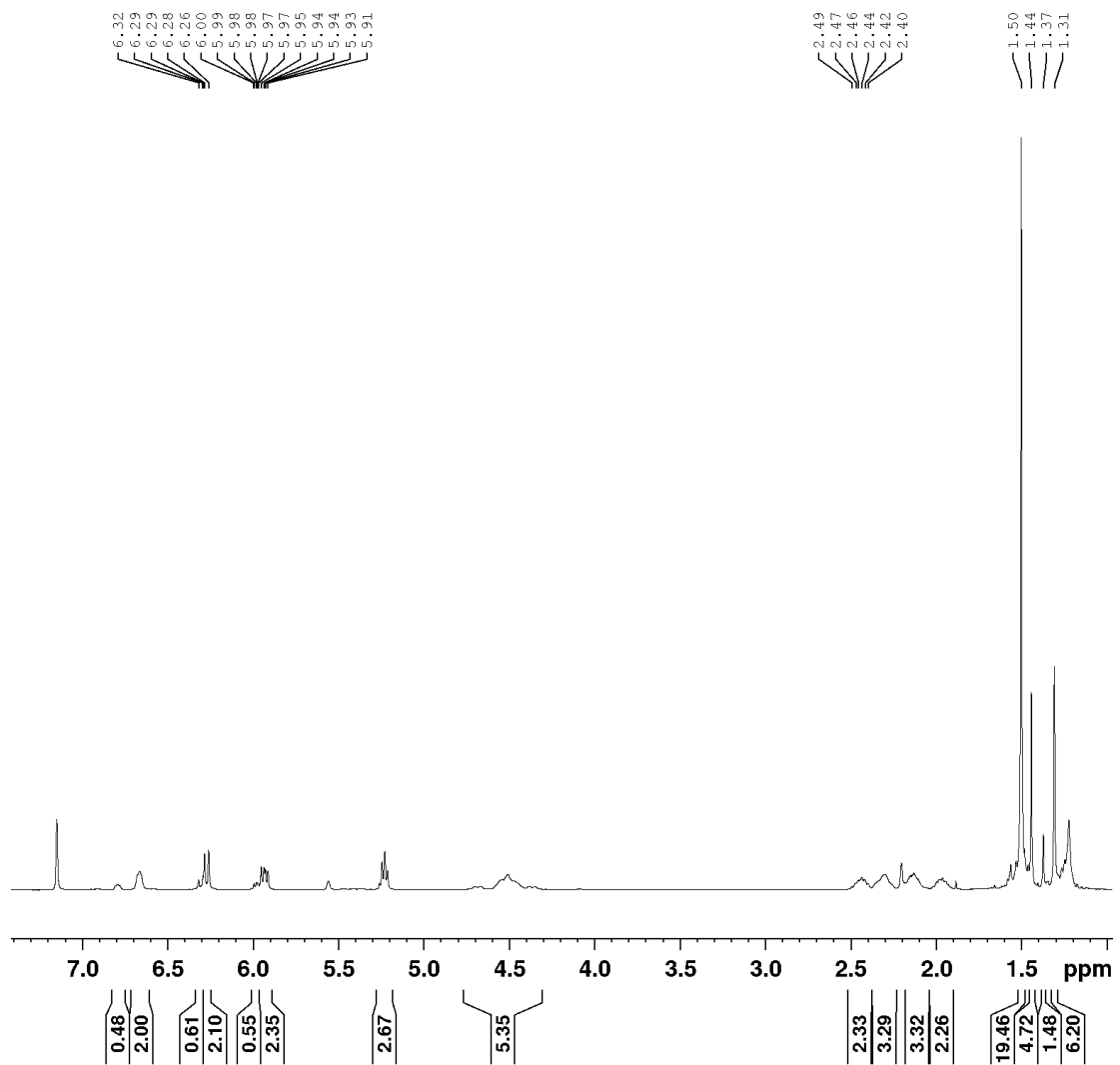


Abbildung A84: ¹H-NMR Spektrum von *rac-/meso-147bis* in C₆D₆ (auf das Hauptmengendiastereomer normiert)

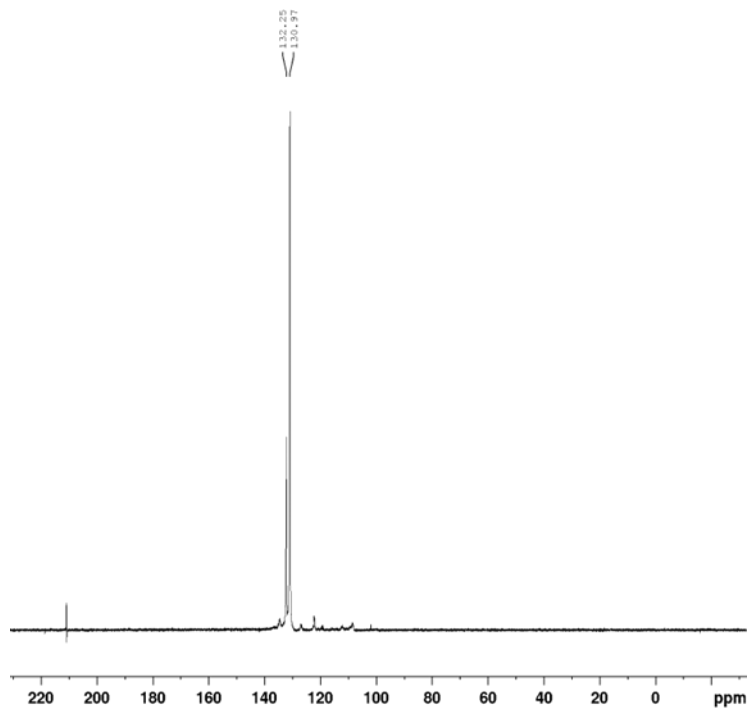


Abbildung A85: ³¹P{¹H}-NMR Spektrum von **147bis** in C₆D₆

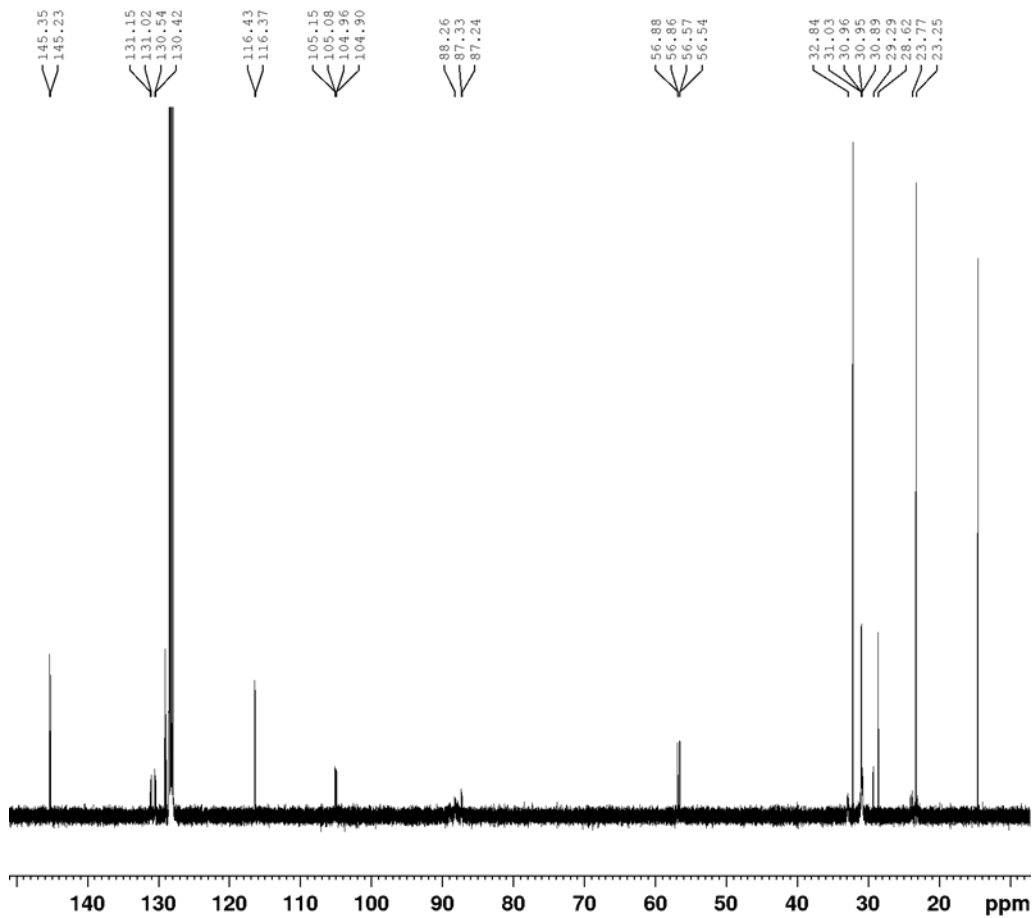


Abbildung A86: ¹³C{¹H}-NMR Spektrum von **147bis** in C₆D₆

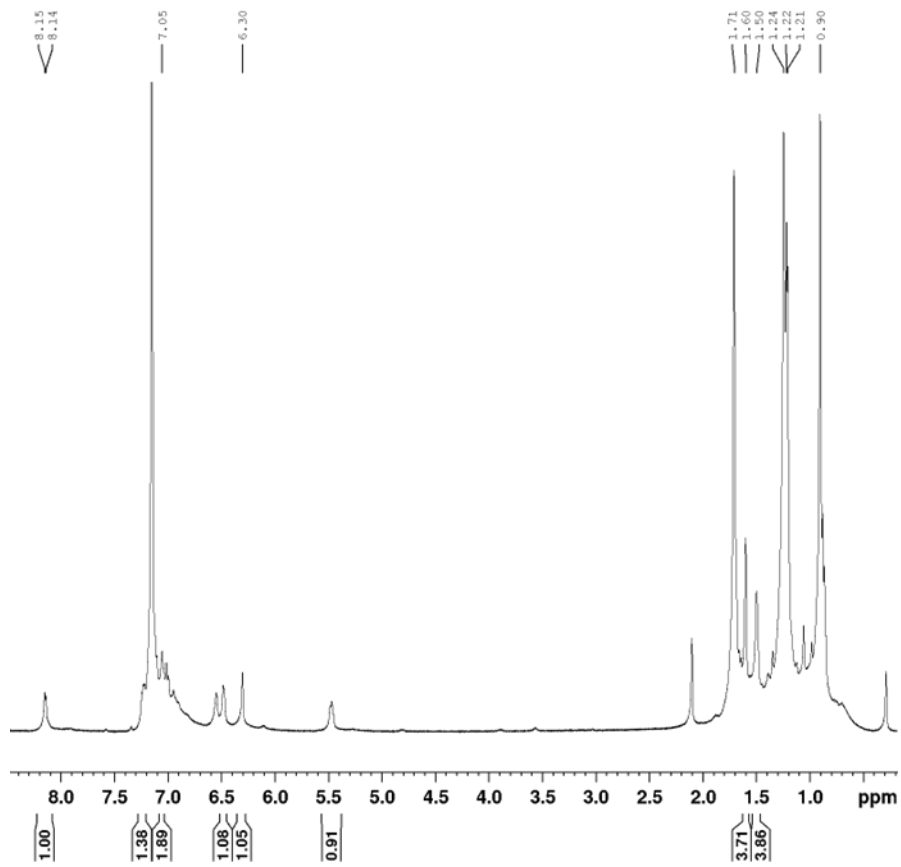


Abbildung A87: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **148bisPN** in C_6D_6

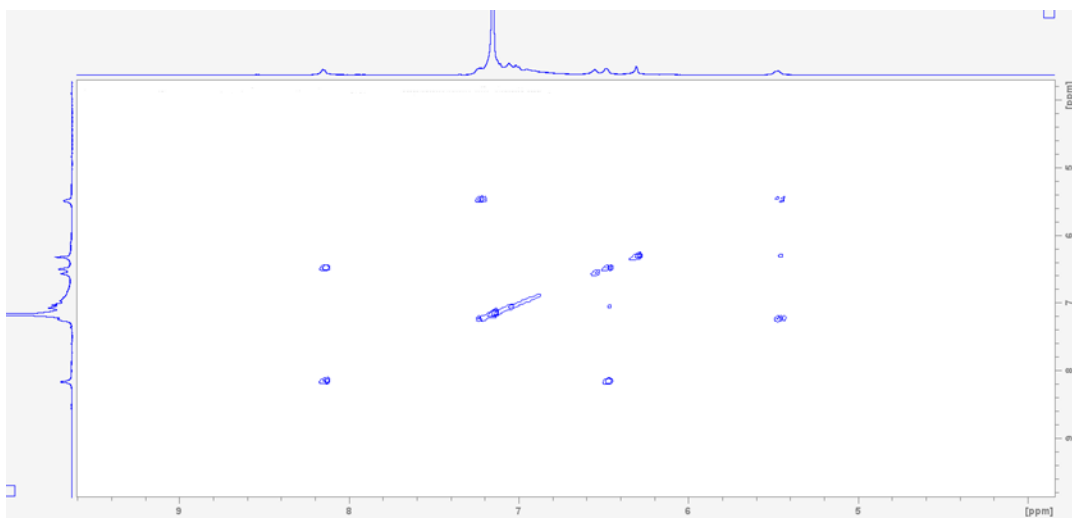


Abbildung A88: $^1\text{H-COSY-NMR}$ Spektrum von **148bisPN** in C_6D_6 (Ausschnitt)

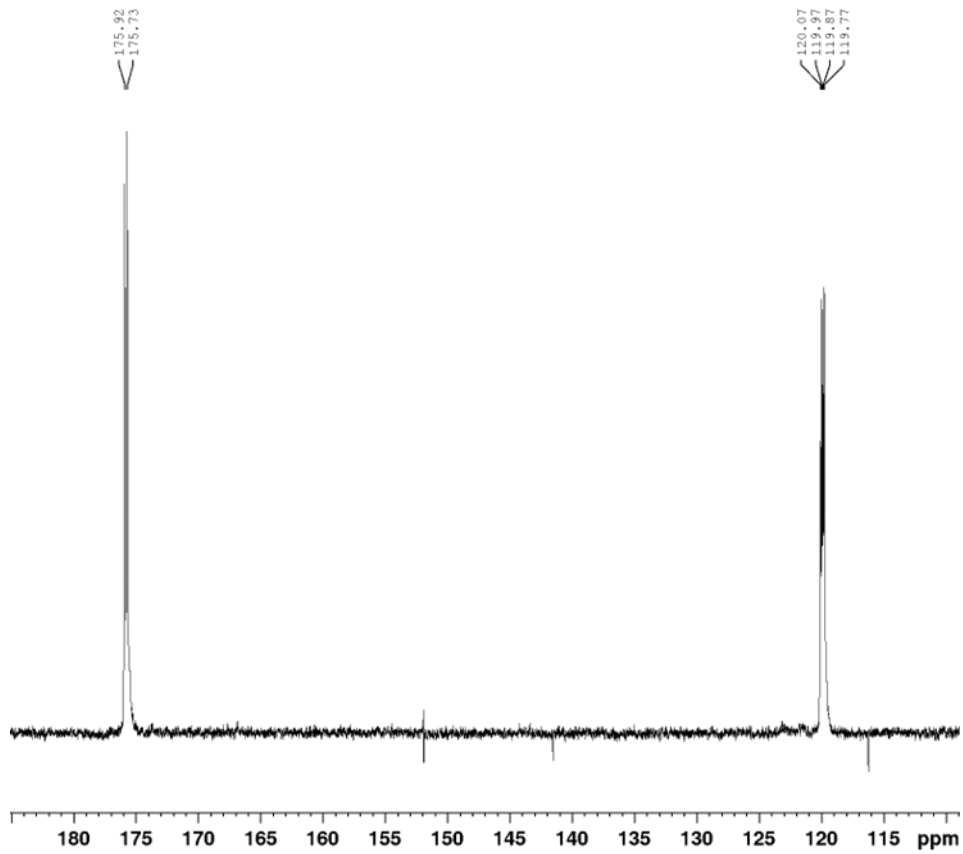


Abbildung A89: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **148bisPN** in C_6D_6

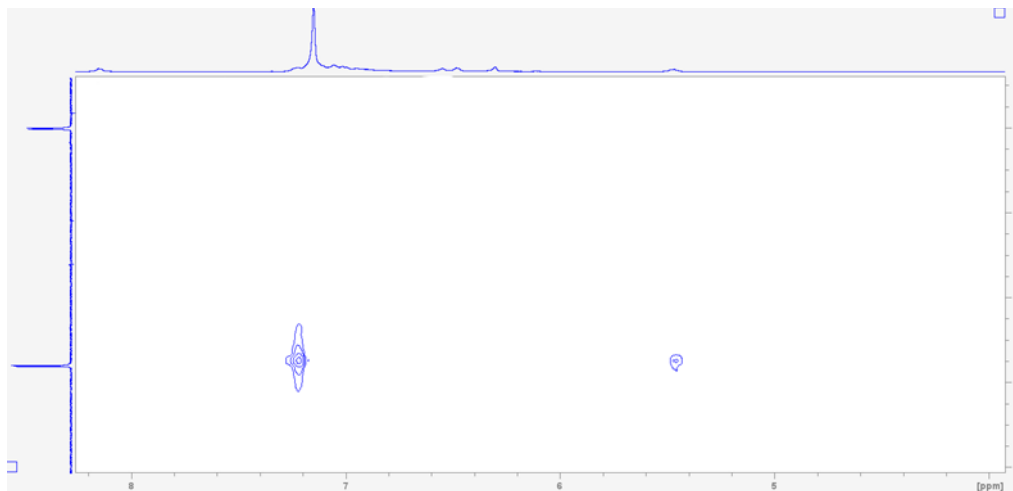


Abbildung A90: $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ -HMQC-Spektrum von **148bisPN** in C_6D_6 (nur komplexiertes P-Atom zeigt Kopplungen zu aromatischen Protonen)

