

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Von funktionalisierten PN-Liganden
zu
2-Phosphaindolizinen

von

Christina Hettstedt
aus
München, Deutschland

2015

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Professor Konstantin Karaghiosoff betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 10.07.2015

Christina Hettstedt

Dissertation eingereicht am:	09.06.2015
1. Gutachter:	Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff
2. Gutachter:	Prof. Dr. Thomas M. Klapötke
Mündliche Prüfung am:	26.06.2015



Danksagung

Diese Arbeit hätte ohne die nachfolgend genannten Personen, denen ich hiermit herzlich danken möchte, nicht ohne Weiteres entstehen können.

Als erstes möchte ich mich bei meinem Doktorvater, **Prof. Konstantin Karaghiosoff** dafür bedanken, dass er mir die Möglichkeit zur Promotion in seiner Arbeitsgruppe geboten hat. Erst durch seine Unterstützung und seine vielen guten Ideen ist diese Dissertation zu dem geworden, was sie jetzt ist. Seine freundschaftliche Art und immerwährende gute Laune hat mir auch über frustrierende Zeiträume hinweggeholfen.

Prof. Thomas Klapötke danke ich für die freundliche Aufnahme an seinen Lehrstuhl, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meinem Laborkollegen **Jörn Martens** für die lustige und nette Arbeitsatmosphäre und das Korrekturlesen dieser Arbeit. TEXT ENDE.

Für ihre Freundschaft und fürs Korrekturlesen danke ich auch **Vera Hartdegen** und **Charlotte Koschnik**.

Ohne meine zahlreichen Bachelorstudenten, F-Praktikanten und ohne die eine Masterandin wäre diese Arbeit nicht zustanden gekommen. Ich danke euch! **Robert Mayer, Martin Unglert, Erol Ceylan, Pia Köstler, Marc Bölter, Clarc Lowe, Anna Frank** und **Matthias Westphal**.

Auch bei den ERASMUS-Italienerinnen **Elisabeth Rizzo, Tiziana Boccuzzi, Mariangela Lorusso** und **Patrizia Berardi** möchte ich mich für die Unterstützung bei den Synthesen bedanken. Bei **E.R.** bedanke ich mich auch für den Spaß und die nette Gesellschaft.

Bei **Dr. Peter Mayer** bedanke ich mich für die viele Hilfe bei der Lösung von einigen fast unlösbaren Kristallstrukturen. **Dr. Florian Auras** danke ich für die Fluoreszenzmessungen.

Beim Arbeitskreis Klapötke/Karaghiosoff bedanke ich mich für die freundschaftliche Atmosphäre, besonders zu nennen sind: **Camilla Evangelisti, Thomas Reich, Marcos Kettner, Marc Bölter, Johann Glück** und **Vera Hartdegen**. Besonderer Dank gilt auch **Irene Scheckenbach** für unendliches organisatorisches Geschick und ihre nette Art.

Meinen Freundinnen **Camilla, Vera, Ulli** und **Charlotte** danke ich für die guten Gespräche und die Sektnachmittage/Abende.

Und last but not least Danke an meine **Familie** für die unendliche Unterstützung emotionaler wie finanzieller Natur und meinen Katern **Rocky** und **Mikey**, dass sie so flauschig und lieb sind.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	i
Abkürzungsverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	4
3 Aminodichlorphosphane, Anisyldichlorphosphane und ein neuer Vertreter der seltenen Phosphonsäure Anhydride.....	6
3.1 Einleitung	7
3.2 Ergebnisse und Diskussion	11
3.2.1 Aminodichlorphosphane	11
3.2.1.1 Synthese.....	11
3.2.1.2 NMR-Daten.....	12
3.2.1.3 Molekül- und Kristallstrukturen der Aminodichlorphosphane 3-3 und 3-5	13
3.2.2 Methoxyphenyl- (Anisyl-) substituierte Dichlorphosphane	16
3.2.2.1 Synthese.....	16
3.2.2.2 NMR-Daten.....	17
3.2.3 <i>o</i> -Methoxyphenylphosphonsäureanhydrid (3-14)	19
3.2.3.1 Synthese.....	19
3.2.3.2 NMR-Daten.....	19
3.2.3.3 Molekül- und Kristallstruktur des Cokristallisats von 3-7 und 3-14	20
3.2.4 Picolyldichlorphosphan (3-16)	23
3.2.5 Kristallstruktur von PicTMS als ZnCl ₂ -Komplex (3-19)	24
3.2.6 <i>p</i> -Cyanophenyldichlorphosphan (3-1).....	28
3.3 Zusammenfassung und Ausblick.....	29
3.4 Experimenteller Teil	31
3.4.1 Kristallographische Daten.....	31
3.4.2 Allgemeines	32
3.4.2.1 NMR-Spektroskopie	32
3.4.2.1.1 Geräte.....	32
3.4.2.1.2 Temperatur	32

3.4.2.1.3	Integralausbeuten	33
3.4.2.2	Massenspektrometrie	33
3.4.2.3	Schwingungsspektroskopie	33
3.4.2.4	Röntgenanalytik an Einkristallen	33
3.4.2.5	Behandlung der Daten vom Diffraktometer und Lösung der Kristallstrukturen	33
3.4.2.6	Schmelzpunkte	34
3.4.2.7	Elementaranalyse	34
3.4.2.8	Allgemeine Schlenktechnik	34
3.4.2.9	Abfüllen von NMR-Proben unter Schlenk-Bedingungen	34
3.4.2.10	Chemikalien	35
3.4.2.11	Absolutierung der Lösemittel	35
3.4.2.12	Stickstoffbasen (NEt ₃ und TMEDA)	35
3.4.2.13	Probenvorbereitung und Handhabung für die Messungen der optischen Eigenschaften	35
3.4.2.14	UV-Vis Spektroskopie	35
3.4.2.15	Photolumineszenz (PL) Spektroskopie	35
3.4.2.16	Time-Correlated Single Photon Counting (TCSPC) Messungen	36
3.4.3	Synthesen	37
3.4.3.1	Carbazolyldichlorphosphan (3-3)	37
3.4.3.2	Diisopropylaminodichlorphosphan (3-4), Dipenylaminodichlorphos- phan (3-5) und Dibenzylaminodichlorphosphan (3-6)	37
3.4.3.3	<i>o</i> -Methoxyphenyldichlorphosphan (3-7)	37
3.4.3.4	<i>m</i> -Methoxyphenyldichlorphosphan (3-8)	38
3.4.3.5	<i>p</i> -Methoxyphenyldichlorphosphan (3-9)	38
3.4.3.6	2,4-Dimethoxyphenyldichlorphosphan (3-10)	38
3.4.3.7	2,3,4-Trimethoxyphenyldichlorphosphan (3-11)	39
3.4.3.8	1,2,3-Trimethoxybenzol	39
3.4.3.9	1-Brom-2,3,4-trimethoxybenzol (3-12)	39
3.4.3.10	<i>o</i> -Methoxyphenylphosphonsäureanhydrid (3-14)	40
3.4.3.11	2-((Trimethylsilyl)methyl)pyridin (PicTMS, 3-17) ^[43]	40
3.4.3.12	Picolyldichlorphosphan (3-16) / Bis(picolyl)chlorphosphan (3-18)	41
3.4.3.13	PicTMS-Zn-Komplex (3-19)	41
3.4.3.14	<i>p</i> -Cyanophenyldichlorphosphan (3-1)	41

3.5	Literatur.....	43
4	(Picolyl)- und (Chinaldinyl)phosphane	45
4.1	Einleitung	46
4.2	Ergebnisse und Diskussion	48
4.2.1	Synthese von Bispicolylphosphanen	48
4.2.1.1	NMR-Daten der Bis(picolyl)phosphane	49
4.2.1.2	Molekül- und Kristallstruktur von Tris(picolyl)phosphan (4-6).....	52
4.2.2	Synthese der Aminobis(picolyl)phosphane.....	54
4.2.2.1	NMR-Daten.....	57
4.2.2.2	Molekül- und Kristallstruktur von Carbazolylbis(picolyl)phosphan (4-11) ..	59
4.2.3	Synthese der Bis(chinaldinyl)phosphane.....	61
4.2.3.1	NMR-Daten.....	62
4.2.3.2	Kristallstruktur von Diisopropylaminobis(chinaldinyl)phosphan (4-19)	64
4.2.4	Synthese von 2-((Diphenylphosphino)methyl)pyridin (4-20), 2-((Diphenylphosphino)methyl)chinolin (4-22) und 2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin (4-23)	66
4.2.4.1	NMR-Daten von 2-((Diphenylphosphino)methyl)-4,6-dimethylpyridin (4-20), 2-((Diphenylphosphino)methyl)chinolin (4-22) und 2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin (4-23)	67
4.2.4.2	Molekül- und Kristallstruktur von 2-((Diphenylphosphino)methyl)- chinolin (4-22)	69
4.2.5	Vergleich des Raumbedarfs der Substituenten am Phosphor in den Phosphanen 4-6 , 4-11 , 4-19 und 4-22	71
4.2.5.1	Alkylierung von 4-20	72
4.2.5.2	Molekül- und Kristallstrukturen der Phosphoniumsalze 4-24 und 4-25	73
4.3	Zusammenfassung und Ausblick.....	76
4.4	Experimenteller Teil	78
4.4.1	Allgemeines	78
4.4.2	Kristallographische Daten	78
4.4.3	Synthesen.....	79
4.4.3.1	<i>p</i> -Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan (4-9).....	79
4.4.3.2	<i>m</i> -Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan (4-8).....	80
4.4.3.3	<i>o</i> -Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan (4-7)	80
4.4.3.4	Tris(picolyl)phosphan (4-6).....	80
4.4.3.5	(Trimethylsilyl)methylbis(picolyl)phosphan (4-10)	81

4.4.3.6	Carbazolylbis(picolyl)phosphan (4-11)	81
4.4.3.7	<i>N,N</i> -Diisopropylaminobis(picolyl)phosphan. (4-12)	81
4.4.3.8	2-((Trimethylsilyl)methyl)quinolin (ChinTMS, 4-15) ^[22]	82
4.4.3.9	Carbazolylbis(chinaldinyl)phosphan (4-16)	82
4.4.3.10	<i>N,N</i> -Diisopropylaminobis(chinaldinyl)phosphan (4-19)	82
4.4.3.11	Umsetzung von <i>N,N</i> -Dibenzylaminodichlorphosphan (3-5) mit PicTMS (3-17).....	83
4.4.3.12	Umsetzung von <i>N,N</i> -Diisopropylaminodichlorphosphan (3-4) mit PicTMS (3-17).....	83
4.4.3.13	Umsetzung von <i>o</i> -Methoxyphenyldichlorphosphan (3-7) mit ChinTMS (4-15)	83
4.4.3.14	Umsetzung von <i>m</i> -Methoxyphenyldichlorphosphan (3-8) mit ChinTMS (4-15)	84
4.4.3.15	2-((Diphenylphosphino)methyl)-4,6-dimethylpyridin (4-20)	84
4.4.3.16	Alkylierung von 4-20 mit Methyljodid	84
4.4.3.17	Alkylierung von 4-20 mit Ethyljodid.....	85
4.4.3.18	2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin (4-23)	85
4.4.3.19	2-((Diphenylphosphino)methyl)chinolin (4-22).....	85
4.5	Literatur.....	86
5	Bis(picolyl)- und Bis(chinaldinyl)phosphanoxide.....	87
5.1	Einleitung	88
5.2	Synthese und Diskussion	89
5.2.1	Synthese.....	89
5.2.2	NMR-Daten der Phosphanoxide.....	90
5.2.3	Molekül- und Kristallstrukturen von Pic ₃ PO (5-5).....	94
5.2.4	Kristallstruktur von Diisopropylaminobis(chinaldinyl)phosphanoxid (5-11)	98
5.3	Zusammenfassung	100
5.4	Experimenteller Teil	100
5.4.1	Allgemeines	100
5.4.2	Kristallographische Daten	101
5.4.3	Synthesen.....	102
5.4.3.1	<i>o</i> -Methoxyphenylbis(picolyl)phosphanoxid (5-6)	102
5.4.3.2	<i>m</i> -Methoxyphenylbis(picolyl)phosphanoxid (5-7)	102
5.4.3.3	<i>p</i> -Methoxyphenylbis(picolyl)phosphanoxid (5-8)	102
5.4.3.4	Tris(picolyl)phosphanoxid (5-5)	102

5.4.3.5	<i>N,N</i> -Diisopropylaminobis(picolyl)phosphanoxid (5-9).....	103
5.4.3.6	(9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)bis(chinaldinyl)phosphanoxid (5-10)	103
5.4.3.7	<i>N,N</i> -Diisopropylaminobis(chinaldinyl)phosphanoxid (5-11)	103
5.5	Literatur.....	104
6	Übergangsmetall-Komplexe der Picolylphosphane	105
6.1	Einleitung	106
6.2	Ergebnisse und Diskussion	109
6.2.1	Synthese der Zink-Komplexe.....	109
6.2.2	Eigenschaften der Zn-Komplexe	109
6.2.3	Molekül- und Kristallstrukturen der Zn-Komplexe.....	111
6.2.4	Synthese der Kupfer-Komplexe.....	120
6.2.4.1	Reaktion von <i>p</i> -Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan (4-9) mit CuCl, CuBr, CuI und CuCN	120
6.2.4.2	NMR-Daten von 6-9	122
6.2.4.3	Reaktion von 2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin (4-23) mit CuCl	123
6.2.4.4	Synthese der Bis(picolyl)phosphanoxid-Kupfer-Komplexe.....	123
6.2.5	Eigenschaften der Kupfer-Komplexe	124
6.2.6	Molekül- und Kristallstrukturen der Cu(I)Cl- und Cu(I)Br-Komplexe 6-9 und 6-10	126
6.2.7	Molekül- und Kristallstruktur von [(Pic ₃ P) ₂ (CuCl) ₃] ₂ (6-15)	132
6.2.8	Molekül- und Kristallstruktur von (<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄ -PPic ₂)(CuI) ₂ (4-Pic) (6-14)	135
6.2.9	Kupferkomplex mit chiralem Liganden.....	140
6.2.10	Molekül- und Kristallstrukturen der Phosphanoxid-CuHal-Komplexe	144
6.2.11	Vergleich der Molekül- und Kristallstrukturen der Cu(I)-Komplexe	153
6.2.12	Molekül- und Kristallstrukturen der Cu(II)-Komplexe	155
6.2.13	Bis(2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin)-Nickelbromid-Komplex (6-23).....	159
6.2.13.1	Synthese.....	159
6.2.13.2	Molekül- und Kristallstruktur des 2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin- Nickelbromid-Komplexes (6-23)	160
6.2.14	Carbazolylbis(picolyl)phosphan-PdCl ₂ -Komplex (6-24)	162
6.2.14.1	Synthese.....	162
6.2.14.2	Molekül- und Kristallstruktur des Carbazolylbis(picolyl)phosphan-PdCl ₂ - Komplexes (6-24).	163
6.2.15	Diphenyl(chinaldinyl)phosphan-Palladiumchlorid-Komplex (6-25)	166
6.2.15.1	Synthese.....	166

6.2.15.2	Molekül- und Kristallstruktur des Diphenyl(chinaldinyl)phosphan-Palladiumchlorid-Komplexes (6-25).....	167
6.2.16	Diphenyl-4,6-dimethyl(picolyl)phosphan-Palladiumiodid-Komplex (6-27).....	172
6.2.16.1	Synthese.....	172
6.2.16.2	Molekülstruktur des Diphenyl-4,6-dimethyl(picolyl)phosphan-Pd-Komplexes (6-27).....	173
6.3	Zusammenfassung und Ausblick.....	175
6.4	Experimenteller Teil.....	177
6.4.1	Allgemeines.....	177
6.4.2	Kristallographische Daten.....	177
6.4.3	Synthesen.....	183
6.4.3.1	Pic ₃ P-Zinkchlorid-Komplex (6-5).....	183
6.4.3.2	<i>o</i> -Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan-Zinkchlorid-Komplex (6-6).....	183
6.4.3.3	<i>p</i> -Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan-Zinkchlorid-Komplex (6-7).....	183
6.4.3.4	Carbazolylbis(picolyl)phosphan-Zinkchlorid-Komplex (6-8).....	184
6.4.3.5	<i>p</i> -Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan-Kupferchlorid-Komplex (6-9) in MeCN.....	184
6.4.3.6	<i>p</i> -Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan-Kupferchlorid-Komplex (6-9) in MeCN / 4-Picolin.....	184
6.4.3.7	<i>p</i> -Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan-Kupferbromid-Komplex (6-10) in MeCN.....	184
6.4.3.8	<i>p</i> -Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan-Kupferbromid-Komplex (6-10) in MeCN / 4-Picolin.....	185
6.4.3.9	<i>p</i> -Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan-Kupfercyanid-Komplex (6-11) in MeCN und in MeCN/ 4-Picolin.....	185
6.4.3.10	<i>p</i> -Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan-Kupferiodid-Komplex (6-12) in MeCN und 6-14 in MeCN/ 4-Picolin.....	185
6.4.3.11	Pic ₃ P-Kupferchlorid-Komplex (6-13) in MeCN und 6-15 in MeCN/ 4-Picolin.....	185
6.4.3.12	2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin-Kupferchlorid-Komplex (6-19).....	185
6.4.3.13	Pic ₃ PO-Kupferbromid-Komplex (6-22).....	186
6.4.3.14	<i>p</i> -Methoxyphenylbis(picolyl)phosphanoxid-Kupferchlorid-Komplex (6-18).....	186
6.4.3.15	<i>p</i> -Methoxyphenylbis(picolyl)phosphanoxid-Kupferbromid-Komplex (6-20).....	186
6.4.3.16	<i>p</i> -Methoxyphenylbis(picolyl)phosphanoxid-Kupferiodid-Komplex (6-21).....	186

6.4.3.17	Bis(2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin)-Nickelbromid -Komplex (6-23)	186
6.4.3.18	Carbazolylbis(picolyl)phosphan-Palladiumchlorid-Komplex (6-24).....	187
6.4.3.19	Diphenyl(chinaldinyl)phosphan-Palladiumchlorid-Komplex (6-25)	187
6.4.3.20	Diphenyl-4,6-dimethyl(picolyl)phosphan-Palladiumiodid -Komplex (6-26)	187
6.5	Literatur.....	188
7	Phospholane und 2-Phosphaindolizine	189
7.1	Einleitung	190
7.2	Ergebnisse und Diskussion	190
7.2.1	Synthese des Pyridinium(picolyl)phospholanchlorids (7-3) und des Pyridiniumchlorphospholanchlorids (7-4).....	191
7.2.2	NMR-Daten von 7-3	192
7.2.3	NMR-Daten des Pyridiniumchlorphospholanchlorids 7-4	195
7.2.4	Untersuchung des Reaktionsverlaufs zur Bildung von 7-3 und 7-4	196
7.2.5	Experimente zum Abfangen der in THF gebildeten Intermediate 7-5 und 7-2	204
7.2.6	NMR-Daten der identifizierten und der abgefangen Intermediate	205
7.2.7	Molekül- und Kristallstruktur vom Pyridinium(picolyl)- phospholanchlorid (7-3)	206
7.3	Heterophosphole	212
7.3.1	Über 2-Phosphaindolizine.....	212
7.3.2	Darstellung von 2-Phosphaindolizin (7-7) ausgehend von Picolylchlorphospholan (7-4)	213
7.3.2.1	Mechanismus der Bildung des 2-Phosphaindolizin-Grundkörpers 7-7	216
7.3.2.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung des 2-Phosphaindolizin- Grundkörpers 7-7	216
7.3.2.3	Umsetzung von Chlormethyldichlorphosphan (7-1) mit ChinaldinylTMS (4-15)	220
7.3.2.4	Untersuchung des Reaktionsverlaufs.....	220
7.3.2.5	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 7-13	225
7.3.2.6	Molekül- und Kristallstruktur von 7-13	226
7.3.3	(-)-Menthyl- substituiertes 2-Phosphaindolizin (7-12)	229
7.3.3.1	Konzept	229
7.3.3.2	Alkylierung von Picolin mit (-)-Menthylbromoacetat (7-20)	230
7.3.3.3	NMR-Daten von 7-19	231

7.3.3.4	Molekül- und Kristallstruktur von 7-19	232
7.3.3.5	Synthese von (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl[1,3]-azaphospholo[1,5- <i>a</i>]pyridin-3-carboxylat (7-12)	236
7.3.3.6	Synthese von 3-Benzoyl-6-butyl-2-chlor-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -[1,3]azaphospholo[1,5- <i>a</i>]pyridin-4-iumchlorid (7-22)	239
7.3.3.7	Molekül- und Kristallstrukturen der Chlorphospholane 7-4 und 7-22	239
7.4	Zusammenfassung und Ausblick	244
7.5	Experimenteller Teil	246
7.5.1	Allgemeines	246
7.5.2	Kristallographische Daten	246
7.5.3	Synthesen	247
7.5.3.1	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-2-(Propan-2-yl)-5-methylcyclohexyl-2-brom-acetat (7-20)	247
7.5.3.2	1-(2-(((1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)-2-oxoethyl)-2-methylpyridin-1-iumbromid (7-19)	248
7.5.3.3	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl-[1,3]azaphospholo[1,5- <i>a</i>]pyridin-3-carboxylat (7-12) und Tris((1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)-1,1',1''-phosphantriltris([1,3]azaphospholo[1,5- <i>a</i>]pyridine-3-carboxylat) (7-21)	248
7.5.3.4	2-Chlor-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -[1,3]azaphospholo[1,5- <i>a</i>]pyridin-4-iumchlorid (7-4)	248
7.5.3.5	2-(Pyridin-2-ylmethyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -[1,3]azaphospholo[1,5- <i>a</i>]pyridin-4-iumchlorid (7-3)	249
7.5.3.6	[1,3]Azaphospholo[1,5- <i>a</i>]pyridin (7-7)	250
7.5.3.7	[1,3]Azaphospholo[1,5- <i>a</i>]chinolin (7-13)	250
7.5.3.8	Durchführung der NMR-Experimente zur Untersuchung der Reaktion von ClCH ₂ PCl ₂ (7-1) mit PicTMS (3-17)	251
7.5.3.9	Chlormethyl(picoly)chlorphosphan (7-5)	251
7.5.3.10	Chlormethylbis(picoly)phosphan (7-2)	252
7.5.3.11	Durchführung der NMR-Experimente zur Untersuchung der Reaktion von ClCH ₂ PCl ₂ (7-1) mit ChinaldinyITMS (4-15)	252
7.5.3.12	Chlormethyl(chinaldiny)chlorphosphan (7-15)	252
7.5.3.13	Chlormethylbis(chinaldiny)phosphan (7-16)	252
7.5.3.14	Bildung von Phosphansulfiden im Zuge von Abfangexperimenten	253
7.5.3.15	Chlormethylbis(picoly)phosphansulfid (7-5a)	253
7.5.3.16	Chlormethyl(picoly)chlorphosphansulfid (7-2a)	253
7.6	Literatur	255

8	Halogenbindungen in den Kristallstrukturen von 1,2-Diodolefinen	256
8.1	Kurzzusammenfassung	256
8.2	Einleitung	257
8.3	Ergebnisse und Diskussion	258
8.3.1	Synthesen	258
8.3.2	Molekül- und Kristallstrukturen der 1,2-Diodolefine 8-1 - 8-8	258
8.3.3	Molekülstrukturen	260
8.3.4	Kristallstrukturen	265
8.4	Diskussion	277
8.5	Experimenteller Teil	279
8.5.1	Allgemeines	279
8.5.2	Kristallographische Daten	280
8.5.3	Datensätze und Fehlordnung	281
8.5.4	Synthesen	282
8.5.4.1	(<i>E/Z</i>)-3,3-Diethoxy-1,2-diiod-1-phenylpropen (8-7a , 8-7b)	282
8.5.4.2	(<i>E</i>)-Methyl-2,3-diiod-3-phenylacrylat (8-5)	283
8.5.4.3	(<i>E</i>)-Ethyl-2,3-diiodo-3-phenylacrylat (8-6)	283
8.6	Literatur	285
9	Synthese und Halogenbindungen in den Kristallstrukturen des neuen 2,3-Diod-Indenons und des neuen 1-Ethoxy-2,3-diiod-Indens	287
9.1	Kurzzusammenfassung	287
9.2	Einleitung	288
9.3	Ergebnisse und Diskussion	288
9.3.1	Synthese	288
9.3.2	Reaktionsmechanismus	289
9.3.3	NMR-Daten	289
9.3.4	Molekül- und Kristallstrukturen	290
9.3.4.1	2,3-Diod-1 <i>H</i> -inden-1-on (9-2)	290
9.3.4.2	1-Ethoxy-2,3-diiod-1 <i>H</i> -inden (9-3)	294
9.4	Zusammenfassung	297
9.5	Experimenteller Teil	298
9.5.1	Allgemeines	298
9.5.2	Kristallographische Daten	298
9.5.3	Datensätze	299














9.5.4	Synthesen.....	299
9.6	Literatur.....	300
10	Zusammenfassung	301
	Formelverzeichnis	309

Abkürzungsverzeichnis

(-)-Menthyl-	(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i> , 5 <i>R</i>)-2-(1-Methylethyl)-5-methylcyclohexyl-
Ar	Aryl (aromatischer Rest)
bipy	2,2'-Bipyridin
Bn	Benzyl
bs	breites Singulett (NMR)
bzw.	Beziehungsweise
ca.	circa
Carb	Carbazolyl
Cbz	Benzyloxycarbonyl (Schutzgruppe)
Chin	Chinaldinyl
cod	Cyclooctadien
COSY	Correlation Spectroscopy
Cy	Cyclohexyl- (C ₆ H ₁₁ -)
d	Dublett (NMR)
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBE	1,2-Dibromethan
DCM	Dichlormethan, CH ₂ Cl ₂
DF	verzögerte Fluoreszenz (delayed fluorescence)
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
(<i>E</i>)	Entgegen
EA	Elementaranalyse
Et	Ethyl
ee	Enantiomerenüberschuss (enantiomeric excess)
eq	Äquivalent (equivalent)
Hal	Halogen(id) (F, Cl, Br, I)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie (High Resolution Mass Spectrometry)
i.d.R.	in der Regel

$i\text{-PrMgCl} \times \text{LiCl}$	„Turbo-Grignard“-Reagenz
m	Multiplett (NMR)
MP	Schmelzpunkt (melting point)
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MS	Massenspektrometrie
n. b.	nicht bestimmt
nbd	Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (Norbornadien)
$n\text{-BuLi}$	n -Butyllithium
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
Ph	Phenyl
Pic	Picolyl (2-Methylpyridyl)
PL	Photolumineszenz
Pyr	Pyridin
Pyrogallol	Benzol-1,2,3-triol
TEA, Et_3N	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
$^nJ_{XY}$	Spin-Spin-Kopplungskonstante über n Bindungen zwischen den Kernen X und Y
q	Quartett (NMR)
quint	Quintett (NMR)
R_f	Retentionsfaktor
r_{vdW}	<i>van-der-Waals-Radius</i>
s	Singulett (NMR)
sept	Septett (NMR)
SHOP	Shell Higher Olefin Process
TADF	thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (thermally activated delayed fluorescence)
TCSPC	time correlated single photon counting
TBME	<i>tert</i> -Butylmethylether
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N' -Tetramethylethan-1,2-diamin
TMS	Trimethylsilyl
v.a.	vor allem
(Z)	Zusammen

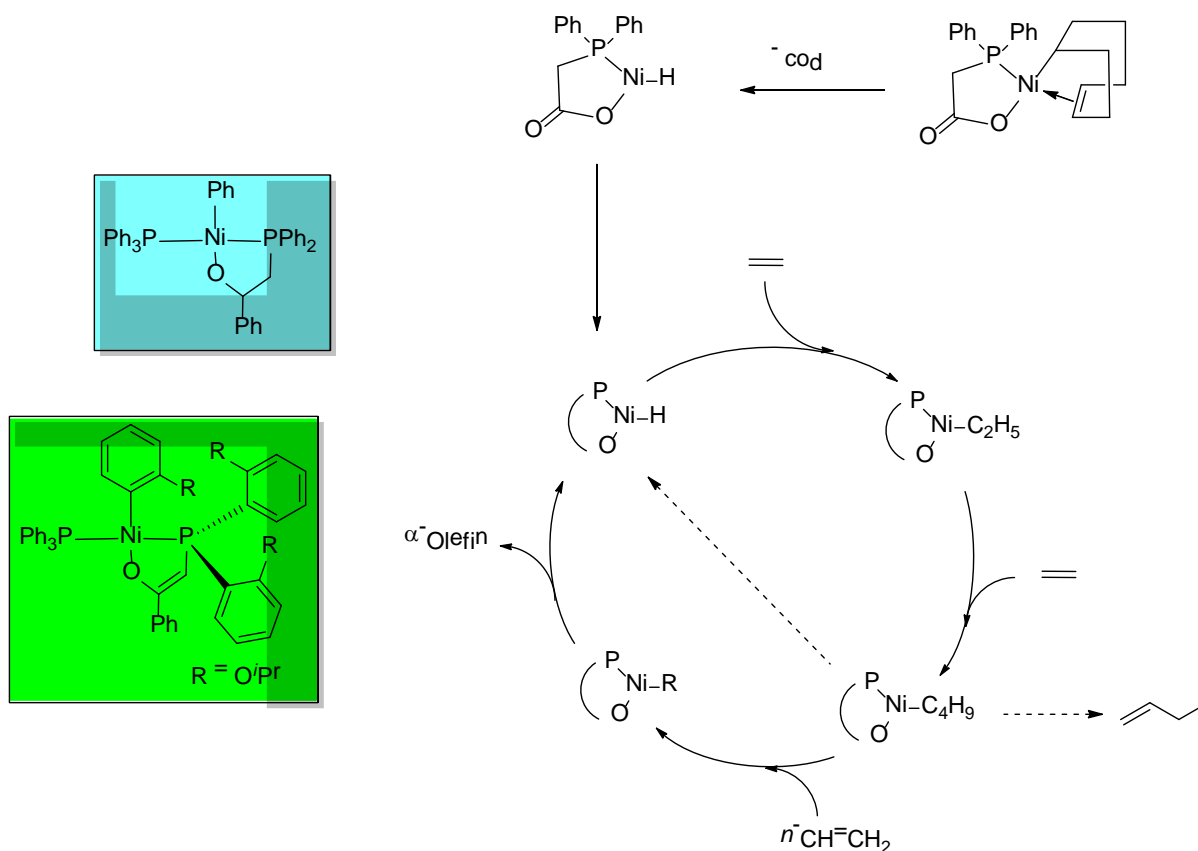
Farbschema in den Abbildungen der Kristallstrukturen

H	Li	C	N	O	P	Cl	Ni	Cu	Zn	Br	Pd	I
												

1 Einleitung

Phosphane - Altbekannte Verbindungen Topaktuell

Tertiäre Phosphane sind schon seit Ende des 19. Jahrhunderts literaturbekannt^[1] und seit ihrer Entdeckung wurden 100tausende Derivate synthetisiert. Die Anwendungsgebiete für tertiäre Phosphane sind so vielfältig wie ihre strukturellen Variationsmöglichkeiten, und wo strukturelle Vielfalt herrscht gibt es auch eine große Anzahl an Synthesemöglichkeiten^[2], über die viele Bücher^[3] geschrieben und Dissertationen^[4] angefertigt wurden. Für die Allgemeinheit nützliche Anwendung finden sie und ihre Derivate zum Beispiel als Herbizide^[5], Insektizide, Flammenschutzmittel und als medizinische Wirkstoffe.^[3] Für die Chemie bzw. die Chemiker sind die Phosphane, neben ihrer Verwendung als Reagenzien in Reaktionen wie der Wittig-, Aza-Wittig oder Appelreaktion,^[6] auch nützliche Liganden für Metalle, die in der Übergangsmetallkatalyse bei zum Beispiel Olefinierungsreaktionen^[3], Hydrierungen^[7] und Kreuzkupplungsreaktionen^[8] eingesetzt werden.

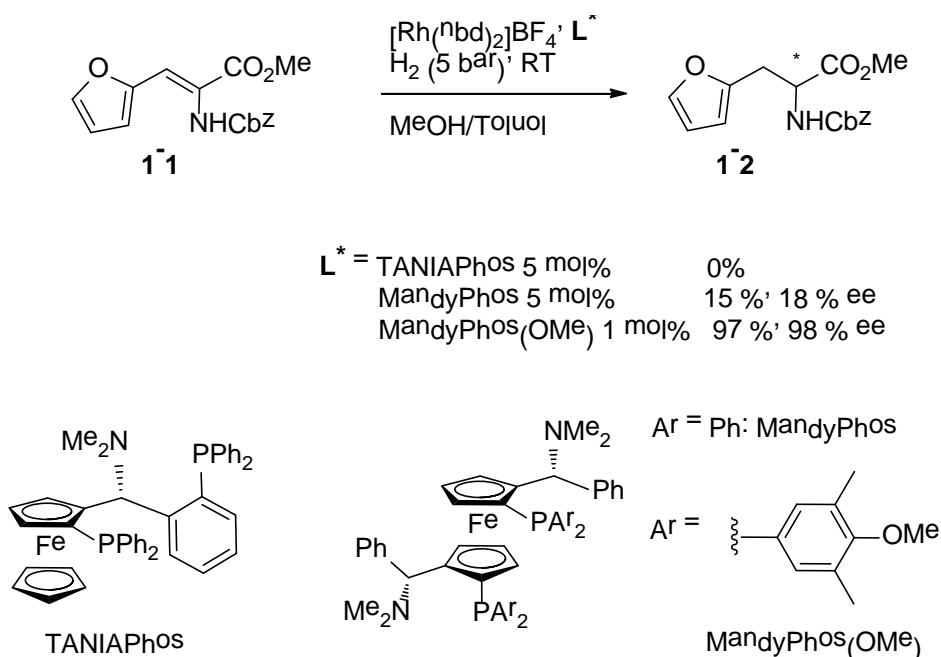


Schema 1 Mögliche Ni-Komplexe, die im SHOP als Katalysatoren praktische Anwendung finden und vorgeschlagener Mechanismus des SHOP.^[9,10]

Ein sehr populäres Beispiel einer durch einen Phosphan-Nickel-Komplex mit PO-Chelatliganden katalysierten, industriell im Megatonnenmaßstab angewendeten Reaktion ist der Shell-Higher-Olefin-Process (SHOP)^[9], bei der Ethylen katalytisch zu höheren α -Olefinen (C_4 - C_{40}) oligomerisiert wird (Schema 1).

Der in Schema 1 türkis hinterlegte Komplex ist ein im SHOP eingesetzter Katalysator, durch den mehr als 1.000.000 t α -Olefine pro Jahr produziert werden.^[9a] Der grün hinterlegte Komplex (Schema 1), in dessen organischem Teil die Phenylringe mit *i*-PrO-Resten substituiert sind, ist eine im Jahr 2012 entdeckte Weiterentwicklung des im Prozess eingesetzten Katalysators, der sich als um eine Größenordnung aktiver herausgestellt hat.^[10]

Als besonders aktiv in der asymmetrischen Hydrogenierung^[11] haben sich in jüngster Zeit funktionalisierte und auch chirale Phosphane gezeigt, durch deren Einsatz Reaktionen, die in der Vergangenheit nicht funktionierten, möglich geworden sind. Eine Beispielreaktion ist die in Schema 2 gezeigte stereoselektive rhodiumkatalysierte asymmetrische Hydrogenierung des funktionalisierten Olefins **1-1**, in der erst durch den Einsatz des Methoxyphenyl-substituierten sterisch anspruchsvolleren MandyPhos(OMe)-Liganden die gewünschten Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse erhalten werden konnten. Selbst das hoch funktionalisierte chirale Diphosphan TANIAPhos, das als Ligand in vielen anderen Reaktionen^[12] hervorragende Ergebnisse liefert, war hier^[11] erfolglos.



Schema 2 Rhodiumkatalysierte asymmetrische Hydrogenierung von **1-1**.^[11]

Hoher Bedarf an funktionalisierten Phosphanen

Die beiden Beispiele zeigen, dass bei diesen Reaktionen in der Funktionalität des organischen Restes des Phosphans der Schlüssel zum Gelingen oder zur Verbesserung der Reaktion liegt. Da die meisten Liganden immer nur für einen bestimmten Reaktionstyp eingesetzt werden können und in diesen meist auch nicht jedes Substrat als Edukt geeignet ist, ist der

Einleitung und Aufgabenstellung

Bedarf an neuen funktionalisierten Phosphan immer noch sehr hoch. Die bisher hauptsächlich verwendeten Synthesemethoden beruhen auf der Reaktion einer Grignard-Verbindung mit PCl_3 und bekannterweise ist die Toleranz von Grignard-Reagenzien gegenüber funktionellen Gruppen eingeschränkt.

Mittlerweile stehen allerdings durch die großen Fortschritte in der Metallorganik andere Reagenzien zur Einführung funktionalisierter organischer Reste, wie zum Beispiel die Organo-Zink-Reagenzien, zur Verfügung.^[13]

Die Nutzung dieser neuen Möglichkeiten bildet die Grundlage des Konzepts der vorliegenden Arbeit.

2 Aufgabenstellung

Funktionalisierte Phosphane

Ziel dieser Arbeit war es im organischen Substituenten funktionalisierte Phosphane herzustellen und deren Koordinations- und Strukturchemie zu untersuchen.

Im Einzelnen sollten funktionalisierte Phosphane mit Picolyl (= 2-Methyl-Pyridyl) Substituenten dargestellt werden. Der Picolylsubstituent am Phosphor hat zum Vorteil, dass er im Gegensatz zum P-Atom eine harte Koordinationsstelle im Molekül bereitstellt. Dieser Hart-Weich-Gegensatz bewirkt, dass der Ligand hemilabil wird, was für viele Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen relevant ist. Durch die CH₂-Gruppe zwischen Phosphor und Pyridin-ring wird der Ligand geometrisch sehr flexibel, und je mehr Picolylsubstituenten eingebracht werden, desto mehr Koordinationsstellen stellt der Ligand bereit. Die möglichen Variationen der Substituenten sind sehr vielfältig und es soll sich hauptsächlich auf Bis(picolyl)- und Bis(chinaldinyl)phosphane beschränkt werden. Grund hierfür ist auch, dass im Falle der Bis(picolyl)phosphane nur das Phenyl-Derivat und im Falle der Bis(chinaldinyl)phosphane gar kein Derivat literaturbekannt ist. Somit ist die Wahl des dritten Substituenten uneingeschränkt möglich. Hier soll sich hauptsächlich auf Methoxyphenyl- und Aminosubstituenten beschränkt werden. Auch die Koordinations- und Strukturchemie der synthetisierten Phosphane soll systematisch untersucht werden.

Halogenbindungen in den Kristallstrukturen von 1,2-Diiodolefinen

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es am Beispiel von 1,2-Diiodalkenen, durch die Bestimmung ihrer Molekül- und Kristallstrukturen, in die Geheimnisse der Halogenbindungen unter Beteiligung des Iods einzudringen und neue Erkenntnisse über dieses zwar junge, aber dennoch hoch aktuelle Thema zu erlangen.

Literatur

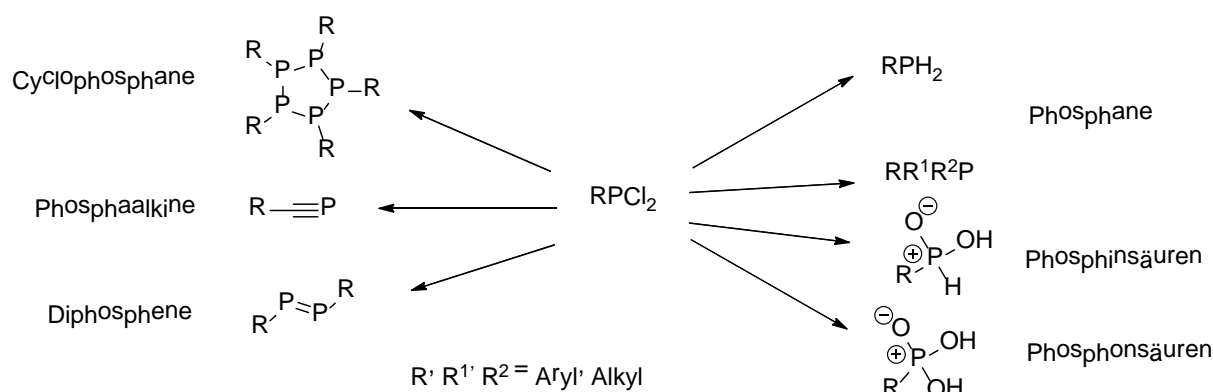
-
- [1] A. Michaelis, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1875**, *8*, 493–504.
- [2] a) Review: I. Wauters, W. Debrouwer, C.V. Stevens, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1064–1096. b) Z.-W. Lai, R.-F. Yang, K.-Y. Ye, H. Sun, S.-L. You, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1261–1266.
- [3] a) R. Engel, J.I. Cohen, *Synthesis of Carbon–Phosphorus Bonds*, CRC-Press, New York, **2004**. b) Quin, L. D. *Guide to Organophosphorus Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **2000**.
- [4] a) M. Gonschorowsky, Dissertation **2004**, Ruhr-Universität Bochum, *Beiträge zur Chemie hydrophiler Phosphane*. b) J. Keller, Dissertation **2007**, Ludwig-Maximilians-Universität München, *Phosphane: Effiziente Synthese und Anwendungen*.
- [5] K. Bauer, H. Bieringer, H. Büstell, J. Kocur, EP 0 106 114 A2, 07.09.1983.
- [6] a) N.S. Belavagi, N. Deshpande, M.G. Sunagar, I.A.M. Khazi, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 39667–39671. b) D.H. Wadsworth, O.E. Schupp III, E.J. Seus, J.A. Ford Jr., *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 680–685. c) D.H. Valentine Jr., J.H. Hillhouse, *Synthesis* **2003**, *3*, 317–334.
- [7] a) Y. Li, C. Topf, X. Cui, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5196–5200. b) L.C. Misal Castro, H. Li, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Green Chem.* **2015**, *17*, 2283–2303.
- [8] a) A. El Bouakher, G. Prié, M. Aadil, S. Lazar, A. El Hakmaoui, M. Akssira, M.-C. Viaud-Massuard, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6401–6405. b) P.Y. Choy, K.C. Luk, Y. Wu, C.M. So, L.-I. Wang, F.Y. Kwong, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 1457–1463. c) J. Dubovik, A. Bredihhin, *Synthesis* **2015**, *47*, 538–548.
- [9] a) W. Keim, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 251–260. b) J.C. Mol, J. Mol. Catal. A: Chemical, **2004**, *213*, 39–45. c) W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12492–12496.
- [10] D.-W. Wan, Y.-S. Gao, J.-F. Li, Q. Shen, X.-L. Sun, Y. Tang, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4552–4557.
- [11] S. K. Hashmi, P. Haufe, C. Schmid, A. Rivas Nass, W. Frey, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5376–5382.
- [12] a) G.K.M. Verzijl, A.H.M. de Vries, J.G. de Vries, P. Kapitan, T. Dax, M. Helms, Z. Nazir, W. Skranc, C. Imboden, J. Stichler, R.A. Ward, S. Abele, L. Lefort, *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17*, 1531–1539. b) V. Hornillos, M. Perez, M. Fananas-Mastral, B.L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5432–5441. c) L.-B. Luo, D.-Y. Wang, X.-M. Zhou, Z. Zheng, X.-P. Hu, *Tetrahedron Asymmetry* **2011**, *22*, 2117–2123.
- [13] a) C. Sämman, V. Dhayalan, P.R. Schreiner, P. Knochel, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2418–2421. b) N.M. Barl, E. Sansiaume-Dagousset, G. Monzòn, A.J. Wagner, P. Knochel, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2422–2425. c) T. Klatt, J.T. Markiewicz, C. Sämman, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4253–4269.

3 Aminodichlorphosphane, Anisyldichlorphosphane und ein neuer Vertreter der seltenen Phosphonsäure Anhydride



3.1 Einleitung

Organo- und Aminodichlorphosphane des Typs RPCl_2 und R_2NPCl_2 ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) sind wichtige Ausgangsverbindungen in der Synthese von gemischten Organophosphanen^[1] ($\text{R}^1(\text{R}^2)_2\text{P}$) und Aminophosphanen^[2] ($\text{R}^1((\text{R}^2)_2\text{N})_2\text{P}$). Auch sind Dichlorphosphane Vorstufen für die Synthese von zum Beispiel Phosphaalkinen^[3], Cyclo- oder Diphosphanen^[4], Phosphonsäureestern^[5], Phospon- und Phosphinsäuren^[6] oder der Phosphane^[7] (RPH_2) an sich (Schema 3). Deshalb ist es für die Phosphorchemie essentiell, dass Dichlorphosphane aller Art synthetisch gut zugänglich sind.

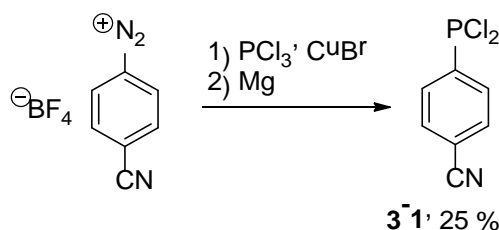


Schema 3 Schematische Übersicht über einige phosphorhaltige Verbindungen, die aus Dichlorphosphanen synthetisiert werden können.

Das erste Aryldichlorphosphan, PhPCl_2 , wurde von Michaelis bereits 1873 hergestellt und 1896 in einer Abhandlung u.a. zusammen mit *p*-Methoxyphenyldichlorphosphan beschrieben.^[8] PhPCl_2 wurde damals am besten mittels Durchleiten von Benzol und PCl_3 durch ein glühendes Rohr in einem „Phosphenylapparat“ synthetisiert. Diese Methode brachte für PhPCl_2 sehr gute Ausbeuten, war aber nicht auf die Synthese von anderen Derivaten wie z.B. für TolylPCl_2 anwendbar.^[8] Als allgemeinere Synthesemethode stellte sich das Umsetzen von aromatischen Quecksilberverbindungen mit PCl_3 bei sehr hohen Temperaturen (200-250 °C) heraus. Diese Methode hatte aber, neben der extremen Giftigkeit von Hg, den Nachteil, dass kein vollständiger Umsatz erreicht wurde und die Reaktionszeiten (> 24 h) sehr lang waren. Zusätzlich wurden nur geringe Ausbeuten an Produkt erhalten, die teilweise mit Hg-Verbindungen verunreinigt waren.^[8,9]

Als regelrechter „Durchbruch“ stellte sich die Anwendung der Friedel-Crafts Reaktion auf die Synthese von Aryldichlorphosphanen heraus.^[8] Diese, auf viele Aromaten anwendbare, Synthesemethode wurde von vielen Arbeitsgruppen angewandt und optimiert.^[5,10] Aber auch diese Lewis Säure induzierte Reaktion von PCl_3 mit aromatischen Ringen hat ihre Grenzen, so wird zum Beispiel bei der Umsetzung von Aromaten mit aktivierenden Substituenten wie Methoxy, oft keine 100 %ige Regioselektivität beobachtet. Bei der Reaktion von Anisol mit PCl_3 und AlCl_3 tritt Substitution in *ortho*- und *para*-Position am Aromaten auf, wobei letzteres das Hauptprodukt ist. *Meta*-Substitution findet überhaupt nicht statt. Bei Aromaten mit deak-

tivierenden, *meta*-dirigierenden Substituenten (z.B. -CN) kann keine Reaktion beobachtet werden.^[11]

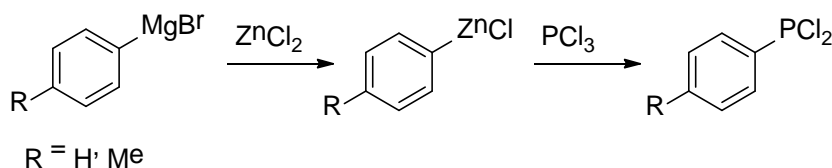


Schema 4 Reaktionsgleichung der Synthese von *para*-Cyanophenyldichlorophosphan von Quin *et al.*^[12].

Um Aromaten mit deaktivierenden Substituenten zu entsprechenden Dichlorphosphanen umsetzen zu können, wurde der Ring mit einem Diazonium Tetrafluorborat Substituenten ($R-N_2^+ BF_4^-$) funktionalisiert. Dieses Zwischenprodukt wurde dann CuBr katalysiert mit PCl_3 umgesetzt und anschließend mit Magnesium reduziert, um das Dichlorphosphan zu erhalten (Schema 4). So wurde anfangs *p*-CN- C_6H_4 - PCl_2 (**3-1**), wenn auch mit mäßig guten Ausbeuten (25 %), dargestellt.^[11,12] 2002 konnte die Ausbeute dieser Reaktion immerhin auf 44 % gesteigert werden.^[13]

Als weiterer Syntheseweg um funktionalisierte Organyldichlorphosphane zu erhalten stellte sich die Route über ein metallorganisches Reagenz als vielversprechend heraus. Erstmals wurde dieser Weg zur Dichlorphosphansynthese mit Alkyl-Metallorganyle angewendet. Hierbei kamen, neben dem oben genannten Diarylquecksilber, weitere Metallorganyle zum Einsatz. Bereits 1949 wurde Et_4Pb und PCl_3 als „colourless, evil-smelling distillate“^[14] mit bis zu 96 % Ausbeute erhalten. Auch $(TMS-CH_2)_4Pb$, das aus dem $TMS-CH_2MgCl$ -Grignard und $PbCl_2$ hergestellt wurde, wurde mit PCl_3 zum entsprechenden Dichlorphosphan **3-2** umgesetzt. Jedoch waren hier die Ausbeuten mäßig.^[15] Bessere Ausbeuten konnten durch direkte Reaktion des Grignard-Reagenzes mit PCl_3 (40 %, von Seyferth *et al.*^[15], 59 %, von Mansell *et al.*^[16]) erhalten werden. Nochmal verbessert werden konnte die Ausbeute durch Ummetallieren des Grignard-Reagenzes mit $CdCl_2$ (71 % im Jahre 2010, Patra *et al.*^[17]). Auch wenn die Reaktion des Cadmium-Organyls mit PCl_3 für Alkylcadmium-Derivate mit 36 % - 44 % Ausbeute^[18] zu entsprechenden Dichlorphosphanen führte, ist diese Methode nicht auf aromatische Verbindungen übertragbar^[19].

Da somit für die Synthese von Aryldichlorphosphanen neue Methoden oder Reagentien notwendig waren, wurden als neue Organometallverbindungen Organo-Zink-Spezies verwendet. Diese sind, neben ihrer geringeren Toxizität, auch etwas reaktionsfreudiger als Organo-Cadmium Verbindungen.

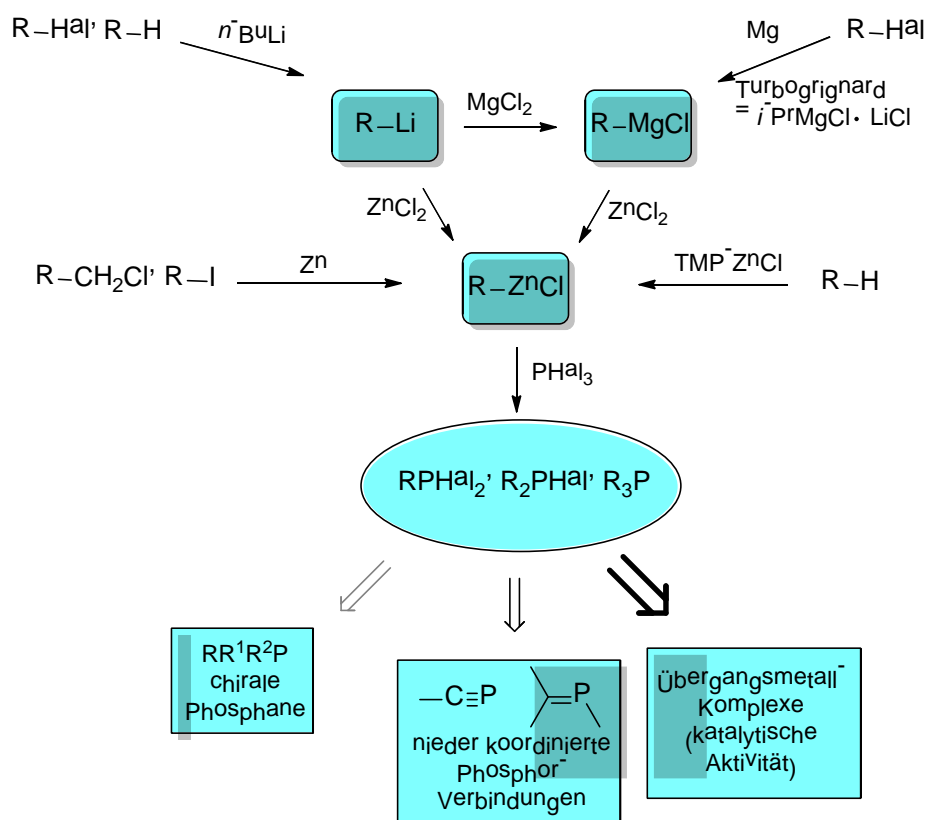


Schema 5 Reaktionsgleichung der ersten Synthese eines Aryldichlorphosphans durch Reaktion von PCl_3 mit einer Aryl-Zink-Verbindung.^[19]

Dichlorophosphane

So wurde 1952 zum ersten Mal von H. Erlenmeyer ein Aryldichlorophosphan durch Ummetallierung einer Aryl-Grignard-Verbindung auf Zink und deren anschließende Reaktion mit PCl_3 , synthetisiert (Schema 5).^[19] Allerdings war die Ausbeute mit 30 % eher schlecht, was nach heutigem Erkenntnisstand u. a. auf die zu hohen Temperaturen (ca 35 °C) bei der Zugabe der metallorganischen Spezies zu PCl_3 zurückzuführen ist.

Organo-Zink Verbindungen werden in der Regel durch Ummetallieren von Organo-Lithium oder –Magnesium Verbindungen mit ZnCl_2 gewonnen. Letztere werden durch Grignardreaktion, Halogen-Metallaustausch oder Deprotonierung mit $n\text{-BuLi}$ aus den entsprechenden Alkyl- bzw. Arylhalogeniden oder den Aromaten/Aliphaten an sich synthetisiert und sind relativ einfach zugänglich (Schema 6).



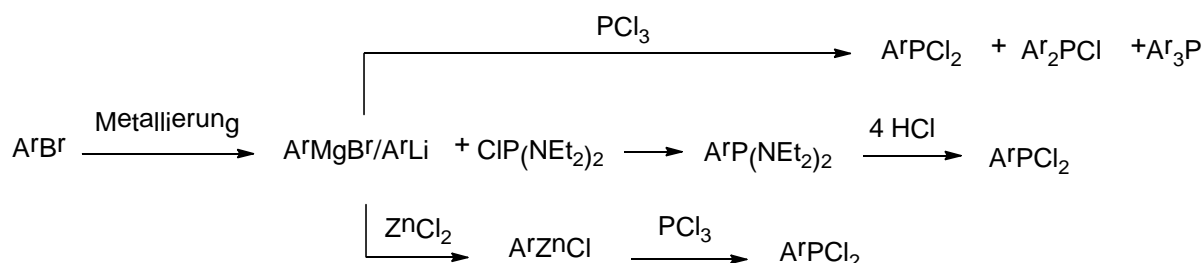
Schema 6 Schematische Übersicht über die Synthesewege zu Organo-Zink Verbindungen und ausgewählte Organo-Phosphorderivate, die daraus dargestellt werden können.

Ummetallierung der Organo-Magnesium- bzw. –Lithium Spezies auf Metalle mit einer weniger reaktiven Kohlenstoff-Metall Bindung (wie Hg, Pb, Cd, Zn) ist oft notwendig, da das direkte Umsetzen von Organo-Magnesium oder gar Organo-Lithium Verbindungen mit PCl_3 , je nach organischem Rest, zu einem Gemisch von mono- und mehrfachsubstituierten Phosphanen (RPCl_2 , R_2PCl und R_3P) führt (Schema 7).

Reaktion von Organo-Lithium Verbindungen mit PCl_3 führt aufgrund der sehr hohen Reaktivität von R-Li nur für sterisch sehr anspruchsvolle Reste wie 2,6-Dimesitylphenyl-Lithium

direkt zum gewünschten Dichlorphosphan.^[20] Organo-Magnesium Verbindungen sind bei der Reaktion mit PCl_3 schon selektiver. Das oben beschriebene $\text{TMS-CH}_2\text{PCl}_2$ (**3-2**) zum Beispiel lässt sich direkt aus der Grignard Verbindung durch Reaktion mit PCl_3 darstellen.^[16] Auch die Grignard Reagentien aus perfluorierten Aromaten bilden, im Gegensatz zu den entsprechenden Organo-Lithium Verbindungen^[21], bei der Reaktion mit PCl_3 keine Mehrfachsubstitutionsprodukte. Anders sieht die Situation für Methoxyphenyl-Grignard Verbindungen aus. Hier kann bei der Reaktion mit PCl_3 das gewünschte Dichlorphosphan nur in kleinen Mengen, neben den zugehörigen Mehrfachsubstitutionsprodukten (R_2PCl , R_3P) beobachtet werden.

Die Möglichkeit der Ummetallierung von R-Li oder R-MgCl auf Zink bei der Synthese von Dichlorphosphanen blieb lange unbeachtet und das Einführen von Diethylamino-Schutzgruppen am Phosphor setzte sich durch.

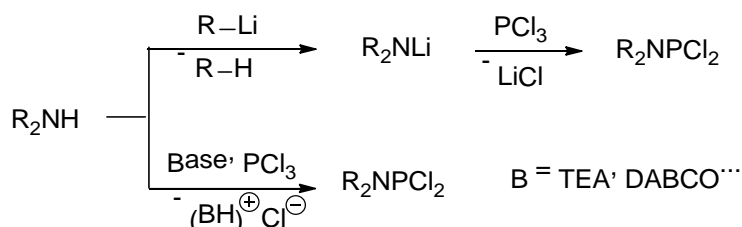


Schema 7 Vergleich der direkten Umsetzung von Organo-Magnesium und -Lithium Verbindungen mit PCl_3 und der Organo-Zink Route auch mit dem Umweg über die Diethylamino-Schutzgruppen in der Dichlorphosphan-Synthese.

Bis(diethylamino)chlorphosphan ($(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCl}$) hält für die metallorganische Spezies nur eine Angriffsstelle bereit und somit wird selektiv nur ein organischer Rest an den Phosphor gebunden. Die Et_2N -Schutzgruppen können nach erfolgter Reaktion mittels Hindurchleiten von HCl durch die Reaktionslösung abgespalten werden.^[22]

Der entscheidende Nachteil dieses Reaktionsweges gegenüber der Zn-Route ist, dass hier zwei zusätzliche Synthesestufen durchgeführt werden müssen, die $\text{ClP(NEt}_2)_2$ und die zugehörige Aminophosphan Synthese. Dadurch wird die Gesamtausbeute reduziert. Außerdem ist die Abtrennung des in großer Menge als Nebenprodukt entstehenden HNEt_3Cl nicht trivial. Diese Schritte entfallen bei der Zn-Route und nur das Endprodukt wird isoliert (Schema 7). Aufgrund des kürzeren und einfacheren Syntheseweges und den aktuellen Fortschritten in der Organometallchemie^[23,24], welche die Metallierung hoch funktionalisierter Aromaten erlaubt, wird in dieser Arbeit die Organo-Zink-Route für die Dichlorphosphan-Synthese wieder aufgegriffen. Organo-Zink Verbindungen können wie in Schema 6 gezeigt, auf vier verschiedene Arten synthetisiert werden. Die Schlüsselverbindung R-ZnCl kann wiederum mit einem Trihalogenphosphan, i.d.R. mit PCl_3 , zu einer großen Anzahl an Dihalogen-, Halogen- und Phosphanen (RPHal_2 , R_2PHal , R_3P) umgesetzt werden. Diese Reaktionsprodukte können als Ausgangsverbindung für eine Vielzahl von weiteren Umsetzungen dienen, wie zum Beispiel die Synthese von Phosphan-Metall-Komplexen und die Synthese von niederkoordinierten Phosphorverbindungen.

Die Aminodichlorphosphan-Synthese gestaltet sich weit weniger komplex. Die zwei Hauptsynthesewege starten beide bei entweder primären oder sekundären Aminen (R_2NH , RNH_2). Bei weniger reaktiven Systemen wird das Amin mit einer starken Base wie $n\text{-BuLi}^{[25]}$ oder $\text{MeLi}^{[26]}$ deprotoniert und das Lithiumamid anschließend mit PCl_3 umgesetzt (Schema 8). Bei richtig eingestellter Stöchiometrie tritt in der Regel keine Mehrfachsubstitution auf.



Schema 8 Mögliche Synthesewege für die Darstellung von Aminodichlorphosphanen.

Reaktivere Systeme reagieren schon direkt mit PCl_3 , indem eine schwächere Base wie $\text{TEA}^{[27,28]}$, $\text{DABCO}^{[29]}$ oder das Amin^[26] selbst zum Abfangen des entstehenden Hydrogenchlorids zugesetzt wird. Variation in beiden Syntheserouten entsteht meist nur durch Änderung der Lösemittel, Reaktionstemperatur oder der eingesetzten Basen.

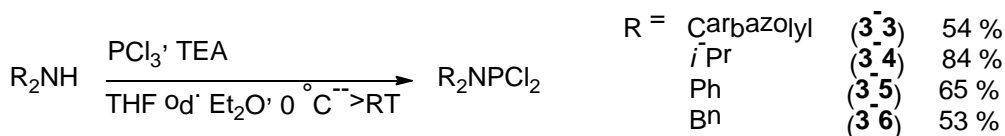
3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.2.1 Aminodichlorphosphane

3.2.1.1 Synthese

Die Aminodichlorphosphane **3-3** - **3-6** (Schema 9) wurden durch Umsetzen des entsprechenden sekundären Amins mit PCl_3 und Triethylamin in Et_2O oder THF dargestellt. Carbazolyldichlorphosphan (**3-3**) wurde an dieser Stelle zum ersten Mal synthetisiert. $i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2^{[27]}$ (**3-4**), $\text{Ph}_2\text{NPCl}_2^{[27]}$ (**3-5**) und $\text{Bn}_2\text{NPCl}_2^{[25,30]}$ (**3-6**) sind bereits literaturbekannt. Die dort publizierte Analytik wurde hier durch die Kristallstruktur von **3-5** ergänzt.

Alle Aminodichlorphosphane konnten durch Extraktion mit Pentan und im Falle von **3-4** durch zusätzliche Destillation in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden (Schema 9). Bei Verbindung **3-3** ergaben sich einige Aufreinigungsprobleme. Auch durch das Umsetzen von Carbazol mit einem Überschuss von TEA und PCl_3 reagiert das Amin nicht vollständig zum Dichlorphosphan **3-3** ab. Carbazol konnte weder durch Extraktion noch durch Umkristallisation vollständig vom Dichlorphosphan **3-3** abgetrennt werden, da die Löslichkeitseigenschaften zu ähnlich sind.



Schema 9 Synthese der Aminodichlorphosphane, ausgehend von den zugehörigen sekundären Aminen und PCl_3 .

Zusätzlich konnte von **3-3** kein Molekülpeak im Massenspektrum erhalten werden, da es bei den dort herrschenden Bedingungen zu stark fragmentiert. Es kann immer nur Carbazol beobachtet werden. Carbazolyldichlorphosphan (**3-3**) ist ein gelblich-weißer Feststoff, der in DCM, THF und MeCN sehr gut und in Et_2O mäßig gut löslich ist.

3.2.1.2 NMR-Daten

Abbildung 1 zeigt das Nummerierungsschema für die Zuordnung der 1H - und ^{13}C -NMR-Signale von Carbazolyldichlorphosphan (**3-3**). Die chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

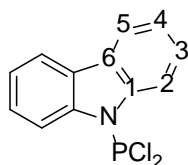


Abbildung 1 Nummerierungsschema der Atome für die Zuordnung der in Tabelle 1 zusammengefassten NMR-Verschiebungen von Carbazolyldichlorphosphan (**3-3**).

Tabelle 1 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Verschiebungen von **3-3**, gemessen in $CDCl_3$. Die Kopplungskonstanten J sind in Hz, die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben.

δ_C	δ_P	144.4
C1 139.6		
$^2J_{PC}$ < 0.5	δ_H	
C2 114.4	H2 8.01, m	
$^3J_{PC}$ 15.7		
C3 126.7	H3 7.50, m	
$^4J_{PC}$ 1.3		
C4 123.2	H4 7.39, m	
$^5J_{PC}$ 1.3		
C5 120.7	H5 8.03, m	
$^4J_{PC}$ < 0.5		
C6 123.5		
$^3J_{PC}$ < 0.5		

3.2.1.3 Molekül- und Kristallstrukturen der Aminodichlorophosphane **3-3** und **3-5**

Einkristalle, die für Röntgenbeugung an Einkristallen geeignet waren, wurden durch Lagern einer Lösung von **3-3** in Et₂O bei –18 °C erhalten. Einkristalle von **3-5** wurden durch Lagern einer Pentanlösung bei –18 °C erhalten.

Carbazolyldichlorophosphan (**3-3**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Dichlorophosphan **3-5** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Beide asymmetrischen Einheiten (Abbildung 2) bestehen jeweils aus einem Molekül des entsprechenden Aminodichlorophosphans. Ausgewählte Strukturparameter beider Kristallstrukturen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

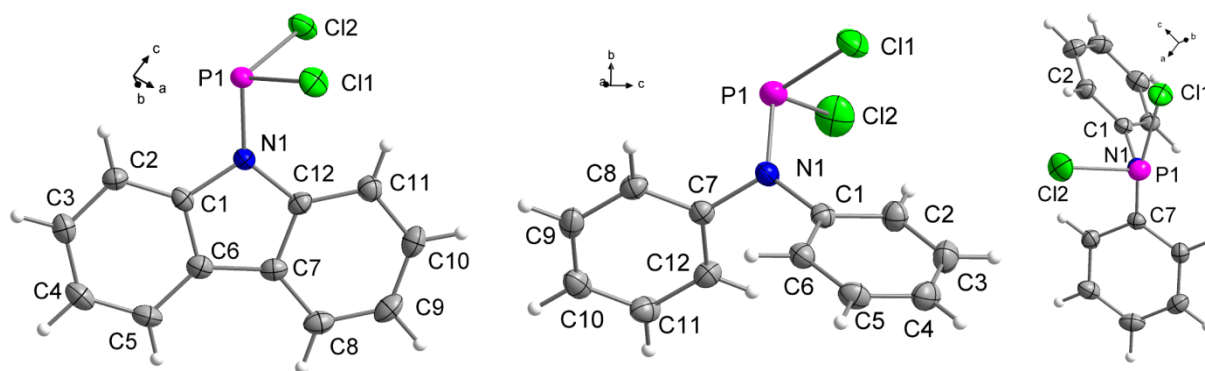


Abbildung 2 Asymmetrische Einheiten der Dichlorophosphane **3-3** (links) und **3-5** (Mitte und rechts). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Abbildung 3 zeigt eine Statistik über P–Cl Bindungslängen von Kristallstrukturen literaturbekannter Dichlorophosphane aus der CSD^[31] (insgesamt 47). Die Substanzen sind folgendermaßen unterteilt: R₂PCl₂, R₂NPCl₂, RN(PCl₂)₂, Het₂NPCl₂ und RNHPCl₂ (R = Aryl, Alkyl; Het = Heteroatom, z.B. P, N, Si).

In beiden Molekülstrukturen ist auffällig, dass, im Gegensatz zu den P–Cl Bindungen der Kristallstrukturen von Me₂NPCl₂ (2.095(1) Å)^[32] und Cy₂NPCl₂ (2.092(8) Å)^[33], die jeweiligen P–Cl Bindungen mit 2.086(8) Å/ 2.056(8) Å für **3-3** und 2.046(1) Å/ 2.105(1) Å für **3-5** alle unterschiedlich lang sind (Unterschied 0.03 Å für **3-3** und 0.06 Å für **3-5**). Der größere Unterschied der P–Cl Bindungslängen in der Kristallstruktur von **3-5** könnte durch negative Hyperkonjugation des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms in das antibindende σ^* -Orbital der P1–Cl2 Bindung begründet sein^[34]. Ein Hinweis darauf ist, dass die P1–Cl2 Bindung und das gedachte freie Elektronenpaar des N1-Atoms *trans* zueinander angeordnet sind. Vorausgesetzt, das freie Elektronenpaar befindet sich an der Spitze der minimal pyramidalen Umgebung des Stickstoffatoms (Winkelsumme um N1 = 357.7 °). Diese Beobachtung kann in der Molekülstruktur von **3-3** nicht gemacht werden.

Alle vier P–Cl Bindungen sind länger als die Standardwerte aus der Literatur (2.04 Å^[35] und 2.008 Å^[36]). Die längste hier gefundene P–Cl Bindung (**3-5**) ist mit 2.105(1) Å länger als die zugehörigen Bindungen aus den Kristallstrukturen von Me₂NPCl₂ (2.095(1) Å)^[32] und

Cy_2NPCl_2 (2.092(8) Å)^[33] und im Bereich längerer Bindungen für andere Aminodichlorphosphane mit dem R_2NPCl_2 Strukturelement (vgl. Abbildung 3). Die kürzeren der beiden P–Cl Bindungen sind die kürzesten dieser Substanzklasse, aber in derselben Größenordnung wie die P–Cl Bindungen, die in den Kristallstrukturen von Amino(bisdichlorphosphanen) $\text{RN}(\text{PCl}_2)_2$ gefunden werden (vgl. Abbildung 3).

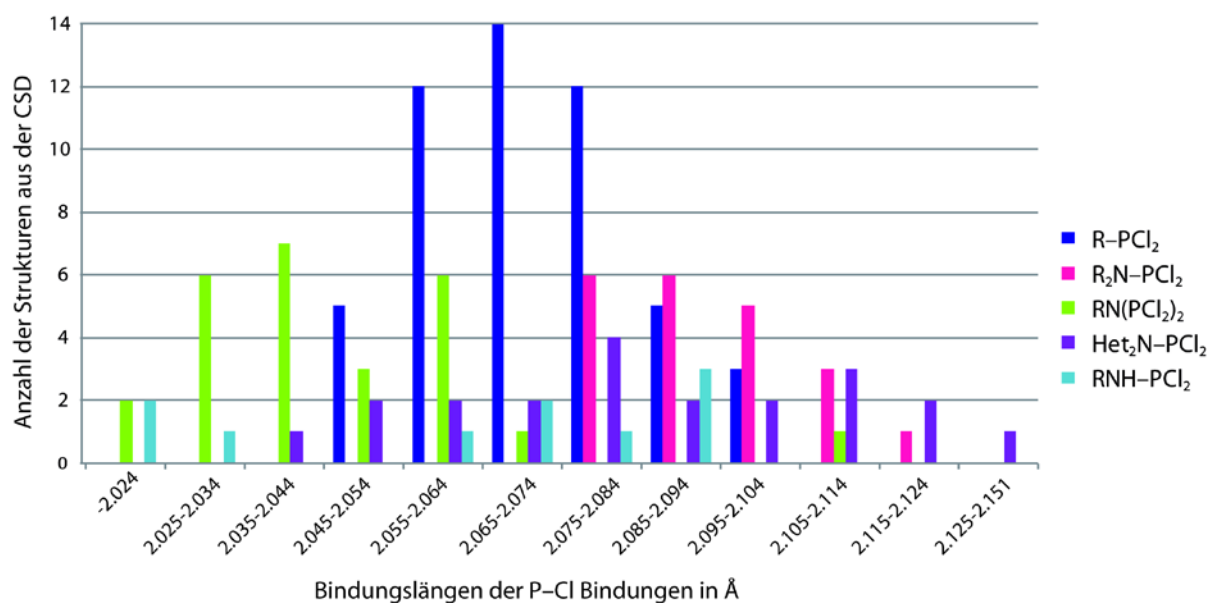


Abbildung 3 Bindungslängenstatistik der P–Cl Bindungen aus der CSD^[31] unterteilt nach den Substituenten am PCl_2 -Fragment.

Auch die P–N Bindungen in den Molekülstrukturen von **3-3** (1.681(2) Å) und **3-5** (1.668(1) Å) sind länger als die zugehörigen P–N Bindungen der zum Vergleich herangezogenen Aminodichlorphosphane und kürzer als die Standardwerte aus der Literatur (1.76 Å^[35]). Die Winkel um den Phosphor sind in den Molekülstrukturen von **3-3**, **3-5**, Me_2NPCl_2 und Cy_2NPCl_2 alle sehr ähnlich und im erwarteten Bereich.^[35,36]

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Kristallstrukturen der Dichlorophosphane **3-3** und **3-5**.

	3-3	3-5
P1–N1	1.681(2)	1.668(1)
P1–Cl1	2.086(8)	2.046(1)
P1–Cl2	2.056(8)	2.105(1)
N1–P1–Cl1	101.0(7)	101.1(1)
N1–P1–Cl2	102.1(6)	104.5(2)
Cl1–P1–Cl2	97.7(3)	98.8(1)

In der Molekülstruktur von **3-3** liegt das Phosphoratom nicht in der Ebene des planaren Carbazolyl-Restes. Die P1–N1–C1–C2 und P1–N1–C12–C11 Torsionswinkel betragen 7.5(3) ° und –5.9(3) °. Die Cl1–P1–Cl2 Einheit ist gegenüber der Aromatenebene so verdreht, dass die Chloratome annähernd symmetrisch auf beiden Seiten der Aromatenebene

liegen (Abbildung 4). Die gleiche Anordnung der $-\text{PCl}_2$ -Einheit wird auch in der Kristallstruktur von Cy_2NPCl_2 gefunden. Im Gegensatz zu der symmetrischen Anordnung der Atome in den Molekülstrukturen von **3-3** und Cy_2NPCl_2 sind bei Verbindung **3-5** im Festkörper die Substituenten am Phosphor und am Stickstoff relativ zueinander verdreht (Abbildung 2 rechts). Die $\text{P1}-\text{Cl2}$ Bindung steht annähernd senkrecht auf der $\text{N1}-\text{C7}$ Bindung und der zugehörige Torsionswinkel $\text{Cl2}-\text{P1}-\text{N1}-\text{C7}$ beträgt $-92.2(2)^\circ$.

Die Moleküle in der Kristallstruktur von Verbindung **3-3** sind entlang der a -Achse durch intermolekulare π - π -Wechselwirkungen (π -stacking) gestapelt (Abbildung 4). Die Moleküle von **3-5** sind entlang der b -Achse gestapelt und durch nicht-klassische $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}(\pi)$ Wasserstoffbrückenbindungen miteinander vernetzt (Abbildung 5), deren genaue Werte in Tabelle 12 zusammengefasst sind.

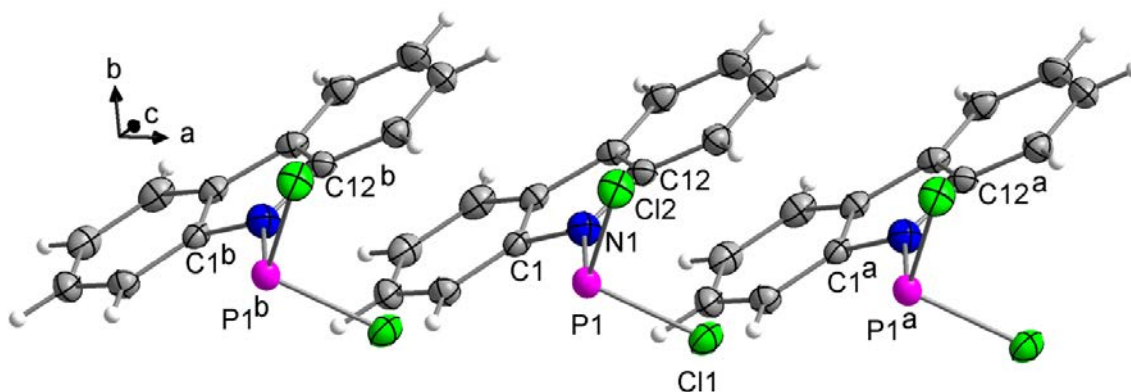


Abbildung 4 π -stacking in der Kristallstruktur von Carbazolyldichlorphosphan (**3-3**). $d(\text{C}_g(2)\cdots\text{C}_g(3)^b) = 3.738(1) \text{ \AA}$, C_g = Center of Gravity (Mittelpunkt der aromatischen Ring), $\text{C}_g(2)$ enthält C1 - C6, $\text{C}_g(3)$ enthält C7 - C12. Symmetriecodes: a $(1+x, y, z)$, b $(-1+x, y, z)$. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

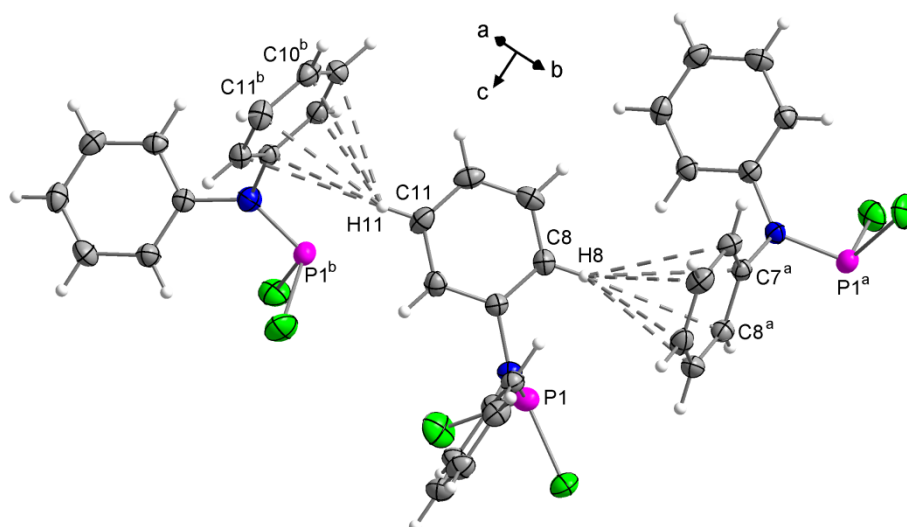


Abbildung 5 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}(\pi)$ Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von Diphenylaminodichlorphosphan (**3-5**). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 3 Abstände [Å] und Winkel [°] der nicht-klassischen Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **3-5**.

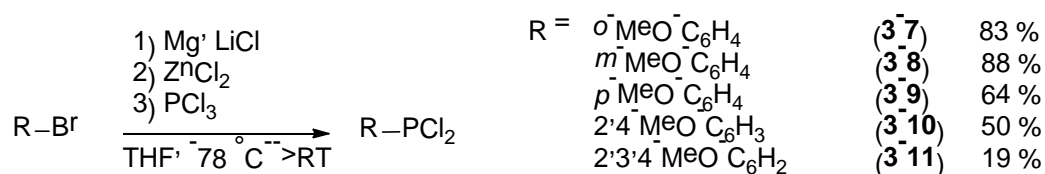
$C-H \cdots C_g$	$C-H$	$H \cdots C_g$	$C \cdots C_g$	$C-H \cdots C_g$	γ
$C8-H8 \cdots C_g(2)^a$	0.92(1)	2.86(1)	3.723(2)	157.0(2)	8.5
$C11-H11 \cdots C_g(2)^b$	0.91(1)	2.92(1)	3.697(2)	144.0(2)	1.5

Symmetriecodes: a (1-x, 0.5+y, 1.5-z), b (1.5-x, -0.5+y, z). C_g ist der Mittelpunkt (Center of gravity) der aromatischen Ringe, $d(H \cdots C_g) < 3.0$ Å, $\gamma < 30.0$ °. $C_g(1)$ enthält C1-C6, $C_g(2)$ enthält C7-C12. γ ist der Winkel zwischen dem C_g-H Vektor und der Ringnormalen.

3.2.2 Methoxyphenyl- (Anisyl-) substituierte Dichlorophosphane

3.2.2.1 Synthese

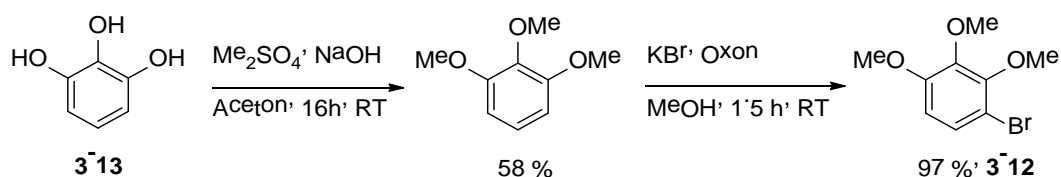
Die Anisyl-dichlorophosphane *ortho*- (**3-7**), *meta*- (**3-8**) und *para*-Methoxyphenyl-dichlorophosphan (**3-9**), 2,4-Dimethoxyphenyl-dichlorophosphan (**3-10**) und das neue 2,3,4-Trimethoxyphenyl-dichlorophosphan (**3-11**) wurden aus den entsprechenden Anisylbromiden analog zu leicht veränderten Literaturvorschriften^[37] über die Grignard Route synthetisiert (Schema 10).



Schema 10 Synthese der Anisyl-dichlorophosphane **3-7** - **3-11**, ausgehend von den zugehörigen Anisylbromiden.

In der Literatur ist die Synthese von **3-7** - **3-9** folgendermaßen beschrieben: Die Grignard-Reaktion der Aryl-Bromide wurde mit Magnesium durchgeführt, anschließend wurde das Grignard-Reagenz mit $ZnCl_2$ ummetalliert, bei -20 °C zu einer Lösung von PCl_3 in THF getropft und die Reaktionslösung für vier Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Änderungen die hier bei der Synthese vorgenommen wurden, werden nachfolgend beschrieben.

1-Brom-2,3,4-trimethoxybenzol (**3-12**), das als Edukt für die Synthese von **3-11** benötigt wird, konnte aus Pyrogallol (**3-13**) mittels Veretherung durch Dimethylsulfat^[38] und anschließende KBr/Oxon induzierte Bromierung^[39] in guter Gesamtausbeute (56 %) erhalten werden (Schema 11).



Schema 11 Zweistufige Synthese von 1-Brom-2,3,4-trimethoxybenzol (**3-12**) ausgehend von Pyrogallol (**3-13**).

Die Methoxyphenyl-substituierten Grignard-Verbindungen wurden aus den zugehörigen Methoxy-substituierten Brombenzol-Derivaten unter Zusatz von LiCl hergestellt, was zu einer schnelleren Produktbildung (innerhalb von ca. 30 min) und höheren Ausbeuten (bis zu 87 %) führt.^[23] Der Umsatz zur Grignard-Verbindung des entsprechenden Methoxy-substituierten Brombenzols hängt stark von der Anzahl der Methoxygruppen und deren Position am Aromaten ab. Je mehr Substituenten der Aromat hat und je elektronenreicher er ist, desto schlechter funktioniert die Metallierung. Um selektiv das Dichlorophosphan zu erhalten und Mehrfachaddition zu vermeiden, wurde vor der Reaktion des Grignards mit PCl_3 auf Zink ummetalliert.

Die Reaktion der Organozink-Spezies mit PCl_3 wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Anstatt die Reaktionslösung für mehrere Stunden unter Rückfluss zu kochen^[37,40], wurde sie lediglich über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Dieses veränderte Vorgehen führte im Falle der Dichlorophosphane **3-7** - **3-9** laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zu 100 %iger Produktbildung. Der Umsatz zum Produkt betrug für Verbindung **3-10** 69 % und für Verbindung **3-11** 55 % (Schema 10).

Die durch Extraktion mit Pentan und Destillation isolierte Produktmenge hängt stark von der Anzahl der Methoxygruppen am Aromaten ab. Je mehr Methoxy-Substituenten der Phenylring hat, desto höher ist der Siedepunkt des zugehörigen Dichlorophosphans. Durch die immer höhere Temperatur, die für die Vakuumdestillation benötigt wird, zersetzt sich das aufzureinigende Produkt bereits im Destillationskolben und dementsprechend geringere Mengen können isoliert werden. Die isolierten Ausbeuten sind in Schema 10 aufgelistet. Durch diese veränderte Vorgehensweise konnten die isolierten Mengen von *o*- und *m*-Methoxyphenyldichlorophosphan (**3-7**, **3-8**) verglichen mit Literaturwerten, massiv gesteigert werden. Alle Anisyldichlorophosphane **3-7** - **3-11** wurden als farblose, stechend riechende Flüssigkeiten erhalten und sind sehr hydrolyseempfindlich. Sie sind in allen gängigen aprotischen organischen Lösemitteln gut löslich.

3.2.2.2 NMR-Daten

Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen aller Dichlorophosphane **3-7** - **3-11** sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Abbildung 6 enthält die Nummerierungsschemata der Verbindungen für die Zuordnung der NMR-Verschiebungen aus Tabelle 4.

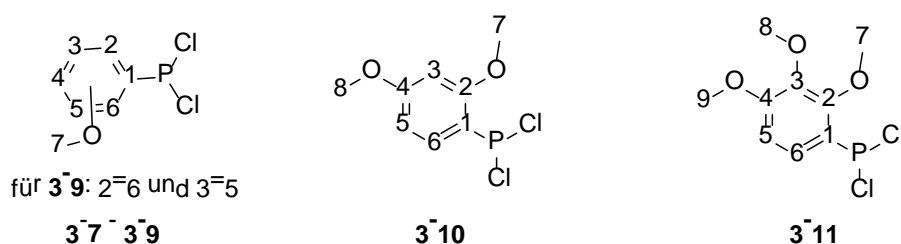


Abbildung 6 Nummerierung der Atome für die Zuordnung der in Tabelle 4 zusammengefassten NMR-Verschiebungen der Methoxyphenyl substituierten Dichlorophosphane **3-7** - **3-11**.

Bemerkenswert bei der Betrachtung der ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen von **3-7** - **3-11** sind vor allem die großen $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten. Diese liegen wegen der elektronegativen Cl-Substituenten am Phosphoratom zwischen 50.9 Hz (**3-9**) und 59.6 Hz (**3-7**). Die $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten sind bemerkenswert unterschiedlich. Sie betragen zwischen 1.2 Hz (**3-10**) und 33.6 Hz (**3-9**). Gleiches gilt für die $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten die sehr klein und teilweise kleiner als die Halbhöhenbreite des Signals sind. Sie liegen in einem Bereich zwischen < 0.5 Hz (**3-7**) bzw. 1.1 Hz (**3-11**) und 10.3 Hz (**3-8**). Auch sind die auftretenden long-range PH-Kopplungen über vier und sogar fünf Bindungen auffällig. Die $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplungen betragen zwischen 1.4 Hz (**3-9**) und 5.8 Hz (**3-7**). Eine $^5J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 1.2 Hz ist im ^1H -NMR-Spektrum von **3-7** zu beobachten (Tabelle 4).

Tabelle 4 ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen von **3-7** - **3-11**, gemessen in CDCl_3 . Die Kopplungskonstanten J sind in Hz, die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben.

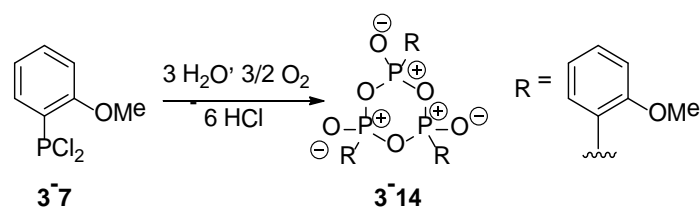
	3-7	3-8	3-9	3-10	3-11		3-7	3-8	3-9	3-10	3-11
δ_{P}	162.6	161.3	162.4	164.4	161.0	δ_{H}					
δ_{C}						H2	-	7.40-7.50, m, 3H	7.01, dd	-	-
C1	127.5	141.7	131.8	119.1	124.7	$^3J_{\text{H}_2\text{H}_3}$			8.8		
$^1J_{\text{PC}}$	59.6	52.3	50.9	58.7	55.7	$^3J_{\text{PH}_2}$			2.1		
C2	160.8	122.4	132.4	162.4	155.1	H3	6.96, ddd	-	7.84, tt	6.46, dd	-
$^2J_{\text{PC}}$	22.5	37.0	33.6	23.8	25.1	$^3J_{\text{H}_3\text{H}_4}$	8.3				
C3	111.0	159.9	114.6	123.7	157.8	$^4J_{\text{H}_3\text{H}_5}$	0.8			2.2	
$^3J_{\text{PC}}$	< 0.5	8.1	9.7	7.2	1.1	$^4J_{\text{PH}_3}$	5.8		1.4	2.2	
C4	134.3	119.1	163.5	165.2	153.5	H4	7.52, dddd	7.08-7.11, m	-	-	-
$^4J_{\text{PC}}$	1.1	< 0.5	0.9	0.7	< 0.5	$^3J_{\text{H}_4\text{H}_5}$	7.5				
C5	121.6	130.1	114.6	98.2	123.7	$^4J_{\text{H}_4\text{H}_6}$	1.7				
$^3J_{\text{PC}}$	< 0.5	10.3	9.7	< 0.5	< 0.5	$^5J_{\text{PH}_4}$	1.2				
C6	130.6	114.7	132.4	106.6	125.6	H5	7.14, tt	-	-	6.65, dd	2.79, d
$^2J_{\text{PC}}$	5.5	27.7	33.6	1.2	6.4	$^3J_{\text{H}_5\text{H}_6}$	7.5			8.6	8.7
C7	56.3	55.5	55.6	56.2	61.7	$^3J_{\text{PH}_6}$	3.7			4.0	2.9
$^4J_{\text{PC}}$	1.2	< 0.5	< 0.5	1.2	1.2	H6	7.95, ddd	-	-	7.85, dd	7.57, dd
C8	-	-	-	55.7	56.2	H7	3.94	3.88	3.23	3.90	4.01
C9					56.1	H8	-	-	-	3.86	3.89
						H9	-	-	-	-	3.86

3.2.3 *o*-Methoxyphenylphosphonsäureanhydrid (**3-14**)

3.2.3.1 Synthese

Nach einigen Wochen konnten im Vorratsgefäß des *o*-Anisyldichlorphosphans (**3-7**) farblose Kristalle beobachtet werden, die geeignet für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen waren. Nach der Strukturbestimmung stellten sich die Kristalle als Cokristallisat aus *o*-Methoxyphenylphosphonsäureanhydrid (**3-14**) und dem Dichlorphosphan **3-7** heraus. Das Anhydrid **3-14** wurde vermutlich durch langsame Diffusion von Wasser und Sauerstoff in das Vorratsgefäß gebildet (Schema 12).

Die Kristallstruktur des Anhydrids **3-14** ist nach unserem besten Wissen erst die zweite Kristallstruktur eines Vertreters dieser Substanzklasse. Nur (*t*-BuPO₂)₃^[41] (**3-15**) ist noch bekannt.



Schema 12 Bildung des Phosphonsäureanhydrids **3-14** durch Reaktion des Dichlorphosphans **3-7** mit H₂O und O₂.

3.2.3.2 NMR-Daten

Die ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Verschiebungen des Anhydrids **3-14** sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die zugehörige Nummerierung der C-Atome ist in Abbildung 6 gezeigt. Abbildung 7 zeigt einen Ausschnitt des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums von **3-14**, das ein AB₂ Spinsystem zeigt, welches durch die Kopplung der drei Phosphoratome miteinander hervorgerufen wird. ν_a liegt bei -4.4 ppm und ν_b bei -6.1 ppm.

Tabelle 5 ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen von Verbindung **3-14**, gemessen in CDCl_3 . Die Kopplungskonstanten J sind in Hz, die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben.

	A Teil	B Teil		A Teil	B Teil
δ_{C}			δ_{P}		
C1	112.3	114.0	ν_{A}	-4.4	
$^1J_{\text{PC}}$	205.2	215.1 ^[a]	ν_{B}		-6.1
C2	161.4, d	160.8, t	J_{AB}	43.7	
$^2J_{\text{PC}}$	1.8	1.3 ^[a]	δ_{H}		
C3	120.2, d	111.1, t	H3	7.03, m	6.80
$^3J_{\text{PC}}$	17.5	5.2 ^[a]	H4	7.61, m	7.51, m
C4	137.0, d	136.0, s	H5	7.01, m	6.94, m
$^4J_{\text{PC}}$	1.9	-	H6	7.95, m	7.71, m
C5	111.14, d	120.3, t	H7	4.11, 3H	3.48, 6H
$^3J_{\text{PC}}$	9.8	8.6 ^[a]			
C6	135.5, d	133.9, t			
$^2J_{\text{PC}}$	9.6	4.5 ^[a]			
C7	55.6	55.2			

Die Signale der P-Atome zeigen ein AB_2 Spin-System im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. $J_{\text{AB}} = {}^2J_{\text{PP}}$. Die Nummerierung der Signale des organischen Substituenten kann Abbildung 6 entnommen werden. $[a] = N = |J + J'|$.

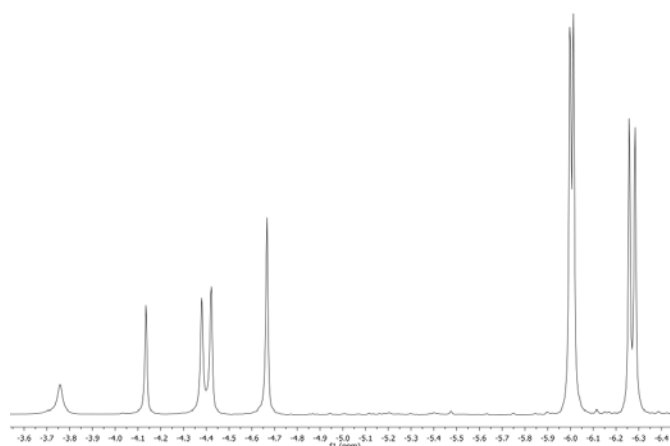


Abbildung 7 AB_2 -Spektrum im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Anhydrids **3-14**.

3.2.3.3 Molekül- und Kristallstruktur des Cokristallisats von **3-7** und **3-14**

Das Cokristalliat aus Anhydrid **3-14** und Dichlorphosphan **3-7** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Molekül **3-14** und eins von Verbindung **3-7** (Abbildung 8 links). Alle relevanten Bindungslängen und -winkel aus den Molekülstrukturen von **3-7** und **3-14** sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

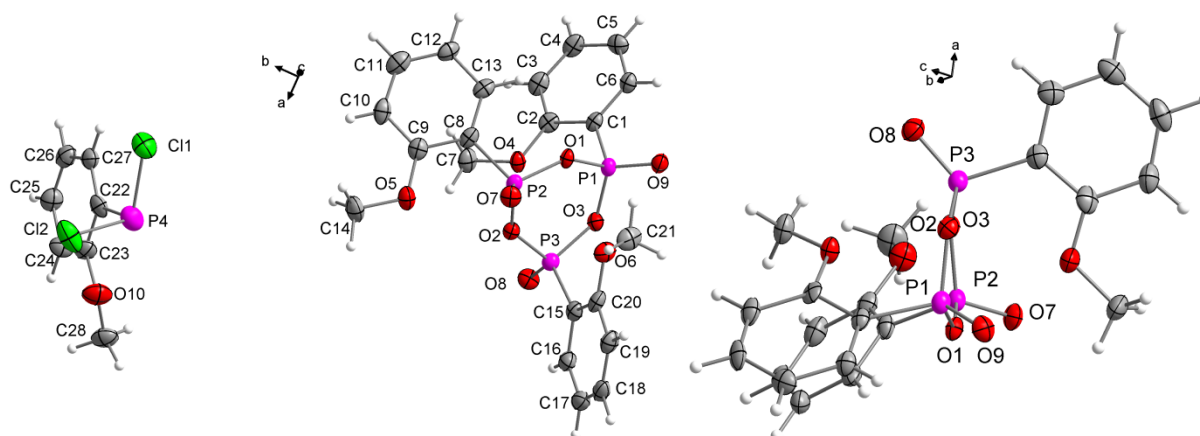


Abbildung 8 Links: Die asymmetrische Einheit des Cokristallisats aus Anhydrid **3-14** und Dichlorphosphan **3-7**. Rechts: Seitenansicht der Molekülstruktur des Anhydrids **3-14** ohne **3-7**. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

In der Molekülstruktur von **3-14** sind zwei der drei *o*-Anisylringe auf derselben Seite des $(\text{PO})_3$ Ringes lokalisiert, jedoch nicht deckungsgleich. Die Ringe sind so verdreht, dass die Methoxygruppen in dieselbe Richtung zeigen. Der dritte Substituent befindet sich auf der anderen Seite des $(\text{PO})_3$ Ringes. Im Gegensatz zur Briefumschlag-Konformation des $(\text{PO})_3$ Ringes der Literaturverbindung $((t\text{-BuPO}_2)_3)^{[41]}$ (**3-15**), in der ein Sauerstoffatom mit einer Abweichung von 0.43 Å aus der mittleren Ebene hinausragt, ist der entsprechende Ring in diesem Fall mit Torsionswinkeln zwischen -6.6° und 22.5° leicht in sich verdreht (Abbildung 8 rechts). Die Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch von drei Sauerstoff- und einem Kohlenstoffatom umgeben. Die $\text{P}_n\text{-O}_n\text{-P}_n$ und die $\text{O}_n\text{-P}_n\text{-O}_n$ Winkel im sechsgliedrigen Ring sind bemerkenswert unterschiedlich. Die $\text{P}_n\text{-O}_n\text{-P}_n$ Winkel sind alle sehr ähnlich und groß ($135.0(9)\text{-}136.1(5)^\circ$), was in der Kristallstruktur von $(t\text{-BuPO}_2)_3$ (**3-15**) nicht beobachtet werden kann. Die $\text{O}_n\text{-P}_n\text{-O}_n$ Winkel sind ebenfalls sehr ähnlich allerdings deutlich kleiner ($102.4(8)^\circ - 103.8(5)^\circ$) als der Tetraederwinkel von 109° . Alle anderen Winkel sind vergleichbar mit den Werten die in der Kristallstruktur von **3-15** gefunden werden. In der Molekülstruktur von **3-14** sind alle Bindungslängen im erwarteten Bereich. Einige unterscheiden sich lediglich im Vergleich mit der Kristallstruktur von **3-15**^[41]. Zum Beispiel sind die exocyclischen P–O Bindungen in der Kristallstruktur von **3-14**, die zwischen 1.455(1) Å und 1.458(2) Å betragen, etwas länger. Die P–O_(Ring) Bindungslängen (1.595(1) - 1.608(2) Å) sind untereinander und auch im Vergleich mit $(t\text{-BuPO}_2)_3$ (**3-15**) sehr ähnlich. Die P–C Abstände (1.769(1) - 1.781(1) Å) in der Molekülstruktur von **3-14** sind wegen der sp^2 -Hybridisierung der C-Atome kürzer als die analogen Abstände in der Kristallstruktur von $(t\text{-BuPO}_2)_3$ (**3-15**) (1.793(3) - 1.804(3) Å). Der sterische Anspruch des *o*-Methoxyphenyl-Substituenten an den jeweiligen Phosphoratomen in der Kristallstruktur von **3-14** scheint größer zu sein als der Raumbedarf der *t*-Bu-Substituenten in der Molekülstruktur von **3-15**.

Dichlorphosphane

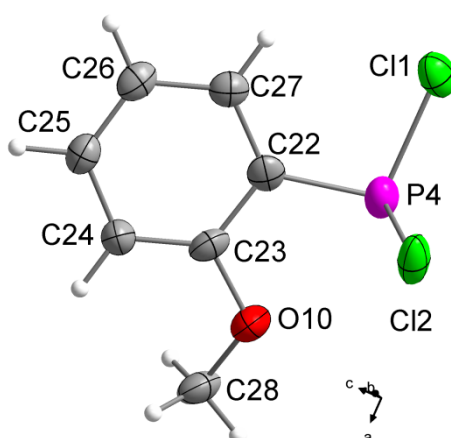


Abbildung 9 Molekülstruktur von **3-7**. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

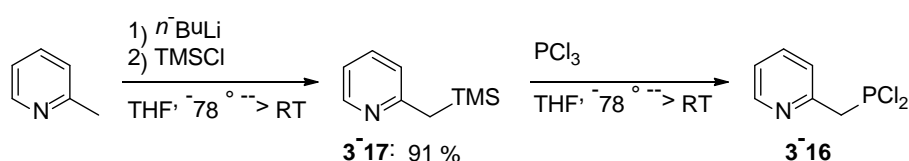
In der Molekülstruktur von **3-7** (Abbildung 9) liegt die Cl1–P4 Einheit in der gleichen Ebene wie der aromatische Ring und die Cl2–P4 Einheit steht fast orthogonal zum Selbigen ($99.0(5)^\circ$). Diese Anordnung der Cl2–P4 Einheit könnte bedingt durch negative Hyperkonjugation eine Verlängerung der Cl1–P4 Bindung im Vergleich zur Cl1–P4 Bindung bewirken.^[34] Alle Bindungswinkel, die P4 beinhalten, liegen im erwarteten Bereich. Die beiden P–Cl Abstände sind, wie auch in den Kristallstrukturen von **3-3** und **3-5** (Abschnitt 3.2.1.3) beobachtet werden kann, bemerkenswert unterschiedlich (Cl1–P4 2.059(3) Å vs. Cl2–P4 2.111(1) Å). Die kürzere Bindung ist im mittleren Bereich aller gefundenen P–Cl Bindungen, vergleichbarer Verbindungen mit einem RPCl_2 Strukturelement. Die längere Bindung (Cl2–P4) ist die längste gefundene P–Cl Bindung mit dem hier beschriebenen Strukturelement (vgl. auch Abbildung 3 aus Abschnitt 3.2.1.3). Die P4–C22 Bindung ist länger als die entsprechenden P–C Bindungen in der Molekülstruktur von **3-14**.

Tabelle 6 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in der Kristallstruktur von **3-7** und **3-14**.

3-14	P1–O1	1.601(1)	P3–C15	1.769(1)	O3–P1–O9	113.1(8)
	P1–O3	1.595(3)	P1–O1–P2	136.1(5)	O1–P2–O7	113.4(4)
	P1–O9	1.455(1)	P1–O3–P3	135.0(9)	O1–P2–C8	103.7(7)
	P1–C1	1.780(1)	P2–O2–P3	135.5(6)	O2–P2–O7	113.4(4)
	P2–O1	1.595(1)	O2–P3–O3	103.0(5)	O2–P2–C8	108.4(7)
	P2–O2	1.604(2)	O1–P2–O2	102.4(8)	O7–P2–C8	114.3(4)
	P2–O7	1.456(1)	O1–P1–O3	103.8(5)	O2–P3–O8	112.3(5)
	P2–C8	1.781(1)	C1–P1–O1	105.2(3)	O2–P3–C15	106.5(6)
	P3–O2	1.604(1)	C1–P1–O3	108.1(6)	O3–P3–O8	112.6(8)
	P3–O3	1.608(2)	C1–P1–O9	113.4(5)	O3–P3–C15	107.8(5)
	P3–O8	1.458(2)	O1–P1–O9	112.5(7)	O8–P3–C15	113.9(4)
3-7	Cl1–P4	2.059(3)	Cl1–P4–Cl2	98.9(5)	Σ Summe um P	298.3
	Cl2–P4	2.111(1)	Cl1–P4–C22	100.4(4)		
	P4–C22	1.813(1)	Cl2–P4–C22	99.0(3)		

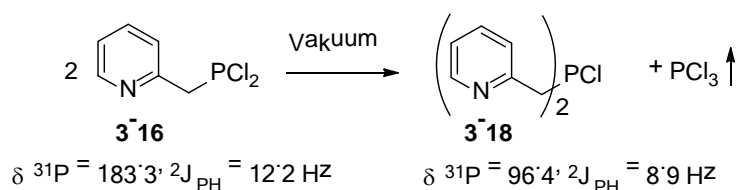
3.2.4 Picolyldichlorphosphan (3-16)

Die Synthese von Picolyldichlorphosphan (**3-16**) gestaltet sich schwierig, da dieses spezielle Dichlorphosphan nicht auf dem herkömmlichen Weg über eine metallorganische Route zugänglich ist. Reaktion von Picollyllithium mit einem Äquivalent PCl_3 führt zu einem Produkt in einem Verhältnis zu PCl_3 von 0.3 : 1, das im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung eine Verschiebung bei -3 ppm hat. Die Isolierung und Identifikation dieses Produktes war nicht möglich. Wird Picollyllithium ummetalliert auf Zn und dieses Zn-Organyl dann mit PCl_3 umgesetzt, entsteht das gewünschte Dichlorphosphan **3-16**. Sehr wahrscheinlich koordiniert der Stickstoff des Pyridin-Ringes des Dichlorphosphans **3-16** in bekannter Weise^[42] an das Zn-Atom. Deshalb ist es nicht gelungen, das Dichlorphosphan **3-16** salzfrei zu isolieren.



Schema 13 Synthese von Picolyldichlorphosphan (**3-16**) ausgehend von PicolyITMS (**3-17**).

Wird PCl_3 , wie in Schema 13 dargestellt, mit einem Äquivalent PicolyITMS^[43] (**3-17**) umgesetzt, entsteht, neben Spuren des Chlorphosphans **3-18**, selektiv das gewünschte Dichlorphosphan **3-16**. Allerdings ist **3-16** nicht isolierbar, da es beim Entfernen des Lösemittels *in vacuo* dismutiert wobei Chlorphosphan **3-18** und PCl_3 entstehen, welches mit dem Lösemittel entfernt wird (Schema 14). Abbildung 10 zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum der hier beschriebenen Reaktion vor und nach dem Entfernen des Lösemittels.



Schema 14 Dismutierung von Picolyldichlorphosphan (**3-16**) zum entsprechenden Chlorphosphan **3-18** und PCl_3 .

PicolyITMS (**3-17**) wurde nach einer Literaturvorschrift^[43] hergestellt. Ersetzen der wässrigen Aufarbeitung durch Extraktion des Produkts mit Pentan unter Feuchtigkeitsausschluss und anschließender Vakuumdestillation steigerte die Ausbeute von 60 % auf 91 % (Schema 13).

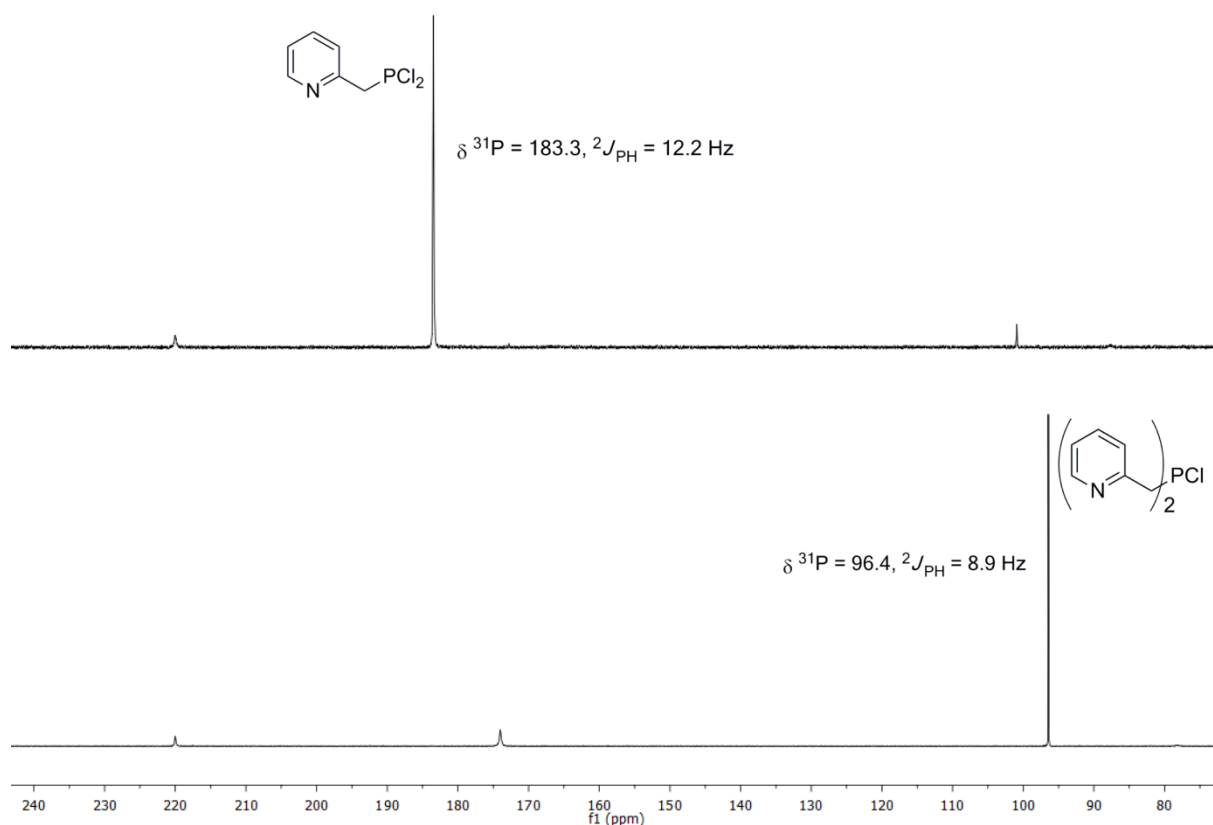
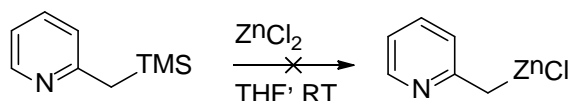


Abbildung 10 ^{31}P -NMR-Spektren aus der Reaktionslösung der Umsetzung von PicTMS (**13**) mit PCl_3 . Oben: vor dem Entfernen des Lösemittels (THF/ Et_2O 1:1); Unten: nach Entfernen des Lösemittels in CDCl_3 .

3.2.5 Kristallstruktur von PicTMS als ZnCl_2 -Komplex (**3-19**)

Die leichte Knüpfung der P–C Bindung unter Abspaltung von TMSCl (Abschnitt 3.2.4) hat uns motiviert, auch die mögliche Einführung eines Metalls und der analogen Knüpfung einer P–Met Bindung auf diese Weise zu versuchen. Wegen der bekanntermaßen stabilen C–Zn Bindung wurde **3-17** 1:1 mit ZnCl_2 umgesetzt (Schema 15). Allerdings bildete sich statt der erwarteten Kohlenstoff-Metallbindung ein Zink-Komplex von PicTMS (**3-17**).



Schema 15 Umsetzung von PicTMS (**3-17**) mit ZnCl_2 .

Geeignete Einkristalle des PicTMS- ZnCl_2 -Komplexes (**3-19**) zur Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen wurden durch Übersichten einer Lösung von **3-19** in Toluol mit Pentan erhalten.

Der ZnCl_2 -Komplex **3-19** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül des dimeren Komplexes in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem

Monomer des als Dimer vorliegenden Komplexes (Abbildung 11). In der Molekülstruktur von PicTMS (**3-17**) sind alle Bindungslängen und -winkel im erwarteten Bereich.

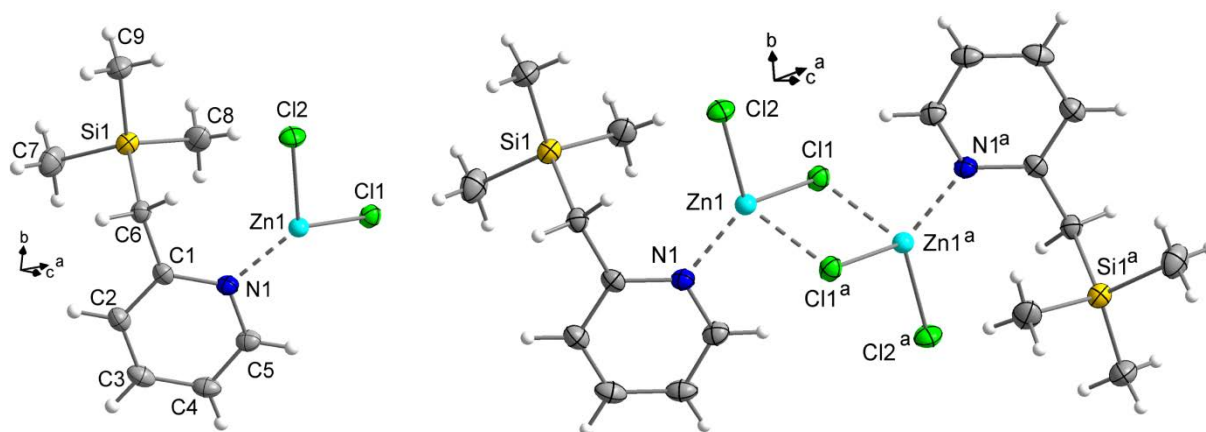


Abbildung 11 Links: Asymmetrische Einheit von **3-19**, rechts: Dimere Struktur von **3-19** im Kristall. Symmetriecode: $a(1-x, -y, 1-z)$. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Zum Vergleich der Bindungslängen und -winkel um das Zn-Atom werden drei ähnliche Komplexe $[(\text{Me}_3\text{SiNP}(\text{CH}_2)_4\text{CMe}_3)\text{ZnCl}_2]_2$ (**3-20**)^[44], $[(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)\text{ZnCl}_2]_2$ (**3-21**)^[45] und $[(\text{RPh}_2\text{PNMes})\text{ZnCl}_2]_2$ (**3-22**)^[46] aus der Literatur herangezogen, deren Strukturen in Abbildung 12 dargestellt sind. In den Kristallstrukturen der Komplexe **3-20** und **3-22** wird auch die dimere Zn_2Cl_4 -Einheit gefunden, in der an jedes Zn-Atom nur ein Stickstoff koordiniert. In der Kristallstruktur von Komplex **3-21** wird jedes Zn-Atom von zwei Stickstoffatomen koordiniert. In Tabelle 7 sind ausgewählte Strukturparameter aller vier Zn-Komplexe zusammengefasst.

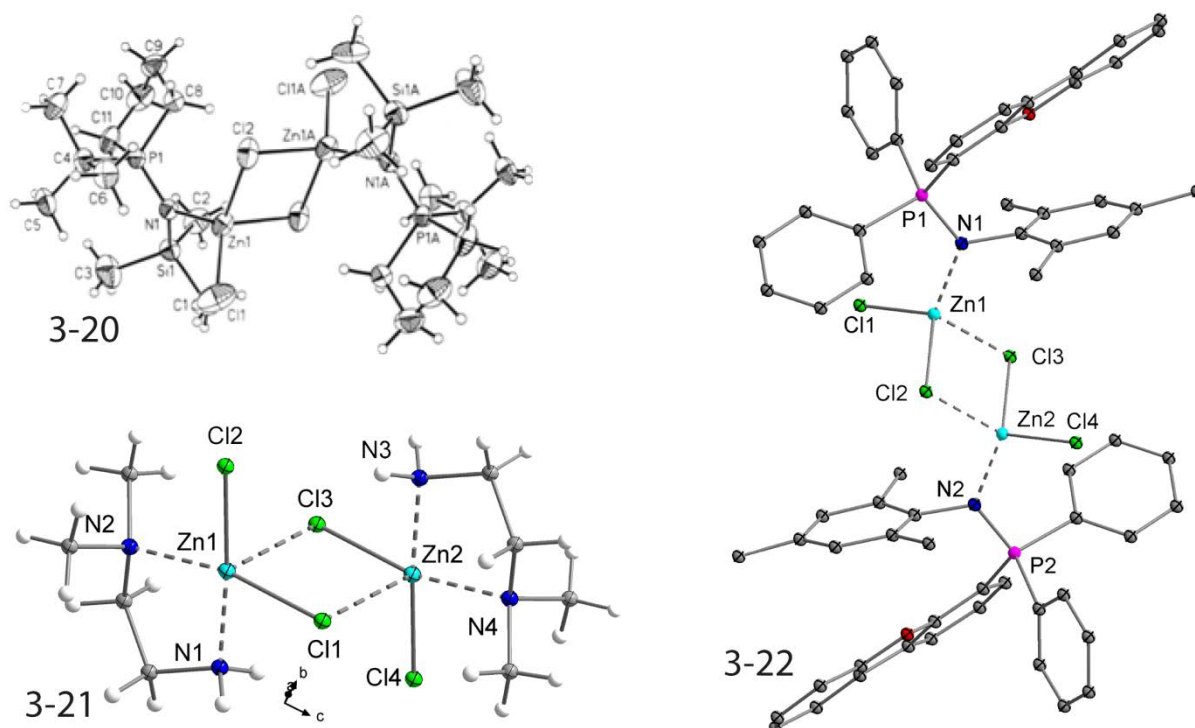


Abbildung 12 Abbildungen der Kristallstrukturen der Vergleichsverbindungen **3-20**, **3-21** und **3-22** aus der Literatur, für den dimeren Zn-Komplex (**3-19**).

Die exocyclischen Zn–Cl Bindungen sind in allen vier Kristallstrukturen ähnlich lang (2.187(1) - 2.253(2) Å), wobei die Bindung im Komplex **3-19** die kürzeste ist. Die beiden cyclischen Zn–Cl Bindungen sind in jedem Komplex unterschiedlich, wobei die Zn–Cl Bindung zum symmetriegenerierten Cl immer die längere ist. Zn1–Cl1 von **3-19** ist mit 2.356(2) Å die längste cyclische Zn–Cl Bindung. Sie ist ähnlich lang wie die symmetriegenerierte Zn1–Cl1^a Bindung (2.368(2) Å) die die zweitkürzeste in diesem Vergleich ist, sich aber in der gleichen Größenordnung wie die Zn–Cl Bindungen aus den Kristallstrukturen von **3-20** und **3-22** befindet. Das cyclische Zn₂Cl₂ Strukturelement ergibt in allen vier Komplexen ein rautenförmiges Viereck. Die Cl–Zn–Cl Winkel (94.3(2) °(**3-19**)) und die zugehörigen Zn–Cl–Zn Winkel (85.7(2) °(**3-19**)) liegen in allen Kristallstrukturen in einem ähnlichen Bereich. Die Zn1–N1 Bindung in der Kristallstruktur von **3-19** ist mit 2.021(1) Å die längste Zn–N Bindung der vier Komplexe.

Tabelle 7 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] aus der Kristallstruktur von **3-19** und den drei Vergleichsstrukturen aus der Literatur.

	3-19		3-20	3-21	3-22
Zn1–Cl1	2.356(2)	Zn1–Cl1	2.209(1)	2.318(2)	2.205(8)
Zn1–Cl2	2.187(1)	Zn1–Cl2	2.351(1)	2.253(2)	2.344(9)
Zn1–Cl1 ^a	2.368(2)	Zn1–Cl3	2.384(1)	2.747(2)	2.345(9)
Zn1–N1	2.021(1)	Zn1–N1	1.987(2)	1.997(4)	1.994(2)
		Zn1–N2	-	2.078(5)	-
Cl1–Zn1–Cl2	110.6(3)	Cl1–Zn1–Cl2	106.0(3)	93.2(6)	112.18(4)
Cl1–Zn1–Cl1 ^a	94.3(2)	Cl1–Zn1–Cl3	115.8(3)	93.9(5)	112.42(4)
Cl1 ^a –Zn1–Cl2	109.7(2)	Cl2–Zn1–Cl3	91.3(3)	98.2(6)	
Cl1–Zn1–N1	104.5(3)	Cl1–Zn1–N1	119.3(6)	87.4(1)	115.86(7)
Cl1 ^a –Zn1–N1	102.0(2)	N1–Zn1–Cl2	116.6(6)	87.8(1)	107.47(7)
N1–Zn1–Cl2	129.8(3)	N1–Zn1–Cl3	104.7(6)	174.0(1)	115.41(7)
Cl1–Zn1–N2	-			167.6(1)	
Zn1–Cl1–Zn1 ^a	85.7(2)	Zn1–Cl1–Zn2	88.7(3)	86.1(5)	89.37(3)

Symmetriecode: a (1–x, –y, 1–z).

In der Kristallstruktur von **3-19** werden die Dimere durch C–H...Cl Wasserstoffbrückenbindungen zu Ketten entlang der *b*-Achse verbunden (Abbildung 13, Tabelle 8). Auswahlkriterien^[47] für das Vorhandensein von C–H...Cl Wasserstoffbrückenbindungen sind:

- H...Cl Abstand entspricht ungefähr der Summe der *van-der-Waals-Radien* (2.95 Å)^[48]. Aufgrund des elektrostatischen Charakters dieser Wechselwirkung ist der Abstand nur ein Richtwert und kann auch länger als 2.95 Å sein.
- C–H...Cl Winkel größer als 90 °

Die C–H...Cl Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **3-19** liegen eindeutig innerhalb dieser Grenzen.

Tabelle 8 Abstände [Å] und Winkel [°] der C–H...Cl Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **3-19**.

C–H...Cl	C–H	H...Cl	C...Cl	C–H...Cl
C4–H4...Cl2 ^b	0.88(1)	2.821(2)	3.627(2)	153.8(6)

Symmetriecode: b (x, –1+y, z).

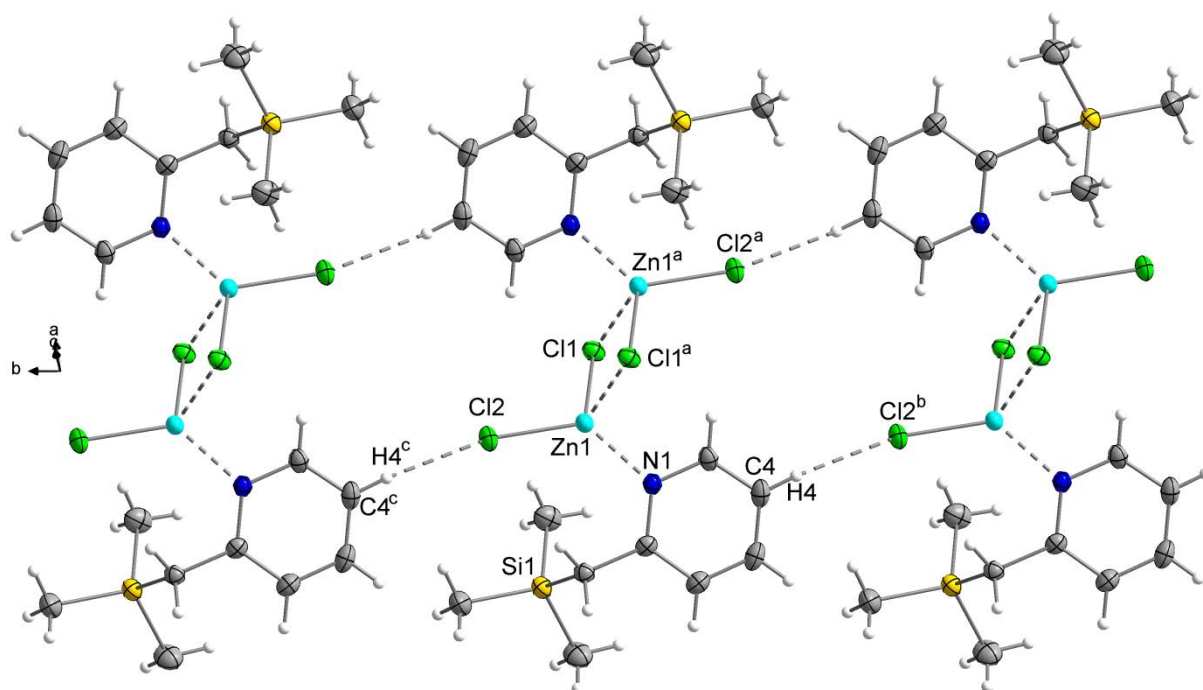
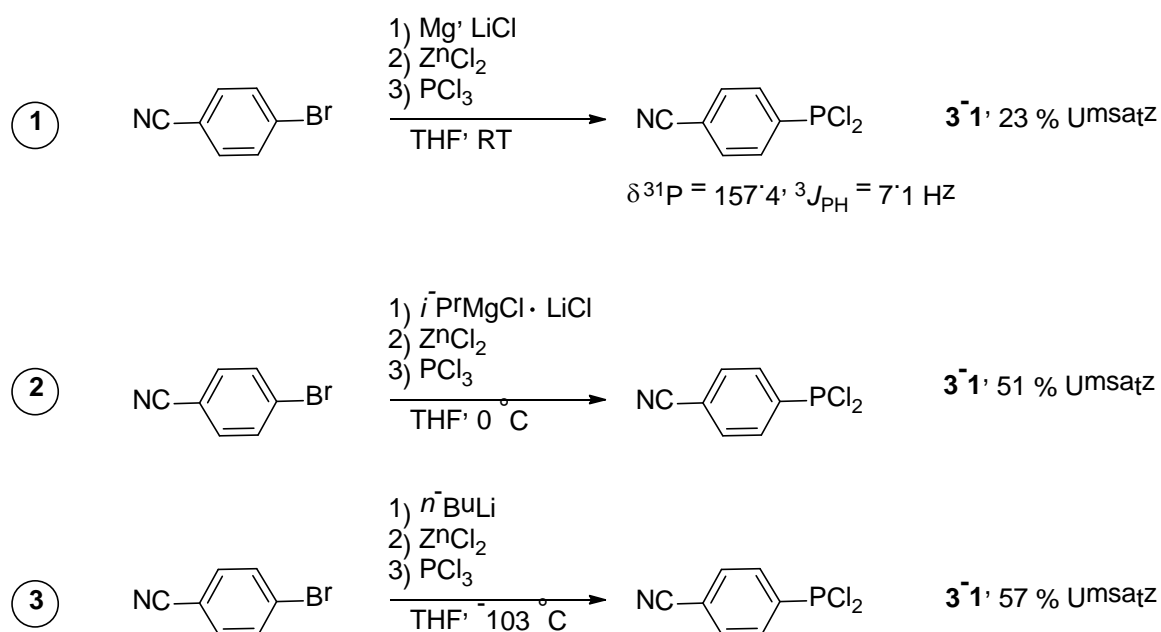


Abbildung 13 Kristallstruktur des Zn-Komplexes **3-19**. Symmetriecodes: a (1-x, -y, 1-z), b (x, -1+y, z), c (x, 1+y, z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

3.2.6 *p*-Cyanophenyldichlorphosphan (**3-1**)

p-Cyanophenyldichlorphosphan (**3-1**) ist schon literaturbekannt, allerdings ist die mehrstufige Synthese, wie bereits in der Einleitung erwähnt, recht umständlich und die Ausbeuten mit ca. 44 %^[13] eher mittelmäßig. Es wurde deshalb versucht, die Syntheseroute, die wie oben (Kapitel 3.2.2) beschrieben hervorragend für Anisyl-substituierte Dichlorphosphane funktioniert hat, auf die Herstellung von **3-1** anzuwenden. Die LiCl unterstützte direkte Metallierung von *p*-Brombenzonitril mit Magnesium, anschließende Ummetallierung auf R-ZnCl und Reaktion mit PCl₃ führte laut ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zu 23 % Produktbildung (Reaktion 1 in Schema 16). Die Metallierung nach Knochel *et al.*^[49] mit dem Turbogrnard-Reagenz *i*-PrMgCl • LiCl führte immerhin zu 53 % Umsatz im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Reaktion 2 in Schema 16). Als Letztes wurde noch versucht, *p*-Brombenzonitril mit *n*-BuLi durch einen Halogen-Metall Austausch zu funktionalisieren^[50], aber auch in dieser Reaktion konnte nur unwesentlich mehr **3-1** im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung beobachtet werden (Reaktion 3 in Schema 16). Alle Isolierungsversuche durch Extraktion und Destillation scheiterten.



Schema 16 Getestete Synthesewege zur Darstellung von 3-1.

3.3 Zusammenfassung und Ausblick

Es konnten insgesamt vier Aminodichlorphosphane **3-3** - **3-6** durch Umsetzen der entsprechenden Amine mit PCl_3 und TEA synthetisiert werden, von denen Carbazolyldichlorphosphan (**3-3**) zum ersten Mal dargestellt wurde. Die Isolierung von **3-3** gestaltete sich schwierig, da das enthaltene Carbazol schwer abzutrennen ist. Die Identität wurde eindeutig durch Multikern-NMR-Spektroskopie und durch das Ergebnis von Röntgenbeugung an Einkristallen nachgewiesen. Die Analytikdaten eines literaturbekannten Aminodichlorphosphans Ph_2NPCl_2 (**3-5**) konnten durch die Kristallstruktur ergänzt werden.

ortho- (**3-7**), *meta*- (**3-8**) und *para*-Methoxyphenyldichlorphosphan (**3-9**), 2,4-Dimethoxyphenyl- (**3-10**) und 2,3,4-Trimethoxyphenyldichlorphosphan (**3-11**) konnten durch eine veränderte Syntheseroute in sehr guten bis mäßig guten Ausbeuten dargestellt werden. Die Veränderungen der Syntheseroute bestanden aus der LiCl unterstützten Synthese der entsprechenden Grignard-Reagenzien und die Reaktion der Organo-Zink-Verbindung mit PCl_3 bei deutlich tieferen Temperaturen als die in der Literatur angegebenen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Grignard/Zink Route eine der wenigen Möglichkeiten ist, elektronenreiche, Methoxyphenyl substituierte Dichlorphosphane herzustellen. Die in Abbildung 14 gezeigten, noch nicht literaturbekannten Derivate sollten so auch synthetisch zugänglich sein.

Vom Dichlorphosphan **3-7** konnte eine Kristallstruktur in der Form eines Cokristallisates mit dem zugehörigen Phosphonsäureanhydrid **3-14** erhalten werden. Die Kristallstruktur des Anhydrids ist neben $(t\text{-BuPO}_2)_3$ (**3-15**) erst die zweite bekannte Kristallstruktur dieser Substanzklasse. Werden die P–Cl Bindungslängen von **3-7** betrachtet, dann ist die längere dieser beiden sehr unterschiedlichen Bindungen verglichen mit der Literaturübersicht aus Abbildung 3 die längste P–Cl Bindung, die bei den Aryl/Alkyl-Dichlorphosphanen RPCl_2 gefunden

werden kann. Generell sind die längsten P–Cl Bindungen in den Kristallstrukturen von heteroatom-substituierten Aminodichlorphosphanen enthalten und die kürzesten P–Cl Bindungen werden in den Kristallstrukturen von Verbindungen mit dem RNH-PCl_2 und dem $\text{RN}(\text{PCl}_2)_2$ Strukturelement gefunden.

Aus der Bindungslängenstatistik aus Abbildung 3 ist eindeutig ersichtlich, dass die P–Cl Bindungen von Aryl/Alkyl-Dichlorphosphanen RPCl_2 im Mittel kürzer sind als die P–Cl Bindungen, die in den Kristallstrukturen von Aminodichlorphosphanen R_2NPCl_2 gefunden werden.

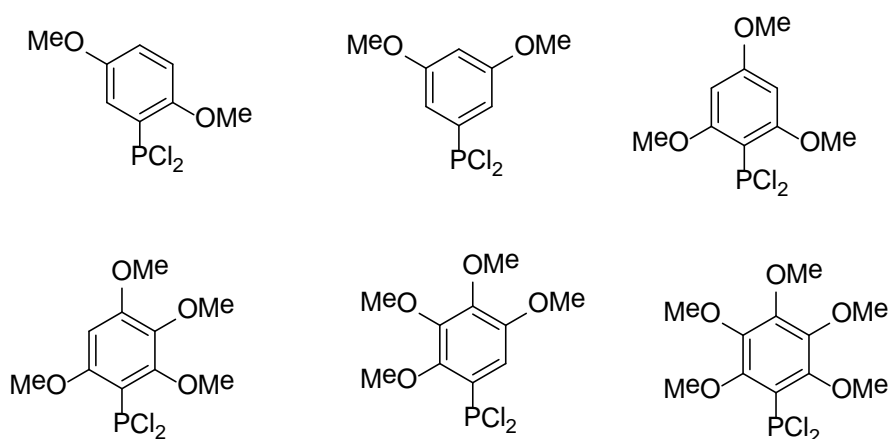


Abbildung 14 Nicht literaturbekannte Methoxyphenyl substituierte Dichlorphosphate.

Picolyldichlorphosphan (**3-16**) ist nicht wie die Methoxyphenyldichlorphosphate (**3-7** - **3-11**) über die metallorganische Route zugänglich. Die bei der Reaktion entstehenden Salze bilden mit dem Produkt einen Komplex, der verhindert, dass **3-16** durch die gängigen Aufarbeitungsmethoden unter Schutzgas isolierbar ist. **3-16** ist durch Reaktion von PicTMS (**3-17**) mit PCl_3 zugänglich, aber nicht isolierbar, da das Dichlorphosphan beim Entfernen des Lösemittels zum zugehörigen Chlorphosphan und PCl_3 dismutiert.

Der Versuch eine Kohlenstoff-Zink-Bindung durch die Umsetzung von PicTMS (**3-17**) mit ZnCl_2 zu knüpfen resultierte in der Isolierung des PicTMS-Zn-Komplexes (**3-19**), der kristallographisch charakterisiert wurde.

3.4 Experimenteller Teil

3.4.1 Kristallographische Daten

Tabelle 9 Kristallographische Daten, sowie Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturlösung für die Kristallstrukturen der Verbindungen **3-3**, **3-5**, **3-7** × **3-14** und **3-19**.

	3-3	3-5	3-7 · 3-14	3-19
Datensatz	hx562	jx050	ix436	ix114
Summenformel	C ₁₂ H ₈ Cl ₂ NP	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ NP	C ₂₈ H ₂₈ Cl ₂ O ₁₀ P ₄	C ₁₈ H ₃₀ Cl ₄ N ₂ Si ₂ Zn ₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	268.06	270.08	719.28	603.16
Kristallgröße [mm ³]	0.20 × 0.15 × 0.05	0.26 × 0.22 × 0.16	0.31 × 0.17 × 0.06	0.39 × 0.23 × 0.11
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Farbe, Habitus	farbloses Plättchen	farbloser Block	farbloses Plättchen	farbloser Block
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)	<i>P</i> bca (Nr. 61)	<i>P</i> 2 ₁ /c (Nr. 14)	<i>P</i> -1 (Nr. 2)
a [Å]	5.5020(2)	13.5711(7)	19.466(3)	8.9902(5)
b [Å]	11.5270(4)	7.0664(3)	10.6680(8)	9.3853(5)
c [Å]	18.0370(6)	25.2844(11)	14.9040(10)	9.5996(5)
α [°]	90	90	90	68.259(5)
β [°]	90	90	91.686(10)	67.029(5)
γ [°]	90	90	90	87.689(5)
V [Å ³]	1143.93(7)	2424.74(2)	3093.7(5)	687.53(7)
Z	4	8	4	1
Strahlung [Å]	MoKα 0.71069	MoKα 0.71069	MoKα 0.71069	MoKα 0.71069
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.556	1.480	1.544	1.457
μ(MoKα) [cm ⁻¹]	0.674	0.637	0.473	2.228
F(000)	544	1104	1480	308
hkl Bereich	-7 ≤ h ≤ 7 -14 ≤ k ≤ 15 -23 ≤ l ≤ 24	-18 ≤ h ≤ 16 -8 ≤ k ≤ 9 -33 ≤ l ≤ 33	-23 ≤ h ≤ 23 -12 ≤ k ≤ 12 -17 ≤ l ≤ 17	-12 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 13 -13 ≤ l ≤ 13
gesammelte Reflexe	544	2072	22227	9061
unabhängige Reflexe	2827	2996	5636	3988
beobachtete Reflexe	2538	2150	3430	3071
R _{int}	0.0407	0.0641	0.0995	0.0348
Parameter	153	155	417	137
θ-Bereich [°]	4.20 ≤ θ ≤ 28.27	4.16 ≤ θ ≤ 28.28	4.20 ≤ θ ≤ 25.35	4.36 ≤ θ ≤ 30.03
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0324, 0.0719	0.0396, 0.0815	0.0595, 0.1192	0.0356, 0.0774
R ₁ , wR ₂ (all data)	0.0395, 0.0758	0.0668, 0.0946	0.1174, 0.1473	0.0563, 0.0874
GooF	1.064	1.060	1.043	1.029
δp _{max} , δp _{min} [e·nm ⁻³]	0.253, -0.210	0.359, -0.338	0.431, -0.404	0.738, -0.509

3.4.2 Allgemeines

3.4.2.1 NMR-Spektroskopie

3.4.2.1.1 Geräte

Für die Aufnahme von NMR-Spektren standen drei Geräte der Firma JEOL und zwei Geräte der Firma Bruker zur Verfügung:

JEOL:

Eclipse 270+ (B = 6.34545 T; 270 MHz)

Eclipse 400+ (B = 9.38977 T; 400 MHz)

ECX 400 (B = 9.39916 T; 400 MHz)

Bruker:

AV400 (B = 9.4 T; 400 MHz)

AV400TR (B = 9.4 T; 400 MHz)

Standards und Messfrequenzen:

Die Standards für alle Messungen werden extern angewendet.

Kern	Standard	Messfrequenz [MHz] JEOL			Messfrequenz [MHz] Bruker	
		J270	J400	J400e	AV400	AV400TR
	($\delta = 0.00$ ppm)					
^1H	Me_4Si	270.1661	399.7821	400.1823	400.18	400.13
^{13}C	Me_4Si	67.9395	100.5345	100.6259	100.64	100.62
^{31}P	H_3PO_4 (85 %)	109.3651	161.8347	161.9967	162.00	161.98
^{29}Si	Me_4Si	53.67	79.43	79.50	-	-

Sollte für die ^1H -NMR- oder ^{13}C -NMR-Spektroskopie ein interner Standard benötigt werden, wird auf das Signal der nicht vollständig deuterierten Verunreinigung des verwendeten deuterierten Lösemittels referenziert. Als Referenz für dieses Signal werden die chemischen Verschiebungswerte aus der Literatur^[51] verwendet. Die Zuordnung der Signale der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren basiert auf 2D (^1H , ^1H -COSY45, ^1H , ^{13}C - HMQC und ^1H , ^{13}C -HMBC) Experimenten.

3.4.2.1.2 Temperatur

Alle NMR-Messungen wurden standardgemäß bei Raumtemperatur aufgenommen. Sollte nicht bei Raumtemperatur gemessen worden sein, so wird die jeweilige Messtemperatur explizit zusammen mit den jeweiligen Daten angegeben.

3.4.2.1.3 Integralausbeuten

Die Anteile der jeweiligen Verbindungen am Gesamtposphorgehalt in Lösung werden aus den Integralen der erhaltenen NMR-Signale ermittelt und sind bezüglich des NOE-Effektes unkorrigiert. Alle Prozentangaben in ^{31}P -NMR-Spektren sind so zu verstehen. Es handelt sich somit um den Prozentanteil am Gesamtposphor in Lösung, nicht um molare Prozentanteile. Sollten sich in einem Spektrum die angegebenen Prozentanteile identifizierter Verbindungen nicht zu 100 % aufaddieren, werden die zur Vollständigkeit fehlenden Anteile von nicht identifizierten Verbindungen angegeben.

3.4.2.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer MStation JMS 700 der Firma JEOL angefertigt. Es standen mehrere Ionisationsmöglichkeiten zur Verfügung aus denen die für die zu messende Verbindung die jeweils am besten geeignete Methode eingesetzt wurde. Für Neutralverbindungen kommen EI, DEI, FAB und ESI in Betracht. Für ionisch aufgebaute Verbindungen ist nur FAB als Ionisationsmethode geeignet, wobei hier nur eines der beiden Ionen in einer Messung erfasst werden kann. Die Probenpräparation stellt eine weitere Einschränkung der Methode dar. So müssen die Substanzen hierbei kurzfristig der Atmosphäre ausgesetzt werden und in eine leicht protische Matrix von para-Nitrobenzylalkohol eingebettet werden, was in einigen Fällen zur Zersetzung der Verbindung führte.

3.4.2.3 Schwingungsspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin Elmer Spektrum BX FT-ITSystem, ausgestattet mit einer Dura-SamplIR II-ATR-Einheit der Firma Smith Detecton aufgenommen.

3.4.2.4 Röntgenanalytik an Einkristallen

Für die Röntgenbeugung an Einkristallen wurde ein XCalibur3 Diffraktometer ausgerüstet mit einem Spellman Generator (Spannung 50 kV, Stromstärke 40 mA) der Firma Oxford Diffraction und ein Kappa CCD Detector mit einer Röntgenstrahlungswellenlänge von $\text{MoK}\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$ benutzt. Luftempfindliche Kristalle werden unter Schutzgas aus dem Schlenkgefäß entnommen und sofort auf einen Objektträger in einen Tropfen perfluoriertes Öl (KEL-F®) überführt. Nach Selektion eines Kristalls unter dem Polarisationsstereomikroskop wird dieser direkt auf die Spitze eines dünnen Glasfadens aufgebracht und bei laufender Kristallkühleinheit auf das Goniometer des Diffraktometers montiert.

3.4.2.5 Behandlung der Daten vom Diffraktometer und Lösung der Kristallstrukturen

Die Datensammlung wurde mit der CrysAlis CCD Software^[52] und die Reduktion der Daten mit der CrysAlis RED Software^[53] vorgenommen. Die Strukturen wurden mit SIR-92 oder SIR-2004 gelöst, mit SHELXL-97 verfeinert und abschließend mit PLATON überprüft.^[54] Die Schweratome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome auf die idealen Positio-

nen gerechnet und isotrop verfeinert. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit der SCALE3 ABSPACK multiscan Methode.^[55] Abschließend wurden die cif-Dateien mit dem online verfügbaren checkCIF-Service^[56] der International Union of Crystallography überprüft.

3.4.2.6 Schmelzpunkte

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgt mit einem Gerät der Firma Büchi, Modell B540. Die Substanzen werden in Kapillaren mit 2 mm Durchmesser überführt. Bei luft- oder hydrolyseempfindlichen Proben wird die Kapillare oben abgeschmolzen und schnellstmöglich vermessen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

3.4.2.7 Elementaranalyse

Der C-, H- und N-Gehalt der hergestellten Verbindungen wurde von der zentralen Analytik des Departments Chemie und Biochemie der LMU München mit einem C, H, N Analysator Vario EL der Firma Elementar durchgeführt.

3.4.2.8 Allgemeine Schlenktechnik

Soweit nicht anders angegeben, wurden die Reaktionen mittels Schlenktechnik unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Inertgas wurde Argon von der Firma Messer Griesheim mit einer Reinheit von 5.0 in 50 L Stahlflaschen verwendet. Die eingesetzten Glasgeräte wurden vor der Verwendung in einem auf 130 °C temperierten Trockenschrank aufbewahrt. Die jeweils für die Reaktionen benötigten Glasgeräte wurden vor Gebrauch mit Wacker Silicon-Hochvakuumfett (mittel) gefettet und anschließend viermal mit einem Heißluftgebläse im Vakuum ($2\text{--}6 \cdot 10^{-2}$ mbar) ausgeheizt, sowie mit Argon gespült.

3.4.2.9 Abfüllen von NMR-Proben unter Schlenk-Bedingungen

Zur Vorbereitung von NMR-Proben von luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurde ein speziell konstruierter Probenhalter eingesetzt. Dieser besteht aus einem ca. 7 cm langen Glasrohr, an dem im oberen Drittel ein Schlenkhahn angebracht ist. Das obere Ende ist mit einer NS 14.5-Schliffhülse versehen und kann so mit einem Schliffstopfen verschlossen werden. Am unteren Ende befindet sich ein GL18-Gewinde, das mit einer gelochten Plastiküberwurfmutter (QuickFit®), in die ein mit einem kleinen Korkbohrer mittig gelochtes Silikonseptum eingelegt wird, verschlossen werden kann. In diesen Halter kann nun von oben ein Standard-NMR-Röhrchen durch das Septum soweit eingeschoben werden, bis die Halterung verschlossen und über die Schlenkanlage evakuiert, ausgeheizt und mit Inertgas gespült werden kann. Die Probe wird unter Inertgasgegenstrom mit einer 1 mL-Spritze in das Probenrohr injiziert, das Probenrohr so weit nach oben geschoben, bis im Inertgasgegenstrom eine Kappe aufgesetzt werden kann. Bei sehr empfindlichen Proben werden zur Gewährleistung optimaler Inertbedingungen NMR-Röhrchen mit aufgesetzten NS 5-Schliff verwendet. Diese Methode vermeidet das umständliche Verfahren des Abschmelzens der NMR-Röhrchen.

3.4.2.10 Chemikalien

Die eingesetzten Chemikalien wurden entweder kommerziell von den Firmen MERK, FLUKA / ALDRICH / RIEDL-DE-HÄHN, ACROS ORGANICS und ABCR in laborüblicher Reinheit bezogen oder waren im Arbeitskreis KLAPÖTKE / KARAGHIOSOFF vorhanden. *n*-BuLi und das Turbo-grignard-Reagenz wurden freundlicher Weise von ROKWOOD-LITHIUM und die Edelmetallsalze von UMICORE gespendet.

3.4.2.11 Absolutierung der Lösemittel

Die verwendeten Kohlenwasserstoffe Pentan und Toluol wurden ebenso wie THF und Diethylether über elementarem Natrium mit Benzophenon als Indikator getrocknet. Dichlormethan wurde über Calciumhydrid und Acetonitril über Phosphorpentoxid getrocknet. Alle Lösemittel wurden vor dem Gebrauch vom Trockenmittel abdestilliert und über 3 Å Molsieb unter Argonathmosphäre gelagert.

3.4.2.12 Stickstoffbasen (NEt₃ und TMEDA)

Die verwendeten Stickstoffbasen NEt₃ und TMEDA wurden mit Kaliumhydroxid vorgetrocknet und anschließend 24 h mit Calciumhydrid refluxiert. Das getrocknete Amin wurde unter Argon-Atmosphäre auf trockenes Molekularsieb (4 Å) destilliert und unter Argon aufbewahrt.

3.4.2.13 Probenvorbereitung und Handhabung für die Messungen der optischen Eigenschaften

Alle nachfolgenden Messungen wurden unter Argon (<0.1 ppm O₂ und H₂O) durchgeführt. Für die Herstellung dünner Schichten wurde eine 10 mg/mL Lösung in trockenem Chloroform durch Spin-Coating auf Fused Silica Substrate aufgebracht. Die resultierende Schichtdicke wurde auf 80 ± 10 nm eingestellt.

3.4.2.14 UV-Vis Spektroskopie

Die UV-Vis Spektren wurden von Dr. Florian Auras vom Arbeitskreis Bein aufgenommen. Absorptionsspektren von Lösungen und dünnen Schichten wurden mit einem Perkin-Elmer Lambda 1050 UV-Vis-NIR Spektrometer, ausgestattet mit einer 150 mm InGaAs Integrationskugel, gemessen.

3.4.2.15 Photolumineszenz (PL) Spektroskopie

Die PL Spektren wurden von Dr. Florian Auras vom Arbeitskreis Bein aufgenommen. PL Spektren wurden mit einem selbstgebauten Versuchsaufbau basierend auf einem Horiba Jobin Yvon iHR320 Monochromator mit Photomultiplier Tube und einem Flüssigstickstoffgekühltem InGaAs Detektor gemessen. Für die Anregung wurden 365 nm und 405 nm LEDs

bei einer Leistung von 500 mW/cm^2 verwendet. Für die Detektion mittels Lock-In Verstärker (Signal Recovery 7230) wurde das Signal mit 83 Hz moduliert.

3.4.2.16 Time-Correlated Single Photon Counting (TCSPC) Messungen

Die TCSPC Spektren wurden von Dr. Florian Auras vom Arbeitskreis Bein aufgenommen.

TCSPC Messungen wurden mit einem PicoQuant FluoTime 300 Spektrometer und einem 403 nm Pikosekunden-Diodenlaser bei einer Repetitionsrate von 1 kHz durchgeführt.

3.4.3 Synthesen

3.4.3.1 Carbazolyldichlorphosphan (3-3)

Carbazol (8.0 g, 47.8 mmol) wurde in 180 mL trockenem THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. TEA (1.5 eq, 10 mL, 71.7 mmol) und PCl_3 (1.4 eq, 6 mL, 68.8 mmol) wurden zügig zugetropft und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde abfiltriert und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 50 mL trockenem Et_2O extrahiert. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde abfiltriert und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. 9-(Dichlorphosphino)-9*H*-carbazol (**3-3**) wurde als luft- und feuchtigkeitsempfindlicher, gelblich-weißer, voluminöser Feststoff erhalten (54 %, 6.9 g, 25.8 mmol).

EA: Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{NP}$ ($M = 268.08 \text{ g/mol}$): C: 53.76 %, H: 3.01 %, N: 5.22 %. Gefunden: C: 54.92 (+1.16) %, H: 3.66 (+0.65) %, N: 5.03 (−0.19) %.

NMR: Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten sind in Tabelle 1 enthalten.

3.4.3.2 Diisopropylaminodichlorphosphan (3-4), Dipenylaminodichlorphosphan (3-5) und Dibenzylaminodichlorphosphan (3-6)

Die Aminodichlorphosphate **3-4** - **3-6** wurden nach der Literaturvorschrift [27] hergestellt.

3.4.3.3 *o*-Methoxyphenyldichlorphosphan (3-7)

In einem vorgetrockneten Dreihals Schlenk-Kolben ausgestattet mit Rückflusskühler wurde sehr fein gepulvertes LiCl (1.25 eq, 2.65 g, 62.50 mmol) gegeben und bei 400 °C zweimal ausgeheizt. Mg-Späne (2.5 eq, 3.05 g, 125.00 mmol) wurden zugegeben und das Gemisch nochmals vorsichtig bei 400 °C ausgeheizt. Die zwei Feststoffe wurden in 60 mL trockenem THF suspendiert und 0.05 mL TMSCl wurde zugegeben. Das Gemisch wurde mit einem Heißluftgebläse kurz bis zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurde die Prozedur mit 0.05 mL DBE (1,2-Dibromethan) wiederholt. Nach erneutem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde *o*-Bromanisol (1 eq, 6.25 mL, 50 mmol) portionsweise zugegeben, so dass die Reaktionslösung konstant leicht siedet. Die Reaktionslösung wurde gräulich und nach 30 min Sieden kühlte sie auf Raumtemperatur ab. Titration gegen I_2 ergab 87 % (54.4 mmol) Umsatz zum gewünschten Grignard-Reagenz. Die Mg-Späne wurden abfiltriert und die Reaktionslösung mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. ZnCl_2 (1.1 eq, 55 mL, 1 M in THF) wurde zugetropft und die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. In einem zweiten Schlenk-Kolben wurde PCl_3 (1 eq, 4.38 mL, 50 mmol) in 15 mL trockenem THF gelöst und auf −78 °C abgekühlt. Die Lösung der Organozink-Spezies wurde unter Rühren langsam zu der PCl_3 Lösung getropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Die ausgefallenen Salze wurden abfiltriert und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde mit 60 mL trockenem Pentan extrahiert. Der Feststoff wurde abfiltriert und vom Filtrat das Lösemittel entfernt. Das Rohprodukt wurde vakuumdestilliert ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar, 72 °C, 95 °C Ölbad). *o*-Methoxyphenyldichlorphosphan (**3-7**) wurde als luft- und feuchtigkeitsempfindliches, farbloses Öl erhalten (83 %, 7.57 g, 36.2 mmol).

EA: Berechnet für $C_7H_7Cl_2OP$ ($M = 209.01$ g/mol): C: 40.23%, H: 3.38 %. Gefunden: C: 39.84 (−0.39) %, H: 3.31 (+0.07) %.

HRMS: Masse berechnet für $C_7H_7Cl_2OP$: 207.9612. Gemessen: 207.9630 (M^+ , 100 %).

NMR: Die 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten sind in Tabelle 4 enthalten.

3.4.3.4 *m*-Methoxyphenyldichlorphosphan (3-8)

Der *m*-Methoxyphenyl-Grignard wurde wie oben beschrieben aus *m*-Bromanisol (1 eq, 1.27 mL, 10 mmol), LiCl (1.25 eq, 530.0 mg, 12.5 mmol) und Mg (2 eq, 468.0 mg, 20 mmol) mit 72 % Umsatz (7.2 mmol) erhalten. Das Dichlorphosphan **3-8** wurde aus dem Grignard-Reagenz wie oben beschrieben mit $ZnCl_2$ (1.1 eq, 11 mL, 1 M in THF) und PCl_3 (1 eq, 0.875 mL, 10 mmol) synthetisiert. **3-8** wurde als luft- und feuchtigkeitsempfindliches, farbloses Öl erhalten (88 %, 1.83 g, 8.8 mmol). Die Destillation erfolgte bei $3.8 \cdot 10^{-2}$ mbar, 68 °C und 82 °C Ölbadtemperatur.

EA: Berechnet für $C_7H_7Cl_2OP$ ($M = 209.01$ g/mol): C: 40.23%, H: 3.38 %. Gefunden: C: 39.47 (−0.76) %, H: 3.38 (±0.00) %.

HRMS: Masse berechnet für $C_7H_7Cl_2OP$: 207.9612. Gemessen: 207.9625 (M^+ , 100 %).

NMR: Die 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten sind in Tabelle 4 enthalten.

3.4.3.5 *p*-Methoxyphenyldichlorphosphan (3-9)

Der *p*-Methoxyphenyl-Grignard wurde wie oben beschrieben aus *p*-Bromanisol (1 eq, 1.27 mL, 10 mmol), LiCl (1.25 eq, 530.0 mg, 12.5 mmol) und Mg (2 eq, 468.0 mg, 20 mmol) mit 75 % Umsatz (7.5 mmol) erhalten. Das Dichlorphosphan **3-9** wurde aus dem Grignard-Reagenz wie für **3-7** beschrieben mit $ZnCl_2$ (1.1 eq, 11 mL, 1 M in THF) und PCl_3 (1 eq, 0.875 mL, 10 mmol) synthetisiert. **3-9** wurde als luft- und feuchtigkeitsempfindliches, farbloses Öl erhalten (65 %, 1.35 g, 6.5 mmol). Die Destillation erfolgte bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar, 65 °C und 90 °C Ölbadtemperatur.

