Universität Ulm
Institut für Organische Chemie I

# 1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphirane und 1,2,3-Diazaphospholo[3,4-*a*]phosphirane, eine neuartige Klasse von Phosphanliganden

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät der Naturwissenschaften der
Universität Ulm

**vorgelegt von**
**Dipl. Chem. Stefan Maurer**
**geb. in Esslingen am Neckar**




ulm university universität
**u**ulm

Ulm 2008

Universität Ulm
Institut für Organische Chemie I

# 1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphirane und 1,2,3-Diazaphospholo[3,4-*a*]phosphirane, eine neuartige Klasse von Phosphanliganden

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät der Naturwissenschaften der
Universität Ulm

vorgelegt von
Dipl. Chem. Stefan Maurer
geb. in Esslingen am Neckar

**Betreuer: Prof. Dr. G. Maas**
Ulm 2008

Amtierender Dekan: Prof. Dr. P. Bäuerle

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Maas

2. Gutachter: Prof. N. Hüsing

Tag der Promotion: 20.01.2009

Der praktische Teil der vorliegenden Arbeit wurde zwischen Dezember 2004 und Oktober 2008 im Institut für Organische Chemie I der Universität Ulm angefertigt.

Herrn Prof. Dr. G. Maas danke ich ganz herzlich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Unterstützung während der Arbeit, sowie die Möglichkeit das gestellte Thema in großer Freiheit zu bearbeiten.

# Inhaltsverzeichnis

**1. Einleitung ... 1**

**1.1 Phosphirane ... 1**

1.1.1 Kurzer historischer Überblick ... 1

**1.2 Synthese der Phosphirane ... 2**

1.2.1 Aus P- und $C_2$-Bausteinen ... 2

1.2.2 Aus PC- und C-Bausteinen ... 4

1.2.3 Cyclisierung einer P-C-C-Einheit ... 5

1.2.4 Cyclisierung einer C-P-C-Einheit ... 5

1.2.5 Synthese polycyclischer Phosphirane ... 6

**1.3 Eigenschaften der Phosphirane als Liganden ... 12**

1.3.1 Einleitung ... 12

1.3.2 Phosphirane als Liganden ... 13

**2. Problemstellung ... 18**

**3. Eigene Ergebnisse ... 20**

**3.1 1,2-Thiaphospholo[2,3-a]phosphirane ... 20**

3.1.1 Einführung ... 20

3.1.2 Umsetzung von 1,2-Thiaphospholen mit 9-Diazofluorenen ... 22

3.1.2.1 Spektroskopische Charakterisierung der Phosphirane **50a-c** ... 23

3.1.2.2 Kristallstrukturanalyse von 3',5'-Diphenyl-spiro[fluoren-9,6'-[1]phospha[2]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en] (**50a**) ... 26

3.1.3 Säurelabilität der 1,2-Thiaphospholophosphirane **50a-c** ... 29

3.1.3.1 Spektroskopische Charakterisierung der 2-(9*H*-Fluoren-9-yl)-3*H*-1,2-thiaphosphol-2-oxide **52a-c** ... 30

3.1.3.2 Kristallstrukturanalyse von 2-(9*H*-Fluoren-9-yl)-5-phenyl-3*H*-1,2-thiaphosphol-2-oxid (**52a**) ... 32

3.1.3.3 Mechanistische Aspekte der Entstehung der 2-(9*H*-Fluoren-9-yl)-3*H*-1,2-thiaphosphol-2-oxide **52a-c** ... 34

**3.2 1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphiran-wolframpentacarbonyl-Komplexe ... 35**

3.2.1 Einführung ... 35

3.2.2 Darstellung der 1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphiran-wolframpentacarbonyl-Komplexe **59a-c** . 36

3.2.2.1 Spektroskopische Charakterisierung der $W(CO)_5$-Phosphiran-Komplexe **59a-c** ... 37

**3.3 Thermolyse der 3',5'-Diphenyl-spiro[fluoren-9,6'-[1]phospha[2]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en]-pentacarbonylwolfram-Komplexe 59 ... 40**

3.3.1 Einführung ... 40

3.3.2 Thermolyse der Pentacarbonylwolfram-Komplexe **59a-c** ... 41

3.3.2.1 Kristallstrukturanalyse des Thiaphosphirans **62a** ... 43

3.3.2.2 Spektroskopische Charakterisierung der Thiaphosphirane **62a-c** ... 46

3.3.2.3 Kristallstrukturanalyse von **63a** ... 47
3.3.2.4 Spektroskopische Charakterisierung des Dithiaphospholans **63a** ... 50
3.3.2.5 Mechanistische Aspekte zur Entstehung von **62** und **63** ... 51
3.3.3 Abfangreaktionen des intermediären Phosphathiocarbonylylids/Diradikals ... 56
3.3.3.1 Spektroskopische Charakterisierung des freien und des komplexierten Dithiaphospholans, **82** und **81** ... 58

**3.4. Umsetzung des 1,2-Thiaphosphiran-pentacarbonylwolfram-Komplexes 62 mit tertiären Phosphanen und Reaktionen des entstehenden 2*H*-Phosphols 88 ... 60**
3.4.1 Einleitung ... 60
3.4.2 Synthese von 2'*H*-3',5'-Diphenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phosphacyclopenta[3,5]dien]-pentacarbonylwolfram (**88**) ... 61
3.4.2.1 Spektroskopische Charakterisierung des 2-spiroanellierten 2*H*-Phosphols **88** ... 62
3.4.2.2 Sulfurierung von 2'*H*-3',5'-Diphenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phosphacyclopenta[3,5]dien]-pentacarbonylwolfram (**88**) ... 63
3.4.2.3 Aufklärung der Zersetzungsreaktion des 2'*H*-3',5'-Diphenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phosphacyclopenta[3,5]dien]-pentacarbonylwolframs (**88**) an Luftatmosphäre ... 64

**3.5 1,2,3-Diazaphospholo[3,4-*a*]phosphirane ... 68**
3.5.1 Einleitung ... 68
3.5.2 Synthese von 4-(*p*-Methoxyphenyl)-2,6,6-triphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**23e**) ... 68
3.5.2.1 Spektroskopische Charakterisierung des Phosphirans **23e** ... 69
3.5.2.2 Kristallstrukturanalyse des 1,2,3-Diazaphospholophosphirans **23e** ... 70
3.5.3 Synthese der Wolframpentacarbonylphosphiran-Komplexe **93a-c** ... 72
3.5.3.1 Spektroskopische Charakterisierung der $W(CO)_5$-Phosphiran-Komplexe **93a-c** ... 72
3.5.3.2 Kristallstrukturanalyse des Komplexes **93b** ... 74
3.5.4 Thermisch induzierte Dekomplexierung der Phosphiran-pentacarbonylwolfram-Komplexe **93a-c** ... 77

**3.6 Untersuchung der Phosphirane als Liganden in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen am Beispiel der Suzuki-Kreuzkupplung ... 78**
3.6.1 Einleitung ... 78
3.6.2 Heterophospholophosphirane **32a**, **23** und **50** als Liganden ... 80
3.6.3 Untersuchung der katalytisch aktiven Spezies ... 82

**3.7 Untersuchung der Phosphirane als Liganden in Rhodium(I)-Komplexen ... 84**
3.7.1 Einleitung ... 84
3.7.2 Synthese der Rhodium(I)phosphiran-Komplexe **95a,b** ... 85
3.7.2.1 Spektroskopische Charakterisierung der Rhodium(I)phosphiran-Komplexe **95** ... 86

**4. Zusammenfassung / Summary ... 89**

**4.1 Zusammenfassung ... 89**

**4.1 Summary ... 95**

**5 Experimenteller Teil ..... 101**

**5.1 Arbeitstechniken ..... 101**

**5.2 Analysemethoden ..... 101**

**5.3 Ausgangsverbindungen ..... 103**

**5.4 1,2-Thiaphosphole ..... 104**

5.4.1 Synthese der 1-Phospha-2,9-dithiabicyclo[4.3.0]nona-3,7-dien-1-sulfide **28** ..... 104

5.4.1.1 3,5,6,8-Tetraphenyl-1-phospha-2,9-dithiabicyclo[4.3.0]nona-3,7-dien-1-sulfid (**28a**) ..... 104

5.4.1.2 3,8-Bis(4-methoxyphenyl)-5,6-diphenyl-1-phospha-2,9-dithiabicyclo[4.3.0]nona-3,7-dien-1-sulfid (**28b**) ..... 104

5.4.2 Darstellung der 1,2-Thiaphospholo[2,3-a]phosphirane **32b** und **50** ..... 105

5.4.2.1 3,5,6,6-Tetraphenyl-1-phospha-2-thiabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**32b**) ..... 105

5.4.2.2 3',5'-Diphenyl-spiro[fluoren-9,6'-[1]phospha[2]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en] (**50a**) ..... 106

5.4.2.3 3'-(4-Methoxyphenyl)-5'-phenyl-spiro[fluoren-9,6'-[1]phospha[2]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en] (**50b**) ..... 107

5.4.2.4 2,7-Dibrom-3',5'-diphenyl-spiro[fluoren-9,6'-[1]phospha[2]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en] (**50c**) 108

5.4.3 Synthese der 3*H*-1,2-Thiaphosphol-2-oxide **52** ..... 109

5.4.3.1 2-(9'*H*-Fluoren-9'-yl)-3,5-diphenyl-3*H*-1,2-thiaphosphol-2-oxid (**52a**) ..... 109

5.4.3.2 2-(9'*H*-Fluoren-9'-yl)-5-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-3*H*-1,2-thiaphosphol-2-oxid (**52b**) ..... 110

5.4.3.3 2-(2′,7′-Dibrom-9'*H*-fluoren-9'-yl)-3,5-diphenyl-3*H*-1,2-thiaphosphol-2-oxid (**52c**) ..... 111

5.4.4 Synthese der 1,2-Thiaphospholo[2,3-a]phosphiran-*P*-pentacarbonylwolfram-Komplexe **46b** und **59** ..... 113

5.4.4.1 3,5,6,6-Tetraphenyl-1-phospha-2-thiabicyclo[3.1.0]hex-3-en-*P*-pentacarbonylwolfram (**46b**) .. 113

5.4.4.2 3',5'-Diphenyl-spiro[fluoren-9,6'-[1]phospha[2]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en]-*P*-pentacarbonylwolfram (**59a**) ..... 114

5.4.4.3 3'-(4-Methoxyphenyl)-5'-phenyl-spiro[fluoren-9,6'-[1]phospha[2]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en]-*P*-pentacarbonylwolfram (**59b**) ..... 115

5.4.4.4 2,7-Dibrom-3',5'-diphenyl-spiro[fluoren-9,6'-[1]phospha[2]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en]-*P*-pentacarbonylwolfram (**59c**) ..... 116

5.4.5 Thermolyse der 1,2-Thiaphospholo[2,3-a]phosphiran-*P*-pentacarbonylwolfram-Komplexe **46b** und **59** ..... 117

5.4.5.1 2-(4-Methoxyphenyl)-3a,8-diphenyl-3a,8-dihydro-1-thia-8a-phospha-cyclopenta[a]inden-*P*-pentacarbonylwolfram (**47b**) ..... 117

5.4.5.2 3',5'-Diphenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phospha[6]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en]-*P*-pentacarbonylwolfram (**62a**) ..... 118

5.4.5.3 5'-(4-Methoxyphenyl)-3'-phenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phospha[6]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en]-*P*-pentacarbonylwolfram (**62b**) ..... 119

5.4.5.4 2,7-Dibrom-3',5'-diphenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phospha[6]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en]-*P*-pentacarbonylwolfram (**62c**) ..... 120

5.4.6 Synthese der Dithiaphospholane **63a**, **81** und **82** ..... 121

5.4.6.1 6'-[(E)-2-(9*H*-Fluoren-9-yl)-2-phenylvinyl]-3',5',6'-triphenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phospha[7,8]dithiabicyclo[3.2.1]oct[3]en]-*P*-pentacarbonylwolfram (**63a**) ..... 121
5.4.6.2 3',5',6',6'-Tetraphenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phospha[7,8]dithiabicyclo[3.2.1]oct[3]en]-*P*-pentacarbonylwolfram (**81**) ..... 123
5.4.6.3 3',5',6',6'-Tetraphenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phospha[7,8]dithiabicyclo[3.2.1]oct[3]en] (**82**) .. 125
5.4.7 Desulfurierung des 1,2-Thiaphosphosphiran-pentacarbonylwolfram-Komplexes **62a** und Reaktionen des erzeugten 2H-Phosphols **88** ..... 126
5.4.7.1 2'*H*-3',5'-Diphenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phosphacyclopenta[3,5]dien]-*P*-pentacarbonylwolfram (**88**) ..... 126
5.4.7.2 Resulfurierung von 2'*H*-3',5'-Diphenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phosphacyclopenta[3,5]dien]-*P*-pentacarbonylwolfram (**88**) ..... 127
5.4.7.3 3-(Fluoren-9-yliden)-1,3-diphenylpropan-1-on (**89**) ..... 127

**5.5 Synthese und Reaktionen der 1,2,3-Diazaphosphole ..... 129**
5.5.1 4-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-5*H*-[1,2,3]diazaphosphol (**16a**) ..... 129
5.5.2 4-(4-Methoxyphenyl)-2,6,6-triphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**23e**) ..... 130
5.5.3 Darstellung der Phosphiranpentacarbonylwolfram-Komplexe **93** ..... 131
5.5.3.1 1-(4-Methyl-6,6-diphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-yl)-ethanon-*P*-pentacarbonylwolfram (**93a**) ..... 131
5.5.3.2 2,4,6,6-Tetraphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en-*P*-pentacarbonyl-wolfram (**93b**). ..... 132
5.5.3.3 4-(4-Methoxyphenyl)-2,6,6-triphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en-*P*-pentacarbonylwolfram (**93c**) ..... 133
5.5.4 Retroreaktion der Phosphiran-pentacarbonylwolfram-Komplexe **93** ..... 134
5.5.4.1 1-(4-Methyl-6,6-diphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-yl)-ethanon (**23c**) ..... 134
5.5.4.2 2,4,6,6-Tetraphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**23d**) ..... 134
5.5.4.3 4-(4-Methoxyphenyl)-2,6,6-triphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**23e**) ..... 135

**5.6 Katalyse ..... 136**
5.6.1 Suzuki-Kupplung von 4-Bromtoluol mit Benzolboronsäure ..... 136
5.6.2 Suzuki-Kupplung von 4-Chlortoluol mit Benzolboronsäure ..... 137
5.6.3 Einfluss des Verhältnis Ligand/Palladium sowie der Reaktionszeiten ..... 137

**5.7 Rhodium(I)phosphiran-Komplexe 95 ..... 139**
5.7.1 Bis(2,4,6,6-Tetraphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en)-rhodium(I)-chlorid (**95a**) .... ..... 139
5.7.2 Bis(4-(4-Methoxyphenyl)-2,6,6-triphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en) rhodium(I)chlorid (**95b**) ..... 140

**5.8 Daten zu den Kristallstrukturanalysen ..... 141**

**6. Literaturverzeichnis ..... 147**

**Abkürzungsverzeichnis**

| | |
|---|---|
| abs. | absolut |
| CHN | Elementaranalyse |
| CI-MS | Chemical Impact Mass Spectrometry |
| cod | 1,4-Cyclooctadien |
| COSY | Correlation Spectroscopy |
| DCM | Dichlormethan |
| Fc | Ferrocen |
| HMBC | Heteronuclear Multiple Bond Correlation |
| HSQC | Heteronuclear Single Quantum Correlation |
| IR | Infrarotspektroskopie |
| MALDI | Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation |
| MS | Massenspektrometrie |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| NOESY | Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy |
| ORTEP | Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program |
| ppm | parts per million |
| R | Rest |
| RT | Raumtemperatur |
| Schmp. | Schmelzpunkt |
| Sdp. | Siedepunkt |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TOCSY | Total Correlated Spectroscopy |
| TOF | Time Of Flight |

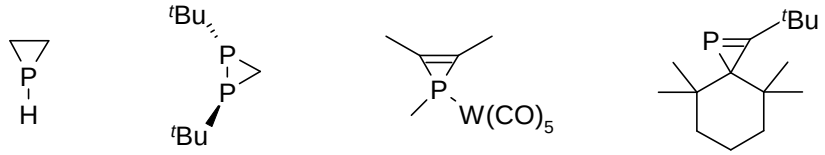
# 1. Einleitung

## 1.1 Phosphirane

### 1.1.1 Kurzer historischer Überblick

Seit Mitte des vorletzten Jahrhunderts sind dreigliedrige Heterocyclen bekannt. Das erste Beispiel dieser Substanzklasse, das Ethylenoxid, wurde 1859 von *A. Wurtz* entdeckt.[1] Knapp 30 Jahre später berichtete *S. Gabriel* über das erste Aziridin.[2] Ethylenoxid ist heute ein wichtiger Grundstoff der Chemischen Industrie und wird hauptsächlich für die Produktion von Ethylenglykol und Polyethylenglykol verwendet.[3] Ethylenimin wird ebenfalls industriell als Monomer eingesetzt, beispielsweise für das Polymer Polymin der *BASF SE*. Aziridinsubstituenten sind auch in den Antitumormedikamenten TEM® und Thio-TEPA® zu finden.

Die Geschichte der kleinsten phosphorhaltigen Heterocyclen, der Phosphirane und ihrer Verwandten, begann dagegen erst 1963 mit der Beschreibung des 1*H*-Phosphirans (**1a**) durch *Wagner* in zwei US-Patenten (Abb. 1).[4,5] Im Jahr 1967 konnte diese zunächst skeptisch betrachtete Entdeckung durch *Wagner* endgültig bestätigt werden.[6] Das erste Diphosphiran **2** wurde 1978 in der Arbeitsgruppe um *M. Baudler* synthetisiert.[7] Ein weiterer Durchbruch gelang *F. Mathey* 1982 mit der Synthese des stabilen 1*H*-Phosphirens **3**.[8] Fünf Jahre später wurde diese Reihe durch die Beschreibung des ersten stabilen 2*H*-Phosphirens **4** durch die Arbeitsgruppe um *M. Regitz* vervollständigt.[9]



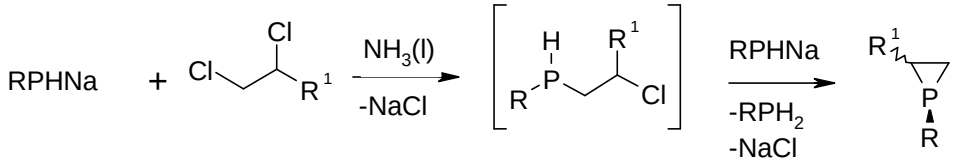

**1a** **2** **3** **4**

**Abbildung 1**. Die ersten Vertreter der Phosphirane, der Diphosphirane, der Phosphirene sowie der 2*H*-Phosphirene.

## 1.2 Synthese der Phosphirane

### 1.2.1 Aus P- und $C_2$-Bausteinen

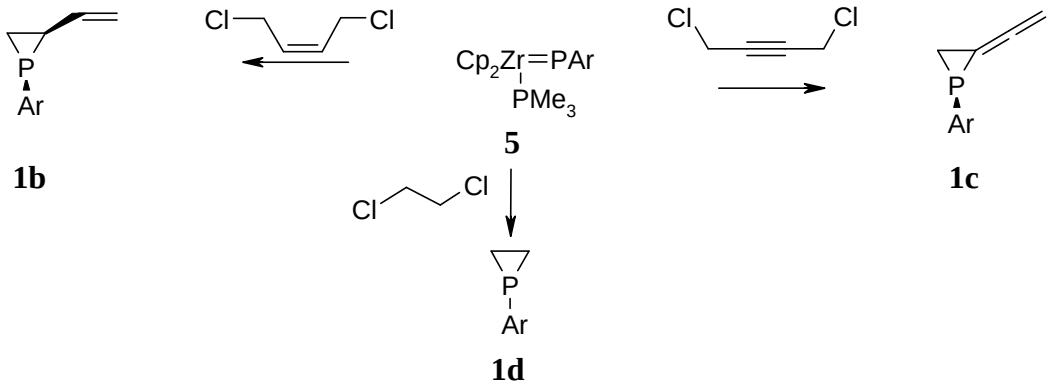
Die Synthese der Phosphirane aus P- und $C_2$-Bausteinen lässt sich formell in drei Kategorien einteilen: (1) $RP^{2-}$ + XC-CX; (2) $RPX_2$ + $^{-}$C-C$^{-}$; (3) RP + C=C (X = Halogen, Pseudohalogen).[10] Die Phosphiran-Synthese von *Wagner* gehört zu der ersten Kategorie. Sie verläuft über die Umsetzung der Natriumsalze primärer Alkyl- oder Arylphosphane mit 1,2-Dichloralkanen in flüssigen Ammoniak (Schema 1).[4,6]




**1**

**Schema 1**. Phosphiran-Synthese von *Wagner* (R = H, Me, Ph, $R^1$ = H, Me, Et).

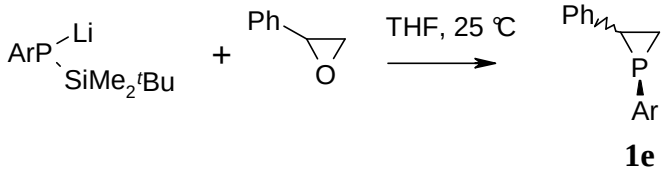
Lösungsmittelvariationen sowie Modifikation der Abgangsgruppen ermöglichten die Synthese zahlreicher weiterer Phosphirane.[10] Zum analogen Reaktionsschema gehören auch die Reaktionen des nucleophilen Zirkonocen-phosphiniden-Komplexes **5** mit verschiedenen Dichlorsubstraten (Schema 2).[11] 1,2-Dihalogenalkane lassen sich auch durch Oxirane ersetzen (Schema 3).[12]




**1b** **5** **1c**

**1d**

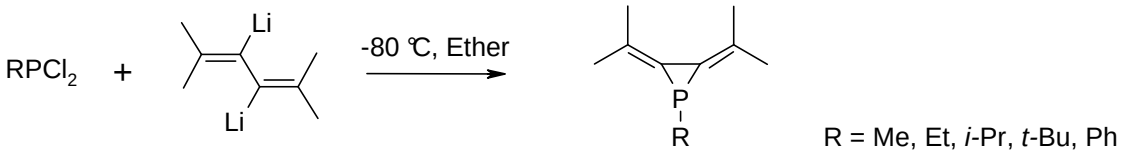
**Schema 2**. Reaktionen des Zirkonocen-phosphiniden-Komplexes **5** (Ar = 2,3,6-(*t*-Bu)$_3$C$_6$H$_2$).




**1e**

**Schema 3**. 1-Phenyloxiran als Ersatz für das entsprechende 1,2-Dichloralkan (Ar = 2,3,6-(*t*-Bu)$_3$C$_6$H$_2$).

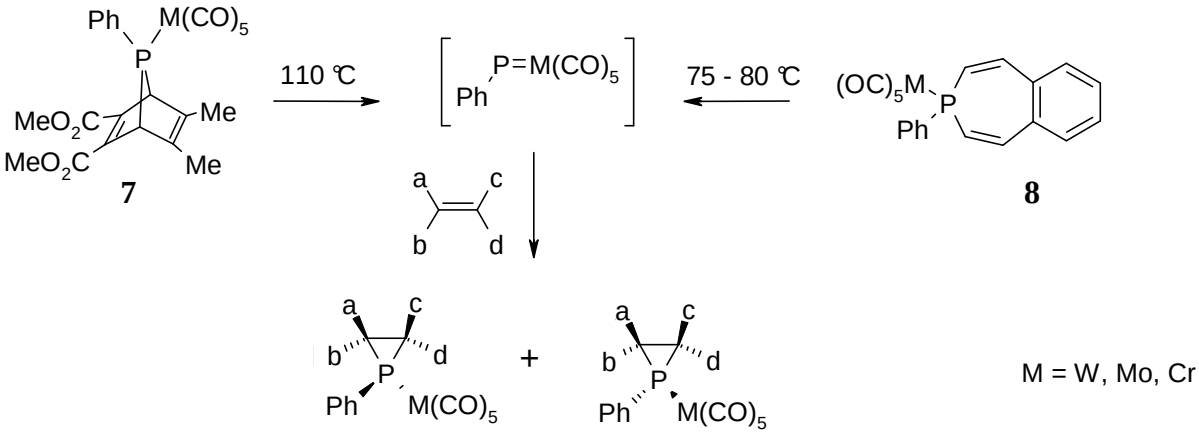
Die Synthese von Phospha[3]radialenen **6** ist ein Reaktionsbeispiel für die zweite Methode (Schema 4).[13] Aufgrund der schlechten Verfügbarkeit zweifach metallierter Alkanspezies gibt es nur wenige Reaktionen nach diesem Schema.




**6**

**Schema 4**. Phospha[3]radialene **6** als Beispiel für die Synthese ausgehend von $RPX_2$ + $^-$C-C$^-$.

Die dritte Syntheseroute beinhaltet die Addition eines *in situ* gebildeten Phosphinidens bzw. eines Phosphiniden-Übergangsmetall-Komplexes an die C=C-Doppelbindung eines geeigneten Substrats. Da Phosphinidene nur schwierig erhältlich sind, weil geeignete Precursormoleküle fehlen, ist heute vorwiegend die Addition von Phosphiniden-Komplexen des Typs R-P=$M(CO)_5$ (M = Cr, Mo, W) gebräuchlich. Ein leicht zugänglicher Precursor ist der 7-Phosphanorbornadien-Komplex **7** (Schema 5).[8] Der Phosphiniden-Komplex wird in diesem Fall durch eine thermisch induzierte cheletrope Eliminierung erzeugt. Als gut zugängliche Alternative ist der 3*H*-3-Benzophosphepin-Komplex **8** als Precursor einsetzbar.[14]




**7** **8**

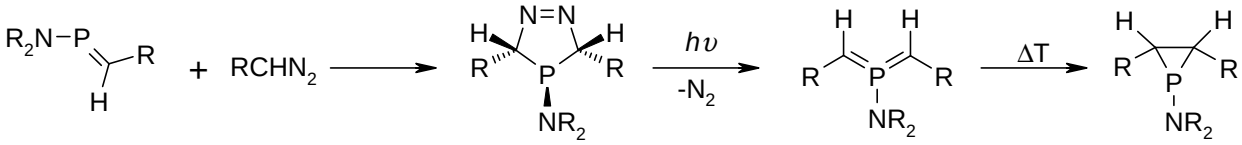
**Schema 5**. Geeignete Vorstufen für die Bildung von Phosphiniden-Übergangsmetall-Komplexen.

Mit Hilfe dieser Methode lassen sich eine große Bandbreite von Alkenen, beginnend von Ethylen über cyclische oder konjugierte Diene bis hin zu Enaminen und Acrylsäuremethylestern, zu den entsprechenden Phosphiran-Komplexen umsetzen.[10] Die Stereochemie des Alkenbausteins bleibt bei der Addition des Phosphiniden-Komplexes an die Doppelbindung vollständig erhalten.[15] Die analoge Addition der Phosphiniden-Komplexe an

Alkine gibt Zugang zu der Substanzklasse der Phosphirene.[8] Über eine von der Arbeitsgruppe um *K. Lammertsma* entwickelte Dekomplexierungsreaktion unter schonenden Bedingungen lassen sich aus zahlreichen Phosphiran-Komplexen die zugehörigen freien Phosphirane in hohen Ausbeuten erhalten.[16] Die Komplexe werden dabei in einem Druckreaktor in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre (25 bar) einer milden thermischen Belastung (50-60 °C) unterworfen.

### 1.2.2 Aus PC- und C-Bausteinen

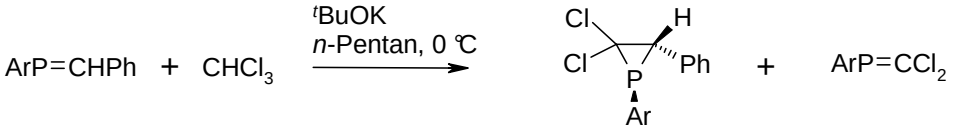
Seit den siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurden Synthesen von Verbindungen mit P=C-Doppelbindungen entwickelt. Die Verfügbarkeit dieser Verbindungsklasse erlaubte eine weitere Zugangsmöglichkeit zu den Phosphiranen. Die Syntheseroute beinhaltet die formale Cycloaddition einer Carbenspezies an eine P=C-Doppelbindung. Über diese Methode wurde unabhängig voneinander von *Niecke* und *Arbuzov* erstmalig berichtet.[17,18] Für die Reaktion mit Diazoalkanen konnte *Niecke* sämtliche Stufen des Reaktionsmechanismus aufklären (Schema 6).[19] Beim Einsatz von Trimethylsilyl-substituierten Diazoalkanen stoppt die Reaktion auf der Stufe des Bis(methylen)phosphorans **9**. Der thermisch induzierte Ringschluss des 4π-Elektronensystems zum Phosphiran **10** erfolgt konrotatorisch und entspricht somit den Woodward-Hoffmann Regeln.




**9** **10**

**Schema 6**. Stufenweise Reaktion eines Diazoalkans mit einem Phosphaalken (R = $SiMe_3$).

Der Ansatz von *Arbuzov et al.* findet sich im nachfolgenden Kapitel über polycyclische Phosphirane. Neben Diazoalkanen lassen sich auch weitere Carben-Vorstufen einsetzen. Die Synthese von 2-Dichlorphosphiranen **1f** der Arbeitsgruppe um *M. Yoshifuji* ausgehend von Chloroform als Carbenprecursor ist in Schema 7 beschrieben.[20]

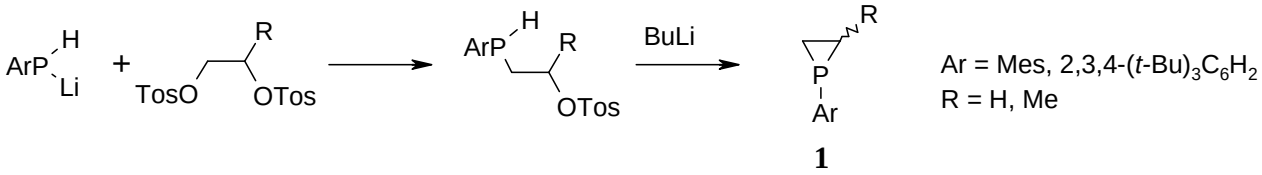



**1f**

**Schema 7**. Synthese von 2-Dichlorphosphiranen.

### 1.2.3 Cyclisierung einer P-C-C-Einheit

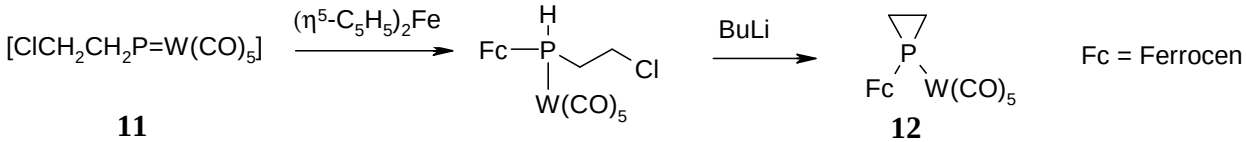
Die Synthese von Phosphiranen durch Cyclisierung einer XCCPH-Einheit wurde von *Oshikawa et al*. ausgearbeitet (Schema 8).[21]




**1**

**Schema 8**. Cyclisierung einer XCCPH-Einheit.

Diese Syntheseroute ist auch in der Koordinationssphäre von Wolfram möglich. Über eine Insertion des Phosphiniden-Komplexes **11** in C-H[22] oder N-H[23]-Bindungen können ebenfalls XCCPH-Einheiten erzeugt werden. Ein Beispiel für die Insertion des Phosphiniden-Komplexes **11** in eine C-H-Bindung von Ferrocen findet sich in Schema 9.

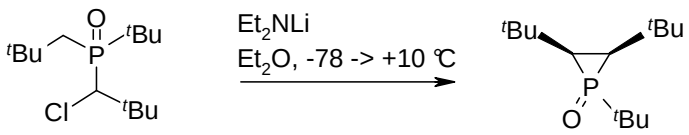



**11** **12**

**Schema 9**. Insertion des Phosphiniden-Komplexes **11** und anschließende Cyclisierung der XCCPH-Einheit.

### 1.2.4 Cyclisierung einer C-P-C-Einheit

Diese Methode wurde von der Arbeitsgruppe um *Quast* zur Synthese des ersten stabilen Phosphiranoxids **13** entwickelt (Schema 10).[24]

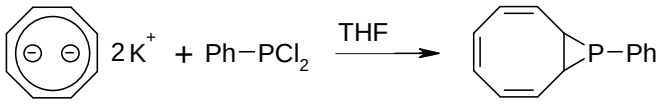



**13**

**Schema 10**. Synthese des Phosphiranoxids **13** durch Cyclisierung einer C-P-C-Einheit.

### 1.2.5 Synthese polycyclischer Phosphirane

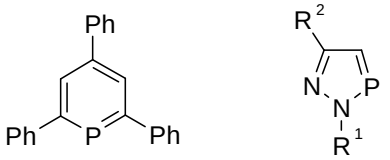
Schon drei Jahre nach der Entdeckung der Substanzklasse der Phosphirane durch *Wagner* wurde von *Katz et al.* über die Synthese des ersten polycyclischen Phosphirans berichtet (Schema 11).[25] *Katz* folgte dabei der Syntheseroute über die Reaktion von $RPX_2$ und $^-C\text{-}C^-$ Bausteinen. Als zweifach metallierte Spezies setzte *Katz* das Dianion des Cyclooctatetraens ein.




**14**

**Schema 11**. Synthese des ersten polycyclischen Phosphirans nach *Katz*.

Mit der seit Ende der 60er Jahre des letzten Jahrhunderts vorhandenen Zugänglichkeit zu aromatischen Verbindungen mit einer Mehrfachbindung zum Phosphor im Ringgerüst war die in Kapitel 1.2.2 angeführte Syntheseroute durch formale Cycloaddition einer Carbenspezies an eine P=C-Doppelbindung möglich. *Märkl* berichtete 1966 mit der erfolgreichen Synthese des 2,4,6-Triphenylphosphabenzols **15** erstmalig über eine aromatische Verbindung mit einem Phosphoratom im Ringgerüst (Abb. 2).[26] Die ersten aromatischen phosphorhaltigen Fünfringheterocyclen wurden bereits ein Jahr später mit der Darstellung der 2*H*-1,2,3($\lambda^3$)-Diazaphosphole **16** durch *Melnikov et al*. zugänglich.[27]




**15** **16**

**Abbildung 2**. Die ersten Beispiele für aromatische Verbindungen mit einer Mehrfachbindung zum Phosphor.

In den Heterophospholen ist das Phosphoratom trigonal-planar koordiniert ($\sigma^2,\lambda^3$). Das Phosphoratom trägt ein π-Elektron zu den sechs π-Elektronen des aromatischen Systems bei. Um die Neutralität zu gewähren, muss der Ring ein Heteroatom enthalten, das zwei π-Elektronen beisteuert. Geeignete Heteroatome sind N-R, O, S, Se, Te.[28] Trotz der signifikant geringeren Stärke der P=C-Doppelbindung im Vergleich zu einer N=C-Doppelbindung ist die Fähigkeit der P=C-Doppelbindung zur Konjugation vergleichbar mit der einer C=C-

Doppelbindung.[29] Heterophosphole besitzen ein delokalisiertes π-Elektronensystem und weisen alle übrigen Kriterien aromatischer Verbindungen auf. Ungeachtet ihres aromatischen Charakters sind Heterophosphole exzellente Dipolarophile, da aufgrund der vergleichbar schwächeren π-Bindung die P=C-Bindung leichter angreifbar ist.