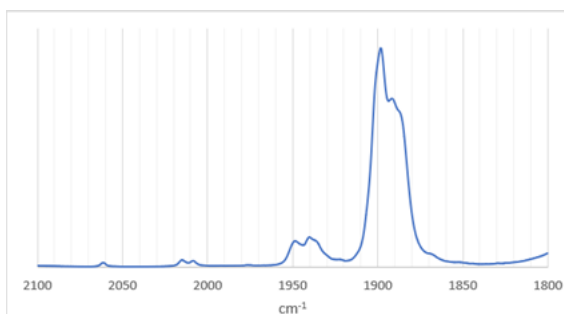


Abbildung A90: IR-Spektrum (Hexan) von **148bisPN**

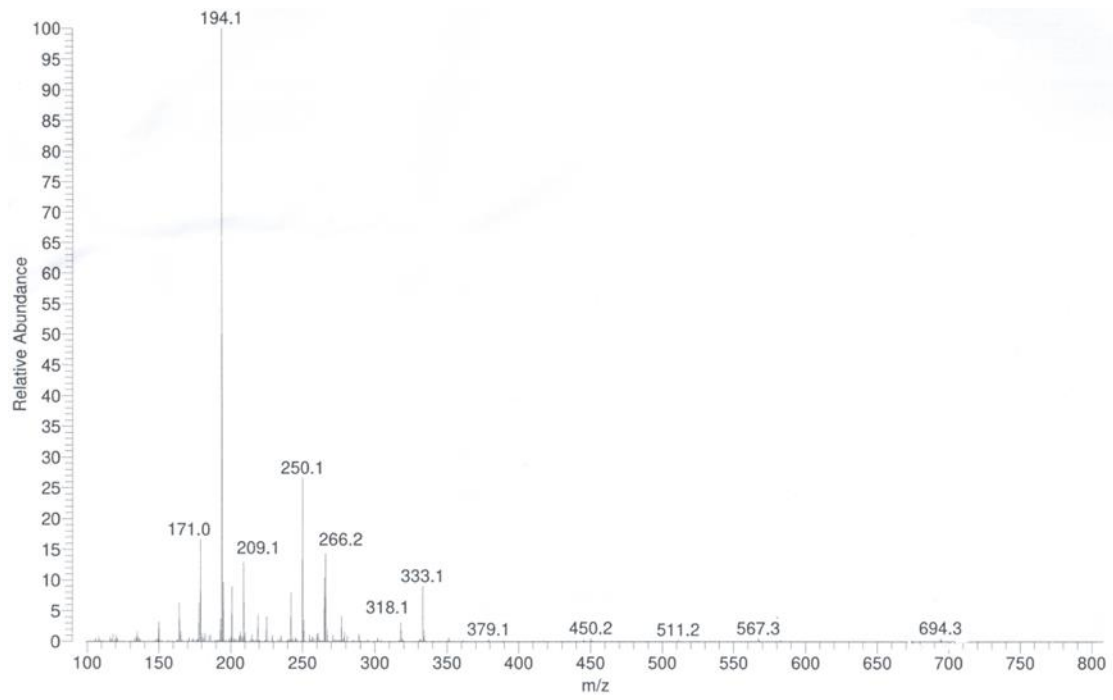


Abbildung A91: MS (ESI) von 148bisPN

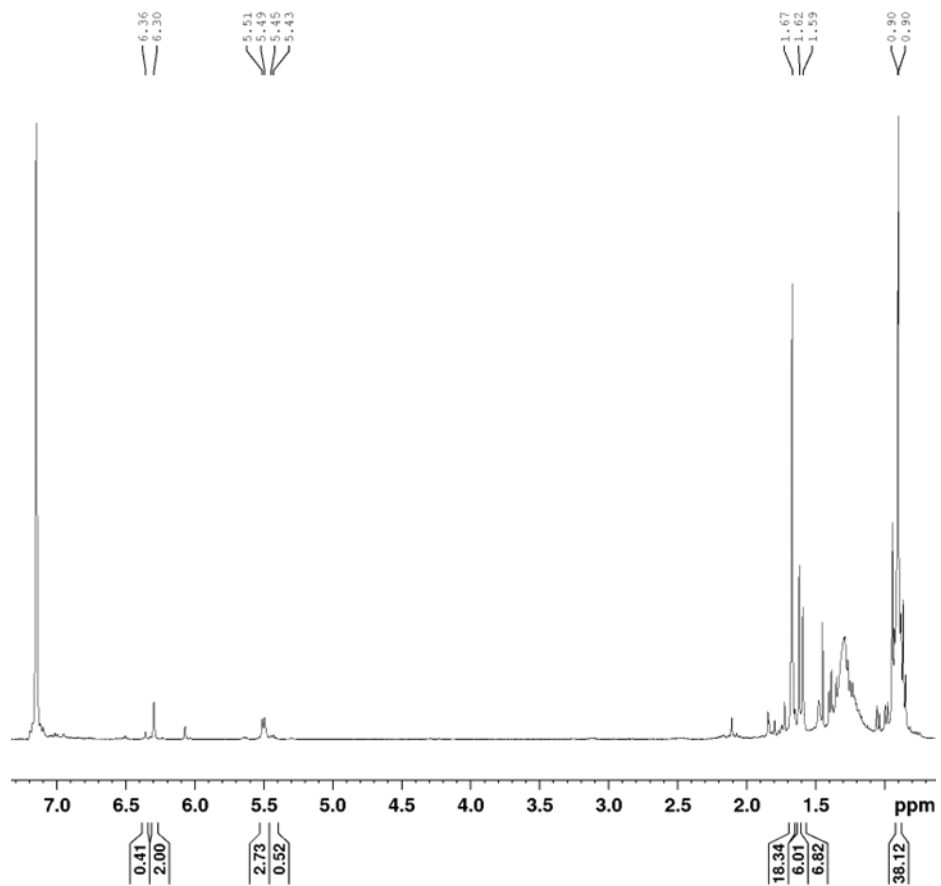


Abbildung A92: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von 148bisPP in C_6D_6

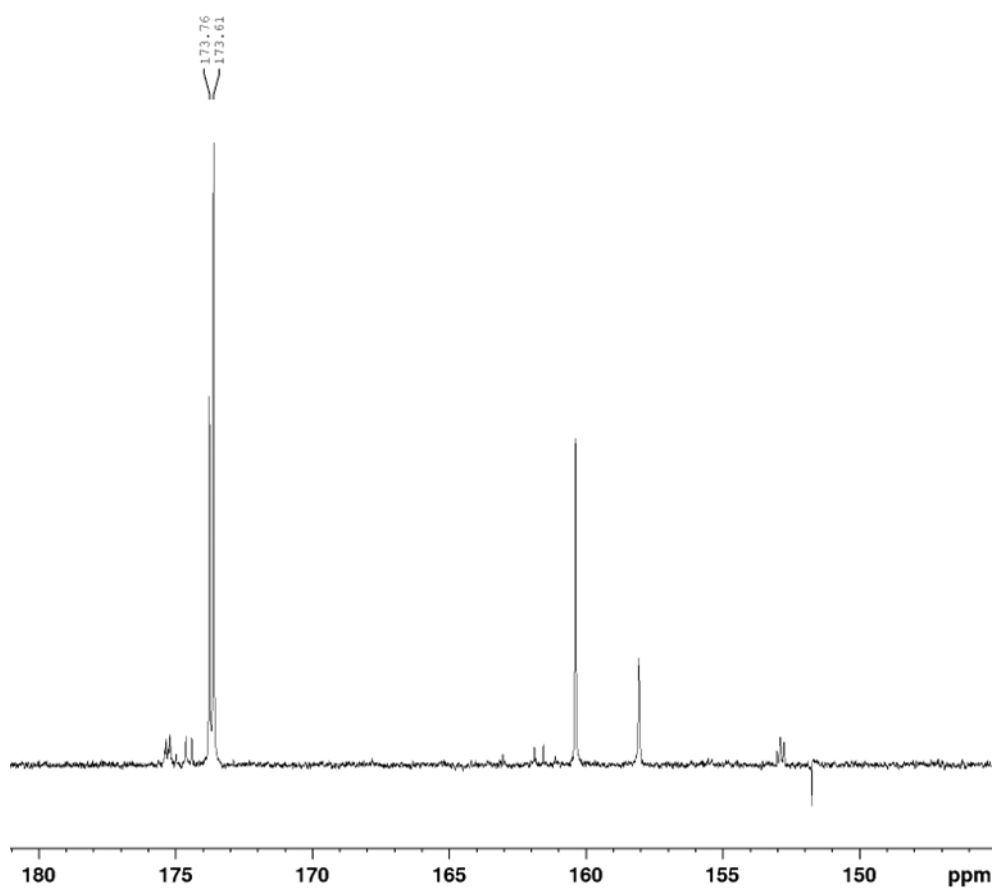


Abbildung A93: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **148bisPP** in C_6D_6

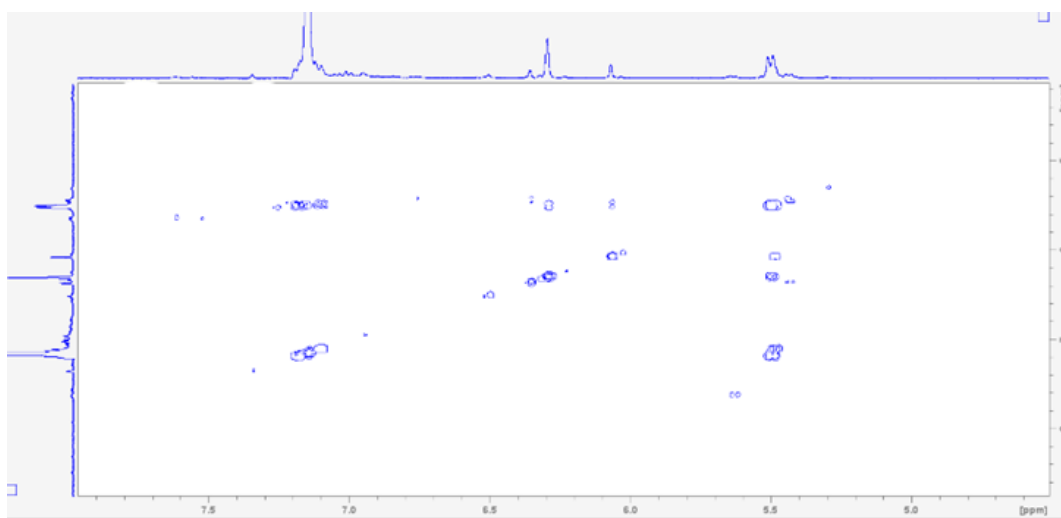


Abbildung A94: ^1H -COSY-Spektrum von **148bisPP** in C_6D_6 (aromatische ^1H)

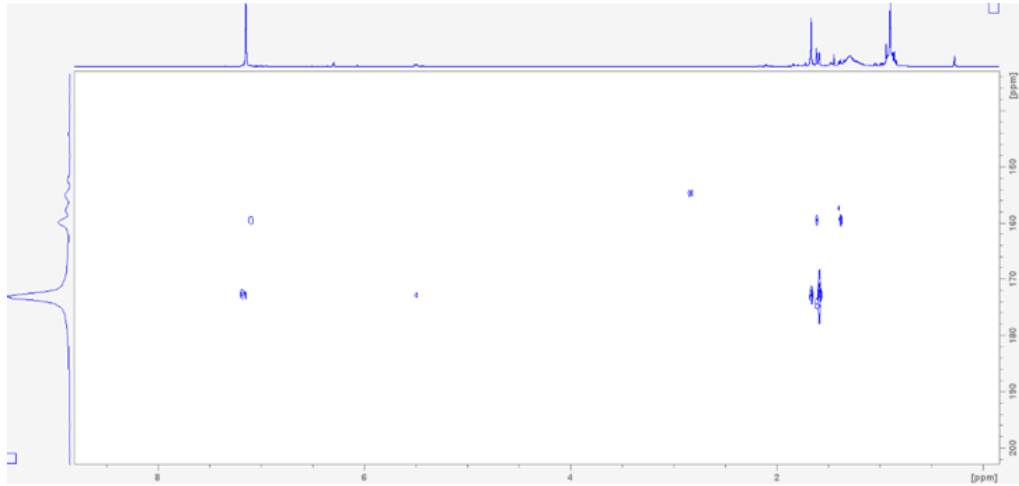


Abbildung A95: $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -HMQC-Spektrum von **148bisPP** in C_6D_6

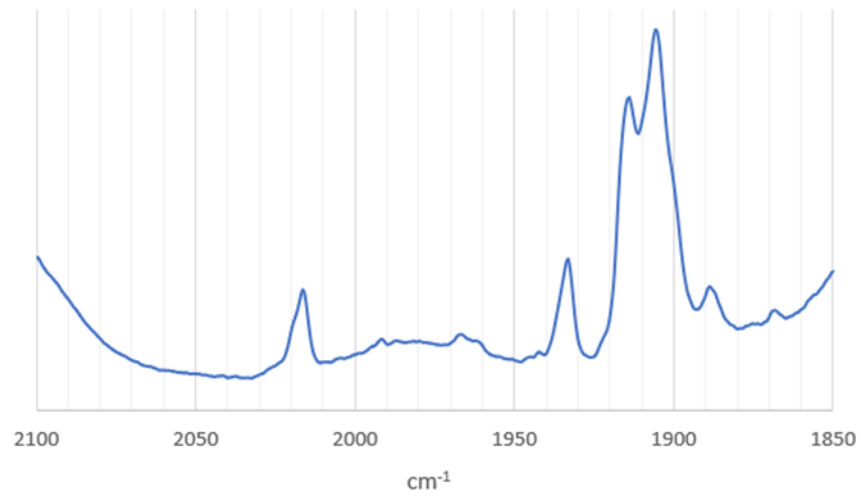


Abbildung A96: IR-Spektrum von **148bisPP** in Hexan

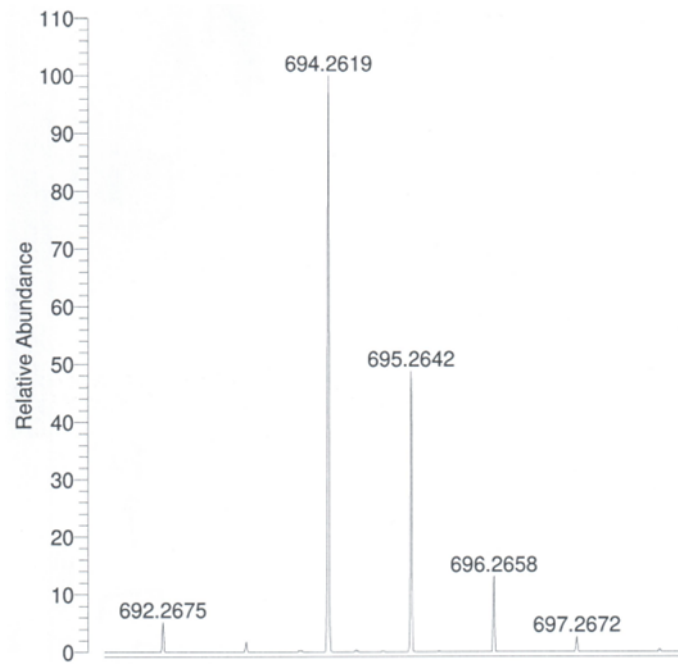


Abbildung A97: MS (ESI) von 148bisPP

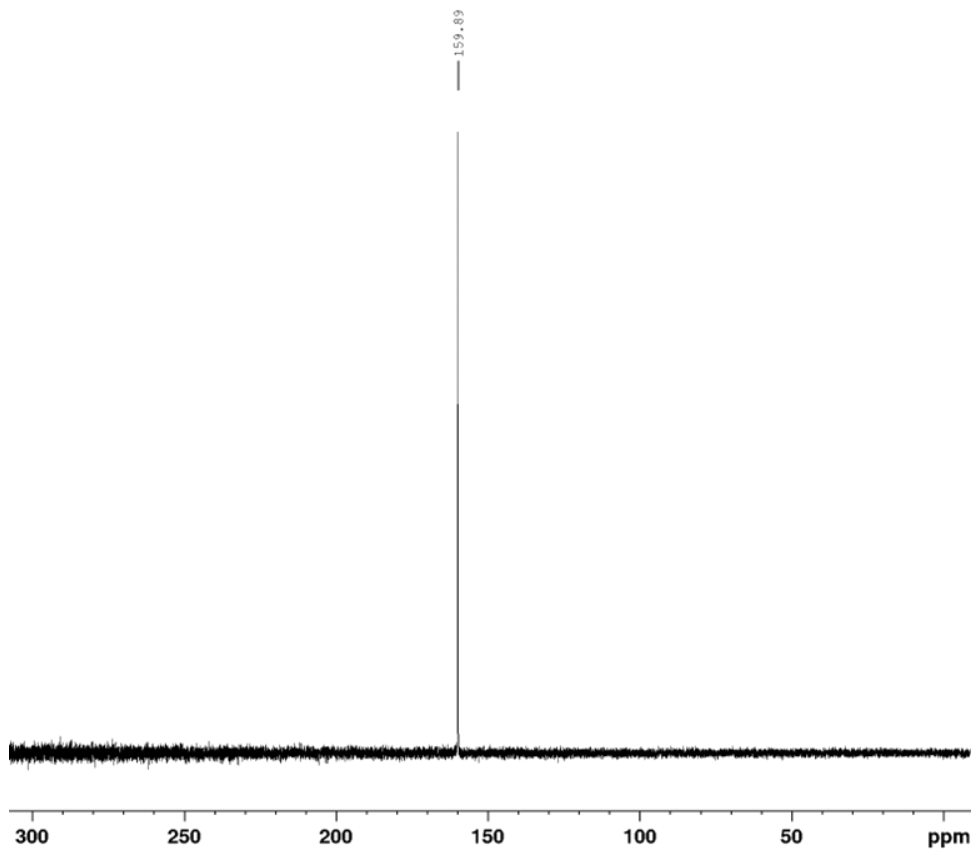


Abbildung A98: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von 148mono in Hexan