EA: Berechnet für $C_7H_7Cl_2OP$ ($M = 209.01$ g/mol): C: 40.23%, H: 3.38 %. Gefunden: C: 39.76 (−0.47) %, H: 3.40 (+0.02) %.

HRMS: Masse berechnet für $C_7H_7Cl_2OP$: 207.9612. Gemessen: 207.9630 (M^+ , 100 %).

NMR: Die 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten sind in Tabelle 4 enthalten.

3.4.3.6 2,4-Dimethoxyphenyldichlorphosphan (3-10)

Der 2,4-Dimethoxyphenyl-Grignard wurde wie für **3-7** beschrieben aus 1-Brom-2,4-dimethoxybenzol (1 eq, 1.44 mL, 10 mmol), LiCl (1.25 eq, 530.0 mg, 12.5 mmol) und Mg (2 eq, 468.0 mg, 20 mmol) mit 69 % Umsatz (6.9 mmol) erhalten. Das Dichlorphosphan **3-10** wurde aus dem Grignard-Reagenz wie für **3-7** beschrieben mit $ZnCl_2$ (1.1 eq, 11 mL, 1 M in THF) und PCl_3 (1 eq, 0.875 mL, 10 mmol) synthetisiert. **3-10** wurde als luft- und feuchtigkeitsempfindliches, farbloses Öl erhalten (50 %, 1.2 g, 5.0 mmol). Die Destillation erfolgte bei $2.3 \cdot 10^{-2}$ mbar, 100 °C und 160 °C Ölbadtemperatur.

NMR: Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten sind in Tabelle 4 enthalten.

3.4.3.7 2,3,4-Trimethoxyphenyldichlorphosphan (3-11)

Der 2,3,4-Trimethoxyphenyl-Grignard wurde wie für **3-7** beschrieben aus 1-Brom-2,3,4-trimethoxybenzol (1 eq, 2.47 g, 10 mmol), LiCl (1.25 eq, 530.0 mg, 12.5 mmol) und Mg (2 eq, 468.0 mg, 20 mmol) mit 55 % Umsatz (5.5 mmol) erhalten. Das Dichlorphosphan **3-11** wurde aus dem Grignard-Reagenz wie für **3-7** beschrieben mit ZnCl_2 (1.1 eq, 11 mL, 1 M in THF) und PCl_3 (1 eq, 0.875 mL, 10 mmol) synthetisiert. **3-11** wurde als luft- und feuchtigkeitsempfindliches, farbloses Öl erhalten (19 %, 0.5 g, 1.87 mmol). Die Destillation erfolgte bei $2.3 \cdot 10^{-2}$ mbar, 120 °C und 160 °C Ölbadtemperatur.

NMR: Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten sind in Tabelle 4 enthalten.

3.4.3.8 1,2,3-Trimethoxybenzol

1,2,3-Trimethoxybenzol wurde wie in der Literatur^[38] beschrieben dargestellt.

Ausbeute: 7.7 g, 58 %.

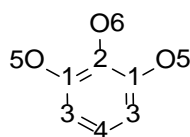


Abbildung 15 Nummerierung der Atome für die Zuordnung der NMR-Verschiebungen von 1,2,3-Trimethoxybenzol.

^1H -NMR (270.17 MHz, CDCl_3): δ = 6.99 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 1H, H4), 6.58 (d, $^3J_{\text{H3H4}} = 8.4$ Hz, 2H, H3), 3.86 (s, 6H, H5), 3.85 (s, 3H, H6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.93 MHz, CDCl_3): δ = 153.7 (C1), 138.3 (C2), 123.8 (C4), 105.4 (C3), 61.0 (C5), 56.3 (C6).

3.4.3.9 1-Brom-2,3,4-trimethoxybenzol (3-12)

Das methoxysubstituierte Brombenzol **3-12** wurde wie in der Literatur^[39] beschrieben dargestellt.

Ausbeute: 240 mg, 97 %.

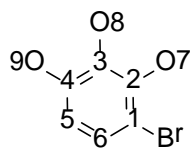


Abbildung 16 Nummerierung der Atome für die Zuordnung der NMR-Verschiebungen von **3-12**.

^1H -NMR (270.17 MHz, CDCl_3): δ = 7.21 (d, $^3J_{\text{H5H6}} = 8.9$ Hz, 1H, H5), 6.58 (d, $^3J_{\text{H5H6}} = 8.9$ Hz, 2H, H6), 3.90 (s, 3H, H7), 3.88 (s, 3H, H8), 3.85 (s, 3H, H9).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.93 MHz, CDCl_3): δ = 153.5 (C3), 151.2, (C2) 143.7 (C4), 126.9 (C5), 108.8 (C6), 108.6 (C1), 61.3 (C7), 61.2 (C8), 56.3 (C9).

EA: Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrO}_3$ (M = 247.09 g/mol): C: 43.75%, H: 4.49 %. Gefunden: C: 44.07 (+0.32) %, H: 4.51 (+0.02) %.

MS (EI^+): Masse berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrO}_3$: 245.9892. Gemessen: 245.989 (M^+ , 100 %).

3.4.3.10 *o*-Methoxyphenylphosphonsäureanhydrid (3-14)

o-Methoxyphenyldichlorophosphan (3-7) wurde für mehrere Wochen in einem nicht zur Gänze verschlossenem Schlenkgefäß aufbewahrt. Währenddessen bildeten sich aus der farblosen Flüssigkeit farblose Kristalle, die für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen geeignet waren.

EA: Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_9\text{P}_3 + \text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_2\text{OP} + 2 \text{H}_2\text{O}$: C: 44.52 %, H: 4.27 %. Gefunden: C: 44.44 (−0.08) %, H: 3.97 (−0.3) %.

HRMS: Masse berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_9\text{P}_3$: 510.0398. Gemessen: 510.0382 (M^+ , 100 %).

NMR: Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten sind in Tabelle 5 enthalten.

3.4.3.11 2-((Trimethylsilyl)methyl)pyridin (PicTMS, 3-17)^[43]

2-Picolin (7.41 mL, 75 mmol) wurde in 150 mL trockenem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. *n*-BuLi (1 eq, 44.1 mL, 1.7 M in Hexan) wurde unter Rühren zugetropft. Die gelbliche Lösung wurde hellorange und nach einer Stunde Rühren wurde TMSCl (1.1 eq, 10.47 mL, 82.5 mmol) bei -78°C zugetropft. Die Farbe der Reaktionslösung veränderte sich wieder zu hellgelb. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 60 mL trockenem Pentan extrahiert und der ausgefallene weiße Feststoff abfiltriert. Nach Entfernen des Pentan *in vacuo* wurde das gelbliche Rohprodukt vakuumdestilliert ($3.2 \cdot 10^{-2}$ mbar, 28°C , 35°C - 40°C Ölbadtemperatur). Es wurde ein streng riechendes, farbloses Öl erhalten (91 %, 11.32 g, 68.3 mmol).

EA: Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NSi}$ (M = 165.31 g/mol): C: 65.39 %, H: 9.15 %, N: 8.47 %. Gefunden: C: 65.10 (−0.29) %, H: 9.46 (+0.31) %, N: 8.95 (+0.48) %.

HRMS: Masse berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NSi}$: 165.0974. Gemessen: 165.0897 (M^+ , 22.1 %), 150.0735 ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NSi}^+$, 100 %).

NMR:

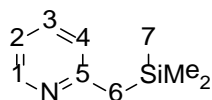


Abbildung 17 Nummerierung der Atome für die Zuordnung der NMR-Verschiebungen von 3-17.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.43 MHz, CDCl_3): δ = 2.8.

^1H -NMR (270.17 MHz, CDCl_3) δ = 8.37 (d, 1H, $^3J_{\text{H1H2}} = 4.9$ Hz, H1), 7.42 (td, 1H, $^4J_{\text{H1H3}} = 1.9$ Hz, $^3J_{\text{H3H4}} = 7.8$ Hz, H3), 6.91 (t, 1H, $^3J_{\text{H1H2}} = 4.9$ Hz, H2), 6.89 (d, 1H, $^3J_{\text{H3H4}} = 7.8$ Hz, H4), 2.29 (s, 2H, H6), −0.04 (s, 9H, H7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ = 161.4 (C5), 149.1, (C1), 135.8 (C3), 122.2 (C4), 119.2 (C2), 30.4 (s, Si-Sat. (4 %), $^1J_{\text{SiC}}$ = 21.9 Hz, C6), -1.6 (s, Si-Sat. (4 %), $^1J_{\text{SiC}}$ = 25.9 Hz, C7).

3.4.3.12 Picolyldichlorphosphan (3-16) / Bis(picolyl)chlorphosphan (3-18)

PicTMS (3-17) (1 mmol, 165.1 mg) wurde in einer 1:1 Mischung aus trockenem THF/ Et_2O (5 mL) gelöst und zu einer Lösung aus PCl_3 (1 eq, 0.087 mL, 1 mmol) in 1 mL THF bei -78°C getropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wurde im Hochvakuum entfernt und ein gelblicher Feststoff erhalten. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum sind 3-18 und 3-16 im Verhältnis von 1.3:1 neben 6 % PCl_3 entstanden.

NMR:

3-16: ^{31}P -NMR (161.99 MHz, THF): δ = 183.3 (t, $^2J_{\text{PH}}$ = 12.2 Hz), 40 %.

3-18: ^{31}P -NMR (161.99 MHz, CDCl_3): δ = 96.4, (quint, $^2J_{\text{PH}}$ = 8.9 Hz), 53 %.

3.4.3.13 PicTMS-Zn-Komplex (3-19)

PicTMS (3-17) (165.3 mg, 1 mmol) wurde in 1 mL trockenem THF gelöst und ZnCl_2 (1 eq, 1 mL, 1 M in THF) unter Rühren zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt dreimal mit jeweils 2 mL trockenem Pentan gewaschen. Der so erhaltene weiße Feststoff wurde über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ. Einkristalle, die für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen geeignet waren, wurden durch langsames Übersichten einer Lösung von 3-19 in Toluol mit Et_2O erhalten.

NMR:

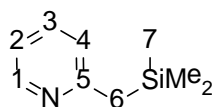


Abbildung 18 Nummerierung der Atome für die Zuordnung der NMR-Verschiebungen des organischen Restes von Komplex 3-19.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.43 MHz, THF): δ = 5.1.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 163.0 (bs, C5), 148.9 (bs, C1), 140.1 (bs, C3), 124.8 (C4), 121.1 (C2), 30.2 (C6), -1.5 (s, Si-Sat. (4 %), $^1J_{\text{SiC}}$ = 25.9 Hz, C7).

^1H -NMR (270.17 MHz, C_6D_6): δ = 8.93 (d, 1H, J_{HH} = 5.5 Hz, H5), 6.90-6.84 (m, 1H, H3), 6.51-6.46 (m, 2H, H4, H2), 2.81 (s, 2H, H6), 0.04 (s, 9H, H7).

3.4.3.14 *p*-Cyanophenyldichlorphosphan (3-1)

Methode 1:

Mg (2.5 eq, 607.5 mg, 25 mmol) und LiCl (1.25 eq, 530 mg, 12.5 mmol) für die Grignard-Reaktion von *p*-Brombenzonitril (1 eq, 1.82 g, 10 mmol) wurden wie für 3-7 (Abschnitt 3.4.3.3) beschrieben, aktiviert. Die Reaktion wurde in 10 mL trockenem THF durchgeführt. Das Nitril wurde nach der Aktivierung des Magnesiums, gelöst in 4.5 mL trockenem THF

zugetropft. Die Reaktionslösung verfärbte sich sofort braun. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur ergab die Titration gegen I_2 64 % (6.4 mmol) Umsatz. $ZnCl_2$ (1.2 eq, 12 mL, 1 M in THF) wurde unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Nach 30 min Rühren wurde die Reaktionslösung zu einer Lösung von PCl_3 (1 eq, 0.87 mL, 10 mmol) in 3 mL THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ getropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt 23 % Produkt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.99 MHz, THF): 219.0 (PCl_3 , 30.6 %), 192.7 (4.5 %), 187.9 (1.5 %), 178.5 (11.3 %), 161.4 (16 %), 157.0 (**3-1**, 23 %), 75.6 (4 %), 23.2 (3.5 %), -33.5 (3 %).

Methode 2:

Die eingesetzten Mengen von *p*-Brombenzonitril, $ZnCl_2$ und PCl_3 sind identisch mit denen aus Methode 1.

p-Brombenzonitril wurde in 20 mL trockenem THF gelöst und bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ *i*-PrMgCl·LiCl (1.05 eq, 9.13 mL, 1.15 M in THF, 10.5 mmol) zugetropft. Die Reaktionslösung verfärbte sich von hellgelb nach braun. Nach drei Stunden Rühren bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ wurde $ZnCl_2$ -Lösung zugetropft. PCl_3 wurde in 5 mL trockenem THF gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die Reaktionslösung wurde auf PCl_3 getropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte 51 % Produkt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.99 MHz, THF): 219.0 (PCl_3 , 14.5 %), 203.2 (*i*-Pr PCl_2 , 11 %), 192.6 (7 %), 175.1 (10 %), 157.5 (**3-1**, 51 %), 76.0 (6 %).

Methode 3:

Die eingesetzten Mengen von *p*-Brombenzonitril, $ZnCl_2$ und PCl_3 sind identisch mit denen aus Methode 1.

n-BuLi (1.1 eq, 6.25 mL, 1.7 in Hexan) wurde in 15 mL trockenem THF gelöst und auf $-100\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. *p*-Brombenzonitril wurde in 4 mL trockenem THF gelöst und langsam zum *n*-BuLi getropft. Die bräunliche Reaktionslösung wurde 30 min lang gerührt und $ZnCl_2$ -Lösung zugetropft. Die hellgelbe Lösung wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min lang gerührt und anschließend auf PCl_3 , gelöst in 3 mL trockenem THF, bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ getropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte 57 % Umsatz.

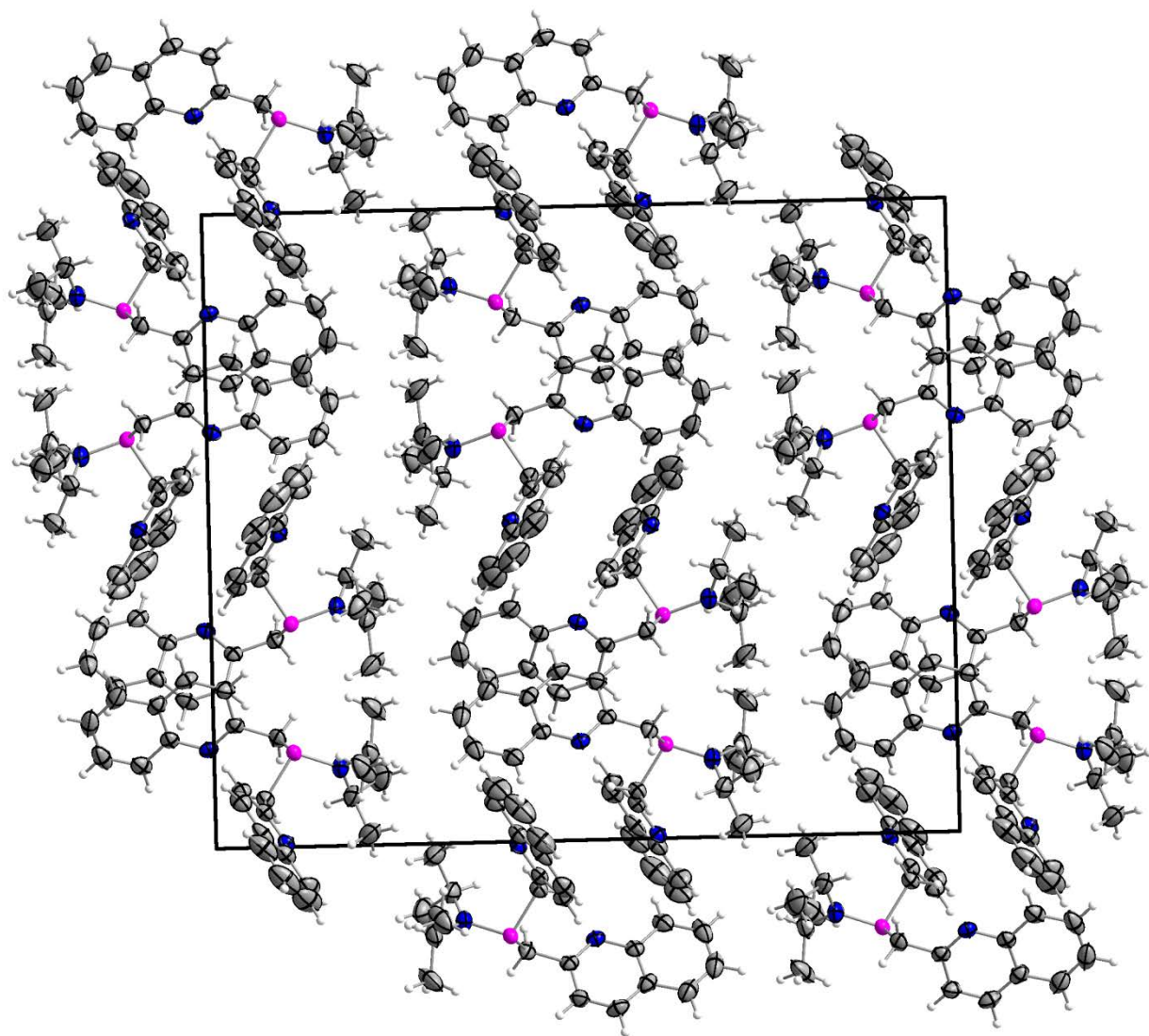
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.99 MHz, THF): 219.0 (PCl_3 , 17.6 %), 199.0 (8 %), 178.8 (6 %), 170.7 (1 %), 157.5 (**3-1**, 57 %), 94.9 (1 %), 76.1 (5 %), 10.7 (4 %).

3.5 Literatur

- [1] R.H. Laitinen, H. Riihimäki, M. Haukka, S. Jääskeläinen, T.A. Pakkanen, J. Pursiainen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1253–1258.
- [2] a) G. Ewart, D.S. Payne, A.L. Porte, A.P. Lane, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3984–3990. b) L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **1964**, 47, 2129–2137.
- [3] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 22, 2159–2160.
- [4] A. Hinke, W. Kuchen, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3003–3010.
- [5] F. Siméon, P.-A. Jaffrès, D. Villemin, *Tetrahedron* **1998**, 10111–10118.
- [6] P.G. Chantrell, C.A. Pearce, C.R. Toyer, R. Twaits, *J. Appl. Chem.* **1964**, 14, 563–564.
- [7] J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, M. Lazraq, J. Satge, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1987**, 31, 27–31.
- [8] A. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.* **1896**, 293, 193–224.
- [9] A. Schenk, A. Michaelis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, 21, 1497–1504.
- [10] M. Bentov, L. David, E.D. Bergmann, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4750–4752.
- [11] L.D. Quin, J. Stevenson Humphrey Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4124–4127.
- [12] L.D. Quin, J. Stevenson Humphrey Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3795–3796.
- [13] J. Cui, F. Marankan, W. Fu, D. Crich, A. Mesecara, M.E. Johnson, *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, 10, 41–46.
- [14] M.S. Kharasch, E.V. Jensen, S. Weinhouse, *J. Org. Chem.* **1949**, 14, 429–432.
- [15] D. Seyferth, W. Freyer, *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 2604–2605.
- [16] S.M. Mansell, M. Green, R.J. Kilby, M. Murray, C.A. Russell, *C. R. Chimie* **2010**, 13, 1073–1081.
- [17] S.K. Patra, G.R. Whittell, S. Nagiah, C.-L. Ho, W.-Y. Wong, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 3240–3250.
- [18] R.B. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4147–4149.
- [19] T. Weil, B. Prijs, H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 1412–1413.
- [20] B. Buster, A.A. Diaz, T. Graham, R. Khan, M.A. Khan, D.R. Powell, R.J. Wehmschulte, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 3465–3474.
- [21] W. Betzl, *Dissertation* **2011**, LMU–München, S. 16.
- [22] Th.A. van der Knaap, Th.C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, P. Ros, E.J. Baerends, C.H. Stam, M. Konun, *Tetrahedron* **1984**, 40, 765–776.
- [23] F.M. Piller, P. Appukkuttan, A. Gavryushin, M. Helm, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6802–6806.
- [24] a) A. Boudier, L.O. Bromm, M. Lotz, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 4414–4453. b) P. Knochel, W. Dohle, N. Gommermann, F.F. Kneisel, F. Kopp, T. Korn, I. Sapountzis, V.A. Vu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4302–4320. c) A. Krasovskiy, V. Malakhov, A. Gavryushin, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6040–6044.
- [25] G. Ruiz-Gomez, F. Lopez-Ortiz, *Synlett* **2002**, 5, 781–783.
- [26] J. Münchenberg, H. Thönnessen, P.G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, 123, 57–74.
- [27] H. Falius, M. Babin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 420, 65–73.
- [28] K. Karaghiosoff, S. Soheili, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* **1996**, 3, 110–113.
- [29] P.W. Dyer, J. Fawcett, M.J. Hanton, *Organometallics* **2008**, 27, 5082–5087.
- [30] a) D. Imbery, H. Friebolin, *Z. Naturforsch. B* **1968**, 23, 759–766. b) J.P. Gouesnard, J. Dorie, G.J. Martin, *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 1295–1304.
- [31] F. H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, B58, 380–388.
- [32] N.W. Mitzel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3239–3242.
- [33] N.M. Boag, A.J. Guest, *Acta Cryst.* **2007**, E63, o4606.
- [34] A. Schmidpeter, H. Nöth, G. Jochem, H.-P. Schrödel, K. Karaghiosoff, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 379–393.
- [35] A.F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter & Co. Berlin, **1995**, Anhang IV.
- [36] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1987**, S1–S19.
- [37] W.E. McEwen, J.E. Fountaine, D.N. Schulz, W.-I. Shiau, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1684–1690.

-
- [38] X. Jing, W. Gu, P. Bie, X. Ren, X. Pan, *Synth. Commun.* **2001**, 31, 861–867.
- [39] N. Narender, P. Srinivasu, M.R. Prasad, S.J. Kulkarni, K.V. Raghavan *Synth. Commun.* **2002** 32, 2313–2318.
- [40] R.H. Laitinen, V. Heikkinen, M. Haukka, A.M.P. Koskinen, J. Pursiainen, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 235–242.
- [41] K. Diemert, W. Kuchen, W. Poll, F. Sandt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 3, 361–366.
- [42] a) G.A. Ardizzoia, S. Brenna, S. Durini, B. Therrien, *Polyhedron* **2015** 90, 214–220. b) M.S. Hain, Y. Fukuda, C. Rojas Ramírez, B.Y. Winer, S.E. Winslow, R.D. Pike, D.C. Bebout, *Cryst. Growth Des.* **2014**, 14, 6497–6507. c) G.A. Bowmaker, Effendy, Fariati, S.I. Rahajoe, B.W. Skelton, A.H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1361–1370.
- [43] A. Kermagoret, F. Tomicki, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2008**, 22, 2945–2955.
- [44] M. Krieger, K. Harms, J. Magullb, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52 b, 243–250.
- [45] M.-M. Yu, Q.-Z. Shi, Y.-N. Zhang, Z.-X. Li, *Acta Cryst.* **2009**, E65, m744–m745.
- [46] C.A. Wheaton, B.J. Ireland, P.G. Hayes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 2111–2119.
- [47] C.B. Aakeröy, T.A. Evans, K.R. Seddon, I. Pálinkó, *New J. Chem.*, **1999**, 145–152.
- [48] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
- [49] F.M. Piller, P. Appukkuttan, A. Gavryushin, M. Helm, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6802–6806.
- [50] F. Langer, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4591–4594.
- [51] G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [52] CrysAlis CCD, version 1.171.27p5 beta (release 01–04–**2005** CrysAlis171.NET; compiled Apr-1-**2005**, 17:53:34); Oxford Diffraction Ltd.: Oxfordshire, U. K.
- [53] CrysAlis RED, version 1.171.27p5 beta (release 01–04–**2005** CrysAlis171.NET; compiled Apr-1-**2005**, 17:53:34); Oxford Diffraction Ltd.: Oxfordshire, U. K.
- [54] a) SIR-92, A Program for Crystal Structure Solution: A. Altomare, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343–350. b) Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115–119. c) L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 849–854. d) G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997. e) G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1999**. f) L.A. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, 1999.
- [55] SCALE3 ABSPACK - An Oxford Diffraction program (1.0.4, gui:1.0.3); Oxford Diffraction Ltd.: Oxfordshire, U. K., **2005**.
- [56] <http://checkcif.iucr.org/>

4 (Picolyl)- und (Chinaldinyl)phosphane



4.1 Einleitung

PN-Liganden sind durch die weiche Phosphor- und harte Stickstoff-Koordinationsstelle mehrzählige hemilabile Liganden, die ein vielfältiges Koordinationsverhalten zeigen. Aufgrund der CH_2 -Gruppe zwischen Phosphoratom und dem Heterocyclus sind sie geometrisch sehr flexibel. Durch das Einbringen von funktionellen Gruppen, entweder am Heterocyclus, an der CH_2 -Gruppe oder am Phosphoratom selbst, kann der sterische und elektronische Einfluss, den der Ligand auf das Zentralmetall hat, bestimmt werden. Dementsprechend weisen Metallkomplexe mit PN-Liganden viele unterschiedliche und interessante Eigenschaften auf.^[1]

Übergangsmetallkomplexe von Picolyl-substituierten Phosphanen (Picolyl = $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\text{-CH}_2\text{-}$) sind in vielen verschiedenen chemischen Reaktionen katalytisch aktiv. Zum Beispiel sind die in Abbildung 19 gezeigten Komplexe aktiv in der reduktiven Aminierung (**4-1**)^[2], in der katalytischen Hydrierung unaktivierter Amide (**4-2**)^[3] und in der katalytischen Oligomerisierung von Ethylen (**4-3**, **4-4**)^[4]. Von der Substanzklasse der Picolylphosphane mit einem Picolyl-Substituenten am Phosphor, gibt es in der Literatur schon viele^[5], auch chirale^[6] Vertreter.

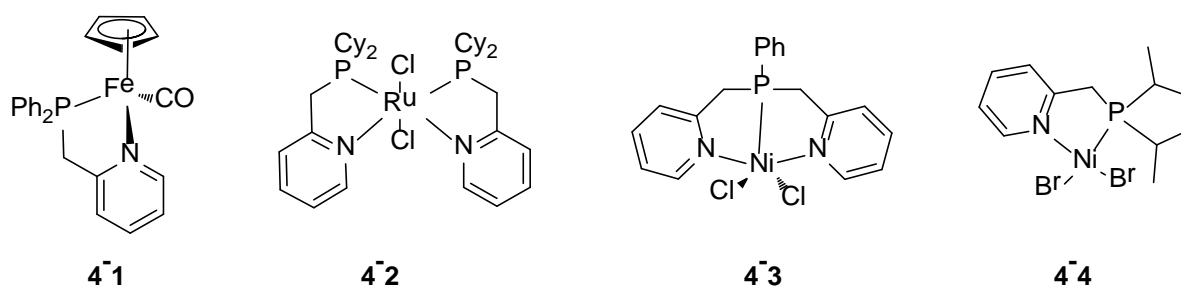


Abbildung 19 Beispiele von Picolylphosphan-Komplexen aus der Literatur die katalytisch aktiv sind.

Im Gegensatz zu der Vielzahl der Mono(picolyl)phosphane sind nur zwei Phosphane mit mehr als einem Picolylrest am Phosphor literaturbekannt: Phenylbis(picolyl)phosphan (**4-5**)^[7] und Tris(picolyl)phosphan (**4-6**)^[8] (Abbildung 20).

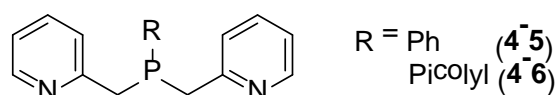
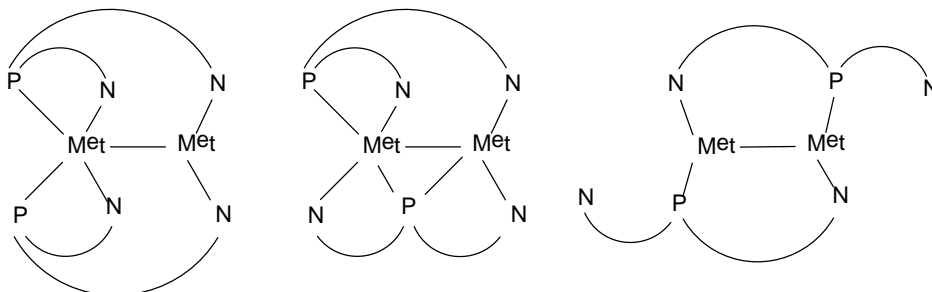


Abbildung 20 Struktur von Phenylbis(picolyl)phosphan (**4-5**) und Tris(picolyl)phosphan (**4-6**) aus der Literatur.

Phosphan **4-5** wurde zum ersten Mal 1983 von Lindner *et al.* synthetisiert und entsprechende Übergangsmetallkomplexe mit Gruppe VI Metallen wurden auf ihre strukturellen Eigenschaften hin untersucht.^[7,9] Die $\text{NiCl}_2(\textbf{4-5})$ und $\text{CrCl}_3(\textbf{4-5})$ Komplexe zeigen katalytische Aktivität bei der Oligomerisierung von Ethylen und auch Fe(II) -Komplexe von **4-5** wurden hergestellt.^[4b,10] In den Silber- und Kupfer(I)-Komplexen von **4-5** mit nicht koordinierenden Anionen können viele verschiedene Bindungsmodi, auch mit Metall-Metall-Wechselwirkungen beobachtet werden (Schema 17). Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen der Cu(I) - und Ag(I) -Komplexe, deuten auf Lumineszenz-Eigenschaften der Komplexe hin.^[11] Die CH_2 -Gruppe von **4-5** kann leicht mit $n\text{-BuLi}$ oder $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ deprotoniert werden, was zu den

zugehörigen anionischen Metallkomplexen führt (Abbildung 21).^[12] Auch Pd, Ir, und ein gemischter $\text{Cr}^{3+}/\text{Tl}^+$ Komplex wurden in der Literatur beschrieben.^[13]



Schema 17 Beobachtete Bindungsmodi in den Kristallstrukturen der Komplexe von **4-5** mit verschiedenen Kupfer- und Silbersalzen^[11].

Über Tris(picolyl)phosphan (Pic_3P , **4-6**) und dessen Metallkomplexe wird in der Literatur nur zweimal berichtet. Pic_3P (**4-6**) wurde zum ersten Mal 1967^[8a] von Chiswell durch Deprotonierung von Picolin mit *n*-BuLi und anschließender Reaktion mit PCl_3 synthetisiert. Die Verbindung wurde aber mit nur 5 % Ausbeute erhalten. 2013 wurde diese Reaktion von Britovsek *et al.* stark optimiert, was diesen höchst interessanten vierzähligen Liganden leicht zugänglich macht.^[8b] Es wurden auch erste Untersuchungen über das Koordinationsverhalten von **4-6** angestellt. In den CrCl_3 (**4-6**), FeBr_2 (**4-6**), $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (**4-6**) und RuCl_2 (**4-6**) Komplexen koordinieren nur zwei der drei Pyridyl-Stickstoffatome und der Phosphor an das Metallzentrum.^[8b]

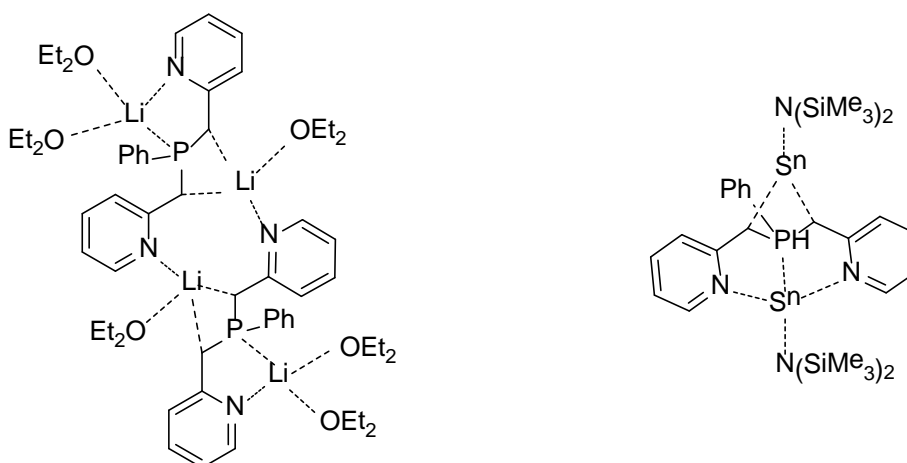


Abbildung 21 Anionische Komplexe von **4-5** mit Lithium (links) und Zinn (rechts).^[12]

Eine strukturelle Variation dieser Liganden ist nicht nur über den dritten Substituenten R – Austausch von Picolyl/Phenyl gegen einen beliebigen anderen Substituenten (Alkyl, Aryl) – möglich, sondern auch durch Veränderung der beiden Picolyl Substituenten. Zum Beispiel ist ein verändertes Koordinationsverhalten zu erwarten, wenn vom 2-Picolin zum 4-Picolin^[14] gewechselt wird. Auch ist eine Erweiterung des π -Systems am Ring, durch den Austausch

von 2-Picolin gegen 2-Chinaldin^[15] möglich. In beiden Substanzklassen sind nur die in Abbildung 22 gezeigten Derivate bekannt und keine Bis(4-Picolyl)- oder Bis(chinaldinyl)-Phosphane.

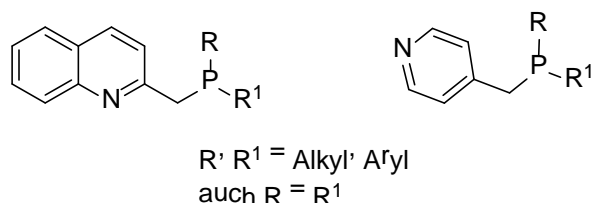


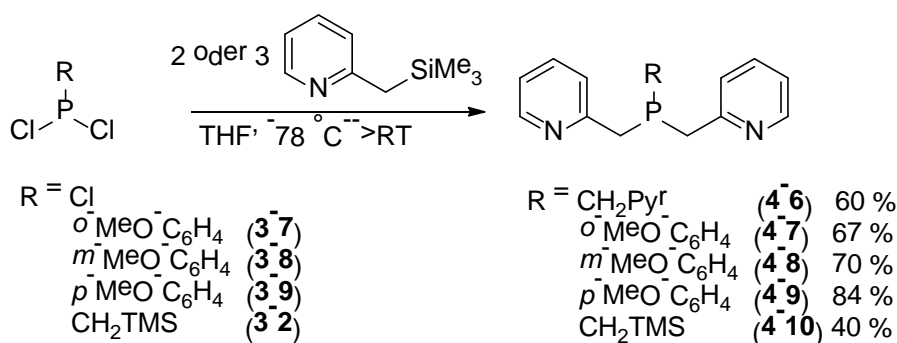
Abbildung 22 Allgemeine Darstellung der literaturbekannten Mono(4-Picolyl)- und Mono(chinaldinyl)phosphane.

Da erste Untersuchungen des Koordinationsverhaltens von **4-6** gezeigt haben, dass der dritte Picolylsubstituent nicht an das Metallzentrum koordiniert und nur diese zwei Vertreter (**4-5**, **4-6**) dieser Substanzklasse bekannt sind, ist es sinnvoll, andere Substituenten R am Phosphor einzuführen und damit das Spektrum der Bis(picolyl)phosphane zu erweitern. Die Variation von R sollte die elektronischen Eigenschaften des Phosphors und damit sein Koordinationsverhalten beeinflussen. Gleiches gilt für die Variation am Picolylrest. So wurde im Rahmen dieser Arbeit ein präparativ brauchbarer Syntheseweg zu Bis(chinaldinyl)phosphanen erarbeitet.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 Synthese von Bispicolylphosphanen

Die Synthese der drei neuen *ortho*- (**4-7**), *meta*- (**4-8**) und *para*- (**4-9**) Methoxyphenylsubstituierten Bis(picolyl)phosphane, des neuen (Trimethylsilyl)methylbis(picolyl)phosphans (**4-10**) und von Tris(picolyl)phosphan^[8a] (**4-6**) wurde in Anlehnung an die Synthesestrategie durchgeführt, die bereits in Kapitel 3.2.4 für die Synthese von Picolyldichlorphosphan (**3-16**) vorgestellt wurde. Zwei Äquivalente PicTMS (**3-17**) wurden statt mit PCl_3 , mit verschiedenen Dichlorphosphanen (**3-2** und **3-7** - **3-9**) umgesetzt, deren Synthese in Kapitel 3 beschrieben ist (Schema 18).



Schema 18 Synthese der Bis(picolyl)phosphane **4-6** - **4-10**.

Im Gegensatz zur Umsetzung mit PCl_3 , wurde diese Reaktion bei 0 °C anstatt –78 °C durchgeführt, da die Dichlorphosphane weniger reaktiv als PCl_3 sind. Es wurde auch **4-10** aus PicTMS (**3-17**) und $\text{TMS-CH}_2\text{PCl}_2$, das wie in Ref. [16] beschrieben, hergestellt wurde, synthetisiert.

Alle vier neuen Bispicolylphosphane (**4-7** - **4-10**) wurden als farblose bis gelbliche, hochviskose Öle erhalten, die nicht kristallisiert werden konnten. Die Phosphane (**4-6** - **4-10**) sind höchst oxidationsempfindlich und gut löslich in polaren organischen Lösemitteln wie THF, DCM und MeCN. Sie sind schlecht löslich in Pentan und Et_2O . Von **4-6** konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung geeignet waren. Trotz der schlechten Löslichkeit von **4-6** in Pentan gelang die Kristallisation durch langsames Abdampfen einer Lösung von **4-6** in Pentan. Obwohl Pic_3P (**4-6**) schon literaturbekannt ist, ist die Kristallstruktur, die in Abschnitt 4.2.1.2 vorgestellt wird, sowie die genaue Zuordnung der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen neu.

4.2.1.1 NMR-Daten der Bis(picolyl)phosphane

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten der Bis(picolyl)phosphane (**4-6** - **4-10**) sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Abbildung 23 zeigt die Nummerierung der Atome für die Zuordnung der NMR-Daten der Bis(picolyl)phosphane **4-6** - **4-10**.

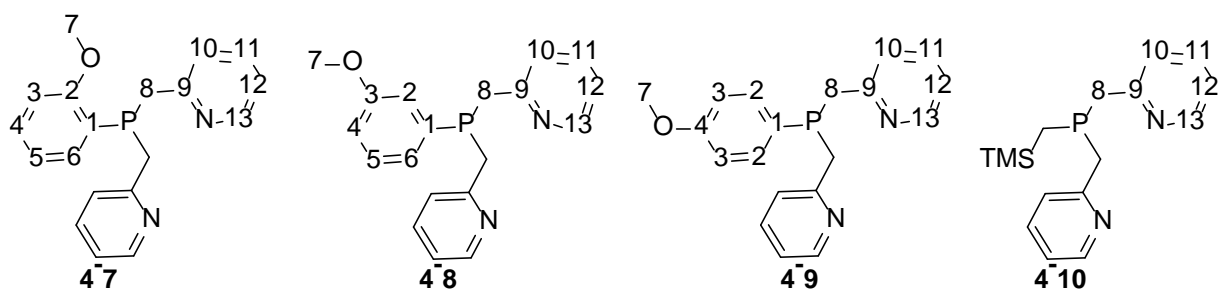


Abbildung 23 Nummerierung der Atome der Bis(picolyl)phosphane **4-6** - **4-10** für die Zuordnung der in Tabelle 10 zusammengefassten NMR-Verschiebungen.

In den Bis(picolyl)phosphanen **4-7** - **4-10** sind die beiden Protonen der Methylengruppen jeweils diastereotop und zeigen im ^1H -NMR-Spektrum den AB-Teil eines ABX-Spektrums ($X = ^{31}\text{P}$) (Abbildung 24). Die $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten liegen zwischen 13.1 und 13.5 Hz und sind sicher negativ^[17]. Die beiden diastereotopen Protonen einer CH_2 -Gruppe in **4-7** und **4-10** zeigen auch unterschiedliche $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungen zum Phosphor (2.0 und 1.5 Hz, bzw. 1.8 und 1.5 Hz). Im Falle von **4-8** und **4-9** sind die $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungen des einen Protons (A), dessen Signal bei höherem Feld erscheint, sehr klein (< 0.6 Hz) und gehen in der Linienbreite der Signale unter (Abbildung 24). Erwähnenswert in den ^{13}C -NMR-Daten sind die gut aufgelösten weitreichenden P,C-Kopplungen zu den C-Atomen des Picolylsubstituenten über vier und fünf Bindungen (Tabelle 10).

Funktionalisierte Phosphane

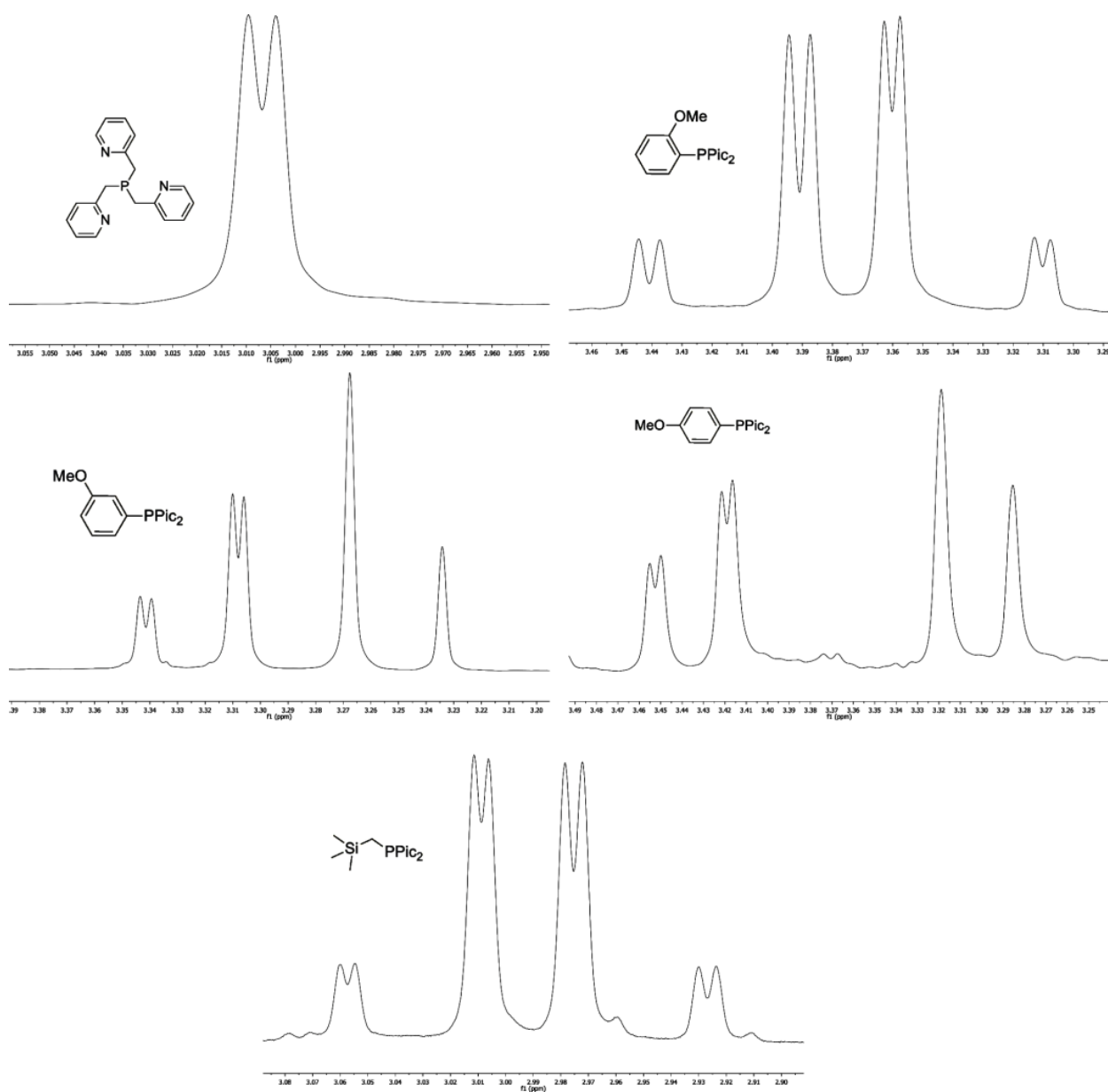


Abbildung 24 AB-Teile der ABX-Spektren der CH_2 -Gruppen in den ^1H -NMR-Spektren der Bis(picolyl)phosphane **4-7** - **4-10**. Die CH_2 -Gruppen von **4-6** zeigen im ^1H -NMR-Spektrum ein Dublett (oben links).

Funktionalisierte Phosphane

Tabelle 10 ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Daten der Bis(picolyl)phosphane **4-6** - **4-10** gemessen in CDCl_3 . Die Kopplungskonstanten J sind in Hz und die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben.

	4-6	4-7	4-8	4-9	4-10 ^[a]	δ_{H}	4-6	4-7	4-8	4-9	4-10 ^[b]
δ_{P}	-13.1	-18.1	-12.2	-14.5	-18.6	H2	-	-	6.89,m	7.33 ^[c]	-
$^2J_{\text{PH}}$	-	-	-	t, 6.7	-	$^3J_{\text{H}_2\text{H}_3}$			-	8.8 ^[e]	
						$^4J_{\text{H}_2\text{H}_4}$			1.0	-	
δ_{C}						$^4J_{\text{H}_2\text{H}_6}$			0.7	-	
C1	-	124.9	138.3	126.9	-	$^5J_{\text{H}_2\text{H}_5}$			0.4	-	
$^1J_{\text{PC}}$		21.8	19.0	16.2		$^3J_{\text{PH}_2}$			-	7.2	
C2	-	161.4	117.6	134.1	-	H3	-	6.77,m	-	6.76 ^[d]	-
$^2J_{\text{PC}}$		11.2	22.1	21.7		H4	-	7.21,m	6.75,	-	-
C3	-	110.1	159.1	113.7	-				ddd		
$^3J_{\text{PC}}$		1.3	8.4	8.1		$^3J_{\text{H}_4\text{H}_5}$			8.2		
C4	-	130.4	115.0	160.4	-	$^4J_{\text{H}_4\text{H}_6}$			1.0		
$^4J_{\text{PC}}$		< 0.4	< 0.4	< 0.4		$^5J_{\text{PH}_4}$			1.4		
C5	-	120.9	129.2	-	-	H5	-	6.75,m	7.13,	-	-
$^3J_{\text{PC}}$		3.4	7.5						ddt		
C6	-	132.8	124.6	-	-	$^3J_{\text{H}_5\text{H}_6}$			7.4		
$^2J_{\text{PC}}$		10.0	19.0			$^4J_{\text{PH}_5}$			1.5		
C7	-	55.6	55.1	54.9	-	H6	-	7.19,m	6.98,	-	-
$^4J_{\text{PC}}$		0.6	< 0.4	< 0.4					ddt		
C8	35.8	35.0	37.5	38.0	39.4	$^3J_{\text{PH}_6}$			2.6		
$^1J_{\text{PC}}$	21.2	19.0	18.8	18.2	21.3	H7	-	3.76,s	3.63	3.68	-
C9	158.4	158.8	158.0	158.1	158.9	H8	3.02,d				
$^2J_{\text{PC}}$	5.1	6.1	5.9	5.9	4.5	$^2J_{\text{PH}_8}$	1.5				
C10	123.8	123.8	123.6	123.4	123.9	$\nu_{\text{H}_8\text{A}}$		3.33	3.25	3.30	2.95
$^3J_{\text{PC}}$	4.7	5.8	5.3	5.3	5.1	$\nu_{\text{H}_8\text{B}}$		3.42	3.32	3.44	3.03
C11	136.1	136.1	136.1	135.8	136.3	$^2J_{\text{PH}_8\text{A}}$		1.5	0.5	0.6	1.8
$^4J_{\text{PC}}$	0.6	-	0.9	-	-	$^2J_{\text{PH}_8\text{B}}$		2.0	1.6	2.1	1.5
C12	120.8	120.8	120.8	120.6	120.9	$^2J_{\text{H}_8\text{A}\text{H}_8\text{B}}$		13.5	13.4	13.4	13.1
$^5J_{\text{PC}}$	1.9	1.9	2.0	2.0	1.9	H10	7.16,	7.00,	6.93	7.04-	7.18,
C13	149.1	148.9	149.0	149.0	149.3		ddt	ddt		7.09,m	ddt
$^4J_{\text{PC}}$	0.8	< 0.4	1.0	1.0	< 0.4	$^3J_{\text{H}_{10}\text{H}_{11}}$	7.6	7.7	-	-	7.7
						$^4J_{\text{H}_{10}\text{H}_{12}}$	1.0	1.0	-	-	1.0
						$^4J_{\text{PH}_{10}}$		2.2	-	-	-
						$^5J_{\text{H}_{10}\text{H}_{13}}$		1.0	-	0.9	-
						H11	7.45,	7.37,	7.35,	7.53,	7.55,
							td	td	tdd	td	td
						$^3J_{\text{H}_{11}\text{H}_{12}}$	7.6	7.7	-	-	7.6
						$^4J_{\text{H}_{11}\text{H}_{13}}$	1.0	1.8	-	1.7	2.2
						$^5J_{\text{PH}_{11}/\text{H}_{13}}$	1.9	-	-	-	-
						H12	6.97,	6.93,	6.92	7.04-	7.04,
							dddd	dddd		7.09,m	dddd
						$^3J_{\text{H}_{12}\text{H}_{13}}$	4.9	5.0	-	5.1	4.9
						H13	8.41,	8.38,	8.37,	8.38,	8.48,
							ddd	ddd	m	ddd	ddd

[a] δ_{C} (CH_2 -TMS) = 13.1, $^1J_{\text{PC}}$ = 33.4 Hz, δ_{C} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) = 0.1, $^3J_{\text{PC}}$ = 4.7 Hz, δ_{Si} = 1.2, $^2J_{\text{PSi}}$ = 17.1 Hz. [b] δ_{H} (CH_2 -TMS) = 0.69, $^2J_{\text{PH}}$ = 1.8 Hz, δ_{H} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) = 0.03. [c] A-Teil von $\text{AA}'\text{XX}'$. [d] X-Teil von $\text{AA}'\text{XX}'$. [e] $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}}'|$.

4.2.1.2 Molekül- und Kristallstruktur von Tris(picolyl)phosphan (4-6)

Tris(picolyl)phosphan (**4-6**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die in Abbildung 25 dargestellte asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül Pic_3P (**4-6**). Verbindung **4-6** ist im Kristall zu 9 % oxidiert (Abbildung 25 rechts). Im Folgenden wird nur die Struktur des nicht oxidierten Phosphans diskutiert.

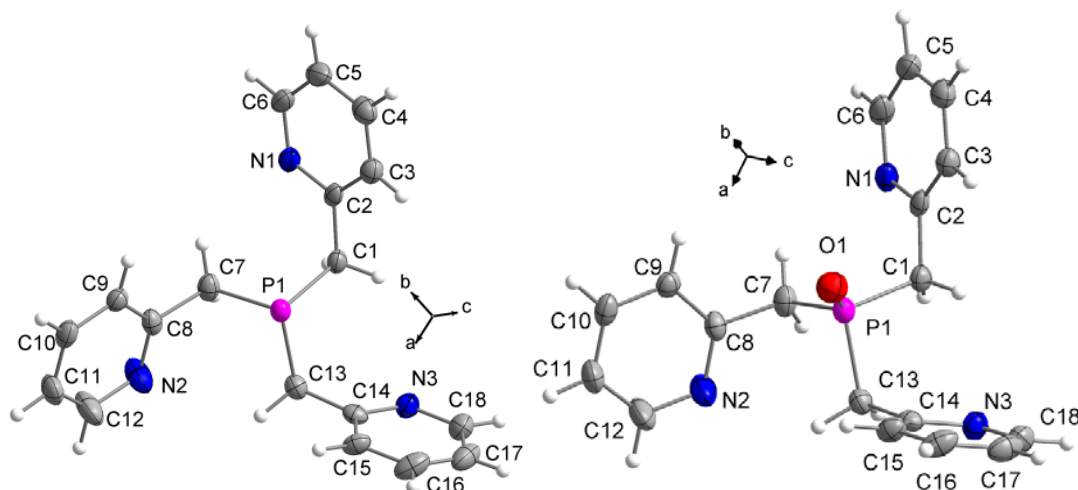


Abbildung 25 Asymmetrische Einheit von **4-6**. Links: Nicht oxidierte Teil von **4-6**; Rechts: Oxidierte Teil von **4-6**. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel, die in der Molekülstruktur von **4-6** gefunden werden, sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Das Phosphoratom in **4-6** ist pyramidal von den drei C-Atomen der Methylengruppen umgeben (Winkelsumme am Phosphor 298.9°). Die drei Pyridylreste sind alle gleichsinnig propellerartig verkippt. Die aus dieser Anordnung naheliegende dreizählige Symmetrie wird kristallographisch allerdings nicht gefunden. Für einen Strukturvergleich bietet sich das Tris(benzyl)phosphan $\text{Bn}_3\text{P}^{[18]}$ an. Im Vergleich der Daten sind die P–C Abstände mit $1.847(1) \text{ \AA}$, $1.852(1) \text{ \AA}$ und $1.855(1) \text{ \AA}$ in **4-6** etwas kürzer und die C–P–C Winkel ($98.7(3) - 100.4(3)^\circ$) um das Phosphoratom etwas aufgeweitet. Die C–P–C Winkelsumme in der Kristallstruktur von Bn_3P beträgt 295.7° . Die P–C Abstände sind auch kürzer bzw. genauso lang wie die Standardwerte aus der Literatur ($1.87 \text{ \AA}^{[19]}$, $1.855 \text{ \AA}^{[20]}$). Alle anderen Bindungslängen und -winkel sind in der Größenordnung von Literaturwerten und wie erwartet.

Tabelle 11 Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in der Kristallstruktur von **4-6**.

P1–C1	1.855(1)	C1–P1–C7	98.7(3)
P1–C7	1.847(1)	C1–P1–C13	99.8(3)
P1–C13	1.852(1)	C7–P1–C13	100.4(3)
Σ Summe um P			298.9

Die Moleküle bilden im Kristall nicht-klassische C–H...C(π) Wasserstoffbrückenbindungen^[21] mit den π -Systemen benachbarter Moleküle (Abbildung 26). Die genauen Abstände und Winkel dieser Wechselwirkungen sind in Tabelle 12 zusammengefasst. In der Kristallstruktur von Bn₃P wird eine vergleichbare Anordnung der Moleküle gefunden. Ausgehend von der asymmetrischen Einheit führen die C6–H6...C_g(2), C9–H9...C_g(3) und C15–H15...C_g(1) Wechselwirkungen zu Zick-Zack-Ketten entlang der *b*-Achse (C_g = Center of Gravity der jeweiligen Ringe, für die Definition von C_g(1) bis C_g(3) siehe Fußnote von Tabelle 12). Diese Ketten sind mit benachbarten Ketten durch C10–H10...C_g(1) Wechselwirkungen verbunden (Abbildung 26).

Tabelle 12 Abstände [Å] und Winkel [°] der nicht-klassischen Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **4-6**.

C–H...C _g	H...C _g	C...C _g	C–H...C _g	γ
C6–H6...C _g (2) ^a	2.86(1)	3.694(3)	145(4)	16.5
C9–H9...C _g (3) ^a	2.88(2)	3.724(3)	148(4)	13.4
C10–H10...C _g (1) ^b	2.61(2)	3.474(3)	150(4)	3.3
C15–H15...C _g (1) ^c	2.85(2)	3.762(3)	168(4)	7.5

Symmetriecodes: a (0.5–*x*, 0.5+*y*, 0.5–*z*), b (0.5+*x*, 0.5–*y*, –0.5+*z*), c (0.5–*x*, –0.5+*y*, 0.5–*z*). C_g ist der Mittelpunkt (Center of gravity) der aromatischen Ringe, d(H...C_g) < 3.0 Å, γ < 30.0°. C_g(1) enthält N1, C_g(2) enthält N2, C_g(3) enthält N3. γ ist der Winkel zwischen dem C_g–H Vektor und der Ringnormalen.

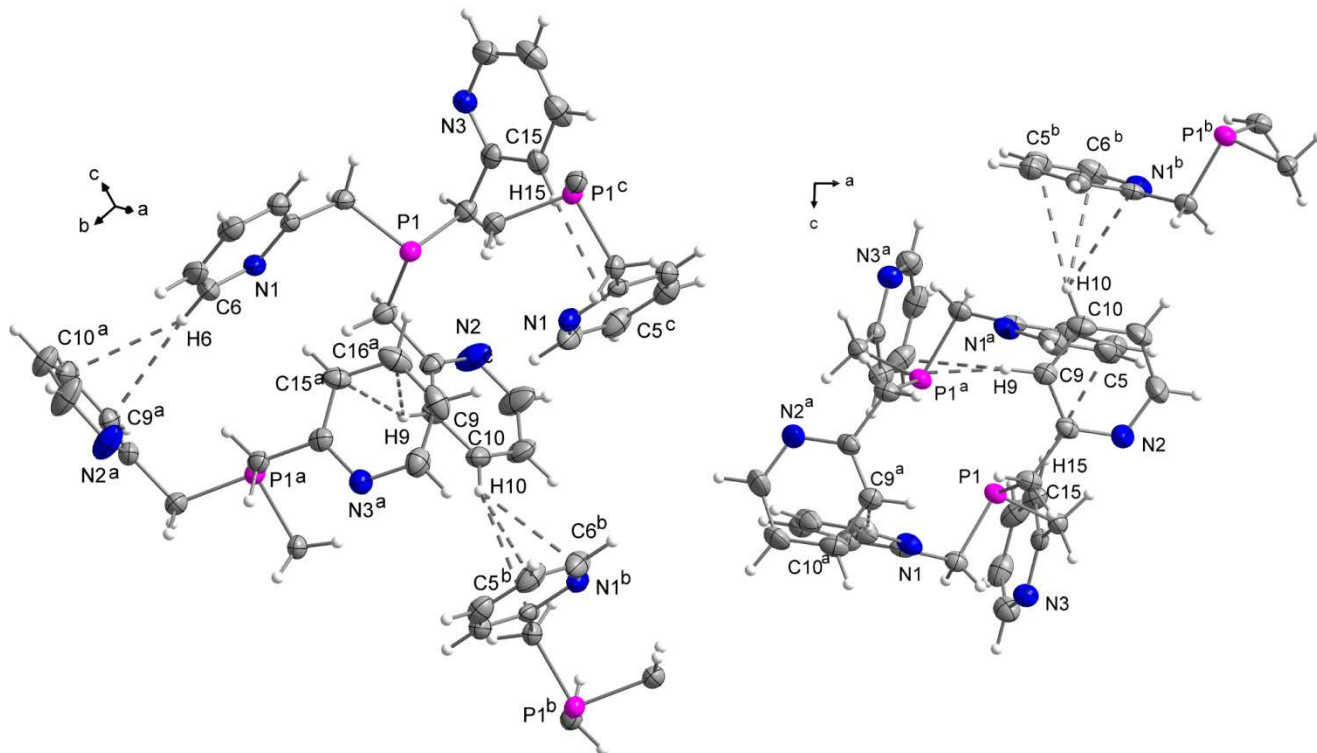


Abbildung 26 Nicht-klassische Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **4-6**, die eine kettenartige Anordnung der Moleküle entlang der *b*-Achse bewirken. Pyridylringe, die nicht in Wechselwirkungen eingebunden sind, wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Symmetriecodes: a (0.5–*x*, 0.5+*y*, 0.5–*z*), b (0.5+*x*, 0.5–*y*, –0.5+*z*), c (0.5–*x*, –0.5+*y*, 0.5–*z*). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die H...C_g Abstände innerhalb der Ketten liegen zwischen 2.85(2) Å und 2.88(2) Å. Die analogen Abstände aus der Kristallstruktur von Bn₃P^[18] liegen im Bereich zwischen 2.513(2) Å und 2.612(2) Å, sind also deutlich kürzer als die Werte, die in der Kristallstruktur von **4-6** gefunden werden. Die Wasserstoffbrücken, die die Ketten untereinander verbinden sind mit 2.61(2) Å im Vergleich zu den Wasserstoffbrücken innerhalb der Ketten kürzer. Der analoge Abstand aus der Kristallstruktur von Bn₃P^[18] ist länger als die Wechselwirkungen innerhalb der Ketten.

Die Elementarzelle von **4-6**, zusammen mit den nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen, ist in Abbildung 27 gezeigt.

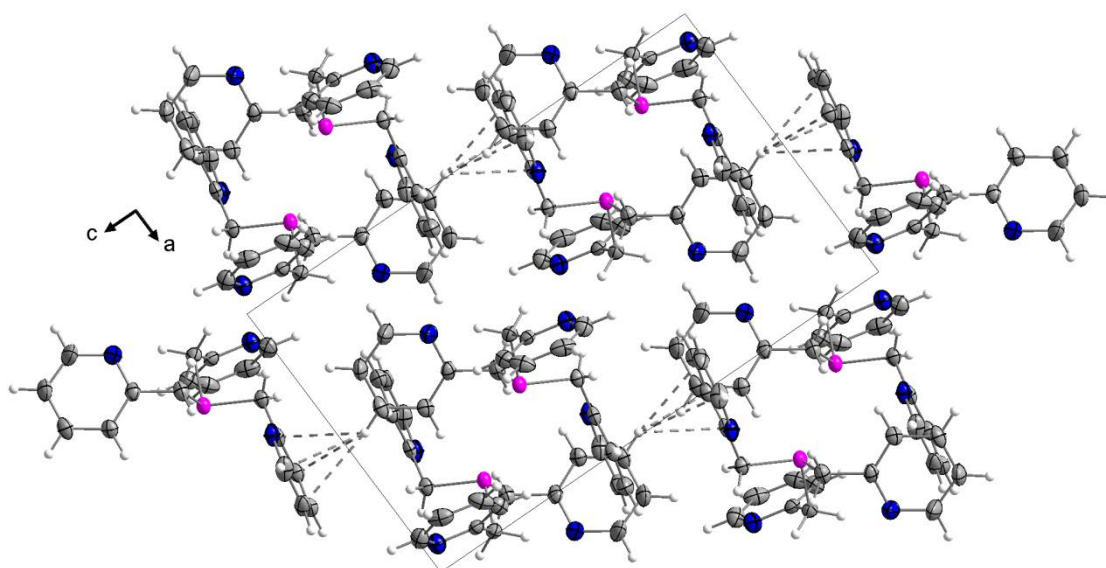
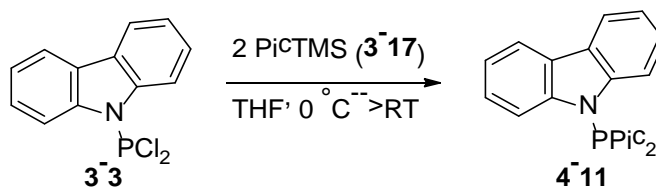


Abbildung 27 Intermolekulare C–H...C(π) Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **4-6**. Die Abbildung zeigt die Elementarzelle. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

4.2.2 Synthese der Aminobis(picolyl)phosphane

Die Synthese von Carbazolylbis(picolyl)phosphan (**4-11**) wurde wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, aus zwei äquivalenten PicTMS (**3-17**) und CarbazolylPCl₂ (**3-3**) in THF dargestellt und in sehr guter Ausbeute (92 %) als farbloser bis gelblicher Feststoff durch Extraktion mit Et₂O isoliert (Schema 19).

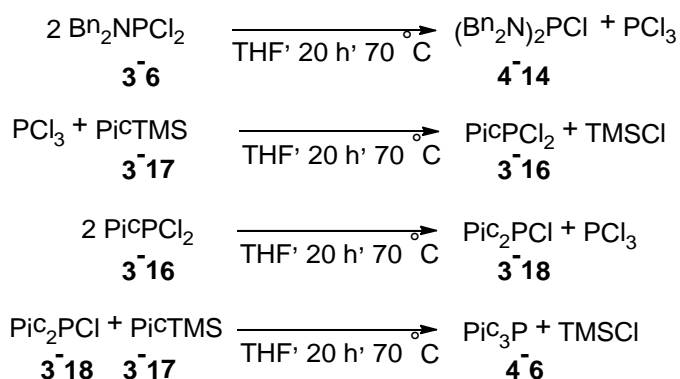


Schema 19 Synthese von Carbazolylbis(picolyl)phosphan (**4-11**).

Im Gegensatz dazu erwies sich die Route über PicTMS (**3-17**) für die Synthese von Diisopropylamino- (**4-12**) und Dibenzylaminobis(picolyl)phosphan (**4-13**) als nicht praktikabel. Wird bei gleichen Bedingungen $i\text{-Pr}_2\text{NPCl}_2$ (**3-4**) mit **3-17** umgesetzt, können selbst nach Rühren über Nacht bzw. 20 h kochen unter Rückfluss nur Spuren einer Reaktion im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (THF) beobachtet werden (Abbildung 28). Das Signal bei $\delta = 169.0$ ist dem Dichlorphosphan **3-4** zuzuordnen. Die anderen beiden intensiveren Signale bei $\delta = 131.9$ und $\delta = 40.9$ deuten auf die Bildung des zugehörigen Chlorphosphans $(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PCl}$ und des Phosphans $(i\text{-Pr}_2\text{N})_3\text{P}$ hin.

Die Reaktion von Bn_2NPCl_2 (**3-6**) mit **3-17** zeigt nach derselben Zeit, wie die im vorigen Absatz beschriebene Umsetzung, ein anderes Ergebnis. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (THF) können drei Hauptprodukte und ein Nebenprodukt identifiziert werden und es ist zu erkennen, dass kein Dichlorphosphan **3-6** mehr vorhanden ist (Abbildung 29). Die Signale bei $\delta = 145.5$ und $\delta = 145.1$ gehören zu den Chlorphosphanen $\text{Bn}_2\text{N}(\text{Pic})\text{PCl}$ und $(\text{Bn}_2\text{N})_2\text{PCl}$ (**4-14**). Eine Zuordnung, z.B. mit Hilfe eines ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrums war nicht möglich. Das schwache Signal bei $\delta = 100.8$ stammt von Pic_2PCl (**3-18**) und das Hauptprodukt bei $\delta = -14.3$ ppm von Pic_3P (**4-6**). Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, dass alles PicTMS (**3-17**) verbraucht wurde und als Hauptprodukt TMSCl vorhanden ist.

Diese Ergebnisse zeigen, dass $i\text{-Pr}_2\text{NPCl}_2$ (**3-4**) unter den oben beschriebenen Bedingungen mit PicTMS (**3-17**) praktisch nicht reagiert und dass Bn_2NPCl_2 (**3-6**) dismutiert. Es bildet sich das Chlorphosphan **4-14** und PCl_3 welches dann mit PicTMS (**3-17**) über das schon bekannte Chlorphosphan **3-18** zu dem Phosphan **4-6** weiterreagiert (Schema 20). Auffallend ist, dass diese Dismutierung hier viel härtere Bedingungen benötigt, als sie für PicPCl_2 (**3-16**) (Kapitel 3.2.4) beobachtet wurden.



Schema 20 Dismutierung von Bn_2NPCl_2 (**3-6**) und Produktbildung beim Kochen unter Rückfluss in THF in Gegenwart von PicTMS (**3-17**).

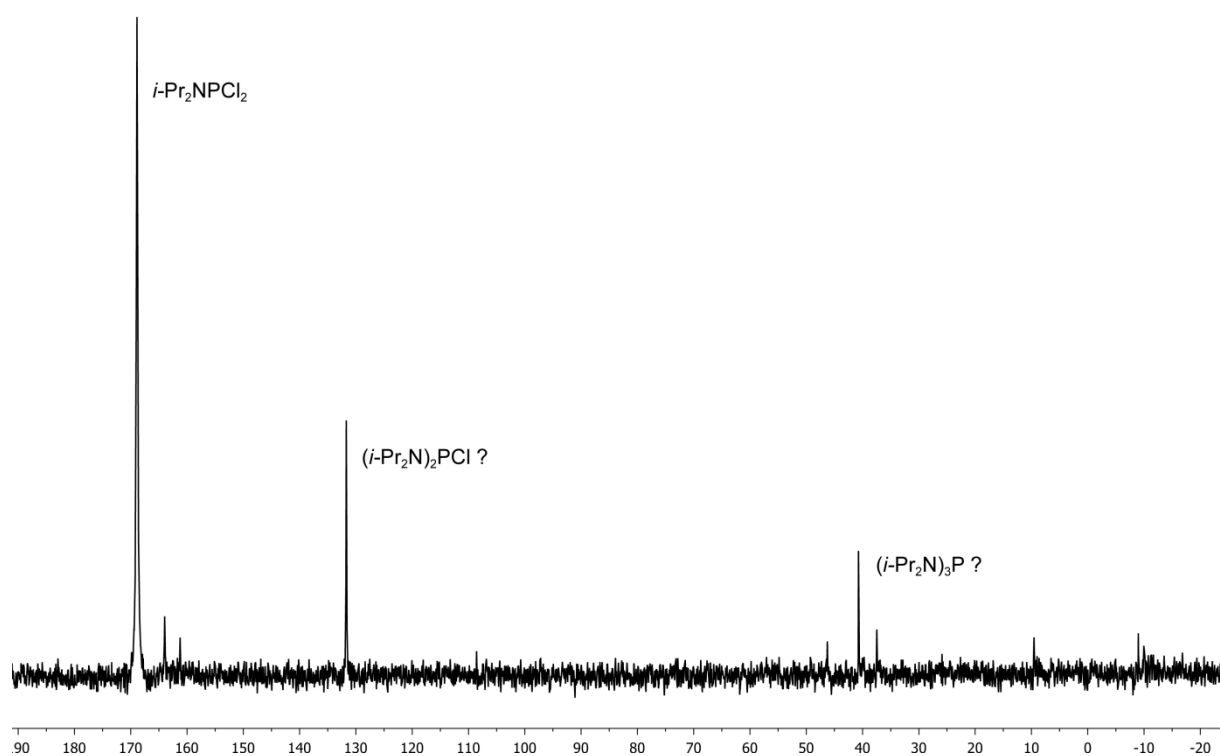


Abbildung 28 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (THF) der Umsetzung von $i\text{-Pr}_2\text{NPCl}_2$ (**3-4**) mit PicTMS (**3-17**) nach 20 h kochen unter Rückfluss.

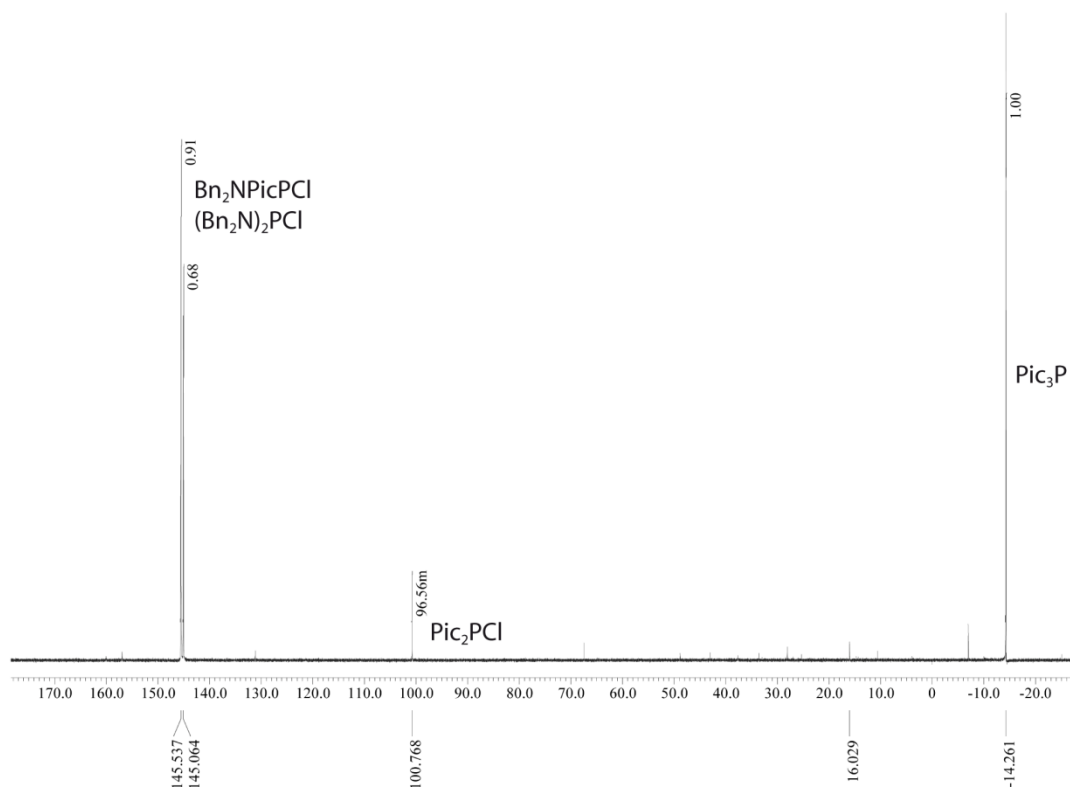
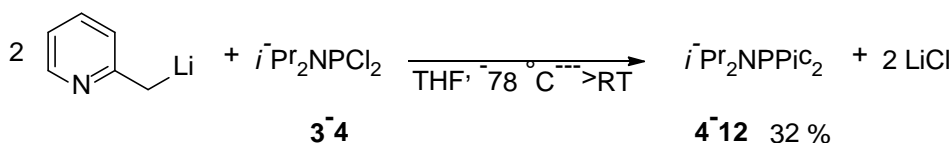


Abbildung 29 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (THF) der Umsetzung von Bn_2NPCl_2 (**3-6**) mit PicTMS (**3-17**) nach 20 h kochen unter Rückfluss.

Für die Synthese von Diisopropylaminobis(picolyl)phosphan (**4-12**) muss direkt die Organo-Lithium Verbindung eingesetzt werden. Picolyli-Lithium welches durch die Reaktion von 2-Picolin mit *n*-BuLi in THF bei -78°C erhalten wurde, wurde direkt mit dem Dichlorphosphan **3-4** umgesetzt (Schema 21). Nach dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung entsteht dabei das *i*-Pr₂NPPic₂ (**4-12**) quantitativ.



Schema 21 Synthese von *i*-Pr₂NPPic₂ (**3-4**) aus Picolyli-Lithium und dem Dichlorphosphan **3-4**.

Die Aufarbeitung gestaltete sich schwierig, da das Produkt **4-12** nicht gut in Pentan löslich ist. Dadurch konnten nur 32 % vom gebildeten Diisopropylaminobis(picolyl)phosphan (**4-12**) isoliert werden. Diethylether ist für die Extraktion nicht geeignet, da LiCl darin auch löslich ist. Die Löslichkeit von **4-12** in Toluol ist mäßig, so dass **4-12** daraus nur mit 32 % isoliert werden kann.

4.2.2.1 NMR-Daten

Abbildung 30 zeigt die Nummerierung der Atome für die Zuordnung der in Tabelle 13 zusammengefassten NMR-Daten von Carbazolyl- (**4-11**) und Diisopropylaminobis(picolyl)phosphan (**4-12**).

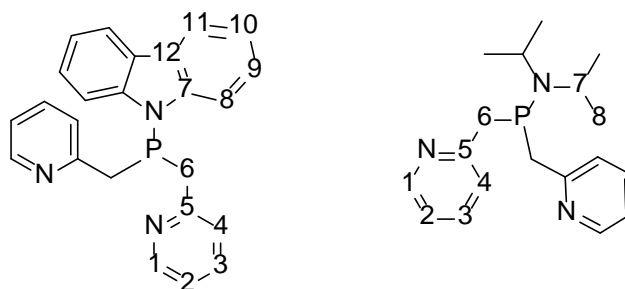


Abbildung 30 Nummerierung der Atome von Carbazolyl- (**4-11**) und Diisopropylaminobis(picolyl)phosphan (**4-12**) für die Zuordnung der in Tabelle 13 zusammengefassten NMR-Daten.

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen, wie auch für die in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Phosphane, für die CH₂-Gruppen von **4-11** und **4-12** aufgrund der diastereotopie der Methylenprotonen, den AB-Teil eines ABX-Spektrums. In Abbildung 31 ist als Beispiel der AB-Teil des ABX-Spektrums von **4-11** gezeigt.

Funktionalisierte Phosphane

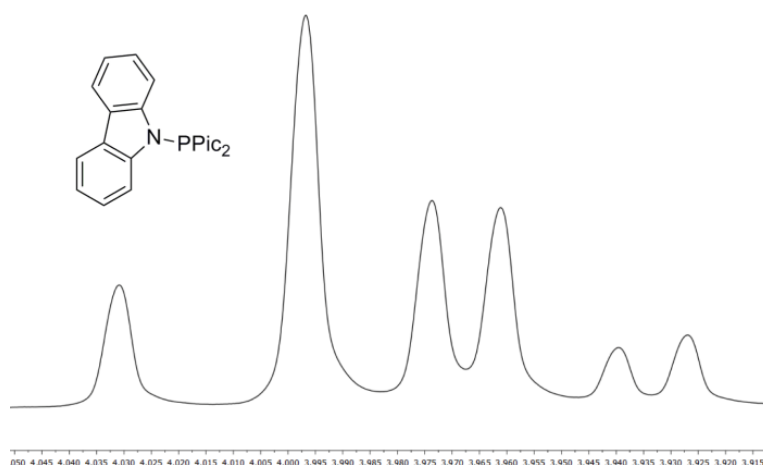


Abbildung 31 AB-Teil des ABX-Spektrums von Carbazolylbis(picolyl)phosphan (**4-11**).

Tabelle 13 ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Daten der Aminobis(picolyl)phosphane **4-11** und **4-12** gemessen in CDCl_3 . Kopplungskonstanten J sind in Hz und die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben.

	4-11		4-12		4-11	4-12
δ_{P}	37.6	δ_{P}	42.2	δ_{H}		
$^2J_{\text{PH}}$	4.4	$^2J_{\text{PH}}, ^3J_{\text{PH}}$	5.4	H1	8.42-8.40, m	8.41, dddd
	quintett		septett	$^3J_{\text{H1H2}}$	4.6	4.4
δ_{C}		δ_{C}		$^4J_{\text{H1H3}}$	-	1.9
C1	149.5	C1/C9	149.1	$^5J_{\text{H1H4}}$	-	0.9
$^4J_{\text{PC}}$	1.3	$^4J_{\text{PC}}$	1.0	H2	6.93, ddd	6.96, dddd
C2	121.3	C2/C10	120.5	$^3J_{\text{H2H3}}$	7.3	7.7
$^5J_{\text{PC}}$	2.5	$^5J_{\text{PC}}$	2.2	$^4J_{\text{H2H4}}$	1.0	1.1
C3	136.5	C3/C11	135.9	H3	7.33-7.28, m	7.46, dddd
$^4J_{\text{PC}}$	1.3	$^4J_{\text{PC}}$	1.0	$^3J_{\text{H3H4}}$	7.8	6.8
C4	123.6	C4/C12	123.9	H4	6.83, dt	7.20, ddt
$^3J_{\text{PC}}$	5.5	$^3J_{\text{PC}}$	6.6	V _{H6A}	3.95	3.02
C5	157.0	C5/C13	159.2	V _{H6B}	4.01	3.21
$^2J_{\text{PC}}$	9.5	$^2J_{\text{PC}}$	8.9	$^2J_{\text{PH6A}}$	5.1	6.2
C6	37.1	C6/C14	40.2	$^2J_{\text{PH6B}}$	< 0.5	< 0.5
$^1J_{\text{PC}}$	20.4	$^1J_{\text{PC}}$	21.0	$^2J_{\text{H6AH6B}}$	13.7	13.2
C7	139.7	C7	45.5, bs	H7	-	3.31, bs
$^2J_{\text{PC}}$	< 0.5	$^2J_{\text{PC}}$	< 0.7	$^3J_{\text{H7H8}}$		6.8
C8	113.3	C8	23.7	H8	7.86, d	0.82, dd
$^3J_{\text{PC}}$	12.2	$^3J_{\text{PC}}$	5.9	$^3J_{\text{H8H9}}$	8.5	-
C9	125.9			$^4J_{\text{PH8}}$	-	3.1
$^4J_{\text{PC}}$	1.1			H9	7.37, t	-
C10	120.5			$^3J_{\text{H9H10}}$	7.6	-
$^5J_{\text{PC}}$	< 0.5			H10	7.22, t	-
C11	120.2			$^3J_{\text{H10H11}}$	7.5	-
$^4J_{\text{PC}}$	< 0.5			H11	8.00, d	-
C12	124.8					
$^3J_{\text{PC}}$	5.2					

4.2.2.2 Molekül- und Kristallstruktur von Carbazolylbis(picolyl)phosphan (4-11)

Einkristalle, die für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen geeignet waren, konnten durch Aufbewahren einer konzentrierten Lösung von **4-11** in Toluol bei 0 °C gewonnen werden. Carbazolylbis(picolyl)phosphan (**4-11**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Molekül **4-11** (Abbildung 32).

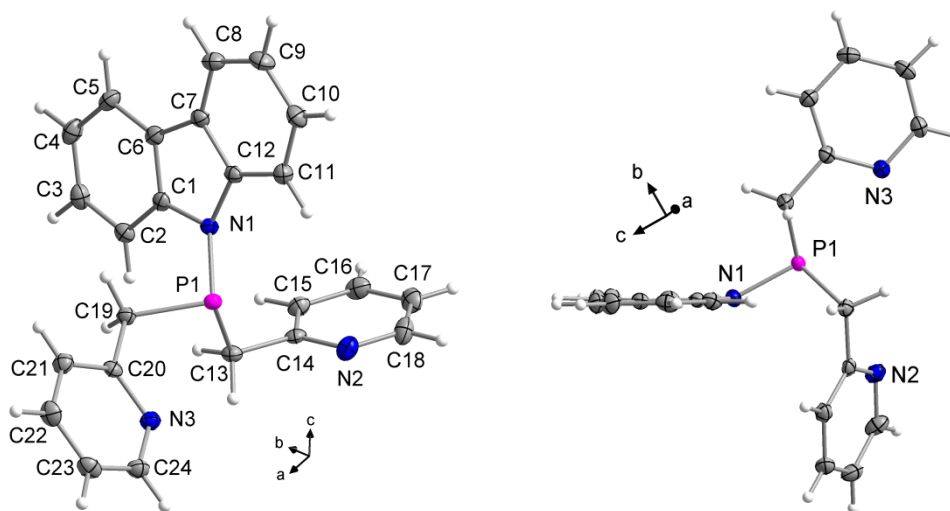


Abbildung 32 Asymmetrische Einheit von **4-11** im Kristall. Links: Atomspezifische Nummerierung; Rechts: Sicht entlang der Carbazolyl-Ebene. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 14 enthält ausgewählte Bindungslängen und –winkel aus der Molekülstruktur von **4-11**. Die P1–N1 Bindung im Phosphan **4-11** ist mit 1.744(1) Å kürzer als der Literaturwert (1.76 Å^[19]) für eine P–N Einfachbindung, aber länger als die P–N Bindungen der in Kapitel 3.2.1.3 diskutierten Aminodichlorphosphane **3-3** und **3-5**. Die beiden P–C Bindungslängen sind mit 1.849(2) Å und 1.856(2) Å im Bereich von P–C Einfachbindungen^[20] und ähneln auch den entsprechenden P–C Abständen in Pic₃P (**4-6**) aus Abschnitt 4.2.1.2. Das Phosphoratom in **4-11** ist von den beiden C-Atomen C13 und C19 und vom N-Atom des Carbazolylrestes pyramidal umgeben (Winkelsumme am Phosphor 303.6 °). Die Koordinationsumgebung von N1 weicht etwas von der Planarität ab (Winkelsumme am Stickstoff 351.8°). Aufgrund der leichten pyramidalen Umgebung von N1 ist der PPic₂-Substituent deutlich aus der Carbazolylebene herausgedreht (Abbildung 32 rechts). Die C–C–N1–P1 Torsionswinkel liegen bei 31.2(2) ° bzw. –35.7(2) ° (Abbildung 32 rechts). Eine analoge Situation wird auch in der Molekülstruktur von Carbazolyldichlorphosphan (**3-3**) beobachtet werden, allerdings sind die entsprechenden Torsionswinkel dort deutlich kleiner (ca. 6 °).

Tabelle 14 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in der Molekülstruktur von **4-11**.

P1–N1	1.744(1)	N1–P1–C13	101.8(6)	P1–N1–C1–C2	–35.7(2)
P1–C13	1.849(2)	N1–P1–C19	99.4(6)	P1–N1–C12–C11	31.2(2)
P1–C19	1.856(2)	C13–P1–C19	102.4(7)	Σ Summe um P	303.6

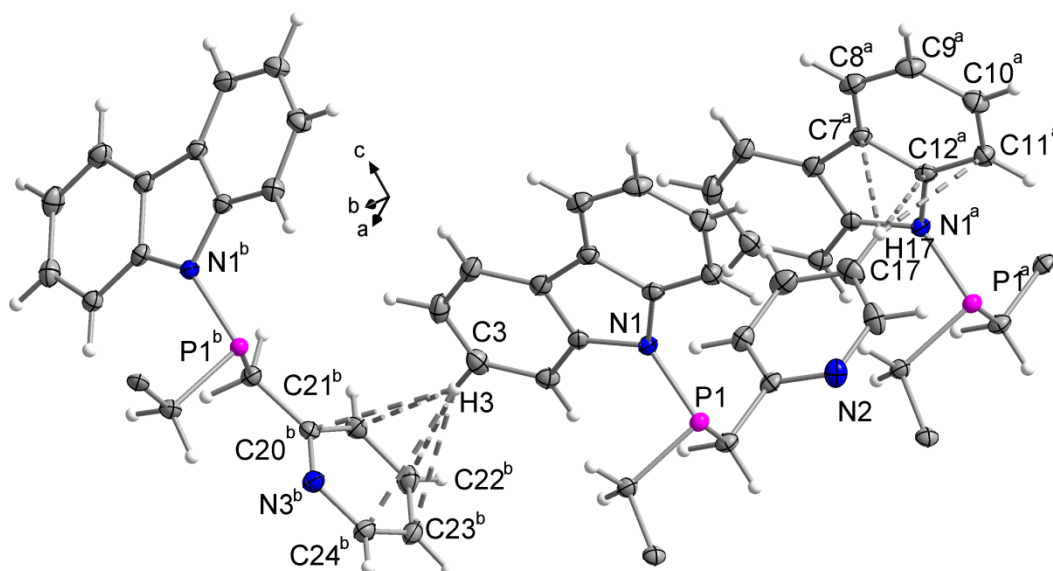


Abbildung 33 Nicht-klassische C–H...C(π) Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von Carbazolylbis(picoly)phosphan (**4-11**). Einige Picolyl-Substituenten, die nicht Teil der Wechselwirkungen sind, wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Symmetriecodes: a ($x, -1+y, z$), b ($0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

In der Kristallstruktur von **4-11** sind die Moleküle, so wie in der Kristallstruktur von **4-6**, durch nicht-klassische C–H...C(π) Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden (Abbildung 33) und bilden dadurch ein komplexes Netzwerk. Die in Tabelle 15 zusammengefassten Parameter liegen in derselben Größenordnung, wie sie für die Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **4-6** gefunden werden.

Tabelle 15 Abstände [Å] und Winkel [°] der nicht-klassischen Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **4-11**.

C–H...C _g	H...C _g	C...C _g	C–H...C _g	γ
C3–H3...C _g (3) ^b	2.95(2)	3.894(2)	165.3(3)	2.3
C17–H17...C _g (5) ^a	2.68(1)	3.569(2)	157.8(6)	10.2

Symmetriecodes: a ($x, -1+y, z$), b ($0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$). C_g ist der Mittelpunkt (Center of gravity) der aromatischen Ringe, $d(\text{H}\cdots\text{C}_g) < 3.0 \text{ Å}$, $\gamma < 30.0^\circ$. C_g(3) enthält N3, C_g(5) ist der Ring von C7 bis C12. γ ist der Winkel zwischen dem C_g–H Vektor und der Ringnormalen.

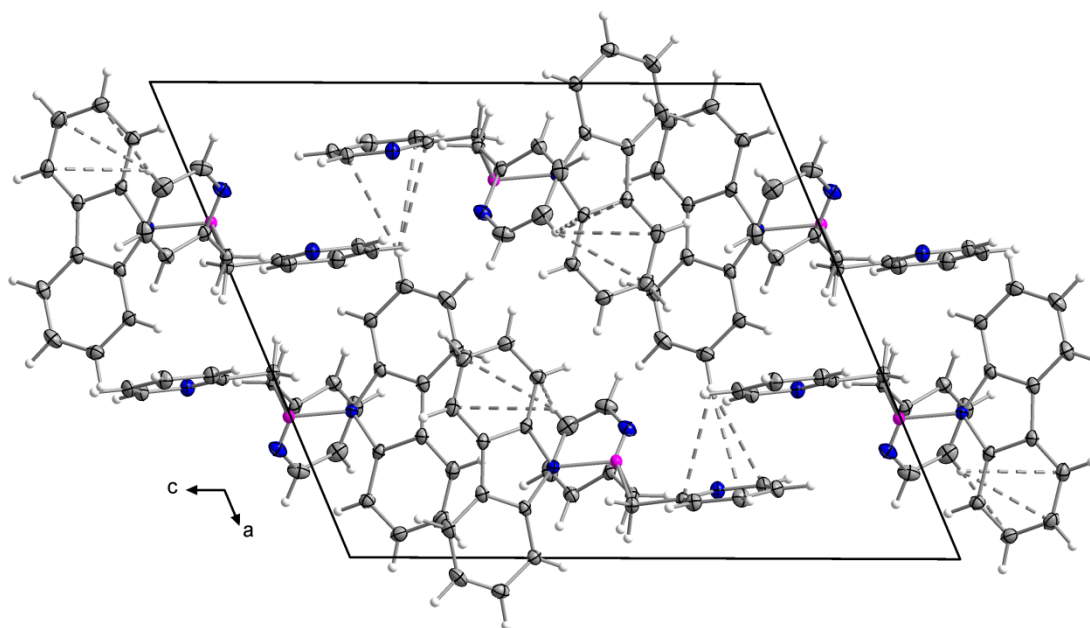
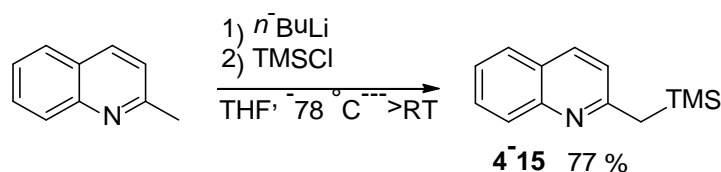


Abbildung 34 Nicht-klassische C–H...C(π) Wasserstoffbrückenbindungen in der Elementarzelle der Kristallstruktur von Carbazolylbis(picoly)phosphan (**4-11**) bilden ein komplexes Netzwerk. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

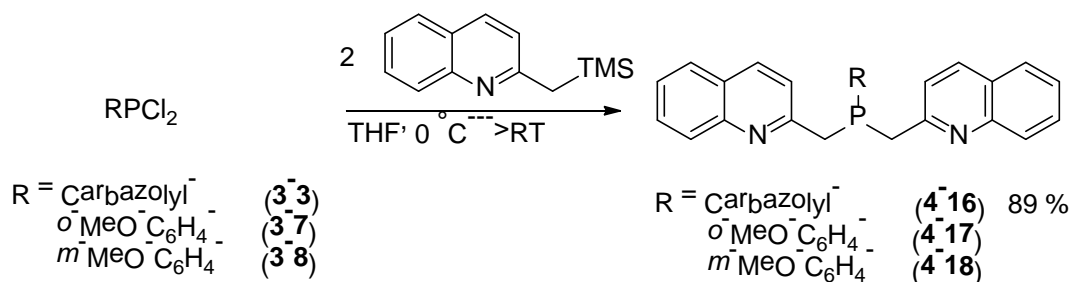
4.2.3 Synthese der Bis(chinaldinyl)phosphate

Die literaturbekannte Verbindung^[22] (Trimethylsilyl)methylchinolin (ChinTMS, **4-15**) wurde auf analoge Weise wie PicTMS (**3-17**), durch Deprotonierung von Chinaldin mit *n*-BuLi in THF bei tiefen Temperaturen und anschließender Silylierung mit TMSCl dargestellt (Schema 22).^[22a] **4-15** konnte durch Extraktion mit Pentan und anschließender Vakuumdestillation in guten Ausbeuten (77 %) isoliert werden.



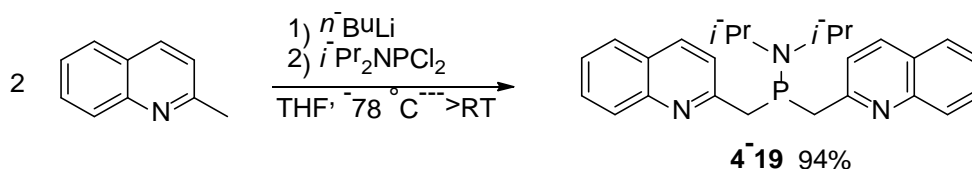
Schema 22 Darstellung von ChinTMS (**4-15**), wie in der Literatur beschrieben.^[22a]

Carbazolylbis(chinaldinyl)phosphan (**4-16**) wurden durch Umsetzen des entsprechenden Dichlorphosphans **3-3** mit zwei Äquivalenten **4-15** in THF bei 0 °C in sehr guter Ausbeute (89 %) erhalten (Schema 23). Die Synthese von *ortho*- und *meta*-Methoxyphenylbis(chinaldinyl)phosphan (**4-17** und **4-18**) wurde auf die gleiche Weise versucht, führte aber zu einem Gemisch aus Produkt, Monochlorphosphan und einigen unidentifizierbaren Nebenprodukten (Schema 23) (Umsetzung von **3-7** mit **4-15**: δ_P = 90.8 (tt, J_{PH} = 9.1 Hz, 5.1 Hz, Monochlorphosphan), 43.9, 31.4, 31.0, 28.9, 26.9, 24.7, 11.8, -3.1, -19.3 (bs, **4-17**); Umsetzung von **3-8** mit **4-15**: δ_P = 87.7 (bs, Monochlorphosphan), 47.9, 32.0, 29.8, 29.7, 27.3, 16.1, 0.4, -1.1, -1.5, -13.1 (bs, **4-18**)).



Schema 23 Synthese von Carbazolylbis(chinaldinyl)phosphan (**4-16**).

Da die Synthese von Diisopropylaminobis(picolyl)phosphan (**4-12**) über die PicolylTMS (**3-17**) Route nicht erfolgreich war (Abschnitt 4.2.2), wurde hier direkt die *n*-BuLi Route angewendet. Diisopropylaminobis(chinaldinyl)phosphan (**4-19**) konnte durch Umsetzen von **3-6** mit zwei Äquivalenten Chinaldinyllithium nach Extraktion der Reaktionslösung mit Toluol in sehr guten Ausbeuten (94 %) erhalten werden (Schema 24).



Schema 24 Synthese von Diisopropylaminobis(chinaldinyl)phosphan (**4-19**) über die *n*-BuLi Route.

4.2.3.1 NMR-Daten

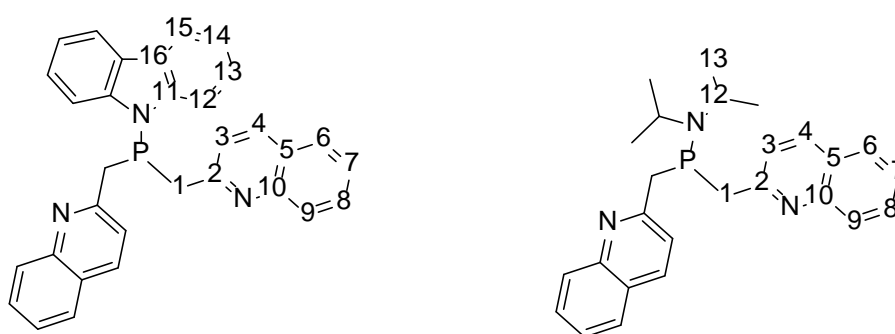


Abbildung 35 Nummerierung der Atome von Carbazolyl- (**4-16**, links) und Diisopropylaminobis(chinaldinyl)-phosphan (**4-19**, rechts) für die Zuordnung der in Tabelle 16 zusammengefassten NMR-Daten.

Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Aminobis(chinaldinyl)phosphane **4-16** und **4-19** sind in Tabelle 16 zusammengefasst (Abbildung 35).

Tabelle 16 ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Daten der Aminobis(chinaldinyl)phosphane **4-16** und **4-19** gemessen in CDCl_3 . Die Kopplungskonstanten J sind in Hz und die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben.

	4-16	4-19		4-16	4-19
δ_{P}	34.8	39.8	δ_{H}		
$^2J_{\text{PH}}$	< 2.0	5.5, septett	H1	4.26, bs	
$^3J_{\text{PH}}$			ν_{H1A}		3.30
			ν_{H1B}		3.55
δ_{C}			$^2J_{\text{H1AH1B}}$		13.0
C1	38.2	41.5	$^2J_{\text{PHA}}$		5.9
$^1J_{\text{PC}}$	21.4	21.8	$^2J_{\text{PHB}}$		< 0.1
C2	157.65	159.6	H3	7.05, d	7.40, d
$^2J_{\text{PC}}$	10.5	9.2	$^3J_{\text{H3H4}}$	8.4	8.6
C3	121.8	122.4	H4	7.80, d	7.96, d
$^3J_{\text{PC}}$	5.0	6.6	$^3J_{\text{H4H15}}$	7.7	-
C4	136.5	135.7	H6	7.62, s	7.69, d
C5	126.7	126.5	$^3J_{\text{H6H7}}$	7.7	8.1
$^5J_{\text{PC}}$	1.7	1.4	$^4J_{\text{H6H8}}$		1.3
C6	127.5	127.5	H7	7.43-7.38, m	7.44-7.40, m
$^6J_{\text{PC}}$	0.9	0.7	$^3J_{\text{H7H8}}$		7.3
C7	126.0	125.5	H8	7.60-7.57, m	7.61, dt
$^7J_{\text{PC}}$	< 0.4	0.7	$^3J_{\text{H8H9}}$	8.6	8.5
C8	129.5	129.2	H9	7.86, d	7.99, d
C9	128.9	128.8	H12	7.99, dd	3.42, bs
$^5J_{\text{PC}}$	< 0.4	0.4	$^3J_{\text{H12H13}}$	7.5	6.7
C10	148.0	148.0	$^3J_{\text{PH12}}$	2.1	-
$^4J_{\text{PC}}$	< 0.4	0.9	H13	7.30-7.24, m	0.88, d
C11	144.0	-	H14	7.43-7.38, m	-
C12	113.6	45.7, bs	H15	8.04	-
$^3J_{\text{PC}}$	12.4	< 0.5			
C13	120.6	23.7			
$^4J_{\text{PC}}$	< 0.4	5.3			
C14	110.8	-			
C15	120.3	-			
C16	125.9	-			
$^3J_{\text{PC}}$	0.5				

Auffallend ist das unterschiedliche Erscheinungsbild der ^1H -NMR-Signale der Methylenprotonen von **4-16** und **4-19**. Während die Methylenprotonen im Carbazolylderivat **4-16** (im Gegensatz zu **4-19**) nur ein breites Signal liefern (Abbildung 36 links), zeigen die Methylenprotonen im Diisopropylaminoderivat **4-19** sehr deutlich die erwartete Diastereotopie und ergeben den typischen AB-Teil eines ABX-Spektrums.

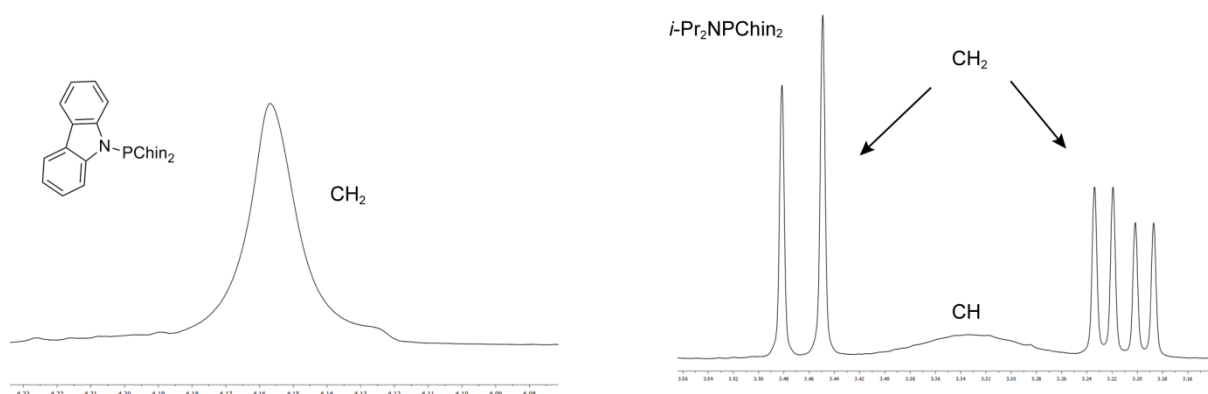


Abbildung 36 Links: Signal der CH₂-Gruppen von **4-16** im ¹H-NMR-Spektrum. Rechts: AB-Teil des ABX-Spektrums von Diisopropylaminobis(chinaldinyl)phosphan **4-19** bei Raumtemperatur. Das breite Signal kann den CH-Protonen zugeordnet werden.

4.2.3.2 Kristallstruktur von Diisopropylaminobis(chinaldinyl)phosphan (**4-19**)

Für Röntgenbeugung geeignete Einkristalle konnten durch Lagern einer konzentrierten Lösung von **4-19** in Toluol bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. Diisopropylaminobis(chinaldinyl)phosphan (**4-19**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül **4-19** (Abbildung 37). Tabelle 17 zeigt eine Übersicht an ausgewählten Bindungslängen und -winkeln aus der Molekülstruktur von **4-19**.

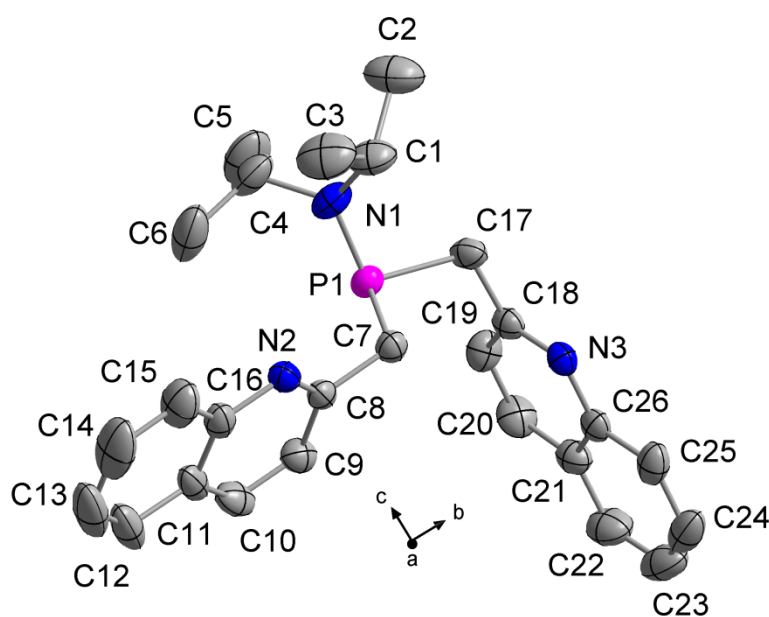


Abbildung 37 Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **4-19**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 17 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in der Molekülstruktur von **4-19**.

P1–N1	1.672(3)	N1–P1–C7	104.4(1)
P1–C7	1.862(3)	N1–P1–C17	103.8(1)
P1–C17	1.867(8)	C7–P1–C17	98.5(1)
Σ Summe um P			306.7

Das Phosphoratom im Bis(chinaldinyl)phosphan ist pyramidal umgeben (Winkelsumme 306.7 °), wohingegen das Stickstoffatom der benachbarten Diisopropylaminogruppe eine planare Umgebung besitzt (Winkelsumme 359.8 °). Im Vergleich zum Carbazolylbis(picolyl)-phosphan **4-11** (Abschnitt 4.2.2.2) sind die P1–N1 Bindung (1.672(3) Å) sowie die beiden P–C Abstände etwas kürzer. Alle drei entsprechen Einfachbindungen^[19].

In der Kristallstruktur von **4-19** sind die Moleküle durch C25–H25...N2 Wasserstoffbrückenbindungen (C25...N2 = 3.501(1) Å) zu Dimeren verknüpft (Abbildung 38). Durch π -stacking (Abbildung 39) zwischen den Chinaldinyl-Substituenten die den Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptor enthalten sind die Dimere zu Ketten parallel zur kristallographischen *b*-Achse angeordnet ($d(C_9(1)\cdots C_9(1)^b) = 3.723(1)$ Å. C₉(1) beinhaltet N2).

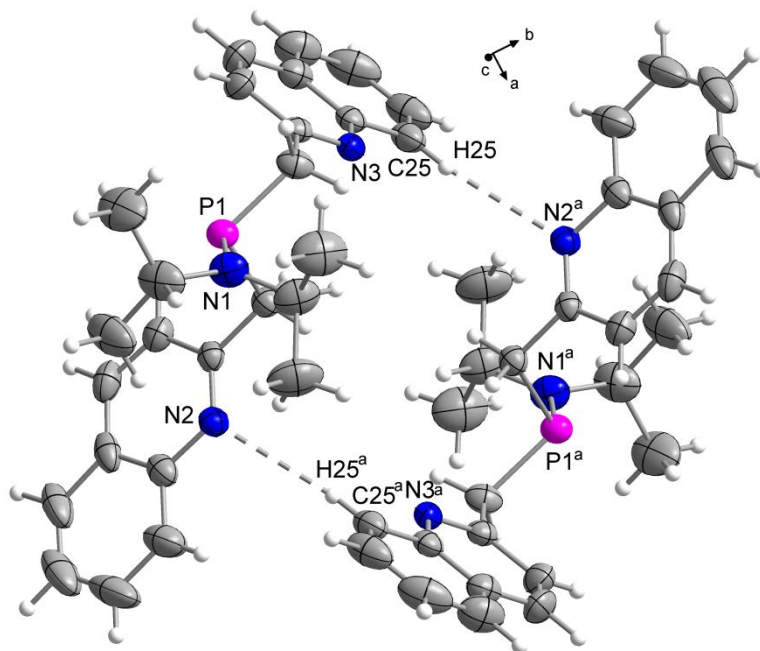


Abbildung 38 Durch C25–H25...N2^a Wasserstoffbrücken gebildete Dimere in der Kristallstruktur von **4-19**. $d(C25-H25) = 0.94(1)$ Å, $d(H25\cdots N2) = 2.60(1)$ Å, $d(C25\cdots N2) = 3.501(1)$ Å, C25–H25...N2 = 161.0(2) °. Symmetriecode: a (1–x, 1–y, –z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

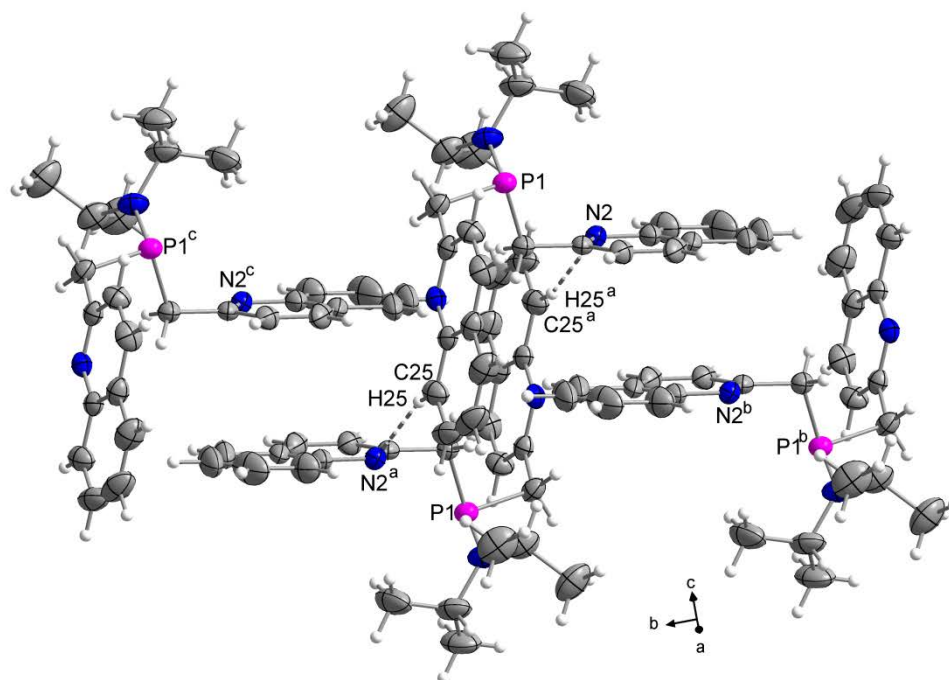
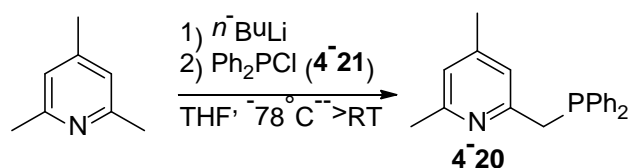


Abbildung 39 C25–H25...N2 Wasserstoffbrücken und π -stacking in der Kristallstruktur von **4-19**. $d(C_9(1)\cdots C_9(1)^b) = 3.723(1)$ Å. $C_9(1)$ beinhaltet N2. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

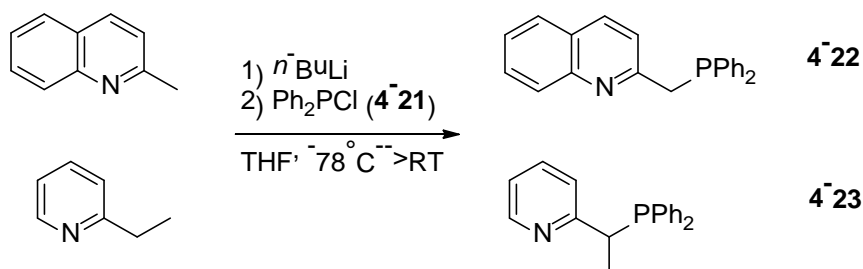
4.2.4 Synthese von 2-((Diphenylphosphino)methyl)pyridin (**4-20**), 2-((Diphenylphosphino)methyl)chinolin (**4-22**) und 2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin (**4-23**)

Das neue 2-((Diphenylphosphino)methyl)-4,6-dimethylpyridin (**4-20**) wurde auf ähnliche Weise wie Diisopropylaminobis(picoly)phosphan (**4-12**) über die *n*-BuLi Route (Abschnitt 4.2.2) synthetisiert.



Schema 25 Synthese des Phosphans **4-20**.

Hierfür wurde 2,4,6-Trimethylpyridin mit *n*-BuLi an einer der Methylgruppen in 2-Position deprotoniert und anschließend mit Ph_2PCl (**4-21**) umgesetzt (Schema 25). Das Diphenylphosphan-Derivat **4-20** wurde als hellgelber, luftempfindlicher Feststoff in sehr guter Ausbeute (86 %) erhalten.



Schema 26 Synthese der Diphenylphosphane **4-22** und **4-23**.

2-((Diphenylphosphino)methyl)chinolin^[15c] (**4-22**) und 2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin^[23] (**4-23**) wurden wie in der Literatur beschrieben ausgehend von 2-Methylchinolin bzw. 2-Ethylpyridin durch Metallierung mit $n\text{-BuLi}$ und anschließender Phosphorylierung mit Ph_2PCl (**4-21**), hergestellt (Schema 26). **4-22** und **4-23** wurden als hellgelbe, sehr luftempfindliche Feststoffe erhalten.

4.2.4.1 NMR-Daten von 2-((Diphenylphosphino)methyl)-4,6-dimethylpyridin (**4-20**), 2-((Diphenylphosphino)methyl)chinolin (**4-22**) und 2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin (**4-23**)

Abbildung 40 zeigt das Nummerierungsschema von 2-((Diphenylphosphino)methyl)-4,6-dimethylpyridin (**4-20**) für die Zuordnung der in Tabelle 18 zusammengefassten ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Daten. Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Daten von **4-22** und **4-23** stimmen mit den in der Literatur^[15c,23] angegebenen Werten überein.

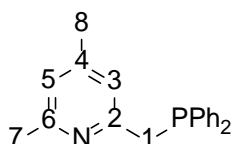


Abbildung 40 Nummerierungsschema für die Zuordnung der in Tabelle 18 zusammengefassten NMR-Daten von Phosphan **4-20**.

Tabelle 18 ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Daten von **4-20**, gemessen in C_6D_6 . Die Kopplungskonstanten J sind in Hz und die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben.

δ_{C}				δ_{P}	-10.3
C1	37.5	C _i	139.8	$^2J_{\text{PH}}$	7.3
$^1J_{\text{PC}}$	15.2	$^1J_{\text{PC}}$	15.9		
C2	157.3	C _o	133.1	δ_{H}	
$^2J_{\text{PC}}$	4.7	$^2J_{\text{PC}}$	19.9	H1	3.51, s
C3	121.9	C _m	128.9	H3	6.64, s
$^3J_{\text{PC}}$	5.4	$^3J_{\text{PC}}$	6.5	H5	6.77, s
C4	147.3	C _p	129.2	H7	2.28, s
$^4J_{\text{PC}}$	1.1			H8	2.07, s
C5	121.8			H _o	7.39, m
$^5J_{\text{PC}}$	2.2			H _m	7.30, m
C6	157.4			H _p	7.29, m
$^4J_{\text{PC}}$	1.7				
C7	24.3				
C8	20.8				

Auffällig im ^1H -NMR-Spektrum von **4-20** ist, dass keinerlei Kopplungen zum Phosphor beobachtet werden können, wohingegen im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum die $^2J_{\text{PH1}}$ -Kopplung von 7.3 Hz gut zu erkennen ist (Abbildung 41). Auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 42) von **4-20** sind die entsprechenden Kohlenstoff-Phosphor Kopplungen gut durch die Aufspaltung der meisten Signale in Dubletts zu erkennen. Die PC-Kopplungskonstanten bewegen sich alle im erwarteten Bereich.

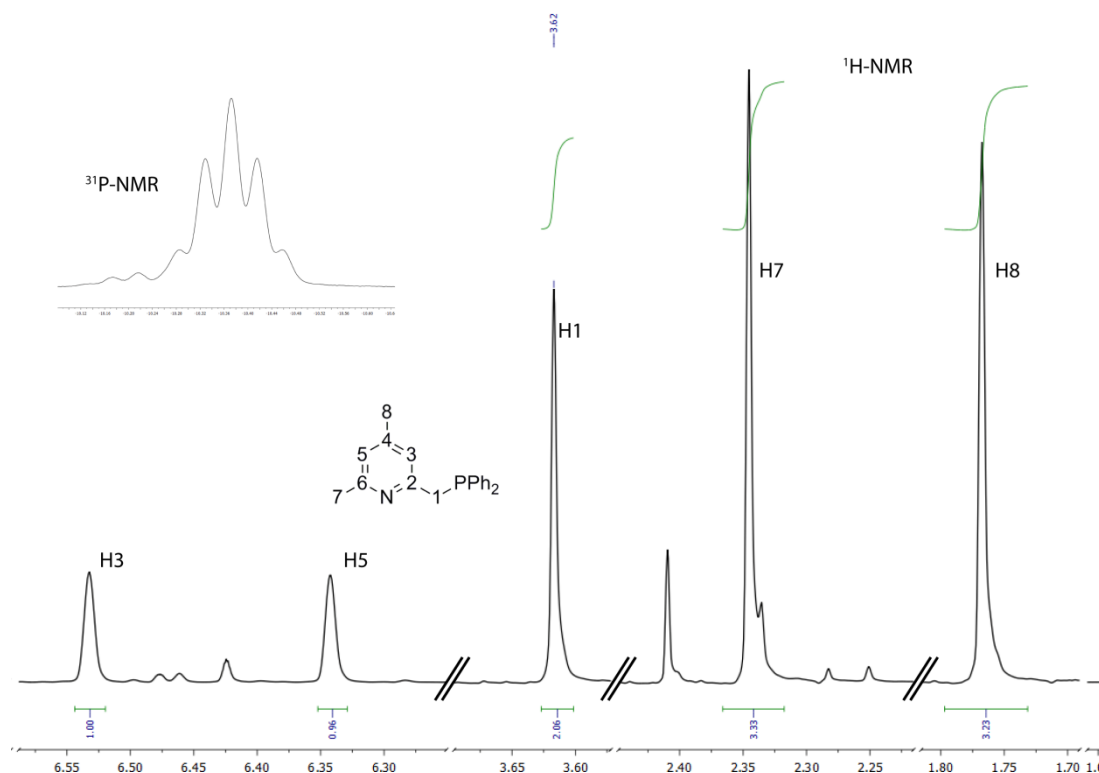


Abbildung 41 ^1H - und protonengekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum von **4-20**, gemessen in C_6D_6 . Die Bereiche zwischen den Signalen von **4-20** wurden der Übersichtlichkeit halber herausgeschnitten.

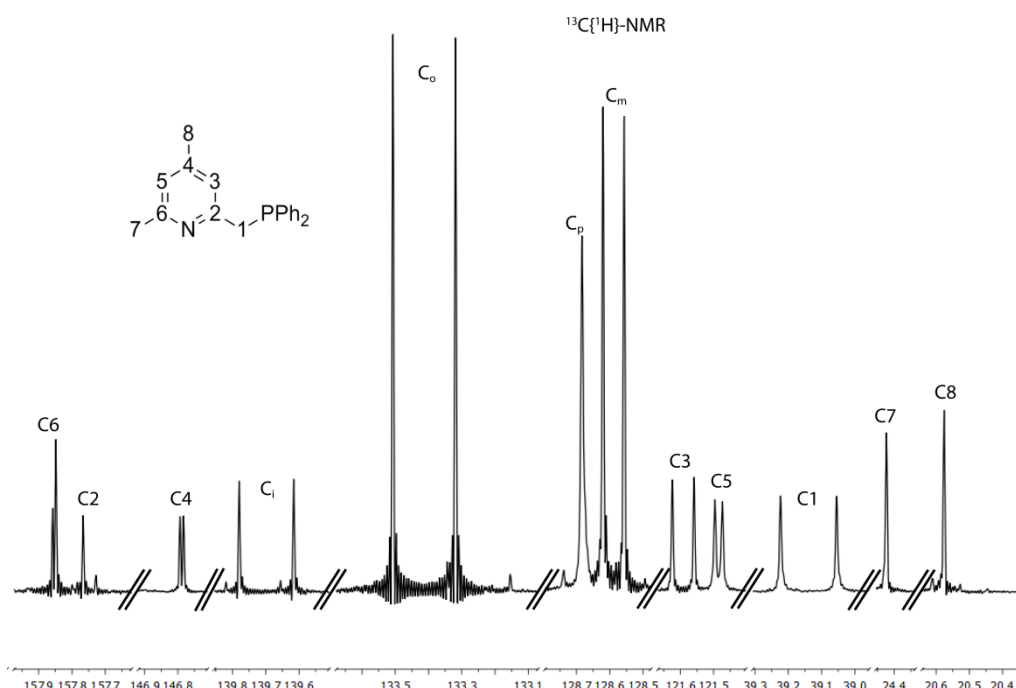


Abbildung 42 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4-20**, gemessen in C_6D_6 . Die Bereiche zwischen den Signalen von **4-20** wurden der Übersichtlichkeit halber herausgeschnitten.

4.2.4.2 Molekül- und Kristallstruktur von 2-((Diphenylphosphino)methyl)-chinolin (**4-22**)

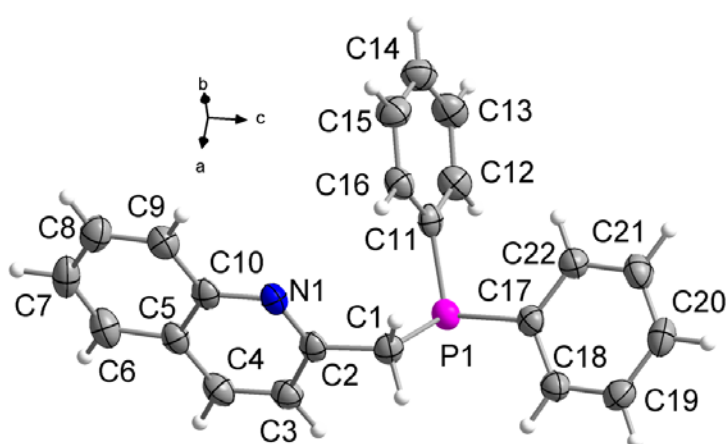


Abbildung 43 Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von 2-((Diphenylphosphino)methyl)quinolin (**4-22**). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

2-((Diphenylphosphino)methyl)chinolin (**4-22**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die in Abbildung 43 gezeigte asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül des Diphenylphosphino-Derivats **4-22**. In

Tabelle 19 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel um das Phosphoratom zusammengefasst.

Das Phosphoratom im Chinaldinylphosphan **4-22** zeigt eine pyramidale Umgebung (Winkelsumme 305.5 °).

Tabelle 19 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] um das Phosphoratom und der nicht-klassischen Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **4-22**.

P1–C1	1.856(2)	C1–P1–C11	104.5(1)
P1–C11	1.823(2)	C1–P1–C17	99.4(1)
P1–C17	1.839(2)	C11–P1–C17	101.6(1)
		Σ Summe um P	305.5
C–H...C_g	H...C_g	C...C_g	C–H...C_g γ
C13–H13...C _g (4) ^a	2.99(2)	3.830(3)	148.9(1) 12.9

Symmetriecode: a (x, 1+y, z). C_g ist der Mittelpunkt (Center of gravity) der aromatischen Ringe, d(H...C_g) < 3.0 Å, γ < 30.0 °. C_g(4) ist der Ring von C17 bis C22. γ ist der Winkel zwischen dem C_g–H Vektor und der Ringnormalen.

Die beiden P1–C(sp²) Bindungen sind mit 1.839(2) Å und 1.823(2) Å deutlich unterschiedlich und kürzer als die P–C(sp²) Bindung in Phenylbis(picolyl)phosphan^[12] (**4-5**) (1.842(1) Å). Die P1–C(sp³) Bindung ist mit 1.856(2) Å vergleichbar mit dem Literaturwert^[20] für P–C(sp³) Einfachbindungen und den entsprechenden Bindungslängen in Pic₃P (**4-6**) (1.847(1) - 1.855(1) Å) gefunden werden. Die Bindungswinkel um das Phosphoratom in **4-22** sind mit 99.4(1) - 104.5(1) ° größer als die entsprechenden Winkel in Pic₃P (**4-6**) (Abschnitt 4.2.1.2) und Phenylbis(picolyl)phosphan^[12] (**4-5**). Die Winkelverhältnisse am Phosphor entsprechen denen in CarbPPic₂ (**4-11**) (Abschnitt 4.2.2.2) stärker als denen in *i*-Pr₂NPChin₂ (**4-19**) (Abschnitt 4.2.3.2).

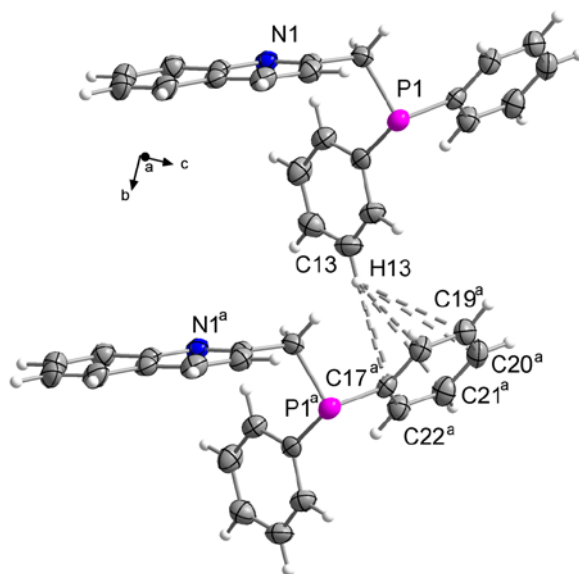


Abbildung 44 Nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **4-22**. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetriecode: a (x, 1+y, z).

Wie auch schon in den Kristallstrukturen von Pic_3P (**4-6**) (Abschnitt 4.2.1.2) und CarbPPic_2 (**4-11**) (Abschnitt 4.2.2.2) sind in der Kristallstruktur von **4-22** die Moleküle durch nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft (Abbildung 44) deren Bindungsparameter in Tabelle 19 zusammengefasst sind.

Die Moleküle im Kristall sind durch die nicht-klassischen $\text{C13-H13}\cdots\text{C}_9(4)$ Wasserstoffbrücken ($d(\text{C13}\cdots\text{C}_9(4)) = 3.830(3) \text{ \AA}$) und π -stacking ($d(\text{C}_9(1)\cdots\text{C}_9(1)) = 4.066(13) \text{ \AA}$, $\text{C}_9(1)$ beinhaltet N1) zu Ketten entlang der b -Achse verknüpft (Abbildung 44 und Abbildung 45). Die intermolekularen H-Brücken sind von der Länge her vergleichbar mit der längeren H-Brücke aus der Kristallstruktur von Carbazolylbis(picolyl)phosphan (**4-11**) ($d(\text{C3}\cdots\text{C}_9(3)) = 3.894(2) \text{ \AA}$) und sind länger als die entsprechenden Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von Pic_3P (**4-6**) ($d(\text{C}\cdots\text{C}_9) = 3.474(3) - 3.762(3) \text{ \AA}$).

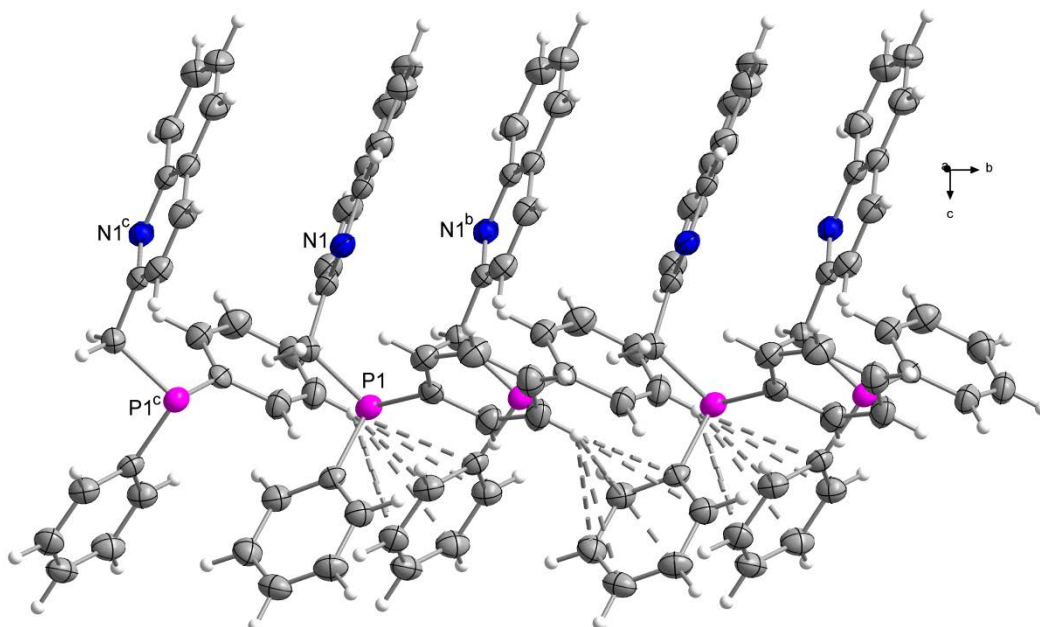


Abbildung 45 π -stacking und nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen bilden in der Kristallstruktur von **4-22** Ketten entlang der b -Achse, $d(\text{C}_9(1)\cdots\text{C}_9(1)^b) = 4.066(13) \text{ \AA}$, $\text{C}_9(1)$ beinhaltet N1. Symmetriecodes: $b (0.5-x, 0.5+y, z)$, $c (0.5-x, -0.5+y, z)$. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

4.2.5 Vergleich des Raumbedarfs der Substituenten am Phosphor in den Phosphanen **4-6**, **4-11**, **4-19** und **4-22**

Abbildung 46 und Abbildung 47 zeigen im Vergleich welchen sterischen Anspruch die unterschiedlichen Substituenten in den Kristallstrukturen von **4-6**, **4-11**, **4-19** und **4-22** besitzen. Das Phosphoratom in Diisopropylaminobis(chinaldinyl)phosphan (**4-19**) ist deutlich stärker abgeschirmt, als in den drei anderen Phosphanen. Ob diese sterische Hinderung Einfluss auf die Komplexchemie von **4-19** im Vergleich zu der der anderen drei Phosphane hat, gilt es in zukünftigen Arbeiten aufzuklären.

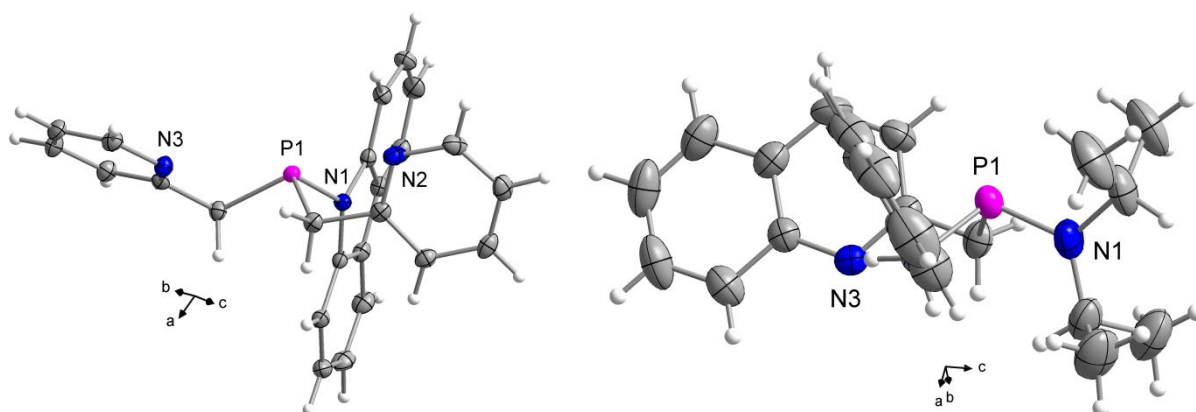


Abbildung 46 Molekülstrukturen von **4-11** (links) und **4-19** (rechts). Vergleich der Umgebung der P-Atome. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

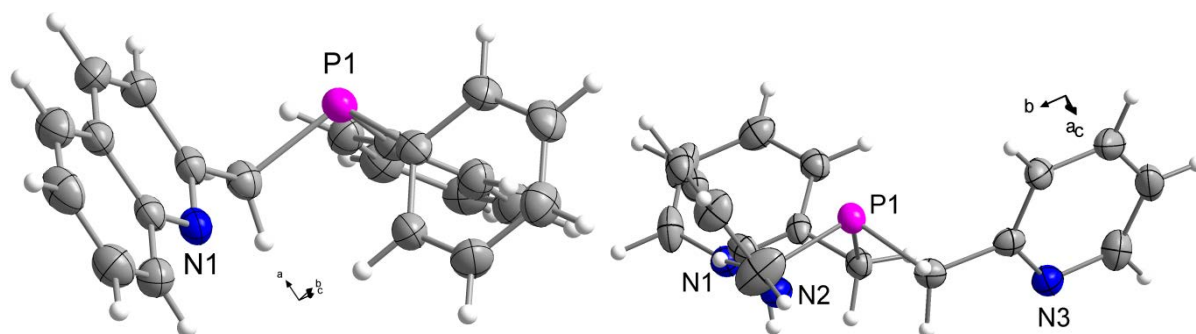
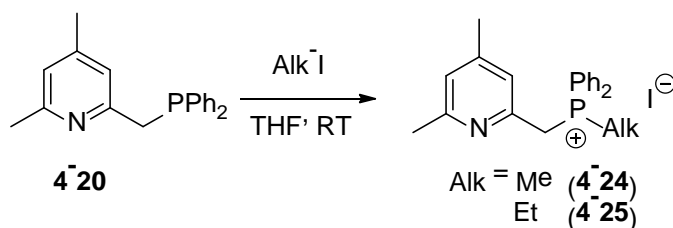


Abbildung 47 Molekülstrukturen von **4-22** (links) und **4-6** (rechts). Vergleich der Umgebung der P-Atome. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

4.2.5.1 Alkylierung von 4-20

Da alle Versuche, **4-20** zu kristallisieren und das Phosphan somit strukturell zu charakterisieren scheiterten, wurde es durch Alkylierung in entsprechende gut kristallisierende Phosphoniumsalze überführt (Schema 27). Eine Alkylierung am N-Atom des Pyridinringes wurde nicht beobachtet. Die Phosphoniumiodide **4-24** und **4-25** sind beide farblose kristalline Feststoffe, die in polaren Lösemitteln löslich sind.



Schema 27 Die Alkylierung von **4-20** mit Methyl- und Ethyliodid führt zu den entsprechenden Phosphonium Salzen **4-24** und **4-25**.

Die Bindung der Alkylgruppen an das Phosphoratom in **4-24** und **4-25** wird eindeutig durch die Änderung der chemischen Verschiebung des Phosphors im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta^{31}\text{P}(\mathbf{4-20}) = -10.3$ ppm, $\delta^{31}\text{P}(\mathbf{4-24}) = 27.4$ ppm, $\delta^{31}\text{P}(\mathbf{4-25}) = 29.6$ ppm), durch die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten sowie durch Röntgenbeugung an Einkristallen von **4-24** und **4-25** belegt.

4.2.5.2 Molekül- und Kristallstrukturen der Phosphoniumsalze **4-24** und **4-25**

Für Röntgenbeugung geeignete Einkristalle, konnten in beiden Fällen durch langsames Abdampfen einer Lösung von **4-24** bzw. **4-25** in C_6D_6 erhalten werden. Die Verbindungen **4-24** und **4-25** kristallisieren beide in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrischen Einheiten beinhalten jeweils ein Molekül **4-24** (Abbildung 48 links) bzw. **4-25** (Abbildung 48 rechts). Tabelle 20 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von **4-24** und **4-25**.

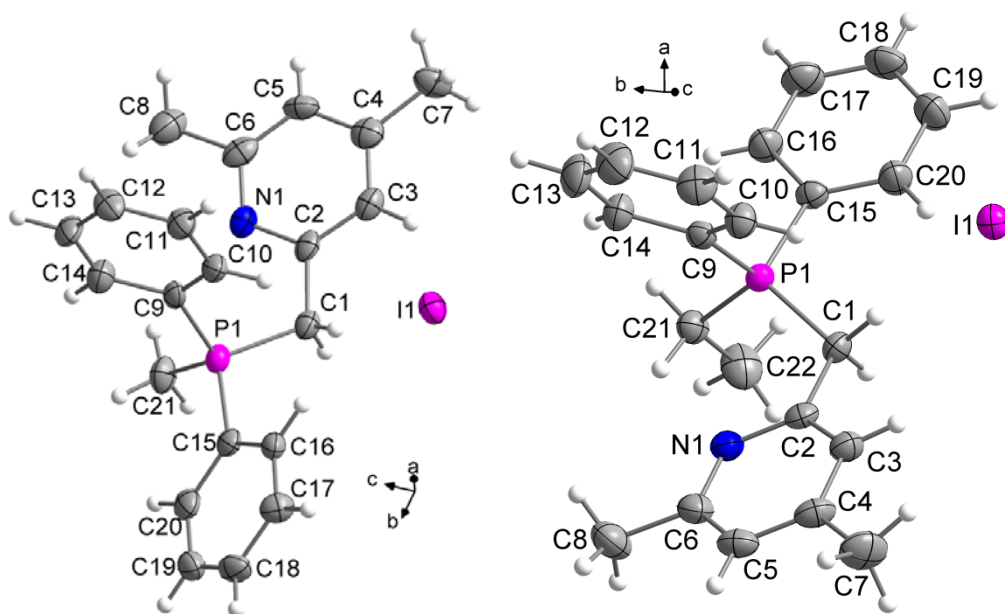


Abbildung 48 Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **4-24** (links) und **4-25** (rechts). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 20 Relevante Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in den Kristallstrukturen von **4-24** und **4-25**.

	4-24	4-25		4-24	4-25
P1–C1	1.807(6)	1.799(2)	C1–P1–C9	108.8(3)	108.7(1)
P1–C9	1.799(6)	1.794(2)	C1–P1–C15	108.1(3)	108.6(1)
P1–C15	1.801(7)	1.797(1)	C1–P1–C21	112.0(3)	112.6(1)
P1–C21	1.786(7)	1.795(1)	C9–P1–C15	107.5(3)	109.2(1)
			C9–P1–C21	111.4(3)	110.8(1)
			C15–P1–C21	109.0(3)	106.9(1)

Alle P–C Bindungen in den beiden Phosphoniumionen sind ähnlich lang (1.794(2) Å - 1.807(6) Å) und innerhalb der Fehlergrenze vereinbar mit dem Literaturwert ($\text{C}_3\text{--P}^+\text{--C}$ 1.800 Å^[20]).¹ Die Umgebungen um die Phosphoratome sind annähernd tetraedisch. Die C–P–C Winkel bewegen sich im Bereich von 106.9(1) ° bis 112.6(1) °. Die Abweichungen vom Tetraederwinkel von 109.5 ° betragen maximal $\pm 3^\circ$.

Tabelle 21 Wasserstoffbrücken in den Kristallstrukturen von **4-24** und **4-25**.

	C–H...I	C–H	H...I	C...I	C–H...I
4-24	C16–H14...I1	0.95	3.046(1)	3.958(2)	161.5(4)
	C11 ^a –H11 ^a ...I1	0.95	3.082(2)	3.777(2)	131.4(4)
4-25	C1–H1A...I1 ^b	0.95	2.965(1)	3.862(1)	158.0(1)
	C1–H1B...I1	0.95	3.041(1)	3.989(1)	175.8(1)
	C21 ^a –H21B ^a ...I1	0.95	2.949(1)	3.880(1)	165.2(1)

Symmetriecodes: **4-24**: a (x, 0.5–y, –0.5+z), **4-25**: a (x, 0.5–y, 0.5+z), b (–x, –y, –z).

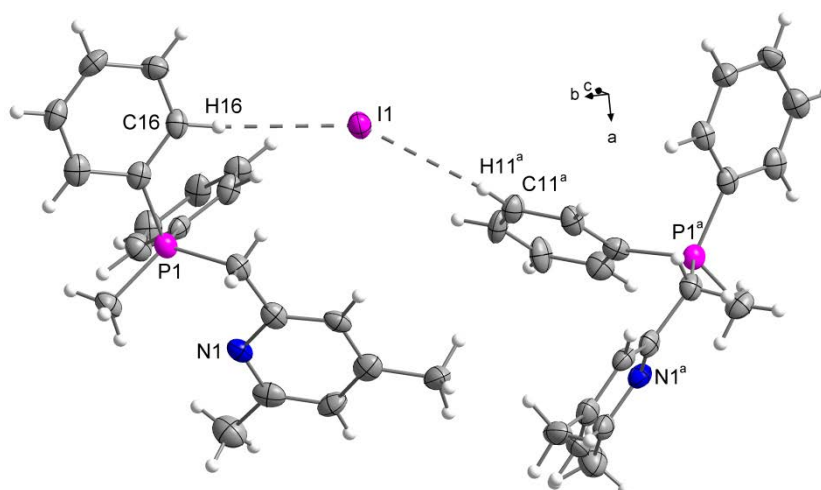


Abbildung 49 C–H...I Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **4-24**. Symmetriecode: a (x, 0.5–y, –0.5+z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Kristallstrukturen von **4-24** und **4-25** werden von C–H...I Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt (Abbildung 49 (**4-25**) und Abbildung 50 (**4-24**)), deren Bindungsparameter in Tabelle 21 zusammengefasst sind.

Im Falle des Methylphosphoniumsalzes **4-24** verbrückt das Iodidion zwei Phosphoniumionen durch H-Brücken, an denen die aromatischen Protonen H16 und H11 beteiligt sind, miteinander (Abbildung 49). Durch diese Wasserstoffbrücken bilden die Moleküle im Kristall Zick-Zack-Ketten parallel zur *bc*-Ebene (Abbildung 51).

¹ $\text{C}_3\text{--P}^+\text{--C}$: dreifach koordinierter $\text{P}(\text{C}_3)$, alkyliert (C)

Im Falle des Ethylphosphoniumiodids **4-25** sind beide Methylenprotonen des CH₂-Pyridyl-substituenten sowie eines der CH₂-Protonen des Ethylrestes an der Ausbildung der Wasserstoffbrücken beteiligt. Die H-Brücken des Iodidions mit den Protonen an C1 führen zu zentrosymmetrischen Dimeren (Abbildung 50). Die Koordination des I⁻ wird durch eine H-Brücke zu einem der Protonen am C21 ergänzt. Diese H-Brücken führen im Kristall zur Ausbildung von Schichten senkrecht zur *a*-Achse (Abbildung 52).

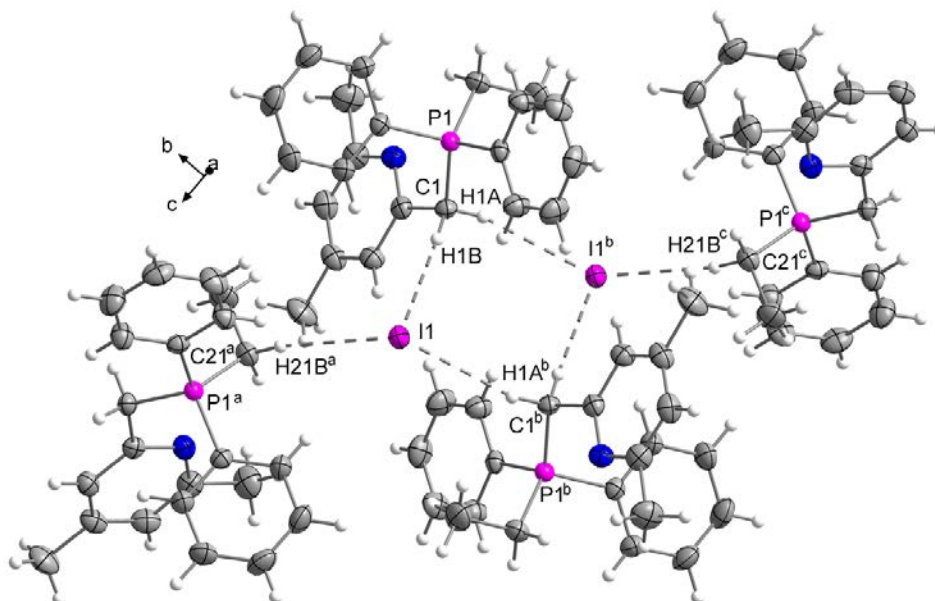


Abbildung 50 C–H...I Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **4-25**. Symmetriecodes: *a* (*x*, 0.5–*y*, 0.5+*z*), *b* (–*x*, –*y*, –*z*), *c* (–*x*, –0.5+*y*, –0.5–*z*). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

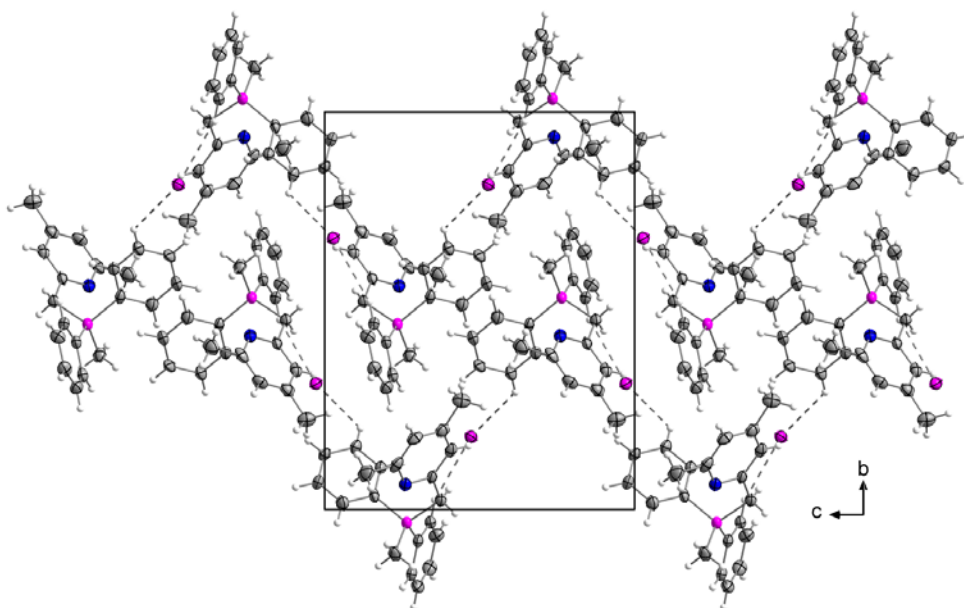


Abbildung 51 Elementarzelle der Kristallstruktur von **4-24** mit C–H...I Wasserstoffbrückenbindungen. Blick entlang der *a*-Achse. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

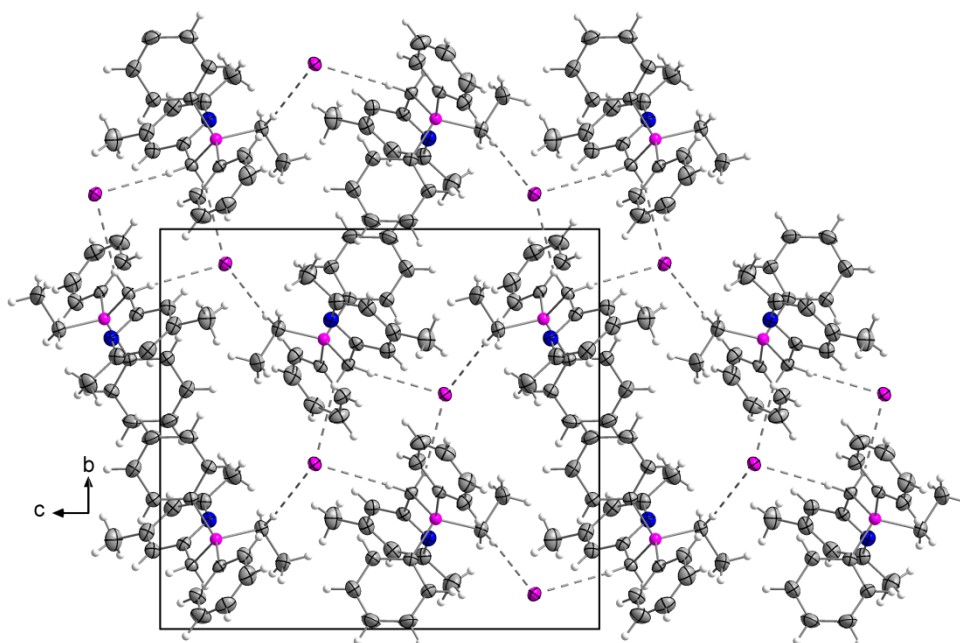


Abbildung 52 Elementarzelle der Kristallstruktur von **4-25** mit C–H...I Wasserstoffbrückenbindungen. Blick entlang der *a*-Achse. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

4.3 Zusammenfassung und Ausblick

Vier neue Bis(picolyl)phosphane **4-7** - **4-10** und ein neues Aminobis(picolyl)phosphan **4-11** konnten über die Silyl-Route synthetisiert werden. Auch die Synthese von Carbazolylbis(chinaldinyl)phosphan (**4-16**) gelang über diesen Weg. Das Knüpfen der P–C Bindung mit Hilfe der CH₂-SiMe₃ Funktion in *ortho*-Position am Pyridinring gelang mit anderen Aminodichlorphosphanen allerdings nicht. Hier wurde entweder gar keine Reaktion oder die Bildung von Pic₃P (**4-6**) als Folge einer Dismutierung des Aminodichlorphosphans beobachtet. In diesen Fällen musste das an der *ortho*-Methylgruppe lithiierte Pyridinderivat direkt mit dem Dichlorphosphan umgesetzt werden.

Die Bis(picolyl)phosphane **4-7** - **4-9** sind im Gegensatz zu Pic₃P (**4-6**) Öle. Entsprechend der geringeren Symmetrie am Phosphor sind bei allen Bis(picolyl)phosphanen die Protonen der CH₂-Gruppen diastereotop und liefern im ¹H-NMR-Spektrum den AB-Teil eines ABX-Spektrums. Für die Methoxyphenylbis(picolyl)phosphane wächst die Verschiebungsdifferenz $\delta_A - \delta_B$ mit der Position der Methoxygruppe in der Reihe *o* < *m* < *p*.

Von den neuen Phosphanen Carbazolylbis(picolyl)phosphan (**4-11**) und Diisopropylaminobis(chinaldinyl)phosphan (**4-19**) und von den beiden literaturbekannten Phosphanen Pic₃P (**4-6**) und Diphenyl(chinaldinyl)phosphan (**4-22**) wurden die Molekül- und Kristallstrukturen bestimmt. In drei der Kristallstrukturen **4-6**, **4-11** und **4-22** sind die Moleküle im Kristall durch nicht-klassische C–H...C(π) Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft. Die Kristallstruktur von **4-19** wird durch C–H...N Wasserstoffbrücken und π -stacking dominiert.

Die strukturelle Charakterisierung von Diphenyl(phosphinomethyl)-4,6-Dimethylpyridin (**4-20**) gelang, indem das Phosphan durch Alkylierung in gut kristallisierende Phosphoniumsalze

überführt wurde. Die Kristallstrukturen der Alkylierungsprodukte **4-20** × Mel (**4-24**) und **4-20** × EtI (**4-25**) sind von C–H...I Wasserstoffbrückenbindungen dominiert.

4.4 Experimenteller Teil

4.4.1 Allgemeines

Allgemeine Angaben zur experimentellen Vorgehensweise, Herkunft der verwendeten Verbindungen, analytischen Methodik, Vorgehensweise bei den Röntgenbeugungsuntersuchungen usw. sind im Kapitel 3.4.2. enthalten.

4.4.2 Kristallographische Daten

Tabelle 22 Kristallographische Daten, sowie Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturlösung für die Kristallstrukturen der Verbindungen **4-6**, **4-11** und **4-19**.

	4-6	4-11	4-19
Datensatz	ix063	ix508	jx324
Summenformel	C ₁₈ H ₁₈ N ₃ P	C ₂₄ H ₂₀ N ₃ P	C ₂₆ H ₃₀ N ₃ P
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	307.33	381.40	415.50
Kristallgröße [mm ³]	0.40 × 0.10 × 0.10	0.32 × 0.28 × 0.26	0.40 × 0.20 × 0.20
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Farbe, Habitus	farbloses Stäbchen	farbloser Block	farbloser Block
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
<i>a</i> [Å]	10.0120(8)	14.1930(3)	21.5450(6)
<i>b</i> [Å]	10.0540(7)	8.6950(8)	8.8310(2)
<i>c</i> [Å]	16.4690(12)	16.8150(8)	25.2600(6)
α [°]	90	90	90
β [°]	92.451(6)	113.052(6)	90
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1656.26(2)	1909.4(2)	4806.1(2)
<i>Z</i>	4	4	8
Strahlung [Å]	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.238	1.327	1.148
μ (MoK α) [cm ⁻¹]	0.167	0.159	0.131
<i>F</i> (000)	651	800	1776
<i>hkl</i> Bereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 26 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
gesammelte Reflexe	7956	17490	7851
unabhängige Reflexe	3009	4725	4883
beobachtete Reflexe	1923	3917	3796
<i>R</i> _{int}	0.0750	0.0297	0.0463
Parameter	219	271	291
θ -Bereich [°]	4.16 ≤ θ ≤ 25.35	4.25 ≤ θ ≤ 28.28	4.29 ≤ θ ≤ 28.99
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0505, 0.0951	0.0387, 0.0917	0.0420, 0.0992
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0995, 0.1146	0.0503, 0.0988	0.0582, 0.1084
GooF	1.029	1.035	1.026
δ_{pmax} , δ_{pmin} [e·nm ⁻³]	0.310, -0.240	0.376, -0.277	0.220, -0.266

Tabelle 23 Kristallographische Daten, sowie Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturlösung für die Kristallstrukturen der Verbindungen **4-22**, **4-24** und **4-25**.