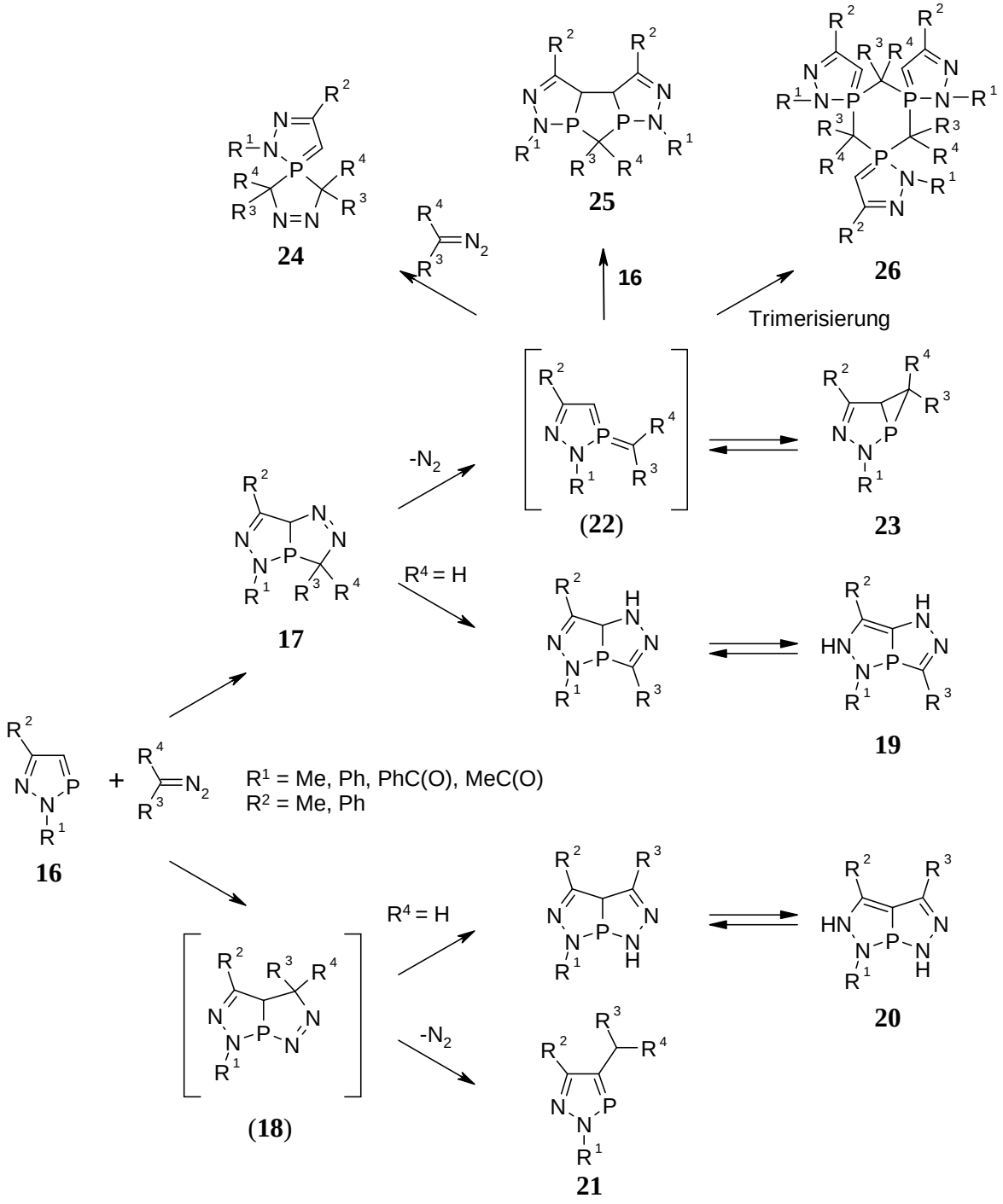
Aufgrund ihrer frühen Entdeckung ist das Reaktionsverhalten der P=C-Doppelbindung der 2*H*-1,2,3($\lambda^3$)-Diazaphosphole **16** unter den Heterophospholen am besten untersucht. Besonders die Arbeitsgruppe um *Arbuzov* machte sich auf diesem Feld verdient.[30] Die P=C-Doppelbindung der Diazaphosphole **16** reagiert im Sinne einer [3+2]-Cycloaddition mit zahlreichen 1,3-Dipolen. *Arbuzov et al.* setzte Diazoverbindungen, Nitrilylide, Nitrilimine, Nitriloxide und Azide als Reaktionspartner ein.[30] In unserem Arbeitskreis wurde die Reaktion der 2*H*-1,2,3($\lambda^3$)-Diazaphosphole mit 2-Siloxy-1-diazoalkenen[31] und Nitronen[32] untersucht.

Bei der Reaktion von Diazodipolen ($R^4R^3CN_2$) mit 2*H*-1,2,3($\lambda^3$)-Diazaphospholen ergibt sich abhängig vom Substitutionsmuster der Diazokomponente eine große Bandbreite an möglichen Produkten (Schema 12). Zusätzlich kann die Natur des verwendeten Lösungsmittels den Verlauf der Reaktion beeinflussen. Für $CR^3R^4$ = $CH_2$[33], $CMe_2$[34], CMePh[35], $CPh_2$[36], Fluoren-9-yl[37] und $CHPO(OEt)_2$[38] kommt es zu einer regioselektiven Addition an die P=C-Doppelbindung unter Bildung einer neuen P-C-Bindung. Für $CR^3R^4$ = CH-*i*-Pr[38], CH-*t*-Bu[38], $CHCO_2Et$[39] und CHCOMe[40] treten dagegen die regioisomeren P,N-verbrückten Verbindungen auf.

Die primär gebildeten Cycloaddukte lassen sich nur in wenigen Fällen isolieren. Für $CR^3R^4$ = $CHPO(OEt)_2$, $CHCO_2Et$ und CHCOMe stabilisieren sich die Primärprodukte durch zwei aufeinander folgende 1,3-H-Shifts zu **19** bzw. **20**. In den anderen Fällen stabilisieren sich die Primärprodukte durch die Eliminierung von Stickstoff. Im Fall der P-N-gebundenen Cycloaddukte **18** mit $CR^3R^4$ = CH-*i*-Pr und CH-*t*-Bu werden dabei die 4-Alkyldiazaphosphole **21** erhalten. Die 4-Alkyldiazaphosphole **21** sind formal das Produkt einer Insertion des Carbens in die C-H-Bindung in 4-Position des entsprechenden Diazaphosphols.

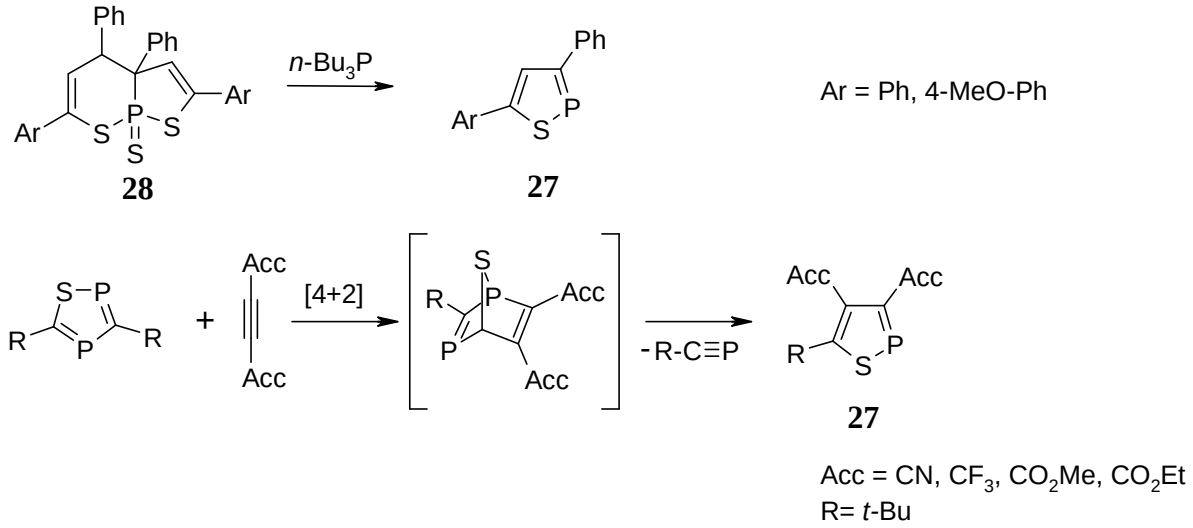
Die P-C-verknüpften Verbindungen **17** gehen bei der Abspaltung von Stickstoff in das semicyclische Bis(methylen)phosphoran-Intermediat **22** über. Dieses kann sich je nach Reaktionsbedingungen und Art der Substituenten entweder zum bicyclischen Phosphiran **23** stabilisieren ($CR^3R^4$ = CMePh, $CPh_2$, Fluoren-9-yl) oder durch Addition eines weiteren Moleküls der Diazoverbindung zur Spiroverbindung **24** weiterreagieren ($CR^3R^4$ = $CMe_2$). Zudem kann es auch zu einer Addition eines weiteren Moleküls Diazaphosphol an das intermediäre Bis(methylen)phosphoran kommen, dass in der Bildung des Tricyclus **25**

resultiert ($CR^3R^4$ = $CMe_2$).[41] Ebenso ist eine Trimerisierung zu **26** möglich ($CR^3R^4$ = Fluoren-9-yl). In polaren Lösemitteln führt die Cycloaddition mit 9-Diazofluoren zu Trimeren, in unpolaren Lösungsmitteln wird dagegen das entsprechende Phosphiran **23** erhalten.[33] Bei der Reaktion mit 9-Diazofluoren konnte erstmals das primäre Cycloadditionsprodukt, das Phosphapyrazolin-Derivat **17**, isoliert werden.[42]




**Schema 12**. Reaktion von Diazoverbindungen mit 2*H*-1,2,3-Diazaphospholen.

Ein weiteres Beispiel für Heterophosphole ist das ebenfalls erstmalig von *Märkl* und *Hölzl* dargestellte 1,2-Thiaphosphol **27**[43], die dieses als Nebenprodukt (Ausbeute < 1.0%) bei der Synthese von 1,2,4($\lambda^3$)-Thiazaphospholen isolieren konnten. Im präparativ nutzbarem Maßstab sind 1,2-Thiaphosphole erst seit Anfang der 90er Jahre zugänglich. Bei dem Versuch der reduktiven Desulfurierung der bicyclischen Trithiophosphonate **28** mit *n*-Tributylphosphan erhielt die Arbeitsgruppe um *T. Saito* 1,2-Thiaphosphole mit aromatischen Substituenten in 3,5-Position (Schema 13).[44,45] *Regitz et al.* berichteten im Anschluss über die Synthese von 3,4-Bis(akzeptor)-substituierten 1,2-Thiaphospholen.[46]

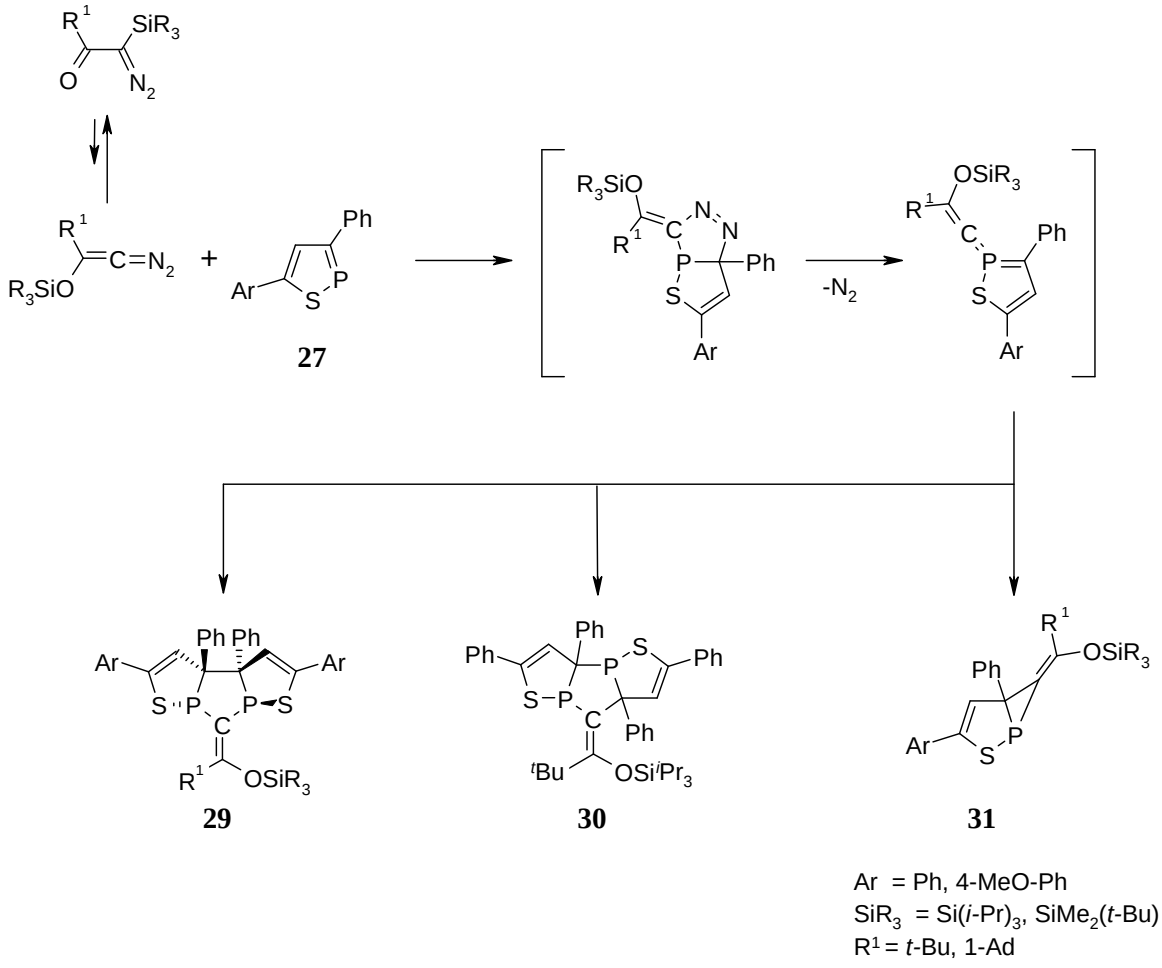



**Schema 13**. Syntheserouten zu 1,2-Thiaphospholen nach *Saito* und *Regitz*.

Die Reaktivität der 1,2-Thiaphospole **27** als Heterodiene in [4+2]-Cycloadditionen wurde intensiv geprüft. Die Arbeitsgruppe um *Saito* setzte Norbornadien, Norbornen, sowie Azodicarbonsäurediethylester als Dienophil ein.[45] *Regitz et al.* klärten die Reaktion mit Cyclooctin auf.[47] In unserer Arbeitsgruppe wurde die [4+2]-Cycloaddition mit Dicyclopentadien als Dienophil untersucht.[48]

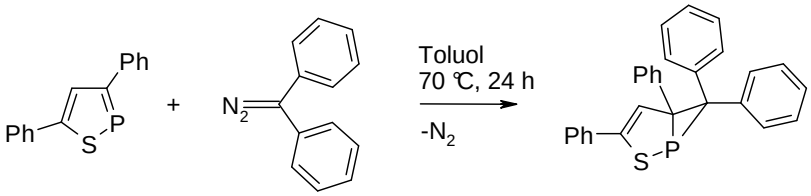
Dagegen sind bisher nur zwei Beispiele für eine [3+2]-Cycloaddition an die P=C-Doppelbindung eines 1,2-Thiaphosphols bekannt. Eine quantenchemischen Rechnung zu den Eigenschaften der 3,5-Diphenyl-1,2-thiaphosphole zeigte, dass deren P=C-Doppelbindung ein exzellenter Akzeptor für Diazodipole ist, was auch die folgenden experimentellen Ergebnisse bestätigen.[49] *J. Kerth* setzte 1,2-Thiaphosphole mit verschiedenen (1-Diazo-2-oxoalkyl)silanen um (Schema 14).[48] Die [3+2]-Cycloaddukte lassen sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht isolieren und reagieren weiter in Analogie zu der von *Arbuzov* für die 1,2,3-Diazaphosphole beobachteten Folgechemie.

Unter Stickstoffeliminierung bilden sich über die Zwischenstufe des Bis(methylen)phosphorans drei unterschiedliche Phosphorheterocyclen. Als Hauptprodukt entsteht die tricyclische Verbindung **29**, deren Bildung aus einer Addition eines weiteren Moleküls 1,2-Thiaphosphol an das intermediäre Bis(methylen)phosphoran resultiert. Für Ar = Ph beobachtet man mit **30** ein zusätzliches Regioisomer für die Addition des zweiten 1,2-Thiaphosphol-Fragments. Als Nebenprodukte entstehen die bicyclischen Methylen-phosphirane **31** in Ausbeuten von 4 bis 8%.




**Schema 14**. Reaktion der 1,2-Thiaphosphole mit verschiedenen (1-Diazo-2-oxoalkyl)silanen.

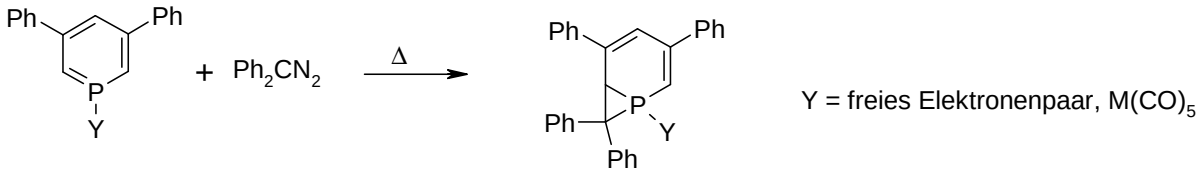
Die Reaktion des 3,5-Diphenyl-1,2-thiaphosphols (**27a**) mit Diphenyldiazomethan wurde in unserem Arbeitskreis von *T. Jikyo* untersucht.[50] Die Cyclopropanierung der P=C-Doppelbindung läuft mit hoher Ausbeute ab (Schema 15).




**27a** **32a**

**Schema 15**. [3+2]-Cycloaddition zum Thiaphospholophosphiran **32a** in 74% Ausbeute.

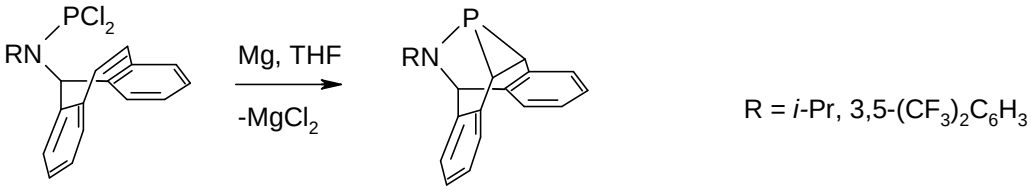
*Märkl* berichtete über eine analoge Reaktion des 3,4-Diphenylphosphabenzols **33** mit Diphenyldiazomethan (Schema 16).[51] Die Cycloaddition ist auch mit den zugehörigen Metallcarbonyl-Komplexen der sechsten Reihe der Übergangsmetalle möglich.[52]




**33** **34**

**Schema 16**. 1-Phosphanorcaradien-Synthese von *Märkl* (M = Cr, Mo, W).

Ein bemerkenswert stabiles polycyclisches Phosphiran, das so genannte *BABAR*-Phos (**36**), wurde von der Arbeitsgruppe um *Grützmacher* synthetisiert (Schema 17).[53] Die Enthalogenierung der Dichloraminophosphane **35** gelang mit handelsüblichen Magnesiumspänen in Ausbeuten über 90%.




**35** **36**

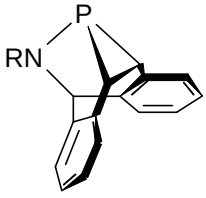
**Schema 17**. [2+1]-Cycloaddition der *in situ* erzeugten $R_2NP$-Phosphiniden-Einheit mit der zentralen C=C-Doppelbindung der Dibenzotropyliden-Einheit.

## 1.3 Eigenschaften der Phosphirane als Liganden

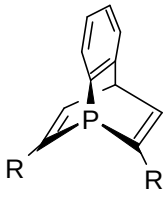
### 1.3.1 Einleitung

Mit Phosphanliganden koordinierte Übergangsmetalle werden in der homogenen Katalyse in bedeutenden industriellen Großprozessen eingesetzt, wie beispielsweise die Hydroformylierung, welche heute hauptsächlich auf Varianten des Wilkinson-Katalysators [$HRh(CO)_2(P(Ph)_3)_2$] basiert.[54] Auch für Hydrierungsreaktionen, insbesondere für enantioselektive Hydrierungen prochiraler Substrate, werden vielfältige, auf dem Wilkinson-Katalysator beruhende Rhodiumphosphan-Systeme angewendet.[55] Für das Modellsystem *Z*-α-Acetamidozimtsäure führte *Kagan* 1972 den auf Enantiomeren der Weinsäure basierenden chiralen Phosphanliganden DIOP ein. Eine wichtige Anwendung war die Synthese des Antiparkinson-Wirkstoffes *L*-Dopa der *Fa. Monsanto*. Neuartige Phosphoramidit-Liganden zeigen, dass auch mit monodentaten Phosphanliganden asymmetrische Hydrierungen mit exzellenten Enantioselektivitäten erzielt werden können.[56] Ebenfalls von großem wirtschaftlichen Interesse sind Hydrosilylierungsreaktionen, dafür werden heute bevorzugt Platinphosphan-Systeme eingesetzt.[57] Auch die von *Grubbs* eingeführten homogenen Ruthenium-Metathesekatalysatoren enthalten Phosphanliganden.[58] Für die homogene Katalyse sind Phosphanliganden demzufolge eminent wichtig.

Zu den Neuentwicklungen der letzten Jahre zählen aber auch solche Phosphorliganden, die durch Struktur- und Substituentenvariation in ihren Donor-/Akzeptor-Eigenschaften signifikant modifiziert worden sind. Ein Beispiel ist das bereits in Kap. 1.2.5 erwähnte *BABAR*-Phos (**36**), dessen Phosphoratom Bestandteil eines überbrückten Phosphiranringes ist.[59] Ein anderes Beispiel sind Phosphabarrelene des Typs **37** (Abb. 3).[60] Das Phosphoratom liegt hier ebenfalls stark pyramidalisiert vor. Beim Einsatz der Phosphabarrelene als Liganden ließen sich hohe Aktivitäten bei Rhodium-katalysierten isomerisierungsfreien Hydroformylierungen beobachten.




**36**



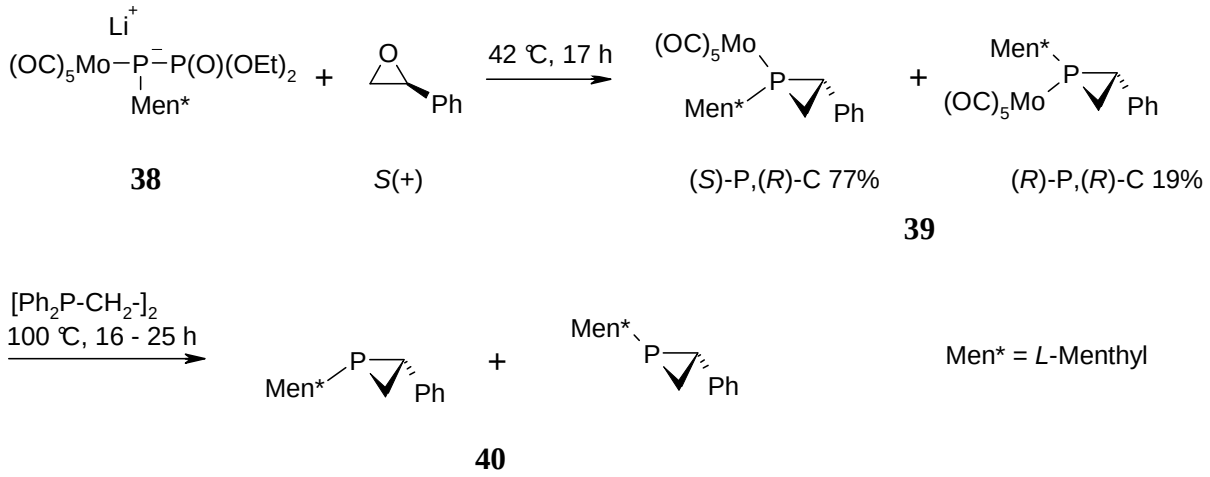

**37**

**Abbildung 3**. Strukturell neuartige Phosphanliganden.

### 1.3.2 Phosphirane als Liganden

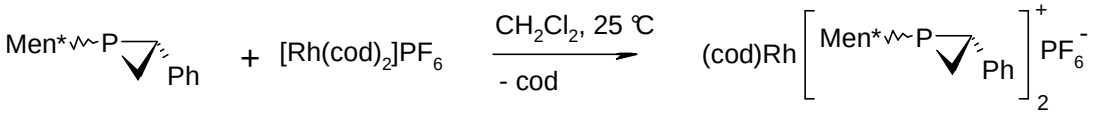
Cyclische Phosphane wie das dreigliedrige gespannte $PC_2$-Gerüst der Phosphirane sind demnach als Liganden für katalytisch aktive Übergangsmetall-Komplexe von Interesse. Die Fähigkeit der Phosphirane, Übergangsmetall-Komplexe zu bilden, ist inzwischen wohlbekannt.[61] Die starke Pyramidalisierung des Phosphorzentrums (Σ°(P): 240-275) führt zu einer Absenkung der HOMO- und LUMO-Energieniveaus, was Phosphirane im Vergleich zu freien Phosphanliganden zu schwächeren σ-Donoren und besseren π-Akzeptoren macht.[59] Bei Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen, für die die reduktive Eliminierung einer Substrat-H Bindung geschwindigkeitsbestimmend ist, können diese Eigenschaften des Phosphiranringes für elektronenreiche Übergangsmetalle besonders günstig sein. Für den Pt(II)-*BABAR*-Phos-Komplex wurde allerdings rechnerisch nur eine geringe π-Rückbindung gefunden, für eine Verallgemeinerung müssen weitergehende Rechnungen abgewartet werden.[62]

Erste vielversprechende Ergebnisse wurden von *F. Mathey* beim Einsatz optisch aktiver Phosphirane für asymmetrische Hydrierungen gefunden.[63] Die chiralen Phosphirane konnten durch die Reaktion des Phosphorylphosphan-Anions **38**, das durch Deprotonierung des entsprechenden sekundären Phosphans mit *n*-Butyllithium erzeugt wurde, mit *R*(+)- oder *S*-(+)-Styroloxid erhalten werden (Schema 18).[64] Die Synthese der *cis*- und *trans*-Phosphiran-Komplexe **39** läuft wie in Kap. 1.2.1 beschrieben ab. Dabei tritt eine vollständige Inversion der Konfiguration des Oxiran-Kohlenstoffatoms auf.




**Schema 18**. Darstellung der optisch aktiven Phosphirane **40** am Beispiel des *S*-(+)-Styroloxids.

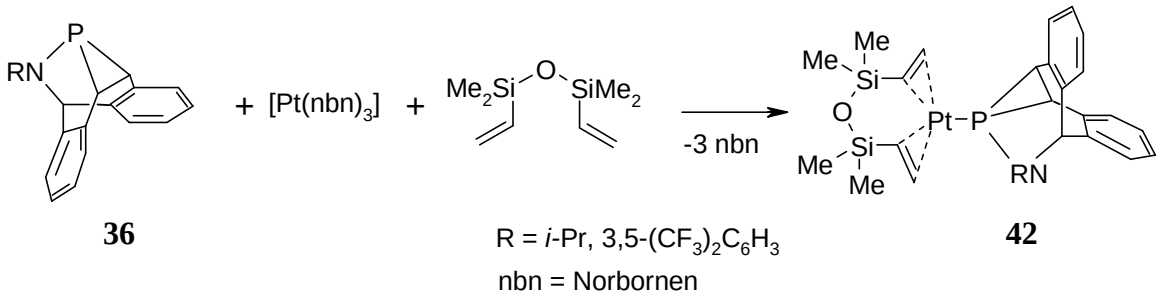
Der *L*-Menthylrest führt zur Bevorzugung des (*S*)-P,(*R*)-C-Diastereomers. Die diastereomeren Komplexe **39** können anschließend chromatographisch voneinander getrennt werden. *F. Mathey* setzte gezielt einen Molybdän-Komplex ein, da dieser im Gegensatz zu Wolframpentacarbonyl-Komplexen im Anschluss leichter einer Dekomplexierungsreaktion unterworfen werden kann. Die freien Phosphirane können durch Erhitzen der Komplexe in Toluol unter Zugabe von Bis(diphenylphosphanyl)ethan (diphos) erhalten werden.
Sie lassen sich im Anschluss zu den entsprechenden kationischen Rhodium(I)-Komplexen **41** umsetzen (Schema 19). Der Einsatz dieser Rhodiumphosphiran-Komplexe bei der asymmetrischen Hydrierung von Dehydroaminosäuren bei Raumtemperatur in Methanol ergab *ee*-Werte bis 76%. Allerdings konnten aufgrund der geringen Stabilität der Phosphiran-Komplexe nach Beendigung der Reaktion nur noch deren Zersetzungsprodukte gefunden werden.[65]




**40** **41**

**Schema 19**. Synthese der optisch aktiven Rhodium(I)-Komplexe **41**.

Die Labilität freier Phosphirane (z.B. [2+1]-Cycloreversion zu Phosphiniden und Olefin) schränkt eine Verwendung ein. Zur Stabilisierung kann der Phosphiranring in ein polycyclisches Gerüst eingebunden werden.
Ein Beispiel für diesen Ansatz ist das bereits vorgestellte Phosphiran *BABAR*-Phos (**36**). Die Stabilität dieses Phosphirans zeigt sich in der Tatsache, dass **36** auch in siedendem Toluol nicht durch Sauerstoff oder Schwefel oxidiert wird. *Grützmacher et al*. untersuchten die Koordinationsfähigkeit des *BABAR*-Phos zu katalytisch interessanten Übergangsmetallen am Beispiel von Platin(0)[59,53]- und Rhodium(I)[66]-Komplexen (Schema 20 und 21).
Die $d^{10}$-Platin(*BABAR*-Phos)olefin-Komplexe **42** sind leicht durch Verdrängung von Norbornen aus [Pt(nbn)$_3$] zugänglich. Der Komplex **42a** mit R = *i*-Pr konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Untersuchungen zeigten eine hohe Aktivität der beiden niedervalenten Platinkomplexe in Hydrosilylierungsreaktionen.[53]

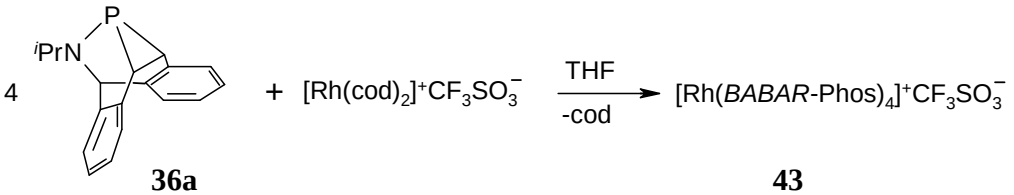



**36** R = *i*-Pr, 3,5-$(CF_3)_2C_6H_3$ **42**

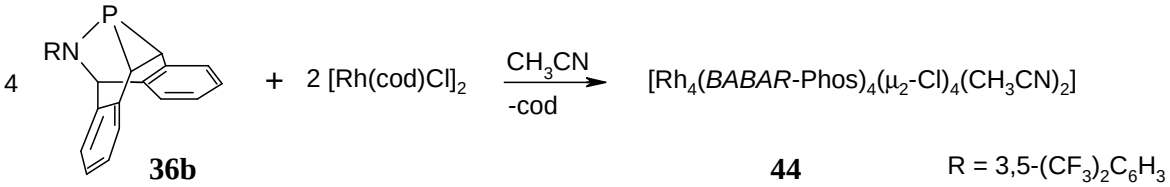
nbn = Norbornen

**Schema 20**. Synthese der $d^{10}$-Platin(*BABAR*-Phos)olefin-Komplexe **42**.

Je nach Art des eingesetzten Rhodiumprecursors ergab die Komplexierung mit *BABAR*-Phos unterschiedliche Produkte (Schema 21).[66] Bei der Reaktion mit $[Rh(cod)_2]^+CF_3SO_3^-$ in Tetrahydrofuran wurde nur für **36a** (R = *i*-Pr) ein einheitliches Produkt **43** erhalten. Die Reaktion mit $[Rh(cod)Cl]_2$, das verbrückte Chloridliganden enthält, führte dagegen nur mit **36b** (R = 3,5-$(CF_3)_2C_6H_3$) und nur in dem stark koordinierenden Lösungsmittel Acetonitril zur Bildung eines Niederschlags der Formel $C_{96}H_{62}Cl_4F_{24}N_6P_4Rh_4$ (**44**). Beim Einsatz anderer Lösungsmittel wurden nur Gleichgewichte verschiedener Spezies in Lösung beobachtet.




**36a** **43**

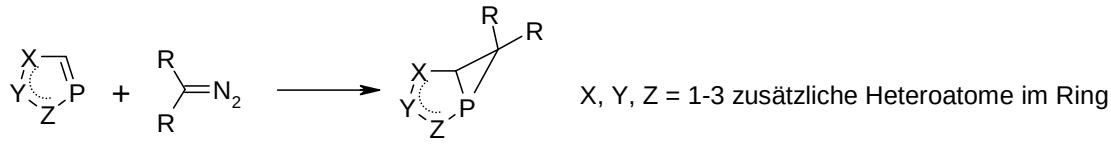



**36b** **44** R = 3,5-$(CF_3)_2C_6H_3$

**Schema 21**. Komplexierung von *BABAR*-Phos mit $[Rh(cod)_2]^+$ $CF_3SO_3^-$ und $[Rh(cod)Cl]_2$.

*Grützmacher et al*. untersuchten die *BABAR*-Phos-Rhodium-Komplexe **43** und **44** als Katalysatorvorstufen für Hydroborierungen. Diese erwiesen sich als ähnlich aktiv wie andere Rhodiumkomplexe, aber mit dem entscheidenden Vorteil, dass sich die *BABAR*-Phos-Rhodium-Komplexe nach dem Katalysecyclus unzersetzt zurückgewinnen ließen und somit für mehrere Kreisläufe mit unveränderter Aktivität eingesetzt werden konnten.

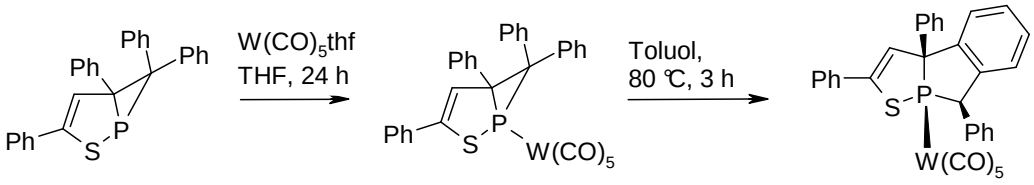
Das Phosphiran-Strukturelement ist auch in Verbindungen des Typs **45** vertreten, welche durch [3+2]-Cycloaddition aus Heterophospholen und Diazoverbindungen mit anschließender Ringverengung unter Stickstoffabspaltung erhalten werden (Schema 22).[67,68]




**45**

**Schema 22**. Bicyclische Phosphirane **45** aus Heterophospholen.

Obwohl bereits einige Verbindungen des Strukturtyps **45** bekannt sind, ist über die Anwendung dieser Liganden in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen bisher noch nicht berichtet worden. Interessant in diesem Zusammenhang ist die Publikation von *T. Jikyo* und *G. Maas*, in welcher berichtet wird, dass der Wolframpentacarbonyl-Komplex **46** beim Erwärmen auf 80 °C eine Isomerisierungsreaktion eingeht, bei der der bicyclische Phosphiranring in der Koordinationssphäre des Metalls eine Ringerweiterung zum Isophosphindol-Derivat **47** eingeht (Schema 23).[50] Dies ist insofern bemerkenswert, da der freie Ligand **32a** bei 80 °C thermisch stabil ist, aber unter verschärften Bedingungen eine Ringfragmentierung erleidet (Schema 24), welche beim Wolframpentacarbonyl-Komplex eben nicht beobachtet wird.