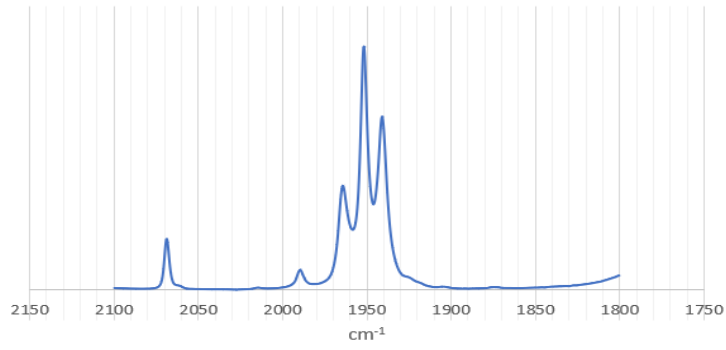


Abbildung A99: IR-Spektrum von 148mono in Hexan

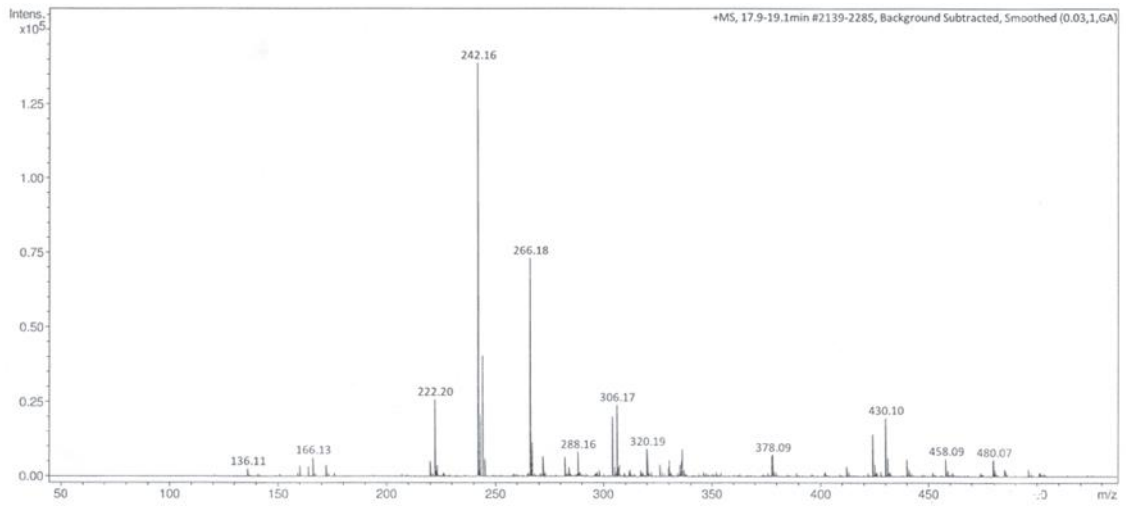


Abbildung A100: MS (ESI) von 148mono

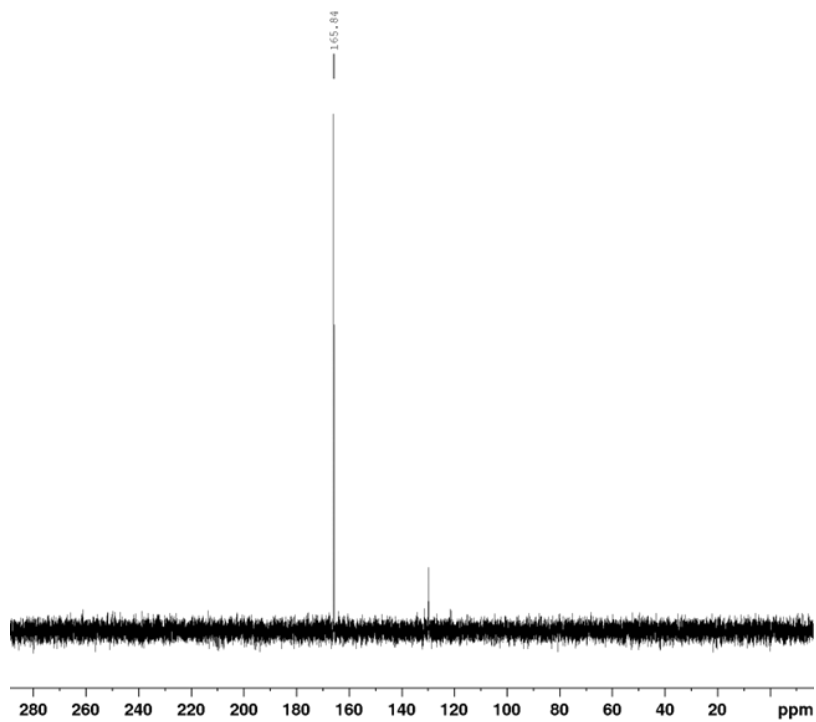


Abbildung A101: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR gesülte Fraktion 104gMe mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

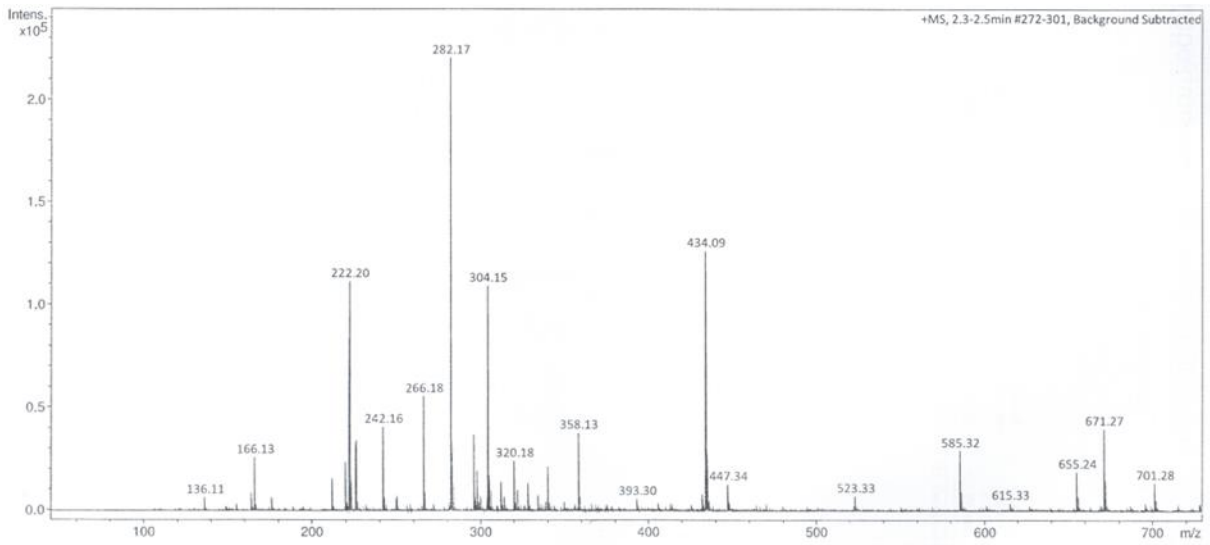


Abbildung A102: MS (ESI) der gesäulten Fraktion **104gMe** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

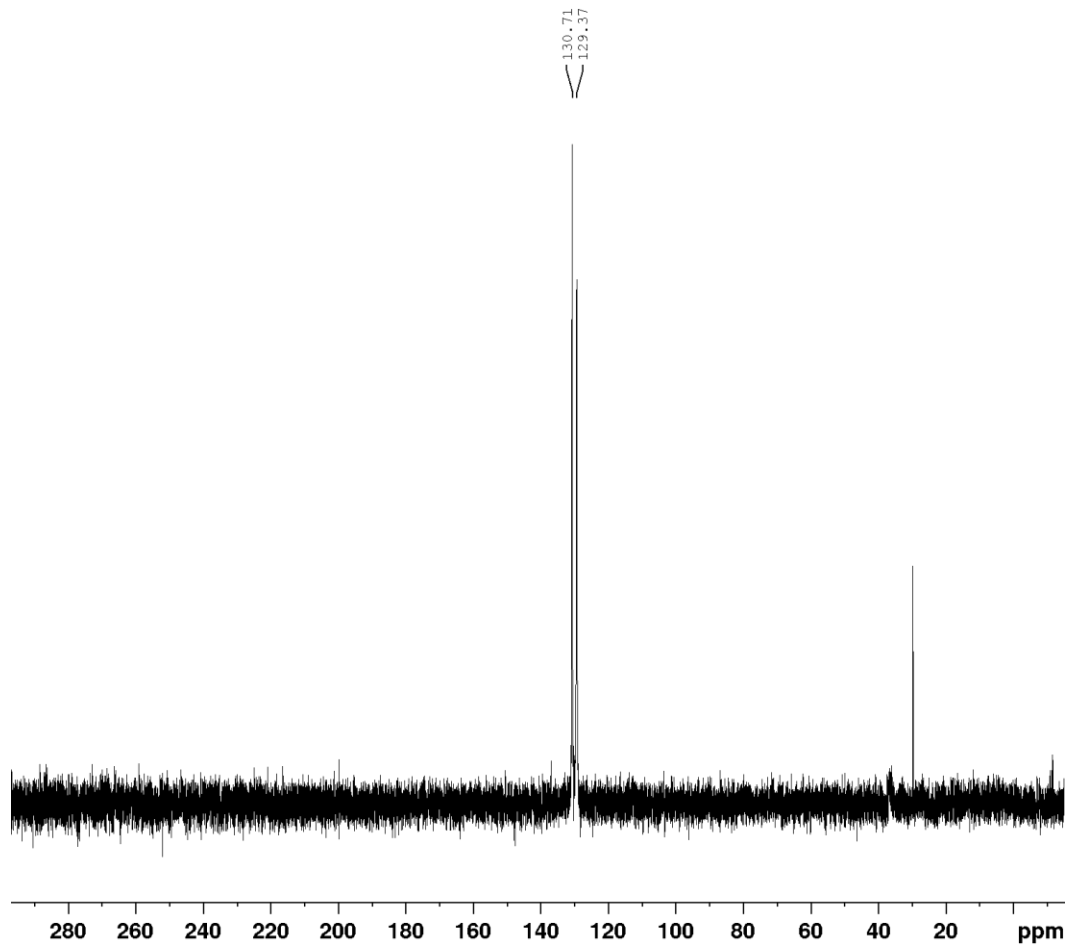


Abbildung A103: ³¹P{¹H}-NMR Spektrum der THF-Lösung nach Zugabe von 2 Äquiv. **104gMe** zu $\text{Ni}(\text{COD})_2$

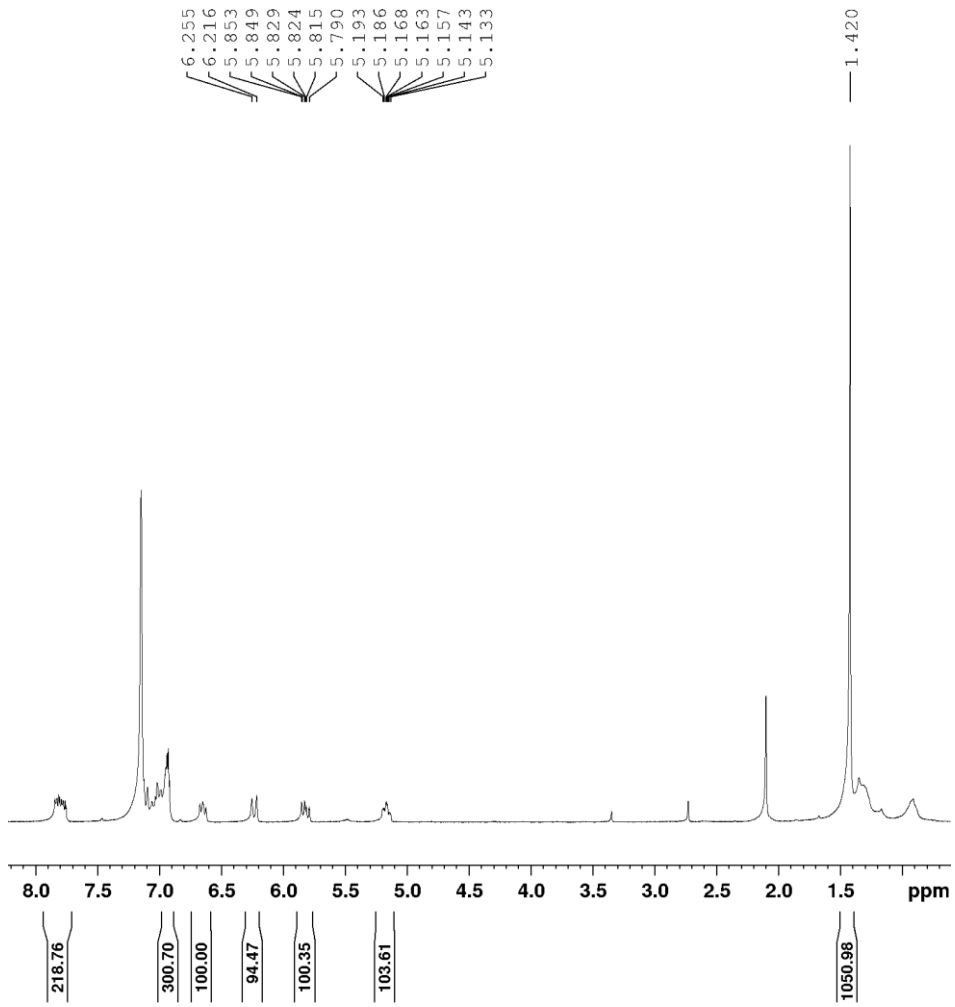


Abbildung A113: ^1H -NMR Spektrum von **149mono** in C_6D_6

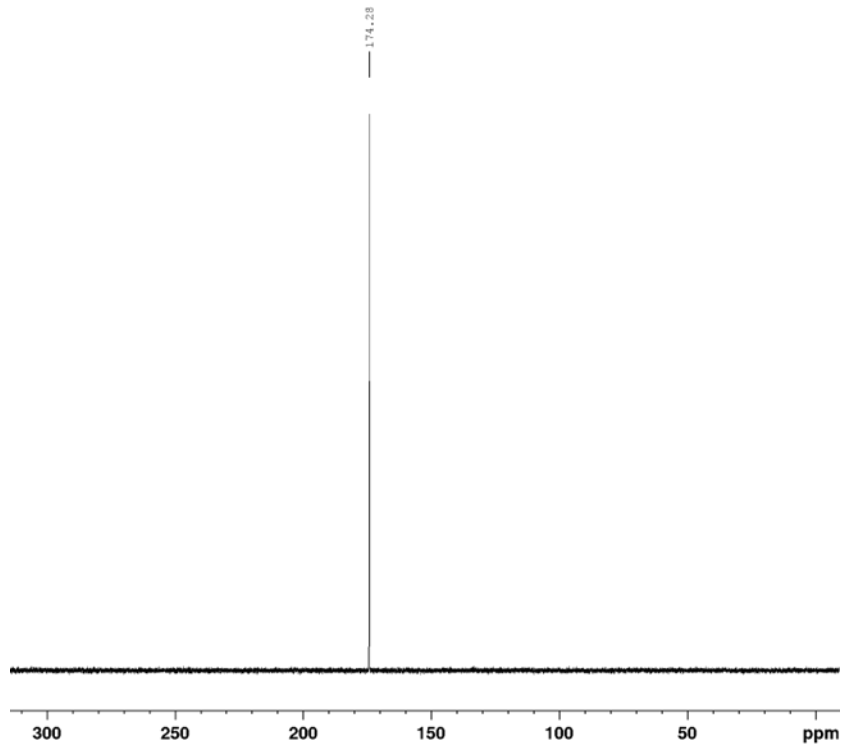


Abbildung A114: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **149mono** in C_6D_6

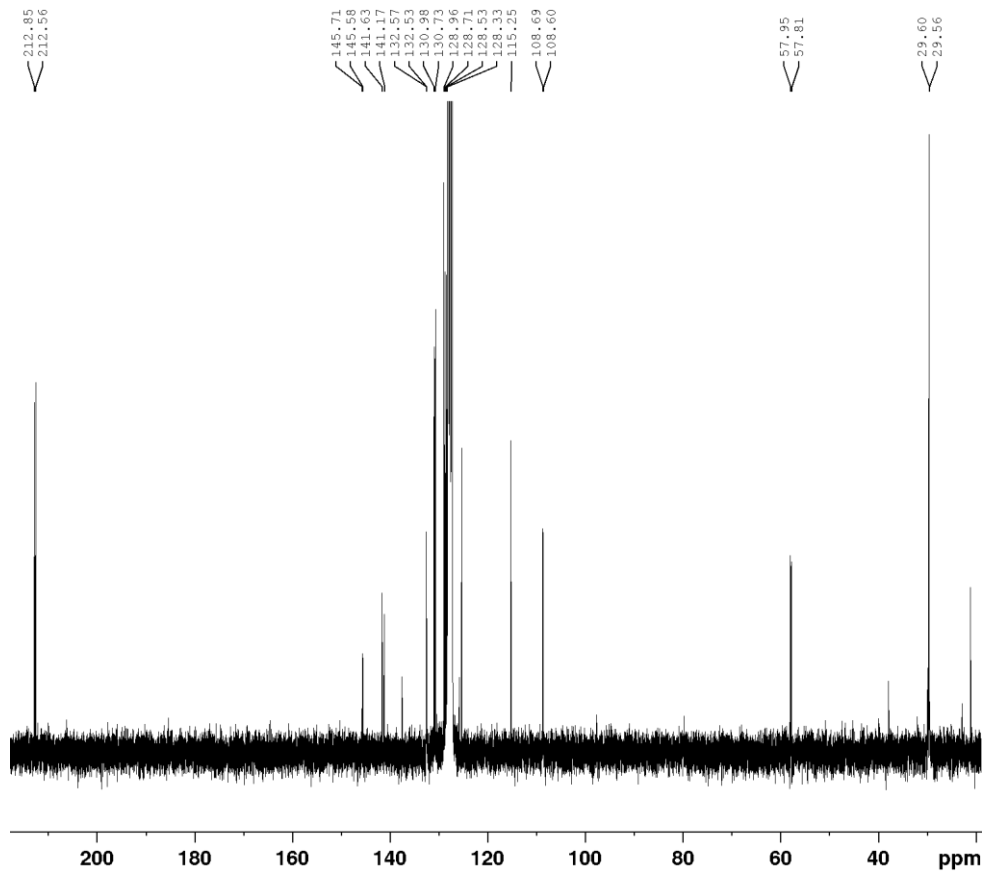


Abbildung A115: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von 149mono in C_6D_6