	4-22	4-24	4-25
Datensatz	jx048	jx355	ix044
Summenformel	C ₂₂ H ₁₈ NP	C ₂₂ H ₂₅ INP	C ₂₁ H ₂₃ INP
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	327.34	461.30	447.27
Kristallgröße [mm ³]	0.31 × 0.17 × 0.05	0.39 × 0.20 × 0.09	0.18 × 0.12 × 0.04
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Farbe, Habitus	farbloses Plättchen	farbloße Platte	farbloses Plättchen
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	18.9930(10)	9.02600(2)	9.2696(11)
<i>b</i> [Å]	7.4533(4)	14.7120(2)	16.5116(10)
<i>c</i> [Å]	24.3301(11)	16.5060(3)	13.1769(8)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	101.4450(2)	102.129(7)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3444.2(3)	2148.26(7)	1971.8(3)
<i>Z</i>	8	4	4
Strahlung [Å]	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.263	1.426	1.507
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm ⁻¹]	0.161	1.569	1.707
<i>F</i> (000)	1376	928	896
<i>hkl</i> Bereich	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 12
gesammelte Reflexe	25172	35296	14134
unabhängige Reflexe	3509	5289	3590
beobachtete Reflexe	2207	4554	2357
<i>R</i> _{int}	0.0982	0.0330	0.0991
Parameter	234	243	231
θ -Bereich [°]	4.29 ≤ θ ≤ 26.37	4.13 ≤ θ ≤ 28.28	4.26 ≤ θ ≤ 25.35
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0490, 0.0940	0.0228, 0.0528	0.0492, 0.0743
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0980, 0.1129	0.0297, 0.0562	0.0959, 0.0886
GooF	1.020	1.069	0.996
$\delta\rho_{\text{max}}$, $\delta\rho_{\text{min}}$ [e·nm ⁻³]	0.327, -0.261	0.750, -0.311	0.959, -0.559

4.4.3 Synthesen

4.4.3.1 *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan (**4-9**)

p-Methoxyphenyldichlorphosphan (**3-9**) (4.18 g, 20 mmol) wurde in 40 mL trockenem THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. PicTMS (**3-17**) (2 eq, 6.61 g, 40 mmol) wurde unter Rühren zugetropft und die Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der gelbliche, ölige Rückstand in 24 mL trockenem Et₂O gelöst. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und das Lösemittel unter

vermindertem Druck vom Filtrat entfernt. Das Produkt wurde als farbloses bis gelbliches, sehr viskoses Öl mit einer Reinheit von 95 % erhalten.

Ausbeute: 5.41 g, 16.8 mmol, 84 %

EA: Berechnet für $C_{19}H_{19}N_2OP$ ($M = 322.34$ g/mol): C: 70.80 %, H: 5.94 %, N: 8.69 %. Gefunden: C: 68.84 (−1.96) %, H: 6.11 (+0.17) %, N: 8.01 (−0.68) %.

HRMS (DEI): Masse berechnet für $C_{19}H_{19}N_2OP$: 322.1235. Gemessen: 322.1236 (M^+ , 100 %).

NMR: Die 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten sind in Tabelle 10 enthalten.

4.4.3.2 *m*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan (4-8)

Die Synthese von **4-8** wurde wie in Abschnitt 4.4.3.1 für **4-9** beschrieben, aus *m*-Methoxyphenyldichlorphosphan (**3-8**) (4.18 g, 20 mmol) und PicTMS (**3-17**) (2 eq, 6.61 g, 40 mmol) durchgeführt. Das Produkt wurde als farbloses bis gelbliches, sehr viskoses Öl mit einer Reinheit von 95 % erhalten.

Ausbeute: 4.51 g, 14.0 mmol, 70 %.

EA: Berechnet für $C_{19}H_{19}N_2OP$ ($M = 322.34$ g/mol): C: 70.80 %, H: 5.94 %, N: 8.69 %. Gefunden: C: 69.21 (−1.59) %, H: 5.89 (−0.05) %, N: 8.20 (−0.49) %.

HRMS (DEI): Masse berechnet für $C_{19}H_{19}N_2OP$: 322.1235. Gemessen: 322.1242 (M^+ , 100 %).

NMR: Die 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten sind in Tabelle 10 enthalten.

4.4.3.3 *o*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan (4-7)

Die Synthese von **4-7** wurde auf analogem Weg wie in Abschnitt 4.4.3.1 beschrieben, aus *o*-Methoxyphenyldichlorphosphan (**3-8**) (4.18 g, 20 mmol) und PicTMS (**3-17**) (2 eq, 6.61 g, 40 mmol) durchgeführt. Das Produkt wurde als farbloses bis gelbliches, sehr viskoses Öl mit einer Reinheit von 95 % erhalten.

Ausbeute: 4.32 g, 13.4 mmol, 67 %.

EA: Berechnet für $C_{19}H_{19}N_2OP$ ($M = 322.34$ g/mol): C: 70.80 %, H: 5.94 %, N: 8.69 %. Gefunden: C: 67.00 (−3.00) %, H: 6.77 (+0.83) %, N: 7.68 (−1.01) %.

HRMS (DEI): Masse berechnet für $C_{19}H_{19}N_2OP$: 322.1235. Gemessen: 322.1227 (M^+ , 100 %).

NMR Die 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten sind in Tabelle 10 enthalten.

4.4.3.4 Tris(picoly)phosphan (4-6)

Die Synthese von **4-6** wurde in Anlehnung an Ref. [8b] auf analogem Weg wie in Abschnitt 4.4.3.1 beschrieben, aus PCl_3 (1.75 mL, 20 mmol) und PicTMS (**3-17**) (3 eq, 9.92 g, 60 mmol) durchgeführt. Das Produkt wurde als farbloser bis gelblicher Feststoff mit einer Reinheit von 96 % erhalten.

Ausbeute: 3.69 g, 12 mmol, 60 %.

NMR: Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten sind in Tabelle 10 enthalten.

4.4.3.5 (Trimethylsilyl)methylbis(picolyl)phosphan (4-10)

Die Synthese von **4-10** wurde wie in Abschnitt 4.4.3.1 für **4-9** beschrieben, aus (Trimethylsilyl)methyldichlorphosphan (**3-2**) (1.89 g, 10 mmol) und PicTMS (**3-17**) (2 eq, 3.31 g, 20 mmol) durchgeführt. Das Produkt wurde als farbloses bis gelbliches, sehr viskoses Öl mit einer Reinheit von 93 % erhalten.

Ausbeute: 2.03 g, 6.7 mmol, 67 %.

EA: Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{PSi}$ ($M = 302.43 \text{ g/mol}$): C: 63.54 %, H: 7.67 %, N: 9.26 %. Gefunden: C: 59.41 (−4.13) %, H: 7.61 (−0.06) %, N: 8.24 (−1.02) %.

MS (EI^+): Masse berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{PSi}$: 302.1368. Gemessen: 210.1060 ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NPSi}^+$, 100 %), 73.0942 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$, 87.6 %), 78.0763 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$, 7.8 %), 92.0885 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^+$, 5.9 %), 224.1014 ($\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NPSi}^+$, 4.4 %), 287.1046 ($\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PSi}^+$, 1.5 %).

HRMS (DEI): Da die Substanz bei der Messung zu stark fragmentiert wurde, konnte kein HRMS-Spektrum erhalten werden.

NMR: Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten sind in Tabelle 10 enthalten.

4.4.3.6 Carbazolylbis(picolyl)phosphan (4-11)

Die Synthese von **4-11** wurde wie in Abschnitt 4.4.3.1 für **4-9** beschrieben, aus Carbazolyldichlorphosphan (**3-3**) (5.36 g, 20 mmol) und PicTMS (**3-17**) (2 eq, 6.61 g, 40 mmol) durchgeführt. **4-11** wurde als farbloser bis gelblicher Feststoff mit 98 % Reinheit erhalten.

Ausbeute: 7.02 g, 18.4 mmol, 92 %.

EA: Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{P}$ ($M = 381.41 \text{ g/mol}$): C: 75.58 %, H: 5.29 %, N: 11.02 %. Gefunden: C: 75.57 (−0.01) %, H: 5.35 (+0.06) %, N: 10.88 (−0.14) %.

HRMS (DEI): Masse berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{P}$: 381.1395. Gemessen: 381.1399 (M^+ , 100 %).

NMR: Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten sind in Tabelle 13 enthalten.

4.4.3.7 *N,N*-Diisopropylaminobis(picolyl)phosphan. (4-12)

Picolin (2 eq, 0.99 mL, 10 mmol) wurde in 10 mL trockenem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. *n*-BuLi (2 eq, 6.25 mL, 1.6 M in Hexan) wurde unter Rühren zugetropft und die tiefrote Lösung nach einer Stunde Rühren auf eine Lösung von *i*-Pr₂NPCl₂ (**3-4**) (1 eq, 1.01 g, 5 mmol) bei -78°C kanüliert. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 20 mL trockenem Pentan extrahiert, der Feststoff wurde abfiltriert und das Lösemittel vom Filtrat entfernt. Das Produkt wurde als gelblich oranger Feststoff erhalten (1.01 g, 3.2 mmol, 32 %).

Die Reaktion wurde wie oben beschrieben wiederholt und die Extraktion mit 20 mL trockenem Toluol wiederholt, was zu einer Ausbeute von 23 % führte.

NMR: Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten sind in Tabelle 13 enthalten.

4.4.3.8 2-((Trimethylsilyl)methyl)quinolin (ChinTMS, 4-15)^[22]

Chinaldin (1 eq, 3.39 mL, 25 mmol) wurde in 50 mL trockenem THF gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. $n\text{-BuLi}$ (1 eq, 15.6 mL, 1.6 M in Hexan) wurde unter Rühren zugetropft und die Reaktionslösung 30 min lang gerührt. Anschließend wurde TMSCl (1.2 eq, 3.5 mL, 30 mmol) langsam zugetropft und die Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mit 25 mL trockenem Pentan extrahiert. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde abfiltriert und das Lösemittel vom Filtrat entfernt. Das Rohprodukt wurde vakuumdestilliert ($65\text{ }^\circ\text{C}$, $2.6 \cdot 10^{-2}$ mbar, $80\text{ }^\circ\text{C}$ Ölbad). ChinTMS (**4-15**) wurde als farbloses bis gelbliches, leicht bewegliches Öl erhalten (4.16 g, 19.3 mmol, 77 %).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.43 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.4$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 162.0$ (C_{Ar}), 148.2, (C_{Ar}), 135.7 (C_{Ar}), 129.2 (C_{Ar}), 128.5 (C_{Ar}), 127.5 (C_{Ar}), 125.9 (C_{Ar}), 125.0 (C_{Ar}), 121.8 (C_{Ar}), 31.6 (CH_2), -1.4 (CH_3).

^1H -NMR (270.17 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.00\text{--}7.91$ (m, 2H, H_{Ar}), 7.72-7.68 (m, 1H, H_{Ar}), 7.65-7.59 (m, 1H, H_{Ar}), 7.43-7.36 (m, 1H, H_{Ar}), 7.07 (d, 1H, $J = 8.4\text{ Hz}$, H_{Ar}), 2.54 (s, 2H, CH_2), -0.04 (s, 9H, SiCH_3).

4.4.3.9 Carbazolylbis(chinaldinyl)phosphan (4-16)

Carbazolyldichlorphosphan (**3-3**) (1 eq, 2.19 g, 8.17 mmol) wurde in 40 mL trockenem THF gelöst und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren wurde ChinTMS (**4-15**) (2 eq, 3.52 g, 16.34 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der erhaltene gelbe, viskose Rückstand in 10 mL Diethylether gelöst und die erhaltene Lösung bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht gekühlt. Das dabei ausgefallene Produkt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels nochmals mit 25 mL Diethylether versetzt. Nach wiederholtem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknung des Produkts im Hochvakuum wurde Carbazolylbis(chinaldinyl)phosphan (**4-16**) als gelb-oranger Feststoff erhalten (3.49 g, 7.25 mmol, 89 %).

EA: Berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{P}$ ($M = 481.53\text{ g/mol}$): C: 79.82 %, H: 5.02 %, N: 8.73 %. Gefunden: C: 77.76 (-2.06) %, H: 5.26 ($+0.24$) %, N: 8.27 (-0.46) %.

HRMS (DEI): Masse berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{P}$: 481.1708. Gemessen: 481.1689 (M^+ , 78.5 %).

NMR: Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten sind in Tabelle 16 enthalten.

4.4.3.10 *N,N*-Diisopropylaminobis(chinaldinyl)phosphan (4-19)

Chinaldin (2 eq, 2.71 g, 20 mmol) wurde in 25 mL trockenem THF gelöst und in einem Kältebad auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Hierauf wurde $n\text{-Buli}$ (2 eq, 12.5 mL, 1.6 M in Hexan) über ei-

nen Zeitraum von 25 Minuten zugetropft und die Reaktionslösung für weitere 60 Minuten gerührt. Diese Lösung wurde anschließend auf eine Lösung von Diisopropylaminodichlorphosphan (**3-4**) (1 eq, 2.02 g, 10 mmol) in 25 mL trockenem THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ über einen Zeitraum von 10 Minuten getropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt und gleichzeitig auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde ein hellgelber Feststoff erhalten, der in 50 mL trockenem Toluol resuspendiert wurde. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert und verworfen. Das Lösemittel wurde vom Filtrat *in vacuo* entfernt und das Produkt als hellgelber Feststoff erhalten (3.91 g, 9.42 mmol, 94 %).

EA: Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{P}$ ($M = 415.51\text{ g/mol}$): C: 75.16 %, H: 7.28 %, N: 10.11 %. Gefunden: C: 74.36 (-0.80) %, H: 7.34 ($+0.06$) %, N: 9.89 (-0.22) %.

HRMS (DEI): Masse berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{P}$: 415.2177. Gemessen: 415.2199 (M^+ , 100%).

NMR: Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten sind in Tabelle 16 enthalten.

4.4.3.11 Umsetzung von *N,N*-Dibenzylaminodichlorphosphan (**3-5**) mit PicTMS (**3-17**)

Dibenzylaminodichlorphosphan (**3-6**) (1 eq, 1.61 g, 5.4 mmol) wurde in 10 mL trockenem THF gelöst und auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. PicTMS (**3-17**) (2 eq, 1.79 g, 10.8 mmol) wurde langsam über 20 min unter Rühren zugetropft, wobei weiße Rauchentwicklung beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 20 h lang unter Rückfluss gekocht. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte, dass eine Dismutierung des Dichlorphosphans (**3-6**) stattgefunden hatte.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.99 MHz, THF): $\delta = 145.5$ (**4-13** oder $\text{Bn}_2\text{NPicPCl}$), 145.1 (**4-13** oder $\text{Bn}_2\text{NPicPCl}$), 100.8 (**3-18**), -14.3 (Pic_3P (**4-6**)).

4.4.3.12 Umsetzung von *N,N*-Diisopropylaminodichlorphosphan (**3-4**) mit PicTMS (**3-17**)

Diisopropylaminodichlorphosphan (**3-4**) (1 eq, 0.30 g, 1.48 mmol) wurde in 3 mL trockenem THF gelöst und auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. PicTMS (**3-17**) (2 eq, 0.49 g, 2.96 mmol) wurde langsam über 20 min unter Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 20 h lang unter Rückfluss erhitzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte, dass nur eine minimale Reaktion stattgefunden hatte.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.99 MHz, THF): $\delta = 170.0$ (**3-4**), 131.2 ($(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PCl}$), 40.1 ($(i\text{-Pr}_2\text{N})_3\text{P}$).

4.4.3.13 Umsetzung von *o*-Methoxyphenyldichlorphosphan (**3-7**) mit ChinTMS (**4-15**)

o-Methoxyphenyldichlorphosphan (**3-7**) (1 eq, 0.21 mg, 1 mmol) wurde in 10 mL trockenem THF gelöst und auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. ChinTMS (**4-15**) (2.1 eq, 0.45 g, 2.1 mmol) wurde unter Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung hatte sich gelb gefärbt und ein gelber Feststoff war ausgefallen. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -

NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte, das Vorliegen einer Vielzahl phosphorhaltiger Produkte.

³¹P-NMR (161.99 MHz, THF): δ = 90.8 (tt, J_{PH} = 9.1 Hz, 5.1 Hz, Monochlorphosphan), 43.9, 31.4, 31.0, 28.9, 26.9, 24.7, 11.8, -3.1, -19.3 (bs, **4-17**)).

4.4.3.14 Umsetzung von *m*-Methoxyphenyldichlorphosphan (**3-8**) mit ChinTMS (**4-15**)

m-Methoxyphenyldichlorphosphan (**3-8**) (1 eq, 0.21 mg, 1 mmol) wurde in 10 mL trockenem THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. ChinTMS (**4-15**) (2.1 eq, 0.45 g, 2.1 mmol) wurde unter Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung hatte sich gelb gefärbt und ein gelber Feststoff war ausgefallen. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte, das Vorliegen einer Vielzahl phosphorhaltiger Produkte.

³¹P{¹H}-NMR (161.99 MHz, THF): δ = 87.7 (bs, Monochlorphosphan), 47.9, 32.0, 29.8, 29.7, 27.3, 16.1, 0.4, -1.1, -1.5, -13.1 (bs, **4-18**).

4.4.3.15 2-((Diphenylphosphino)methyl)-4,6-dimethylpyridin (**4-20**)

2,4,6-Trimethylpyridin (1 eq, 4.0 mL, 30 mmol) wurde in 40 mL trockenem THF gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren *n*-BuLi (1 eq, 21.5 mL, 1.4 M in Hexan) zugetropft. Nach 40 min Rühren, wurde die Reaktionslösung auf eine Lösung von Ph₂PCI (**4-21**) (1 eq, 3.85 mL, 30 mmol) in 20 mL trockenem THF bei -78 °C getropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 4 h gerührt. Das Lösemittel wurde im Hochvakuum entfernt und der ölige, braune Rückstand mit 40 mL trockenem Pentan extrahiert. Der Feststoff wurde abfiltriert und der Extraktionsschritt dreimal wiederholt. Nach Entfernen des Lösemittels vom Filtrat *in vacuo* wurde 2-((Diphenylphosphino)methyl)-4,6-dimethylpyridin (**4-20**) als hellgelber, luftempfindlicher Feststoff erhalten (7.88 g, 25.8 mmol, 86 %).

EA: Berechnet für C₂₀H₂₀NP (M = 305.35 g/mol): C: 78.67 %, H: 6.60 %, N: 4.59 %. Gefunden: C: 77.47 (-1.20) %, H: 6.78 (+0.18) %, N: 4.85 (+0.26) %.

NMR: Die ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Daten sind in Tabelle 18 enthalten.

4.4.3.16 Alkylierung von **4-20** mit Methyljodid

4-20 (1 eq, 610.8 mg, 2.0 mmol) wurde in 5 mL trockenem THF gelöst und MeI (1.1 eq, 0.12 mL, 2.2 mmol) bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt. Einkristalle, die für Röntgenbeugung geeignet waren, konnten durch langsames Abdampfen einer C₆D₆-Lösung des Methylphosphoniumsalzes **4-24** gewonnen werden.

³¹P{¹H}-NMR (161.99 MHz, C₆D₆): δ = 27.4.

4.4.3.17 Alkylierung von **4-20** mit Ethyliodid

4-20 (1 eq, 610.8 mg, 2.0 mmol) wurde in 5 mL trockenem THF gelöst und EtI (1.1 eq, 0.18 mL, 2.2 mmol) bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt. Einkristalle, die für Röntgenbeugung geeignet waren, konnten durch langsames Abdampfen einer C₆D₆-Lösung des Ethylphosphoniumsalzes (**4-25**) gewonnen werden.

³¹P{¹H}-NMR (161.99 MHz, C₆D₆): δ = 29.6.

4.4.3.18 2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin (**4-23**)

2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin (**4-23**) wurde wie in Abschnitt 4.4.3.15 für **4-20** beschrieben und in Anlehnung an Ref. [23] aus Ethylpyridin (1 eq, 2.3 mL, 20 mmol), *n*-BuLi (1 eq, 12.4 mL, 1.6 M in Hexan) und Ph₂PCI (**4-21**) (1 eq, 3.7 mL, 20 mmol) hergestellt. **4-23** wurde als leicht gelblicher Feststoff isoliert.

³¹P{¹H}-NMR (161.99 MHz, CDCl₃): δ = 2.6.

4.4.3.19 2-((Diphenylphosphino)methyl)chinolin (**4-22**)

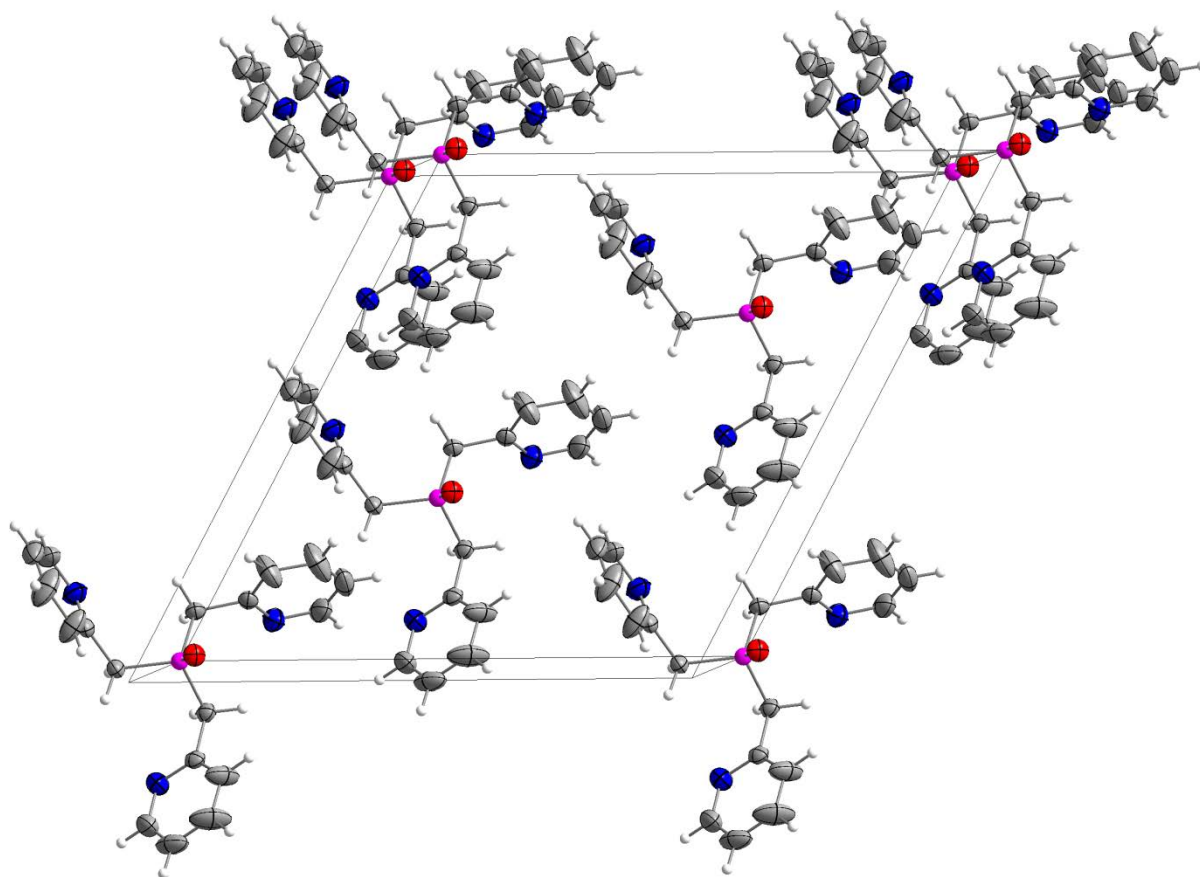
2-((Diphenylphosphino)methyl)chinolin (**4-22**) wurde wie in Ref. [15c] beschrieben, aus Chinaldin (2.02 mL, 15 mmol), *n*-BuLi (1 eq, 9.26 mL, 1.6 M in Hexan) und Ph₂PCI (**4-21**) (1 eq, 2.78 mL, 15 mmol) hergestellt. **4-22** wurde als leicht gelblicher Feststoff isoliert.

³¹P{¹H}-NMR (161.99 MHz, CDCl₃): δ = -10.4.

4.5 Literatur

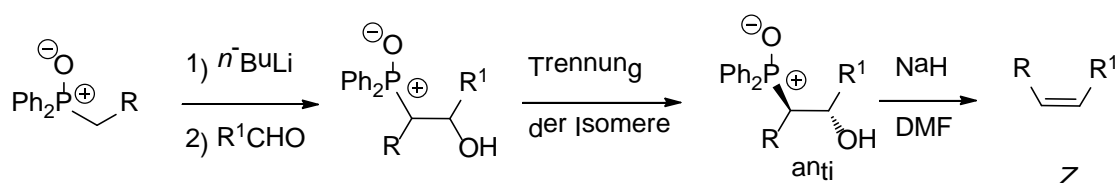
- [1] K. Junge, B. Wendt, F.A. Westerhaus, A. Spannenberg, H. Jiao, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9011–9018.
- [2] H. Jaafar, H. Li, C. Darcel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3546–3550.
- [3] T. Miura, I. Held, S. Saito, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 2674–2678.
- [4] a) M. Bluhm, C. Folli, M. Döring, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 177–181. b) A. Kermagoret, F. Tomicki, P. Braunstein, *Dalton Trans* **2008**, 2945–2955. c) F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 784–793. d) H.-F. Lang, P.E. Fanwick, R.A. Walton, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *328*, 232–236.
- [5] a) A. Jansen, S. Pitter, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 783–794. b) T. Tsuda, S. Morikawa, T. Saegusa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, *1*, 9–10.
- [6] a) H. Yang, N. Lugan, R. Mathieu, *Organometallics* **1997**, *16*, 2089–2095. b) M.J. Green, K.J. Cavell, P.G. Edwards, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **2000**, 853–858. c) H. Danjo, M. Higuchi, M. Yada, T. Imamoto, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 603–606.
- [7] E. Lindner, H. Rauleder, W. Hiller, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1983**, *38*, 417–425.
- [8] a) B. Chiswell, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 2533–2534. b) C. J. Whiteoak, J. D. Nobbs, E. Kiryushchenkov, S. Pagano, A.J.P. White, G.J.P. Britovsek, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7000–7009.
- [9] E. Lindner, H. Rauleder, P. Wegner *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1984**, *39*, 1224–1229.
- [10] S. Liu, R. Pattacini, P. Braunstein, *Organometallics* **2011**, *30*, 3549–3558.
- [11] F. Hung-Low, A. Renz, K. K. Klausmeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *20*, 2994–3002.
- [12] I. Objartel, N. A. Pott, M. John, D. Stalke, *Organometallics* **2010**, *29*, 5670–5675.
- [13] a) S. Liu, R. Peloso, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2563–2572. b) S. Liu, R. Peloso, R. Pattacini, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7881–7883.
- [14] a) F. Hung-Low, K.K. Klausmeyer, J.B. Gary, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 426–436. b) P.G. Edwards, I.A. Fallis, B.S. Yong, *Brit. UK Pat. Appl.* **2003**, GB 2378182 A 20030205.
- [15] a) W.-P. Leung, Y.-C. Chan, T.C.W. Mak, *Organometallics* **2013**, *32*, 2584–2592. b) M. Jiménez-Tenorio, M. C. Puerta, P. Valerga, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6035–6057. c) E. Mothes, S. Sentets, M.A. Luquin, R. Mathieu, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **2008**, *27*, 1193–1206.
- [16] S.M. Mansell, M. Green, R.J. Kilby, M. Murray, C.A. Russell, *C. R. Chimie* **2010**, *13*, 1073–1081.
- [17] H. Friebolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, **1991**.
- [18] W. Levason, D. Pugh, G. Reid, *Acta Cryst.* **2013**, *C69*, 560–564.
- [19] A.F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter & Co. Berlin, **1995**, Anhang IV.
- [20] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1987**, S1–S19.
- [21] S. Scheiner, *Noncovalent Forces - Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*, Springer-Verlag, **2015**.
- [22] a) I.P. Andrews, N.J. Lewis, A. McKillop, A.S. Wells, *Heterocycles* **1996**, *43*, 1151–1158. b) A. Frej, C. Goeschen, C. Näther, U. Lüning, R. Herges, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 1093–1098.
- [23] F. Speiser, L. Saussine, P. Braunstein, *Organometallics* **2004**, *23*, 2625–2632.

5 Bis(picolyl)- und Bis(chinaldinyl)- phosphanoxide



5.1 Einleitung

Phosphanoxide sind altbekannte Verbindungen in der Literatur.^[1] Allerdings treten sie meist nur in Form von unerwünschten Nebenprodukten bei anderen Reaktionen wie der Wittig-^[2], oder Appel-Reaktion^[3] auf, bei denen z.B. Ph_3PO in stöchiometrischen Mengen entsteht. Auch wenn sie als Nebenprodukte unerwünscht sind, erweisen sich Phosphanoxide doch als essenziell für einige Reaktionen. In der Horner-Wittig-Reaktion zum Beispiel sind R_2PO -Substituenten wichtige Ausgangs- bzw. Zwischenstufen auf dem Weg zur stereoselektiven Synthese von (*Z*)-Alkenen (Schema 28).^[4]



Schema 28 Stereoselektive Horner-Wittig-Reaktion mit Phosphanoxiden^[4].

Mittlerweile steigt aber das Interesse an der Chemie der Phosphanoxide als Reagentien an sich, vor allem im Falle zusätzlicher Funktionalitäten in den organischen Resten. Funktionalisierte Phosphanoxide wie Tris(4-carboxyphenyl)phosphanoxid dienen als verbrückende Liganden in Metal-Organic-Frameworks (MOFs), die interessante Materialeigenschaften aufweisen.^[5] Auch sind nicht nur Phosphan-Komplexe katalytisch aktiv. Bisphosphanoxid **5-1** aus Abbildung 53 zum Beispiel katalysiert als Scandium-Komplex die enantioselektive 6-endo-Cyclisierung von **5-2** in **5-3** mit hohen Ausbeuten (93 %) und Enantiomerenreinheiten (96 % ee). Das zugehörige Phosphan (Trost-Ligand) wurde für die gleiche Reaktion getestet, die Ausbeuten an erwünschtem Produkt waren aber nicht akzeptabel und der Enantiomeren-Überschuss geringer als bei der Phosphanoxid katalysierten Reaktion.^[6]

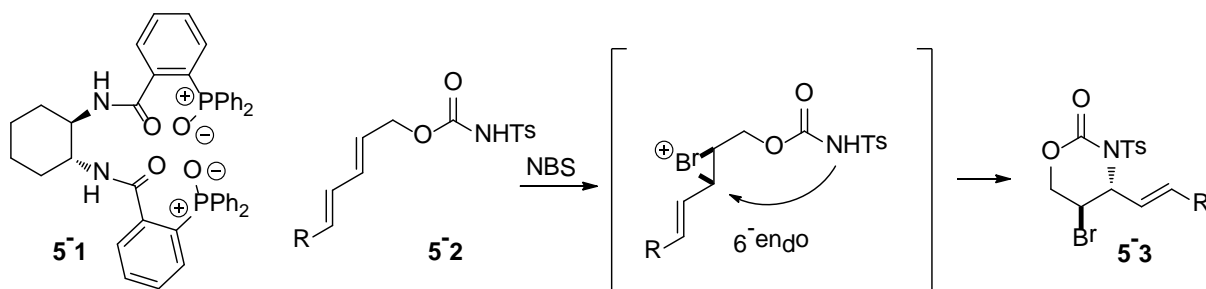


Abbildung 53 Als $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ -Komplex katalytisch aktives Phosphanoxid **5-1**^[6] und Beispiel einer $\text{Sc}(\mathbf{5-1})$ -Komplex katalysierten Reaktion.

Untersuchungen von chinesischen Wissenschaftlern zeigen, dass Mangan(II)-Komplexe des Bisphosphanoxids (**5-4**) aus Abbildung 54 phosphoreszieren, wenn sie mit UV-Licht angeregt werden. Quantenausbeuten von bis zu 70 % können dabei gemessen werden.^[7]

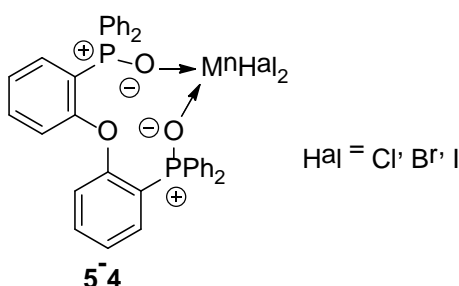


Abbildung 54 Photolumineszierende Mangan-Komplexe^[7].

Untersuchungen zur Synthese einiger Phosphanoxide zeigen, dass die effektivste Darstellung durch Oxidation der Phosphane mit Wasserstoffperoxid funktioniert. Dabei entstehen erst Phosphanoxid-H₂O₂-Addukte, in denen das H₂O₂ durch Wasserstoffbrückenbindungen an den Sauerstoff im Phosphanoxid koordiniert. Diese Addukte sind auch strukturell charakterisiert worden.^[8] Um das freie Phosphanoxid zu erhalten sind dann weitere Reinigungsschritte, wie die Trocknung einer Lösung des Produkts in einem organischen Lösemittel, notwendig.^[8]

Aufgrund dieser neuen Erkenntnisse ist es naheliegend, aus den in Kapitel 4 beschriebenen Phosphanen die entsprechenden Oxide herzustellen, um deren Komplexchemie und evtl. auch die Eigenschaften der Komplexe zu untersuchen.

5.2 Synthese und Diskussion

5.2.1 Synthese

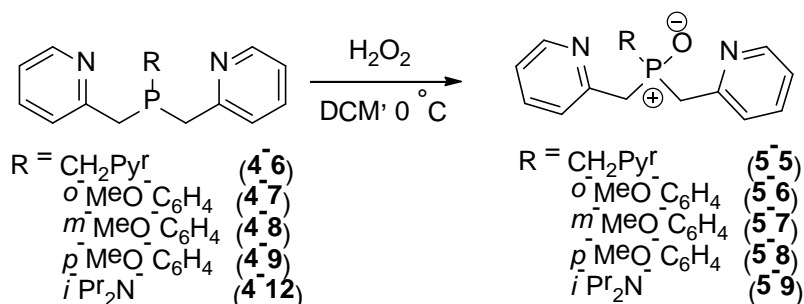
Die neuen Phosphanoxide Tris(picoly)phosphanoxid (**5-5**), *ortho*- (**5-6**), *meta*- (**5-7**) und *para*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphanoxid (**5-8**), Diisopropylaminobis(picoly)phosphanoxid (**5-9**), Carbazolylbis(chinaldiny)phosphanoxid (**5-10**) und Diisopropylaminobis(chinaldiny)phosphanoxid (**5-11**) wurden in Anlehnung an die Arbeiten von Hilliard *et al.*^[8] aus den entsprechenden Phosphanen **4-6** - **4-9**, **4-12**, **4-16** und **4-19** (Kapitel 4.2.1, 4.2.2 und 4.2.3) und H₂O₂ hergestellt (Schema 29 und Schema 30). Da sich das in der Literatur vorgeschlagene Lösemittel Toluol als nicht geeignet für die Oxidation der hier vorgestellten Phosphane herausstellte, wurde DCM verwendet.

Die Bis(picoly)phosphanoxide **5-6** - **5-9** wurden als farblose sehr viskose Öle erhalten, die hygroskopisch sind. Am Beispiel von **5-8** wurde untersucht, ob die hier erhaltenen Phosphanoxide auch, wie in der Literatur^[8] beschrieben, als H₂O₂-Addukte vorliegen. Hinweise darauf sind eine verbeiterte P=O Schwingungsbande im IR-Spektrum und verbreiterte Signale der CH₂-Gruppen im ¹H-NMR-Spektrum. Nach Trocknung des Öls von **5-8** mit 4 Å Molsieb in Toluol^[8], wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Die veränderten NMR-Daten werden im nachfolgenden Abschnitt diskutiert.

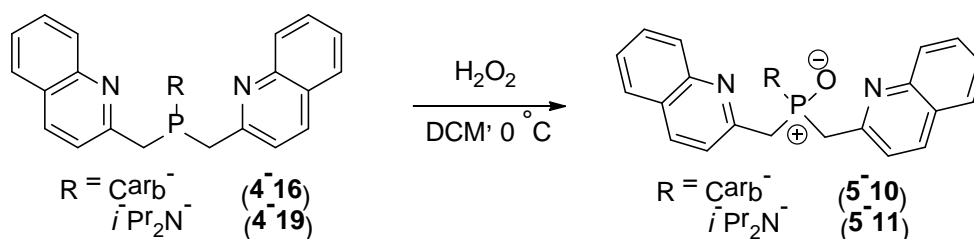
Pic₃PO (**5-5**) und die beiden Bis(chinaldiny)phosphanoxide **5-10** und **5-11** sind farblose Feststoffe. Von **5-5** konnten drei verschiedene Kristallstrukturen erhalten werden, die in Abschnitt 5.2.3 diskutiert werden. Von **5-11** konnten auch für die Strukturbestimmung durch Röntgen-

beugung an Einkristallen geeignete Kristalle erhalten werden. Die Kristallstruktur von **5-11** wird in Abschnitt 5.2.4 diskutiert.

Alle Phosphanoxide sind gut löslich in polaren Lösemitteln wie DCM und Toluol.



Schema 29 Synthese der Bis(picolyl)phosphanoxide **5-5** - **5-9**.



Schema 30 Synthese der Bis(chinaldinyl)phosphanoxide **5-10** und **5-11**.

5.2.2 NMR-Daten der Phosphanoxide

In Tabelle 24 und Tabelle 25 sind die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Daten der Phosphanoxide **5-5** - **5-9** und **5-10** zusammengefasst. Die Nummerierung der Atome ist Abbildung 55 zu entnehmen.

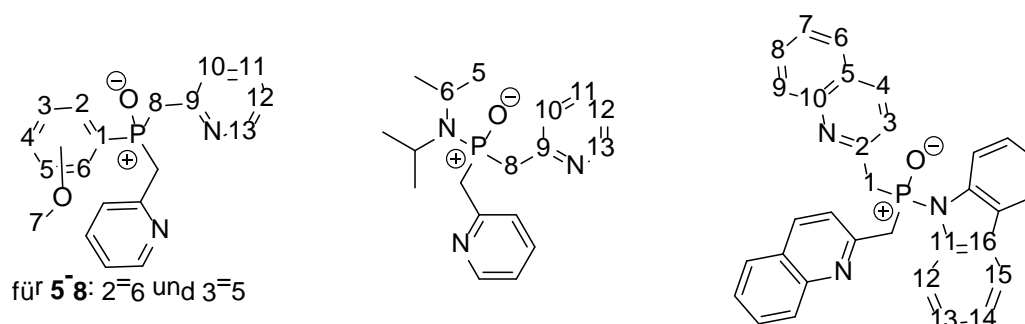


Abbildung 55 Nummerierung der Atome der Bis(picolyl)phosphanoxide **5-5** - **5-9** und von Carbazolyl-bis(chinaldinyl)phosphanoxid (**5-10**) für die Zuordnung der in Tabelle 24 und Tabelle 25 zusammengefassten NMR-Daten.

Tabelle 24 ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Daten der Phosphanoxide **5-5** - **5-9** gemessen in CDCl_3 . Die Kopplungskonstanten J sind in Hz und die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben.

	5-5	5-6	5-7	5-8	5-9		5-5	5-6	5-7	5-8	5-9
δ_{C}						δ_{P}	42.5	36.1	35.1	36.2	42.1
C1	-	118.1	132.2	121.2	-	$^2J_{\text{PH}}$	14.7 ^[a]	13.3 ^[b]	14.3 ^[a]	12.7 ^[a]	15.6 ^[a]
$^1J_{\text{PC}}$		96.3	96.3	104.1		δ_{H}					
C2	-	159.5	123.0	132.8	-	H2	-	-	7.13, m	7.48, d	-
$^2J_{\text{PC}}$		5.2	9.4	10.6		$^3J_{\text{H}_2\text{H}_3}$				8.7	
C3	-	121.2	159.5	114.0	-	H3	-	6.90, dd	-	6.80, dd	-
$^3J_{\text{PC}}$		2.7	14.5	13.0		$^3J_{\text{H}_3\text{H}_4}$		7.4			
C4	-	134.5	118.9	162.5	-	$^4J_{\text{PH}_3/\text{H}_{13}}$				2.8	0.9
$^4J_{\text{PC}}$		2.2	2.8	3.0		H4	-	7.47, $^3J_{\text{H}_4\text{H}_5}$ 7.4	6.94, m	-	-
C5	-	110.4	129.7	114.0	22.9	H5	-	6.99, ddt	7.23, m	-	1.02, d
$^3J_{\text{PC}}$		7.1	14.1	13.0	1.4	$^3J_{\text{H}_5\text{H}_6}$		7.5			6,7
C6	-	135.1	115.2	132.8	46.1	H6	-	7.73, dddd	7.14, m	-	3.51-3.22
$^2J_{\text{PC}}$		4.7	10.1	10.6	4.8	H7	-	3.95	3.72	3.73	
C7	-	55.79	55.5	55.3	-	H8	3.43		3.77, d	3.70	
C8	37.3	39.8	40.2	40.3	41.2	$\nu_{\text{H}_8\text{A}}$		3.74			
$^1J_{\text{PC}}$	59.7	62.7	61.6	61.8	75.2	$\nu_{\text{H}_8\text{B}}$		3.86			
C9	153.3	152.9	159.5	152.4	153.7	$^2J_{\text{H}_8\text{AH}_8\text{B}}$		14.4			
$^2J_{\text{PC}}$	7.7	8.4	14.5	7.6	7.1	$^2J_{\text{PH}_8\text{A}}$		14.3			
C10	125.4	125.1	125.3	125.3	125.5	$^2J_{\text{PH}_8\text{B}}$		14.8			
$^3J_{\text{PC}}$	4.6	4.1	4.1	4.1	3.6	H10	7.41, m	7.23, m	7.31, m	7.26, m	7.60, td
C11	136.9	136.9	137.3	137.2	136.5	$^3J_{\text{H}_{10}\text{H}_{11}}$	7.8				7.7
$^4J_{\text{PC}}$	2.2	2.4	2.2	2.3	2.3	$^4J_{\text{H}_{10}\text{H}_{12}}$					1.5
C12	125.4	122.0	122.1	122.1	121.8	H11	7.61, dt	7.52, m	7.57, m	7.51, m	7.54, m
$^5J_{\text{PC}}$	4.6	2.7	2.6	2.6	2.5	$^3J_{\text{H}_{11}\text{H}_{12}}$	7.8				7.5
C13	149.6	149.1	148.8	148.8	148.7	$^4J_{\text{H}_{11}\text{H}_{13}}$	0.6				1.7
$^4J_{\text{PC}}$	2.3	2.2	1.9	2.0	1.8	$^5J_{\text{PH}_{11}}$	1.8				
						H12	7.16, m	7.08, m	7.13, m	7.08, m	7.12, ddt
						$^3J_{\text{H}_{12}\text{H}_{13}}$					5.0
						H13	8.54, m	8.42, m	8.44, m	8.40, m	8.48, ddd

[a] septett, [b] sextett.

Das Aussehen der NMR-Signale der CH_2 -Gruppen ist in den ^1H -NMR-Spektren der Phosphanoxide nicht so einheitlich wie es in den ^1H -NMR-Spektren der zugehörigen Phosphane gefunden wird (Kapitel 4.2.1.1 und 4.2.3.1). Obwohl die CH_2 -Protonen in allen Phosphanoxiden ausser in **5-5**, diastereotop sind und ein ABX-Spinsystem mit dem Phosphor bilden, zeigen die Signale der CH_2 -Gruppen der *m*- und *p*-Methoxyphenyl-Derivate **5-7** und **5-8** verbreiterte Dubletts, wie in Abbildung 56 beispielhaft für **5-8** gezeigt.

Die Signale der CH₂-Gruppen in den ¹H-NMR-Spektren von *o*-Methoxyphenylbis(picolyl)-phosphanoxid (**5-6**) und Carbazolylbis(chinaldinyl)phosphanoxid (**5-10**) hingegen, zeigen den AB-Teil eines ABX-Spektrums (Abbildung 57). Die ²J_{AB}-, ²J_{AX}- und ²J_{BX}-Kopplungskonstanten im ¹H-NMR-Spektrum von **5-6** sind annähernd gleich groß und auch die ²J_{AB}-, ²J_{BX}-Kopplungen aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **5-10** liegen in diesem Bereich (14.2 - 14.8 Hz). Nur die ²J_{AX}-Kopplung ist etwas größer (17.5 Hz). Bemerkenswert groß sind auch die ¹J_{PC}-Kopplungskonstanten der *ipso*-Kohlenstoffe der Methoxyphenylringe. Sie liegen bei 96.3 Hz (**5-6**, **5-7**) und 104.1 Hz (**5-8**). Im Gegensatz dazu sind die ¹J_{PC}-Kopplungskonstanten der Methylenkohlenstoffatome deutlich kleiner (59.7 - 75.2 Hz).

Tabelle 25 ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Daten von Carbazolylbis(chinaldinyl)phosphanoxid (**5-10**) gemessen in CDCl₃. Kopplungskonstanten *J* sind in Hz und die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben.

δ_P	40.9			δ_H		
² J _{PC}	15.5			H1		
δ_C				V _{H1A}	4.20	H8 7.58,
C1	42.1	C8	129.6	V _{H1B}	4.36	ddd
¹ J _{PC}	74.5	⁶ J _{PC}	0.9	² J _{H1AH1B}	14.5	³ J _{H8H9} 8.6
C2	152.2	C9	129.0	² J _{PH1A}	17.5	H9 7.79,d
² J _{PC}	7.4	⁵ J _{PC}	0.8	² J _{PH1B}	14.2	H12 7.98,ddt
C3	122.6	C10	147.9	H3	7.35, dd	³ J _{H12H13} 7.7
³ J _{PC}	3.3	⁴ J _{PC}	2.1	³ J _{H3H4}	8.4	⁴ J _{H12H14} 1.3
C4	136.6	C11	141.1	⁴ J _{PH3}	1.4	⁵ J _{H12H15} 0.7
⁴ J _{PC}	1.9	² J _{PC}	3.5	H4	7.86, d	H13 7.39,
C5	127.0	C12	120.0	H6	7.63, dd	ddd
⁵ J _{PC}	2.0	C13	126.7	³ J _{H6H7}	8.0	³ J _{H13H14} 7.1
C6	127.5	C14	122.1	⁴ J _{H6H8}	1.5	⁴ J _{H13H15} 1.2
⁶ J _{PC}	1.4	C15	114.7	H7	7.43, ddt	H14 7.29, dt
C7	126.4	C16	126.5	³ J _{H7H8}	6.8	³ J _{H14H15} 8.5
⁷ J _{PC}	1.3	³ J _{PC}	5.6	⁴ J _{H7H9}	0.9	H15 8.23, dt

Aus den in Abbildung 56 gezeigten Ausschnitten aus den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von **5-8** ist eindeutig ersichtlich, dass der zusätzliche Trocknungsschritt zur Entfernung eines Moleküls H₂O₂ pro Molekül Phosphanoxid geführt hat. Die ¹H-NMR-Verschiebung der CH₂-Gruppen änderte sich von 3.71 ppm (vorher) auf 3.86 ppm (nachher) (Abbildung 56 oben) und ist nicht mehr mit dem Signal der Methylgruppe überlagert. Allerdings ist das Signal immer noch ein verbreitertes Dublett. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum des (**5-8**)-H₂O₂-Addukts ist neben dem Signal der CH₂-Gruppen des (**5-8**)-H₂O₂-Addukts auch das Signal der CH₂-Gruppen des freien Phosphanoxids erkennbar, wenn auch mit viel geringerer Intensität. Nach Trocknung ist nur noch eine Signalgruppe, die des freien Phosphanoxids (**5-8**), erkennbar (Abbildung 56 unten).

Phosphanoxide

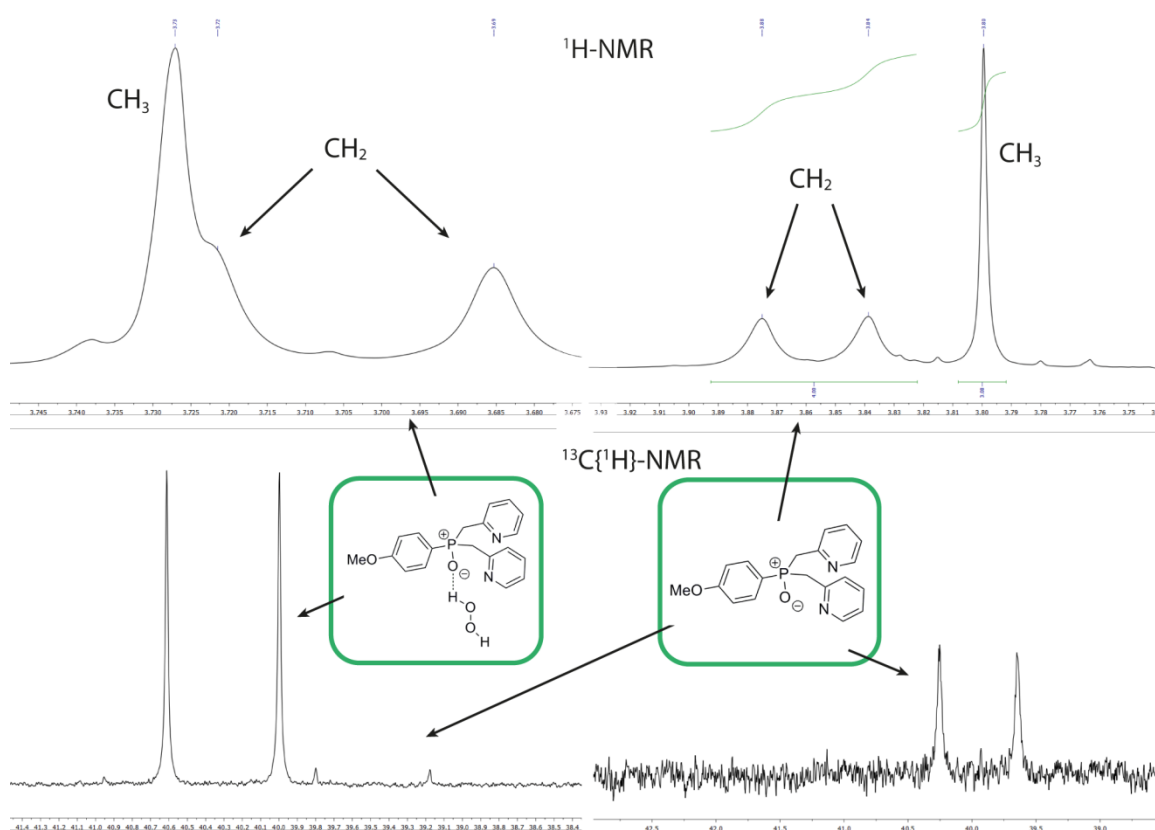


Abbildung 56 Ausschnitte aus den Aliphatenbereichen der ^1H - (oben) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - (unten) NMR-Spektren von **5-8** vor (links) und nach (rechts) dem Trocken mit Molsieb.

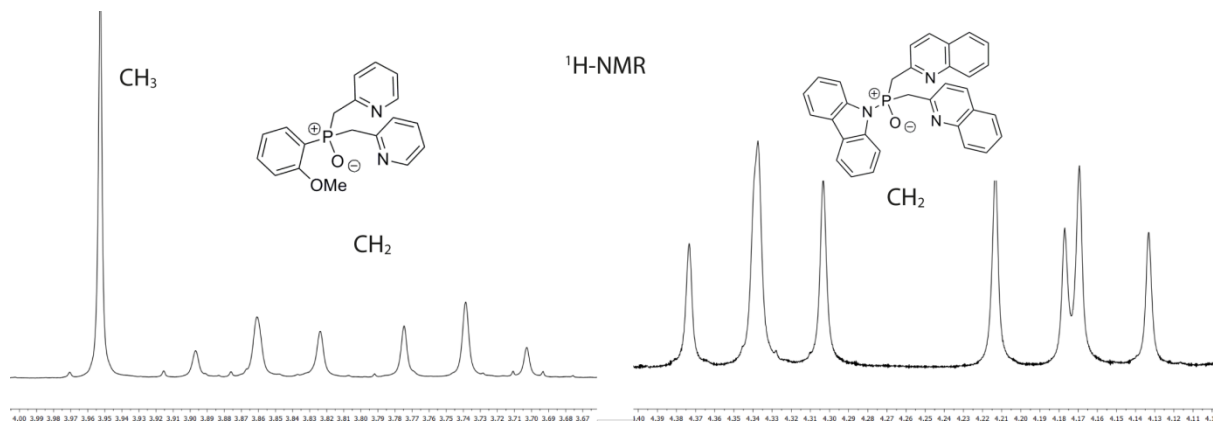


Abbildung 57 AB-Teile der ABX-Spektren von **5-6** und **5-10**.

5.2.3 Molekül- und Kristallstrukturen von Pic₃PO (5-5)

Einkristalle, die für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen geeignet waren, konnten durch langsames Abdampfen einer Lösung von Tris(picolyl)phosphanoxid (**5-5**) in CHCl₃ synthetisiert werden.

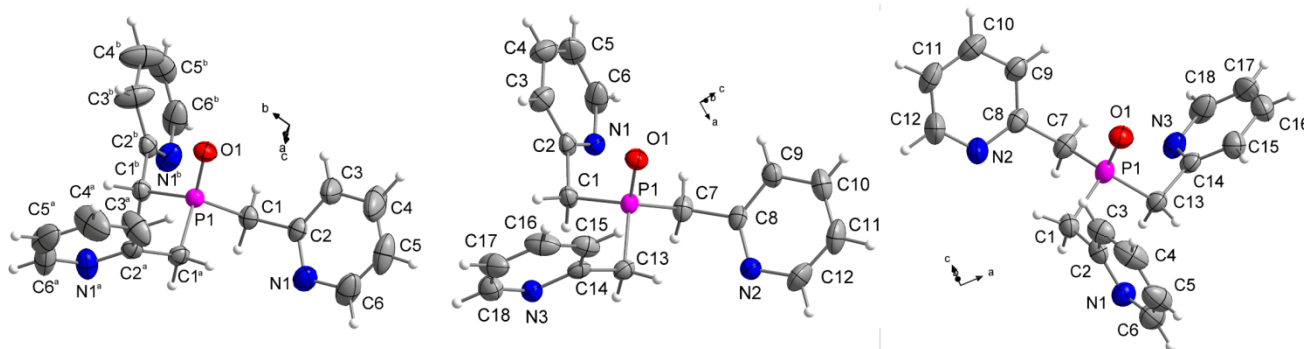


Abbildung 58 Molekülstruktur von **5-5** in *R3* (links: Struktur *R3*) und asymmetrische Einheit von **5-5** in *P2₁/n* (Mitte: Struktur 1 = *S1*, rechts: Struktur 2 = *S2*). Symmetriecodes: a (1-x, -1+x-y, z), b (2-x+y, 1-x, z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

So wurden drei verschiedene Kristallstrukturen von Pic₃PO (**5-5**) erhalten. **5-5** kristallisiert in zwei unterschiedlichen Raumgruppen, der trigonalen Raumgruppe *R3* und zweimal in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n*.

Tabelle 26 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in den Kristallstrukturen von **5-5**.

	<i>R3</i>	<i>P2₁/n S1</i>	<i>P2₁/n S2</i>
P1–O1	1.481(2)	1.481(1)	1.412(2)
P1–C1	1.811(1)	1.818(1)	1.827(1)
P1–C7		1.811(1)	1.821(1)
P1–C13		1.818(1)	1.832(1)
O1–P1–C1	114.3(1)	113.2(1)	113.9(2)
O1–P1–C7		116.6(2)	117.3(2)
O1–P1–C13		113.1(2)	114.0(2)
C1–P1–C1/C13	104.2(1)	104.6(2)	103.0(2)
C1–P1–C7		104.1(1)	104.4(1)
C7–P1–C13		106.3(2)	102.5(2)
Σ Summe um P	312.6	315.0	309.9

Abbildung 58 links zeigt die Molekülstruktur von **5-5** in der Kristallstruktur mit der Raumgruppe *R3* (künftig der Einfachheit halber *R3* genannt). Die asymmetrische Einheit von *R3* besteht aus dem P–O Fragment auf der dreizähligen Achse und einem der drei –CH₂Pyridyl-Substituenten. Abbildung 58 Mitte und rechts zeigt die asymmetrischen Einheiten der monoklinen Strukturen (Mitte: *S1*, rechts: *S2*). In *R3* und *S1* sind die Pyridyl-Substituenten im Uhrzeigersinn um das P–O Fragment gedreht, in *S2* sind sie gegen den Uhrzeigersinn gedreht. Die Sauerstoffatome in *S2* sind nur 73 % besetzt.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der drei Molekülstrukturen sind in Tabelle 26 zusammengefasst. In allen drei Molekülstrukturen sind die O1–P1–C Winkel um den Phosphor deutlich größer (113° - 117°) als der Tetraederwinkel von 109° . Im Gegenzug sind die C–P–C Winkel etwas kleiner (102° - 106°). Ähnliche Werte werden für die entsprechenden Winkel in der Molekülstruktur von $\text{Bn}_3\text{P=O}^{[9]}$ gefunden, welches ebenfalls in *R3* kristallisiert. Die C–P–C Winkelsummen in den Molekülstrukturen von R3, S1 und S2 unterscheiden sich deutlich (309.3° (S2) - 315.0° (S1)), bewegen sich aber in der gleichen Größenordnung wie die vergleichbare Winkelsumme in $\text{Bn}_3\text{P=O}$ (311.4°).

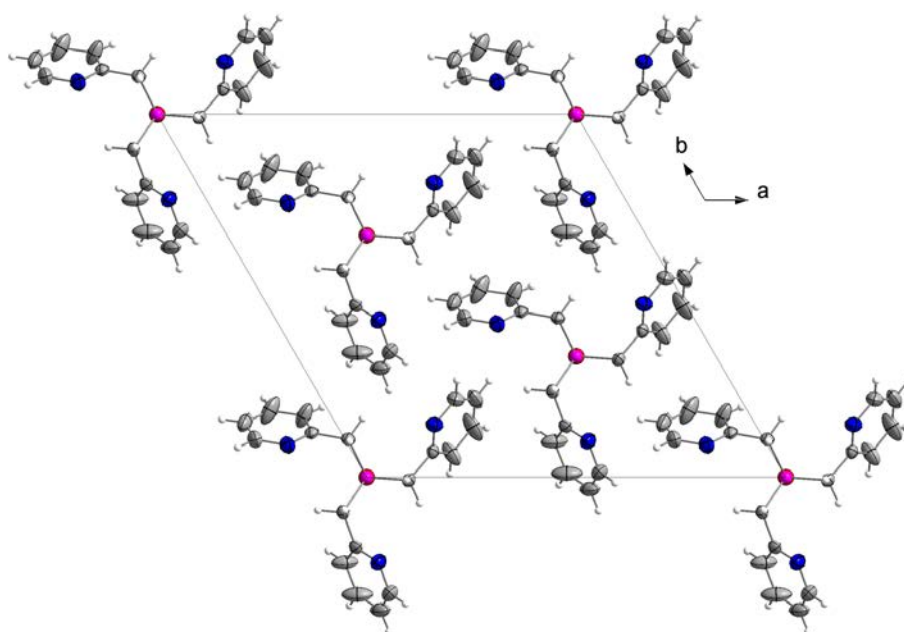


Abbildung 59 Elementarzelle der R3 Kristallstruktur von **5-5**. Gezeigt ist der Blick entlang der *c*-Achse. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die P–O Bindungen in R3 und S1 sind identisch ($1.481(2) \text{ \AA}$) und deutlich länger als die P–O Bindung in S2 ($1.412(2) \text{ \AA}$). Alle drei hier gefundenen P–O Abstände sind kürzer als der vergleichbare Abstand aus der Kristallstruktur von $\text{Bn}_3\text{P=O}$ ($1.488(4) \text{ \AA}$)^[9].

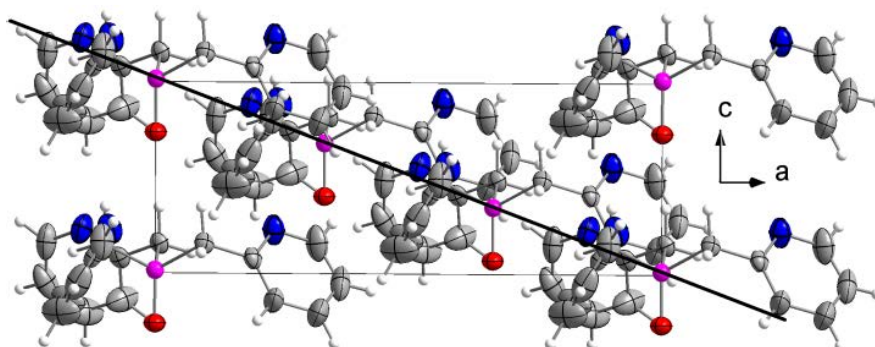


Abbildung 60 Elementarzelle der R3 Kristallstruktur von **5-5**. Gezeigt ist der Blick entlang der *b*-Achse. Die Raumdiagonale ist in schwarz hervorgehoben. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die P–C Abstände in R3 und S1 unterscheiden sich in zwei von drei Fällen erst in der dritten Nachkommastelle und sind alle kürzer als die P–C Bindungen die in S2 gefunden werden (Tabelle 26). Alle hier gefundenen P–C Abstände, außer die P1–C13 Bindung in S2 (1.832(1) Å), sind kürzer als die entsprechenden Werte der Kristallstruktur von $\text{Bn}_3\text{P}=\text{O}$ (1.823(3) Å)^[9].

Tabelle 27 Abstände [Å] und Winkel [°] der nicht-klassischen Wasserstoffbrücken in den zwei monoklinen Kristallstrukturen von **5-5**.

	$\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}_g$	$\text{H}\cdots\text{C}_g$	$\text{C}\cdots\text{C}_g$	$\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}_g$	γ
5-5, <u>S1</u>	$\text{C10}-\text{H10}\cdots\text{C}_g(1)^a$	2.76(1)	3.601(5)	158.0(2)	11.7
5-5, <u>S2</u>	$\text{C12}-\text{H12}\cdots\text{C}_g(3)^a$	2.70(1)	3.585(5)	156.0(2)	9.3
4-6, Pic_3P	$\text{C10}-\text{H10}\cdots\text{C}_g(1)^b$	2.61(2)	3.474(3)	150(4)	3.3

Symmetriecodes: S1: a (0.5+x, 0.5-y, 0.5+z), S2: a (-0.5+x, 0.5-y, 0.5+z), Pic_3P (**4-6**): b (0.5+x, 0.5-y, -0.5+z). C_g ist der Mittelpunkt (Center of gravity) der aromatischen Ringe, $d(\text{H}\cdots\text{C}_g) < 3.0$ Å, $\gamma < 30.0^\circ$. $\text{C}_g(1)$ enthält N1, $\text{C}_g(2)$ enthält N2, $\text{C}_g(3)$ enthält N3. γ ist der Winkel zwischen dem C_g-H Vektor und der Ringnormalen.

Die Packung der Moleküle ist in allen drei Kristallstrukturen unterschiedlich. In R3 sind die Moleküle parallel zur c -Achse gestapelt. Wird die Elementarzelle betrachtet, befindet auf jeder der acht Ecken ein P-Atom und die P–O Bindungen liegen genau auf den Kanten in c -Richtung (Abbildung 59 und Abbildung 60). Vier Moleküle bilden eine Ebene, mit genau der c -Achsenlänge zwischen sich und der nächsten Ebene. Zwischen den beiden Ebenen, in der Elementarzelle, sind zwei zusätzliche Moleküle von **5-5** lokalisiert, deren Phosphoratom genau auf der Raumdiagonalen der Elementarzelle liegen (Abbildung 60).

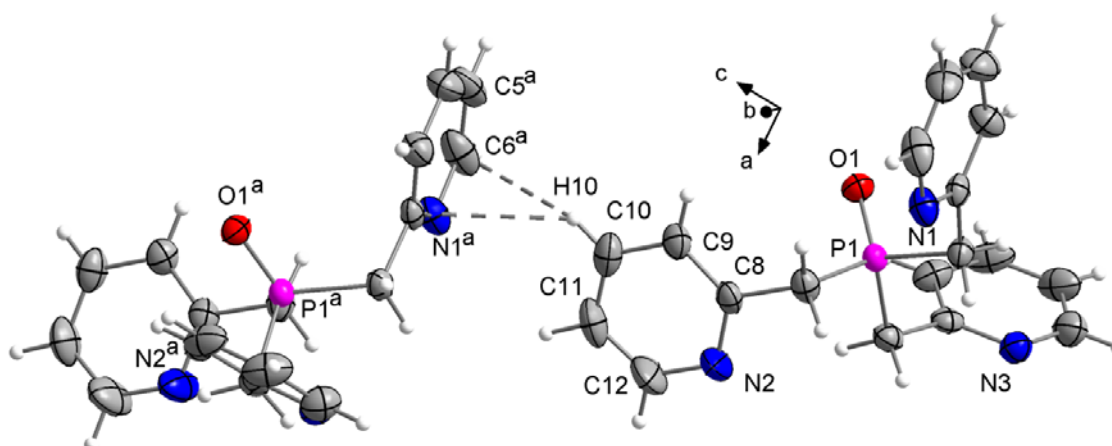


Abbildung 61 $\text{C10}-\text{H10}\cdots\text{C}(\pi)$ Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur S1 von **5-5** ($\text{C}\cdots\text{C}_g = 3.601(5)$ Å). Symmetriecode: a (0.5+x, 0.5-y, 0.5+z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

In den monoklinen Kristallstrukturen S1 und S2 sind nicht-klassische C10–H10...C(π) Wasserstoffbrückenbindungen strukturbestimmend. Die Anordnung der Moleküle in diesen beiden Kristallstrukturen von **5-5** ist der Kristallstruktur von Pic₃P (**4-6**, Kapitel 4.2.1.2) sehr ähnlich. Alle die nicht-klassischen C–H...C(π) Wasserstoffbrückenbindungen betreffenden Parameter sind in Tabelle 27 zusammengefasst. Abbildung 61 und Abbildung 62 zeigen die C–H...C(π) Wasserstoffbrückenbindungen in den Kristallstrukturen von S1 und S2.

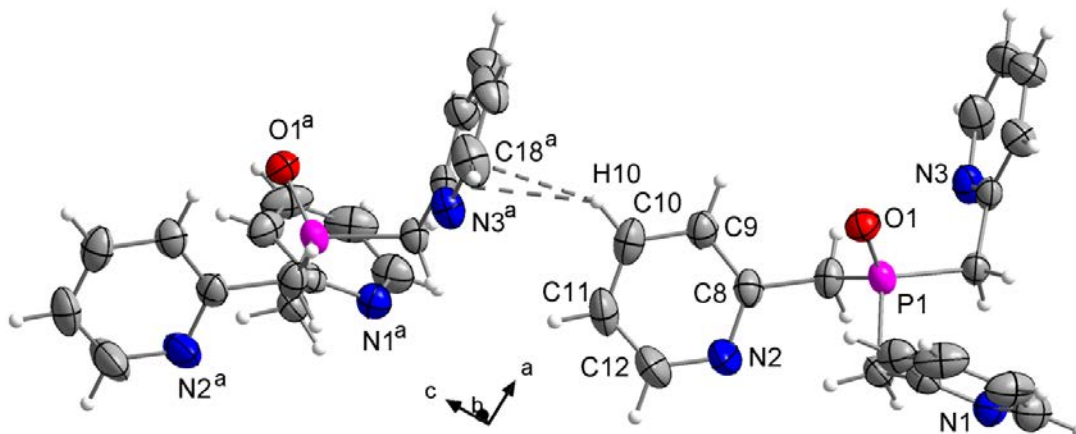


Abbildung 62 C10–H10...C(π) Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur S2 von **5-5** ($C\cdots C_g = 3.585(5)$ Å). Symmetriecode: $a (-0.5+x, 0.5-y, 0.5+z)$. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

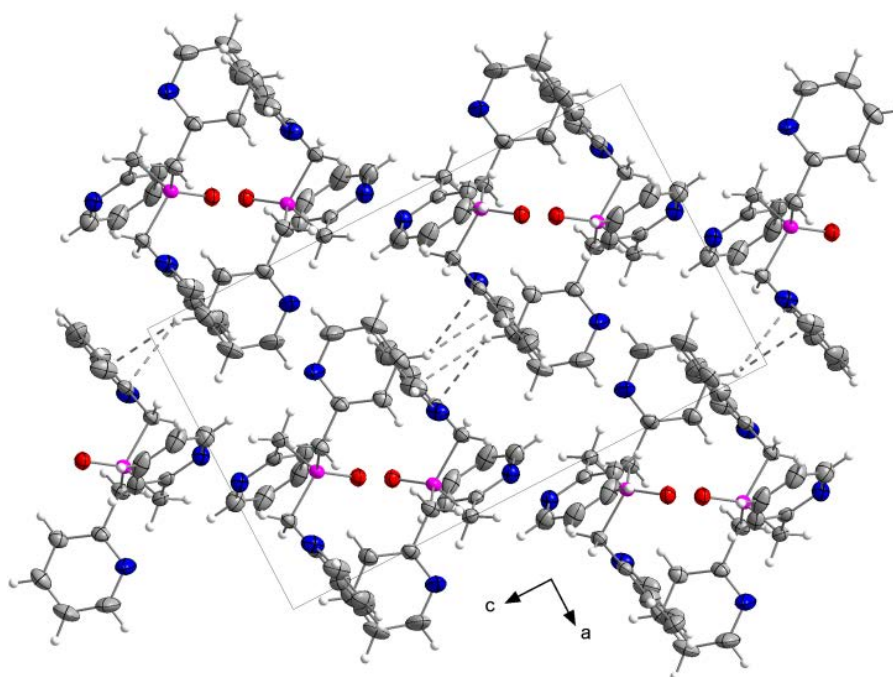


Abbildung 63 Elementarzelle von S1. Die C–H...C(π) Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien hervorgehoben. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Wie auch in der Kristallstruktur von **4-6**, bilden die Moleküle in der Kristallstruktur von **5-5** Zickzack-Ketten parallel zur *b*-Achse. Allerdings sind die intermolekularen Abstände innerhalb der Ketten zu lang um als Wasserstoffbrücken zu gelten. Die Abstände und Winkel zwischen den Ketten sind in beiden Kristallstrukturen sehr ähnlich und länger als die in der Kristallstruktur von **4-6** (Tabelle 27). Abbildung 63 und Abbildung 64 zeigen die Elementarzellen von S1 und S2. Gut erkennbar ist die unterschiedliche Orientierung der Moleküle im Kristall.

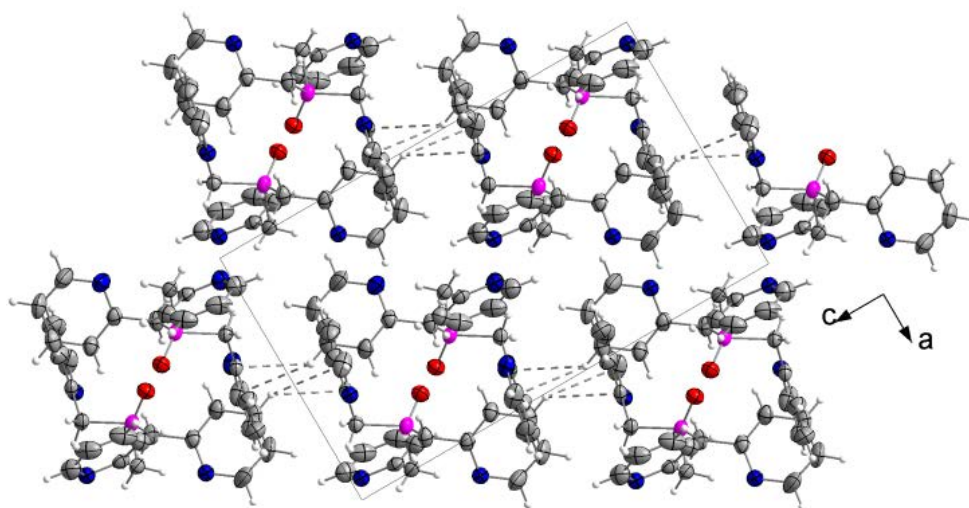


Abbildung 64 Elementarzelle von S2. Die C–H...C(π) Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien hervorgehoben. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

5.2.4 Kristallstruktur von Diisopropylaminobis(chinaldinyl)phosphanoxid (5-11)

Für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen geeignete Einkristalle konnten durch Aufbewahren einer konzentrierten Lösung von **5-11** in Toluol bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewonnen werden.

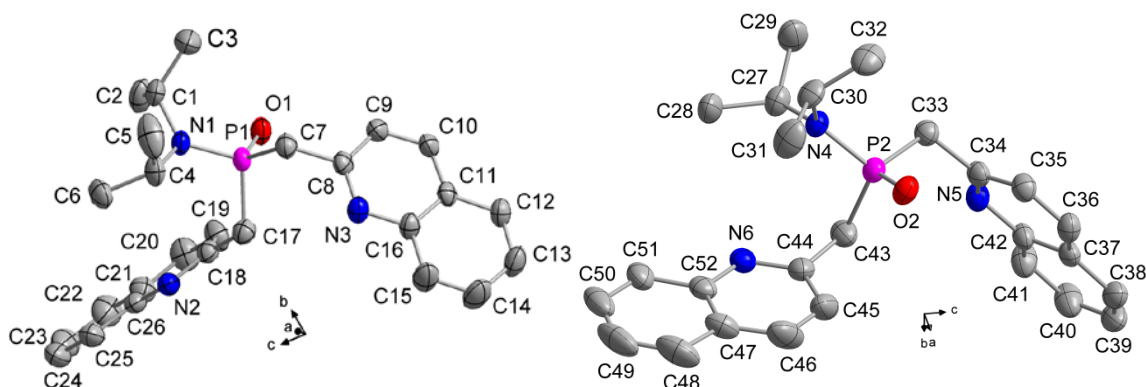


Abbildung 65 Molekülstruktur von Diisopropylaminobis(chinaldinyl)phosphanoxid (**5-11**). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Diisopropylaminobis(chinaldinyl)phosphanoxid (**5-11**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen von **5-11**. Abbildung 65 zeigt aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die Molekülstrukturen von **5-11** und nicht die asymmetrische Einheit. In Tabelle 28 sind die Bindungslängen und -winkel um die beiden Phosphoratome zusammengefasst.

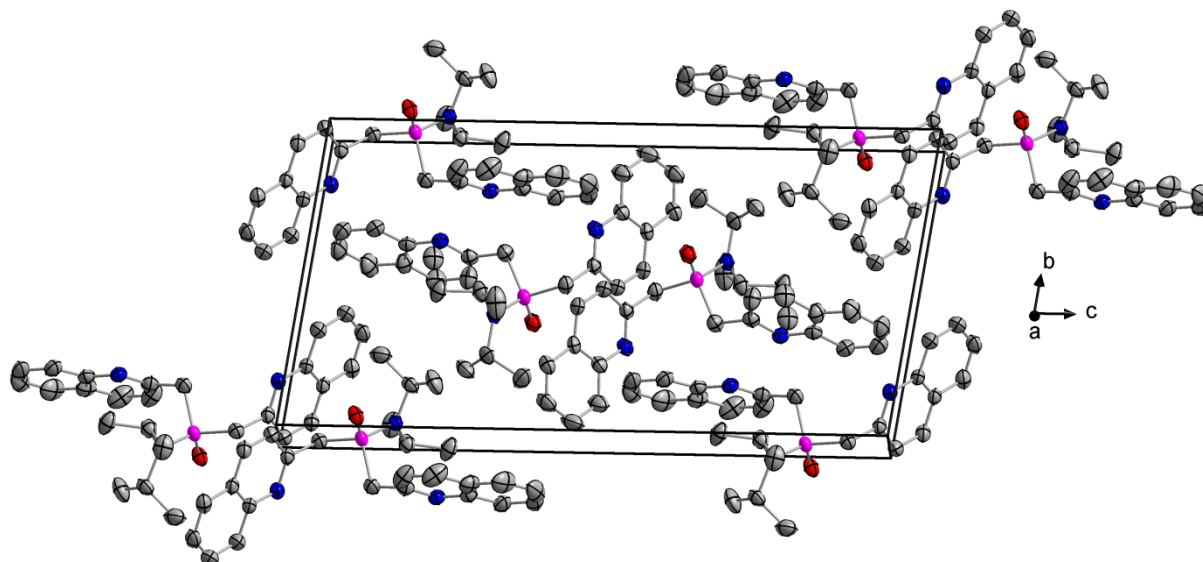


Abbildung 66 Elementarzelle der Kristallstruktur von **5-11**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

In den beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit sind alle Bindungslängen und -winkel annähernd gleich. Die P–O Bindungslängen (1.478(2) Å, 1.476(2) Å) sind vergleichbar mit den P–O Abständen die in den Molekülstrukturen **R3** und **S1** von **5-5** gefunden werden. Das Gleiche gilt für die vier P–C Abstände. Die P–N Bindungen (1.647(2) Å, 1.648(2) Å) sind etwas kürzer als die Bindungslänge, die in der Molekülstruktur des zugehörigen Phosphans **4-19** (Kapitel 4.2.3.2) gefunden werden kann.

Tabelle 28 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in den Kristallstrukturen von **5-11**.

P1–O1	1.478(2)	O1–P1–N1	113.1(9)	N1–P1–C7	108.6(1)
P2–O2	1.476(2)	O1–P1–C7	110.4(1)	N1–P1–C17	107.6(1)
P1–C7	1.815(2)	O1–P1–C17	112.2(1)	C7–P1–C17	104.6(1)
P1–C17	1.819(2)	O2–P2–N4	112.1(9)	N4–P2–C33	109.4(9)
P2–C33	1.818(2)	O2–P2–C33	110.6(8)	N4–P2–C43	107.7(1)
P2–C43	1.820(2)	O2–P2–C43	111.8(11)	C33–P2–C43	104.6(1)
P1–N1	1.647(2)			Σ Summe um P1	320.8
P2–N4	1.648(2)			Σ Summe um P2	321.7

Die O–P–N/C Winkel in der Molekülstruktur von **5-11** liegen zwischen 110.4(1) ° und 113.1(9) ° und sind kleiner als die zugehörigen O–P–C Winkel in den Molekülstrukturen von **5-5** (113.1(2) ° - 117.3(2) °). Die N/C–P–C Winkel in der Molekülstruktur von **5-11** (104.6(1) ° - 109.4(9) °) sind tendenziell größer als die vergleichbaren Winkel in der Molekülstruktur von

5-5 (102.5(2) ° - 106.3(2) °). Im Kristall sind keine auffälligen Wechselwirkungen oder Anordnungen der Moleküle zu beobachten (Abbildung 66).

5.3 Zusammenfassung

Nach der Vorschrift von Hilliard *et al.*^[8] konnten durch Oxidation mit H₂O₂ fünf neue Bis(picolyl)phosphanoxide **5-5** - **5-9** und zwei neue Bis(chinaldinyl)phosphanoxide **5-10** und **5-11** in durchweg guten bis sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden. Das *p*-Methoxyphenyl-Derivat **5-8** wurde zuerst als H₂O₂-Addukt erhalten. Nun stellt sich die Frage, ob das bei den anderen hier synthetisierten Phosphanoxiden auch der Fall war. Da das freie Phosphanoxid von **5-8** ein Feststoff ist, wäre es interessant herauszufinden, welche strukturellen Unterschiede der *p*-Methoxyphenyl-Substituent in der Kristallstruktur von **5-8** im Vergleich zu Pic₃PO (**5-5**) hervorruft.

Von Pic₃PO (**5-5**) konnten drei verschiedene Kristallstrukturen erhalten werden, was aufgrund der hohen geometrischen Flexibilität der Picolyl-Substituenten möglich ist. Die trigonale Struktur R3 und die monokline Struktur S1 sind sich, die Bindungslängen, -winkel und räumliche Orientierung der Substituenten betreffend, sehr ähnlich, die Bindungslängen sind nahezu identisch. In beiden Kristallstrukturen sind die Picolylsubstituenten im Uhrzeigersinn um die P–O Einheit ausgerichtet. Die zweite monokline Kristallstruktur S2, in der der Sauerstoff nur zu 73 % besetzt ist, ist der Kristallstruktur von Pic₃P (**4-6**) sehr ähnlich, in der das Phosphoratom auch zu 9 % oxidiert ist. In beiden Kristallstrukturen sind die Picolylsubstituenten gegen den Uhrzeigersinn um die P–O Einheit ausgerichtet. Allerdings sind die Bindungslängen und -winkel beider Strukturen (S2 und Pic₃P) trotz der nur teilweisen Oxidation des Phosphoratoms für die jeweilige Substanzklasse charakteristisch. Auch die Molekül- und Kristallstruktur von *i*-Pr₂NPOChin₂ (**5-11**) konnte bestimmt werden.

5.4 Experimenteller Teil

5.4.1 Allgemeines

Allgemeine Angaben zur experimentellen Vorgehensweise, Herkunft der verwendeten Verbindungen, analytischen Methodik, Vorgehensweise bei den Röntgenbeugungsuntersuchungen usw. sind im Kapitel 3.4.2. enthalten.

5.4.2 Kristallographische Daten

Tabelle 29 Kristallographische Daten, sowie Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturlösung für die Kristallstrukturen der Verbindungen **5-5** und der Kristallstruktur von **5-11**.

	5-5 R3	5-5 S1	5-5 S2	5-11
Datensatz	jx030	jx426	jx159	jx450
Summenformel	C ₁₈ H ₁₈ N ₃ OP	C ₁₈ H ₁₈ N ₃ OP	C ₁₈ H ₁₈ N ₃ OP	C ₂₆ H ₃₀ N ₃ OP
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	323.33	323.33	323.33	431.50
Kristallgröße [mm ³]	0.30 × 0.10 × 0.10	0.36 × 0.22 × 0.07	0.2 × 0.15 × 0.1	0.46 × 0.34 × 0.10
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Farbe, Habitus	farbloses Stäbchen	farbloses Plättchen	farbloser Block	farbloser Block
Kristallsystem	trigonal	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>R</i> 3 (Nr. 146)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> -1 (Nr. 2)
<i>a</i> [Å]	16.3214(2)	10.0236(4)	10.0269(4)	9.5452(5)
<i>b</i> [Å]	16.3214(2)	9.9741(4)	10.0191(3)	11.6938(6)
<i>c</i> [Å]	5.3238(6)	16.9030(6)	16.8155(8)	22.1343(11)
<i>α</i> [°]	90	90	90	81.532(4)
<i>β</i> [°]	90	90.185(4)	90.281(4)	89.672(4)
<i>γ</i> [°]	120	90	90	78.464(4)
<i>V</i> [Å ³]	1228.2(3)	1689.94(11)	1689.32(12)	2393.6(2)
<i>Z</i>	3	4	4	4
Strahlung [Å]	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.311	1.271	1.254	1.197
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm ⁻¹]	0.176	0.170	0.168	0.137
<i>F</i> (000)	510	680	671	920
<i>hkl</i> Bereich	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -7 ≤ <i>l</i> ≤ 6	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 27
gesammelte Reflexe	3517	13604	14146	17744
unabhängige Reflexe	1427	3440	4164	9742
beobachtete Reflexe	1298	2871	2910	6308
<i>R</i> _{int}	0.0310	0.0314	0.0436	0.0367
Parameter	75	223	223	607
θ -Bereich [°]	4.33 ≤ θ ≤ 29.53	4.09 ≤ θ ≤ 26.37	4.17 ≤ θ ≤ 28.28	4.21 ≤ θ ≤ 26.37
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0406, 0.0803	0.0355, 0.0839	0.0481, 0.0944	0.0522, 0.1058
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0470, 0.0843	0.0451, 0.0901	0.0795, 0.1084	0.0934, 0.1258
GooF	1.052	1.021	1.032	1.014
$\delta\rho_{\text{max}}$, $\delta\rho_{\text{min}}$ [e·nm ⁻³]	0.193, -0.192	0.269, -0.287	0.317, -0.318	0.286, -0.320

5.4.3 Synthesen

5.4.3.1 *o*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphanoxid (5-6)

Phosphan **4-7** (1 eq, 2.16 g, 6.7 mmol) wurde in 50 mL DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine wässrige Lösung von H₂O₂ (30 %, 10 eq, 6.5 mL, 67 mmol) wurde unter Rühren zuge-
tropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, die organische
Phase abgetrennt und einmal mit 10 mL H₂O gewaschen. Die organische Phase wurde mit
Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. **5-6** wurde als
hellgelbes sehr viskoses Öl erhalten (2.05 g, 6.04 mmol, 90 %).

HRMS: Masse berechnet für C₁₉H₁₉N₂O₂P: 338.1184. Gemessen: 338.1171 (M⁺, 100 %).

IR: ν [cm⁻¹] = 1178.8 (P=O).

NMR: Die ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P-NMR-Daten sind in Tabelle 24 enthalten.

5.4.3.2 *m*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphanoxid (5-7)

5-7 wurde wie in Abschnitt 5.4.3.1 für **5-6** beschrieben aus **4-8** (105 mg, 0.325 mmol) und
H₂O₂ (30 %, 10 eq, 0.8 mL, 2.66 mmol) hergestellt. **5-7** wurde als farbloses sehr viskoses Öl
erhalten (100 mg, 0.296 mmol, 90 %).

HRMS: Masse berechnet für C₁₉H₁₉N₂O₂P: 338.1184. Gemessen: 338.1176 (M⁺, 100 %).

IR: ν [cm⁻¹] = 1187.2 (P=O).

NMR: Die ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P-NMR-Daten sind in Tabelle 24 enthalten.

5.4.3.3 *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphanoxid (5-8)

5-8 wurde wie in Abschnitt 5.4.3.1 für **5-6** beschrieben aus **4-9** (832 mg, 2.58 mmol) und
H₂O₂ (30 %, 10 eq, 2.6 mL, 25.8 mmol) hergestellt. **5-8** wurde als farbloses sehr viskoses Öl,
und nach Trocknen mit 3 Å Molekularsieb als farbloser Feststoff erhalten (706 mg,
2.09 mmol, 81 %).

HRMS: Masse berechnet für C₁₉H₁₉N₂O₂P: 338.1184. Gemessen: 338.1169 (M⁺, 100 %).

IR: ν [cm⁻¹] = 1173.1 (P=O).

NMR: Die ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P-NMR-Daten sind in Tabelle 24 enthalten.

5.4.3.4 Tris(picoly)phosphanoxid (5-5)

5-5 wurde wie in Abschnitt 5.4.3.1 beschrieben aus **4-6** (1.09 g, 3.56 mmol) und H₂O₂ (30 %, 10 eq, 3.6 mL, 35.6 mmol) hergestellt. **5-5** wurde als farbloser Feststoff erhalten (0.70 g, 2.17 mmol, 61 %).

EA: Berechnet für C₁₈H₁₈N₃OP: C: 66.86 %, H: 5.61 %, N: 13.00 %. Gefunden: C: 66.93 (-0.07) %, H: 5.86 (+0.25) %, N: 12.74 (-0.26) %.

HRMS: Masse berechnet für C₁₈H₁₈N₃OP: 323.1187. Gemessen: 323.1181 (M⁺, 100 %).

IR: ν [cm⁻¹] = 1152.0 (P=O).

NMR: Die ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P-NMR-Daten sind in Tabelle 24 enthalten.

5.4.3.5 *N,N*-Diisopropylaminobis(picolyl)phosphanoxid (5-9)

5-9 wurde wie in Abschnitt 5.4.3.1 für **5-6** beschrieben aus Diisopropylaminobis(picolyl)phosphan (**4-12**) (315 mg, 1.0 mmol) und H₂O₂ (30 %, 10 eq, 1.0 mL, 10.0 mmol) hergestellt. **5-9** wurde als farbloses sehr viskoses Öl erhalten.

NMR: Die ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P-NMR-Daten sind in Tabelle 24 enthalten.

5.4.3.6 (9*H*-carbazol-9-yl)bis(chinaldinyl)phosphanoxid (5-10)

5-10 wurde wie in Abschnitt 5.4.3.1 für **5-6** beschrieben aus Carbazolylbis(chinaldinyl)phosphan (**4-16**) (482 mg, 1 mmol) und H₂O₂ (30 %, 10 eq, 1.0 mL, 10.0 mmol) hergestellt. **5-10** wurde als farbloser Feststoff erhalten.

HRMS: Masse berechnet für C₃₂H₂₄N₃PO: 497.1657. Gemessen: 497.1649 (M⁺, 100 %).

NMR: Die ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P-NMR-Daten sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

5.4.3.7 *N,N*-Diisopropylaminobis(chinaldinyl)phosphanoxid (5-11)

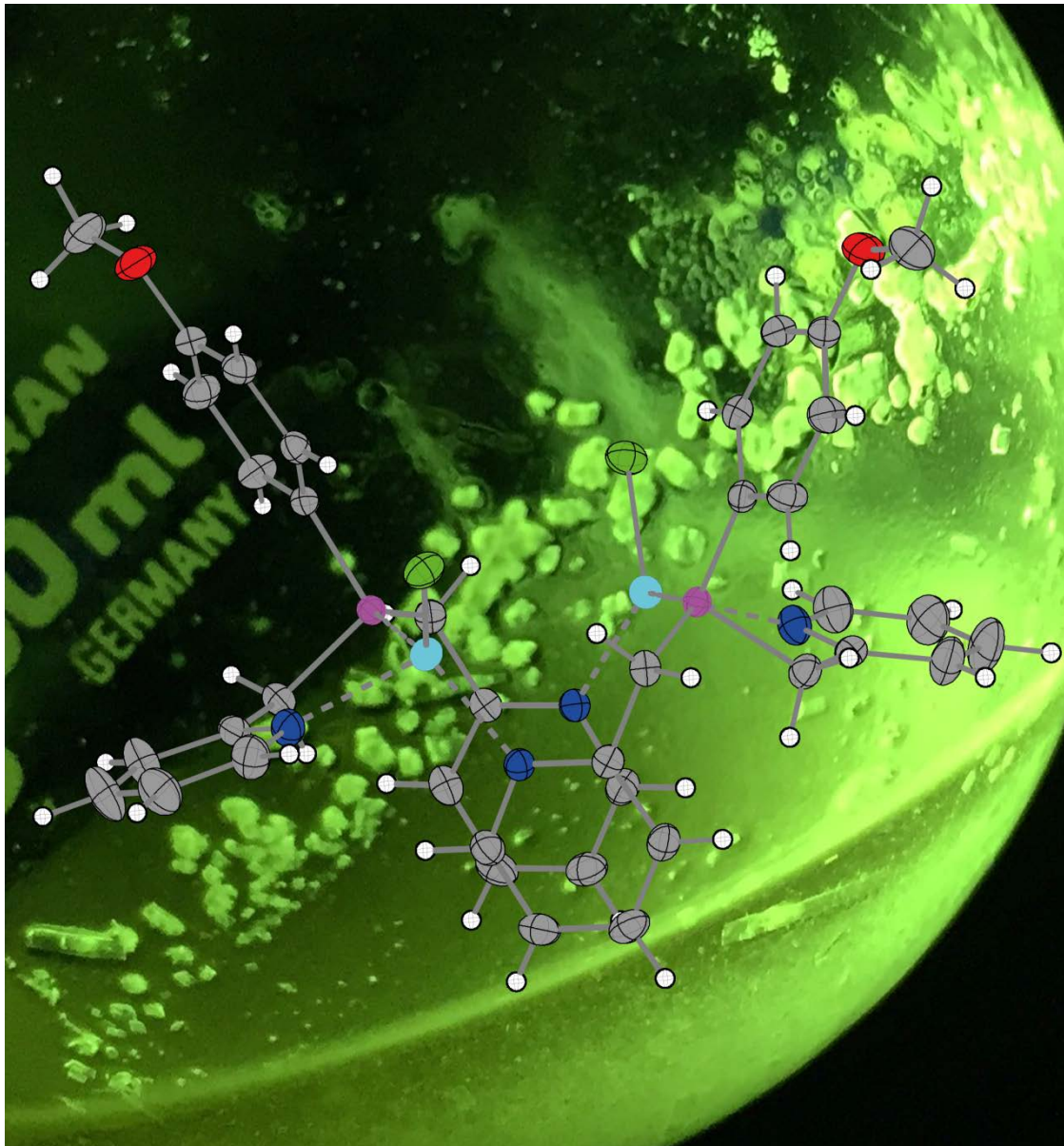
5-11 wurde wie in Abschnitt 5.4.3.1 für **5-6** beschrieben aus Diisopropylaminobis(chinaldinyl)phosphan (**4-19**) (416 mg, 1 mmol) und H₂O₂ (30 %, 10 eq, 1.0 mL, 10.0 mmol) hergestellt. **5-11** wurde aus Toluol umkristallisiert und als farblose Kristalle erhalten.

HRMS: Masse berechnet für C₂₆H₃₀N₃OP: 431.2126. Gemessen: 431.2119 (M⁺, 100 %).

5.5 Literatur

-
- [1] a) J. Kennedy, E.S. Lane, J.L. Willans, *J. Chem. Soc.* **1956**, 4670–4671. b) L. Horner, H. Hoffman, H.G. Wippel, G. Klahre, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2499–505. c) F.A. Cotton, R.D. Barnes, E. Bannister, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2199–2203.
- [2] a) N.S. Belavagi, N. Deshapande, M.G. Sunagar, I.A.M. Khazi, *RSC Adv.* **2014**, 4, 39667–39671. b) D.H. Wadsworth, O.E. Schupp III, E.J. Seus, J.A. Ford Jr., *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 680–685.
- [3] D.H. Valentine Jr., J.H. Hillhouse, *Synthesis* **2003**, 3, 317–334.
- [4] G. Hutton, T. Jolliff, H. Mitchell, S. Warren, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7905–7908.
- [5] P. Schmiedel, H. Krautscheid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1839–1848.
- [6] H. Huang, H. Pan, Y. Cai, M. Liu, H. Tian, Y. Shi, *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, DOI: 10.1039/C5OB00001G.
- [7] J. Chen, Q. Zhang, F.-K. Zheng, Z.-F. Liu, S.-H. Wang, A.-Q. Wua, G.-C. Guo, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 3289–3294.
- [8] C.R. Hilliard, N. Bhuvanesh, J.A. Gladysz, J. Blümel, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 1742–1754.
- [9] H.N. de Armas, H. Pérez, O.M. Peeters, N.M. Blaton, C.J. De Ranter, J.M. López, *Acta Cryst.* **2000**, C56, e98–e99.

6 Übergangsmetall-Komplexe der Picolyolphosphane



6.1 Einleitung

Phosphane mit Pyridyl-Substituenten sind aufgrund ihrer Mehrzähnigkeit hervorragend als Liganden für Übergangsmetalle geeignet. Je nach Anzahl der Stickstoff-enthaltenden Substituenten können diese Liganden eine bis vier Koordinationsstellen bereitstellen. Für Phosphane mit einem oder zwei Picolyl-Substituenten, z. B. Diphenyl(picolyl)phosphan oder Phenylbis(picolyl)phosphan (**4-5**) koordinieren meist alle dazu fähigen Atome (N,P) (Komplexe **6-1**^[1] und **6-2**^[2] in Abbildung 67). Für Tris(picolyl)phosphan (**4-6**) wurde bis zum Zeitpunkt des Entstehens dieser Arbeit in der Literatur über keinen Metallkomplex berichtet, in dem alle vier Koordinationsstellen an der Komplexbildung beteiligt sind (Komplex **6-3**^[3] in Abbildung 67), wohingegen das zugehörige Tris(picolyl)amin sehr wohl als vierzähniger Ligand fungiert (Komplex **6-4**^[3] in Abbildung 67).

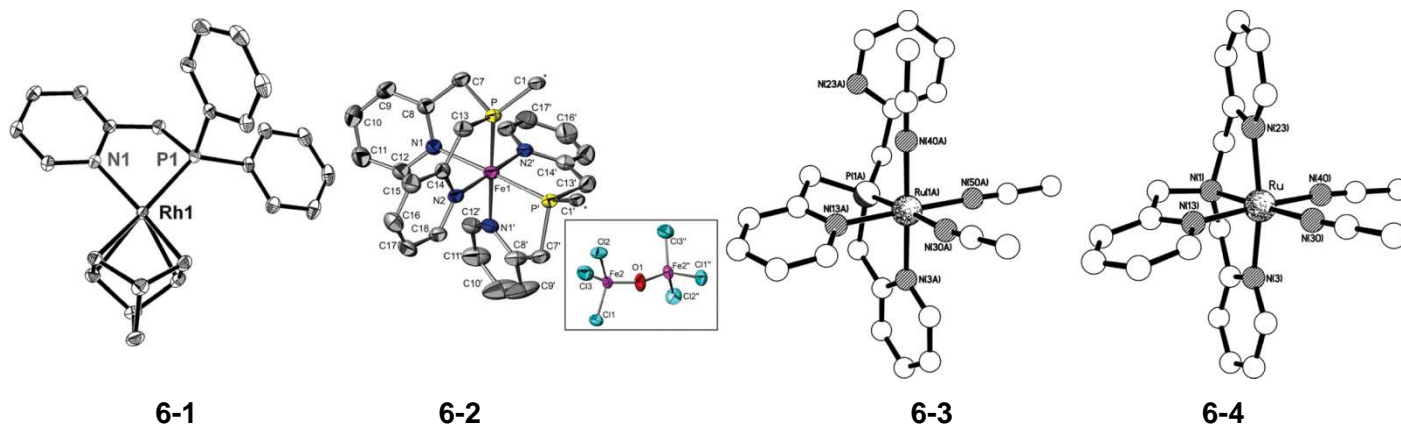


Abbildung 67 Picolylphosphan-Übergangsmetallkomplexe aus der Literatur, in denen der Ligand zwei (**6-1**)^[1], drei (**6-2**)^[2] oder vier (**6-3**)^[3] Koordinationsstellen bereitstellt und zum Pic₃P (**4-6**) analoges Amin, das mit allen vier Stickstoffatomen an das Metall koordiniert (**6-4**)^[3].

Komplexe mit Zink sind in der Welt der Phosphankomplexe äußerst selten. In der Cambridge Structural Database (CSD)^[4] sind nur sechs Kristallstrukturen mit Zink als Zentralmetall und einem phosphorhaltigen Liganden bekannt. In nur zwei Fällen sind überzählige Koordinationsstellen mit Chlorid abgesättigt. Im Gegensatz dazu existieren mindestens 1000 Kristallstrukturen von Zink-Komplexen, in denen ein nur stickstoffhaltiger Ligand an das Zentralatom koordiniert. In Liganden, in denen Stickstoff- und Phosphoratome als Koordinationsstelle vorhanden sind, koordiniert der Ligand meist über die Stickstoffatome an das Zink.^[5]

Hauptsächlich werden Zink-Komplexe auf zwei Gebieten auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Diamino-Zink-Komplexe sind oft aktiv in der katalytischen Lactidpolymerisation^[6] und einige Vertreter fluoreszieren^[7], wenn sie mit UV-Licht angeregt werden. Diese Lumineszenzeigenschaft führt dazu, dass Zink-Komplexe als Emittier in OLEDs (Organic Light Emitting Devices) getestet werden.^[8] Im Regelfall werden für die OLED Herstellung Metallkomplexe mit Pt, Os, Ir, Lanthaniden oder seltenen Erden verwendet. Diese haben aber den Nachteil, dass sie im Vergleich zu Zink sehr teuer und die Ausbeuten bei der Synthese der Metallkomplexe oft eher gering sind, wohingegen die Synthesen der Zink-Komplexe sehr hohe Ausbeuten liefern.^[9]

Problematisch bei Zink-Komplexen in OLEDs ist ihre in der Regel eher geringe Fluoreszenzquantenausbeute. Grund hierfür ist, dass in Zink-Komplexen die Elektronen nur in den Singulett-Zustand angeregt werden und dies geschieht aus statistischen Gründen mit nur 25 % aller angeregten Elektronen^[10]. Somit beträgt die maximale theoretisch mögliche Fluoreszenzquantenausbeute nur 25 %.^[9] Als sehr geeignet gezeigt haben sich Zink-Komplexe als Host-Materialien für phosphoreszente Dotierungsmittel in der OLED-Anwendung.^[11] Durch ihre höhere thermische Stabilität und die starrere Struktur sind Zink-Komplexe dafür deutlich besser geeignet als die sonst verwendeten rein-organischen Host-Materialien.^[9] Abbildung 68 zeigt zwei Beispiele von Zn-Komplexen^[12], die auf ihre Anwendung in OLEDs getestet wurden.

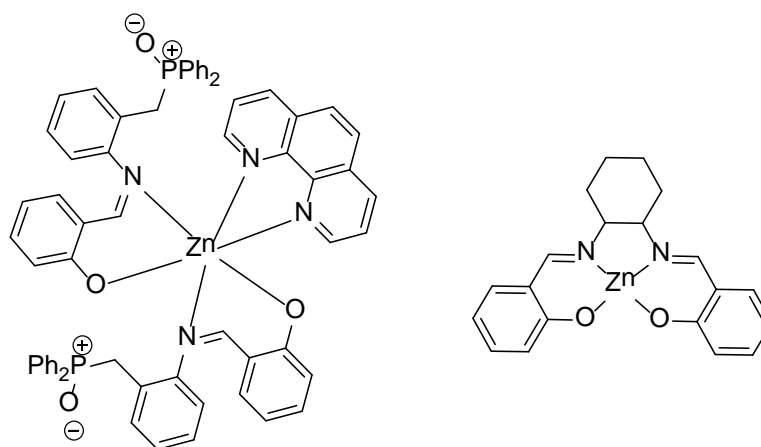


Abbildung 68 Typische Zink-Komplexe^[12] aus der Literatur, die auf ihre Tauglichkeit in OLEDs getestet wurden.

Im Gegensatz zu den Zn-Komplexen sind einige Cu(I)-Komplexe (Abbildung 69) deutlich besser für eine mögliche OLED-Anwendung geeignet. Grund hierfür ist, dass immer mehr fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an Cu(I)-Komplexen mit Phosphanen und stickstoffhaltigen Liganden, oder PN-Chelatliganden gute bis sehr gute Ergebnisse zeigen, was die Fluoreszenzquantenausbeute, Fluoreszenzlebensdauer und die Variation der Fluoreszenzemissionswellenlängen betrifft.^[16,15,13]

Durch die kleine Spin-Orbit-Kopplungskonstante von Cu(I) wird der Energieunterschied zwischen S_1 und T_1 klein genug um die T_1 Triplet-Zustände thermisch in den S_1 Singulett-Zustand anzuregen. Somit stehen die Triplet-Zustände (75 % aller angeregten Elektronen) auch für die Fluoreszenz zur Verfügung.

Dieser Effekt wird als thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF = thermally activated delayed fluorescence) bezeichnet und führt dazu, dass Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 90 % (theoretisch 100 %) erhalten werden können, da die Triplet-Zustände, die von 75 % der vorhandenen Exzitonen (gebundenes Elektron-Loch-Paar in einem Isolator, das Energie transportiert)^[14] besetzt sind, mit „geerntet“ werden können.^[15] In Systemen, in denen keine TADF vorkommen kann, deaktivieren die T^1 Zustände in der Regel entweder durch zeitverzögerte Phosphoreszenz („spinverbotener“ langsamer $T^1 \rightarrow S^0$ Übergang) oder strahlungsfrei unter Wärmeabgabe.^[15] In Abbildung 70 ist ein Cu(I) Komplex aus der Litera-

tur, neben einer graphischen Erklärung für die gute Fluoreszenzquantenausbeute von 90 % durch TADF und den unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern bei verschiedenen Temperaturen gezeigt.

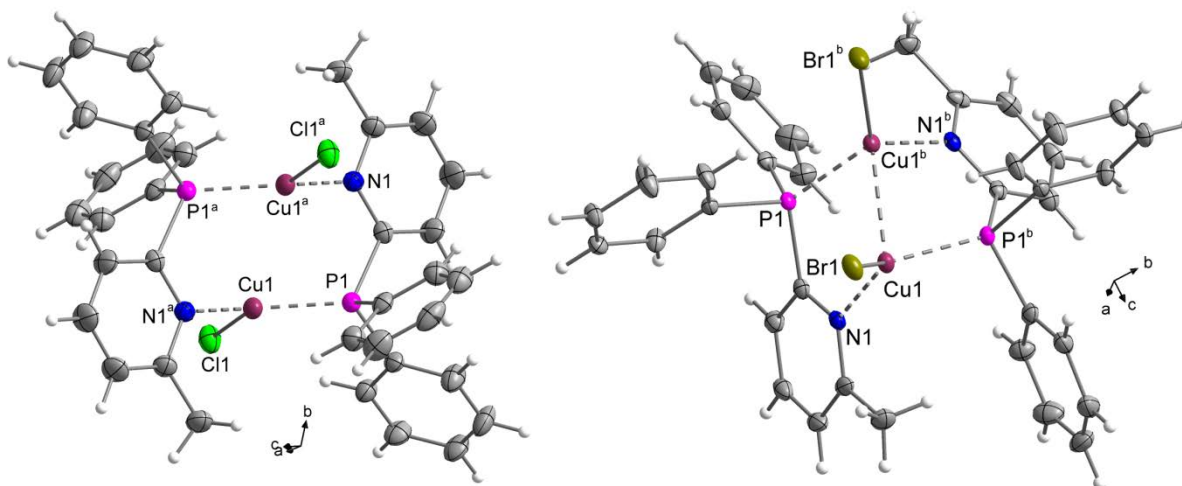


Abbildung 69 Cu(I)Cl- und Cu(I)Br-Pyridylphosphankomplexe aus der Literatur^[16], die durch TADF teilweise hervorragende Fluoreszenzquantenausbeuten (92 % und 52 % bei 300 K) und für Kupferkomplexe sehr kurze Fluoreszenzlebensdauern (8.3 μ s und 12.4 μ s bei 300 K) aufweisen. Symmetriecodes: a (1-x, 1-y, 1-z), b (x, x-y, -0.16667-z).

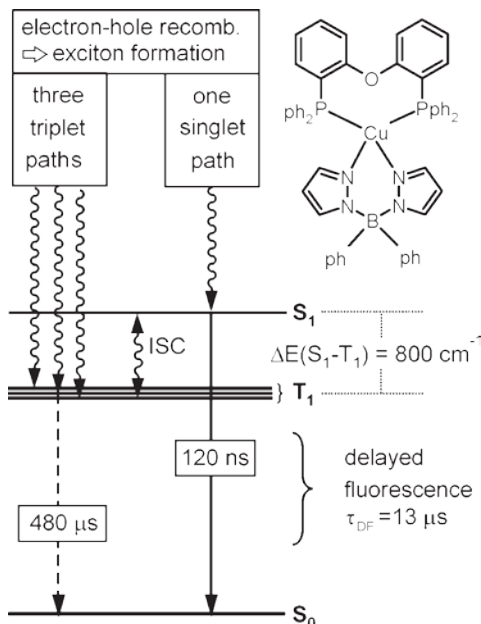


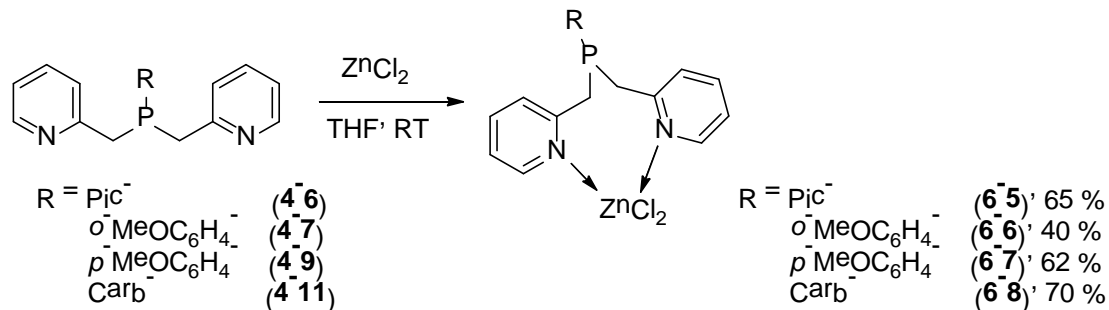
Abbildung 70 Emissionsverhalten von reinem Cu(pop)(pz₂Bph₂) und Mechanismus vom Singulett „harvesting“. Bei T = 100 K stammt die Lumineszenz mit einer Lebensdauer von $\tau = 480 \mu$ s aus dem energetisch am tiefsten liegenden Triplett-Zustand T¹. Bei Raumtemperatur kann eine TADF vom energetisch am tiefsten liegenden Singulett-Zustand S¹ mit $\tau_{DF} = 13 \mu$ s beobachtet werden, während die sofortige Fluoreszenz eine Lebensdauer von nur 120 ns hat. In der emittierenden Schicht eines elektrolumineszenten Apparates werden ein Singulett und drei Triplett Zustände besetzt. Wegen dem effizienten aufwärts „intersystem-crossing“ von T¹ nach S¹ wird erwartet, dass bei Umgebungstemperatur alle Excitonen aus dem S¹ Zustand „geerntet“ und für die Lichtproduktion genutzt werden können. **Abbildung und Text zur Erklärung der TADF wurden der Veröffentlichung von Yersin et al.^[15] entnommen.**

Im folgenden Kapitel werden Übergangsmetallkomplexe mit Zn(II), Cu(I), Ni(II) und Pd(II) mit einigen der in Kapitel 4 und 5 beschriebenen Phosphanen und Phosphanoxiden vorgestellt. Alle Komplexe zeigen eine sehr vielfältige Strukturchemie, die abhängig von der eingesetzten Stöchiometrie und des Liganden ist. Die Zn(II)- und Cu(I)-Komplexe lumineszieren, wenn sie mit UV-Licht bestrahlt werden.

6.2 Ergebnisse und Diskussion

6.2.1 Synthese der Zink-Komplexe

Die vier neuen Bis(picoly)phosphan-Zinkchlorid-Komplexe **6-5** - **6-8** (Schema 31) wurden aus den entsprechenden Bis(picoly)phosphanen **4-6**, **4-7**, **4-9** und **4-11** (Kapitel 4) und einer Zinkchlorid-Lösung in THF bei Raumtemperatur synthetisiert. Da die Komplexe als farblose Feststoffe aus den Reaktionslösungen ausfielen, konnten sie durch Filtration isoliert werden. Die Zink-Komplexe **6-5** - **6-8** sind farblose, mäßig luftempfindliche Feststoffe, die nicht löslich sind in Lösemitteln wie Pentan, Et₂O, THF und DCM. **6-8** ist löslich in MeCN und Aceton. Einkristalle, die für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen geeignet waren, konnten im Falle von **6-5** - **6-7** durch Umkristallisation aus Acetonitril erhalten werden. Geeignete Einkristalle von **6-8** konnten durch Übersichten einer Lösung von **6-8** in MeCN mit Pentan erhalten werden.



Schema 31 Synthese der Bis(picoly)phosphan-Zinkchlorid-Komplexe **6-5** - **6-8**.

6.2.2 Eigenschaften der Zn-Komplexe

Alle vier Zink-Komplexe **6-5** - **6-8** leuchten ähnlich bläulich, wenn sie mit UV-Licht angeregt werden. Abbildung 71 zeigt stellvertretend für alle vier Komplexe die bläuliche Fluoreszenz des Carbazolylbis(picoly)phosphan-ZnCl₂-Komplexes **6-8**. Abbildung 72 und Abbildung 73 zeigen die UV-Vis- und Fluoreszenzemissionsspektren (PL) von **6-7** und **6-8**. Beide Komplexe zeigen ein Fluoreszenzemissionsmaximum im blauen Bereich (420-480 nm): 462 nm für **6-7** und 450 nm für **6-8**. Allerdings war die Intensität der gemessenen Fluoreszenz bei beiden Komplexen sehr gering. Diese Tatsache macht beide Substanzen für eine Anwendung in z.B. OLEDs ungeeignet. Deshalb wurde auf eine weitere Charakterisierung der Leuchteigenschaften verzichtet.

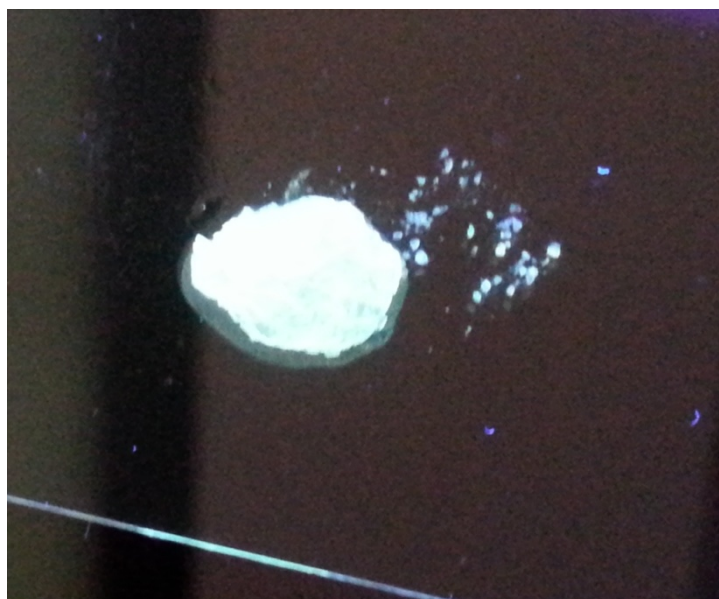


Abbildung 71 Foto vom ZnCl_2 -Komplex **6-8** der mit UV-Licht angeregt wurde.

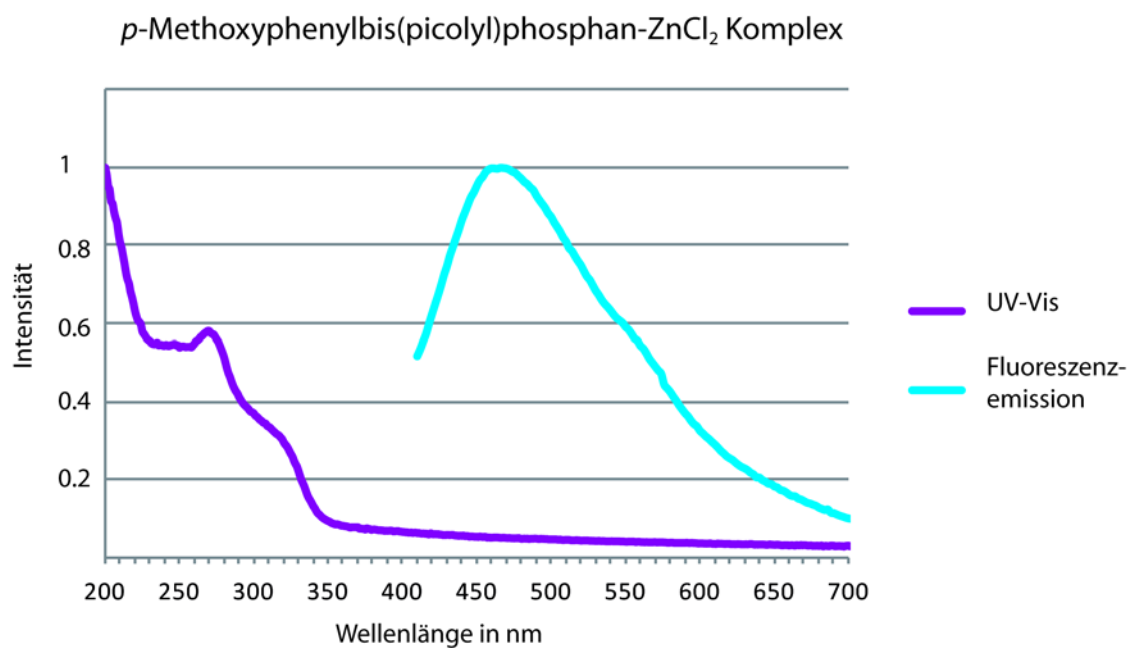


Abbildung 72 UV-VIS- und Fluoreszenzemissionsspektrum (PL) vom ZnCl_2 -Komplex **6-7** in der festen Phase. Das Fluoreszenzmaximum liegt bei 462 nm.

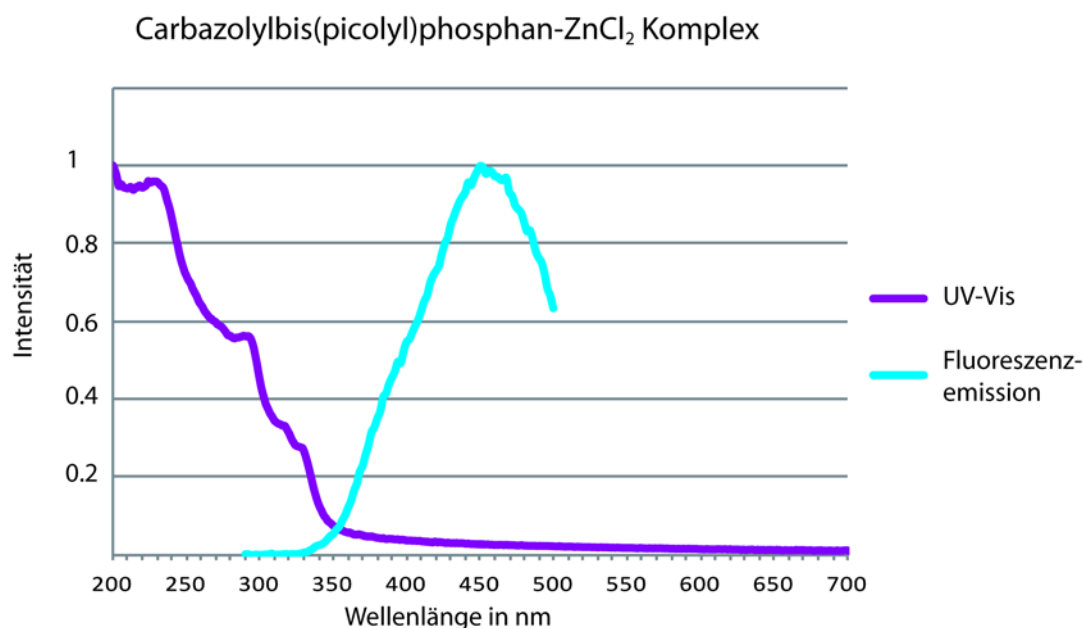


Abbildung 73 UV-VIS- und Fluoreszenz-emissions- (PL) Spektrum vom ZnCl₂-Komplex (**6-8**) in der festen Phase. Das Fluoreszenzmaximum liegt bei 450 nm.

6.2.3 Molekül- und Kristallstrukturen der Zn-Komplexe

Der Tris(picoly)phosphan- (**6-5**) und der *o*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan-Zink-Komplex (**6-6**) kristallisieren in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan-Zink-Komplex (**6-7**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrischen Einheiten bestehen jeweils aus einem Molekül **6-5**, **6-6** bzw. **6-7** (Abbildung 74). Der Carbazolylbis(picoly)phosphan-Zink-Komplex (**6-8**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2₁ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen **6-8** (Abbildung 75). In allen vier Molekülstrukturen koordiniert das Phosphoratom nicht an das Metall. Das Zinkatom ist tetraedrisch von den zwei Chloratomen und von zwei Stickstoffatomen der Picolylsubstituenten koordiniert. Letztere koordinieren das Metall chelatisierend. Im Falle von **6-5** nimmt der dritte Picolyl-Substituent nicht an der Koordination teil und ist fehlgeordnet. In Tabelle 30 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aus den Molekülstrukturen von **6-5** - **6-8** zusammengefasst.

Die Art, wie die Zinkatome in den Molekülstrukturen von **6-5** - **6-7** koordiniert sind, ist in allen drei Strukturen sehr ähnlich. Der Acht-Ring, der durch die Komplexbildung des Zinks gebildet wird, hat eine verdrehte Konformation, wohingegen die Acht-Ringe in der Molekülstruktur von **6-8** eher der Boot-Konformation entsprechen. Auch die Bindungslängen und -winkel um das Zn-Atom sind in den Molekülstrukturen von **6-5** - **6-7** in vergleichbaren Dimensionen.

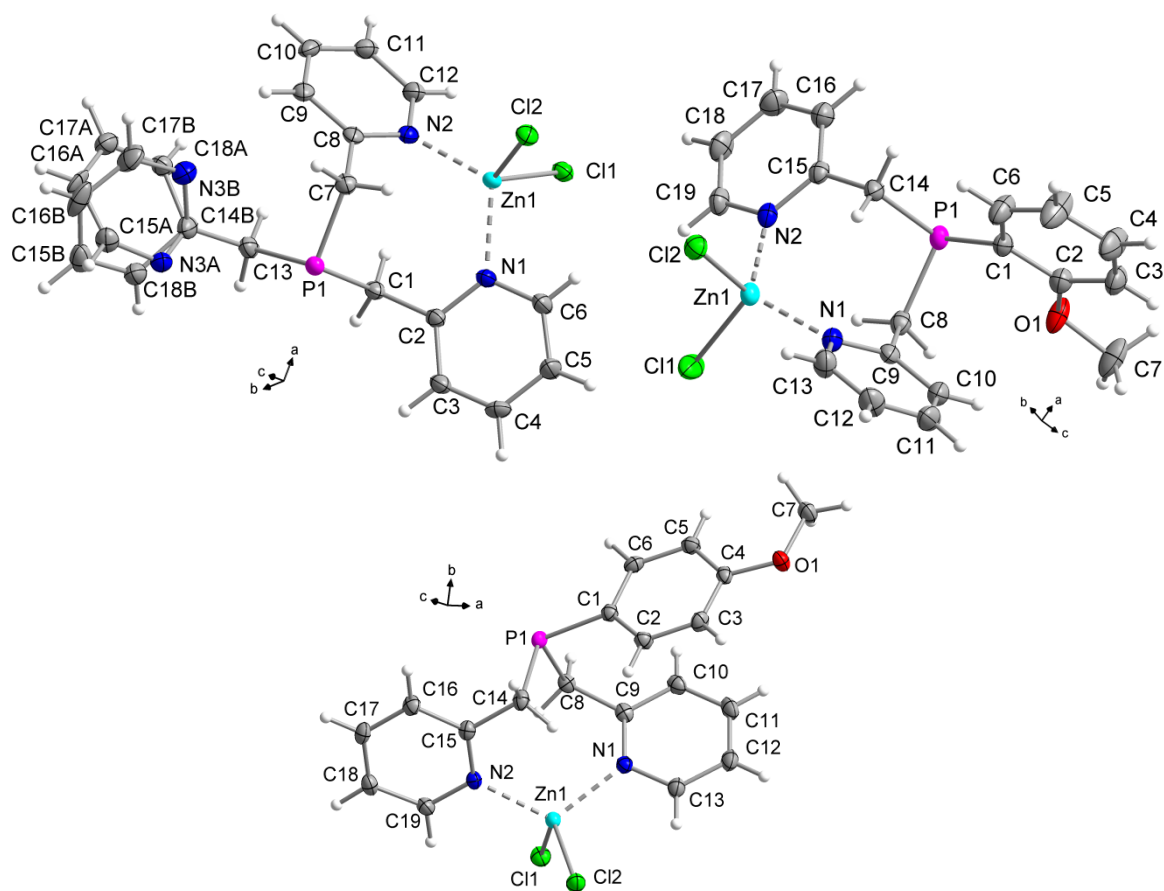


Abbildung 74 Asymmetrische Einheiten der Molekülstrukturen des $\text{Pic}_3\text{P-ZnCl}_2$ -Komplexes (**6-5**) mit fehlgeordnetem dritten Picolyl-Substituenten (links oben), des *o*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan- ZnCl_2 -Komplexes (**6-6**) (rechts oben) und des *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan- ZnCl_2 -Komplexes (**6-7**) (unten). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Zn–N Bindungslängen liegen zwischen 2.041(2) Å und 2.060(1) Å. Die Zn–N Bindungslängen in der Molekülstruktur von **6-8** sind mit 2.063(5) Å bis 2.084(5) Å länger als die Werte, die in den anderen drei Molekülstrukturen gefunden werden. Auch sind die Zn–N Bindungslängen in den Molekülstrukturen von **6-5** - **6-8** alle deutlich länger als die Abstände, die in den Molekülstrukturen der Zink-Komplexe **3-19**, **3-20**, **3-21** und **3-22** gefunden werden (ca. 1.99 Å) (Kapitel 3.2.5, Abbildung 11 und Abbildung 12).

Die Zn–Cl Abstände sind alle unterschiedlich lang (2.204(2) Å - 2.254(1) Å), wobei die Zn–Cl Bindungen in der Molekülstruktur von **6-8** kürzer sind als die Werte, die in den anderen drei Molekülstrukturen **6-5** - **6-7** gefunden werden. Die Zn–Cl Abstände der Molekülstrukturen von **6-5** - **6-8** sind tendenziell kürzer als die Werte aus den Molekülstrukturen von **3-19** - **3-22** (Kapitel 3.2.5, Abbildung 11 und Abbildung 12).

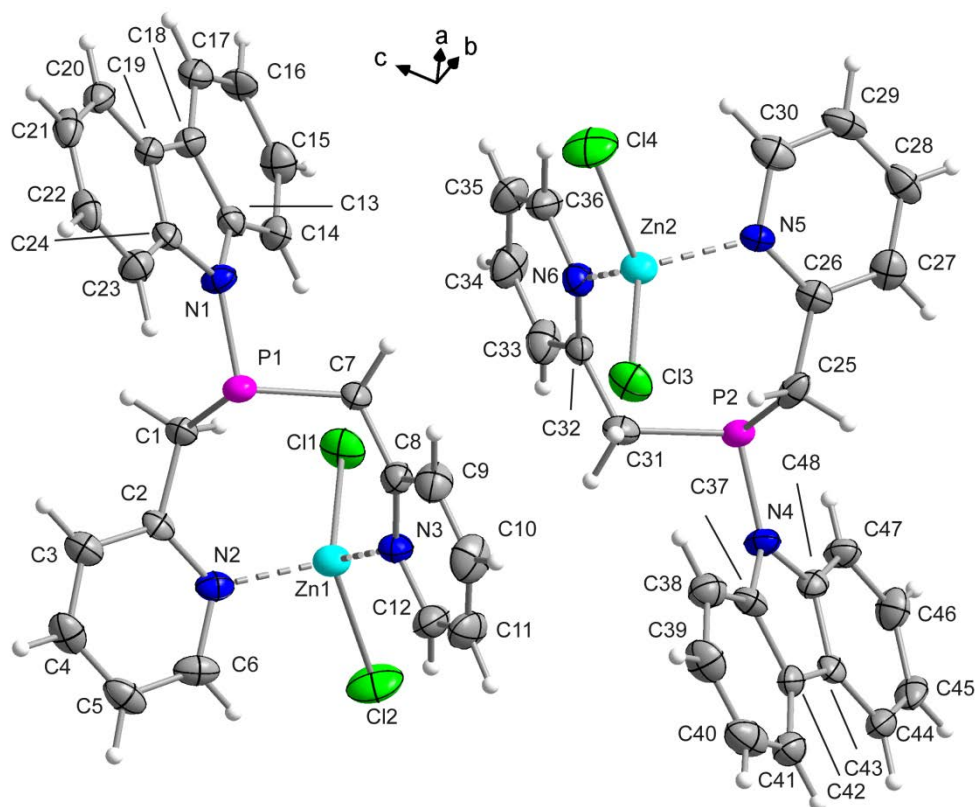


Abbildung 75 Asymmetrische Einheit der Molekülstruktur des Carbazolylbis(picoly)phosphan-ZnCl₂-Komplexes (**6-8**). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Cl1–Zn1–Cl2 (113.4(4) ° - 117.4(1) °) und N1/N3–Zn1–N2 (115.7(1) ° - 116.7(1) °) Winkel in den Molekülstrukturen von **6-5** - **6-7** sind deutlich größer als der erwartete Tetraederwinkel von 109 °. Die anderen Winkel (Cl–Zn1–N) um das Zn-Atom liegen im Bereich von 103.3(3) ° bis 110.3(1) °. Am auffälligsten ist der Unterschied zwischen den N–Zn–N Winkeln von **6-5** - **6-7** (115.7(1) ° - 116.7(4) °) und **6-8**, die in der Molekülstruktur von **6-8** deutlich kleiner sind und 92.9(2) ° bzw. 92.7(2) ° betragen.

Die P–C Bindungslängen sind in allen vier Molekülstrukturen **6-5** - **6-8** vergleichbar und im Bereich der Literaturwerte^[17,18] für eine P–C Einfachbindung. Die P–C Bindungen in den Molekülstrukturen von **6-5** und **6-8** sind ca. 0.01 Å länger als die P–C Bindungen, aus den zugehörigen Phosphanen **4-6** und **4-11** (Kapitel 4.2.1.2 und 4.2.2.2). Die P–N Bindungslängen aus der Molekülstruktur von **6-8** sind ca. 0.01 Å kürzer als im zugehörigen Phosphan **4-11**.

Die Winkel um die Phosphoratome sind in den Molekülstrukturen von **6-5** und **6-7** sehr ähnlich (95.8(7) °-103.4(1) °, Winkelsummen um P 300.0 ° bzw. 302.6 °) und im Vergleich zu den Werten, die in der Molekülstruktur von Pic₃P (Winkelsumme um P 298.9 °) (**4-6**) gefunden werden, etwas größer. Die Winkel um den Phosphor in den Molekülstrukturen von **6-6** und **6-8** (100.3(4) °-104.0(4) °, Winkelsummen um P 305.4 ° bzw. 306.8 ° und 307.1 °) sind im Vergleich zu den vorher genannten Werten und denen aus der Molekülstruktur von **4-11** (Winkelsumme um P 303.6 °) etwas aufgeweitet.

Tabelle 30 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel [°] in den Molekülstrukturen der ZnCl₂-Komplexe **6-5** - **6-8**.

	6-5	6-6	6-7	6-8	6-8
				Molekül 1	Molekül 2
Zn1–N1/N3	2.057(3)	2.057(1)	2.060(1)	2.072(5)	Zn2–N5 2.076(5)
Zn1–N2	2.041(2)	2.058(1)	2.053(1)	2.063(5)	Zn2–N6 2.084(5)
Zn1–Cl1	2.254(1)	2.231(2)	2.248(1)	2.204(2)	Zn2–Cl3 2.209(2)
Zn1–Cl2	2.228(1)	2.245(1)	2.234(1)	2.214(2)	Zn2–Cl4 2.213(2)
P1–C1	1.857(1)	1.830(2)	1.820(1)	1.850(6)	P2–C25 1.867(6)
P1–C7/C8	1.869(7)	1.878(1)	1.893(1)	1.865(6)	P2–C31 1.867(6)
P1–C13/C14	1.854(1)	1.858(2)	1.859(1)		
P1–N1				1.728(4)	P2–N4 1.726(5)
N1/N3–Zn1–N2	116.6(6)	116.7(4)	115.7(1)	92.9(2)	N5–Zn2–N6 92.7(2)
Cl1–Zn1–Cl2	113.4(4)	115.6(4)	117.4(1)	113.0(7)	Cl3–Zn2–Cl4 112.7(7)
Cl1–Zn1–N2	108.6(4)	105.0(4)	103.4(1)	119.2(1)	Cl3–Zn2–N5 118.8(1)
N1/N3–Zn1–Cl1	103.3(3)	110.2(3)	105.7(1)	115.3(1)	Cl3–Zn2–N6 116.2(1)
N1/N3–Zn1–Cl2	107.4(6)	106.0(4)	104.8(1)	107.8(2)	Cl4–Zn2–N5 106.9(1)
N2–Zn1–Cl2	107.7(2)	103.5(3)	110.3(1)	106.6(1)	Cl4–Zn2–N6 107.4(2)
C1–P1–C7/C8	101.0(5)	104.0(4)	98.8(1)	104.0(2)	C25–P2–C31 103.5(2)
C1–P1–C13/C14	95.8(7)	100.3(4)	103.4(1)		
C7/C–P1–C13/C14	103.2(2)	101.1(5)	100.4(1)		
N1–P1–C1				100.7(2)	N4–P2–C25 101.0(2)
N1–P1–C7				102.1(2)	N4–P2–C31 102.6(2)
∠ Summe um P	300.0	305.4	302.6	306.8	307.1

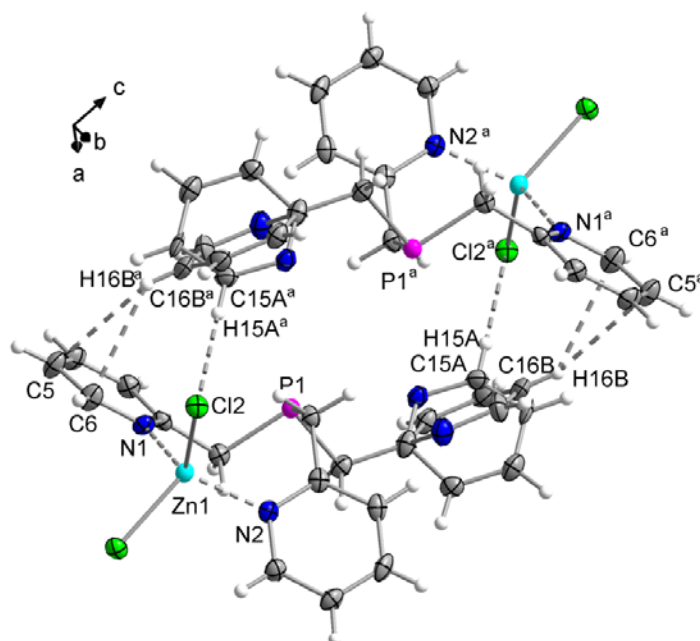


Abbildung 76 Die Moleküle bilden in der Kristallstruktur von **6-5** durch nicht-klassische C15A–H15A...Cl2 und C16B–H16B...C₉(π) Wasserstoffbrückenbindungen Dimere. C₉1 beinhaltet N1. Symmetrie-code: a(–x, 1–y, 2–z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

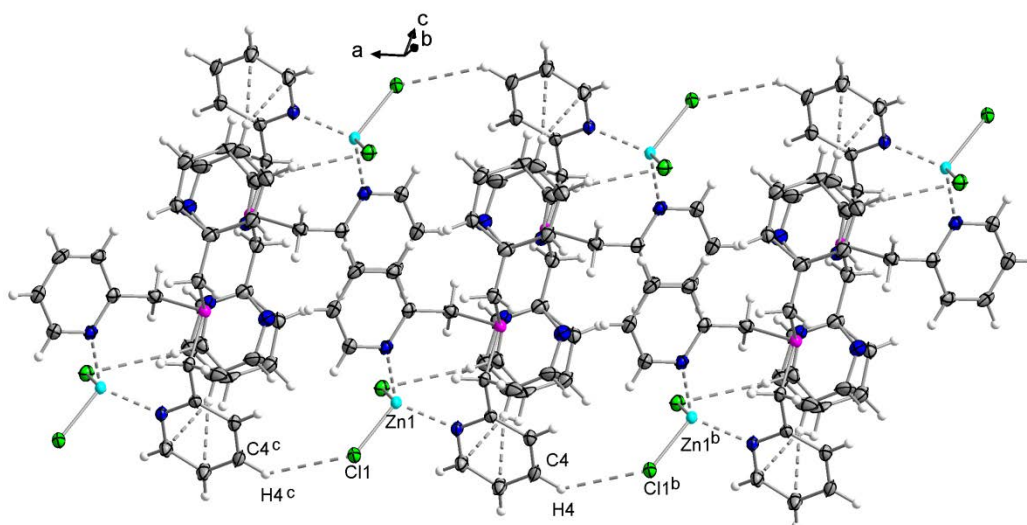


Abbildung 77 Durch C4–H4...Cl1 Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Schichten entlang der *a*-Achse in der Kristallstruktur von **6-5**. Symmetriecodes: *b* (–1+*x*, *y*, *z*), *c* (1+*x*, *y*, *z*). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Moleküle von **6-5** bilden im Kristall Dimere, die durch nicht-klassische C15A–H15A...Cl2 und C16B–H16B...C₉(1)(π) Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind (Abbildung 76). Die Dimere sind durch C4–H4...Cl1 Wasserstoffbrücken zu Schichten entlang der *a*-Achse verknüpft (Abbildung 77).

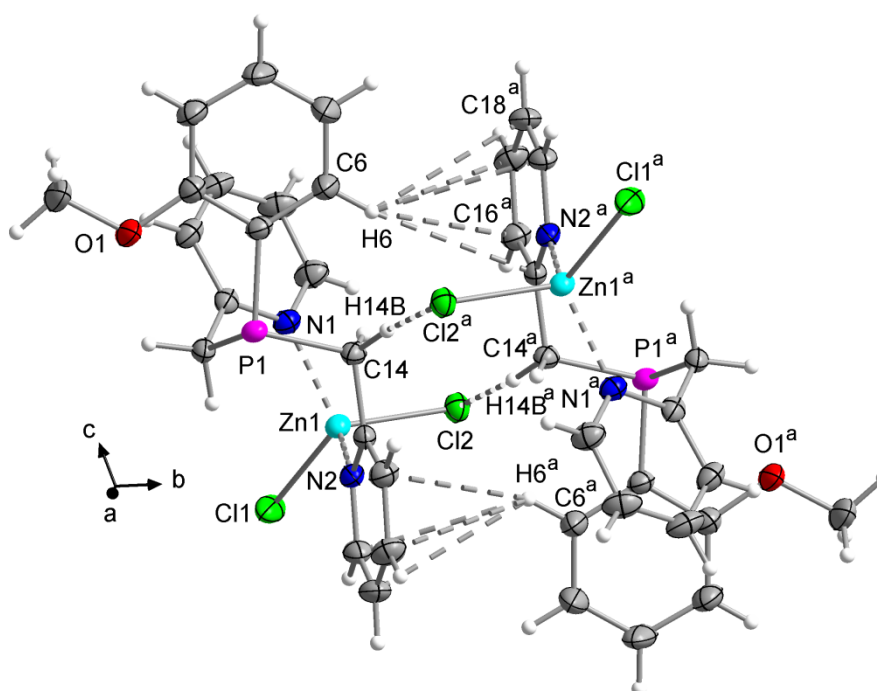


Abbildung 78 Durch nicht-klassische C14–H14B...Cl2 und C6–H6...C₉(2)(π) Wasserstoffbrückenbindungen verbundene Dimere in der Kristallstruktur von **6-6**. Symmetriecode: *a* (2–*x*, 1–*y*, –*z*). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

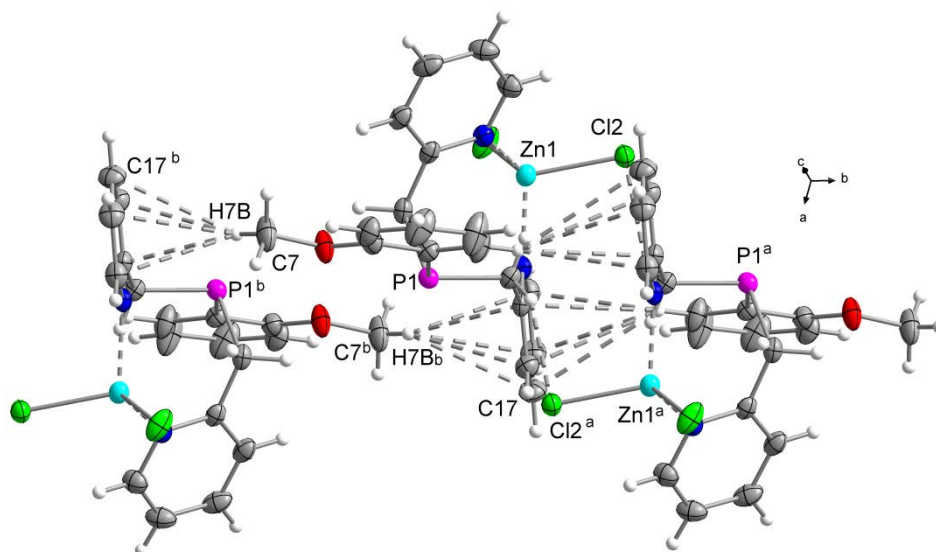


Abbildung 79 Durch C7–H7A...C_g(2)^b Wasserstoffbrückenbindungen untereinander verbundene Dimere in der Kristallstruktur von **6-6**. Symmetriecode: a (2–x, 1–y, –z), b (2–x, –y, –z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 31 Abstände [Å] und Winkel [°] der nicht-klassischen Wasserstoffbrücken in den Kristallstrukturen von **6-5** - **6-8**.

	C–H...C _g	C–H	H...C _g	C...C _g	C–H...C _g	γ
6-5	C16B–H16B...C _g (1) ^a	0.88(1)	2.88(4)	3.440(2)	123.0(1)	20.6
6-6	C6–H6...C _g (2) ^a	0.95(1)	2.94(2)	3.771(3)	147.4(1)	3.9
	C7–H7B...C _g (2) ^b	0.98(1)	2.65(2)	3.382(1)	132.0(1)	5.5
6-7	C14–H14B...C _g (3) ^b	0.94(1)	2.92(1)	3.783(1)	153.0(1)	6.1
6-8	C21–H21...C _g (4) ^b	0.92(1)	2.73(1)	3.633(1)	165.6(2)	8.2
	C44–H44...C _g (1) ^c	0.96(1)	2.79(1)	3.721(1)	164.3(2)	9.4
	C–H...Cl	C–H	H...Cl	C...Cl	C–H...Cl	
6-5	C15A–H15A...Cl2 ^a	0.91(1)	2.83(2)	3.715(2)	165.3(2)	
	C4–H4...Cl1 ^b	0.96(3)	9.85(9)	3.610(8)	136.5(4)	
6-6	C14–H14B...Cl2 ^a	0.93(1)	2.80(2)	3.653(3)	152.9(6)	
6-7	C8 ^c –H8B ^c ...Cl1 ^a	0.94(1)	2.90(1)	3.762(1)	153.8(2)	
	C17–H17...Cl2 ^a	0.93(1)	2.86(1)	3.508(1)	127.8(2)	
6-8	C9–H9...Cl2 ^a	0.95(1)	2.62(1)	3.490(1)	152.5(2)	
	C1–H1B...Cl1	0.99(1)	2.59(1)	3.542(1)	161.8(2)	
	C7–H7A...Cl1	0.99(1)	2.69(1)	3.612(1)	155.3(2)	
	C6–H6...Cl2	0.92(1)	2.85(1)	3.467(1)	125.7(2)	
	C12–H12...Cl2	0.87(2)	2.83(1)	3.454(1)	130.0(2)	

Symmetriecodes: **6-5**: a(–x, 1–y, 2–z), b(–1+x, y, z), **6-6**: a (2–x, 1–y, –z), b (2–x, –y, –z), **6-7**: a (1–x, –y, 1–z), c (x, 0.5–y, 0.5+z), **6-8**: a (0.5+x, 0.5–y, z), b (1.5–x, –0.5+y, 0.5+z), c (1–x, 1–y, –0.5+z). C_g ist der Mittelpunkt (Center of gravity) der aromatischen Ringe, d(H...C_g) < 3.0 Å, γ < 30.0°. C_g(1) enthält N1, C_g(2) enthält N2, C_g(3) enthält C1, C_g(4) enthält N4. γ ist der Winkel zwischen dem C_g–H Vektor und der Ringnormalen.

Wie auch in der Kristallstruktur von **6-5** sind die Moleküle in der Kristallstruktur von **6-6** durch nicht-klassische C14–H14B...Cl2 und C6–H6...C_g(2) Wasserstoffbrückenbindungen zu Dimeren verbunden (Abbildung 78). Die C14...Cl2 Abstände sind kürzer als die C15A...Cl2 Abstände zwischen den Molekülen der Dimere aus der Kristallstruktur von **6-5**. Die intermolekularen C6...C_g(2) Abstände aus der Kristallstruktur von **6-6** sind deutlich länger als die C16B...C_g(1) Abstände aus der Kristallstruktur von **6-5** (Tabelle 31) und etwas länger als die Werte, die in der Kristallstruktur von Pic₃P (**4-6**) (3.694(3) Å - 3.762(3) Å, Kapitel 4.2.1.2) und Carbazolylbis(picolyl)phosphan (**4-11**) (3.894(2) Å und 3.569(2) Å, Kapitel 4.2.2.2) gefunden werden. Die Dimere in der Kristallstruktur von **6-6** sind durch C7–H7A...C_g(2) Wasserstoffbrückenbindungen untereinander verbunden (Abbildung 79, Tabelle 31), was zu einer Kettenbildung parallel zur *b*-Achse führt (Abbildung 80).

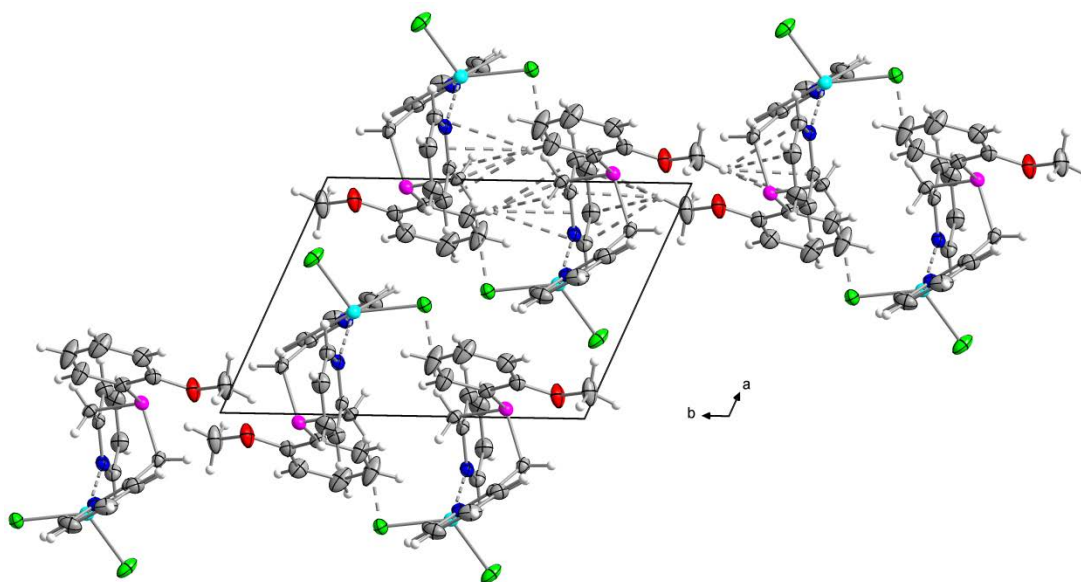


Abbildung 80 Kristallstruktur von **6-6** mit den durch nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen Dimeren. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

In der Kristallstruktur von **6-7** sind die Moleküle, wie auch in der Kristallstruktur von **6-6**, durch nicht-klassische C17–H17...Cl2 Wasserstoffbrückenbindungen zu Dimeren verknüpft. Zusätzlich lassen sich innerhalb der Dimere π -stacking-Wechselwirkungen beobachten ($d(\text{C}_g(2)\cdots\text{C}_g(2))^a = 4.010(2)$ Å, C_g(2) beinhaltet N2) (Abbildung 81).

Diese Dimere sind mit benachbarten Dimeren durch C8–H8B...Cl1 und C14–H14B...C_g(3) Wasserstoffbrückenbindungen zu einem komplexen Netzwerk verbunden. Die C14...C_g(3) Wechselwirkungen (Tabelle 31) sind den C15...C_g(1) Wechselwirkungen aus der Kristallstruktur von **4-6** (Kapitel 4.2.1.2) und auch den C6...C_g(2) Abständen aus der Kristallstruktur von **6-6** sehr ähnlich.

Die die Dimere in der Kristallstruktur von **6-7** verbindende, intermolekulare C17...Cl2 Wechselwirkung ist stärker als die vergleichbare Wechselwirkung in der Kristallstruktur von **6-6** (Tabelle 31).

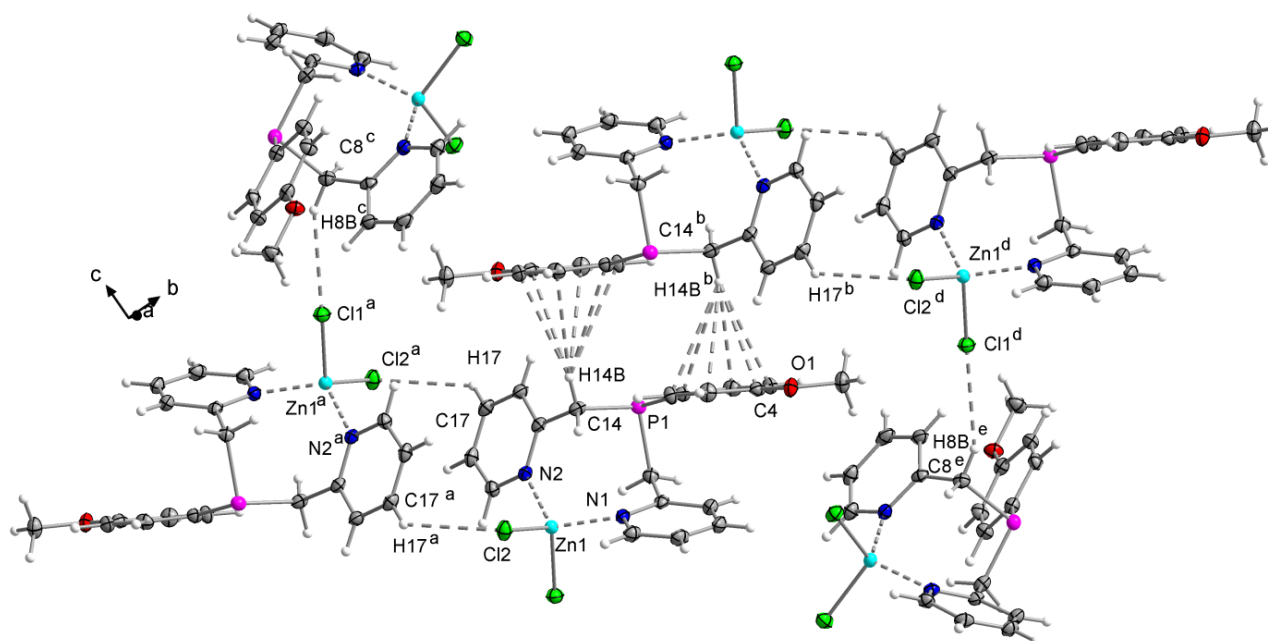


Abbildung 81 Kristallstruktur von **6-7** mit nicht-klassischen C14–H14B ...C₉(3), C17–H17...Cl2 und C8–H8B...Cl1 Wasserstoffbrückenbindungen. C₉(3) ist der Methoxyphenyl-Substituent. Symmetriecodes: a (1–x, –y, 1–z), b (2–x, 1–y, 1–z), c (x, 0.5–y, 0.5+z), d (1+x, 1+y, z), e (2–x, 0.5+y, 0.5–z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Auch die Kristallstruktur von **6-8** ist von C9–H9...Cl2 Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle 31) dominiert. Durch diese Wechselwirkungen bilden die Moleküle im Kristall Ketten entlang der *a*-Achse (Abbildung 82). Der C9...Cl2 Abstand der intermolekular wechselwirkenden Atome in der Kristallstruktur von **6-8** ist etwas kürzer als der C17...Cl2 Abstand aus der Kristallstruktur von **6-7**.