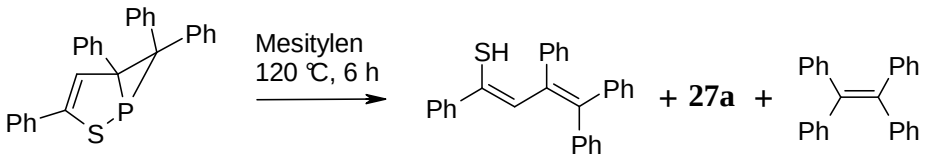



**32a** **46** **47**

**Schema 23**. Thermische Isomerisierung zum Isophosphindol-Derivat **47**.

Die thermische Ringerweiterung zum Thieno[3,2-*a*]-isophosphindol-Derivat **47** wird wahrscheinlich durch die lange C-C-Bindung des Phosphiranringes (1.576 Å) erleichtert, die von der P-Komplexierung herrührt. Das unkomplexierte bicyclische Phosphiran **32a** ist thermisch bedeutend stabiler und zeigt bei thermischer Behandlung einen anderen Reaktionsweg (Schema 24).

Es tritt eine [2+1]-Cycloreversion ein, die zum Edukt **27a** und zum Carbendimeren Tetraphenylethen (**49**) führt, sowie eine weitere Fragmentierungsreaktion, welche möglicherweise über ein Thiophosphiniden (R-S-P) das Thioenol **48** ergibt.



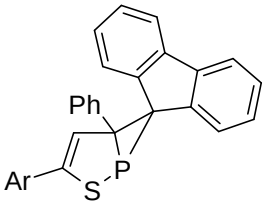

**32a** **48** **49**

**Schema 24**. Thermische Fragmentierung des Thiaphospholophosphirans **32a**.

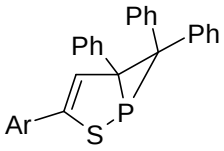
# 2. Problemstellung

Publikationen aus jüngster Zeit weisen darauf hin, dass Phosphirane als neuartige Komplexliganden in verschiedenen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen eine interessante Alternative zu den klassischen Phosphan-Liganden werden könnten. Vor diesem Hintergrund bot sich das Studium von 1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphiranen an, die durch Cyclopropanierung von 1,2-Thiaphospholen leicht zugänglich sind. Die Befähigung dieser bicyclischen Phosphirane zur Komplexbildung mit Metallcarbonyl-Fragmenten wurde kürzlich in unserem Arbeitskreis an einem ersten Beispiel demonstriert, und es wurde exemplarisch gezeigt, dass die thermische Reaktivität der freien Liganden verschieden von der Reaktivität in der Koordinationssphäre des Metalls ist.

Diese Aspekte sollten zunächst systematisch untersucht werden. In Anlehnung an das bicyclische 1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphiran **32a** sollten weitere Phosphirane dieses Typs dargestellt werden, zunächst die Zielverbindungen **50a,b** und **32b**, und diese im Anschluss mit einem Wolframpentacarbonyl-Fragment komplexiert werden (Abb. 4). Ebenfalls sollten exemplarisch einige Vertreter der literaturbekannten 1,2,3-Diazaphospholo[3,4-*a*]phosphirane auf ihre Koordinationsfähigkeit hin untersucht werden.




**50a,b**




**32b**

Ar = Ph (**a**), 4-MeO-Ph (**b**)

**Abbildung 4**. Neue, verschiedenartig substituierte 1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphirane.

Es sollte weiter studiert werden, ob die Bildung der tricyclischen Thieno[3,2-*a*]-isophosphindol-Derivate bei der thermischen Belastung des Metall-komplexierten Phosphirans **46** eine generelle Reaktion ist, da diese Isophosphindole ihrerseits neuartige Phosphane darstellen, die als sterisch anspruchsvolle Phosphan-Liganden Einsatz in der homogenen Katalyse finden könnten.

Schließlich sollten die Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphirane und die 1,2,3-Diazaphospholo[3,4-*a*]phosphirane auf ihre Eignung und Vorzüge als Liganden bei einigen der für die Organische Chemie wichtigen homogen-katalytischen Reaktionen mit Rhodium- und Palladium-Katalysatoren untersucht werden. Bei dieser Studie war in erster Linie an die Palladium-katalysierte Suzuki-Kupplungsreaktion gedacht. Da für diese Reaktion Erfahrungen mit zahlreichen Phosphan-Liganden vorliegen, sollte der Vergleich mit den jetzt zu untersuchenden bicyclischen Phosphiranen Hinweise auf den elektronischen Einfluss dieser neuartigen Liganden geben.

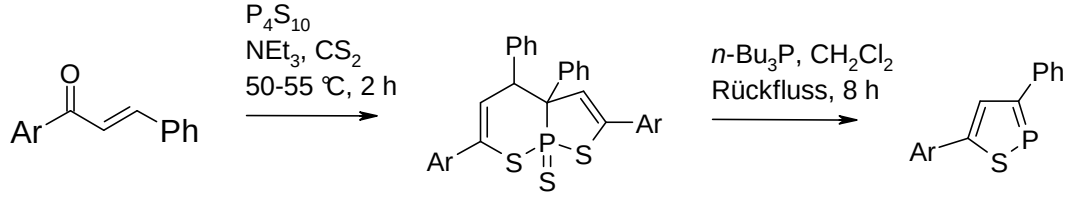
# 3. Eigene Ergebnisse

## 3.1 1,2-Thiaphospholo[2,3-a]phosphirane

### 3.1.1 Einführung

Aufgrund der schwächeren π-Bindungstärke der P=C-Doppelbindung im Vergleich zu einer C=C-Doppelbindung werden Verbindungen mit ($\sigma^2\lambda^3$)P=C-Einheiten, die als Dipolarophil im Sinne einer [3+2]-Cycloaddition reagieren können, nur in thermodynamisch oder kinetisch stabilisierten Fällen isoliert. Im Vergleich zu Ethylen findet sich für den π-Anteil der entsprechenden P=C-Verbindung ein Energieverhältnis von 65 zu 45 kcal/mol (MCSCF/6-31G(d)).[69] Eine kinetische Stabilisierung wird durch Substituenten mit großem sterischem Anspruch erreicht, die typische Folgereaktionen wie die Dimerisierung unterdrücken. Thermodynamische Stabilisierung ist beispielsweise durch die Komplexierung des Phosphoratoms mit Übergangsmetallfragmenten möglich, dies ist z.B. für Phosphaalkene bekannt.[70]

Ebenfalls stabilisierend wirkt die Integration der P=C-Doppelbindung in ein konjugiertes System. Der erste aromatische Vertreter ist das 1966 von *Märkl* dargestellte Triphosphabenzol.[26] Zu der Substanzklasse stabiler Phosphaaromaten gehören auch die Heterophosphole, unter anderem die erstmals von *Melnikov et al*. beschriebenen 2*H*-1,2,3-Diazaphosphole.[27] Ein weiteres Beispiel ist die ebenfalls von *Märkl* und *Hölzl* erstmalig beobachtete Substanzklasse der 1,2-Thiaphosphole[43], die als Nebenprodukte (Ausbeute < 1.0%) bei der Synthese von 1,2,4$\lambda^3$-Thiazaphospholen isoliert werden konnten. Im präparativ nutzbaren Maßstab sind 1,2-Thiaphosphole erst seit Anfang der 90er Jahre zugänglich. Bei dem Versuch der reduktiven Desulfurierung der bicyclischen Trithiophosphonate **28** mit *n*-Tributylphosphan erhielt die Arbeitsgruppe um *T. Saito* die 1,2-Thiaphosphole **27** in guten Ausbeuten (Schema 25).[44,45]



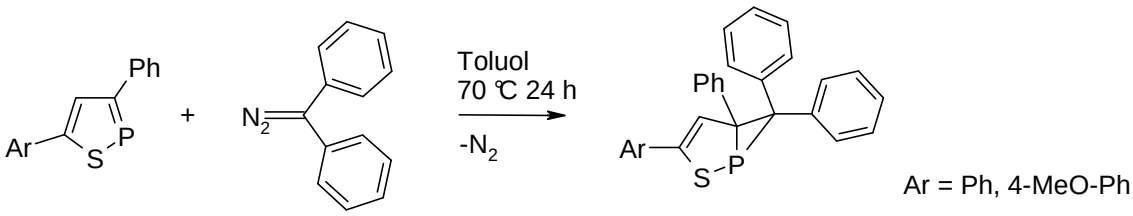

**28** **27**

**Schema 25**. Syntheseroute zu 1,2-Thiaphospholen **27** mit aromatischen Substituenten in 3,5-Position (**a**: Ar = Ph; **b**: Ar = *p*-MeO-Ph).

Über diese Reaktion sind allerdings nur 1,2-Thiaphosphole mit aromatischen Substituenten in 3,5-Position darstellbar. Die Literaturausbeuten im ersten Schritt der Reaktion sind vergleichsweise gering (für Ar = Ph erhält man **28a** in 43%, für Ar = *p*-MeO-Ph **28b** in 57% Ausbeute). Zudem muss der Bicyclus **28** laut Literatur chromatographisch aufgereinigt werden, was das Verfahren erheblich arbeitsaufwändiger macht und zudem die möglichen Ansatzgrößen einschränkt.

Folgende Änderungen wurden von uns eingeführt, um diese Synthese zu verbessern. Der Überschuss an Triethylamin wurde verringert, und die Base wurde über einen längeren Zeitraum zu der siedenden Schwefelkohlenstofflösung gegeben. Der durch die direkte Umkristallisation des Bicyclus **28** aus Dichlormethan/*n*-Pentan nach Ablauf der Reaktion ermöglichte Verzicht auf die chromatographische Aufreinigung führte zu einer leicht erhöhten Ausbeute (**28a**: 51%, **28b**: 71%) und einer vereinfachten Aufarbeitung. Bei der nachfolgenden Umsetzung zu den 1,2-Thiaphospholen mittels *n*-Tributylphosphan wurde der von *Saito et al.* publizierten Methode gefolgt.[44,45]

Die Reaktivität der 1,2-Thiaphosphole als Heterodiene in [4+2]-Cycloadditionen sowie als Dipolarophile für [3+2]-Cycloadditionen mit verschiedenen 1,3-Dipolen wurde bereits ausführlich in Kap. 1.2.5 diskutiert. In unserem Arbeitskreis zeigte *T. Jikyo*, dass die P=C-Doppelbindung des 1,2-Thiaphosphols **27a** ein guter Akzeptor für Diphenyldiazomethan ist und die Cyclopropanierung der P=C-Bindung hin zum bicyclischen Thiaphospholophosphiran **32a** in hoher Ausbeute verläuft (Schema 26).[50]



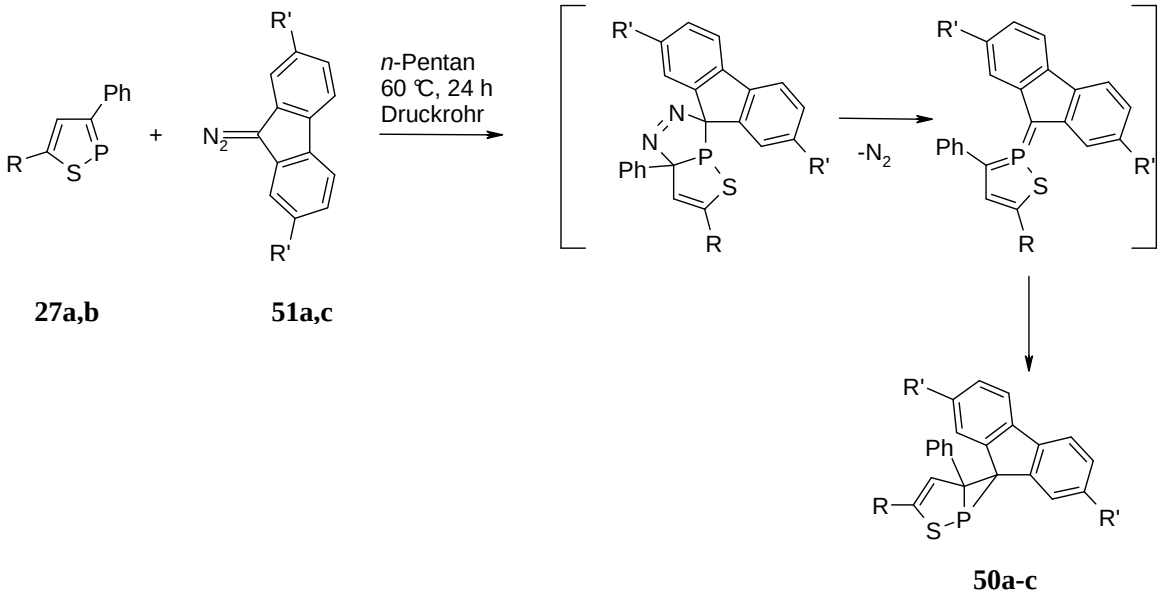

**27a,b** **32a,b**

**Schema 26**. [3+2]-Cycloaddition zu den Thiaphospholophosphiranen **32**.

Die Umsetzung des *p*-Methoxyphenyl-substituierten 1,2-Thiaphosphols **27b** mit Diphenyldiazomethan zum entsprechend substituierten Phosphiran **32b** konnte analog der von *T. Jikyo* beschriebenen Methode durchgeführt werden ($\delta^{31}$P(**32b**) = -84.7 ppm). Die durch den *p*-Methoxy-Substituenten erhöhte Elektronendichte führt zu einer Abnahme der Stabilität des Phosphirans. Eine chromatographische Aufreinigung erwies sich daher im Gegensatz zum Phosphiran **32a** als unmöglich. Das Phosphiran **32b** konnte aber alternativ durch Umkristallisation aus Dichlormethan und *n*-Pentan elementaranalysenrein erhalten werden.

### 3.1.2 Umsetzung von 1,2-Thiaphospholen mit 9-Diazofluorenen

Die 1,2-Thiaphosphole **27** können mit 9-Diazofluoren in Form einer 1,3-dipolaren Cycloaddition an die ($\lambda^3\sigma^2$)P=C-Bindung reagieren. Die Reaktivität der P=C-Doppelbindung ist im Vergleich zu den Akzeptor-substituierten 2*H*-1,2,3-Diazaphospholen (R an N-2 = COMe)[37] deutlich herabgesetzt. Bei Raumtemperatur trat daher keine Reaktion ein. Erst bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C in *n*-Pentan (im Druck-Schlenkrohr) setzten sich die 1,2-Thiaphosphole **27a,b** langsam innerhalb von 24 h um (Schema 27). Eine weitere Temperaturerhöhung war nicht sinnvoll, da sich sonst die entstandenen Phosphirane mit der Zeit thermisch zersetzten. Aufgrund der erhöhten Reaktionstemperatur ließen sich die primären Cycloadditionsprodukte, die 6,7-Diaza-1-phospha-2-thiabicyclo[3.3.0]octa-3,6-diene **2a-c**, nicht isolieren. Diese gehen unter Stickstoffabspaltung, vermutlich über die Zwischenstufe eines semicyclischen Bis(methylen)phosphorans, in die Phosphirane **50a-c** über (Tab. 1).




**27a,b** **51a,c** **50a-c**

**Schema 27**. Synthese der 1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphirane **50a-c**, die Bezeichnungen der Reste finden sich in der nachfolgenden Tabelle 1.

**Tabelle 1**. Ausbeuten und $^{31}$P-NMR-Daten der Phosphirane **50a-c**.

| **50** | R | R’ | Ausbeute [%] | δ($^{31}$P) [ppm] |
|---|---|---|---|---|
| **a** | Ph | H | 83 | -51.7 |
| **b** | *p*-MeO-Ph | H | 76 | -54.2 |
| **c** | Ph | Br | 98 | -47.8 |

Der Reaktionsfortschritt konnte mittels $^{31}$P-NMR-Spektroskopie einfach überwacht werden ($\delta^{31}$P(**27a**) = 203.9 ppm, $\delta^{31}$P(**50a**) = -51.7 ppm). Die Stickstoffeliminierung und die Folgereaktion verliefen so rasch, dass sich spektroskopisch keine Zwischenstufen detektieren ließen. Folglich ist die Bildung der Cycloaddukte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Für das 2,7-Dibrom-9-diazofluoren (**51c**) wurde eine etwas herabgesetzte Reaktivität beobachtet. Erst bei 70 °C kam es zu einer vollständigen Reaktion. Bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C war die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering. Aufgrund der dadurch deutlich verlängerten Reaktionszeit (größer als 2 Tage) trat hier bereits während der Reaktion eine langsame Zersetzung des gebildeten Phosphirans **50c** sowie der Diazokomponente ein.

Die erhaltenen Phosphirane ließen sich durch Umkristallisation aus Chloroform und *n*-Pentan leicht aufreinigen. Als Feststoffe sind sie erstaunlich luftstabil und können über mehrere Wochen ohne Zersetzung an Luft aufbewahrt werden. **50a** konnte sogar aus einer Suspension in Wasser nach mehreren Stunden ohne Anzeichen einer Zersetzung wieder isoliert werden. In Lösung dagegen sind die Phosphirane säurelabil, in Deuterochloroform tritt innerhalb von Stunden eine säurekatalysierte Reaktion ein, auf die in Kap. 3.1.4 näher eingegangen wird. Die thermische Belastbarkeit der Phosphirane **50a-c** ist im Gegensatz zum Phosphiran **32a** deutlich geringer. Bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C trat schon eine Zersetzungsreaktion des Phosphirans **50a** ein. Die Zersetzungsreaktion war nicht eindeutig und führte zu einem Gemisch zahlreicher nicht identifizierbarer Produkte.

#### 3.1.2.1 Spektroskopische Charakterisierung der Phosphirane **50a-c**

Im $^{31}$P-NMR-Spektrum der Phosphirane **50a-c** beobachtet man die für phosphorhaltige Dreiringe charakteristische Hochfeldverschiebung (Tab. 2).[71] Diese Hochfeldverschiebung im Vergleich zu größeren Ringen und offenkettigen Verbindungen wird auch für die $\delta(^{13}$C)-Werte von Cyclopropan gefunden („Effekte des kleinen Ringes“). Der bei den Phosphorverbindungen noch stärker ausgeprägte Effekt resultiert mutmaßlich aus dem überwiegenden s-Charakter und die dadurch erhöhte abschirmende Wirkung des freien Elektronenpaars am Phosphor.[72] Wie erwartet, wirken sich die elektronischen Effekte der unterschiedlichen Substituenten von **50a-c** auf die chemische Verschiebung der Phosphorresonanz aus. Im Vergleich zum Stammsystem **50a** beobachtet man für das elektronenreichere Phosphiran **50b** einen Hochfeldshift, für das elektronenärmere Phosphiran **50c** dementsprechend einen leichten Tieffeldshift der Phosphorresonanz.

**Tabelle 2**. $^{31}$P-NMR-spektroskopische Verschiebungen der Phosphirane **50a-c** im Vergleich zum diphenylsubstituierten Phosphiran **32a**.

| Verbindung | **50a** | **50b** | **50c** | **32a** |
|---|---|---|---|---|
| δ [ppm] | -51.7 | -54.2 | -47.8 | -81.4 |

Im Vergleich zu den bisher bekannten Phosphiranen liegen die $^{31}$P-Resonanzsignale der Phosphirane **50a-c** bei relativ tiefem Feld. Nur das von *Niecke* beschriebene, am Phosphor mit stark elektronegativen Resten wie Chlor und Brom substituierte 2,3-Bis(trimethylsilyl)-phosphiran, liegt aufgrund der Entschirmung des Phosphorkernes bei ähnlichen Verschiebungen ($\delta^{31}$P(R = Cl): -48.8 ppm, $\delta^{31}$P(R = Br): -51.1 ppm).[73]

Der durch die Cycloaddition erfolgte Verlust der Aromatizität des 1,2-Thiaphosphols wird durch die Hochfeldverschiebung des Ringprotons von 8.20 ppm (Phosphol) zu Werten um 6.42 ppm (Phosphiran) sichtbar. Die $^{2}J$-Kopplungskonstante des Ringprotons zum Phosphor liegt für alle Phosphirane im Bereich von 4.3 bis 4.5 Hz. Für die vollständige Zuordnung der $^{1}$H-NMR-Signale der bicyclischen Phosphirane **50a-c** wurde zunächst zur Vereinfachung das *p*-Methoxyphenyl-substituierte Phosphiran **50b** (AB-Spinsystem am Methoxyaromaten) untersucht. Interessanterweise fehlt bei der Messung bei Raumtemperatur der komplette Signalsatz für die Protonen des an der 5-Position gebundenen Phenylrings. Erst bei einer Messtemperatur von 227 K erhält man im $^{1}$H-NMR-Spektrum scharfe Signale für die fünf bei dieser Temperatur nicht äquivalenten Protonen (Abbildung 5).

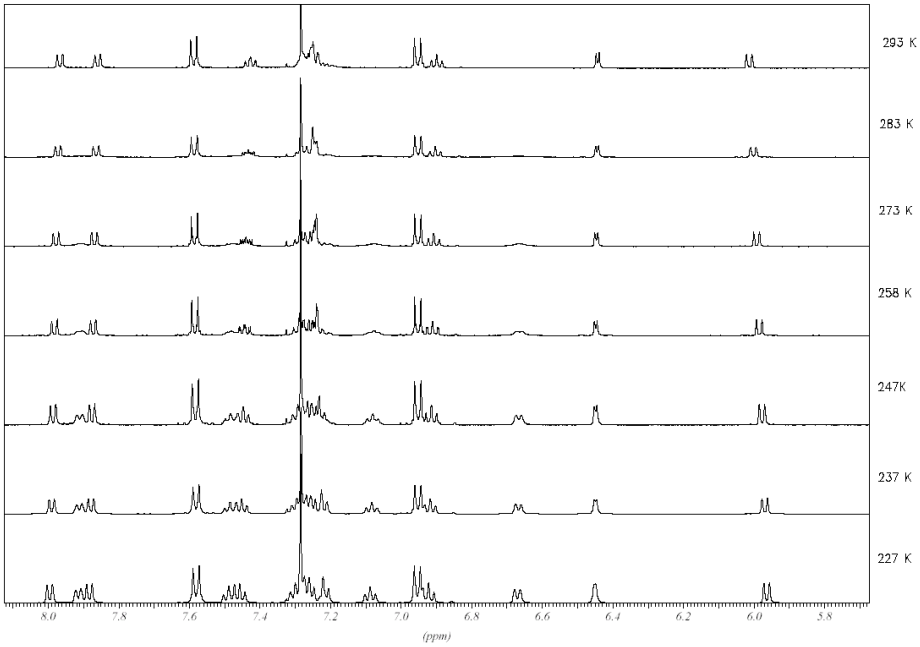



**Abbildung 5.** Temperaturabhängigkeit des $^{1}$H-NMR Spektrums von **50b** (500.13 MHz, $CDCl_3$).

Dieses Phänomen lässt sich durch die bei tieferen Temperaturen eingeschränkte Rotation des direkt am Phosphiranring gebundenen Phenylrings aufgrund des sterisch anspruchsvollen Fluorenylrestes erklären. Bei Raumtemperatur verschwinden die Signale, bedingt durch die nun einsetzende Rotation des Phenylrings und die daraus resultierende Signalverbreiterung, im Untergrund (Koaleszenzbereich). Dies erklärt auch den starken Hochfeldshift des Protons am C-1' des Fluoren-9-yls ($\delta^1$(1'-H) = 6.00 ppm), da dieses direkt im Anisotropie-Kegel des Phenylrings lokalisiert ist. Für das Phosphiran **50c** ist die sterische Hinderung der Rotation des Phenylrings durch die Bromsubstituenten des Fluorenylrestes in 2,6-Position weiter erhöht. Bei einer Messtemperatur von 227 K sind die Signale immer noch stark verbreitert. Auf eine Messung bei noch tieferen Temperaturen, um scharfe Signale zu erhalten, wurde aus apparativen Gründen verzichtet. Abbildung 6 zeigt die Ergebnisse der Tieftemperatur-NOESY- und ROESY-Experimente (T = 227 K) am Beispiel **50b**.

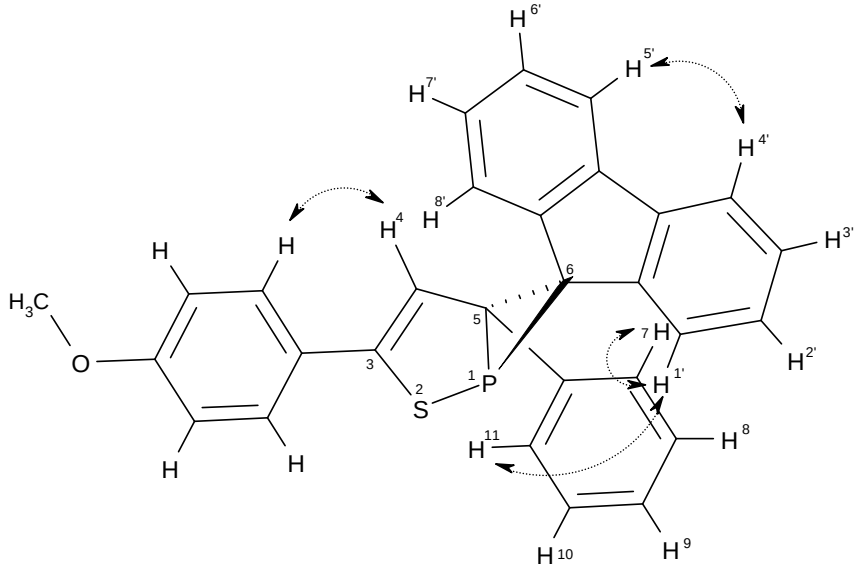



**Abbildung 6**. NMR-Daten für **50b**; die über Tieftemperatur-NOESY- und ROESY-Experimente (T = 227 K) ermittelten Raumkopplungen für **50b** sind mit Pfeilen angedeutet.

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz, 227 K): δ = 3.86 (s, 3 H, C$H_3$), 5.95 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1 H, 1'-H), 6.43 (d, $^4J_{P,H}$ = 2.5 Hz, 1 H, 4-H), 6.65 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1 H, 7-H), 6.92 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1 H, 2'-H), 6.95 (d, $^2J_{P,H}$ = 8.7 Hz, 2 H, *o*-H an 3-Ph), 7.06 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1 H, 8-H), 7.20 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1 H, 8'-H), 7.25-7.27 (m, 3 H, 3'-H, 7'-H und 9-H), 7.43 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1 H, 6'-H), 7.45 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1 H, 10-H), 7.56 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.9 Hz, 2 H, *m*-H an 3-Ph), 7.86 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1 H, 4'-H), 7.89 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1 H, 11-H), 7.97 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1 H, 5'-H) ppm.

Die $^{13}$C-NMR-Signale der beiden quartären Kohlenstoffatome und die zugehörigen $^{1}J_{P,C}$-Kopplungen finden sich in Tabelle 3. Wie erwartet, lässt sich ebenfalls eine Hochfeldverschiebung für die Signale der Ringkohlenstoffatome sowie die für Phosphirane typischen vergleichbar großen $^{1}J_{P,C}$-Kopplungen beobachten.[71]

**Tabelle 3**. Ausgewählte $^{13}$C-NMR-Daten der Phosphirane **50a-c**. Die chemische Verschiebung ist in [ppm] angegeben, die $J_{P,C}$-Kopplungskonstante [Hz] in Klammern.

| Verbindung | C-5 | C-6 |
|---|---|---|
| **50a** | 34.4 (49.8) | 72.8 (47.6) |
| **50b** | 34.8 (49.0) | 72.9 (48.3) |
| **50c** | 34.0 (50.5) | 73.3 (48.3) |

### 3.1.2.2 Kristallstrukturanalyse von 3',5'-Diphenyl-spiro[fluoren-9,6'-[1]phospha[2]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en] (**50a**)

Die Richtigkeit der anhand der NMR-Daten bestimmten Konstitution der Phosphirane konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Geeignete Einkristalle von **50a** wurden bei der Umkristallisation aus Chloroform/*n*-Pentan im Anschluss an die Synthese erhalten. Die Molekülstruktur von **50a** findet sich in Abbildung 7, die Bindungslängen und Bindungswinkel in Tabelle 4.

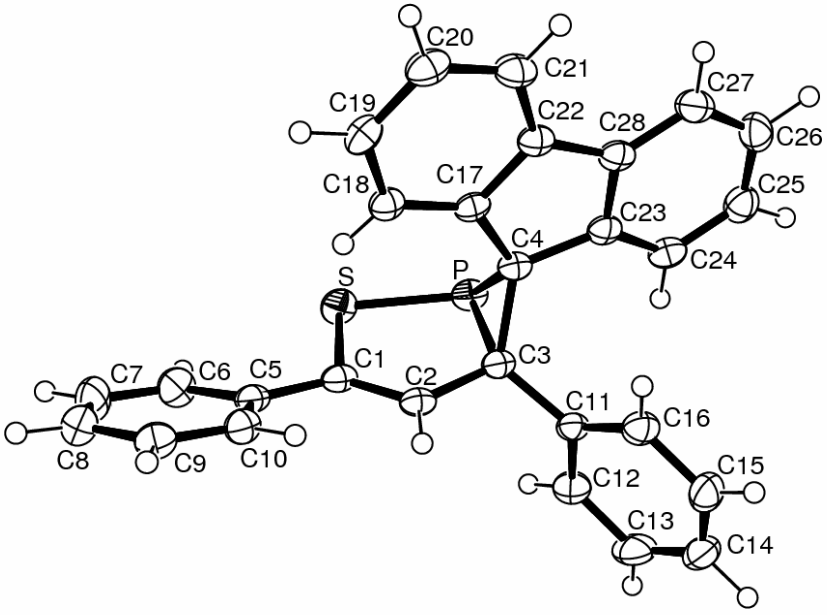



**Abbildung 7**. ORTEP-Darstellung von **50a**.

**Tabelle 4**. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **50a**. Die Standardabweichungen stehen in Klammern.

Bindungslängen

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| P-C(3) | 1.889(2) | C(5)-C(10) | 1.397(3) | C(17)-C(22) | 1.413(2) |
| P-C(4) | 1.9044(18) | C(6)-C(7) | 1.377(3) | C(18)-C(19) | 1.392(3) |
| P-S | 2.1018(7) | C(7)-C(8) | 1.380(3) | C(19)-C(20) | 1.382(3) |
| S-C(1) | 1.771(2) | C(8)-C(9) | 1.382(3) | C(20)-C(21) | 1.376(3) |
| C(1)-C(2) | 1.336(3) | C(9)-C(10) | 1.376(3) | C(21)-C(22) | 1.385(2) |
| C(1)-C(5) | 1.475(3) | C(11)-C(12) | 1.382(3) | C(22)-C(28) | 1.454(3) |
| C(2)-C(3) | 1.481(2) | C(11)-C(16) | 1.386(3) | C(23)-C(24) | 1.387(3) |
| C(3)-C(11) | 1.503(2) | C(12)-C(13) | 1.387(3) | C(23)-C(28) | 1.401(2) |
| C(3)-C(4) | 1.540(2) | C(13)-C(14) | 1.377(3) | C(24)-C(25) | 1.388(3) |
| C(4)-C(17) | 1.500(2) | C(14)-C(15) | 1.372(3) | C(25)-C(26) | 1.388(3) |
| C(4)-C(23) | 1.501(2) | C(15)-C(16) | 1.387(3) | C(26)-C(27) | 1.382(3) |
| C(5)-C(6) | 1.393(3) | C(17)-C(18) | 1.383(3) | C(27)-C(28) | 1.392(3) |

Bindungswinkel

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(3)-P-C(4) | 47.89(7) | C(12)-C(11)-C(16) | 118.88(18) |
| C(3)-P-S | 94.60(6) | C(12)-C(11)-C(3) | 119.73(17) |
| C(4)-P-S | 105.29(6) | C(16)-C(11)-C(3) | 121.20(16) |
| C(1)-S-P | 96.67(6) | C(11)-C(12)-C(13) | 120.6(2) |
| C(2)-C(1)-C(5) | 126.77(18) | C(14)-C(13)-C(12) | 119.9(2) |
| C(2)-C(1)-S | 116.78(15) | C(15)-C(14)-C(13) | 120.0(2) |
| C(5)-C(1)-S | 115.96(13) | C(14)-C(15)-C(16) | 120.2(2) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 121.96(18) | C(11)-C(16)-C(15) | 120.4(2) |
| C(2)-C(3)-C(11) | 113.78(15) | C(18)-C(17)-C(22) | 118.89(15) |
| C(2)-C(3)-C(4) | 116.55(14) | C(18)-C(17)-C(4) | 133.32(16) |
| C(11)-C(3)-C(4) | 120.51(15) | C(22)-C(17)-C(4) | 107.79(15) |
| C(2)-C(3)-P | 109.70(13) | C(17)-C(18)-C(19) | 119.45(18) |
| C(11)-C(3)-P | 121.51(13) | C(20)-C(19)-C(18) | 121.11(19) |
| C(4)-C(3)-P | 66.57(10) | C(21)-C(20)-C(19) | 120.23(18) |
| C(17)-C(4)-C(23) | 105.02(13) | C(20)-C(21)-C(22) | 119.32(18) |
| C(17)-C(4)-C(3) | 126.48(15) | C(21)-C(22)-C(17) | 120.99(17) |
| C(23)-C(4)-C(3) | 119.85(15) | C(21)-C(22)-C(28) | 129.43(17) |
| C(17)-C(4)-P | 126.56(13) | C(17)-C(22)-C(28) | 109.57(14) |
| C(23)-C(4)-P | 109.03(12) | C(24)-C(23)-C(28) | 119.72(17) |
| C(3)-C(4)-P | 65.53(9) | C(24)-C(23)-C(4) | 131.46(16) |
| C(6)-C(5)-C(10) | 117.61(18) | C(28)-C(23)-C(4) | 108.69(15) |
| C(6)-C(5)-C(1) | 121.82(18) | C(23)-C(24)-C(25) | 119.21(18) |
| C(10)-C(5)-C(1) | 120.44(17) | C(24)-C(25)-C(26) | 120.81(19) |
| C(7)-C(6)-C(5) | 121.2(2) | C(27)-C(26)-C(25) | 120.63(19) |
| C(6)-C(7)-C(8) | 120.4(2) | C(26)-C(27)-C(28) | 118.76(18) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 119.3(2) | C(27)-C(28)-C(23) | 120.86(17) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 120.5(2) | C(27)-C(28)-C(22) | 130.16(17) |
| C(9)-C(10)-C(5) | 121.00(19) | C(23)-C(28)-C(22) | 108.92(15) |

Anhand der Molekülstruktur ist die Lage des (Fluoren-9-yl)-Protons 1'-H im Anisotropie-Kegel des Phenylrings gut zu erkennen. Durch den Platzanspruch des sterisch anspruchsvollen Fluorenylrestes ist, wie in Kap. 3.1.2.1 erwähnt, die Rotation des direkt am Phosphiranring gebundenen Phenylrings bei tieferen Temperaturen eingeschränkt.