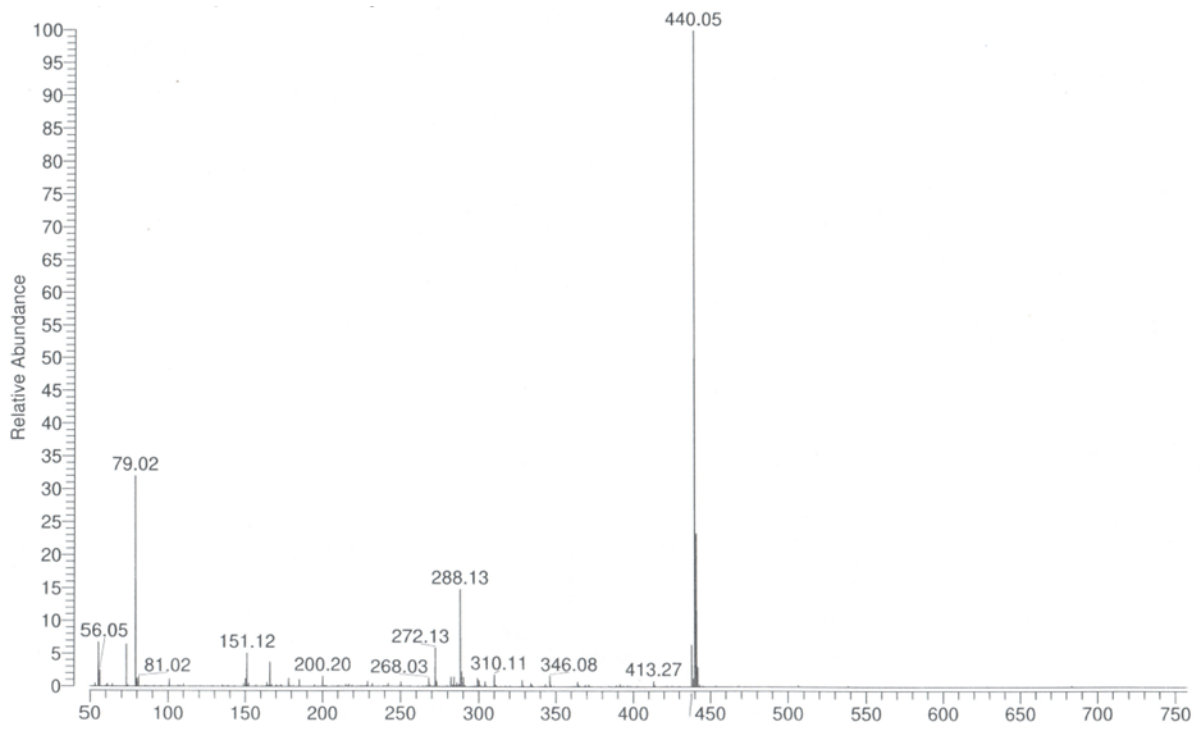


Abbildung A116: MS (ESI) von 149mono

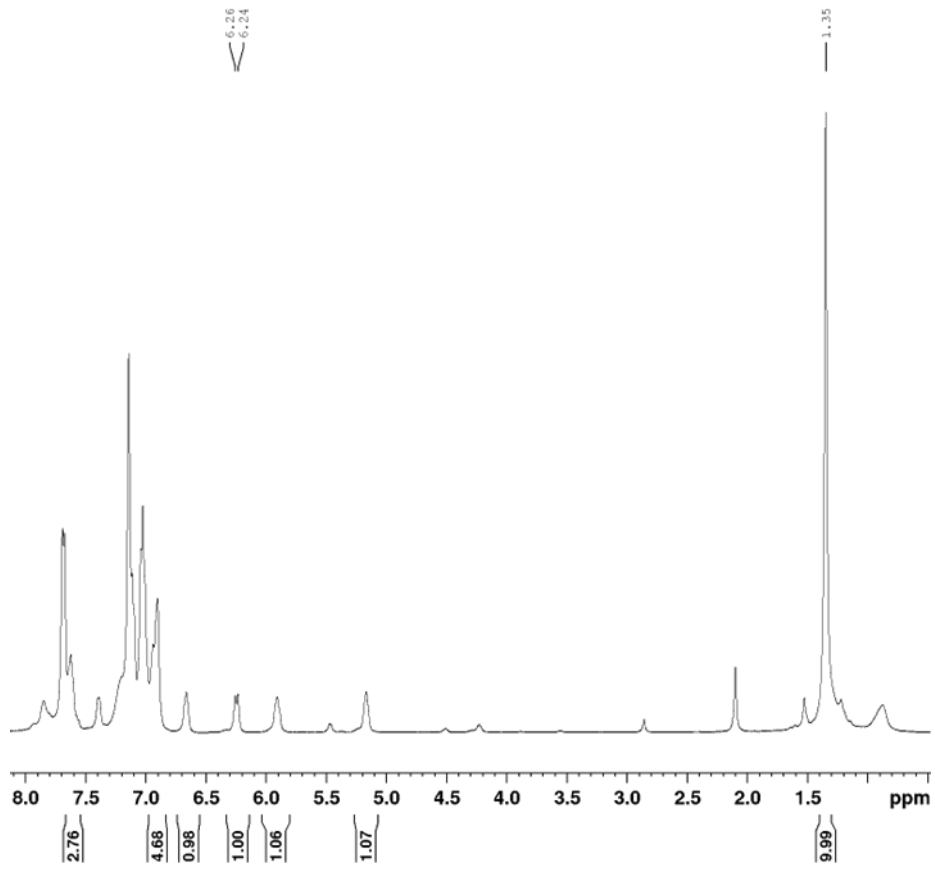


Abbildung A117: ^1H -NMR Spektrum von **150mono** in C_6D_6

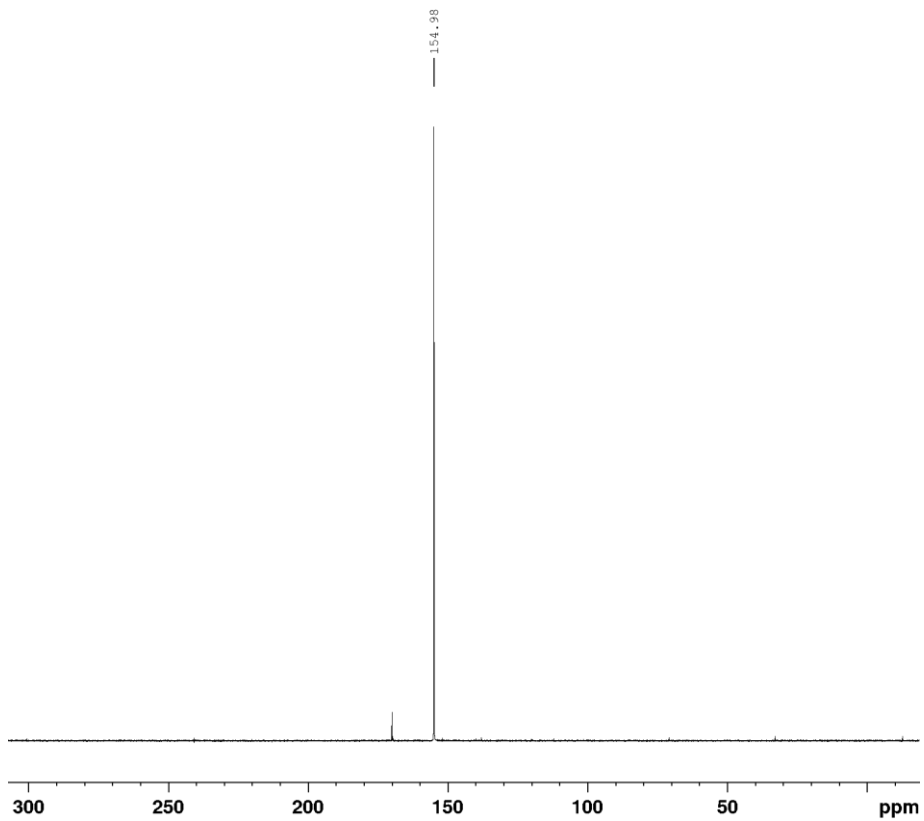


Abbildung A118: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **150mono** in C_6D_6

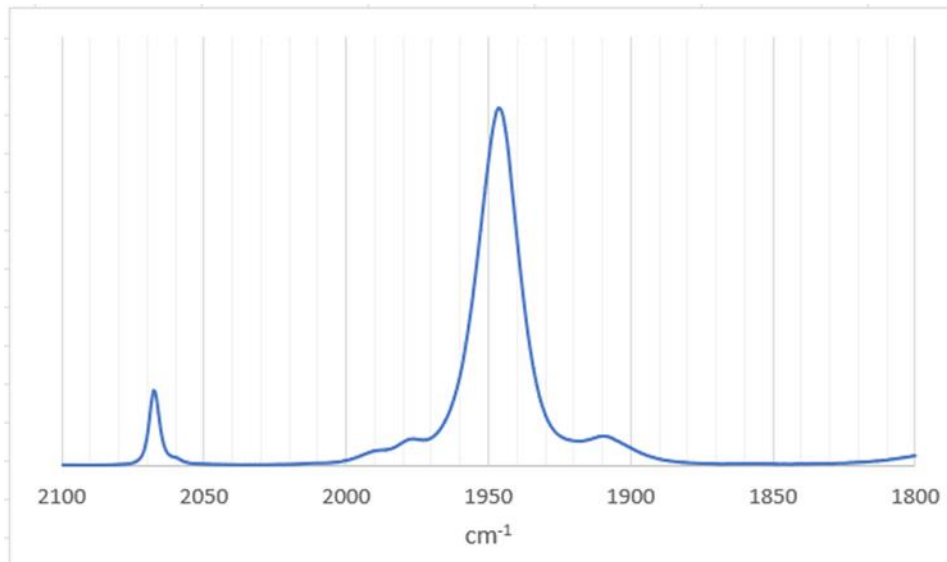


Abbildung A119: IR-Spektrum von 150mono in Hexan

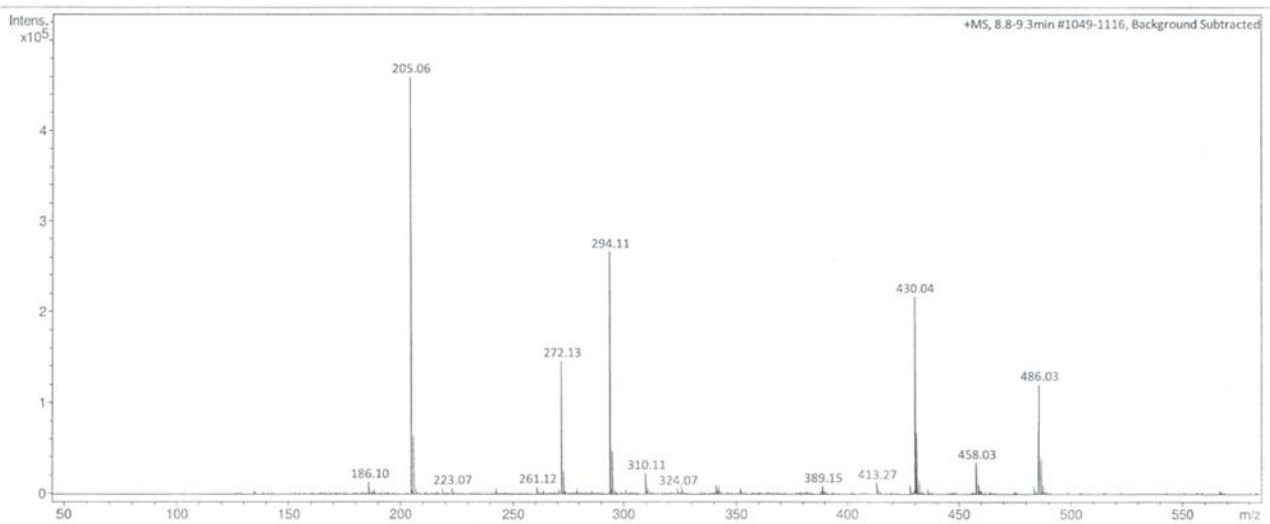


Abbildung A120: MS (ESI) von 150mono

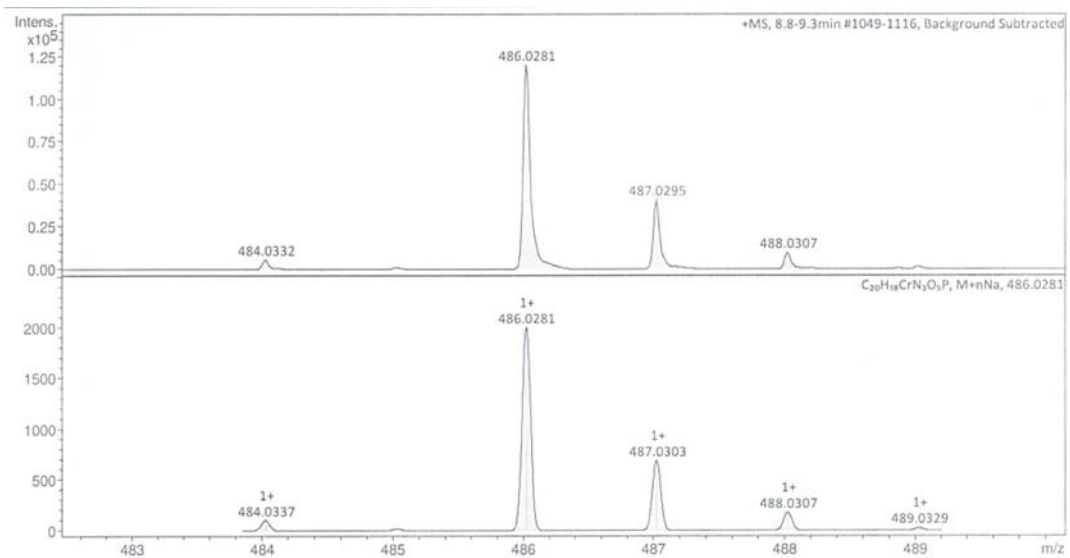


Abbildung A121: MS (ESI) von 150mono

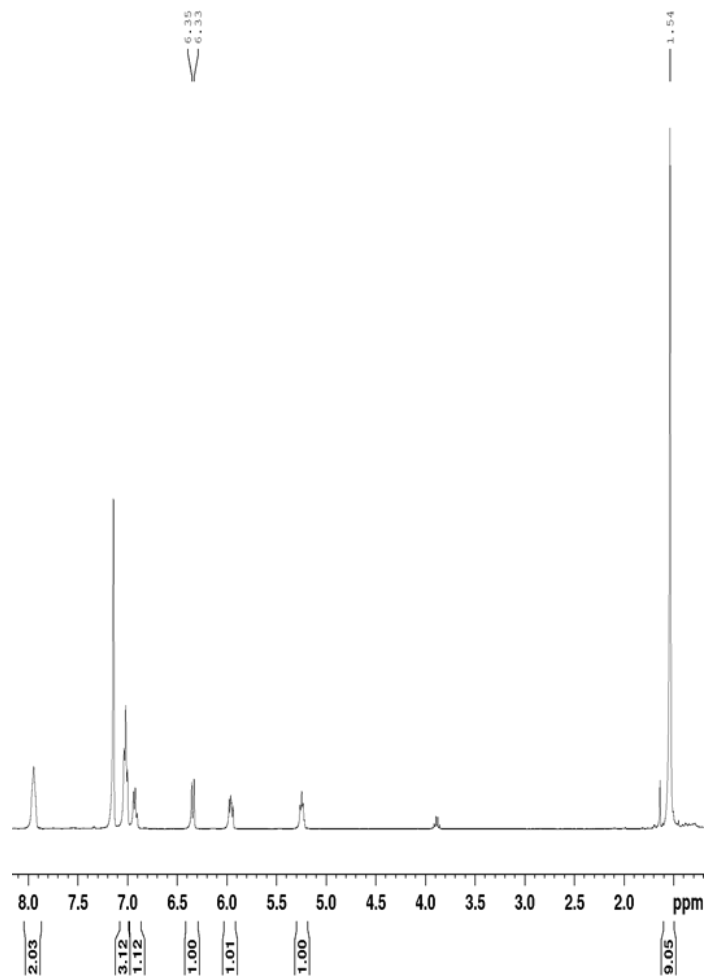


Abbildung A122: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **150bis** in C_6D_6

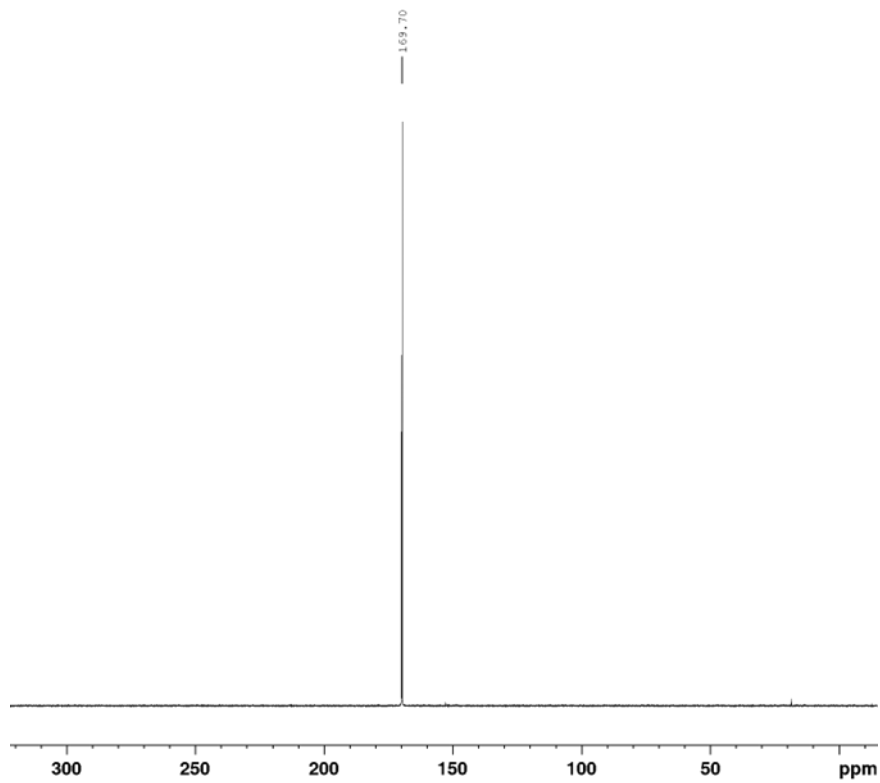


Abbildung A123: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **150bis** in C_6D_6