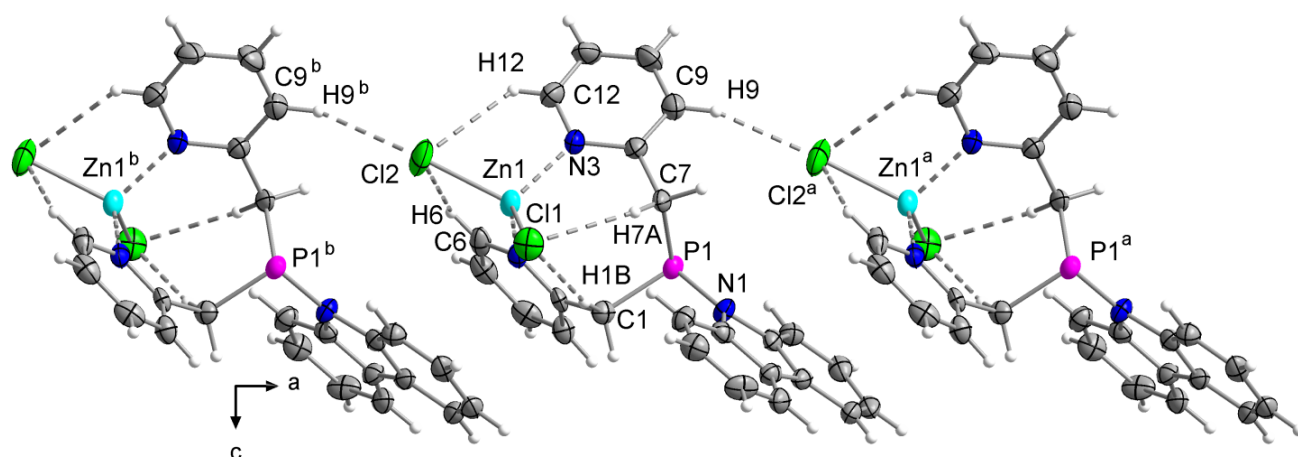


Abbildung 82 C9–H9...Cl2 Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **6-8**. Der Blick entlang der *b*-Achse zeigt die Ketten entlang der *a*-Achse. Symmetriecodes: a (0.5+x, 0.5–y, z), b (–0.5+x, 0.5–y, z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

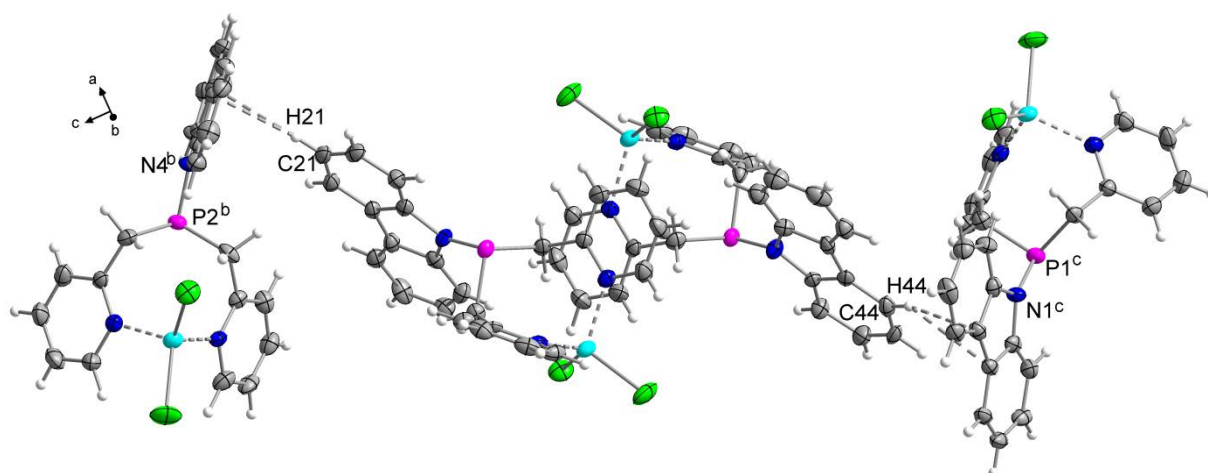


Abbildung 83 Durch nicht-klassische $C21-H21 \cdots C_9(4)$ und $C44-H44 \cdots C_9(1)$ Wasserstoffbrückenbindungen verbundene Ketten entlang der a -Achse in der Kristallstruktur von **6-8**. $C_9(1)$ enthält N1, $C_9(4)$ enthält N4. Symmetriecodes: b ($1.5-x, -0.5+y, 0.5+z$), c ($1-x, 1-y, -0.5+z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Ketten entlang der a -Achse in der Kristallstruktur von **6-8** sind durch nicht-klassische $C21 \cdots C_9(4)$ und $C44 \cdots C_9(1)$ Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden (Abbildung 83, Abbildung 84). Diese intermolekularen Wechselwirkungen sind etwas stärker als die vergleichbaren $C6 \cdots C_9(2)$ Wechselwirkungen aus der Kristallstruktur von **6-6**.

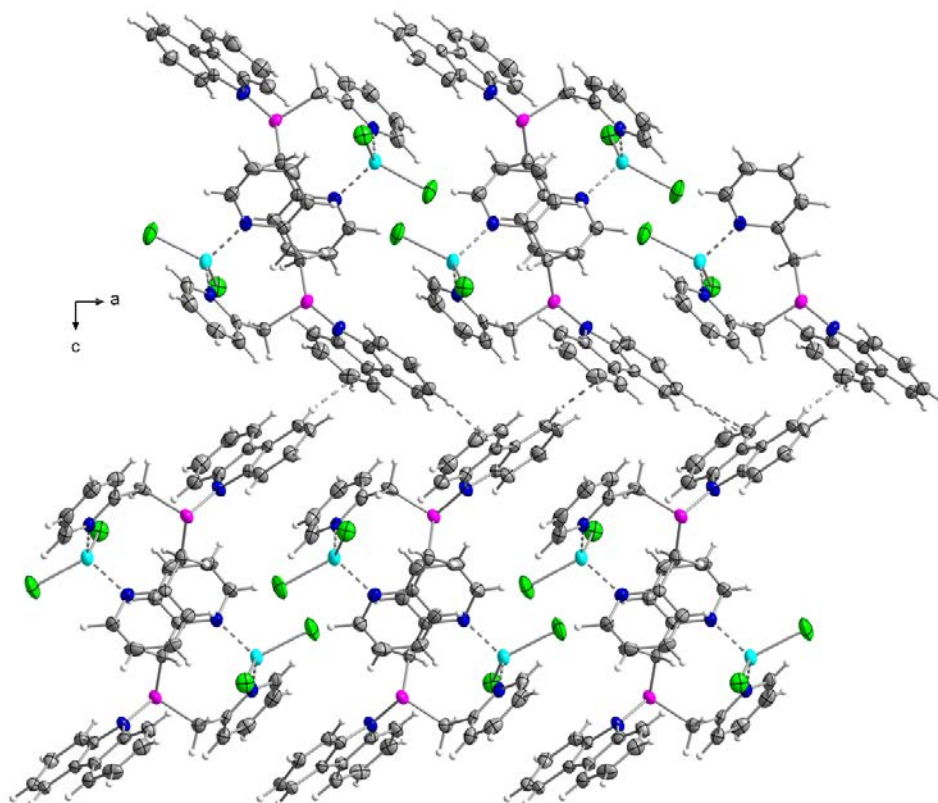


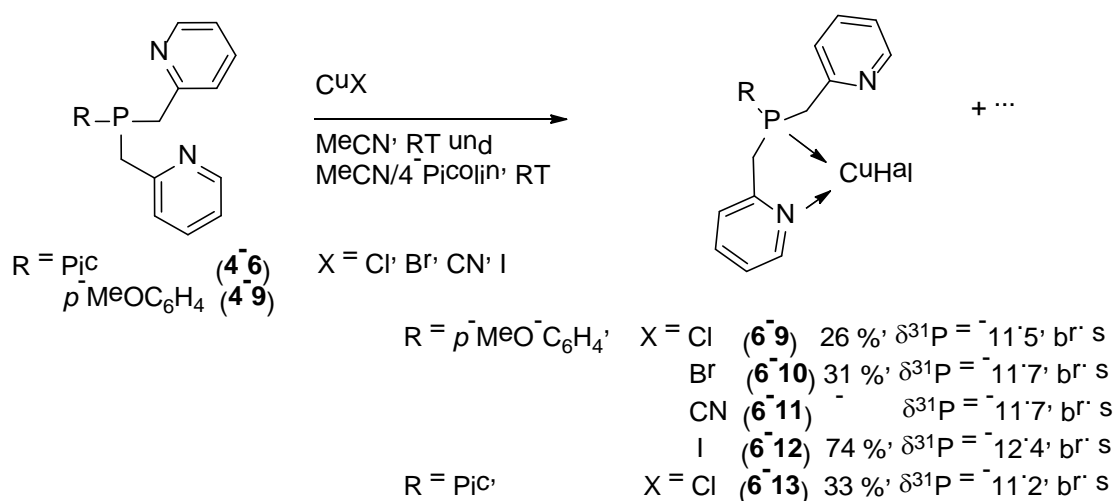
Abbildung 84 Kristallstruktur von **6-8**. Die Ketten entlang der a -Achse sind durch $C21-H21 \cdots C_9(4)$ Wasserstoffbrücken miteinander verbunden. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Zusätzlich zu den intermolekularen C9–H9...Cl2 Wasserstoffbrückenbindungen sind beide Chloratome der einzelnen Moleküle in intramolekulare Wechselwirkungen eingebunden (Abbildung 82), deren Abstände in Tabelle 31 zusammengefasst sind. Höchstwahrscheinlich sind diese Wechselwirkungen für die deutlich unterschiedliche Konformation des Acht-Ringes in der Molekülstruktur von **6-8** gegenüber der Konformation der Acht-Ringe in den anderen Zn-Komplexen **6-5** - **6-7** verantwortlich.

6.2.4 Synthese der Kupfer-Komplexe

6.2.4.1 Reaktion von *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan (**4-9**) mit CuCl, CuBr, CuI und CuCN

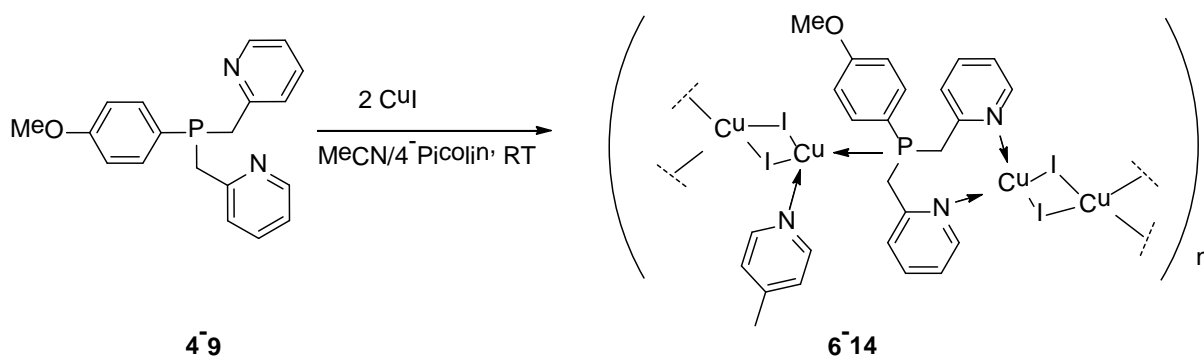
Für die Synthese der Komplexe von *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan mit Kupfer(I)chlorid (**6-9**), Kupfer(I)bromid (**6-10**), Kupfer(I)cyanid (**6-11**) und Kupfer(I)iodid (**6-12**) wurde *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan (**4-9**) mit den entsprechenden Kupfersalzen in MeCN umgesetzt (Schema 32). Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit der Komplexe **6-9**, **6-10** und **6-12** in diesem Lösemittel sind die entsprechenden Substanzen nach Rühren über Nacht als farblose Feststoffe aus der Lösung ausgefallen, wohingegen der CuCN-Komplex **6-11** in Lösung verblieb. Der Tris(picoly)phosphan-Kupferchlorid-Komplex (**6-13**) wurde auf analoge Weise aus Pic₃P (**4-6**) und CuCl hergestellt und ist ein gelblicher Feststoff. Die Verbindungen **6-9**, **6-10** und **6-12** konnten einfach durch Filtration isoliert werden. **6-9**, **6-10**, **6-12** und **6-13** sind praktisch unlöslich in Lösemitteln wie Pentan, Et₂O, THF, MeCN, Toluol und DMF. Der CuCl-Komplex **6-9** ist in DCM und CHCl₃ löslich. **6-11** ist zusätzlich in MeCN löslich.



Schema 32 Synthese der Kupfer-Komplexe **6-9** - **6-13**. Die Phosphorverschiebungen wurden den NMR-Spektren der Reaktionslösung in MeCN/4-Picolin entnommen.

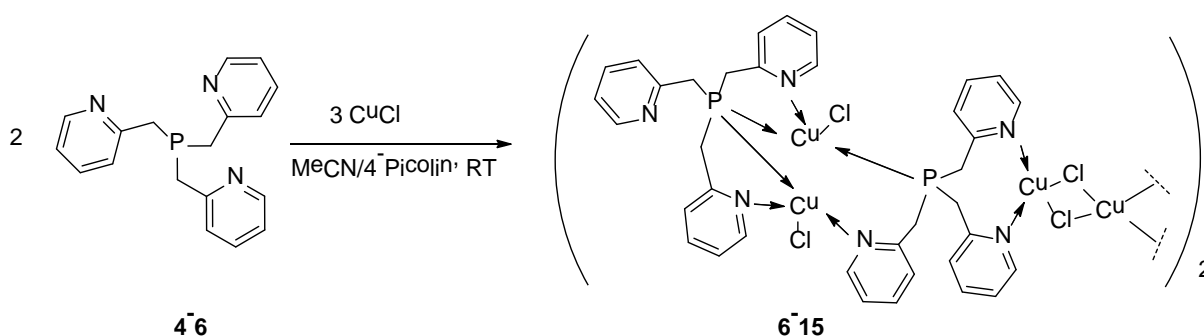
Für eine einfachere Einkristallzüchtung sollten die Substanzen als Lösung vorliegen. Somit wurde die Synthese von **6-9** - **6-13** zusätzlich zur Reaktion in MeCN parallel noch in einem Lösemittelgemisch aus MeCN und 4-Picolin (2:1) durchgeführt. Da die Komplexe dort in Lö-

sung verbleiben, konnten so durch Übersichten der filtrierten Reaktionslösung mit MeCN für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung geeignete Einkristalle von **6-9** und **6-10** erhalten werden. **6-11** konnte nicht kristallisiert werden, da der Komplex mit der eben genannten Methode entweder als Pulver oder gar nicht ausfiel.



Schema 33 Synthese des $[(\mathbf{4-9})(\text{CuI})_2(4\text{-Pic})] \times 4\text{-Pic}$ -Komplexes (**6-14**).

Auch das Übersichten der Reaktionslösung in MeCN mit Et₂O oder THF führte nicht zur Kristallisation. Einkristalle aus dem Kristallisationsansatz von **6-12**, die mittels Röntgenbeugung an Einkristallen strukturell untersucht wurden, bestehen aus $[(\mathbf{4-9})(\text{CuI})_2(4\text{-Pic})] \times 4\text{-Pic}$ (**6-14**) (Schema 33). Einkristalle von **6-13** wurden durch zweimonatiges Stehenlassen einer gesättigten Lösung von **6-13** in MeCN erhalten und stellten sich nach Analytik mittels Röntgenbeugung an Einkristallen als $[(\text{Pic}_3\text{P})_2(\text{CuCl})_3]_2$ -Komplex (**6-15**) mit 2:3 Stöchiometrie (Schema 34) heraus. Höchstwahrscheinlich wurde bei beiden Reaktionen die Stöchiometrie von 1:1 nicht exakt eingehalten.



Schema 34 Die Umsetzung von Pic₃P (**4-6**) mit CuCl führt zum entsprechenden Cu(I)-Komplex mit 2:3 Stöchiometrie.

Alle Kupfer-Komplexe sind in Lösung höchst oxidationsempfindlich. Schon das Öffnen der Schlenkgefäße im Argon Gegenstrom bewirkt eine intensive dunkelgrün Färbung der vorher hellgelben bis hellgrünen Reaktionslösung. Nach kurzer Zeit bilden sich aus dieser lange dunkelblaue kristalline Nadeln, die aus $[\text{Cu}(4\text{-Pic})_4]\text{Hal}_2$ (Hal = Cl (**6-16**), Br (**6-17**)) bestehen.

Beide Cu(II)-Komplexe wurden mittels Röntgenbeugung an Einkristallen strukturell charakterisiert. Da **6-9** in CHCl₃ löslich ist, wurden ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren davon in CDCl₃ aufgenommen. Nach ca. einer Woche konnten hellgrüne, für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen geeignete Einkristalle aus dem NMR-Rohr entnommen werden. Sie bestanden aus dem Phosphanoxid-CuCl-Komplex (**6-18**). Alle in diesem Abschnitt erwähnten Molekül- und Kristallstrukturen werden in diesem Kapitel an späterer Stelle diskutiert.

6.2.4.2 NMR-Daten von 6-9

Abbildung 85 zeigt die Nummerierung der Atome des organischen Restes im CuCl-Komplex **6-9** für die Zuordnung der in Tabelle 32 zusammengefassten ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Daten. Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels Vergleich mit den NMR-Daten des zugehörigen *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphans (**4-9**) aus Kapitel 4.2.1.1.

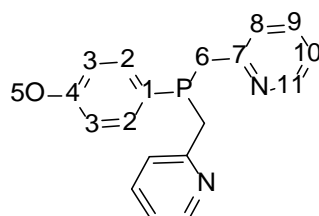


Abbildung 85 Nummerierung der Atome für die Zuordnung der in Tabelle 32 zusammengefassten NMR-Daten des *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan-CuCl-Komplexes (**6-9**).

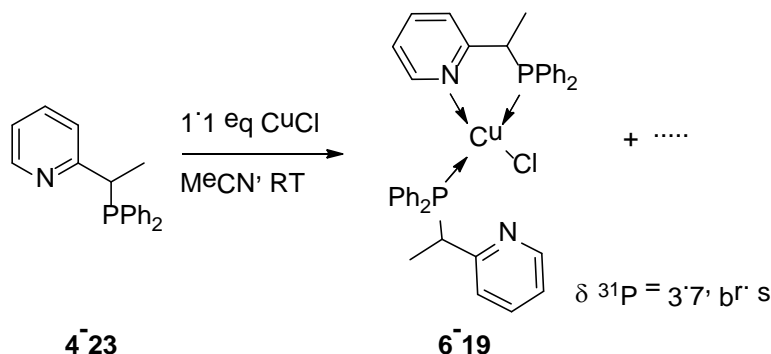
Tabelle 32 ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Verschiebungen von **6-9**, gemessen in CDCl₃. Die Kopplungskonstanten *J* sind in Hz und die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben.

δ_P	-13.3					δ_H			
δ_C						H2	7.67, dd	H9	7.49, td
C1	121.5	C7	156.2			³ <i>J</i> _{H2H3}	8.8	⁴ <i>J</i> _{H9H11}	1.8
¹ <i>J</i> _{PC}	26.7	² <i>J</i> _{PC}	< 0.5			³ <i>J</i> _{PH2}	9.9	H10	6.99-7.02, m
C2	134.9	C8	125.1			H3	6.82, dd	³ <i>J</i> _{H10H11}	5.3
² <i>J</i> _{PC}	16.9	³ <i>J</i> _{PC}	3.8			⁴ <i>J</i> _{PH3}	1.0	H11	8.31, br.d
C3	114.6	C9	137.4			H5	3.77		
³ <i>J</i> _{PC}	10.6	⁴ <i>J</i> _{PC}	< 0.5			<i>v</i> _{H6A}	3.63		
C4	161.7	C10	122.3			<i>v</i> _{H6B}	4.08		
⁴ <i>J</i> _{PC}	1.1	⁵ <i>J</i> _{PC}	2.5			² <i>J</i> _{H6AH6B}	14.3		
C5	55.4	C11	149.6			² <i>J</i> _{PH6A}	7.7		
⁶ <i>J</i> _{PC}	< 0.5	⁴ <i>J</i> _{PC}	< 0.5			² <i>J</i> _{PH6B}	6.7		
C6	38.1					H8	7.19, d		
¹ <i>J</i> _{PC}	14.4					³ <i>J</i> _{H8H9}	7.7		

Die ³¹P-NMR-Verschiebung des Cu(I)-Komplexes **6-9** unterscheidet sich nur um 1.2 ppm von der des Phosphans **4-9** (δ_P = -14.5). Auffällig im ¹H-NMR-Spektrum von **6-9** sind allerdings die etwas größeren ²*J*_{AX}-Kopplungskonstanten von 7.7 bzw 6.7 Hz im ABX-Spektrum der diastereotopen Protonen der CH₂-Gruppen. Diese betragen im ¹H-NMR-Spektrum von **4-9** nur 2.1 bzw. 0.6 Hz.

6.2.4.3 Reaktion von 2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin (4-23) mit CuCl

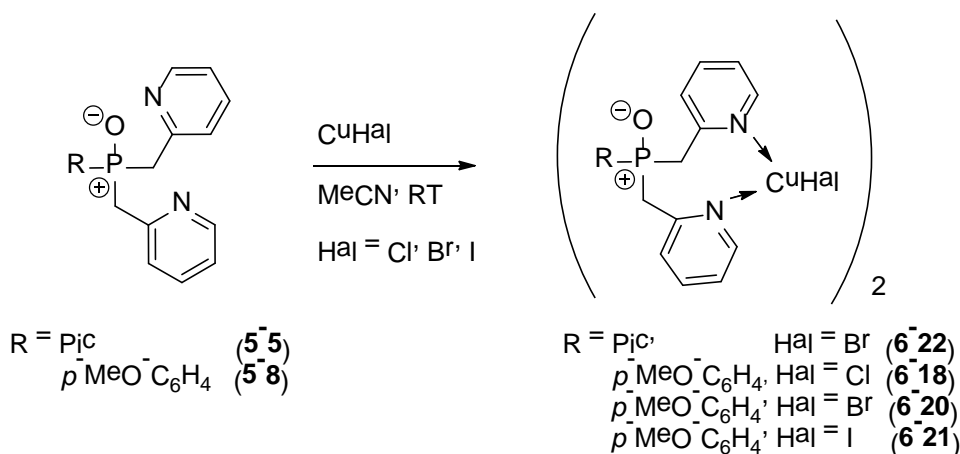
2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin (**4-23**) wurde mit 1.1 Äquivalenten CuCl in Acetonitril umgesetzt (Schema 35). Für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen geeignete Einkristalle wurden durch langsames Abdampfen des Lösemittels einer Lösung von **6-19** in Acetonitril gewonnen. Der Cu(I)-Komplex **6-19** ist ein leicht gelblicher kristalliner Feststoff.



Schema 35 Synthese des 2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin-Kupfer-Komplexes (**6-19**).

6.2.4.4 Synthese der Bis(picolyl)phosphanoxid-Kupfer-Komplexe

Die *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphanoxid-Kupfer(I)chlorid- (**6-18**), -Kupfer(I)bromid- (**6-20**) und -Kupfer(I)iodid- (**6-21**) Komplexe wurden aus *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphanoxid (**5-8**) (Kapitel 5.2) und dem entsprechenden Cu-Salz in MeCN synthetisiert.



Schema 36 Synthese der Phosphanoxid-Cu(I)-Komplexe **6-18** und **6-20** - **6-22**.

Der Pic₃PO-Kupfer(I)bromid-Komplex (**6-22**) wurde aus Pic₃PO (**5-5**) (Kapitel 5.2) und CuBr in MeCN hergestellt (Schema 36). Einkristalle, die für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen geeignet waren, konnten in allen vier Fällen durch langsames Abdampfen des Lösemittels aus Lösungen des entsprechenden Komplexes **6-18** und **6-20** – **6-22** in MeCN erhalten werden. Von **6-18** wurde zudem eine identische Molekül- und Kris-

tallstruktur durch langsame Oxidation von **6-9** im NMR-Röhrchen erhalten. Alle so erhaltenen Phosphanoxid-Cu(I)-Komplexe sind leicht gelbliche Feststoffe, die unlöslich in Lösemitteln wie Pentan, Et₂O, THF, MeCN und Toluol sind.

6.2.5 Eigenschaften der Kupfer-Komplexe

Wie auch die Zn-Komplexe fluoreszieren die Cu-Komplexe, wenn sie mit UV-Licht bestrahlt werden. Die Cu-Komplexe zeigen abhängig vom enthaltenen Halogenid unterschiedliche Farben (Abbildung 86). Je schwerer das Halogen, desto mehr blauverschoben ist die Fluoreszenzemissionsfarbe des Komplexes.

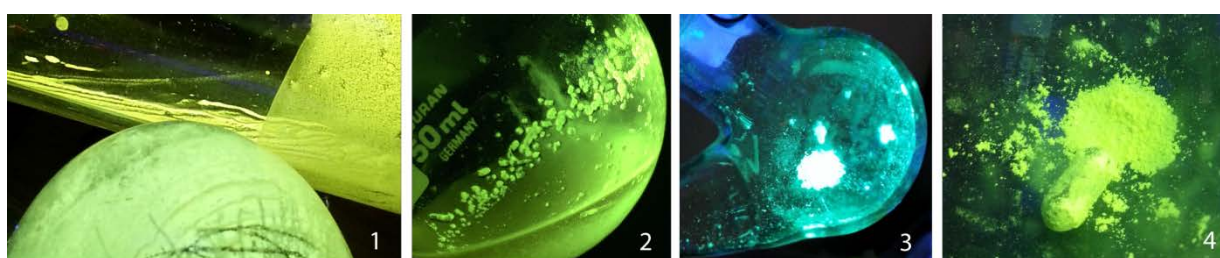


Abbildung 86 Fluoreszenzfarben der Cu-Komplexe **6-9** und **6-10** (Bild 1), **6-15** (Bild 2), **6-14** (Bild 3) und **6-18** (Bild 4). Bild 1 zeigt oben den gelblichen CuCl- (**6-9**) und unten den etwas grünlicher leuchtenden CuBr- (**6-10**) Komplex.

Vom Feststoff von **6-9** wurde ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen (Abbildung 87 links, schwarze Linie) worin zu sehen ist, dass der Komplex bei ca. 400 nm beginnt, die Licht-Energie zu absorbieren. Er ist also nur UV-aktiv. Die Fluoreszenzemission (PL = Photoluminescence) wurde folglich mit einem Laser mit 365 nm Wellenlänge angeregt und das entsprechende Spektrum der Substanz als Pulver und als dünner Film (ca. 70-80 nm) aufgenommen (Abbildung 87 links).

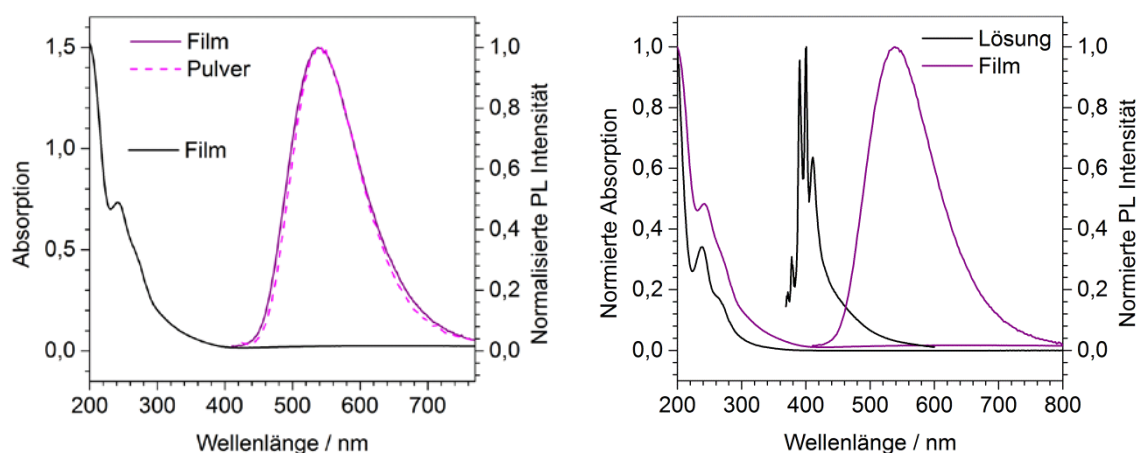


Abbildung 87 Links: UV-Vis- (schwarz) und Fluoreszenzmissions- (PL) Spektrum (lila) des *p*-Methoxyphenyl-bis(picoly)phosphan-CuCl-Komplexes (**6-9**) in der festen Phase. Das Fluoreszenzmaximum liegt bei 540 nm. Rechts: Vergleich UV-Vis- und PL-Spektren von **6-9** in Lösung (schwarz) und als Feststoff (lila).

Dieser Vergleich ist notwendig, da die Fluoreszenzlebensdauer der Substanzen in Pulverform gemessen wird, PL aber in der Regel als Film, da dort höhere Intensitäten erhalten werden können. Zusätzlich wurden UV-Vis- und PL-Spektren von **6-9** auch in Lösung ($c = 0.5 \text{ mmol/L}$ in MeCN) aufgenommen (Abbildung 87 rechts). Gut erkennbar ist, dass die Intensität des UV-Vis-Spektrums in Lösung deutlich geringer ist als die des Feststoffes. Der größte Unterschied aber ist beim Vergleich der PL-Spektren der Lösung (Abbildung 87 rechts, schwarze Linie) und des des Feststoffes (Abbildung 87 rechts, lilane Linie) zu beobachten. In Lösung zeigt **6-9**, nach Anregen mit einem Laser mit 350 nm Wellenlänge, vier nahe beieinander liegende scharfe PL-Maxima bei stark blau verschobenen Wellenlängen (380, 398, 410 und 420 nm) verglichen mit dem breiten Berg des PL Maximum des Spektrums des Feststoffes (540 nm).

Abbildung 88 zeigt die normierte Fluoreszenzlebensdauer Messung, bei der ein Laser mit 403 nm Wellenlänge verwendet wurde. Die Fluoreszenzlebensdauer von **6-9** beträgt $14 \mu\text{s}$. Am nahezu linearen Abfall der Geraden ist zu erkennen, dass die Moleküle im Pulver während der Fluoreszenz quasi nicht miteinander interagieren.

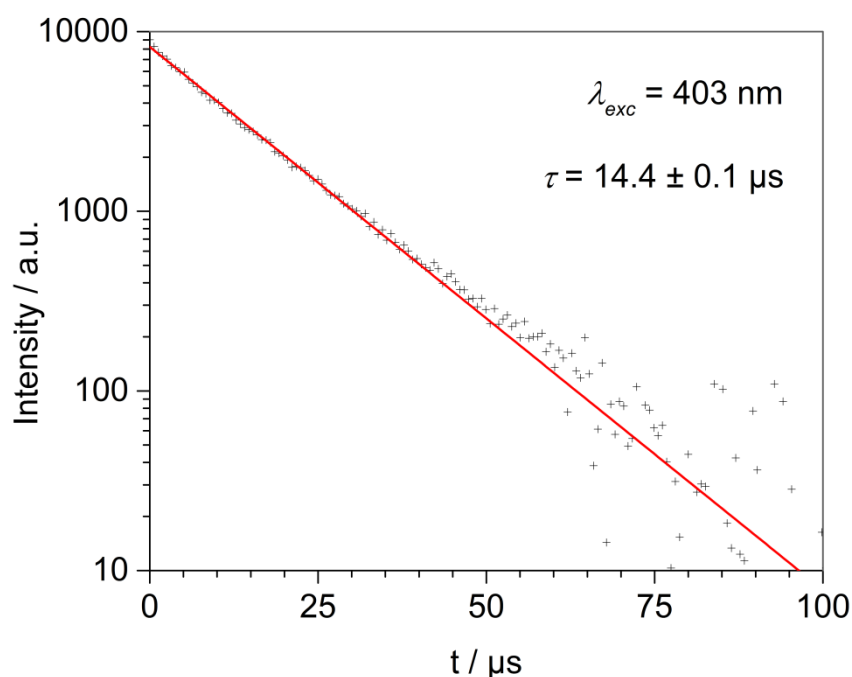


Abbildung 88 Messung der Fluoreszenzlebensdauer von **6-9** als Pulver.

Anhand der Wellenlänge im UV-Vis-Spektrum, bei der der Stoff beginnt die eingestrahlte Energie zu absorbieren (400 nm), kann die Energie des Unterschieds zwischen HOMO und LUMO errechnet werden.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{4,135\,667\,516 \cdot 10^{-15} \text{ eVs} \cdot 299\,792\,458 \text{ m/s}}{400 \text{ nm}} = 3.1 \text{ eV}$$

Auch vom *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphanoxid-CuCl-Komplex (**6-18**) wurden als Film (70-80 nm) ein UV-Vis- und ein PL-Spektrum aufgenommen (Abbildung 89). Die PL wurde wie auch schon bei **6-9** mit 365 nm angeregt. Der Phosphanoxid-Komplex **6-18** beginnt schon bei 500 nm zu absorbieren. Gleichzeitig liegt das Fluoreszenzemissionsmaximum bei 570 nm, ist also bezüglich des PL-Maximums des nicht oxidierten Komplexes **6-18** um 30 nm rotverschoben. Die Messergebnisse decken sich gut mit der subjektiven Wahrnehmung der Farbe, da der Phosphanoxid-Komplex **6-18** auf Bild 4 in Abbildung 86 grünlicher erscheint als der nicht oxidierte Komplex auf Bild 1 oben in Abbildung 86.

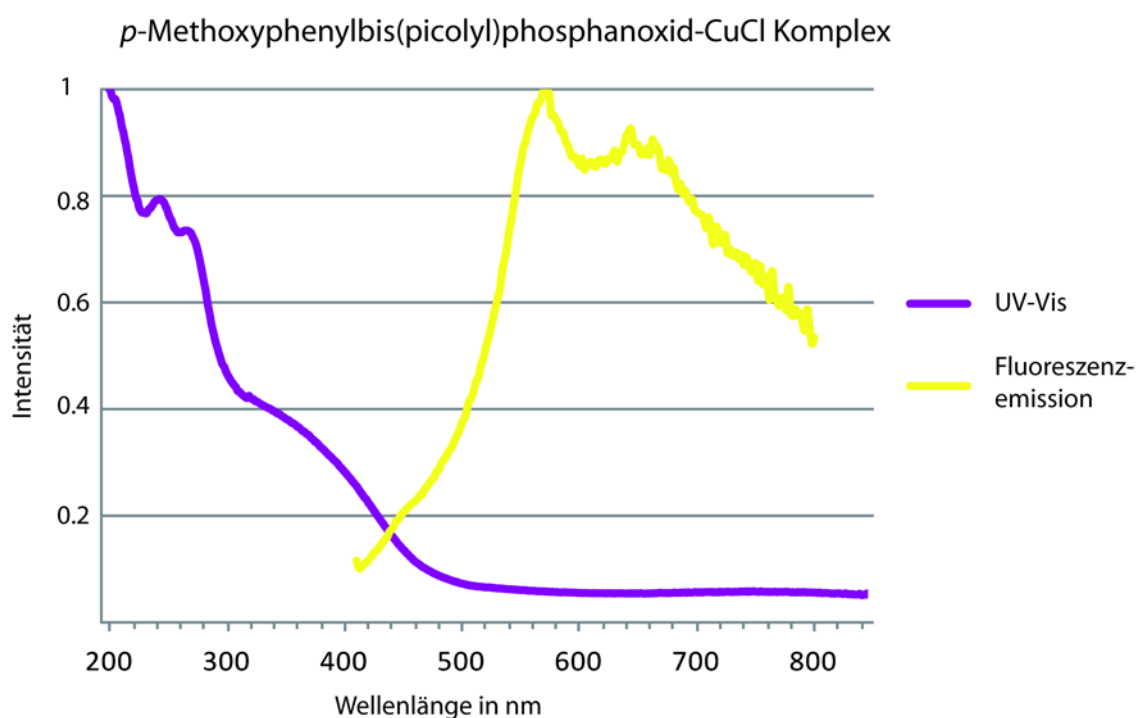


Abbildung 89 UV-VIS- und Fluoreszenz-emissions-Spektrum des *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphanoxid-CuCl-Komplexes (**6-18**) in der festen Phase (Film). Das Fluoreszenzmaximum liegt bei 570 nm.

6.2.6 Molekül- und Kristallstrukturen der Cu(I)Cl- und Cu(I)Br-Komplexe **6-9** und **6-10**

Die *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan-Kupferchlorid- (**6-9**) und -bromid- (**6-10**) Komplexe kristallisieren beide in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. In beiden Komplexen besteht die asymmetrische Einheit aus der Hälfte der dimeren Struktur (Abbildung 90 und Abbildung 91). Die Molekülstrukturen der beiden Komplexe **6-9** und **6-10** sind isostrukturell. In Tabelle 33 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel beider Molekülstrukturen zusammengefasst.

Tabelle 33 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in den Molekülstrukturen von **6-9** und **6-10**.

	6-9	6-10		6-9	6-10
Cu1–Hal1	2.300(6)	2.437(1)	P1–Cu1–N1	117.8(5)	119.3(2)
Cu1–P1	2.199(6)	2.202(2)	P1–Cu1–N2	84.1(5)	84.2(2)
Cu1–N1	2.054(2)	2.048(1)	N1–Cu1–N2	102.0(7)	102.4(2)
Cu1–N2	2.236(2)	2.230(1)	Cu1–P1–C1	118.6(7)	119.1(2)
P1–C1	1.824(2)	1.817(1)	Cu1–P1–C8	128.1(8)	127.2(2)
P1–C8	1.852(2)	1.849(1)	Cu1–P1–C14	99.9(7)	99.4(1)
P1–C14	1.850(2)	1.845(1)	C1–P1–C8	103.1(9)	103.6(2)
Hal1–Cu1–P1	127.1(2)	126.0(2)	C1–P1–C14	102.3 (1)	102.6(3)
Hal1–Cu1–N1	113.0(5)	112.7(1)	C8–P1–C14	99.8(9)	99.9(2)
Hal1–Cu1–N2	99.1(5)	98.8(2)	Σ Summe um P	305.2	306.1

Die dimeren Molekülstrukturen beider Komplexe bestehen jeweils aus zwei Liganden und zwei Kupferhalogenid-Molekülen. Die Kupferatome sind in beiden Strukturen verzerrt tetraedrisch von zwei Stickstoffatomen von jeweils einem Liganden, einem P-Atom und vom Halogenid koordiniert. Die Molekülstrukturen bilden so einen starren Tricyclus, der aus zwei Fünfringen und einem 10-Ring besteht (Abbildung 92). Ein Pyridylring jedes Liganden verbrückt die beiden Hälften des Dimers und ist Teil des 10-Ringes. Der andere Pyridylring koordiniert über den Stickstoff an das Kupferatom, verbrückt aber nicht. Ein Proton der CH₂-Gruppe, die an den verbrückenden Pyridylring gebunden ist, bildet intramolekulare C8–H8B...Cl1 bzw. C8–H8B...Br1 Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Halogenatom auf derselben Seite (Tabelle 34).

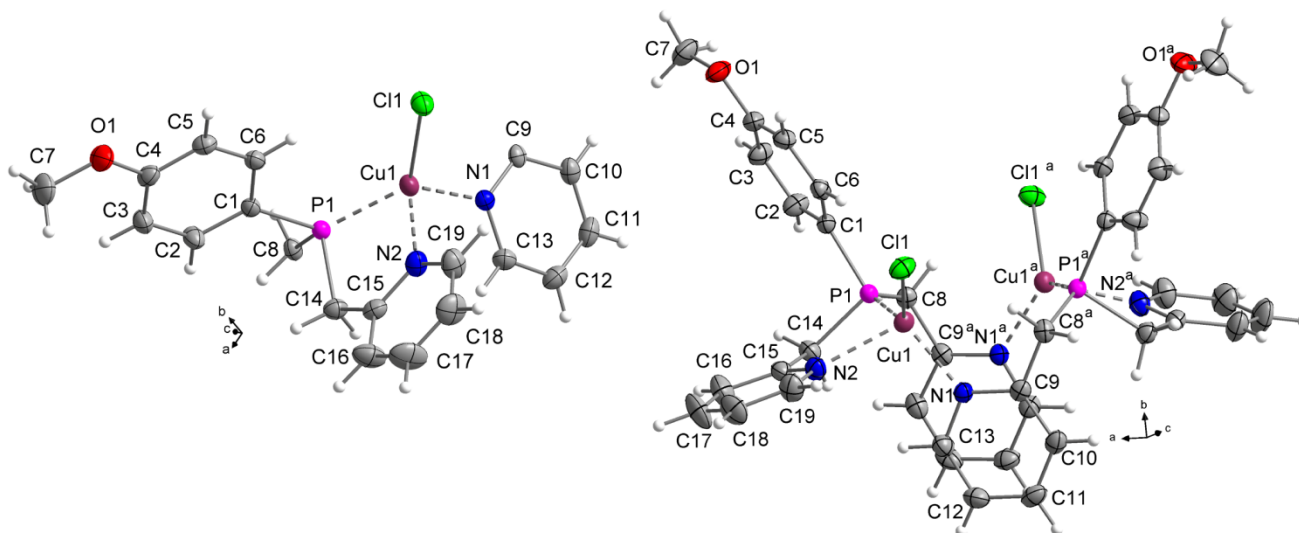


Abbildung 90 Links: Asymmetrische Einheit des CuCl-Komplexes **6-9**. Rechts: Dimere Molekülstruktur von **6-9**. Symmetriecode: a (1.5–x, y, 1.5–z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die C8–H8B...Cl1 Wasserstoffbrücke in **6-9** (Abbildung 93) ist um 0.07 Å kürzer als die C8–H8B...Br1 Wasserstoffbrücke in **6-10** (Abbildung 94) und beide sind länger als die vergleichbaren intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen aus der Kristallstruktur des Carbazol-

lylbis(picolyl)phosphan-ZnCl₂-Komplexes (**6-8**) (Kapitel 6.2.3). Zusätzlich können in den Molekülstrukturen von **6-9** und **6-10** intramolekulare π - π Wechselwirkungen zwischen den verbückenden Pyridylringen beobachtet werden ($d(\text{C}_g \cdots \text{C}_g) = 4.013(12) \text{ \AA}$ (**6-9**), $4.046(2) \text{ \AA}$ (**6-10**)), die ähnlich stark sind.

Tabelle 34 Abstände und Winkel der nicht-klassischen Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **6-9** und **6-10**.

	C–H \cdots C _g /Hal	C–H	H \cdots C _g /Hal	C \cdots C _g /Hal	C–H \cdots C _g /Hal	γ
6-9	C11 ^b –H11 ^b \cdots C _g (4)	0.90(1)	2.903(2)	3.580(3)	133.4(10)	1.70
	C8–H8B \cdots Cl1 ^a	0.93(9)	2.701(9)	3.598(2)	162.0(8)	-
6-10	C11 ^b –H11 ^b \cdots C _g (4)	0.93(1)	2.95(3)	3.652(4)	134.0(4)	4.33
	C8–H8B \cdots Br1 ^a	0.94(1)	2.77(7)	3.682(3)	163.0(5)	-

Symmetriecodes: **6-9**: a (1.5–x, y, 1.5–z), b (1.5–x, 1+y, 1.5–z), **6-10**: a (1.5–x, y, 0.5–z), b (1.5–x, 1+y, 0.5–z). C_g ist der Mittelpunkt (Center of gravity) der aromatischen Ringe, $d(\text{H}\cdots\text{C}_g) < 3.0 \text{ \AA}$, $\gamma < 30.0^\circ$. C_g(4) enthält C1–C6. γ ist der Winkel zwischen dem C_g–H Vektor und der Ringnormalen.

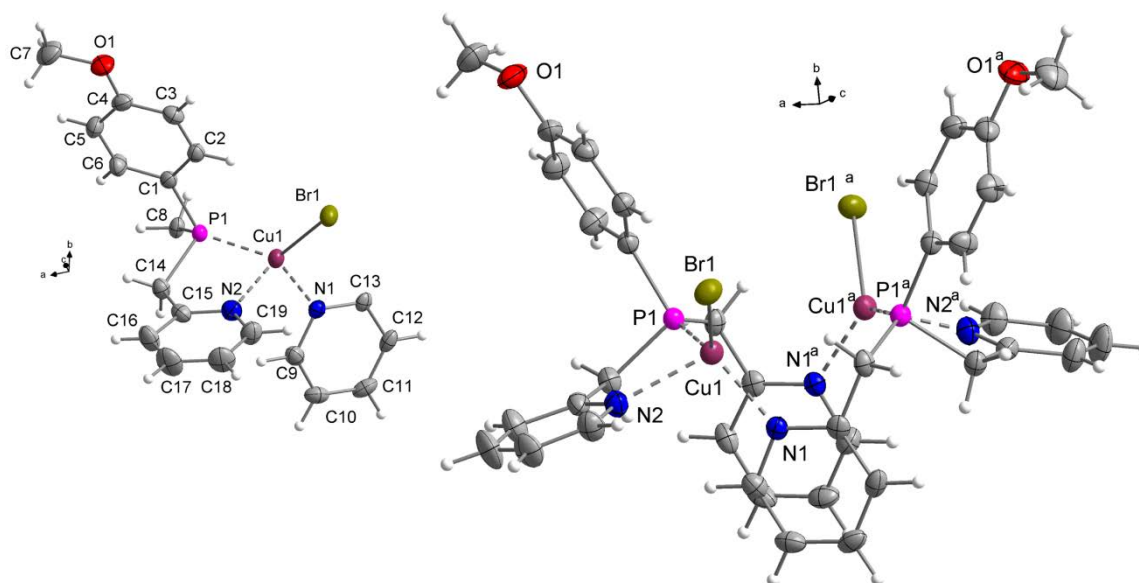


Abbildung 91 Links: Asymmetrische Einheit des CuBr-Komplexes **6-10**. Rechts: Dimere Molekülstruktur von **6-10**. Symmetriecode: a (1.5–x, y, 0.5–z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die P1–Cu1 Abstände sind mit $2.199(6) \text{ \AA}$ (**6-9**) und $2.202(2) \text{ \AA}$ (**6-10**) in beiden Molekülstrukturen sehr ähnlich und im Vergleich mit ähnlichen CuCl-Komplexen aus der Literatur z.B. $(\text{PhPPyr}_2\text{-CuCl})_2$ ($2.176(3) \text{ \AA}$)^[19] länger.

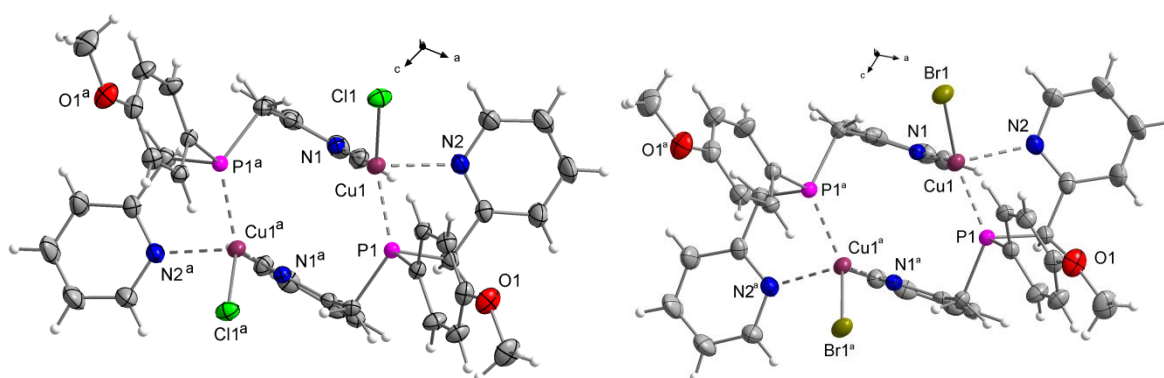


Abbildung 92 Molekülstrukturen von **6-9** (links) und **6-10** (rechts). Der Blick entlang der *b*-Achse zeigt deutlich die Dreiring-Anordnung. Symmetriecode: **6-9**: *a* (1.5-*x*, *y*, 1.5-*z*), **6-10**: *a* (1.5-*x*, *y*, 0.5-*z*). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Auch die beiden Cu1–N1 Abstände sind mit 2.054(2) Å (**6-9**) und 2.048(1) Å (**6-10**) ähnlich und deutlich kürzer als die jeweiligen Cu1–N2 Abstände (2.236(2) Å (**6-9**), 2.230(1) Å (**6-10**)). Die Cu–N Bindungen aus dem Vergleichskomplex (PhPPyr₂–CuCl)₂ (2.066(17) Å)^[19] sind nur wenig länger als die kürzeren Cu1–N1 Bindungen aus den Molekülstrukturen von **6-9** und **6-10**.

Die Cu–Cl Bindungslänge (2.300(6) Å) in der Molekülstruktur von **6-9** ist vergleichbar mit derjenigen aus (PhPPyr₂–CuCl)₂ (2.311(4) Å)^[19] und der Cu–Br Abstand (2.437(1) Å) in der Molekülstruktur von **6-10** ist nur wenig länger als im 2,2'-bipy(PPh₃)CuBr-Komplex^[20] (2.428(3) Å).

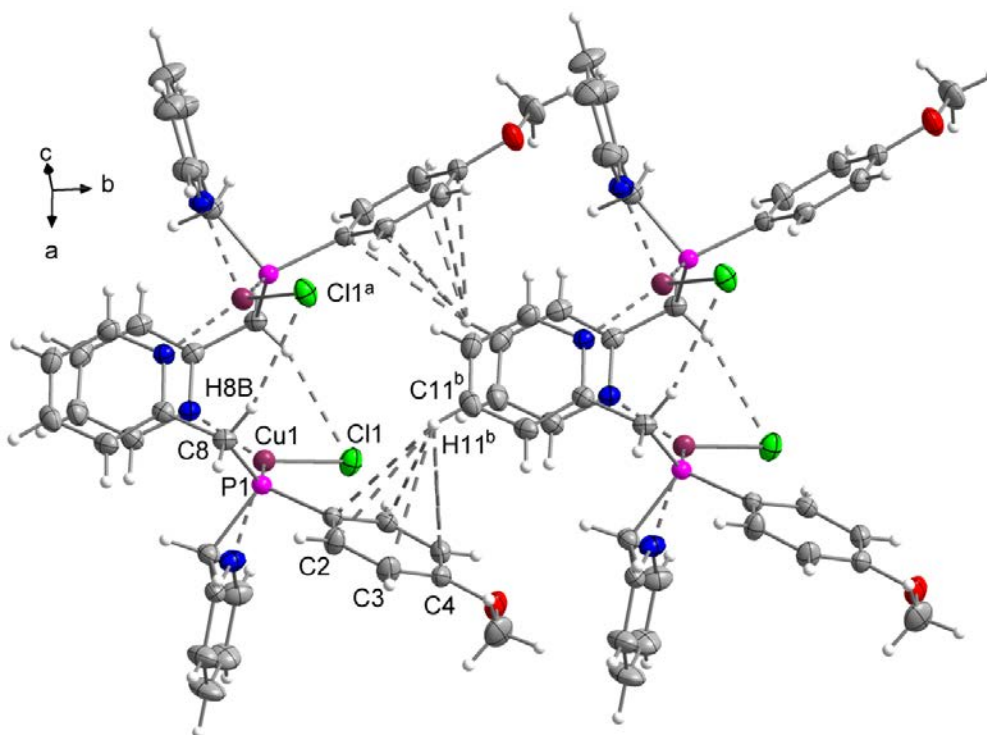


Abbildung 93 Nicht-klassische C11–H11...C₉(4) und intramolekulare C8–H8B...Cl1 Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **6-9**. Symmetriecode: *a* (1.5-*x*, *y*, 1.5-*z*), *b* (1.5-*x*, 1+*y*, 1.5-*z*). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Bindungslängen und -winkel um das Phosphoratom sind in beiden Komplexen (Tabelle 33) vergleichbar mit den Werten, die in der Molekülstruktur von Carbazolylbis(picolyl)phosphan (**4-11**) gefunden werden (Kapitel 4.2.2.2).

Die Bindungswinkel um die Kupferatome sind in beiden Molekülstrukturen sehr ähnlich und bewegen sich im Bereich von -25° und $+18^\circ$ um den Tetraederwinkel von 109° . Der Bisswinkel (P1–Cu1–N2) beträgt in beiden Strukturen ca. 84° ($84.1(5)^\circ$ für **6-9**, bzw. $84.2(2)^\circ$ für **6-10**).

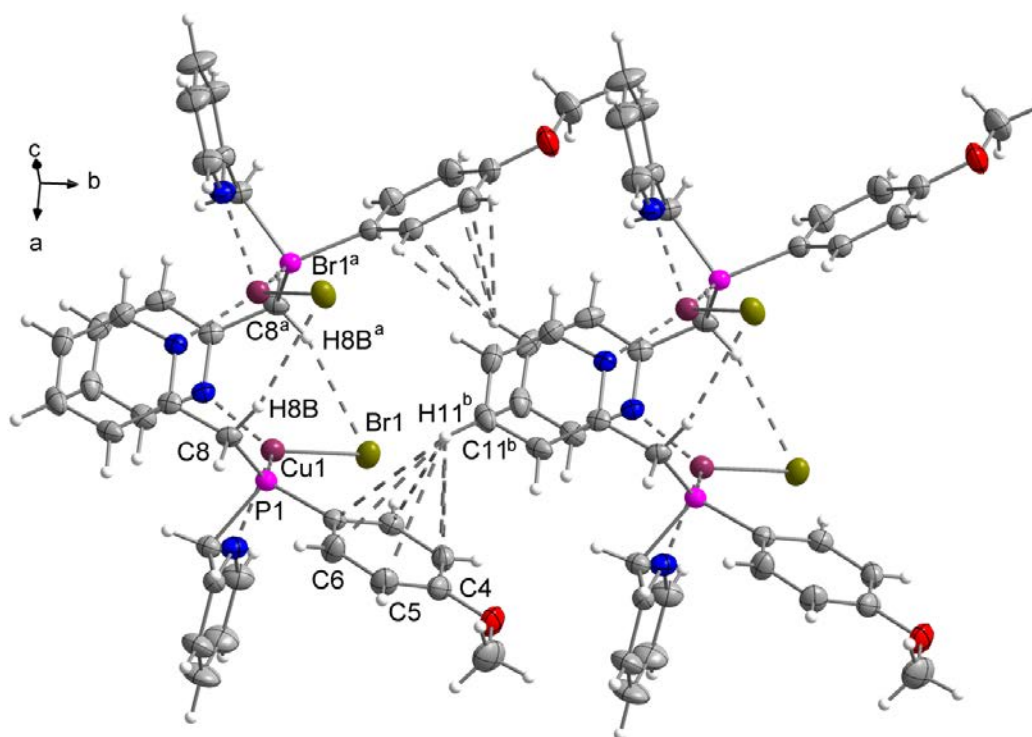


Abbildung 94 Nicht-klassische C11–H11...C_g(4) und intramolekulare C8–H8B...Br1 Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **6-10**. Symmetriecode: a (1.5–x, y, 0.5–z), b (1.5–x, 1+y, 0.5–z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Kristallstrukturen beider Komplexe **6-9** und **6-10** werden von intermolekularen C11–H11...C_g(4) Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt (Abbildung 93 und Abbildung 94, Tabelle 34). Durch diese Wechselwirkungen bilden die Moleküle in beiden Kristallstrukturen Ketten parallel zur *b*-Achse. Diese Ketten werden wiederum mit benachbarten Ketten in einer Kopf-Schwanz-Anordnung durch intermolekulare π - π Wechselwirkungen (π -stacking) zwischen den nicht verbrückenden Pyridylringen verknüpft ($d(\text{C}_g \cdots \text{C}_g) = 3.648(2) \text{ \AA}$ (**6-9**), $3.660(4) \text{ \AA}$ (**6-10**)) (Abbildung 95 und Abbildung 96).

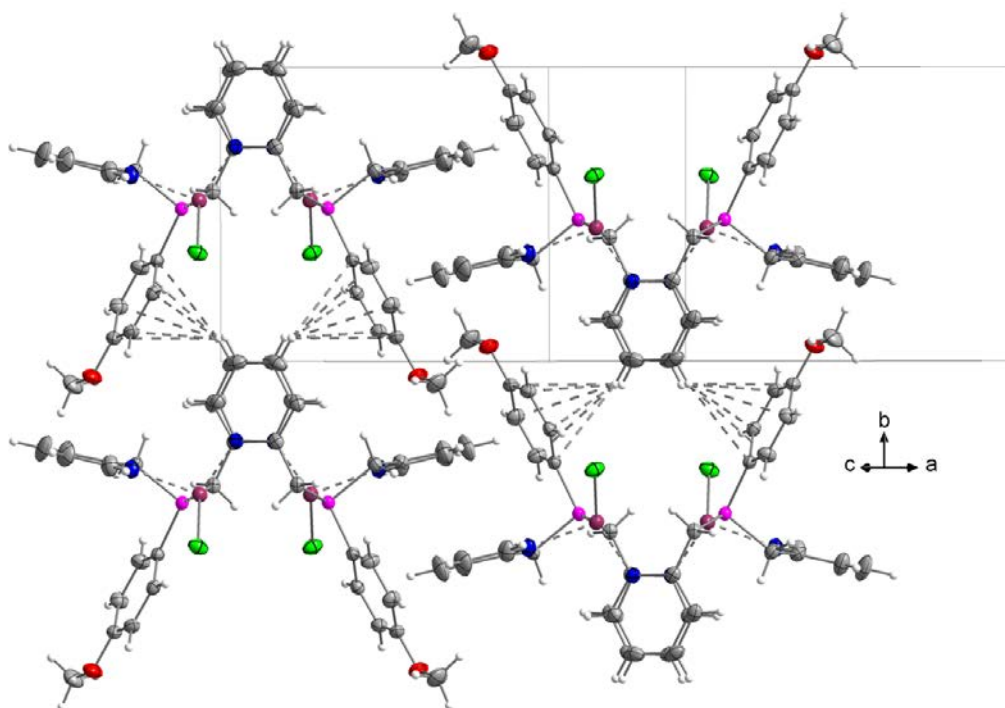


Abbildung 95 Kristallstruktur von **6-9**. Die Moleküle bilden im Kristall Ketten in *b*-Richtung. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

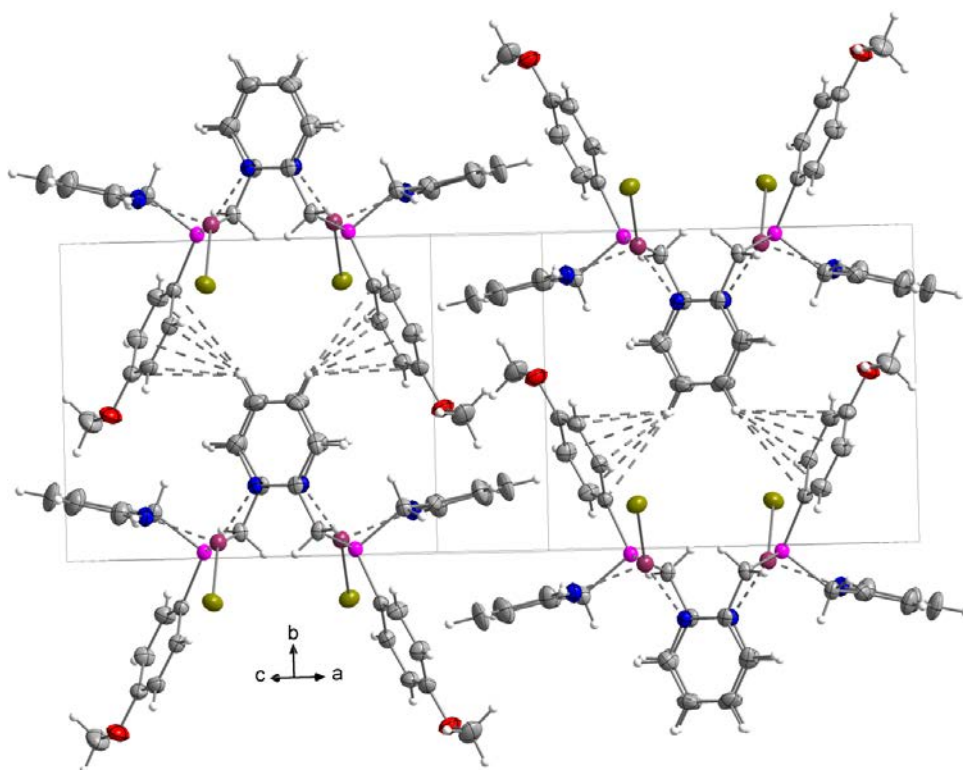


Abbildung 96 Kristallstruktur von **6-10**. Die Moleküle bilden im Kristall Ketten in *b*-Richtung. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

6.2.7 Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{Pic}_3\text{P})_2(\text{CuCl})_3]_2$ (6-15)

Der Tris(picolyl)phosphan-CuCl-Komplex $[(\text{Pic}_3\text{P})_2(\text{CuCl})_3]_2$ (6-15) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Pic_3P -, drei CuCl und zwei MeCN Molekülen (Abbildung 97). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel aus dieser Molekülstruktur sind in Tabelle 35 zusammengefasst.

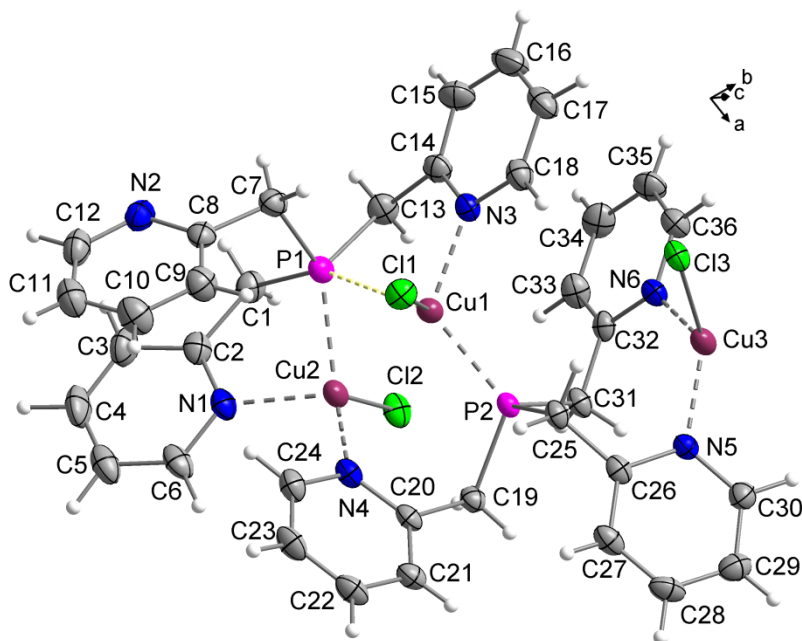


Abbildung 97 Asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von 6-15. Die Lösemittel-Moleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Alle drei Kupferatome sind verzerrt tetraedrisch von dem jeweiligen Chloratom und zusätzlich entweder durch PPN, PNN oder NNCl koordiniert, wobei sich die Winkel im Bereich von -35° bis $+34^\circ$ um den Tetraederwinkel von 109° bewegen.

Cu1 wird von P1 und dem dritten, N3 enthaltenden Arm des ersten Liganden in der asymmetrischen Einheit chelatisiert, die vierte Koordinationsstelle belegt P2 vom zweiten Liganden. P2 koordiniert hier endständig. Die beiden Cu1–P Bindungen unterscheiden sich deutlich in ihrer Länge ($d(\text{Cu1}–\text{P1}) = 2.523(1) \text{ \AA}$, $d(\text{Cu1}–\text{P2}) = 2.226(1) \text{ \AA}$). Cu1 zeigt einen relativ kurzen Cu...Cu Abstand zu Cu2 von $2.525(1) \text{ \AA}$, der deutlich kürzer als die Summe der *van-der-Waals-Radien* der beteiligten Atome ist (2.8 \AA)^[21].

Cu2 ist durch P1 und dem ersten, N1 enthaltenden, Arm vom ersten Liganden chelatisiert, was bedeutet, dass P1 als verbrückendes Donoratom fungiert. Der zweite Arm (enthält N2) des ersten Liganden koordiniert nicht. Die P1–Cu2 Bindung ($2.277(1) \text{ \AA}$) liegt die Länge betreffend zwischen der P1–Cu1 und P2–Cu1 Bindung, aber deutlich näher an letzterer. Zusätzlich ist Cu2 von N4 ($d(\text{Cu2}–\text{N4}) = 2.028(1) \text{ \AA}$) des zweiten Liganden der asymmetrischen Einheit koordiniert. Wobei diese Bindung um 0.8 \AA kürzer ist, als die Cu2–N1 Bindung.

Der Bisswinkel um Cu1 (\angle P1–Cu1–N3 = 81.7(2) °) ist um ca. 5 ° kleiner als der Bisswinkel um Cu2 (\angle P1–Cu2–N1 = 86.9(2) °).

Tabelle 35 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in der Molekülstruktur von **6-15**.

Cu1–Cl1	2.329(1)	Cl1–Cu1–P1	109.1(1)	Cu1–P1–Cu2	63.2(2)
Cu2–Cl2	2.436(1)	Cl1–Cu1–P2	109.1(2)	Cu1–P1–C1	151.4(2)
Cu3–Cl3	2.447(1)	Cl1–Cu1–N3	101.4(2)	Cu1–P1–C7	103.1(2)
Cu3–Cl3 ^a	2.392(1)	P1–Cu1–P2	132.0(2)	Cu1–P1–C13	89.8(2)
Cu1–P1	2.523(1)	P1–Cu1–N3	81.7(2)	Cu2–P1–C1	90.3(2)
Cu1–P2	2.226(1)	P2–Cu1–N3	117.6(3)	Cu2–P1–C7	128.4(2)
Cu2–P1	2.277(1)	Cl2–Cu2–P1	93.3(2)	Cu2–P1–C13	125.8(2)
Cu1–N3	2.047(1)	Cl2–Cu2–N1	101.0(2)	C1–P1–C7	102.0(2)
Cu2–N1	2.109(1)	Cl2–Cu2–N4	118.3(2)	C1–P1–C13	98.1(2)
Cu2–N4	2.028(1)	P1–Cu2–N1	86.9(2)	C7–P1–C13	102.1(2)
Cu3–N5	2.013(1)	P1–Cu2–N4	143.3(3)	Cu1–P2–C19	120.0(2)
Cu3–N6	2.013(1)	N1–Cu2–N4	103.5(2)	Cu1–P2–C25	107.2(2)
Cu1...Cu2	2.525(1)	Cl3–Cu3–N5	110.7(2)	Cu1–P2–C31	119.3(2)
P1–C1	1.856(1)	Cl3–Cu3–N6	103.1(2)	C19–P2–C25	102.7(2)
P1–C7	1.846(1)	Cl3–Cu3–Cl3 ^a	105.9(2)	C19–P2–C31	98.4(2)
P1–C13	1.840(1)	N5–Cu3–N6	124.7(2)	C25–P2–C31	107.5(2)
P2–C19	1.845(1)	Cl3 ^a –Cu3–N5	103.5(2)		
P2–C25	1.851(1)	Cl3 ^a –Cu3–N6	107.7(2)	\angle Summe um P1	302.1
P2–C31	1.852(1)	Cu3–Cl3–Cu3 ^a	74.1(2)	\angle Summe um P2	308.6

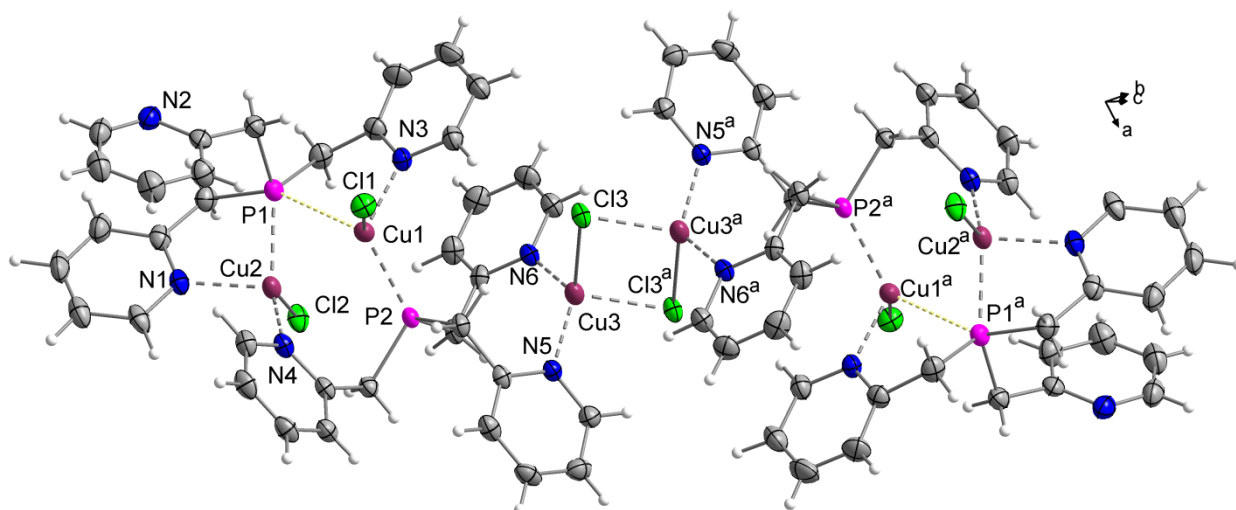


Abbildung 98 Dimere Anordnung der asymmetrischen Einheit in der Kristallstruktur von **6-15**. Symmetriecode: a (2–x, 1–y, 2–z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die anderen beiden Arme (enthalten N5 und N6) des zweiten Liganden chelatisieren Cu3 (Abbildung 98) wegen des so gebildeten Acht-Rings mit einem deutlich größeren Bisswinkel (\angle N5–Cu3–N6 = 124.7(2) °). Die Cu3–N5 und Cu3–N6 Bindungen sind gleich lang (2.013(1) Å). Cu3 verbrückt durch die zusätzliche Koordination zu Cl3 und Cl3^a die asymmet-

rische Einheit zu einem Dimer. Die Cu3–Cl3^a Bindung (2.392(1) Å) zum symmetriegenerierten Chloratom ist kürzer als die Cu3–Cl3 Bindung (2.447(1) Å) in der asymmetrischen Einheit, die gleichzeitig die längste Cu–Cl Bindung in dieser Struktur ist.

Die P–C Bindungslängen bewegen sich im Bereich zwischen 1.840(1) Å und 1.856(1) Å und sind tendenziell kürzer als in der Molekülstruktur von Pic₃P (**4-6**) (Kapitel 4.2.1.2). Alle für diese Molekülstruktur diskutierten Bindungslängen und -winkel sind vergleichbar mit den analogen Werten aus der Molekülstruktur von (PhPPic₂Cu)₂(PF₆)₂^[22] (Abbildung 99links).

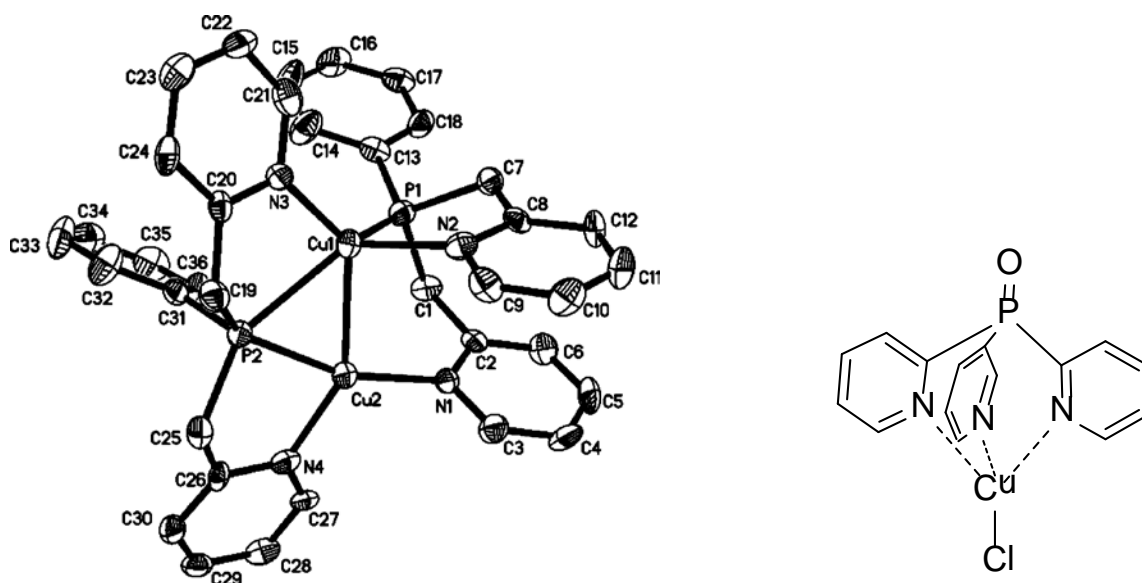


Abbildung 99 Vergleichsstrukturen für den [(Pic₃P)₂(CuCl)₃]₂-Komplex (**6-15**). Links: (PhPPic₂Cu)₂(PF₆)₂-Komplex aus der Literatur^[22], rechts: Pyr₃PO-CuCl-Komplex aus der Literatur^[23].

Die Cu–Cl Bindungen in der Molekülstruktur von **6-15** sind deutlich länger als die Cu–Cl Bindung aus der Molekülstruktur von Pyr₃PO-CuCl (2.212(1) Å)^[23] (Abbildung 99 rechts) und der Molekülstruktur von **6-9** (2.300(6) Å).

In der Kristallstruktur von **6-15** werden die Dimere durch C5–H5...Cl2 Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten (Tabelle 36, Abbildung 100), deren Größenordnung vergleichbar ist mit den Werten aus der Kristallstruktur des *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan-ZnCl₂-Komplexes (**6-7**) (Abschnitt 6.2.3). Zusätzlich zeigen die an den C5–H5...Cl2 Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Pyridylringe intermolekulare π-π-Wechselwirkungen (d(C₉(4)···C₉(4)^b) = 3.821(1) Å, C₉(4) enthält C5, Abbildung 100) was die polymerartige Anordnung der Moleküle im Kristall verfestigt (Abbildung 101). Die Lösemittelmoleküle sind durch intermolekulare C3–H3...N8 und C40–H40B...Cl2 Wechselwirkungen an den Komplex gebunden (Tabelle 36, Abbildung 100).

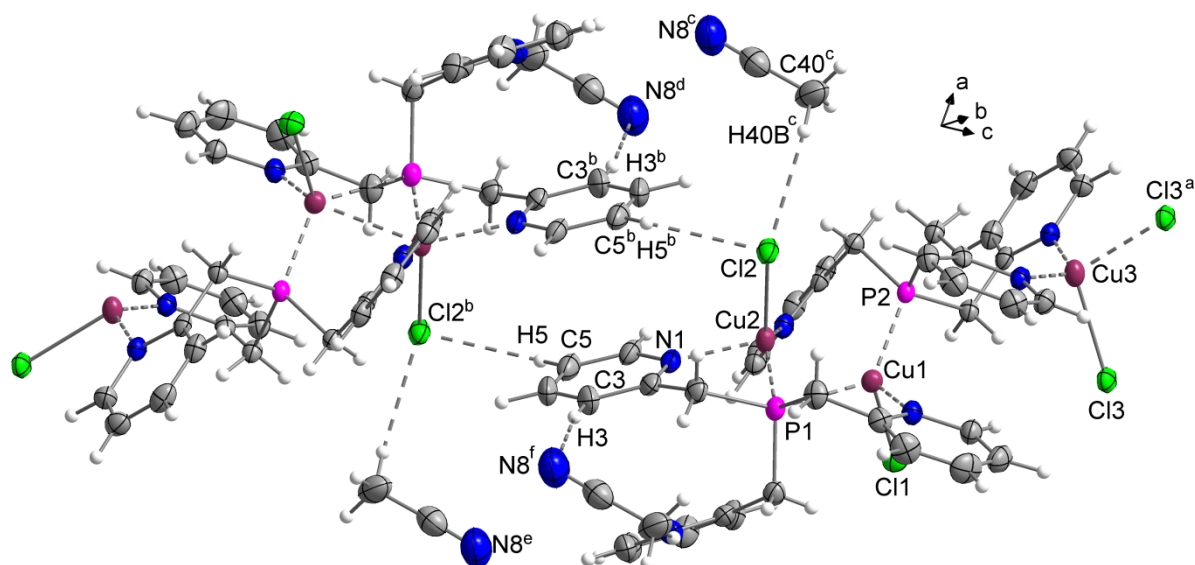


Abbildung 100 Nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **6-15**. Symmetriecodes: a (2-x, 1-y, 2-z), b (2-x, -y, 1-z), c (2-x, 1-y, 1-z), d (1+x, -1+y, z), e (x, -1+y, z), f (1-x, 1-y, 1-z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 36 Abstände [Å] und Winkel [°] der nicht-klassischen Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **6-15**.

C-H...Cl/N	C-H	H...Cl/N	C...Cl/N	C-H...Cl/N
C3-H3...N8 ^f	0.95(1)	2.62(1)	3.563(1)	171.3(4)
C5-H5...Cl2 ^b	0.99(1)	2.73(1)	3.526(1)	137.6(4)
C40 ^c -H40B ^c ...Cl2	0.98(1)	2.73(1)	3.621(1)	151.4(5)

Symmetriecodes: b (2-x, -y, 1-z), c (2-x, 1-y, 1-z), f (1-x, 1-y, 1-z).

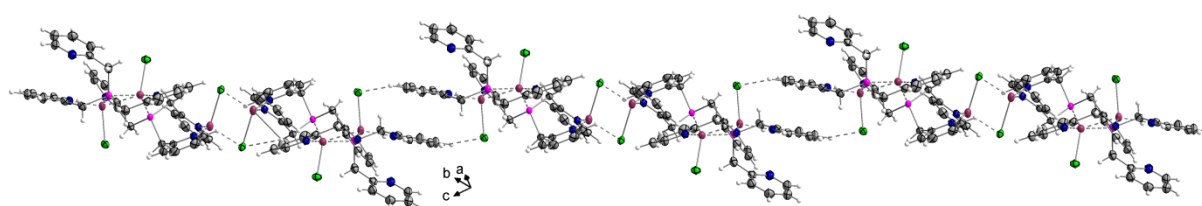


Abbildung 101 Polymerartige Anordnung der Moleküle in der Kristallstruktur von **6-15**. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

6.2.8 Molekül- und Kristallstruktur von (*p*-MeO-C₆H₄-PPic₂)(CuI)₂(4-Pic) (**6-14**)

(*p*-MeO-C₆H₄-PPic₂)(CuI)₂(4-Pic) (**6-14**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül **4-9**, zwei CuI- und zwei 4-Picolin-Molekülen, von denen eines als Ligand fungiert (Abbildung 102) und das zweite stark fehlgeordnet ist. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel dieser Molekülstruktur sind in Tabelle 37 zusammengefasst.

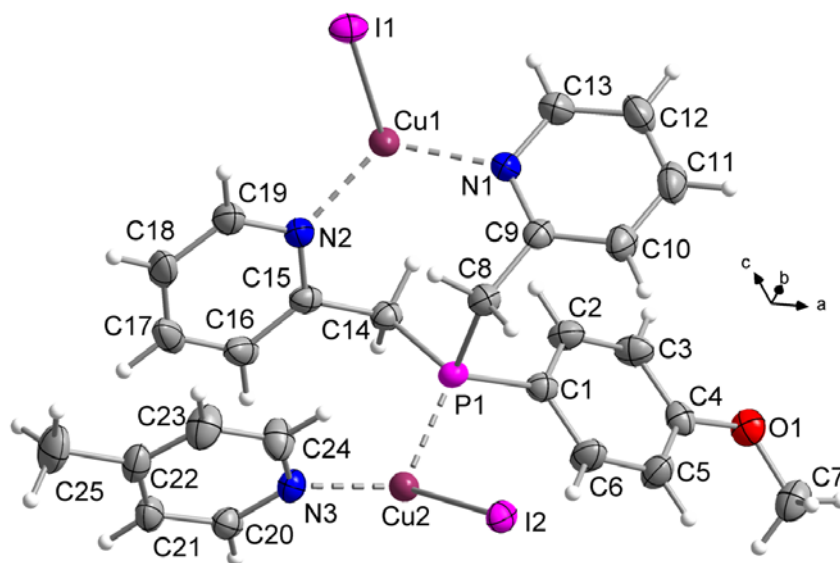


Abbildung 102 Asymmetrische Einheit von $(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-PPic}_2)(\text{CuI})_2(4\text{-Pic})$ (**6-14**). Das nicht koordinierende fehlgeordnete Lösungsmittelmolekül wurde der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 37 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in der Molekülstruktur $(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-PPic}_2)(\text{CuI})_2(4\text{-Pic})$ (**6-14**).

I1–Cu1	2.615(5)	Cu1–I1–Cu1 ^b	69.3(2)	P1–Cu2–N3	119.8(9)
I1–Cu1 ^b	2.752(6)	Cu2–I2–Cu2 ^a	71.2(2)	I2 ^a –Cu2–P1	114.5(3)
I2–Cu2	2.757(6)	I1–Cu1–N1	109.3(8)	I2 ^a –Cu2–N3	105.8(8)
I2–Cu2 ^a	2.647(5)	I1–Cu1–N2	110.2(9)	Cu2–P1–C1	115.7(2)
Cu1–N1	2.060(3)	I1–Cu1–I1 ^b	110.7(2)	Cu2–P1–C8	112.0(12)
Cu1–N2	2.061(3)	N1–Cu1–N2	121.5(12)	Cu2–P1–C14	117.6(2)
Cu2–N3	2.046(3)	I1 ^b –Cu1–N1	103.8(10)	C1–P1–C8	104.7(2)
Cu2–P1	2.227(10)	I1 ^b –Cu1–N2	100.5(9)	C1–P1–C14	101.7(2)
P1–C1	1.821(4)	I2–Cu2–P1	104.9(3)	C8–P1–C14	103.5(2)
P1–C8	1.855(4)	I2–Cu2–N3	102.0(9)	Σ Summe um P1	310.0
P1–C14	1.844(4)	I2–Cu2–I2 ^a	108.8(2)		

Symmetriecodes: a (–x, –y, –z), b (–x, 1–y, 1–z).

Beide Kupferatome sind verzerrt tetraedrisch von dem jeweiligen Iodatome und entweder von NNI (Cu1) oder PNI (Cu2) koordiniert, wobei die Umgebung um Cu1 weniger verzerrt ist, als die von Cu2. Die Winkel um die beiden Cu-Atome bewegen sich in einem deutlich kleineren Bereich um den Tetraederwinkel (-7° , $+12^\circ$) als in den drei vorher diskutierten Kristallstrukturen.

Cu1 wird von den zwei Picolylarmen des Phosphanliganden chelatisiert, wobei der Bisswinkel $\text{N1–Cu1–N2} = 121.5(12)^\circ$ um ca. 3° kleiner ist als der N–Cu–N Winkel aus der Kristallstruktur von $[(\text{Pic}_3\text{P})_2(\text{CuCl})_3]_2$ (**6-15**) (Abschnitt 6.2.7). Er ist auch um ca. 5° größer als der Bisswinkel aus den Kristallstrukturen der ZnCl_2 -Komplexe (Abschnitt 6.2.3). Cu1 ist zusätzlich zu I1 auch vom symmetriegenerierten I1^b koordiniert und bildet dadurch ein planares

rautenförmiges Viereck, das die Schnittstelle zur Bildung eines Koordinationspolymers darstellt, dessen Aufbau später noch beschrieben wird.

Der $I1-Cu1-I1^b$ Winkel ist mit $110.7(2)^\circ$ ca. 5° größer als der $Cl3-Cu3-Cl3^a$ Winkel ($105.9(2)^\circ$) in der Kristallstruktur von $[(Pic_3P)_2(CuCl)_3]_2$ (**6-15**) (Abschnitt 6.2.7). Der $Cu1-I1-Cu1^b$ ($69.3(2)^\circ$) Winkel ist um ca. 5° kleiner als der zugehörige $Cu3-Cl3-Cu3^a$ Winkel ($74.1(2)^\circ$) aus der Vergleichsstruktur **6-15**.

Die $Cu1-N$ Bindungen sind innerhalb der Fehlergrenze gleich lang ($2.060(3) \text{ \AA}$, $2.061(3) \text{ \AA}$ (**6-14**)) und mit einer Ausnahme ($d(Cu2-N1) = 2.109(1) \text{ \AA}$ (**6-15**)) länger als die $Cu-N$ Bindungen aus der Molekülstruktur von $[(Pic_3P)_2(CuCl)_3]_2$ (**6-15**) ($2.013(1) - 2.047(1) \text{ \AA}$) (Abschnitt 6.2.7).

Die $Cu1-I$ Bindungslängen unterscheiden sich mit $2.615(5) \text{ \AA}$ ($Cu1-I1$) und $2.752(6) \text{ \AA}$ ($Cu1-I1^b$) um 0.14 \AA und sind – wie auch die $Cu1-N$ Bindungslängen und die Winkel im Viereck – vergleichbar mit den Werten, die in der Molekülstruktur des $(2-Pic)_4(Cu)_2$ -Komplexes^[24] aus Abbildung 103 links gefunden werden können.

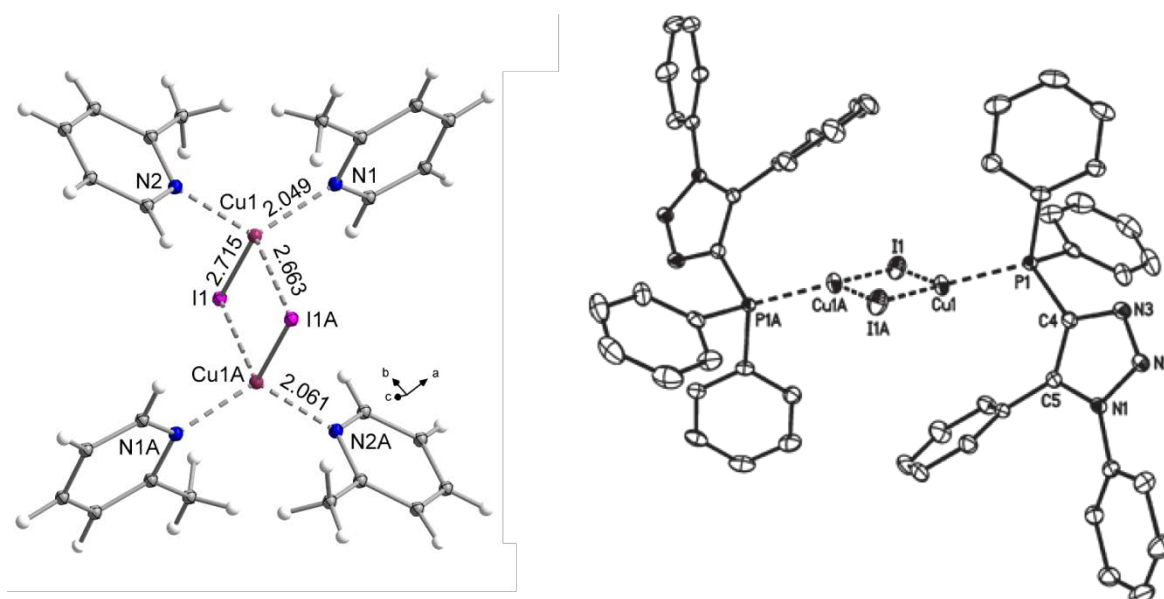


Abbildung 103 Links: $(2-Pic)_4(Cu)_2$ -Komplex aus der Literatur^[24]. Rechts $[(4-(Diphenylphosphino)-1,5-diphenyl-1H-1,2,3-triazol)_2(Cu_2I_2)]$ -Komplex aus der Literatur^[25].

Die Umgebung von $Cu2$ weicht deutlich von der Umgebung von $Cu1$ ab. $Cu2$ ist vom Stickstoffatom $N3$ des koordinierenden Lösemittelmoleküls und vom Phosphoratom $P1$ des Phosphanliganden koordiniert (Abbildung 102). Wie $Cu1$ ist auch $Cu2$ Teil eines planaren rautenförmigen Vierecks, das über $I2$ und $I2^a$ das Koordinationspolymer verbrückt (Abbildung 104). Die Winkel innerhalb des Vierecks um $Cu2$ ($\angle I2-Cu2-I2^a = 108.8(2)^\circ$, $\angle Cu2-I2-Cu2^a = 71.2(2)^\circ$) liegen zwischen den Werten des Vierecks um $Cu1$ und denen aus der Molekülstruktur des $[(Pic_3P)_2(CuCl)_3]_2$ -Komplexes (**6-15**) (Abschnitt 6.2.7).

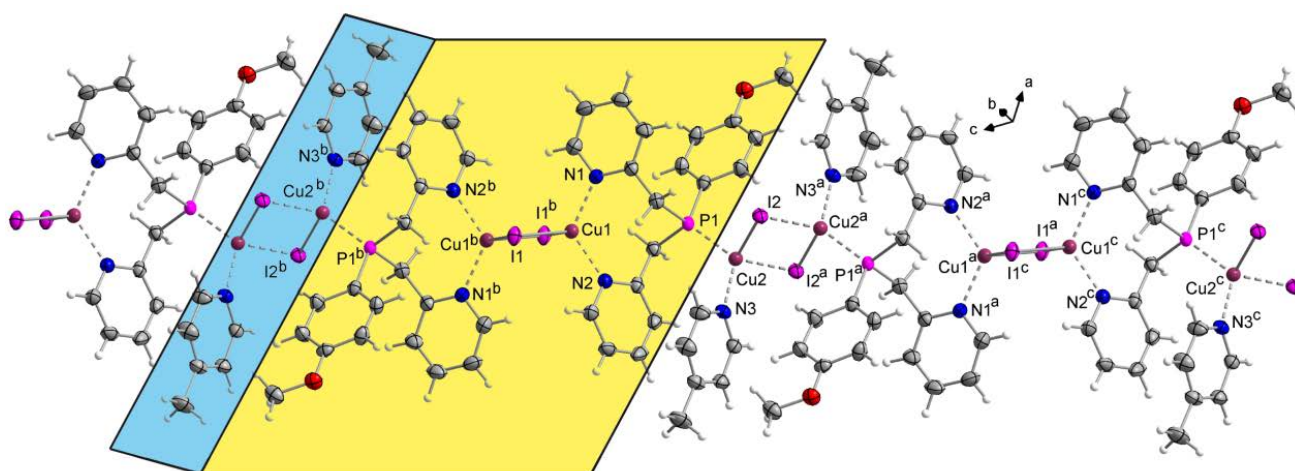


Abbildung 104 Koordinationspolymer in der Kristallstruktur von $(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-PPic}_2)(\text{CuI})_2(4\text{-Pic})$ (**6-14**). Symmetriecodes: a $(-x, -y, -z)$, b $(-x, 1-y, 1-z)$, c $(x, -1+y, -1+z)$. Die thermischen Auslenkungselipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Cu2–I Bindungslängen sind in der gleichen Größenordnung wie die Cu1–I Bindungslängen, der Unterschied zwischen den beiden Cu2–I Bindungslängen ist mit 0.11 Å aber etwas geringer als der Unterschied zwischen den Cu1–I Bindungslängen (0.14 Å).

Die Cu2–N3 Bindung ist mit 2.046(3) Å um 0.014 Å kürzer als die anderen beiden Cu1–N Bindungen in dieser Molekülstruktur.

Die Cu2–P1 Bindung (2.227(10) Å) ist innerhalb der Fehlergrenze genauso lang wie die kürzeste Cu–P Bindung (Cu1–P2 = 2.226(1) Å) aus der Molekülstruktur von $[(\text{Pic}_3\text{P})_2(\text{CuCl})_3]_2$ (**6-15**) (Abschnitt 6.2.7) und länger als die Cu–P Bindung aus der Molekülstruktur von $[(4\text{-(Diphenylphosphino)-1,5-diphenyl-1H-1,2,3-triazol})_2(\text{Cu}_2\text{I}_2)]^{[25]}$ (2.212(9) Å, Abbildung 103 rechts) aus der Literatur.

Die P–C(sp³) Bindungslängen in **6-14** (1.844(4) Å, 1.855(4) Å) bewegen sich innerhalb der Werte, die in der Molekülstruktur von **6-15** (1.840(1) - 1.856(1) Å) beobachtet werden und sind etwas kürzer bis gleich lang wie der Literaturwert (1.855 Å)^[18] für eine P–C(sp³) Einfachbindung. Die P–C(sp²) Bindungslänge (1.821(4) Å) in **6-14** ist vergleichbar mit der kürzeren P–C(sp²) Bindungslänge (1.823(2) Å) aus der Molekülstruktur des Diphenyl(chinaldinyl)phosphans **4-22** (Kapitel 4.2.4.2) und ist kürzer als der Literaturwert für eine C_{Ar}–P Einfachbindung (1.836 Å)^[18]. Die C–P–C Winkelsumme in **6-14** (310.0 °) ist gegenüber den vergleichbaren Winkelsummen in den Molekülstrukturen der in Kapitel 4 beschriebenen Phosphanen (Kapitel 4.2.1.2, 4.2.2.2, 4.2.3.2 und 4.2.4.2), die sich im Bereich zwischen 298.9 ° (**4-6**) und 306.7 ° (**4-19**) bewegen, vergrößert.

Wie schon erwähnt, ist die Kristallstruktur von $(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-PPic}_2)(\text{CuI})_2(4\text{-Pic})$ (**6-14**) ein Koordinationspolymer. Es setzt sich aus den in Abbildung 104 blau und gelb hervorgehobenen Monomeren zusammen, die immer abwechselnd auftreten. Das blau unterlegte Monomer setzt sich aus einer $(4\text{-Pic})_2(\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2)$ -Einheit und das gelb unterlegte Monomer aus einer $(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-PPic}_2)_2(\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2)$ -Einheit zusammen. Verknüpft werden sie jeweils durch die Koordination des Phosphors an Cu2.

Tabelle 38 Abstände [Å] und Winkel [°] der nicht-klassischen Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **6-14**.

C–H...C _g	C–H	H...C _g	C...C _g	C–H...C _g	γ
C5–H5...C _g (5) ^a	0.95(1)	2.73(2)	3.535(5)	143.0(5)	7.4
C13–H13...C _g (1) ^b	0.95(1)	2.97(2)	3.433(4)	112.0(5)	19.7

Symmetriecodes: a (–x, –y, –z), b (–x, 1–y, 1–z). C_g ist der Mittelpunkt (Center of gravity) der aromatischen Ringe, d(H...C_g) < 3.0 Å, γ < 30.0 °. C_g(1) enthält N2, C_g(5) enthält N3. γ ist der Winkel zwischen dem C_g–H Vektor und der Ringnormalen.

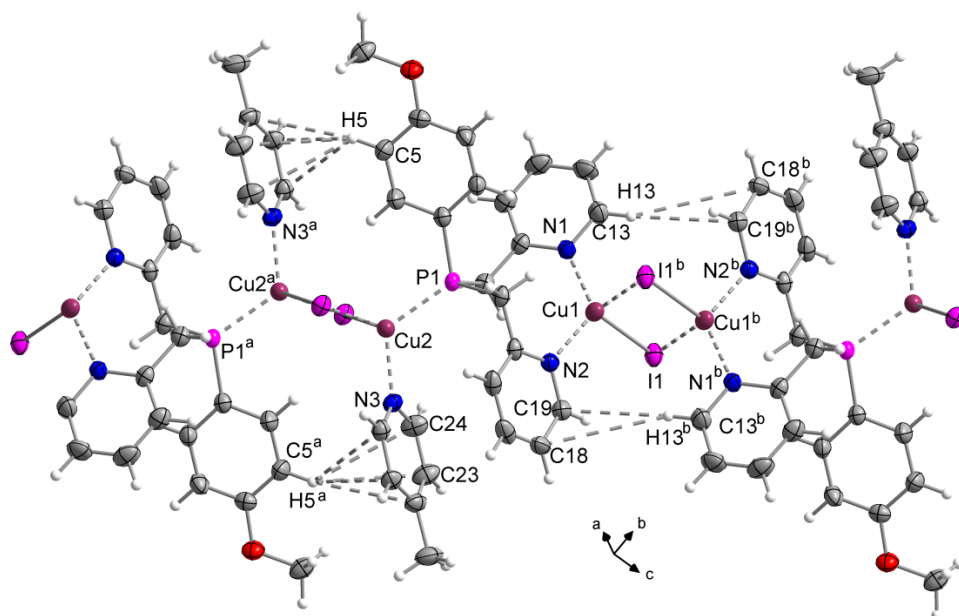


Abbildung 105 C5–H5...C_g(5) und C13–H13...C_g(1) Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von (*p*-MeO-C₆H₄-PPic₂)(CuI)₂(4-Pic) (**6-14**). C_g(1) enthält N2, C_g(5) enthält N3. Symmetriecodes: a (–x, –y, –z), b (–x, 1–y, 1–z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Zusätzlich zur Verknüpfung durch die (Cu₂(μ-I)₂)-Vierecke wird das Koordinationspolymer durch nicht-klassische C5–H5...C_g(5) und C13–H13...C_g(1) Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert, die sich über den (Cu₂(μ-I)₂)-Einheiten innerhalb des gelb hinterlegten Monomers aus den Phosphanliganden und zwischen den Monomeren erstrecken (Abbildung 105, Tabelle 38). Die C5...C_g(5) (3.535(5) Å) und C13...C_g(1) (3.433(4) Å) Wechselwirkungen befinden sich im kürzeren Bereich verglichen mit den Wechselwirkungen, die in den Kristallstrukturen von Pic₃PO **S1** und **S2** (**5-5**) beobachtet werden können (d(C10...C_g(1)) = 3.601(5) Å (**S1**), d(C1...C_g(3)) = 3.585(5) Å, Kapitel 5.2.3).

6.2.9 Kupferkomplex mit chiralem Liganden

Der Diphenylphosphino(ethylpyridin)-CuCl-Komplex (**6-19**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer Formeleinheit von **6-19** (Abbildung 106). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 39 zusammengefasst.

Die Molekülstruktur des CuCl-Komplexes **6-19** besteht aus zwei chiralen 2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin-Liganden (**4-23**) und einem CuCl Molekül. Das Kupferatom Cu1 ist verzerrt tetraedrisch vom Cl-Atom, von P1 des ersten Liganden und von N1 und P2 des chelatisierenden zweiten Liganden koordiniert.

Die Winkel um das Cu1-Atom bewegen sich im Bereich von -27° bis $+12^\circ$ um den Tetraederwinkel von 109° . Der Bisswinkel N1–Cu1–P2 ist mit $81.6(5)^\circ$ eher klein und vergleichbar mit dem kleineren Bisswinkel (\angle P1–Cu1–N3 = $81.7(2)^\circ$) aus der Molekülstruktur von $[(\text{Pic}_3\text{P})_2(\text{CuCl})_3]_2$ (**6-15**).

Tabelle 39 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$] in der Molekülstruktur von **6-19**.

Cu1–Cl1	2.314(6)	Cl1–Cu1–P1	114.5(2)	C25–P1–C33	101.8(9)
Cu1–P1	2.246(5)	Cl1–Cu1–P2	114.3(2)	C27–P1–C33	100.8(9)
Cu1–P2	2.268(6)	Cl1–Cu1–N1	109.6(4)	Cu1–P2–C6	98.8(7)
Cu1–N1	2.236(2)	P1–Cu1–P2	121.6(2)	Cu1–P2–C8	116.0(7)
P1–C25	1.868(2)	P1–Cu1–N1	109.7(5)	Cu1–P2–C14	126.2(7)
P1–C27	1.830(2)	N1–Cu1–P2	81.6(5)	C6–P2–C8	105.7(10)
P1–C33	1.830(2)	Cu1–P1–C25	116.1(7)	C6–P2–C14	104.6(10)
P2–C6	1.851(2)	Cu1–P1–C27	117.0(7)	C8–P2–C14	103.2(9)
P2–C8	1.824(2)	Cu1–P1–C33	114.2(7)	Σ Summe um P1	307.4
P2–C14	1.825(2)	C25–P1–C27	104.8(9)	Σ Summe um P2	313.5

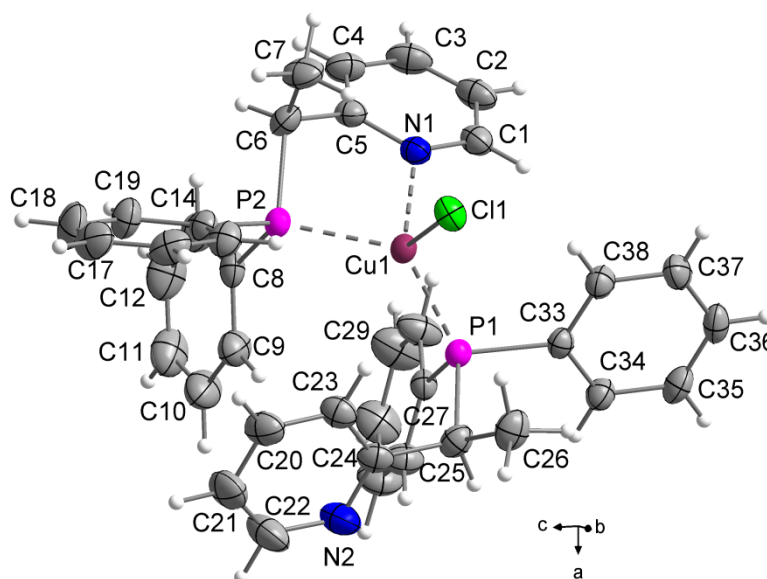


Abbildung 106 Asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von **6-19**. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Cu1–N1 Bindung (2.236(2) Å (**6-19**)) ist deutlich länger als die längste Cu–N Bindung ($d(\text{Cu2–N1}) = 2.109(1)$ Å) in der Molekülstruktur von $[(\text{Pic}_3\text{P})_2(\text{CuCl})_3]_2$ (**6-15**) (Abschnitt 6.2.7) oder $(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-PPic}_2)(\text{CuI})_2(4\text{-Pic})$ (**6-14**) ($d(\text{Cu1–N2}) = 2.061(3)$ Å) (Abschnitt 6.2.8). Sie ist genauso lang wie die längere Cu–N Bindung in der Molekülstruktur von **6-9** ($\text{Cu1–N2} = 2.236(2)$ Å) (Abschnitt 6.2.6).

Tabelle 40 Abstand [Å] und Winkel [°] der nicht-klassischen Wasserstoffbrücke in der Kristallstruktur von **6-19**.

C–H...C _g	C–H	H...C _g	C...C _g	C–H...C _g	γ
C9–H9...C _g (3)	0.96(1)	2.77(2)	3.718(3)	168.0(10)	4.1

C_g ist der Mittelpunkt (Center of gravity) der aromatischen Ringe, $d(\text{H...C}_g) < 3.0$ Å, $\gamma < 30.0^\circ$. C_g(3) enthält N2. γ ist der Winkel zwischen dem C_g–H Vektor und der Ringnormalen.

Die Cu1–Cl1 Bindung ist mit 2.314(6) Å um 0.015 Å kürzer als die kürzeste Cu–Cl Bindung ($d(\text{Cu1–Cl1}) = 2.329(1)$ Å) aus der Molekülstruktur von $[(\text{Pic}_3\text{P})_2(\text{CuCl})_3]$ (**6-15**) und um 0.014 Å länger als die Cu–Cl Bindung aus dem *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan-CuCl-Komplex (**6-9**) (2.300(6) Å).

Die Cu1–P2 Bindung des chelatisierenden Liganden ist mit 2.268(6) Å um 0.02 Å länger als die Cu1–P1 Bindung (2.246(5) Å) des nur über den Phosphor koordinierenden Liganden. Die beiden Cu–P Bindungslängen in der Molekülstruktur von **6-19** liegen zwischen den Cu–P Bindungslängen aus der Molekülstruktur von $[(\text{Pic}_3\text{P})_2(\text{CuCl})_3]$ (**6-15**) (2.226(1) - 2.523(1) Å). Die kürzere Cu1–P1 Bindung in **6-19** ist um 0.02 Å länger als die Cu2–P1 Bindung (2.227(10) Å) aus der Molekülstruktur von $(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-PPic}_2)(\text{CuI})_2(4\text{-Pic})$ (**6-14**).

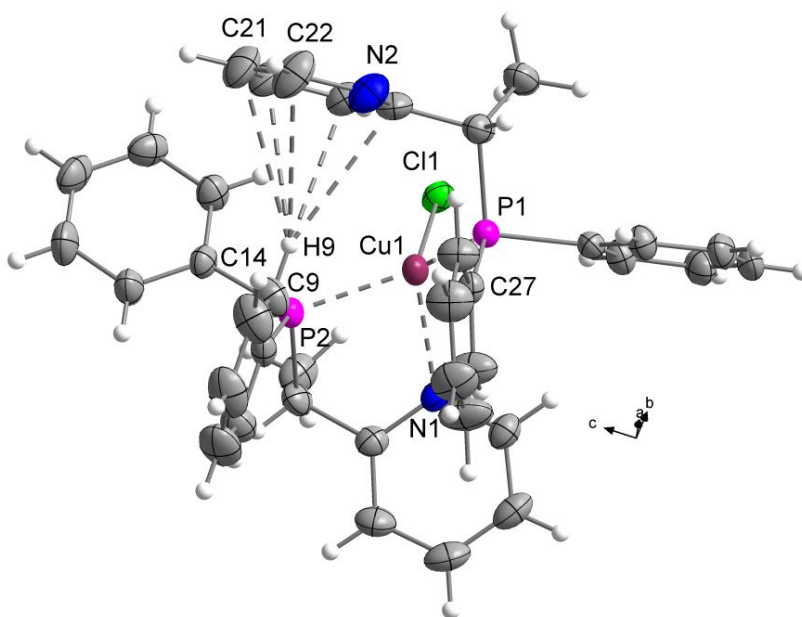


Abbildung 107 Intramolekulare nicht-klassische C9–H9...C_g(3) Wasserstoffbrückenbindung und π-stacking-Wechselwirkung ($d(\text{C}_g(4)\cdots\text{C}_g(6)) = 3.985(2)$ Å) in der Molekülstruktur von **6-19**. C_g(4) beinhaltet C8 - C13, C_g(6) beinhaltet C27 - C32. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Beide Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch von den drei kovalent gebundenen Kohlenstoffatomen und dem koordinativ gebundenen Cu1-Atom umgeben. Die P2–C(sp²) (1.824(2) Å, 1.825(2) Å) und P2–C(sp³) (1.851(2) Å) Bindungen des chelatisierenden Liganden sind tendenziell kürzer als die beiden gleichlangen P2–C(sp²) (1.830(2) Å) und die P2–C(sp³) Bindungen (1.868(2) Å) des nur über das P-Atom koordinierenden Phosphans (Tabelle 39). Die P–C(sp²) Bindungen in **6-19** sind alle tendenziell etwas länger als die P–C(sp²) Bindung aus der Molekülstrukturen von **6-14** (1.821(4) Å). Die P–C(sp³) Bindungen in **6-19** bewegen sich in der Größenordnung der P–C(sp³) Bindung aus **6-14** (1.855(4) Å) und sind tendenziell länger als die vergleichbaren Bindungen aus **6-15** (1.840(1) - 1.856(1) Å).

Die Cu–P1–C Winkel um P1 (114.2(7) - 117.0(7) °) sind deutlich einheitlicher als die Cu–P2–C Winkel um P2 (98.8(7) - 126.2(7) °) was nur durch die Tatsache erklärt werden kann, dass der P2 enthaltende Ligand der chelatisierende ist. Der vergleichsweise kleine Cu1–P2–C6 Winkel (98.8(7) °) ist im, durch die chelatisierende Koordination, gebildeten Fünf-Ring enthalten. Auch die C–P2–C Winkelsumme im chelatisierenden Liganden ist mit 313.5 ° deutlich größer als die C–P1–C Winkelsumme (307.4) des nur über das P-Atom koordinierenden Liganden. Beide C–P–C Winkelsummen in **6-19** sind im Vergleich mit den C–P–C Winkelsummen in den Molekülstrukturen der Phosphane (Kapitel 4.2.1.2, 4.2.2.2, 4.2.3.2 und 4.2.4.2), die sich im Bereich zwischen 298.9 ° (**4-6**) und 306.7 ° (**4-19**) bewegen, vergrößert.

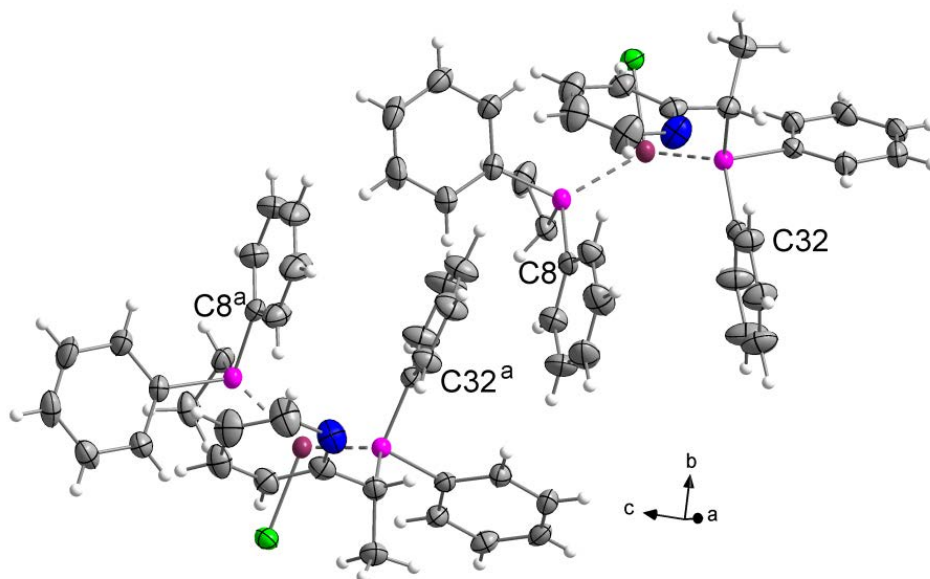


Abbildung 108 Intermolekulares π -stacking in der Kristallstruktur von **6-19** bewirkt eine Kettenbildung der Moleküle entlang der *c*-Achse. Symmetriecode: *a* (*x*, –0.5–*y*, 0.5+*z*). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Der nicht koordinierende Pyridylring ist in intramolekulare C9–H9...C_g(3) Wechselwirkungen eingebunden, deren Werte in Tabelle 40 zusammengefasst sind. Der Phenylring, der die H-Brückendonoratome C9–H9 enthält, ist auch in intramolekulare π -stacking Wechselwirkungen eingebunden ($d(C_g(4)\cdots C_g(6)) = 3.9847(2)$ Å, C_g(4) beinhaltet C8 - C13, C_g(6) beinhaltet C27 - C32) (Abbildung 107).

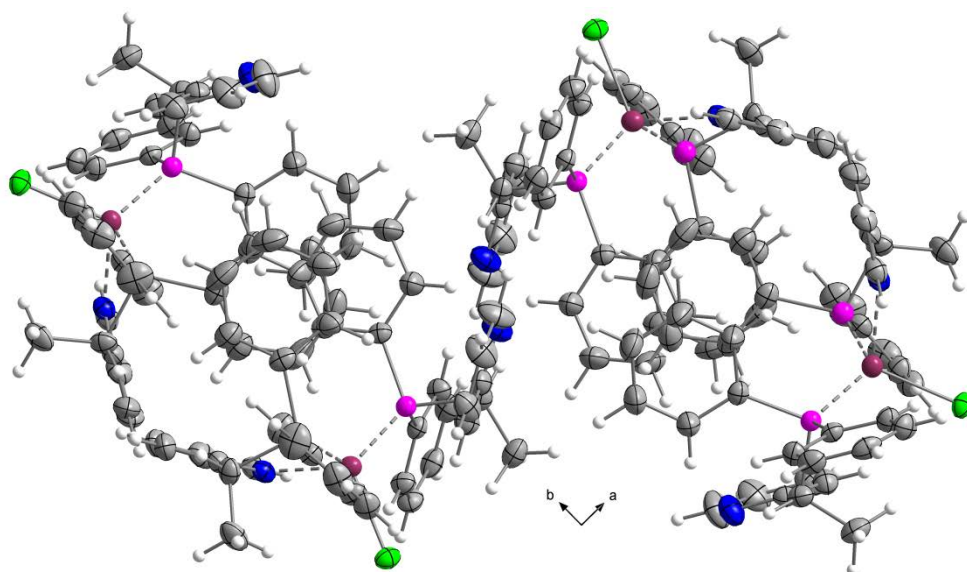


Abbildung 109 Kristallstruktur von **6-19**. Die Moleküle bilden durch π -stacking zwischen Phenylringen Ketten in c -Richtung. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

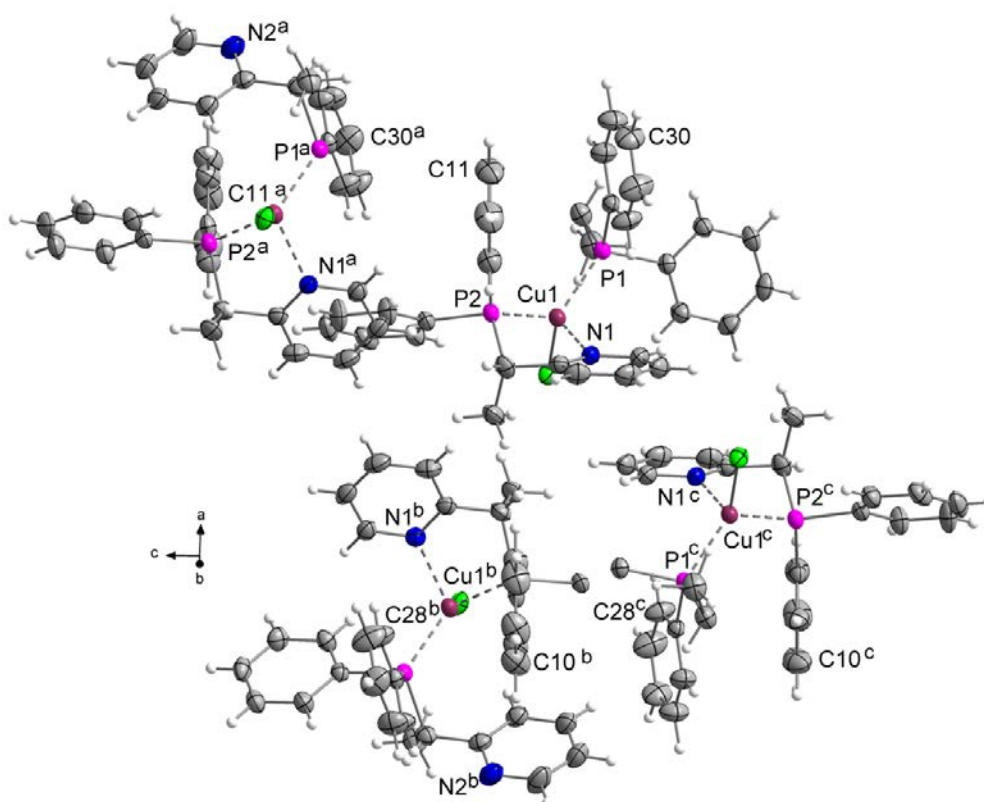


Abbildung 110 Kristallstruktur von **6-19**. Die Moleküle bilden durch π -stacking zwischen Phenylringen Ketten in c -Richtung, die durch π -stacking zwischen den N1 enthaltenden Pyridyl-substituenten miteinander verbunden sind. Symmetriecodes: a ($x, -0.5-y, 0.5+z$), b ($1-x, 0.5+y, 0.5-z$), c ($1-x, -y, -z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Zwischen den beiden Phenylringen (mit C₉(4) und C₉(6)), zwischen denen die intramolekularen π -stacking Wechselwirkungen beobachtet werden können, sind auch intermolekulare π -stacking-Wechselwirkungen mit denselben symmetriegenerierten Phenylringen (immer abwechselnd C₉(4)/C₉(6)/ C₉(4)^a/C₉(6)^a) zu beobachten (Abbildung 108 bis Abbildung 110). Die Moleküle bilden dadurch im Kristall spiralförmige Ketten entlang der *c*-Achse. Diese Ketten sind mit benachbarten Ketten, die eine entgegengesetzte Drehrichtung aufweisen, durch π -stacking-Wechselwirkungen zwischen den N1 enthaltenden Pyridinringen verbunden ($d(\text{C}_9(2)\cdots\text{C}_9(2)) = 4.442(2) \text{ \AA}$, C₉(2) enthält N1) (Abbildung 110).

6.2.10 Molekül- und Kristallstrukturen der Phosphanoxid-CuHal-Komplexe

Die *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphanoxid-CuCl- (**6-18**), -CuBr- (**6-20**), -CuI- (**6-21**) und Pic₃P-CuBr- (**6-22**) Komplexe kristallisieren alle vier in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Die asymmetrischen Einheiten bestehen alle aus einem Molekül Phosphanoxidliganden, einem CuHal Molekül und einem Lösemittelmolekül MeCN (**6-18**, **6-21** und **6-22**) oder DMF (**6-20**).

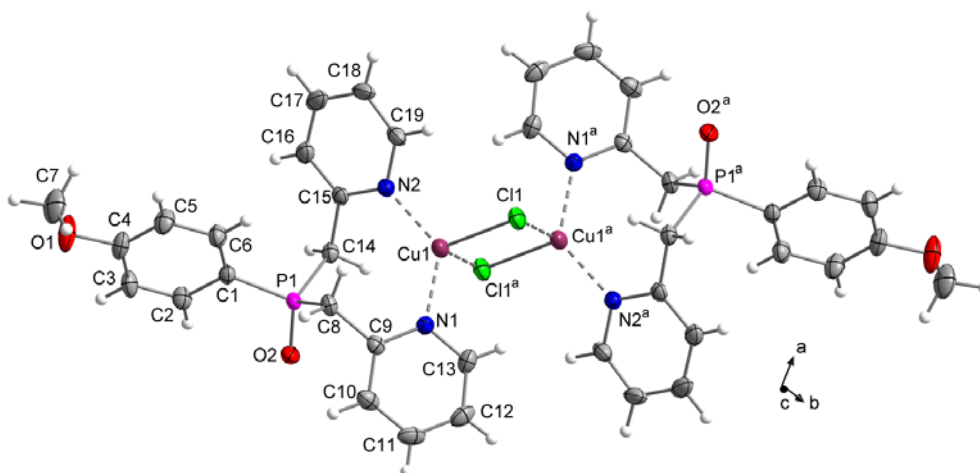


Abbildung 111 Molekülstruktur von **6-18**. Das Lösemittelmolekül (MeCN) wurde der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Symmetriecode: *a* (2-*x*, 1-*y*, 1-*z*). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Der Phosphanoxidligand koordiniert in allen vier Komplexen über die beiden Stickstoffatome der Pyridylringe an das Kupferatom. Die Molekülstruktur von allen vier Komplexen besteht aus einem Dimer der asymmetrischen Einheiten verbrückt über ein rautenförmiges Viereck aus einer [Cu₂(μ -Hal)₂]-Einheit (Abbildung 111 bis Abbildung 114), wie es auch in den Molekülstrukturen von (*p*-MeO-C₆H₄-PPic₂)(CuI)₂(4-Pic) (**6-14**) und [(Pic₃P)₂(CuCl)₃] (**6-15**) beobachtet werden kann (Abschnitte 6.2.7 und 6.2.8). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel aus den Molekülstrukturen der vier Phosphanoxid-CuHal-Komplexe **6-18** und **6-20 - 6-22** sind in Tabelle 41 zusammengefasst.

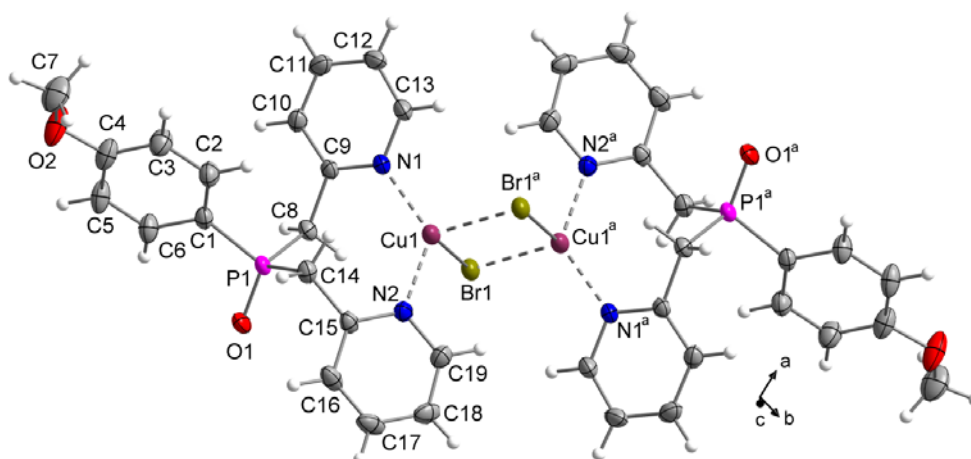


Abbildung 112 Molekülstruktur von **6-20**. Das Lösemittelmolekül (DMF) wurde der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Symmetriecode: a (1-x, 1-y, 1-z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Kupferatome sind in allen vier Molekülstrukturen verzerrt tetraedrisch von einem über die beiden Stickstoffatome chelatisierenden Liganden und den beiden Halogenatomen koordiniert. Die N1–Cu1–N2 Bisswinkel bewegen sich in einem Bereich zwischen 125.0(8) ° (**6-21**) und 129.5(6) ° (**6-22**) und sind somit etwas größer als der Bisswinkel der anderen beiden Molekülstrukturen mit N–Cu–N Einheit [(Pic₃P)₂(CuCl)₃] (**6-15**, 124.7(2) °) (Abschnitt 6.2.7) und (*p*-MeO-C₆H₄-PPic₂)(CuI)₂(4-Pic) (**6-14**, 121.5(12) °) (Abschnitt 6.2.8). Grund hierfür könnte die durch die Oxidation der Phosphoratome bedingte Aufweitung der C–P1–C Winkel sein. Durch die chelatisierende Koordination an das Cu-Atom ist einer der beiden P1–CH₂–C_{Py} Winkel, verglichen mit den zugehörigen Winkeln aus der Molekülstruktur von Pic₃PO (**5-5**, 110.0(2) ° - 113.5(2) °) aufgeweitet (117.5(4) ° (**6-20**) - 118.9(7) ° (**6-18**), Tabelle 41). Auch sind die Bisswinkel in den Phosphanoxid-Kupfer-Komplexen deutlich größer als die Bisswinkel in den Molekülstrukturen der Phosphan-Zn-Komplexe (116.7(4) ° (**6-7**), bzw 92.9(2) ° (**6-8**) (Abschnitt 6.2.3).

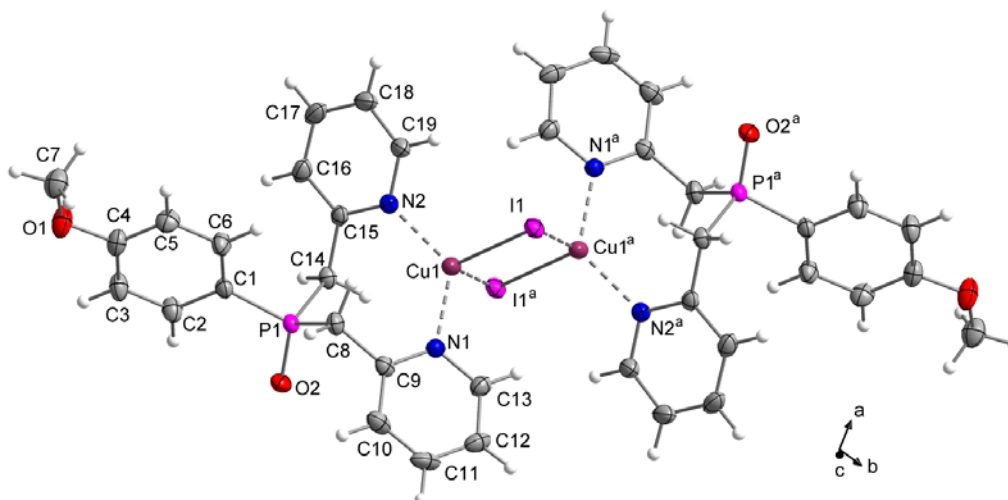


Abbildung 113 Molekülstruktur von **6-21**. Die Lösemittelmoleküle (MeCN) wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Symmetriecode: a (1-x, -y, 1-z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

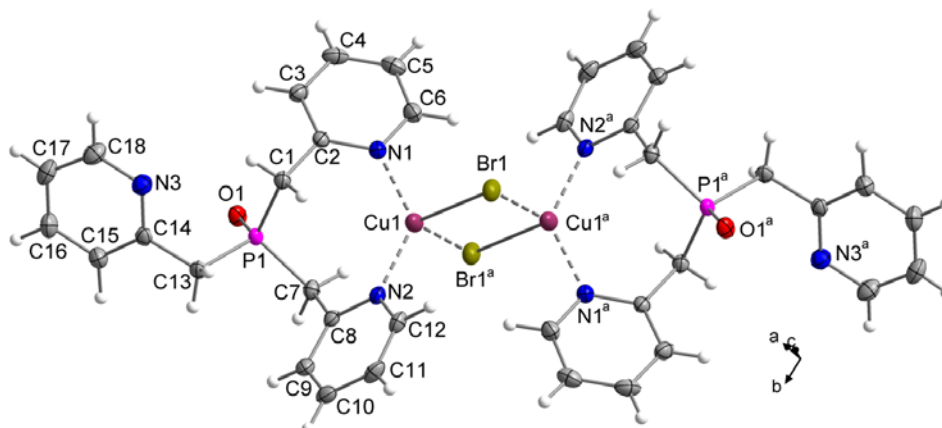


Abbildung 114 Molekülstruktur von **6-22**. Die Lösemittelmoleküle (MeCN) wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Symmetriecode: a (1-x, 1-y, -z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hal})_2]$ -Einheit ist in allen vier Molekülstrukturen planar und die Cu1–Hal1 bzw. Cu1–Hal1^a Bindungslängen unterscheiden sich um 0.09 Å (**6-21**), 0.14 Å (**6-20**), 0.17 Å (**6-18**) bzw. 0.21 Å (**6-22**). Die beiden Cu–Cl Bindungen (2.366(7) Å, 2.535(7) Å) in **6-18** sind tendenziell länger als die Cu–Cl Bindungen aus der Molekülstruktur von **6-9** (2.300(6) Å, Abschnitt 6.2.6), $[(\text{Pic}_3\text{P})_2(\text{CuCl})_3]$ (**6-15**) (Abschnitt 6.2.7) (2.329(1) Å - 2.447(1) Å) und **6-19** (2.314(6) Å, Abschnitt 6.2.9).

Die vier Cu–Br Bindungslängen aus den Molekülstrukturen von **6-20** und **6-22** liegen alle in derselben Größenordnung (2.477(3) Å - 2.691(4) Å), wobei die beiden Bindungslängen aus **6-22** die untere und obere Grenze darstellen und die Cu–Br Bindungslängen aus **6-20** dazwischen liegen. Die Cu–Cl bzw. die Cu–Br Bindungen in den Molekülstrukturen der cyclischen Dimere **6-9** (2.300(6) Å) und **6-10** (2.437(1) Å) (Abschnitt 6.2.6) sind jeweils die kürzesten Cu–Cl bzw. Cu–Br Bindungen innerhalb aller Cu–Cl bzw. Cu–Br Bindungen der in dieser Arbeit beschriebenen Molekülstrukturen.

Mit den Cu–I Bindungslängen (2.641(4) Å, 2.732(4) Å) aus der Molekülstruktur von **6-21** verhält es sich wie mit den Cu–Br Bindungslängen aus **6-20**. Sie befinden sich zwischen den Werten aus der Molekülstruktur von $(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-PPic}_2)(\text{CuI})_2(4\text{-Pic})$ (**6-14**) (2.615(5) Å, 2.752(6) Å, Abschnitt 6.2.8).

Tabelle 41 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in den Molekülstrukturen der Phosphanoxid-Kupferkomplexe **6-18** und **6-20** - **6-22**.

	6-18	6-20	6-21	6-22
Cu1–Hal1	2.366(7)	2.630(4)	2.641(4)	2.477(3)
Cu1–Hal1 ^a	2.535(7)	2.495(4)	2.732(4)	2.691(4)
Cu1–N1	2.018(2)	2.026(2)	2.048(2)	2.024(2)
Cu1–N2	2.018(2)	2.036(2)	2.044(2)	2.010(2)
P1–C1	1.800(2)	1.794(2)	1.803(2)	1.819(2)
P1–C7/C8	1.820(2)	1.813(2)	1.823(2)	1.819(2)
P1–C13/C14	1.812(2)	1.819(2)	1.819(2)	1.811(2)
P1–O1/O2	1.487(2)	1.492(2)	1.490(2)	1.487(2)
Hal1–Cu1–N1	105.5(6)	102.0(9)	102.0(6)	105.1(5)
Hal1–Cu1–N2	113.1(6)	101.3(9)	111.6(6)	112.2(5)
Hal1–Cu1–Hal1 ^a	102.4(2)	104.9(8)	110.6(1)	102.9(1)
Cu1–Hal1–Cu1 ^a	77.6(2)	75.1(8)	69.4(1)	77.1(1)
N1–Cu1–N2	128.1(8)	127.4(11)	125.0(8)	129.5(6)
Hal1 ^a –Cu1–N1	99.0(6)	113.3(9)	103.2(6)	98.9(4)
Hal1 ^a –Cu1–N2	104.9(6)	105.0(9)	104.0(5)	104.4(5)
O1/O2–P1–C1	111.8(10)	112.4(12)	112.4(10)	113.5(8)
O1/O2–P1–C7/C8	112.8(10)	109.6(12)	113.4(12)	110.7(8)
O1/O2–P1–C13/C14	109.5(10)	113.2(12)	109.9(10)	113.0(8)
C1–P1–C8	104.5(10)	109.9(12)	104.2(10)	107.7(9)
C1–P1–C13/C14	110.1(10)	104.3(12)	108.7(10)	104.9(9)
C7/C8–P1–C13/C14	108.1(10)	107.3(12)	108.0(12)	106.6(9)
P1–C1–C2				112.3(3)
P1–C7–C8				117.2(4)
P1–C8–C9	111.3(4)	117.5(4)	117.8(5)	
P1–C14–C15	118.9(7)	111.8(2)	112.4(4)	

Symmetriecodes: **6-18**: a (2–x, 1–y, 1–z), **6-20**: a (1–x, 1–y, 1–z), **6-21**: a (1–x, –y, 1–z), **6-22**: a (1–x, 1–y, –z).

Die Cu–N Bindungen werden innerhalb der vier Molekülstrukturen mit höherem Homologen länger (2.018(2) Å (**6-18** (CuCl)), 2.010(2) Å - 2.036(2) Å (**6-20** (CuBr)), 2.048(2) Å (**6-21** (CuI)). Die beiden Cu–N Bindungen in **6-18** (CuCl) sind identisch (2.018(2) Å) und in **6-21** (CuI) unterscheiden sie sich erst in der dritten Nachkommastelle (2.044(2) Å, 2.048(2) Å). Nur in den beiden Molekülstrukturen der CuBr-Komplexe **6-20** und **6-22** unterscheiden sich die beiden Cu–N Bindungen um 0.010 Å bzw. 0.014 Å (Tabelle 41). Die längste Cu–N Bindung (2.048(2) Å, (**6-21**)) unter den Cu–N Bindungen der Molekülstrukturen der Phosphanoxid-Komplexe ist genauso lang wie die kürzeste Cu–N Bindung aus den Molekülstrukturen der cyclischen Dimere **6-9** und **6-10** (2.048(1) Å). Die Cu–N Bindungen der Phosphanoxid-Komplexe bewegen sich im gleichen Bereich wie die vergleichbaren Bindungen aus der Molekülstruktur von [(Pic₃P)₂(CuCl)₃]₂ (**6-15**) (2.013(1) - 2.047(1) Å und 2.109(1) Å) und sind tendenziell kürzer als die Cu–N Bindungen aus der Molekülstruktur von (p-MeO-C₆H₄-PPic₂)(CuI)₂(4-Pic) (**6-14**) (2.046(3) - 2.061(3) Å).

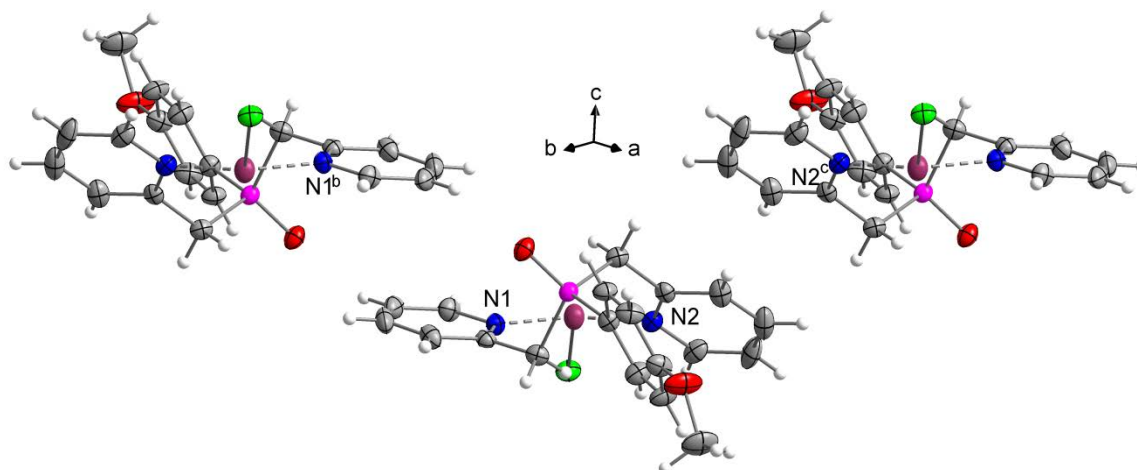


Abbildung 115 π -stacking in der Kristallstruktur von **6-18**. Die symmetriegenerierte Hälfte der Dimere und die Lösemittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. $d(C_9(2) \cdots C_9(2)^b) = 3.941(2) \text{ \AA}$, $d(C_9(3) \cdots C_9(3)^c) = 4.086(2) \text{ \AA}$. $C_9(2)$ enthält N1, $C_9(3)$ enthält N2. Symmetriecodes: b $(1-x, 1-y, 1-z)$, c $(2-x, -y, 1-z)$. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

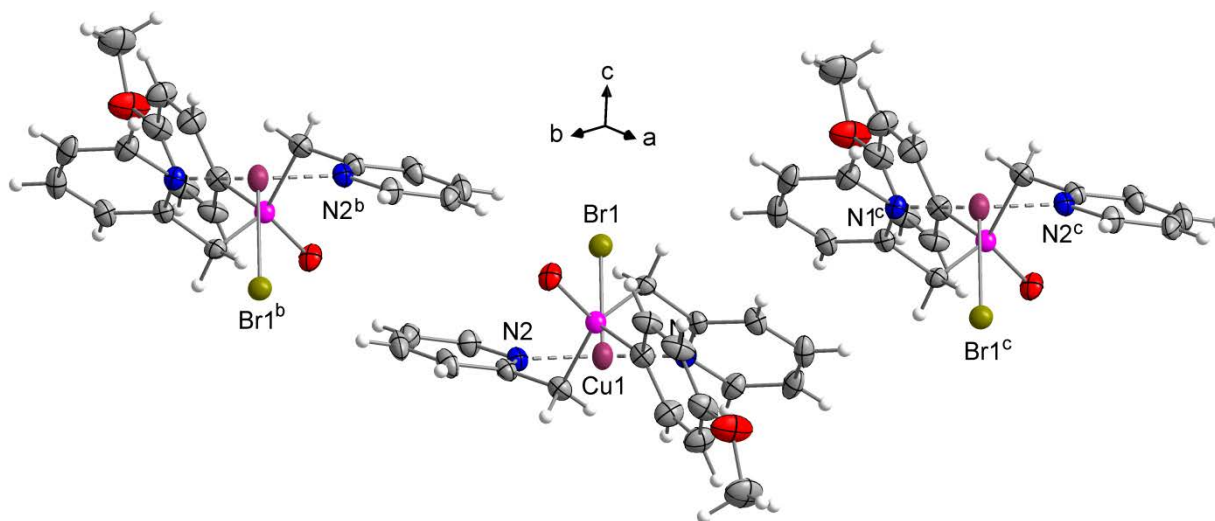


Abbildung 116 π -stacking in der Kristallstruktur von **6-20**. Die symmetriegenerierte Hälfte der Dimere und die Lösemittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. $d(C_9(2) \cdots C_9(2)^c) = 3.793(12) \text{ \AA}$, $d(C_9(3) \cdots C_9(3)^b) = 3.907(2) \text{ \AA}$. $C_9(2)$ enthält N1, $C_9(3)$ enthält N2. Symmetriecodes: b $(-x, 1-y, 1-z)$, c $(1-x, -y, 1-z)$. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

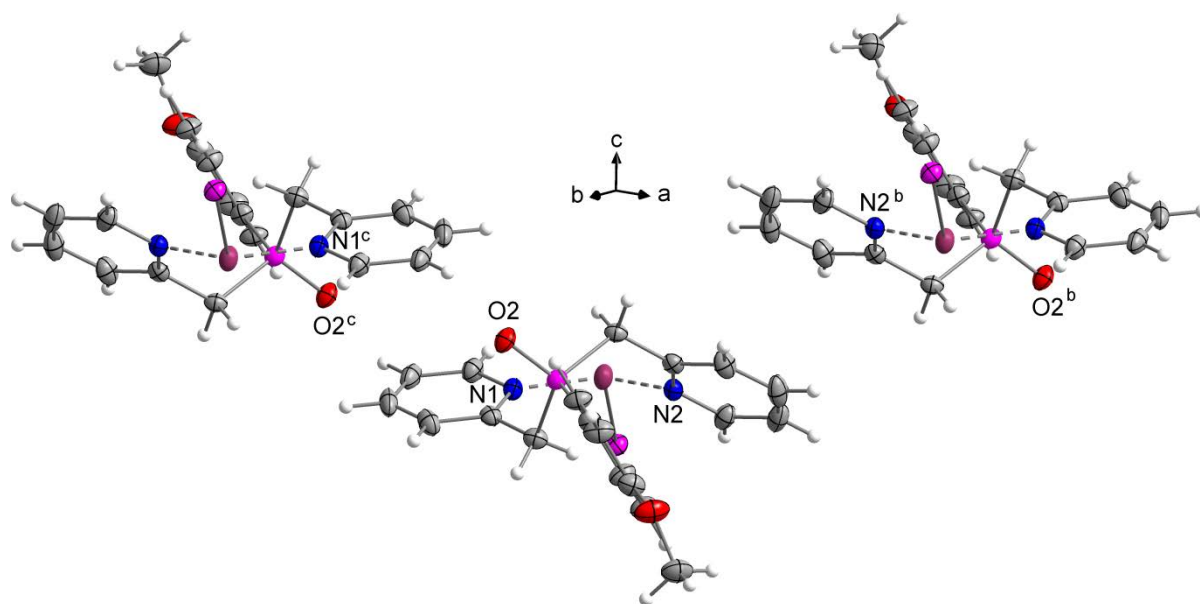


Abbildung 117 π -stacking in der Kristallstruktur von **6-21**. Die symmetriegenerierte Hälfte der Dimere und die Lösemittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. $d(C_9(2) \cdots C_9(2)^c) = 3.786(2) \text{ \AA}$, $d(C_9(3) \cdots C_9(3)^b) = 4.193(2) \text{ \AA}$. $C_9(2)$ enthält N1, $C_9(3)$ enthält N2. Symmetriecodes: b (1-x, -1-y, 1-z), c (-x, -y, 1-z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

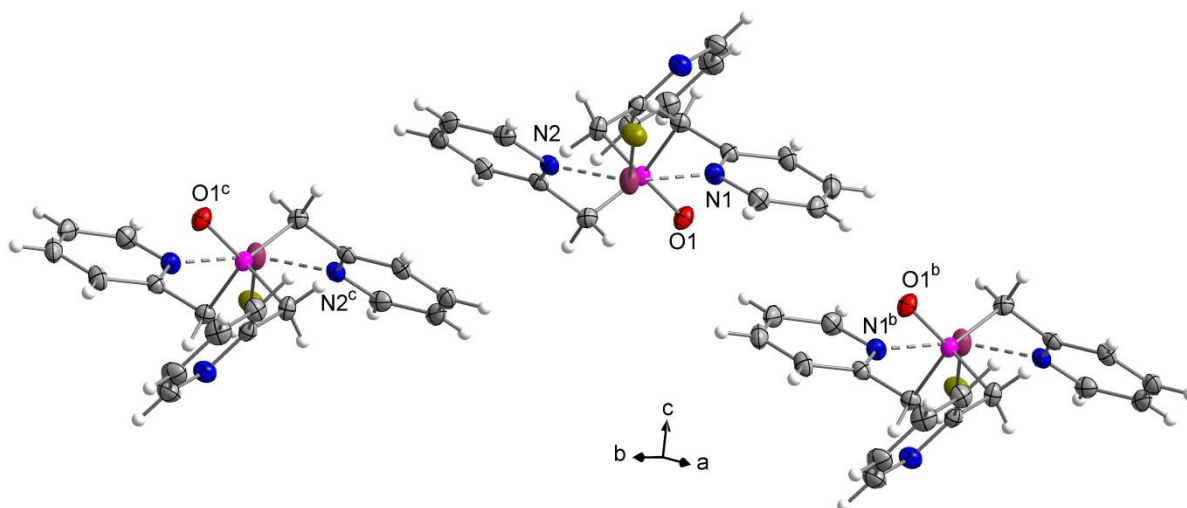


Abbildung 118 π -stacking in der Kristallstruktur von **6-22**. Die symmetriegenerierte Hälfte der Dimere und die Lösemittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. $d(C_9(2) \cdots C_9(2)^b) = 3.904(11) \text{ \AA}$, $d(C_9(3) \cdots C_9(3)^c) = 3.727(11) \text{ \AA}$. $C_9(2)$ enthält N1, $C_9(3)$ enthält N2. Symmetriecodes: b (2-x, 1-y, -z), c (1-x, 2-y, -z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die P–O Bindungslängen in den Molekülstrukturen von **6-18** und **6-20 - 6-22** liegen alle im Bereich von 1.487(2) Å (**6-18** und **6-21**) bis 1.492(2) Å (**6-20**), sind somit länger als in der Molekülstruktur des Anhydrids **3-14** (1.455(1) - 1.458(2) Å) aus Kapitel 3.2.3.3 und auch länger als die P–O Bindungen in den Molekülstrukturen von Pic₃PO (**5-5**, 1.481(2) Å, 1.412(2) Å) (Kapitel 5.2.3). Die P–O Bindungslängen befinden sich im Bereich des Literatur-

wertes für eine P–O Bindung in einer dreifach durch Kohlenstoffatome koordinierten oxidierten Phosphor(V)-Verbindung ($C_3-P^+-O^- = 1.489 \text{ \AA}$)^[18].

Die P–C(sp³) Bindungen ($1.811(2) \text{ \AA} - 1.823(2) \text{ \AA}$) dieser vierfach koordinierten Phosphor- atome in den Molekülstrukturen der Phosphanoxid-Kupfer-Komplexe **6-18** und **6-20 - 6-22** sind von vergleichbarer Länge, wie die P–C(sp³) Bindungen aus den Molekülstrukturen von Pic₃PO (**5-5**, $1.811(1) - 1.832(1) \text{ \AA}$). Sie sind länger als der Literaturwert für Phosphanoxid-C(sp³) Bindungen ($C_2-P^+(-O^-)-CH_2-C = 1.806 \text{ \AA}$)^[18].

Die P–C_{Ar} Bindungslängen ($1.794(2) \text{ \AA} - 1.803(2) \text{ \AA}$) bewegen sich im Bereich des Literatur- wertes für Phosphanoxid-C_{Ar} Bindungen ($C_2-P^+(-O^-)-C_{Ar} = 1.801 \text{ \AA}$)^[18].

Tabelle 42 C_g-Abstände [\AA] der π -stacking-Wechselwirkungen in den Kristallstrukturen von **6-18** und **6-20 - 6-22**.

	C _g ...C _g	d(C _g ...C _g)
6-18	C _g (2)...C _g (2) ^b	3.941(2)
	C _g (3)...C _g (3) ^c	4.086(2)
6-20	C _g (2)...C _g (2) ^c	3.793(12)
	C _g (3)...C _g (3) ^b	3.907(2)
6-21	C _g (2)...C _g (2) ^c	3.786(2)
	C _g (3)...C _g (3) ^b	4.193(2)
6-22	C _g (2)...C _g (2) ^b	3.904(11)
	C _g (3)...C _g (3) ^c	3.727(11)

Symmetriecodes: **6-18**: b ($-x, 1-y, 1-z$), c ($2-x, -y, 1-z$), **6-20**: b ($-x, 1-y, 1-z$), c ($1-x, -y, 1-z$), **6-21**: b ($1-x, -1-y, 1-z$), c ($-x, -y, 1-z$), **6-22**: b ($2-x, 1-y, -z$), c ($1-x, 2-y, -z$). C_g ist der Mittelpunkt (Center of gravity) der aromatischen Ringe, C_g(2) enthält N1, C_g(3) enthält N2.

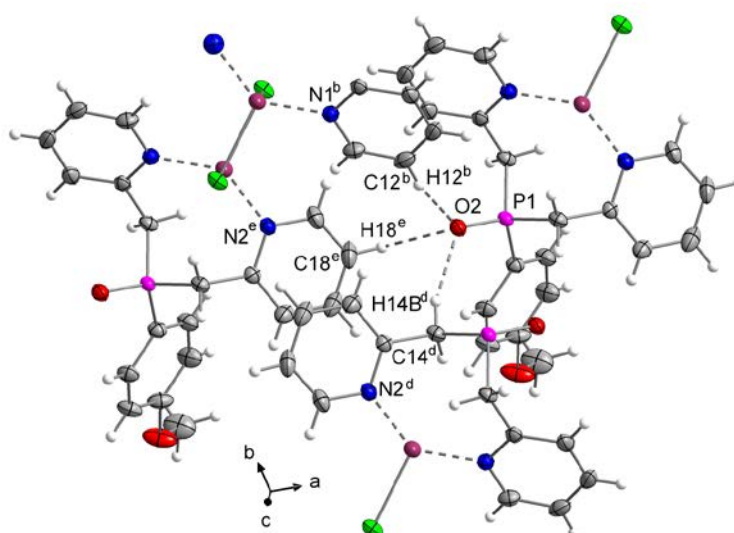


Abbildung 119 C12^b–H12^b...O2, C14^d–H14^d...O2 und C18^e–H18^e...O2 Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **6-18**. Einige Molekülteile wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Symmetriecodes: b ($1-x, 1-y, 1-z$), d ($1-x, -y, 1-z$), e ($-1+x, y, z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

In allen vier Molekülstrukturen sind die drei O–P–C Winkel ($109.5(10)^\circ$ - $113.5(8)^\circ$) größer als die drei C–P–C Winkel ($104.2(10)^\circ$ - $110.1(10)^\circ$). Die gleiche Beobachtung kann auch in den Molekülstrukturen von Pic_3PO (**5-5**) gemacht werden, allerdings ist dort die Differenz zwischen dem größten C–P–C Winkel ($106.3(2)^\circ$) und dem kleinsten O–P–C Winkel ($113.1(2)^\circ$) deutlich größer als in den Molekülstrukturen der Komplexe **6-18** und **6-20 - 6-22**. Dort überschneiden sich diese Grenzwerte.

In den Kristallstrukturen der vier Phosphanoxid-Kupfer-Komplexe **6-18** und **6-20 - 6-22** interagieren die Moleküle durch sehr ähnliche π -stacking-Wechselwirkungen (Abbildung 115 bis Abbildung 118, Tabelle 42) und bilden dadurch Ketten entlang der *a*-Achse. Die intermolekularen Abstände der wechselwirkenden aromatischen Ringe bewegen sich im Bereich zwischen $3.727(11) \text{ \AA}$ (**6-22**) und $4.193(2) \text{ \AA}$ (**6-21**).

Tabelle 43 Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der C–H...O Wasserstoffbrückenbindungen in den Kristallstrukturen von **6-18** und **6-20 - 6-22**.

	C–H...O	C–H	H...O	C...O	C–H...O
6-18	C12 ^b –H12 ^b ...O2	0.90(3)	2.46(2)	3.315(3)	160.2(2)
	C14 ^d –H14B ^d ...O2	0.96(10)	2.36(9)	3.298(3)	164.5(5)
	C18 ^e –H18 ^e ...O2	0.93(3)	2.49(3)	3.172(3)	130.8(7)
6-20	C8 ^d –H8B ^d ...O1	0.96(10)	2.43(10)	3.372(3)	167.1(8)
	C12 ^e –H12 ^e ...O1	0.93(3)	2.34(3)	3.190(3)	150.8(5)
	C18 ^b –H18 ^b ...O1	0.90(3)	2.59(2)	3.447(3)	159.7(2)
6-21	C12 ^c –H12 ^c ...O2	0.95(3)	2.44(3)	3.351(3)	160.6(4)
	C14 ^d –H14B ^d ...O2	0.99(10)	2.37(2)	3.351(3)	170.6(4)
	C18 ^e –H18 ^e ...O2	0.95(3)	2.54(3)	3.296(4)	136.7(7)
6-22	C5 ^b –H5 ^b ...O1	0.91(2)	2.42(15)	3.278(2)	158.1(12)
	C7 ^d –H7A ^d ...O1	0.95(10)	2.37(10)	3.301(2)	168.0(6)

Symmetriecodes: **6-18**: b ($-x, 1-y, 1-z$), d ($-x, -y, 1-z$), e ($-1+x, y, z$), **6-20**: b ($-x, 1-y, 1-z$), d ($-x, -y, 1-z$), e ($-1+x, y, z$), **6-21**: c ($-x, -y, 1-z$), d ($-x, -1-y, 1-z$), e ($-1+x, y, z$), **6-22**: b ($2-x, 1-y, -z$), d ($2-x, 2-y, -z$).

Zusätzlich dazu sind die Moleküle in allen vier Kristallstrukturen durch nicht-klassische C–H...O Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft in denen die P–O Sauerstoffatome als H-Brückenakzeptoren fungieren (Abbildung 119 bis Abbildung 121 und Tabelle 43). Diese C–H...O Wasserstoffbrückenbindungen unterstützen in allen vier Kristallstrukturen die Kettenbildung der Moleküle entlang der *a*-Achse. Die Ketten sind wiederum durch eine nicht-klassische C–H...O Wasserstoffbrückenbindung miteinander verbunden ($d(\text{C14}\cdots\text{O2}) = 3.298(3) \text{ \AA}$ (**6-16**), $d(\text{C8}\cdots\text{O1}) = 3.372(3) \text{ \AA}$ (**6-20**), $d(\text{C14}\cdots\text{O2}) = 3.351(3) \text{ \AA}$ (**6-21**), $d(\text{C7}\cdots\text{O1}) = 3.301(2) \text{ \AA}$ (**6-22**)).

Die Länge der intermolekularen C–H...O Wechselwirkungen steigt tendenziell mit der Größe des Halogens. Die C...O Abstände bewegen sich in einer Größenordnung zwischen $3.172(3) \text{ \AA}$ (C18^e–H18^e...O2, **6-18**) und $3.447(3) \text{ \AA}$ (C18^b–H18^b...O1, **6-20**) und sind tendenziell kürzer als die intermolekularen C...O Abstände aus der Kristallstruktur von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2(\text{NMe}_3)\text{I}$ ($3.308(2)$ - $3.571(2) \text{ \AA}$)^[26]. Bei der Betrachtung dieser Wechselwirkun-

gen im Detail zeigt sich bei der Anordnung der Moleküle im Kristall ein erster kleiner Unterschied, abhängig vom eingesetzten Liganden.

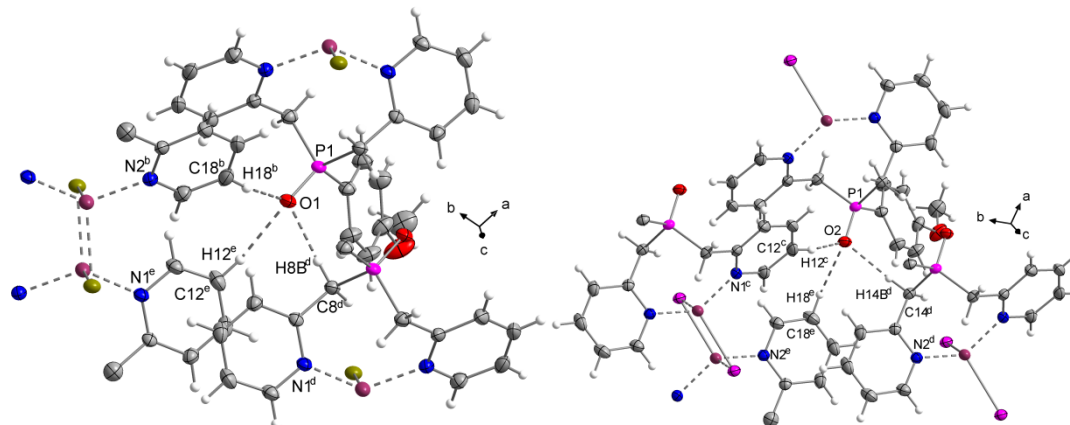


Abbildung 120 C-H...O Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **6-20** (links) und **6-21** (rechts). Ausgewählte Molekülteile wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Symmetriecodes: **6-20**: b ($-x, 1-y, 1-z$), d ($-x, -y, 1-z$), e ($-1+x, y, z$), **6-21**: c ($-x, -y, 1-z$), d ($-x, -1-y, 1-z$), e ($-1+x, y, z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Während die P-O Sauerstoffatome in den Komplexen mit *para*-Methoxyphenyl-substituiertem Ligand (**6-18**, **6-20**, **6-21**) Wasserstoffbrückenbindungen zu drei H-Brückendonoren bilden, bildet der P-O Sauerstoff in der Kristallstruktur des Pic₃PO-CuBr-Komplexes (**6-22**) nur zwei intermolekulare Wechselwirkungen (Abbildung 121). Nichtsdesto trotz führen die beiden intermolekularen Wechselwirkungen zusammen (Wasserstoffbrücken und π -stacking) in allen vier Kristallstrukturen (**6-18** und **6-20** - **6-22**) zur Bildung von Ketten parallel zur *a*-Achse. Abbildung 122 zeigt diese Anordnung im Kristall von **6-21** beispielhaft für alle drei *para*-Methoxyphenyl-substituierten Komplexe (**6-18**, **6-20** und **6-21**). Abbildung 123 zeigt einen größeren Ausschnitt der Schichten in der Kristallstruktur von **6-22**.