Auffallend sind die vergleichbar großen C-C- und P-C-Bindungslängen des Phosphiranringes. Die Variationsbreite der P-C-Bindungslängen in Phosphiranen wurde von *F. Mathey* und *M. Regitz* in der aktuellsten Übersicht über Strukturdaten der bisher bekannten Phosphirane im Bereich von 1.78 Å bis 1.89 Å angegeben.[10] Dieser Bereich wird durch die P-C(4)-Bindung in **50a** mit 1.904(2) nach oben überschritten.

Interessant ist der Vergleich der Molekülstruktur von **50a** mit derjenigen des strukturverwandten, von *Arbuzov* beschriebenen, 2-Acetyl-2,3-diaza-6-(fluoren-9-yl)-4-methyl-1-phosphabicyclo[3.3.0]hex-3-en (**23a**)[37] (Tab. 5). Das Thiaphospholophosphiran **50a** zeichnet sich im Vergleich zu **23a** durch erhöhte C-C- und P-C-Bindungslängen aus. Für **23a** beobachtet man aufgrund des sterisch anspruchsvollen Fluorenyl-Ringsystems eine Aufweitung des Winkels zwischen Phosphiranring und dem planaren Phospholsystem im Vergleich zum Diphenylanalogon **23b** (**23a**: 111.4°, **23b**: 108.4°). Angesichts des Substitutionsmusters des Phosphirans **50a** ist diese Ausweichmöglichkeit zum Abbau sterischer Spannungen nicht möglich. Der Phosphiranring bildet demzufolge einen Winkel von 108.5° zum nahezu planaren 1,2-Thiaphospholring.

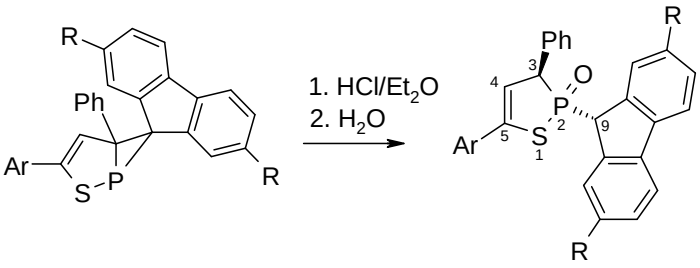
Aufschlussreich ist auch die Gegenüberstellung der Molekülstrukturen von **50a** und des Wolframpentacarbonyl-Komplexes des Phosphirans **32a** (Tab.5).[50] Für den $W(CO)_5$-Komplex **46a** kommt es angesichts der durch die Komplexierung bewirkten Verringerung der Elektronendichte am Phosphoratom zu einer zusätzlichen Verlängerung der basalen C-C-Bindung im Vergleich zum Phosphiran **50a** und infolgedessen auch zu einer Aufweitung des C-P-C-Bindungswinkels.

**Tabelle 5**. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **50a**, **23a** und **46a**.

| Verbindung | **50a** | **23a** | **46a** |
|---|---|---|---|
| C-C | 1.540(2) | 1.520(3) | 1.576(4) |
| P-C (C3/C4) | 1.889(2) / 1.904(2) | 1.858(2) / 1.891(2) | 1.872(3) / 1.878(3) |
| C-P-C | 47.89(7) | 47.84(9) | 49.70(12) |
| P-C-C | 66.57(10) / 65.53(9) | 67.2(1) / 64.9(1) | 64.92(12) / 65.37(15) |

### 3.1.3 Säurelabilität der 1,2-Thiaphospholophosphirane **50a-c**

Wie bereits in Kap. 3.1.2 erwähnt, deutet die langsame Veränderung der Phosphirane **50a-c** in Deuterochloroform auf eine Säurelabilität der Phosphirane hin. Das $^{31}$P-NMR-Signal von **50a** verschiebt sich innerhalb von ca. 12 h vollständig von -51.7 ppm zu +79.2 ppm. Deuterochloroform enthält erfahrungsgemäß Säurespuren, die durch den durch Luftsauerstoff induzierten Zerfall von $CHCl_3$ in HCl und Phosgen hervorgerufen werden. Um diese Hypothese zu bestätigen und um die Struktur der Reaktionsprodukte aufzuklären, wurden Lösungen der Phosphirane **50a-c** in Dichlormethan mit einer 2-molaren etherischen HCl-Lösung versetzt (Schema 28). Innerhalb von 2 h trat eine vollständige Reaktion ein ($^{31}$P-NMR-Reaktionskontrolle). Die nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen Feststoffe konnten durch Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan aufgereinigt werden. Da die etherische HCl-Lösung stark wasserhaltig war (Karl-Fischer-Titrator: Wassergehalt > 2000 ppm, abzüglich des $H^+$-Gehalts), konnten statt chlorhaltigen Spezies nur die $H_2O$-Addukte der Phosphirane isoliert werden. Die Produkte **52a-c** konnten mittels NMR-spektroskopischer Methoden und MS als Derivate des 2-(9*H*-Fluoren-9-yl)-3*H*-1,2-thiaphosphol-2-oxids identifiziert werden. Im Gegensatz dazu geht das Phosphiran **32a** bei Zusatz der etherischen HCl-Lösung keine Reaktion ein und bleibt über mehrere Tage stabil.




**50a-c** **52a-c**

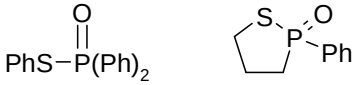
**Schema 28**. Bei der sauren Hydrolyse von **50a-c** entstehen die 3*H*-1,2-Thiaphosphol-2-oxide **52a-c**. Die Bezeichnung der Reste finden sich in der nachfolgenden Tabelle 6.

**Tabelle 6**. Dargestellte 2-(9*H*-Fluoren-9-yl)-3*H*-1,2-thiaphosphol-2-oxide **52a-c**, Ausbeute, $^{31}$P-NMR-Resonanz und Wellenzahl der (P=O)-Schwingung.

| **52** | Ar | R | Ausbeute [%] | $\delta(^{31}P)$ [ppm] | $\tilde{\nu}$ (P=O) [$cm^{-1}$] |
|---|---|---|---|---|---|
| **a** | Ph | H | 70 | 79.2 | 1202 |
| **b** | *p*-MeO-Ph | H | 76 | 79.2 | 1205 |
| **c** | Ph | Br | 60 | 78.3 | 1200 |

### 3.1.3.1 Spektroskopische Charakterisierung der 2-(9*H*-Fluoren-9-yl)-3*H*-1,2-thiaphosphol-2-oxide **52a-c**

Die Konstitution der Reaktionsprodukte der Phosphirane **50a-c** konnte mit Hilfe spektroskopischer Methoden sicher aufgeklärt werden. Erste wichtige Hinweise ließen sich aus den CI-Massenspektren der Verbindungen **52a-c** erschließen. Man beobachtet hier Massenpeaks, die denjenigen der formalen $H_2O$-Addukte der Phosphirane **50a-c** entsprechen. Als Zerfallsprodukte bei der Ionisierung finden sich die Massenpeaks des Molekülfragments abzüglich des (9*H*-Fluoren-9-yl)-Restes sowie Signale des (9*H*-Fluoren-9-yl)-Fragments.
Anhand des Infrarotspektrums lässt sich feststellen, dass aufgrund des Auftretens einer starken Bande im Wellenzahlenbereich um 1200 $cm^{-1}$, die typisch für die P=O-Valenzschwingung von Phosphanoxiden des Typs $R_2(P=O)O-R$ und $R_2(P=O)S-R$ ist, bei der Reaktion eine Oxidation des Phosphoratoms von $\lambda^3$ zu $\lambda^5$ eingetreten ist. Für den Thiophosphinsäureester **53**[74] findet man für die P=O Valenzschwingung eine Absorption bei 1198 $cm^{-1}$ und für das cyclische Derivat **54**[75] eine Absorption bei 1190 $cm^{-1}$ (Abb. 8). Das $^{31}$P-NMR-Signal für **54** liegt bei 71.7 ppm, also nahe den Verschiebungen von **52a-c**.




**53** **54**

**Abbildung 8**. Beispiele für Thiophosphinsäureester, **53** und **54**.[74,75]

Die Auswertung und der Vergleich der $^1$H-NMR-Spektren ließen weitere Aussagen über die Struktur der Verbindungen **52a-c** zu. Mittels des $^1$H-NMR-Spektrums des *p*-Methoxy-substituierten Derivates **52b** konnten die Protonen der beiden Aromaten zweifelsfrei zugeordnet werden. Anhand des $^1$H-NMR-Spektrums des dibromsubstituierten Derivats **52c** ließen sich die Protonen 1'-H und 8'-H (in diesem Fall Singuletts) des Fluoren-9-yl-Substituenten identifizieren ($\delta(^1H)$ [ppm] = 8.07 (s, 1 H, 8'-H), 8.14 (s, 1 H, 1'-H). Aufschlussreich ist auch die Untersuchung der Verschiebungen der sich in nächster Nachbarschaft zum Phosphorzentrum befindenden Protonen 3-H und 4-H sowie des am (9*H*-Fluoren-9-yl)-Rest lokalisierten Protons 9'-H (Tab. 7).

**Tabelle 7**. Ausgewählte $^{1}$H-NMR-Daten von **52a-c** {δ [ppm] ($J_{P,H}$ [Hz] / $J_{H,H}$ [Hz])}.

| **52** | 3-H (dd) | 9'-H (d) | 4-H (dd) |
|---|---|---|---|
| **a** | 3.40 (6.3 / 3.3) | 5.17 (25.5 / n. v.) | 5.73 (34.9 / 3.3) |
| **b** | 3.42 (6.3 / 3.3) | 5.16 (25.5 / n. v.) | 5.62 (35.0 / 3.4) |
| **c** | 3.37 (6.6 / 3.3) | 5.12 (25.5 / n. v.) | 5.79 (35.6 / 3.5) |

n. v. = nicht vorhanden

Verbindungen mit tetrakoordiniertem Phosphor wie die cyclischen Phosphanoxide weisen eine starke Winkelabhängigkeit der $^{2}J_{P,H}$-Kopplungskonstante von der Orientierung des koppelnden Protons zum Sauerstoffatom auf (Abb. 9).[76a]

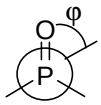



**Abbildung 9**: Winkelabhängigkeit der $^{2}J_{P,H}$-Kopplungskonstante.

Über diese Abhängigkeit lässt sich die starke Differenz der $^{2}J_{P,H}$-Kopplungskonstanten der vicinalen Protonen 3-H und 9'-H gut erklären. Die Kopplungskonstanten geben auch Aufschluss über die räumliche Orientierung dieser Protonen im Molekül. Das Proton am (9*H*-Fluoren-9-yl)-rest 9'-H ist *cis* zum Sauerstoffatom orientiert, das Proton 3-H im Fünfring steht dagegen *trans* zum Sauerstoffatom.

$^{3}J_{P,H}$-Kopplungen sind vom Betrag her größer und hängen ebenfalls vom Diederwinkel des (P=O)-X-Y-H-Fragmentes ab.[76a] Der hohe Betrag der $^{3}J_{P,H}$-Kopplung für 4-H zeigt eine equatoriale Stellung des Protons 4-H zum Phospholring an. Die relativ kleine $^{3}J_{H,H}$-Kopplung zwischen den Protonen 3-H und 4-H spricht für eine axial/equatoriale oder equatorial/equatoriale Kopplung ($J_{ae/ee} < J_{aa}$) und unterstreicht somit die obigen Beobachtungen. Auch selektive NOESY-Spektren bestätigen die von uns vorgeschlagene Struktur und räumliche Anordnung der Protonen in Nachbarschaft zum Phosphorzentrum (Abb. 10).

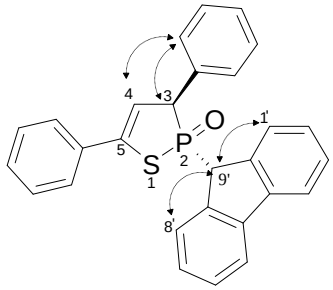



**Abbildung 10**. Die über NOESY-Messungen ermittelten Raumkopplungen für **52a** sind mit Pfeilen angedeutet.

### 3.1.3.2 Kristallstrukturanalyse von 2-(9*H*-Fluoren-9-yl)-5-phenyl-3*H*-1,2-thiaphosphol-2-oxid (**52a**)

Die Kristallstrukturanalyse von **52a** bestätigt die anhand der spektroskopischen Daten abgeleitete Struktur der Zersetzungsprodukte der Phosphirane in acider Umgebung. Geeignete Einkristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **52a** in Dichlormethan bei 0 °C erhalten. Abbildung 11 zeigt einen Molekülplot, Tabelle 8 enthält Bindungslängen und -winkel.

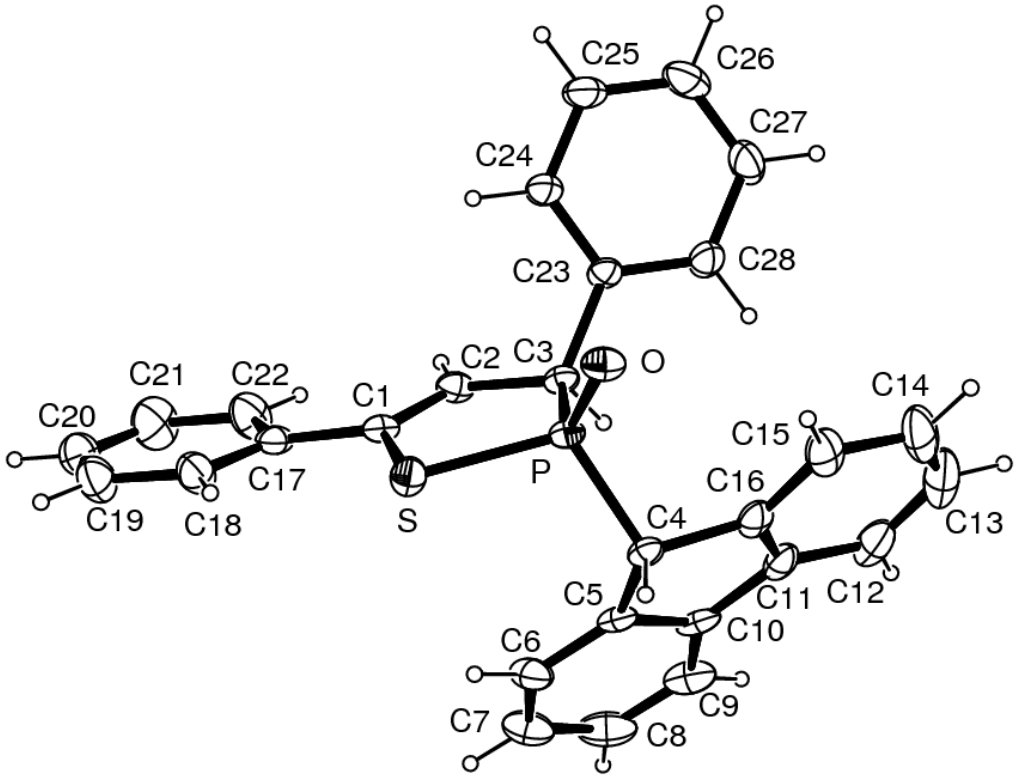



**Abbildung 11**. Molekülstruktur von **52a** im Kristall (ORTEP-Plot).

**Tabelle 8**: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **52a**. Standardabweichungen stehen in Klammern.

Bindungslängen

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| S-P | 2.0937(13) | C(2)-C(3) | 1.499(5) | C(6)-C(7) | 1.383(6) |
| P-O | 1.466(3) | C(3)-C(23) | 1.527(5) | C(7)-C(8) | 1.368(8) |
| P-C(4) | 1.822(3) | C(4)-C(5) | 1.500(5) | C(8)-C(9) | 1.368(7) |
| P-C(3) | 1.855(3) | C(4)-C(16) | 1.514(5) | C(9)-C(10) | 1.362(6) |
| C(1)-C(2) | 1.326(5) | C(5)-C(6) | 1.370(5) | C(10)-C(11) | 1.450(6) |
| C(1)-C(17) | 1.489(5) | C(5)-C(10) | 1.405(5) | C(11)-C(16) | 1.372(6) |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| C(11)-C(12) | 1.398(6) | C(17)-C(18) | 1.377(6) | C(23)-C(28) | 1.375(5) |
| C(12)-C(13) | 1.384(8) | C(18)-C(19) | 1.381(6) | C(24)-C(25) | 1.383(5) |
| C(13)-C(14) | 1.332(9) | C(19)-C(20) | 1.345(7) | C(25)-C(26) | 1.362(6) |
| C(14)-C(15) | 1.394(7) | C(20)-C(21) | 1.352(7) | C(26)-C(27) | 1.359(7) |
| C(15)-C(16) | 1.383(6) | C(21)-C(22) | 1.386(7) | C(27)-C(28) | 1.390(6) |
| C(17)-C(22) | 1.373(6) | C(23)-C(24) | 1.369(5) | | |

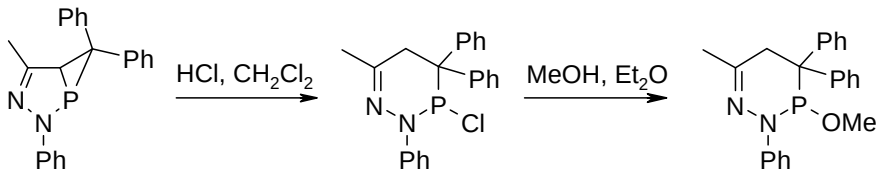
Bindungswinkel

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(1)-S-P | 94.23(13) | C(16)-C(11)-C(12) | 120.5(5) |
| O-P-C(4) | 111.90(15) | C(16)-C(11)-C(10) | 109.7(4) |
| O-P-C(3) | 117.89(15) | C(12)-C(11)-C(10) | 129.8(5) |
| C(4)-P-C(3) | 106.23(16) | C(13)-C(12)-C(11) | 117.9(6) |
| O-P-S | 112.97(12) | C(14)-C(13)-C(12) | 121.5(5) |
| C(4)-P-S | 108.95(12) | C(13)-C(14)-C(15) | 121.6(6) |
| C(3)-P-S | 97.77(11) | C(16)-C(15)-C(14) | 118.0(5) |
| C(2)-C(1)-C(17) | 126.7(3) | C(11)-C(16)-C(15) | 120.6(4) |
| C(2)-C(1)-S | 118.0(3) | C(11)-C(16)-C(4) | 109.6(4) |
| C(17)-C(1)-S | 115.3(3) | C(15)-C(16)-C(4) | 129.8(4) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 122.4(3) | C(22)-C(17)-C(18) | 117.1(4) |
| C(2)-C(3)-C(23) | 114.7(3) | C(22)-C(17)-C(1) | 120.9(4) |
| C(2)-C(3)-P | 107.6(2) | C(18)-C(17)-C(1) | 122.0(4) |
| C(23)-C(3)-P | 109.7(2) | C(17)-C(18)-C(19) | 122.1(4) |
| C(5)-C(4)-C(16) | 103.0(3) | C(20)-C(19)-C(18) | 119.5(5) |
| C(5)-C(4)-P | 115.6(2) | C(19)-C(20)-C(21) | 119.9(5) |
| C(16)-C(4)-P | 107.9(2) | C(20)-C(21)-C(22) | 121.1(5) |
| C(6)-C(5)-C(10) | 120.3(4) | C(17)-C(22)-C(21) | 120.3(5) |
| C(6)-C(5)-C(4) | 130.4(4) | C(24)-C(23)-C(28) | 119.0(3) |
| C(10)-C(5)-C(4) | 109.2(3) | C(24)-C(23)-C(3) | 121.1(3) |
| C(5)-C(6)-C(7) | 119.0(5) | C(28)-C(23)-C(3) | 119.9(3) |
| C(8)-C(7)-C(6) | 120.6(5) | C(23)-C(24)-C(25) | 120.9(4) |
| C(9)-C(8)-C(7) | 120.4(5) | C(26)-C(25)-C(24) | 119.9(4) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 120.3(5) | C(27)-C(26)-C(25) | 119.9(4) |
| C(9)-C(10)-C(5) | 119.4(4) | C(26)-C(27)-C(28) | 120.6(4) |
| C(9)-C(10)-C(11) | 132.1(5) | C(23)-C(28)-C(27) | 119.8(4) |
| C(5)-C(10)-C(11) | 108.5(4) | | |

Im Kristall (zentrosymm. Raumgruppe) ist das *rel*-(2*R*, 3*S*)-2-(9*H*-Fluoren-9-yl)-3,5-diphenyl-3*H*-1,2-thiaphosphol-2-oxid Diastereomer enthalten. Die diastereomere *rel*-(2*R*, 3*R*)-Konfiguration ist sterisch erheblich ungünstiger, da sich in diesem Fall der 9*H*-Fluoren-9-yl-Substituent und der Phenylring nähern, und wird daher nicht beobachtet.

### 3.1.3.3 Mechanistische Aspekte der Entstehung der 2-(9*H*-Fluoren-9-yl)-3*H*-1,2-thiaphosphol-2-oxide **52a-c**

Die Reaktion von trockenem HCl als protisches Reagenz mit Phosphiranen wurde von *Arbuzov* am Beispiel des Diazaphospholophosphirans **23b** untersucht (Schema 29).[77] Das entstandene Säurechlorid **55** kann mit Methanol zum Methylester **56** umgesetzt werden.

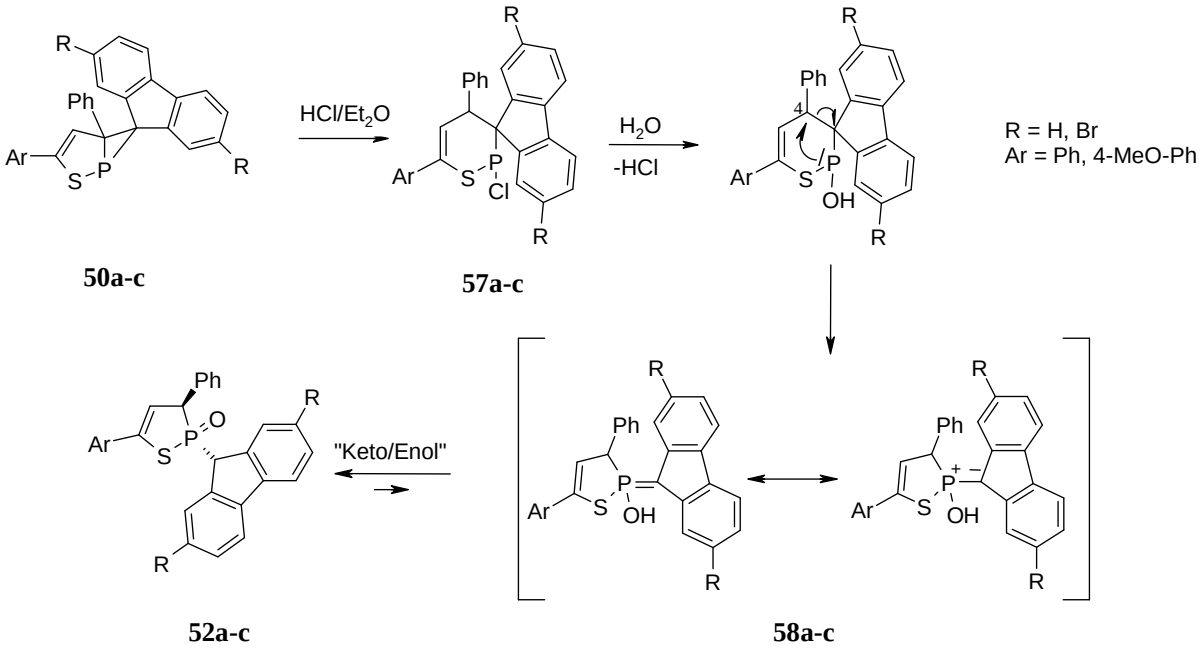



**23b** **55** **56**

**Schema 29**. Ringöffnung durch Einleitung von trockenem HCl in eine Lösung des Phosphirans **23b** in Dichlormethan und anschließende Umsetzung mit Methanol.[77]

In unserem Fall wurde eine nicht wasserfreie HCl-Diethylether-Lösung als protisches Reagenz eingesetzt. Der erste Schritt der Reaktion dürfte analog zu der von *Arbuzov* beobachteten Reaktion verlaufen. Da in unserem Fall $H_2O$ in der Reaktionslösung vorhanden war, ist eine Substitution des Chlorids durch eine Hydroxygruppe vergleichbar zur obigen Reaktion mit Methanol denkbar.

Die Stabilität von Hydroxyphosphanen ist gering. Bei der Hydrolyse von Dimethylchlorphosphan entsteht quantitativ das Dimethylphosphanoxid $(CH_3)_2P(H)O$. Diese Phosphanoxide sind durch extrem große $^1J_{P,H}$-Kopplungskonstanten mit Werten bis über 600 Hz charakterisiert.[78] Möglicherweise stabilisiert sich das Hydroxyphosphan im vorliegenden Fall durch die nachfolgende Reaktionsabfolge (Schema 30). Denkbar ist ein alternativer nucleophiler Angriff des freien Elektronenpaars des Phosphors anstelle am Proton der Hydroxygruppe (Bildung des Phosphanoxides $R_2P(H)O$) am Ringkohlenstoff C-4. Dieser Angriff resultiert in der Phosphoniumylidstruktur **58**. Diese kann sich im Anschluss durch eine Art Keto-Enol-Tautomerie zu den stabilen 1,2-Thiaphosphol-2-oxiden stabilisieren. Die Diastereoselektivität der Reaktion zugunsten des *rel*-(2*R*, 3*S*)-Diastereomers erklärt sich durch eine, im Vergleich zum *rel*-(*R*,*R*) / *rel*-(*S*,*S*)-Diastereomer geringere sterische Wechselwirkung zwischen dem (9*H*-Fluoren-9-yl)- und dem Phenylsubstituenten.




**50a-c** **57a-c**

**52a-c** **58a-c**

**Schema 30**. Vorschlag zum Bildungsweg der 2-(9*H*-Fluoren-9-yl)-3*H*-1,2-thiaphosphol-2-oxide **52a-c**.

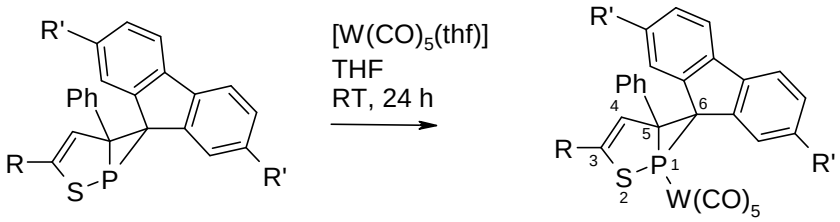
## 3.2 1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphiran-wolframpentacarbonyl-Komplexe

### 3.2.1 Einführung

Um die Thiaphospholophosphirane **50a-c** auf ihre Eignung zur Komplexbildung am Phosphoratom zu untersuchen, ist die Darstellung der zugehörigen Wolframpentacarbonyl-Komplexe, besonders hinsichtlich des Vergleichs mit dem von *T. Jikyo* synthetisierten $W(CO)_5$-Komplex des diphenylsubstituierten Phosphirans **32a** (Schema 32), von Interesse.[50] In der Literatur sind ebenfalls zahlreiche Phosphiran- und Phosphiren-Wolframpentacarbonyl-Komplexe bekannt, da eine wichtige Zugangsreaktion zu Phosphiranen/Phosphirenen über die Addition eines *in situ* generierten Phosphiniden-Wolframpentacarbonyl-Komplexes an Alkene/Alkine führt.[10]

### 3.2.2 Darstellung der 1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphiran-wolframpentacarbonyl-Komplexe **59a-c**

Die Darstellung der $W(CO)_5$-Phosphiran-Komplexe erfolgte nach dem indirekten photochemischen Verfahren.[79] Dabei wurde eine Lösung von Wolframhexacarbonyl in Tetrahydrofuran mit einer Mitteldruck-Quecksilberdampflampe für eine Stunde bestrahlt. Es spaltete sich ein Äquivalent Kohlenstoffmonoxid ab, und der gelbe Wolframpentacarbonyl-tetrahydrofuran-Komplex $W(CO)_5$(thf) entstand. Der leicht austauschbare Ligand THF konnte im Anschluss vom entsprechenden Phosphiran **50a-c** verdrängt werden. Dabei bildeten sich die $\eta^1$-Wolframpentacarbonyl-Komplexe **59a-c** (Schema 31).
Der Reaktionsfortschritt konnte leicht mittels $^{31}$P-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Die Signale der Komplexe sind im Vergleich zu den freien Phosphiranen um ca. 15 ppm zu tieferem Feld verschoben, zudem weisen die Signale der Wolframpentacarbonyl-Komplexe **59a-c** eine $^1J_{P,W}$-Kopplung im Bereich um 280 Hz auf.




**50a-c** **59a-c**

**Schema 31**. Darstellung der $W(CO)_5$-Phosphiran-Komplexe **59a-c**, zur Bezeichnung der Reste siehe Tab. 9.

**Tabelle 9**. Ausbeuten und $^{31}$P-NMR-Daten der $W(CO)_5$-Phosphiran-Komplexe **59a-c**.

| Edukt | Produkt | R | R' | Ausbeute [%] | $^{31}$P-NMR [δ/ppm; $J_{P,W}$/Hz] |
|---|---|---|---|---|---|
| **50a** | **59a** | Ph | H | 97 | -35.2 / 277.8 |
| **50b** | **59b** | *p*-MeO-Ph | H | 87 | -37.0 / 275.6 |
| **50c** | **59c** | Ph | Br | 83 | -30.3 / 280.2 |

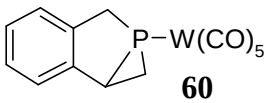
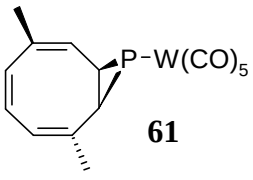
Die bei der Aufarbeitung generell anfallenden kleinen Mengen an Wolframhexacarbonyl konnten problemlos durch Sublimation im Feinvakuum bei Raumtemperatur abgetrennt werden. Im Anschluss wurden die Komplexe **59a-c** durch Filtration über Kieselgel aufgereinigt.

Trotz zahlreicher Versuche, geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen, um deren Ergebnisse mit der Molekülstruktur des von *T. Jikyo* dargestellten Wolframpentacarbonyl-Komplexes **46a** vergleichen zu können, gelang dies im Rahmen dieser Doktorarbeit nicht. Lösungen der $W(CO)_5$-Phosphiran-Komplexe **59a-c** erwiesen sich über längere Zeiträume als nicht stabil. Auf die genauen Details wird im Kapitel 3.3 eingegangen.

### 3.2.2.1 Spektroskopische Charakterisierung der $W(CO)_5$-Phosphiran-Komplexe **59a-c**

Die 1:1-Komplexierung der Phosphirane **50a,b** durch ein Wolframpentacarbonyl-Fragment kann durch die Ergebnisse der Elementaranalysen und der massenspektroskopischen Untersuchungen zweifelsfrei bestätigt werden. Im IR-Spektrum lassen sich ebenfalls die für die $W(CO)_5$-Phosphiran-Komplexe **59a-c** (idealisierte lokale Symmetrie des $W(CO)_5$-P-Fragments: $C_{4v}$) zu erwartenden drei IR-aktiven CO-Valenzbanden beobachten (Tab. 10). Die Symmetrieerniedrigung des Komplexes durch die Koordination des sterisch anspruchsvollen Phosphiranliganden führt zu einer Verbreiterung der *E*-Bande.[80]

**Tabelle 10**. Frequenzen der C=O-Valenzschwingungen [$cm^{-1}$] der Komplexe **59a-c** sowie einiger literaturbekannter $W(CO)_5L$- Komplexe: **60**[81], **61**[82], übrige Phosphane[80].

| Ligand | $A_1^2$ | $A_1^1$ | $E$ |
|---|---|---|---|
| **59a** | 2076 | 1995 | 1935 (br) |
| **59b** | 2078 | 2003 | 1937 (br) |
| **59c** | 2078 | 1997 | 1937 (br) |
|  **60** | 2074 | 1996 | 1954 |
|  **61** | 2072 | 1987 | 1929 |
| **$Me_3P$** | 2070 | 1947 | 1937 |
| **$Ph_3P$** | 2072 | 1942 | 1939 |
| **$(EtO)_3P$** | 2078 | 1959 | 1945 |
| **$F_3P$** | 2103 | 2007 | 1983 |

Die $A_1^1$-Schwingung entspricht der C=O-Valenzschwingung der *trans* zum Phosphiran ständigen Carbonylgruppe und ist daher zur Beurteilung der Koordinationsfähigkeit der Phosphirane **50a-c** von Interesse. Für die Komplexe **59a-c** und die wenigen literaturbekannten Wolframpentacarbonylphosphiran-Komplexe mit einer Beschreibung der $A_1^1$-Schwingung findet man vergleichbar hohe Werte für die $A_1^1$-Schwingung. Diese Beobachtung deutet auf eine erhebliche π-Akzeptorfähigkeit der Phosphiranliganden hin. Als obere Grenze für Phosphanliganden ist die $A_1^1$-Schwingung des $PF_3$-Komplexes anzusehen. Die π-Akzeptorfähigkeit dieses Liganden ist vergleichbar mit derjenigen von C=O. Sterische Einflüsse können allerdings die elektronischen Faktoren überlagern und somit die Werte für die C=O-Valenzschwingung beeinflussen.

Die $\eta^1$-Komplexierung wird auch im $^{31}$P-NMR-Spektrum der Wolframpentacarbonyl-Komplexe **59a-c** sichtbar. Angesichts der durch die Komplexierung des Phosphoratoms bewirkten Entschirmung sind die $^{31}$P-NMR-Signale der Komplexe **59a-c** im Vergleich zu den Signalen der freien Liganden **50a-c** um ca. 15 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Verschiebungen der Phosphiranwolframpentacarbonyl-Komplexe **59a-c** im $^{31}$P-NMR-Spektrum zeigen das gleiche Verhalten wie das der freien Phosphirane. Die Phosphor-Resonanz des elektronenreicheren Komplexes **59b** ist im Vergleich zu **59a** stärker hochfeldverschoben, das $^{31}$P-NMR-Signal des elektronenärmeren Komplexes **59c** ist dagegen zu tieferem Feld verschoben (Tab. 9). Für das $^{31}$P-NMR-Signal beobachtet man den für $\eta^1$-Wolframpentacarbonyl-Phosphan-Komplexe typischen Signalsatz, ein Singulett mit zwei dazu äquidistanten Satellitenpeaks. Dieses Signalmuster wird durch die anteilige $^1J_{P,W}$-Kopplung des Phosphors mit dem NMR-aktiven $^{183}$Wolfram-Isotop (natürliche Häufigkeit 14.4%, $I$ = ½) mit Kopplungskonstanten um 280 Hz hervorgerufen.[76a]

Vergleicht man die $^1$H-NMR-Spektren der $W(CO)_5$-Komplexe **59a-c** mit den freien Phosphiranen **50a-c**, so fällt auf, dass durch die Komplexierung der Phosphirane mit dem sterisch anspruchsvollen Wolframpentacarbonyl-Fragment die Rotation des direkt am Phosphiranring gebundenen Phenylrings nun bereits bei Raumtemperatur eingeschränkt ist. Man erhält daher im Gegensatz zu den Phosphiranen **50a-c** für die Wolframpentacarbonyl-Komplexe **81a-c** bereits bei Standardbedingungen im $^1$H-NMR Spektrum fünf scharfe Signale der magnetisch nicht äquivalenten Protonen des Phenylrings.