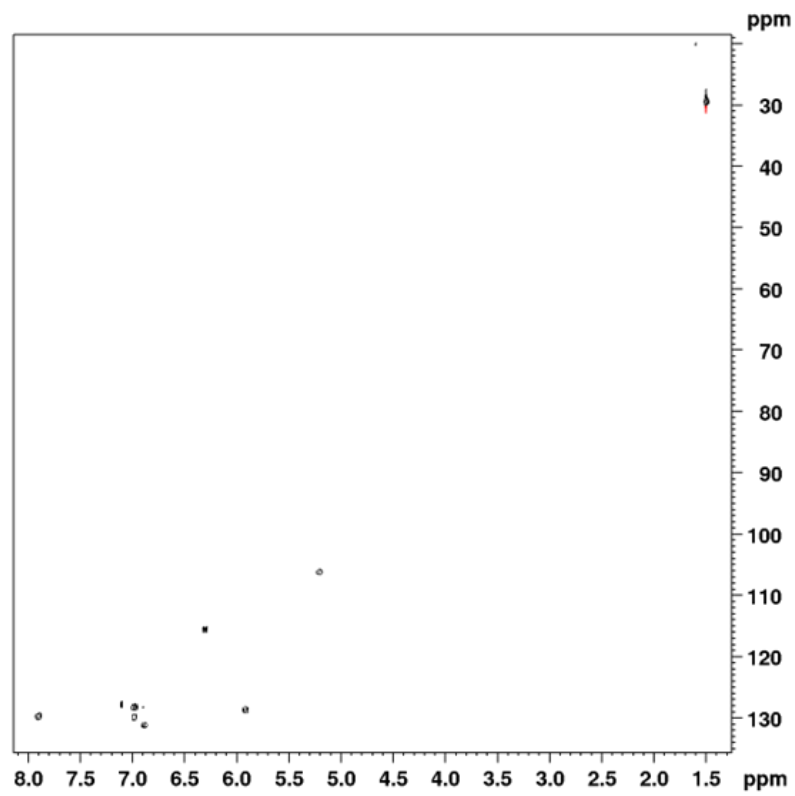


Abbildung A124: Ausschnitt $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum von **150bis** in C_6D_6

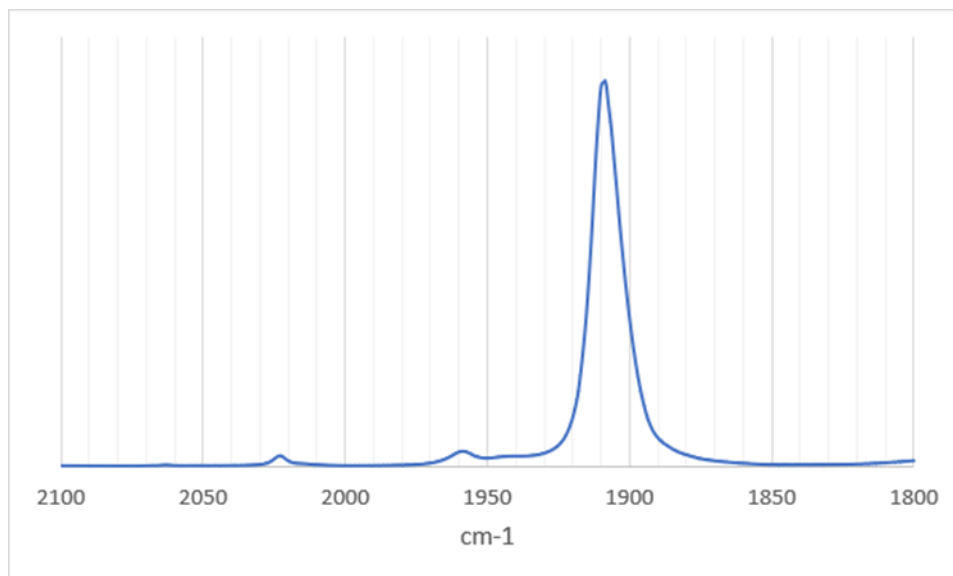


Abbildung A125: IR-Spektrum von **150bis** in Hexan

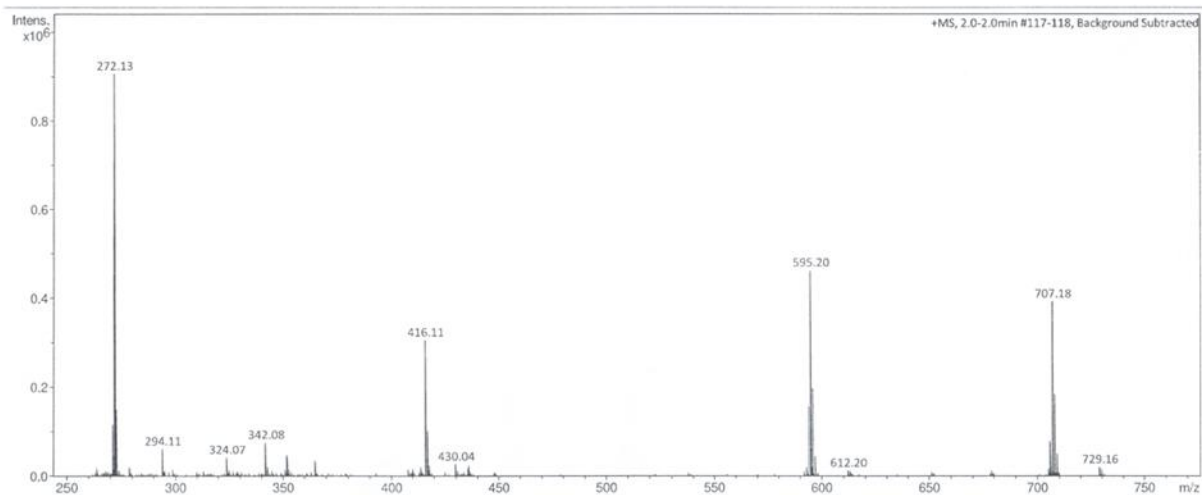


Abbildung A126: MS (ESI) von 150bis

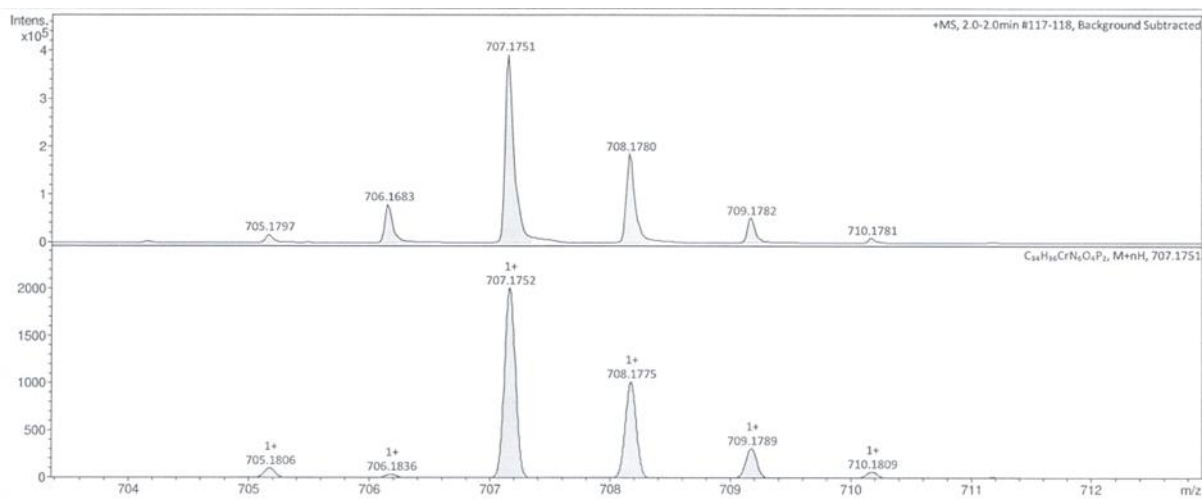


Abbildung A127: MS (ESI) von 150bis

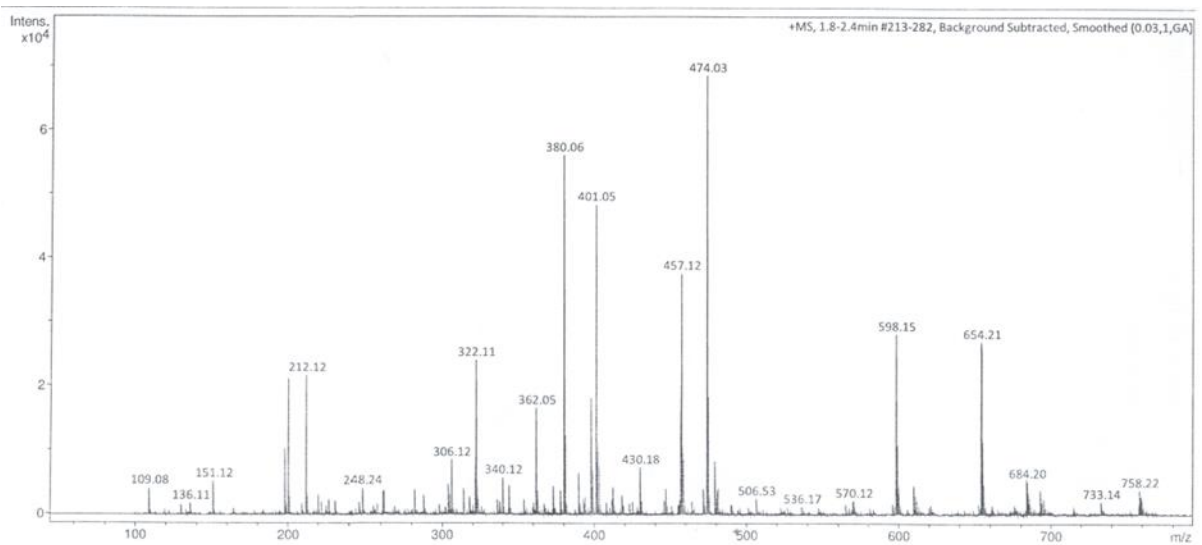


Abbildung A128: MS (ESI) der Reaktionslösung von 104hPh in Fe₂(CO)₉

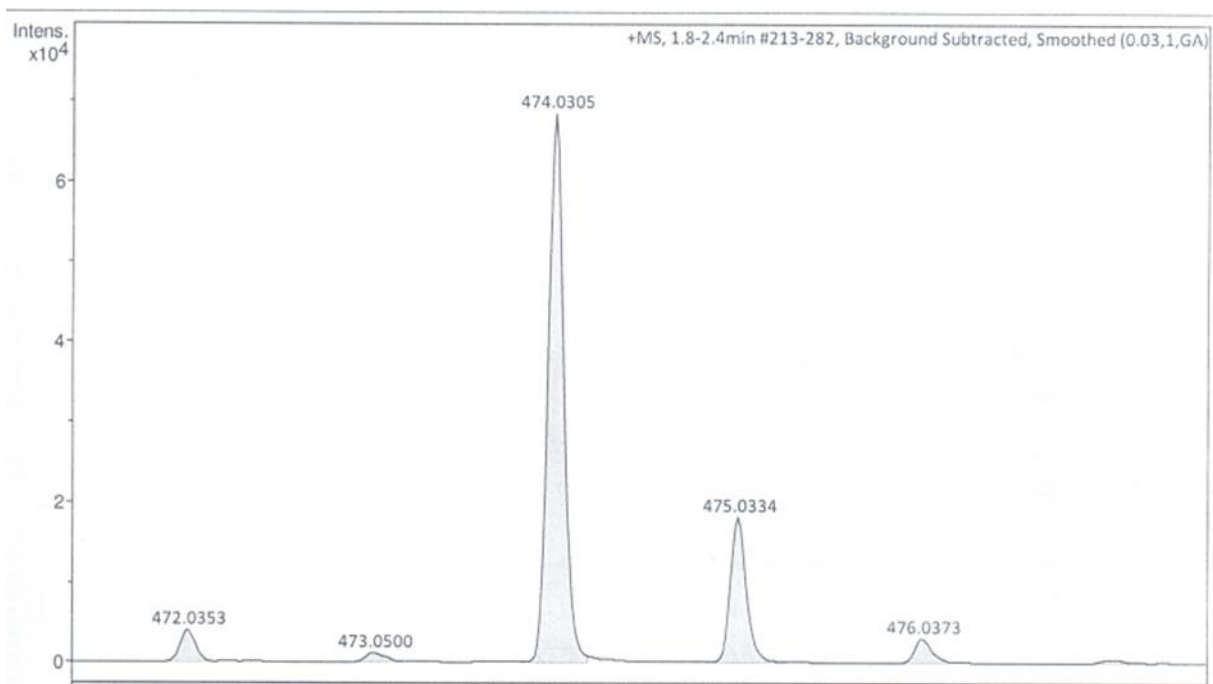


Abbildung A129: MS (ESI) der Reaktionslösung von **104hPh** in $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

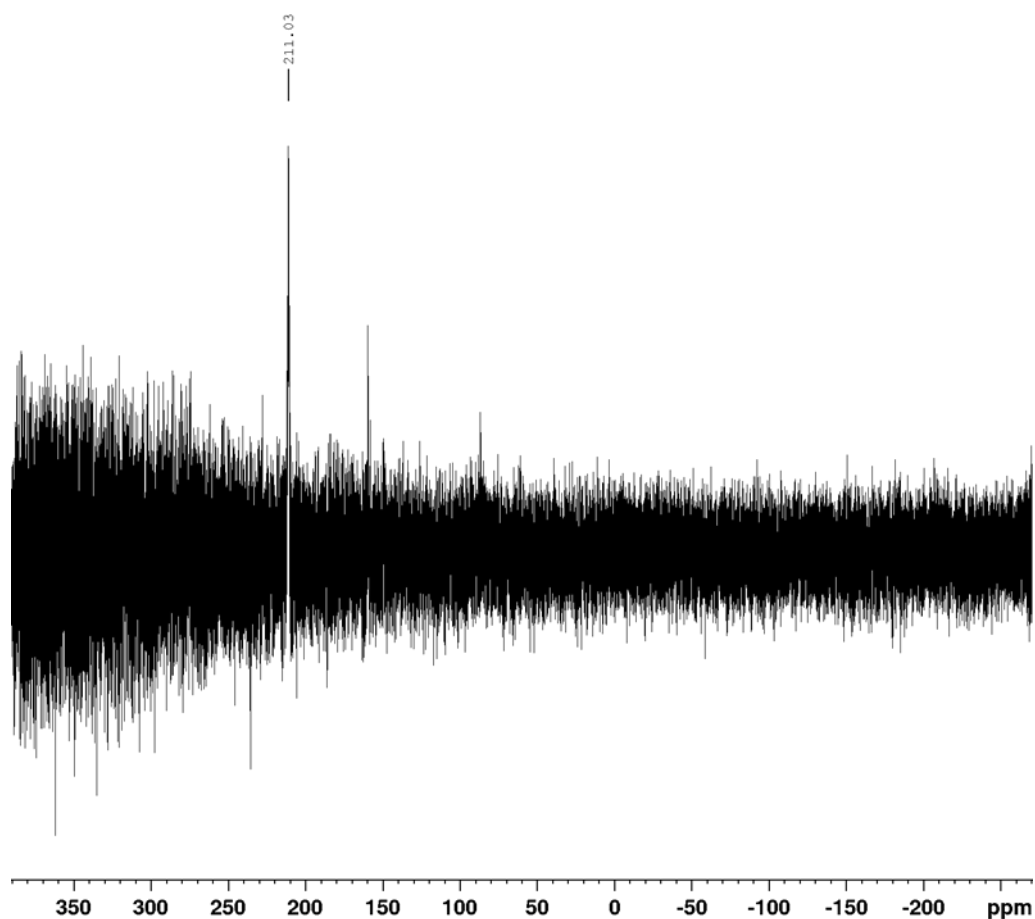


Abbildung A130: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum nach UV-Bestrahlung einer äquimolaren DCM-Reaktionsmischung aus **104eBr**, TMSOTf und $\text{Cr}(\text{CO})_6$, mutmaßlich Komplex **136**

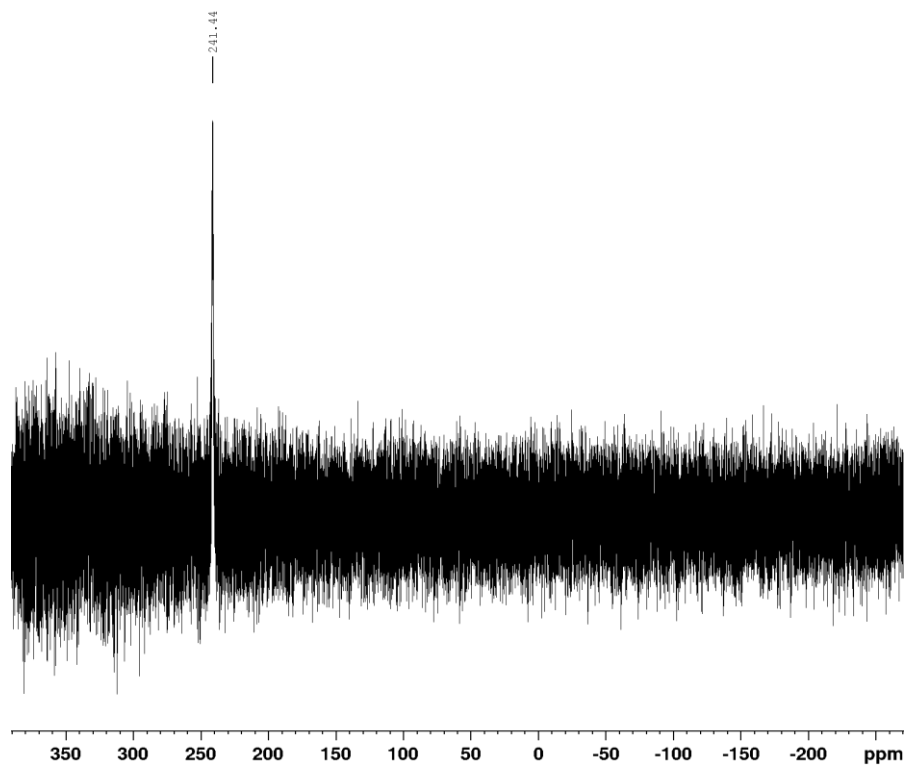


Abbildung A131: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum einer äquimolaren DCM-Reaktionsmischung aus **104eBr**, TMSOTf und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ nach 2 h, mutmaßlich Komplex **137**