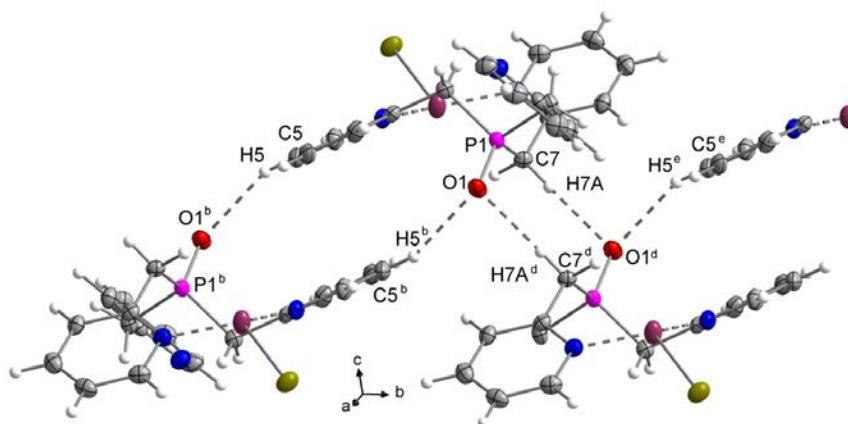


Abbildung 121 C-H...O Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **6-22**. Einige Molekülteile wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Symmetriecodes: b ($2-x, 1-y, -z$), d ($2-x, 2-y, -z$), e ($x, 1+y, z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

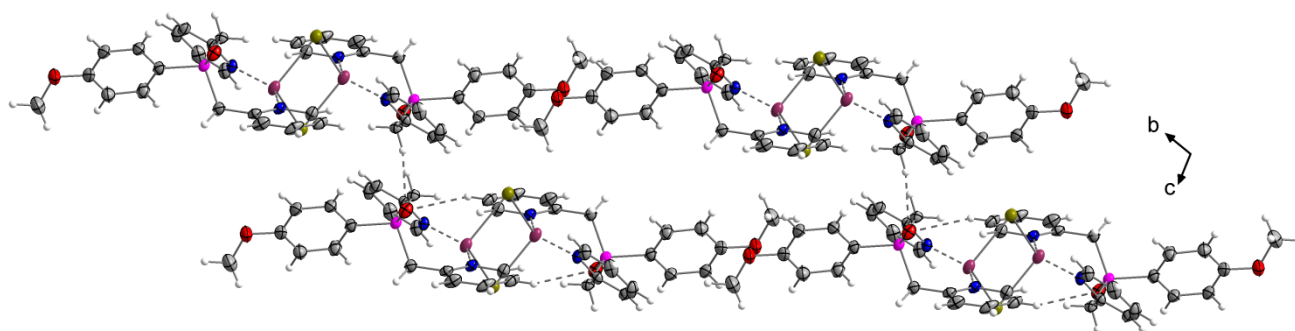


Abbildung 122 Durch C–H...O Wasserstoffbrückenbindungen und π -stacking gebildete Ketten entlang der *a*-Achse in der Kristallstruktur von **6-21**, die wiederum durch C–H...O Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind. In den Kristallstrukturen von **6-18** und **6-20** sind die Moleküle auf gleiche Weise angeordnet. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

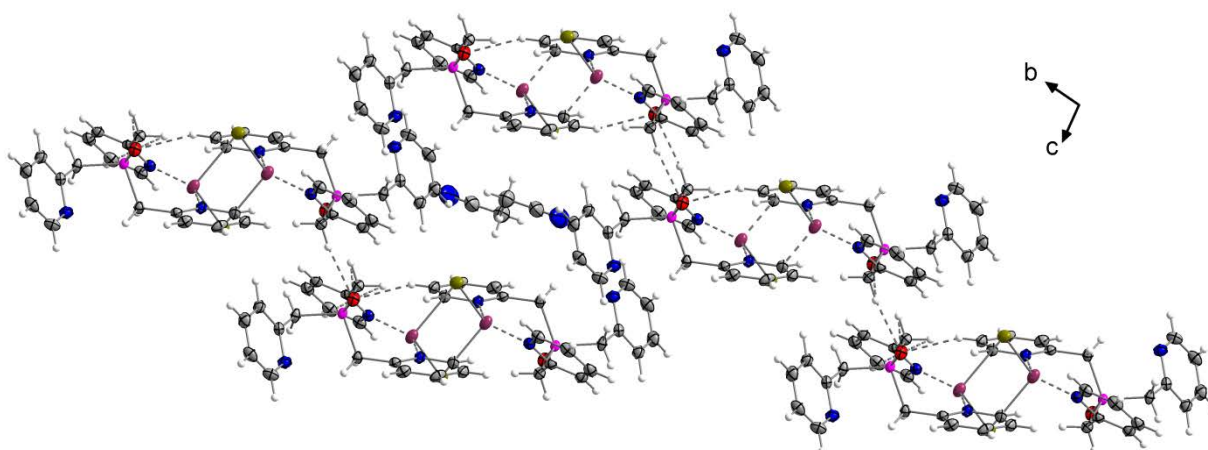


Abbildung 123 Durch C–H...O Wasserstoffbrückenbindungen und π -stacking gebildete Schichten parallel zur *ab*-Ebene in der Kristallstruktur von **6-22**. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

6.2.11 Vergleich der Molekül- und Kristallstrukturen der Cu(I)-Komplexe

Werden die Bindungslängen und -winkel (Tabelle 44) von allen neun neuen Kupfer(I)-Komplexen untereinander verglichen, können folgende Beobachtungen gemacht werden:

1. Unter den Cu–Hal Bindungen sind die Cu–Cl und die Cu–Br Bindungen aus den cyclischen Komplexen **6-9** und **6-10** unter den Verbindungen mit demselben Halogen jeweils die kürzesten. Tritt in der Molekülstruktur eine $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hal})_2]$ -Einheit auf, so sind die beiden Cu–Hal Bindungen immer unterschiedlich lang. Die gleiche Beobachtung wurde auch bei der Analyse von vielen verschiedenen literaturbekannten lumineszenten Cu(I)-Komplexen mit $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hal})_2]$ -Einheit gemacht, in denen die Komplexe entweder eine P_2N_2 -, N_4 - oder NP_3 -Koordinationsgeometrie aufweisen.^[27] Die Größe des Unterschieds in den Bindungslängen ist im Falle der drei hier untersuchten Liganden **4-6**, **5-5** und **5-8** und auch unter den verschiedenen untersuchten Cu-Salzen unabhängig vom Liganden oder vom Halogen. Der

kleinste Cu–Hal Bindungslängen-Unterschied (0.055 Å) tritt in der Molekülstruktur des $[(\text{Pic}_3\text{P})_2(\text{CuCl})_3]$ -Komplexes (**6-15**) auf und der größte Unterschied (0.214 Å) der Bindungslängen ist in der Molekülstruktur von $\text{Pic}_3\text{PO-CuBr}$ (**6-22**) zu finden. Somit bilden die Cu-Komplexe mit Pic_3P (**4-6**) bzw. Pic_3PO (**5-5**) die Grenzen, unabhängig vom Halogen, und die Werte der Komplexe mit dem anderen Liganden (**5-8**) liegen dazwischen. Die Mittelwerte der Cu–Hal Bindungslängen in den Komplexen, in denen eine $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hal})_2]$ -Einheit enthalten ist, sind nur im Falle der $\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2$ -Komplexe (2.435 Å) (**6-15**, **6-18**) kleiner als der Mittelwert aus der Literatur (2.460 Å)^[27]. Die Mittelwerte der Cu–Br (2.573 Å) und Cu–I (2.685 Å) Bindungslängen aus **6-14** und **6-20 - 6-22** sind beide länger als die Mittelwerte^[27] aus der Literatur.

2. Auch unter den Cu–P Bindungen sind die beiden Bindungslängen aus den Molekülstrukturen von **6-9** und **6-10** die kürzesten. Die mit Abstand längste Cu–P Bindung ist eine der drei der Molekülstruktur von **6-15**. Diese ist mit 2.523(1) Å Teil einer Einheit, in der der Phosphor verbrückend agiert, also zu zwei Cu-Atomen koordiniert. Auch ist diese lange Cu–P Bindung immernoch deutlich kürzer als die Summe der *van-der-Waals-Radien* der beteiligten Atome (3.2 Å^[21]). Eine ähnliche Beobachtung wird auch in der Molekülstruktur von $(\text{PhPPic}_2)_2(\text{Cu})_2(\text{PF}_6)_2$ ^[22] gemacht. In beiden Molekülstrukturen kann auch ein kurzer Cu...Cu Kontakt von 2.488(13) Å^[22] und 2.525(1) Å (**6-15**) gefunden werden ($\sum r_{\text{vdW}} = 2.80 \text{ Å}$)^[21].
3. Die kürzesten Cu–N Bindungen werden in den Molekülstrukturen der Komplexe mit $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hal})_2]$ -Einheit gefunden. Hierbei haben diese Komplexe die Verbrückung zweier Moleküle zum Dimer über eben diese Einheit gemeinsam. Koordiniert wird die $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hal})_2]$ -Einheit immer durch eine Chelatisierung der zwei Stickstoffatome der Picolylsubstituenten der Liganden. Die Länge der Cu–N Bindungen nimmt mit der Größe des Halogenatoms im Komplex zu (2.013(1) Å (**6-15** (CuCl)), 2.061(3) Å (**6-14** (CuI))). Diese Beobachtung deckt sich mit den Daten aus der Literatur^[27], und die dort veröffentlichten mittleren Cu–N Bindungslängen in $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hal})_2(\text{L})_4]$ -Komplexen sind alle länger als die mittleren Cu–N Bindungslängen der hier beschriebenen Komplexe (**6-14**, **6-15**, **6-18** und **6-20 - 6-22**). Zu bemerken ist allerdings, dass in dieser Veröffentlichung von K. Tsuge *et al.*^[27] nur $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hal})_2(\text{L})_4]$ -Komplexe untersucht wurden, in denen L ein einzähniger N-haltiger Ligand wie z.B. Pyridin oder Chinolin ist.
Die Cu-Atome, die zusätzlich zum Stickstoffatom auch von einem oder mehreren Phosphoratomen koordiniert werden, haben meist zwei sehr unterschiedlich lange Cu–N Bindungen, bei denen die längere um die 2.23 Å und die kürzere meist um die 2.05 Å lang ist.
4. In allen Cu-Komplexen sind die Phosphoratome mindestens vierfach koordiniert, entweder durch drei C-Atome und ein Sauerstoffatom im Falle der Phosphanoxide, oder durch drei C-Atome und ein Cu-Atom. Sehr auffällig ist deshalb, dass die C–P–C Winkelsummen in den Phosphanoxid-Komplexen (319.2 ° - 322.7 °) deutlich größer und näher am Wert einer tetraedrischen Umgebung (328.5 °) liegen, als die Winkelsummen in den Komplexen, in denen ein Metallatom am Phosphor koordiniert (302.1 ° - 313.5 °). Grund hierfür könnte natürlich die deutlich kürzere P–O

Bindungslänge (ca. 1.48 Å) verglichen mit den Cu–P Bindungslängen (ca. 2.20 Å - 2.27 Å) sein. Die C–P–C Winkelsummen in den Komplexen, in denen der Phosphor nicht oxidiert ist, sind nur wenig größer als die Werte, die in den Molekülstrukturen der Phosphane gefunden werden können.

Tabelle 44 Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Cu-Komplexe. Die grau unterlegten Werte gehören zu den $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hal})_2]$ -Einheiten.

	6-9^[a]	6-15^[a]	6-18^[a]	6-19^[a]	6-10^[b]	6-20^[b]	6-22^[b]	6-14^[c]	6-21^[c]
Cu–Hal	2.300(6)	2.329(1) 2.392(1) 2.436(1) 2.447(1)	2.366(7) 2.535(7)	2.314(6)	2.437(1)	2.495(4) 2.630(4)	2.477(3) 2.691(4)	2.615(5) 2.647(5) 2.752(6) 2.757(6)	2.641(4) 2.732(4)
Bindungs- längen- unterschied in den Vierecken		0.055	0.169			0.135	0.214	0.137	0.091
Mittelwerte ^[d] (Lit/Eigene)	2.460 / 2.435				2.566 / 2.573			2.662 / 2.685	
Cu–P	2.199(6)	2.226(1) 2.277(1) 2.523(1)		2.246(5) 2.268(6)	2.202(2)			2.227(10)	
Cu–N	2.054(2) 2.236(2)	2.013(1) 2.013(1) 2.028(1) 2.047(1) 2.109(1)	2.018(2) 2.018(2)	2.236(2)	2.048(1) 2.230(1)	2.026(2) 2.036(2)	2.024(2) 2.010(2)	2.046(3) 2.060(3) 2.061(3)	2.044(2) 2.048(2)
P–C(sp ²)	1.824(2)		1.800(2)	1.824(2) 1.825(2) 1.830(2)	1.817(1)	1.794(2)		1.821(4)	1.803(2)
P–C(sp ³)	1.850(2) 1.852(2)	1.840(1) 1.845(1) 1.846(1) 1.851(1) 1.852(1) 1.856(1)	1.820(2) 1.812(2)	1.851(2) 1.868(2)	1.845(1) 1.849(1)	1.813(2) 1.819(2)	1.811(2) 1.819(2) 1.819(2)	1.844(4) 1.855(4)	1.819(2) 1.823(2)
P–Cu–N Bisswinkel	84.1(5)	81.7(2) 86.9(2)		81.6(5)	84.2(2)				
N–Cu–N Bisswinkel		124.7(2)	128.1(8)			127.4(11)	129.5(6)	121.5(12)	125.0(8)
Σ Summe um P	305.2	302.1 308.6	322.7	307.4 313.5	306.1	321.5	319.2	310.0	320.9

[a] Hal = Cl, [b] Hal = Br, [c] Hal = I, [d] von Cu–Hal in den $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hal})_2]$ -Einheiten ^[27].

6.2.12 Molekül- und Kristallstrukturen der Cu(II)-Komplexe

Einkristalle der $[\text{Cu}(\text{II})(4\text{-Pic})_4]\text{Hal}_2$, Hal = Cl (**6-16**) und Hal = Br (**6-17**), die für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen geeignet waren, wurden durch Stehenlassen einer Lösung von **6-9** bzw. **6-10** in 4-Picolin/MeCN nach Öffnen des Gefäßes im Argon-Gegenstrom erhalten. Beide Cu(II)-Komplexe **6-16** und **6-17** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe *P*–1 mit vier (**6-16**) bzw. zwei (**6-17**) Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die

asymmetrischen Einheiten bestehen aus zwei Molekülen der jeweiligen Komplexe (Abbildung 124 (**6-16**) und Abbildung 125 (**6-17**)). Die Molekülstruktur der beiden Cu(II)-Komplexe besteht aus dem verzerrt oktaedrisch koordinierten Cu(II)-Ion als Zentralatom, vier 4-Picolin-Moleküle koordinieren in der äquatorialen Ebene jeweils über das Stickstoffatom an das Zentralmetall. Die beiden Halogenide belegen die axialen Positionen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel beider Molekülstrukturen sind in Tabelle 45 (**6-16**) und Tabelle 46 (**6-17**) zusammengefasst.

Tabelle 45 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in der Molekülstruktur von **6-16**.

Cu1–Cl1	2.913(2)	Cl1–Cu1–Cl2	172.5(4)	Cl3–Cu2–Cl4	174.1(3)
Cu1–Cl2	2.802(2)	Cl1–Cu1–N5	91.0(5)	Cl3–Cu2–N1	92.6(3)
Cu2–Cl3	2.757(2)	Cl1–Cu1–N6	89.1(5)	Cl3–Cu2–N2	90.2(3)
Cu2–Cl4	2.936(2)	Cl1–Cu1–N7	84.9(4)	Cl3–Cu2–N3	89.1(4)
Cu1–N5	2.040(2)	Cl1–Cu1–N8	94.2(3)	Cl3–Cu2–N4	93.8(4)
Cu1–N6	2.038(2)	Cl2–Cu1–N5	93.8(3)	Cl4–Cu2–N1	90.3(4)
Cu1–N7	2.041(2)	Cl2–Cu1–N6	85.1(4)	Cl4–Cu2–N2	84.7(4)
Cu1–N8	2.043(2)	Cl2–Cu1–N7	90.8(6)	Cl4–Cu2–N3	87.9(3)
Cu2–N1	2.024(2)	Cl2–Cu1–N8	91.8(5)	Cl4–Cu2–N4	91.4(3)
Cu2–N2	2.055(1)	N5–Cu1–N6	90.3(6)	N1–Cu2–N2	88.6(6)
Cu2–N3	2.046(2)	N5–Cu1–N7	175.3(5)	N1–Cu2–N3	178.1(6)
Cu2–N4	2.049(1)	N5–Cu1–N8	88.6(4)	N1–Cu2–N4	88.6(5)
		N6–Cu1–N7	91.1(4)	N2–Cu2–N3	90.8(5)
		N6–Cu1–N8	176.7(5)	N2–Cu2–N4	175.2(6)
		N7–Cu1–N8	90.2(6)	N3–Cu2–N4	91.9(6)

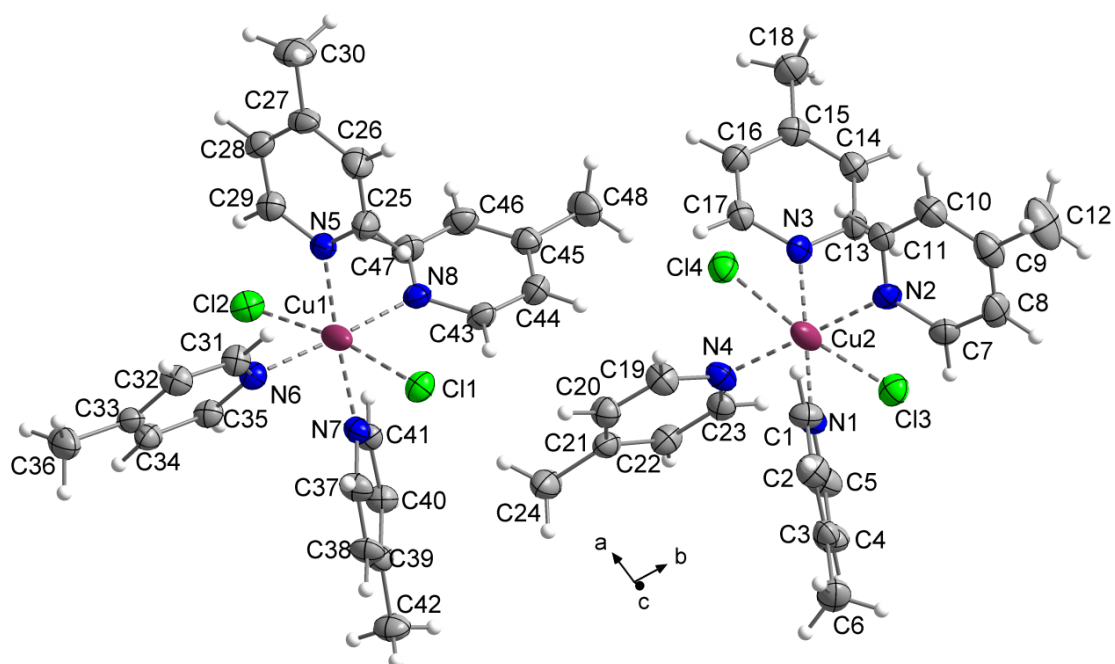


Abbildung 124 Asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur des $[\text{Cu}(\text{4-Pic})_4]\text{Cl}_2$ -Komplexes (**6-16**). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Zum Vergleich der Bindungslängen und -winkel um das Cu(II)-Atom in den Molekülstrukturen von **6-16** und **6-17** werden die in Abbildung 126 gezeigten Cu(II)-Komplexe aus der Literatur, $[\text{Cu}(\text{3,6-Dimethylpyridin})_4]\text{Cl}_2$ ^[28] und $[\text{Cu}(\text{Pyr})_4]\text{Br}_2$ ^[29] herangezogen (Pyr = Pyridin).

Die Bindungssituation beider Cu(II)-Atome in den beiden Molekülstrukturen von **6-16** und **6-17** ist unabhängig vom koordinierenden Halogenid sehr ähnlich. Die Cu–N Bindungslängen bewegen sich in einem Bereich von 2.024(2) Å - 2.055(1) Å (**6-16**) und 2.028(1) Å - 2.061(1) Å (**6-17**), sind also im Bromid-Komplex **6-17** tendenziell nur etwas länger.

Die Cu1–N Bindungslängen in **6-16** bewegen sich in einem Bereich von 2.038(2) - 2.041(2) Å, unterscheiden sich also maximal um 0.003 Å, wohingegen sich die Cu1–Cl Bindungslängen um 0.111 Å unterscheiden (2.802(2) Å und 2.913(2) Å).

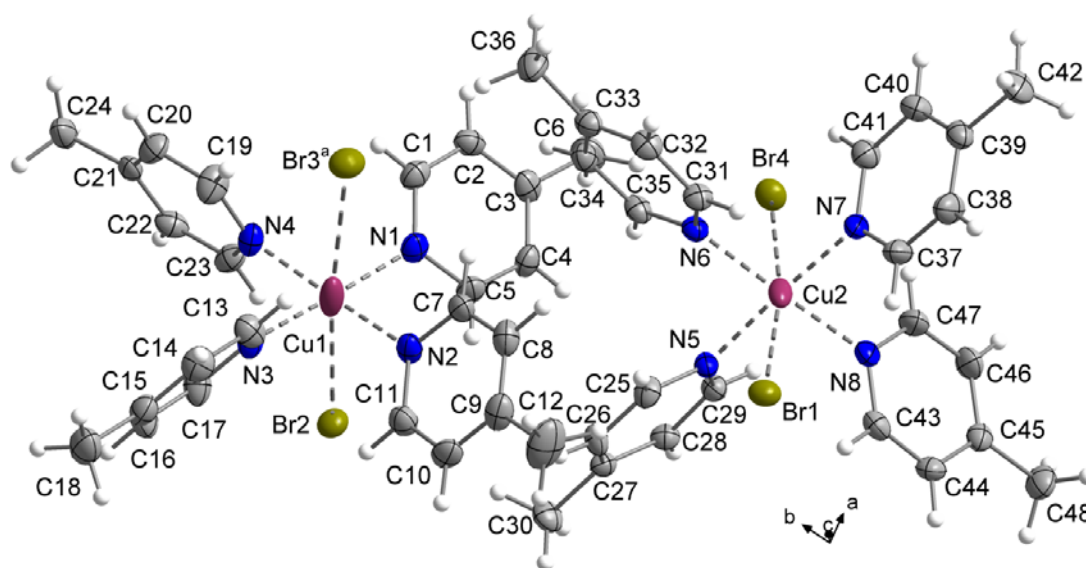


Abbildung 125 Molekülstrukturen von **6-17** in der asymmetrischen Einheit in der Kristallstruktur des $[\text{Cu}(\text{4-Pic})_4]\text{Br}_2$ -Komplexes **6-17**. Symmetriecode: a (1–x, 1–y, 1–z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Cu2 ist deutlich stärker verzerrt oktaedrisch koordiniert als Cu1. Dort unterscheiden sich die Cu2–N Bindungslängen um 0.031 Å (2.024(2) - 2.055(1) Å) und die Cu2–Cl Bindungslängen um 0.179 Å. Die Mehrzahl der Cu–N Bindungen in der Molekülstruktur von **6-16** sind tendenziell kürzer als die Cu–N Bindung in $[\text{Cu}(\text{3,6-Dimethylpyridin})_4]\text{Cl}_2$ ^[28] (Abbildung 126). Die Cu–Cl Bindungen (2.757(2) - 2.936(2) Å) in der Molekülstruktur von **6-16** sind mit nur einer Ausnahme länger als die Cu–Cl Bindung aus $[\text{Cu}(\text{3,6-Dimethylpyridin})_4]\text{Cl}_2$ ^[28] (Abbildung 126).

In den Molekülstrukturen beider Moleküle innerhalb der asymmetrischen Einheit von **6-16** weichen die meisten Winkel um die Cu(II)-Atome von den erwarteten Werten von 90 ° bzw. 180 ° ab.

Die vier N–Cu–N und die zwei Cl–Cu–Cl *trans*-Winkel, bei denen ein Wert von 180 ° erwartet wurde, bewegen sich in einem Bereich zwischen 172.5(4) ° (Cl1–Cu1–Cl2) und 178.1(6) ° (N1–Cu2–N3), wohingegen diese Winkel in $[\text{Cu}(\text{3,6-Dimethylpyridin})_4]\text{Cl}_2$ ^[28] alle 180 ° betragen.

Die Oktaederwinkel, deren Wert 90 ° betragen sollte, bewegen sich in einem Bereich zwischen 84.7(4) ° (Cl4–Cu2–N2) und 94.2(3) ° (Cl1–Cu1–N8), wohingegen diese Winkel in [Cu(3,6-Dimethylpyridin)₄]Cl₂^[28] alle 90 ° betragen.

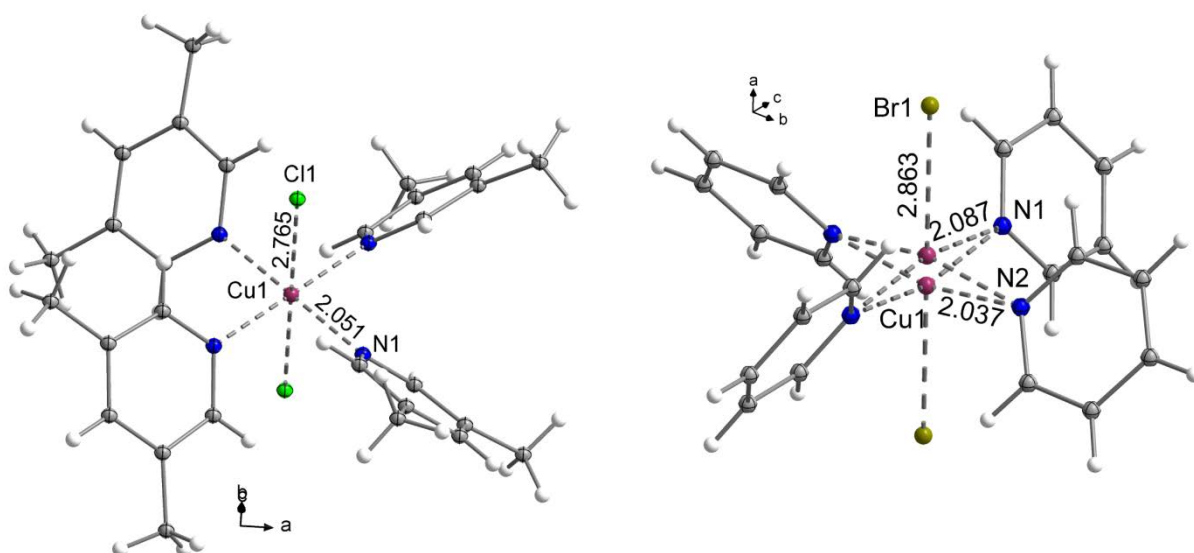


Abbildung 126 Cu(II)-Chlorid-^[28] und –Bromid-Komplex^[29] mit Pyridin oder einem Pyridinderivat als Vergleichsstrukturen aus der Literatur für die Molekülstrukturen von **6-16** und **6-17**.

Tabelle 46 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in der Molekülstruktur von **6-17**.

Cu1–Br3 ^a	3.166(1)	Br2–Cu1–Br3 ^a	174.1(2)	Br1–Cu2–Br4	171.5(2)
Cu1–Br2	2.878(1)	Br2–Cu1–N1	90.1(2)	Br1–Cu2–N5	85.4(2)
Cu2–Br1	3.068(1)	Br2–Cu1–N2	90.6(2)	Br1–Cu2–N6	88.1(3)
Cu2–Br4	2.956(1)	Br2–Cu1–N3	93.3(2)	Br1–Cu2–N7	91.3(3)
Cu1–N1	2.036(1)	Br2–Cu1–N4	94.4(2)	Br1–Cu2–N8	94.2(2)
Cu1–N2	2.061(1)	Br3 ^a –Cu1–N1	87.9(2)	Br4–Cu2–N5	89.6(3)
Cu1–N3	2.028(1)	Br3 ^a –Cu1–N2	84.0(2)	Br4–Cu2–N6	85.1(2)
Cu1–N4	2.054(1)	Br3 ^a –Cu1–N3	88.7(2)	Br4–Cu2–N7	93.9(2)
Cu2–N5	2.043(1)	Br3 ^a –Cu1–N4	91.2(2)	Br4–Cu2–N8	92.7(3)
Cu2–N6	2.044(1)	N1–Cu1–N2	90.8(3)	N5–Cu2–N6	91.4(2)
Cu2–N7	2.040(1)	N1–Cu1–N3	176.5(4)	N5–Cu2–N7	176.2(3)
Cu2–N8	2.053(1)	N1–Cu1–N4	91.7(3)	N5–Cu2–N8	89.7(3)
		N2–Cu1–N4	174.5(3)	N6–Cu2–N7	90.3(3)
		N2–Cu1–N3	88.2(4)	N6–Cu2–N8	177.6(3)
		N3–Cu1–N4	89.1(3)	N7–Cu2–N8	88.8(2)

Symmetriecode: a(1–x, 1–y, 1–z).

Die Cu1–N Bindungen in der Molekülstruktur von **6-17** bewegen sich im Bereich von 2.028(1) Å bis 2.061(1) Å, unterscheiden sich also um maximal 0.033 Å. Der Unterschied (0.013 Å) zwischen kürzester (2.040(1) Å) und längster (2.053(1) Å) Cu–N Bindung ist im Cu2 enthaltenden Molekül der asymmetrischen Einheit von **6-17** geringer als im Cu1 enthaltenden Molekül. Die Cu–N Bindungen aus der Molekülstruktur von **6-17** sind tendenziell kürzer als die vergleichbaren Bindungen aus [Cu(Pyr)₄]Br₂^[29].

Der Unterschied zwischen den beiden Cu1–Br Bindungslängen (2.878(1) Å, 3.166(1) Å) ist mit 0.288 Å deutlich größer als der Unterschied (0.112 Å) zwischen den beiden Cu2–Br Bindungslängen (2.956(1) Å, 3.068(1) Å). Die oktaedrische Umgebung um Cu1 ist also stärker verzerrt als die oktaedrische Umgebung um Cu2. Die Cu–Br Bindungen in der Molekülstruktur von **6-16** sind länger als die Cu–Br Bindung (2.863(7) Å) aus [Cu(Pyr)₄]Br₂^[29] (Abbildung 126).

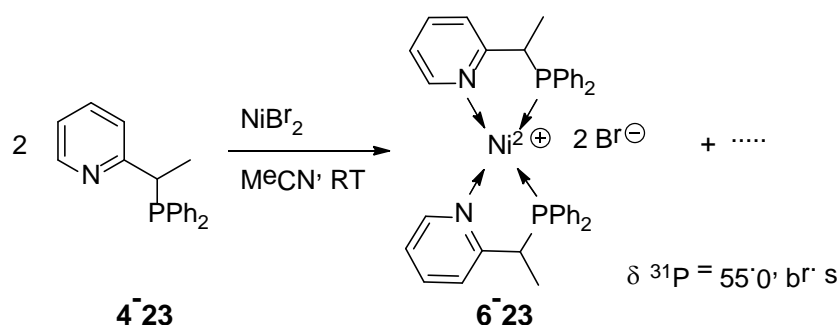
Wie auch schon in den Molekülstrukturen von **6-16** beobachtet werden konnte, bewegen sich in den Molekülstrukturen von **6-17** die vier N–Cu–N und die zwei Br–Cu–Br *trans*-Winkel, bei denen ein Wert von 180 ° erwartet wurde, in einem Bereich zwischen 171.5(2) ° (Br1–Cu2–Br4) und 177.6(3) ° (N6–Cu2–N8), wohingegen die N–Cu–N Winkel in [Cu(Pyr)₄]Br₂^[29] alle ca. 164 ° betragen und der Wert für den Br–Cu–Br Winkel 180 ° beträgt. Allerdings ist anzumerken, dass das Cu-Atom in der Molekülstruktur von [Cu(Pyr)₄]Br₂^[29] über zwei Positionen fehlgeordnet ist.

Die Oktaederwinkel, deren Werte 90 ° betragen sollte, bewegen sich in einem Bereich zwischen 84.0(2) ° (Br3^a–Cu1–N2) und 94.4(2) ° (Br2–Cu1–N4). Die N–Cu–N Winkel in [Cu(Pyr)₄]Br₂^[29] haben alle 88.9 ° und die N–Cu–Br Winkel betragen alle ca. 98 °.

6.2.13 Bis(2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin)-Nickelbromid-Komplex (6-23)

6.2.13.1 Synthese

2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin (**4-23**) wurde mit NiBr₂ in Acetonitril im Verhältnis 2:1 umgesetzt (Schema 37). **6-23** wurde als gelber, kristalliner Feststoff erhalten. Für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen geeignete Einkristalle wurden durch langsames Abdampfen des Lösemittels einer Lösung von **6-23** in Acetonitril gewonnen.



Schema 37 Reaktionsgleichung der Synthese des 2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin-Nickel-Komplexes (**6-23**)

6.2.13.2 Molekül- und Kristallstruktur des 2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin-Nickelbromid-Komplexes (**6-23**)

Der 2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin-Nickelbromid-Komplex (**6-23**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Fdd2* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül des chiralen Liganden **4-23**, der ein halb-besetztes Nickelatom chelatisiert, einem H₂O Molekül und einem Bromidion. Die Molekülstruktur (Abbildung 127) des dikationischen Komplexes **6-23** besteht aus zwei Molekülen **4-23**, die beide das Nickelatom in einer cisoiden Anordnung chelatisieren und zwei Bromidionen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Molekülstruktur von **6-23** sind in Tabelle 47 zusammengefasst.

Tabelle 47 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in der Molekülstruktur von **6-23**.

Ni1–P1	2.146(1)	P1–Ni1–N1	83.4(1)	Ni1–P1–C6	97.7(2)
Ni1–P1 ^a	2.146(1)	P1–Ni1–P1 ^a	96.3(1)	Ni1–P1–C8	113.9(2)
Ni1–N1	1.951(1)	P1–Ni1–N1 ^a	166.4(1)	Ni1–P1–C14	121.0(2)
Ni1–N1 ^a	1.951(1)	P1 ^a –Ni1–N1	166.4(1)	C6–P1–C8	107.1(1)
P1–C6	1.846(1)	N1–Ni1–N1 ^a	100.0(1)	C6–P1–C14	106.0(2)
P1–C8	1.799(1)	P1 ^a –Ni1–N1 ^a	83.4(1)	C8–P1–C14	109.3(1)
P1–C14	1.805(1)			Σ Summe um P	322.4

Symmetriecode: a (0.5–x, 0.5–y, z).

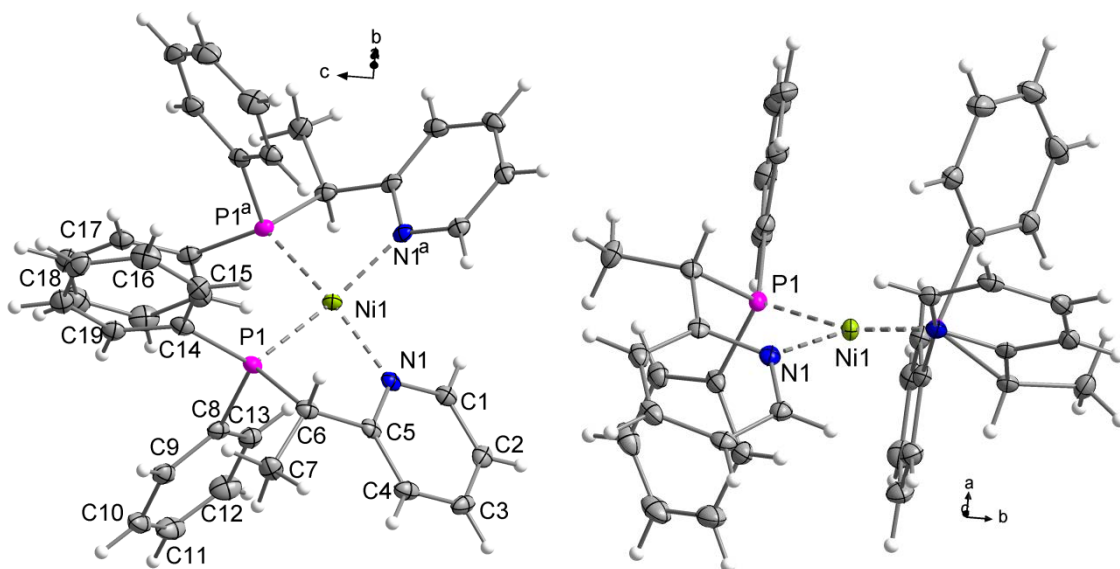


Abbildung 127 Molekülstruktur des 2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin-Nickelbromid-Komplexes (**6-23**). Die zwei Bromidionen und die zwei H₂O Moleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Symmetriecode: a (0.5–x, 0.5–y, z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Das Ni-Atom ist verzerrt quadratisch planar von den beiden Chelatliganden **4-23** koordiniert (Abbildung 127). Der P1–Ni1–N1 Bisswinkel beträgt 83.4(1) ° und ist vergleichbar mit den P–Cu–N Bisswinkeln aus den Molekülstrukturen von **6-9** (84.1(5) °) und **6-10** (84.2(2) °) (Ab-

schnitt 6.2.6) und dem P–Ni–N Bisswinkel ($83.1(1)^\circ$) aus der Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{PPic}_2)_2\text{Ni}]\text{NiCl}_4^{[30]}$.

Die beiden Ni1–P Bindungen sind aufgrund der Symmetrie identisch ($2.146(1) \text{ \AA}$) und um ca. 0.015 \AA kürzer als die Ni–P Bindungen ($2.159(2) \text{ \AA}$, $2.161(2) \text{ \AA}$) aus der Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{PPic}_2)_2\text{Ni}]\text{NiCl}_4^{[30]}$.

Die Ni1–N Bindungen sind auch wegen der Symmetrie identisch ($1.951(1) \text{ \AA}$) und gleich lang bzw. kürzer als die Ni–N Bindungen ($1.951(4) \text{ \AA}$, $1.962(4) \text{ \AA}$) von $[(\text{Ph}_2\text{PPic}_2)_2\text{Ni}]\text{NiCl}_4^{[30]}$.

Die P–C(sp^2) ($1.799(1) \text{ \AA}$, $1.805(1) \text{ \AA}$) und P–C(sp^3) ($1.846(1) \text{ \AA}$) Bindungslängen sind alle drei kürzer als die Literaturwerte für P–C(sp^2) (1.836 \AA)^[18] bzw. P–C(sp^3) (1.855 \AA)^[18] Einfachbindungen. Die C–P–C Winkelsumme um das Phosphoratom beträgt 322.4° und befindet sich in der Größenordnung der Winkelsumme einer tetraedrischen Umgebung (327°), wohingegen die beiden C–P–C Winkelsummen (ca. 318°) in $[(\text{Ph}_2\text{PPic}_2)_2\text{Ni}]\text{NiCl}_4^{[30]}$ kleiner als der hier beobachtete Wert sind. Die Ni–P–C Winkel in der Molekülstruktur von **6-23** bewegen sich im Bereich von -11° bis $+12^\circ$ um den Tetraederwinkel von 109° (Tabelle 47). Eine ähnliche Abweichung der Ni–P–C Winkel kann auch in der Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{PPic}_2)_2\text{Ni}]\text{NiCl}_4^{[30]}$ beobachtet werden.

Tabelle 48 Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **6-23**.

C–H...O/Br	C–H	H...O/Br	C...O/Br	C–H...O/Br
C4–H4...O1 ^b	0.95(1)	2.430(1)	3.374(1)	172.2(2)
C6–H6...Br1 ^b	0.90(1)	2.909(1)	3.742(1)	153.9(2)
C7–H7B...O1 ^b	1.01(1)	2.573(1)	3.405(1)	139.3(2)
O1 ^b –H101 ^b ...Br1 ^c	0.95(1)	2.670(1)	3.583(1)	160.5(2)
O1 ^b –H102 ^b ...Br1 ^d	0.96(1)	2.597(1)	3.450(1)	148.5(3)

Symmetriecodes: b ($0.25+x$, $0.25-y$, $-0.75+z$), c ($0.5-x$, $-y$, $-0.5+z$), d (x , y , $-1+z$).

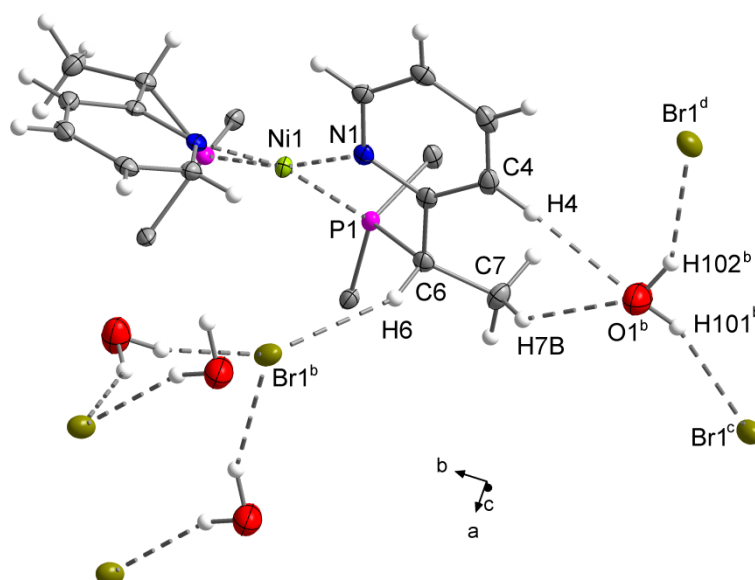


Abbildung 128 Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **6-23**. Die Phenylringe wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Symmetriecode: b ($0.25+x$, $0.25-y$, $-0.75+z$), c ($0.5-x$, $-y$, $-0.5+z$), d (x , y , $-1+z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Kristallstruktur des Ni-Komplexes **6-23** wird von nicht-klassischen C–H...O und C–H...Br und von klassischen O–H...Br Wasserstoffbrückenbindungen dominiert, die zwischen C–H-Atomen des kationischen Komplexes, den Br[–]-Anionen und den H₂O Molekülen auftreten (Abbildung 128, Tabelle 48). Diese intermolekularen Wechselwirkungen verknüpfen die Moleküle im Kristall zu Helices entlang der *c*-Achse (Abbildung 129). Prinzipiell werden die Helices durch die O1–H...Br1 Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und den Bromid-Ionen gebildet. Die Komplex-Kationen verbrücken die Helices durch die C–H...O1 und C–H...Br1 Wasserstoffbrückenbindungen miteinander (Abbildung 129).

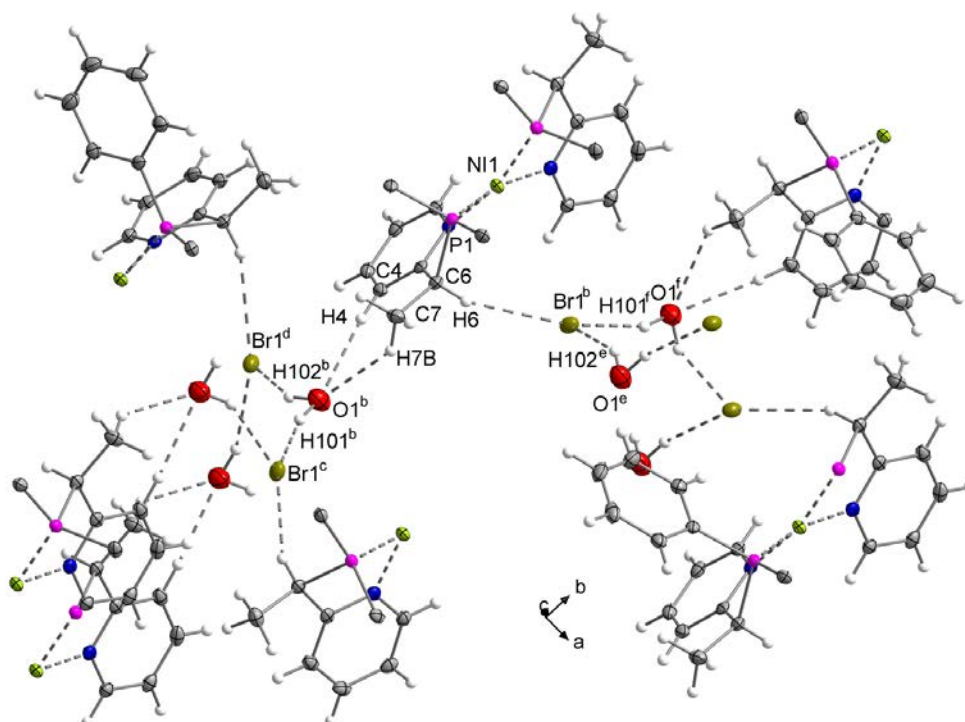


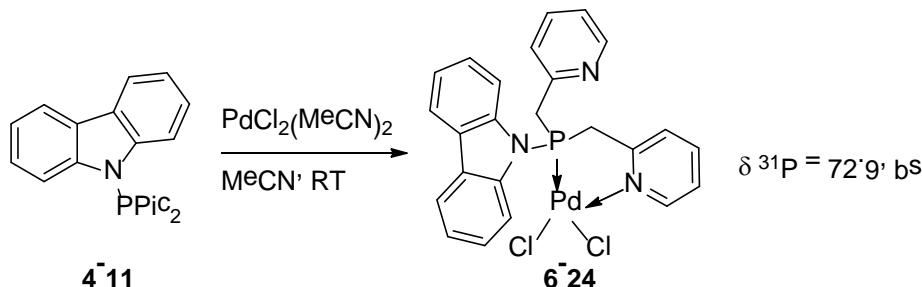
Abbildung 129 Die Moleküle in der Kristallstruktur von **6-23** bilden durch Wasserstoffbrückenbindungen Helices entlang der *c*-Achse. Einige Molekülteile wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Symmetriecode: b (0.25+x, 0.25–y, –0.75+z), c (0.5–x, –y, –0.5+z), d (x, y, –1+z), e (0.5+x, y, –0.5+z), f (0.5–x, 0.5–y, –1+z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

6.2.14 Carbazolylbis(picolyl)phosphan-PdCl₂-Komplex (**6-24**)

6.2.14.1 Synthese

Carbazolylbis(picolyl)phosphan (**4-11**) wurde mit PdCl₂(MeCN)₂ im Verhältnis 1:1 in MeCN umgesetzt (Schema 38). Das Gelingen der Reaktion konnte gut mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, da die chemische Verschiebung des Komplexes **6-24**, verglichen mit der chemischen Verschiebung des Phosphans **4-11** ($\delta^{31}\text{P} = 37.6$), um 35.3 ppm tieffeldverschoben ist. Der Pd-Komplex **6-24** wurde als gelber kristalliner Feststoff erhalten.

Für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen geeignete Einkristalle wurden durch Aufbewahren der filtrierten Reaktionslösung bei 4 °C erhalten.



Schema 38 Synthese des Carbazolybis(picolyl)phosphan-PdCl₂-Komplexes (**6-24**).

6.2.14.2 Molekül- und Kristallstruktur des Carbazolybis(picolyl)phosphan-PdCl₂-Komplexes (**6-24**).

Der Carbazolybis(picolyl)phosphan-PdCl₂-Komplex (**6-24**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*₂₁/*c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit (Abbildung 130) besteht aus einem Molekül des Komplexes **6-24** und zwei MeCN Molekülen, von denen eins nur zu ca. 85 % besetzt ist. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel aus der Molekülstruktur von **6-24** sind in Tabelle 49 zusammengefasst.

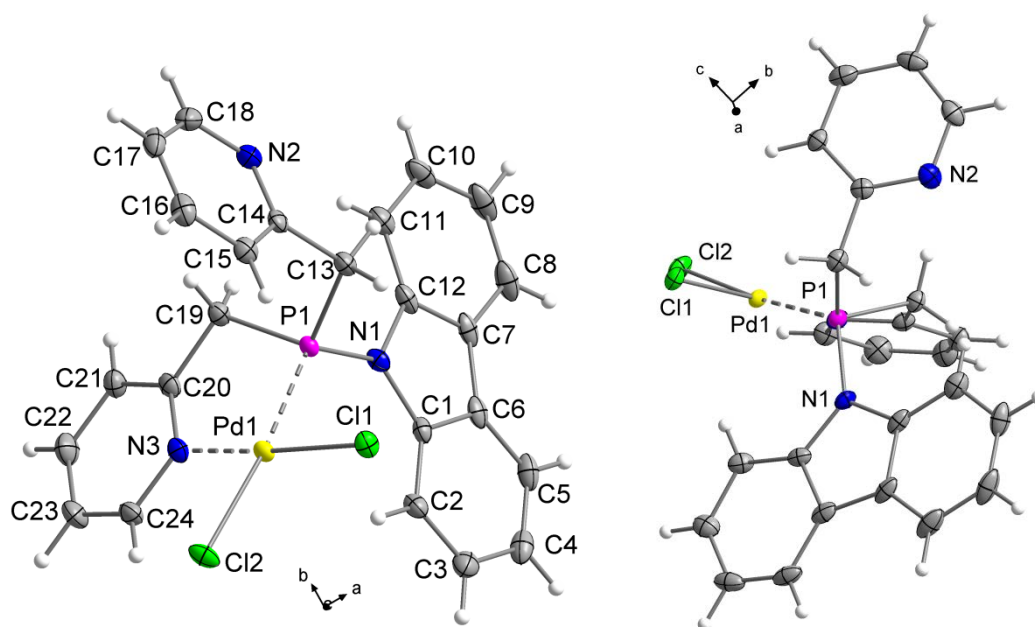


Abbildung 130 Asymmetrische Einheit des Carbazolybis(picolyl)phosphan-PdCl₂-Komplexes (**6-24**). Die Lösemittelmoleküle (MeCN) wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Im neutralen PdCl₂-Komplex **6-24** ist das Palladiumatom leicht verzerrt quadratisch planar von einem Molekül **4-11** und den zwei Chloratomen koordiniert. Das Carbazolybis(picolyl)-

phosphan (**4-11**) chelatisiert das Zentralmetall über N3 und P1. Die anderen beiden Koordinationsstellen am Palladiumatom werden von den beiden Cl-Atomen besetzt. Der P1–Pd1–N3 Bisswinkel ist mit 83.8(7) ° in der gleichen Größenordnung wie er in der Molekülstruktur des Ni-Komplexes **6-23** (83.4(1) °) (Abschnitt 6.2.13.2) und den Molekülstrukturen von **6-9** (84.1(5) °) und **6-10** (84.2(2) °) (Abschnitt 6.2.6) gefunden wird. Zusätzlich ist er vergleichbar mit dem Bisswinkel aus dem PhPPic₂-PdCl₂-Komplex^[31] (83.3(8) °). Alle Winkel um das Pd-Atom bewegen sich im Bereich zwischen dem Bisswinkel und 93.5(7) ° (Cl2–Pd1–N3) bzw. betragen im Falle der *trans*-Winkel 174.2(3) ° und 175.1(7) °. Die *trans*-Winkel in der Vergleichsstruktur (170.8(9) °, 178.6(4) °)^[31] sind deutlich unterschiedlicher als in der Molekülstruktur von **6-24**.

Die Pd1–P1 Bindung (2.200(8) Å) aus der Molekülstruktur von **6-24** ist exakt gleich lang wie die Pd–P Bindung (2.200(1) Å) in PhPPic₂-PdCl₂^[31], wohingegen die Pd1–N3 Bindung (2.055(3) Å) in **6-24** um 0.02 Å kürzer ist als die Pd–N Bindung (2.075(3) Å) in PhPPic₂-PdCl₂^[31].

Die Pd1–Cl1 (2.312(8) Å, [2.295(9) Å]^[31]) und Pd1–Cl2 (2.348(9) Å, [2.383(9) Å]^[31]) Bindungen in der Molekülstruktur von **6-24** unterscheiden sich nicht so deutlich in ihrer Länge wie die Pd–Cl Bindungen aus der Molekülstruktur von PhPPic₂-PdCl₂^[31] es tun. Vorallem die Pd–Cl Bindung des zum Phosphoratom *trans*-ständigen Cl2 ist in der Molekülstruktur von **6-24** deutlich kürzer als in der Literaturverbindung, was darauf schließen lässt, dass der *trans*-Effekt^[32] von Carbazolylbis(picoly)phosphan (**4-11**) schwächer ist als von PhPPic₂ (**4-5**).

Tabelle 49 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in der Molekülstruktur von **6-24**.

Pd1–P1	2.200(8)	Cl1–Pd1–Cl2	91.4(3)	Pd1–P1–N1	118.3(10)
Pd1–N3	2.055(3)	Cl1–Pd1–P1	91.4(3)	Pd1–P1–C13	116.5(11)
Pd1–Cl1	2.312(8)	Cl2–Pd1–N3	93.5(7)	Pd1–P1–C19	100.3(9)
Pd1–Cl2	2.348(9)	P1–Pd1–N3	83.8(7)	N1–P1–C13	106.2(2)
P1–N1	1.694(3)	Cl1–Pd1–N3	175.1(7)	N1–P1–C19	106.5(2)
P1–C13	1.833(3)	Cl2–Pd1–P1	174.2(3)	C13–P1–C19	108.2(2)
P1–C19	1.820(3)			C/N–P–C Σ	320.9
				Summe um P	

Die beiden P1–C(sp³) Bindungen (1.820(3) Å, 1.833(3) Å) in der Molekülstruktur von **6-24** unterscheiden sich um 0.013 Å und sind kürzer als der Literaturwert für P–C(sp³) Bindungen (1.855 Å)^[18]. Sie befinden sich in der gleichen Größenordnung wie die vergleichbaren P–C Bindungen (1.820(3) Å, 1.827(5) Å) aus PhPPic₂-PdCl₂^[31].

Die P1–N1 Bindung (1.694(3) Å) in der Molekülstruktur von **6-24** ist kürzer als in in der Molekülstruktur von Carbazolylbis(picoly)phosphan (**4-11**) (1.744(1) Å) und auch kürzer als der Literaturwert für P–N Einfachbindungen (1.76 Å)^[17].

Die C/N–P–C Winkelsumme um das Phosphoratom P1 ist mit 320.9 ° etwas kleiner als die Winkelsumme, die im Ni-Komplex (**6-23**) (322.4 °) und in PhPPic₂-PdCl₂^[31] (321.9 °) gefunden werden kann. Auch bewegt sie sich im Bereich der Winkelsumme einer tetraedrischen Umgebung (327 °).

Die Molekülstruktur von **6-24** wird hauptsächlich von inter- und intramolekularen C–H...Cl Wasserstoffbrückenbindungen und π -stacking ($d(C_9(2)\cdots C_9(3)) = 3.752(2) \text{ \AA}$, $d(C_9(2)\cdots C_9(2)^b) = 3.598(2) \text{ \AA}$, $C_9(2)$ ist der Carbazolyling mit N1, $C_9(3)$ beinhaltet N2) zwischen den Carbazolyl- und den Picolyl-Substituenten bestimmt (Abbildung 131).

Tabelle 50 Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **6-24**.

C–H...Cl	C–H	H...Cl	C...Cl	C–H...Cl
C21 ^a –H21 ^a ...Cl2	0.91(3)	2.73(2)	3.470(3)	138.8(2)
C24–H24...Cl2	0.86(3)	2.63(2)	3.204(3)	124.8(2)
C28 ^d –H28A ^d ...Cl1	0.98(3)	2.815(1)	3.710(7)	152.3(5)

Symmetriecodes: a (x, 0.5–y, 0.5+z), d (–x, –y, 1–z).

Die intramolekulare C24–H24...Cl2 Wechselwirkung ($d(C24\cdots Cl2) = 3.204(3) \text{ \AA}$) ist im Vergleich mit den intermolekularen C21–H21...Cl2 ($d(C21\cdots Cl2) = 3.470(3) \text{ \AA}$) und C28–H28A...Cl1 ($d(C28\cdots Cl1) = 3.710(7) \text{ \AA}$) Wasserstoffbrücken und mit den intramolekularen Wechselwirkungen ($d(C1\cdots Cl1) = 3.542(1) \text{ \AA}$, $d(C7\cdots Cl1) = 3.612(1) \text{ \AA}$, $d(C6\cdots Cl2) = 3.467(1) \text{ \AA}$, $d(C12\cdots Cl2) = 3.454(1) \text{ \AA}$) aus der Molekülstruktur des Zn-Komplexes (**6-8**) (Abschnitt 6.2.3), deutlich kürzer.

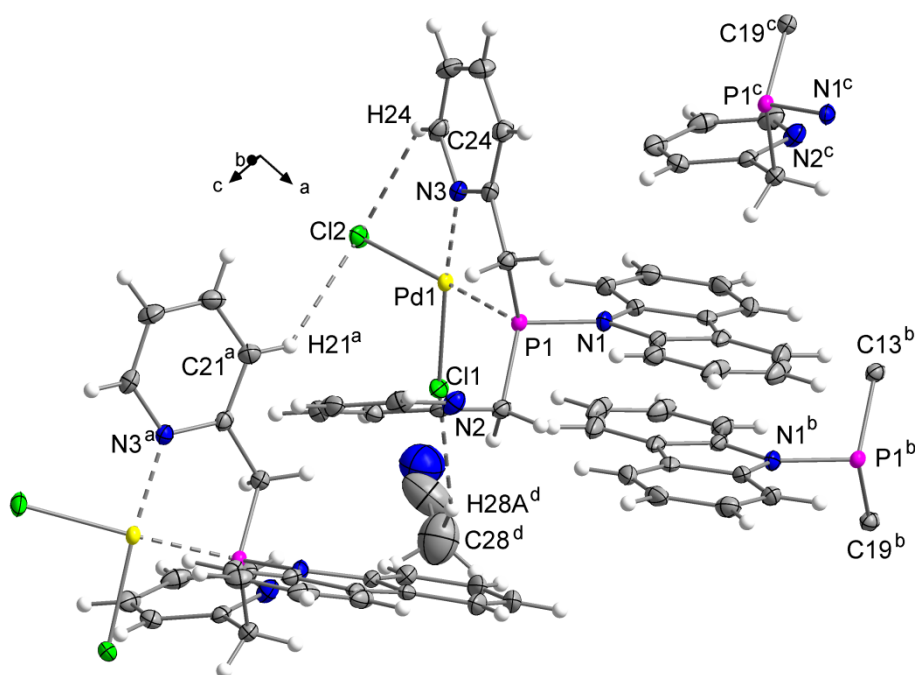


Abbildung 131 Inter- und intramolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **6-24**. Für die Wechselwirkungen nicht relevante Molekülteile wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. $d(C_9(2)\cdots C_9(3)^c) = 3.752(2) \text{ \AA}$, $d(C_9(2)\cdots C_9(2)^b) = 3.598(2) \text{ \AA}$, $C_9(2)$ ist der Carbazolyling mit N1, $C_9(3)$ beinhaltet N2. Symmetriecodes: a (x, 0.5–y, 0.5+z), b (1–x, –y, 1–z), c (x, 0.5–y, –0.5+z), d (–x, –y, 1–z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die intermolekulare C21^a–H21^a...Cl2 Wasserstoffbrücke, die zwei Komplexmoleküle miteinander verbindet, ist kürzer als die C28–H28A...Cl1 Wasserstoffbrücke, die das MeCN Molekül an den Komplex bindet und auch kürzer als die H-Brücken aus den Kristallstrukturen der Zn-Komplexe ($d(\text{C}–\text{Cl}) = 3.490(1) - 3.762(1) \text{ \AA}$) (Kapitel 6.2.3). Alle Wechselwirkungen zusammen bewirken eine Anordnung der Moleküle entlang der *c*-Achse (Abbildung 132).

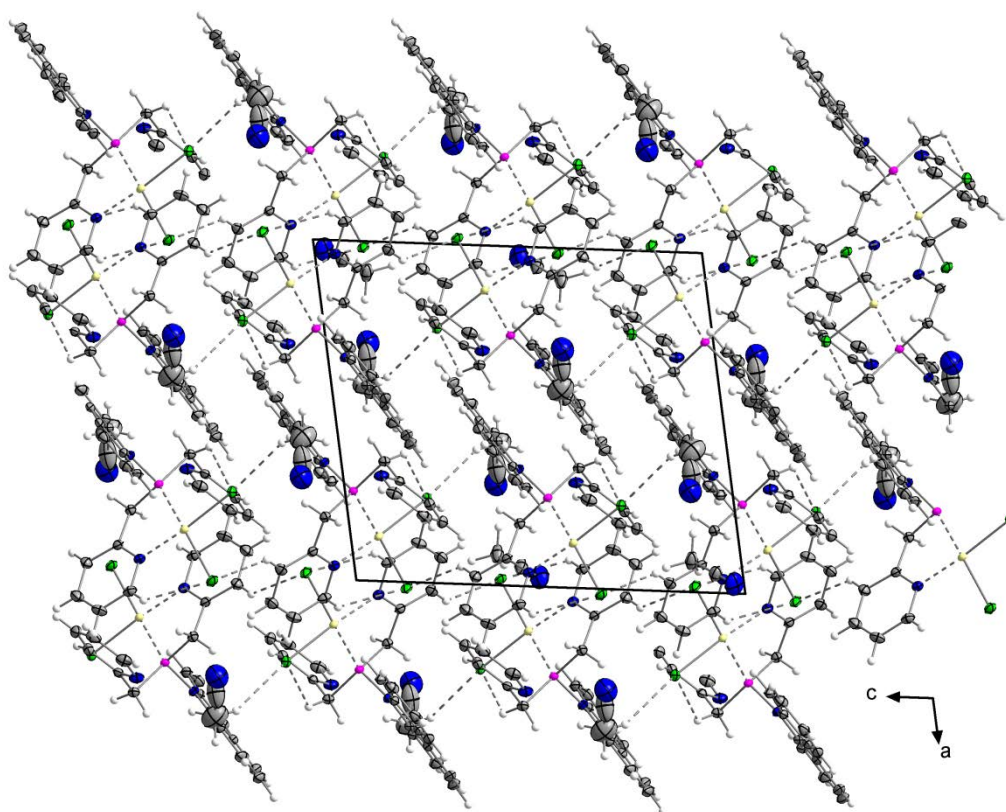
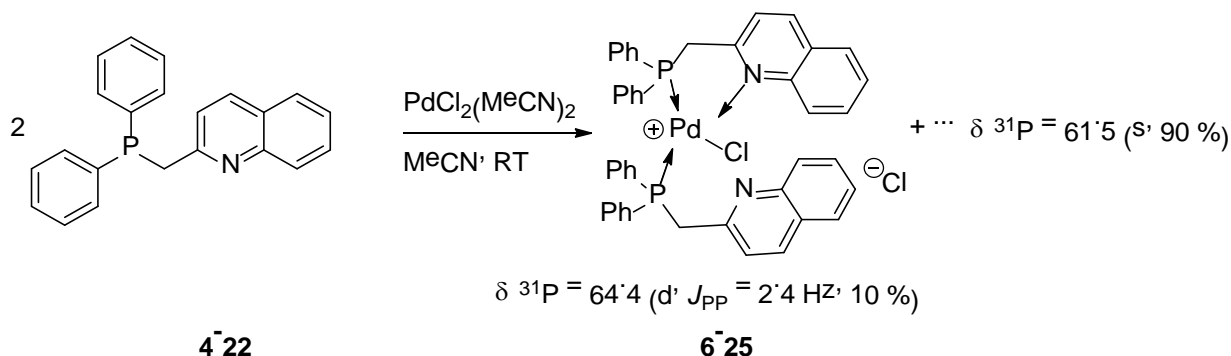


Abbildung 132 Kristallstruktur von **6-24** mit inter- und intramolekularen Wechselwirkungen. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

6.2.15 Diphenyl(chinaldinyl)phosphan-Palladiumchlorid-Komplex (**6-25**)

6.2.15.1 Synthese

Diphenyl(chinaldinyl)phosphan (**4-22**) wurde mit $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ im Verhältnis 2:1 in MeCN umgesetzt (Schema 39). Das Gelingen der Reaktion konnte mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, da die chemische Verschiebung des Komplexes, verglichen mit der chemischen Verschiebung des Phosphans **4-22** ($\delta^{31}\text{P} = -9.3$), um 73.7 ppm tieffeldverschoben ist. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist das Signal bei 61.5 ppm mit 90% Gesamtphosphorgehalt einem Hauptprodukt zuzuordnen, das vermutlich der $[(\textbf{4-22})\text{Pd}]\text{Cl}_2$ -Komplex mit 1:1 Stöchiometrie ist. Einkristalle, die für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen geeignet waren, wurden durch langsames Abdampfen einer Lösung von **6-25** in MeCN erhalten. **6-25** ist ein gelblicher, kristalliner Feststoff.



Schema 39 Synthese des Diphenyl(chinaldinyl)phosphan-Palladiumchlorid-Komplexes (**6-25**).

6.2.15.2 Molekül- und Kristallstruktur des Diphenyl(chinaldinyl)phosphan-Palladiumchlorid-Komplexes (6-25)

Der Komplex aus zwei Molekülen Diphenyl(chinaldinyl)phosphan und PdCl_2 (**6-25**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül des monokationischen Komplexes, einem Chlorid-Ion und zwei MeCN Molekülen (Abbildung 133). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 51 zusammengefasst.

In der Molekülstruktur von **6-25** ist das Pd-Atom verzerrt quadratisch planar koordiniert. Es ist von einem Molekül Phosphanligand **4-22** über P1 und N2 chelatisierend koordiniert. Der zweite Ligand koordiniert nur über das Phosphoratom P2 *cis*-ständig zum Phosphoratom P1 des Chelatliganden. Höchstwahrscheinlich kann das Stickstoffatom N1 aus sterischen Gründen nicht an das Metall koordinieren. Die vierte Koordinationsstelle am Pd-Atom ist deshalb von einem Chloratom Cl1 belegt. Das zweite Chloratom Cl2 ist als Chlorid über eine Wasserstoffbrücke, auf die später noch eingegangen wird, an ein H-Atom der CH₂-Gruppe des chelatisierenden Liganden gebunden.

Tabelle 51 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in der Molekülstruktur von **6-25**.

Pd1–Cl1	2.389(10)	Cl1–Pd1–P1	164.7(4)	C23–P1–C29	107.6(2)
Pd1–P1	2.232(10)	Cl1–Pd1–P2	86.1(3)	C23–P1–C35	106.7(2)
Pd1–P2	2.256(10)	Cl1–Pd1–N2	96.5(8)	C29–P1–C35	106.0(2)
Pd1–N2	2.156(3)	P1–Pd1–P2	100.2(4)	Pd1–P2–C1	112.0(12)
P1–C23	1.809(3)	P1–Pd1–N2	77.4(9)	Pd1–P2–C7	119.9(11)
P1–C29	1.804(4)	P2–Pd1–N2	177.4(8)	Pd1–P2–C13	110.5(11)
P1–C35	1.822(4)	Pd1–P1–C23	126.5(11)	C1–P2–C7	104.9(2)
P2–C1	1.809(4)	Pd1–P1–C29	111.4(12)	C1–P2–C13	103.7(2)
P2–C7	1.814(4)	Pd1–P1–C35	96.2(11)	C7–P2–C13	104.4(2)
P2–C13	1.825(4)	C–P–C Σ Sum- me um P1	320.3	C–P–C Σ Summe um P2	313.0

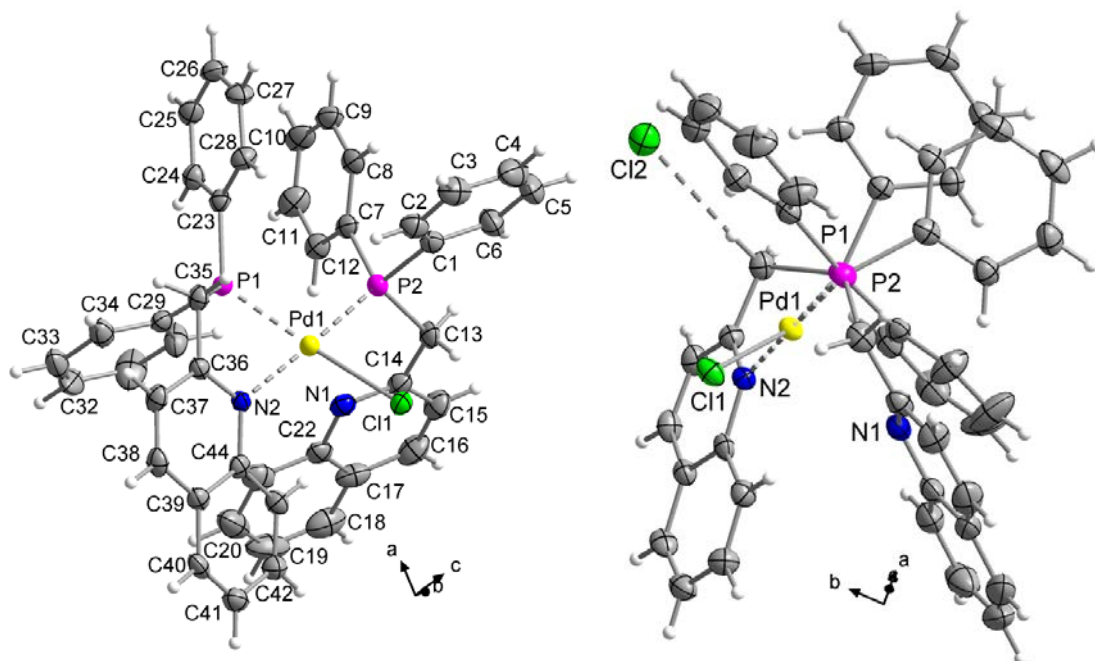


Abbildung 133 Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **6-25** (links ohne Cl2). Die beiden MeCN Moleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Der P1–Pd1–N2 Bisswinkel ist mit $77.4(9)^\circ$ im Vergleich zu den entsprechenden Winkeln in den Molekülstrukturen von **6-24** ($83.8(7)^\circ$, Abschnitt 6.2.14.2) und **6-23** ($83.4(1)^\circ$, Abschnitt 6.2.13.2) eher klein. Zusätzlich ist er auch kleiner als der Bisswinkel aus dem PhPPic₂–PdCl₂–Komplex^[31] ($83.3(8)^\circ$). Durch den kleinen Bisswinkel sind die anderen *cis*-Winkel um das Pd-Atom etwas vergrößert und bewegen sich im Bereich zwischen $86.1(3)^\circ$ und $100.2(4)^\circ$. Die Größe der *trans*-Winkel in der Molekülstruktur von **6-25** beträgt $164.7(4)^\circ$ (Cl1–Pd1–P1) und $177.4(8)^\circ$ (P2–Pd1–N2). Der kleinere *trans*-Winkel ist kleiner und der größere *trans*-Winkel ist größer als die vergleichbaren Winkel aus der Molekülstruktur von **6-24** (Cl2–Pd1–P1 = $174.2(3)^\circ$, Cl1–Pd1–N3 = $175.1(7)^\circ$).

Die beiden Pd–P Bindungen in der Molekülstruktur von **6-25** sind unterschiedlich lang ($2.232(10) \text{ \AA}$ und $2.256(10) \text{ \AA}$), wobei die des Chelatliganden (Pd1–P1) die kürzere ist. Beide Pd–P Bindungen aus der Molekülstruktur von **6-25** sind tendenziell kürzer als die vergleichbaren Bindungen in [Pd(Me₂N(CH₂)₂PPh₂-*N,P*)Cl(Me₂NH(CH₂)₂PPh₂-*P*)]Cl₂^[33] (**6-26**) ($2.244(12) \text{ \AA}$, $2.280(2) \text{ \AA}$) (Abbildung 134). In **6-26** ist die Pd–P Bindung des Chelatliganden die längere. Die beiden Pd–P Bindungen in **6-25** und die in der Vergleichsstruktur **6-26**^[33] sind alle deutlich länger als die entsprechende Bindung aus der Molekülstruktur von **6-24** ($2.200(8) \text{ \AA}$) (Kapitel 6.4.3.18).

Die Pd–Cl Bindung aus **6-25** ($2.389(10) \text{ \AA}$) ist länger als die Pd–Cl Bindung der Vergleichsstruktur **6-26** ($2.372(2) \text{ \AA}$)^[33] und auch länger als die Pd–Cl ($2.312(8) \text{ \AA}$, $2.348(9) \text{ \AA}$) Bindungen aus der Molekülstruktur von **6-24**.

Im Gegensatz dazu ist die Pd1–N2 Bindung aus der Molekülstruktur von **6-25** (2.156(3) Å) kürzer als die vergleichbare Bindung der Vergleichsstruktur **6-26** (2.172(4) Å)^[33] und länger als die Pd–N (2.055(3) Å) Bindung aus der Molekülstruktur von **6-24**.

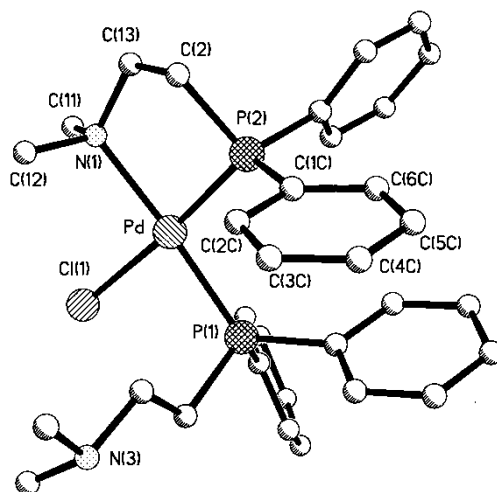


Abbildung 134 Vergleichsstruktur **6-26** für den Pd-Komplex **6-25**, von Habtemariam *et al.*^[33]. Der nicht koordinierende Stickstoff N3 liegt protoniert vor, allerdings wurden die H-Atome in der Abbildung nicht dargestellt.

Die P–C(sp²) Bindungslängen befinden sich im Bereich zwischen 1.804(4) Å und 1.814(4) Å und sind somit alle kürzer als der Literaturwert für P–C(sp²) Einfachbindungen (1.836 Å)^[18] und in einer vergleichbaren Größenordnung wie die vergleichbaren Bindungslängen aus der Molekülstruktur von **6-23** (1.799(1) Å, 1.805(1) Å). Die P–C(sp³) Bindungen in **6-25** (1.822(4) Å, 1.825(4) Å) sind deutlich kürzer als der Literaturwert für P–C(sp³) Einfachbindungen (1.855 Å)^[18] und auch deutlich kürzer als die P–C(sp³) Bindung in der Molekülstruktur von **6-23** (1.846(1) Å). Alle sechs P–C Bindungen aus der Molekülstruktur von **6-25** sind deutlich kürzer als die vergleichbaren Bindungen aus der Molekülstruktur des zugehörigen Phosphans **4-22** (d(P–C(sp²)) = 1.823(2) Å, 1.839(2) Å; d(P–C(sp³)) = 1.856(2) Å).

Die C–P–C Winkelsumme um das Phosphoratom P1, welches Teil des chelatisierenden Liganden ist, ist mit 320.3 ° um 7.1 ° größer und somit näher am Wert für eine ideale tetraedrische Umgebung als die C–P–C Winkelsumme um P2 (313.0 °). Beide Winkelsummen sind, im Vergleich mit dem in der Molekülstruktur des Phosphans **4-22** gefundenen Wert (305.5 °), vergrößert.

Tabelle 52 Abstände [Å] und Winkel [°] der nicht-klassischen Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **6-25**.

C–H...C_g	C–H	H...C_g	C...C_g	C–H...C_g	γ
C25–H25...C _g (6) ^e	0.91(1)	2.78(3)	3.601(5)	151.1(2)	13.5
C42–H42...C _g (7) ^d	0.95(1)	2.70(2)	3.532(4)	146.0(5)	12.9

C–H...Cl	C–H	H...Cl	C...Cl	C–H...Cl
C35–H35A...Cl2	0.903(2)	2.660(2)	3.560(4)	174.6(7)
C45–H45...Cl2	0.98(1)	2.74(2)	3.681(5)	161.0(5)

Symmetriecodes: d (–1+x, y, z), e (1+x, y, z). C_g ist der Mittelpunkt (Center of gravity) der aromatischen Ringe, d(H...C_g) < 3.0 Å, γ < 30.0 °. C_g(6) enthält C17 - C22, C_g(7) enthält C23 - C28. γ ist der Winkel zwischen dem C_g–H Vektor und der Ringnormalen.

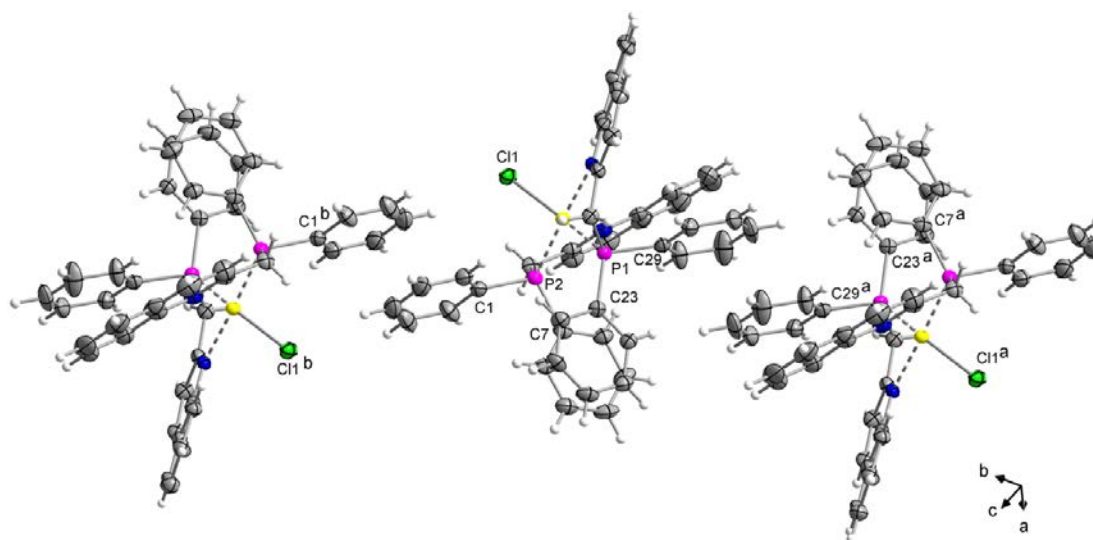


Abbildung 135 Inter- und intramolekulares π-stacking zwischen Phenylringen in der Kristallstruktur von **6-25**. d(C_g(4)...C_g(4)^b) = 4.441(2) Å, d(C_g(5)...C_g(7)) = 3.617(2) Å, d(C_g(8)...C_g(8)^a) = 3.865(3) Å, C_g(4) beinhaltet C1 - C6, C_g(5) beinhaltet C7 - C12, C_g(7) beinhaltet C23 - C28, C_g(8) beinhaltet C29 - C34. Symmetriecodes: a (2–x, –y, –z), b (1–x, 1–y, 1–z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Das Chloridion Cl2 ist durch C35–H35A...Cl2 Wasserstoffbrückenbindungen an den Komplex (d(C35...Cl2) = 3.560(4) Å) und etwas schwächer an ein Lösemittelmolekül MeCN gebunden (d(C45...Cl2) = 3.681(5) Å). Das Chlorid Cl2 verbrückt so die beiden Fragmente (Tabelle 52, Abbildung 137).

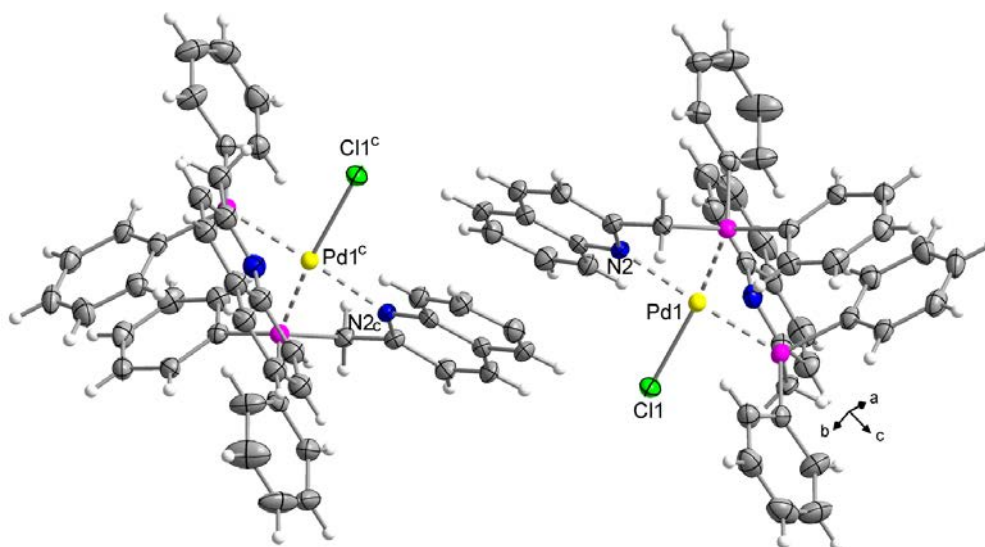


Abbildung 136 Intermolekulares π -stacking zwischen den Chinaldinyllingen in der Kristallstruktur von **6-25**. $d(C_9(3)\cdots C_9(3)^c) = 4.282(2) \text{ \AA}$, $C_9(3)$ beinhaltet N2. Symmetriecodes: c (1-x, 1-y, -z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Kristallstruktur von **6-25** zeigt eine Vielfalt von inter- und intramolekularen Wechselwirkungen. Die Moleküle im Kristall sind durch π -stacking zwischen Phenylringen ($d(C_9(4)\cdots C_9(4)) = 4.441(2) \text{ \AA}$, $C_9(4)$ beinhaltet C1 - C6; $d(C_9(8)\cdots C_9(8)) = 3.865(3) \text{ \AA}$, $C_9(8)$ beinhaltet C29 - C34) (Abbildung 135) und zwischen den Heterocyclen ($C_9(3)\cdots C_9(3) = 4.282(2) \text{ \AA}$, $C_9(3)$ beinhaltet N2) (Abbildung 136) miteinander verknüpft. Zusätzlich lässt sich ein intramolekulares π -stacking ($d(C_9(5)\cdots C_9(7)) = 3.617(2) \text{ \AA}$, $C_9(5)$ beinhaltet C7 - C12, $C_9(7)$ beinhaltet C23 - C28) zwischen Phenylringen beobachten (Abbildung 135).

Der nicht koordinierende Chinaldinyll-Substituent ist massiv in C-H \cdots C(π) Wasserstoffbrückenbindungen mit einem der Phenylringe (enthält C25), der am intramolekularen π -stacking beteiligt ist, eingebunden (Abbildung 137). Beide Ringe fungieren hier als Wasserstoffbrückenbindungsdonor sowie auch als -akzeptor (Tabelle 52). Die Moleküle bilden dadurch im Kristall Schichten parallel zur *ab*-Ebene.

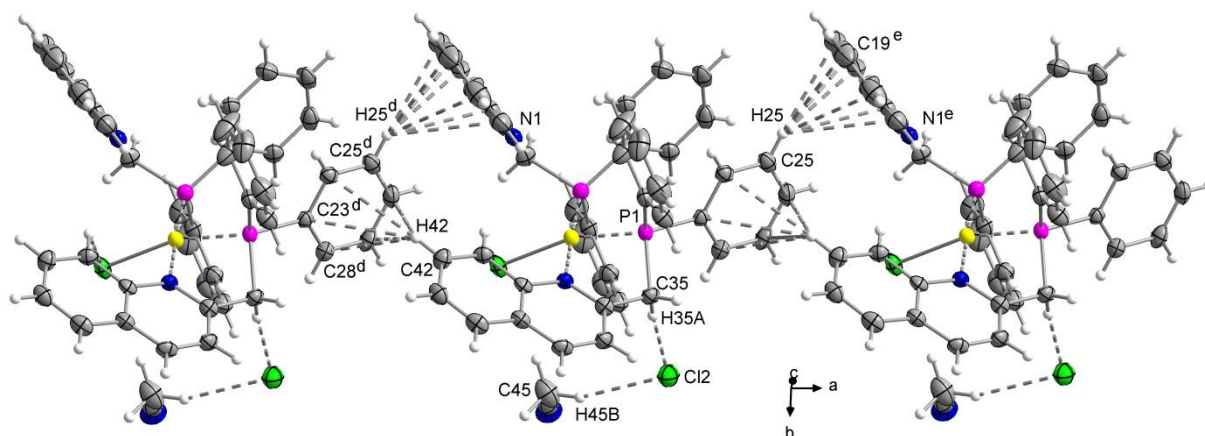
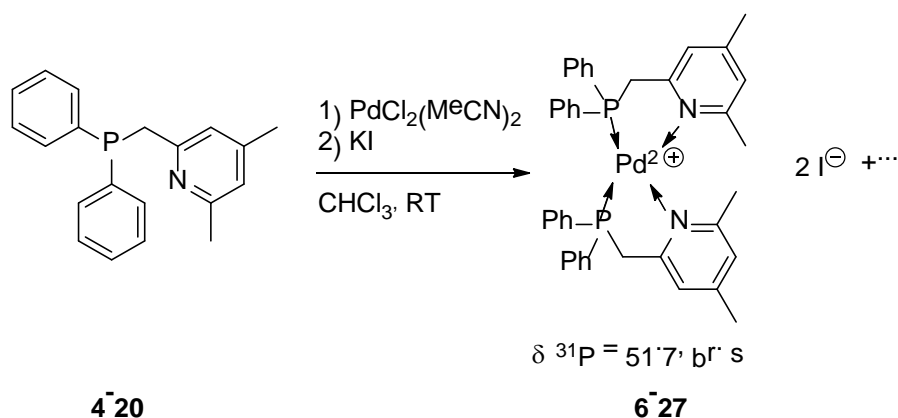


Abbildung 137 Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **6-25** bilden Ketten entlang der *a*-Achse. Symmetriecodes: d $(-1+x, y, z)$, e $(1+x, y, z)$. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

6.2.16 Diphenyl-4,6-dimethyl(picoly)phosphan-Palladiumiodid-Komplex (**6-27**)

6.2.16.1 Synthese

Diphenyl-4,6-dimethyl(picoly)phosphan (**4-20**) wurde mit $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ im Verhältnis 1:1 in MeCN umgesetzt (Schema 40). Anschließend wurde der gebildete Komplex mit einem Überschuss KI versetzt. Das Gelingen der Reaktion konnte gut mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, da die chemische Verschiebung des Komplexes, verglichen mit der chemischen Verschiebung des Phosphans **4-20** ($\delta^{31}\text{P} = -10.3$), um 62.0 ppm tieffeldverschoben ist. Einkristalle, die für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen geeignet waren wurden durch langsames Abdampfen einer Lösung von **6-27** in CHCl_3 erhalten. Der Komplex **6-27** ist ein gelblicher, kristalliner Feststoff.



Schema 40 Synthese des Diphenyl-4,6-dimethyl(picoly)phosphan-Palladiumiodid-Komplexes (**6-27**).

6.2.16.2 Molekülstruktur des Diphenyl-4,6-dimethyl(picolyl)phosphan-Pd-Komplexes (**6-27**).

Die Lösung der Kristallstruktur von **6-27** konnte nicht vollständig beendet werden, da einige Elektronendichten nicht zufriedenstellend zugeordnet werden konnten. Deshalb wird an dieser Stelle auf eine quantitative Diskussion der Bindungslängen und -winkel (Tabelle 53) und etwaiger Wechselwirkungen im Kristall verzichtet.

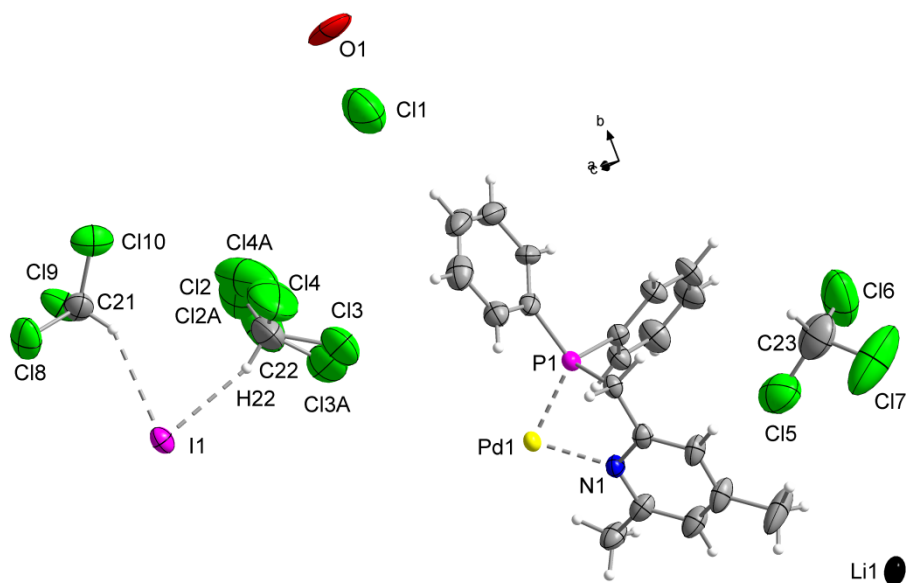


Abbildung 138 Vorläufige asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **6-27**. Die thermischen Auslenkungselipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die soweit gefundene asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **6-27** ist in Abbildung 138 gezeigt und beinhaltet die Hälfte der Molekülstruktur des Komplexes, also ein Molekül Diphenyl-(4,6-dimethyl(picolyl))phosphan (**4-20**), das das Pd-Atom chelatisiert. Nichts desto trotz kann eine qualitative Aussage, die Molekülstruktur (Abbildung 139) des Kations betreffend, getroffen werden. Zusätzlich beinhaltet die asymmetrische Einheit drei teilweise sehr fehlgeordnete CHCl_3 Moleküle, Iodid, LiCl und ein O-Atom, das höchstwahrscheinlich zu einem Wassermolekül gehört.

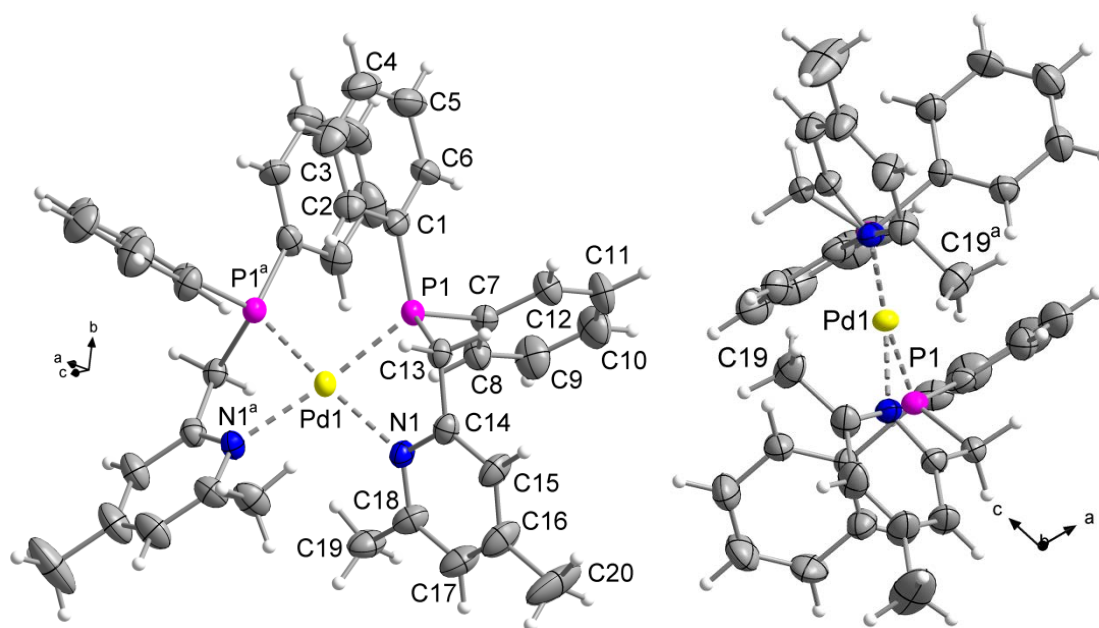


Abbildung 139 Molekülstruktur des kationischen Teils von **6-27**. Die Kokristallisierten Moleküle und Atome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Symmetriecode: a ($-x, y, 1.5-z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Molekülstruktur des Dikations besteht aus zwei Phosphanliganden **4-20**, die ein Pd-Atom in einer *cis*-Anordnung chelatisierend koordinieren, so dass sich eine verzerrt quadratisch planare Umgebung um das Zentralmetall ergibt. In dieser Molekülstruktur koordinieren, im Gegensatz zu der Molekülstruktur aus Abschnitt 6.2.15.2, beide Koordinationsstellen (P, N) aus beiden Liganden an das Metall. Ob diese Tatsache durch die geringere sterische Hinderung des 4,6-Dimethyl(picolyl)-Substituenten, verglichen mit dem Chinaldinyll-Substituenten, hervorgerufen wird oder der Austausch der Chloridionen gegen Iodid durch die Zugabe eines Überschusses von KI bei der Komplexsynthese dafür verantwortlich ist, kann an dieser Stelle nicht gesagt werden.

Tabelle 53 Vorläufige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in der Molekülstruktur von **6-27**.

Pd1–P1	2.235(2)	P1–Pd1–N1	78.5(2)	Pd1–P1–C7	115.2(2)
Pd1–N1	2.160(5)	P1–Pd1–P1 ^a	99.0(6)	Pd1–P1–C13	96.3(2)
P1–C1	1.808(7)	N1–Pd1–N1 ^a	105.0(2)	C1–P1–C7	108.3(3)
P1–C7	1.799(8)	P1–Pd1–N1 ^a	172.3(2)	C1–P1–C13	108.7(3)
P1–C13	1.832(6)	Pd1–P1–C1	120.1(2)	C7–P1–C13	106.6(3)

Symmetriecode: a ($-x, y, 1.5-z$).

6.3 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten vier neue Bis(picolyl)phosphan-Zinkchlorid-Komplexe **6-5** - **6-8** synthetisiert und kristallisiert werden. Alle vier Zinkkomplexe **6-5** - **6-8** zeigen bläulich weiße Fluoreszenz, wenn sie mit UV-Licht angeregt werden. Allerdings sind die Intensitäten der Fluoreszenzemission sehr gering. Die Molekülstrukturen der drei Methoxyphenyl-, bzw. Picolyl-substituierten (**6-5** - **6-7**) Komplexe sind sehr ähnlich, wohingegen sich die Molekülstruktur des einzigen Aminophosphan-ZnCl₂-Komplexes **6-8** von den anderen vor allem in der Konformation des durch die Chelatisierung des Metallatoms durch den Liganden gebildeten Acht-Ringes unterscheidet. Im Aminophosphan-Komplex **6-8** liegt eher eine Boot-Konformation vor, wohingegen in den Methoxyphenyl- bzw. im Picolyl-substituierten Komplex der Acht-Ring eine verdrehte Konformation einnimmt.

Es konnten im Rahmen dieser Arbeit auch elf neue Kupfer(I)-Komplexe mit insgesamt fünf verschiedenen Liganden synthetisiert werden, und alle bis auf der Diphenylphosphino(ethylpyridin)-CuCl-Komplex (**6-19**) leuchten farbig, wenn sie mit UV-Licht angeregt werden. Von zwei der CuCl-Komplexe (**6-9** und **6-18**) wurden die Lumineszenzeigenschaften durch UV-Vis- und Fluoreszenzemissionsspektroskopie untersucht, und im Falle von **6-9** wurde auch die Fluoreszenzlebensdauer gemessen, die 14 μ s beträgt. Die Farbe der Fluoreszenz wird mit aufsteigender Größe des Halogens blauverschoben.

Neun der neuen Cu-Komplexe konnten strukturell mittels Einkristallröntgenbeugung untersucht werden. Die beiden CuCl- (**6-9**) und CuBr- (**6-10**) Komplexe mit dem *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan-Liganden sind isostrukturell und bilden beide ein tricyclisches Dimer. Dieser Befund wirft die Frage nach den Molekül- bzw. Kristallstrukturen der analogen CuI- (**6-12**) und CuCN- (**6-11**) Komplexe des gleichen Liganden auf. Erste Hinweise darauf, dass der CuI-Komplex zumindest die geforderte 2:2 Stöchiometrie aufweist, konnten massenspektrometrisch erhalten werden.

Die Molekülstrukturen der Phosphanoxid-CuHal-Komplexe **6-18** und **6-20** - **6-22** sind isostrukturell und weisen auch eine dimere 2:2 Stöchiometrie auf.

Wird nun eine andere Stöchiometrie gewählt, werden die Molekül- und Kristallstrukturen deutlich komplexer, wie es im 1:2 Komplex von **4-9** mit CuI **6-14** der Fall ist, in dem zusätzlich noch ein Lösemittelmolekül (4-Picolin) an der Koordination beteiligt ist. So bilden die Moleküle im Kristall ein Koordinationspolymer. Wird eine 2:3 Stöchiometrie und ein Ligand mit noch mehr Koordinationsstellen gewählt, wie es im [(Pic₃P)₂(CuCl)₃]-Komplex (**6-15**) der Fall ist, wird ein Koordinationsoligomer, bestehend aus vier Liganden und sechs CuCl-Molekülen erhalten. Diese Kristallstruktur mit Pic₃P (**4-6**) ist der erste Vertreter in dem zumindest zwei der vier Liganden in der Molekülstruktur über alle drei Picolylsubstituenten koordinieren. In den anderen Kristallstrukturen mit Pic₃P (**4-6**), in den eigenen sowie in den in der Literatur^[3] beschriebenen, koordinieren maximal zwei der drei möglichen Substituenten, bzw. drei der vier möglichen Koordinationsstellen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte auch ein dikationischer Nickelkomplex **6-23** mit Diphenylphosphino(ethylpyridin) (**4-23**) als Ligand synthetisiert werden. Im Gegensatz zum Nickelkomplex ist der analoge Pd-Komplex **6-25** mit Diphenyl(chinaldinyl)phosphan (**4-22**) nur monokationisch, da die Chinaldiny substituenten sterisch zu anspruchsvoll sind, als dass beide

koordinierenden Liganden das Pd-Atom chelatisieren könnten. Deshalb ist die vierte Koordinationsstelle am Pd von einem Chlorido-Liganden besetzt.

Die Molekülstruktur des Carbazolylbis(picoly)phosphan-PdCl₂-Komplexes (**6-24**) ist vergleichbar mit ähnlichen PdCl₂-Komplexen aus der Literatur, zum Beispiel der PhPPic₂-PdCl₂-Komplex von Braunstein *et al.*^[31].

Werden nun die hier erhaltenen Ergebnisse betrachtet, so stellt sich die Frage nach den Molekül- und Kristallstrukturen von Cu-Komplexen der hier schon als CuHal-Komplex vorgestellten Liganden mit nicht koordinierenden Anionen wie PF₆⁻ oder BF₄⁻ und nach Metallkomplexen der Liganden, die in dieser Arbeit zwar synthetisiert wurden, aber deren Komplexchemie nicht untersucht wurde. Leuchten deren Kupferkomplexe auch, wenn sie mit UV-Licht angeregt werden? Wenn ja, ist die Farbe eher abhängig vom Liganden oder vom eingesetzten Cu-Salz? Haben sie eine ähnliche Kristallstruktur wie die hier beschriebenen Komplexe?

6.4 Experimenteller Teil

6.4.1 Allgemeines

Allgemeine Angaben zur experimentellen Vorgehensweise, Herkunft der verwendeten Verbindungen, analytischen Methodik, Vorgehensweise bei den Röntgenbeugungsuntersuchungen usw. sind im Kapitel 3.4.2. enthalten.

6.4.2 Kristallographische Daten

Tabelle 54 Kristallographische Daten, sowie Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturlösung für die Kristallstrukturen der Zn-Komplexe **6-5** - **6-8**.

	6-5	6-6	6-7	6-8
Datensatz	ix357	jx243	ix486	jx114
Summenformel	C ₁₈ H ₁₈ Cl ₂ N ₃ PZn	C ₁₉ H ₁₉ Cl ₂ N ₂ OPZn	C ₁₉ H ₁₉ Cl ₂ N ₂ OPZn	C ₂₄ H ₂₀ Cl ₂ N ₃ PZn
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	443.59	458.60	458.60	517.67
Kristallgröße [mm ³]	0.40 × 0.25 × 0.20	0.39 × 0.10 × 0.03	0.2 × 0.15 × 0.10	0.20 × 0.20 × 0.15
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloses Plättchen	farbloser Block	farbloser Block
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (Nr. 2)	<i>P</i> -1 (Nr. 2)	<i>P</i> ₂ /c (Nr. 14)	<i>Pna</i> 2 ₁ (Nr. 33)
<i>a</i> [Å]	9.1793(4)	8.6281(5)	7.6290(3)	17.5769(5)
<i>b</i> [Å]	9.8574(4)	11.8495(5)	11.2028(5)	9.1303(2)
<i>c</i> [Å]	11.5739(5)	11.8616(8)	22.9929(9)	28.1168(8)
α [°]	92.130(4)	105.679(5)	90	90
β [°]	106.765(4)	110.170(4)	95.856(3)	90
γ [°]	110.14(7)	105.525(4)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	930.5(4)	1004.81(10)	1954.90(2)	4512.2(2)
<i>Z</i>	2	2	4	8
Strahlung [Å]	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.583	1.516	1.558	1.524
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm ⁻¹]	1.699	1.578	1.622	1.414
<i>F</i> (000)	452	468	936	2112
<i>hkl</i> Bereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 31	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -35 ≤ <i>l</i> ≤ 35
gesammelte Reflexe	13818	15748	18738	35732
unabhängige Reflexe	3787	4075	5470	9180
beobachtete Reflexe	3451	3640	4397	6826
<i>R</i> _{int}	0.0322	0.0305	0.0451	0.0732
Parameter	291	250	250	582
θ -Bereich [°]	4.54 ≤ θ ≤ 32.24	4.11 ≤ θ ≤ 26.37	4.37 ≤ θ ≤ 29.57	4.13 ≤ θ ≤ 26.37
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0271, 0.0707	0.0275, 0.0616	0.0346, 0.0730	0.0473, 0.0905
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0305, 0.0738	0.0333, 0.0646	0.0505, 0.0800	0.0756, 0.1041
GooF	1.072	1.066	1.049	1.035
$\delta\rho_{\text{max}}$, $\delta\rho_{\text{min}}$ [e·nm ⁻³]	0.541, -0.681	0.476, -0.280	0.425, -0.369	0.699, -0.401
χ (Flack)	–	–	–	0.004(2)

Tabelle 55 Kristallographische Daten, sowie Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturlösung für die Kristallstrukturen der *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan-Cu(I)-Komplexe **6-9**, **6-10**, **6-14** und **6-15**.

	6-9	6-10	6-14 · 4-Picolin	6-15 · 2 MeCN
Datensatz	jx296	jx327	jx322	jx507
Summenformel	C ₃₈ H ₃₈ Cl ₂ Cu ₂ N ₄ O ₂ P ₂	C ₃₈ H ₃₈ Br ₂ Cu ₂ N ₄ O ₂ P ₂	C _{28.98} H ₂₆ Cu ₂ I ₂ N ₄ OP	C ₈₀ H ₈₄ Cl ₆ Cu ₆ N ₁₆ P ₄
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	842.64	931.56	858.15	1987.45
Kristallgröße [mm ³]	0.20 × 0.09 × 0.05	0.20 × 0.07 × 0.07	0.20 × 0.20 × 0.15	0.30 × 0.16 × 0.06
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Farbe, Habitus	farbloses Plättchen	farbloser Nadel	farbloser Block	gelber Block
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2/ <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2/ <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> -1 (Nr. 2)	<i>P</i> -1 (Nr. 2)
<i>a</i> [Å]	15.0194(5)	15.0640(6)	9.8017(4)	10.8265(4)
<i>b</i> [Å]	9.0031(2)	9.1477(3)	11.5757(6)	13.2599(5)
<i>c</i> [Å]	15.2675(5)	15.2196(7)	14.8377(6)	16.1797(6)
α [°]	90	90	98.906(4)	73.566(3)
β [°]	112.875(4)	111.810(5)	106.326(3)	74.613(3)
γ [°]	90	90	96.117(4)	80.143(3)
<i>V</i> [Å ³]	1902.13(10)	1947.27(2)	1576.14(12)	2136.31(2)
<i>Z</i>	2	2	2	1
Strahlung [Å]	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.471	1.589	1.808	1.545
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm ⁻¹]	1.382	3.264	3.387	1.782
<i>F</i> (000)	864	936	830	1012
<i>hkl</i> Bereich	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 22
gesammelte Reflexe	30933	12631	15346	22510
unabhängige Reflexe	4712	3690	7787	11447
beobachtete Reflexe	3899	2912	6338	8834
<i>R</i> _{int}	0.0516	0.0501	0.0277	0.0301
Parameter	242	239	357	535
θ -Bereich [°]	4.08 ≤ θ ≤ 28.28	4.30 ≤ θ ≤ 25.68	4.14 ≤ θ ≤ 28.28	4.12 ≤ θ ≤ 29.13
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0323, 0.0766	0.0370, 0.0765	0.0343, 0.0754	0.0379, 0.0836
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0429, 0.0834	0.0544, 0.0849	0.0469, 0.0836	0.0579, 0.0951
GooF	1.092	1.042	1.050	1.044
$\delta\rho_{\text{max}}$, $\delta\rho_{\text{min}}$ [e·nm ⁻³]	0.622, -0.457	1.102, -0.490	0.796, -0.869	0.704, -0.382

Tabelle 56 Kristallographische Daten, sowie Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturlösung für die Kristallstrukturen der *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphanoxid-Cu(I)-Komplexe **6-18** und **6-20** - **6-22**.

	6-18 · MeCN	6-20 · DMF	6-21 · MeCN	6-22 · MeCN
Datensatz	jx330, ix593	ix158	kx130	kx012
Summenformel	C ₄₂ H ₄₄ Cl ₂ Cu ₂ N ₆ O ₄ P ₂	C ₄₄ H ₃₈ Br ₂ Cu ₂ N ₆ O ₆ P ₂	C ₄₂ H ₃₈ Cu ₂ I ₂ N ₆ O ₄ P ₂	C ₄₀ H ₄₂ Br ₂ Cu ₂ N ₈ O ₂ P ₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	956.75	1095.64	1133.60	1015.66
Kristallgröße [mm ³]	0.26 × 0.14 × 0.05	0.35 × 0.30 × 0.05	0.21 × 0.19 × 0.07	0.29 × 0.18 × 0.08
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Farbe, Habitus	gelbliches Plättchen	gelbliches Plättchen	gelbliches Plättchen	gelbliches Plättchen
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (Nr. 2)	<i>P</i> -1 (Nr. 2)	<i>P</i> -1 (Nr. 2)	<i>P</i> -1 (Nr. 2)
<i>a</i> [Å]	9.6522(6)	9.8378(4)	9.8476(4)	9.8243(4)
<i>b</i> [Å]	10.1620(7)	10.0685(4)	10.4359(4)	10.3812(4)
<i>c</i> [Å]	11.9054(11)	12.7715(5)	12.1757(5)	10.4788(4)
α [°]	104.876(7)	103.183(3)	106.530(3)	97.839(3)
β [°]	100.595(6)	102.499(4)	101.042(3)	99.379(3)
γ [°]	103.557(5)	103.50(8)	104.226(3)	101.633(3)
<i>V</i> [Å ³]	1059.45(2)	1147.95(8)	1115.80(8)	1016.80(7)
<i>Z</i>	1	1	1	1
Strahlung [Å]	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.500	1.585	1.687	1.659
μ (MoK α) [cm ⁻¹]	1.255	2.790	2.455	3.136
<i>F</i> (000)	492	550	558	512
<i>hkl</i> Bereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
gesammelte Reflexe	10090	22838	22875	19497
unabhängige Reflexe	5454	6405	6791	5455
beobachtete Reflexe	4276	5515	5693	4690
<i>R</i> _{int}	0.0310	0.0289	0.0361	0.0279
Parameter	279	319	260	269
θ -Bereich [°]	4.15 ≤ θ ≤ 28.70	4.19 ≤ θ ≤ 29.57	4.16 ≤ θ ≤ 30.51	4.15 ≤ θ ≤ 29.13
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0394, 0.0843	0.0302, 0.0729	0.0294, 0.0664	0.0277, 0.0662
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0570, 0.0962	0.0389, 0.0788	0.0409, 0.0713	0.0357, 0.0705
GooF	1.044	1.033	1.044	1.053
$\delta\rho_{\text{max}}$, $\delta\rho_{\text{min}}$ [e·nm ⁻³]	0.403, -0.416	0.910, -0.595	0.829, -0.544	0.474, -0.453

Tabelle 57 Kristallographische Daten, sowie Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturlösung für die Kristallstrukturen der Cu(II)-Komplexe **6-16** und **6-17** und für den Cu(I)-Komplex **6-19**.

	6-16	6-17	6-19
Datensatz	jx286	jx329	jx145
Summenformel	C ₂₄ H ₂₈ Cl ₂ CuN ₄	C ₄₈ H ₅₆ Br ₄ Cu ₂ N ₈	C ₃₈ H ₃₆ ClCuN ₂ P ₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	506.94	1191.72	681.62
Kristallgröße [mm ³]	0.40 × 0.10 × 0.10	0.40 × 0.20 × 0.20	0.30 × 0.15 × 0.05
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Farbe, Habitus	blaue Nadel	blaue Nadel	farbloser Stab
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (Nr. 2)	<i>P</i> -1 (Nr. 2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	9.5617(7)	9.7103(5)	16.2655(3)
<i>b</i> [Å]	15.1485(11)	15.0581(6)	13.7147(2)
<i>c</i> [Å]	16.9411(14)	17.3903(8)	15.1715(3)
α [°]	90.123(6)	89.613(3)	90
β [°]	90.123(6)	88.510(4)	91.056(2)
γ [°]	99.914(6)	78.620(4)	90
<i>V</i> [Å ³]	2417.2(3)	2491.9(2)	3383.83(10)
<i>Z</i>	4	2	4
Strahlung [Å]	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.393	1.588	1.338
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm ⁻¹]	1.143	4.102	0.848
<i>F</i> (000)	1052	1196	1416
<i>hkl</i> Bereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
gesammelte Reflexe	17786	19977	39870
unabhängige Reflexe	11833	11102	8371
beobachtete Reflexe	7358	8479	6245
<i>R</i> _{int}	0.0454	0.0296	0.0468
Parameter	567	597	431
θ -Bereich [°]	4.19 ≤ θ ≤ 28.28	4.14 ≤ θ ≤ 28.28	4.13 ≤ θ ≤ 28.28
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0767, 0.1960	0.0385, 0.0785	0.0372, 0.0835
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.1239, 0.2290	0.0600, 0.0888	0.0597, 0.0951
GooF	1.057	1.035	1.025
$\delta\rho_{\text{max}}$, $\delta\rho_{\text{min}}$ [e·nm ⁻³]	1.068, -0.840	0.781, -1.101	0.781, -1.101

Tabelle 58 Kristallographische Daten, sowie Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturlösung für die Kristallstrukturen des Ni- und der Pd-Komplexe **6-23** - **6-26**.

	6-23 · 2 H₂O	6-24 · 1.85 MeCN	6-25 · 2 MeCN	6-26 · LiCl · 3 CHCl₃ · O · ...
Datensatz	tv011	sv137	jx307	ix089
Summenformel	C ₃₈ H ₄₀ Br ₂ N ₂ Ni O ₂ P ₂	C _{27.71} H _{25.56} Cl ₂ N _{4.86} PPd	C ₄₈ H ₄₂ Cl ₂ N ₄ P ₂ Pd	C ₄₆ H _{45.15} Cl _{19.59} I ₂ Li ₂ N ₂ O _{1.68} P ₂ Pd
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	837.19	634.86	914.10	1783.17
Kristallgröße [mm ³]	0.08 × 0.06 × 0.04	0.16 × 0.05 × 0.03	0.30 × 0.20 × 0.10	0.40 × 0.30 × 0.2
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Farbe, Habitus	gelber Block	gelber Block	gelblicher Block	gelblicher Block
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Fdd2</i> (Nr. 43)	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> -1 (Nr. 2)	<i>C2/c</i> (Nr. 15)
a [Å]	21.6334(8)	12.4913(8)	11.0359(5)	24.3345(9)
b [Å]	33.0412(12)	14.8968(10)	12.3354(5)	17.0307(8)
c [Å]	9.8907(4)	14.1509(9)	16.3234(8)	19.2330(7)
α [°]	90	90	84.372(4)	90
β [°]	90	99.267(2)	77.183(4)	107.417(4)
γ [°]	90	90	88.417(4)	90
V [Å ³]	7069.8(5)	2598.8(3)	2156.29(2)	7605.3(5)
Z	8	4	2	4
Strahlung [Å]	MoKα 0.71069	MoKα 0.71069	MoKα 0.71069	MoKα 0.71069
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.573	1.623	1.408	1.557
μ(MoKα) [cm ⁻¹]	1.573	1.009	0.667	1.818
F(000)	3408	1283	936	3478
hkl Bereich	-26 ≤ h ≤ 26 -39 ≤ k ≤ 39 -11 ≤ l ≤ 11	-16 ≤ h ≤ 16 -18 ≤ k ≤ 19 -18 ≤ l ≤ 18	-13 ≤ h ≤ 13 -15 ≤ k ≤ 13 -20 ≤ l ≤ 20	-30 ≤ h ≤ 30 -21 ≤ k ≤ 21 -24 ≤ l ≤ 24
gesammelte Reflexe	20439	72636	17595	57751
unabhängige Reflexe	3197	5721	8762	7749
beobachtete Reflexe	3075	4606	6534	5937
R _{int}	0.0304	0.0581	0.0477	0.0548
Parameter	222	350	544	379
Restraints	3	0	0	0
θ-Bereich [°]	3.55 ≤ θ ≤ 25.35	2.92 ≤ θ ≤ 27.10	4.13 ≤ θ ≤ 26.37	4.10 ≤ θ ≤ 26.37
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0182, 0.0419	0.0339, 0.0826	0.0461, 0.0971	0.0908, 0.2345
R ₁ , wR ₂ (all data)	0.0196, 0.0422	0.0515, 0.0922	0.0738, 0.1108	0.0706, 0.2093
GooF	1.080	1.055	1.024	1.057
δρ _{max} , δρ _{min} [e·nm ⁻³]	0.352, -0.194	0.998, -1.155	0.993, -0.713	3.785, -0.921
x(Flack)	0.010(5)	–	–	–

6.4.3 Synthesen

6.4.3.1 Pic₃P-Zinkchlorid-Komplex (6-5)

Pic₃P (**4-6**) (1 eq, 0.637 g, 1.99 mmol) wurde in 4 mL trockenem Acetonitril gelöst und ZnCl₂-Lösung (1 eq, 2.0 mL, 1 M in THF) bei Raumtemperatur zugetropft, wobei nach der Hälfte der ZnCl₂-Lösung weißer Feststoff ausgefallen ist. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt, der Feststoff abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet (1.37 g, 3.09 mmol, 65 %).

EA: Berechnet für C₁₈H₁₈Cl₂N₃PZn (M = 443.62 g/mol): C: 48.73 %, H: 4.09 %, N: 9.47 %. Gefunden: C: 48.43 (−0.30) %, H: 4.17 (+0.08) %, N: 9.65 (+0.18) %.

³¹P{¹H}-NMR (161.8 MHz, MeCN): δ = −11.1, bs.

6.4.3.2 *o*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan-Zinkchlorid-Komplex (6-6)

Komplex **6-6** wurde wie in Abschnitt 6.4.3.1 für den Pic₃P-Zinkchlorid-Komplex (**6-5**) beschrieben aus *o*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan (**4-7**) (1 eq, 640 mg, 2 mmol) und ZnCl₂-Lösung (1 eq, 2 mL, 1M in THF) hergestellt.

Ausbeute: 362 mg, 0.79 mmol, 40 %.

EA: Berechnet für C₁₉H₁₉Cl₂N₂OPZn (M = 458.63 g/mol): C: 49.76 %, H: 4.18 %, N: 6.11 %. Gefunden: C: 49.65 (−0.11) %, H: 4.29 (+0.11) %, N: 6.30 (+0.19) %.

HRMS (FAB⁺): Masse berechnet für (C₁₉H₁₉³⁵ClON₂P⁶⁴Zn)⁺: 421.0210. Gemessen: 421.0218 (M⁺, 100 %).

³¹P{¹H}-NMR (161.8 MHz, MeCN): δ = −13.9.

6.4.3.3 *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan-Zinkchlorid-Komplex (6-7)

p-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan (**4-9**) (1 eq, 0.46 g, 1.4 mmol) wurde in 4 mL trockenem THF gelöst und ZnCl₂-Lösung (1 eq, 1.4 mL, 1 M in THF) bei Raumtemperatur zuge- tropft. Nach 30 min Rühren ist ein weißer Feststoff ausgefallen. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt, der Feststoff abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet (408.9 mg, 0.87 mmol, 62 %).

EA: Berechnet für C₁₉H₁₉Cl₂N₂OPZn (M = 458.63 g/mol): C: 49.76 %, H: 4.18 %, N: 6.11 %. Gefunden: C: 49.60 (−0.16) %, H: 4.39 (+0.21) %, N: 5.89 (−0.22) %.

HRMS (FAB⁺): Masse berechnet für (C₁₉H₁₉³⁵ClN₂OP⁶⁴Zn)⁺: 421.0210. Gemessen: 421.0221 (M⁺, 100 %).

³¹P{¹H}-NMR (161.8 MHz, MeCN): δ = −9.2 bs.

m.p.: 245 - 247 °C.

6.4.3.4 Carbazolylbis(picolyl)phosphan-Zinkchlorid-Komplex (6-8)

Komplex **6-8** wurde wie in Abschnitt 6.4.3.3 für den Pic₃P-Zinkchlorid-Komplex (**6-5**) beschrieben aus Carbazolylbis(picolyl)phosphan (**4-11**) (1 eq, 696 mg, 1.8 mmol) und ZnCl₂-Lösung (1 eq, 1.8 mL, 1M in THF) hergestellt.

Ausbeute: 666 mg, 1.29 mmol, 70 %.

HRMS (FAB⁺): Masse berechnet für (C₂₄H₂₀³⁵ClN₃P⁶⁴Zn)⁺: 480.0369. Gemessen: 480.0407 (M⁺, 100 %).

³¹P{¹H}-NMR (161.8 MHz, MeCN): δ = -40.0.

m.p.: 167.5 - 169.8 °C.

6.4.3.5 *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan-Kupferchlorid-Komplex (6-9) in MeCN

CuCl (1 eq, 99.0 mg, 1 mmol) wurde in 2 mL trockenem MeCN suspendiert. Zu der grünlichen Suspension wurde bei Raumtemperatur *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan (**4-9**) (1 eq, 322.3 mg, 1 mmol) zugetropft, woraufhin sich die Suspension gelb verfärbte. Nach Rühren über Nacht war ein farbloser Feststoff ausgefallen, der abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wurde. (218.2 mg, 0.26 mmol, 26 %).

EA: Berechnet für C₁₉H₁₉N₂OPClCu (M = 421.34 g/mol): C: 54.16 %, H: 4.55 %, N: 6.65 %. Gefunden: C: 53.94 (-0.22) %, H: 4.48 (-0.07) %, N: 6.64 (-0.01) %.

HRMS (DEI): Masse berechnet für C₃₈H₃₈N₄O₂P₂⁵³Cl₂⁶³Cu₂: 840.0439. Gemessen: 805.0746 (M⁺, 75.6 %).

NMR: Die ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Daten sind in Tabelle 32 zusammengefasst.

6.4.3.6 *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan-Kupferchlorid-Komplex (6-9) in MeCN / 4-Picolin

CuCl (1 eq, 99.0 mg, 1 mmol) wurde in 1 mL 4-Picolin gelöst und *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan (**4-9**) (1 eq, 322.3 mg, 1 mmol), gelöst in 2 mL trockenem MeCN, zu der hellgrünen Lösung getropft, woraufhin sich die Reaktionslösung waldmeistergrün verfärbte. Nach Rühren über Nacht wurde die nun gelbe Lösung filtriert und im Reaktionsgefäß mit ca. 2 mL trockenem MeCN überschichtet. Nach 1-2 Tagen hatten sich leicht gelbliche Kristalle gebildet.

6.4.3.7 *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan-Kupferbromid-Komplex (6-10) in MeCN

Der CuBr-Komplex **6-10** wurde wie in Abschnitt 6.4.3.5 für **6-9** beschrieben aus CuBr (1 eq, 143.5 mg, 1 mmol) und *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphan (**4-9**) (1 eq, 322.3 mg, 1 mmol), gelöst in 2 mL trockenem MeCN synthetisiert.

EA: Berechnet für $C_{19}H_{19}N_2OPBrCu$ ($M = 465.79$ g/mol): C: 48.99 %, H: 4.11 %, N: 6.01 %. Gefunden: C: 48.78 (−0.21) %, H: 4.20 (+0.09) %, N: 5.98 (−0.03) %.

HRMS (FAB⁺): Masse berechnet für $(C_{19}H_{19}N_2OPCu)^+$: 385.0526. Gemessen: 385.0535 (M^+ , 100 %).

6.4.3.8 *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan-Kupferbromid-Komplex (6-10) in MeCN / 4-Picolin

Der CuBr-Komplex **6-10** und dessen Einkristalle wurde wie in Abschnitt 6.4.3.6 für **6-9** beschrieben aus CuBr (1 eq, 143.5 mg, 1 mmol) gelöst in 1 mL 4-Picolin und *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan (**4-9**) (1 eq, 322.3 mg, 1 mmol), gelöst in 2 mL trockenem MeCN synthetisiert.

6.4.3.9 *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan-Kupfercyanid-Komplex (6-11) in MeCN und in MeCN/ 4-Picolin

Der CuCN-Komplex **6-11** wurde wie in Abschnitt 6.4.3.5 und 6.4.3.6 für **6-9** beschrieben, aus CuCN (1 eq, 179.1 mg, 2 mmol) und *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan (**4-9**) (1 eq, 644.6 mg, 2 mmol) synthetisiert, aber nicht isoliert.

6.4.3.10 *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan-Kupferiodid-Komplex (6-12) in MeCN und 6-14 in MeCN/ 4-Picolin

Der CuI-Komplex **6-12** wurde wie in Abschnitt 6.4.3.5 für **6-9** und der CuI-Komplex **6-14** wurde wie in Abschnitt 6.4.3.6 für **6-9** beschrieben, aus CuI (1 eq, 179.1 mg, 2 mmol) und *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan (**4-9**) (1 eq, 644.6 mg, 2 mmol) synthetisiert.

HRMS (FAB⁺): Masse berechnet für $(C_{38}H_{38}N_4O_2P_2Cu_2I)^+$: 897.0101. Gemessen: 987.0109 (M^+ , 100 %).

6.4.3.11 Pic₃P-Kupferchlorid-Komplex (6-13) in MeCN und 6-15 in MeCN/ 4-Picolin

Der CuCl-Komplex **6-13** wurde wie in Abschnitt 6.4.3.5 für **6-9** und der CuCl-Komplex **6-15** wurde wie in Abschnitt 6.4.3.6 für **6-9** beschrieben aus CuCl (1 eq, 99.0 mg, 1 mmol) und Pic₃P (**4-6**) (1 eq, 318.5 mg, 1 mmol) synthetisiert.

6.4.3.12 2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin-Kupferchlorid-Komplex (6-19)

2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin (**4-23**) (1 eq, 145.6 mg, 0.5 mmol) wurde in 5 mL trockenem MeCN gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Suspension von CuCl (1.1 eq, 54 mg, 0.55 mmol) in 5 mL trockenem MeCN getropft. Die gelbe Reaktionslösung wurde

über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert und dieser im Hochvakuum getrocknet.

HRMS: Masse berechnet für $(C_{38}H_{36}^{63}CuN_2P_2)^+$: 645.1644. Gemessen: 645.1620 (M^+ , 100 %).

6.4.3.13 Pic₃PO-Kupferbromid-Komplex (6-22)

CuBr (1 eq, 143.5 mg, 1 mmol) wurde in 1.5 mL trockenem MeCN suspendiert. Eine Lösung von Pic₃PO (**5-5**) (1 eq, 323.1 mg, 1 mmol) in 1 mL trockenem MeCN wurde bei Raumtemperatur zugetropft. Aus der erst klaren gelben Lösung fiel nach einiger Zeit ein gelber Feststoff aus. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt, der gelbe Feststoff abfiltriert und dieser im Hochvakuum getrocknet.

³¹P{¹H}-NMR (161.8 MHz, MeCN): δ = 41.2, bs.

6.4.3.14 *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphanoxid-Kupferchlorid-Komplex (6-18)

Der *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphanoxid-Kupferchlorid-Komplex (**6-18**) wurde wie der Pic₃PO-Kupferbromid-Komplex (**6-22**) (Abschnitt 6.4.3.13) aus *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphanoxid (**5-8**) (1 eq, 338.3 mg, 1 mmol) und CuCl (1 eq, 99.0 mg, 1 mmol) synthetisiert und nicht isoliert.

6.4.3.15 *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphanoxid-Kupferbromid-Komplex (6-20)

Der *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphanoxid-Kupferbromid-Komplex (**6-20**) wurde wie der Pic₃PO-Kupferbromid-Komplex (**6-22**) (Abschnitt 6.4.3.13) aus *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphanoxid (**5-8**) (1 eq, 338.3 mg, 1 mmol) und CuBr (1 eq, 143.5 mg, 1 mmol) synthetisiert und nicht isoliert.

6.4.3.16 *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphanoxid-Kupferiodid-Komplex (6-21)

Der *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphanoxid-Kupferiodid-Komplex (**6-21**) wurde wie der Pic₃PO-Kupferbromid-Komplex (**6-22**) (Abschnitt 6.4.3.13) aus *p*-Methoxyphenylbis(picolyl)phosphanoxid (**5-8**) (1 eq, 338.3 mg, 1 mmol) und CuI (1 eq, 190.4 mg, 1 mmol) synthetisiert und nicht isoliert.

6.4.3.17 Bis(2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin)-Nickelbromid-Komplex (6-23)

2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin (**4-23**) (1 eq, 145.6 mg, 0.5 mmol) wurde in 2 mL trockenem MeCN gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Suspension von NiBr₂ (0.5 eq,

55 mg, 0.25 mmol) in 5 mL trockenem MeCN getropft. Die braune Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

6.4.3.18 Carbazolylbis(picolyl)phosphan-Palladiumchlorid-Komplex (6-24)

PdCl_2 (49.3 mg, 0.28 mmol) wurde in 7 mL trockenem MeCN suspendiert und zum Sieden erhitzt, bis der ganze Feststoff gelöst war. Die gelbliche Lösung des so gebildeten $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ -Komplexes wurde filtriert und Carbazolylbis(picolyl)phosphan (**4-11**) (1 eq, 105.8 mg, 0.28 mmol) zugetropft, woraufhin nach ca. 30 s ein gelblicher Feststoff ausfiel. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt, der Feststoff abfiltriert und die Lösung bei 4 °C zur Kristallisation aufbewahrt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.8 MHz, MeCN): δ = 72.9, bs.

6.4.3.19 Diphenyl(chinaldinyl)phosphan-Palladiumchlorid-Komplex (6-25)

PdCl_2 (44.0 mg, 0.25 mmol) wurde in 5 mL trockenem MeCN suspendiert und zum Sieden erhitzt, bis der ganze Feststoff gelöst war. Die gelbliche Lösung wurde filtriert und Diphenyl(chinaldinyl)phosphan (**4-22**) (2 eq, 145.4 mg, 0.5 mmol) unter Rühren zugetropft. Das Lösemittel wurde im Hochvakuum entfernt und ein gelber Feststoff erhalten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.8 MHz, DCM): δ = 64.4 (d, J_{PP} = 2.4 Hz, 10 %), 61.5 (s, 90 %).

6.4.3.20 Diphenyl-4,6-dimethyl(picolyl)phosphan-Palladiumiodid-Komplex (6-26)

Der wie in Abschnitt 6.4.3.18 beschrieben hergestellte $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ -Komplex (67.97 mg, 0.26 mmol) wurde in 10 mL trockenem DCM gelöst und Diphenyl-4,6-dimethyl(picolyl)phosphan (**4-20**) (1 eq, 80 mg, 0.26 mmol) zugetropft. Nach Rühren über Nacht, wurde die Reaktionslösung auf die Hälfte eingeeengt. Die Reaktionslösung wurde mit einem Überschuss KI versetzt und für 2 h gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und das Lösemittel im Hochvakuum entfernt.

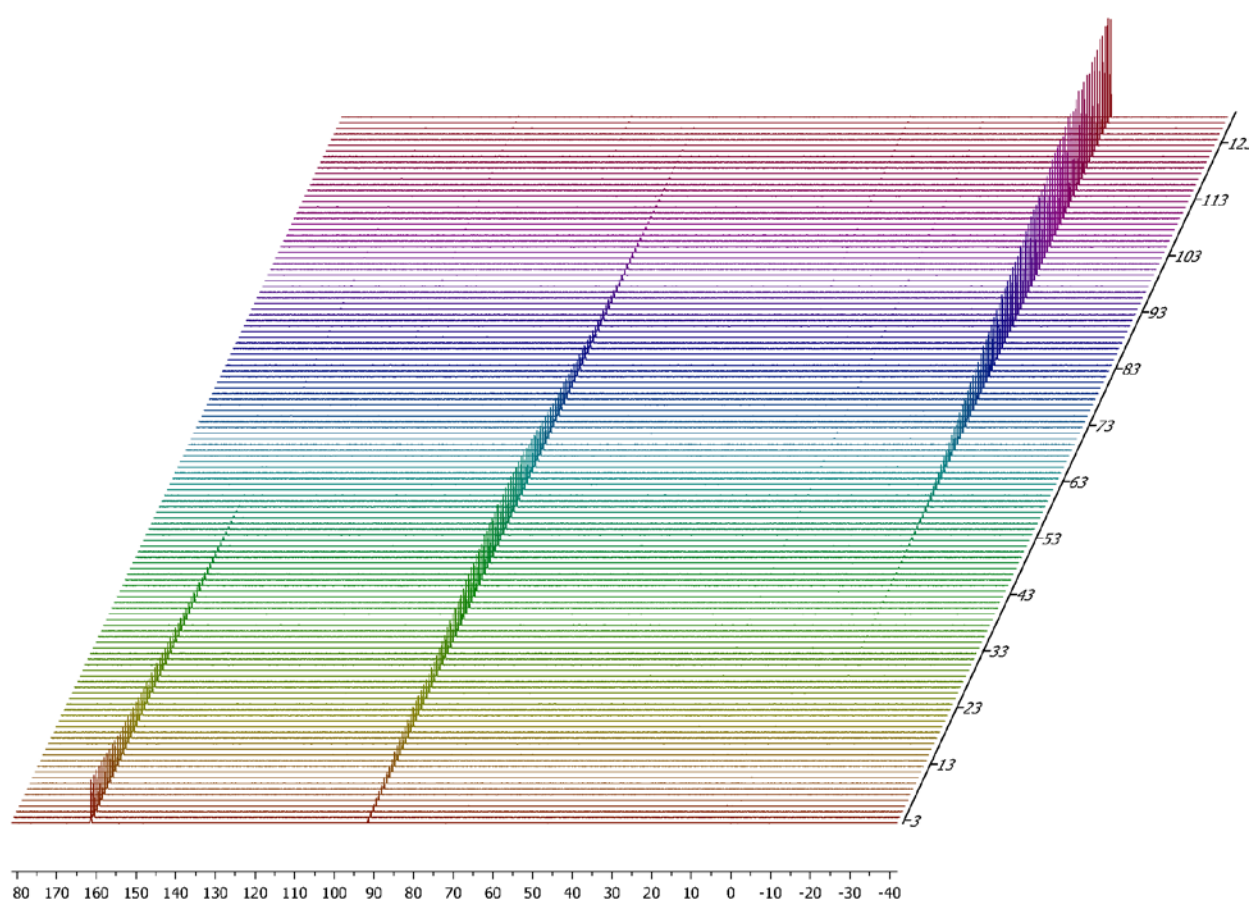
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.8 MHz, DCM): δ = 44.1, bs. vor KI.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.8 MHz, DCM): δ = 51.7, bs. nach KI.

6.5 Literatur

- [1] S. Wei, J. Pedroni, A. Meißner, A. Lumbroso, H.-J. Drexler, D. Heller, B. Breit, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12067–12076.
- [2] A. Kermagoret, F. Tomicki, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2008**, 2945–2955.
- [3] C. J. Whiteoak, J. D. Nobbs, E. Kiryushchenkov, S. Pagano, A.J.P. White, G.J.P. Britovsek, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7000–7009.
- [4] F.H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 380–388.
- [5] P.K.S. Gupta, L.W. Houk, D. van der Helm, M.B. Hossain, *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 1818–1821.
- [6] a) J. Börner, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, M.D. Jones, M. Steiner, M. Breuning, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 369–371. b) D. Ellis, L.J. Farrugia, D.T. Hickman, P.A. Lovatt, R.D. Peacock, *Chem. Commun.* **1996**, 1817–1818.
- [7] L. Jiang, Z. Wang, S.-Q. Bai, T.S.A. Hor, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 10451–10458.
- [8] Y. Sakai, Y. Sagara, H. Nomura, N. Nakamura, Y. Suzuki, H. Miyazakiae, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3181–3184.
- [9] F. Dumur, *Synth. Metals* **2014**, *195*, 241–251.
- [10] http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Physikalische_Chemie/Yersin/SiHa.pdf
- [11] C.S. Oh, J.Y. Lee, *Dyes and Pigments* **2013**, *99*, 374–377.
- [12] a) D.V. Aleksanyan, V.A. Kozlov, B.I. Petrov, T.V. Balashova, A.P. Pushkarev, A.O. Dmitrienko, G.K. Fukin, A.V. Cherkasov, M.N. Bochkarev, N.M. Lazarev, Y.A. Bessonovab, G.A. Abakumov, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 24484–24491. b) F. Dumur, L. Beouch, M.-A. Tehfe, E. Contal, M. Lepeltier, G. Wantz, B. Graff, F. Goubard, C.R. Mayer, J. Lalevée, D. Gigmes, *Thin Solid Films* **2014**, *564*, 351–360.
- [13] a) D.M. Zink, M. Bächle, T. Baumann, M. Nieger, M. Kühn, C. Wang, W. Kloppe, U. Monkowius, T. Hofbeck, H. Yersin, S. Bräse, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2292–2305. b) K. Tsugea, Y. Chishinab, H. Hashiguchib, Y. Sasakib, M. Katob, S. Ishizakac, N. Kitamura, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, doi:10.1016/j.ccr.2015.03.022.
- [14] H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik* **2009**, ISBN 978-3-540-85794-5.
- [15] R. Czerwieniec, J. Yu, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8293–8301.
- [16] T. Hofbeck, U. Monkowius, H. Yersin, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 399–404.
- [17] A.F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter & Co. Berlin, **1995**, Anhang IV.
- [18] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1987**, S1–S19.
- [19] T.-L. Zhang, K.-L. Wang, S. Weng Ng, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, m3494–m3495.
- [20] J. Zukerman-Schpector, E.E. Castellano, G. Oliva, A.E. Mauro, M.R. Roveri, *Acta Cryst.* **1985**, *C41*, 204–206.
- [21] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [22] F. Hung-Low, A. Renz, K. K. Klausmeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2994–3002.
- [23] T. Gneuß, M.J. Leitz, L.H. Finger, N. Rau, H. Yersin, Jörg Sundermeyer, *Dalton. Trans.* **2015**, *44*, 8506–8520.
- [24] P.C. Healy, C. Pakawatchai, A.H. White, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1983**, 1917–1927.
- [25] D.M. Zink, T. Grab, T. Baumann, M. Nieger, E.C. Barnes, W. Kloppe, S. Bräse, *Organometallics* **2011**, *30*, 3275–3283.
- [26] M.R. Churchill, R.E. See, R.L. Rominger, J.D. Atwood, *J. Chem. Cryst.* **1996**, *26*, 747–752.
- [27] K. Tsugea, Y. Chishinab, H. Hashiguchib, Y. Sasakib, M. Katob, S. Ishizakac, N. Kitamura, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.03.022>.
- [28] A.D. Bond, E.L. Doyle, F. García, R.A. Kowenicki, M. McPartlin, L. Riera, D.S. Wright, *Chem. Commun.* **2003**, 2990–2991.
- [29] G.A. Bowmaker, C. Di Nicola, C. Pettinari, B.W. Skelton, N. Somers, A.H. White, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5102–5115.
- [30] J.T. Mague, S.W. Hawbaker, *J. Chem. Cryst.* **1997**, *27*, 603–608.
- [31] S. Liu, R. Peloso, P. Braunstein, *Dalton Trans* **2010**, *39*, 2563–2572.
- [32] T.G. Appleton, H.C. Clark, L.E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335–422.
- [33] A. Habtemariam, B. Watchman, B.S. Potter, R. Palmer, S. Parsons, A. Parkin, P.J. Sadler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1306–1318.

7 Phospholane und 2-Phosphaindolizine

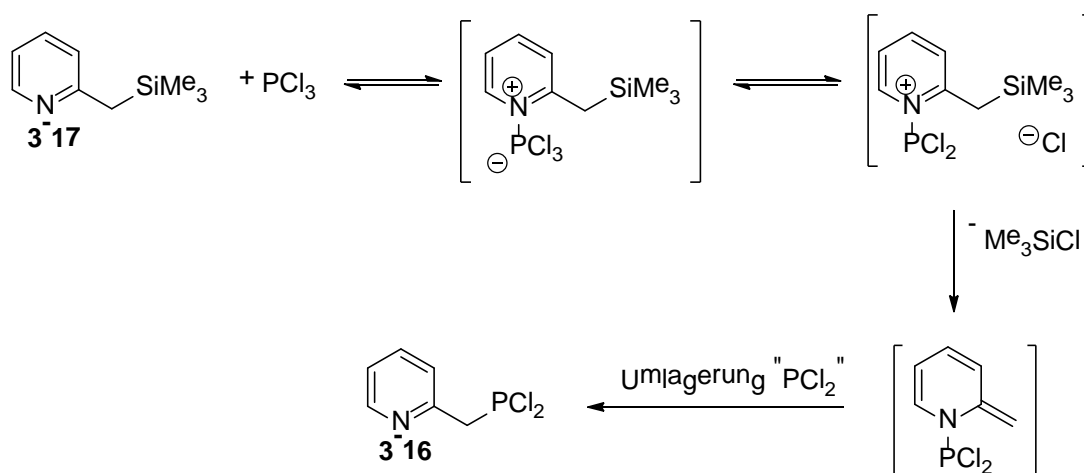


7.1 Einleitung

Das Knüpfen einer P–C Bindung durch die Umsetzung eines Trimethylsilylderivats mit PCl_3 (Kapitel 4) ist bemerkenswert, da der Einsatz von PCl_3 einen carbanionischen Reaktionspartner wie zum Beispiel ein Grignard-Reagenz oder eine Organo-Lithiumspezies voraussetzt. Allerdings ist im PicTMS (**3-17**) kein carbanionischer Kohlenstoff enthalten, deshalb stellt sich die Frage: Wie erfolgt mechanistisch die Knüpfung der P–C Bindung?

7.2 Ergebnisse und Diskussion

Überlegungen zu einem möglichen Mechanismus führen zur in Schema 41 gezeigten Reaktionsabfolge, die plausibel erscheint. Der Mechanismus könnte über die Bildung eines P–N-Adduktes unter anschließender TMS-Cl Abspaltung verlaufen, wobei zuerst eine P–N-Bindung gebildet werden würde. Die nachfolgende 1,3-sigmatrope Umlagerung des PCl_2 -Substituenten würde zum gewünschten Produkt führen.



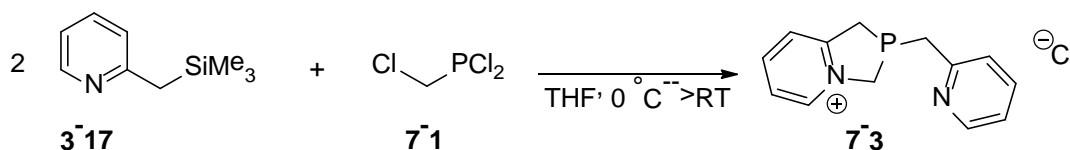
Schema 41 Möglicher Mechanismus der Knüpfung der P–C Bindung bei der Umsetzung von PicTMS (**3-17**) mit PCl_3 .

Um Hinweise zum Reaktionsverlauf und auf den Mechanismus zu erhalten, wurde die Reaktion von PicTMS (**3-17**) mit PCl_3 mit einem Temperaturverlauf zwischen $-60\text{ }^\circ\text{C}$ und $25\text{ }^\circ\text{C}$ in Schritten von $15\text{ }^\circ\text{C}$ NMR-spektroskopisch beobachtet. Dabei konnte festgestellt werden, dass bei einer Stöchiometrie von 3:1 (**3-17** : PCl_3) zuerst das entsprechende Dichlorphosphan **3-16** gebildet wird. Nachdem fast alles PCl_3 verbraucht ist, reagiert **3-16** mit PicTMS (**3-17**) weiter zum Bis(picolyl)chlorphosphan (**3-18**). Aus diesem wird wiederum mit dem dritten Äquivalent PicTMS (**3-17**) Pic_3P (**4-6**) gebildet. Allerdings konnten anhand dieser Experimente keinerlei Erkenntnisse über den Mechanismus der Knüpfung der P–C Bindung erhalten werden.

Auch die Reaktion von Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) mit zwei Äquivalenten PicTMS (**3-17**) wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ NMR-spektroskopisch untersucht. Bei dieser Umsetzung wurden zwei Ziele verfolgt. Zum einen sollte Chlormethylbis(picolyl)phosphan (**7-2**) synthetisiert werden, da der Chlormethylsubstituent im Bis(picolyl)phosphan eine Funktionalität darstellt, über die

das Phosphan weiter derivatisiert werden könnte. Zum anderen sollte durch die Substitution eines Cl im PCl_3 durch den Chlormethylrest die Reaktivität des Systems etwas herabgesetzt werden um evtl. doch Hinweise auf den Mechanismus der Knüpfung der P–C Bindung zu erhalten. Die Ergebnisse dieses NMR-Experiments werden im nachfolgenden Abschnitt diskutiert.

Nach beendetem NMR-Experiment bei 0 °C wurde bei Umgebungstemperatur im NMR-Röhrchen ein gelber, teilweise kristalliner Niederschlag beobachtet. Nachdem dieser durch Röntgenbeugung an Einkristallen analysiert wurde, stellte sich das Reaktionsprodukt als Pyridinium(picolyl)phospholanchlorid (**7-3**) heraus (Schema 42).

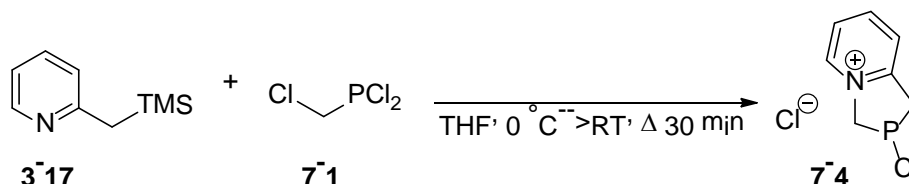


Schema 42 Reaktion von zwei Äquivalenten PicTMS (**3-17**) mit Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**).

Die Ergebnisse dieser Untersuchung eröffnen einen neuen Weg zur Synthese von phosphorhaltigen Heterocyclen ausgehend von PicTMS (**3-17**) und Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**). In den nachfolgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Reaktion von einem bzw. zwei Äquivalenten PicTMS (**3-17**) mit Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) vorgestellt und im Detail diskutiert.

7.2.1 Synthese des Pyridinium(picolyl)phospholanchlorids (**7-3**) und des Pyridiniumchlorphospholanchlorids (**7-4**)

Zur Darstellung des neuen Pyridinium(picolyl)phospholanchlorids **7-3** wird Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) mit zwei Äquivalenten PicTMS (**3-17**) bei 0 °C umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt (Schema 42). Das entstehende Pyridinium(picolyl)phospholanchlorid **7-3** ist in THF vollständig unlöslich und zeigt sich als hellgelber, voluminöser Niederschlag. **7-3** ist auch unlöslich in unpolaren organischen Lösemitteln, gut löslich in DCM, Chloroform und anderen polaren organischen Lösemitteln.



Schema 43 Synthese von Pyridiniumchlorphospholanchlorid (**7-4**).

Das neue Pyridiniumchlorphospholanchlorid **7-4** ist durch die Umsetzung von Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) mit einem Äquivalent PicTMS (**3-17**) in THF bei 0 °C zugänglich (Schema 43). Durch Erhitzen zum Rückfluss für ca. 30 min wurde ein vollständiges Ausfallen

von **7-4** sichergestellt. Das entstehende Pyridiniumchlorphospholanchlorid **7-4** ist sowohl in unpolaren als auch in polaren Lösemitteln wie THF oder Acetonitril praktisch unlöslich. In polaren protischen Lösemitteln, genauso wie in DMSO oder Aceton löst es sich unter Zersetzung.

Von beiden Pyridiniumphospholanen **7-3** und **7-4** konnten Einkristalle, die für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen geeignet waren, erhalten werden. Die Molekül- und Kristallstrukturen beider Verbindungen werden in einem späteren Abschnitt dieses Kapitels diskutiert (**7-3** in Abschnitt 7.2.7, **7-4** in Abschnitt 7.3.3.7).

7.2.2 NMR-Daten von 7-3

Eine Zusammenfassung der NMR-Daten von **7-3** und **7-4** ist in Tabelle 59 gegeben.

Im entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt **7-3** ein Singulett bei -25.5 ppm. Protonenkopplung verbreitert das Signal lediglich und führt zur Andeutung von Schultern eines Triplets. Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 140) befinden sich die Signale der aromatischen Protonen in einem Bereich von 7.0 bis 9.2 ppm.

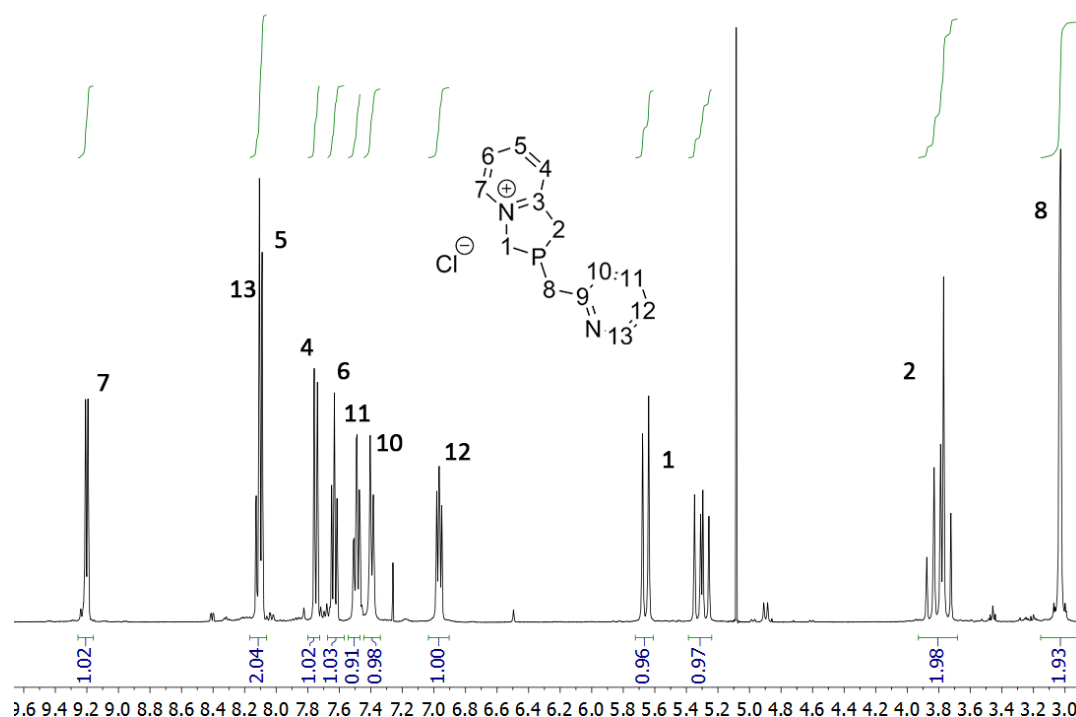


Abbildung 140 ^1H -NMR-Spektrum von **7-3**, gemessen in CDCl_3 .

Durch die Bildung des Bicyclus und damit einhergehend das Vorhandensein eines formal positiv geladenen Stickstoffatoms kommt es zur Entschirmung des benachbarten Protons H7. Während in den ^1H -NMR-Spektren von freien Picolylringen das in *ortho*-Position zum Stickstoff befindliche Proton meist bei einer Verschiebung von 8.3 - 8.5 ppm beobachtet wird, findet sich das Signal im ^1H -NMR-Spektrum des Phospholans **7-3** nun bei 9.21 ppm als Dublett. Das Vorhandensein dieses tieffeldverschobenen Protons ist ein deutliches Indiz für

die Ausbildung von bicyclischen Phospholanen auf Basis des Pyridinringes. Durch die Anwendung zweidimensionaler NMR-Methoden konnten alle Protonensignale zugeordnet werden. Besonders interessant im ^1H -NMR-Spektrum von **7-3** sind die drei völlig unterschiedlichen Signale der drei CH_2 -Gruppen, die über einen Bereich von 3.0 - 5.7 ppm beobachtet werden.

Tabelle 59 ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Daten der Pyridiniumphospholane **7-3** und **7-4**. Die Kopplungskonstanten J sind in Hz und die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben.

	7-3	7-4		7-3	7-4
δ_{P}	-26.9	68.7	δ_{H}		
$^2J_{\text{PH1}}$	21.2	13.6	H1		5.98, d
$^2J_{\text{PH2}}$	18.6	11.5	ν_{H1A}	5.30	
$^2J_{\text{PH8}}$	2.8		ν_{H1B}	5.66	
δ_{C}			$^2J_{\text{H1AH1B}}$	15.4	
C1	59.8	n.a.	$^2J_{\text{PH1A}}$	21.2	
$^1J_{\text{PC}}$	32.5		$^2J_{\text{PH1B}}$	< 0.5	
C2	32.2	n.a.	H2		4.48, d
$^1J_{\text{PC}}$	22.5		ν_{H2A}	3.75	
C3	157.5	158.4	ν_{H2B}	3.83	
$^2J_{\text{PC}}$	4.4		$^2J_{\text{H2AH2B}}$	18.6	
C4	126.4	127.4	$^2J_{\text{PH2A}}$	18.6	
$^3J_{\text{PC}}$	< 0.5	1.5	$^2J_{\text{PH2B}}$	2.0	
C5	144.4	144.8	H4	7.75, d	8.03, ddd
$^4J_{\text{PC}}$	< 0.5	0.7	$^3J_{\text{H4H5}}$	8.0	8.0
C6	125.3	126.1	$^4J_{\text{H4H6}}$		1.1
$^4J_{\text{PC}}$	< 0.5		$^5J_{\text{H4H7}}$		0.7
C7	143.9	144.2	H5	8.10, ddd	8.37, ddd
$^3J_{\text{PC}}$	1.9	2.5	$^3J_{\text{H5H6}}$	7.3	7.2
C8	31.4	-	$^4J_{\text{H5H7}}$	1.9	1.4
$^1J_{\text{PC}}$	24.4		$^5J_{\text{PH5}}$	0.9	
C9	155.1	-	H6	7.63, ddt	7.92
$^2J_{\text{PC}}$	3.0		$^3J_{\text{H6H7}}$	6.3	6.7
C10	124.8	-	$^4J_{\text{H4H6}}$	0.8	1.1
$^3J_{\text{PC}}$	2.6		H7	9.20, d	9.46, ddd
C11	139.2	-	H8	3.03, d	-
$^4J_{\text{PC}}$	< 0.5		$^2J_{\text{PH8}}$	2.8	
C12	122.1	-	H10	7.39, d	-
$^5J_{\text{PC}}$	1.0		$^3J_{\text{H10H11}}$	7.7	
C13	146.1	-	H11	7.49, td	-
$^4J_{\text{PC}}$	< 0.5		$^3J_{\text{H11H12}}$	7.7	
			$^4J_{\text{H11H13}}$	1.5	
			H12	6.97, tt	-
			$^3J_{\text{H12H13}}$	7.7	
			$^4J_{\text{H10H12}}$	1.0	
			H13	8.12	-

n.a. = nicht aufgelöst

Die ^1H -NMR-Signale der drei CH_2 -Gruppen zeigen jeweils, aufgrund der Diastereotopizität der beiden Protonen, den AB-Teil eines ABX-Spektrums. Der in Abbildung 141 links dargestellte Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **7-3** zeigt das Signal der in der Abbildung markierten Protonen. Der A-Teil des Spektrums zeigt die erwarteten vier Linien. Diese kommen einerseits durch die AB-Kopplung, andererseits durch die Kopplung mit dem Phosphorkern zustande. Der B-Teil hingegen zeigt nur ein Dublett. Dieses ist dadurch erklärbar, dass zunächst natürlich die AB-Kopplung vorhanden ist. Die Kopplung zum X-Teil ist allerdings so klein, dass sie unter der Auflösungsgrenze des Signales liegt.

Die ^1H -NMR-Signale der in der Abbildung markierten CH_2 -Gruppe sind in Abbildung 141 rechts gezeigt. Im A-Teil ist die Kopplungskonstante der Protonen untereinander näherungsweise identisch mit der Kopplungskonstante eines der Protonen zum Phosphor womit nur drei Signale verbleiben. Genauer Betrachten zeigt allerdings die Andeutung einer leichten Schulter am mittleren Signal. Im B-Teil erscheinen die Signale wie schon im oben diskutierten Fall als Dublett, da die Kopplungskonstante zum Phosphorkern kleiner ist als die Halbhöhenbreite des Signals. Durch die Nähe der beiden Signale kommt es durch einen Dacheffekt zusätzlich noch zur beobachteten Asymmetrie und damit zu einer veränderten Intensität der Signale.