Von Interesse ist ein Vergleich der Signallagen und der Kopplungskonstanten des Ringprotons 4-H für die Komplexe **59a-c** mit den freien Phosphiranen **50a-c**, und auch der Vergleich mit dem Phosphiran **32a** und dem zugehörigen $W(CO)_5$-Komplex **46a** (Tab. 11).

**Tabelle 11**. Chemische Verschiebung δ(4-H) (siehe Schema 31) der unkomplexierten und komplexierten Form, sowie die $^{3}J_{P,H}$-Kopplungskonstante.

| | **50a** / **59a** | **50b** / **59b** | **50c** / **59c** | **32a** / **46a** |
|---|---|---|---|---|
| $\delta^{1}$H(4-H) [ppm] | 6.54 / 6.48 | 6.43 / 6.35 | 6.51 / 6.48 | 6.50 / 6.18 |
| $^{3}J_{P,H}$ [Hz] | 4.5 / 16.9 | 2.5 / 17.2 | 4.5 / 16.9 | 4.8 / 17.2 |

Man erkennt in allen Fällen eine deutliche Zunahme der $^{3}J_{P,H}$-Kopplungskonstanten sowie eine leichte Verschiebung der Signale zu höherem Feld. Mit steigender Koordinationszahl geht häufig auch eine Erhöhung der $^{3}J_{P,H}$-Kopplungskonstanten einher.[76a] Dagegen beobachtet man im $^{13}$C-NMR-Spektrum den gegenläufigen Trend. Auffallend ist hier eine im Vergleich zu den unkomplexierten $\lambda^{3}$-Phosphiranen eindeutig kleinere $^{31}$P-Kopplung mit den Ringkohlenstoffatomen (Tab. 12). Für tetrakoordinierte Phosphorverbindungen korrespondiert erfahrungsgemäß die Größe der $^{1}J_{P,C}$-Werte mit dem s-Charakter der P-C-Bindungsorbitale.[73] Diese Beobachtung weist daher auf einen verringerten s-Charakter in den P-C-Bindungsorbitalen hin und ist typisch für Phosphiran-Komplexe.[71]

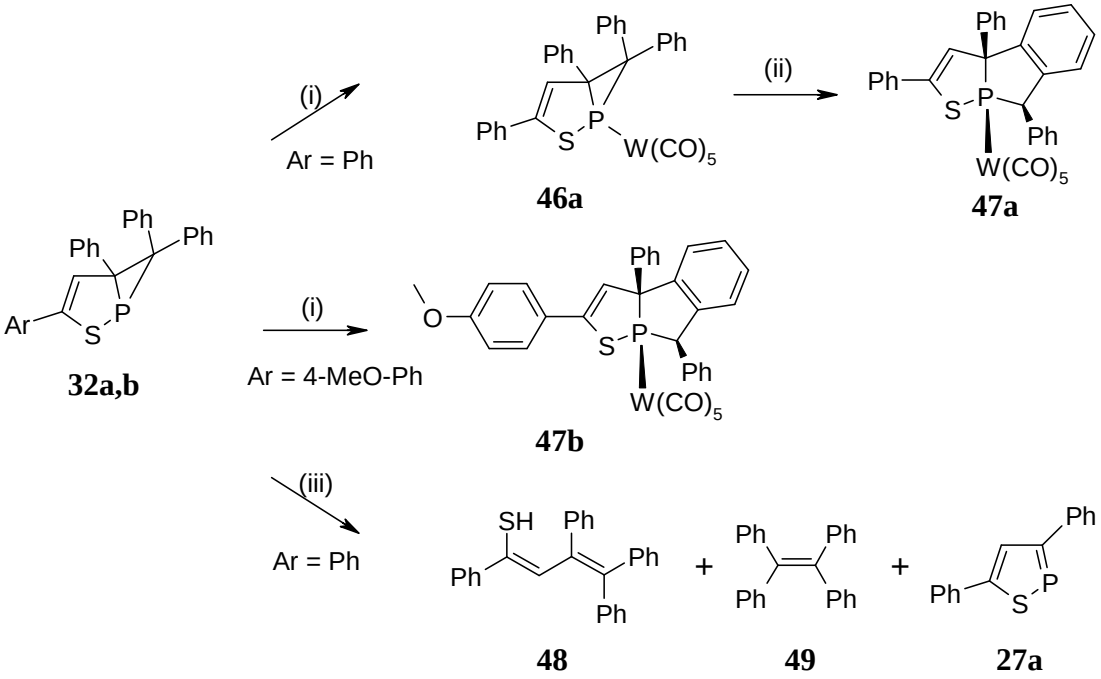
**Tabelle 12**. $^{13}$C-chemische Verschiebung (δ, ppm) der Atomkerne C-5 und C-6 (siehe Schema 31) in den unkomplexierten und komplexierten Phosphiranen sowie $^{1}J_{P,C}$-Kopplungskonstante [Hz].

| Verbindungen | δ(C-5) | $^{1}J_{P,C}$ (C-5) | δ(C-6) | $^{1}J_{P,C}$ (C-6) |
|---|---|---|---|---|
| **50a** / **59a** | 34.4 / 35.2 | 49.8 / 30.0 | 72.8 / 67.0 | 47.6 / 28.5 |
| **50b** / **59b** | 34.8 / 35.4 | 49.0 / 30.7 | 72.9 / 67.0 | 48.3 / 28.5 |
| **50c** / **59c** | 34.0 / 36.6 | 50.5 / 25.9 | 73.3 / 67.4 | 48.3 / 27.8 |
| **32a** / **46a** | 42.1 / 39.9 | 48.6 / 23.5 | 73.4 / 67.1 | 40.6 / 26.2 |

## 3.3 Thermolyse der 3',5'-Diphenyl-spiro[fluoren-9,6'-[1]phospha[2]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en]-pentacarbonylwolfram-Komplexe 59

### 3.3.1 Einführung

Von Interesse ist das thermische Verhalten der dargestellten Wolframpentacarbonyl-phosphiran-Komplexe **59a-c**. In unserer Arbeitsgruppe beobachtete *T. Jikyo* eine Umlagerungsreaktion des von ihr synthetisierten Wolframpentacarbonylphosphiran-Komplexes **46a** zum Thienoisophosphindol-Derivat **47a** bei thermischer Belastung (80 °C) (Schema 32).[50] Das freie Phosphiran **32a** ist im Vergleich dazu thermisch stabiler. Erst beim Erhitzen auf 120 °C tritt teilweise eine [2+1]-Cycloreversion ein, die zum Thiaphosphol **27a** (31%) und zum Dimerisierungsprodukt Tetraphenylethen **49** (38%) führt. Zudem erfolgt eine Fragmentierungsreaktion, welche wahrscheinlich über ein intermediäres Thiophosphiniden (R-S-P) zum Thioenol **48** (30%) führt. Die Umsetzung des *p*-Methoxyphenyl-substituierten Phosphirans **32b** zum $W(CO)_5$-Komplex analog den von *T. Jikyo* beschriebenen Reaktionsbedingungen führte dagegen nicht zu einem isolierbaren Wolframpentacarbonyl-phosphiran-Komplex, da sich dieser bereits bei Raumtemperatur in das entsprechende Thienoisophosphindol-Derivat **47b** umlagerte (Schema 32).

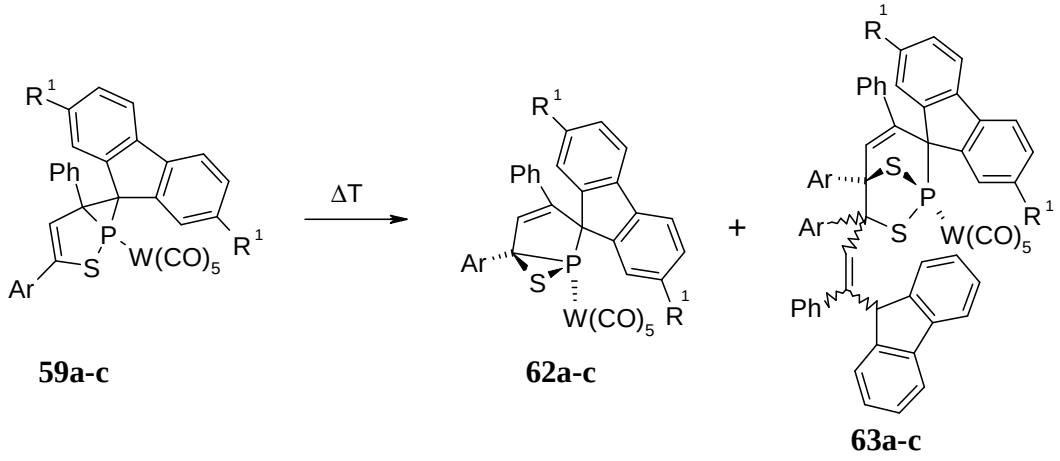



**Schema 32**. (i) $W(CO)_5$(thf), THF abs., 20 °C, 24 h; (ii) Toluol, 80 °C, 3 h; (iii) Mesitylen, 120 °C, 6 h.

Thermische Ringöffnungsreaktionen von Phosphiranen erfolgen üblicherweise an einer der P-C-Bindungen.[61] Die thermische Isomerisierung des Wolframpentacarbonylphosphiran-Komplexes **46** erfordert in diesem Fall allerdings eine Öffnung der C-C-Bindung des Phosphiranringes. Die Ringerweiterung zum Isophosphindol-Derivat **47** wird wahrscheinlich durch die Länge der C-C-Bindung (1.576 Å) erleichtert, die von der P-Komplexierung herrührt. Zudem ist das aus der homolytischen Bindungsspaltung resultierende Diradikal durch die benachbarten π-Systeme hervorragend stabilisiert.

### 3.3.2 Thermolyse der Pentacarbonylwolfram-Komplexe **59a-c**

Die thermische Stabilität der Pentacarbonylwolfram-Komplexe **59a-c** ist ähnlich gering wie die des diphenylsubstituierten 1,2-Thiaphospholophosphiran-Komplexes **46a**, allerdings ist das Ergebnis der thermischen Folgereaktion ein anderes. Nach 48 h Thermolyse bei 80 °C in Toluol war die Isomerisierungsreaktion von **59a** beendet (Schema 33). Der in C-5-Stellung *p*-Methoxyphenyl-substituierte Phosphiran-Komplex **59b** benötigte hingegen nur 3 h bis zur vollständigen thermischen Umlagerung. Das am Fluorenylrest zweifach mit Brom substituierte Phosphiran reihte sich mit einer Reaktionsdauer von 8 h dazwischen ein. Als Hauptprodukt ließen sich nach Ende der Reaktion die Thiaphosphirane **62a-c** isolieren. Neben **62** wurden im $^{31}$P-NMR-Spektrum der Rohprodukte geringe Anteile eines weiteren Produktes detektiert, das als Dithiaphospholan **63** identifiziert werden konnte (vide infra).




**59a-c** **62a-c** **63a-c**

**Schema 33**. Als Hauptprodukte der Thermolyse der Pentacarbonylwolfram-Komplexe **59a-c** lassen sich die Thiaphosphirane **62a-c** isolieren. **62c** konnte nicht vollständig aufgereinigt werden. Die Bezeichnung der Reste findet sich in Tab. 13.

**Tabelle 13**. Ausbeuten [%] und $^{31}$P-chemische Verschiebung [ppm] von **62a-c** und **63a-c**.

| Edukt | $R^1$ | Ar | Ausbeute **62** | $\delta(^{31}P)$ **62** | Ausbeute **63** | $\delta(^{31}P)$ **63 A/B** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **59a** | H | Ph | 80 | -6.43 | 7 | 54.3 / 53.1 |
| **59b** | H | $C_6H_4$-4-OMe | 70 | -6.21 | 0[a,c], ca. 20[b,c] | 53.6 / 52.2 |
| **59c** | Br | Ph | 70[c] | -6.92 | 15[c] | 58.0 / 53.2 |

Reaktionsbedingungen: [a] 3 h, 80 °C; [b] 24 h, 50 °C; [c] Ausbeute $^{31}$P-NMR-spektroskopisch bestimmt (Signalintensität / ΣSignalintensitäten).

Durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem 2:1-Cyclohexan/Toluol-Gemisch als Eluent konnten das Thiaphosphiran **62a** und das Dithiaphospholan **63a** voneinander getrennt werden. **63a** tritt in Form zweier Diastereomere auf, die sich nur geringfügig in ihren $^{31}$P-NMR-spektroskopischen Verschiebungen unterscheiden. Neben dem bevorzugten Isomer **A** ($\delta(^{31}P)$ = 54.3 ppm) entsteht auch das Isomer **B** ($\delta(^{31}P)$ = 53.1 ppm) im Verhältnis 7:1 (siehe Kap. 3.3.2.4); die vollständige Trennung mit chromatographischen Methoden gelang nicht. Durch wiederholte chromatographische Aufreinigung konnte das Isomerenverhältnis **A**/**B** auf 10:1 erhöht werden.

Die Bildung von **63** läuft als langsame Konkurrenzreaktion zur Bildung des Thiaphosphirans **62** ab. Im Gegensatz zur letzteren Reaktion benötigt die Bildungsreaktion von **63** keine zusätzliche thermische Belastung und findet schon bei Raumtemperatur statt, allerdings ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering. In einem Langzeitversuch setzte sich innerhalb von vier Wochen der Wolframkomplex **59a** in einer Deuterochloroform-Lösung zu ca. 70% zum Dithiaphospholan **63a** um. Vom thermischen Umlagerungsprodukt **62a** wurden dabei im $^{31}$P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nur minimale Spuren (< 2.0%) beobachtet. Das Isomerenverhältnis wurde $^{31}$P-NMR-spektroskopisch bestimmt und betrug in diesem Fall 70% Isomer **A** und 30% Isomer **B**. Die weiteren Produkte, wahrscheinlich Folgeprodukte des abgespaltenen Phosphorfragments, konnten nicht identifiziert werden. Auch für das Derivat **59b** konnten bei einem Raumtemperaturlangzeitversuch im $^{31}$P-NMR-Spektrum, neben einem nicht identifizierbaren Signal bei +4.8 ppm, nur Signale des Dithiaphospholans beobachtetet werden.

Da die Konstitution weder von **62** noch von **63** mit Hilfe spektroskopischer Methoden aufgeklärt werden konnte, war es erst durch Festkörperstrukturanalysen röntgenfähiger Einkristalle möglich, die Konstitution dieser Substanzen zu bestimmen. Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse für **62a** werden im nachfolgenden Kapitel diskutiert, die Ergebnisse für das Dithiaphospholan **63a** in Kapitel 3.3.2.3.

### 3.3.2.1 Kristallstrukturanalyse des Thiaphosphirans **62a**

Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse von **62a** wurden durch langsames Abdampfen einer *n*-Pentan-Lösung erhalten. Abb. 12 zeigt einen Molekülplot, Tabelle 14 enthält Bindungslängen und -winkel.

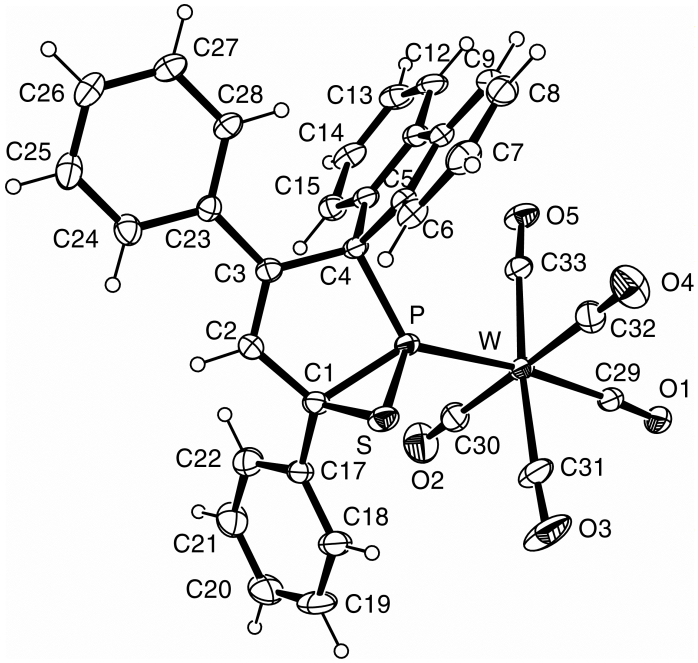



**Abbildung 12**. Molekülstruktur von **62a** im Kristall (ORTEP-Plot).

**Tabelle 14**. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **62a**. Standardabweichungen stehen in Klammern.

Bindungslängen

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| W-C(29) | 2.009(4) | C(1)-C(17) | 1.493(5) | C(13)-C(14) | 1.376(6) |
| W-C(31) | 2.028(4) | C(2)-C(3) | 1.339(5) | C(14)-C(15) | 1.398(5) |
| W-C(32) | 2.040(4) | C(3)-C(23) | 1.477(5) | C(15)-C(16) | 1.384(5) |
| W-C(30) | 2.043(4) | C(3)-C(4) | 1.525(4) | C(17)-C(18) | 1.374(6) |
| W-C(33) | 2.057(4) | C(4)-C(16) | 1.513(4) | C(17)-C(22) | 1.400(5) |
| W-P | 2.4461(9) | C(4)-C(5) | 1.519(4) | C(18)-C(19) | 1.405(6) |
| P-C(1) | 1.833(3) | C(5)-C(6) | 1.384(5) | C(19)-C(20) | 1.376(7) |
| P-C(4) | 1.894(3) | C(5)-C(10) | 1.408(5) | C(20)-C(21) | 1.366(7) |
| P-S | 2.0846(12) | C(6)-C(7) | 1.393(5) | C(21)-C(22) | 1.374(6) |
| S-C(1) | 1.883(4) | C(7)-C(8) | 1.384(6) | C(23)-C(28) | 1.394(5) |
| O(1)-C(29) | 1.139(4) | C(8)-C(9) | 1.380(6) | C(23)-C(24) | 1.397(5) |
| O(2)-C(30) | 1.135(5) | C(9)-C(10) | 1.391(5) | C(24)-C(25) | 1.373(5) |
| O(3)-C(31) | 1.126(5) | C(10)-C(11) | 1.455(5) | C(25)-C(26) | 1.368(6) |
| O(4)-C(32) | 1.143(5) | C(11)-C(12) | 1.403(5) | C(26)-C(27) | 1.375(5) |
| O(5)-C(33) | 1.126(4) | C(11)-C(16) | 1.403(5) | C(27)-C(28) | 1.376(5) |
| C(1)-C(2) | 1.480(5) | C(12)-C(13) | 1.383(6) | | |

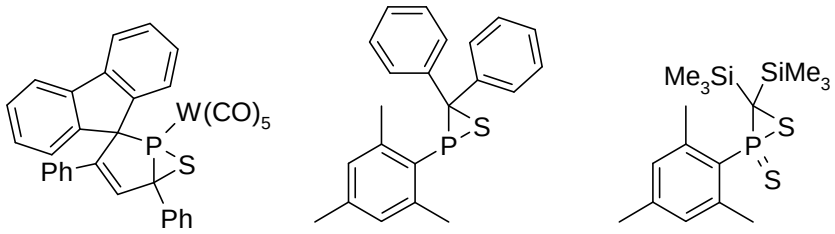
Bindungswinkel

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(29)-W-C(31) | 85.82(15) | C(10)-C(5)-C(4) | 109.9(3) |
| C(29)-W-C(32) | 93.05(16) | C(5)-C(6)-C(7) | 118.3(4) |
| C(31)-W-C(32) | 89.4(2) | C(8)-C(7)-C(6) | 120.8(4) |
| C(29)-W-C(30) | 88.12(15) | C(9)-C(8)-C(7) | 121.2(3) |
| C(31)-W-C(30) | 90.7(2) | C(8)-C(9)-C(10) | 118.8(4) |
| C(32)-W-C(30) | 178.83(16) | C(9)-C(10)-C(5) | 119.9(3) |
| C(29)-W-C(33) | 89.01(14) | C(9)-C(10)-C(11) | 131.3(3) |
| C(31)-W-C(33) | 174.50(15) | C(5)-C(10)-C(11) | 108.7(3) |
| C(32)-W-C(33) | 89.02(15) | C(12)-C(11)-C(16) | 119.8(3) |
| C(30)-W-C(33) | 91.01(16) | C(12)-C(11)-C(10) | 131.2(3) |
| C(29)-W-P | 173.81(10) | C(16)-C(11)-C(10) | 108.8(3) |
| C(31)-W-P | 88.16(11) | C(13)-C(12)-C(11) | 118.5(4) |
| C(32)-W-P | 88.35(11) | C(14)-C(13)-C(12) | 121.2(4) |
| C(30)-W-P | 90.48(11) | C(13)-C(14)-C(15) | 121.2(4) |
| C(33)-W-P | 97.05(10) | C(16)-C(15)-C(14) | 118.1(3) |
| C(1)-P-C(4) | 93.51(15) | C(15)-C(16)-C(11) | 121.2(3) |
| C(1)-P-S | 57.01(11) | C(15)-C(16)-C(4) | 128.6(3) |
| C(4)-P-S | 104.51(11) | C(11)-C(16)-C(4) | 110.2(3) |
| C(1)-P-W | 130.02(12) | C(18)-C(17)-C(22) | 118.5(4) |
| C(4)-P-W | 129.66(10) | C(18)-C(17)-C(1) | 123.5(4) |
| S-P-W | 119.31(5) | C(22)-C(17)-C(1) | 118.0(3) |
| C(1)-S-P | 54.76(10) | C(17)-C(18)-C(19) | 120.1(4) |
| C(2)-C(1)-C(17) | 119.9(3) | C(20)-C(19)-C(18) | 120.4(5) |
| C(2)-C(1)-P | 106.8(2) | C(21)-C(20)-C(19) | 119.4(4) |
| C(17)-C(1)-P | 123.3(2) | C(20)-C(21)-C(22) | 120.9(5) |
| C(2)-C(1)-S | 109.9(2) | C(21)-C(22)-C(17) | 120.6(4) |
| C(17)-C(1)-S | 117.7(3) | C(28)-C(23)-C(24) | 117.0(3) |
| P-C(1)-S | 68.23(12) | C(28)-C(23)-C(3) | 122.3(3) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 119.0(3) | C(24)-C(23)-C(3) | 120.8(3) |
| C(2)-C(3)-C(23) | 123.6(3) | C(25)-C(24)-C(23) | 121.2(4) |
| C(2)-C(3)-C(4) | 115.4(3) | C(26)-C(25)-C(24) | 120.8(4) |
| C(23)-C(3)-C(4) | 121.0(3) | C(25)-C(26)-C(27) | 119.3(4) |
| C(16)-C(4)-C(5) | 102.2(3) | C(26)-C(27)-C(28) | 120.4(4) |
| C(16)-C(4)-C(3) | 114.0(3) | C(27)-C(28)-C(23) | 121.4(3) |
| C(5)-C(4)-C(3) | 119.0(3) | O(1)-C(29)-W | 176.0(3) |
| C(16)-C(4)-P | 107.5(2) | O(2)-C(30)-W | 178.2(4) |
| C(5)-C(4)-P | 108.6(2) | O(3)-C(31)-W | 176.6(4) |
| C(3)-C(4)-P | 105.0(2) | O(4)-C(32)-W | 178.2(4) |
| C(6)-C(5)-C(10) | 120.9(3) | O(5)-C(33)-W | 175.1(3) |
| C(6)-C(5)-C(4) | 129.2(3) | | |

Über die Substanzklasse der Thiaphosphirane wurde 1981 erstmals von *E. Niecke* berichtet.[83] Zugang zu den Thiaphosphiranen ist über die Sulfurierung von Phosphaalkenen mit elementarem Schwefel möglich. Teilweise führt diese Reaktion erst über ein stabiles und isolierbares Methylenphosphan-*P*-sulfid, welches im Anschluss durch Erwärmen oder Bestrahlung in das entsprechende Thiaphosphiran überführt werden kann.[84]

In der Molekülstruktur von **62a** bildet das Thiaphosphiran ein nahezu gleichschenkliges Dreieck mit der P-S-Bindung als Basis. Die spiro-verbrückte (9*H*-Fluoren-9-yl)-Einheit steht senkrecht zum Phospholanring und verringert somit im Vergleich zum Phosphiran **50** die sterischen Wechselwirkungen mit dem benachbarten Phenylring. Demzufolge ist eine Konjugation des π-Systems des Phenylrings mit der Doppelbindung im Phospholring möglich (der Bindungswinkel C(2)-C(3)-C(23) beträgt 123°). Die Abnahme der sterischen Hinderung wird auch im $^{1}$H-NMR-Spektrum durch die im Vergleich zu **50** und **59** nicht vorhandene Hochfeldverschiebung der Signallage der Protonen an C(14) und C(15) des Fluoren-9-yl-Systems erkennbar.

Von Interesse in Bezug auf elektronische Einflüsse auf Bindungslängen und -winkel ist der Vergleich von **62a** mit den bekannten Molekülstrukturen des *P*-Mesityl-3,3-diphenyl-thiaphosphirans **64**[84] und des bis auf die Trimethylsilyl-Substituenten an C-1-Position dazu strukturanalogen $\lambda^5$-Thiaphosphiran-*P*-sulfids **65**[85] (Abb. 13, Tab. 15). Über $\lambda^3$-Thiaphosphiran-Übergangsmetallkomplexe ist bisher in der Literatur noch nicht berichtet worden.




**62a** **64** **65**

**Abbildung 13**. Vergleich der Molekülstruktur von **62a** mit bekannten Thiaphosphiranen.

**Tabelle 15**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **62a** im Vergleich zu den literaturbekannten Thiaphosphiranen **64**[84] und **65**[85]. Das Dreiring-C-Atom ist als C-1 bezeichnet.

| Verbindung | **62a** | **64** | **65** |
|---|---|---|---|
| P-C(1) | 1.833(3) | 1.878(2) | 1.795(7) |
| S-C(1) | 1.833(4) | 1.845(2) | 1.793(7) |
| P-S | 2.0846(12) | 2.113(1) | 2.049(3) |
| S-P-C(1) | 57.01(11) | 54.69(7) | 59.4(2) |
| S-C(1)-P | 68.23(12) | 69.14(9) | 66.9(3) |
| P-S-C(1) | 54.76(10) | 56.18(8) | 53.7(2) |

Wie erwartet führt eine Abnahme der Elektronendichte am Phosphoratom, welche entweder durch Einbeziehung des freien Elektronenpaars des Phosphoratoms als Donor zum Wolframpentacarbonyl-Fragment oder durch Oxidation des Phosphors zum entsprechenden $\lambda^5$-Phosphorsulfid erreicht wird, zu einer deutlichen Verkürzung der Bindungslängen des Thiaphosphirans. Dieser Trend setzt sich ebenfalls im Verhalten der Bindungswinkel des Thiaphosphiranrings fort.

### 3.3.2.2 Spektroskopische Charakterisierung der Thiaphosphirane **62a-c**

Die Resonanz der Thiaphosphiran-Komplexe **62a-c** im $^{31}$P-NMR-Spektrum liegt im Bereich um -6.0 ppm. Nicht komplexierte Thiaphosphirane finden sich bei höherem Feld im Bereich um -40 bis -60 ppm.[84,86] Für ebenfalls elektronendefiziente Thiaphosphirane wie das $\lambda^5$-Thiaphosphiran-*P*-sulfid **65**[85] oder das 2-Chlor-3-trimethylsilyl-3-phenyl-thiaphosphiran[87] liegt die Phosphorresonanz bei -2.6 ppm bzw. bei +17.3 ppm.

Anhand der $^1$H-NMR-Spektren der Thiaphosphirane **62a-c** lassen sich aufgrund des fast ausschließlichen Vorliegens aromatischer Protonen (Ausnahme: $CH_3$-Gruppe in **62b**) und der daraus resultierenden Signalüberlagerungen nur wenige Aussagen treffen. Über eine H,P-HMBCGPND-Messung konnte für **62a** beispielhaft die Lage und Kopplungskonstante des am Bicyclus lokalisierten Protons 4-H bestimmt werden (**62a**: $^3J_{P,H}$ = 17.4 Hz, zum Vergleich **59a**: $^3J_{P,H}$ = 16.9 Hz).

Die aus der Molekülstruktur erkennbare Abnahme der sterischen Hinderung des an C-3 gebundenen Phenylrings gibt sich auch durch die im Vergleich zum Thiaphospholophosphiran **50** und seinem $W(CO)_5$-Komplex **59** fehlende Hochfeldverschiebung der Signallage der Protonen an C(14) und C(15) des (Fluoren-9-yl)-Systems zu erkennen.

Entsprechend den Beobachtungen für die $^{13}$C-NMR-Spektren der Wolframpentacarbonyl-phosphiran-Komplexe **59a-c** (Kap. 3.2.2.1) ist die $^1J_{P,C}$-Kopplungskonstante der Thiaphosphiran-Komplexe **62a-c** deutlich geringer als diejenige in unkomplexierten Thiaphosphiranen. So beträgt die $^1J_{P,C}$-Kopplungskonstante für die Kopplung des Phosphoratoms zum Ringkohlenstoffatom für den Wolframpentacarbonyl-Komplex **62b** 4.4 Hz und im Vergleich dazu diejenige für das Thiaphosphiran **64** 57.1 Hz.[84]

### 3.3.2.3 Kristallstrukturanalyse von **63a**

Die für die Festkörperstrukturanalyse benötigten röntgenfähigen Einkristalle wurden durch langsames Eindampfen einer Acetonlösung von **63a** (Isomerenverhältnis **A/B** 10/1, Anreicherung durch wiederholte Chromatographie) bei Raumtemperatur erhalten. Abbildung 14 zeigt einen Molekülplot, Tabelle 16 enthält Bindungslängen und -winkel.

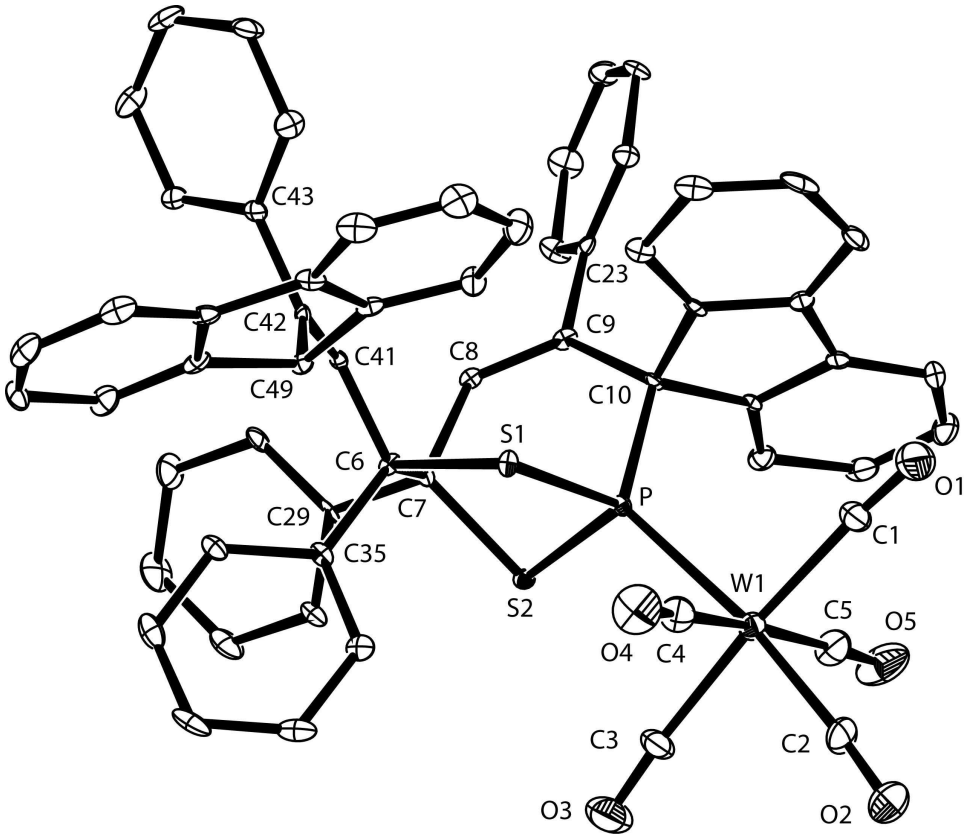



**Abbildung 14**. Molekülstruktur von **63a** im Kristall (ORTEP-Plot).

**Tabelle 16**. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **63a**. Standardabweichungen stehen in Klammern.

Bindungslängen

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| W(1)-C(2) | 1.990(7) | S(2)-P | 2.069(2) | C(6)-C(7) | 1.620(7) |
| W(1)-C(3) | 2.027(8) | P-C(10) | 1.892(6) | C(7)-C(8) | 1.513(8) |
| W(1)-C(4) | 2.038(7) | O(1)-C(1) | 1.137(8) | C(7)-C(29) | 1.571(7) |
| W(1)-C(5) | 2.049(7) | O(2)-C(2) | 1.139(8) | C(8)-C(9) | 1.324(8) |
| W(1)-C(1) | 2.053(7) | O(3)-C(3) | 1.141(9) | C(9)-C(23) | 1.496(8) |
| W(1)-P | 2.5244(14) | O(4)-C(4) | 1.130(8) | C(9)-C(10) | 1.517(7) |
| S(1)-C(6) | 1.856(5) | O(5)-C(5) | 1.125(8) | C(10)-C(11) | 1.533(7) |
| S(1)-P | 2.0860(19) | C(6)-C(35) | 1.521(8) | C(10)-C(22) | 1.538(7) |
| S(2)-C(7) | 1.849(5) | C(6)-C(41) | 1.523(7) | C(11)-C(12) | 1.382(8) |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| C(11)-C(16) | 1.403(8) | C(29)-C(34) | 1.382(8) | C(45)-C(46) | 1.383(9) |
| C(12)-C(13) | 1.405(9) | C(29)-C(30) | 1.386(8) | C(46)-C(47) | 1.348(10) |
| C(13)-C(14) | 1.357(10) | C(30)-C(31) | 1.405(8) | C(47)-C(48) | 1.392(8) |
| C(14)-C(15) | 1.386(10) | C(31)-C(32) | 1.355(10) | C(49)-C(61) | 1.528(8) |
| C(15)-C(16) | 1.371(9) | C(32)-C(33) | 1.367(10) | C(49)-C(50) | 1.547(8) |
| C(16)-C(17) | 1.459(8) | C(33)-C(34) | 1.395(9) | C(50)-C(51) | 1.376(8) |
| C(17)-C(22) | 1.384(8) | C(35)-C(36) | 1.387(8) | C(50)-C(55) | 1.402(8) |
| C(17)-C(18) | 1.396(8) | C(35)-C(40) | 1.398(8) | C(51)-C(52) | 1.396(8) |
| C(18)-C(19) | 1.376(9) | C(36)-C(37) | 1.376(9) | C(52)-C(53) | 1.381(9) |
| C(19)-C(20) | 1.370(10) | C(37)-C(38) | 1.379(10) | C(53)-C(54) | 1.367(10) |
| C(20)-C(21) | 1.382(8) | C(38)-C(39) | 1.363(9) | C(54)-C(55) | 1.385(8) |
| C(21)-C(22) | 1.378(8) | C(39)-C(40) | 1.380(9) | C(55)-C(56) | 1.458(9) |
| C(23)-C(24) | 1.373(8) | C(41)-C(42) | 1.334(7) | C(56)-C(57) | 1.399(8) |
| C(23)-C(28) | 1.394(8) | C(42)-C(43) | 1.487(8) | C(56)-C(61) | 1.404(8) |
| C(24)-C(25) | 1.387(8) | C(42)-C(49) | 1.521(7) | C(57)-C(58) | 1.372(10) |
| C(25)-C(26) | 1.378(9) | C(43)-C(44) | 1.388(9) | C(58)-C(59) | 1.379(9) |
| C(26)-C(27) | 1.359(9) | C(43)-C(48) | 1.395(8) | C(59)-C(60) | 1.412(8) |
| C(27)-C(28) | 1.398(9) | C(44)-C(45) | 1.381(9) | C(60)-C(61) | 1.364(9) |