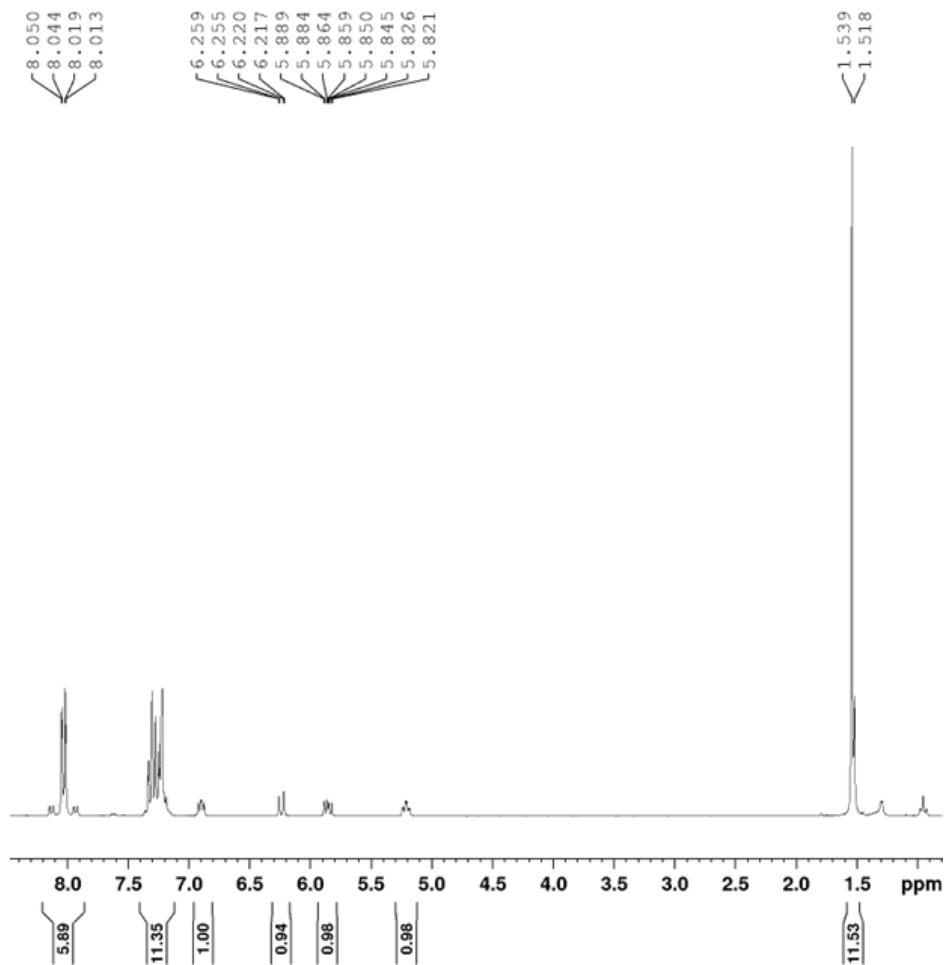


Abbildung A132: ^1H -NMR Spektrum von SnPh_3 **132** in C_6D_6

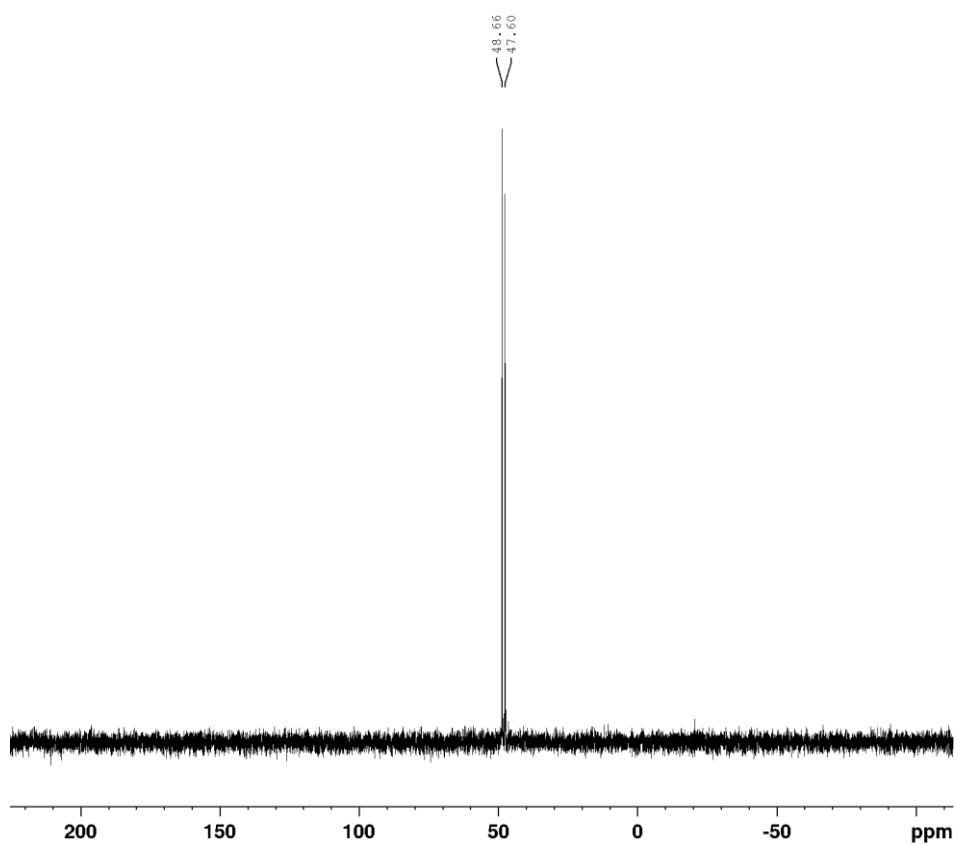


Abbildung A133: ^{119}Sn -NMR Spektrum von SnPh_3 **132** in C_6D_6

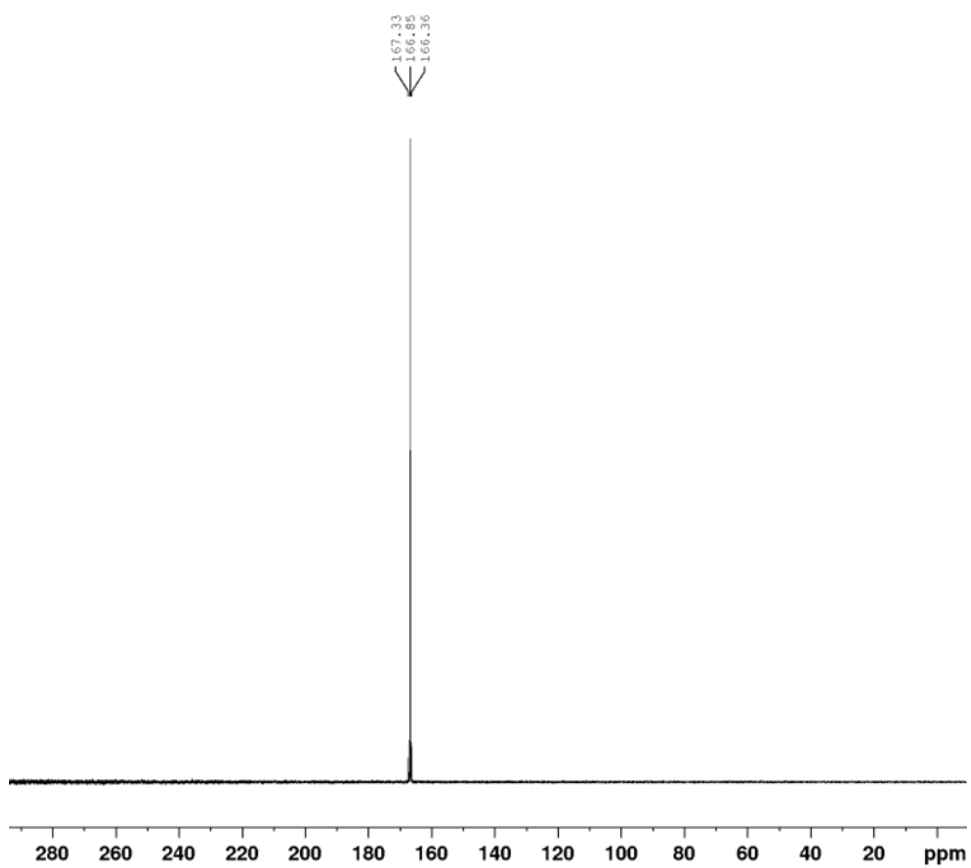


Abbildung A134: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von SnPh_3 **132** in C_6D_6

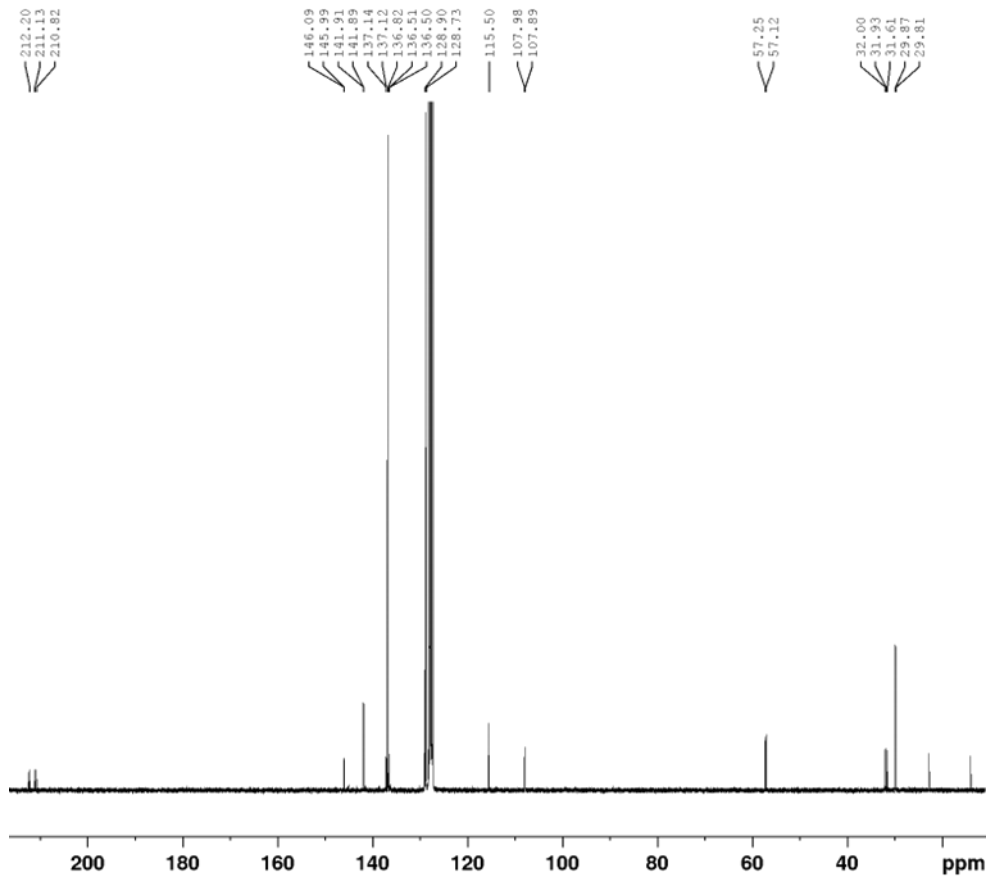


Abbildung A135: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{SnPh}_3\mathbf{132}$ in C_6D_6