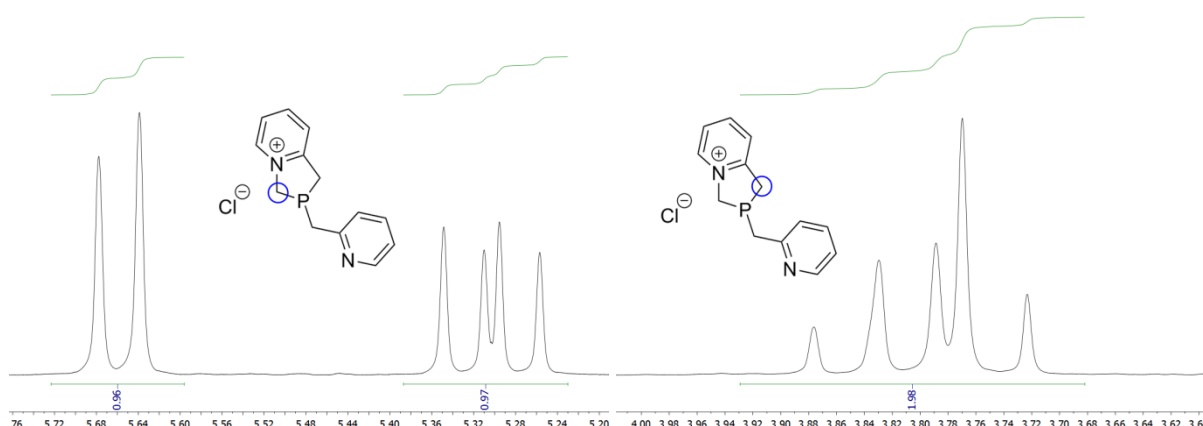


Abbildung 141 Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **7-3**, gemessen in CDCl_3 . Links: Signal der CH_2 -Protonen neben dem Pyridiniumstickstoff, rechts: Signal der CH_2 -Gruppe der nur zum Phosphor benachbarten Protonen.

Abbildung 142 zeigt schließlich noch das Signal der CH_2 -Gruppe des Picolylsubstituenten. Die Signale der beiden Protonen A und B zeigen eine fast identische Verschiebung, wodurch der Dacheffekt so groß wird, dass die Intensität der restlichen Signale fast komplett verschwindet.

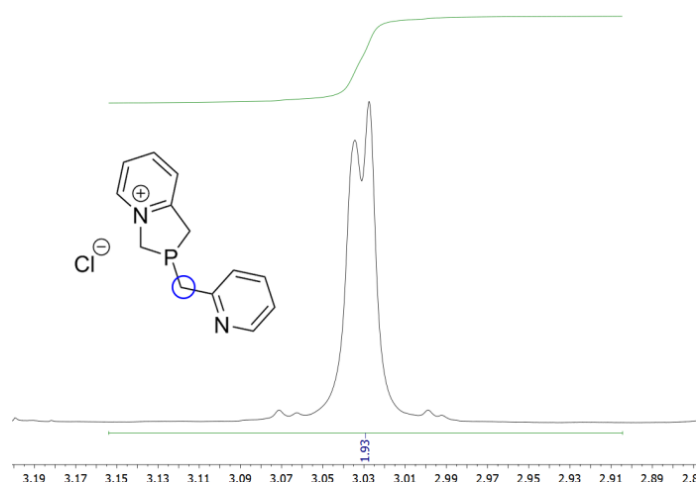


Abbildung 142 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **7-3**, gemessen in CDCl_3 .

7.2.3 NMR-Daten des Pyridiniumchlorophospholanchlorids **7-4**

Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von **7-4** in CDCl_3 konnte nur ein mäßig aufgelöstes ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum erhalten werden. Eine Zusammenfassung der ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Daten von **7-4** ist in Tabelle 59 gegeben (7.2.2).

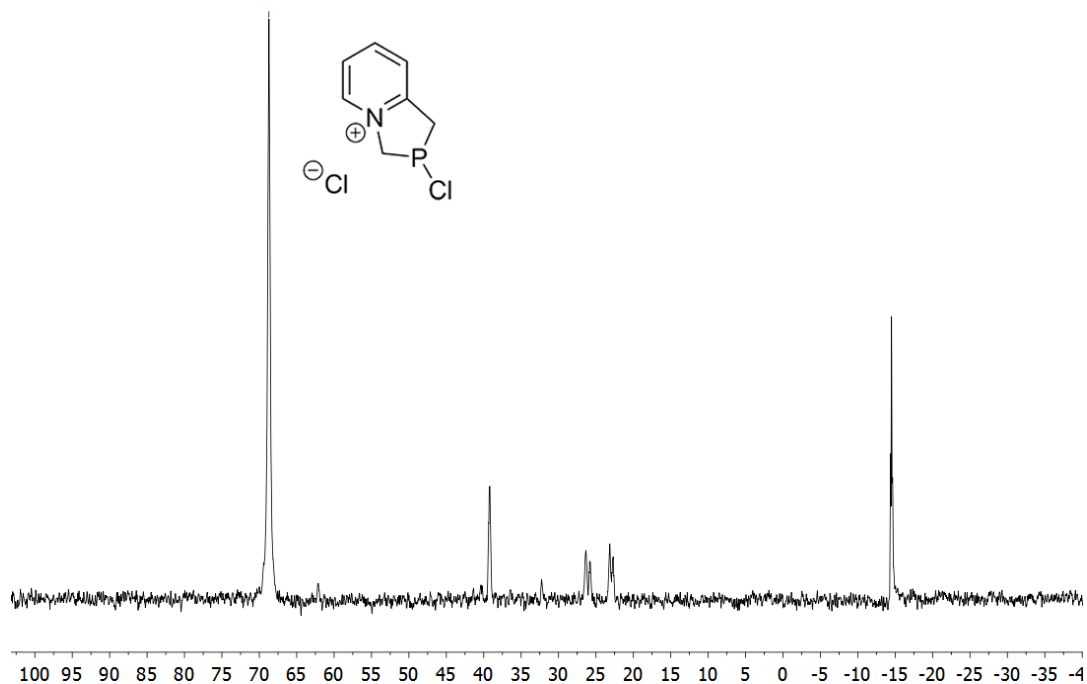


Abbildung 143 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7-4**, gemessen in CDCl_3 .

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7-4** konnten aufgrund der sehr geringen Konzentration, trotz langer Messzeit, nur wenige Signale identifiziert werden. Eine Zuordnung dieser Signale ist

nur im Vergleich mit den NMR-Signalen des gut in CDCl_3 löslichen Pyridinium(picolyl)phospholanchlorid **7-3** möglich, zu denen die Signale von **7-4** eine gute Übereinstimmung zeigen.

Abbildung 143 zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von **7-4** in CDCl_3 , in dem das Signal von **7-4** als Singulett bei 68.7 ppm neben mehreren unbekannten Verunreinigungen zu finden ist. Im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ist aufgrund der sehr schlechten Auflösung, bedingt durch die geringe Löslichkeit von **7-4**, nur eine Verbreiterung des Signals sichtbar. Abbildung 144 zeigt das zugehörige ^1H -NMR-Spektrum. Klar zu erkennen sind die Signale der vier aromatischen Protonen, wobei eines (H7) bezüglich des Edukts PicTMS (**3-17**) deutlich tieffeldverschoben ist. Dieses verschobene Signal bei ca. 9.5 ppm ist ein deutliches Indiz für die Bildung des ionischen Phospholans. Die Signale der beiden CH_2 -Gruppen von **7-4** (5.98 ppm (H1) bzw. 4.48 ppm (H2)) erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum beide als breite Dubletts. Im Vergleich zu den ^1H -NMR-Signalen der CH_2 -Gruppen der Edukte PicTMS (**3-17**) und **7-1**, sind die Signale von **7-4** deutlich tieffeldverschoben.

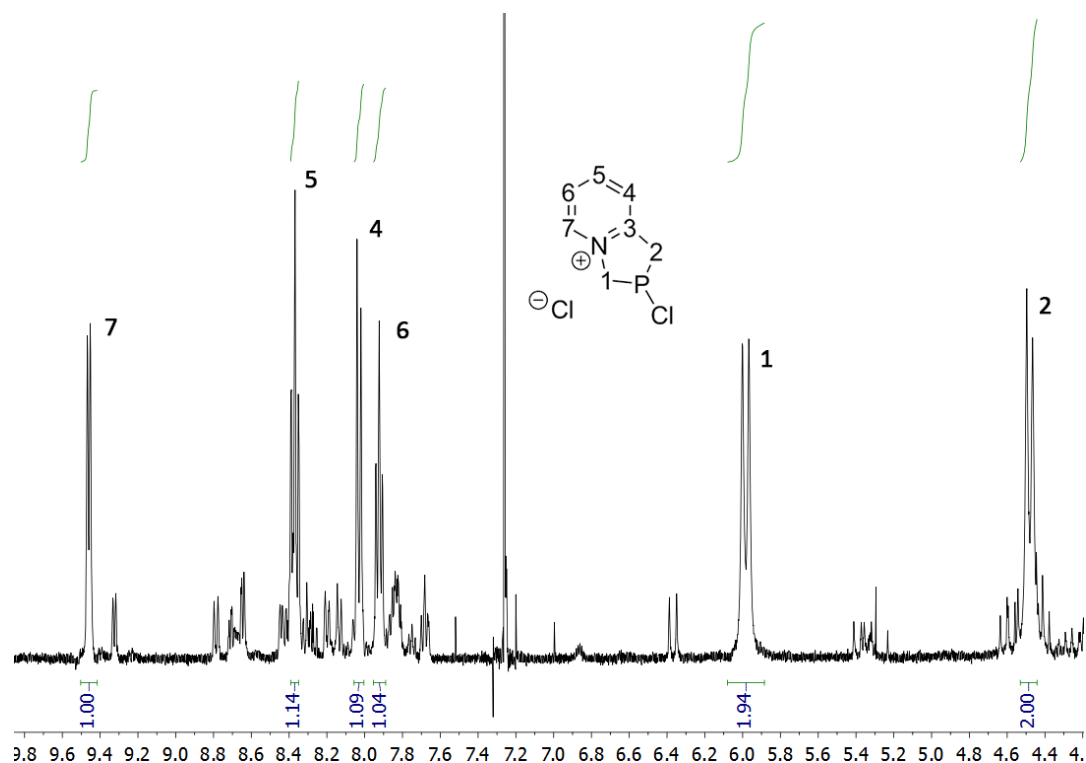


Abbildung 144 ^1H -NMR-Spektrum von **7-17**, gemessen in CDCl_3 . Die zum Produkt gehörenden Signale wurden durch Integrale markiert.

7.2.4 Untersuchung des Reaktionsverlaufs zur Bildung von **7-3** und **7-4**

Um Hinweise auf den Ablauf der Reaktion zur Bildung des Heterocyclus der Phospholane **7-3** und **7-4** zu erhalten wurde auf *in situ* NMR-Spektroskopie zurückgegriffen. Dazu wurde die Reaktion von einem Äquivalent Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) mit 2.3 Äquivalenten PicTMS (**3-17**) bei einer Temperatur von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ angesetzt. Eine Probe dieser Mischung wurde anschließend bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in das NMR-Spektrometer eingesetzt, da die Reaktion bei dieser Temperatur immer noch vollständig unterdrückt ist. Bei Erwärmen auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ lässt

sich langsam ein erster Fortschritt der Reaktion beobachten. Mehrfaches Wiederholen der Experimente hat gezeigt, dass bei einer Temperatur von 0 °C die Reaktion über einen Zeitraum von wenigen Stunden komplett zu erfassen ist, weshalb die folgenden Messungen, wenn nicht anders angemerkt, bei dieser Temperatur (0 °C) durchgeführt wurden.

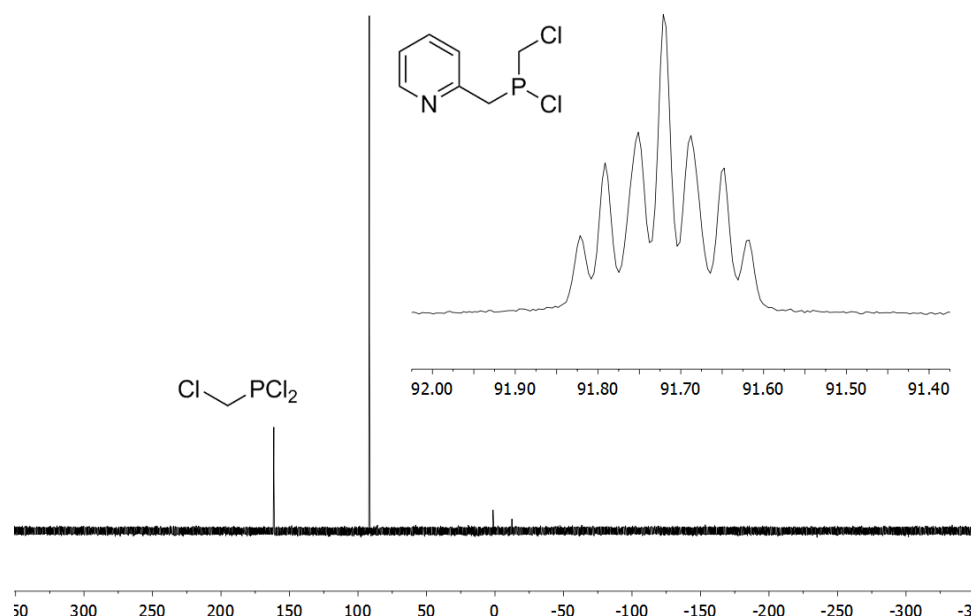


Abbildung 145 Protonengekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von **7-1** mit 2.3 Äquivalenten **3-17** nach einer Stunde bei 0 °C, gemessen bei 0 °C in $\text{THF}-d_8$.

Bei den Startbedingungen zeigt sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur ein einzelnes Signal bei 161.1 ppm, welches dem Edukt **7-1** zuzuordnen ist. Nach Erwärmen zeigt sich kurze Zeit später ein Peak bei 91.7 ppm, dessen Intensität mit der Zeit zunimmt.

Abbildung 145 zeigt das protonengekoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion nach einer Stunde Reaktionszeit. In diesem spaltet das Signal bei 91.7 ppm in ein Triplet eines Triplets auf. Die Verschiebung in diesem Signalbereich lässt vermuten, dass es sich um ein Chlorphosphan handelt.

Unter der Betrachtung der isolierten Produkte **7-3** und **7-4** der Reaktion (Schema 42 und Schema 43) und dem beobachteten Produktsignal bei 91.7 ppm wurde anfangs das schon diskutierte Chlorphospholan **7-4** als eine mögliche Verbindung angenommen, die zu diesem Signal passen könnte. Allerdings zeigt **7-4** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Verschiebung bei ca. 70 ppm. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind im Bereich der aromatischen Kohlenstoffatome fünf Signale zu beobachten, die alle eine deutliche Phosphor-Kopplung zeigen.

Abbildung 146 zeigt das zugehörige ^1H -NMR-Spektrum. In diesem sind im Bereich der aromatischen Protonen neben den vier Signalen von PicTMS (**3-17**) vier Signale der neuen Verbindung zu erkennen. Da im Vergleich zu den schon isolierten Phospholanen kein Signal bei ca. 9.5 ppm beobachtet werden konnte ist zusammen mit einem Vergleich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums festzuhalten, dass es sich um einen freien Picolyl-Rest handeln muss. Gut

zu erkennen ist in diesem Spektrum auch noch das andere, noch nicht abreagierte Äquivalent PicTMS (**3-17**). Da dieses in einem Verhältnis von 2.3:1 eingesetzt wurde sind dessen Signale etwas größer. Im Bereich der CH₂-Gruppen finden sich zwei Signale in Form von Dubletts mit einem Integralwert von zwei im Vergleich zu den aromatischen Protonen. Mittels der dargestellten Spektren ist dieses erste Intermediat eindeutig als Chlormethyl(picolyl)chlorphosphan (**7-5**) zu identifizieren (Schema 44).

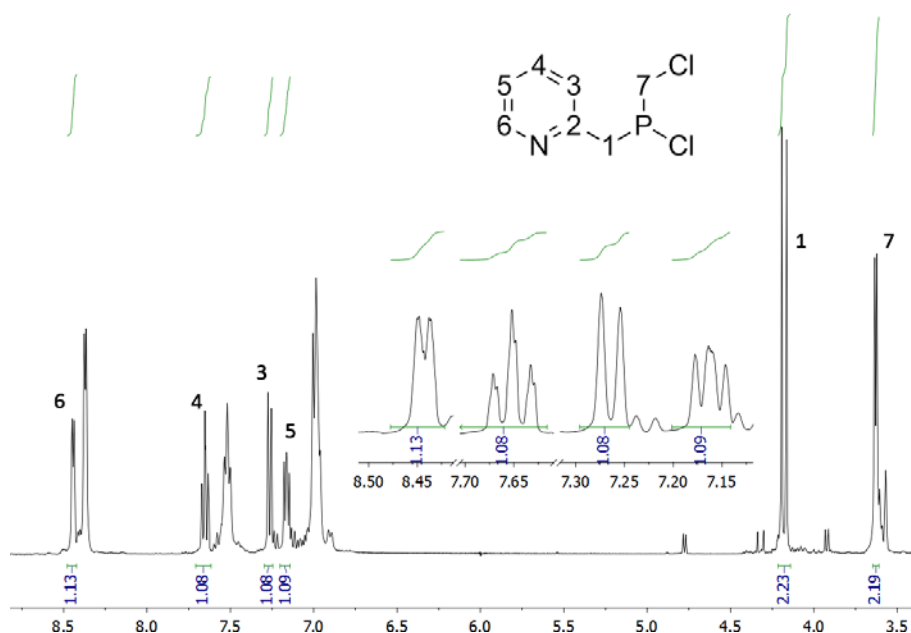
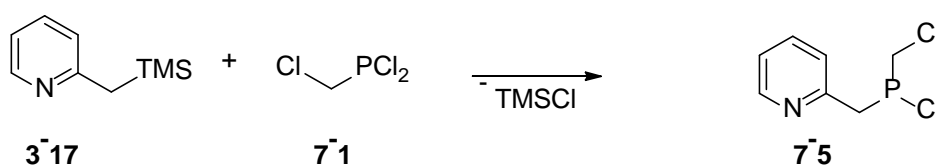


Abbildung 146 Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **7-5**, gemessen bei 0 °C in THF-d₈. Die Signale des Chlorphosphans sind durch die Integrale zu erkennen. Im rechten Teil des Spektrums sind die Signale der beiden CH₂-Gruppen zu sehen. In der Vergrößerung sind die vier Signale der aromatischen Protonen von **7-5** gezeigt.



Schema 44 Bildung des Chlorphosphans **7-5** ausgehend von **7-1** und **3-17**.

Bei weiterem Fortschritt der Reaktion kommt es zur Intensitätsabnahme des ³¹P-NMR-Signals von **7-5** und zur Ausbildung eines weiteren Intermediats, welches im ³¹P-NMR-Spektrum durch eine Verschiebung bei -12.3 ppm gekennzeichnet ist. Der Stand der Reaktion nach drei Stunden ist in Abbildung 147 im protonengekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum dargestellt, in dem das Signal als breites Triplett mit einer Kopplungskonstante von 7.3 Hz gezeigt ist.

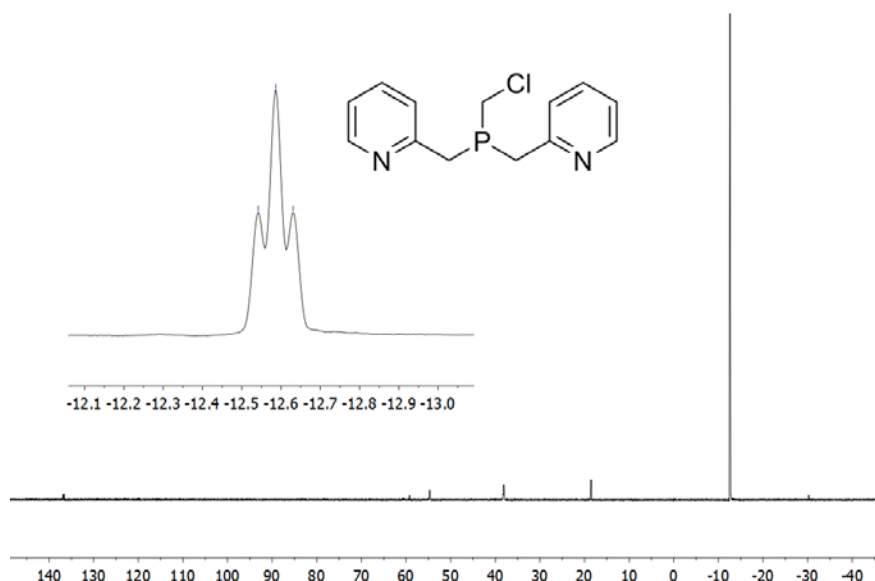


Abbildung 147 Protonengekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum des Intermediats **7-2**, gemessen bei 0 °C in THF-d_8 . Im Ausschnitt ist eine Vergrößerung des Signals des Hauptprodukts zu sehen.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die Signale zweier unterschiedlicher CH_2 -Gruppen und die Signale eines einzigen phosphorverknüpften Picolyl-Restes neben Resten von **7-5**. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 148) zeigt im Aromatenbereich vier diskrete Signalgruppen, welche, wie schon im zuvor diskutierten Fall, zu einem freien Picolyl-Rest passen. Das Fehlen eines im Vergleich zum Edukt tieffeldverschobenen Protons bei ca. 9.5 ppm schließt die Bildung einer bicyclischen Verbindung aus.

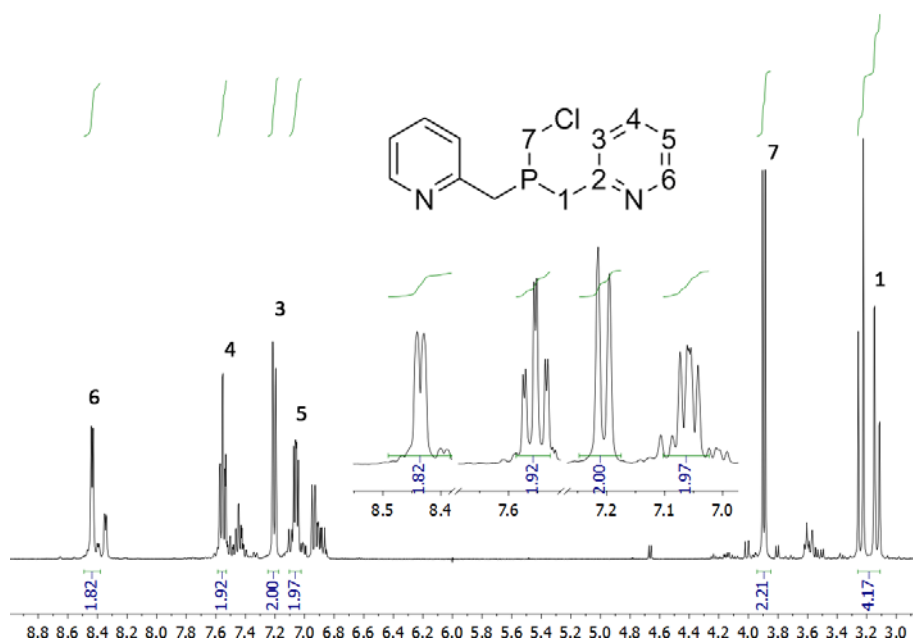
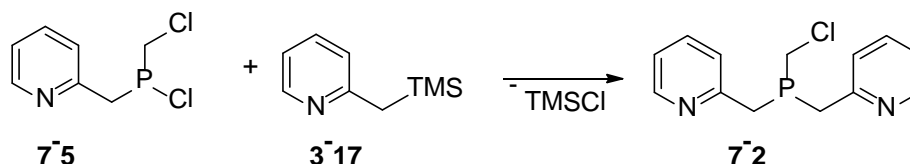


Abbildung 148 ^1H -NMR-Spektrum von **7-2** bei 0 °C, gemessen in THF-d_8 . In der Mitte ist eine Vergrößerung der Signale im Bereich der aromatischen Protonen dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Peaks des im Überschuss zugesetzten PicTMS (**3-17**) hier nicht abgebildet.

2-Phosphaindolizine

Bei dem Intermediat **7-2** handelt es sich um das Chlormethylbis(picolyl)phosphan (Schema 45). Genauerer Betrachtung wert ist der Bereich der CH₂-Gruppen im ¹H-NMR-Spektrum wie er in Abbildung 149 dargestellt ist. Zu sehen sind die Signale zweier CH₂-Gruppen in einem Intensitätsverhältnis von 1:2, wobei das erste als Dublett mit einer ²J_{PH} Kopplung von 7.3 Hz erscheint. Dieses gehört zum Chlormethylrest, wohingegen das andere Signal den CH₂-Gruppen der Picolyl-Reste zuzuordnen ist.



Schema 45 Bildung des Chlormethylbis(picolyl)phosphans **7-2** ausgehend von **7-5**.

Die beiden diastereotopen Protonen dieser CH₂-Gruppen bilden zusammen mit dem Phosphor-Kern ein ABX-Spinsystem. H_B zeigt keinerlei Kopplung zum Phosphor, sondern nur eine geminale Kopplung mit einer Kopplungskonstante von 13.6 Hz. Dadurch sind im B-Teil des Spektrums nur zwei Signale sichtbar.

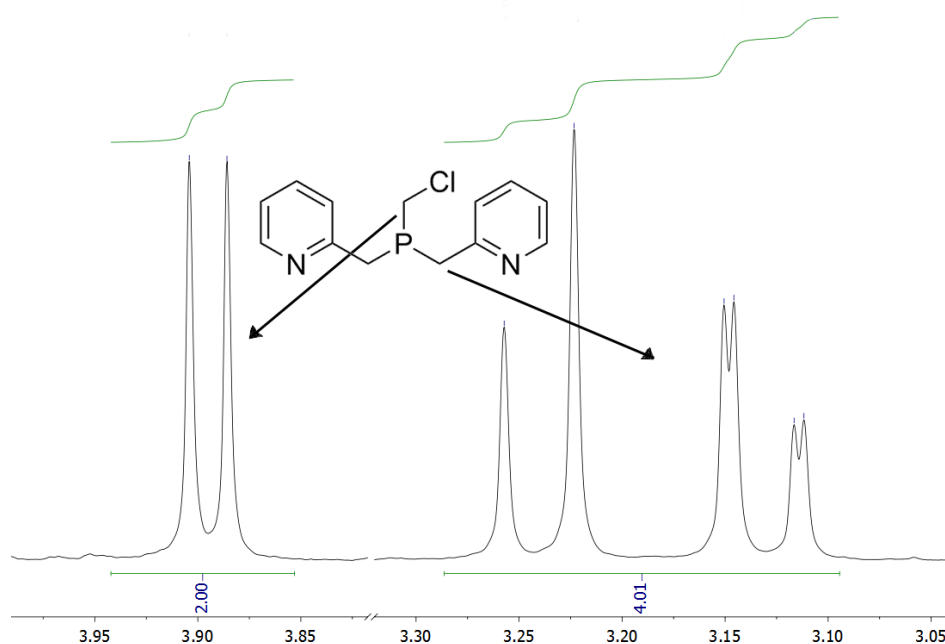


Abbildung 149 Vergrößerung des Bereichs der CH₂-Gruppen im ¹H-NMR-Spektrum von **7-2**.

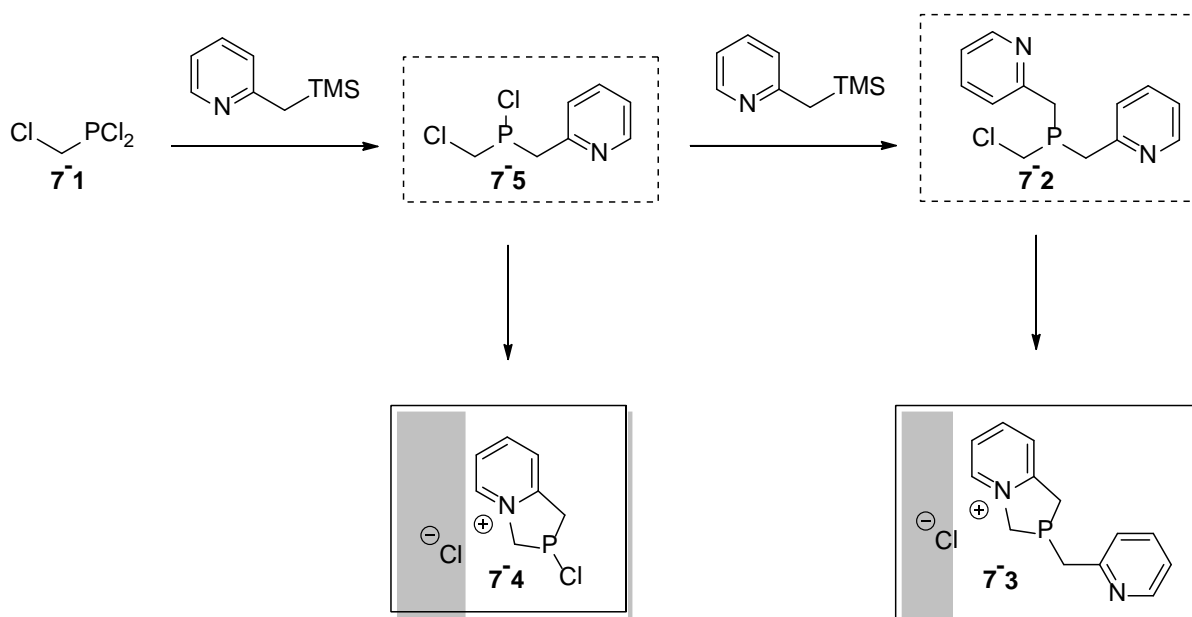
Das ¹H-NMR-Signal von H_A hingegen wird neben der geminalen Kopplung zusätzlich durch den Phosphor mit einer kleinen Kopplungskonstante von 1.9 Hz aufgespalten. Dadurch sind im A-Teil vier Signale sichtbar. Dies erklärt auch das im gekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum beobachtete Triplett. Obwohl das Signal einerseits durch die Kopplung mit den beiden Protonen der Chlormethylgruppe, mit einer Kopplungskonstante von 7.3 Hz, zunächst in ein Triplett aufspaltet, findet nur eine zusätzliche Kopplung mit H_A statt. Da die ²J_{AX}-Kopplungskonstante mit 1.9 Hz relativ klein ist führt dies im Phosphor-Spektrum zu keiner sichtbaren

2-Phosphaindolizine

Aufspaltung des Signals in ein Dublett eines Triplets, sondern nur zu einer deutlichen Verbreiterung. Durch Abkühlen oder Verbesserung der Homogenität während der Messung wäre diese Aufspaltung womöglich deutlicher auflösbar.

Das Bis(picolyl)phosphan **7-2** ist bei 0 °C in THF nicht stabil und cyclisiert somit zum schlussendlich beobachteten Produkt, dem Pyridinium(picolyl)phospholanchlorid **7-3**. Die intramolekulare Substitution ist aufgrund der Unlöslichkeit von **7-3** im verwendeten Lösemitel nicht direkt beobachtbar, sondern zeigt sich durch eine deutliche Verschlechterung der Homogenität des Magnetfeldes bei der Messung und damit durch eine Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses.

Das Phospholan **7-3** fällt in diesem Reaktionsschritt weitestgehend aus und es bleibt noch eine kleine Menge an freiem Phosphan **7-2** zurück, welches nun in sehr geringer Konzentration unter der Voraussetzung konstanter Temperatur in Lösung bleibt. Temperaturerhöhung oder Einengen der Lösung führt allerdings auch hier zur Cyclisierung, was durch langsames Einengen einerseits die Bildung von Einkristallen ermöglicht, durch gezieltes Erhitzen andererseits das quantitative Ausfällen von **7-3**. Diese Beobachtung gilt ganz analog auch für die Reaktion mit nur einem Äquivalent PicTMS (**3-17**) und erklärt so, warum sowohl bei **7-3** als auch bei **7-4** durch längeres Stehenlassen der filtrierten Reaktionslösung Einkristalle erhalten werden konnten.



Schema 46 Übersicht zur Reaktivität von Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) mit PicTMS (**3-17**). Die charakterisierten Intermediate sind in gestrichelten, die isolierten Produkte in umrandeten Kästen dargestellt.

Mittels dieser Informationen lässt sich ein erstes Schema zur Reaktivität aufstellen (Schema 46), welches die gewonnenen Informationen zusammenfasst. Zunächst bildet sich ausgehend von **7-1** das Picolylchlorphosphan **7-5**, welches anschließend bei Vorhandensein eines weiteren Äquivalentes PicTMS (**3-17**) das Bis(picolyl)phosphan **7-2** ausbildet. Steht **7-5** kein

weiterer Reaktionspartner zur Verfügung kommt es zu einer langsamen intramolekularen Reaktion und zur Bildung des Heterocyclus **7-4**. Das Bis(picolyl)phosphan **7-2** kann nur noch die intramolekulare Reaktion eingehen und auf diese Weise das Pyridinium(picolyl)phospholanchlorid **7-3** bilden. Genauso wie das Chlorphospholan **7-4**, fällt **7-3** aus der Reaktionslösung aus und verschiebt so das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Produkte (**7-3** bzw. **7-4**).

Wird die Reaktion von **7-1** mit PicTMS (**3-17**) hingegen in DCM durchgeführt, verläuft sie deutlich langsamer, wie aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Abbildung 150) zu entnehmen ist. Die Probe, von der das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gemessen wurde, wurde 20 Stunden nach Start der Reaktion entnommen und zeigt zunächst, dass das Edukt Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) fast nicht verbraucht wurde. Anstatt wie erwartet nur ein Intermediat zu zeigen, finden sich nun drei weitere Signale (Abbildung 150). Das Mittlere davon ist durch seine Kopplung zu den Protonen eindeutig als das Chlorphosphan **7-5** zu identifizieren. Die anderen beiden Signale gehören zu einer unbekannten Verbindung und weisen eine Phosphor-Phosphor Kopplung von 23.0 Hz auf. Das Phosphoratom, das das in der Abbildung 150 linke Signal eines Doppel Dubletts zeigt, koppelt zusätzlich mit einer Kopplungskonstante von 37.5 Hz zu einem Proton. Das Phosphoratom welches das rechte Signal zeigt, koppelt mit einer Kopplungskonstante von 9.4 Hz zu vermutlich zwei weiteren Protonen.

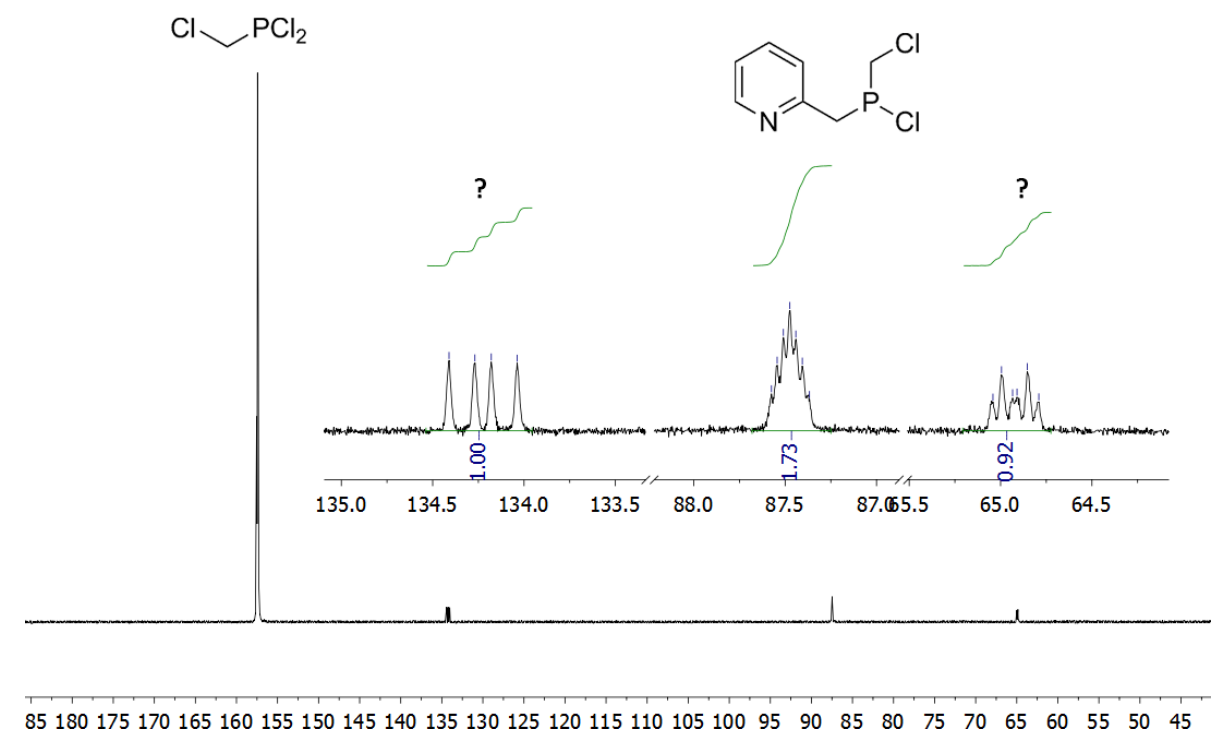


Abbildung 150 Protonengekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) mit PicTMS (**3-17**) in DCM.

Bei längerer Reaktionszeit findet sich ein deutlich anderes Produktgemisch dessen ^{31}P -NMR-Spektrum in Abbildung 151 gezeigt ist. Bis auf das Signal bei 119 ppm, welches als 2-Phosphaindolizin **7-7** identifizierbar ist (vgl. Abschnitt 7.3.2), findet sich eine Vielzahl verschiedener Signale die im entkoppelten Spektrum als Dublett, Doppel Dublett oder sogar als Tripletts erscheinen.

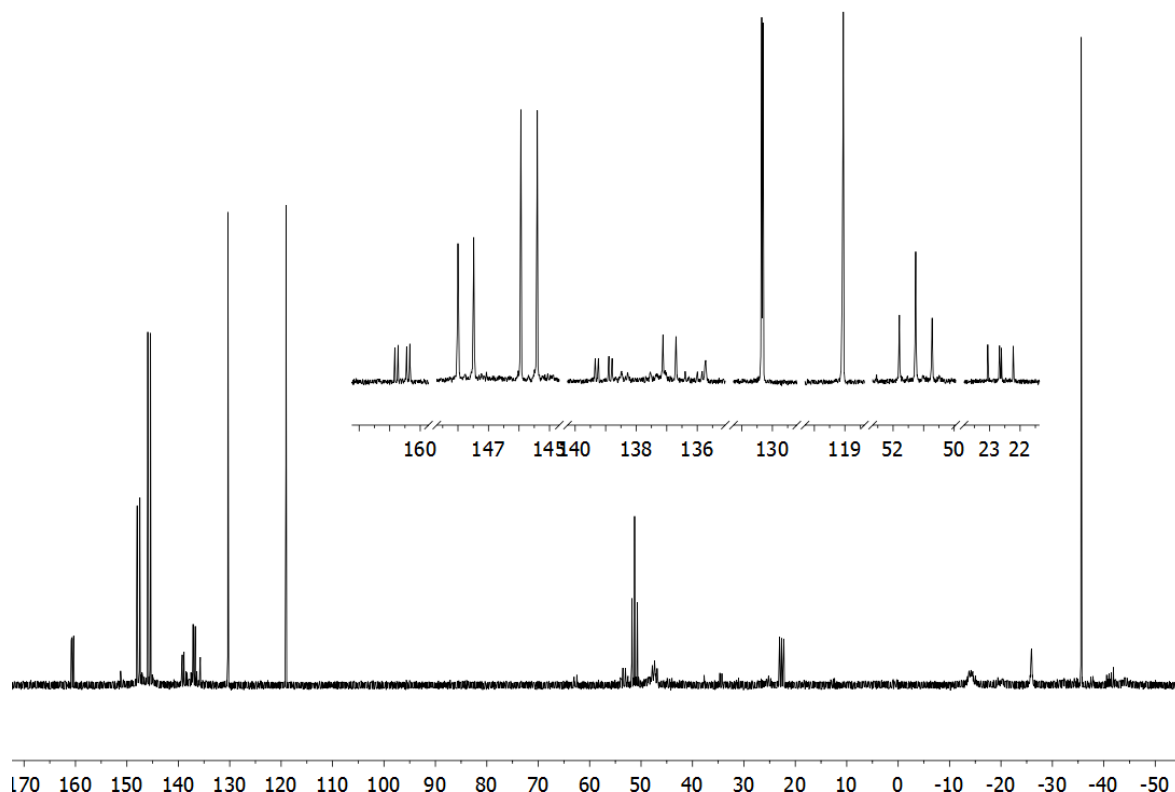


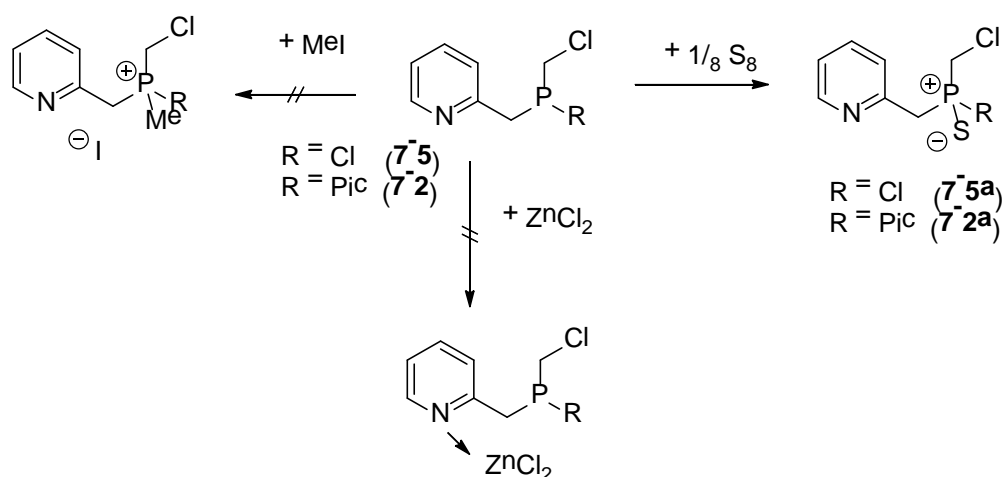
Abbildung 151 ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von PicTMS (**3-17**) mit Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) in DCM nach Entfernen des Lösemittels, gemessen in CDCl_3 .

Sicher ist, dass diese Produkte durch die Reaktion von PicTMS (**3-17**) als Base entstehen, da als Hauptprodukt der Reaktion Picolin-Hydrochlorid (**7-8**) gefunden wird. Welche Verbindungen, deren Signale in Abbildung 151 gezeigt sind, gebildet wurden ist bisher noch unklar. Genau dieses Produktgemisch wird nicht nur bei Durchführung der Reaktion in DCM, sondern auch in Acetonitril beobachtet. Ähnlich wie in DCM ist die Reaktion hier auch deutlich langsamer als in THF. Bei 25 °C dauert es mehrere Stunden bis erste Produkte beobachtet werden können.

7.2.5 Experimente zum Abfangen der in THF gebildeten Intermediate 7-5 und 7-2

Zur weiteren Bestätigung der Identität der NMR-spektroskopisch identifizierten Zwischenstufen **7-5** und **7-2** wurden mehrere Versuche durchgeführt, diese abzufangen (Schema 47). Ziel ist in allen Fällen die Unterbindung der intramolekularen Cyclisierung, was durch Blockade der entsprechenden Reaktionszentren erreicht werden kann. Dazu wurden verschiedene Ansätze verfolgt, wovon nur die Reaktion mit Schwefel verwertbare Ergebnisse lieferte. So führt das Versetzen der Reaktionslösung mit Methyljodid mit dem Ziel der Methylierung von Phosphor und/oder Stickstoff zu einem nicht verwertbaren Produktgemisch. Zugabe von Zink(II)-Chlorid zur Reaktionslösung mit dem Ziel der Komplexbildung der Stickstoff-Zentren ergab letztendlich einen Komplex aus Picolin-Hydrochlorid mit $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ -Anionen.

Versetzen der Reaktionslösung mit einem Überschuss an elementarem Schwefel hingegen führt zur Ausbildung der entsprechenden Phosphansulfide. Durch die Ausbildung der Phosphor-Schwefel Bindung wird die Bewegung der verbleibenden Reste eingeschränkt und so die Cyclisierung unterbunden. Beide Phosphansulfide **7-5a** und **7-2a** lassen sich NMR-spektroskopisch nachweisen.



Schema 47 Verschiedene Ansätze zum Abfangen der Phosphan-Intermediate **7-5** und **7-2**.

7.2.6 NMR-Daten der identifizierten und der abgefangenen Intermediate

In Tabelle 60 und Tabelle 61 sind die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Daten der als Intermediate charakterisierten Phosphane **7-5** und **7-2** und deren Sulfide **7-5a** bzw. **7-2a** aufgeführt (Abbildung 152).

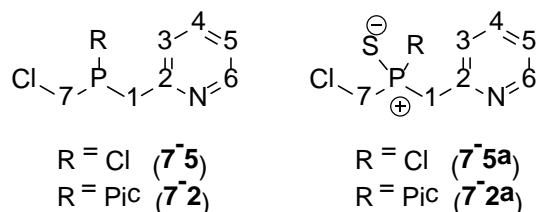


Abbildung 152 Nummerierung der Atome für die Zuordnung der NMR-Daten der Verbindungen **7-5**, **7-2**, **7-5a** und **7-2a** aus Tabelle 60 und Tabelle 61.

Tabelle 60 ^1H -NMR-Daten aller identifizierten (Picolyl)phosphane (**7-5**, **7-2**) und deren -sulfide (**7-5a**, **7-2a**). Die NMR-Spektren der Phosphane wurden bei 0 °C in $\text{THF}-d_6$, die der Phosphansulfide in CDCl_3 bei Raumtemperatur gemessen. Die Kopplungskonstanten J sind in Hz, die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben.

δ_{H}	7-5a		7-5	7-2	7-2a
ν_{H1A}	4.07	H1	4.16, d	3.11	3.63
ν_{H1B}	4.19	$^2J_{\text{PH1}}$	11.5	3.22	3.77
$^2J_{\text{H1AH1B}}$	14.2			13.6	
$^2J_{\text{PH1A}}$	14.3			2.0	13.8
$^2J_{\text{PH1B}}$	0.8			< 0.3	14.0
H3	7.37, m	H3	7.25, dddd	7.18, ddd	7.33, ddt
$^3J_{\text{H3H4}}$	7.4	$^3J_{\text{H3H4}}$	7.8	7.8	7.7
		$^4J_{\text{H3H5}}$	1.4	1.1	
		$^4J_{\text{PH3}}$	0.5		
		$^5J_{\text{H3H6}}$	1.0	0.9	
H4	7.67, tdd	H4	7.64, dddd	7.57, dddd	7.63, tdd
	7.4	$^3J_{\text{H4H5}}$	7.5	7.1	7.7
	1.8	$^4J_{\text{H4H6}}$	1.9	1.9	1.8
	1.0	$^5J_{\text{PH4}}$	0.9	0.5	0.8
H5	7.23, m	H5	7.15, ddt	7.03, ddt	7.19, dddd
	4.9	$^3J_{\text{H5H6}}$	4.9	4.9	4.9
		$^6J_{\text{PH5}}$	1.4	1.1	1.2
	8.55, ddt	H6	8.43, ddt	8.41, ddd	8.54, ddt
		$^5J_{\text{PH6}}$	1.0		
ν_{H7A}	3.88	H7	3.61, d	3.87, d	3.87, d
ν_{H7B}	4.20	$^2J_{\text{PH7}}$	7.4	7.4	6.1
$^2J_{\text{H7AH7B}}$	13.3				
$^2J_{\text{PH7A}}$	1.2				
$^2J_{\text{PH7B}}$	0.8				

Betrachtung der Verschiebungen zeigt die äußerst gute Korrelation der Signale zwischen den jeweiligen Verbindungen. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Werte für die Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten im Fall der Sulfide tendenziell etwas größer als die der

Phosphane. Die ^1H -NMR-Spektren sind im Bereich der Signale der vier aromatischen Protonen fast identisch. Der größte Unterschied zeigt sich hier in der Lage der Signale der CH_2 -Gruppen und deren Aufspaltungsmuster.

Tabelle 61 ^{31}P - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der identifizierten Picolylphosphane (**7-5**, **7-2**) und deren -sulfide (**7-5a**, **7-2a**). Die NMR-Spektren der Phosphane wurden bei 0 °C in $\text{THF}-d_6$, die der Phosphansulfide in CDCl_3 bei Raumtemperatur gemessen. Die Kopplungskonstanten J sind in Hz, die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben. [a] ABX-Spinystem.

	7-5	7-5a	7-2	7-2a
δ_{P}	91.4	88.2	-12.6	50.5
$^2J_{\text{PH1}}$	11.5	14.3/0.8 ^[a]	1.8	13.8
$^2J_{\text{PH7}}$	7.4	1.2/0.8 ^[a]	7.4	6.1
δ_{C}				
C1	40.3	48.0	42.2	38.9
$^1J_{\text{PC}}$	31.6	54.6	36.3	49.2
C2	156.2	151.2	159.6	152.2
$^2J_{\text{PC}}$	6.6	8.2	5.9	8.2
C3	124.0	127.0	124.4	125.7
$^3J_{\text{PC}}$	3.4	7.2	4.2	5.1
C4	136.7	138.6	137.0	136.6
$^4J_{\text{PC}}$	< 0.5	2.9	< 0.5	2.5
C5	121.9	124.5	121.9	122.4
$^5J_{\text{PC}}$	2.1	3.8	1.9	3.1
C6	149.4	151.6	150.4	149.8
$^4J_{\text{PC}}$	<0.5	3.3	1.0	2.7
C7	45.0	46.4	34.6	38.6
$^1J_{\text{PC}}$	47.3	59.0	18.5	47.1

7.2.7 Molekül- und Kristallstruktur vom Pyridinium(picolyl)phospholanchlorid (**7-3**)

Zwar ist das Pyridinium(picolyl)phospholanchlorid **7-3** vollständig in THF unlöslich allerdings befindet sich noch nicht cyclisiertes Bis(picolyl)phosphan **7-2** in geringen Mengen in der Lösung. Dieses cyclisiert nach Einengen der Lösung oder bei minimalen Temperaturänderungen, wobei es durch den langsamen Prozess größere Kristalle bildet anstatt eines mikrokristallinen Pulvers, wie es auf dem regulären Reaktionsweg erhalten wird. Somit konnten Einkristalle, die für Röntgenbeugung geeignet waren, durch Stehenlassen des Überstandes der Reaktionslösung für einige Tage unter Inertgas-Atmosphäre erhalten werden.

2-Phosphaindolizine

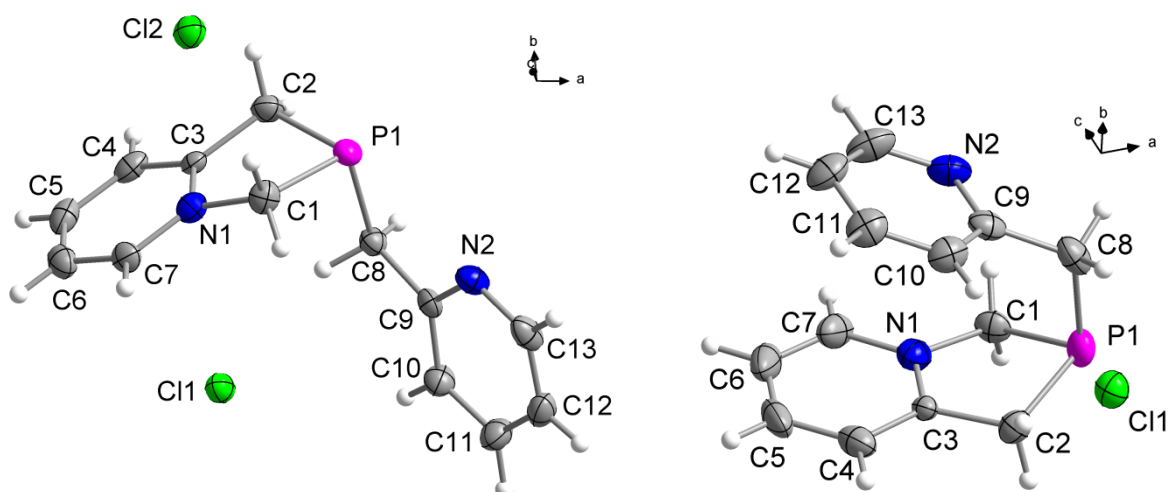


Abbildung 153 Asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen von **7-3**. Links: Konformer 1 mit zwei halbbesetzten Chloridionen, rechts: Konformer 2. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Auf diese Weise wurden zwei Molekül- und Kristallstrukturen von **7-3** erhalten, in denen die Moleküle sich nur in ihrer Konformation unterscheiden. Die beiden Ringe weisen in der in Abbildung 153 links gezeigten Struktur (Konformer 1) voneinander weg und zeigen im Falle der rechts gezeigten Konformation (Konformer 2) zueinander und zeigen intramolekulare π - π -Wechselwirkungen ($(d(C_9(2) \cdots C_9(3)) = 3.534(2) \text{ \AA}$, $C_9(2)$ besteht aus N1 - C7, $C_9(3)$ enthält N2).

Konformer 1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Konformer 2 hingegen kristallisiert in der ebenfalls monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit von Konformer 1 besteht aus einem Molekül des kationischen Pyridinium(picolyl)phospholanchlorids **7-3** und zwei jeweils halbbesetzten Chlorid-Ionen. Die asymmetrische Einheit des Konformers 2 besteht aus einer Formeleinheit von **7-3**. Eine Übersicht ausgewählter Bindungslängen und -winkel in den Molekülstrukturen der beiden Konformere ist in Tabelle 62 gegeben.

Tabelle 62 Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in den beiden Molekülstrukturen von **7-3**.

	Konformer 1	Konformer 2		Konformer 1	Konformer 2
P1–C1	1.857(1)	1.844(1)	C1–P1–C2	88.4(1)	89.4(1)
P1–C2	1.858(1)	1.843(1)	C1–P1–C8	100.2(1)	101.4(1)
P1–C8	1.845(1)	1.854(1)	C2–P1–C8	96.6(1)	102.2(1)
N1–C1	1.495(1)	1.481(1)	N1–C1–P1	106.6(2)	107.3(2)
C2–C3	1.490(1)	1.485(1)	P1–C2–C3	106.6(2)	107.9(2)
N1–C3	1.341(1)	1.347(1)	N1–C3–C2	114.6(2)	114.4(2)
			C1–N1–C3	114.9(1)	115.2(2)
			Σ Summe um P	285.2	293.0

Die P–C-Bindungslängen in den Molekülstrukturen der beiden Konformere zeigen große Ähnlichkeit, aber dennoch kleine Unterschiede. Innerhalb der jeweiligen Konformere sind die

Länge der Bindung zwischen P1–C1 und P1–C2 innerhalb der Fehlergrenze identisch. Die Länge der P1–C8 Bindung ist im Falle von Konformer 1 im Vergleich zu den anderen beiden P–C Bindungen etwas kürzer, im Falle von Konformer 2 etwas länger. Alle P–C Bindungslängen in den Molekülstrukturen von **7-3** (1.843(1) Å - 1.857(1) Å) bewegen sich im Bereich der Literaturwerte (1.87 Å^[1], 1.855 Å^[2]) für eine P–C Einfachbindung. Der C1–P1–C2 Winkel (ca. 89 °) ist in beiden Fällen deutlich kleiner als die anderen Winkel des Fünf-Ringes (N1–C1–P1, P1–C2–C3, N1–C3–C2, C1–N1–C3, 96.6(1) - 115.2(2) °), bedingt durch die geringe Hybridisierung der Orbitale des Phosphor-Atoms und damit deren hohen p-Orbital-Anteil. Die C–N Abstände liegen mit 1.495(1) Å bzw. 1.481(1) Å im Bereich des Literaturwertes (1.485 Å^[2]) für einen aromatischen, dreifachkoordinierten Stickstoff bzw. sind etwas länger als dieser.

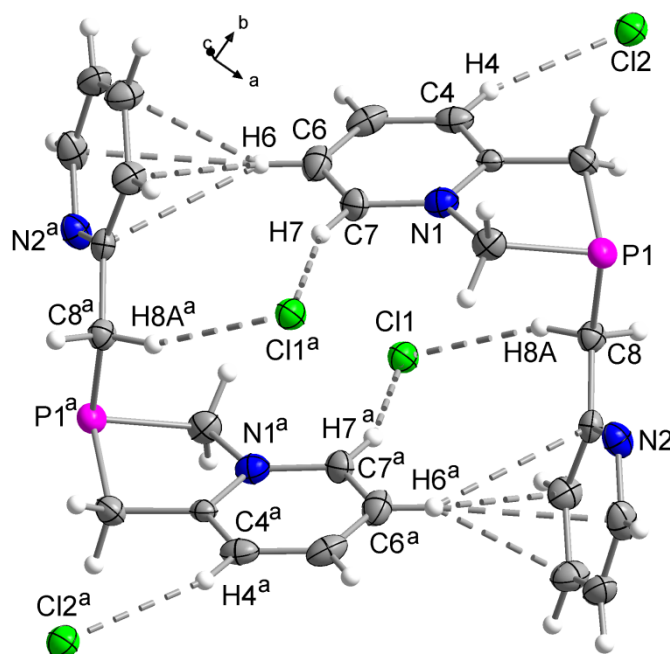


Abbildung 154 Nicht-klassische C–H...C(π) und C–H...Cl Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **7-3**-Konformer 1. Symmetrie-code: a (1 –x, –y, 1–z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

In der Kristallstruktur von Konformer 1 findet sich eine nicht-klassische C–H...C(π) Wasserstoffbrückenbindung ausgehend von der C6–H6 Bindung des anellierten 6-Ringes zum π -System des freien Picolyl-Restes eines benachbarten Moleküls (C6...C₉(3) = 3.532(1) Å). Die Moleküle bilden dadurch die in Abbildung 154 dargestellten Dimere im Kristall aus. Diese Dimere sind zusätzlich auch durch C–H...Cl1 Wasserstoffbrücken verbunden (Tabelle 63). Über Cl2 werden die Dimere dann mit benachbarten Dimeren verbunden und bilden so röhrenartige Ketten entlang der *c*-Achse. Die Cl1 Atome befinden sich in den Röhren. Über die Cl2 Atome werden die röhrenförmigen Ketten durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden und bilden so Schichten parallel zur *bc*-Ebene (Abbildung 155). Die C–H...C(π) Wasserstoffbrückenbindung in der Kristallstruktur von **7-3**-Konformer 1 ist tendenziell kürzer als die vergleichbaren Wasserstoffbrücken in den Kristallstrukturen von Pic₃P (**4-6**), Carbazolylbis(picolyl)phosphan (**4-11**) und Diphenyl(chinaldiny)phosphan (**4-22**) (Kapitel 4.2). Die

Länge der C–H...Cl Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **7-3-Konformer 1** befindet sich in der gleichen Größenordnung wie die vergleichbaren Wasserstoffbrücken in den Kristallstrukturen der Zink-Komplexe **6-5** - **6-8** (Kapitel 6.2.3)

Tabelle 63 Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **7-3-Konformer 1**.

C–H...C _g /Cl	C–H	H...C _g /Cl	C...C _g /Cl	C–H...C _g /Cl	γ
C6–H6...C _g (3) ^a	0.90(1)	2.720(1)	3.532(1)	151.0(1)	4.8
C4–H4...Cl2	0.95(1)	2.709(1)	3.617(1)	160.1(2)	
C7–H7...Cl1 ^a	0.94(1)	2.638(1)	3.514(1)	155.4(2)	
C8–H8A...Cl1	0.95(1)	2.681(1)	3.591(2)	160.2(2)	

Symmetrie-code: a (1–x, –y, 1–z). C_g ist der Mittelpunkt (Center of gravity) des aromatischen Rings, d(H...C_g) < 3.0 Å, γ < 30.0 °. C_g(3) ist der Picoyl-Rest mit N2. γ ist der Winkel zwischen dem C_g–H Vektor und der Ringnormalen.

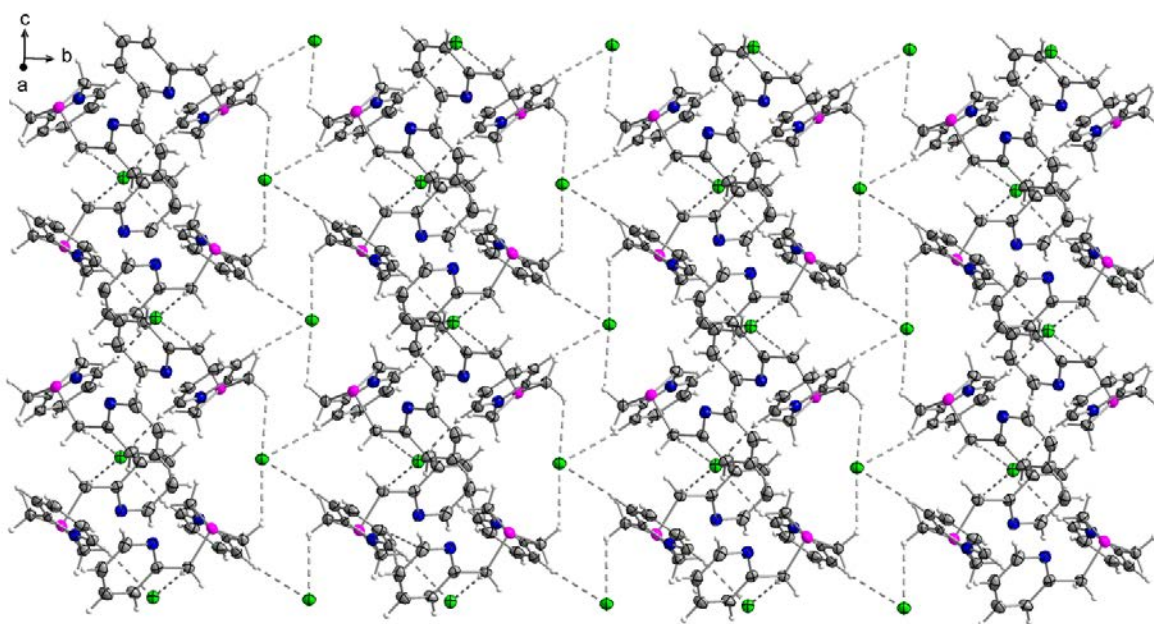


Abbildung 155 Schichten parallel zur *bc*-Ebene in der Kristallstruktur von **7-3-Konformer 1**. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

In der Kristallstruktur von **7-3-Konformer 2** sind die Moleküle durch C4–H4...N2 (C4...N2 = 3.356(1) Å) Wasserstoffbrückenbindungen zu Ketten entlang der *b*-Achse verbunden (Abbildung 156, Tabelle 64). Die Ketten sind untereinander durch C–H...Cl1 Wasserstoffbrückenbindungen zu Schichten parallel zur *ab*-Ebene verknüpft, wobei ein Cl1-Atom immer Wasserstoffbrücken zu drei C–H Atomen von drei verschiedenen Molekülen ausbildet. Die H-Brücken können nur zwischen C–H Atomen des annelierten Bicyclus und den entsprechenden H-Brücken-Akzeptoren beobachtet werden. Die C–H...N Wasserstoffbrücken sind kürzer als die vergleichbaren Wasserstoffbrücken aus der Kristallstruktur von **4-19** (d(C...N) = 3.501(1) Å). Die C–H...Cl1 Wasserstoffbrückenbindungen sind in der Kristallstruktur von

7-3-Konformer 2 bis auf die kürzeste ($d(\text{C7}\cdots\text{Cl1}) = 3.492(1) \text{ \AA}$), länger als in der von **7-3-Konformer 1**.

Tabelle 64 Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **7-3-Konformer 2**.

C–H \cdots Cl/N	C–H	H \cdots Cl/N	C \cdots Cl/N	C–H \cdots Cl/N
C2–H2B \cdots Cl1	0.91(1)	2.823(1)	3.681(2)	156.9(2)
C4–H4 \cdots N2 ^b	0.95(1)	2.463(1)	3.356(1)	156.3(2)
C5–H5 \cdots Cl1 ^a	0.92(1)	2.731(1)	3.600(1)	158.3(2)
C7–H7 \cdots Cl1 ^c	0.89(1)	2.646(1)	3.492(1)	158.9(2)

Symmetriecodes: a ($-1+x, y, z$), b ($0.5-x, -0.5+y, 1.5-z$), c ($0.5-x, 0.5+y, 1.5-z$).

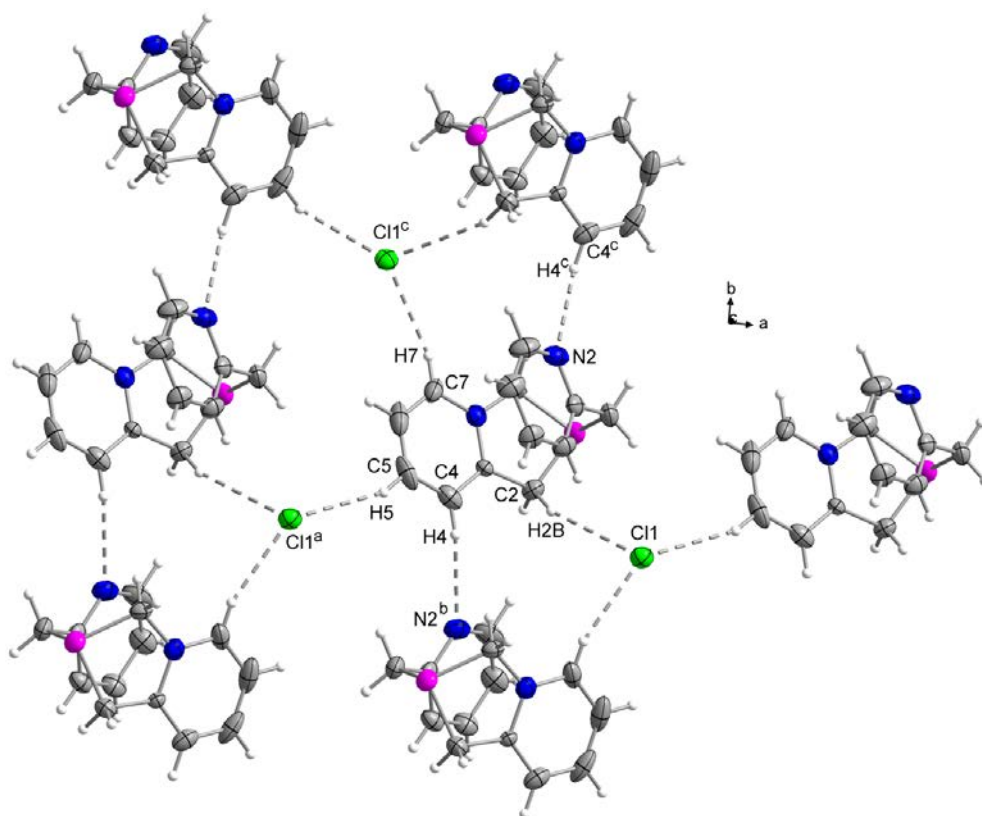


Abbildung 156 Schichten parallel zur ab -Ebene in der Kristallstruktur von **7-18-Konformer 2**. Symmetriecodes: a ($-1+x, y, z$), b ($0.5-x, -0.5+y, 1.5-z$), c ($0.5-x, 0.5+y, 1.5-z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Schichten sind untereinander durch π -stacking-Wechselwirkungen ($d(\text{C}_9(3)\cdots\text{C}_9(3)) = 4.158(2) \text{ \AA}$, $\text{C}_9(3)$ enthält N2) entlang der c -Achse verbunden (Abbildung 157, Abbildung 158).

2-Phosphaindolizine

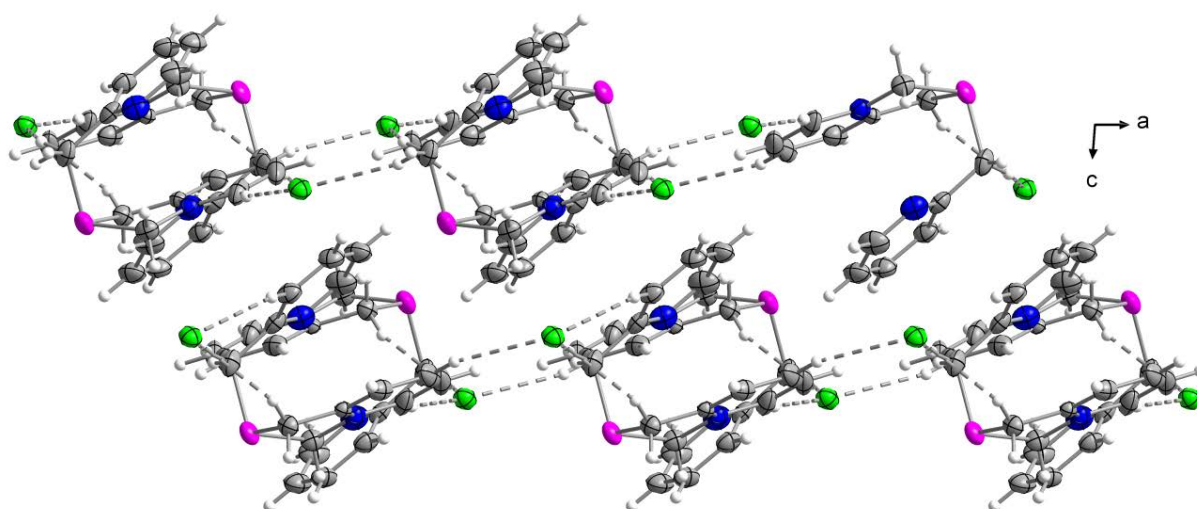


Abbildung 157 Schichten parallel zur *ab*-Ebene und intermolekulare π - π -Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **7-18**-Konformer 2. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

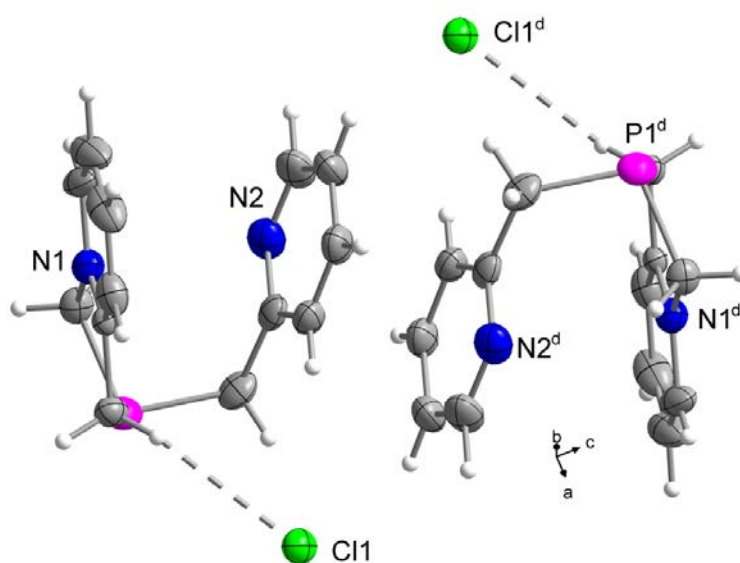


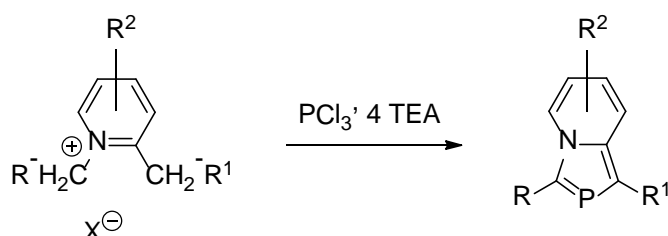
Abbildung 158 Wechselwirkung durch π -stacking in der Kristallstruktur von **7-3**-Konformer 2, $d(C_g(3) \cdots C_g(3)^d) = 4.158(2) \text{ \AA}$, $C_g(3)$ enthält N2. Symmetriecode: d (1-x, 2-y, 2-z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

7.3 Heterophosphole

7.3.1 Über 2-Phosphaindolizine

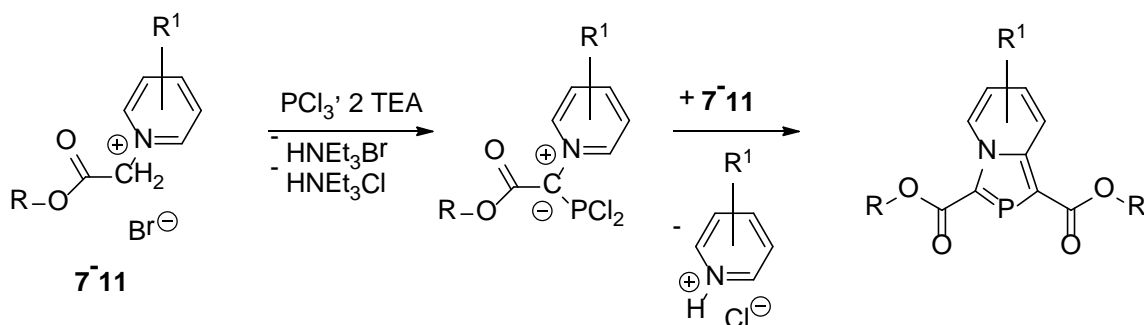
Die ersten publizierten Ergebnisse zur Synthese von 2-Phosphaindolizinen stammen aus der Forschungsgruppe von Schmidpeter.^[3] In den folgenden Jahren wurden hier verschiedene Derivate hergestellt, wobei auch die Gruppe um Bansal viele Ergebnisse lieferte.^[4]

Zur Synthese wurden bisher verschiedene Methoden veröffentlicht, darunter die in Schema 48 gezeigte [4+1]-Cyclokondensation. Hier wird ein Dialkylpyridinium Salz, meist ein Bromid, mit PCl_3 in der Gegenwart von Triethylamin umgesetzt. Das Problem dieser Methode ist, dass für R stark elektronenziehende Substituenten wie z.B. Ketone, Ester oder Nitrile nötig sind. Die Synthese eines unsubstituierten Grundkörpers ist so aufgrund der Methode an sich nicht möglich.^[4]



Schema 48 [4+1]-Cyclokondensation zur Synthese von substituierten 2-Phosphaindolizinen. R = CPh, COCMe₃, CO₂Me, CO₂Et, CN, *p*-C₆H₄NO₂, Ph; R¹ = H, Me, Ph, *p*-C₆H₄Cl. R² = H, Me, Et, Bu.^[4]

Eine andere Methode ist die 1,5-Elektrocyclisierung (Schema 49).^[4] Diese ermöglicht die Synthese von 2-Phosphaindolizinen, die sowohl als R als auch als R¹ eine stark elektronenziehende Funktionalität aufweisen. *N*-(Alkoxycarbonyl)methylpyridiniumbromide **7-11** reagieren in Gegenwart von Triethylamin und PCl_3 zunächst zu einem Ylid, welches mit einem zweiten Eduktmolekül **7-11** ein symmetrisch substituiertes 2-Phosphaindolizin ergibt. Auch diese Methode ist völlig ungeeignet zur Synthese der Grundkörper.



Schema 49 1,5-Elektrocyclisierung zur Darstellung symmetrisch substituierter 2-Phosphaindolizine. R = Me, Et; R¹ = H, Me, Et, Bu.^[4]

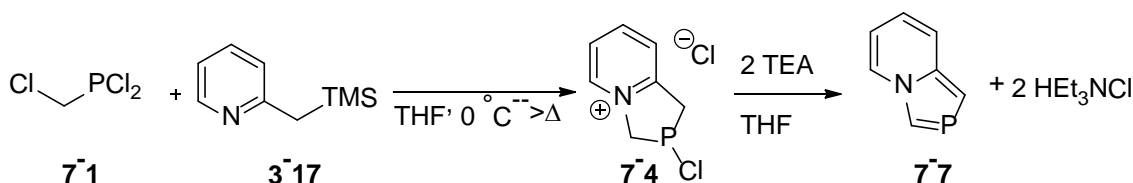
Aufgrund dieser beiden verschiedenen Ansätze zur Synthese von 2-Phosphaindolizinen lässt sich leicht auf deren eingeschränkte Vielfalt schließen. Substituenten sind nur an wenigen Positionen möglich und auch deren Art ist eng verknüpft mit dem Mechanismus der Herstellung.

Nun ist grundsätzlich festzuhalten, dass bisher kaum Phosphole oder Heterophosphole in Ihren Grundkörpern synthetisiert wurden, wohingegen viele substituierte Derivate dargestellt werden konnten.^[4]

Hier wird nun ein neues, chirales substituiertes 2-Phosphaindolizin-Derivat **7-12** vorgestellt, das auf konventionelle Art synthetisiert wurde. Auch gelang hier zum ersten Mal die Synthese zweier unsubstituierter Grundkörper, der von 2-Phosphaindolizin (**7-7**) und der von 2-Azaphospholochinolin (**7-13**), welches auch strukturell charakterisiert werden konnte.

7.3.2 Darstellung von 2-Phosphaindolizin (**7-7**) ausgehend von Picolylchlorphospholan (**7-4**)

Aufgrund der Beobachtung, die bei der Umsetzung von PicTMS (**3-17**) mit zwei Äquivalenten Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) in DCM gemacht wurde (Abschnitt 7.2.4), nämlich die mögliche Bildung des Heterophosphols 2-Phosphaindolizin (**7-7**), wurde versucht, **7-7** gezielt zu synthetisieren. Wird **7-4** wie in Abschnitt 7.2.1 beschrieben dargestellt, kommt es bei einer 1:1 Stöchiometrie zur Bildung eines farblosen, vollständig unlöslichen Niederschlags von **7-4**. Werden zu dieser Suspension zwei Äquivalente Triethylamin gegeben löst sich der Feststoff partiell und die Lösung färbt sich zunächst gelb und schließlich tieforange, wobei Triethylammoniumchlorid ausfällt. Ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aus der Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung des Heteroaromaten **7-7** an (Schema 50).



Schema 50 Synthese von **7-7** ausgehend von **7-4**.

Die Aufarbeitung und Isolierung von **7-7** gestaltet sich als außerordentlich schwierig. Obwohl es bei der Reaktion mit Triethylamin als Base laut NMR-Daten zur quantitativen Bildung von **7-7** kommt, war es dennoch bisher nicht möglich größere Mengen des Aromaten **7-7** sauber zu isolieren.

2-Phosphaindolizine

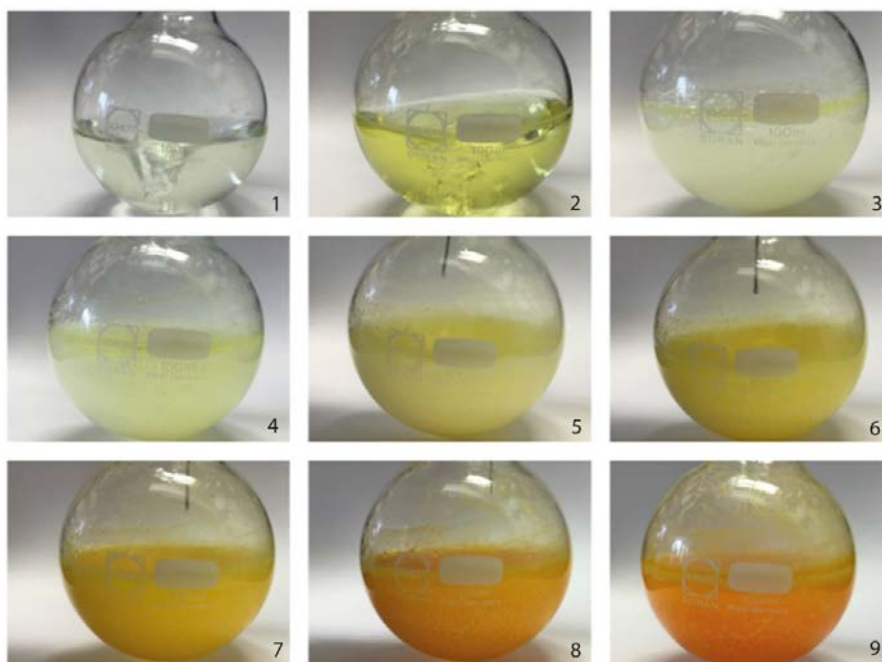


Abbildung 159 Farbänderung der Reaktion von **7-1** mit PicTMS (**3-17**) (Bilder 1-4) und anschließende Zugabe von Triethylamin (Bilder 5-9).

Wird die Reaktion in THF durchgeführt fällt zwar eine große Menge an Triethylammoniumchlorid im Laufe der Reaktion aus, allerdings bleibt immer noch eine relativ große Menge davon in Lösung. Abfiltrieren des Niederschlages und Entfernen des Lösemittels der so erhaltenen orangen Lösung ergibt eine Mischung aus 1.6 : 1 (2-Phosphaindolizin (**7-7**) : Triethylammoniumchlorid) bezogen auf ^1H -NMR-Spektren wie in Abbildung 160 gezeigt.

Die Löslichkeit von **7-7** in unpolaren organischen Lösemitteln wie Pentan oder Ether ist sehr gering und so scheitert eine Extraktion mit diesen Lösemitteln. Polarere Lösemittel wie DCM oder Chloroform hingegen lösen zwar den Aromaten gut, Triethylammoniumchlorid allerdings ebenfalls, weshalb die Aufarbeitung so auch nicht funktioniert. Säulenchromatographische Aufreinigung mit getrocknetem Silicagel und DCM oder THF als Laufmittel führt ebenfalls zu keinem Ergebnis, da die Adsorption von **7-7** am Silica entweder zu groß ist, oder eine Reaktion mit dem Füllmaterial erfolgt.

Da **7-7** bisher nur als Gemisch mit Triethylammoniumchlorid zur Verfügung steht, müssen zur Reindarstellung weitere Verfahren herangezogen werden, was bisher nicht durchgeführt werden konnte. Eine Möglichkeit wäre hier präparative HPLC, die aufgrund alternativer Säulenmaterialien womöglich eine Trennung erlaubt. Auch die Sublimation von Triethylammoniumchlorid im Hoch-Vakuum könnte ein Ansatz sein.

Die vermutlich praktikabelste Methode wäre wohl dennoch der Ersatz der Base durch eine, deren Hydrochlorid in THF vollständig unlöslich ist. Mögliche geeignete Substanzen wären hier aromatische Amine oder evtl. auch große, sterisch anspruchsvolle Basen wie DBU. Hier stellt sich allerdings als zusätzliches Problem die Frage nach der Basenstärke, die zur erfolgreichen Reaktion nötig ist.

2-Phosphaindolizine

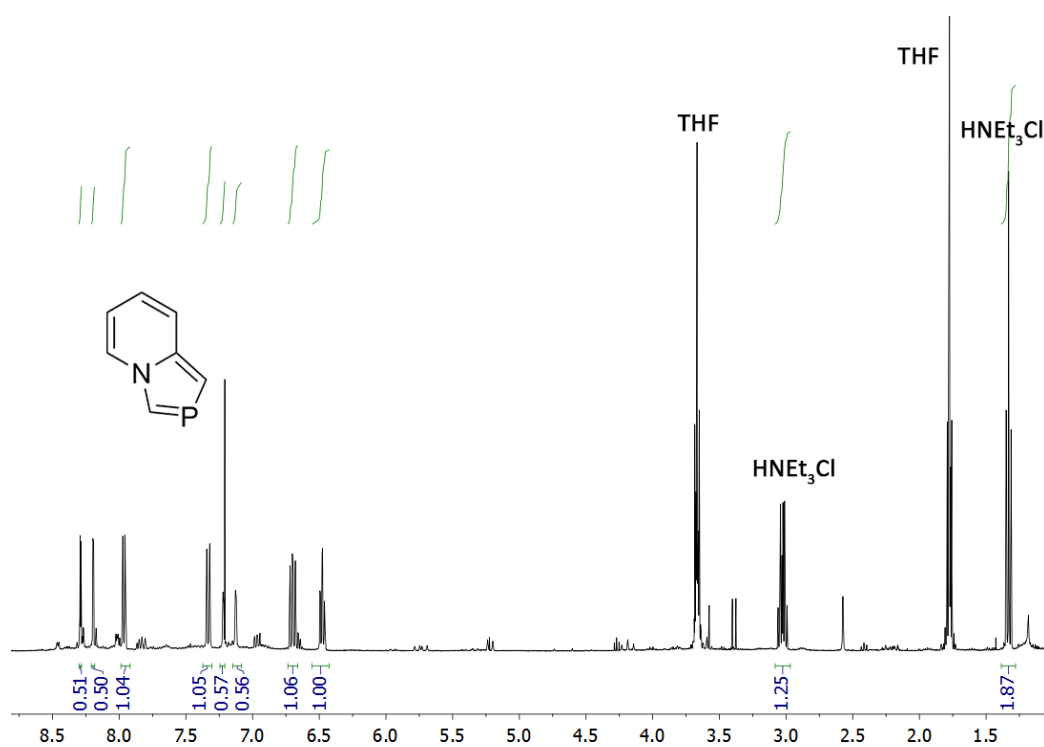
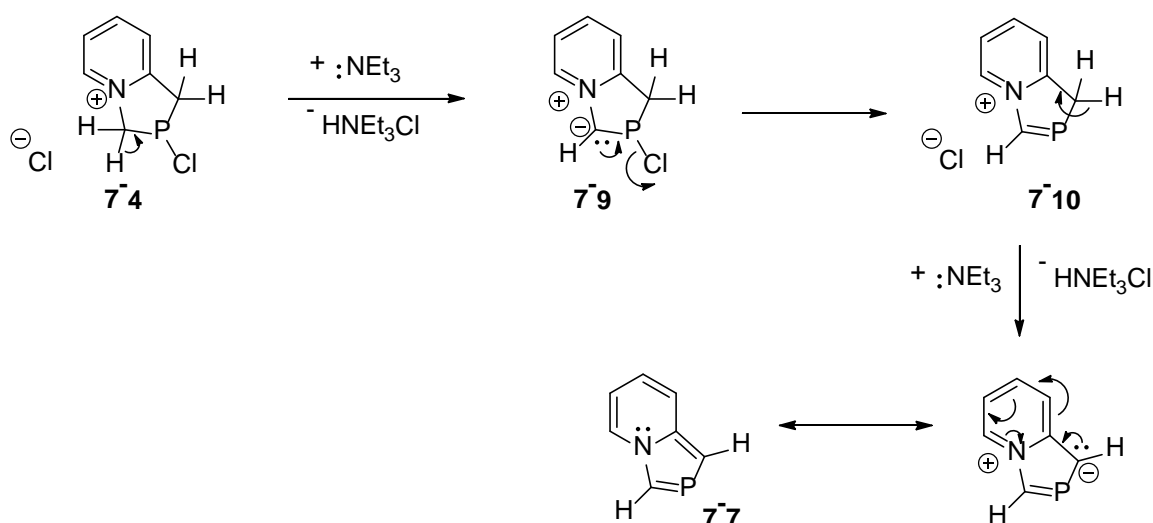


Abbildung 160 ^1H -NMR-Spektrum der Mischung aus **7-7** und Triethylammoniumchlorid, gemessen in CDCl_3 . Zudem sind noch deutlich zwei durch Reste von THF bedingte Lösemittelsignale zu sehen.

7.3.2.1 Mechanismus der Bildung des 2-Phosphaindolizin-Grundkörpers 7-7

Durch Reaktion von **7-4** mit einer Base wie z.B. Triethylamin kommt es zu einer Eliminierungsreaktion. Schema 51 zeigt hier einen möglichen Mechanismus. Im ersten, nach dem E1_{cB} Mechanismus verlaufenden Schritt, kommt es hier zur Deprotonierung von **7-4** unter Bildung des Zwitterions **7-9** und Triethylammoniumchlorid. In einem Folgeschritt wird durch Eliminierung von Chlorid eine erste Doppelbindung aufgebaut, wobei eine kationische Zwischenstufe **7-10** entsteht. Diese reagiert durch eine zweite Deprotonierung schließlich zur Neutralverbindung, die durch cyclischen Elektronentransfer den Heteroaromaten **7-7** bildet.^[5]



Schema 51 Möglicher Mechanismus zur Bildung von **7-7**.

7.3.2.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung des 2-Phosphaindolizin-Grundkörpers 7-7

Abbildung 161 zeigt die Nummerierung der Atome für die Zuordnung der in Tabelle 65 zusammengefassten NMR-Daten von **7-7**.

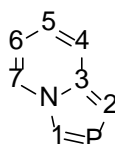


Abbildung 161 Nummerierung der Atome für die Zuordnung der NMR-Signale von **7-7**.

Tabelle 65 ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Daten von **7-7**. Die Kopplungskonstanten J sind in Hz und die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben.

δ_{P}	120.6	δ_{H}	
$^2J_{\text{PH1}}$	37.9	H1	8.30, ddd
$^2J_{\text{PH2}}$	37.5	$^4J_{\text{H1H2}}$	2.3
δ_{C}		$^4J_{\text{H1H7}}$	1.0
C1	140.6	H2	7.23, dddd
$^1J_{\text{PC}}$	51.5	$^4J_{\text{H2H4}}$	1.2
C2	118.5	$^5J_{\text{H2H5}}$	0.4
$^1J_{\text{PC}}$	45.6	H4	7.39, dddd
C3	142.1	$^3J_{\text{H4H5}}$	9.1
$^2J_{\text{PC}}$	8.9	$^4J_{\text{H4H6}}$	1.6
C4	120.1	$^5J_{\text{H4H7}}$	0.5
$^3J_{\text{PC}}$	5.4	H5	6.76, dddd
C5	119.4	$^3J_{\text{H5H6}}$	6.5
$^4J_{\text{PC}}$	1.7	$^4J_{\text{H5H7}}$	1.0
C6	111.9	H6	6.54, dddd
$^4J_{\text{PC}}$	2.5	$^3J_{\text{H6H7}}$	7.0
C7	127.5	$^5J_{\text{PH6}}$	0.7
$^3J_{\text{PC}}$	< 0.5	H7	8.02, dqd
		$^4J_{\text{PH7}}$	1.0

Da von **7-7** keine Einkristalle für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung erhalten werden konnten, wird an dieser Stelle etwas ausführlicher auf die Identifizierung von **7-7** durch NMR-Daten eingegangen. Aufgrund der bisher nicht möglichen Isolierung von **7-7** als reine Substanz konnte nur Analytik der Mischung durchgeführt werden. Im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum wird bei 120.6 ppm ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von 37.7 Hz beobachtet (Abbildung 162).

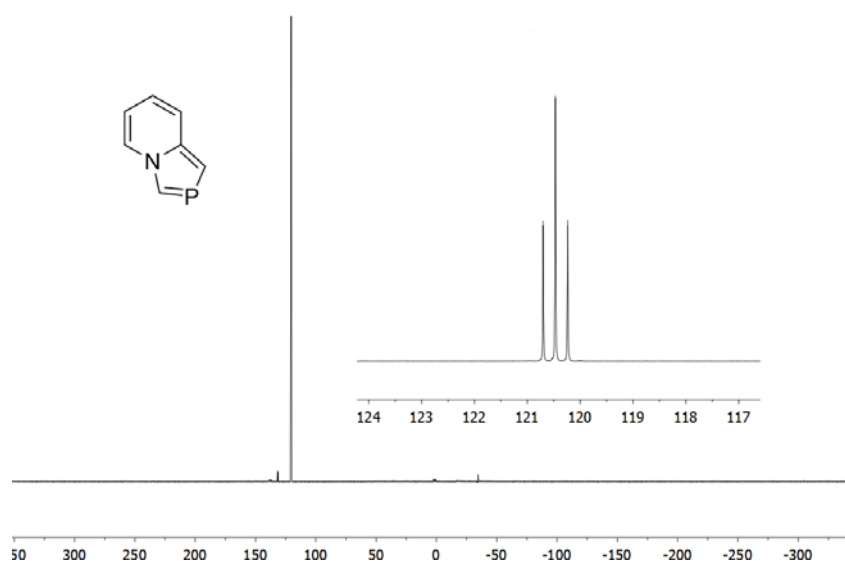


Abbildung 162 ^{31}P -NMR-Spektrum von **7-7**, gemessen in CDCl_3 .

Das ^1H -NMR-Spektrum von **7-7** ist in Abbildung 163 dargestellt. Das durch die Synthese mit Triethylamin erhaltene Produkt ist im Bereich der aromatischen Protonen nur sehr leicht verunreinigt. Es sind daher deutlich die Signale der sechs Protonen zu erkennen.

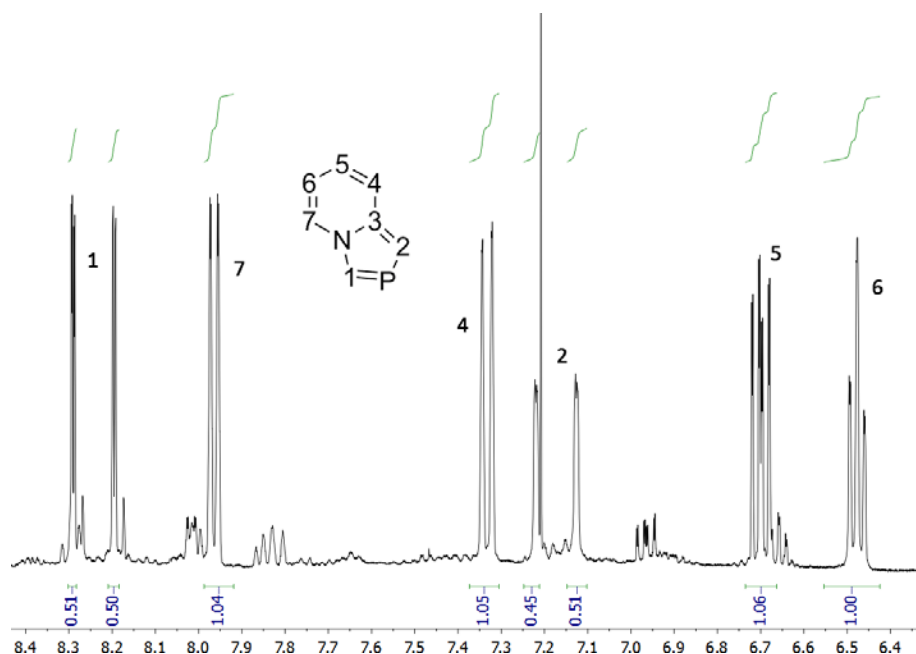


Abbildung 163 ^1H -NMR-Spektrum von **7-7**, gemessen in CDCl_3 .

Charakteristisch für die zweifach koordinierte Phosphorverbindung sind hier die Signale der dem Phosphor benachbarten aromatischen Protonen, die im Spektrum bei 8.30 ppm und 7.23 ppm liegen. Eine Vergrößerung dieser beiden Signale zeigt Abbildung 164. In beiden Fällen ist die große $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung sichtbar, die die Signale zunächst mit einer Kopplungskonstante von 37.9 bzw. 37.5 Hz in ein großes Dublett aufspaltet. Durch Kopplung der beiden Protonen untereinander über eine $^4J_{\text{HH}}$ Kopplung mit einer Größe von 2.3 Hz findet eine weitere Aufspaltung statt. Kopplung mit den anderen Protonen des aromatischen Ringes führt zu einer noch weiteren Feinaufspaltung der Signale.

Das zugehörige $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung 165 gezeigt. Auch hier sind deutlich die Signale der beiden dem Phosphor benachbarten Kohlenstoffatome durch ihre große Kopplungskonstante zu erkennen. Das Signal des zwischen Phosphor und Stickstoff liegenden Kohlenstoffatoms liegt im Spektrum deutlich tieffeldverschoben bei 140.6 ppm und wird durch eine Kopplungskonstante zum Phosphor von 51.5 Hz in ein Dublett aufgespalten. Das Signal des anderen neben dem Phosphor liegenden Kohlenstoffatoms erscheint im Spektrum bei 118.5 ppm und weist eine Kopplungskonstante von 45.6 Hz auf.

Als große Schwierigkeit stellte sich aufgrund der äußerst niedrigen Signalintensität die Zuordnung des Signals des quartären Kohlenstoffatoms heraus. Dieses (C3) ist in Abbildung 165 in der linken Vergrößerung als sehr kleines Dublett zu erkennen. Erst mit einer relativ hohen Probenkonzentration und einer langen Messdauer von 4048 Pulsen konnte dieses Signal deutlich erkannt werden. Im Aromatenbereich finden sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wie auch schon im Protonenspektrum leichte Verunreinigungen.

2-Phosphaindolizine

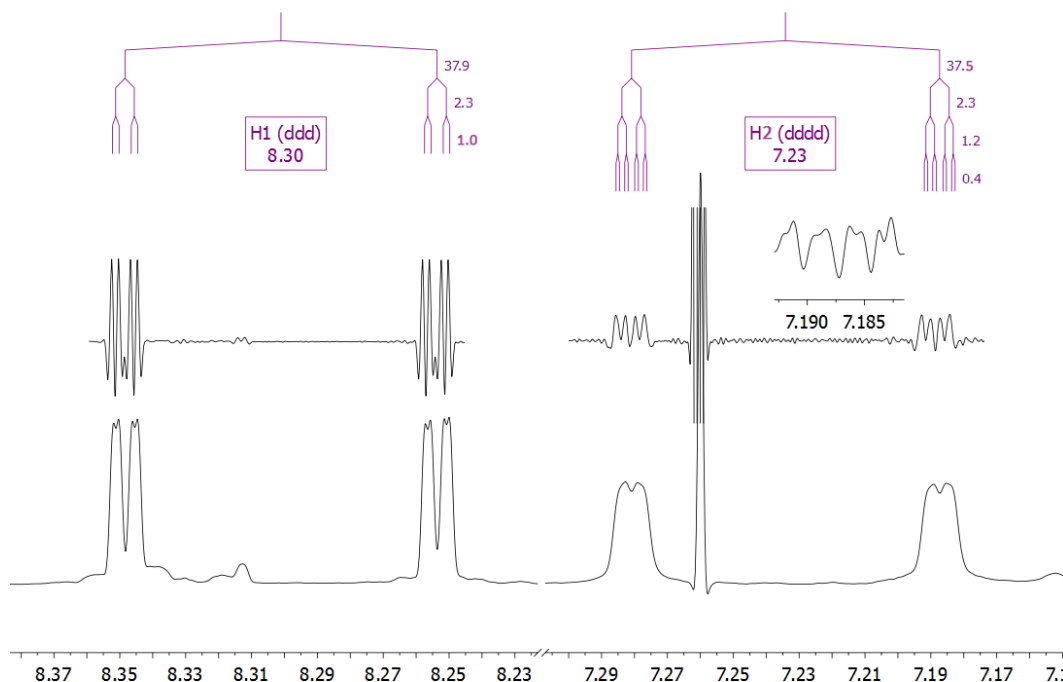


Abbildung 164 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **7-7**, gemessen in CDCl_3 . Gezeigt sind nur die Signale der zum Phosphor benachbarten Protonen H1 und H2. Über den jeweiligen Signalen ist der prozessierte Ausschnitt aus dem Spektrum gezeigt (Exponential: -1.7 , Gaussian 0.7). Das Signal ganz rechts wurde im kleinen Ausschnitt darüber zudem noch deutlicher prozessiert, um die Feinaufspaltung der Peaks ersichtlich zu machen (Exponential: -2.7 , Gaussian 0.8).

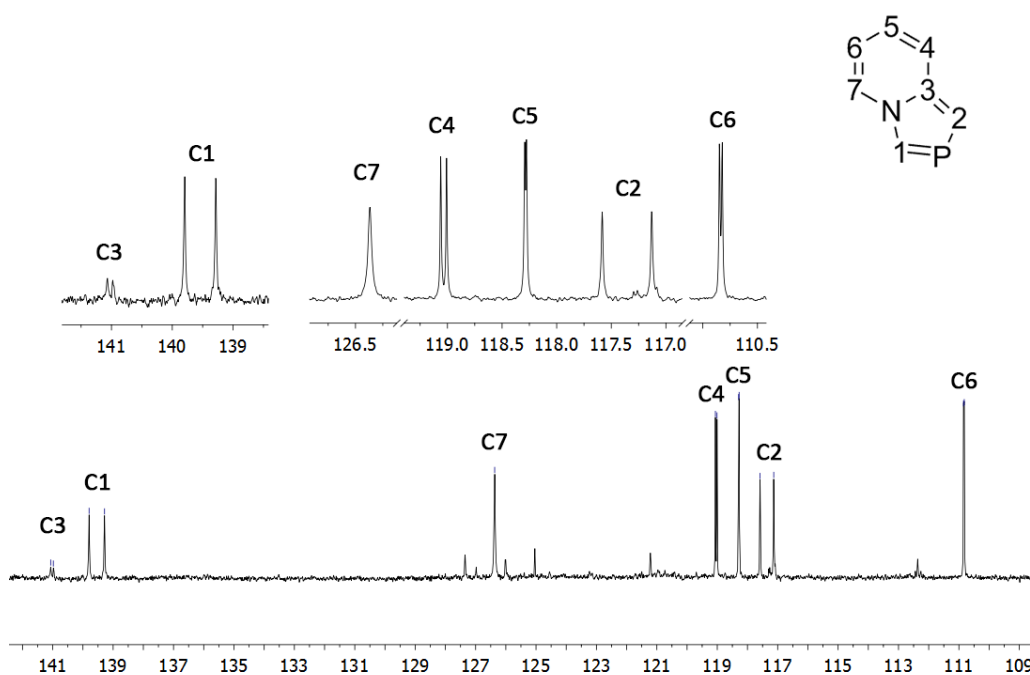
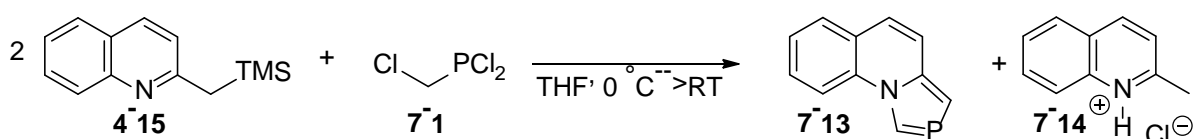


Abbildung 165 Aromatenbereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **7-7**, gemessen in CDCl_3 . Links oben sind die Vergrößerungen einiger Signale gezeigt, die deutlich durch Kopplung zum Phosphor in ein Dublett aufgespalten sind.

7.3.2.3 Umsetzung von Chlormethyldichlorphosphan (7-1) mit ChinaldinyITMS (4-15)

Ausgehend von den im vorherigen Abschnitt diskutierten Ergebnissen stellt sich die Frage, ob die Synthese solcher Pyridiniumphospholane bzw. die Heterophospholsynthese auch mit anderen Picolin-Derivaten funktioniert. Deshalb wurden bei denselben Reaktionsbedingungen wie bei der Umsetzung mit PicTMS (**3-17**), zwei Äquivalente ChinaldinyITMS (**4-15**) mit einem Äquivalent Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) umgesetzt und über Nacht gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel (Schema 52). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnte nur ein einziges Produkt mit einer Verschiebung von 115.7 ppm beobachtet werden.



Schema 52 Umsetzung von Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) mit ChinaldinyITMS (**4-15**).

Genauere Betrachtung des im protonengekoppelten Phosphorspektrum beobachteten Signals zeigt ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von 36.9 Hz. Die Analyse des Feststoffes zeigt entgegen der Erwartungen keine dem Pyridinium(picolyl)phospholanchlorid (**7-3**) ähnliche Komponente. Phosphor ist laut NMR-Spektroskopie, überhaupt nicht enthalten. Bei dem Niederschlag handelt es sich, ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zufolge, um in THF unlösliches Chinaldin-Hydrochlorid (**7-14**). Die in der Lösung befindliche Komponente hingegen konnte isoliert und als der Phosphor-Heterocyclus Azaphospholochinolin (**7-13**) identifiziert werden (Schema 52).

Die Bildung von Azaphospholochinolin (**7-13**) als einziges Produkt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird auch bei der Umsetzung von **7-1** mit zwei Äquivalenten ChinaldinyITMS (**4-15**) in DCM beobachtet. Ein großer Vorteil der Reaktion in THF gegenüber der Reaktion in DCM ist, dass dort Chinaldin-Hydrochlorid (**7-14**) ausfällt und so das Gleichgewicht weiter auf die Produktseite verschoben wird. Dies spricht grundsätzlich für die Durchführung der Reaktion in THF. Zur Aufarbeitung wird die Lösung vom ausgefallenen Chinaldin-Hydrochlorid (**7-14**) abgetrennt. Nach Entfernen des Lösemittels verbleibt ein Rückstand, der nach Extraktion mit Pentan Azaphospholochinolin (**7-13**) als farblosen Feststoff (56 %) ergibt. **7-13** ist gut löslich in unpolaren und polaren organischen Lösemitteln wie Pentan, Diethylether, Chloroform, DCM oder Acetonitril.

7.3.2.4 Untersuchung des Reaktionsverlaufs

Um den unerwarteten Reaktionsverlauf der Umsetzung von ChinaldinyITMS (**4-15**) mit Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) (Schema 52) näher zu untersuchen, wurde wie auch schon bei der Reaktion von PicTMS (**3-17**) mit Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) auf Tieftemperatur-NMR-Experimente zurückgegriffen.

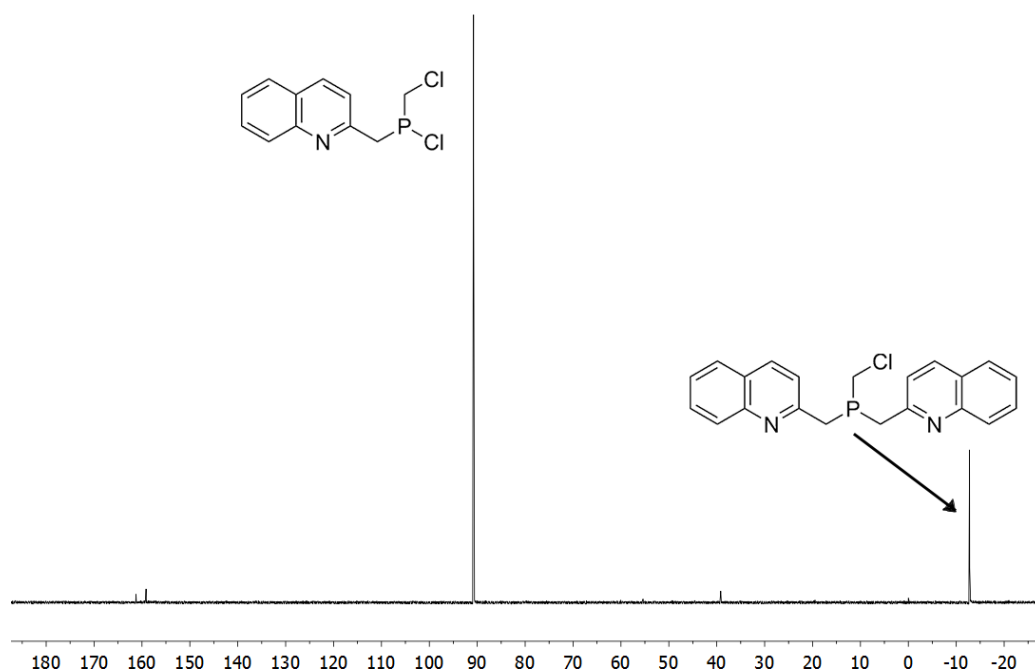


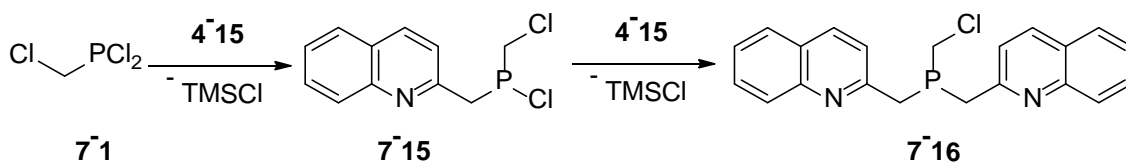
Abbildung 166 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7-15**, gemessen bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in THF.

Eine Mischung aus **7-1** und **4-15** in THF wurde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in das auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühlte Spektrometer überführt und zunächst vorsichtig in Schritten von $10\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, um den Start der Reaktion beobachten zu können. Dabei zeigte sich, dass bei einer Temperatur von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ die Reaktion schon in merklicher Geschwindigkeit abläuft. Bei Erwärmen auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ist die Reaktion in wenigen Minuten abgeschlossen und führt zu einem Produkt, dessen Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -12.8 ppm beobachtet werden kann. Um diese deutlich schnellere Reaktion beobachten zu können, wurde im Folgenden eine Reaktionstemperatur von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gewählt und pro Spektrum 64 Pulse aufgenommen, um die schnellen Änderungen erfassen zu können.

Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt sich nach kurzer Zeit die Bildung eines ersten Intermediates **7-15** (Schema 53), dessen Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 91.3 ppm erscheint (Abbildung 166).

Aufgrund der sehr kurzen Reaktionszeit konnten keine $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - bzw. ^1H -NMR-Spektren aufgenommen werden, da zum Zeitpunkt des Messbeginns die Weiterreaktion bereits zu weit fortgeschritten war. In einem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, das kurz nach Reaktionsbeginn aufgenommen wurde, konnten allerdings bereits einige wenige Signale von **7-15** erkannt werden. Es zeigt sich deutlich das Vorhandensein zweier CH_2 -Gruppen mit einer chemischen Verschiebung von 40.0 ppm und 45.5 ppm mit den zugehörigen Kopplungskonstanten von 29.6 Hz bzw. 49.3 Hz . Vergleich der in Tabelle 60 und Tabelle 61 aufgelisteten Werte für das vollständig NMR-spektroskopisch charakterisierte Picolylchlorphosphan **7-5** ermöglicht so die Identifizierung des Intermediates **7-15** als Chlormethyl(chinaldiny)chlorphosphan (Schema 53).

2-Phosphaindolizine



Schema 53 Bildung des Chlormethyl(chinaldinyl)chlorphosphans **7-15** und des Bis(chinaldinyl)phosphans **7-16** ausgehend von **7-1**.

Im weiteren Fortschritt der Reaktion kommt es zur Abnahme der Intensität des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals bei 91.3 ppm und zur Bildung eines weiteren Intermediats **7-16** (Schema 53) bei -12.8 ppm. Im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum spaltet dieses Signal mit einer Kopplungskonstante von 7.6 Hz in ein breites Triplet auf (Abbildung 167).

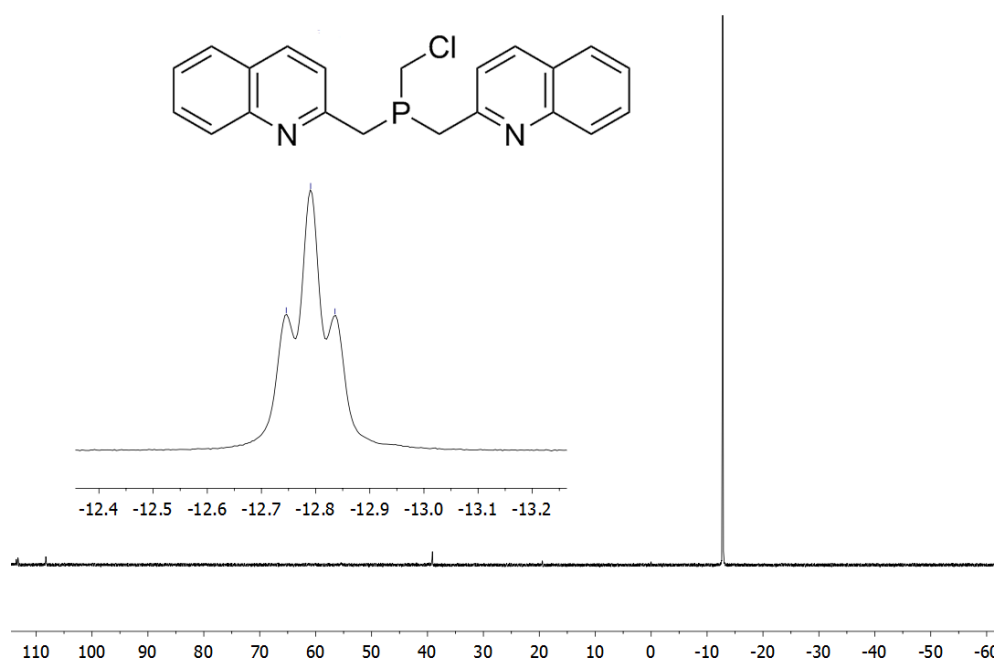


Abbildung 167 Protonengekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum von **7-16**, gemessen bei -20 °C in THF. Im Ausschnitt ist eine Vergrößerung des Signals zu sehen.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind deutlich die Signale eines einzelnen Chinaldinyl-Restes und die Signale von zwei unterschiedlichen CH_2 -Gruppen zu erkennen (Abbildung 168). Die CH_2 -Gruppe des Chlormethylrestes ist als Dublett durch eine Kopplung zum Phosphor mit einer Kopplungskonstante von 7.6 Hz zu erkennen. Die anderen beiden CH_2 -Gruppen der Chinaldinyl-Reste zeigen hingegen den – teilweise durch das THF-Lösemittelsignal überdeckten – AB-Teil eines ABX-Spektrums. Unter Betrachtung der hier diskutierten Ergebnisse ist anzunehmen, dass sich hier eine ähnliche Situation wie schon in Abschnitt 7.2.4 im Falle des Chlormethylbis(picoly)phosphans (**7-3**) ergibt. Das im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtete Triplet (Abbildung 167) begründet sich folglich analog. Auf das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum soll hier nicht näher eingegangen werden, da dieses das erwartete

Ergebnis liefert. Es bestätigt die Bildung des Chlormethylbis(chinaldinyl)phosphans (**7-16**) (Schema 53).

Die Reaktion von Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) mit ChinaldinylTMS (**4-15**) verläuft also zunächst auf derselben Route wie die Reaktion von PicTMS (**3-17**) mit **7-1**, über die Bildung des Chlorphosphans **7-15** und schließlich des Phosphans **7-16**. Wird die Reaktion allerdings nicht wie im NMR-Spektrometer bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, sondern bei einer Temperatur von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, so bildet sich das Chinaldinylchlorphosphan **7-15** schon in Minutenschnelle.

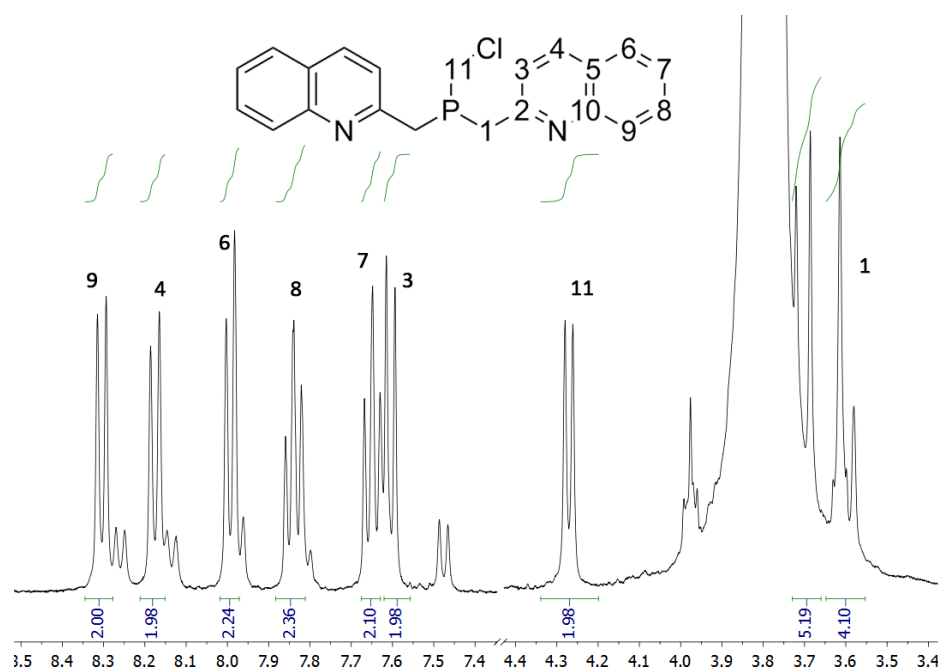


Abbildung 168 Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **7-16** bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen in THF.

Dieses cyclisiert vermutlich anschließend, analog zur Reaktion des Picolyl-Derivates, unter Bildung des entsprechenden Chinaldinylchlorphospholans (**7-17**), welches allerdings bisher nicht isoliert werden konnte. Bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist also die intramolekulare Reaktion gegenüber der intermolekularen Reaktion eindeutig bevorzugt. Im folgenden Reaktionsschritt reagiert das andere – immer noch in der Reaktionslösung vorhandene – Äquivalent ChinaldinylTMS (**4-15**) nun als Base und eliminiert zwei Äquivalente HCl, wobei es zur Bildung des Heteroaromaten Azaphospholochinolin (**7-13**) und Chinaldin-Hydrochlorid (**7-14**) kommt (Schema 52).

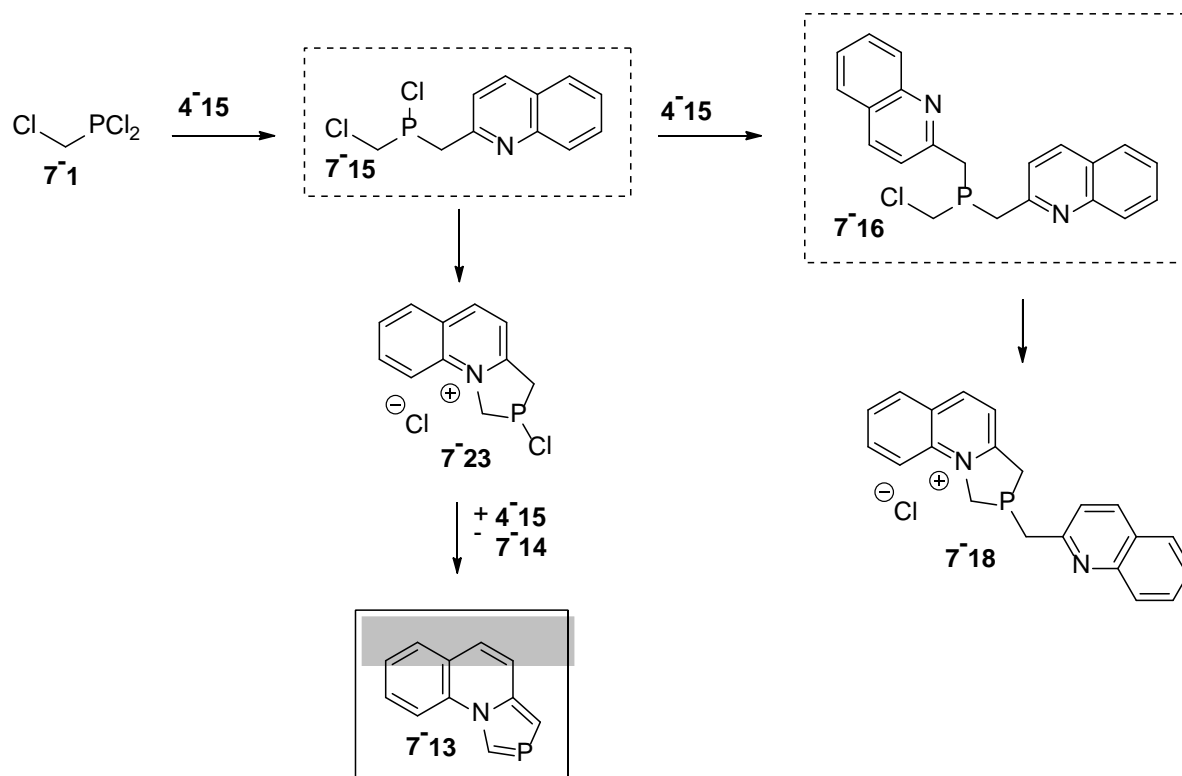
Um nun das zu **7-3** analoge Chinaldinylphospholan **7-18** darzustellen wäre es nötig, die Reaktion bei Temperaturen von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchzuführen, um so das Chlormethylbis(chinaldinyl)phosphan **7-16** zu erhalten und erst dann vorsichtig zu erwärmen. Denn nur wenn die Temperatur niedrig genug ist, kann die intramolekulare Reaktion unterdrückt werden. Die Isolierung des Chinaldinylphospholans **7-18** wurde bisher nur aus den im NMR-Spektrometer durchgeführten Ansätzen versucht, ergab aber noch keine Ergebnisse.

Die Isolierung des Chinaldinylchlorphospholans **7-17** scheiterte bisher ebenfalls, da zumindest bei einer Temperatur von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ schon während der Bildung des Chlorphosphans **7-15** die intramolekulare Cyclisierung als schnelle Folgereaktion stattfindet. Die hierauf folgende Eliminierung von HCl findet jedoch statt, bevor das Chlorphosphan **7-16** überhaupt vollstän-

2-Phosphaindolizine

dig gebildet wurde und liefert so den Heteroaromaten **7-13**. Indizien für die Existenz von **7-17** konnten bisher nur aus massenspektrometrischen Untersuchungen erhalten werden.

Aus den so erhaltenen Informationen über die aufgetretenen Intermediate und Endprodukte lässt sich ein Schema (Schema 54) zur Reaktivität von Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) mit ChinaldinyITMS (**4-15**) aufstellen.



Schema 54 Schema zur Reaktivität von **7-1** mit ChinaldinyITMS (**4-15**). Die identifizierten Intermediate sind in gestrichelten, das isolierte Produkt in umrandeten Kästen dargestellt.

7.3.2.5 NMR-spektroskopische Charakterisierung von 7-13

Abbildung 169 zeigt die Nummerierung der Atome von **7-13** für die Zuordnung der NMR-Daten aus Tabelle 66. Abbildung 170 zeigt das protonengekoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum von **7-13**. Dabei erscheint das Phosphoratom als Triplet mit einer $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 36.9 Hz wie sie charakteristisch für aromatischen, zweifach koordinierten Phosphor ist. Bemerkenswert im ^1H -NMR-Spektrum sind die beiden gut aufgelösten $^5J_{\text{HH}}$ -Kopplungen bzw. die $^5J_{\text{PH}}$ -Kopplung, die 0.5 Hz, 0.8 Hz bzw. 1.2 Hz betragen. Auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die eine $^5J_{\text{PC}}$ -Kopplung (0.7 Hz) und eine der beiden $^6J_{\text{PC}}$ -Kopplungen (0.7 Hz) noch gut erkennbar.

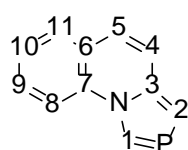


Abbildung 169 Nummerierung der Atome von **7-13** für die Zuordnung der NMR-Signale aus Tabelle 66.

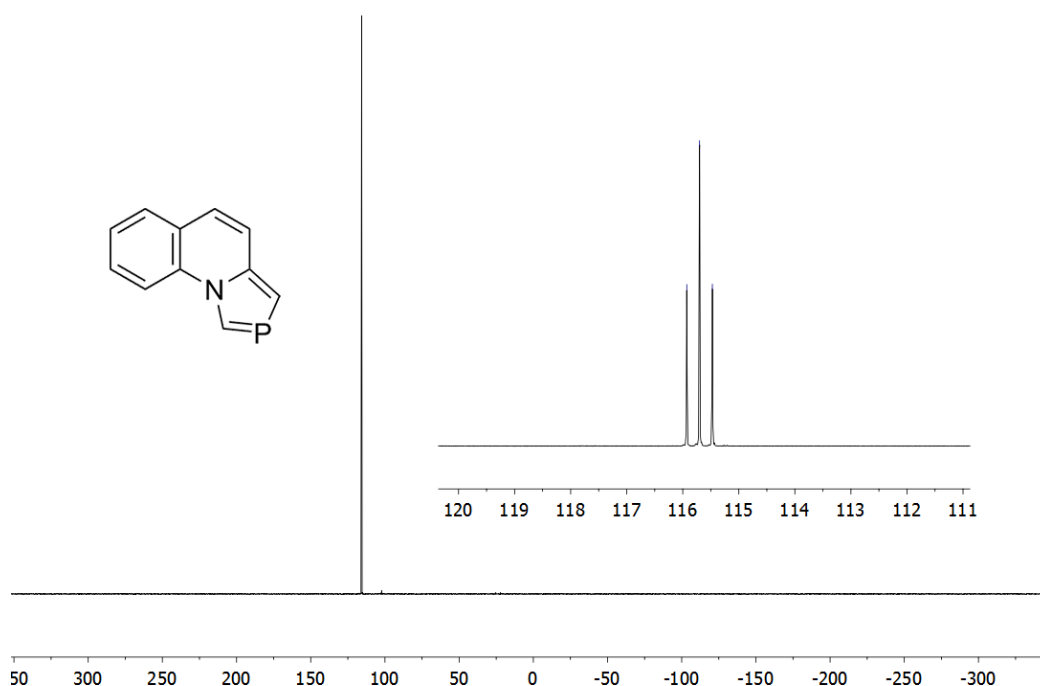


Abbildung 170 Protonengekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum von **7-13**, gemessen in CDCl_3 .

Tabelle 66 ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Daten von Verbindung **7-13**, gemessen in CDCl_3 . Die Kopplungskonstanten J sind in Hz, die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben.

δ_{P}	115.7	δ_{C}	
$^2J_{\text{PH1}}$	37.1	C1	140.2
$^2J_{\text{PH2}}$	36.7	$^1J_{\text{PC}}$	51.6
		C2	121.8
δ_{H}		$^1J_{\text{PC}}$	45.1
H1	9.05, ddd	C3	141.0
$^4J_{\text{H1H2}}$	2.3	$^2J_{\text{PC}}$	8.9
H2	7.33, ddt	C4	121.2
$^4J_{\text{H2H4}}$	0.5	$^3J_{\text{PC}}$	1.7
$^5J_{\text{H2H5}}$	0.8	C5	119.7
H4	7.10, dt	$^4J_{\text{PC}}$	4.1
$^3J_{\text{H4H5}}$	9.3	C6	124.0
H5	7.34, dd	$^4J_{\text{PC}}$	1.4
H8	8.06, dtd	C7	128.9
$^3J_{\text{H8H9}}$	8.5	$^3J_{\text{PC}}$	0.9
$^4J_{\text{H8H10}}$	1.2	C8	125.0
$^5J_{\text{H8H11}}$	0.5	$^4J_{\text{PC}}$	1.1
$^5J_{\text{PH8}}$	1.2	C9	128.7
H9	7.58, ddd	$^5J_{\text{PC}}$	0.7
$^3J_{\text{H9H10}}$	7.2	C10	115.6
$^4J_{\text{H9H11}}$	1.6	$^6J_{\text{PC}}$	0.7
H10	7.40, ddd	C11	127.6
$^3J_{\text{H10H11}}$	7.8	$^6J_{\text{PC}}$	< 0.4
H11	7.67, dddd		

7.3.2.6 Molekül- und Kristallstruktur von 7-13

Für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen taugliche Einkristalle konnten durch Umkristallisation von **7-13** aus Pentan erhalten werden. **7-13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die in Abbildung 171 links dargestellte asymmetrische Einheit enthält eine Formeleinheit von **7-13**. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel aus der Molekülstruktur von **7-13** sind in Tabelle 67 zusammengefasst.

Tabelle 67 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in der Molekülstruktur von **7-13**.

P1–C1	1.703(3)	C1–P1–C2	89.1(1)
P1–C2	1.730(3)	P1–C1–N1	114.3(2)
N1–C3	1.401(4)	P1–C2–C3	113.5(2)
N1–C1	1.367(4)	N1–C3–C2	111.2(3)
N1–C7	1.423(3)	C1–N1–C3	111.9(2)
C2–C3	1.373(4)		

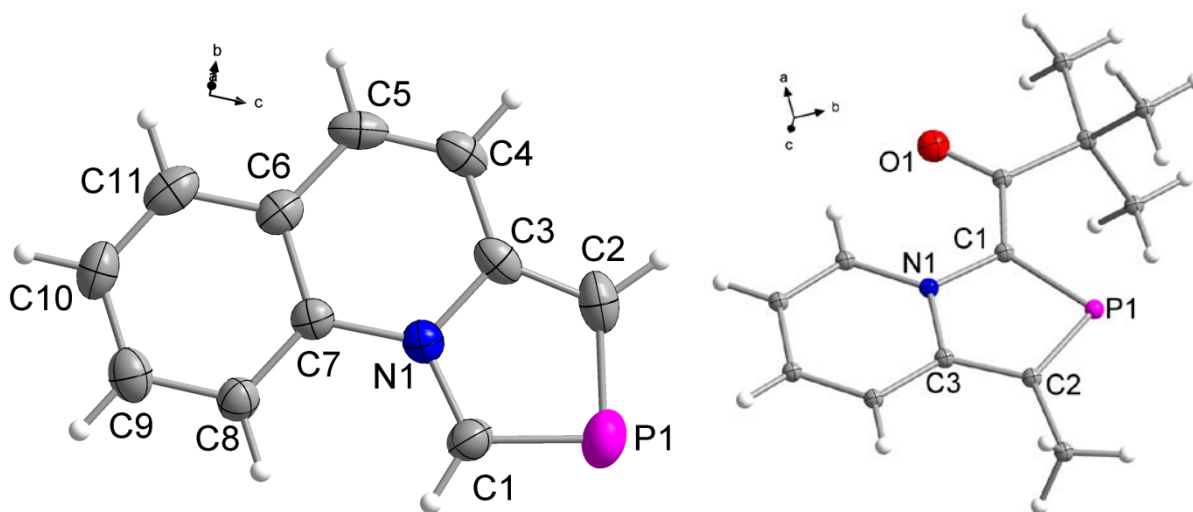


Abbildung 171 Links: Asymmetrische Einheit von **7-13**. Rechts: Molekülstruktur der Vergleichsstruktur aus der Literatur^[6]. Die thermischen Auslenkungsellipsoide der Molekülstruktur von **7-8** sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Als Vergleichsstruktur für **7-13**, wird die einzige bereits publizierte Molekül- und Kristallstruktur eines Phosphaindolizin-Derivats^[6] herangezogen (Abbildung 171 rechts).

Der C1–P1–C2 Bindungswinkel in **7-13** ist mit 89.1(1) ° etwas kleiner als der entsprechende Winkel aus der Molekülstruktur der Literaturverbindung^[6] (91.9 °).

Die P–C Bindungen aus **7-13** unterscheiden sich deutlich in ihrer Länge (1.703(3) Å und 1.730(3) Å). Ein ähnlicher Befund wird auch in der Molekülstruktur der Vergleichsstruktur^[6] (Abbildung 171 rechts) gefunden (1.747 Å, 1.708 Å), wobei der Unterschied hier signifikant größer ist (0.039 Å) als in der Molekülstruktur von **7-13** (0.027 Å). Grund hierfür könnten die in der Vergleichsstruktur enthaltenen Substituenten an den jeweiligen Kohlenstoffatomen sein, die bei **7-13** lediglich Wasserstoffatome sind. Beide P–C Bindungslängen in der Molekülstruktur von **7-13** liegen zwischen den Werten für P=C Doppel- (1.67 Å^[1]) und P–C Einfachbindungen (1.87 Å^[1]).

Tabelle 68 Abstände [Å] und Winkel [°] der nicht-klassischen Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **7-13**.

C–H...C _g	C–H	H...C _g	C...C _g	C–H...C _g	γ
C1–H1...C _g (3) ^a	0.95(3)	2.72(3)	3.515(4)	142.0(2)	2.4
C5–H5...C _g (2) ^b	0.95(3)	2.70(3)	3.397(4)	131.0(2)	8.7

Symmetriecodes: a (1–x, –0.5+y, 1.5–z), b (2–x, 0.5+y, 1.5–z). C_g ist der Mittelpunkt (Center of gravity) der aromatischen Ringe, d(H...C_g) < 3.0 Å, γ < 30.0 °. C_g(2) enthält N1–C7, C_g(3) enthält C6–C11. γ ist der Winkel zwischen dem C_g–H Vektor und der Ringnormalen.

Die N1–C3 Bindung in der Molekülstruktur von **7-13** ist mit 1.401(4) Å deutlich länger als die N1–C1 Bindung (1.367(4) Å) und beide N–C-Bindungen sind länger als der Literaturwert für C_{Ar}–N–C₂ Bindungen (1.371 Å^[2]). Die C–N Bindungslänge aus der Vergleichsstruktur^[6] liegt zwischen den in der Molekülstruktur von **7-13** gefundenen Werten. Die längere N1–C3 Bin-

lung liegt schon fast im Bereich einer C–N Einfachbindung ($1.47 \text{ \AA}^{[1]}$). Alle anderen Bindungslängen und -winkel liegen in der Größenordnung der in der Literatur beschriebenen Werte.

Die Moleküle bilden in der Kristallstruktur von **7-13** nicht-klassische C–H \cdots C(π) Wasserstoffbrückenbindungen ($d(\text{C1}\cdots\text{C}_9(3)) = 3.515(4) \text{ \AA}$, $d(\text{C5}\cdots\text{C}_9(2)) = 3.397(4) \text{ \AA}$) mit dem π -System benachbarter Moleküle (Abbildung 172), wobei jedes Molekül gleichzeitig als H-Brückendonator und -akzeptor fungiert (Abbildung 173, Tabelle 68).

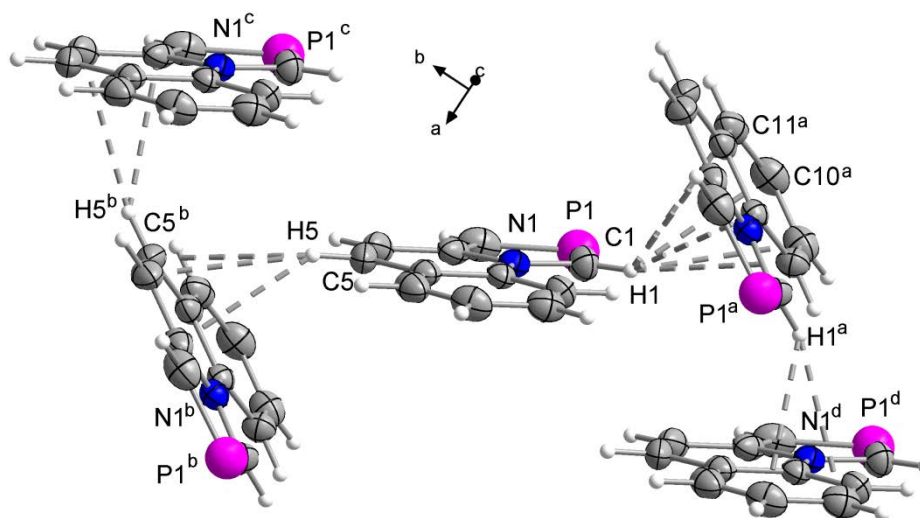


Abbildung 172 Die Moleküle bilden in der Kristallstruktur von **7-13** durch nicht-klassische C–H \cdots C(π)-Wasserstoffbrücken und π -stacking Schichten parallel zur ab -Ebene. Symmetriecodes: a (1–x, –0.5+y, 1.5–z), b (2–x, 0.5+y, 1.5–z), c (x, 1+y, z), d (x, –1+y, z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Zusätzlich zu den nicht-klassischen C–H \cdots C(π)-Wasserstoffbrücken können in der Kristallstruktur von **7-13** auch intermolekulare π - π -Wechselwirkungen (π -stacking) gefunden werden (Abbildung 172) durch die die Moleküle Ketten parallel zur b -Achse ausbilden. Diese Ketten sind wiederum untereinander durch die C–H \cdots C(π)-Wechselwirkungen zu Schichten parallel zur ab -Ebene verbunden. Die Moleküle bilden dadurch eine schuppenartige Anordnung (Abbildung 173). Die Schichten sind untereinander durch keine erkennbaren Wechselwirkungen verbunden.

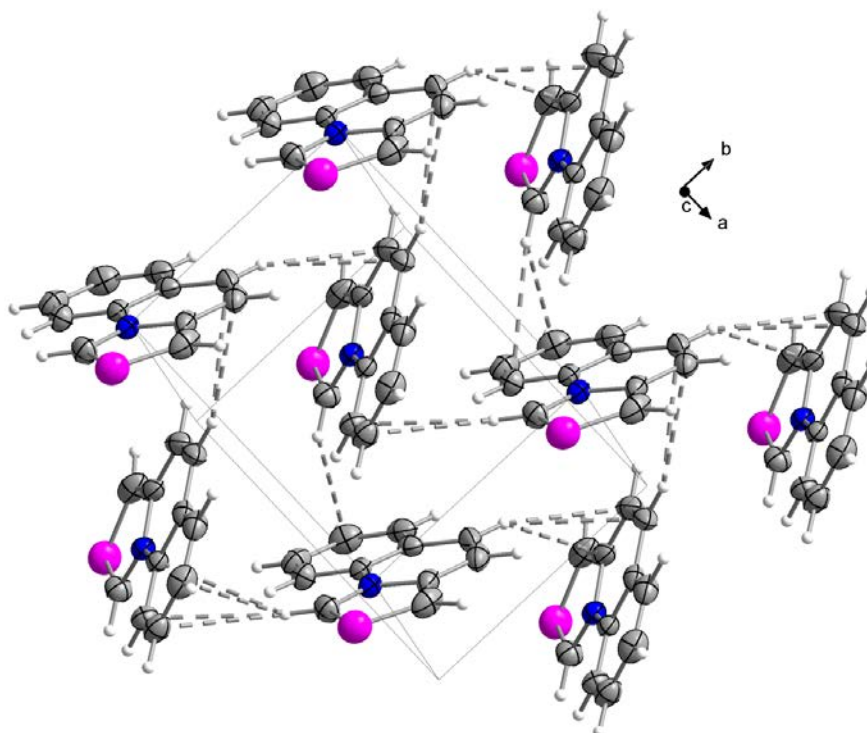


Abbildung 173 Darstellung der nicht-klassischen C–H...C(π)-Wasserstoffbrücken und des π -stacking in der Kristallstruktur von **7-13**, wodurch die Moleküle in einer schuppenartigen Anordnung Schichten bilden. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

7.3.3 (–)-Menthyl- substituiertes 2-Phosphaindolizin (**7-12**)

7.3.3.1 Konzept

Phosphorverbindungen, in denen das Phosphoratom nur zweifach koordiniert ist, sind, wie Phosphane, interessante Liganden, da sie sich formal ähnlich wie Carbene verhalten können.^[7] Durch die niedrige Elektronegativitätsdifferenz von Phosphor und Kohlenstoff ist die Ähnlichkeit von Phosphorheterocyclen zu deren Kohlenstoff-Analoga in manchen Fällen größer als deren Ähnlichkeit mit ihren vergleichbaren Stickstoff-Verbindungen.^[8] Die Chemie von Phospholen unterscheidet sich dennoch stark von der Chemie anderer Heterocyclen, da es für das Phosphoratom deutlich schwieriger ist, sein Elektronenpaar zur Ausbildung eines π -Systems zur Verfügung zu stellen. Manche Phosphole sind deshalb im Unterschied zu anderen Aromaten in der Lage, in einer Diels-Alder-Reaktion mit ihrer P=C-Bindung als Dienophil zu fungieren.^[9]

Azaphosphole unterscheiden sich zu den klassischen Phospholen durch ein zusätzliches Stickstoffatom im Ring (Abbildung 174). Die am besten untersuchte Verbindungsklasse sind hier die Diazaphosphole mit zwei Stickstoffatomen innerhalb des Fünf-Ringes (Y oder Z = N).^[10] In dieser Arbeit wird ausschließlich auf die sogenannten 2-Phosphaindolizine eingegangen, deren Fünf-Ring neben dem einen Stickstoffatom und dem Phosphor nur aus Kohlenstoffatomen besteht (Y = Z = C).

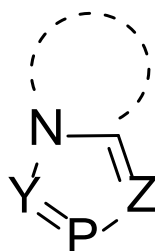


Abbildung 174 Allgemeiner Aufbau eines Azaphosphols, Y, Z = C, N.

Das zweifach koordinierte Phosphoratom in Heterophospholen stellt ein prochirales Zentrum dar. Durch die 1,2-Additionsreaktion von polaren Reagenzien, wie z.B. von Alkoholen an die P=C Doppelbindung wird ein chirales heterocyclisches Phosphan, ein Phospholan, erzeugt. Da diese Reagenzien von beiden Seiten an die Doppelbindung addieren können, werden in der Regel Racemate erhalten (Abbildung 175).^[11] Besitzen die Substituenten am Heterophosphol ein chirales Zentrum besteht die Möglichkeit, dass diese chirale Information ausreicht um die 1,2-Addition der Nucleophile an die P=C Doppelbindung stereoselektiv ablaufen zu lassen.

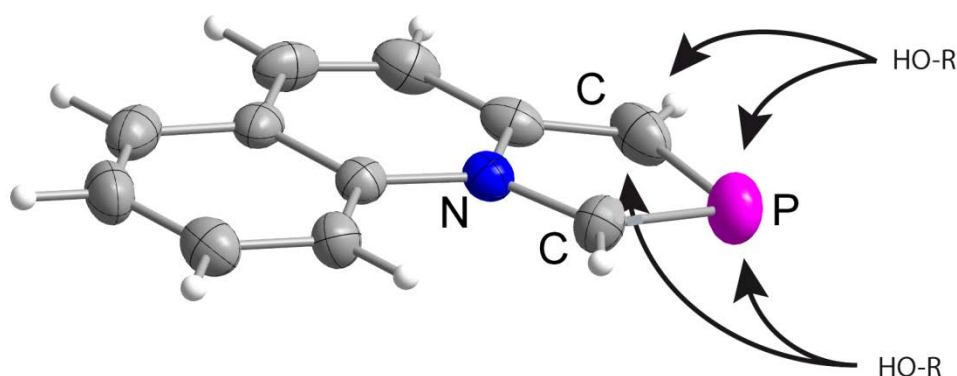


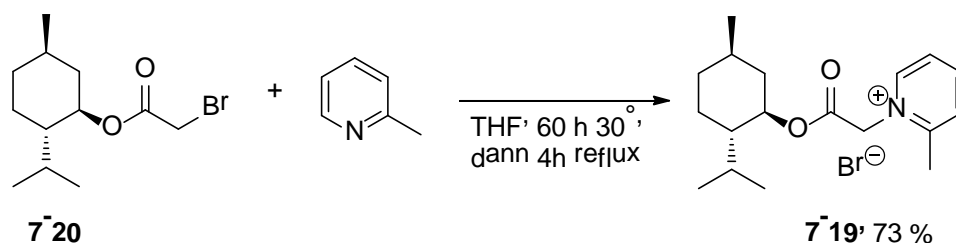
Abbildung 175 Die 1,2-Addition eines Nucleophils, wie eines Alkohols, kann von beiden Seiten der Doppelbindung erfolgen.

Diese Vermutung soll hier experimentell durch die Synthese eines neuen chiralen Vertreters der 2-Phosphaindolizine **7-12** und der Untersuchung der Reaktivität von **7-12** bezüglich der 1,2-Addition von Alkoholen an die P=C Doppelbindung bestätigt werden.

7.3.3.2 Alkylierung von Picolin mit (–)-Menthylbromoacetat (**7-20**)

1-(2-(((1*R*,2*S*,5*R*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)-2-oxoethyl)-2-methylpyridin-1-ium Bromid (**7-19**) wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[12] aus Picolin und (–)-Menthylbromoacetat^[12] (**7-20**) synthetisiert (Schema 55). Der farblose bis rosafarbene Feststoff wurde in sehr guter Ausbeute (73 %) erhalten und ist unlöslich in unpolaren bis mäßig polaren

Lösemitteln, wie Pentan und Et₂O. Er ist wenig in THF, etwas besser in MeCN und sehr gut in DMSO löslich.



Schema 55 Synthese von **7-19** aus Picolin und **7-20**.

7.3.3.3 NMR-Daten von **7-19**

Die Nummerierung der Atome von **7-19** für die Zuordnung der in Tabelle 69 zusammengefassten NMR-Daten ist in Abbildung 176 gezeigt. Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Verschiebungen für den (-)-Menthylrest wurden durch Vergleich mit den in der Literatur^[12] angegebenen Verschiebungen zugeordnet.

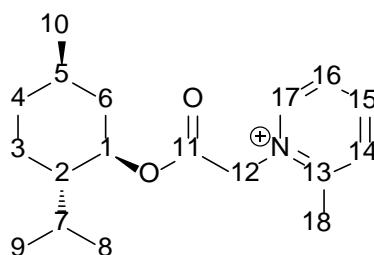


Abbildung 176 Nummerierung der Atome für die Zuordnung der in Tabelle 69 zusammengefassten NMR-Daten von **7-19**.

Tabelle 69 ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **7-19** gemessen in $\text{DMSO}-d_6$. Die Kopplungskonstanten J sind in Hz und die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben.

	δ_{C}		δ_{H}	J_{HH}
C1	76.5	H1	td, 4.73	10.9, 4.4
C2	46.3	H2	m, 1.38	-
C3	22.7	H3	m, 1.64, m, 1.04	-
C4	33.4	H4	m, 1.64, 0.84	-
C5	30.7	H5	m, 1.50	-
C6	40.1	H6	m, 1.97, m 1.04	-
C7	25.5	H7	1.85 ^[c]	6.9, 2.6
C8	16.1	H8	d, 0.7	6.9
C9	21.7	H9	d, 0.89	6.8
C10	20.5	H10	d, 0.88	6.7
C11	165.5	H11	-	-
C12	57.9	H12 ^[a]		
C13	156.0	ν_{A}	5.69	17.7 ^[b]
C14	129.8	ν_{B}	5.78	
C15	146.7	H13	-	-
C16	125.8	H14	dd, 8.17	8.1, 1.3
C17	146.8	H15	dt, 8.63	7.9, 1.5
C18	19.4	H16	dt, 8.10	7.0, 1.2
		H17	dd, 9.08	6.3, 1.2
		H18	s, 2.74	-

[a] AB-System, [b] J_{AB} , [c] septett aus dubletts.

7.3.3.4 Molekül- und Kristallstruktur von **7-19**

Einkristalle, die für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung geeignet waren, wurden durch langsames Abdampfen einer Lösung von **7-19** in THF erhalten. Das Picoliniumsalz **7-19** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen (Abbildung 177) und zwei jeweils halbbesetzten Wassermolekülen. Bei O5 konnten, aufgrund der speziellen Lage des Sauerstoffatoms und eines der Protonen auf einer der Achsen, die H-Atome nicht gefunden werden.

Tabelle 70 Abstände [Å] und Winkel [°] der C–H...Br Wasserstoffbrückenbindungen aus der Kristallstruktur von **7-19**.

C–H...Br	C–H	H...Br	C...Br	C–H...Br
C1–H1...Br1	0.95(1)	2.778(1)	3.650(1)	152.9(2)
C6–H6C...Br1 ^a	0.92(1)	2.869(1)	3.769(1)	166.1(2)
C7–H7A...Br1	0.94(1)	2.758(1)	3.666(1)	161.6(2)
C19–H19...Br2	0.95(1)	2.841(1)	3.679(1)	147.6(2)
C24–H24B...Br2 ^b	0.97(1)	2.832(1)	3.802(1)	177.3(2)
C25–H25B...Br2	0.96(1)	2.676(1)	3.616(1)	166.9(2)
O6–H61...Br2	1.07(1)	2.315(1)	3.284(2)	150.4(4)

Symmetriecodes: a (x, 1+y, z), b (x, -1+y, z).

2-Phosphaindolizine

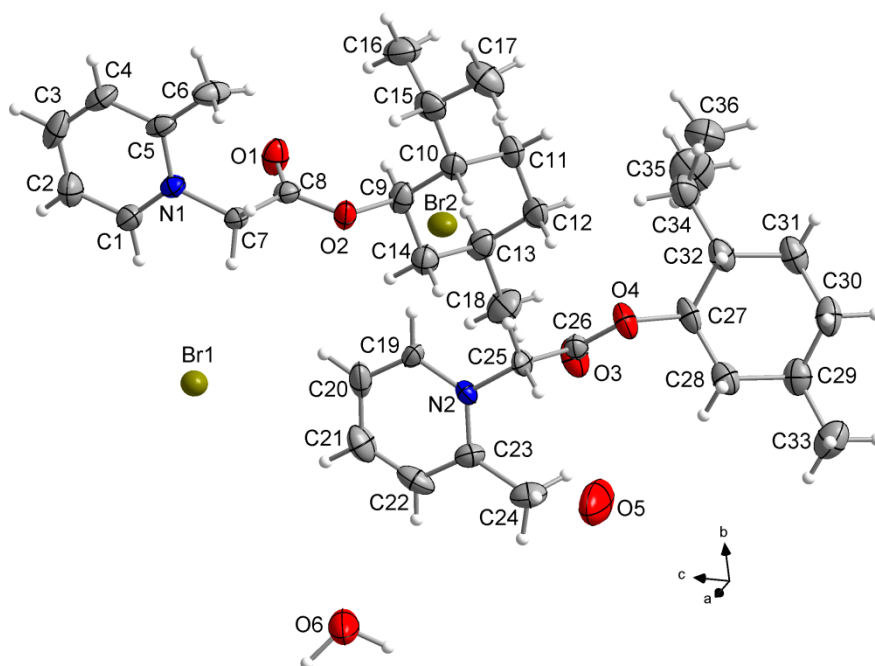


Abbildung 177 Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **7-19**. Bei O5 konnten, aufgrund der speziellen Lage des Sauerstoffatoms und eines der Protonen auf einer der Achsen, die H-Atome nicht gefunden werden. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

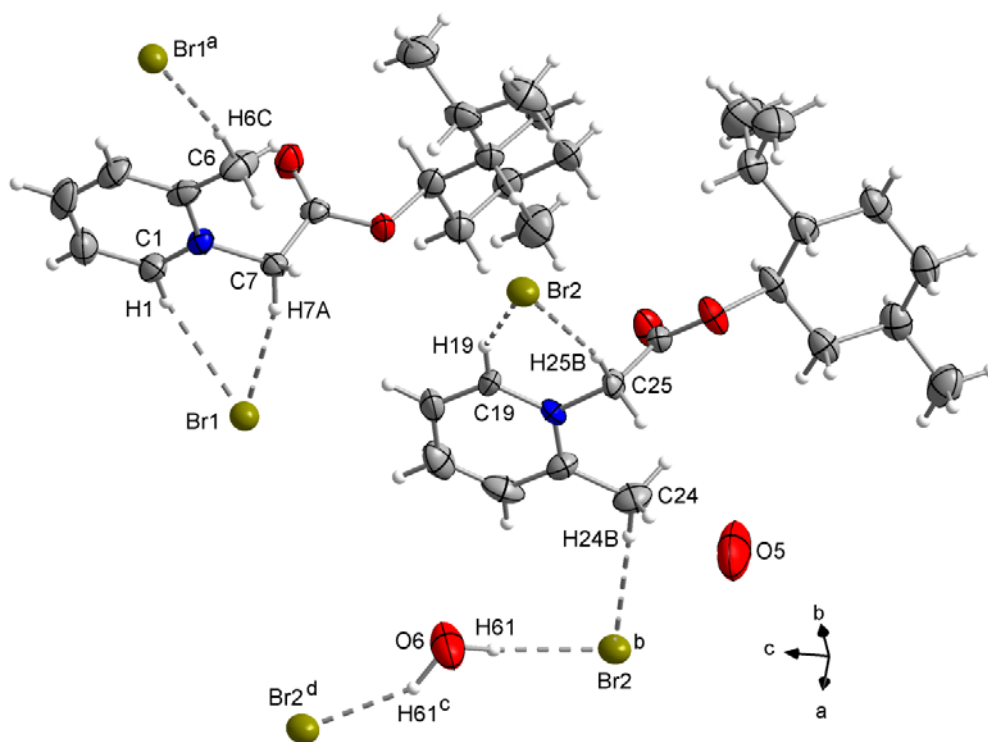


Abbildung 178 Nicht-klassische C-H...Br und O-H...Br Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **7-19**. Bei O5 konnten, aufgrund der speziellen Lage des Sauerstoffatoms und eines der Protonen auf einer der Achsen, die H-Atome nicht gefunden werden. Symmetriecodes: a ($x, 1+y, z$), b ($x, -1+y, z$), c ($1-x, y, 1-z$), d ($1-x, -1+y, 1-z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die beiden Kationen der asymmetrischen Einheit unterscheiden sich dadurch, dass ausgehend von einer fixen Anordnung des Menthylesters, die Methylgruppe des Pyridinium-Ringes einmal auf derselben Seite und einmal auf der anderen Seite der Isopropylgruppe lokalisiert ist (Abbildung 177). Im zweiten Kation (enthält N2) steht die Carbonylgruppe fast senkrecht auf der Ebene des Pyridiniumrings mit einem Torsionswinkel N2–C25–C26–O3 von -0.6° . Die Carbonylgruppe des ersten Kations (enthält N1) hingegen ist um -8.5° aus dieser senkrechten Position herausgedreht. Die Bindungslängen und -winkel der Kationen entsprechen den Literaturwerten^[1,2] für den entsprechenden Bindungstyp (C–C, C=C, C–O, C=O, C–N, C=N) und sind wie erwartet.