Bindungswinkel

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(2)-W(1)-C(3) | 85.1(3) | C(41)-C(6)-C(7) | 109.2(4) |
| C(2)-W(1)-C(4) | 89.4(3) | C(35)-C(6)-S(1) | 109.4(3) |
| C(3)-W(1)-C(4) | 89.8(3) | C(41)-C(6)-S(1) | 106.4(4) |
| C(2)-W(1)-C(5) | 86.3(3) | C(7)-C(6)-S(1) | 107.5(3) |
| C(3)-W(1)-C(5) | 89.3(3) | C(8)-C(7)-C(29) | 109.9(4) |
| C(4)-W(1)-C(5) | 175.7(3) | C(8)-C(7)-C(6) | 113.6(4) |
| C(2)-W(1)-C(1) | 89.7(3) | C(29)-C(7)-C(6) | 108.7(4) |
| C(3)-W(1)-C(1) | 174.6(3) | C(8)-C(7)-S(2) | 108.2(4) |
| C(4)-W(1)-C(1) | 89.3(3) | C(29)-C(7)-S(2) | 107.3(4) |
| C(5)-W(1)-C(1) | 91.3(3) | C(6)-C(7)-S(2) | 109.0(3) |
| C(2)-W(1)-P | 172.7(2) | C(9)-C(8)-C(7) | 131.3(5) |
| C(3)-W(1)-P | 87.65(19) | C(8)-C(9)-C(23) | 116.2(5) |
| C(4)-W(1)-P | 89.84(19) | C(8)-C(9)-C(10) | 125.9(5) |
| C(5)-W(1)-P | 94.35(19) | C(23)-C(9)-C(10) | 117.8(5) |
| C(1)-W(1)-P | 97.60(19) | C(9)-C(10)-C(11) | 114.1(4) |
| C(6)-S(1)-P | 102.16(16) | C(9)-C(10)-C(22) | 114.5(4) |
| C(7)-S(2)-P | 92.87(18) | C(11)-C(10)-C(22) | 101.1(5) |
| C(10)-P-S(2) | 102.50(17) | C(9)-C(10)-P | 113.8(4) |
| C(10)-P-S(1) | 104.32(17) | C(11)-C(10)-P | 106.2(4) |
| S(2)-P-S(1) | 96.46(8) | C(22)-C(10)-P | 106.0(3) |
| C(10)-P-W(1) | 125.36(17) | C(12)-C(11)-C(16) | 121.5(5) |
| S(2)-P-W(1) | 112.81(7) | C(12)-C(11)-C(10) | 128.5(5) |
| S(1)-P-W(1) | 111.24(6) | C(16)-C(11)-C(10) | 110.1(5) |
| O(1)-C(1)-W(1) | 174.8(6) | C(11)-C(12)-C(13) | 117.5(6) |
| O(2)-C(2)-W(1) | 176.0(7) | C(14)-C(13)-C(12) | 120.8(6) |
| O(3)-C(3)-W(1) | 175.6(6) | C(13)-C(14)-C(15) | 121.4(6) |
| O(4)-C(4)-W(1) | 178.6(6) | C(16)-C(15)-C(14) | 119.3(6) |
| O(5)-C(5)-W(1) | 174.5(6) | C(15)-C(16)-C(11) | 119.4(6) |
| C(35)-C(6)-C(41) | 113.6(4) | C(15)-C(16)-C(17) | 132.1(6) |
| C(35)-C(6)-C(7) | 110.6(4) | C(11)-C(16)-C(17) | 108.4(5) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(22)-C(17)-C(18) | 119.4(6) | C(41)-C(42)-C(43) | 117.0(4) |
| C(22)-C(17)-C(16) | 109.8(5) | C(41)-C(42)-C(49) | 125.4(5) |
| C(18)-C(17)-C(16) | 130.7(6) | C(43)-C(42)-C(49) | 117.5(4) |
| C(19)-C(18)-C(17) | 118.4(6) | C(44)-C(43)-C(48) | 117.3(5) |
| C(20)-C(19)-C(18) | 121.9(6) | C(44)-C(43)-C(42) | 123.6(5) |
| C(19)-C(20)-C(21) | 120.1(6) | C(48)-C(43)-C(42) | 119.0(5) |
| C(22)-C(21)-C(20) | 118.6(6) | C(45)-C(44)-C(43) | 121.4(6) |
| C(21)-C(22)-C(17) | 121.6(5) | C(44)-C(45)-C(46) | 119.5(6) |
| C(21)-C(22)-C(10) | 128.4(5) | C(47)-C(46)-C(45) | 120.5(6) |
| C(17)-C(22)-C(10) | 110.0(5) | C(46)-C(47)-C(48) | 120.1(6) |
| C(24)-C(23)-C(28) | 117.8(5) | C(47)-C(48)-C(43) | 121.0(6) |
| C(24)-C(23)-C(9) | 123.6(5) | C(42)-C(49)-C(61) | 114.3(4) |
| C(28)-C(23)-C(9) | 118.4(5) | C(42)-C(49)-C(50) | 114.0(5) |
| C(23)-C(24)-C(25) | 121.6(5) | C(61)-C(49)-C(50) | 101.7(4) |
| C(26)-C(25)-C(24) | 119.8(6) | C(51)-C(50)-C(55) | 120.4(5) |
| C(27)-C(26)-C(25) | 119.8(6) | C(51)-C(50)-C(49) | 129.8(5) |
| C(26)-C(27)-C(28) | 120.3(6) | C(55)-C(50)-C(49) | 109.8(5) |
| C(23)-C(28)-C(27) | 120.6(6) | C(50)-C(51)-C(52) | 119.4(6) |
| C(34)-C(29)-C(30) | 118.5(5) | C(53)-C(52)-C(51) | 119.7(6) |
| C(34)-C(29)-C(7) | 121.6(5) | C(54)-C(53)-C(52) | 121.1(6) |
| C(30)-C(29)-C(7) | 119.8(5) | C(53)-C(54)-C(55) | 120.0(6) |
| C(29)-C(30)-C(31) | 120.2(6) | C(54)-C(55)-C(50) | 119.4(6) |
| C(32)-C(31)-C(30) | 120.4(6) | C(54)-C(55)-C(56) | 131.6(5) |
| C(31)-C(32)-C(33) | 120.1(6) | C(50)-C(55)-C(56) | 109.0(5) |
| C(32)-C(33)-C(34) | 120.4(6) | C(57)-C(56)-C(61) | 119.3(6) |
| C(29)-C(34)-C(33) | 120.4(6) | C(57)-C(56)-C(55) | 131.1(5) |
| C(36)-C(35)-C(40) | 117.1(6) | C(61)-C(56)-C(55) | 109.6(5) |
| C(36)-C(35)-C(6) | 123.4(5) | C(58)-C(57)-C(56) | 119.6(6) |
| C(40)-C(35)-C(6) | 119.4(5) | C(57)-C(58)-C(59) | 121.1(6) |
| C(37)-C(36)-C(35) | 121.7(6) | C(58)-C(59)-C(60) | 119.8(6) |
| C(36)-C(37)-C(38) | 120.2(6) | C(61)-C(60)-C(59) | 119.2(6) |
| C(39)-C(38)-C(37) | 119.2(7) | C(60)-C(61)-C(56) | 120.9(5) |
| C(38)-C(39)-C(40) | 120.9(6) | C(60)-C(61)-C(49) | 129.2(5) |
| C(39)-C(40)-C(35) | 120.8(6) | C(56)-C(61)-C(49) | 109.9(5) |
| C(42)-C(41)-C(6) | 130.1(5) | | |

In der Kristallstruktur liegt ein unsymmetrischer Dithiaphospholan-Ring vor, erkennbar an den Winkeldifferenzen zwischen S(1)-C(6)-C(7) und S(2)-C(7)-C(6) (1.5°), sowie zwischen P-S(1)-C(6) und P-S(2)-C(7) (9.3°). Der Abstand der Kohlenstoffatome C(6) und C(7) im Phospholanring ist mit 1.620(7) Å im Vergleich zu einer Einfachbindung (1.54 Å) deutlich vergrößert. Dies ist auf die sterisch anspruchsvollen Reste und die Integration der Dithiaphospholan-Einheit in einen Bicyclus zurückzuführen. Für das 4,4,5,5-Tetraphenyl-1,3-dithiolan wurde von *Sustmann et al.* eine Bindungslänge von 1.61 Å berechnet.[88] *Schwarz et al.* bestimmten durch eine Kristallstrukturanalyse die C-C-Bindungslänge an einem an den Kohlenstoffatomen unsubstituierten 2-Thioxo-1,3,2-dithiaphospholan. Diese liegt im Gegensatz dazu bei 1.491(25) Å.[89]

### 3.3.2.4 Spektroskopische Charakterisierung des Dithiaphospholans **63a**

Im $^{1}$H-NMR-Spektrum lassen sich für das Proton 9'-H am Fluorenyl-Substituenten zwei Signale mit dem gleichen Integralverhältnis wie für die Signale im $^{31}$P-NMR-Spektrum (Tab. 13) auffinden ($\delta^{1}$H(9'-H des **A**-Isomers) = 5.07 ppm, $\delta^{1}$H(9'-H des **B**-Isomers) = 4.90 ppm). Der Vergleich eines an **A**-Isomers angereicherten Spektrums (**A/B** 10/1) mit einem Spektrum nach der ersten chromatographischen Aufreinigung (**A/B** 7/1) zeigt zudem ein leicht verändertes Signalmuster im typischen Bereich für Fluoren-9-yl-Protonen zwischen 7.6 bis 8.6 ppm. Die NMR-spektroskopische Beobachtung zweier Isomere **63a A/B** kann anhand der Molekülstruktur des Dithiaphospholans **63a** (Kap. 3.3.2.3) auf zwei Möglichkeiten beruhen, dem Auftreten zweier C-6 Epimere oder einer *E*/*Z*-Isomerie an der von C-6 ausgehenden exocyclischen Doppelbindung (Abbildung 15). Das direkt an der Doppelbindung lokalisierte Proton konnte aufgrund von Überlagerung durch andere Signale im $^{1}$H-NMR-Spektrum nicht identifiziert werden, daher kann keiner der beiden Fälle ausgeschlossen werden.

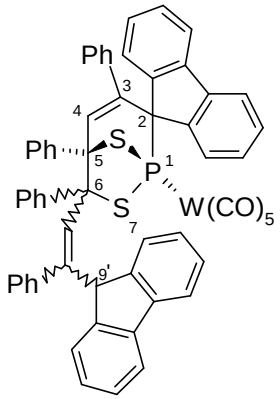



**Abbildung 15**. **63a A/B**: Diastereomerenbildung entweder aufgrund zweier C-6 Epimere oder einer *E*/*Z*-Isomerie an der von C-6 ausgehenden exocyclischen Doppelbindung.

Anhand des $^{1}$H-NMR-Spektrum von **63a** lassen sich ansonsten nur wenige Aussagen treffen, da alle Protonen bis auf das 9'-H am Fluorenyl-Substituenten im aromatischen Bereich liegen und so eine Zuordnung nur teilweise möglich ist. Die Verschiebung des direkt an den Bicyclus gebundenen Protons 4-H lässt sich über eine $^{1}$H,$^{31}$P-HMBC-Messung ungefähr lokalisieren ($\delta^{1}$H(4-H) = 7.1 ppm).

In der Literatur sind bisher noch keine 1,2,5-Dithiaphospholan-pentacarbonywolfram-Komplexe bekannt. Zur Einordnung der Verschiebung des Phosphorsignals des Dithiaphospholans **63a** im $^{31}$P-NMR-Spektrum liegt der Vergleich mit den von *J. Grobe* publizierten *P*-Methyl- und *P*-Trifluormethyl-1,2,5-dithiaphospholanen und den zugehörigen

Pentacarbonylchrom-Komplexen nahe.[90] Die $^{31}$P-chemische Verschiebung des **A**-Isomers von **63a** liegt mit 54.3 ppm eher im Bereich der unkomplexierten 1,2,5-Dithiaphospholane ($\delta^{31}$P(R = Methyl) = 42.3 ppm, $\delta^{31}$P(R = Trifluormethyl) = 40.3 ppm). Die zugehörigen Pentacarbonylchrom-Komplexe finden sich bei deutlich höherem Feld ($\delta^{31}$P(R = Methyl) = 120.8 ppm, $\delta^{31}$P(R = Trifluormethyl) = 133.4 ppm). Allerdings lässt sich im Regelfall für Wolframpentacarbonyl-Komplexe eine Verschiebung zu höherem Feld gegenüber Pentacarbonylchrom-Komplexen beobachten.[76b]

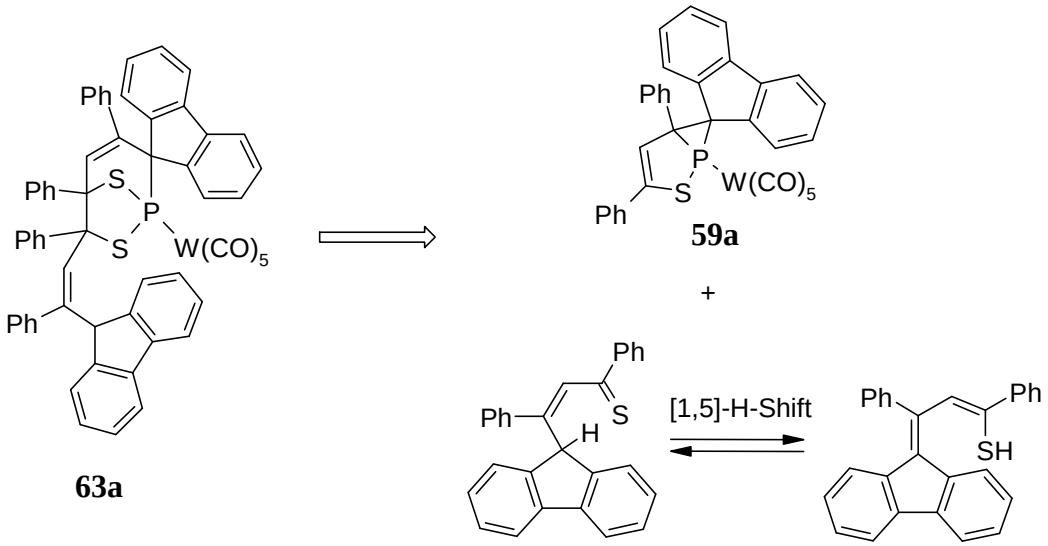
Eine vollständige Zuordnung der Signale des $^{13}$C-NMR-Spektrums von **63a** ist aufgrund der zahlreichen Signalüberlagerungen nur für die aliphatischen Kohlenstoffe möglich, die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Erwartungsgemäß sind die Kohlenstoffkerne C-5 und C-6 des Dithiaphospholanringes hinsichtlich ihrer benzylischen Position im Vergleich zu an den C-Atomen unsubstituierten Dithiaphospholanen deutlich hochfeldverschoben.[89]

**Tabelle 17**. Ausgewählte $^{13}$C-NMR-Daten von **63a**. Die chemischen Verschiebungen sind in [ppm] angegeben, die $J_{P,C}$-Kopplungskonstanten [Hz] stehen in Klammern.

| **63a** | C-9’ an Fluorenyl | C-2 | C-5 | C-6 |
|---|---|---|---|---|
| $\delta_C$ ($J_{P,C}$) | 51.6 (0) | 60.6 (3.7) | 74.7 (2.2) | 84.7 (2.9) |

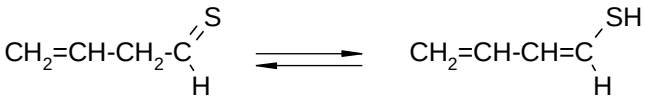
### 3.3.2.5 Mechanistische Aspekte zur Entstehung von **62** und **63**

Für die Bildung des Dithiaphospholans **63** wird die Reaktion eines unter Verlust eines Pentacarbonylwolfram-Phosphorfragments gebildeten intermediären Thioketons **66** mit einer Einheit des Phosphiran-Komplexes **59** angenommen (Schema 34 am Beispiel für **59a**). Für die unkomplexierte Form des Thiaphospholophosphirans **32a** ist die Bildung des entsprechenden Butadienthiols **48** bei thermischer Belastung unter Verlust des Phosphoratoms bekannt (Schema 32). *T. Jikyo* konnte in diesem Fall nur die Thioenol-Form isolieren und schloss daraus auf die eindeutige Bevorzugung der Enolform im Thiocarbonyl-/Thioenol-Gleichgewicht.[50]




**Schema 34**. Retrosynthese für die Bildung des Dithiaphospholans **63a**.

Quantenchemische Berechnungen von *Y. Apeloig et al*. für das einfache konjugierte Thiocarbonyl-/Thioenolpaar **67** ergaben eine klare Stabilisierung des Thioenol-Isomers um 7.6 kcal·mol$^{-1}$ (Schema 35 und Tab 18).[91] Rechnungen auf dem Niveau B3LYP/6-31G(d,p) ergaben eine Energiedifferenz von 5.58 kcal·mol$^{-1}$. Y. Apeloig führte einen zusätzlichen Korrekturfaktor ein, da er mit B3LYP/6-31G(d,p) eine Überschätzung der Stabilität der Thiocarbonylform um 2 kcal·mol$^{-1}$ beobachtete. Die Thioenol-Thioketon-Energiedifferenzen der für uns interessanten Systeme finden sich ebenfalls in Tabelle 18.




**67**

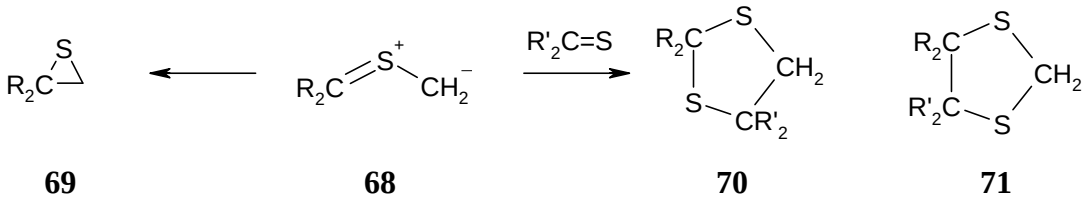
**Schema 35**. Von *Y. Apeloig* untersuchtes Gleichgewicht Thioaldehyd/Thioenol.

**Tabelle 18**. Berechnungen der Reaktionsenthalpie *ΔH* {B3LYP/6-31G(d,p)} in [kcal mol$^{-1}$] aus der Thioenol-Thioketon-Energiedifferenz (ohne Korrekturfaktor / mit Korrekturfaktor).

| Thioketon/Thioenol | ohne Korrekturfaktor | mit Korrekturfaktor |
|---|---|---|
| **67**[91] | -5.58 | -7.6 |
| **48** | 0.63 | -1.4 |
| **66** | -2.32 | -4.3 |

Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, dass das Gleichgewicht auf der Seite der Thioenole liegen muss. Da sich aber keine der beiden Spezies während der Reaktion detektieren ließ, muss der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Abspaltung des Phosphorwolfram-Fragments sein.

Zur Aufklärung der Bildung der Reaktionsprodukte der thermischen Isomerisierung der Komplexe **59a-c** sind die Reaktionen der Thiocarbonylylide **68** von Interesse. Die Reaktion dieser Ylide mit Thiobenzophenon wurden von *Sustmann et al.* im Detail anhand quantenchemischer Rechnungen untersucht.[88,92] Die durch Reaktion eines Thioketons mit Diazomethan und nachfolgende Stickstoffeliminierung zugänglichen Thiocarbonylylide **68** gehen in Abwesenheit eines Abfangreagenzes eine Elektrocyclisierung zu den Thiiranen **69** ein (Schema 36). Die Reaktion mit Thioketonen führt je nach Art der Substituenten zu den isomeren 1,3-Dithiolanen **70** und **71**. Arylsubstituenten an einem oder beiden Reaktanden, wie in unserem Fall vorhanden, führen zu einer Präferenz des Isomers **71**. Diese Regiochemie würde auch auf den vermuteten Bildungsweg des Dithiaphospholans **63** zutreffen (vgl. Schema 34).



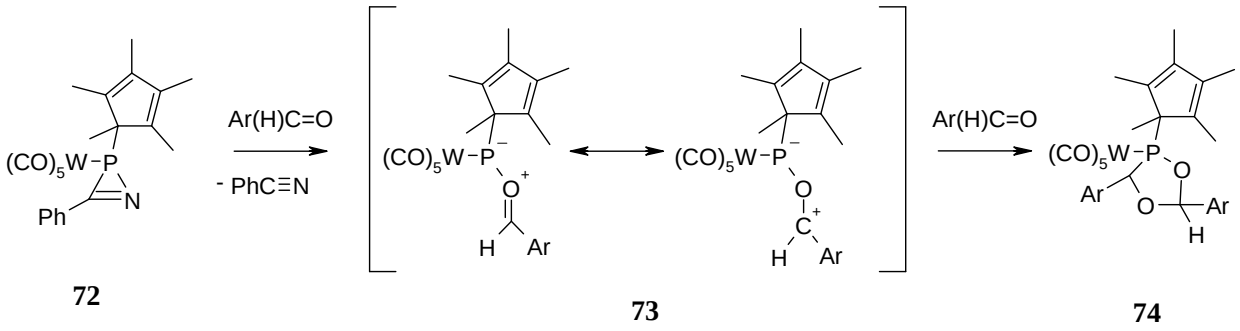

**69** **68** **70** **71**

**Schema 36**. Cyclisierung und Cycloadditionen der Thiocarbonylylide **68**.

Die Berechnungen von *Sustmann et al.* für die Bildung von 4,4,5,5-Tetraphenyl-1,3-dithiolan (**71a**) durch Cycloaddition von Thiobenzophenon-*S*-methylid mit Thiobenzophenon favorisierten einen diradikalischen Ablauf.[88] Die konzertierte Cycloaddition benötigt dagegen eine höhere Aktivierungsenergie und würde zudem die Bildung des im Experiment nicht nachgewiesenen Isomers 2,2,4,4-Tetraphenyl-1,3-dithiolan (**70a**) bevorzugen. Im Gegensatz dazu ist die Bildung von 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-dithiolan (**70b**) gegenüber dem 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3-dithiolan (**71b**) leicht begünstigt, da für diese Reaktion der konzertierte Mechanismus energetisch bevorzugt ist.[92]

Über Ylide des Strukturtyps $R_2C{=}S^+\text{-}P^-R'$, welche die mögliche Zwischenstufe bei der Bildung des Dithiaphospholans **63** repräsentieren, ist in der Literatur bisher nicht berichtet worden. *Streubel et al.* beschreibt eine vergleichbare Reaktion über das Sauerstoffylid-Analogon bei der Synthese von 1,3,4$\lambda^3$-Dioxaphospholanen **74** ausgehend von 2*H*-

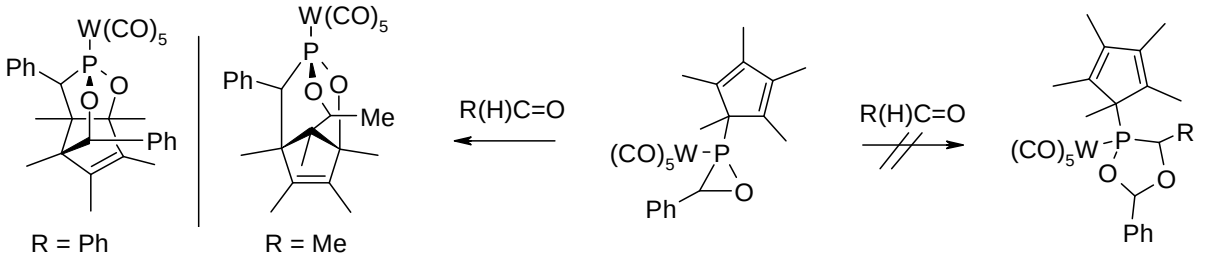
Azaphosphiren-Komplexen **72** in Gegenwart eines Überschusses an Aldehyd (Schema 37).[93] Als Zwischenstufe schlägt *Streubel* hier das Phosphacarbonylylid **73** vor, dem eine intermolekulare [3+2]-Cycloaddition mit dem im Überschuss vorliegenden Aldehyd zur Bildung des 1,3,4$\lambda^3$-Dioxaphospholans **74** folgt.




**72** **73** **74**

**Schema 37**. Das Phosphacarbonylylid **73** als denkbare Zwischenstufe der Synthese von 1,3,4$\lambda^3$-Dioxaphospholanen ausgehend vom 2*H*-Azaphosphiren-Komplex **72**.

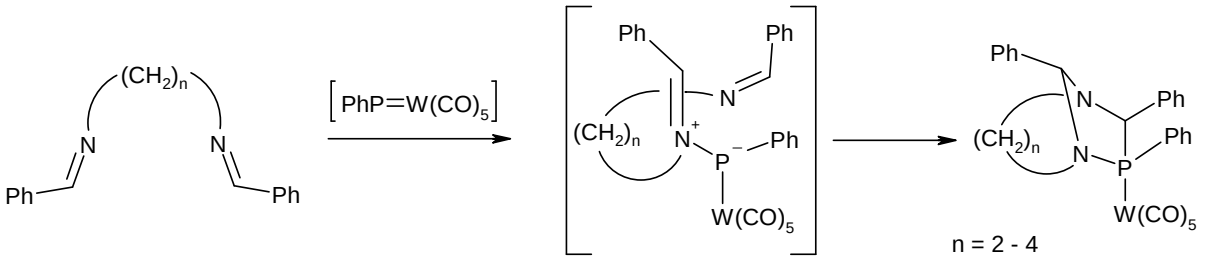
Ausgehend vom Oxaphosphiran-Komplex **75** führt die Reaktion mit einem Molekül Benzaldehyd oder Acetaldehyd dagegen nicht zum erwarteten Dioxaphospholan-Komplex **76**. Man erhält stattdessen die neuartigen O,P,C-Käfigverbindungen **77a**,**b** (Schema 38).[94] Die Valenzisomerisierung des Oxaphosphirans **75** zum Phosphacarbonylylid als reaktive Zwischenstufe der Reaktion findet folglich nicht statt. Deshalb wird von *Streubel* eine Bindungsspaltung der C-O-Bindung in **75** vorgeschlagen, die entweder in einem $\eta^2$-koordinierten Alkyliden(oxo)phosphoran oder bei einer homolytischen Spaltung in einem Diradikal resultiert, welche dann jeweils mit der *P*-$C_5Me_5$-Einheit in einer Mehrstufen-Reaktion mit bisher unbekanntem Verlauf zu den O,P,C-Käfigverbindungen **77a**,**b** weiter reagieren können.




**77a,b** **75** **76**

**Schema 38**. Die Reaktion des Oxaphosphiran-Komplexes **75** mit Aldehyden führt nicht zu Dioxaphospholanen des Typs **76**.

In dieser Hinsicht ist auch der von *K. Lammertsma* diskutierte P,N-Ylid-Wolframpentacarbonyl-Komplex **79** als Zwischenstufe bei der Reaktion von Diiminen des Typs **78** mit einem Phosphiniden-wolframpentacarbonyl-Komplex, der zu bicyclischen Diazaphospholanen **80** führt, von Interesse (Schema 39).[95]



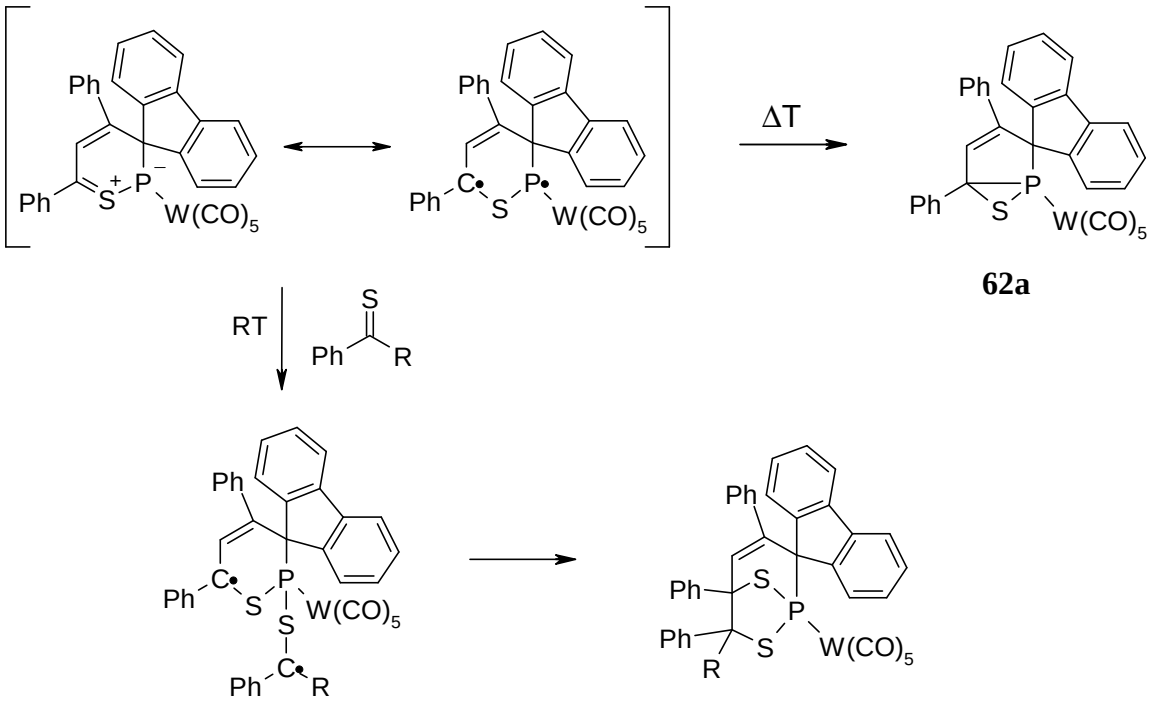

**78** **79** **80**

**Schema 39**. P,N-Ylid-Wolframpentacarbonyl-Komplex **79** als reaktive Zwischenstufe.

Quantenchemische Berechnungen ergaben die Favorisierung eines Weges über eine intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition des intermediären P,N-Ylides mit der zweiten im Molekül vorhandenen Imin-Funktion. Die Reaktion über ein Azaphosphiridin und die nachfolgende Insertion des Imins in die schwache P-N-Bindung ist dagegen energetisch ungünstiger. Experimentell ließ sich bei dieser Reaktion kein Azaphosphiridin beobachten.

Für den Bildungsweg des Bicyclus **63** würde das bedeuten, dass das *S*-Phosphaylid nicht aus der Stufe des thermischen Umlagerungsprodukts, des Thiaphosphiran-Komplexes **62**, generiert wird, sondern aus dem Thiaphospholophosphiran-Komplex **59**. Anhand der raschen und bevorzugten Bildung des Thiaphosphirans **62** bei erhöhten Temperaturen sowie der bei Raumtemperatur sehr langsam verlaufenden fast ausschließlichen Bildung des Dithiaphospholans **63** lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Die Bildung des Thioketons als Abfangreagenz des Phosphathiocarbonylylids verläuft langsam und zeigt eine geringere Temperaturabhängigkeit im Vergleich zur Entstehung des Phosphathiocarbonylylids. Diese wird stark von der Reaktionstemperatur beeinflusst. Bei erhöhten Temperaturen geschieht diese Bildung so rasch, dass aus Mangel an Abfangreagenz (Thioketon) das Phosphathiocarbonylylid bevorzugt zum Thiaphosphiran **62** abreagiert. Bei Raumtemperatur ist die Bildung des Phosphathiocarbonylylids ebenfalls langsam, es bildet sich ausschließlich das 2,5-Dithiaphospholan **63**. Wie bereits erwähnt, führen Arylsubstituenten an einem oder beiden Reaktanden zu einer Favorisierung der diradikalischen Reaktion, die über die in Schema 40 aufgeführte radikalische Zwischenstufe das 2,5-Dithiaphospholan-Isomer liefert.



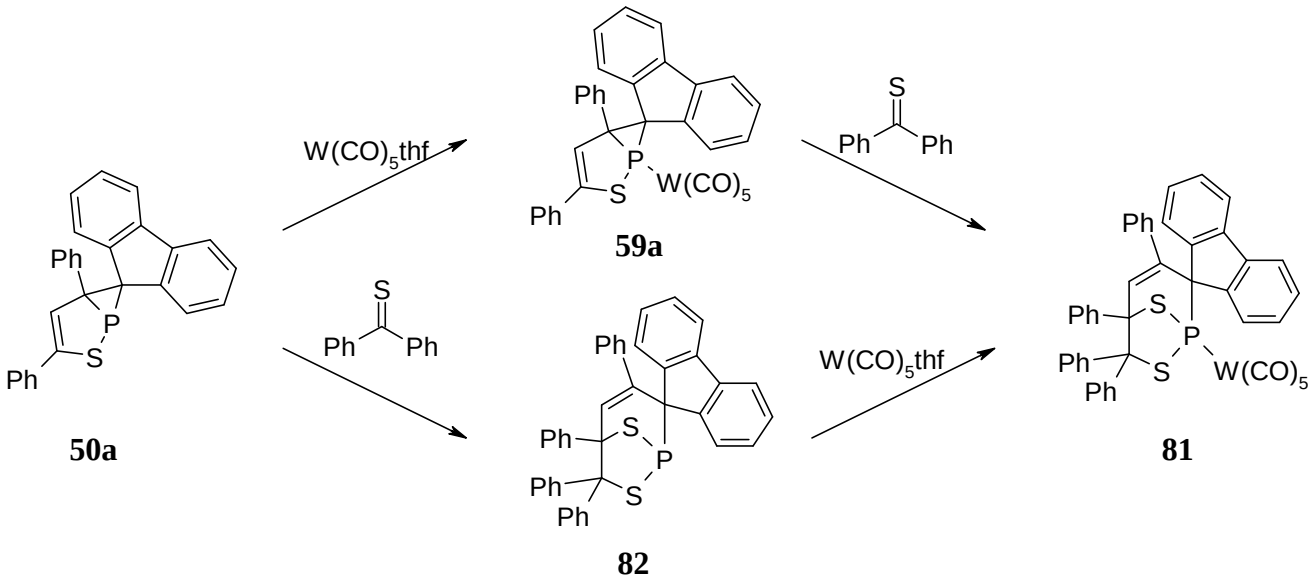

**Schema 40**. Temperaturabhängigkeit der Bildung von **62** und **63**.

### 3.3.3 Abfangreaktionen des intermediären Phosphathiocarbonylylids/Diradikals

Um die vorgeschlagene Bildung von **63** durch Reaktion mit einer intermediär gebildeten Thiocarbonylverbindung zu verifizieren, wurde der Komplex **59a** mit Thiobenzophenon als C=S-Komponente umgesetzt. Die Reaktivität von Thiobenzophenon als Repräsentant für Heterodoppelbindungen mit 1,3-Dienen und 1,3-Dipolen in Cycloadditionsreaktionen wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht.[96] Thioketone können über verschiedene schwefelübertragende Reagenzien hergestellt werden, u. a. werden $H_2S$, $P_4S_{10}$ oder Lawessons Reagens eingesetzt. Zur Herstellung des Thiobenzophenons wurde die von *J. W. Scheeren et al.* ausgearbeitete Methode ausgehend von $P_4S_{10}$ als Schwefelüberträger mit Natriumhydrogencarbonat als Hilfsbase gewählt.[97]

Die Reaktion von Thiobenzophenon mit **59a** in Toluol lief schon bei 25 °C innerhalb von 3 h ab (Schema 41). Die Bildung des Cycloadditionsprodukts **81** konnte an einer Farbänderung der zunächst blauen Reaktionslösung zu einem Violettfarbton beobachtet werden. Interessanterweise reagierte auch das freie Phosphiran **50** bei 25 °C in Toluol mit Thiobenzophenon zum entsprechenden Dithiaphospholan-Derivat **82**. Das $^{31}$P-NMR-Signal verschob sich dabei von -51.7 ppm zu +26.9 ppm, und die blaue Farbe der Reaktionslösung

schwächte sich langsam ab, bis nach ca. 3 h das komplette Thiobenzophenon abreagiert hatte. Das unkomplexierte Dithiaphospholan **82** ließ sich mit einer $W(CO)_5$(thf)-Lösung nahezu quantitativ in den Komplex **81** überführen. Dabei nahm die Lösung ebenfalls rasch eine violette Farbtönung an.