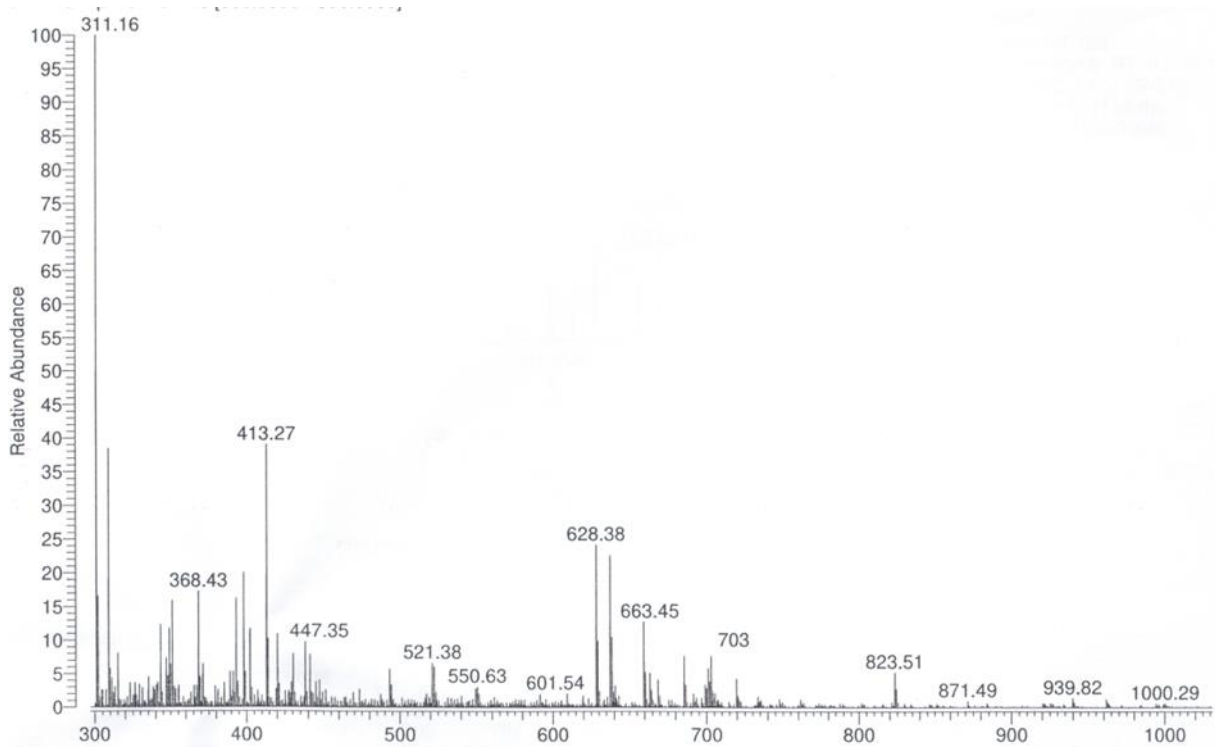


Abbildung A136: MS (ESI) von $\text{SnPh}_3\mathbf{132}$

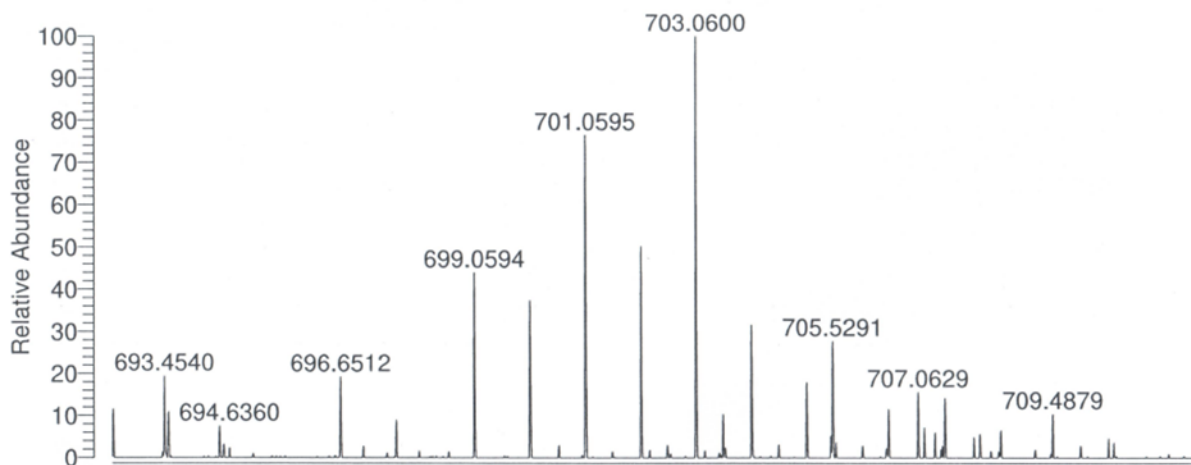


Abbildung A137: MS (ESI) von SnPh₃132

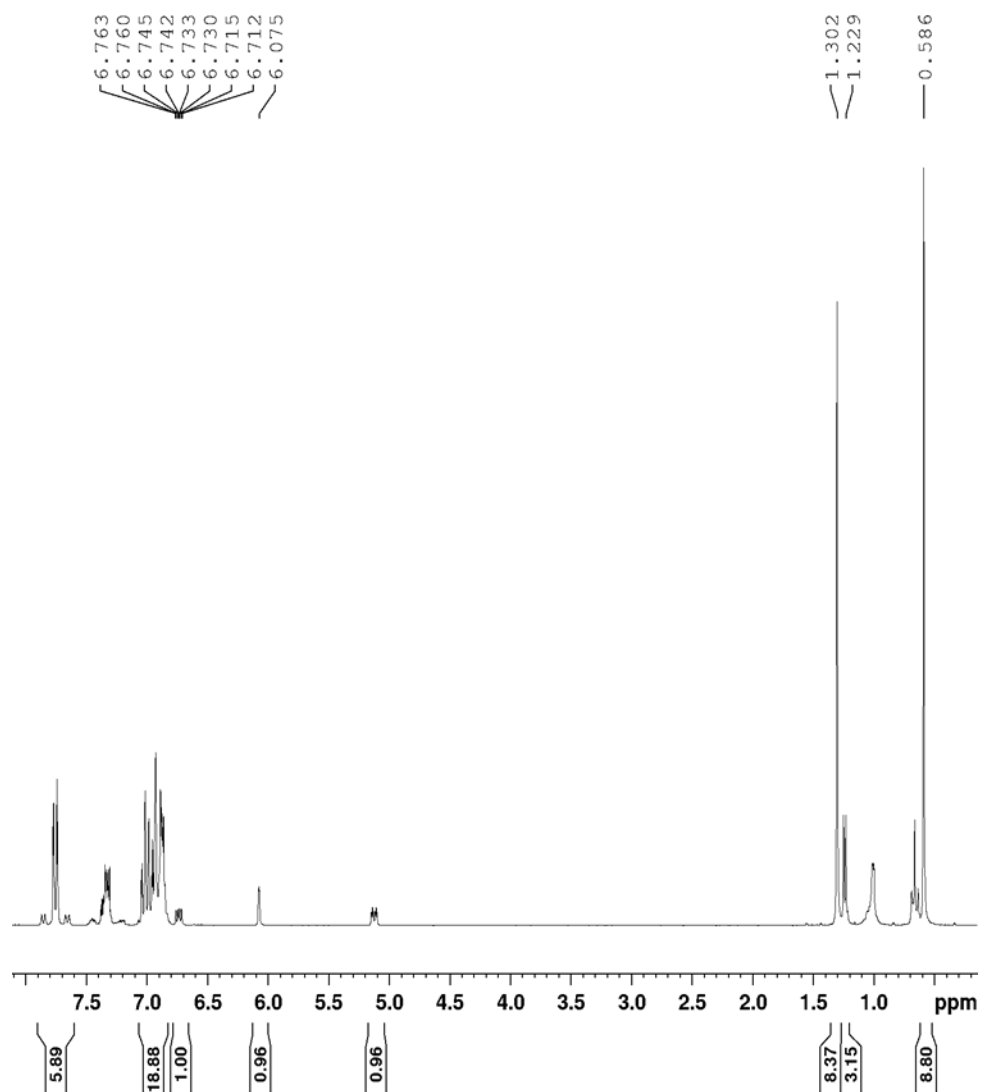


Abbildung A138: ¹H-NMR Spektrum von SnPh₃133 in C₆D₆

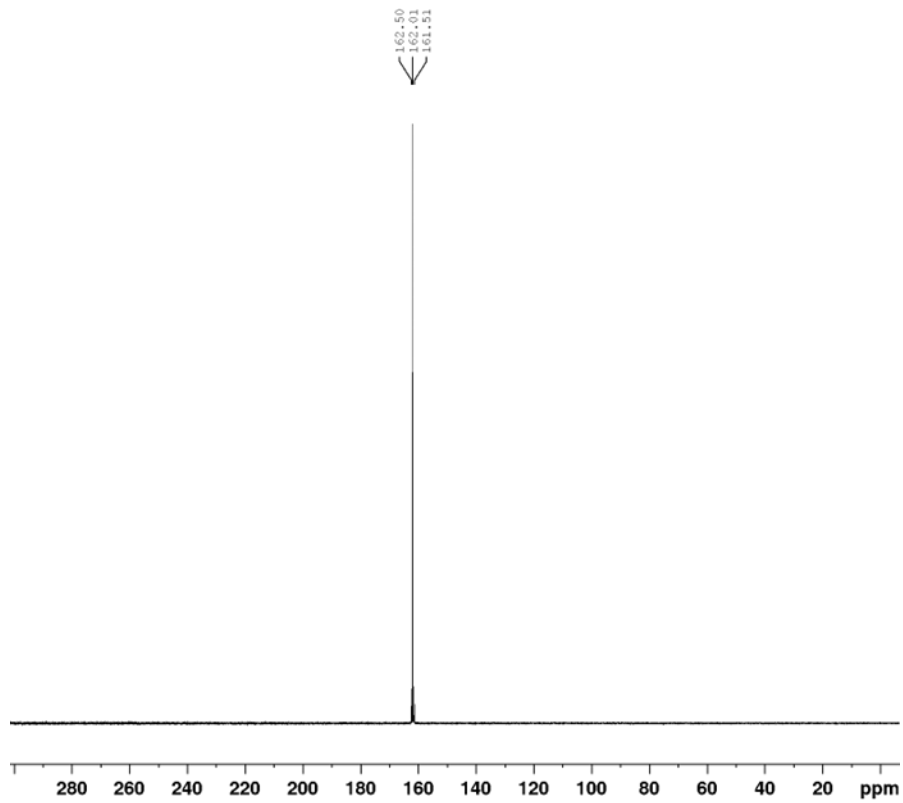


Abbildung A139: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von $\text{SnPh}_3\mathbf{133}$ in C_6D_6

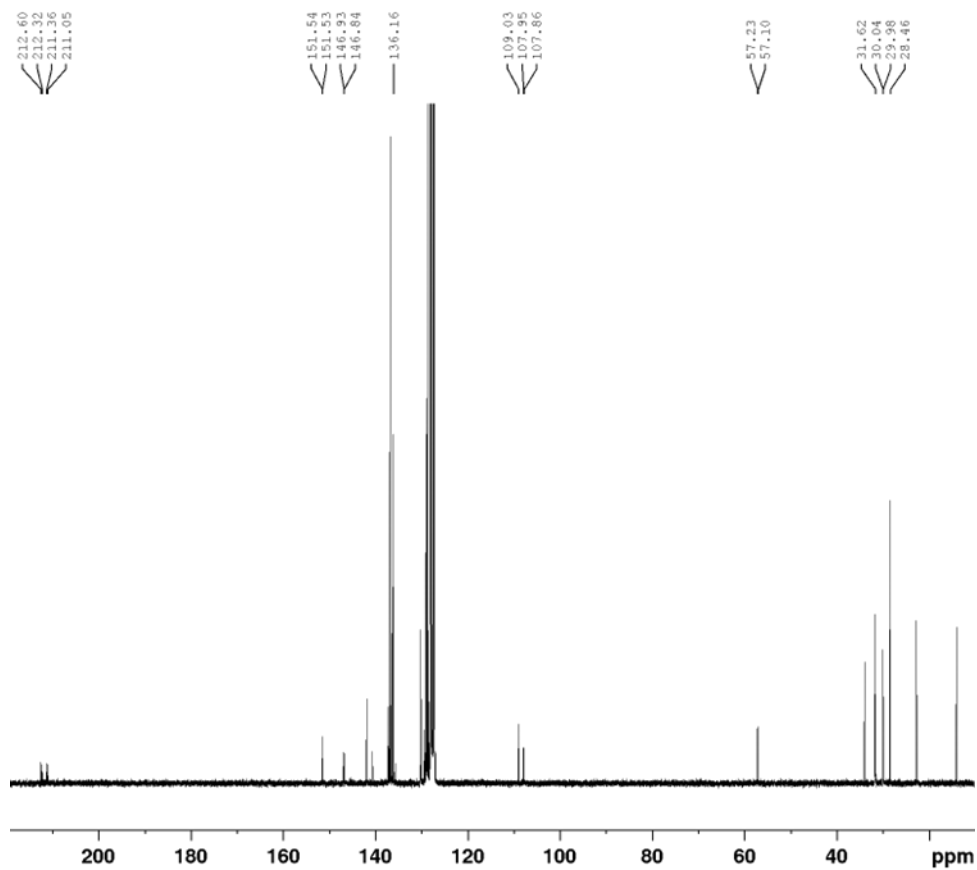


Abbildung A140: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von $\text{SnPh}_3\mathbf{133}$ in C_6D_6

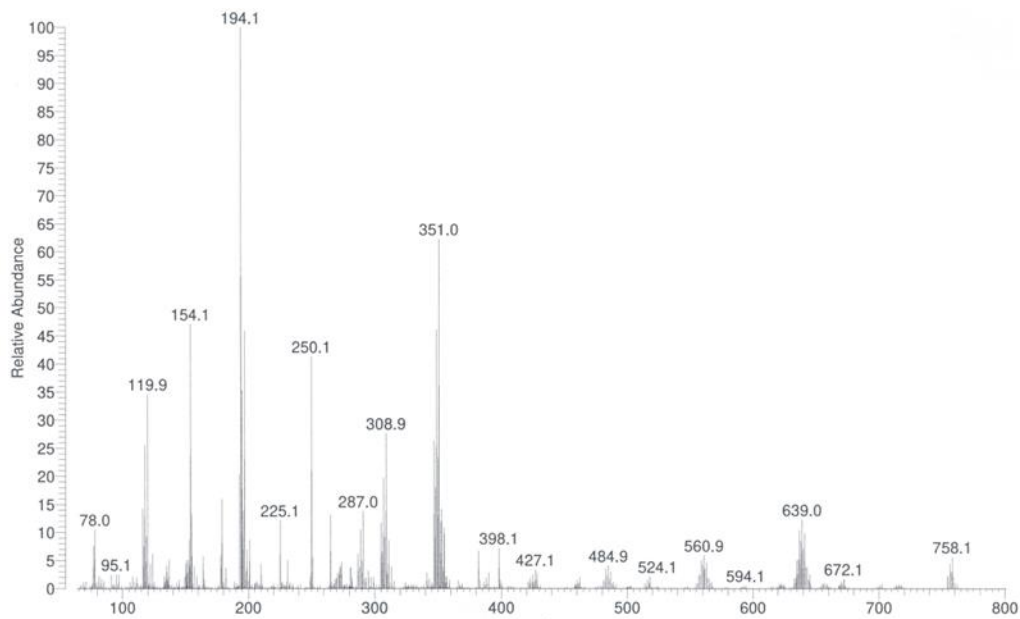


Abbildung A141: MS (ESI) von SnPh₃133

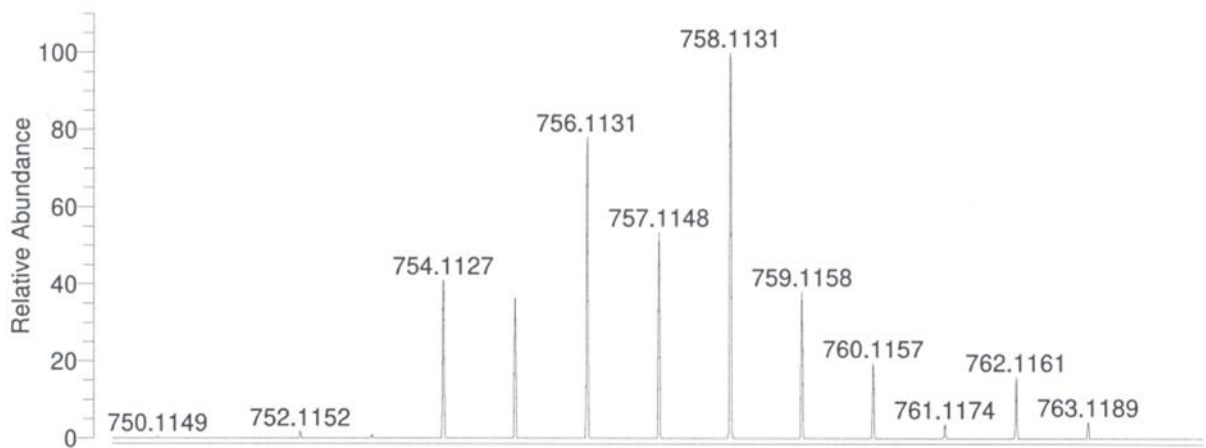


Abbildung A142: MS (ESI) von SnPh₃133

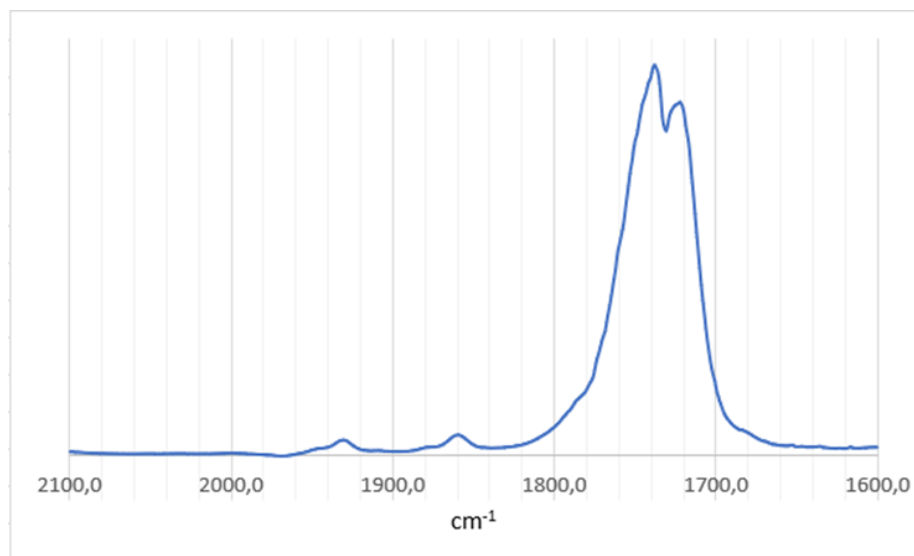


Abbildung A143: IR-Spektrum von SnPh₃133 in Et₂O

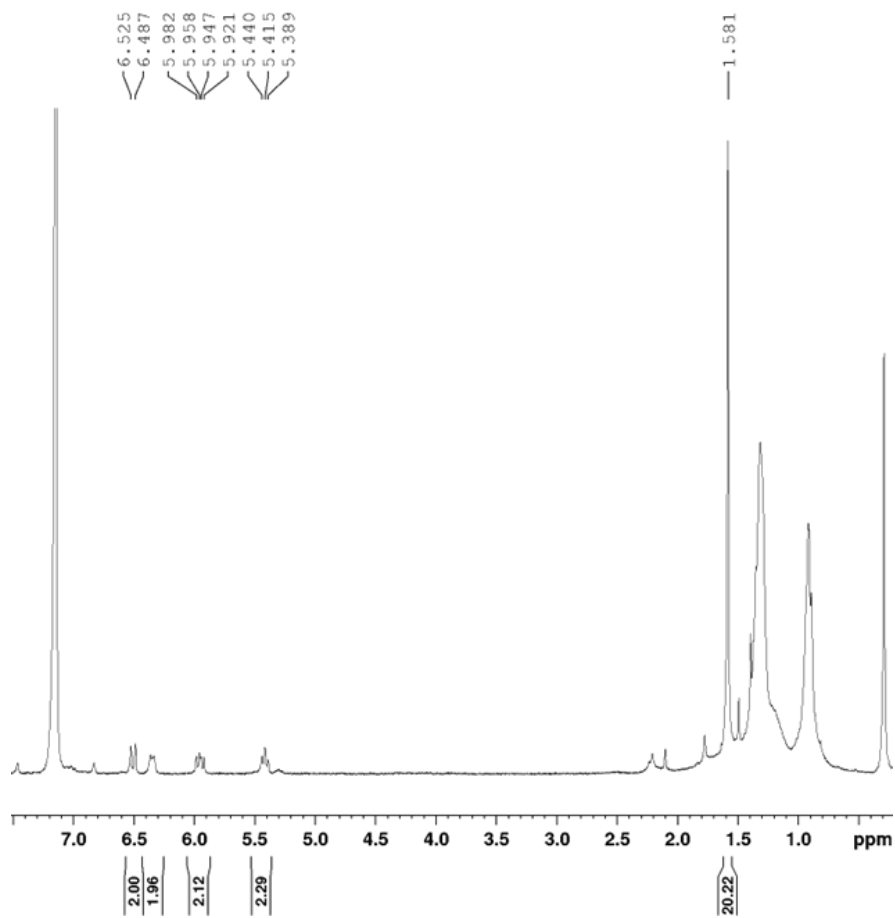


Abbildung A144: ^1H -NMR Spektrum **127trans** in C_6D_6

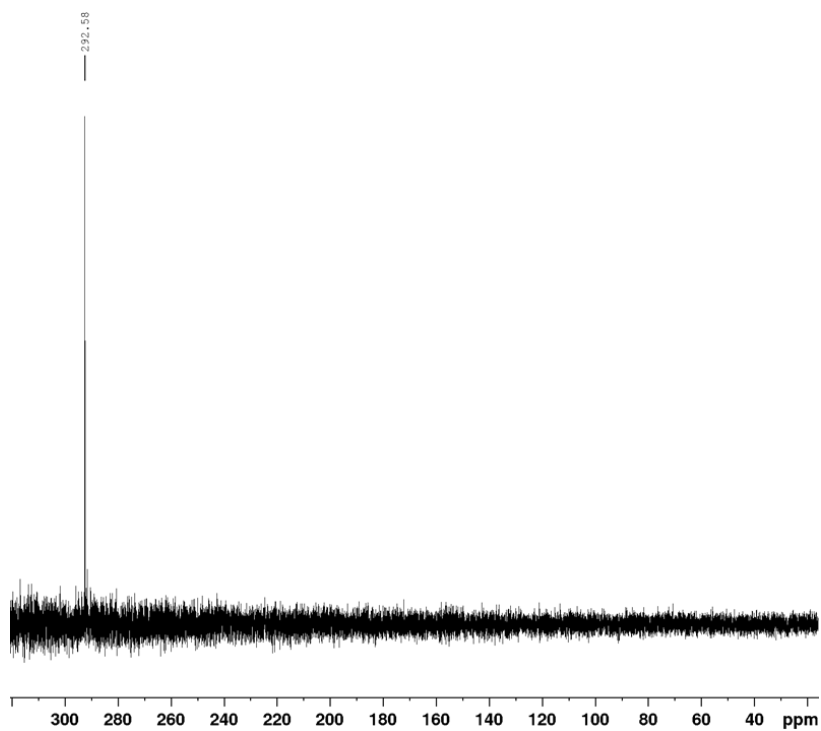


Abbildung A145: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **127trans** in C_6D_6

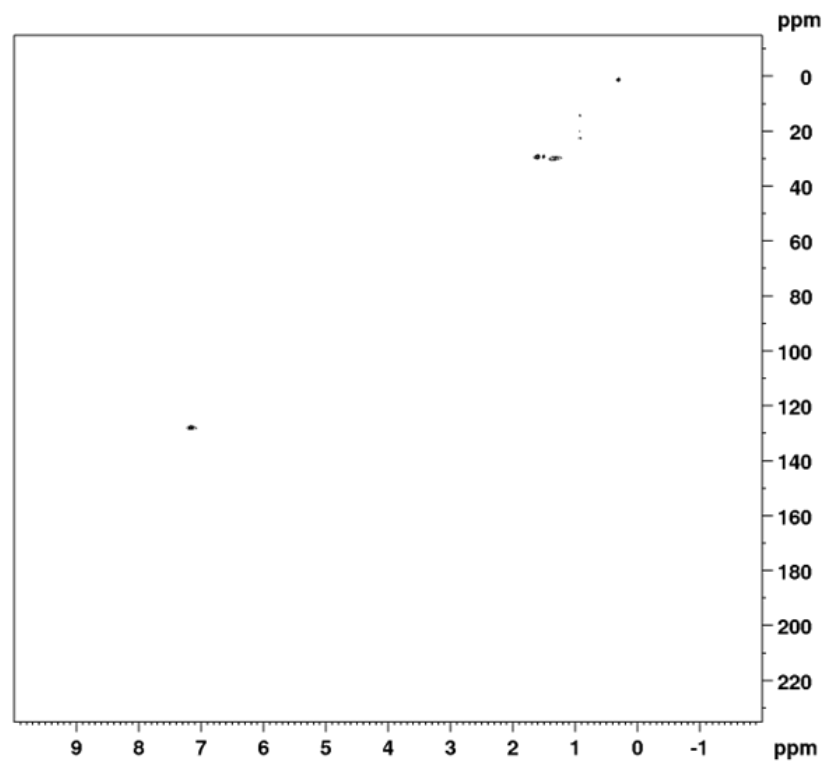


Abbildung A146: $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HSQC-NMR Spektrum von **127etrans** in C_6D_6