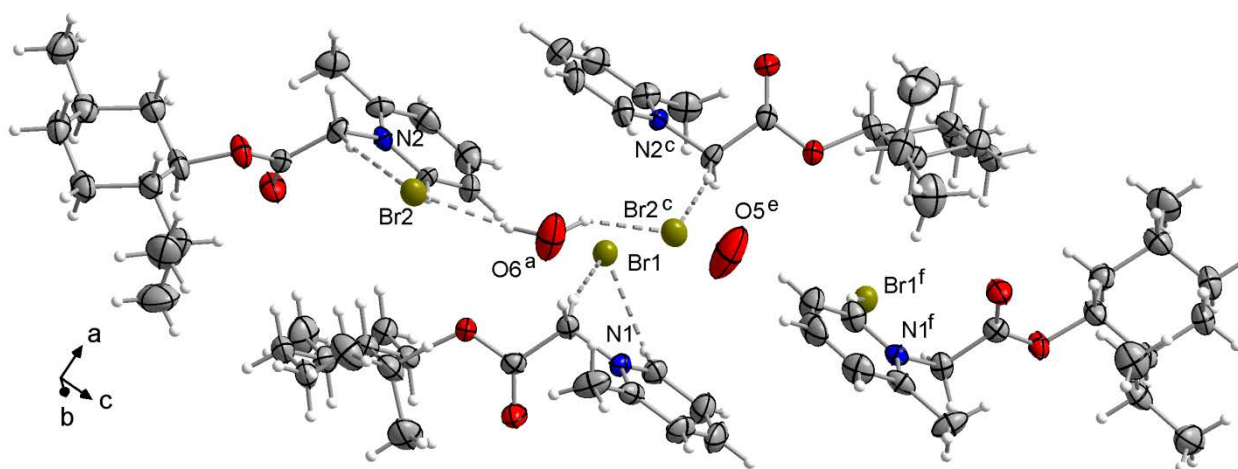


Abbildung 179 Kristallstruktur von **7-19**. Die Wasserstoffbrückenbindungen und die π -stacking-Wechselwirkungen bewirken eine Schichtbildung parallel zur bc -Ebene. $d(\text{C}_g(1) \cdots \text{C}_g(1)^f) = 4.459 \text{ \AA}$, $d(\text{C}_g(3) \cdots \text{C}_g(3)^c) = 4.401 \text{ \AA}$. $\text{C}_g(1)$ beinhaltet N1, $\text{C}_g(3)$ beinhaltet N2. Symmetriecodes: a ($x, 1+y, z$), c ($1-x, y, 1-z$), e ($x, y, 1+z$), f ($1-x, y, 2-z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Kristallstruktur von **7-19** wird von nicht-klassischen C–H \cdots Br Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 178) und π -stacking-Wechselwirkungen (Abbildung 179) dominiert. Die Bindungsparameter der Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 70 zusammengefasst. Die Abstände dieser hier gefundenen C–H \cdots Br Wechselwirkungen sind allesamt deutlich länger als die N–H \cdots Br Wasserstoffbrücken, die in den Kristallstrukturen der Aminothiazolium-Salze^[12] gefunden werden können. Die O–H \cdots Br Wechselwirkungen aus der Kristallstruktur von **7-19** sind deutlich kürzer als die analogen Wasserstoffbrücken aus der Kristallstruktur des Nickel-Komplexes **6-23** (Kapitel 6.2.13.2). Durch die intermolekularen C–H \cdots Br Wechselwirkungen bilden die Moleküle im Kristall zwei sich immer abwechselnde separate Ketten in b -Richtung, und zwar immer Kation 1 – Br1 – Kation 1 untereinander oder Kation 2 – Br2 – Kation 2 untereinander (Abbildung 180).

Die zwei Arten von Ketten, die untereinander keine erkennbaren Wechselwirkungen zeigen, wechseln sich ab und bilden so Schichten parallel zu bc -Ebene (Abbildung 181). Die Schichten bestehen aus zwei Einheiten die spiegelsymmetrisch zueinander sind. In diesen Einheiten sind die Moleküle jeweils immer so ausgerichtet, dass alle Menthylsubstituenten und alle aromatischen Pyridiniumsubstituenten jeweils immer auf eine Seite zeigen. Die Pyridiniumsubstituenten sind so angeordnet, dass sie eine Ebene bilden. Innerhalb dieser Ebene kön-

nen zwischen den Molekülen π -stacking-Wechselwirkungen mit den Pyridiniumsubstituenten der zweiten Einheit innerhalb der Schicht beobachtet werden. Über der zweiten, durch die Aromaten gebildeten Ebene, sind wieder die Menthylsubstituenten der Pyridiniumringe angeordnet.

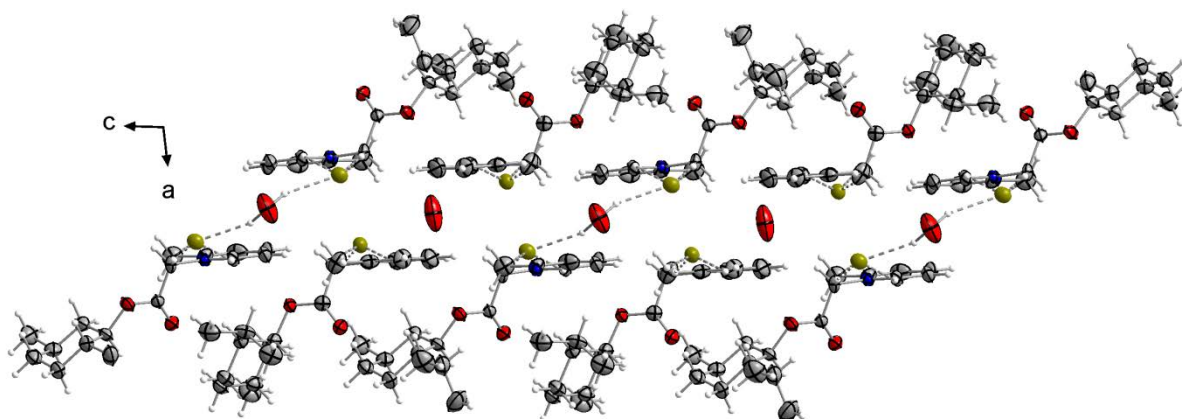


Abbildung 180 Kristallstruktur von **7-19**, Blick entlang der *b*-Achse. Die Wasserstoffbrückenbindungen und die π -stacking-Wechselwirkungen bewirken eine Schichtbildung der Ketten entlang der *b*-Achse, parallel zur *bc*-Ebene. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

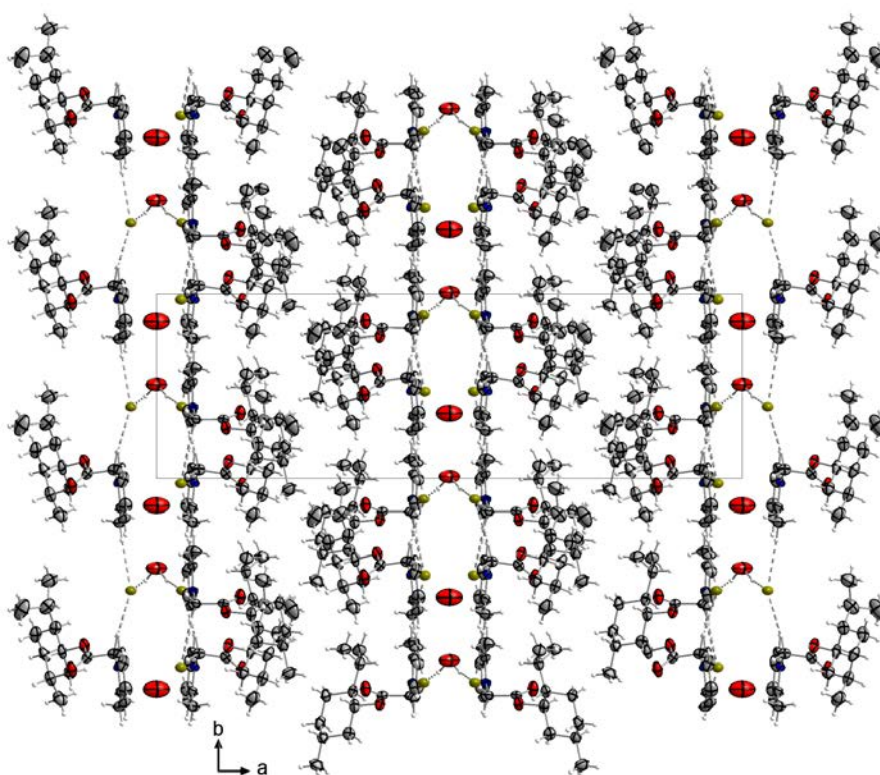
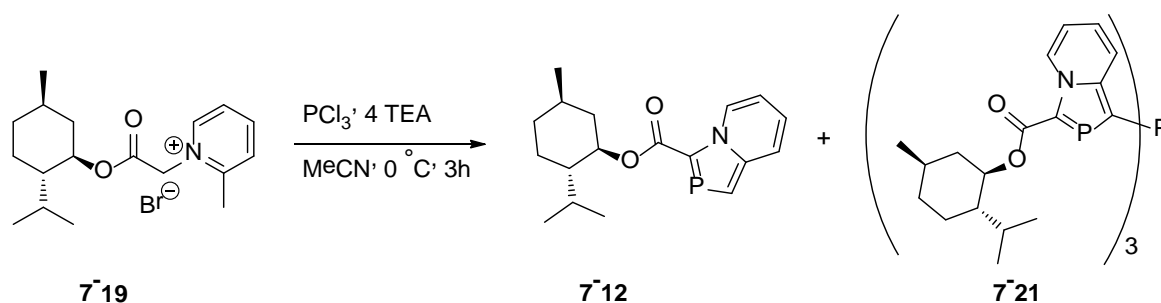


Abbildung 181 H-Brücken und π -stacking in der Kristallstruktur von **7-19** bewirken eine Schichtbildung der Moleküle parallel zur *bc*-Ebene. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Zwischen den Ebenen sind die Wassermoleküle lokalisiert, die die Moleküle innerhalb der Ebenen bzw. Einheiten durch Wasserstoffbrücken miteinander verbindet. Da bei O5 die H-Atome nicht gefunden werden konnten, wird aufgrund dessen Anordnung im Kristall angenommen, dass entsprechend dem anderen Wassermolekül (O6) in ähnlicher Weise Wasserstoffbrücken mit Br1 ausgebildet werden. Die Schichten sind durch *van-der-Waals*-Wechselwirkung miteinander verbunden (Abbildung 181).

7.3.3.5 Synthese von (1*R*,2*S*,5*R*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl[1,3]aza-phospholo[1,5-*a*]pyridin-3-carboxylat (**7-12**)

Für die Synthese des 2-Phosphaindolizin-Derivats **7-12** wurde **7-19** nach einer Literaturvorschrift^[3] in MeCN mit einem Äquivalent PCl_3 und vier Äquivalenten TEA umgesetzt (Schema 56). Im Gegensatz zu der analogen Reaktion aus der Literatur, in der innerhalb von sieben Tage bei 60 °C^[13] ausgehend vom (–)-Menthyl-2-aminopyridinium Salz das entsprechende Diazaphosphol gebildet wird, dauert die Reaktion zu **7-12** lediglich einige Stunden bei 0 °C. Die Bildung von **7-12** ist auch deutlich schneller als die in der Literatur beschriebene Reaktionszeit von anderen substituierten 2-Phosphaindolizinen.^[3]



Schema 56 Synthese von **7-12** und **7-21**.

Das Phosphaindolizin-Derivat **7-12** entsteht annähernd ausschließlich bei der Reaktion. Nur Spuren von **7-21** (Schema 56), das zwar im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der sehr verdünnten Reaktionslösung nicht beobachtet werden konnte, konnten noch isoliert und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Zuerst wurde durch Extraktion mit Pentan das HNEt_3Cl abgetrennt, welches als Nebenprodukt entsteht. Anschließend wurde ein ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 aufgenommen (Abbildung 182). Das ^{31}P -NMR $\{^1\text{H}\}$ -Spektrum zeigt neben dem Produktsignal bei 163.8 ppm ein sehr kleines Dublett bei ca. 185 ppm und ein sehr kleines Multiplett bei ca. –55 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum waren noch Verunreinigungen zu erkennen, weshalb der Extraktionsschritt mit Pentan wiederholt wurde. Der dann ausgefallene gelbliche Feststoff stellte sich nach NMR-spektroskopischer Analyse (Abbildung 183) als Verbindung **7-21** (Schema 56) heraus, das in Spuren isoliert werden konnte. Unglücklicherweise war die Menge für ein gut aufgelöstes $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu gering. Das neue Phosphaindolizin-Derivat **7-12** wurde als roter, mäßig luftempfindlicher Feststoff erhalten, der in allen gängigen aprotischen organischen Lösemitteln gut bis sehr gut löslich ist.

2-Phosphaindolizine

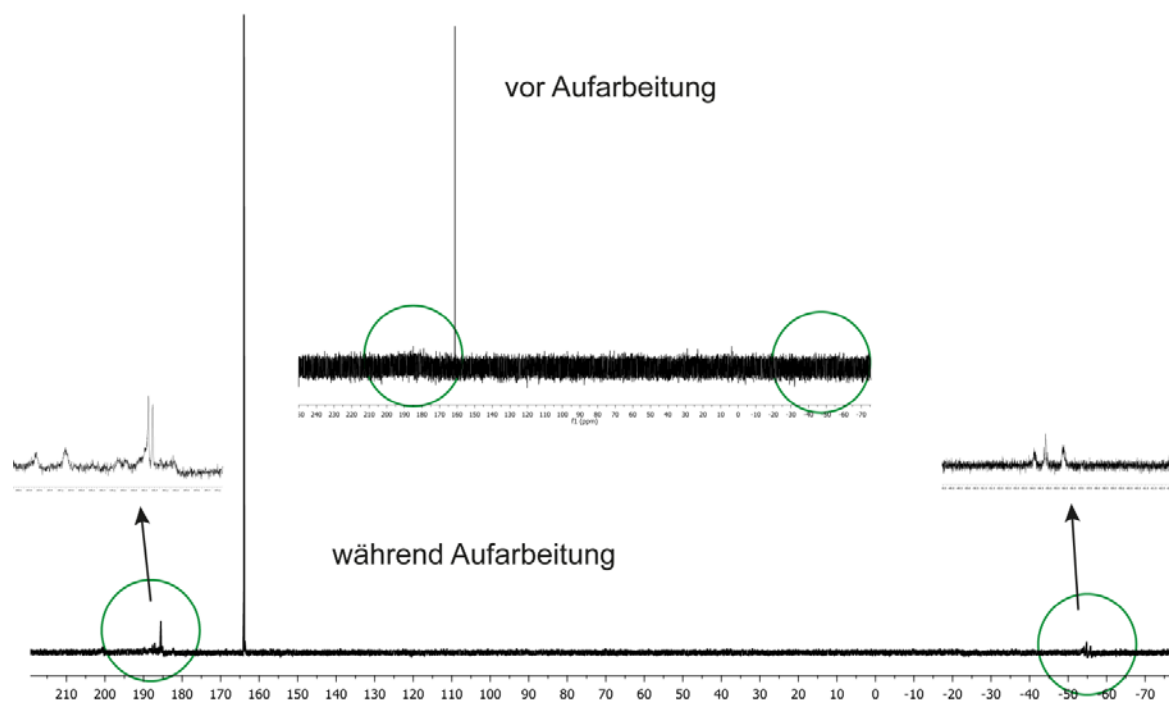


Abbildung 182 Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren von 7-12. Oben: Entnommen direkt aus der Reaktionslösung (MeCN), unten: Nach dem ersten Extraktionsschritt mit Pentan, gemessen in CDCl_3 .

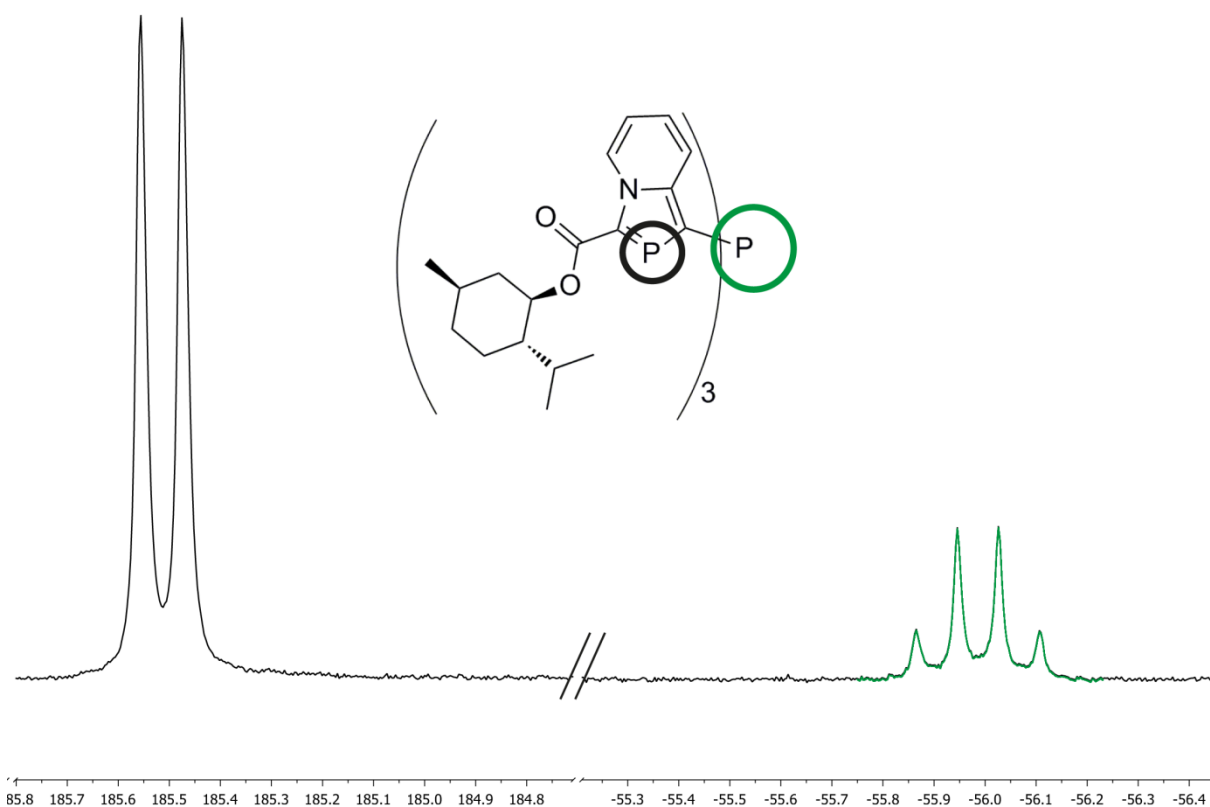


Abbildung 183 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 7-21, gemessen in CDCl_3 . Der Bereich zwischen den beiden Signalen wird der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

2-Phosphaindolizine

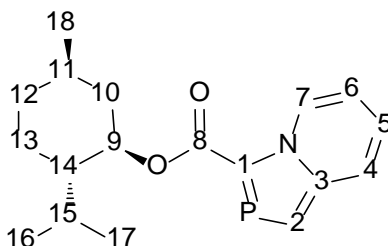


Abbildung 184 Nummerierung der Atome von **7-12** für die Zuordnung der NMR-Verschiebungen aus Tabelle 71.

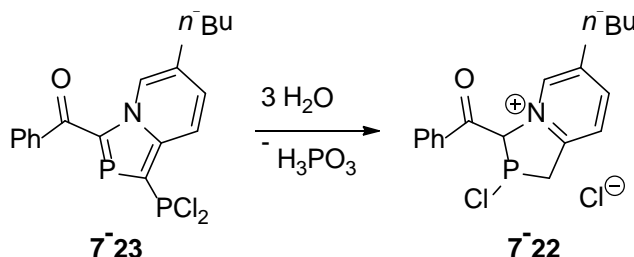
Tabelle 71 ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Daten von **7-12** gemessen in CDCl_3 . Die Kopplungskonstanten J sind in Hz und die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben.

δ_{P}	163.8	$^2J_{\text{PH}} = 35.8$		
	δ_{C}		δ_{H}	J_{HH}
C1	137.8	H2	d, 7.48	-
$^1J_{\text{PC}}$	53.2	$^2J_{\text{PH}}$	35.8	
C2	124.7	H3	-	
$^1J_{\text{PC}}$	42.5			
C3	146.2	H4	d, 7.49	8.9
$^2J_{\text{PC}}$	10.6			
C4	119.8	H5	t, 6.84	6.6
$^3J_{\text{PC}}$	6.6			
C5	113.7	H6	m, 7.06	-
$^4J_{\text{CP}}$	3.9			
C6	122.9	H7	d, 9.84	7.3
$^4J_{\text{CP}}$	2.9			
C7	129.2	H8	-	
$^3J_{\text{PC}}$	3.9			
C8	163.7	H9	td, 4.91	10.9, 4.4
$^2J_{\text{CP}}$	19.9	H10	m, 2.15, 1.18	-
C9	74.3	H11	m, 1.56	-
C10	41.2	H12	m, 1.71, 0.91	-
C11	31.7	H13	m, 1.72, 1.11	-
C12	34.5	H14	m, 1.59	-
C13	23.9	H15	2.06 ^[a]	7.0, 2.8
C14	47.3	H16	d, 0.92	7.0
C15	26.7	H17	d, 0.81	7.0
C16	22.2	H18	d, 0.93	6.6
C17	16.8			
C18	20.9			

[a] septett aus doublets.

7.3.3.6 Synthese von 3-Benzoyl-6-butyl-2-chlor-2,3-dihydro-1*H*-[1,3]aza-phospholo[1,5-*a*]pyridin-4-iumchlorid (7-22)

Das Azaphospholopyridiniumchlorid **7-22** wurde durch langsame Hydrolyse von **7-23**^[14] und dadurch bedingte HCl-Addition an die Doppelbindungen im NMR-Röhrchen erhalten (Schema 57). Es konnte ein einziger Einkristall, der für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung geeignet war, erhalten werden.



Schema 57 Bildung von **7-22** durch langsame Hydrolyse und dadurch bedingte HCl-Addition von **7-23** im NMR-Röhrchen.

7.3.3.7 Molekül- und Kristallstrukturen der Chlorphospholane 7-4 und 7-22

Für Röntgenbeugung an Einkristallen taugliche Einkristalle konnten im Falle von **7-4** durch langsames Verdampfen einer gesättigten Lösung von **7-15** in CHCl_3 und dadurch bedingte Cyclisierung von **7-15**, erhalten werden. Einkristalle von **7-22** wurden durch langsames Abdampfen des Lösemittels einer Lösung von **7-23** in feuchtem CHCl_3 erhalten.

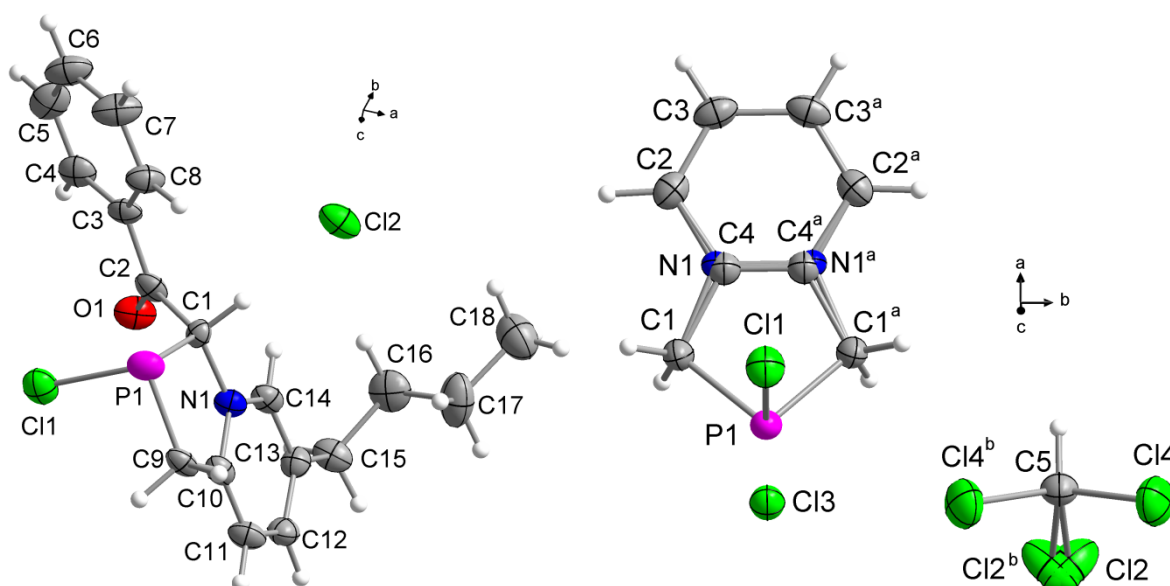


Abbildung 185 Asymmetrische Einheiten der beiden Chlorphospholane **7-22** (links) und **7-4** (rechts). Symmetriecodes: a ($x, 0.5-y, z$), b ($x, 1.5-y, z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

7-4 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten und vier Molekülen Chloroform in der Elementarzelle. **7-22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer Formeleinheit von **7-22** (Abbildung 185, links). Die Molekülstruktur von **7-4** besteht aus der doppelten asymmetrischen Einheit. Längs durch das Molekül verläuft eine Spiegelebene und so sind die Positionen von C4 und N1 statistisch halbbesetzt (Abbildung 185, rechts). Auch das Chloroform Molekül ist etwas fehlgeordnet. In Tabelle 72 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aus den Molekülstrukturen von **7-22** und **7-4** zusammengefasst.

Tabelle 72 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in den Molekülstrukturen der beiden Pyridiniumchlorophospholanchloride **7-4** und **7-22**.

	7-4	7-22		7-4	7-22
P1–C1	1.846(3)	1.881(5)	C1–P1–C1 ^a /C9	89.7(1)	91.3(9)
P1–C9		1.823(5)	C1–P1–Cl1	97.6(9)	94.8(10)
P1–Cl1	2.104(1)	2.142(5)	Cl1–P1–C9		95.2(1)
P1...Cl2 ^a /Cl3	3.275(1)	2.860(7)	P1–C1–C4	104.0(2)	
C1–N1	1.493(1)	1.485(3)	P1–C1–N1	109.4(2)	106.5(2)
C1–C4	1.483(2)		P1–C9–C10		109.6(2)
C9–C10		1.4915(3)	Cl1–P1–Cl2/Cl3	176.5(1)	175.4(8)
N1–C4	1.332(1)		C1–N1–C10/C4		117.6(12)
N1–C10		1.3541(3)	N1–C10–C9		113.9(2)

Symmetriecode: **7-4**: a (x, 0.5–y, z). **7-22**: a (1–x, 1–y, 1–z).

Der P–C Abstand in der Molekülstruktur von **7-4** ist mit 1.846(3) Å kürzer als der Literaturwert (1.87 Å, 1.855 Å)^[1,2] für P–C Einfachbindungen und innerhalb der Fehlergrenze identisch mit den P–C Abständen aus der Molekülstruktur von **7-3**-Konformer 2 (Kapitel 7.2.7). Die P–C Bindungslängen in der Molekülstruktur von **7-22** unterscheiden sich um 0.058 Å, was sie deutlich von dem Befund aus den Molekülstrukturen von **7-18**-Konformer 1 und 2 unterscheidet, in denen beide P–C Bindungen fast gleich lang sind.

Interessant ist die Bindungssituation des Phosphoratoms in beiden Molekülstrukturen. Dort sind die P1–Cl1 Bindungen (2.104(1) Å (**7-4**), 2.142(5) Å (**7-22**)) deutlich länger als der Literaturwert (2.04 Å, 2.008 Å)^[1,2] für eine P–Cl Einfachbindung. Zusätzlich dazu koordiniert das jeweilige Chlorid-Anion, das als Gegenion zum Pyridinium-Kation in der Kristallstruktur vorhanden ist, an das jeweilige Phosphoratom. Hierbei ist der Abstand in beiden Fällen (3.275(1) Å (**7-4**), 2.860(7) Å (**7-22**)) immer noch deutlich kürzer als die Summe der *van-der-Waals-Radien* der beteiligten Atome (3.55 Å^[15]). Diese Wechselwirkung ist in **7-22** deutlich stärker als in **7-4**. Folglich zeigen die Chloridionen Cl2 bzw. Cl3 auch eine Wechselwirkung mit dem Phosphor (Abbildung 186 und Abbildung 187). Die Bindungssituation um das Phosphoratom lässt sich somit in beiden Molekülstrukturen als Analogon zum Übergangszustand einer S_N2-Reaktion sehen. Gut dazu passen auch die gefundenen Cl1–P1–Cl2/Cl3 Winkel (176.5(1) ° (**7-4**), 175.4(8) ° (**7-22**)).

2-Phosphaindolizine

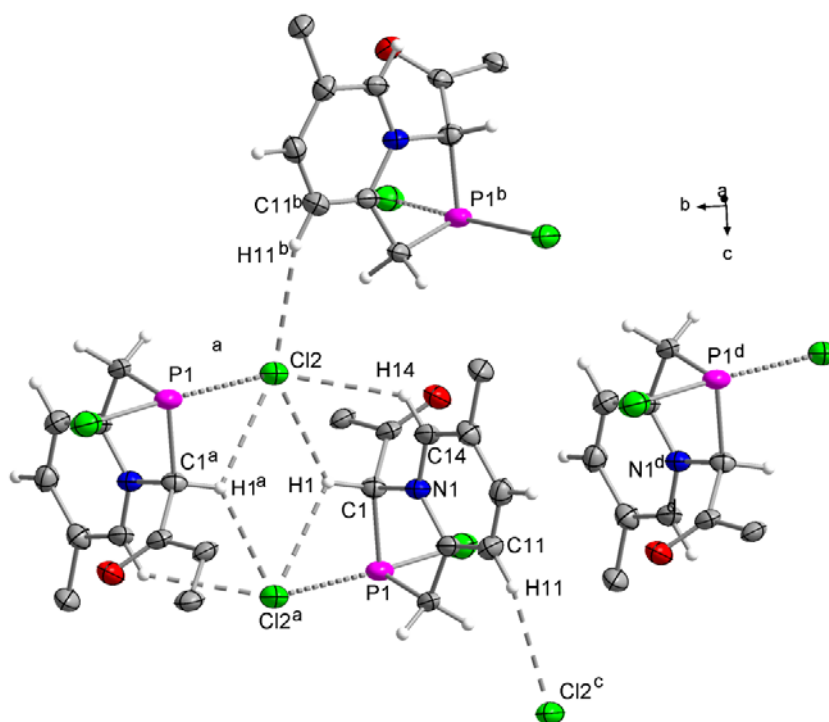


Abbildung 186 C–H...Cl Wasserstoffbrücken und π -stacking bilden in der Kristallstruktur von **7-22** Schichten parallel zur *bc*-Ebene. $d(C_9(2)\cdots C_9(2)^d) = 3.803(11)$ Å, $C_9(2)$ beinhaltet N1 - C14. Die *n*-Butyl- und die Phenyl-Reste werden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Symmetriecodes: a (1–*x*, 1–*y*, 1–*z*), b (*x*, 0.5–*y*, –0.5+*z*), c (*x*, 0.5–*y*, 0.5+*z*), d (1–*x*, –*y*, 1–*z*). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

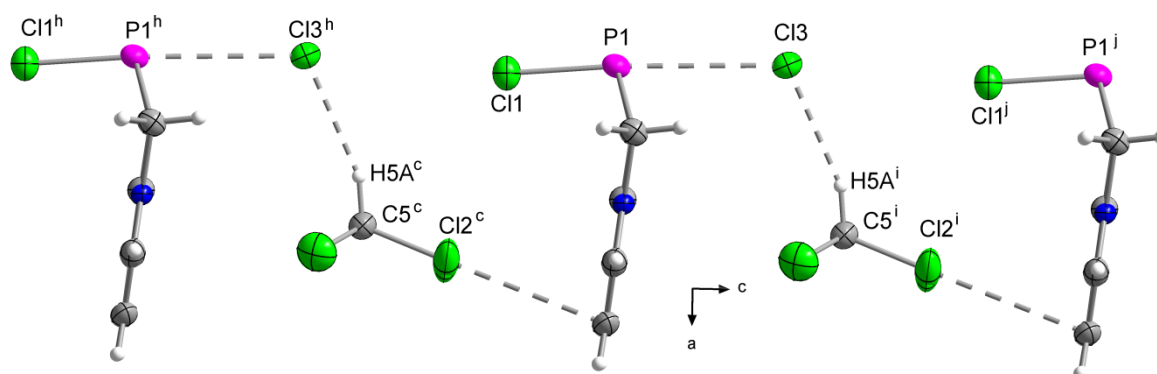


Abbildung 187 Cl1–P1...Cl3 Wechselwirkungen und C5–Cl2...C(π) Halogenbindungen in der Kristallstruktur von **7-4**. Symmetriecodes: c (*x*, *y*, 1+*z*), h (*x*, *y*, –1+*z*), i (0.5–*x*, 1–*y*, 0.5+*z*), j (0.5–*x*, 1–*y*, –0.5+*z*). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die C–P–C Winkel ($89.7(1)^\circ$ (**7-4**), $91.3(9)^\circ$ (**7-22**)) sind in beiden Molekülstrukturen kleiner als die anderen Innenwinkel des Fünf-Ringes und auch kleiner als die jeweiligen C–P–Cl Winkel. Ein ähnlicher Befund kann auch in den Molekülstrukturen von **7-3** gemacht werden.

In der Kristallstruktur von **7-22** bilden die Moleküle durch – innerhalb der Fehlergrenze gleich lange – nicht-klassische C1–H1...Cl2 ($d(C1\cdots Cl2) = 3.407(7)$ Å) und C14–H14...Cl2

($d(\text{C14}\cdots\text{Cl2}) = 3.408(7) \text{ \AA}$) Wasserstoffbrückenbindungen und durch $\text{P}\cdots\text{Cl2}$ Wechselwirkungen ($d(\text{P}\cdots\text{Cl2}) = 2.860(7) \text{ \AA}$) Dimere. Diese bilden durch π -stacking ($d(\text{C}_g(2)\cdots\text{C}_g(2)) = 3.803(11) \text{ \AA}$, $\text{C}_g(2)$ beinhaltet N1 - C14) mit benachbarten Dimeren Ketten entlang der b -Achse. Die Ketten sind durch nicht-klassische $\text{C11-H11}\cdots\text{Cl2}$ ($d(\text{C11}\cdots\text{Cl2}) = 3.631(8) \text{ \AA}$) Wasserstoffbrücken zu Schichten parallel zur bc -Ebene verbunden (Abbildung 186, Tabelle 73). Die die Dimere verbindenden Wasserstoffbrückenbindungen sind kürzer als die Wasserstoffbrücken, die die Ketten entlang der b -Achse miteinander verbinden.

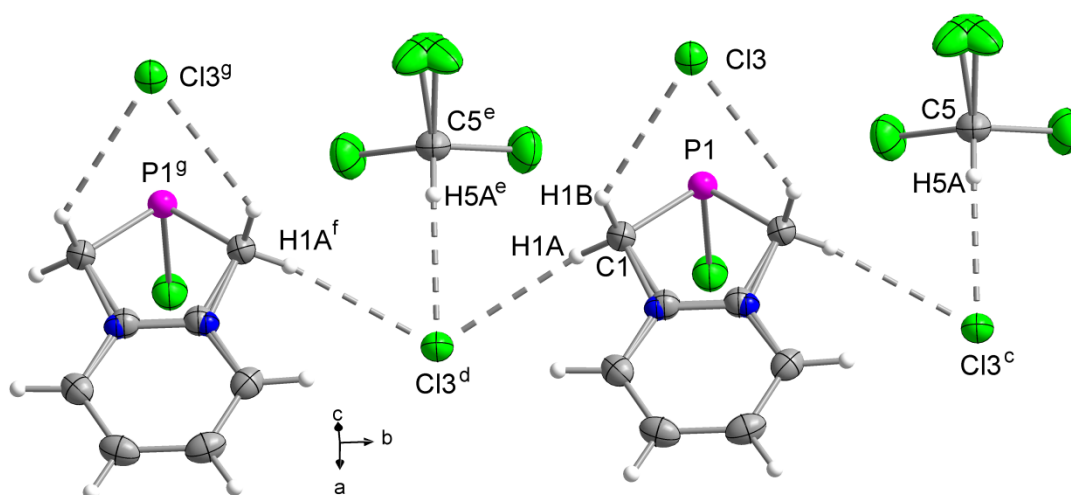


Abbildung 188 C–H \cdots Cl Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **7-4**. Symmetriecodes: c (0.5–x, 1–y, –0.5+z), d (0.5–x, –y, –0.5+z), e (x, –1+y, z), f (x, –0.5–y, z), g (x, –1+y, z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 73 Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der C–H \cdots Cl Wasserstoffbrücken in den Kristallstrukturen von **7-4** und **7-22** und der Cl \cdots C(π) Halogenbindungen in der Kristallstruktur von **7-4**.

	C–H \cdots Cl	C–H	H \cdots Cl	C \cdots Cl	C–H \cdots Cl
7-22	C1–H1 \cdots Cl2	1.00(2)	2.71(6)	3.407(7)	127.4(15)
	C11–H11 \cdots Cl2 ^c	0.95(2)	2.78(6)	3.631(8)	149.8(2)
	C14–H14 \cdots Cl2	0.95(2)	2.72(7)	3.408(7)	130.3(13)
7-4	C1–H1A \cdots Cl3 ^d	0.94(3)	2.74(3)	3.613(3)	154.7(2)
	C5–H5A \cdots Cl3 ^c	0.96(5)	2.52(5)	3.434(3)	160.1(2)
	C–Cl \cdots C(π)	C–Cl	Cl \cdots C(π)	C–Cl \cdots C(π)	
7-4	C5–Cl2 \cdots C3 ^j	1.742(1)	3.337(1)	174.6(1)	

Symmetriecode: **7-4**: c (0.5–x, 1–y, –0.5+z), d (0.5–x, –y, –0.5+z), j (0.5–x, 1–y, –0.5+z). **7-22**: c (x, 0.5–y, 0.5+z).

In der Kristallstruktur von **7-4** bilden die Moleküle nicht-klassische C1–H1A \cdots Cl3 Wasserstoffbrückenbindungen ($d(\text{C1}\cdots\text{Cl3}) = 3.613(3) \text{ \AA}$) und dadurch Ketten entlang der b -Achse

(Abbildung 188). Diese H-Brücken sind etwas kürzer als die H-Brücken aus der Kristallstruktur von **7-22**, die die Ketten miteinander verbindet (C11–H11...Cl2).

Die Chloroformmoleküle sind auch über nicht-klassische C5–H5A...Cl3 H-Brücken ($d(\text{C5}\cdots\text{Cl3}) = 3.434(3) \text{ \AA}$) in die Ketten eingebaut. Die Lösemittelmoleküle sind so angeordnet, dass sie durch Cl2...C(π) Halogenbindungen ($d(\text{Cl}\cdots\text{C}(\pi)) = 3.337(1) \text{ \AA}$) (Tabelle 73) die Ketten untereinander verbinden (Abbildung 187 und Abbildung 188). Somit entstehen Schichten parallel zur *bc*-Ebene, in denen sich die Ketten jeweils so übereinander anordnen, dass die Chloroformmoleküle der einen Kette in einer Linie (*c*-Achse) mit den Chlorphospholanmolekülen der darüber- und darunterliegenden Kette liegen. Die durch Wasserstoffbrücken kettenbildenden Cl3-Atome wechselwirken mit den Phosphoratomen der unterhalb angeordneten Kette, wohingegen die Chloroformmoleküle die Halogenbindungen mit den π -Systemen der aromatischen Ringe der oberhalb liegenden Ketten bilden (Abbildung 188 und Abbildung 189).

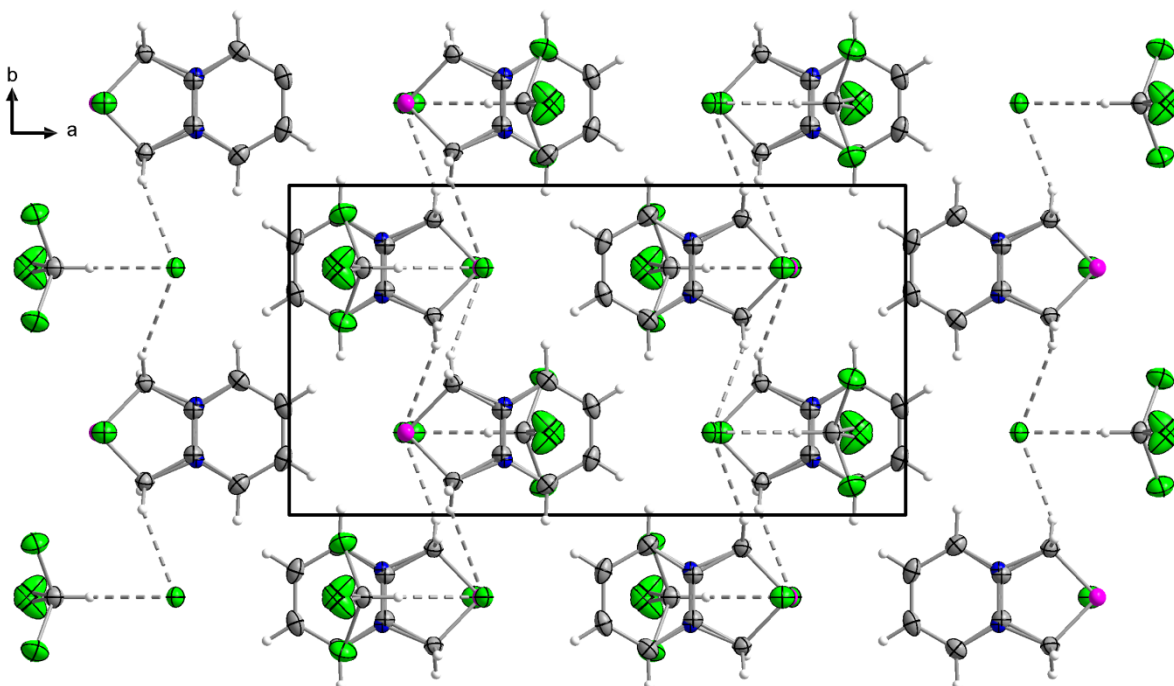


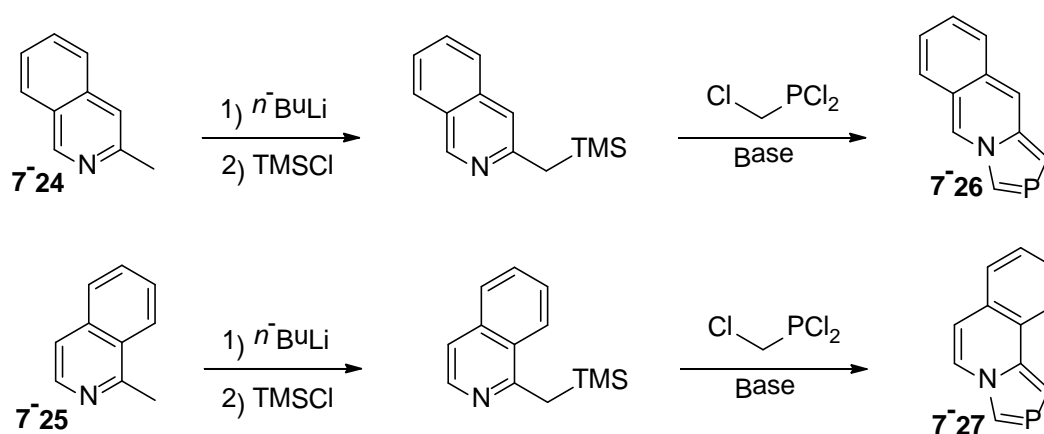
Abbildung 189 Schichten entlang der *bc*-Ebene in der Kristallstruktur von **7-4** mit den intermolekularen C–H...Cl und Cl...C(π)- Wechselwirkungen. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

7.4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit wurden erstmals die Grundkörper der Heteroaromaten 2-Phosphaindolizin **7-7** und Azaphospholochinolin (**7-13**) durch Reaktion von Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) mit silylierten Stickstoff-Heteroaromaten dargestellt. Bisher konnten nur substituierte Derivate von 2-Phosphaindolizin synthetisiert werden^[4] und von Azaphospholochinolin (**7-13**) existiert nur ein einziges, mehrfach substituiertes Analogon.^[16]

Die zwei neuen Phosphaindolizin-Derivate konnten vollständig NMR-spektroskopisch und Azaphospholochinolin (**7-13**) auch strukturell charakterisiert werden. Die hier bestimmte Molekül- und Kristallstruktur ist erst die zweite Struktur eines Phosphaindolizins. Nur die Struktur des in Abbildung 171 rechts dargestellten Derivates ist literaturbekannt.^[6] Die Kristallstruktur von Azaphospholochinolin (**7-13**) ist zudem eine der wenigen experimentellen Datensätze eines nicht substituierten phosphorhaltigen Heterocyclus.

Die Darstellung von Phosphaindolizinen ausgehend von silylierten Picolin-Derivaten und Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) stellt zudem, im Vergleich zu den bisher angewandten Methoden^[4], eine völlig neue Herangehensweise mit für sich sprechendem Erfolg dar. Dieser neue Syntheseweg konnte ausführlich untersucht und mehrere Intermediate (**7-3**, **7-4**) konnten mit Kristallstruktur und einige weitere (**7-5**, **7-2**, **7-15**, **7-16**) NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Zudem wurden einige Intermediate durch Abfangexperimente weiter charakterisiert (**7-15a**, **7-16a**). Zusätzlich dazu wurde der erste chirale Vertreter eines substituierten 2-Phosphaindolizins (**7-12**) synthetisiert.

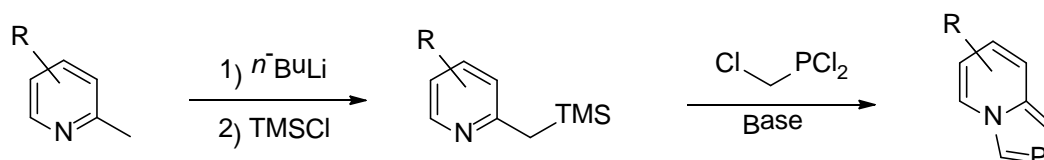


Schema 58 Mögliche Syntheseroute zur Darstellung von [1,3]Azaphospholo[1,5-*b*]isochinolin (**7-26**) (oben) und [1,3]Azaphospholo[5,1-*a*]isochinolin (**7-27**) (unten).

Eine erste Fortführung der bisherigen Ergebnisse wäre der Ersatz von Chinaldin bzw. Picolin durch das ähnliche 1-Methylisochinolin (**7-24**) oder 3-Methylisochinolin (**7-25**). Bei beiden Edukten sollte die Einführung der Silyl-Gruppe durch den dirigierenden Effekt des Stickstoff-Atoms leicht möglich sein. Allerdings wurden hierzu bisher keine Ergebnisse publiziert. Umsatz mit Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) sollte so die in Schema 58 abgebildeten neuen Heterocyclen **7-26** und **7-27** ergeben. Beide Verbindungen sind bisher unbekannt, allerdings wurden von [1,3]Azaphospholo[5,1-*a*]isochinolin **7-27** einige Derivate synthetisiert.^[17]

2-Phosphaindolizine

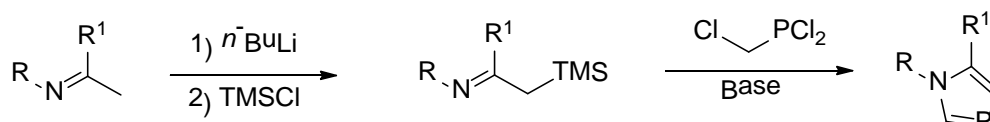
Eine weitere Fragestellung ist die Toleranz der vorgestellten Reaktion für verschiedene funktionelle Gruppen. So bestünde eine Methode um 2-Phosphaindolizin-Derivate mit unsubstituiertem Fünf-Ring an einen mit beliebig variierbaren Substituenten benachbarten Ring in einem Schritt aufzubauen (Schema 59).



Schema 59 Allgemeines Schema der möglichen Synthese von 2-Azaphosphenen.

Mögliche Schwierigkeit ist hier die Synthese der Silyl-Verbindung, da die Deprotonierung mit *n*-BuLi von den betreffenden Resten toleriert werden muss. Auch muss die so dargestellte Verbindung rein isolierbar, also beispielsweise durch Destillation aufzureinigen sein. Die zweite Problematik besteht in der Cyclisierungs-Reaktion. Andere nukleophile Zentren als das Stickstoff-Atom im Ring könnten sich hier ebenfalls als schwierig erweisen. Auch andere Substrate könnten die beschriebene Reaktion eingehen, womöglich auch Heteroaromaten beliebiger anderer Größe, sofern sie die nötige funktionelle Grundeinheit aufweisen (Schema 60).

Auch die Untersuchung der Reaktivität von **7-12** gegenüber Nucleophilen in einer 1,2-Addition wäre interessant und steht noch aus.



Schema 60 Allgemeines Schema der möglichen Synthese von 2-Azaphosphenen.

7.5 Experimenteller Teil

7.5.1 Allgemeines

Allgemeine Angaben zur experimentellen Vorgehensweise, Herkunft der verwendeten Verbindungen, analytischen Methodik, Vorgehensweise bei den Röntgenbeugungsuntersuchungen usw. sind im Kapitel 3.4.2. enthalten.

7.5.2 Kristallographische Daten

Tabelle 74 Kristallographische Daten der Kristallstrukturen von **7-4**, **7-19** und **7-22**.

	7-4 · CHCl₃	7-19	7-22
Datensatz	jx266	jx058	gx008
Summenformel	C ₈ H ₉ Cl ₅ NP	C ₃₆ H ₅₇ Br ₂ N ₂ O ₅	C ₁₈ H ₂₀ Cl ₂ NOP
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	327.38	757.65	368.22
Kristallgröße [mm ³]	0.20 × 0.15 × 0.10	0.40 × 0.20 × 0.03	0.20 × 0.05 × 0.05
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Farbe, Habitus	gelber Block	farbloser Block	farbloses Stäbchen
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pmna</i> (Nr. 62)	<i>C2</i> (Nr. 5)	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	16.4228(6)	31.6790(16)	11.584(4)
<i>b</i> [Å]	8.7720(3)	9.8562(3)	11.272(3)
<i>c</i> [Å]	9.2309(3)	12.8101(7)	14.304(3)
α [Å]	90	90	90
β [Å]	90	98.315(4)	109.46(3)
γ [Å]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1329.84(8)	3957.6(3)	1761.1(9)
<i>Z</i>	4	4	4
Strahlung [Å]	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.635	1.272	1.389
μ (MoK α) [cm ⁻¹]	1.178	2.087	0.463
<i>F</i> (000)	656	1588	768
<i>hkl</i> Bereich	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-40 ≤ <i>h</i> ≤ 40 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
gesammelte Reflexe	9673	16623	19192
unabhängige Reflexe	1441	8304	4334
beobachtete Reflexe	1220	5855	1358
<i>R</i> _{int}	0.0350	0.0453	0.1916
Parameter	98	447	209
Restraints	0	1	0
θ -Bereich [°]	4.33 ≤ θ ≤ 26.36	4.34 ≤ θ ≤ 27.10	4.12 ≤ θ ≤ 28.28
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0354, 0.0913	0.0446, 0.0759	0.0526, 0.0748
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0435, 0.0983	0.0786, 0.0884	0.1911, 0.0918
GooF	1.034	0.983	0.666
$\delta\rho_{\text{max}}$, $\delta\rho_{\text{min}}$ [e·nm ⁻³]	0.577, -0.468	0.644, -0.352	0.348, -0.287

Tabelle 75 Kristallographische Daten, sowie Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturlösung für die Kristallstrukturen von **7-13** und **7-3-Konformer 1** und **2**.

	7-13	7-3-Konformer 1	7-3-Konformer 2
Datensatz	kx128	jx251	jx298
Summenformel	C ₁₁ H ₈ NP	C ₁₃ H ₁₄ CIN ₂ P	C ₁₃ H ₁₄ CIN ₂ P
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	185.15	264.68	264.68
Kristallgröße [mm ³]	0.38 × 0.10 × 0.03	0.35 × 0.20 × 0.10	0.25 × 0.21 × 0.17
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Farbe, Habitus	farbloses Plättchen	gelber Block	gelber Block
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	7.8675(6)	19.1430(7)	9.0894(4)
<i>b</i> [Å]	6.1738(5)	12.0740(4)	13.7843(6)
<i>c</i> [Å]	18.5336(2)	11.3460(4)	10.5644(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	94.537(7)	109.167(4)	94.381(4)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	897.40(12)	2477.06(2)	1319.76(10)
<i>Z</i>	4	8	4
Strahlung [Å]	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.370	1.419	1.332
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm ⁻¹]	0.250	0.415	0.390
<i>F</i> (000)	384	1104	552
<i>hkl</i> Bereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -7 ≤ <i>k</i> ≤ 5 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 12
gesammelte Reflexe	5211	9812	10103
unabhängige Reflexe	1640	2509	2684
beobachtete Reflexe	1027	2137	2176
<i>R</i> _{int}	0.0529	0.0313	0.0352
Parameter	118	165	165
Restraints	0	0	0
θ -Bereich [°]	4.20 ≤ θ ≤ 25.35	4.16 ≤ θ ≤ 26.37	4.12 ≤ θ ≤ 26.37
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0499, 0.0961	0.0360, 0.0936	0.0383, 0.0960
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0985, 0.1167	0.0449, 0.1000	0.0511, 0.1039
GooF	1.056	1.101	1.034
$\delta\rho_{\text{max}}$, $\delta\rho_{\text{min}}$ [e·nm ⁻³]	0.223, -0.285	0.481, -0.320	0.399, -0.297

7.5.3 Synthesen

7.5.3.1 (1*R*,2*S*,5*R*)-2-(Propan-2-yl)-5-methylcyclohexyl-2-brom-acetat (**7-20**)

7-20 wurde nach einer Literaturvorschrift^[12] synthetisiert.

7.5.3.2 1-(2-(((1*R*,2*S*,5*R*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)-2-oxoethyl)-2-methylpyridin-1-iumbromid (7-19)

Picolin (3.95 mL, 40 mmol) wurde in 70 mL THF gelöst und **7-20** (1 eq, 11.09 g, 40 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über das Wochenende (ca. 60 h) bei 30 °C gerührt und anschließend für 4 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene Rohprodukt mit 70 mL Isohexan extrahiert. Der Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat verworfen. **7-19** wurde als farbloser bis leicht rosafarbener Feststoff erhalten (73 %, 10.84 g, 29.3 mmol).

EA: Berechnet für C₁₈H₂₈NO₂Br (M = 370.32 g/mol): C: 74.44 %, H: 9.72 %, N: 4.82 %. Gefunden: C: 57.81 (−0.57) %, H: 7.42 (−0.20) %, N: 3.83 (+0.05) %.

HRMS (FAB⁺): Masse berechnet für [C₁₈H₂₈NO₂]⁺: 290.2115. Gemessen: 290.2124 (M⁺, 100 %).

MS (FAB[−]): Masse berechnet für Br[−]: 78.9189. Gemessen: 79.0 (M[−], 72 %)

NMR: Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Daten sind in Tabelle 69 enthalten.

7.5.3.3 (1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl-[1,3]azaphospholo[1,5-*a*]pyridin-3-carboxylat (7-12) und Tris((1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)-1,1',1''-phosphantriyltris([1,3]azaphospholo[1,5-*a*]pyridine-3-carboxylat) (7-21)

7-19 (7.41 g, 20 mmol) wurde in 90 mL trockenem MeCN gelöst und auf 0 °C gekühlt. TEA (4 eq, 11 mL, 80 mmol) und PCl₃ (1 eq, 1.7 mL, 20 mmol) wurden tropfenweise unter Rühren zugegeben, woraufhin sich die Reaktionslösung sofort rot verfärbte und viel farbloser Feststoff ausfiel. Es wurde über Nacht gerührt und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 100 mL Pentan extrahiert und der Feststoff abfiltriert. Das Lösemittel wurde *in vacuo* entfernt. Da das Produkt noch mit HNEt₃Cl verunreinigt war, wurde nochmals mit 25 mL Pentan extrahiert, woraufhin ein gelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und stellte sich nach ³¹P-NMR-spektroskopischer Analyse als Phospholophosphan (**7-21**) heraus. Das (−)-Menthyl-substituierte 2-Phosphaindolizin **7-12** konnte als roter Feststoff durch Extraktion mit trockenem Pentan isoliert werden (38 %, 2.4 g, 7.6 mmol).

HRMS: Masse berechnet für C₁₈H₂₄NO₂P: 317.1545. Gemessen: 317.1547 (M⁺, 100 %).

NMR: Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Daten von **7-12** sind in Tabelle 71 enthalten.

7-12: ³¹P-NMR (161.99 MHz, CDCl₃): δ = 163.8 (d, ²J_{PH} = 35.8 Hz).

7-21: ³¹P{¹H}-NMR (161.99 MHz, CDCl₃): δ = 185.52 (d, 3 P, ²J_{PP} = 13.2 Hz), −56.0 (q, 1 P, ²J_{PP} = 13.0 Hz).

7.5.3.4 2-Chlor-2,3-dihydro-1*H*-[1,3]azaphospholo[1,5-*a*]pyridin-4-iumchlorid (7-4)

Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) (375 mg, 2.5 mmol, 1 eq.) wurde in 25 mL trockenem THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurde PicTMS (**3-17**) (413 mg, 2.5 mmol, 2 eq.)

zugetropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die entstandene Suspension wurde für 30 min unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, abgekühlt und auf ein Gesamtvolumen von 5 mL eingengt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig THF gespült und im Vakuum getrocknet. **7-4** wurde so als farbloser Feststoff erhalten (293 mg, 1.42 mmol, 57 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.99 MHz, CDCl_3): $\delta = 68.7$.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.46$ (ddd, $^3J_{\text{H6H7}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{H5H7}} = 1.4$ Hz, $^5J_{\text{H4H7}} = 0.7$ Hz, 1H, H7), 8.37 (ddd, $^3J_{\text{H4H5}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{H5H6}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{H5H7}} = 1.4$ Hz, 1H, H5), 8.03 (ddd, $^3J_{\text{H4H5}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{H4H6}} = 1.1$ Hz, $^5J_{\text{H4H7}} = 0.7$ Hz, 1H, H4), 7.92 (ddd, $^3J_{\text{H5H6}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H6H7}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{H4H6}} = 1.1$ Hz, 1H, H6), 5.98 (d, $^2J_{\text{PH1}} = 13.6$ Hz, 2H, H1), 4.48 (d, $^2J_{\text{PH2}} = 11.5$ Hz, 2H, H2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.4$ (C3), 144.8 (d, $^4J_{\text{PC}} = 0.7$ Hz, C5), 144.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, C7), 127.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, C4), 126.1 (C6). Die Signale der Atome 1 und 2 waren durch die niedrige Probenkonzentration nicht zu erkennen.

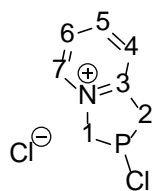


Abbildung 190 Nummerierung der Atome für die Zuordnung der NMR-Signale von **7-4**.

7.5.3.5 2-(Pyridin-2-ylmethyl)-2,3-dihydro-1H-[1,3]azaphospholo[1,5-a]pyridin-4-iumchlorid (**7-3**)

Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) (150 mg, 1 mmol, 1 eq.) wurde in 5 mL trockenem THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurde PicTMS (**3-17**) (331 mg, 2 mmol, 2 eq.) zugetropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die gebildete Suspension wurde kurz unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, abgekühlt und der entstandene voluminöse gelb-orangefarbene Niederschlag abfiltriert. Dieser wurde mit wenig THF gewaschen und in 10 mL trockenem Chloroform gelöst. Nach Entfernen des Lösemittels wurde **7-3** so als gelb-orangefarbener Feststoff erhalten (127 mg, 0.48 mmol, 48 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = -26.9$.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.20$ (d, $^3J_{\text{H6H7}} = 6.3$ Hz, 1H, H7), 8.12 (dd, $^3J_{\text{H12H13}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H11H13}} = 1.5$ Hz, 1H, H13), 8.10 (ddd, $^3J_{\text{H4H5}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{H4H6}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H5H7}} = 1.9$ Hz, $^5J_{\text{PH5}} = 0.9$ Hz, 1H, H5), 7.75 (d, $^3J_{\text{H4H5}} = 8.0$ Hz, 1H, H4), 7.63 (ddt, $^3J_{\text{H5H6}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{H6H7}} = 6.3$ Hz, $^4J_{\text{H4H6}} = 0.8$ Hz, 1H, H6), 7.49 (td, $^3J_{\text{H10H11}} = ^3J_{\text{H11H12}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H11H13}} = 1.5$ Hz, 1H, H11), 7.39 (d, $^3J_{\text{H10H11}} = 7.7$ Hz, 1H, H10), 6.97 (tt, $^3J_{\text{H12H13}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H10H12}} = 1.0$ Hz, 1H, H12), $\nu_{\text{H1}} = 5.66$, $\nu_{\text{H1}'} = 5.30$ (ABX-System, $^2J_{\text{H1H1}'} = 15.4$ Hz, $^2J_{\text{PH1}} = 21.2$ Hz, $^2J_{\text{PH1}'} < 0.5$ Hz, 2H, H1), $\nu_{\text{H2}} = 3.83$, $\nu_{\text{H2}'} = 3.75$ (ABX-System, $^2J_{\text{H2H2}'} = 18.6$ Hz, $^2J_{\text{PH2}} = 18.6$ Hz, $^2J_{\text{PH2}'} = 2.0$ Hz, 2H, H2), 3.03 (d, $^2J_{\text{PH8}} = 2.8$ Hz, 2H, H8).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.5$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz, C3), 155.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, C9), 146.1 (C13), 144.4 (C5), 143.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, C7), 139.2 (C11), 126.4 (C4), 125.3 (C6), 124.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, C10), 122.1 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.0$ Hz, C12), 59.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 32.5$ Hz, C1), 32.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 22.5$ Hz, C2), 31.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 24.4$ Hz, C8).

HRMS (FAB): Masse berechnet für $C_{13}H_{14}N_2P^+$: 229.0915. Gemessen: 229.0917 (M^+ , 100 %).

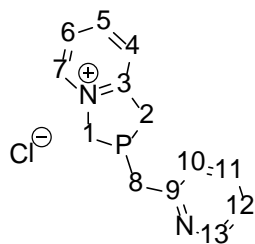


Abbildung 191 Nummerierung der Atome für die Zuordnung der NMR-Signale von **7-3**.

7.5.3.6 [1,3]Azaphospholo[1,5-a]pyridin (**7-7**)

Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) (750 mg, 5 mmol, 1 eq.) wurde in 40 mL trockenem THF gelöst. Unter Rühren wurde PicTMS (**3-17**) (825 mg, 5 mmol, 1 eq.) zugetropft und für fünf Minuten unter Rückfluss erhitzt, wobei es zur Bildung eines farblosen Feststoffes kam. Triethylamin (1.39 mL, 10 mmol, 2 eq.) wurde unter Rühren zu der heißen Suspension zugegeben und die Wärmequelle entfernt. Dabei trat ein Farbumschlag von anfangs farblos über gelb nach orange auf. Nach Rühren für 20 h wurde der Feststoff abfiltriert und das Lösemittel der orangefarbenen Lösung entfernt. Auf diese Weise wurde **7-7** nach Trocknung im Vakuum als orangefarbener Feststoff, verunreinigt mit Triethylammoniumchlorid, erhalten.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, $CDCl_3$): δ = 120.6.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.30 (ddd, $^2J_{PH1}$ = 37.9 Hz, $^4J_{H1H2}$ = 2.3 Hz, $^4J_{H1H7}$ = 1.0 Hz, 1H, H1), 8.02 (dq, $^3J_{H6H7}$ = 7.0 Hz, $^4J_{H5H7}$ = $^4J_{H1H7}$ = $^4J_{PH7}$ = 1.0 Hz, $^5J_{H4H7}$ = 0.5 Hz, 1H, H7), 7.39 (dddd, $^3J_{H4H5}$ = 9.1 Hz, $^4J_{H4H6}$ = 1.6, $^4J_{H2H4}$ = 1.2, $^5J_{H4H7}$ = 0.5 Hz, 1H, H4), 7.23 (dddd, $^2J_{PH2}$ = 37.5 Hz, $^4J_{H1H2}$ = 2.3 Hz, $^4J_{H2H4}$ = 1.2, $^5J_{H2H5}$ = 0.4 Hz, 1H, H2), 6.76 (dddd, $^3J_{H4H5}$ = 9.1 Hz, $^3J_{H5H6}$ = 6.5 Hz, $^4J_{H5H7}$ = 1.0 Hz, $^5J_{H2H5}$ = 0.4 Hz, 1H, H5), 6.54 (dddd, $^3J_{H6H7}$ = 7.0 Hz, $^3J_{H5H6}$ = 6.5 Hz, $^4J_{H4H6}$ = 1.6, $^5J_{PH6}$ = 0.7 Hz, 1H, H6).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 142.1 (d, $^2J_{PC}$ = 8.9 Hz, C3), 140.6 (d, $^1J_{PC}$ = 51.5 Hz, C1), 127.5 (C7), 120.1 (d, $^3J_{PC}$ = 5.4 Hz, C4), 119.4 (d, $^4J_{PC}$ = 1.7 Hz, C5), 118.5 (d, $^1J_{PC}$ = 45.6 Hz, C2), 111.9 (d, $^4J_{PC}$ = 2.5 Hz, C6).

HRMS (DEI): Masse berechnet für $C_7H_6NP^+$: 135.0238. Gemessen: 135.0239 (M^+ , 100 %).

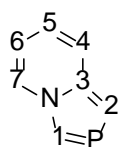


Abbildung 192 Nummerierung der Atome für die Zuordnung der NMR-Signale von **7-7**.

7.5.3.7 [1,3]Azaphospholo[1,5-a]chinolin (**7-13**)

Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) (450 mg, 3 mmol, 1 eq.) wurde in 15 mL trockenem THF gelöst. Unter Rühren wurde ChinaldinyITMS (**4-15**) (1.29 g, 6 mmol, 2 eq.) zugetropft und für fünf Minuten unter Rückfluss erhitzt, wobei ein farbloser Feststoff gebildet wurde. Nach Rühren für 12 h wurde der Feststoff abfiltriert und das Lösemittel der klaren Lösung entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 25 mL trockenem Pentan extrahiert und von der entstehenden Sus-

pension erneut der Feststoff abgetrennt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde **7-13** als hellgelber Feststoff erhalten (311 mg, 1.68 mmol, 56 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 115.7$.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.05$ (ddd, $^2J_{\text{PH1}} = 37.1$ Hz, $^4J_{\text{H1H2}} = 2.3$ Hz, $^5J_{\text{H1H4}} = 0.5$ Hz, 1H, H1), 8.06 (dtd, $^3J_{\text{H8H9}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{H8H10}} = ^5J_{\text{PH10}} = 1.2$ Hz, $^5J_{\text{H8H11}} = 0.5$ Hz, 1H, H8), 7.67 (dddd, $^3J_{\text{H10H11}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H9H11}} = 1.6$ Hz, $^5J_{\text{H8H11}} = 0.5$ Hz, 1H, H11), 7.58 (ddd, $^3J_{\text{H8H9}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H9H10}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{H9H11}} = 1.6$ Hz, 1H, H9), 7.40 (ddd, $^3J_{\text{H10H11}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{H9H10}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H8H10}} = 1.2$ Hz, 1H, H10), 7.34 (dd, $^3J_{\text{H4H5}} = 9.3$ Hz, $^5J_{\text{H2H5}} = 0.8$ Hz, 1H, H5), 7.33 (dddd, $^2J_{\text{PH2}} = 36.7$ Hz, $^4J_{\text{H1H2}} = 2.3$ Hz, $^5J_{\text{H2H5}} = 0.8$ Hz, $^4J_{\text{H2H4}} = 0.5$ Hz, 1H, H2), 7.10 (dt, $^3J_{\text{H4H5}} = 9.3$ Hz, $^4J_{\text{H2H4}} = ^5J_{\text{H1H4}} = 0.5$ Hz, 1H, H4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 141.0$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.9$ Hz, C3), 140.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 51.6$ Hz, C1), 128.9 (d, $^5J_{\text{PC}} = 0.9$ Hz, C11), 128.7 (d, $^5J_{\text{PC}} = 0.7$ Hz, C9), 127.6 (C7), 125.0 (d, $^6J_{\text{PC}} = 1.1$ Hz, C10), 124.0 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz, C6), 121.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 45.1$ Hz, C2), 121.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz, C4), 119.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz, C5), 115.6 (d, $^4J_{\text{PC}} = 0.7$ Hz, C8).

HRMS (DEI): Masse berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NP}^+$: 185.0394. Gemessen: 185.0407 (M^+ , 100 %).

EA: Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NP}$ ($\text{M} = 185.16$ g/mol): N: 7.56 %, C: 71.35 %, H: 4.35 %. Gefunden: N: 7.39 (+0.17) %, C: 70.61 (-0.74) %, H: 4.60 (+0.25) %.

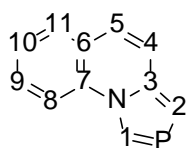


Abbildung 193 Nummerierung der Atome für die Zuordnung der NMR-Signale von **7-13**.

7.5.3.8 Durchführung der NMR-Experimente zur Untersuchung der Reaktion von $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$ (**7-1**) mit PicTMS (**3-17**)

In 5 mL $\text{THF-}d_8$ wurden fünf Stäbchen 3 Å Molsieb gegeben, auf -80 °C gekühlt und Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) (37.5 mg, 0.25 mmol, 1 eq.) zugegeben. Unter Rühren wurde PicTMS (**3-17**) (94.9 mg, 0.58 mmol, 2.3 eq.) zugetropft und die Reaktionslösung kurz durchmischt. Sie wurde sofort in ein vorgekühltes NMR-Röhrchen überführt, das direkt in das auf -60 °C temperierte NMR-Spektrometer eingesetzt wurde. Anschließend wurde durch Erwärmen auf 0 °C die Reaktion gestartet und die entsprechenden Messungen durchgeführt. Im Zuge der Messungen konnten folgende Intermediate durch NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

7.5.3.9 Chlormethyl(picoly)chlorphosphan (**7-5**)

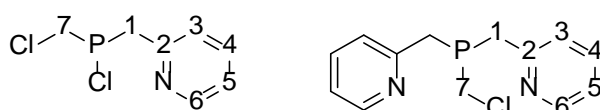


Abbildung 194 Nummerierung der Atome für die Zuordnung der NMR-Signale von **7-5** (links) und **7-2** (rechts).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- d_8 , 0 °C): δ = 91.4.

^1H -NMR (400 MHz, THF- d_8 , 0 °C): δ = 8.43 (ddt, $^3J_{\text{H}_5\text{H}_6}$ = 4.9 Hz, $^4J_{\text{H}_4\text{H}_6}$ = 1.9 Hz, $^5J_{\text{H}_3\text{H}_6}$ = 0.9 Hz, 1H, H6), 7.64 (dddd, $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4}$ = 7.8 Hz, $^3J_{\text{H}_4\text{H}_5}$ = 7.5 Hz, $^4J_{\text{H}_4\text{H}_6}$ = 1.9 Hz, $^5J_{\text{PH}_4}$ = 0.9 Hz, 1H, H4), 7.25 (dddd, $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4}$ = 7.8 Hz, $^4J_{\text{H}_3\text{H}_5}$ = 1.4 Hz, $^5J_{\text{H}_3\text{H}_6}$ = 1.0 Hz, $^4J_{\text{PH}_3}$ = 0.5 Hz, 1H, H3), 7.15 (ddt, $^3J_{\text{H}_4\text{H}_5}$ = 7.5 Hz, $^3J_{\text{H}_5\text{H}_6}$ = 4.9 Hz, $^4J_{\text{H}_3\text{H}_5}$ = $^6J_{\text{PH}_5}$ = 1.4 Hz, 1H, H5), 4.16 (d, $^2J_{\text{PH}_1}$ = 11.5 Hz, 2H, H1), 3.61 (d, $^2J_{\text{PH}_7}$ = 4.9 Hz, 2H, H7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, THF, 0 °C): δ = 156.2 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6.6 Hz, C2), 149.4 (C6), 136.7 (C4), 124.0 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 3.4 Hz, C3), 121.9 (d, $^5J_{\text{PC}}$ = 2.1 Hz, C5), 45.0 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 47.3 Hz, C7), 40.3 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 31.6 Hz, C1).

7.5.3.10 Chlormethylbis(picolyl)phosphan (7-2)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- d_8 , 0 °C): δ = -12.6.

^1H -NMR (400 MHz, THF- d_8 , 0 °C): δ = 8.41 (ddd, $^3J_{\text{H}_5\text{H}_6}$ = 4.9 Hz, $^4J_{\text{H}_4\text{H}_6}$ = 1.9 Hz, $^5J_{\text{H}_3\text{H}_6}$ = 0.9 Hz, 2H, H6), 7.57 (dddd, $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4}$ = 7.8 Hz, $^3J_{\text{H}_4\text{H}_5}$ = 7.1 Hz, $^4J_{\text{H}_4\text{H}_6}$ = 1.9 Hz, $^5J_{\text{PH}_4}$ = 0.5 Hz, 2H, H4), 7.18 (ddd, $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4}$ = 7.8 Hz, $^4J_{\text{H}_3\text{H}_5}$ = 1.1 Hz, $^5J_{\text{H}_3\text{H}_6}$ = 0.9 Hz, 2H, H3), 7.03 (ddt, $^3J_{\text{H}_4\text{H}_5}$ = 7.1 Hz, $^3J_{\text{H}_5\text{H}_6}$ = 4.9 Hz, $^4J_{\text{H}_3\text{H}_5}$ = $^6J_{\text{PH}_5}$ = 1.1 Hz, 2H, H5), 3.87 (d, $^2J_{\text{PH}_7}$ = 7.3 Hz, 2H, H7), ν_{H_1} = 3.22, $\nu_{\text{H}_1'}$ = 3.11 (ABX-System, $^2J_{\text{H}_1\text{H}_1'}$ = 13.6 Hz, $^2J_{\text{PH}_1}$ = 0 Hz, $^2J_{\text{PH}_1}$ = 2.0 Hz, 4H, H1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, THF- d_8 , 0 °C): δ = 159.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 5.9 Hz, C2), 150.4 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 1.0 Hz, C6), 137.0 (C4), 124.4 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 4.2 Hz, C3), 121.9 (d, $^5J_{\text{PC}}$ = 1.9 Hz, C5), 42.2 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 36.3 Hz, C1), 34.6 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 18.5 Hz, C7).

7.5.3.11 Durchführung der NMR-Experimente zur Untersuchung der Reaktion von $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$ (7-1) mit ChinaldinyITMS (4-15)

In 5 mL THF- d_8 wurden zunächst fünf Stäbchen 3 Å Molsieb gegeben, auf -100 °C gekühlt und Chlormethyldichlorphosphan (7-1) (37.6 mg, 0.25 mmol, 1 eq.) zugegeben. Unter Rühren wurde ChinaldinyITMS (4-15) (134.0 mg, 0.62 mmol, 2.3 eq.) zugetropft und die Reaktionslösung kurz durchmischt. Sie wurde sofort in ein vorgekühltes NMR-Röhrchen überführt, das direkt in das auf -70 °C temperierte Spektrometer eingesetzt wurde. Anschließend wurde durch Erwärmen auf -50 bzw. -40 °C die Reaktion gestartet und die entsprechenden Experimente durchgeführt.

Im Zuge der Messungen konnten folgende Intermediate durch NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

7.5.3.12 Chlormethyl(chinaldinyl)chlorphosphan (7-15)

^{31}P -NMR (162 MHz, THF- d_8 , -40 °C): δ = 90.8 (ddt, J = 11.7, 7.5, 3.1 Hz).

7.5.3.13 Chlormethylbis(chinaldinyl)phosphan (7-16)

^{31}P -NMR (162 MHz, THF- d_8 , -40 °C): δ = -12.8 (t, J = 7.3 Hz).

^1H -NMR (400 MHz, THF- d_8 , $-40\text{ }^\circ\text{C}$): δ = 8.08 (d, $^3J_{\text{H8H9}}$ = 8.4 Hz, 1H, H9), 7.96 (d, $^3J_{\text{H3H4}}$ = 8.6 Hz, 1H, H4), 7.77 (d, $^3J_{\text{H6H7}}$ = 8.1 Hz, 1H, H6), 7.62 (ddt, $^3J_{\text{H8H9}}$ = 8.4 Hz, $^3J_{\text{H7H8}}$ = 6.9 Hz, $^4J_{\text{H6H8}}$ = 1.3 Hz, 1H, H8), 7.43 (ddt, $^3J_{\text{H6H7}}$ = 8.1 Hz, $^3J_{\text{H7H8}}$ = 6.9 Hz, $^4J_{\text{H7H9}}$ = 1.2 Hz, 1H, H7), 7.38 (dd, $^3J_{\text{H3H4}}$ = 8.6 Hz, $^4J_{\text{PH3}}$ = 0.6 Hz, 1H, H3), 4.05 (d, $^2J_{\text{PH11}}$ = 7.5 Hz, 2H, H11), ν_{H1} = 3.48, $\nu_{\text{H1'}}$ = 3.38 (ABX-System, $^2J_{\text{H1H1'}}$ = 13.6 Hz, $^2J_{\text{PH1}}$ = 0.7 Hz, $^2J_{\text{PH1'}}$ = 0 Hz, 2H, H1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Toluol- d_8 , $-40\text{ }^\circ\text{C}$): δ = 159.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6.3 Hz, C2), 148.4 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 0.8 Hz, C10), 136.3 (C4), 129.4 (C8), 129.2 (C9), 129.1 (d, $^5J_{\text{PC}}$ = 2.5 Hz, C5), 126.9 (d, $^6J_{\text{PC}}$ = 1.3 Hz, C6), 125.9 (C7), 122.3 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 3.6 Hz, C3), 41.4 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 36.7 Hz, C1), 34.3 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 18.4 Hz, C11).

7.5.3.14 Bildung von Phosphansulfiden im Zuge von Abfangexperimenten

Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) (75 mg, 0.5 mmol, 1 eq.) wurde in 2.5 mL THF gelöst und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren wurde PicTMS (**3-17**) (165 mg, 1 mmol, 2 eq.) zugetropft und somit die Reaktion gestartet. Äquivalente von 0.5 mL der Reaktionslösung wurden auf eine Spatelspitze Schwefel gegeben, für 5 Minuten gerührt und dann das Lösemittel entfernt. Der so erhaltene Rückstand wurde in CDCl_3 gelöst und in ein NMR-Röhrchen überführt.

7.5.3.15 Chlormethylbis(picolyl)phosphansulfid (**7-5a**)

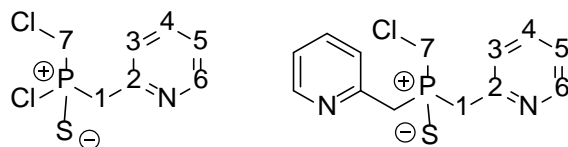


Abbildung 195 Nummerierung der Atome für die Zuordnung der NMR-Signale von **7-5a** (links) und **7-2a** (rechts).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): δ = 88.2.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.55 (ddt, $^3J_{\text{H5H6}}$ = 4.9 Hz, $^4J_{\text{H4H6}}$ = 1.8 Hz, $^5J_{\text{H3H6}}$ = 0.9 Hz, 1H, H6), 7.67 (tdd, $^3J_{\text{H4H5}}$ = $^3J_{\text{H3H4}}$ = 7.4 Hz, $^4J_{\text{H4H6}}$ = 1.8 Hz, $^5J_{\text{PH4}}$ = 1.0 Hz, 1H, H4), 7.38 – 7.36 (m, 1H, H3), 7.24 – 7.23 (m, 1H, H5), ν_{H1} = 4.19, $\nu_{\text{H1'}}$ = 4.07 (ABX-System, $^2J_{\text{PH1}}$ = 14.3 Hz, $^2J_{\text{PH1'}}$ = 0.8 Hz, $^2J_{\text{H1H1'}}$ = 14.2 Hz, 2H, H1), ν_{H7} = 4.20, $\nu_{\text{H7'}}$ = 3.88 (ABX-System, $^2J_{\text{PH7}}$ = 1.2 Hz, $^2J_{\text{PH7'}}$ = 0.8 Hz, $^2J_{\text{H7H7'}}$ = 13.3 Hz, 2H, H7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 151.2 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 8.2 Hz, C2), 151.6 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 3.3 Hz, C6), 138.6 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 2.9 Hz, C4), 127.0 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7.2 Hz, C3), 124.5 (d, $^5J_{\text{PC}}$ = 3.8 Hz, C5), 48. (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 54.6 Hz, C1), 46.4 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 59.0 Hz, C7).

7.5.3.16 Chlormethyl(picolyl)chlorphosphansulfid (**7-2a**)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): δ = 50.5.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.54 (ddt, $^3J_{\text{H5H6}}$ = 4.9 Hz, $^4J_{\text{H4H6}}$ = 1.8 Hz, $^5J_{\text{H3H6}}$ = 1.1 Hz, 2H, H6), 7.63 (tdd, $^3J_{\text{H4H5}}$ = $^3J_{\text{H3H4}}$ = 7.7 Hz, $^4J_{\text{H4H6}}$ = 1.8, $^5J_{\text{PH4}}$ = 0.8 Hz, 2H, H4), 7.33 (ddt,

2-Phosphaindolizine

$^3J_{\text{H3H4}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H3H5}} = 2.2$ Hz, $^5J_{\text{H3H6}} = ^4J_{\text{PH3}} = 1.1$ Hz, 2H, H3), 7.19 (dddd, $^3J_{\text{H4H5}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{H5H6}} = 4.9$, $^4J_{\text{H3H5}} = 2.2$ Hz, $^6J_{\text{PH5}} = 1.2$ Hz, 2H, H5), 3.87 (d, $^2J_{\text{PH7}} = 6.1$ Hz, 2H, H7), $\nu_{\text{H7}} = 3.77$, $\nu_{\text{H7'}} = 3.63$ (ABX-System, $^2J_{\text{PH7}} = 13.8$ Hz, $^2J_{\text{PH7'}} = 14.0$ Hz, $^2J_{\text{H7H7'}} = 13.8$ Hz, 4H, H1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.2$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.2$ Hz, C2), 149.8 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, C6), 136.6 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, C4), 125.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.1$ Hz, C3), 122.4 (d, $^5J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, C5), 38.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 49.2$ Hz, C1), 38.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 47.1$ Hz, C7).

7.6 Literatur

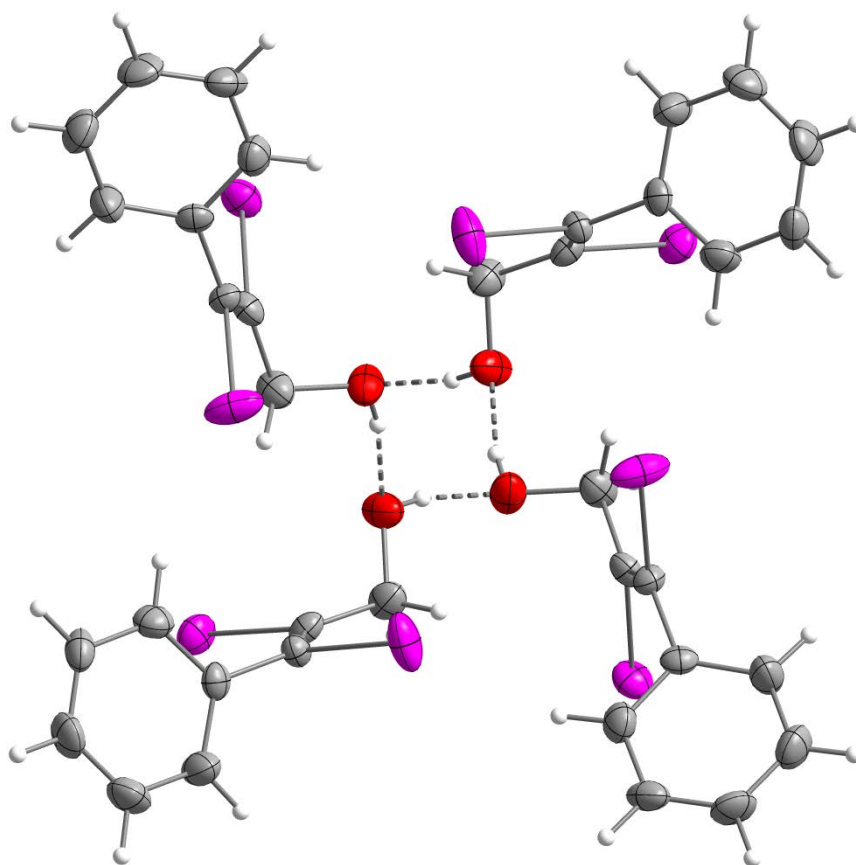
-
- [1] A.F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter & Co. Berlin, **1995**, Anhang IV.
 - [2] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, S1–S19.
 - [3] R.K. Bansal, K. Karaghiosoff, N. Gupta, A. Schmidpeter, C. Spindler, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 475–480.
 - [4] N. Sogani, P. Maheshwari, R.K. Bansal, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2014**, *189*, 889–907.
 - [5] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, OUP Oxford, **2012**.
 - [6] N. Gupta, C.B. Jain, J. Heinicke, N. Bharatiya, R.K. Bansal, P.G. Jones, *Heteroatom Chem.* **1998**, *9*, 333–339.
 - [7] T.M. Krygowski, M.K. Cyranski, A.R. Matos, *Aromaticity in Heterocyclic Compounds*, Springer, **2009**.
 - [8] L. Nyulászi, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1229–1246.
 - [9] L. Solujic, E.B. Milosavljevic, J.H. Nelson, N.W. Alcock, J. Fischer, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3453–3460.
 - [10] R.K. Bansal, *Phosphorous Heterocycles I*, Vol. 20 (Ed.: R. K. Bansal), Springer Berlin Heidelberg, **2009**, pp. 1–30.
 - [11] W. Betzl, Dissertation **2011**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
 - [12] C. Hettstedt, W. Betzl, K. Karaghiosoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 377–382.
 - [13] W. Betzl, C. Hettstedt, K. Karaghiosoff, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 481–487.
 - [14] R.K. Bansal, N. Gupta, V. Kabra, C. Spindler, K. Karaghiosoff, A. Schmidpeter, *Heteroatom. Chem.* **1992**, *3*, 359–366.
 - [15] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
 - [16] P. Sharma, A. Kumar, P. Pandey, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2003**, *178*, 583–594.
 - [17] R.K. Bansal, L. Hemrajani, N. Gupta, *Heteroatom Chem.* **1999**, *10*, 598–604.

8 Halogenbindungen in den Kristallstrukturen von 1,2-Diiodolefinen¹

Christina Hettstedt, Peter Mayer und Konstantin Karaghiosoff

8.1 Kurzzusammenfassung

Die Kristallstrukturen von 1,2-Diiodolefinen werden von umfangreichen Halogenbindungen dominiert. Darunter sind intermolekulare I...I, I...O und I...C Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen werden unter Einbeziehung von neun neuen Kristallstrukturen, die in unseren Laboratorien gemessen wurden, und einigen zusätzlichen Kristallstrukturen aus der Literatur, die unsere Daten vervollständigen, diskutiert.



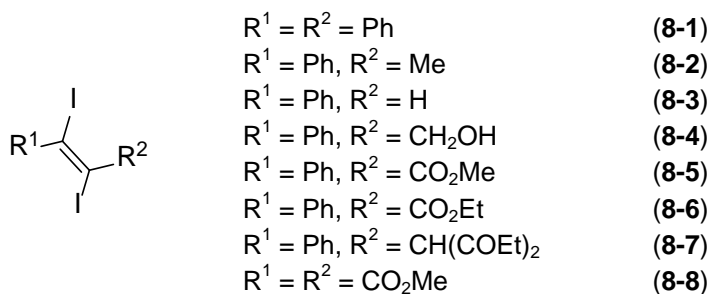
¹ Eingereicht bei *New Journal of Chemistry*, 2015.

8.2 Einleitung

Halogenbindungen sind derzeit ein vieldiskutiertes Thema in der Fachliteratur. In den letzten 15 Jahren wurde eine steigende Anzahl an Reviews (ca. 50) über dieses Thema veröffentlicht. Diese Art von intermolekularen Wechselwirkungen wurde bereits vor ungefähr zwei Jahrhunderten^[1] entdeckt, aber erst in den letzten Jahren intensiver untersucht (für einen detaillierten Mechanismus und die Theorie der Halogenbindungen, siehe Referenzen [2-6]). Halogenbindungen sind relevant im Bereich des Crystal Engineering^[3] sowie in der präparativen Chemie und den Materialwissenschaften^[4]. Viele theoretische Untersuchungen^[5] wurden veröffentlicht und Halogenbindungen stellten sich als überaus wichtig für die medizinische Chemie und chemische Biologie heraus^[6]. 2013 wurde die offizielle IUPAC-Definition veröffentlicht, die unter anderem festlegt, dass typische Halogenbindungen $R \cdots Y-Z$ zwischen einem Halogenbindungsdonor $R-X$ (X = elektrophiles Halogenatom, z.B. I_2 , CH_3Br , Haloniumion, etc.) und einem Halogenbindungsakzeptor $Y-Z$ (Y = Atom mit freiem Elektronenpaar, π -System oder Anion) auftreten.^[7] Zusätzlich muss die Kontaktdistanz $X \cdots Y$ kürzer als die Summe der *van-der-Waals-Radien* sein, die $R-X$ Bindungslänge sollte verlängert werden und der Kontaktwinkel $R-X \cdots Y$ sollte nahe 180° sein.^[7]

Allgemein bilden Moleküle die ein Iodatom enthalten stärkere Halogenbindungen aus als die zugehörigen Bromide, Chloride oder Fluoride.^[3c] Die meisten Beispiele von Kristallstrukturen, die Halogenbindungen enthalten, wurden durch Cokristallisation von zwei verschiedenen Verbindungen erhalten, von denen eine den Halogenbindungsdonor und die andere den Halogenbindungsakzeptor enthält. Typische Beispiele für eine solche Kristallstruktur sind die Cokristallisate aus Phenazin und 1,2,3,4-Tetrafluor-5,6-diiodbenzol^[8] oder 4,4'-Bipyridin und Tetraiodethen^[9]. Der andere mögliche Fall – Halogenbindungen in Kristallen, in denen der Halogenbindungsdonor und -akzeptor im gleichen Molekül lokalisiert sind – wird in der Literatur deutlich weniger diskutiert. Dies beinhaltet Strukturen von Verbindungen, die zum Beispiel Iod als Halogenbindungsdonor und Stickstoff, Sauerstoff, ein Halogen oder ein π -System als Halogenbindungsakzeptor beinhalten ($I \cdots I$, $I \cdots O$, $I \cdots N$, $I \cdots C(\pi)$).

Diiodolefine deren organisches Gerüst eine zusätzliche Funktionalität beinhaltet, die als Halogenbindungsakzeptor fungieren kann, stellen sehr gute Beispiele für solche Strukturen dar. Bei diesen Verbindungen sollten Halogenbindungen eine Schlüsselrolle bei der Kristallbildung einnehmen. Um Licht auf die Wichtigkeit von Halogenbindungen als strukturbestimmende Wechselwirkung bei der Bildung der festen Phase zu werfen haben wir einige Kristallstrukturen von 1,2-Diiodolefinen untersucht (Schema 61).



Schema 61 Die Diiodolefine **8-1** - **8-8** wurden aus den zugehörigen Alkinen durch Addition von I_2 an die $C \equiv C$ -Dreifachbindung hergestellt.

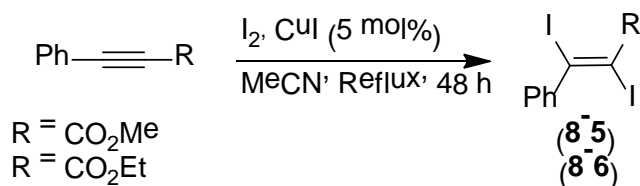
In diesem Kapitel ist es unser Ziel, schwache Halogenbindungen des Iods mit den weniger starken Halogenbindungsakzeptoren Sauerstoff, Iod selbst und aromatischen, aliphatischen oder acetylenischen π -Systemen zu untersuchen. Die Systeme, die wir in diese Studie aufnehmen, bestehen aus den Kristallstrukturen von neun 1,2-Diiodolefinen, die in unseren Laboratorien bestimmt wurden und den Kristallstrukturen von 1,2-Diiodolefinen aus der Literatur, die unsere Daten ergänzen.

Hauptaugenmerk wird darauf gelegt, wie die Moleküle im Kristall angeordnet sind, unter Berücksichtigung der optimalen Raumaufteilung und der maximalen Ausbildung schwacher Wechselwirkungen. Dies ist natürlich von den Substituenten an der Doppelbindung und deren Halogenbindungsakzeptor-Eigenschaften abhängig. Wir möchten eine Art „Ranking“ der Wechselwirkungen herausfinden im Sinne von: welche Wechselwirkung ist strukturbestimmend und welche ist untergeordnet. Was ist in diesem Falle die stärkere Wechselwirkung: Wasserstoffbrückenbindungen oder Halogenbindungen? Aus dieser systematischen Betrachtung versuchen wir allgemeine Trends für das Crystal Engineering von sortenreinen Verbindungen/Kristallen für zukünftige Anwendungen abzuleiten.

8.3 Ergebnisse und Diskussion

8.3.1 Synthesen

Die Diiodolefine **8-1** - **8-8** (Schema 61) wurden alle nach einer Literaturvorschrift^[10] durch 1,2-Addition von I_2 an die zugehörigen Alkine hergestellt. Die unsymmetrischen olefinischen Ester (*E*)-Methyl-2,3-diiod-3-phenylacrylat (**8-5**) und (*E*)-Ethyl-2,3-diiod-3-phenylacrylat (**8-6**) sind neu und wurden aus den zugehörigen Alkinen durch die CuI katalysierte Addition von I_2 nach Duan *et al.* hergestellt (Schema 62).^[11]



Schema 62 Syntheseweg zu den neuen 1,2-Diiodolefinischen Estern **8-5** und **8-6**.

Bei allen Synthesen, außer im Falle von 3,3-Diethoxy-1,2-diiod-1-phenylpropen (**8-7**), wurden die jeweiligen *trans*-Isomere erhalten. Bei **8-7** wurde eine Mischung aus *cis* (**8-7a**) und *trans* (**8-7b**) gebildet die durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden konnten. Beide Isomere von **8-7** sowie alle anderen synthetisierten 1,2-Diiodolefine wurden strukturell durch Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert.

8.3.2 Molekül- und Kristallstrukturen der 1,2-Diiodolefine **8-1** - **8-8**

Einkristalle, die für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen geeignet waren, konnten in allen Fällen durch Umkristallisation aus EtOAc erhalten werden. Ein Charakteristikum fast aller Kristallstrukturen hier ist die Fehlordnung der Diiodalken-Moleküle

über zwei Positionen. Nur die Strukturen des Methylesters **5-8** und der Acetale **8-7a** und **8-7b** weisen diese Fehlordnung nicht auf. Hier diskutieren wir nur die höher besetzten Positionen der fehlgeordneten Atome. In der Struktur von (*E*)-1,2-Diod-1,2-diphenylethen (**8-1**) und von (*E*)-2,3-Diiodo-3-phenylprop-2-en-1-ol (**8-4**) sind über 80 % der Atome des jeweiligen Moleküls fehlgeordnet. Deshalb müssen die Atom- und Halogenbindungsabstände mit Vorsicht betrachtet und diskutiert werden, auch im Vergleich mit den Daten aus anderen Verbindungen. Nichtsdestotrotz beziehen wir die Daten aus den beiden Strukturen von **8-1** und **8-4** in diesen Vergleich mit ein, da sie im mittleren Bereich der Werte aller hier untersuchten Verbindungen liegen. Abbildungen, die die Fehlordnung aller Kristallstrukturen zeigen, sind in Abschnitt 8.5.3 dieses Kapitels gezeigt. Von den Literaturverbindungen aus der CSD^[12] ist nur eine, RIDTOO^[13], fehlgeordnet. Die Strukturen aller hier diskutierten Literaturverbindungen und einiger zusätzlicher für die Statistik sind mit ihren Namen aus der CSD, in Abbildung 196 und Abbildung 197 gezeigt.

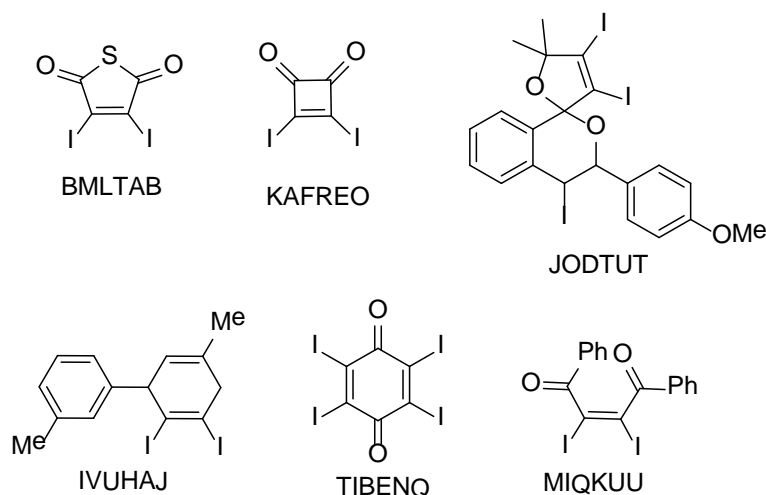


Abbildung 196 (Z)- und cyclische Diiodverbindungen aus der Literatur mit ihren Namen aus der CSD.

Die Struktur des Azids WIFVAJ^[14], die im unteren Teil von Abbildung 197 gezeigt ist, würde sich an dieser Stelle zur Diskussion anbieten. Allerdings wurde die Verfeinerung der Kristallstruktur ungenügend sorgfältig durchgeführt, weshalb auf eine Einbeziehung der Daten aus dieser Struktur in diese Arbeit verzichtet wurde. Auch Kristallstrukturen von 1,2-Diiodethan (C₂H₄I₂)^[15] und 1,2-Diiodethen (C₂H₂I₂)^[15] können in der CSD^[12] gefunden werden, welche hervorragend in diese Arbeit passen würden. Unglücklicherweise beinhalten die cif-Dateien dieser Kristallstrukturen, die aus dem Jahre 1935 sind, nicht genügend Informationen um diese mit modernen Methoden zu untersuchen.

Eine Übersicht aller relevanten intra- und intermolekularen Abstände und Winkel der Literaturverbindungen sind in Tabelle 76 und Tabelle 77 zusammengefasst. Die Daten unserer Verbindungen sind in Tabelle 78, Tabelle 79 und Tabelle 80 zusammengefasst.

8.3.3 Molekülstrukturen

Abbildung 198 und Abbildung 199 links zeigen eine statistische Verteilung von C=O, C=C und C–I Bindungslängen aller hier diskutierten Kristallstrukturen, unterteilt in *cis/trans*, Literaturverbindungen und unsere Verbindungen. Abbildung 200 zeigt die Molekülstrukturen aller unserer Verbindungen. 1,2-Diiodethin (C_2I_2)^[16] wurde wegen der sehr kurzen C(sp)–I Bindung von 1.987(3) Å nicht in die Bindungslängenstatistik mit einbezogen. Die Daten aus den Kristallstrukturen von F_3Cl ^[17] und C_2I_4 ^[18] wurden der Literatur *trans* Kategorie zugeordnet. Bei den C–I Bindungslängen ist ein klarer Trend erkennbar (Abbildung 199 links). *Cis*-Diiodverbindungen, die im Falle der Literaturverbindungen meist cyclisch sind, haben kürzere C–I Bindungslängen als die linearen oder *trans*-Verbindungen. Sie sind sogar kürzer als der Literaturwert, der von Allen *et al.* (2.095 Å)^[19] genannt wird. Die Mehrzahl der *trans*-Verbindungen haben C–I Bindungslängen, die im Bereich des Literaturwertes von 2.1 Å^[20] (± 0.02) liegen. Der Trend der C–I Bindungslängen unserer *trans*-Verbindungen geht zu längeren Werten. Die längste C–I Bindungslänge (2.166(4) Å) ist in der Kristallstruktur von EMUZI^[21] und die kürzeste (2.012(2) Å) in der von RIDTOO^[13] zu finden. Die längste C–I Bindung unserer Strukturen ist in der Kristallstruktur von **8-2** enthalten ($C26-I5^{(2)} = 2.171(1)$ Å), die kürzeste (2.091(3) Å) ist Teil der Kristallstruktur von **8-7a**.

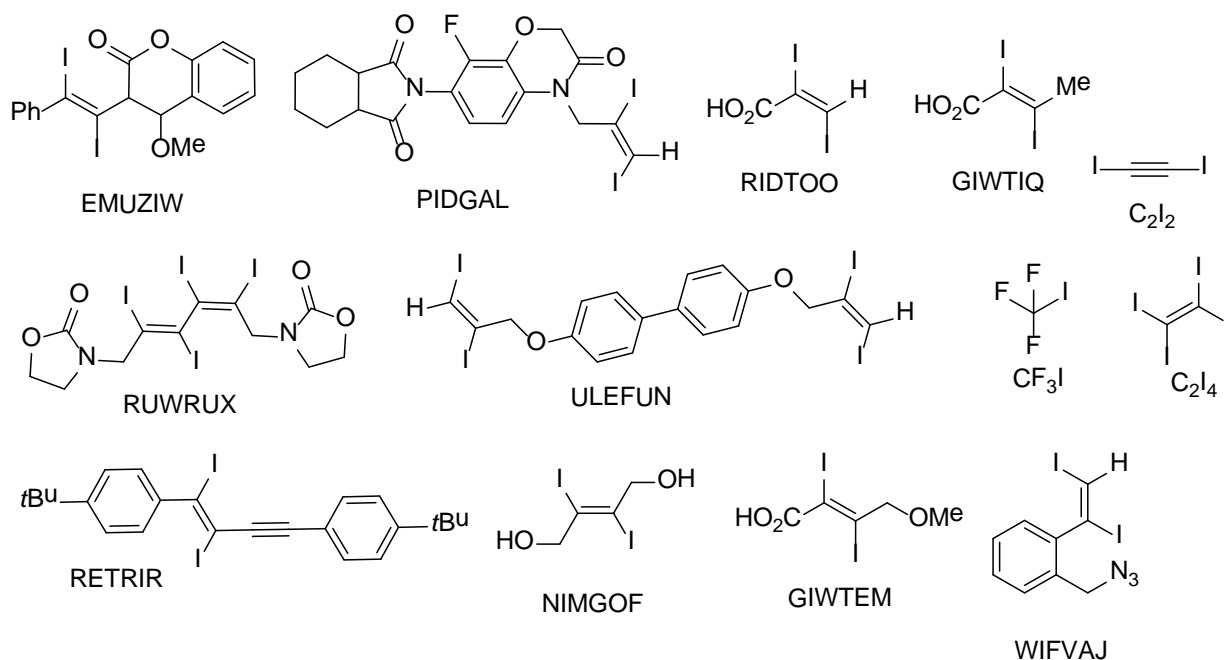


Abbildung 197 (*E*)-Diiodolefine aus der Literatur mit ihren Namen aus der CSD^[12].

Bei den C=C Doppelbindungslängen ist kein wirklicher Trend zu erkennen (Abbildung 198 rechts). Die Mehrheit der C=C Doppelbindungen ist kürzer als der Literaturwert von 1.33 Å^[20]. Nimmt man den Literaturwert von Allen *et al.*^[19] als Referenz (1.470 Å für C=C–C_{Ar} und 1.488 Å für C=C–CO₂R), ist die Abweichung sogar noch größer. Die beobachteten Wer-

(2) Die Struktur beinhaltet jedoch eine nicht unerhebliche Fehlordnung.

te sind über einen großen Bereich verteilt, der bei 1.193(2) Å (C_2I_4 ^[18]) und 1.299(1) Å (EMUZI^[21]) beginnt und bis zu 1.379(2) Å (RIDTOO^[13]) reicht. Die C=C Abstände unserer Strukturen bewegen sich innerhalb dieser Grenzen. Die C25=C26 Bindungslänge von 1.246(1) Å des dritten Moleküls der asymmetrischen Einheit von **8-2**, welche drei kristallographisch unabhängige Moleküle beinhaltet, wurde nicht in diesen Vergleich mit einbezogen, da das Molekül fehlgeordnet ist und diese C=C Bindungslänge stark von den C=C Abständen der anderen beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit dieser Kristallstruktur abweicht (Tabelle 79).

Untersuchung der C=O Bindungslängen (Abbildung 198 links) der hier verglichenen Carbonsäuren und Ester zeigen, dass der Trend im Vergleich mit dem Literaturwert von 1.19 Å^[20] zu längeren Bindungen geht. Der Referenzwert von Allen *et al.*^[19] (1.199 Å) liegt deutlich näher an den gefundenen Werten. In allen Kristallstrukturen von Verbindungen, in denen ein Phenylring direkt an die Doppelbindung gebunden ist, zeigt dieser einen großen Torsionswinkel (51.9(1) ° - 112.0(9) °). Die gleiche Beobachtung kann für die Ester- oder Carboxylsubstituenten gemacht werden.

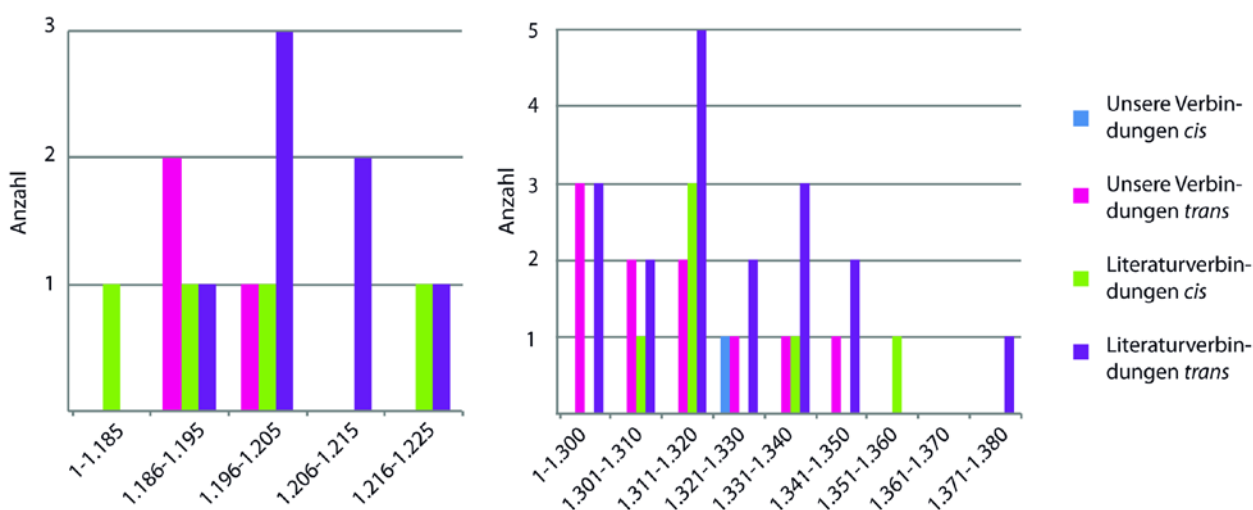


Abbildung 198 Links: Bereich der C=O Bindungslängen in Å. Rechts: Bereich der C=C Bindungslängen in Å.

Alle hier diskutierten Kristallstrukturen sind von ausgeprägten I...I, I...O und I...C(π) Halogenbindungen und, wenn möglich, auch von Wasserstoffbrückenbindungen dominiert. Abbildung 199 rechts und Abbildung 201 zeigen eine statistische Verteilung der Halogenbindungslängen aller hier diskutierten Strukturen.

Abbildung 199 rechts zeigt die statistische Verteilung der I...I Halogenbindungslängen. Die intermolekularen Atomabstände bewegen sich im Bereich zwischen 3.801(1) Å (RIDTOO^[13]) und 3.964(1) Å (RUWRUX^[32]). Als Maximalabstand der intermolekularen Wechselwirkungen wird immer die Summe der *van-der-Waals-Radien* der beteiligten Atome, der für die I...I Wechselwirkungen 3.96 Å beträgt, angenommen.

Halogenbindungen

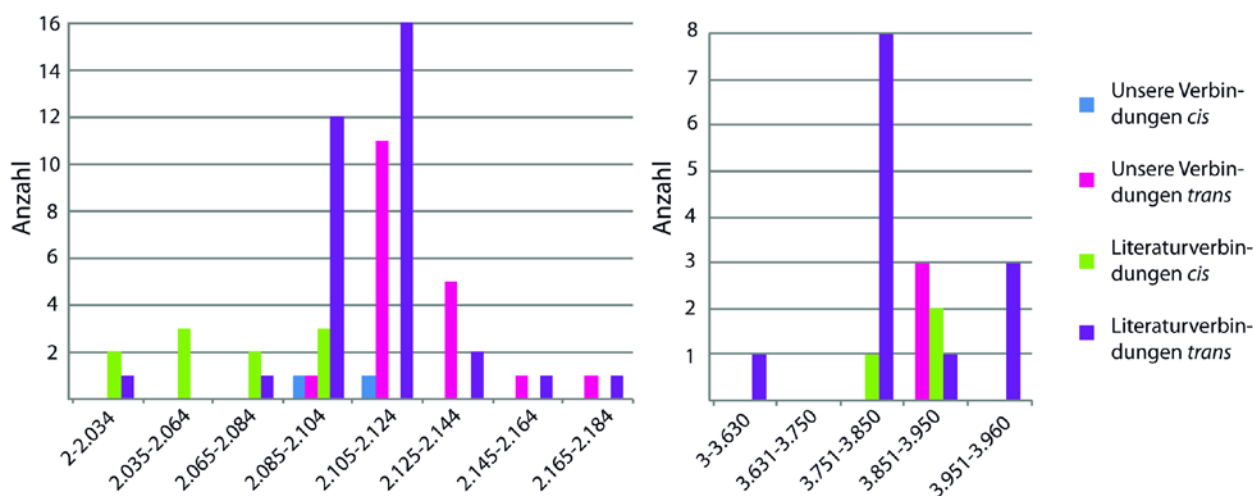


Abbildung 199 Links: Bereich der I-C Bindungslängen in Å. Rechts: Bereich der I...I Halogenbindungen in Å.

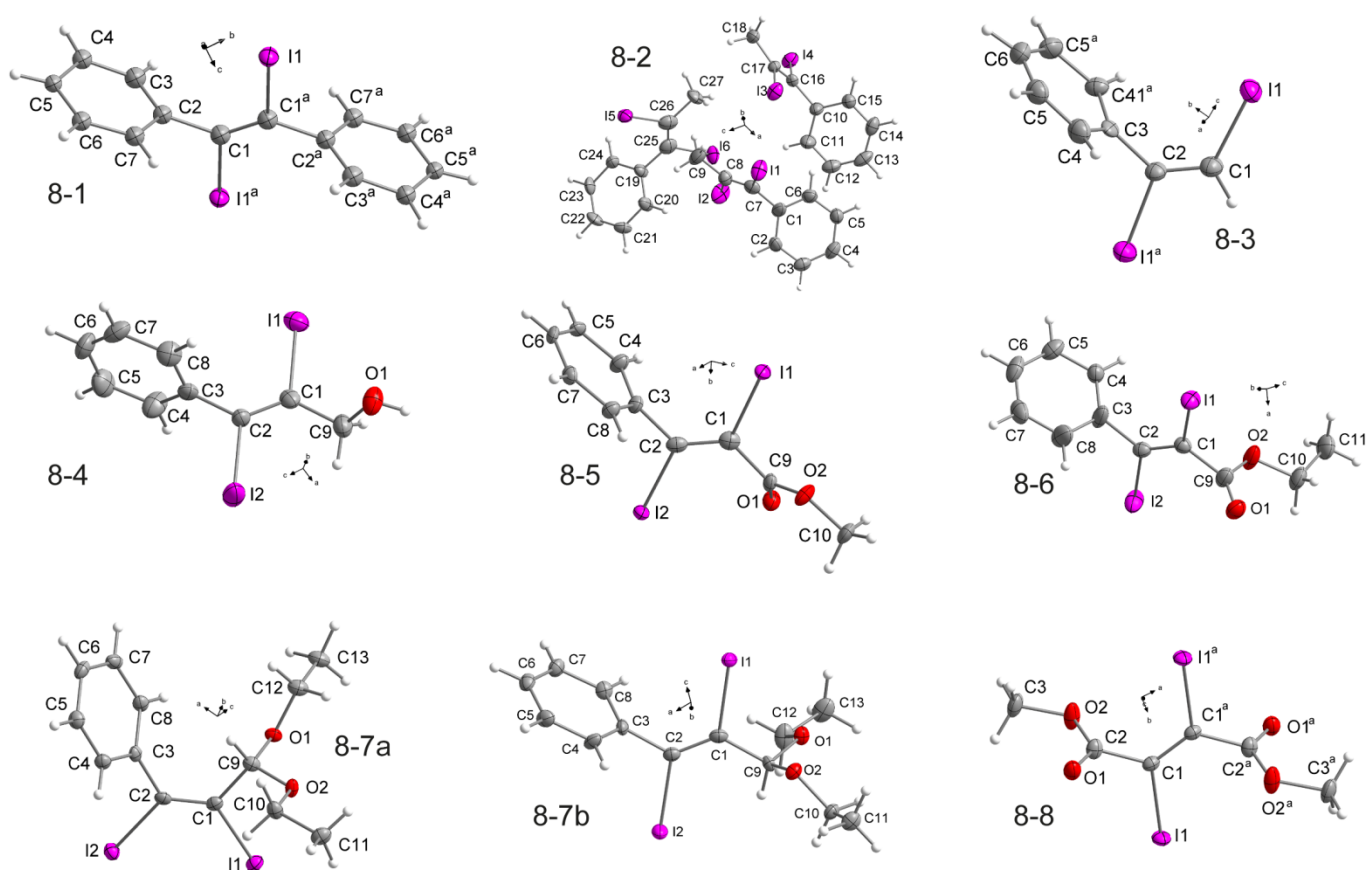


Abbildung 200 Übersicht der asymmetrischen Einheiten oder Molekülstrukturen unserer Diiodolefine **8-1** - **8-8** mit spezifischer Nummerierung. Symmetriecodes: **8-1**: (1-x, 1-y, 2-z), **8-3**: a (1-x, y, 1.5-z), **8-8**: a (2-x, -y, 1-z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

Halogenbindungen

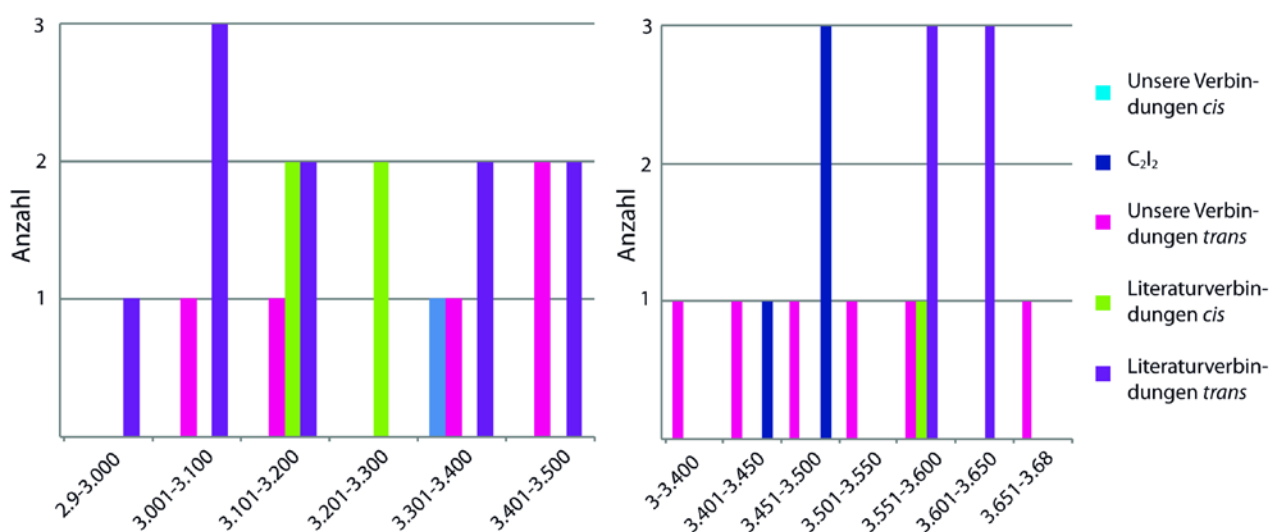


Abbildung 201 Links: Bereich der I...O Halogenbindungslängen in Å. Rechts: Bereich der I...C(π) Halogenbindungslängen in Å.

Abbildung 201 links zeigt die Verteilung der I...O Halogenbindungslängen. Die intermolekularen Atomabstände bewegen sich im Bereich zwischen 2.982(9) Å (RUWRUX^[32]) und 3.498(2) Å (**8-6**). Als Maximalabstand der intermolekularen Wechselwirkungen wird immer die Summe der *van-der-Waals-Radien* der beteiligten Atome, der für die I...O Wechselwirkungen 3.50 Å beträgt, angenommen.

Abbildung 201 rechts zeigt die statistische Verteilung der I...C(π) Halogenbindungslängen. Die intermolekularen Atomabstände bewegen sich im Bereich zwischen 3.372(1) Å (**8-5**) und 3.640(8) Å (RETRIR^[31]). Als Maximalabstand der intermolekularen Wechselwirkungen wird immer die Summe der *van-der-Waals-Radien* der beteiligten Atome, der für die I...C(π) Wechselwirkungen 3.65 Å beträgt, angenommen.

Tabelle 76 Für die Halogenbindungen relevanten Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] der cyclischen und *cis*-Literaturverbindungen.

Name	C=C	C-I	C=O	I...I	I...O	I...C(π)	C-I...I	C-I...O	C=O...I	C-I...C
BMLTAB ^[22]	1.328(1)	2.069(2)	1.196(1)		3.182(3)			167.7(4)	142.0(5)	
IVUHAJ ^[23]	1.315(5)	2.098(4)		3.917(4)			170.7(1)			
		2.103(4)					120.2(1)			
JODTUT ^[24]	1.314(8)	2.059(6)				3.580(5) ^[a]				145.2(2)
		2.062(5)								
KAFREO ^[25]	1.352(2)	2.049(1)	1.188(1)		3.127(9)				170.5(3)	128.2(8)
		2.020(1)	1.184(2)		3.294(9)				138.1(3)	132.8(7)
					3.414(1)				152.0(3)	148.2(8)
MIQKUU ^[26]	1.318(4)	2.092(3)	1.215(4) ^[b]			3.442(4)				164.3(9)
		2.092(3)								
TIBENQ ^[27]	1.309(2)	2.069(4)	1.223(2) ^[b]	3.892(6)	3.234(9)		97.6(7)	155.5(9)	133.7(1)	
							149.2(7)			
		2.031(2)		3.789(4)			159.3(8)			
							89.7(7)			

[a] C(sp²), [b] Keton, nicht in der Statistik.

Halogenbindungen

Tabelle 77 Für die Halogenbindungen relevanten Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] der *trans*-Literaturverbindungen.

Name	C=C	C-I	C=O	C-O	I...I	I...O	I...C(π)	C-I...I	I...I-C	C-I...O	C=O...I	C-I...C	C(I)-C(I)- C-I-C _o
EMUZIW ^[21]	1.299(5)	2.112(4) 2.166(4)	1.203(5)		3.835(4)			102.9(1)	154.0(1)				80.8(6) -78.7(6) -87.3(6) 81.6(6)
		2.120(5) 2.150(5)	1.206(6)			3.347(4)				160.4(1)	114.7(3)		
GIWTEM ^[28]	1.316(9)	2.104(8) 2.100(8)	1.190(7)			3.308(6)				160.5(2)	126.6(5)		
GIWTIQ ^[28]	1.315(1)	2.102(8) 2.115(9)	1.220(7)		3.938(9)	3.089(6)		86.6(2) 153.2(2)		168.0(2)	134.9(4)		
NIMGOF ^[29]	1.341(2)	2.122(1)		1.418(2)	3.875(3)	3.429(1)		167.4(3) 100.6(3)			132.6(8)	138.5(4)	
PIDGAL ^[30]	1.320(7)	2.098(4) 2.106(3)	1.202(4)			3.056(3)				175.7(1)	153.5(3)		
RETRIR ^[31]	1.317(1)	2.124(6) 2.111(7) 1.332(1) 2.093(6)					3.640(8) ^[b]					158.0(2)	51.9(1)
RIDTOO ^[13]	1.379(2)	2.113(1)			3.814(1) 3.801(9) 3.926(1) 3.971(1)			83.6(4) 166.2(4) 87.2(4) 161.7(4)	160.6(4) 119.3(4) 159.4(5) 126.9(4)				
	1.323(2)	2.124(2) 2.076(2)						80.1(2) ^[c] 99.9(2) ^[c]	73.4(2) ^[c] 106.6(2) ^[c]				
RUWRUX ^[32]	1.304(2)	2.095(1) 2.134(1)	1.215(1) 1.199(1)			3.360(1)				152.4(3)	135.8(8)		
	1.310(1)	2.129(9) 2.096(9)	1.207(1) 1.196(1)		3.784(1) 3.964(1)			172.5(3) 109.2(2)					
	1.321(1)	2.112(9) 2.113(8)			3.143(1) 3.784(1)	2.982(9)			160.9(3) 176.6(3)	117.0(7) 138.0(8)			
	1.299(1)	2.123(9) 2.104(1)			3.069(9) 3.154(9)				156.9(3) 175.3(3)	138.4(8) 104.0(8)			
ULEFUN ^[33]	1.331(6)	2.107(5)		1.435(7) ^[d] 1.373(6) ^[a]	3.824(5)		3.617(5) 3.553(5) 3.577(5) 3.585(5)	103.6(1)				170.0(2) 159.8(2) 164.8(2) 163.3(2)	
	1.319(7)	2.109(4) 2.089(4)			3.627(4) 3.824(5)	3.407(3)		159.5(1) 149.6(1)		157.2(1)	121.5(3) ^[d] 113.4(3) ^[a]		
C₂I₂ ^[16]	1.193(2) ^[b]	1.987(3) 1.986(3)					3.453(5) ^[b] 3.485(4) ^[b] 3.384(5) ^[b] 3.421(4) ^[b]					164.6(5) 172.6(5) 164.6(5) 172.0(5)	
C₂I₄ ^[18]	1.337(2)	2.095(1) 2.100(2)			3.837(3) 3.902(3)			102.8(3) 103.2(3)	177.1(3) 176.0(3)				
	1.193(2)	2.112(2) 2.164(2)			3.958(3) 3.960(3)			102.0(3) 108.9(3)	175.1(3) 139.1(3)				
CF₃I ^[17]		2.112(8) ^[d]			3.945(8)			97.7(2)	166.6(3)				

[a] C(sp²), [b] C(sp), [c] I...I...I Winkel, [d] C(sp³).

8.3.4 Kristallstrukturen

Die Kristallstruktur von Dimethyl-2,3-diiodofumarat (**8-8**) beinhaltet die zweitkürzeste C=O Bindung (1.186(4) Å) und die kürzeste C–I (*trans*) Bindung (2.109(4) Å) unserer Strukturen, deren Länge im Bereich der kürzeren C–I Bindungen in dieser Diskussion liegt. Die Carboxylgruppen von **8-8** sind im Vergleich mit dem komplett planaren Dimethylfumarat^[34] stark aus der Doppelbindungsebene herausgedreht (82.7(4) ° für OMe und –104.7(5) ° für C=O). Die Kristallstruktur wird von den kürzesten I...O Halogenbindungen (3.005(3) Å), die in diesem Vergleich beobachtet werden können, dominiert. Der C–I...O Bindungswinkel liegt nahe an 180 ° (173.1(1) °) und der C=O...I Winkel (117.4(2) °) lässt eine Wechselwirkung zwischen dem Iodatom als Halogenbindungsdonor und einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms als Halogenbindungsakzeptor vermuten. Diese Wechselwirkung wird von beiden Iodatomen des Moleküls induziert und beide Carbonylgruppen fungieren als Halogenbindungsakzeptor was dazu führt, dass das Molekül vier Halogenbindungen ausbildet. Deshalb sind die Moleküle in Schichten parallel zur *bc*-Ebene angeordnet, die entlang der *a*-Achse gestapelt sind (Abbildung 202).

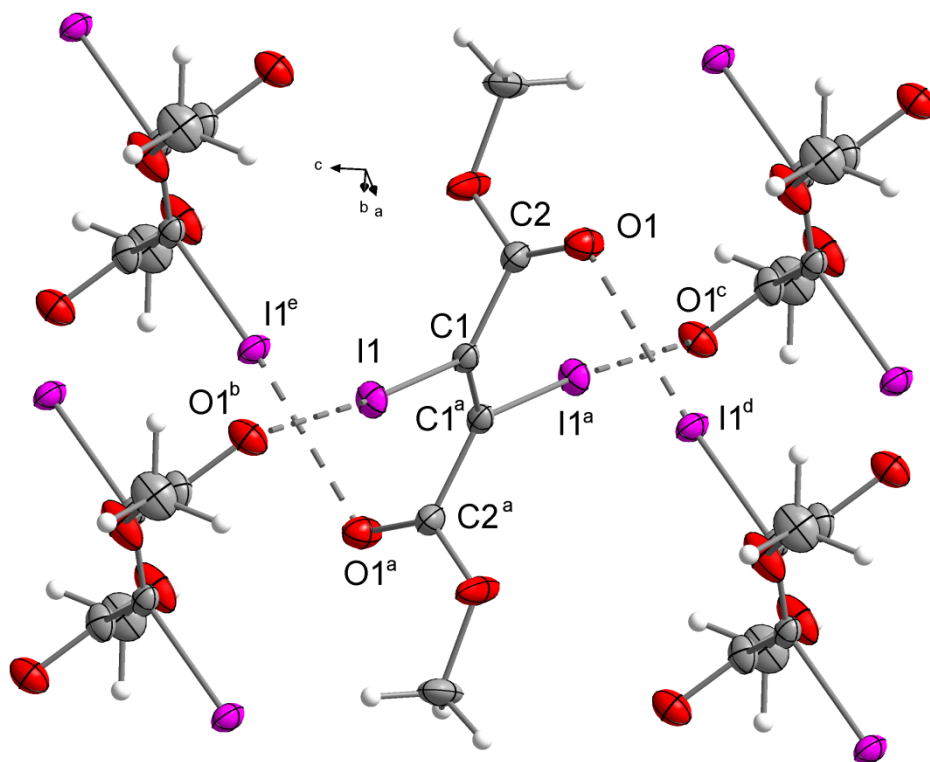


Abbildung 202 Netzwerk in der Kristallstruktur des Diesters **8-8**. Symmetriecodes: a (2–x, –y, 1–z), b (x, 0.5–y, 0.5+z), c (2–x, –0.5+y, 0.5–z), d (x, 0.5–y, –0.5+z), e (2–x, –0.5+y, 1.5–z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

Betrachtet man die kleineren sauerstoffhaltigen Moleküle der Literaturverbindungen (RIDTOO^[13], GIWTEM^[28], GIWTIQ^[28], NIMGOF^[29]), bei denen keine großen Substituenten oder Phenylringe an die Doppelbindungen gebunden sind, können einige Gemeinsamkeiten und auch Unterschiede in den Kristallstrukturen auch im Vergleich mit der Struktur von **8-8** gefunden werden. RIDTOO^[13] ist das einzige Molekül mit Carboxylsubstituent, in dessen

Kristallstruktur keine I...O Halogenbindungen gefunden werden. (Der weniger besetzte Teil der Fehlordnung scheint I...O Halogenbindungen zu bilden, allerdings passt die Anordnung perfekt in das Netzwerk, das durch die I...I Wechselwirkungen des höher besetzten Teils gebildet wird.) Die Struktur wird von Wasserstoffbrückenbindungen dominiert, die die Moleküle zu Dimeren verknüpfen. Diese sind so angeordnet, dass ein komplexes Netzwerk entsteht, dessen Anordnung von I...I Halogenbindungen (3.801(1) Å) unterstützt wird. Diese intermolekularen I...I Wechselwirkungen sind die kürzesten hier beobachteten I...I Atomabstände. Zusätzlich ist die Molekülstruktur fast planar (10.2(3) °), was ein Hinweis darauf ist, dass das Verdrehen der Substituenten in den anderen Molekülstrukturen durch das Ausbilden von Halogenbindungen hervorgerufen wird.

Tabelle 78 Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in den Kristallstrukturen von **8-1**, **8-3** und **8-8**.

	8-1	8-3	8-8		8-1	8-3	8-8
C1–I1	2.123(4)	2.111(1)	2.109(4)	I1...O1 ^b			3.005(3)
C2–I1 ^a		2.131(1)		I1...C4 ^b	3.575(7)		
C1=C2		1.302(1)		I1...C5 ^b	3.543(3)	3.573(1)	
C1=C1 ^a	1.291(7)		1.323(6)				
C1–C2(C=O)			1.503(5)	I1...C6 ^b		3.600(1)	
C2=O1			1.186(4)	I1 ^a ...C5 ^c		3.573(1)	
C2–O2			1.317(4)	I1 ^a ...C6 ^d		3.600(1)	
C1–C2(Ph)	1.500(7)	1.484(1)		C1–I1...O1 ^b			173.1(1)
				I1...O1 ^b –C2 ^b			117.4(2)
C1 ^a –C1–C2	128.8(4)	129.5(6)		C1 ^a –I1...C4 ^b	167.1(2)		
I1–C1–C1 ^a			121.3(3)	C1 ^a –I1...C5 ^b	151.8(2)		
I1–C1 ^a –C1	119.6(4)	122.0(1)		C1–I1...C5 ^b		171.3(1)	
C1–C2–I1 ^a		116.0(1)		C1–I1...C6 ^b		156.0(1)	
O1–C2–C1			121.1(3)	C2–I1 ^a ...C5 ^c		160.9(1)	
C1–C2–O2			112.9(3)	C2–I1 ^a ...C6 ^d		163.3(1)	
C1 ^a –C1–C2=O2			104.7(5)				
C1–C2–C3–	–80.5(8)	80.9(2)					
C41 ^a /C7							

Symmetriecodes: **8-1**: a (1–x, 1–y, 2–z), b (–x, 1–y, 1–z); **8-3**: a (1–x, y, 1.5–z), b (0.5–x, 0.5–y, 2–z), c (0.5+x, 0.5–y, –0.5+z), d (1.5–x, 0.5–y, 1–z); **8-8**: a (2–x, –y, 1–z), b (x, 0.5–y, 0.5+z).

Tabelle 79 Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] in der Kristallstruktur von Verbindung **8-2**.

I1–C7	2.110(1)	I1–C7–C8	118.4(2)
I2–C8	2.152(1)	I2–C8–C7	117.0(2)
I3–C17	2.133(1)	I3–C17–C16	116.6(2)
I4–C16	2.099(1)	I4–C16–C17	119.5(2)
I5–C26	2.171(1)	I5–C26–C25	118.6(2)
I6–C25	2.137(1)	I6–C25–C26	117.5(2)
C7=C8	1.292(1)	C1–C7–C8	124.8(4)
C16=C17	1.342(1)	C10–C16–C17	124.1(2)
C25=C26	1.246(1)	C19–C25–C26	128.8(2)
C1–C7	1.535(1)	C7–C8–C9	126.6(4)
C10–C16	1.514(1)	C16–C17–C18A	126.9(2)
C25–C26	1.246(1)	C19–C25–C26	128.8(2)
C8–C9	1.519(1)	C24–C19–C25–C26	72.1(8)
C17–C18A	1.483(1)	C6–C1–C7–C8	–79.0(1)
C26–C27	1.533(1)	C11–C10–C16–C17	–86.6(8)
I1...C3 ^a	3.543(5)	I5...I4–C16	173.2(2)
I3...I6 ^a	3.884(6)	I4...I5–C26	97.7(2)
I4...I5 ^c	3.885(5)	I3...I6–C25	159.0(2)
C3...I1–C7	166.9(2)	I6...I3–C17	91.5(2)

Symmetriecodes: a (x, 1+y, z), c (–x, –0.5+y, 0.5–z).

In der Struktur von GIWTIQ^[28] ist das Wasserstoffatom an der Doppelbindung von RIDTOO durch eine Methylgruppe ausgetauscht. Diese Erhöhung des sterischen Anspruchs des Substituenten führt zu einer komplett unterschiedlichen Kristallstruktur. Die Moleküle bilden ebenfalls Dimere durch Wasserstoffbrückenbindungen aber die Carboxylgruppe ist um 81.2(9) ° aus der Doppelbindungsebene herausgedreht und bildet I...O Halogenbindungen (3.089(6) Å) mit benachbarten Molekülen. Diese I...O Wechselwirkung rangiert unter den kürzeren intermolekularen Abständen in diesem Vergleich. Zusätzlich bilden die Moleküle lange I...I Halogenbindungen (3.938(9) Å). All diese Wechselwirkungen führen zur Bildung eines komplexen Netzwerks.

Die Sperrigkeit des CH₂OMe Substituenten, der in den Molekülen von GIWTEM^[28] anstatt H oder Methyl an die Doppelbindung gebunden ist, scheint auszureichen um die Bildung von I...I Halogenbindungen zu verhindern. Die Moleküle bilden im Kristall durch Wasserstoffbrückenbindungen Ketten, die parallel zur *cb*-Ebene verlaufen. Wieder ist die Carboxylgruppe aus der Doppelbindungsebene um 80.3(9) ° herausgedreht und die Carbonylgruppe bildet I...O Halogenbindungen (3.308(8) Å), deren Länge sich unter den längeren der hier gefundenen I...O Wechselwirkungen bewegt. Die größere Sperrigkeit des CH₂OMe Substituenten führt – verglichen mit den Werten die in der Kristallstruktur von GIWTOQ^[28] gefunden werden – zu einer Verlängerung der I...O Halogenbindung. Die Moleküle bilden ebenfalls Ketten, die durch die intermolekularen I...O Wechselwirkungen miteinander zu Schichten verbunden sind.

Halogenbindungen

Tabelle 80 Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in den Kristallstrukturen von **8-4** - **8-7a** und **8-7b**.

	8-4	8-5	8-6	8-7a	8-7b
C1–I1	2.121(7)	2.118(1)	2.116(5)	2.091(3)	2.124(5)
C2–I2	2.124(4)	2.109(1)	2.110(5)	2.115(3)	2.131(5)
C1=C2	1.333(8)	1.316(1)	1.309(8)	1.329(4)	1.313(6)
C1–C9	1.483(8)	1.510(1)	1.530(5)	1.526(4)	1.514(5)
O1–C9	1.415(4)	1.197(1)	1.189(3)	1.392(3)	1.413(4)
O2–C9		1.331(2)	1.329(3)	1.404(4)	1.389(3)
O1–C12		1.439(1)		1.443(4)	1.441(5)
O2–C10		1.439(1)	1.447(3)	1.430(3)	1.442(5)
C2–C3	1.480(6)	1.490(1)	1.546(5)	1.481(4)	1.487(5)
C1–C2–C3	128.7(5)	126.1(4)	119.9(4)	124.3(2)	128.1(4)
C2–C1–C9	128.7(5)	124.3(4)	120.5(4)	122.5(3)	127.8(4)
I1–C1–C2	118.8(4)	119.9(2)	121.3(4)	125.2(2)	119.4(3)
C1–C2–I2	119.3(4)	121.6(2)	119.5(4)	122.6(2)	120.2(3)
O1–C9–C1	110.2(3)	124.9(1)	120.6(3)	107.1(2)	112.9(3)
C1–C9–O2		110.8(5)	111.3(3)	112.4(3)	108.5(3)
O1–C9–O2		124.3(2)	125.9(3)	108.5(2)	108.6(2)
C1–C2–C3–C4/C8	–80.9(7)	91.0(5)	87.2(5)	65.2(4)	73.4(6)
I1...O1 ^b		3.143(1)			
I1...O2 ^b				3.330(2)	
O1 ^a ...I2	3.420(3)				
O1 ^b ...I2			3.498(2)		
O1 ^c ...I2			3.326(2)		
I1...C4 ^a			3.564(3)		
I1...C5 ^a			3.530(3)		
I1...C7 ^f	3.563(1)				
I2...C7 ^a		3.372(1)			3.441(5)
I2...C6 ^a		3.651(4)			3.481(5)
I1...I2 ^e	3.927(3)				
I1 ^a ...I2–C2	163.3(1)				
C1 ^a –I1 ^a ...I2	96.7(2)				
C1–I1...O1 ^b		163.8(1)			
C1–I1...O2 ^b				138.8(9)	
O1 ^a ...I2–C2	140.2(1)				
O1 ^b ...I2–C2			138.8(1)		
O1 ^c ...I2–C2			153.0(1)		
I2...O1 ^a –C9 ^a	127.9(2)				
I1...O2 ^b –C10 ^b				122.3(1)	
I1...O2 ^b –C9 ^b				124.1(2)	
I1...O1 ^b –C9 ^b		149.5(1)			
I2...O1 ^b –C9 ^b			126.7(2)		
I2...O1 ^c –C9 ^c			119.4(2)		
C1–I1...C4 ^a			150.9(2)		
C1–I1...C5 ^a			166.5(1)		
C2–I2...C6 ^a		146.2(1)			155.5(1)
C2–I2...C7 ^a		165.6(1)			169.5(1)

Symmetriecodes: **8-4**: a (–0.25+x, 1.25–y, 0.75+z), e (1.25–x, 0.25+y, –0.75+z), f (x, y, –1+z); **8-5** a (x, 1+y, z), b (x, –1+y, z); **8-6** a (x, –1+y, z), b (x, 1+y, z), c (1–x, 2–y, 1–z); **8-7a**: b (0.5–x, –0.5+y, 1.5–z); **8-7b**: a (x, 0.5–y, –0.5+z), b (x, 0.5–y, 0.5+z).

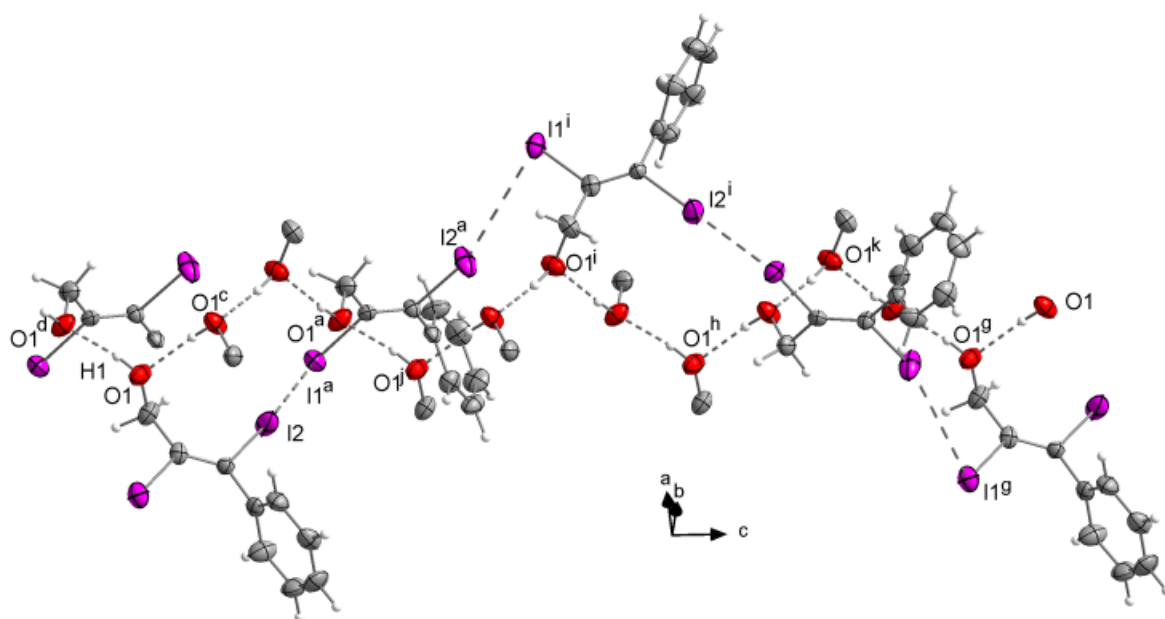


Abbildung 203 Kristallstruktur des Alkoholderivats **8-4**. Eine Umdrehung der Helix, die durch die I...I Halogenbindungen gebildet wird (I2 bis I1^g), beinhaltet drei Umdrehungen der Helix, die durch die Wasserstoffbrückenbindungen gebildet wird (O1 bis O1ⁱ; O1^j bis O1^h; O1^h bis O1^g). $d(\text{O}-\text{H}) = 0.84(2) \text{ \AA}$, $d(\text{O1}\cdots\text{O1}^d) = 2.693(3) \text{ \AA}$, $\angle \text{O1}-\text{H1}\cdots\text{O1}^d = 169.6(2)^\circ$. Einige (I)C=C(I)Ph Fragmente wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Symmetriecodes: a $(-0.25+x, 1.25-y, 0.75+z)$, c $(1.25-x, 0.25+y, 0.25+z)$, g $(x, y, 3+z)$, h $(x, y, 2+z)$, i $(1.5-x, 1-y, 1.5+z)$, j $(x, y, 1+z)$, k $(1.5-x, 1-y, 2.5+z)$. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

Wenn beide Substituenten an der Doppelbindungen von GIWTEM^[28] durch CH₂OH-Gruppen ausgetauscht werden, wie es bei den Molekülen von NIMGOF^[29] der Fall ist, bilden die Moleküle im Kristall Wasserstoffbrückenbindungen und I...O Halogenbindungen ($3.429(1) \text{ \AA}$), wie es auch schon in der Originalliteratur^[29] beschrieben ist. Die Moleküle bilden keine Dimere durch Wasserstoffbrücken und durch die gesteigerte Flexibilität der Struktur besteht wieder die Möglichkeit der Bildung von intermolekularen I...I Wechselwirkungen ($3.875(3) \text{ \AA}$). Die Länge betreffend rangieren diese, wie auch die I...O Wechselwirkungen, unter den längeren Bindungen dieser Art, die hier gefunden werden. Alle in dieser Kristallstruktur gebildeten intermolekularen Wechselwirkungen bewirken, dass die Moleküle im Kristall ein komplexes Netzwerk formen.

Die Substitution eines CH₂OH Fragments von NIMGOF^[29] durch einen Phenylring führt zu Verbindung **8-4**. In dieser Kristallstruktur ist der Phenylring um $-80.9(7)^\circ$ aus der Doppelbindungsebene herausgedreht, so wie es in den vorher diskutierten Strukturen für die Carboxylgruppen der Fall ist. Die Hydroxylgruppen zeigen Wasserstoffbrückenbindungen, woraus die Bildung von rechtsdrehenden helikalen Ketten entlang der c-Achse resultiert (Abbildung 203). Eine Umdrehung der Helix besteht aus vier Molekülen von **8-4** (Abbildung 204 links) und der Abstand zwischen den Umdrehungen $d(\text{O1}\cdots\text{O1}^i)$ beträgt $7.532(3) \text{ \AA}$.

Ausgehend von der asymmetrischen Einheit formen die Moleküle eine zweite Helix, die durch I1...I2^e Halogenbindungen ($3.927(3) \text{ \AA}$) mit I2 als Halogenbindungsdonor und I1 als zugehörigen Akzeptor verknüpft sind. Eine Umdrehung dieser zweiten Helix ($d(\text{O1}\cdots\text{O1}^g) = 22.597(2) \text{ \AA}$) ist dreimal so groß wie eine Umdrehung der Helix, die durch die Wasserstoff-

brückenbindungen gebildet wird (Abbildung 204 links). Die Moleküle innerhalb dieser Helices bilden Ketten entlang der *c*-Achse, verbunden durch $I1 \cdots C7^f$ Wechselwirkungen (3.563(1) Å) (Abbildung 204 rechts). Die $I1 \cdots I2^e$ Halogenbindung in der Kristallstruktur von **8-4** ist eine der längsten der hier gefundenen intermolekularen $I \cdots I$ Wechselwirkungen. Die $I \cdots C(\pi)$ Wechselwirkung ist, wenn sie überhaupt vorhanden ist, die Bindungslänge betreffend im mittleren Bereich. Allerdings ist eine Überlappung der verlängerten C–I Geraden mit dem Phenylring nicht gewährleistet, was eine Wechselwirkung unwahrscheinlich macht.

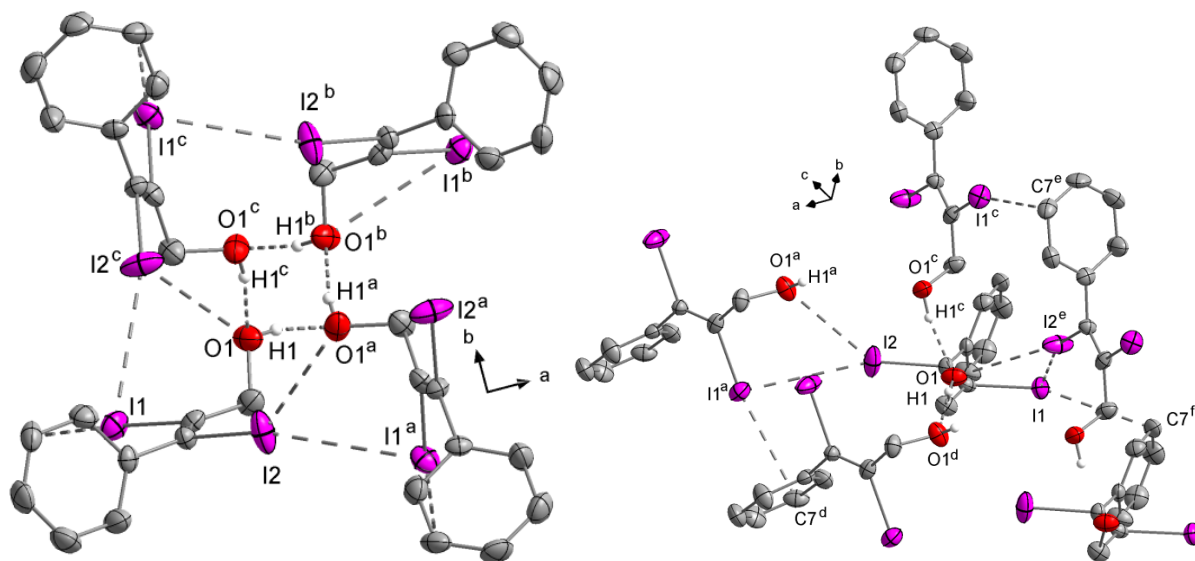


Abbildung 204 Links: Helix entlang der *c*-Achse in der Kristallstruktur von **8-4**. Rechts: Alle intermolekularen Wechselwirkung ausgehend von der asymmetrischen Einheit. Alle C–H Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Symmetriecodes: a (−0.25+*x*, 1.25−*y*, 0.75+*z*), b (1.5−*x*, 1−*y*, −0.5+*z*), c (1.25−*x*, 0.25+*y*, 0.25+*z*), d (−0.25+*x*, 1.25−*y*, −0.25+*z*), e (1.25−*x*, 0.25+*y*, −0.75+*z*), f (*x*, *y*, −1+*z*). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

Die $I \cdots O$ Halogenbindung bewegt sich unter den längsten hier beobachteten intermolekularen $I \cdots O$ Bindungen. Folglich sind die Wasserstoffbrückenbindungen die intermolekularen Wechselwirkungen, die hauptsächlich für die Anordnung der Moleküle im Kristall verantwortlich sind. Trotz ihrer Länge sind auch die $I \cdots I$ Halogenbindungen unterstützend an der Strukturbildung beteiligt, da die Bindungswinkel sehr gut zu den Eigenschaften passen, die Halogenbindungen haben sollten (Tabelle 80).

Wird die CH_2OH Gruppe von **8-4** gegen einen Methylester ausgetauscht, wie es bei Verbindung **8-5** der Fall ist, ändern sich die strukturbestimmenden Wechselwirkungen komplett. In der Molekülstruktur von **8-5** ist die C1–I1 (2.118(1) Å) Bindung im Vergleich zur C2–I2 (2.109(1) Å) Bindung, deren Länge vergleichbar mit der C–I Bindung aus der Kristallstruktur von **8-8** ist, etwas verlängert. Die C9=O1 Bindung (1.197(1) Å) von **8-5** ist die längste C=O Bindung, die in den Kristallstrukturen unserer Verbindungen mit Carboxylgruppe (**8-5**, **8-6**, **8-8**) gefunden werden kann und ist auch länger als der Literaturwert^[20]. Im Vergleich zu den C=O Bindungslängen aller hier diskutierten Molekülstrukturen mit C=O Funktionalität, befindet sie sich jedoch im mittleren Bereich. Auch in dieser Kristallstruktur ist der Phenylring signifikant aus der Doppelbindungsebene herausgedreht (91.0(5) °). Die gleiche Beobachtung

kann für die Carbonylgruppe gemacht werden ($51.0(6)^\circ$). Allerdings ist hier der Winkel kleiner als erwartet und kleiner als bei den vorher diskutierten Kristallstrukturen. Die Kristallstruktur von **8-5** wird von $I\cdots O$ ($3.143(1) \text{ \AA}$) und $I\cdots C(\pi)$ ($3.372(1) \text{ \AA}$) Halogenbindungen beherrscht (Abbildung 205). Die intermolekulare $I\cdots O$ Distanz rangiert unter den kürzeren der hier gefundenen Abstände dieser Art. Sie ist die zweitkürzeste $I\cdots O$ Distanz die in unseren Kristallstrukturen gefunden werden kann. Der intermolekulare $I2\cdots C7(\pi)$ Abstand ist die kürzeste $I\cdots C(\pi)$ Wechselwirkung aller Strukturen in diesem Vergleich und höchst gerichtet. Die C2–I2 Gerade zeigt direkt auf die C6–C7 Bindung des Phenylringes des benachbarten Moleküls. Diese beiden intermolekularen Wechselwirkungen bewirken, dass die Moleküle in der Kristallstruktur von **8-5** Ketten entlang der *b*-Achse bilden (Abbildung 205). Außer *van-der-Waals*-Wechselwirkungen gibt es sonst keine anderen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Kristall.

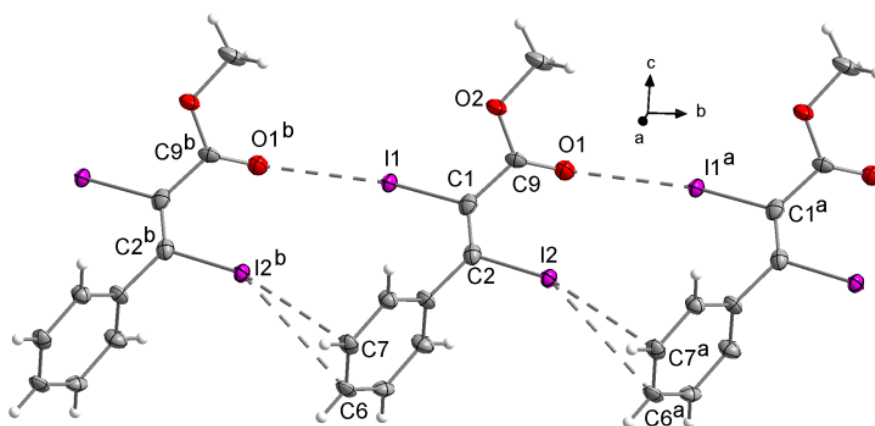


Abbildung 205 Ketten entlang der *b*-Achse in der Kristallstruktur des Methylesters **8-5**. Symmetriecodes: *a* ($x, 1+y, z$), *b* ($x, -1+y, z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

Die C–I Bindungslängen in der Kristallstruktur des Ethylesters **8-6** sind viel weniger unterschiedlich als die C–I Bindungslängen in der Kristallstruktur des Methylesters **8-5**. Die C1–I1 Bindung ($2.116(5) \text{ \AA}$), die Teil der $I\cdots C(\pi)$ Wechselwirkung ($3.530(3) \text{ \AA}$) ist, ist die längere der beiden. Der Phenylring ($87.2(5)^\circ$) und die Carbonylgruppe ($104.0(5)^\circ$) von **8-6** sind wie auch in der Kristallstruktur von **8-5** aus der Doppelbindungsebene herausgedreht. Der letztere Wert ist vergleichbar mit dem Winkel, der in der Kristallstruktur des Diesters **8-8** für die Carbonylgruppe gefunden wird. Die $I\cdots C(\pi)$ Halogenbindungslänge liegt im mittleren Bereich aller hier gefundenen intermolekularen $I\cdots C(\pi)$ Wechselwirkungen und ist für die Kettenbildung der Moleküle, die die Kristallstruktur von **8-6** dominieren, verantwortlich (Abbildung 206). Die Erhöhung der Sperrigkeit, die die Insertion der CH_2 -Gruppe mit sich bringt, bewirkt, dass die Moleküle im Kristall voneinander weggedrückt werden und die intermolekularen Wechselwirkungen schwächer werden. Daraus resultieren, verglichen mit den Werten aus der Kristallstruktur von **8-5**, auch längere $I\cdots O$ Halogenbindungen ($3.326(2) \text{ \AA}$, $3.498(2) \text{ \AA}$). Im Vergleich mit allen in dieser Arbeit gefundenen $I\cdots O$ Wechselwirkungen werden die aus der Struktur von **8-5** unter den längeren eingeordnet.