**Schema 41**. Dithiaphospholan-Bildung ausgehend von **50a** und **59a** mit Thiobenzophenon.

**Tabelle 19**. Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und $^{31}$P-NMR-Daten der Reaktionen mit $W(CO)_5$(thf) / Thiobenzophenon.

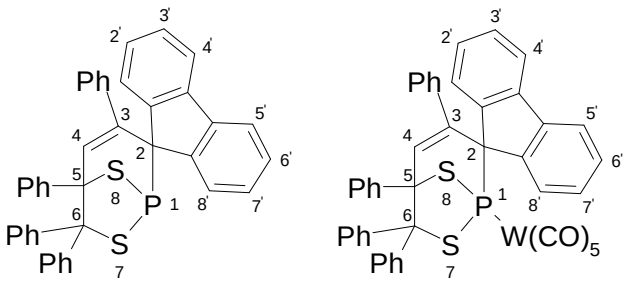
| Edukt | Produkt | Reaktionsbedingungen LM / Temp. [°C] / Zeit [h] | Ausbeute [%] | $\delta(^{31}P)$ [ppm] ($J_{P,W}$ [Hz]) |
|---|---|---|---|---|
| **50a** | **59a** | THF / 25 / 24 | 97 | 35.2 (277.8) |
| **50a** | **82** | Toluol / 25 / 3 | 93 | 26.9 |
| **59a** | **81** | Toluol / 25 / 3 | 93 | 52.3 (271.0) |
| **82** | **81** | THF / 25 / 24 | 95 | 52.3 (271.0) |

Für das Thiaphosphiran **62a** trat ebenfalls eine Reaktion mit Thiobenzophenon ein. Im $^{31}$P-NMR-Spektrum beobachtete man ein einziges Signal bei 101.9 ppm. Die Stabilität dieses Reaktionsprodukts erwies sich aber als eingeschränkt, das Produkt konnte daher nicht chromatographisch aufgereinigt werden. Eine Identifizierung der zugehörigen Konstitution war allein mit spektroskopischen Methoden nicht möglich, die Zucht röntgenfähiger Kristalle war leider im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgreich.

Darüber hinaus wurden erste Testversuche mit *N*,*N*-Dimethyl-thioformamid als Dienophil durchgeführt, um weitere Erkenntnisse über die Reaktivität des Thiaphospholophosphirans **50a** und des zugehörigen Komplexes **59a** zu gewinnen. Die Reaktivität des elektronenreichen *N*,*N*-Dimethyl-thioformamid als Dienophil in Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf wurde von der Arbeitsgruppe um *G. Seitz* in Hinblick auf die Reaktion mit extrem elektronenarmen Tetrazinen untersucht.[98] *N*,*N*-Dimethyl-thioformamid ging im Gegensatz zu Thiobenzophenon mit **50a** und **59a** zunächst keine Umsetzung bei Raumtemperatur ein. Für die Reaktionslösung mit **50a** wurde nach mehreren Tagen nur eine langsame Zersetzung des Phosphirans beobachtet. Im $^{31}$P-NMR-Spektrum des Komplexes **59a** traten nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur zwei Signale bei 67.2 und 154.2 ppm auf. Im $^{1}$H-NMR-Spektrum zeigten sich allerdings zahlreiche nicht identifizierbare Signale. Aufgrund des extrem unangenehmen Geruchs des *N*,*N*-Dimethyl-thioformamids wurde diese Reaktion nicht weiter verfolgt.

### 3.3.3.1 Spektroskopische Charakterisierung des freien und des komplexierten Dithiaphospholans, **82** und **81**

Die Bildung des bis auf einen Phenyl-Substituenten an C-6 zu **63a** analogen Dithiaphospholan-Komplexes **81** bei der Reaktion von **59a** mit Thiobenzophenon lässt sich durch die nahezu gleiche Verschiebung der Phosphorresonanz im $^{31}$P-NMR-Spektrum feststellen ($\delta^{31}$P(**63a**) = 54.3 ppm, $^{1}J_{P,W}$ = 273.2 Hz; $\delta^{31}$P(**81**) = 52.3 ppm, $^{1}J_{P,W}$ = 271.0 Hz). Das Signal für das freie Dithiaphospholan **82** ist aufgrund der größeren Abschirmung durch das freie Elektronenpaar am Phosphoratom um 25.4 ppm zu höherem Feld verschoben.




**82** **81**

**Abbildung 16**. Nummerierung für Dithiaphospholan **82** und den zugehörigen $W(CO)_5$-Komplex **81**.

Im $^{1}$H-NMR-Spektrum kommt es ebenfalls analog zur Verbindung **63** zu zahlreichen Signalüberlagerungen. Durch eine $^{1}$H,$^{31}$P-HMBC-Messung konnte die Verschiebung des direkt an den Bicyclus gebundenen Protons 4-H für **82** auf 7.12 ppm mit einer $^{4}J_{P,H}$-Kopplung von 3.3 Hz identifiziert werden. Mit der Hilfe von 2D-NMR-Spektren war es möglich, die einzelnen Spinsysteme der vier Phenylsubstituenten und des Fluoren-9-yl-Systems zuzuordnen (Abb. 16). Der Einfluss des sterisch anspruchsvollen Wolframpentacarbonyl-Substituenten des Komplexes **81** macht sich im Vergleich zu **82** in einer leicht verschobenen Signallage bemerkbar. Beispielsweise sind die Protonen 8'-H und 1'-H für **81** um ca. 0.13-0.15 ppm zu tieferem Feld verschoben, während die Protonen des Phenylrings an C-3 um ca. 0.1 ppm zu höherem Feld verschoben sind.

Eine vollständige Zuordnung der Signale des $^{13}$C-NMR-Spektrums des Dithiaphospholan-Systems ist aus den oben genannten Gründen aufgrund der zahlreichen Signalüberlagerungen nur für die aliphatischen Kohlenstoffatome möglich, die Ergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Erwartungsgemäß verringert sich durch die Komplexierung und die daraus resultierende Abnahme der Elektronendichte am Phosphoratom die $^{1}J_{P,C}$-Kopplungskonstante zu C-2 deutlich.

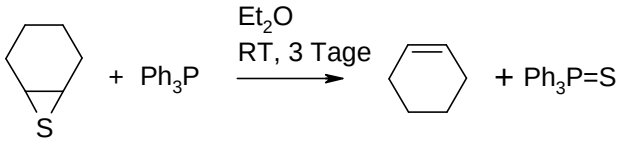
**Tabelle 20**. Ausgewählte $^{13}$C-NMR-Daten von **81** und **82**. Die chemischen Verschiebungen δ [ppm] werden gefolgt von den $J_{P,C}$-Kopplungskonstanten [Hz] in Klammern.

| | C-2<br>δ (*J*) | C-5<br>δ (*J*) | C-6<br>δ (*J*) |
|---|---|---|---|
| **82** | 55.7 (41.7) | 68.9 (3.6) | 85.7 (5.1) |
| **81** | 59.2 (2.9) | 71.2 (2.2) | 89.9 (2.9) |

## 3.4. Umsetzung des 1,2-Thiaphosphiran-pentacarbonylwolfram-Komplexes 62 mit tertiären Phosphanen und Reaktionen des entstehenden 2*H*-Phosphols 88

### 3.4.1 Einleitung

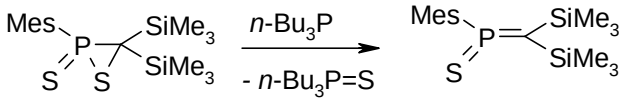
Laut Literatur lassen sich Thiirane mit einfachen $\lambda^3$-Phosphanen desulfurieren. 1958 berichtete *R. E. Davis* erstmalig über eine Desulfurierungsreaktion. Mit Hilfe von Triphenylphosphan erhielt er Cyclohexen aus dem entsprechenden Thiiran **83** (Schema 42).[99]




**83**

**Schema 42**. Desulfurierung von Cyclohexen-episulfid, Reaktionsführung bei RT.

Über die Desulfurierung von Thiaphosphiranen ist bisher nur wenig berichtet worden. Die Arbeitsgruppe um *Yoshifuji* untersuchte die gegenseitige Umwandlung von Thiaphosphiranen, Thiaphosphiran-*P*-sulfiden und Methylenphosphan-*P*-sulfiden und stieß dabei u. a. auf folgende Desulfurierungsreaktion (Schema 43).[84]

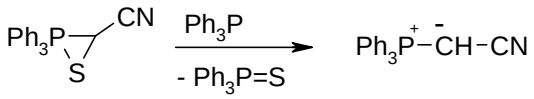



**84** **85**

**Schema 43**. Desulfurierung des Thiaphosphiran-*P*-sulfid **84** zum Methylenphosphan-*P*-sulfid **85**.

Die Desulfurierung ist für das Thiaphosphiran-*P*-sulfid **84** reversibel, mit elementarem Schwefel und DBU als Base wird **84** zurückerhalten. Die Umwandlung des $\lambda^3$-Thiaphosphirans in das entsprechende Methylenphosphan gelang dagegen nicht, auch der Einsatz reaktiverer Desulfurierungsreagenzien wie Tris(dimethylamino)phosphan führte in diesem Fall nicht zum Erfolg. Es konnte nur das Edukt isoliert werden.

*W. M. Abdou et al*. berichteten ebenfalls über die erfolgreiche Reduktion des 1,2λ$^5$-Thiaphosphirans **86** mit Triphenylphosphan (Schema 44).[100]

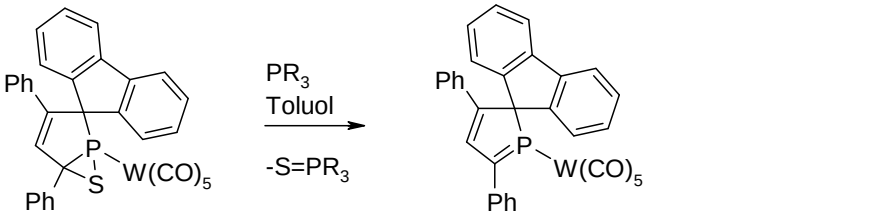



**86** **87**

**Schema 44**. Reduktion des 1,2λ$^5$-Thiaphosphirans **86** zum P-Ylid **87**.

### 3.4.2 Synthese von 2'*H*-3',5'-Diphenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phosphacyclopenta[3,5]dien]-pentacarbonylwolfram (**88**)

In unserem Fall ließ sich das Wolframpentacarbonyl-komplexierte λ$^3$-Thiaphosphiran **62** mit λ$^3$-Phosphanen desulfurieren, man erhielt dabei das 2-spiroanellierte 2*H*-Phosphol **88** (Schema 45). Die Triebkraft dieser Reaktion liegt wahrscheinlich in der Bildung des konjugierten 2*H*-Phosphol-Systems. Mit einem 1.5-fachen Überschuss an Tri-*n*-butylphosphan lief die Desulfurierungsreaktion sehr rasch ab. Dies war am sofortigen Farbumschlag der Reaktionslösung bei Zugabe des Phosphans von leicht gelblich zu einem intensiven Orangeton erkennbar. Nach $^{31}$P-NMR spektroskopischer Reaktionskontrolle verlief die Umsetzung mit Tri-*n*-butylphosphan zum 2*H*-Phosphol quantitativ, das Phosphorsignal des Phosphols ist mit 233.5 ppm stark tieffeldverschoben und liegt im für Phosphole typischen Signalbereich.[28]




**62a** **88** R = Ph, *n*-Bu

**Schema 45**. λ$^3$-Phosphane im 1.5-fachen Überschuss, Reaktionsführung bei RT.

Die Aufarbeitung der Reaktionslösung wurde aufgrund der extrem großen Oxidationsempfindlichkeit des 2*H*-Phosphols stark erschwert. Das als Nebenprodukt entstehende Tri-*n*-butylphosphansulfid konnte daher nicht vom 2*H*-Phosphol **88** abgetrennt werden. Um dieses Trennproblem zu lösen, wurde der Einsatz von polymergebundenem Triphenylphosphan geprüft. Als Vergleich wurde freies Triphenylphosphan eingesetzt.

Hier verlief die Reaktion wie in der Literatur beschrieben deutlich langsamer als beim Einsatz von Tri-*n*-butylphosphan.[84] Im Fall des polymergebundenen Triphenylphosphans war die Umsetzungsgeschwindigkeit zu gering und die Reaktion verlief unvollständig (Tab. 21). Auf diesem Weg konnte daher kein reines Produkt isoliert werden, da sich zwar das Polymer leicht abtrennen ließ, aber stets noch nicht abreagiertes Thiaphosphiran **62a** vorhanden war. Auch der Einsatz noch höherer Überschüsse an polymergebundenem Phosphan führte nicht zum Erfolg.

**Tabelle 21**. Vergleich der Reaktionszeiten [min] zur vollständigen Desulfurierung von **62a** mit verschiedenen $\lambda^3$-Phosphanen.

| | $P(n\text{-}Bu)_3$ | $PPh_3$ | $PPh_3$ polymergebunden |
|---|---|---|---|
| Zeit bis zur quantitativen Umsetzung [min] | < 1 | 45-60 | Keine vollständige Konversion innerhalb von 24 h |

3.4.2.1 Spektroskopische Charakterisierung des 2-spiroanellierten 2*H*-Phosphols **88**

Aufgrund der oben erwähnten Oxidationsempfindlichkeit des 2*H*-Phosphols ließ sich **88** nur massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch charakterisieren. Für die Charakterisierung wurde das 2*H*-Phosphol stets frisch zubereitet und das Probengefäß im Fall der massenspektrometrischen Untersuchung bis zur zeitnahen Messung in flüssigem Stickstoff aufbewahrt. Im CI-Massenspektrum finden sich die erwarteten Massenpeaks (*m*/z = 727 (8) $[MCH_5]^+$, 711 (13) $[MH]^+$, 710 (11) $[M]^+$) des 2*H*-Phosphols **88**, Signale des Thiaphosphirans **62a** können dagegen nicht beobachtet werden. Auch anhand der für Phosphole typischen $^{31}$P-NMR Tieffeldverschiebung von **88** ($\delta^{31}P$(**88**) = 233.6 ppm, $\delta^{31}P$ (**62a**) = -6.43 ppm) lässt sich der Erfolg der Desulfurierung erkennen. Durch die Änderung der Bindungsverhältnisse des Phosphors von $\sigma^3\lambda^3$ zu $\sigma^2\lambda^3$ kommt es aufgrund des zunehmenden s-Charakters des Phosphors zu einer leichten Abnahme der $^1J_{P,W}$-Kopplungskonstanten von 291.6 Hz (**62a**) auf 275.6 Hz (**88**).

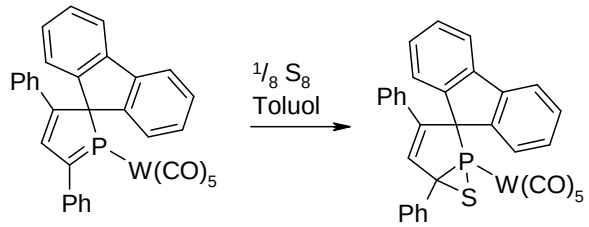
Das $^1$H-NMR-Spektrum zeigt für das 2*H*-Phosphol **88** eine geringe Temperaturabhängigkeit, bei der Messung bei Standardbedingungen überlagern sich einige Signale. Erst bei einer Tieftemperaturmessung (227 K) liegt das Ringproton 4-H bei 7.96 ppm überlagerungsfrei vor. Das Signal ist charakteristischerweise stark tieffeldverschoben. Die $^3J_{P,H}$-Kopplungskonstante des Ringprotons 4-H liegt bei 19.8 Hz. Die Stabilität des 2*H*-Phosphols **88** in

Deuterochloroform war bei 227 K ausreichend groß, um H,H-COSY-Spektren aufnehmen zu können. Dadurch gelang die vollständige Zuordnung aller Protonen. Interessanterweise erwiesen sich die jeweils gegenüberliegenden 9-Fluorenylprotonen als magnetisch äquivalent (Bsp.: 1'-H äquivalent zu 8'-H). Der spirogebundene Fluorenylrest steht erwartungsgemäß senkrecht zum Phospholsystem.

Die *o*-/*m*-Protonen des an C-3 gebundenen Phenylrings sind ebenfalls magnetisch äquivalent, da in diesem Fall durch die orthogonale Lage des Fluorenylrestes zum Phospholsystem die freie Drehbarkeit des Phenylrings auch bei tiefen Temperaturen nicht eingeschränkt ist. Ein $^{13}$C-NMR-Spektrum konnte bei tiefen Temperaturen nicht aufgenommen werden, da das für Tieftemperaturmessungen ausgerüstete NMR-Spektrometer an der Universität Ulm keinen für $^{13}$C-NMR-Messungen ausreichend empfindlichen Probenkopf besitzt. Für eine Messung bei Raumtemperatur ist dagegen die Stabilität des 2*H*-Phosphols zu gering.

### 3.4.2.2 Sulfurierung von 2'*H*-3',5'-Diphenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phosphacyclopenta[3,5]dien]-pentacarbonylwolfram (**88**)

Das 2*H*-Phosphol **88** ließ sich durch Zugabe des fünffachen Überschusses an elementarem Schwefel zur Reaktionslösung wieder sulfurieren (Schema 46). Die Desulfurierungsreaktion ist demgemäß reversibel, wie es auch *Yoshifuji et al*. für das System **84** und **85** beobachten konnte.[84]




**88** **62a**

**Schema 46**. Resulfurierung mit elementarem Schwefel (5 Äquivalente) in Toluol, Reaktionsführung bei RT.

Bei Zugabe des Schwefels trat sofort eine Farbänderung der Reaktionslösung von Orange nach Hellgelb ein. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels $^{31}$P-NMR-Spektroskopie beobachtet. Man erhielt den Thiaphosphiran-wolframpentacarbonyl-Komplex **62a** quantitativ zurück.

### 3.4.2.3 Aufklärung der Zersetzungsreaktion des 2'*H*-3',5'-Diphenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phosphacyclopenta[3,5]dien]-pentacarbonylwolframs (**88**) an Luftatmosphäre

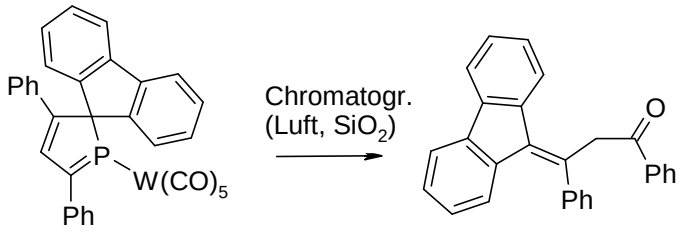
Bei Luftkontakt einer frisch zubereiteten Lösung des 2*H*-Phosphols **88** trat innerhalb von einer Minute eine Änderung der Farbe der Lösung von Orange nach Gelb ein. Im $^{31}$P-NMR-Spektrum war anschließend das Signal des Phosphols bei 233.6 ppm nicht mehr zu finden. Neben der Phosphorresonanz des als Nebenprodukt bei der Herstellung des Phosphols entstandenen Tri-*n*-butylphosphansulfides ($\delta_P$ = 49.4 ppm) ließen sich drei weitere Signale mit für Phosphiniden-wolframcarbonyl-Komplexe typischen Aufspaltungen bei -2.23 ppm ($^1J_{P,W}$ = 271.0 Hz), -5.88 ppm ($^1J_{P,W}$ = 232.3 Hz) und -9.25 ppm ($^1J_{P,W}$ = 223.2 Hz) beobachten. Nach der chromatographischen Aufreinigung des Reaktionsrückstandes wurden zwei Fraktionen erhalten, das Phosphansulfid verblieb aufgrund seiner großen Polarität auf der Säule.

Die erste Fraktion zeigte die drei oben genannten Signale im $^{31}$P-NMR-Spektrum, im $^1$H-NMR-Spektrum fanden sich drei Signale im aliphatischen Bereich mit dem Signalintegralverhältnis von 3:4:2. Diese Indizien deuten auf eine Reaktion des im Überschuss vorliegenden *n*-Tributylphosphans mit dem während der Zersetzung von **88** an der Luftatmosphäre abgespaltenen Wolframpentacarbonyl-Fragment hin. Der Vergleich mit den chemischen Verschiebungen literaturbekannter *n*-Tributylphosphanwolframcarbonyl-Komplexe lässt mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Entstehung eines Gemisches von *cis*- und *trans*-$W(CO)_4(P(n\text{-}Bu)_3)_2$[101] neben $W(CO)_5P(n\text{-}Bu)_3$[102] schließen (Tab. 22).

**Tabelle 22**. $^{31}$P-NMR-Daten der *cis*- und *trans*-$W(CO)_4(P(n\text{-}Bu)_3)_2$-Komplexe sowie des $W(CO)_5P(n\text{-}Bu)_3$-Komplexes. Die chemischen Verschiebungen sind in [ppm] angegeben, gefolgt von den $^1J_{P,W}$-Kopplungskonstanten [Hz] in Klammern.

| Verbindung | Literaturwert | gefunden | Anteil am Gemisch [%] |
|---|---|---|---|
| *trans*-$W(CO)_4(P(n\text{-}Bu)_3)_2$ | -2.6 (265)[101] | -2.23 (271.0) | 40 |
| *cis*-$W(CO)_4(P(n\text{-}Bu)_3)_2$ | -10.1 (225)[101] | -9.25 (223.2) | 38 |
| $W(CO)_5P(n\text{-}Bu)_3$ | -6.1 (230.6)[102] | -5.88 (232.3) | 22 |

Die zweite Fraktion zeigte kein Phosphorsignal und konnte mittels spektroskopischer Methoden als 3-(Fluoren-9-yliden)-1,3-diphenylpropan-1-on (**89**) identifiziert werden. Die Substanz ist literaturbekannt (Schema 47).[103]

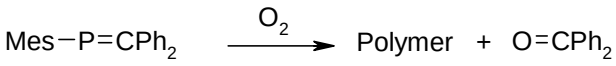



**88** **89**

**Schema 47**. 3-(Fluoren-9-yliden)-1,3-diphenylpropan-1-on (**89**) als Zersetzungsprodukt.

Vergleicht man das 2*H*-Phosphol **88** mit dem aus ihm hervorgegangenen 3-(Fluoren-9-yliden)-1,3-diphenylpropan-1-on (**89**), so erkennt man den Verlust des Phosphorwolframpentacarbonyl-Fragments. Es sind formal zwei Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen gespalten worden.

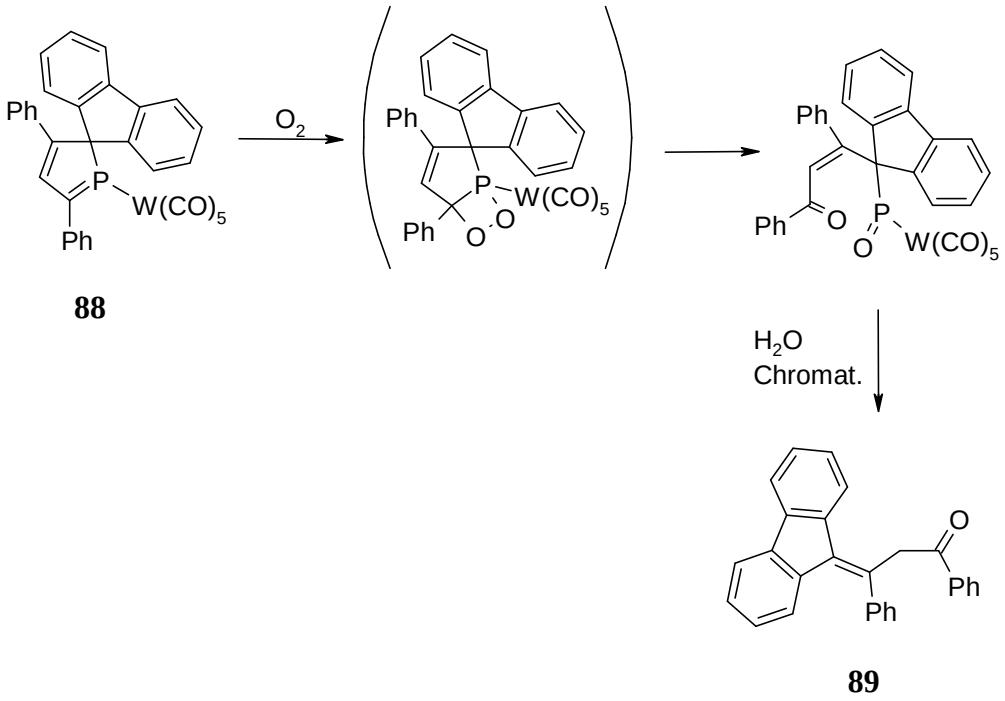
Phosphaalkene können erfahrungsgemäß mit Sauerstoff einer oxidative Spaltung unterworfen werden. In Schema 48 findet sich beispielsweise eine von der Arbeitsgruppe um *Bickelhaupt* beobachtete oxidative Spaltung des Diphenylmethylenphosphans **90**. Neben Benzophenon entsteht ein phosphorhaltiges Polymer.[104] Als mutmaßliche Zwischenstufe der oxidativen Spaltung schlägt *Bickelhaupt* ein Dioxaphosphetan vor.




**90**

**Schema 48**. Oxidative Spaltung des Diphenylmethylenphosphans **90**.

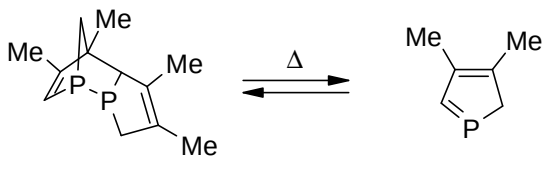
Diese Reaktion lässt sich auf unser System übertragen (Schema 49). Das von *Bickelhaupt* als Zwischenstufe für die oxidative Spaltung postulierte Dioxaphosphetan ist in Klammern angedeutet. Der Verlust des Phosphorfragments ist mechanistisch ungewiss, vermutlich wird hierbei auch Wasser benötigt und möglicherweise fördert die chromatographische Aufreinigung (saure Silanolgruppen, Verwendung nicht absolutierter Lösungsmittel) diesen Prozess. Bei der Abspaltung des Phosphorfragments tritt noch eine Verschiebung der Doppelbindung hin zu einer Konjugation zum (Fluoren-9-yl)-System auf.




**Schema 49**. Mechanistische Überlegungen zur Zersetzungsreaktion des 2*H*-Phosphols **88**.

Das 2-spiroanellierte 2*H*-Phosphol **88** besitzt eine Heterodien-Einheit, daher ist auch die Reaktionsfähigkeit des 2*H*-Phosphols als Dien in Cycloadditionsreaktionen von Interesse. 1987 wurde von *M. Regitz* die erste erfolgreiche Synthese eines stabilen 2*H*-Phosphols publiziert.[105] Im selben Artikel berichtete *M. Regitz* auch über die erfolgreiche Diels-Alder-Reaktion dieses 2*H*-Phosphols mit Propargylsäuremethylester sowie über die 1,3-dipolare Cycloaddition von Mesitylnitriloxid an die P=C-Bindung des 2*H*-Phosphols.

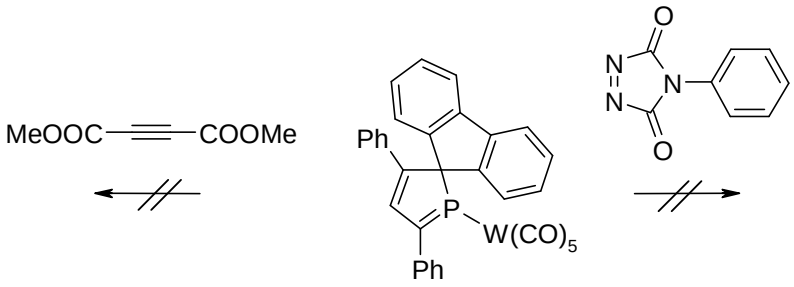
*F. Mathey* konnte bei der Untersuchung des sterisch ungehinderten 3,4-Dimethyl-2*H*-phosphols **92** das zugehörige Dimer **91** isolieren. Diese Reaktion lässt sich mit der analogen Dimerisierung von Cyclopentadien gleichsetzen (Schema 50).[106]




**91** **92**

**Schema 50**. Mit Cyclopentadien vergleichbare Reaktivität von 3,4-Dimethyl-2*H*-phosphol (**92**).

In unserem Fall wurde die Reaktionsfähigkeit von **88** mit zwei Dienophilen getestet, zunächst mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD) und im Anschluss mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion[107] (Schema 51). Der Reaktionsverlauf wurde jeweils mittels $^{31}$P-NMR-Spektroskopie überwacht, dabei trat in beiden Fällen keine beobachtbare Reaktion ein. Möglicherweise ist das Diensystem des 2*H*-Phosphols **88** sterisch so stark abgeschirmt, das unter diesen Reaktionsbedingungen keine Cycloaddition stattfinden kann.



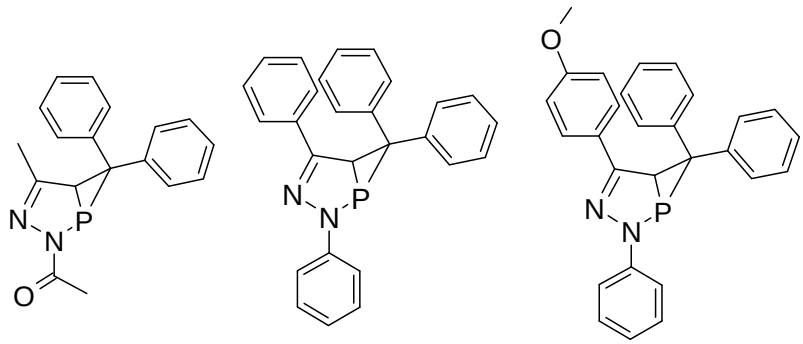

**88**

**Schema 51**. Kontrolle der Reaktionsfähigkeit von **88** als Heterodien in Diels-Alder-Reaktionen bei Raumtemperatur.

## 3.5 1,2,3-Diazaphospholo[3,4-*a*]phosphirane

### 3.5.1 Einleitung

Die Addition verschiedener 1,3-Dipole an Diazaphosphole, insbesondere diejenige von Diazoverbindungen, wurde intensiv von der Arbeitsgruppe um *Arbuzov* untersucht.[30] Beispielsweise erlaubt die Addition von Diphenyldiazomethan an die P=C-Doppelbindung von 1,2,3-Diazaphospholen und die nachfolgende Stickstoffeliminierung den Zugang zu der Substanzklasse der 1,2,3-Diazaphospholo[3,4-*a*]phosphirane. In Abbildung 17 sind die drei von uns auf ihre Befähigung zur Komplexbildung am Phosphoratom untersuchten Phosphirane aufgeführt. Die Phosphirane **23c**[77] und **23d**[108] wurden bereits von der Arbeitsgruppe um *Arbuzov* synthetisiert. Das am C-4 des Phospholrings *p*-Methoxyphenyl-substituierte Phosphiran **23e** wurde von uns neu synthetisiert, um eine Reihe von einem eher elektronenarmen Phosphiran **23c** zu einem eher elektronenreichen Phosphiran **23e** zu erhalten.



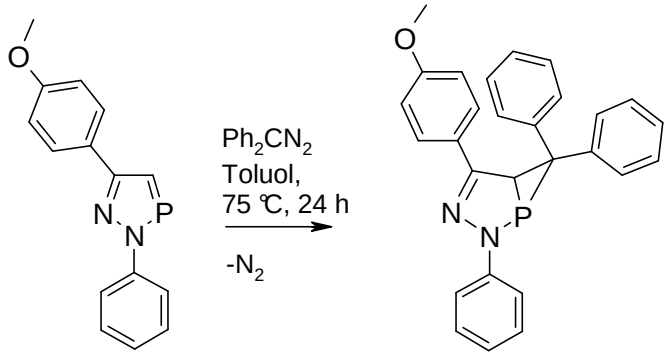

**23c** **23d** **23e**

**Abbildung 17**. Diazaphospholo[3,4-*a*]phosphirane **23c**[77], **23d**[108], **23e**.

### 3.5.2 Synthese von 4-(*p*-Methoxyphenyl)-2,6,6-triphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**23e**)

Das Edukt für die Cycloadditionsreaktion, das 4-(*p*-Methoxyphenyl)-2-phenyl-5*H*-[1,2,3]diazaphosphol (**16a**) wurde analog literaturbekannten Methoden durch Umsetzung des entsprechenden Phenylhydrazons mit $PCl_3$ hergestellt.[109] Die Cycloaddition des Diazaphosphols **16a** mit Diphenyldiazomethan verlief im Vergleich zur Synthese des Akzeptor-substituierten 1,2,3-Diazaphospholophosphirans **23c** erst bei höheren Temperaturen. Nach 24 Stunden bei 75 °C setzte sich eine Lösung des Diazaphosphols **16a** in Toluol mit Diphenyldiazomethan vollständig zum Phosphiran **23e** um (Schema 52). Durch die

vergleichsweise drastischeren Reaktionsbedingungen konnte analog den Cycloadditionsreaktionen zu den Thiaphospholophosphiranen **50a-c** nur das nach der Stickstoffabspaltung resultierende Phosphiran beobachtet werden. Das bicyclische Phosphiran **23e** konnte anschließend durch Zugabe von Methanol gefällt werden. Nach der Umkristallisation aus Dichlormethan und *n*-Pentan wurde das Phosphiran in einer Ausbeute von 80% elementaranalysenrein erhalten.




**16a** **23e**

**Schema 52**. Umsetzung von 1,2,3-Diazaphosphol **16a** mit Diphenyldiazomethan.

### 3.5.2.1 Spektroskopische Charakterisierung des Phosphirans **23e**

Da vom strukturverwandten Phosphiran **23d** bisher nur ein IR-Spektrum publiziert wurde, wird kurz auf die spektroskopischen Daten beider Phosphirane eingegangen. Im $^{31}$P-NMR-Spektrum der Phosphirane **23d** und **23e** beobachtet man wie erwartet die für phosphorhaltige Dreiringe charakteristische Hochfeldverschiebung ($\delta^{31}$P(**23d**) = -75.9 ppm, $\delta^{31}$P(**23e**) = -76.8 ppm). Im $^{1}$H-NMR-Spektrum ist die durch den Verlust der Aromatizität des 1,2,3-Diazaphospholrings bewirkte Hochfeldverschiebung des Ringprotons 5-H deutlich erkennbar (Beispiel **23e**: Hochfeldshift des Protons 5-H von 8.19 ppm (**16a)** nach 4.51 ppm (**23e**)). Aus dem selben Grund nimmt auch die $^{2}J_{P,H}$-Kopplungskonstante von 44.7 Hz bei **16a** auf 19.2 Hz im Fall von **23e** ab. Für die $^{13}$C-NMR-Signale der beiden quartären Kohlenstoffatome des Phosphiranrings beobachtet man die typischen ähnlich großen $^{1}J_{P,C}$-Kopplungen (Beispiel **23e**: $\delta^{13}$C(C-6) = 32.5 ppm / $^{1}J_{P,C}$ = 46.8 Hz, $\delta^{13}$C(C-5) = 50.4 ppm / $^{1}J_{P,C}$ = 37.3 Hz).