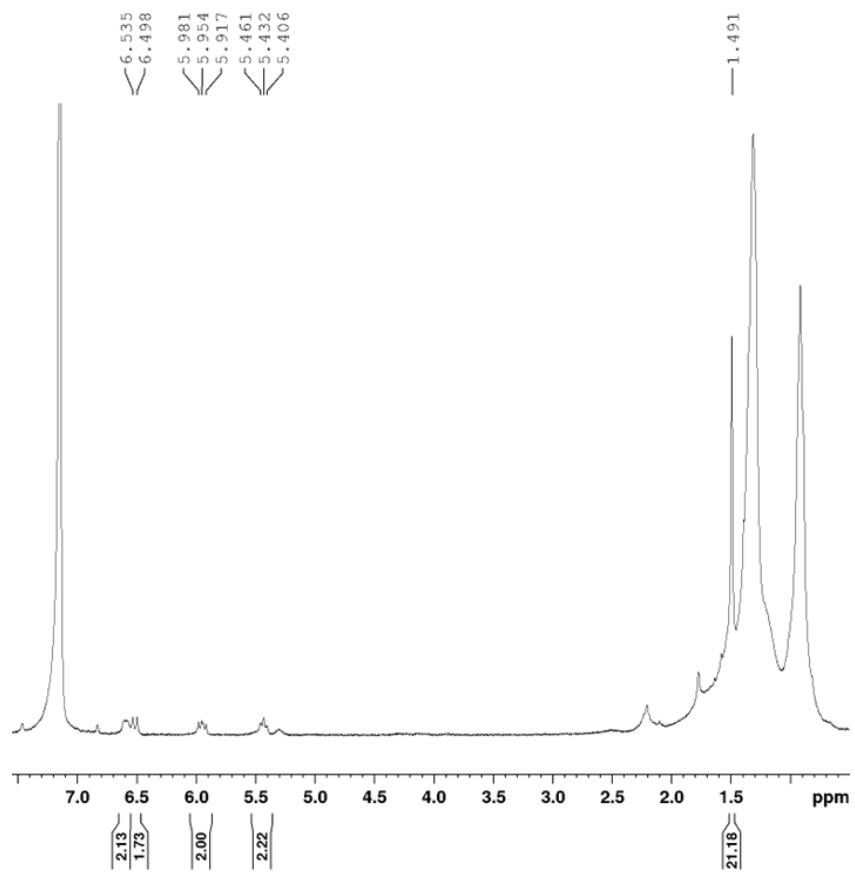


Abbildung A147: ^1H -NMR Spektrum von **127ecis** in C_6D_6

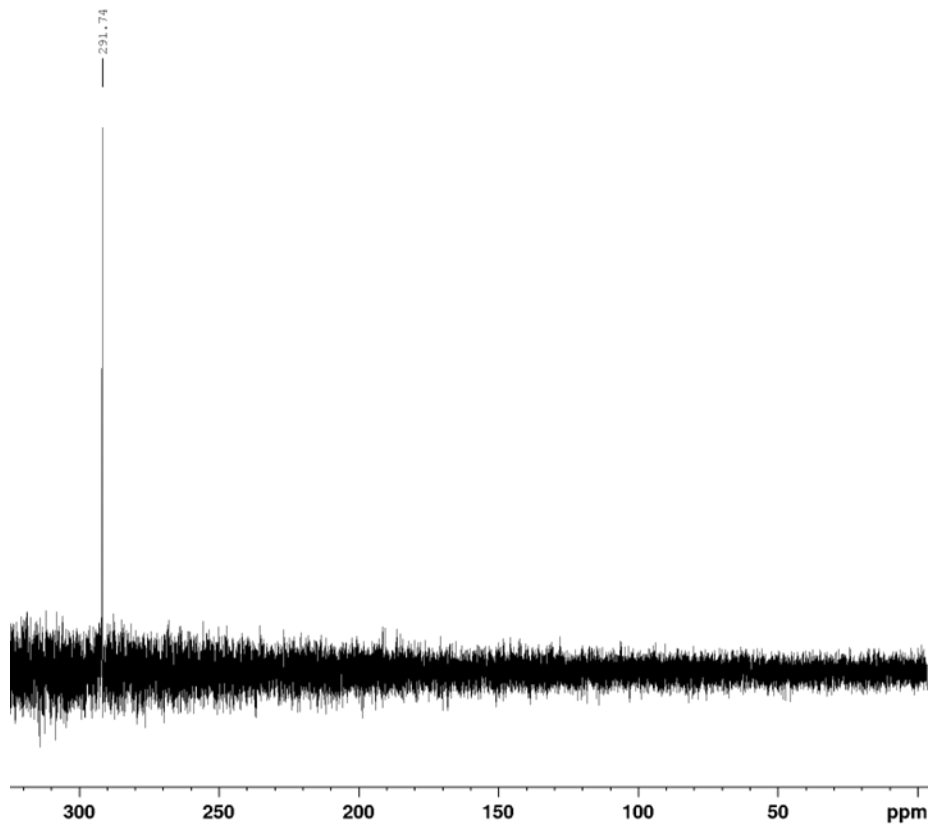


Abbildung A148: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **127ecis** in C_6D_6

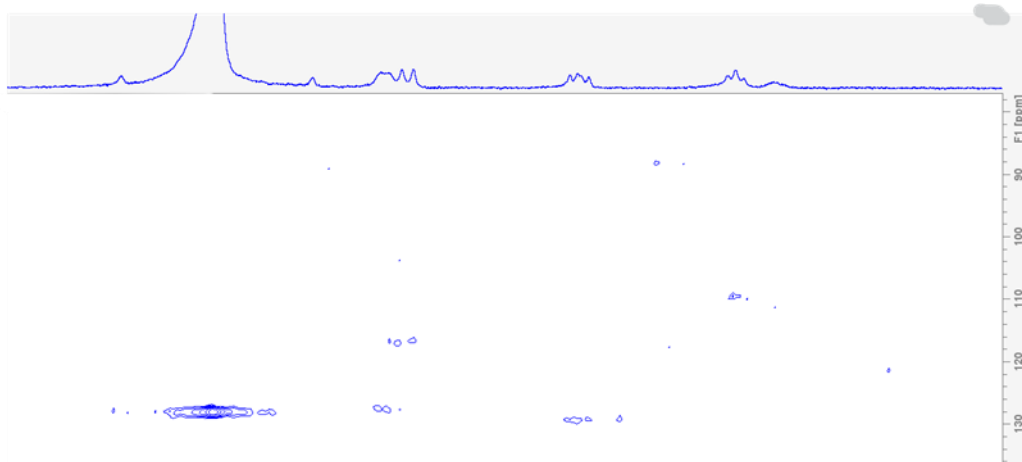


Abbildung A149: $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HSQC-NMR Spektrum von **127ecis** (Ausschnitt) in C_6D_6

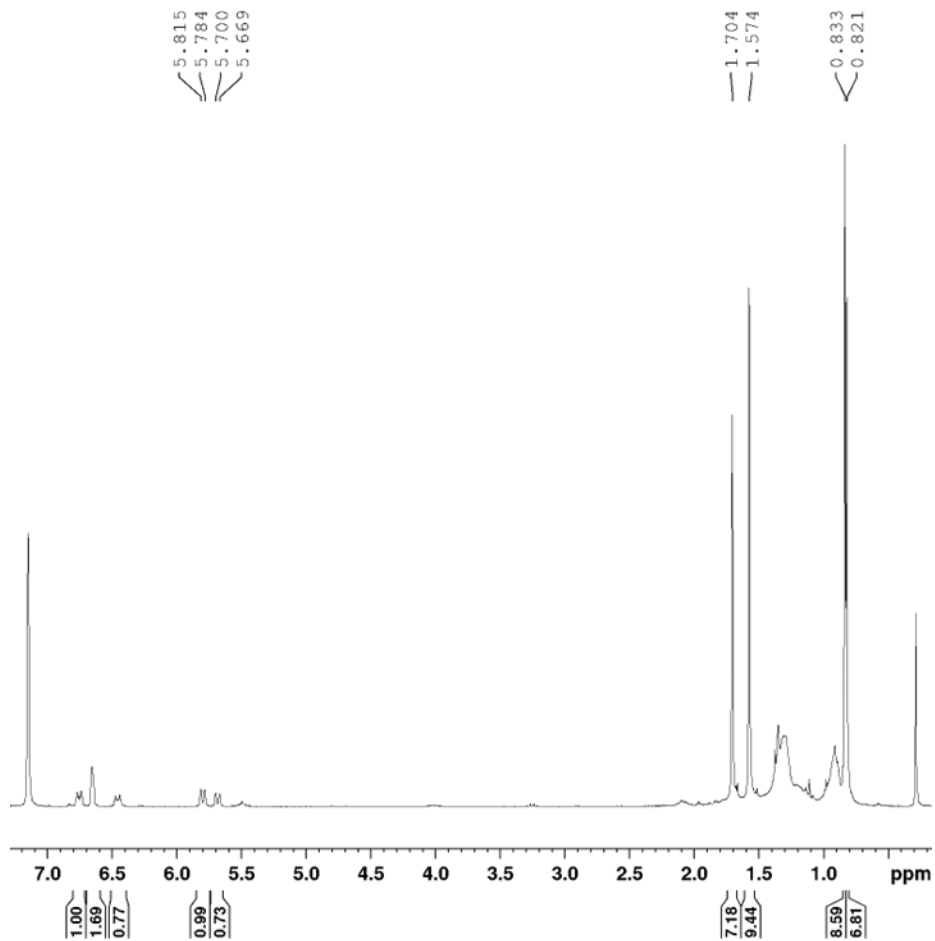


Abbildung A150: ^1H -NMR Spektrum von **127gcis/trans** in C_6D_6

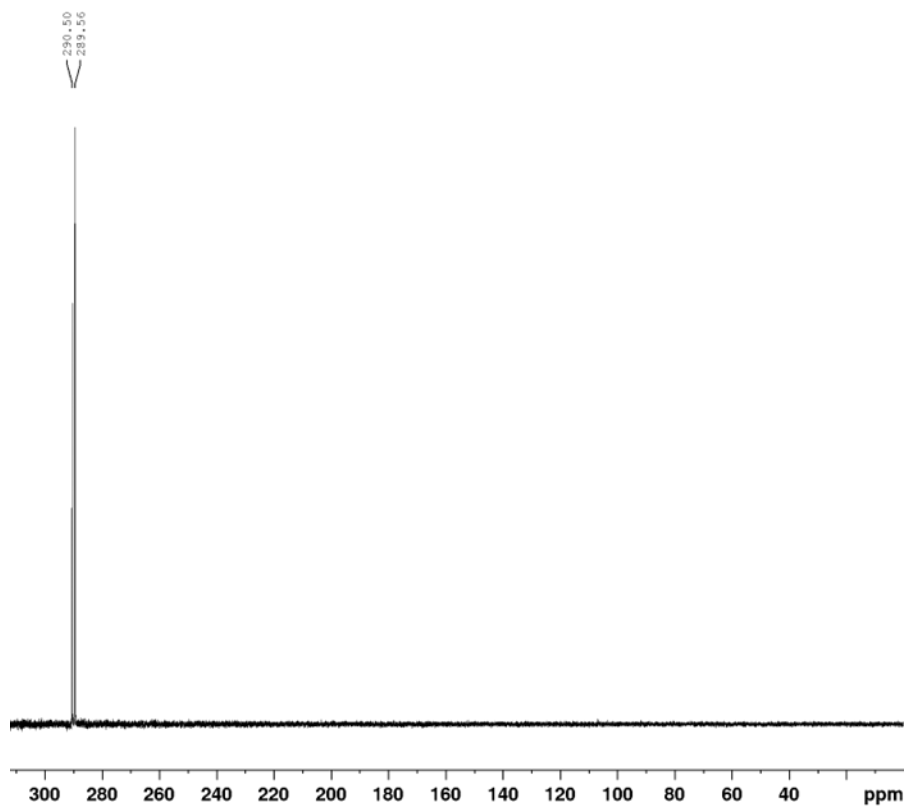


Abbildung A151: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **127gcis/trans** in C_6D_6

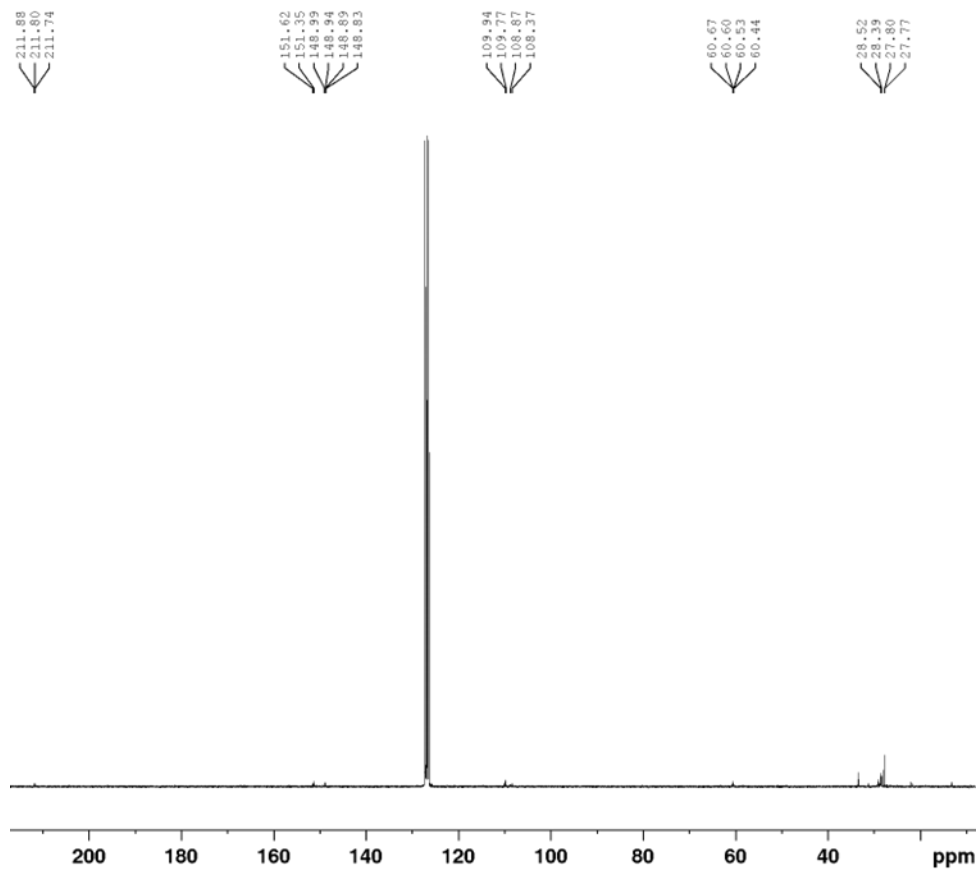


Abbildung A152: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **127gcis/trans** in C_6D_6

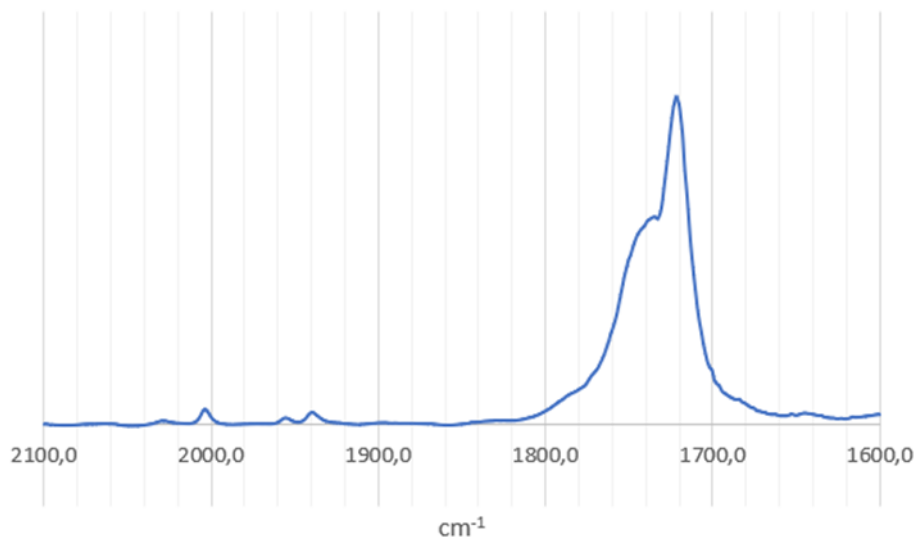


Abbildung A153: IR-Spektrum von **127gcis/trans** in Hexan

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Ferdinand Richter
Anschrift	Alte Steige 7, 73732 Esslingen
Telefon	1578 7660262
E-Mail	ferdinandrichter@gmx.net
Geb.	01.03.1989 in Zwickau

Ausbildung und Werdegang

Schule	Abitur 2008 danach ‚Anderer Dienst im Ausland‘ Jerusalem/Israel
Universität	2009 – 2015 Studium Lehramt Französisch/Chemie, Universität Stuttgart mit Abschluss Staatsexamen Oktober 2015 – Juni 2016, Fremdsprachen-Assistenz am Lycée Atlantique Luçon, Frankreich, Nachhilfetätigkeit und Reisen
Vorbereitungsdienst	Januar 2017 – Sommer 2018 am Gymnasium Münsingen ohne Abschluss
Promotion	Nov. 2018 – Feb. 2023 am Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart zum Thema <i>Pyrido-</i> <i>anellierte 1,2,4,3-Triazaphospholene – ein neuer</i> <i>Zugang und erste Komplexe</i> mit angestrebtem Abschluss Dr. rer. nat. im Frühjahr 2024