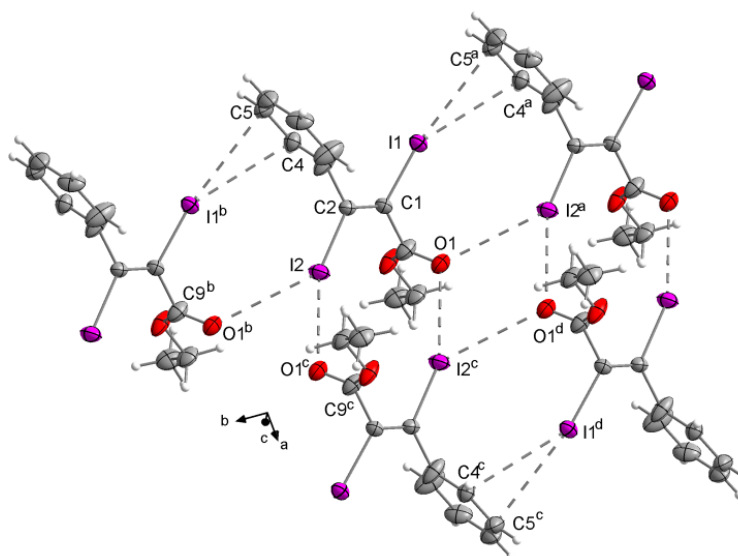


Abbildung 206 Ketten entlang der *b*-Achse in der Kristallstruktur des Ethylesters **8-6**. Symmetriecodes: a ($x, -1+y, z$), b ($x, 1+y, z$), c ($1-x, 2-y, 1-z$), d ($1-x, 1-y, 1-z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

Wird der Estersubstituent gegen ein Ethylacetal getauscht, werden sowohl das *cis*- als auch das *trans*-Isomer erhalten.

In der Kristallstruktur des (*Z*)-Isomers **8-7a** sind die beiden C–I Abstände deutlich unterschiedlich. Die längere der beiden Bindungen ist die C2–I2 Bindung (2.115(3) Å), bei der an C2 auch der Phenylring gebunden ist. Zusätzlich nimmt I2 an keiner intermolekularen Wechselwirkungen teil, wohingegen I1, mit der kürzeren C1–I1 Bindung (2.091(3) Å), I1...O2^b Halogenbindungen (3.330(2) Å) ausbildet. Diese intermolekulare I...O Wechselwirkung kann bei den längeren I...O Abständen dieses Vergleichs eingeordnet werden. Die Beobachtung ist eher ungewöhnlich, da bei Halogenbindungen eine leichte Verlängerung der C–I Bindung erwartet wird (Literaturwert 2.1 Å^[20]).^[7]

Der Phenylring ist klar erkennbar aus der Doppelbindungsebene herausgedreht (65.2(4)°), allerdings nicht so stark, wie es in den vorher diskutierten Kristallstrukturen beobachtet werden kann. Die Moleküle im Kristall bilden durch die I...O Wechselwirkung Zick-zack Ketten entlang der *b*-Achse. Es sind keine weiteren Wechselwirkungen zwischen den Ketten erkennbar, die im Kristall so angeordnet sind, dass sie den Raum optimal ausfüllen (Abbildung 207). Hier haben wir die Grenze zwischen sterischer Hinderung und der Fähigkeit, Halogenbindungen zu bilden, gefunden, da dafür auch etwas geometrische Flexibilität notwendig ist.

Die gleichen Beobachtungen können auch in der Kristallstruktur von MIQKUU^[26] gemacht werden, das das einzige acyclische *cis*-Diiodolefin unter den Literaturverbindungen ist. In dieser Kristallstruktur können keine Halogenbindungen gefunden werden und das Molekül ist relativ starr.

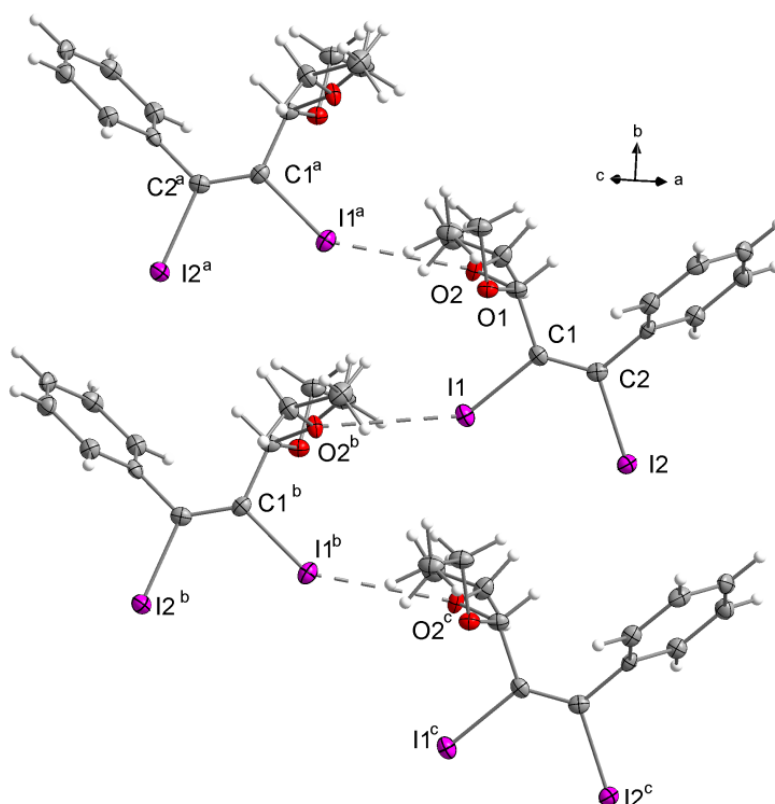


Abbildung 207 Durch intermolekulare I...O Wechselwirkungen gebildete Zick-zack Ketten entlang der *b*-Achse in der Kristallstruktur von **8-7a**. Symmetriecodes: *a* (0.5-*x*, 0.5+*y*, 1.5-*z*), *b* (0.5-*x*, -0.5+*y*, 1.5-*z*), *c* (*x*, -1+*y*, *z*). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

Die Anordnung der Moleküle im Kristall ist in der Kristallstruktur des (*E*)-Isomers **8-7b** deutlich verschieden zu der des (*Z*)-Isomers. Im Gegensatz zu den C–I Bindungen des (*Z*)-Isomers **8-7a** sind die C–I Bindungen, die in der Struktur von **8-7b** gefunden werden, mit 2.124(5) Å (C1–I1) und 2.131(5) Å (C2–I2) länger. Der zugehörige Diederwinkel des Phenylringes ist mit 73.4(6) ° recht groß, aber trotz seiner Einbindung in I...C(π) Halogenbindungen (3.441(5) Å) kleiner als in den vorher diskutierten Kristallstrukturen, in denen diese Wechselwirkungen beobachtet werden können (**8-5**, **8-6**).

Die I2...C7(π) Wechselwirkung ist die zweit kürzeste I...C(π) Halogenbindung, die in diesem Vergleich gefunden werden kann und die zugehörige C2–I2 Bindung von **8-7b** ist im Vergleich zu der anderen verlängert. Diese Wechselwirkung führt zur Bildung von Ketten entlang der *c*-Achse (Abbildung 208), was auch in der Kristallstruktur von **8-5** gefunden wird. Es können in der Struktur von **8-7b** keine intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Iodatomen und Sauerstoffatomen beobachtet werden.

Lässt man den Phenylring als Konstante und tauscht den sauerstoffhaltigen Substituenten gegen ein Wasserstoffatom wird Verbindung **8-3** erhalten. In dieser Kristallstruktur sind die beiden C–I Bindungen unterschiedlich lang und der Phenylring ist um 80.9(2) ° aus der Doppelbindungsebene herausgedreht. Auch hier sind die I...C(π) Halogenbindungen (3.573(1) Å) die dominante intermolekulare Wechselwirkung, die unter den längeren Wechselwirkungen dieser Art einzuordnen ist. Die Moleküle von **8-3** bilden Ketten entlang der *a*-

Achse, Kopf-Schwanz verknüpft durch die $I \cdots C(\pi)$ Halogenbindungen (Abbildung 209). Hier haben wir ein Beispiel dafür, dass eine Reduktion der Sterik zur maximal möglichen Ausbildung von intermolekularen Wechselwirkungen führt.

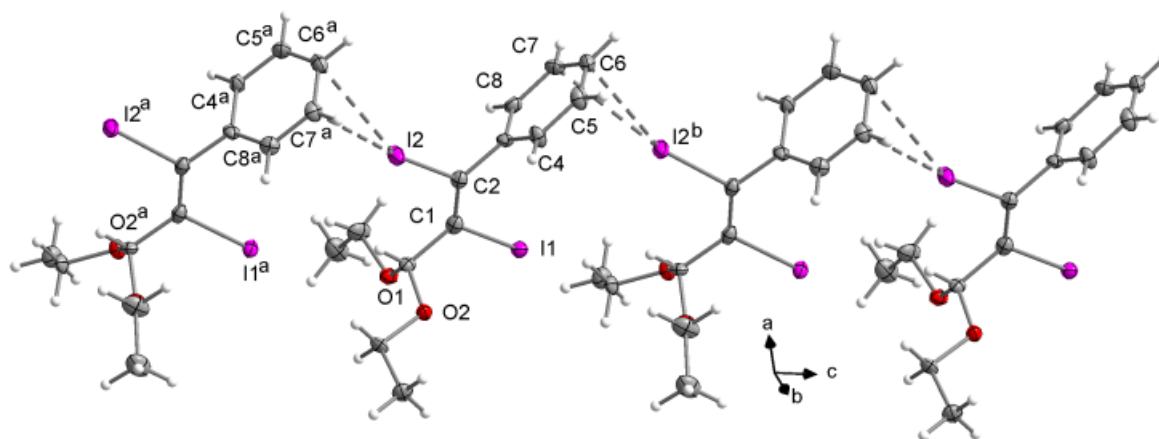


Abbildung 208 Kristallstruktur des *trans*-Diiodacetals **8-7b**. $I \cdots C(\pi)$ Halogenbindungen bilden Ketten entlang der *c*-Achse. Symmetriecodes: a ($x, 0.5-y, -0.5+z$), b ($x, 0.5-y, 0.5+z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

Die größte Veränderung in der Packung einer Kristallstruktur bewirkt die Substitution von H gegen Methyl. Die asymmetrische Einheit von **8-2** besteht aus drei kristallographisch unabhängigen Molekülen. Tabelle 79 beinhaltet ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von **8-2** und der Halogenbindungen im Kristall. Molekül **1** (**M1** beinhaltet **I1**) bildet $I \cdots C(\pi)$ Halogenbindungen ($3.543(5) \text{ \AA}$), die die Länge betreffend im mittleren Bereich aller hier gefundenen Wechselwirkungen dieser Art liegen. Der Phenylring von **M1** ist um $-79.0(1)^\circ$ aus der Doppelbindungsebene herausgedreht. Diese Moleküle bilden, durch die $I \cdots C(\pi)$ Halogenbindungen im Kristall, Ketten entlang der *b*-Achse (Abbildung 210).

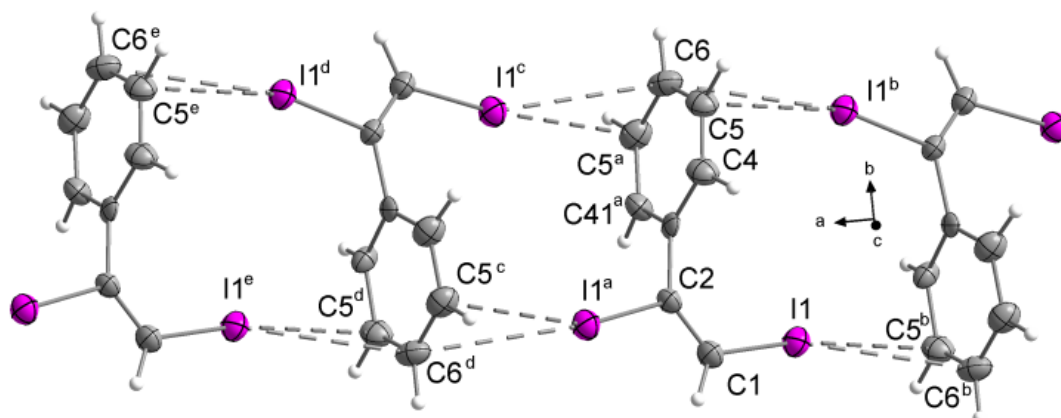


Abbildung 209 Kristallstruktur von **8-3**. Die Ketten entlang der *a*-Achse werden durch die $I \cdots C(\pi)$ Wechselwirkungen gebildet. Symmetriecodes: a ($1-x, y, 1.5-z$), b ($0.5-x, 0.5-y, 2-z$), c ($0.5+x, 0.5-y, -0.5+z$), d ($1.5-x, 0.5-y, 1-z$), e ($1+x, y, -1+z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

In den Molekülen 2 (M2 beinhaltet I3) und 3 (M3 beinhaltet I5) sind die Phenylringe ebenfalls aus der Doppelbindungsebene herausgedreht ($-86.6(8)^\circ$ in M2 und $72.1(8)^\circ$ in M3). Jedes Molekül bildet eine helikale Kette, die jeweils durch eine Symmetrieeoperation ineinander überführt werden können. In beiden Helices sind die sich abwechselnden Moleküle M2 und M3 durch I...I Halogenbindungen (I3...I6^a 3.884(6) Å, I4...I5^c 3.885(5) Å) miteinander verbunden, die die Länge betreffend im mittleren Bereich aller hier gefundenen I...I Wechselwirkungen liegen. Die beiden Helices sind untereinander nicht verbunden. Werden die Winkel der Halogenbindungen betrachtet, sind zwei unterschiedliche Tendenzen zu erkennen. Zwei der vier Winkel sind eher linear (I3...I6–C25 $159.0(2)^\circ$, I5...I4–C16 $173.2(2)^\circ$) während die anderen beiden eher rechtwinklig sind (I6...I3–C17 $91.5(2)^\circ$, I4...I5–C26 $97.7(2)^\circ$). Diese Werte lassen darauf schließen, dass I4 und I6 als Halogenbindungsdonoren und I3 und I5 als Halogenbindungsakzeptoren fungieren.

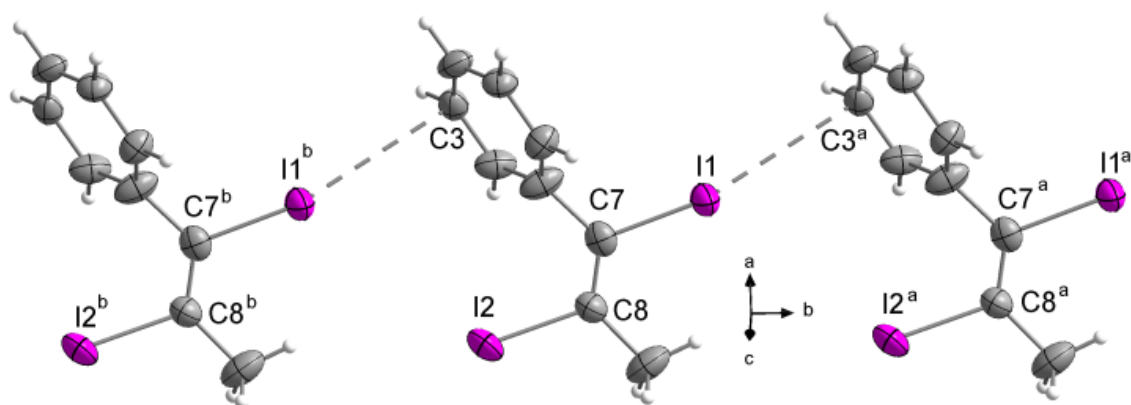


Abbildung 210 Ketten entlang der *b*-Achse gebildet durch die I...C(π) Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von 8-2. Symmetriecodes: a ($x, 1+y, z$), b ($x, -1+y, z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

Bemerkenswert ist, dass die zugehörigen C–I Bindungen der Donoratome (I4/I6) kürzer sind als die zugehörigen Bindungslängen der Akzeptoratome (I3/I5) (Tabelle 79), da das Gegenteil erwartet wird, wenn man die Definition der Halogenbindungen der IUPAC^[2] bedenkt. Die Helices sind parallel zu den Kanten der Elementarzelle angeordnet, und die Ketten, die durch die I...C(π) Wechselwirkungen gebildet werden, liegen zwischen zwei Helixsträngen (Abbildung 212). Die I...C und I...I Halogenbindungen in dieser Kristallstruktur treten unabhängig voneinander auf, was uns schlussfolgern lässt, dass in diesem Fall die Energie beider Wechselwirkungen sehr ähnlich ist. Zusätzlich ist diese linksdrehende helikale Kette sehr ähnlich zu der Anordnung der Moleküle in der Kristallstruktur von **8-4**.

Wird der Methyl- gegen einen zweiten Phenylsubstituenten ausgetauscht, wie es der Fall bei Diiod-Diphenylethen (**8-1**) ist, sind wieder I...C(π) Halogenbindungen (3.543(3) Å) die strukturbestimmende Wechselwirkung. Die Länge betreffen liegt der intermolekulare Atomabstand im mittleren Bereich aller hier gefundenen Wechselwirkungen dieser Art. Auch der Überlapp der C1–I1 Geraden mit dem π -System des Phenylringes des benachbarten Moleküls ist gewährleistet. Letzterer ist wieder aus der Doppelbindungsebene herausgedreht ($-80.5(8)^\circ$), wie es auch schon für die Phenylsubstituenten aller anderen hier diskutierten Verbindungen

beobachtet wurde. Die Moleküle bilden durch die $I \cdots C(\pi)$ Halogenbindungen im Kristall Ketten entlang der c -Achse (Abbildung 213).

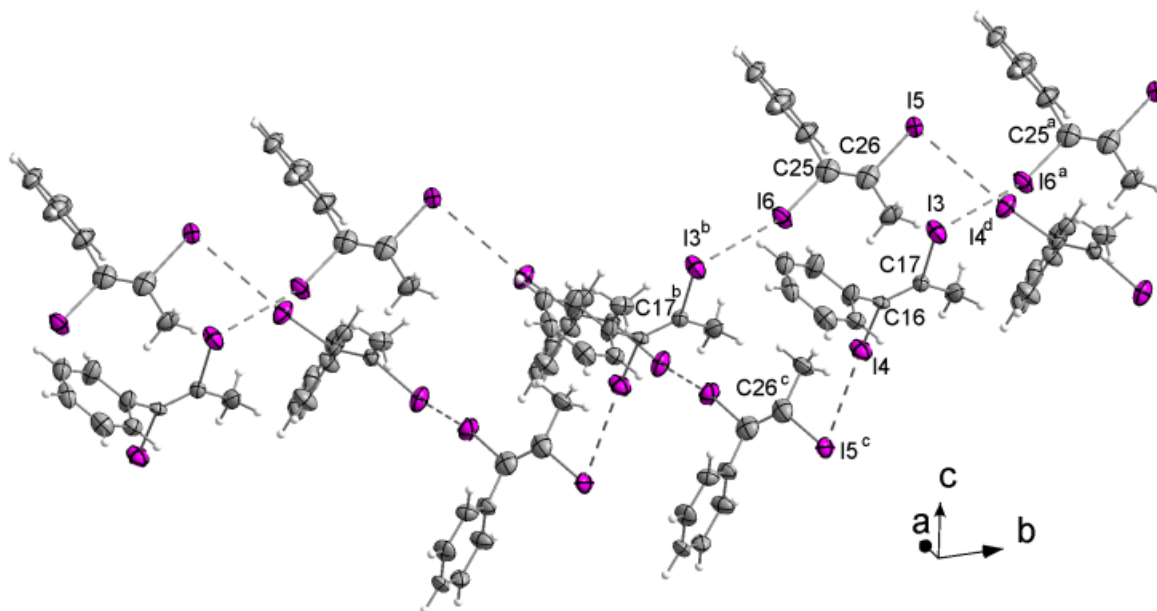


Abbildung 211 Zweisträngige Helix entlang der b -Achse in der Kristallstruktur von **8-2** in der die Moleküle durch $I \cdots I$ Halogenbindungen verbunden sind. Symmetriecodes: a ($x, 1+y, z$), b ($x, -1+y, z$), c ($-x, -0.5+y, 0.5-z$), d ($-x, 0.5+y, 0.5-z$), e ($1+x, y, -1+z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

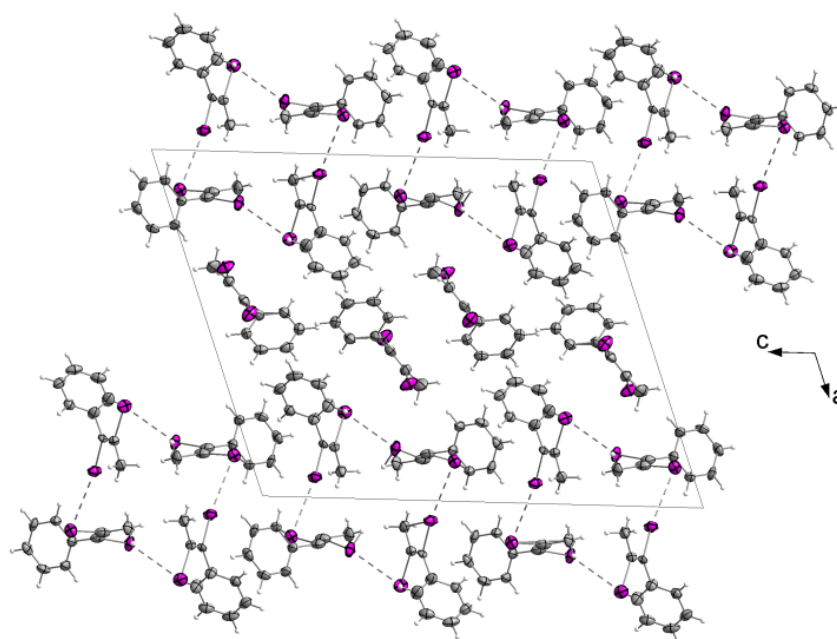


Abbildung 212 Kristallstruktur von **8-2**. Die Helices bilden quadratische Untereinheiten, die wiederum Stränge entlang der c -Achse bilden. Die Ketten der Moleküle, die durch die $I \cdots C(\pi)$ Halogenbindungen gebildet werden, sind zwischen den Strängen der quadratischen Untereinheiten lokalisiert. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

In der Kristallstruktur von EMUZI^[21], in der ein Phenylring durch ein bicyclisches Lacton ersetzt ist, befinden sich zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Beide Substituenten beider Moleküle sind stark aus der Doppelbindungsebene herausgedreht, obwohl in dieser Kristallstruktur wegen des großen sterischen Anspruches der Substituenten keine I...C(π) Halogenbindungen auftreten. Ein Molekül der asymmetrischen Einheit bildet durch I...I Halogenbindungen (3.835(4) Å) Ketten. Das andere Molekül bildet ebenfalls Ketten, die allerdings durch I...O Halogenbindungen (3.347(5) Å) miteinander verbunden sind.

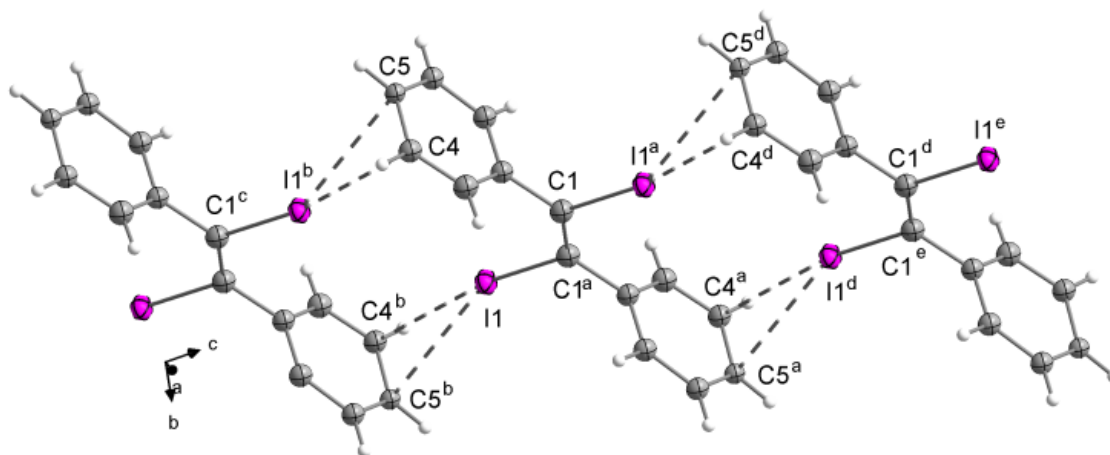


Abbildung 213 Ketten entlang der *c*-Achse in der Kristallstruktur von **8-1**, die durch die I...C(π) Halogenbindungen gebildet werden. Symmetriecodes: a (1-x, 1-y, 2-z), b (-x, 1-y, 1-z), c (-1+x, y, -1+z), d (1+x, y, 1+z), e (2-x, 1-y, 3-z). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

In der Kristallstruktur von ULEF^[33] beinhalten die Moleküle zwei terminale diiodolefinische Einheiten und sind generell eher flexibel. Die Moleküle sind so im Kristall angeordnet, dass eine maximale Anzahl von Halogenbindungen gebildet werden kann. Vier von vier Iodatomen sind an I...I, I...O oder I...C(π) Halogenbindungen beteiligt.

Die Molekülstruktur von RUWR^[32] enthält unter Anderem zwei benachbarte diiodolefinische Einheiten, die so verdreht sind, dass eine Konjugation der Doppelbindungen unwahrscheinlich ist. Das Molekül selbst ist eher flexibel und so verdreht, dass eine maximale Anzahl von Halogenbindungen gebildet werden kann. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen mit insgesamt acht Iodatomen, von denen sieben an Halogenbindungen beteiligt sind.

8.4 Diskussion

Werden die Ähnlichkeiten der zuvor diskutierten Kristallstrukturen betrachtet, kann, wenn beides möglich ist, ein Wettbewerb zwischen der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen und der Bildung von Halogenbindungen beobachtet werden. Auch ein Wettbewerb zwischen den verschiedenen Halogenbindungsakzeptoren ist erkennbar. Alle Säuren und Alkohole bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus während sich die anderen Wechselwirkungen unterordnen. Wenn in der Kristallstruktur Halogenbindungen auftreten, dann dreht sich der zugehörige Halogenbindungsakzeptor aus der Doppelbindungsebene heraus, um optimale

Kontaktbedingungen zu schaffen. Dies geschieht in einem deutlich größeren Ausmaß als es nur von sterischen Effekten hervorgerufen würde, wohingegen der Umkehrschluss nicht immer gewährleistet ist. Diese Beobachtung lässt uns schlussfolgern, dass der Energiegewinn der Moleküle durch die Bildung der Halogenbindungen größer ist als der Energiegewinn durch die Konjugation.

Lässt man das sehr kleine Molekül RIDTOO^[13], in dessen Kristallstruktur hauptsächlich Wasserstoffbrücken und I...I Halogenbindungen vorkommen, außen vor, kann eine allgemeine Aussage, die I...O Halogenbindungsbildung betreffend, getroffen werden. Beinhaltet ein Molekül eine funktionelle Gruppe, die ein Sauerstoffatom enthält, das als Halogenbindungsakzeptor fungieren kann, dann tut es das auch. In den Carboxyl- oder Estergruppen der hier diskutierten Kristallstrukturen bildet immer die enthaltene Carbonylgruppe die Halogenbindung. Diese scheint der bessere Halogenbindungsakzeptor im Vergleich zu den auch vorhandenen OH- oder OR-Gruppen zu sein. Eine Ausnahme sind kleine Moleküle wie RIDTOO^[13], in deren Kristallstrukturen stärkere Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen möglich sind. Desweiteren sind starre Moleküle mit sterisch anspruchsvollen Substituenten mit *cis*-Konfiguration wie **8-7a** oder MIQKU^[26], in deren Kristallstrukturen nur sehr schwache oder gar keine Halogenbindungen auftreten, auch Ausnahmen.

Wie man deutlich an den Kristallstrukturen, deren Moleküle in Ketten angeordnet sind, erkennen kann (**8-7b**, **8-1**, **8-2**, **8-3**, **8-5**), sind hauptsächlich I...C(π) Wechselwirkungen für die Ausbildung der Ketten verantwortlich. In der Kristallstruktur des Methylesters **8-5** werden die Ketten durch die I...O Wechselwirkungen gebildet und durch die I...C(π) Halogenbindungen unterstützt, was in den stärksten hier gefundenen I...C(π)- und den zweitstärksten I...O Wechselwirkungen resultiert.

Wenn im Molekül nur Iodatome und π -Systeme vorhanden sind, die als Halogenbindungsakzeptoren fungieren können, wie es bei den Verbindungen **8-1** - **8-3**, C₂I₂ und C₂I₄ der Fall ist, dann ist in allen Strukturen außer bei C₂I₄ und Teilen von **8-2** die heteroatomare I...C(π) Wechselwirkung die bevorzugte. Die homoatomare I...I Halogenbindung kann nur in der Kristallstruktur von C₂I₄ und in Teilen der Kristallstruktur von **8-2** gefunden werden. In dieser Studie konnte nie eine I...C(π) Wechselwirkung mit einer olefinischen Doppelbindung beobachtet werden. Hauptsächlich fungieren Phenylringe als Halogenbindungsakzeptoren dieser Art. In der Kristallstruktur von C₂I₂ ist das π -System der C \equiv C Dreifachbindung der Halogenbindungsakzeptor und nicht ein anderes Iodatom. In der Kristallstruktur von RETRIR^[31], wo ein Phenylring und eine C \equiv C Dreifachbindung im selben Molekül enthalten sind, ist die C \equiv C Dreifachbindung der bevorzugte Halogenbindungsakzeptor.

Auffallend bei der I...I Halogenbindungsbildung ist, dass sie hauptsächlich bei kleinen Molekülen wie RIDTOO^[13], GIWTIQ^[28], NIMGOF^[29], **8-2** und **8-4** vorkommt. Der sterische Anspruch der Substituenten dieser Moleküle ist entweder klein, oder sie können nicht als Halogenbindungsakzeptoren wirken oder beides. Dies gibt den Iodatomen die Möglichkeit sich einander anzunähern und zu wechselwirken. Auch treten I...I Halogenbindungen in den Kristallstrukturen von größeren und flexibleren Molekülen auf, die mitunter mehr als zwei Iodatome enthalten. In diesen Strukturen haben die Moleküle die Möglichkeit sich zu verdrehen, um die maximal mögliche Anzahl an Halogenbindungen auszubilden, darunter auch I...I Halogenbindungen. Zu sagen welche intermolekulare Wechselwirkung in solchen Kristallstrukturen die dominante ist, ist kaum möglich.

Vor diesem Hintergrund ist die Ähnlichkeit der Anordnung der Moleküle in den beiden Kristallstrukturen von **8-2** und **8-4** (bis auf die entgegengesetzte Drehrichtung der Helices) bemerkenswert. Vor allem wenn man die Vielfalt der Wechselwirkungen, die in der Kristallstruktur des Alkohols **8-4** ($\text{O}\cdots\text{H}$, $\text{I}\cdots\text{O}$, $\text{I}\cdots\text{I}$, $\text{I}\cdots\text{C}$) auftreten, berücksichtigt. Der relevante Teil der Kristallstruktur von **8-2** wird hingegen nur von intermolekularen $\text{I}\cdots\text{I}$ Wechselwirkungen dominiert. Nichtsdestotrotz treten in beiden Kristallstrukturen helikale Ketten mit vier Molekülen in einer Umdrehung auf. Allerdings sind die Umdrehungen der Helices in der Kristallstruktur von **8-4** enger, da sie von Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Eine Umdrehung der zugehörigen Helix in der Struktur von **8-2**, die von den $\text{I}\cdots\text{I}$ Halogenbindungen aufgebaut wird, ist dreimal so groß. In der Kristallstruktur von **8-2** beinhaltet die asymmetrische Einheit zwei unabhängige Moleküle die Helices ausbilden, die symmetriegeneriert und ohne miteinander verbunden zu sein ineinander verdreht sind. Den sterischen Anspruch der Substituenten betreffend scheinen Methyl und CH_2OH in diesem Falle äquivalent zu sein.

Diskutiert man die Frage, ob die Verdrehung der Phenylringe an den $\text{C}=\text{C}$ Doppelbindungen durch ihre Beteiligung an der Ausbildung von Halogenbindungen hervorgerufen wird, können die beiden Isomere $\text{KAFBOJ}^{[35]}$ und $\text{KAFBID}^{[35]}$ mit bedacht werden (Abbildung 214).

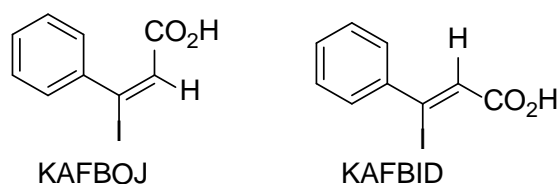


Abbildung 214 Strukturen von $\text{KAFBOJ}^{[35]}$ und $\text{KAFBID}^{[35]}$ aus der Literatur.

Im Falle von $\text{KAFBOJ}^{[35]}$ können in der Kristallstruktur eindeutig Halogenbindungen des Iods zum π -System des benachbarten Phenylringes beobachtet werden. In der Kristallstruktur von $\text{KAFBID}^{[35]}$ hingegen treten nur Wasserstoffbrücken- und keinerlei Halogenbindungen auf. Betrachtet man nun die Torsionswinkel der jeweiligen Phenylringe, so kann festgestellt werden, dass der Winkel in der Struktur von KAFBOJ mit $74.4(7)^\circ$ deutlich größer ist als der entsprechende Torsionswinkel, der in der Struktur von KAFBID ($37.6(6)^\circ$) gefunden werden kann. Die größere Verdrehung des Phenylringes im Falle von KAFBOJ wird höchstwahrscheinlich durch dessen Beteiligung an der Bildung von Halogenbindungen hervorgerufen. Dieser Effekt passt sehr gut zu den Beobachtungen, die für die anderen Diiodolefine mit Phenylsubstituenten gemacht wurden (**8-1** - **8-7**).

8.5 Experimenteller Teil

8.5.1 Allgemeines

Allgemeine Angaben zur experimentellen Vorgehensweise, Herkunft der verwendeten Verbindungen, analytischen Methodik, Vorgehensweise bei den Röntgenbeugungsuntersuchungen usw. sind im Kapitel 3.4.2. enthalten.

8.5.2 Kristallographische Daten

Tabelle 81 Kristallographische Daten, sowie Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturlösung für die Kristallstrukturen der 1,2-Diiodolefine **8-1** - **8-5**.

Verbindung	8-1	8-2	8-3	8-4	8-5
Datensatz	gx094	gx299	gx059	gx237	gx304
Summenformel	C ₁₄ H ₁₀ I ₂	C ₉ H ₈ I ₂	C ₈ H ₆ I ₂	C ₉ H ₈ I ₂ O	C ₁₀ H ₈ I ₂ O ₂
Molare Masse [g mol ⁻¹]	432.02	369.95	355.93	385.95	413.96
T [K]	173(2)	200(2)	100(2)	173(2)	100(2)
Farbe, Habitus	farblose Platte	farbloser Block	farbloser Block	farblose Platte	farbloser Block
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.25 x 0.08	0.30 x 0.15 x 0.10	0.22 x 0.12 x 0.05	0.35 x 0.10 x 0.05	0.4 x 0.15 x 0.05
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i> (Nr. 88)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)
<i>a</i> [Å]	5.7078(3)	18.9368(9)	10.1365(4)	23.9673(5)	20.5998(2)
<i>b</i> [Å]	17.4128(8)	7.6070(3)	15.9425(6)	23.9673(5)	7.1799(2)
<i>c</i> [Å]	7.0077(4)	22.9348(12)	5.7295(2)	7.5322(3)	18.253(2)
α [°]	90	90	90	90	90
β [°]	110.984(6)	109.349(6)	94.279(4)	90	120.835(11)
γ [°]	90	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	650.30(6)	3117.2(3)	923.31(6)	4326.7(2)	2318.1(4)
<i>Z</i>	2	12	4	16	8
Strahlung [Å]	MoK α	MoK α	MoK α	MoK α	MoK α
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	2.206	2.365	2.560	2.370	2.372
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	4.806	5.993	6.739	5.769	5.399
<i>F</i> (000)	400	2016	640	2816	1520
<i>hkl</i> Bereich	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -8 ≤ <i>l</i> ≤ 8	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -8 ≤ <i>l</i> ≤ 8	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 29 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 29 -7 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28 -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
gesammelte Reflexe	8934	15609	9343	10866	13308
unabhängige Reflexe	1266	6098	1361	2116	2876
beobachtete Reflexe	1099	4352	1126	1501	2264
<i>R</i> _{int}	0.0303	0.0363	0.0311	0.0326	0.0596
Parameter	67	319	75	161	133
θ -Bereich [°]	4.14 ≤ θ ≤ 25.98	4.17 ≤ θ ≤ 26.00	4.17 ≤ θ ≤ 30.09	4.32 ≤ θ ≤ 33.58	4.18 ≤ θ ≤ 32.50
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0162, 0.0368	0.0282, 0.0525	0.0176, 0.0404	0.0225, 0.0412	0.0250, 0.0531
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0210, 0.0374	0.0457, 0.0552	0.0245, 0.0415	0.0386, 0.0432	0.0367, 0.0547
GooF	1.058	0.857	1.027	0.890	0.940
$\delta\rho_{\text{max}}, \delta\rho_{\text{min}}$ [enm ⁻³]	0.339, -0.462	1.536, -0.822	0.592, -0.626	0.304, -0.443	1.395, -0.758

Tabelle 82 Kristallographische Daten, sowie Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturlösung für die Kristallstrukturen der 1,2-Diodolefine **8-6** - **8-8**.

Verbindung	8-6	7-7a	7-7b	7-8
Datensatz	gx261	ix299	ix294	gx114
Summenformel	C ₁₁ H ₁₀ I ₂ O ₂	C ₁₃ H ₁₆ I ₂ O ₂	C ₁₃ H ₁₆ I ₂ O ₂	C ₆ H ₆ I ₂ O ₄
Molare Masse [g mol ⁻¹]	427.99	458.06	458.06	395.91
T [K]	173(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe, Habitus	farbloser Block	farblose Platte	farblose Platte	farbloser Block
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.15 x 0.10	0.417 x 0.176 x 0.053	0.323 x 0.181 x 0.021	0.20 x 0.20 x 0.10
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	12.8366(5)	11.3978(4)	10.7818(7)	8.6795(4)
<i>b</i> [Å]	7.0467(2)	7.2145(2)	10.2566(6)	7.5937(2)
<i>c</i> [Å]	14.2790(6)	18.1044(6)	14.5072(9)	8.5520(4)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	96.053(4)	98.253(3)	109.917(7)	108.798(5)
γ [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1284.41(9)	1473.30(8)	1508.32(2)	533.59(4)
<i>Z</i>	4	4	4	2
MoK α [Å]	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069	MoK α 0.71069
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	2.213	2.065	2.017	2.464
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	4.876	4.258	4.159	5.871
<i>F</i> (000)	792	864	864	360
<i>hkl</i> Bereich	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10
gesammelte Reflexe	16765	24970	13331	5167
unabhängige Reflexe	3760	3647	13331	1052
beobachtete Reflexe	2747	3215	2919	923
<i>R</i> _{int}	0.0364	0.042	0.049	0.0298
Parameter	156	166	166	60
θ -Bereich [°]	4.26 ≤ θ ≤ 32.35	4.2 ≤ θ ≤ 28.3	4.3 ≤ θ ≤ 28.3	4.77 ≤ θ ≤ 32.46
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂	0.0232, 0.0424	0.0231, 0.0566	0.0307, 0.0656	0.0174, 0.0420
[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]				
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0416, 0.0449	0.0294, 0.0531	0.0472, 0.0593	0.0211, 0.0427
GooF	0.917	1.098	1.029	0.969
$\delta\rho_{\text{max}}$, $\delta\rho_{\text{min}}$ [enm ⁻³]	0.878, -0.957	1.060, -0.680	1.285, -0.682	0.671, -0.499

8.5.3 Datensätze und Fehlordnung

CCDC 1037179 (**8-1**), CCDC 1037183 (**8-2**), CCDC 1037178 (**8-3**), CCDC 1037181 (**8-4**), CCDC 1037184 (**8-5**), CCDC 1037182 (**8-6**), CCDC 988932 (**8-7a**), CCDC 988931 (**8-7b**) und CCDC 1037180 (**8-8**)

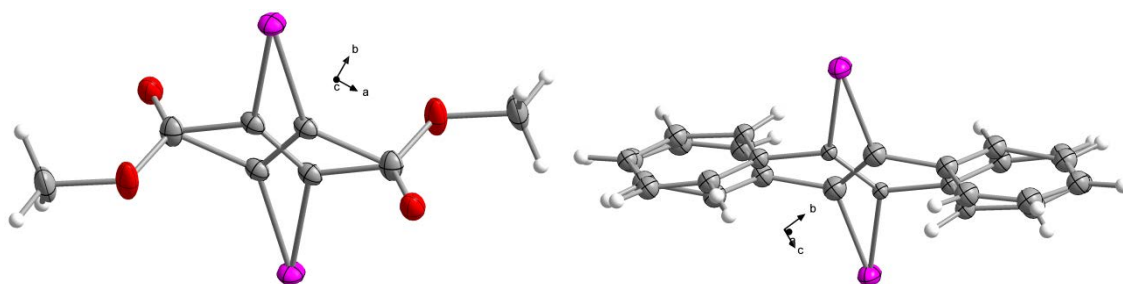


Abbildung 215 Fehlordnung von Verbindung **8-8** und **8-1**.

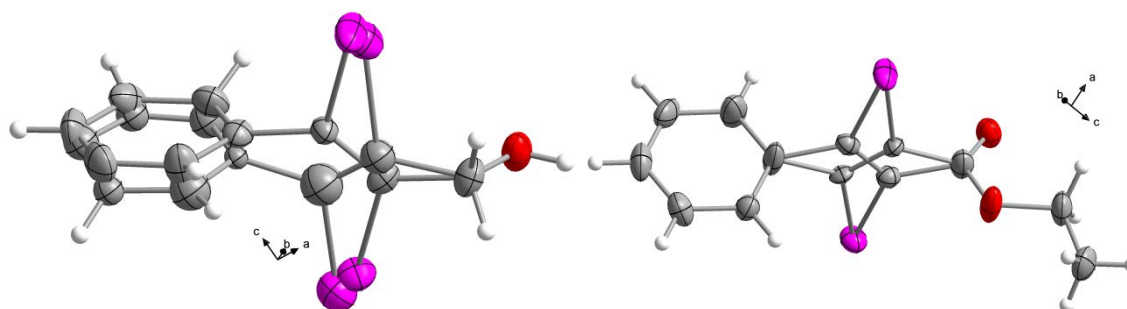


Abbildung 216 Fehlordnung von Verbindung **8-4** und **8-6**.

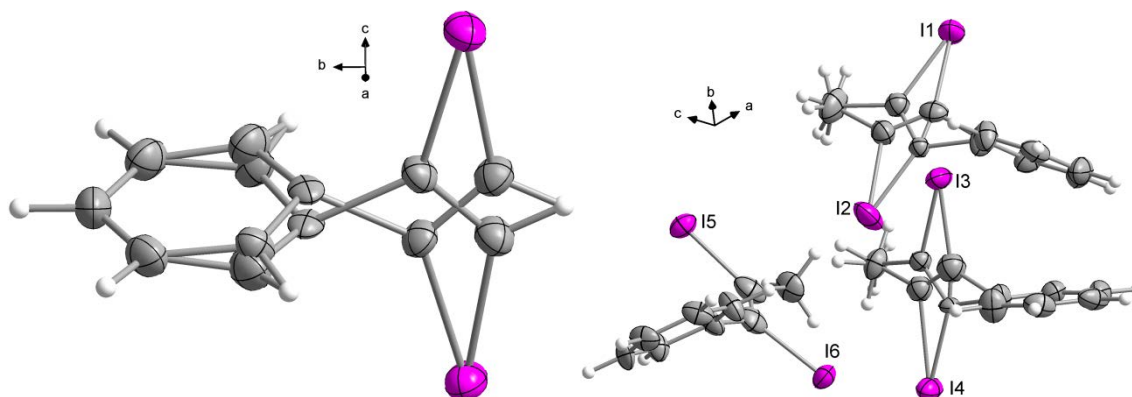


Abbildung 217 Fehlordnung von Verbindung **8-3** und **8-2**.

8.5.4 Synthesen

8.5.4.1 (*E/Z*)-3,3-Diethoxy-1,2-diiod-1-phenylpropen (**8-7a**, **8-7b**)

Iod (1 eq, 1.02 g, 4 mmol) und 3,3-Diethoxy-1-phenylpropin (817.04 mg, 4 mmol) wurden in 5 mL CHCl_3 gelöst und unter Rühren 19 h lang unter Rückfluss gekocht. Nachdem die Reaktionslösung Umgebungstemperatur erreicht hatte, wurde sie einmal mit 10 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (5 % (w/v) in H_2O) und zweimal mit 10 mL H_2O gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das

Gemisch der stereoisomeren von **8-7** wurde als gelblicher Feststoff erhalten (842.5 mg, 45 %).

HRMS (EI⁺): Masse berechnet für C₁₃H₁₆I₂O₂ = 457.9240. Gemessen: 457.9225 (M⁺, 100 %).

NMR-Daten: Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Daten sind in Tabelle 83 zusammengefasst.

Tabelle 83 ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR Verschiebungen von **8-7a** und **8-7b**. Die Kopplungskonstanten *J* sind in Hz und die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben.

δ_C	8-7a	8-7b	δ_H	8-7a	8-7b
CH ₃	15.1	15.3	CH ₃	1.17, t ³ J _{HH} = 7.1	1.33, t ³ J _{HH} = 7.1
CH ₂	62.6	63.0	CH ₂	3.42, 3.36 ^[a] ² J _{HH} = 9.4	3.77, 3.66 ^[a] ² J _{HH} = 9.5
CH	99.1	107.2	CH	3.92, s	4.83, s
=C	122.4	106.5	CHO	-	-
Ph-Cl	115.7	96.8	H _{Ar}	7.38-7.26, m	7.38-7.19, m
CHO	-	-			
C _i	143.8	147.2			
C _o	127.8	128.3			
C _m	128.5	128.6			
C _p	128.9	128.5			

[a] AB Teil eines ABX₃ Spinsystems.

8.5.4.2 (E)-Methyl-2,3-diiod-3-phenylacrylat (**8-5**)

Methyl-3-phenylpropiolat (0.44 mL, 3 mmol) wurde in 10 mL MeCN gelöst und Iod (1 eq, 761.4 mg, 3 mmol) und CuI (5 mol %, 28.6 mg, 0.15 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 20 h unter Rühren refluxiert. Nachdem die Reaktionslösung Umgebungstemperatur erreicht hatte, wurde sie einmal mit 10 mL Na₂S₂O₃ (5 % (w/v) in H₂O) und zweimal mit 10 mL H₂O gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Verbindung **8-5** wurde als farbloser Feststoff isoliert (1.17 g, 94 %).

NMR-Daten:

¹H-NMR (270.17 MHz, CDCl₃): δ = 7.49-7.28 (m, 5H, H_{Ar}), 3.93 (s, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (67.93 MHz, CDCl₃): δ = 166.9 (C=O), 145.1 (C_i), 129.3 (C_{Ar}), 128.7 (C_{Ar}), 128.0 (C_{Ar}), 98.6 (C-I), 85.7 (C-I), 53.7 (CH₃).

8.5.4.3 (E)-Ethyl-2,3-diiodo-3-phenylacrylat (**8-6**)

Der Ethylester **8-6** wurde analog zum Methylester **8-5**, aus Ethyl-3-phenylpropiolat (0.474 mL, 2.87 mmol), I₂ (1 eq, 728.4 mg, 2.87 mmol) und CuI (5 mol %, 27.3 mg, 0.14 mmol) hergestellt und als farbloser Feststoff isoliert (1.02 g, 83 %).

¹H-NMR (270.17 MHz, CDCl₃): δ = 7.62-7.15 (m, 5H, H_{Ar}), 4.40 (q, 2H, *J* = 7.2 Hz, CH₂), 1.42 (t, 3H, *J* = 7.2 Hz, CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.93 MHz, CDCl_3): δ = 166.5 (C=O), 145.1 (C_i), 129.1 (C_{Ar}), 128.3 (C_{Ar}), 128.0 (C_{Ar}), 97.9 (C–I), 86.2 (C–I), 63.0 (CH_2), 14.0 (CH_3).

8.6 Literatur

- [1] a) M. Colin, *Ann. Chim.* **1814**, 91, 252. b) F. Guthrie, *J. Chem. Soc.* **1863**, 16, 239.
- [2] P. Metrangolo, G. Resnati, *IUCrJ*, 2014, **1**, 5–7.
- [3] a) A. Mukherjee, S. Tothadi, G.R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 2514–2524. b) A.-L. Barres, M. Allain, P. Frère, P. Batail, *Isr. J. Chem.* **2014**, 54, 5–6, 689–698. c) X. Ding, M. Tuikka, M. Haukka, *Recent Advances in Crystallography* **2012**, 143–168. d) P. Metrangolo, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 12, 5835–5838. e) M. Erdélyi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3547–3557. f) G. Cavallo, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, M. Sansotera, G. Terraneo, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3772–3783. g) P. Metrangolo, T. Pilati, G. Terraneo, S. Biella, G. Resnati, *CrystEngComm* **2009**, 11, 1187–1196. h) K. Rissanen, *CrystEngComm* **2008**, 10, 1107–1113. i) P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6114–6127. j) D.M.P. Mingos, P. Metrangolo, G. Resnati, *Structure and Bonding-Halogen Bonding Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2008**, DOI 10.1007/978-3-540-74330-9. k) P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 386–395. l) M. Fourmigué, P. Batail, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5379–5418. m) P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, A. Stevenazzi, *Curr. Opin. Colloid In.* **2003**, 8, 215–222. n) P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 12, 2511–2519.
- [4] a) F. Meyer, P. Dubois, *CrystEngComm* **2013**, 15, 3058–3071. b) R.W. Troff, T. Mäkelä, F. Topic, A. Valkonen, K. Raatikainen, K. Rissanen, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 1617–1637. c) T. M. Beale, M.G. Chudzinski, M.G. Sarwar, M.S. Taylor, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1667–1680. d) S.H. Jungbauer, *Synlett* **2013**, 24, 20, 2624–2628. e) A. Priimagi, G. Cavallo, P. Metrangolo, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 11, 2686–2695. f) R. Bertania, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lelj, M. Amatic, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Terraneo, *Coordin. Chem. Rev.* **2010**, 254, 677–695. g) M. Formigué, *Curr. Opin. Solid St. M.* **2009**, 13, 36–45. h) P. Metrangolo, G. Resnati, T. Pilati, R. Liantonio, F. Meyer, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2007**, 45, 1–15.
- [5] a) P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, *Phys.Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 11178–11189. b) P. Politzer, J.S. Murray, *ChemPhysChem* **2013**, 14, 278–294. c) O.I. Titov, D.A. Shulga, V.A. Palyulin, N.S. Zefirov, *Dokl. Chem.* **2013**, 450, 1, 139–143. d) J.S. Murray, K.E. Riley, P. Politzer, T. Clark, *Aust. J. Chem.* **2010**, 63,12, 1598–1607. e) P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 7748–7757. f) A. C. Legon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 7736–7747. g) P. Politzer, P. Lane, M.C. Concha, Y. Ma, J.S. Murray, *J. Mol. Model.* **2007**, 13, 2, 305–311. h) A.C. Legon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2686–2714.
- [6] a) M.O. Zimmermann, A. Lange, R. Wilcken, M.B. Cieslik, T.E. Exner, A.C. Joerger, P. Koch, F.M. Boeckler, *Future Med. Chem.* **2014**, 6, 6, 617–639. b) M.R. Scholfield, C.M. Vander Zanden, M. Carter, P.S. Ho, *Protein Sci.* **2013**, 22, 139–152. c) R. Wilcken, M.O. Zimmermann, A. Lange, A.C. Joerger, F.M. Boeckler, *J. Med. Chem.* **2013**, 56, 1363–1388. d) P. Metrangolo, G. Resnati, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 6, 437–438. e) Y. Lu, Y. Liu, Z. Xu, H. Li, H. Liu, W. Zhu, *Expert. Opin. Drug. Dis.* **2012**, 7, 5, 375–383. f) S.K. Grant, E.A. Lunney, *Chem. Biol.* **2011**, 18, 1, 3–4. g) E. Parisini, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2267–2278. h) P. Metrangolo, G. Resnati, *Science* **2008**, 321, 918–919.
- [7] G.R. Desiraju, P.S. Ho, L. Kloo, A.C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P.A. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85, 8, 1711–1713.
- [8] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *CrystEngComm* **2011**, 13, 9, 3224–3231.
- [9] R.B. Walsh, C.W. Padgett, P. Metrangolo, G. Resnati, T.W. Hanks, W.T. Pennington, *Cryst. Growth Des.* **2001**, 1, 165–175.
- [10] a) L. Su, C.-Y. Lei, W.-Y. Fan, L.-X. Liu, *Synth. Commun.* **2011**, 41, 1200–1207. b) R.A. Hollins, M.P.A. Campos, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3931–3934. c) V.L. Heasley, D.F. Shellhamer, L.E. Heasley, D.B. Yaeger, G.E. Heasley, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4649–4652.
- [11] J. Duan, W.R. Dolbier, Q.-Y. Chen, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9486–9489.
- [12] F.H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, B58, 380–388.
- [13] J.P. Donahue, *Synth. Commun.* **2006**, 36, 3461–3471.
- [14] D. Fischer, H. Tomeba, N.K. Pahadi, N.T. Patil, Y.Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4764–4766.
- [15] H.P. Klug, *Z. Kristallogr.* **1935**, 90, 495–507.
- [16] J.D. Dunitz, H. Gehrler, D. Britton, *Acta Cryst.* **1972**, B28, 1989–1994.
- [17] S.J. Clarke, J.K. Cockcroft, A.N. Fitch, *Z. Kristallogr.* **1993**, 206, 87–95.

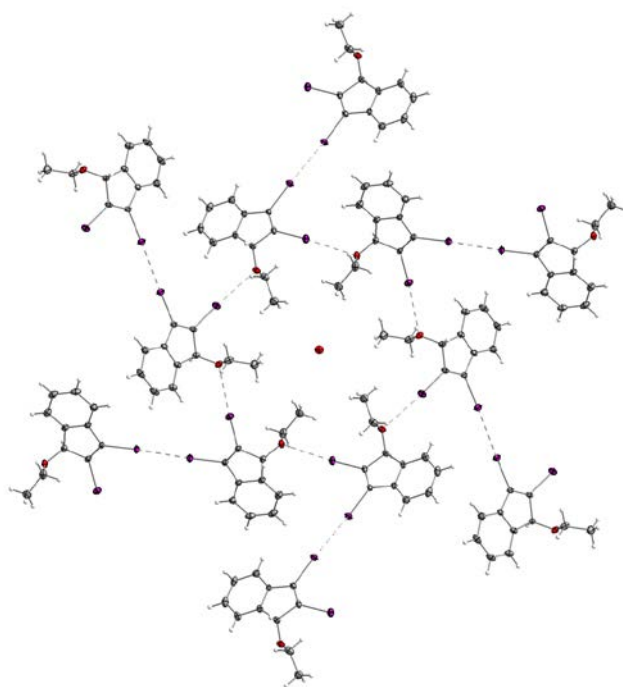
-
- [18] R.D. Bailey, L.L. Hook, R.P. Watson, T.W. Hanks, W.T. Pennington, *Crystal Engineering* **2000**, 3, 155–171.
- [19] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, S1–S19.
- [20] A.F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter & Co. Berlin, **1995**, Anhang IV.
- [21] G. Raffa, S. Belot, G. Balme, N. Monteiro, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 1474–1478.
- [22] W. Gonschorek, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35 a, 14–17.
- [23] F. Yang, K.-G. Ji, H.-T. Zhu, A. Shaukat, X.-Y. Liu, Y.-M. Liang, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 4986–4990.
- [24] J. Wang, H.-T. Zhu, Y.-X. Li, L.-J. Wang, Y.-F. Qiu, Z.-H. Qiu, M. Zhong, X.-Y. Liu, Y.-M. Liang, *Org. Lett.* **2014**, 16, 2236–2239.
- [25] B. Lunelli, M. Monari, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 169–174.
- [26] R. Singha, S. Dhara, J.K. Ray, *RSC Adv.* **2013**, 3, 23989–23992.
- [27] H. Kobayashi, T. Danno, I. Shirotani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 2333–2334.
- [28] S. Langle, S.I. Ngi, E. Anselmi, M. Abarbri, J. Thibonnet, A. Duchene, *Synthesis* **2007**, 11, 1724–1728.
- [29] M.S. Loiten, B. Dalhus, B. Flaertoft, J. Klaveness, *Acta Cryst.* **1998**, C54, 555–557.
- [30] H.-L. Pang, Y. Huang, D.-L. Yin, H. Yanga, W.-A. Li, *Acta Cryst.* **2007**, E63, o2742.
- [31] J. Barluenga, I. Llorente, L.J. Alvarez-Garcia, J.M. Gonzalez, P.J. Campos, M.R. Diaz, S. Garcia-Granda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 6933–6934.
- [32] F. Piron, N. Vanthuyne, B. Joulin, J.-V. Naubron, C. Cismas, A. Terec, R.A.Varga, C. Roussel, J. Roncali, I. Grosu, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 9062–9070.
- [33] K. Shah, M.R. Shaha, S.W. Ng, *Acta Cryst.* **2011**, E67, o568.
- [34] H. Kooijman, J.W. Sprengers, M.J. Agerbeek, C.J. Elsevier, A.L. Spek, *Acta Cryst.* **2004**, E60, o917–o918.
- [35] W. Xu, Q.-Y. Chen, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 9421–9427.

9 Synthese und Halogenbindungen in den Kristallstrukturen des neuen 2,3-Diiod-Indenons und des neuen 1-Ethoxy-2,3-diiod-Indens¹

Christina Hettstedt, Manfred Heuschmann und Konstantin Karaghiosoff

9.1 Kurzzusammenfassung

Die CuI katalysierte Addition von Iod an die C≡C Dreifachbindung von 3,3-Diethoxy-1-phenylpropin (**9-1**) führt unerwarteter Weise zu den neuen Cyclisierungsprodukten 2,3-Diiod-1*H*-inden-1-on (**9-2**) and 1-Ethoxy-2,3-diiod-1*H*-inden (**9-3**). Beide Verbindungen wurden isoliert und mittels ¹H-, ¹³C-NMR und HRMS charakterisiert. Die Molekül- und Kristallstrukturen von Verbindung **9-2** und **9-3** wurden mittels Röntgeneinkristallbeugung bestimmt. Die Kristallstrukturen beider Indene werden von I...I und I...O Halogenbindungen dominiert.



¹ Eingereicht bei *Heteroatom Chemistry*, 2015.

9.2 Einleitung

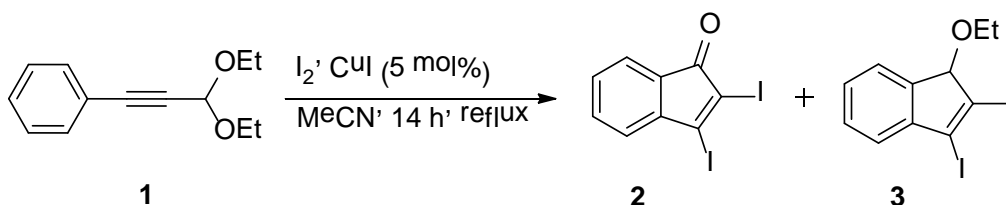
Substituierte Indene und Indenone sind in vielen verschiedenen Bereichen der Chemie wichtige Verbindungen. Ihre Derivate werden für die Entwicklung von Medikamenten^[1] verwendet und sind essentielle Bausteine in der organischen Synthese^[2]. Besonders halogenierte Indene und Indenone sind von Interesse, da sie leicht zum Beispiel durch eine Suzuki-Kreuzkupplung^[2a] derivatisiert werden können. Deshalb sind Synthesewege, um halogenierte Indene und Indenone zu erhalten sehr wünschenswert.^[2,3] Die Anzahl der literaturbekannten Diiodindene ist sehr begrenzt. Nach unserem besten Wissen sind nur 22 Verbindungen aus zwei Publikationen^[2a,3a] bekannt und keines dieser Diiodinden-Derivate ist an der 1-Position mit einem Heteroatom funktionalisiert. Nur Derivate mit Alkyl- oder Arylsubstituenten an dieser Position sind bekannt. Zusätzlich ist nur von einem^[2] 2,3-Diiodinden die Kristallstruktur bekannt. Jedoch wurden die Strukturdaten weder diskutiert noch in der CSD hinterlegt.

Während unserer Bemühungen (*E*)-1,2-Diodalkene mit unterschiedlichen Funktionalitäten an der C=C Doppelbindung zu synthetisieren (Kapitel 8) um die Iodwechselwirkungen in den Kristallstrukturen zu untersuchen, fanden wir unerwarteter Weise die Bildung von zwei neuen 2,3-Diiodindenyl-Derivaten. Die CuI katalysierte Reaktion des acetylenischen Acetals **9-1** mit Iod verläuft unter Cyclisierung und führt zur Bildung von 1*H*-Indenon **9-2** und 1*H*-Ethoxyinden **9-3**. Die Identitäten von **9-2** und **9-3** wurden eindeutig durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie und durch Einkristall Röntgenbeugung nachgewiesen. Die Kristallstrukturen von **9-2** und **9-3** zeigen ausgeprägte Halogenbindungswechselwirkungen.

9.3 Ergebnisse und Diskussion

9.3.1 Synthese

Die Addition von I₂ an die C≡C Dreifachbindung von 3,3-Diethoxy-1-phenylpropin (**9-1**) resultiert in einer 62.1 % zu 26.3 % (*E/Z*)-Mischung des zugehörigen 1,2-Diodalkens (Kapitel 8). Um selektiv (*E*)-3,3-Diethoxy-1,2-diiod-1-phenylpropin (**8-7b**) zu erhalten untersuchten wir die CuI katalysierte Addition von I₂ an die C≡C Dreifachbindung von **9-1** in siedendem MeCN, so wie es in der Literatur von Q.-Y. Chen 1998^[4] beschrieben wurde.



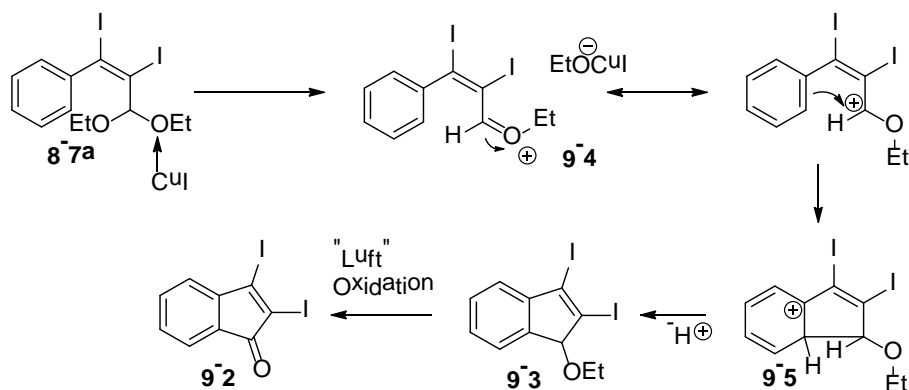
Schema 63 Syntheseweg für die Darstellung von 2,3-Diiodo-1*H*-inden-1-on (**9-2**) und 1-Ethoxy-2,3-diiod-1*H*-inden (**9-3**).

Diese Methode funktioniert hervorragend für Acetylene ohne Acetalsubstituenten (Kapitel 8.3.1). Im Falle von 3,3-Diethoxy-1-phenylpropin (**9-1**) zeigten die NMR-Spektren des Rohprodukts die Gegenwart von zwei verschiedenen Spezies im Verhältnis 4:1. Nach wässriger und säulenchromatographischer Aufarbeitung konnten beide Produkte isoliert werden. Sie

wurden als 2,3-Diiodo-1*H*-inden-1-on (**9-2**) und 1-Ethoxy-2,3-diiod-1*H*-inden (**9-3**) identifiziert (Schema 63). Die neuen Diiodindene **9-2** und **9-3** sind luft- und lichtstabile rote Feststoffe, die in den meisten aprotischen Lösemitteln gut löslich sind.

9.3.2 Reaktionsmechanismus

Die Anwesenheit von CuI scheint für die Bildung der Diiodindene **9-2** und **9-3** durch die Reaktion von I₂ mit Acetylen **9-1** von fundamentaler Bedeutung zu sein. Wir vermuten, dass ein kationischer Mechanismus in dem das CuI als Lewisäure fungiert für die Cyclisierung verantwortlich ist. Dass allylische Kationen als Intermediate in solchen Cyclisierungsreaktionen vorkommen wurde diskutiert und durch theoretische Rechnungen untermauert.^[5] Die Cyclisierung dürfte durch die CuI unterstützte Spaltung einer der C–OEt Bindungen von **9-1** beginnen, was zur Bildung einer vinylicischen Carbokationischen Spezies führt. Ein solcher Mechanismus wurde auch schon für die Reaktion von Propargylalkoholen mit I₂ beschrieben.^[2a,3a] Alternativ könnte der Mechanismus mit der *in situ* Bildung von (*Z*)-3,3-Diethoxy-1,2-diiod-1-phenyl-propen (**8-7a**) beginnen (Schema 64). CuI induziert die Bildung des stabilisierten Kations **9-4**, aus dem in einer Nazarov-artigen Cyclisierung Verbindung **9-5** gebildet wird. Nach Deprotonierung und Rearomatisierung entsteht Inden **9-3**. Eine analoge Reaktionssequenz könnte ausgehend von (*E*)-3,3-Diethoxy-1,2-diiodo-1-phenyl-propen (**8-7b**) erfolgen, wenn man in Betracht zieht, dass das Allylkation nicht stabil in seiner Konfiguration ist. Das Indenon **9-2** wird höchstwahrscheinlich aus **9-3** durch Oxidation mit Luftsauerstoff gebildet.^[6]



Schema 64 Möglicher Mechanismus für die Bildung der Indene **9-2** und **9-3**.

9.3.3 NMR-Daten

Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren der Indene **9-2** und **9-3** zeigen für die Protonen des Phenylringes die erwarteten Aufspaltungsmuster. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (Tabelle 84) sind im üblichen Bereich. Wegen der Anwesenheit eines Chiralitätszentrums in **9-3** sind die beiden Protonen der CH₂-Gruppe diastereotop und ihre NMR-Signale (δ = 3.17, 3.27 ppm) zeigen das typische Muster eines ABM₃ Spinsystems. Abbildung 218 zeigt die Nummerierung der Atome für die Zuordnung der NMR-Signale.

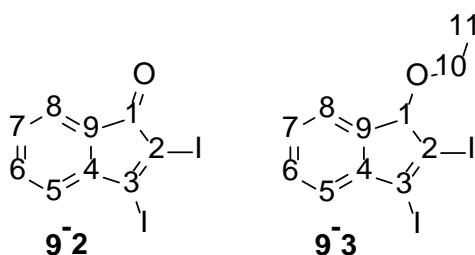


Abbildung 218 Nummerierung der Atome von **9-2** und **9-3** für die Zuordnung der in Tabelle 84 zusammengefassten NMR-Signale.

Tabelle 84 ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **9-2** und **9-3**. Die Kopplungskonstanten J sind in Hz und die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben.

δ_{H}	9-2	9-3	δ_{C}	9-2	9-3
H1	-	5.00, s	C1	188.9	87.5
H5	7.06, ddd	7.22, ddd	C2	111.0	115.7
$^3J_{\text{H5H6}}$	7.3	7.1	C3	133.8	111.8
$^4J_{\text{H5H7}}$	0.9	1.2	C4	147.2	144.9
$^5J_{\text{H5H8}}$	0.6	0.9	C5	124.1	123.3
H6	7.39, ddd	7.33, ddd	C6	134.6	129.3
$^3J_{\text{H6H7}}$	7.8	7.7	C7	129.7	127.0
$^4J_{\text{H6H8}}$	1.2	1.7	C8	123.0	123.5
H7	7.23, ddd	7.20, ddd	C9	128.9	141.4
$^3J_{\text{H7H8}}$	7.2	7.7	C10	-	60.5
H8	7.38, ddd	7.42, ddd	-	-	-
ν_{H10A}	-	3.17 ^[a]	C11	-	15.7
ν_{H10B}	-	3.27 ^[a]			
$^2J_{\text{H10AH10B}}$	-	8.9			
$^3J_{\text{H10H11}}$	-	7.0			
H11	-	1.20, t			

[a] AB Spin-System

9.3.4 Molekül- und Kristallstrukturen

9.3.4.1 2,3-Diiod-1*H*-inden-1-on (**9-2**)

2,3-Diiod-1*H*-inden-1-on (**9-2**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit von **9-2** besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen (Abbildung 219). Abbildung 220 zeigt die zugehörige Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 85 zusammengefasst. Im Kristall sind beide Moleküle von **9-2** wie erwartet planar. Alle C–I Abstände (2.062(2) Å - 2.069(2) Å) sind kürzer als die C–I Bindungslängen in der Kristallstruktur von **9-3**. Sie rangieren auch unter den kürzeren C–I Bindungen in substituierten fünfgliedrigen Carbacyclen inklusive Indenderivaten (nur 5 Strukturen in der CSD)^[7]. Die C2=C3 (1.348(3) Å) und C11=C12 (1.346(3) Å) Doppelbindungen in den fünfgliedrigen Ringen von **9-2** sind nur etwas länger als olefinische Doppelbindungen^[8] (siehe auch Abbildung 198 rechts).

1,2-Diodindene

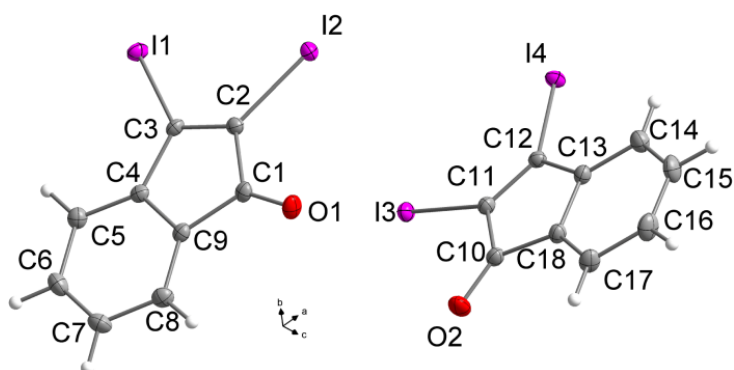


Abbildung 219 Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Verbindung **9-2**. Die thermischen Auslenkungselipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

Die Kristallstruktur von **9-2** wird von I...I (Abbildung 221) und I...O (Abbildung 222) Halogenbindungen beherrscht. Alle für die Beschreibung der Halogenbindungen relevanten Abstände und -winkel sind in Tabelle 85 zusammengefasst.

Tabelle 85 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel (°) der Molekülstruktur von **9-2** und der Halogenbindungen in der Kristallstruktur von **9-2**.

C–X...Y–C	C–X	X...Y	Y–C	C–X...Y / C–Y...X
C2–I2...I2 ^e	2.062(2)	3.797(2)		166.1(6)
C2–I2...I2 ^f				114.9(6)
C11–I3...I3 ^c	2.069(2)	3.897(2)		166.3(6)
C11–I3...I3 ^d				126.4(6)
I2 ^e ...I2...I2 ^f				67.3(4)
I2 ^c ...I2...I2 ^d				65.4(4)
C1=O1...I4 ^b –C12 ^b	1.220(3)	3.078(2)	2.069(2)	123.6(1)
				171.2 (7)
C10=O2...I1 ^a –C3 ^a	1.210(3)	3.189(2)	2.065(2)	133.5(2)
				163.8(7)
C1=O1	1.220(3)		I1–C3–C2	126.1(2)
C1–C2	1.506(3)		I2–C2–C3	128.9(2)
C2=C3	1.348(3)		I3–C11–C12	129.1(2)
O2=C10	1.210(3)		I4–C12–C11	127.5(2)
C10–C11	1.507(3)			
C11=C12	1.346(3)			
C2–C3	1.524(3)			

Symmetriecodes: a (x, y, 1+z), b (–0.5+x, 1.5–y, –0.5+z), c (1.5–x, –0.5+y, 1.5–z), d (1.5–x, 0.5+y, 1.5–z), e (1.5–x, 0.5+y, 0.5–z), f (1.5–x, –0.5+y, 0.5–z).

Ausgehend von Molekül **1** (beinhaltet I1 und I2), bildet das darin enthaltene I2 recht starke I...I Halogenbindungen mit den symmetriegenerierten Iodaten I2^e und I2^f (Abbildung 221). Der intermolekulare I2...I2^e/I2^f Abstand beträgt 3.797(2) Å. Auf ähnliche Weise ist auch das in Molekül **2** (beinhaltet I3 und I4) enthaltene I3 mit den symmetriegenerierten Iodaten I3^c und I3^d durch I...I Halogenbindungen verbunden. Der zugehörige I3...I3^c/I3^d Abstand ist mit 3.897(2) Å um 0.1 Å länger als der Abstand zwischen den I2-Atomen. Die hier beobachteten

1,2-Diodindene

Halogenbindungsängen sind für Molekül 1 eher im kürzeren Bereich solcher Wechselwirkungen (vergleiche auch Abbildung 199 rechts) und für Molekül 2 im mittleren Bereich, verglichen mit den intermolekularen I...I Wechselwirkungen in den Kristallstrukturen von olefinischen Iodiden (vergleiche auch Abbildung 199 rechts).^[9,10a,11]

Die stärksten intermolekularen Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **9-2** können zwischen O1/O2 und I4/I1 der sich abwechselnden Moleküle 1 und 2 beobachtet werden. Die beiden intermolekularen I...O Abstände unterscheiden sich mit 3.078(2) Å und 3.189(2) Å signifikant. Sie sind, verglichen mit I...O Halogenbindungen (3.054(2) Å - 3.492(2) Å), die in den Kristallstrukturen von ähnlichen Verbindungen, bei denen ein Iodatome an eine C=C Doppelbindung gebunden ist (27 in der CSD), gefunden werden, eher kurz (vergleiche auch Abbildung 200 links).^[12] Diese I...O Wechselwirkungen bewirken die Bildung von helikalen Ketten parallel zur *ac*-Ebene (Abbildung 222). Die Ketten sind durch die vorher diskutierten I...I Halogenbindungen zu Schichten verbunden, die senkrecht zur *b*-Achse in der *ac*-Ebene verlaufen (Abbildung 223).

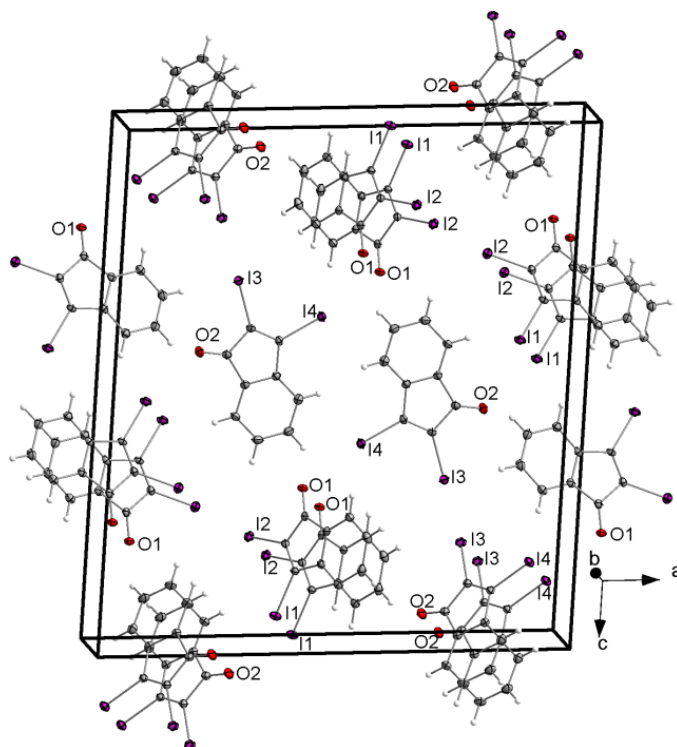


Abbildung 220 Kristallstruktur von Verbindung **9-2**. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

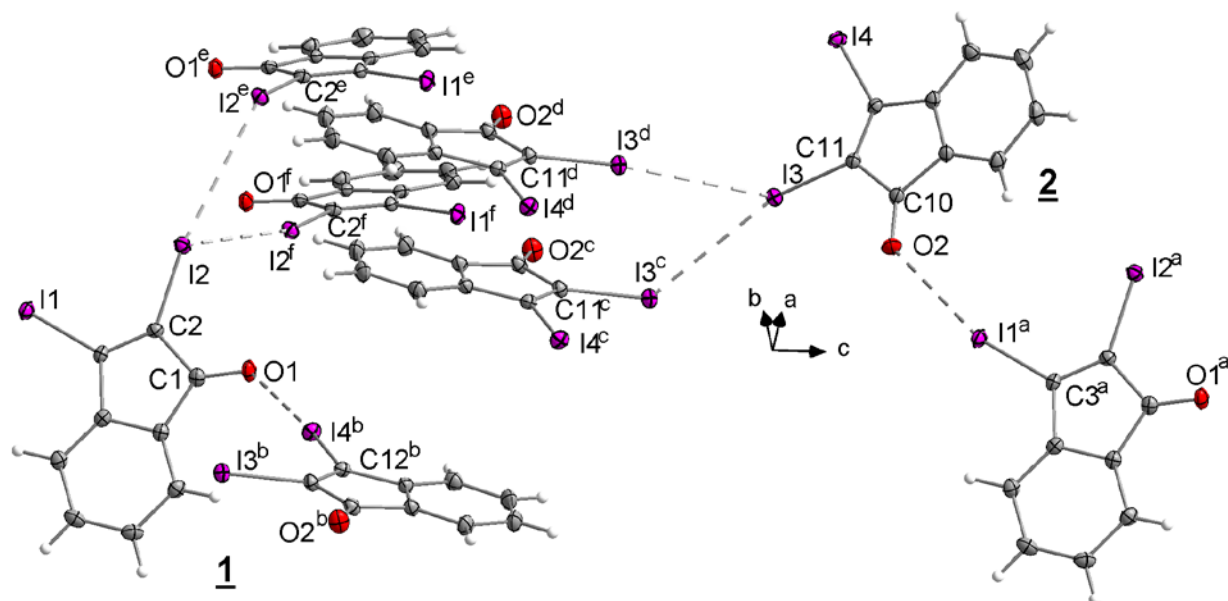


Abbildung 221 I...I und I...O Halogenbindungen in der Kristallstruktur von **9-2**. Symmetriecodes: a ($x, y, 1+z$), b ($-0.5+x, 1.5-y, -0.5+z$), c ($1.5-x, -0.5+y, 1.5-z$), d ($1.5-x, 0.5+y, 1.5-z$), e ($1.5-x, 0.5+y, 0.5-z$), f ($1.5-x, -0.5+y, 0.5-z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

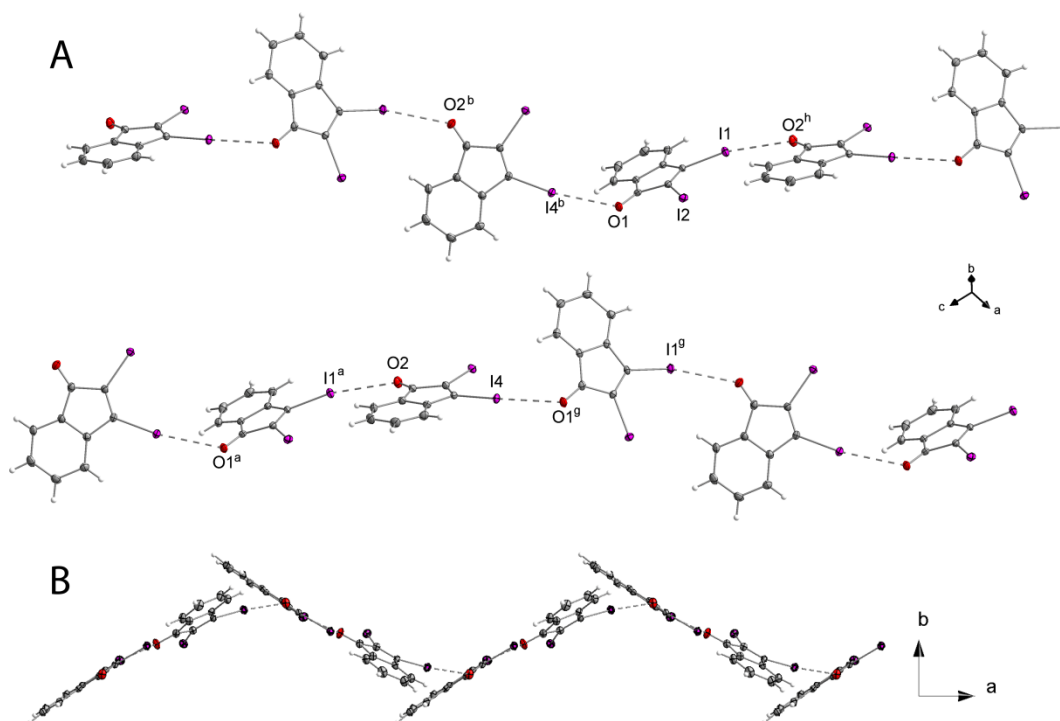


Abbildung 222 **A:** Die Moleküle von **9-2** bilden durch I...O Halogenbindungen in der Kristallstruktur helikale Ketten. **B:** Blick entlang der c -Achse auf die helikalen Ketten. Symmetriecodes: a ($x, y, 1+z$), b ($-0.5+x, 1.5-y, -0.5+z$), g ($0.5+x, 1.5-y, 0.5+z$), h ($x, y, -1+z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

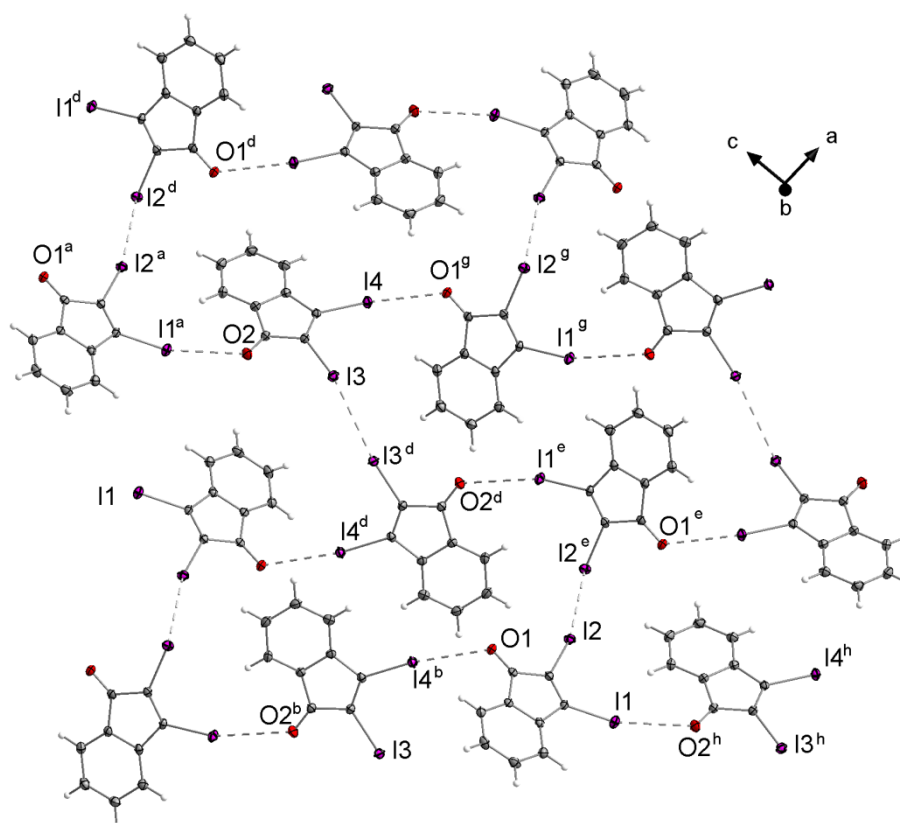


Abbildung 223 Kristallstruktur von Verbindung **9-2**. Der Blick entlang der *b*-Achse zeigt die Schichten, die durch die I...O und I...I Halogenbindungen gebildet werden. *a* (*x*, *y*, 1+*z*), *b* (−0.5+*x*, 1.5−*y*, −0.5+*z*), *d* (1.5−*x*, 0.5+*y*, 1.5−*z*), *e* (1.5−*x*, 0.5+*y*, 0.5−*z*), *g* (0.5+*x*, 1.5−*y*, 0.5+*z*), *h* (*x*, *y*, −1+*z*). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

9.3.4.2 1-Ethoxy-2,3-diiod-1*H*-inden (**9-3**)

1-Ethoxy-2,3-diiod-1*H*-inden (**9-3**) kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe *R*−3 mit 18 Molekülen in der Elementarzelle. Abbildung 224 zeigt die asymmetrische Einheit von **9-3**, die auch ein fehlgeordnetes Wassermolekül auf einer speziellen Position, der dreizähligen Achse, enthält.

Tabelle 86 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel der Molekülstruktur von **9-3** und der Halogenbindungen in der Kristallstruktur von **9-3**.

C−X...Y−C	C−X	X...Y	Y−C	C−X...Y / C−Y...X
C1−I1...O1 ^a −C2 ^a	2.072(3)	3.196(2)	1.415(4)	172.1(7) / 118.6(1)
C1−I1...O1 ^a −C10 ^a			1.446(3)	172.1(7) / 108.7(1)
C9−I2...I2 ^f −C9 ^f	2.072(3)	3.733(3)		157.8(8)
C1=C9	1.342(3)		C1−C9−I2	127.2(2)
C1−C2	1.535(5)		I1−C1−C9	127.4(2)
C2−C3	1.524(3)			

Symmetriecodes: *a* (1/3+*y*, 2/3−*x*+*y*, 5/3−*z*), *f* (2/3−*x*, 1/3−*y*, 1/3−*z*).

1,2-Diodindene

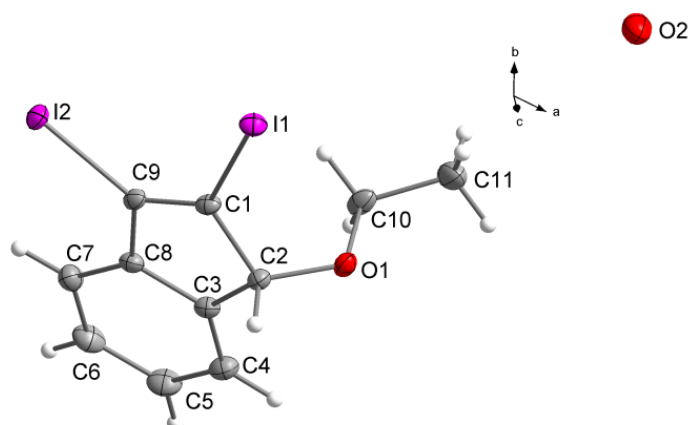


Abbildung 224 Asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von Verbindung **9-3**. Das Wassermolekül liegt auf der dreizähligen Achse, deshalb konnten die H-Atome nicht gefunden werden. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

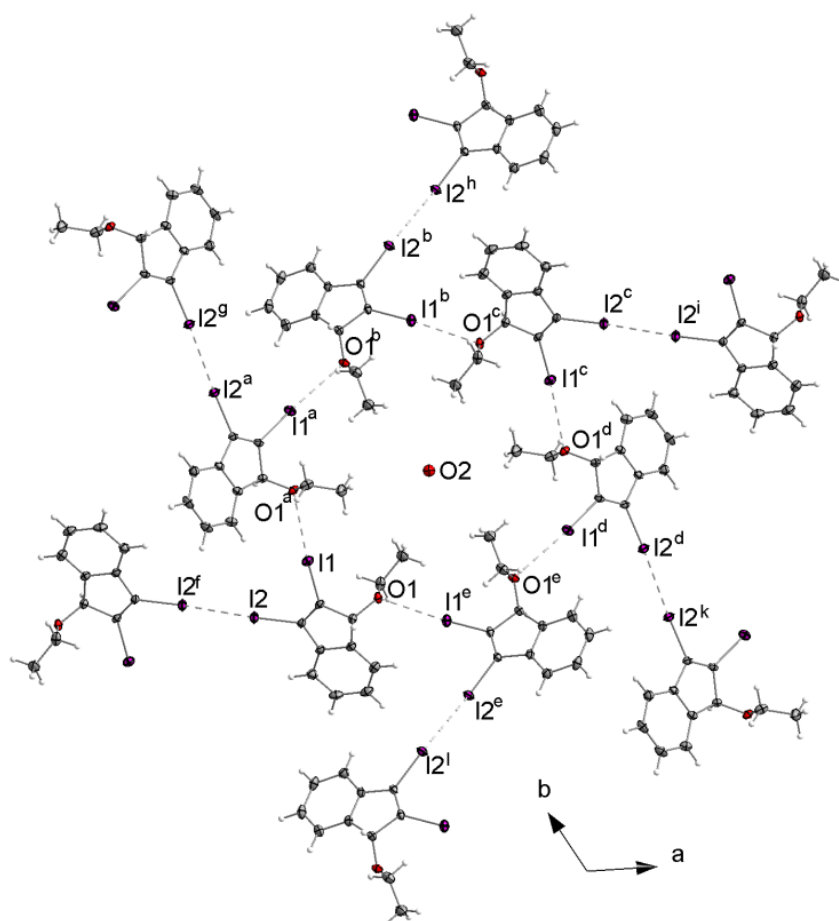


Abbildung 225 Halogenbindungen in der Kristallstruktur von **9-3**. Hexamere Einheit, verbunden mit benachbarten hexameren Einheiten. Symmetriecodes: a ($1/3+y, 2/3-x+y, 5/3-z$), b ($1-x+y, 1-x, z$), c ($4/3-x, 2/3-y, 5/3-z$), d ($1-y, x-y, z$), e ($1/3+x-y, -1/3+x, 5/3-z$), f ($2/3-x, 1/3-y, 1/3-z$), g ($2/3-y, 2/3+x-y, 5/3+z$), h ($2/3+x-y, 1/3+x, 1/3-z$), i ($2/3+x, 1/3+y, 4/3+z$), k ($2/3+y, 1/3-x+y, 1/3-z$), l ($2/3-x+y, 1/3-x, 4/3+z$). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

Das Inden-Grundgerüst ist fast komplett planar, nur das sp^3 -Kohlenstoffatom C2 und das Iodatom I1 sind etwas aus der Ebene gedreht ($C2-C3-C8-C9 = 5.1(3)^\circ$; $I1-C1-C9-I2 = 7.1(4)^\circ$). Die C–I Bindungen sind gleich lang ($2.072(3) \text{ \AA}$) und wie in Abschnitt 9.3.4.1 schon erwähnt etwas länger als die C–I Bindungen aus der Kristallstruktur von **9-2**.

Die stärksten intermolekularen Wechselwirkungen in dieser Kristallstruktur sind wieder die $I\cdots O$ Halogenbindungen zwischen I1 und dem Sauerstoffatom O1 eines benachbarten Moleküls ($3.196(2) \text{ \AA}$, Tabelle 86). Der intermolekulare $I\cdots O$ Abstand in der Kristallstruktur von **9-3** ist etwas länger als der $I1\cdots O1$ Abstand aus der Kristallstruktur von **9-2**. Diese Wechselwirkung verursacht die Bildung von cyclischen Hexameren, die eine Sesselkonformation einnehmen, so wie sie im Cyclohexan vorliegt (Abbildung 225 und Abbildung 226).

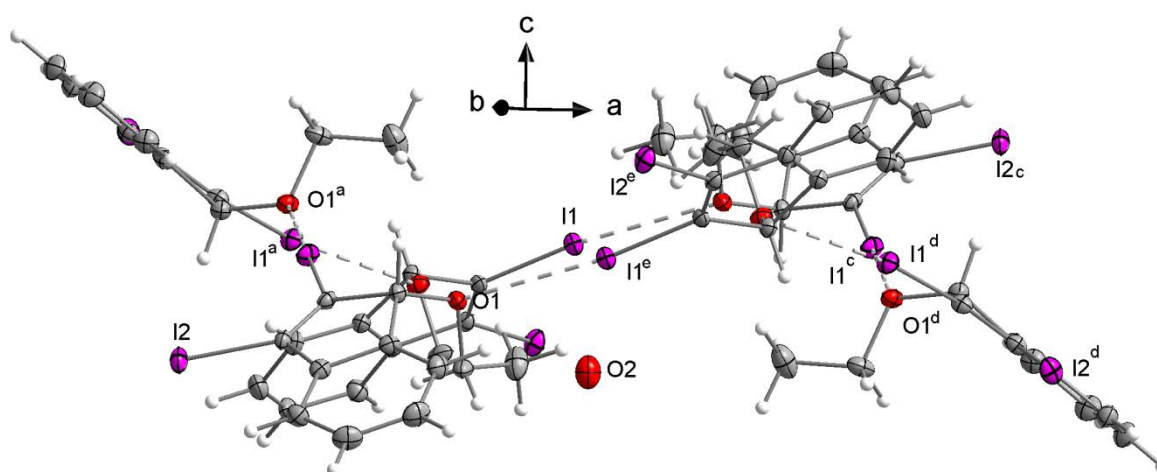


Abbildung 226 Kristallstruktur von **9-3**. Der Blick senkrecht auf die c -Achse zeigt den Blick auf die cyclohexanartige Sesselkonformation des Hexamers. Symmetriecodes: $a (1/3+y, 2/3-x+y, 5/3-z)$, $c (4/3-x, 2/3-y, 5/3-z)$, $d (1-y, x-y, z)$, $e (1/3+x-y, -1/3+x, 5/3-z)$. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

Die Hexamere sind entlang der c -Achse gestapelt und bilden so Kanäle, in deren Mittelpunkt die Wassermoleküle liegen. Die Hexamere sind untereinander durch $I\cdots I$ Halogenbindungen verbunden, an denen I2 beteiligt ist. Der intermolekulare $I\cdots I$ Abstand ($3.733(2) \text{ \AA}$) ist kürzer als der aus der Kristallstruktur von **9-2**. Er ist auch etwas kürzer als die meisten intermolekularen $I\cdots I$ Abstände, die in den Kristallstrukturen von Verbindungen, in denen ein Iodatome an eine $C=C$ Doppelbindung gebunden ist, gefunden werden ($3.8\text{--}3.9 \text{ \AA}$, 33 Strukturen in der CSD, 27 in dieser Größenordnung).^[9,10a,11] Dadurch bildet jedes Hexamer sechs intermolekulare $I\cdots I$ Wechselwirkungen mit sechs benachbarten Hexameren. Dies führt zur Ausbildung eines komplexen, dicht gepackten Netzwerkes (Abbildung 227).

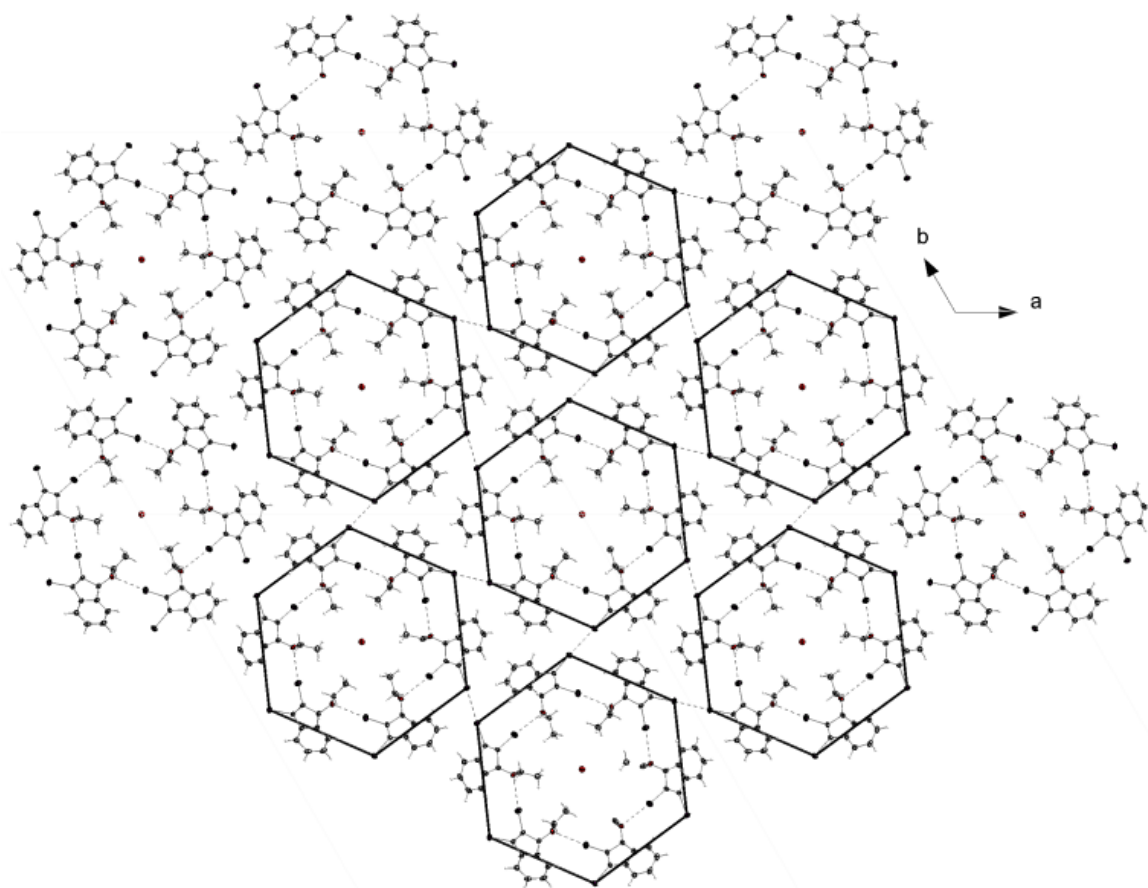


Abbildung 227 Kristallstruktur von **9-3**. Der Blick entlang der *c*-Achse zeigt das durch die Halogenbindungen gebildete Netzwerk. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

9.4 Zusammenfassung

Die Reaktion von 3,3-Diethoxy-1-phenylpropin (**9-1**) mit I_2 in Gegenwart von CuI führt zur Bildung zweier neuer 1,2-Diodindene (**9-2**, **9-3**). Die neuen Indene wurden mittels 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert. Diese Untersuchungen offenbaren, dass Halogenbindungen essenziell für die Anordnung der Moleküle im Kristall verantwortlich sind. Die Kristallstrukturen von **9-2** und **9-3** zeigen intermolekulare $I \cdots I$ und $I \cdots O$ Wechselwirkungen, die zu den kürzesten Abständen, im Vergleich mit den Werten aus den Kristallstrukturen von ähnlichen Verbindungen aus der Literatur, gehören. Die Anwesenheit dieser Halogenbindungen führt in der Kristallstruktur von **9-2** zur Anordnung der Moleküle in helikalen Ketten, während die Moleküle in der Kristallstruktur von **9-3** Hexamere bilden, die eine Sesselkonformation einnehmen.

9.5 Experimenteller Teil

9.5.1 Allgemeines

Allgemeine Angaben zur experimentellen Vorgehensweise, Herkunft der verwendeten Verbindungen, analytischen Methodik, Vorgehensweise bei den Röntgenbeugungsuntersuchungen usw. sind im Kapitel 3.4.2. enthalten.

9.5.2 Kristallographische Daten

Tabelle 87 Kristallographische Daten, sowie Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturlösung für die Kristallstrukturen der 2,3-Diodindene **9-2** und **9-3**.

Verbindung	9-2	9-3 · 0.07 H₂O
Datensatz	hx104	hx105
Summenformel	C ₉ H ₄ I ₂ O	C ₁₁ H ₁₀ I ₂ O x 0.07 H ₂ O
Molare Masse [g mol ⁻¹]	381.92	413.28
<i>T</i> [K]	100(2)	173(2)
Farbe, Habitus	oranger Block	hellgelbe Nadel
Kristallgröße [mm ³]	0.3 x 0.1 x 0.05	0.15 x 0.05 x 0.05
Kristallsystem	monoklin	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>R</i> -3 (Nr. 148)
<i>a</i> [Å]	19.9714(3)	37.2897(9)
<i>b</i> [Å]	4.21020(10)	37.2897(9)
<i>c</i> [Å]	22.4074(3)	4.62970(10)
α [°]	90	90
β [°]	92.6320(10)	90
γ [°]	90	120
<i>V</i> [Å ³]	1882.11(6)	5575.2(2)
<i>Z</i>	8	18
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	2.696	2.215
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	6.630	5.045
<i>F</i> (000)	1376	3430
<i>hkl</i> Bereich	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28 -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31	-49 ≤ <i>h</i> ≤ 49 -49 ≤ <i>k</i> ≤ 49 -6 ≤ <i>l</i> ≤ 6
gesammelte Reflexe	27774	27594
unabhängige Reflexe	23806	3056
beobachtete Reflexe	5077	2801
<i>R</i> _{int}	0.0257	0.0385
Parameter	241	130
θ -Bereich [°]	4.09 ≤ θ ≤ 30.03	4.71 ≤ θ ≤ 28.28
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0170, 0.0408	0.0224, 0.0447
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0195, 0.0398	0.0193, 0.0432
GooF	1.093	1.060
$\delta\rho_{\text{max}}$, $\delta\rho_{\text{min}}$ [e nm ⁻³]	-0.775, 0.589	-0.529, 1.154

9.5.3 Datensätze

CCDC 988929 (**9-2**) und CCDC 988930 (**9-3**)

9.5.4 Synthesen

2,3-Diiodo-1*H*-inden-1-on (**9-2**) und 1-Ethoxy-2,3-diiod-1*H*-inden (**9-3**):

Acetylen **9-1** (786.90 mg, 3.85 mmol), Iod (1.5 eq, 1.47 g, 5.78 mmol) und CuI (36.70 mg, 5 mol%) wurden in 5 mL MeCN gelöst und unter Rühren 14 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht hatte, wurde sie zweimal mit einer Lösung von 10 mL Na₂S₂O₃ (5 % (w/v) in H₂O) und dreimal mit 10 mL H₂O gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösemitel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgearbeitet (Isohexan/EtOAc 6:1). Die Produkte **9-2** (477.80 mg, 32.5 %) und **9-3** (711.80 mg, 44.8 %) wurden als rote Feststoffe erhalten.

9-2:

m.p.: 124-129 °C.

R_f (*i*-Hex/EtOAc 6:1): 0.75.

HRMS (EI): Masse berechnet für C₉H₄I₂O: 381.8352. Gemessen: 381.8349 (M⁺, 100 %).

NMR: Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Daten sind in Tabelle 84 enthalten.

9-3:

m.p.: 66 °C.

R_f (*i*-Hex/EtOAc 6:1): 0.64.

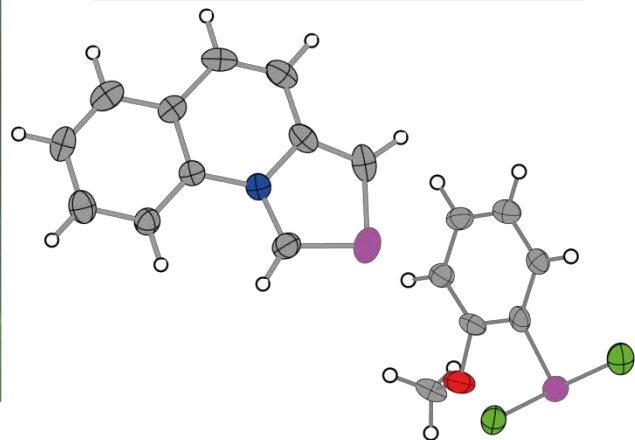
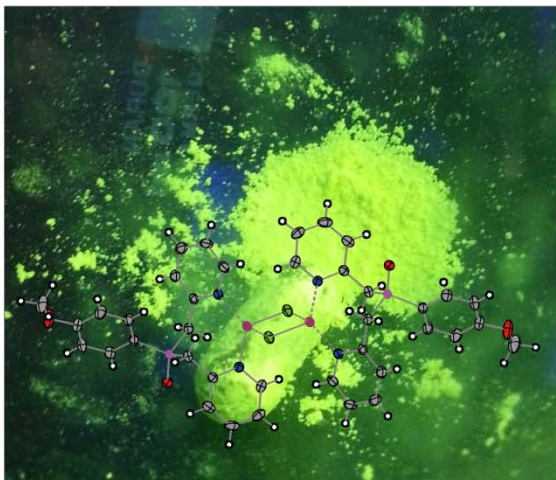
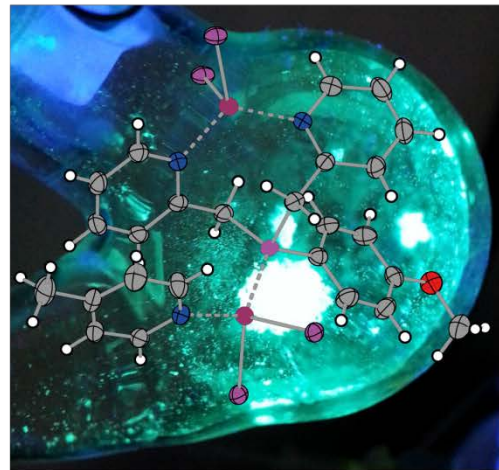
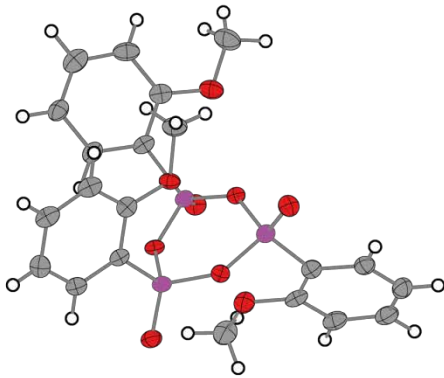
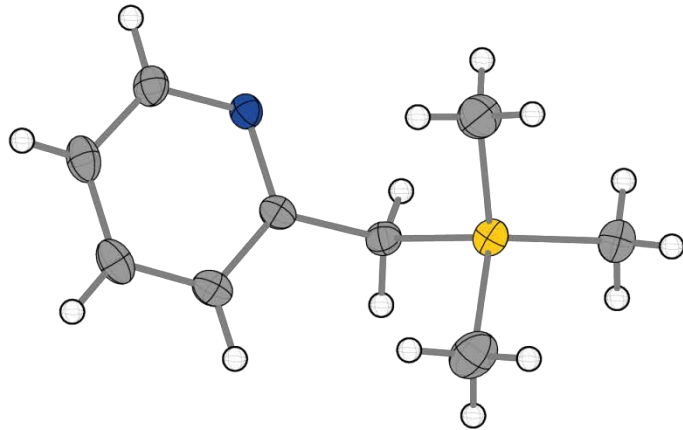
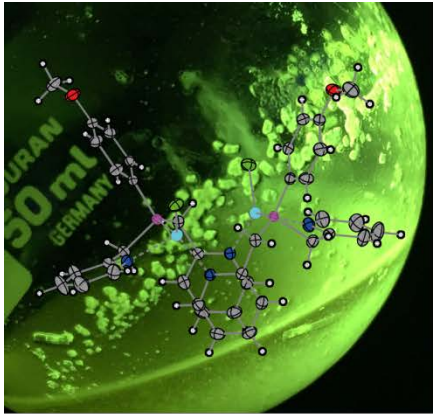
HRMS (EI): Masse berechnet für C₁₁H₁₀I₂O: 411.8821. Gemessen: 411.8812 (M⁺, 100 %).

NMR: Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Daten sind in Tabelle 84 enthalten.

9.6 Literatur

- [1] a) S. Hagishita, M. Yamada, K. Shirahase, T. Okada, Y. Murakami, Y. Ito, T. Matsuura, M. Wada, T. Kato, M. Ueno, Y. Chikazawa, K. Yamada, T. Ono, I. Teshirogi, M. Ohtani, *J. Med. Chem.* **1996**, 39, 3636–3658. b) J. Palm, K.P. Bergem, T. Liljefors, *J. Med. Chem.* **1993**, 36, 2878–2885. c) N.J. Clegg, S. Paruthiyil, D.C. Leitman, T.S. Scanlan, *J. Med. Chem.* **2005**, 48, 5989–6003.
- [2] a) C. Zhou, X. Chen, P. Lu, Y. Wang, *Tetrahedron* **2012**, 68, 2844–2850. b) A. Tutar, O. Cakmak, M. Balci, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 9759–9763.
- [3] a) H.-T. Zhu, K.-G. Ji, F. Yang, L.-J. Wang, S.-C. Zhao, S. Ali, X.-Y. Liu, Y.-M. Liang, *Org. Lett.* **2011**, 13, 684–687. b) Z.A. Khan, T. Wirth, *Org. Lett.* **2009**, 11, 229–231.
- [4] J. Duan, W.R. Dolbier, Jr., Q.-Y. Chen, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9486–9489.
- [5] C.D. Smith, G. Rosocha, L. Mui, R.A. Batey, *J. Org. Chem.* **2010**, 57, 4716–4727.
- [6] W. Zhang, M. Liu, H. Wu, J. Ding, J. Cheng, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 5336–5338.
- [7] a) A.G. Myers, P.S. Dragovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7021–7022. b) A. Pradal, A. Nasr, P.Y. Toullec, V. Michelet, *Org. Lett.* **2010**, 12, 5222–5225. c) Y. Zhu, G. Yin, D. Hong, P. Lu, Y. Wang, *Org. Lett.* **2011**, 13, 1024–1027. d) H.-T. Zhu, X. Dong, L.-J. Wang, M.-J. Zhong, X.-Y. Liu, Y.-M. Liang, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10748–10750.
- [8] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II* **1987**, S1–S19.
- [9] G. Raffa, S. Belot, G. Balme, N. Monteiro, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 1474–1478.
- [10] a) S. Langle, S.I. Ngi, E. Anselmi, M. Abarbri, J. Thibonnet, A. Duchene, *Synthesis* **2007**, 11, 1724–1728. b) J. Chen, S. Ma, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 5595–5598.
- [11] a) S.B. Zaware, S. Dagade-Waghmode, R.G. Gonnade, D. Srinivas, S.Y. Rane, *J. Mol. Struct.* **2009**, 938, 328–335. b) K. Hasse, A.C. Willis, M.G. Banwell, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1, 88–99. c) F. Yang, K.-G. Ji, H.-T. Zhu, A. Shaukat, X.-Y. Liu, Y.-M. Liang, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 4986–4990. d) M.J. Eichberg, R.L. Dorta, D.B. Grotjahn, K. Lamottke, M. Schmidt, K.P.C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9324–9337. e) S.B. Zaware, R.G. Gonnade, D. Srinivas, A. Khand, S.Y. Rane, *New J. Chem.* **2011**, 35, 1615–1623.
- [12] a) A. Leyva, F.E. Blum, P.R. Hewitt, S.V. Ley, *Tetrahedron* **2008**, 64, 2348–2358. b) K. Shah, M.R. Shaha, S.W. Ng, *Acta Cryst.* **2011**, E67, o568. c) D. Conreux, E. Bossharth, N. Monteiro, P. Desbordes, J.-P. Vors, G. Balme, *Org. Lett.* **2007**, 9, 271–274.

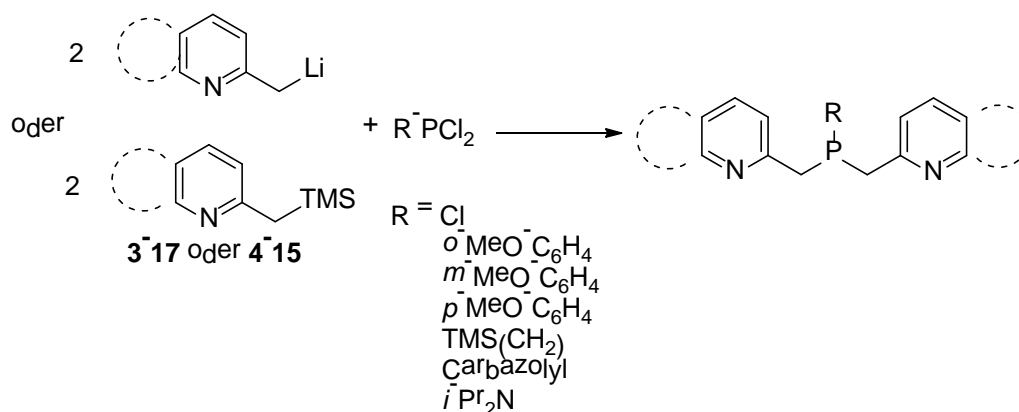
10 Zusammenfassung



Funktionalisierte Phosphane und deren Übergangsmetallkomplexe

Synthesen

In dieser Arbeit wurden mehrere neue Bis(picoly)- und Bis(chinaldinyl)phosphane ausgehend von verschiedenen funktionalisierten Dichlor- und Aminodichlorphosphanen synthetisiert (Schema 65). Hierfür wurde das entsprechende Dichlorphosphan mit PicTMS (**3-17**) oder ChinaldinylTMS (**4-15**) umgesetzt.



Schema 65 Darstellung der Bis(picoly)- und Bis(chinaldinyl)phosphane aus den entsprechenden Dichlorphosphanen.

Die Phosphansynthese ausgehend von *i*-Pr₂NPCl₂ funktioniert nur, wenn Picolyl- oder Chinaldinyl-Lithium direkt mit dem Dichlorphosphan umgesetzt wird (Schema 65). Alle neuen Bis(picoly)- und Bis(chinaldinyl)phosphane (Abbildung 228) wurden ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-spektroskopisch und teilweise auch strukturell mittels Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert (Abbildung 229).

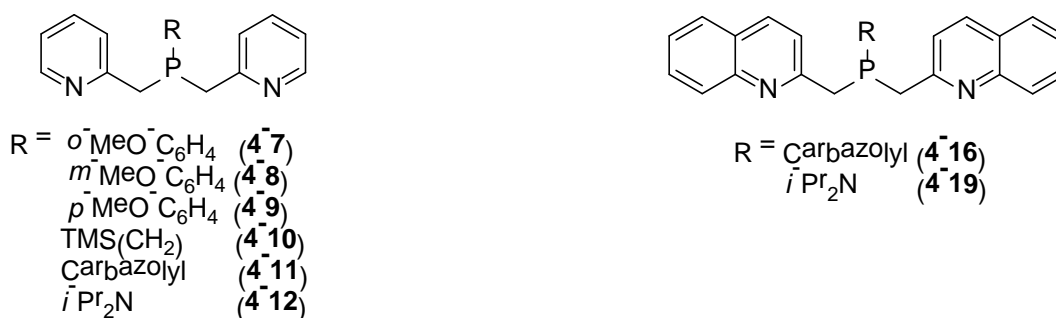


Abbildung 228 Auf dem oben beschriebenen Weg synthetisierte Bis(picoly)- und Bis(chinaldinyl)phosphane.

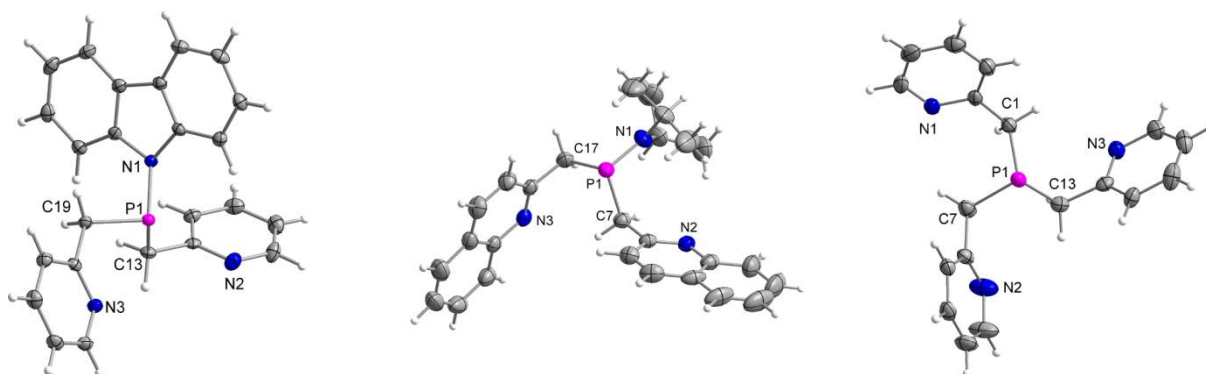


Abbildung 229 Molekülstruktur von Carbazolylbis(picoly)phosphan (**4-11**), Diisopropylaminobis(chinaldinyl)phosphan (**4-19**) und Tris(picoly)phosphan (**4-6**).

Übergangsmetallkomplexe

Das Koordinationsverhalten einiger Phosphane gegenüber den Übergangsmetallen Cu(I), Zn(II), Ni(II) und Pd(II) wurde untersucht.

Für die Synthese der Metallkomplexe wurden die Phosphane entweder direkt mit Übergangsmetallsalzen zur Reaktion gebracht, oder erst in ihre Oxide überführt und dann mit einem Metallsalz umgesetzt.

Cu(I)-Komplexe

Die Cu(I)-Komplexe von *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan (**4-9**) und Tris(picoly)phosphan (**4-6**) wurden durch Reaktion der Kupferhalogenide mit dem entsprechenden Liganden hergestellt. Für den Fall, dass das Phosphoratom koordinieren kann, entstehen Dimere unter Beteiligung des Phosphoratoms und beider Stickstoffatome (Abbildung 230).

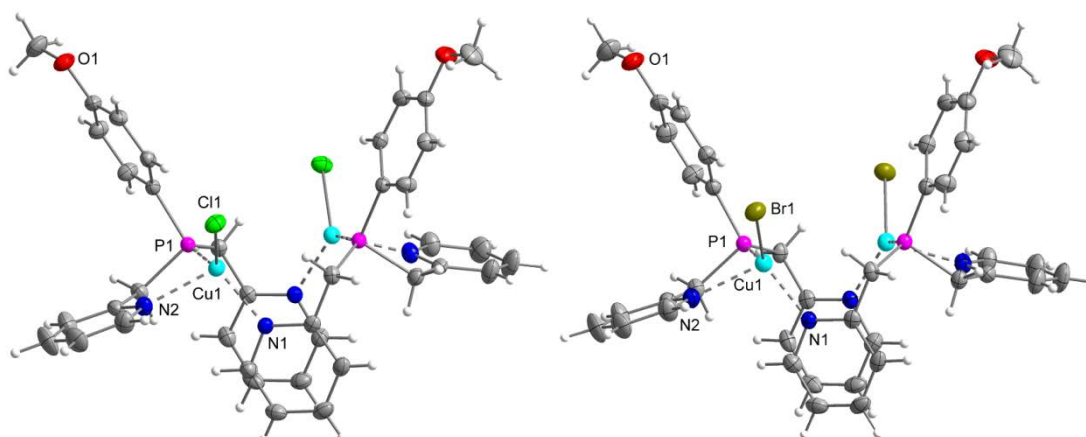


Abbildung 230 CuCl- (**6-9**) und CuBr- (**6-10**) Komplex mit *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan (**4-9**).

Ist das Phosphoratom, wie z. B. im Falle der Phosphanoxide, blockiert, so erfolgt die Koordination ausschließlich über die Stickstoffatome unter Bildung von halogenverbrückten Dimeren (Abbildung 231).

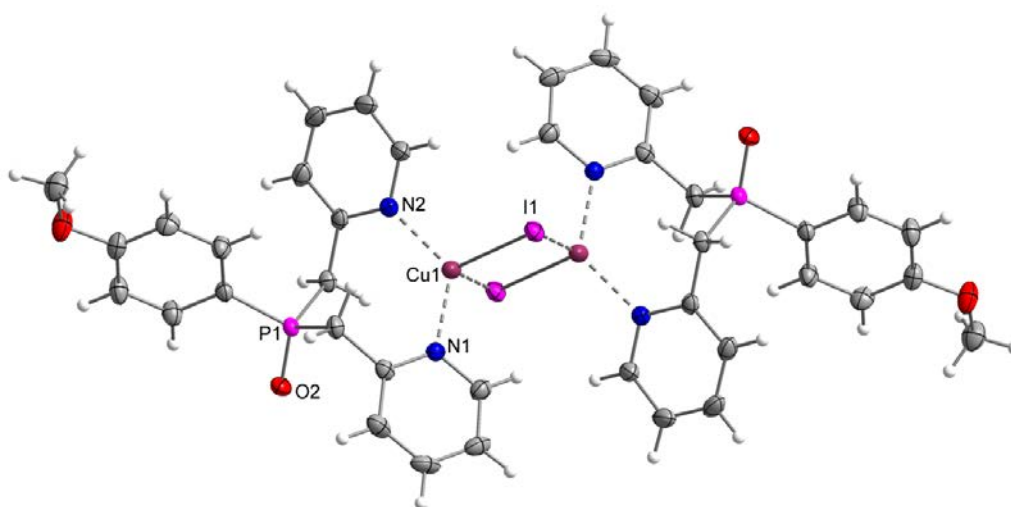


Abbildung 231 *p*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphanoxid-CuI-Komplex (**6-21**). Die entsprechenden CuCl- (**6-18**) und CuBr- (**6-20**) Komplexe sind isostrukturell.

Einen speziellen Fall stellt der $[(\text{Pic}_3\text{P})_2(\text{CuCl})_3]_2$ -Komplex (**6-15**) dar (Abbildung 232). In dieser Verbindung koordiniert das eine Phosphoratom terminal und das andere verbrückend an die jeweiligen Cu-Atome. Zusätzlich bildet dieser Komplex halogenverbrückte Dimere. Zu nennen ist auch der kurze Cu...Cu Abstand von 2.525(1) Å.

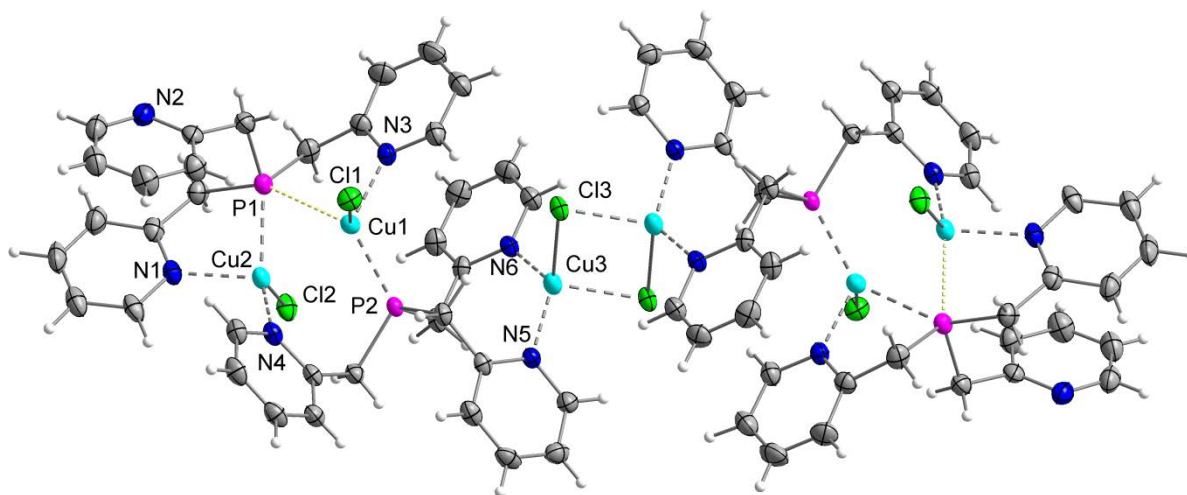


Abbildung 232 Molekülstruktur des $[(\text{Pic}_3\text{P})_2(\text{CuCl})_3]_2$ -Komplexes (**6-15**).

Die meisten Cu(I)-Komplexe zeigen in Übereinstimmung mit ihrer starren Molekülstruktur eine starke Lumineszenz (Abbildung 233).

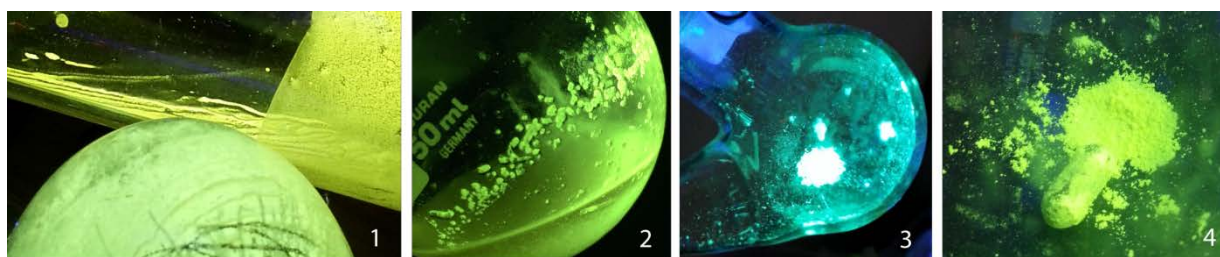


Abbildung 233 Fluoreszenzfarben der Cu-Komplexe **6-9** und **6-10** (Bild 1), **6-15** (Bild 2), **6-14** (Bild 3) und **6-18** (Bild 4). Bild 1 zeigt oben den gelblichen CuCl- (**6-9**) und unten den etwas grünlicher leuchtenden CuBr- (**6-10**) Komplex.

...und auch die Zink-Komplexe leuchten

Die ZnCl_2 -Komplexe wurden durch die Reaktion von *ortho*- (**4-7**) bzw. *para*-Methoxyphenylbis(picoly)phosphan (**4-9**), Tris(picoly)phosphan (**4-6**) und Carbazolylbis(picoly)phosphan (**4-11**) mit ZnCl_2 synthetisiert. Die Koordinationschemie der eingesetzten Phosphate mit Zink verläuft über eine chelatisierende Koordination der Stickstoffatome ans Metall. Die Komplexe **4-6**, **4-7** und **4-9** sind isostrukturell, und der durch die Chelatisierung gebildete Acht-Ring weist eine verdrehte Konformation auf. Im Komplex **4-11** liegt der Acht-Ring in einer Boot-Konformation vor (Abbildung 234). Die ZnCl_2 -Komplexe zeigen eine Fluoreszenz, die im bläulich-weißen Bereich liegt.

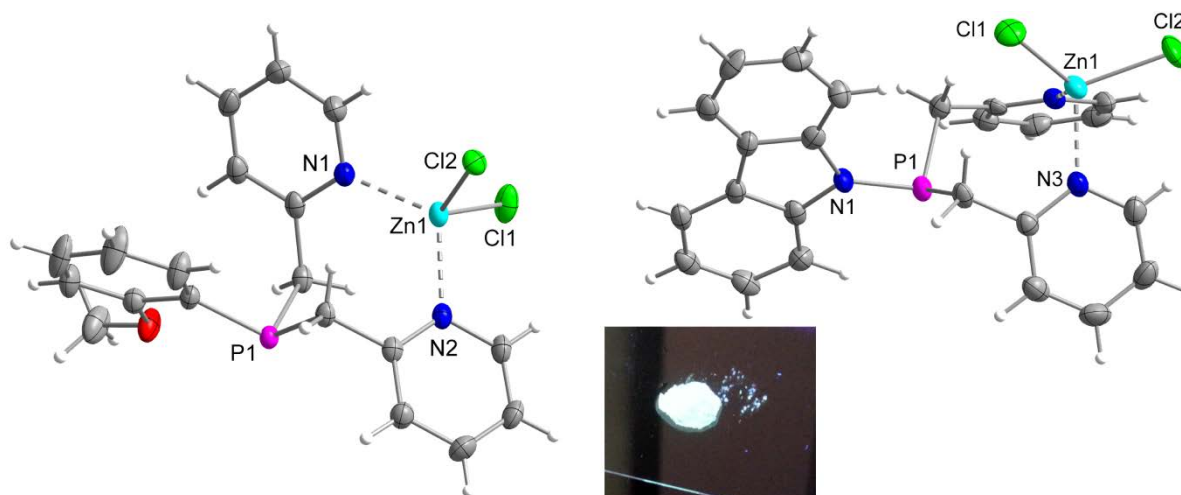


Abbildung 234 Fluoreszierende Zink-Komplexe **4-7** (links) und **4-11** (rechts).

Koordination an Ni(II) und Pd(II)

Für die Synthese des Nickelkomplexes wurde 2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin (**4-23**) mit NiBr_2 umgesetzt. Die Pd-Komplexe wurden durch Reaktion von Carbazolylbis(picoly)phosphan (**4-11**) und Diphenylphosphino(chinaldiny)phosphan (**4-22**) mit dem $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ -Komplex synthetisiert. In allen Molekülstrukturen ist das Metall verzerrt quadratisch planar, abhängig von der eingesetzten Stöchiometrie, von den entsprechenden chelatisierenden Liganden bzw. den Chloratomen koordiniert. Bemerkenswert ist die Umge-

bung des Pd-Atoms im Diphenylphosphino(chinaldinyl)phosphan-Pd-Komplex (**6-25**), in dem ein Phosphanligand chelatisierend koordiniert und der andere nur über das Phosphoratom (Abbildung 235).

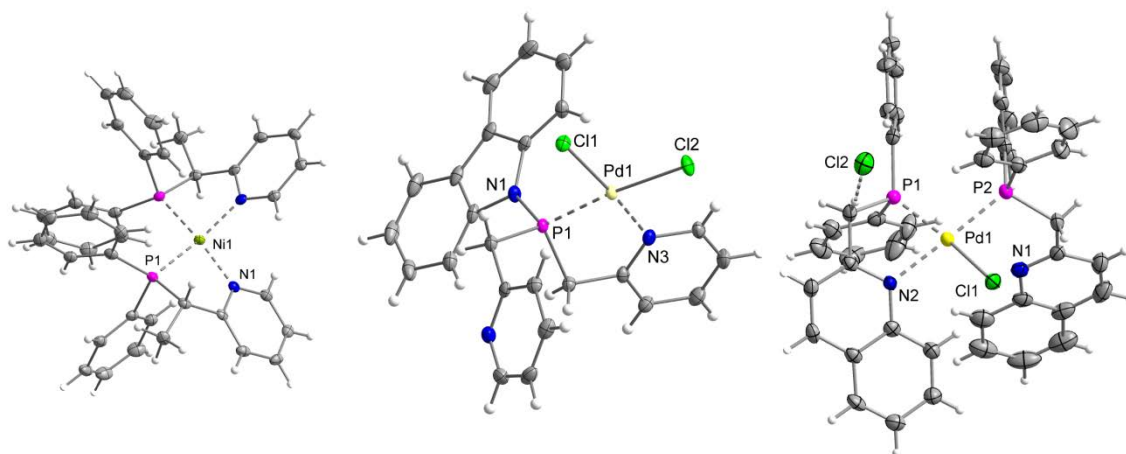
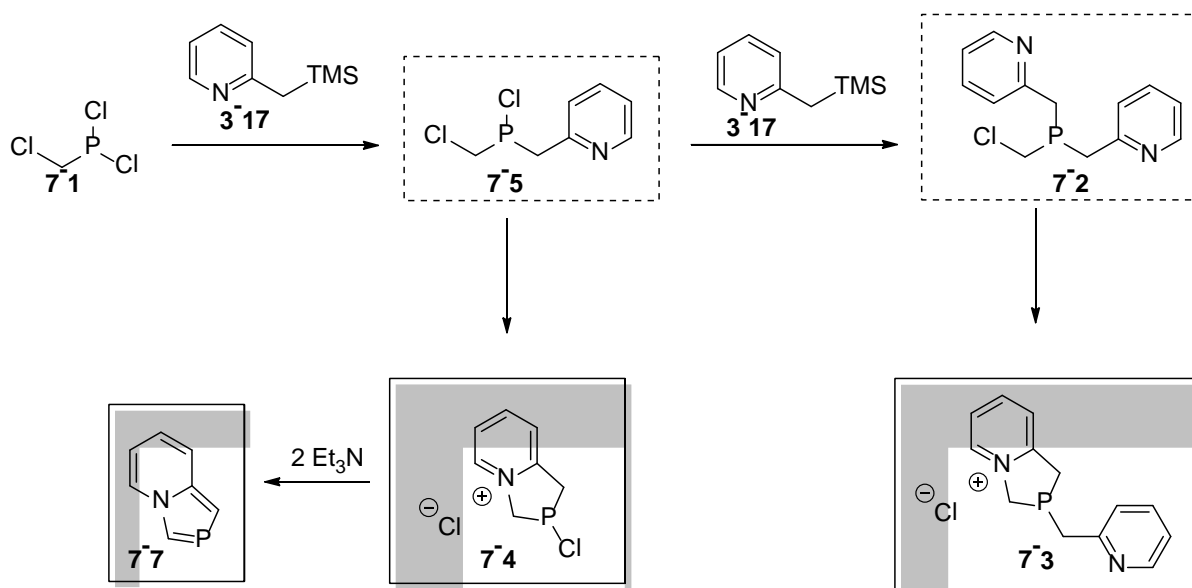


Abbildung 235 Links: 2-(1-(Diphenylphosphino)ethyl)pyridin-Ni-Komplex (**6-23**), mitte: Carbazolylbis(picolyl)-phosphan-PdCl₂-Komplex (**6-24**), rechts: Diphenylphosphino(chinaldinyl)phosphan-Pd-Komplex (**6-25**)

Grundkörper von zwei Phosphaaromaten: eine spannende Geschichte

Wird die oben beschriebene Bis(picolyl)phosphan-Synthese mit Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) als Ausgangsverbindung durchgeführt, werden abhängig von der Reaktionstemperatur ganz unterschiedliche Verbindungen erhalten (Schema 66).



Schema 66 Übersicht zur Reaktivität von Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) mit PicTMS (**3-17**). Die charakterisierten Intermediate sind in gestrichelten, die isolierten Produkte in umrandeten Kästen dargestellt.

Wird die Reaktion von Chlormethyldichlorphosphan (**7-1**) mit zwei Äquivalenten PicTMS (**3-17**) bei 0 °C NMR-spektroskopisch verfolgt, so kann erst die Bildung des entsprechenden Monosubstitutionsproduktes (**7-5**) und anschließend die Bildung des Bissubstitutionsproduktes, also des gewünschten Chlormethylbis(picoly)phosphans (**7-2**) beobachtet werden. Wird die Temperatur auf Raumtemperatur erhöht, so wird durch eine intramolekulare Cyclisierungsreaktion einer der Pyridinstickstoffe alkyliert und das entsprechende annelierte Pyridiniumphospholanchlorid (**7-3**) mit einem weiteren Picolylsubstituenten am Phosphor gebildet. Wird die Reaktion bei gleichen Bedingungen mit nur einem Äquivalent PicTMS (**3-17**) durchgeführt, bildet sich das mit Chlor am Phosphor substituierte annelierte Pyridiniumphospholanchlorid (**7-4**) (Abbildung 236). Dieses lässt sich mit Triethylamin deprotonieren und der unsubstituierte 2-Phosphaindolizin Grundkörper (**7-7**) wird gebildet. (Schema 46).

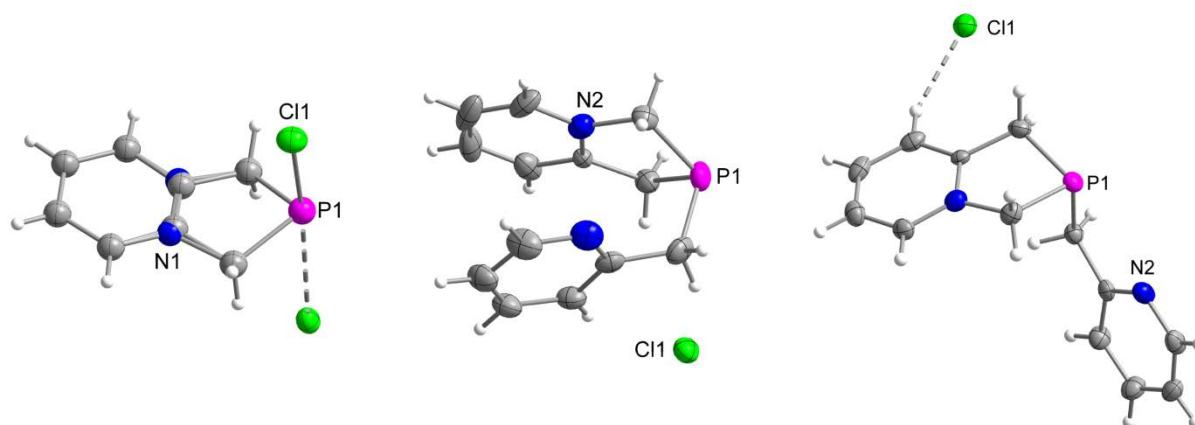


Abbildung 236 Molekülstrukturen von **7-4** (links) und **7-3** (mitte und rechts).

Eine ähnliche Reaktivität gegenüber Chlormethyldichlorphosphan zeigt auch ChinaldinyITMS (**4-15**), nur ist die intramolekulare Cyclisierung in diesem Falle auch schon bei 0 °C so schnell, dass das zweite Äquivalent ChinaldinyITMS (**4-15**) als zweiprotonige Base fungiert und gleich Azaphospholochinolin (**7-13**) gebildet wird. Dieses konnte sogar strukturell mittels Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert werden (Abbildung 237). Alle Intermediate, die NMR-spektroskopisch beobachtet wurden, konnten durch ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren identifiziert und charakterisiert werden.

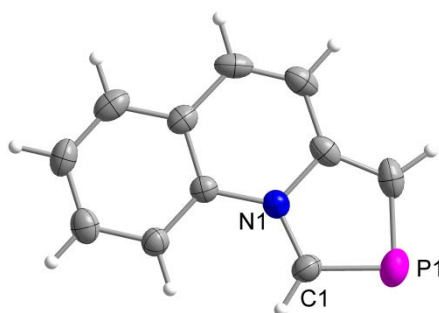


Abbildung 237 Molekülstruktur von Azaphospholochinolin (**7-13**).

Halogenbindungen

1,2-Diiodolefine

Neun verschiedene neue sowie literaturbekannte 1,2-Diiodolefine mit verschiedenen funktionalisierten Substituenten (Ph, CH₂OH, CO₂Me, CO₂Et, CH(OEt)₂) in 1- und 2-Position an der Doppelbindung wurden synthetisiert und strukturell charakterisiert. Die Synthese gelang entweder durch direkte Addition von I₂ an die Dreifachbindung des entsprechend substituierten Acetylens oder durch eine CuI-katalysierte Addition von I₂ an die selbige. Es wurden in den meisten Fällen immer die *trans*-Additionsprodukte erhalten, nur bei der Umsetzung von einem Ethylacetal-substituierten Phenylacetylen mit I₂ wurden *cis*- und *trans*-Additionsprodukte isoliert.

Die Kristallstrukturen aller erhaltenen Derivate sind bestimmt durch die verschiedensten Arten von Halogenbindungen, abhängig von den jeweiligen Substituenten. Zusammen mit Kristallstrukturen von 1,2-Diiodolefinen aus der CSD (Cambridge Structural Database) wurden die hier erhaltenen Kristallstrukturen bezüglich ihrer enthaltenen Halogenbindungen untersucht. Es konnten verschiedene Trends in der Halogenbindungsbildung abhängig von den enthaltenen Heteroatomen bzw. Halogenbindungsakzeptoren und der Molekülgröße beobachtet werden.

Einfache Synthese von 2,3-Diiodinden

Bei der Synthese des Acetal-substituierten 1,2-Diiodolefins wurde versucht, diese *trans*-selektiv durch CuI-Katalyse durchzuführen. Auf diese Weise wurde die Synthese eines neuen 1-Ethoxy-2,3-Diiodindens und eines 2,3-Diiodindenons gefunden (Abbildung 238). Die Kristallstrukturen dieser beiden Verbindungen sind auch von Halogenbindungen dominiert.

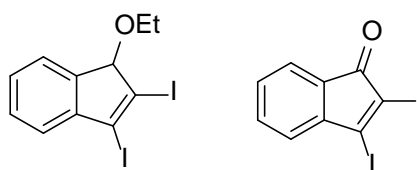
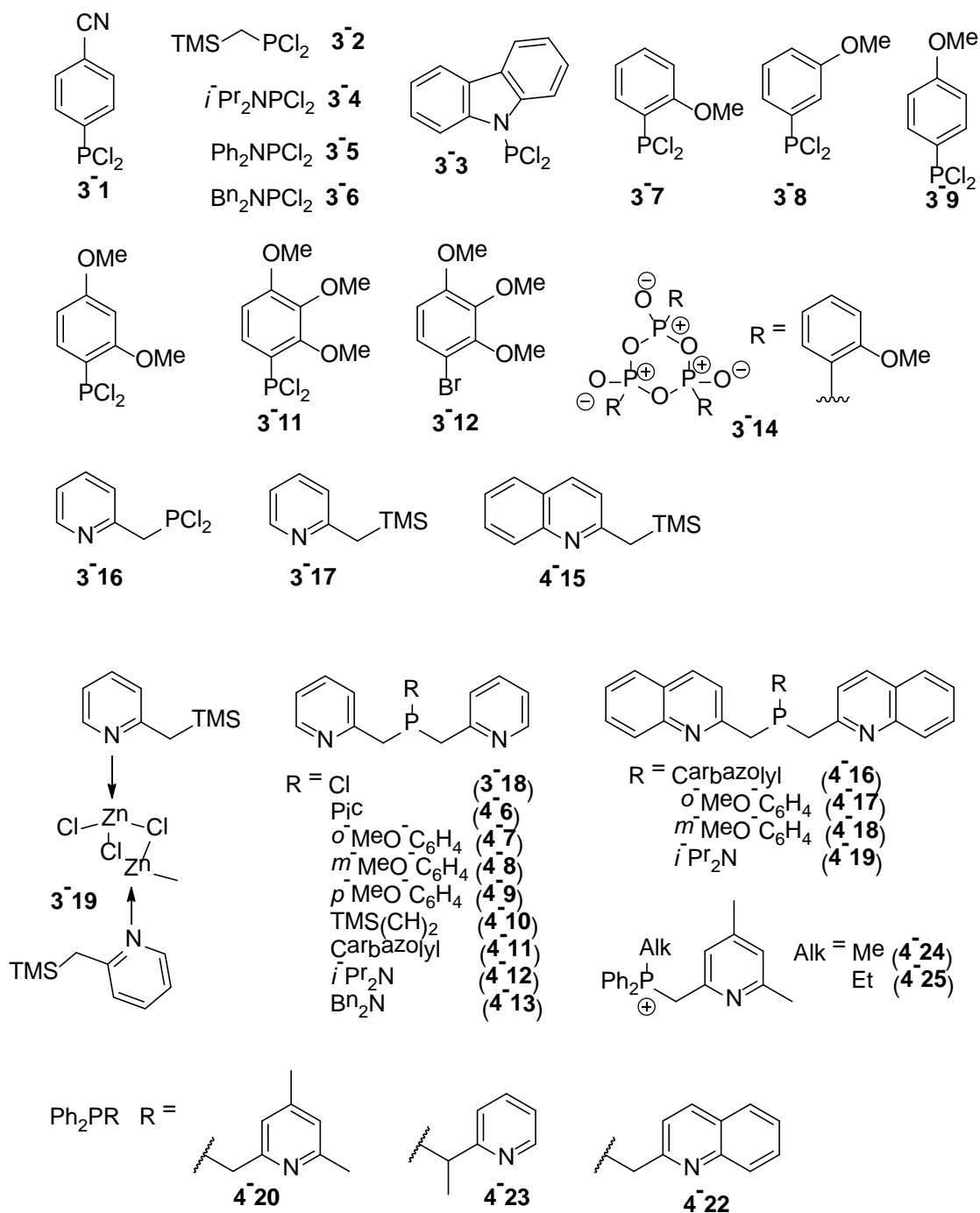
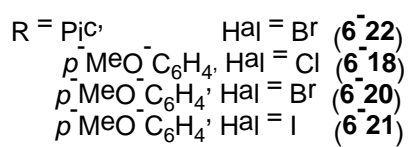
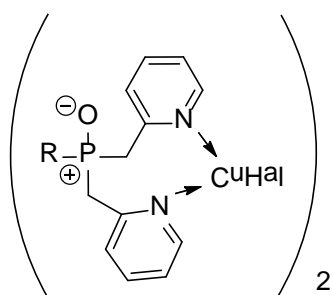
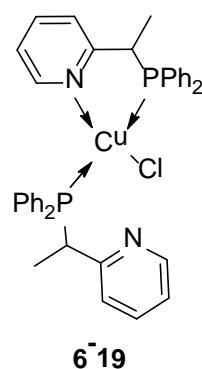
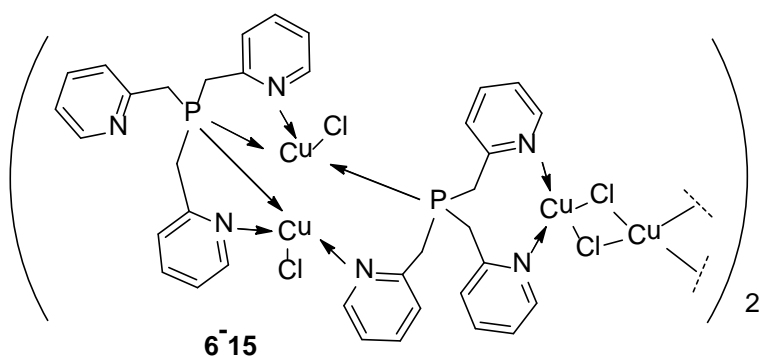
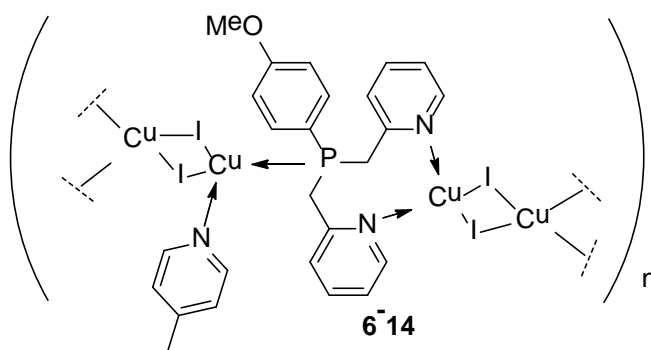
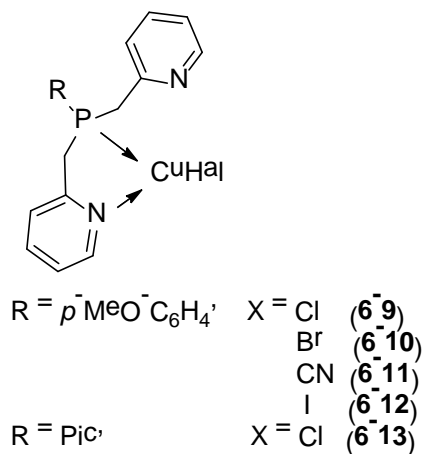
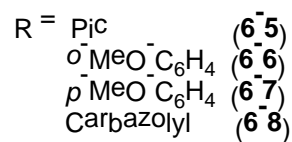
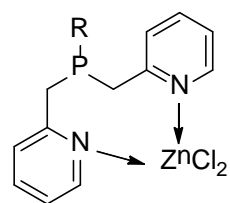
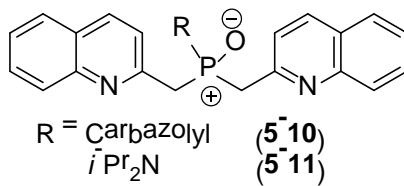
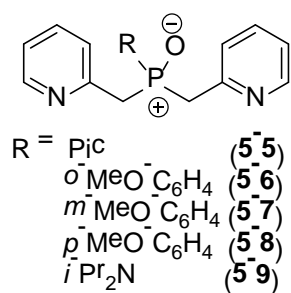


Abbildung 238 Neues 1-Ethoxy-2,3-Diiodinden und 2,3-Diiodindenon, gebildet durch CuI-katalysierte Addition von I₂ an die Dreifachbindung von 3,3-Diethoxy-1-phenylpropin.

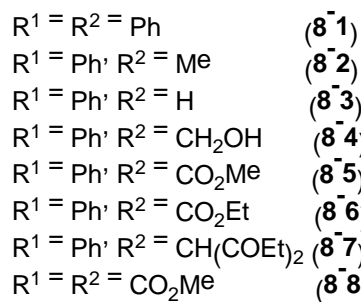
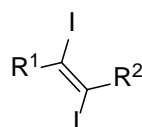
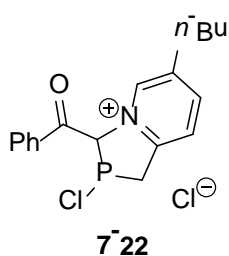
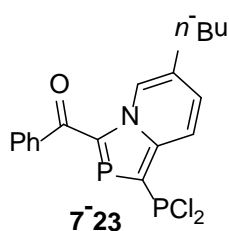
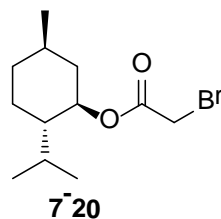
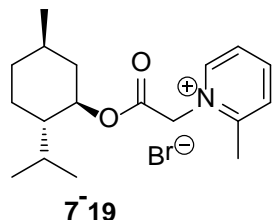
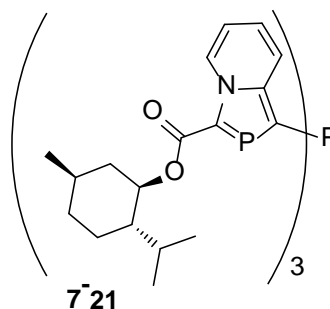
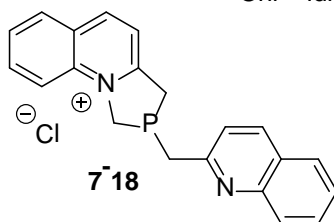
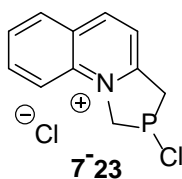
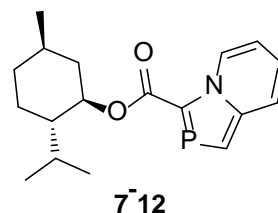
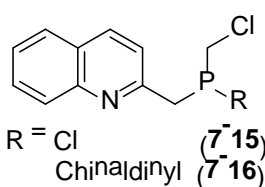
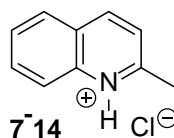
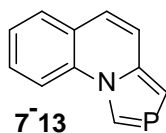
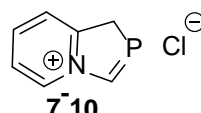
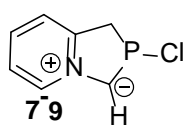
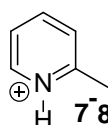
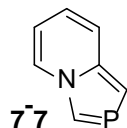
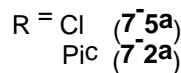
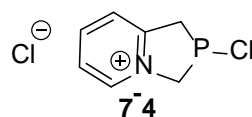
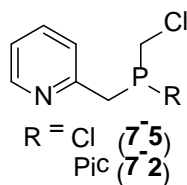
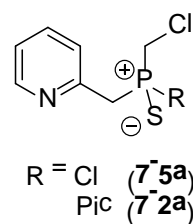
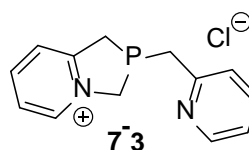
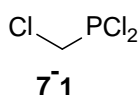
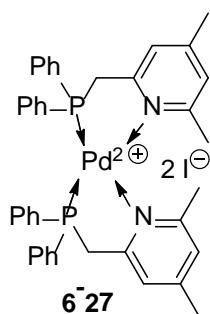
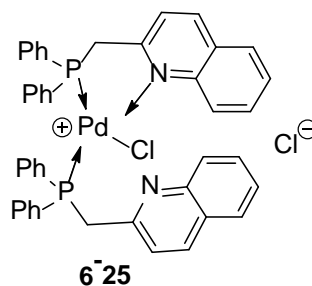
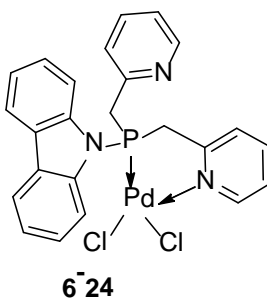
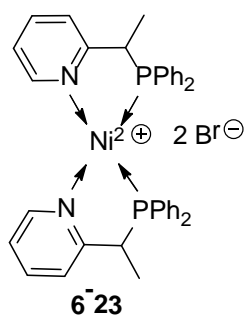
Formelverzeichnis



Formelverzeichnis



Formelverzeichnis



Formelverzeichnis