### 3.5.2.2 Kristallstrukturanalyse des 1,2,3-Diazaphospholophosphirans **23e**

Bei der nach der Reaktion zur weiteren Aufreinigung erfolgten Umkristallisation des Phosphirans **23e** aus Dichlormethan und *n*-Pentan wurden geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten. Abbildung 18 zeigt einen Molekülplot, Tabelle 23 enthält Bindungslängen und -winkel.

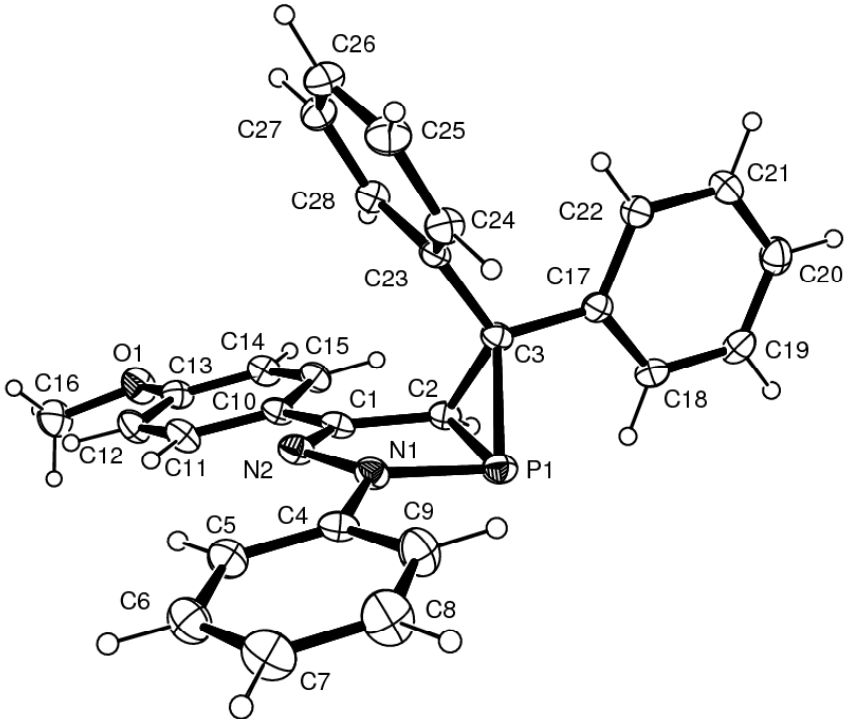



**Abbildung 18**. Molekülstruktur von **23e** im Kristall (ORTEP-Plot).

**Tabelle 23**. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **23e**. Standardabweichungen stehen in Klammern.

Bindungslängen

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| P(1)-N(1) | 1.7374(18) | C(4)-C(5) | 1.388(3) | C(20)-C(21) | 1.375(4) |
| P(1)-C(2) | 1.865(2) | C(5)-C(6) | 1.374(3) | C(21)-C(22) | 1.382(3) |
| P(1)-C(3) | 1.878(2) | C(6)-C(7) | 1.380(3) | C(23)-C(28) | 1.379(3) |
| O(1)-C(13) | 1.361(3) | C(7)-C(8) | 1.365(4) | C(23)-C(24) | 1.390(3) |
| O(1)-C(16) | 1.428(3) | C(8)-C(9) | 1.379(4) | C(24)-C(25) | 1.380(3) |
| N(1)-N(2) | 1.387(2) | C(10)-C(15) | 1.394(3) | C(25)-C(26) | 1.373(3) |
| N(1)-C(4) | 1.408(3) | C(10)-C(11) | 1.394(3) | C(26)-C(27) | 1.379(3) |
| N(2)-C(1) | 1.292(3) | C(11)-C(12) | 1.378(3) | C(27)-C(28) | 1.385(3) |
| C(1)-C(10) | 1.466(3) | C(12)-C(13) | 1.386(3) | Cl(1)-C(29) | 1.712(4) |
| C(1)-C(2) | 1.479(3) | C(13)-C(14) | 1.382(3) | Cl(2)-C(29) | 1.767(4) |
| C(2)-C(3) | 1.528(3) | C(14)-C(15) | 1.389(3) | | |
| C(3)-C(23) | 1.494(3) | C(17)-C(18) | 1.400(3) | | |
| C(3)-C(17) | 1.505(3) | C(18)-C(19) | 1.377(3) | | |
| C(4)-C(9) | 1.387(3) | C(19)-C(20) | 1.374(3) | | |

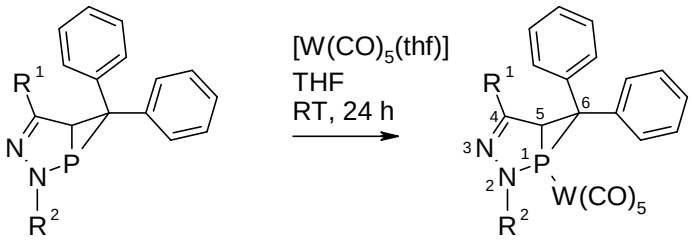
Bindungswinkel

| | | | |
|---|---|---|---|
| N(1)-P(1)-C(2) | 87.29(9) | C(15)-C(10)-C(11) | 117.28(19) |
| N(1)-P(1)-C(3) | 98.54(9) | C(15)-C(10)-C(1) | 121.76(18) |
| C(2)-P(1)-C(3) | 48.19(9) | C(11)-C(10)-C(1) | 120.9(2) |
| C(13)-O(1)-C(16) | 117.35(19) | C(12)-C(11)-C(10) | 122.1(2) |
| N(2)-N(1)-C(4) | 117.55(17) | C(11)-C(12)-C(13) | 119.4(2) |
| N(2)-N(1)-P(1) | 117.23(13) | O(1)-C(13)-C(14) | 116.2(2) |
| C(4)-N(1)-P(1) | 123.43(15) | O(1)-C(13)-C(12) | 124.2(2) |
| C(1)-N(2)-N(1) | 111.02(17) | C(14)-C(13)-C(12) | 119.6(2) |
| N(2)-C(1)-C(10) | 120.03(19) | C(15)-C(14)-C(13) | 120.5(2) |
| N(2)-C(1)-C(2) | 118.03(19) | C(14)-C(15)-C(10) | 121.1(2) |
| C(10)-C(1)-C(2) | 121.92(19) | C(22)-C(17)-C(18) | 117.3(2) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 117.06(19) | C(22)-C(17)-C(3) | 121.3(2) |
| C(1)-C(2)-P(1) | 105.28(15) | C(18)-C(17)-C(3) | 121.3(2) |
| C(3)-C(2)-P(1) | 66.37(12) | C(19)-C(18)-C(17) | 121.1(2) |
| C(23)-C(3)-C(17) | 116.48(18) | C(20)-C(19)-C(18) | 120.8(2) |
| C(23)-C(3)-C(2) | 119.58(17) | C(19)-C(20)-C(21) | 118.9(2) |
| C(17)-C(3)-C(2) | 114.62(18) | C(20)-C(21)-C(22) | 120.9(2) |
| C(23)-C(3)-P(1) | 119.20(15) | C(21)-C(22)-C(17) | 121.0(2) |
| C(17)-C(3)-P(1) | 111.54(15) | C(28)-C(23)-C(24) | 118.4(2) |
| C(2)-C(3)-P(1) | 65.44(12) | C(28)-C(23)-C(3) | 120.87(18) |
| C(9)-C(4)-C(5) | 119.1(2) | C(24)-C(23)-C(3) | 120.62(19) |
| C(9)-C(4)-N(1) | 119.5(2) | C(25)-C(24)-C(23) | 120.8(2) |
| C(5)-C(4)-N(1) | 121.44(19) | C(26)-C(25)-C(24) | 120.1(2) |
| C(6)-C(5)-C(4) | 119.9(2) | C(25)-C(26)-C(27) | 119.9(2) |
| C(5)-C(6)-C(7) | 121.0(2) | C(26)-C(27)-C(28) | 119.8(2) |
| C(8)-C(7)-C(6) | 118.9(2) | C(23)-C(28)-C(27) | 120.9(2) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 121.2(2) | Cl(1)-C(29)-Cl(2) | 110.5(3) |
| C(8)-C(9)-C(4) | 119.8(2) | | |

Pro Phosphiraneinheit enthält der Kristall ein Molekül Dichlormethan. Diese Beobachtung wurde durch eine Elementaranalyse der für die Röntgenstrukturanalyse eingesetzten Kristalle bestätigt. Der Abstand $H_{DCM}$ und Sauerstoff des *p*-Methoxysubstituenten ist mit 2.31 Å kleiner als die Summe der van-der-Waals-Bindungsradien.[110] Eine Diskussion der Molekülstruktur des Phosphirans **23e** findet sich im nachfolgenden Kapitel beim Vergleich mit derjenigen des Wolframpentacarbonyl-komplexierten Phosphirans **93a**.

### 3.5.3 Synthese der Wolframpentacarbonylphosphiran-Komplexe **93a-c**

Die Darstellung der $W(CO)_5$-Diazaphospholophosphiran-Komplexe **93a-c** erfolgte analog der Darstellung der Thiaphospholophosphiran-Komplexe **59a-c** nach dem indirekten photochemischen Verfahren (Schema 53).[79]




**23c-e** **93a-c**

**Schema 53**. Darstellung der $W(CO)_5$-Phosphiran-Komplexe **93a-c**, zur Bezeichnung der Reste siehe Tabelle 24.

**Tabelle 24**. Ausbeuten und $^{31}$P-NMR-Daten der $W(CO)_5$-Phosphiran-Komplexe **93a-c**. Die chemischen Verschiebungen sind in [ppm] angegeben, die nachfolgenden $J_{P,W}$-Kopplungskonstanten [Hz] in Klammern.

| Edukt | Produkt | $R^1$ | $R^2$ | Ausbeute [%] | $\delta(^{31}P)$ ($J_{P,W}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| **23c** | **93a** | Me | COMe | 76 | -57.4 (296.0) |
| **23d** | **93b** | Ph | Ph | 63 | -33.0 (287.0) |
| **23e** | **93c** | $C_6H_4$-4-OMe | Ph | 72 | -34.3 (287.0) |

Die $W(CO)_5$-Phosphiran-Komplexe **93a-c** mussten im Anschluss jeweils einer chromatographischen Aufreinigung unterworfen werden.

#### 3.5.3.1 Spektroskopische Charakterisierung der $W(CO)_5$-Phosphiran-Komplexe **93a-c**

Die $^{31}$P-NMR-Signale der Komplexe sind im Vergleich zu den freien Phosphiranen um ca. 35 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die $^1J_{P,W}$-Kopplung liegt im Bereich um 290 Hz. Im Vergleich zu den unkomplexierten $\lambda^3$-Phosphiranen **23c-e** werden deutlich geringere $^{31}$P-Kopplungen mit den Ringkohlenstoffatomen und dem Ringproton 5-H beobachtet (Angaben

für das Paar **23e**/**93c** in Tab. 25). Dieses für Phosphiran-Komplexe typische Verhalten weist daher analog zu den Thiaphosphiran-Komplexen **59a-c** auf einen verringerten s-Charakter in den P-X-Bindungsorbitalen hin.[71]

**Tabelle 25**. Chemische Verschiebungen $\delta^1$H(5-H), $\delta^{13}$C(C-5, C-6) des unkomplexierten und komplexierten Phosphirans (**23e**/**93c**) in [ppm], jeweils gefolgt von der $J_{P,X}$-Kopplungskonstante [Hz] in Klammern.

| Verbindung | 5-H | C-5 | C-6 |
|---|---|---|---|
| **23e** | 4.51 (19.2) | 50.4 (37.3) | 32.5 (46.8) |
| **93c** | 4.89 (4.9) | 44.8 (10.2) | 36.4 (19.0) |

Für die $W(CO)_5$-Phosphiran-Komplexe **93a-c** (idealisierte lokale Symmetrie des $W(CO)_5$-P-Fragments: $C_{4v}$) sind nach der Gruppentheorie drei IR-aktive C=O-Valenzbanden zu erwarten (Tabelle 26). Die Symmetrieerniedrigung durch die Koordination des Phosphiranliganden (siehe auch Molekülstruktur von **93b** im nachfolgenden Kapitel) macht sich in einer Verbreiterung der *E*-Bande bemerkbar.[80]

**Tabelle 26**. Frequenzen der C=O-Valenzschwingungen [$cm^{-1}$] der Komplexe **93a-c**.

| P-Ligand | $A_1^2$ | $A_1^1$ | $E$ |
|---|---|---|---|
| **23c** | 2081 | überlagert | 1949 (br) |
| **23d** | 2079 | 1995 | 1938 (br) |
| **23e** | 2080 | 1996 | 1941 (br) |

Um die Eigenschaften der Phosphirane **23c-e** als Liganden zu beurteilen, ist, wie bereits in Kap. 3.2.2.1 besprochen, besonders die $A_1^1$-Schwingung von Interesse, da diese der C=O-Valenzschwingung der zum Phosphiran *trans*-ständigen Carbonylgruppe entspricht. Für die Phosphirane **23d** und **23e** findet man ebenfalls vergleichbar hohe Werte für die C=O-Valenzschwingung, was auf eine erhebliche π-Akzeptorfähigkeit dieser Phosphirane hindeutet.

### 3.5.3.2 Kristallstrukturanalyse des Komplexes **93b**

Geeignete Einkristalle wurden durch langsames Eindampfen einer Lösung von **93b** in Diethylether bei Raumtemperatur erhalten. Abbildung 19 zeigt einen Molekülplot, Tabelle 27 enthält Bindungslängen und -winkel.

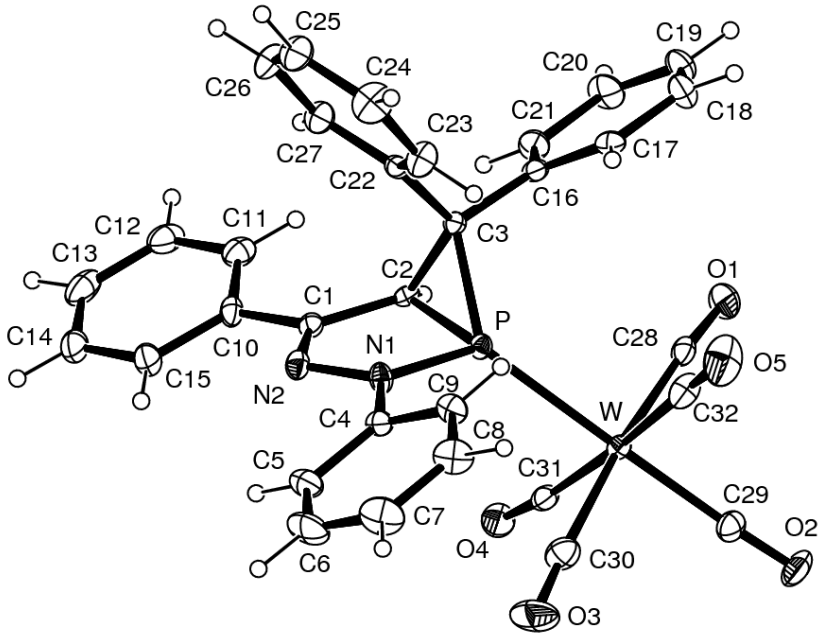



**Abbildung 19**. Molekülstruktur von **93b** im Kristall (ORTEP-Plot).

**Tabelle 27**: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **93b**. Standardabweichungen stehen in Klammern.

Bindungslängen

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| W-C(29) | 2.002(4) | N(2)-C(1) | 1.291(5) | C(13)-C(14) | 1.362(8) |
| W-C(28) | 2.036(4) | C(1)-C(2) | 1.474(5) | C(14)-C(15) | 1.393(6) |
| W-C(32) | 2.046(5) | C(1)-C(10) | 1.481(5) | C(16)-C(17) | 1.387(6) |
| W-C(31) | 2.051(4) | C(2)-C(3) | 1.546(5) | C(16)-C(21) | 1.392(6) |
| W-C(30) | 2.060(5) | C(3)-C(22) | 1.507(5) | C(17)-C(18) | 1.390(6) |
| W-P | 2.4645(10) | C(3)-C(16) | 1.517(5) | C(18)-C(19) | 1.382(7) |
| P-N(1) | 1.721(3) | C(4)-C(9) | 1.386(6) | C(19)-C(20) | 1.373(7) |
| P-C(2) | 1.839(4) | C(4)-C(5) | 1.396(6) | C(20)-C(21) | 1.397(6) |
| P-C(3) | 1.846(4) | C(5)-C(6) | 1.383(7) | C(22)-C(27) | 1.387(6) |
| O(1)-C(28) | 1.140(5) | C(6)-C(7) | 1.381(8) | C(22)-C(23) | 1.390(6) |
| O(2)-C(29) | 1.140(5) | C(7)-C(8) | 1.372(7) | C(23)-C(24) | 1.374(7) |
| O(3)-C(30) | 1.130(6) | C(8)-C(9) | 1.389(6) | C(24)-C(25) | 1.382(7) |
| O(4)-C(31) | 1.136(5) | C(10)-C(11) | 1.382(6) | C(25)-C(26) | 1.388(7) |
| O(5)-C(32) | 1.128(6) | C(10)-C(15) | 1.399(6) | C(26)-C(27) | 1.371(7) |
| N(1)-N(2) | 1.383(4) | C(11)-C(12) | 1.386(6) | | |
| N(1)-C(4) | 1.405(5) | C(12)-C(13) | 1.390(8) | | |

Bindungswinkel

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(29)-W-C(28) | 84.58(17) | C(9)-C(4)-C(5) | 119.9(4) |
| C(29)-W-C(32) | 90.42(17) | C(9)-C(4)-N(1) | 119.7(3) |
| C(28)-W-C(32) | 89.27(18) | C(5)-C(4)-N(1) | 120.5(4) |
| C(29)-W-C(31) | 93.67(17) | C(6)-C(5)-C(4) | 118.9(4) |
| C(28)-W-C(31) | 91.16(16) | C(7)-C(6)-C(5) | 121.1(5) |
| C(32)-W-C(31) | 175.91(17) | C(8)-C(7)-C(6) | 119.9(4) |
| C(29)-W-C(30) | 90.06(19) | C(7)-C(8)-C(9) | 120.0(4) |
| C(28)-W-C(30) | 174.51(18) | C(4)-C(9)-C(8) | 120.2(4) |
| C(32)-W-C(30) | 92.0(2) | C(11)-C(10)-C(15) | 118.8(4) |
| C(31)-W-C(30) | 87.98(18) | C(11)-C(10)-C(1) | 121.1(4) |
| C(29)-W-P | 175.29(12) | C(15)-C(10)-C(1) | 120.0(4) |
| C(28)-W-P | 92.02(11) | C(10)-C(11)-C(12) | 122.1(4) |
| C(32)-W-P | 92.81(13) | C(11)-C(12)-C(13) | 118.2(5) |
| C(31)-W-P | 83.11(12) | C(14)-C(13)-C(12) | 120.5(4) |
| C(30)-W-P | 93.26(14) | C(13)-C(14)-C(15) | 121.3(5) |
| N(1)-P-C(2) | 88.60(16) | C(14)-C(15)-C(10) | 118.9(5) |
| N(1)-P-C(3) | 100.99(17) | C(17)-C(16)-C(21) | 118.9(4) |
| C(2)-P-C(3) | 49.60(16) | C(17)-C(16)-C(3) | 119.7(3) |
| N(1)-P-W | 124.58(13) | C(21)-C(16)-C(3) | 121.4(3) |
| C(2)-P-W | 127.91(13) | C(16)-C(17)-C(18) | 120.2(4) |
| C(3)-P-W | 134.16(12) | C(19)-C(18)-C(17) | 120.6(4) |
| N(2)-N(1)-C(4) | 118.6(3) | C(20)-C(19)-C(18) | 119.7(4) |
| N(2)-N(1)-P | 116.3(2) | C(19)-C(20)-C(21) | 120.1(4) |
| C(4)-N(1)-P | 124.9(3) | C(16)-C(21)-C(20) | 120.4(4) |
| C(1)-N(2)-N(1) | 111.1(3) | C(27)-C(22)-C(23) | 118.7(4) |
| N(2)-C(1)-C(2) | 118.2(3) | C(27)-C(22)-C(3) | 120.3(3) |
| N(2)-C(1)-C(10) | 120.0(3) | C(23)-C(22)-C(3) | 120.8(3) |
| C(2)-C(1)-C(10) | 121.8(3) | C(24)-C(23)-C(22) | 121.0(4) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 117.9(3) | C(23)-C(24)-C(25) | 119.9(4) |
| C(1)-C(2)-P | 104.8(3) | C(24)-C(25)-C(26) | 119.5(4) |
| C(3)-C(2)-P | 65.5(2) | C(27)-C(26)-C(25) | 120.4(4) |
| C(22)-C(3)-C(16) | 114.8(3) | C(26)-C(27)-C(22) | 120.5(4) |
| C(22)-C(3)-C(2) | 119.3(3) | O(1)-C(28)-W | 175.6(4) |
| C(16)-C(3)-C(2) | 115.4(3) | O(2)-C(29)-W | 177.3(4) |
| C(22)-C(3)-P | 118.9(3) | O(3)-C(30)-W | 175.8(5) |
| C(16)-C(3)-P | 114.3(3) | O(4)-C(31)-W | 174.0(4) |
| C(2)-C(3)-P | 64.9(2) | O(5)-C(32)-W | 178.3(4) |

Der Komplex **93b** besitzt wie erwartet eine leicht verzerrte oktaedrische Struktur für die Anordnung der Liganden um das Wolframatom. Durch den Raumanspruch des Phosphirans werden drei der zum Phosphiran *cis*-ständigen CO-Liganden abgestoßen. Dies ist deutlich an den Winkeln C(28)-W-P, C(30)-W-P und C(32)-W-P erkennbar, die alle größer als 90° sind.
Von Interesse sind die Auswirkungen der Komplexierung des Phosphoratoms auf die Bindungslängen und Bindungswinkel des Phosphiranringes.

Ein Vergleich der Molekülstruktur des Komplexes **93b** mit der des freien Phosphirans **23e** und der bekannten Molekülstruktur des verwandten 2,3-Diaza-4-methyl-2,6,6-triphenyl-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**23b**)[111] zeigt wie erwartet einen erkennbaren Einfluss der Änderung der Koordinationszahl am Phosphoratom (Tab. 28). Die Bindungslängen und Bindungswinkel der Phosphiraneinheit von **23e** und **23b** sind jeweils ähnlich.

Für den $W(CO)_5$-Komplex **93b** kommt es dagegen durch die Verringerung der Elektronendichte am Phosphoratom zu einer Verkürzung der P-C-Bindungen sowie zu einer Verlängerung der basalen C-C-Bindung. Dieser Trend stimmt mit der von *Grützmacher et al*. berechneten Veränderung der Bindungslängen überein, die bei der Protonierung eines Phosphirans am Phosphoratom auftreten {B3LYP/6-31G(d)}.[59] Durch die Verlängerung der C-C-Bindung des Phosphiranringes im Komplex kommt es somit auch zu einer Aufweitung des C-P-C-Bindungswinkels. Die Summe der Bindungswinkel am Phosphoratom Σ°(P) nimmt daher von 234.0° (**23e**) auf 239.2° (**93b**) zu. Zu dieser Steigerung trägt auch der durch das sterisch anspruchsvolle Wolframpentacarbonyl-Fragment um ca. 2.5° aufgeweitete Winkel N(1)-P-C(3) bei.

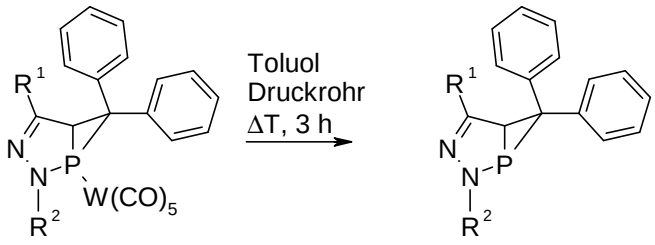
Der analoge Trend wurde von *Grützmacher* für das Verhalten der Bindungswinkelsumme des Dibenzophosphasemibullvalen-Wolframpentacarbonyl-Komplexes und des zugehörigen unkomplexierten Phosphirans beobachtet.[81] Anhand der Molekülstruktur ergab sich für Σ°(P) des Komplexes ein Wert von 227.6°, für das freie Phosphiran wurde Σ°(P) zu 220.1° berechnet, der bisher kleinste bekannte Wert für Σ°(P).

**Tabelle 28**. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **23b**[111], **23e** und **93b**.

| Verbindung | **23b** | **23e** | **93b** |
|---|---|---|---|
| C-C | 1.52 | 1.528(3) | 1.546(5) |
| P-C | 1.87/1.88 | 1.865(2)/1.878(2) | 1.839(4) / 1.846(4) |
| C-P-C | 47.8 | 48.19(9) | 49.60(16) |
| P-C-C | 66.5/65.7 | 66.37(12) / 65.44(12) | 65.5(2) / 64.9(2) |

### 3.5.4 Thermisch induzierte Dekomplexierung der Phosphiran-pentacarbonylwolfram-Komplexe **93a-c**

Aufgrund der thermischen Isomerisierungsreaktion der Thiaphospholophosphiran-Komplexe **59a-c** (Kap. 3.3) ist das Reaktionsverhalten der Diazaphospholophosphiran-Komplexe **93a-c** bei thermischer Belastung ebenfalls von Interesse. Die Experimente ergaben eine im Vergleich zu den 1,2-Thiaphospholophosphiran-Komplexen **59a-c** deutlich erhöhte thermische Stabilität der 1,2,3-Diazaphospholophosphiran-Komplexe (Tab. 29). Bei der Thermolyse der Pentacarbonylwolfram-Komplexe **93a-c** trat keine Isomerisierungsreaktion des Phosphirangerüstes ein, vielmehr zersetzte sich jeweils der Carbonylkomplex, und die Phosphirane **23c-e** wurden wieder in reiner Form erhalten (Schema 54).




**93a-c** **23c-e**

**Schema 54**. Thermolyse der Komplexe **93a-c** (Reaktionsbedingungen siehe Tab. 29).

**Tabelle 29**. Benötigte Temperaturen für die Thermolyse der Komplexe **93a-c** und $^{31}$P-NMR-Daten der resultierenden Phosphirane, (Reaktionszeit: 3 Stunden).

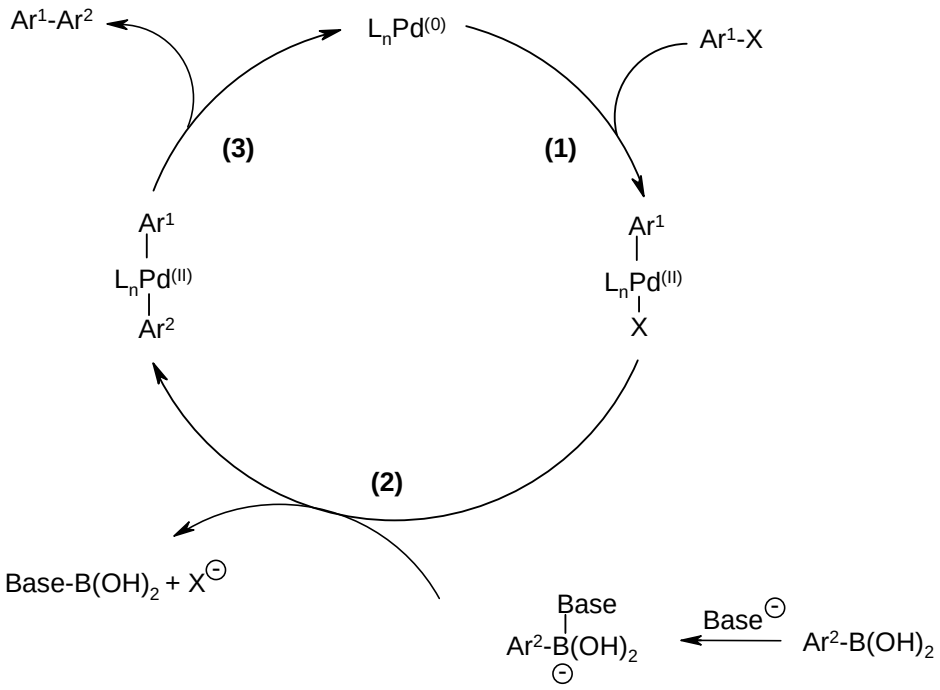
| **Reaktion** | $R^1$ | $R^2$ | Reaktionstemperatur [°C] | Ausbeute [%] | $\delta(^{31}P)$ [ppm] |
|---|---|---|---|---|---|
| **93a → 23c** | Me | COMe | 120 | 92 | -92.9 |
| **93b → 23d** | Ph | Ph | 150 | 72 | -75.9 |
| **93c → 23e** | $C_6H_4$-4-OMe | Ph | 150 | 77 | -76.8 |

Die thermolytische Zersetzung von $M(CO)_5$-Komplexen ist bekannt (M = Mo, W)[112]. Erstaunlich ist in unserem Fall aber die außerordentlich hohe thermische Belastbarkeit der Phosphirane **23c-e**. Das Strukturgerüst der Diazaphospholophosphirane **23c-e** ist demzufolge thermisch belastbarer als dasjenige der Thiaphospholophosphirane **32a** (siehe Kap. 3.3; bei 120 °C [2+1]-Cycloreversion sowie Bildung des Butadiensulfids **48** unter Verlust des Phosphoratoms) und **50a-c** (bei 80 °C erfolgt eine unkontrollierte Zersetzung).

## 3.6 Untersuchung der Phosphirane als Liganden in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen am Beispiel der Suzuki-Kreuzkupplung

### 3.6.1 Einleitung

Die Palladium-katalysierte Arylierung von Bor-gebundenen Organylresten ist besser unter dem Namen Suzuki-Reaktion[113] bekannt und gehört zu den sogenannten C,C-Kreuzkupplungs-Reaktionen. Weitere Beispiele für Palladium-katalysierte Alkenylierungs- und Arylierungsreaktionen sind unter anderem die Stille[114]-, die Kumada[115]-, die Negishi[116]- und die Heck-Reaktion[117]. Die große Beliebtheit der Suzuki-Kupplung ist auf die attraktiven Eigenschaften der als Kupplungspartner eingesetzten Boronsäuren zurückzuführen. Boronsäuren sind nicht toxisch und im Regelfall gegen Luft und Feuchtigkeit wenig empfindlich. Zudem sind sie leicht zugänglich bzw. vielfach auch kommerziell erhältlich. Die Suzuki-Reaktion kann durch folgenden Katalysecyclus beschrieben werden (Schema 55).

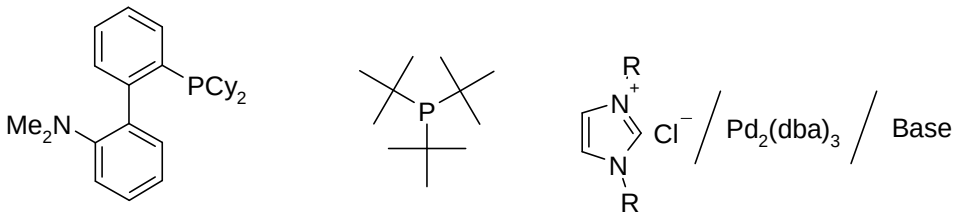



**Schema 55**. Katalysecyclus der Suzuki-Kupplung; (1) oxidative Addition, (2) Transmetallierung, (3) reduktive Eliminierung.

Im ersten Schritt erfolgt eine oxidative Addition des Arylhalogenids/triflats an den in katalytischen Mengen eingesetzten Palladium(0)-Komplex. Die durch Zusatz von Base in Form eines “at“-Komplexes aktivierte Boronsäure geht anschließend eine Transmetallierungsreaktion mit dem Pd(II)-Intermediat ein. Im letzten Reaktionsschritt wird das Kupplungsprodukt über eine reduktive Eliminierung freigesetzt und die Pd(0)-Spezies zurückgebildet. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird im allgemeinen die oxidative Addition betrachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt dabei in der Reihenfolge I > OTf > Br >> Cl ab. Erst seit Ende der 1990er Jahre ist es möglich, auch Arylchloride mittels der Suzuki-Reaktion in guten Ausbeuten kuppeln zu können.

Zu diesem Zweck wurden potente Katalysatorsysteme entwickelt. Der Arbeitsgruppe um *Buchwald* gelang es 1998 erstmalig, mit Hilfe der von ihnen entwickelten Aminophosphan-Liganden **94** Benzolboronsäure mit elektronenneutralen und elektronenreichen Arylchloriden zu kuppeln (Abb. 20).[118] Im selben Jahr berichteten *Fu et al.* über die durch den Einsatz des sterisch anspruchsvollen Tri-*tert*-butylphoshans als Liganden erfolgreiche Suzuki-Kupplungsreaktionen von deaktivierten (4-Chloranilin) und sterisch gehinderten Arylchloriden (z.B. 2-Chlortoluol) als Substraten.[119]

Neben den hier aufgeführten Phosphanen als Liganden erwiesen sich auch *N*-heterocyclische Carben-Palladium-Komplexe als aktive Katalysatoren. Die Arbeitsgruppe um *Nolan* etablierte ein einfaches *in-situ* System mit N-heterocyclischen Carbenen als Liganden.[120]

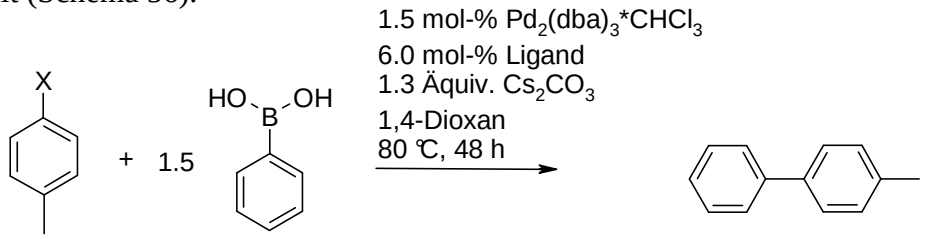



**94**

**Abbildung 20**. Aminophosphan-Ligand **94**[118], Tri-*tert*-butylphoshan[119], *in-situ* System nach *Nolan*[120].

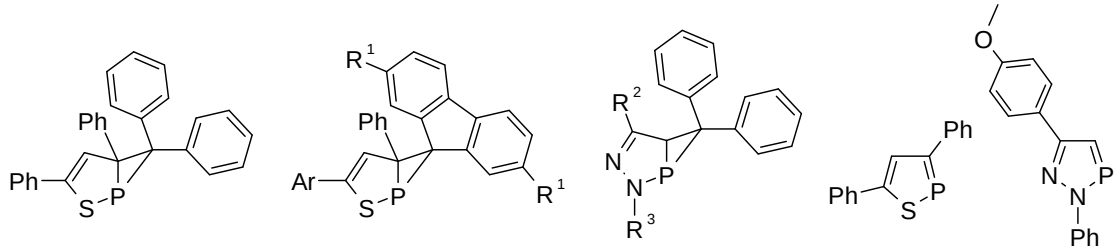
### 3.6.2 Heterophospholophosphirane **32a**, **23** und **50** als Liganden

Für die Untersuchung der Eigenschaften der Phosphirane als Liganden für die Suzuki-Reaktion wurde das in unserer Arbeitsgruppe ausgearbeitete Modellsystem in leicht abgewandelter Form für die Kupplung von 4-Brom- und 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure ausgewählt (Schema 56).[121,122]




**Schema 56**. Reaktionsbedingungen der Suzuki-Kupplung (mol-% bezogen auf 4-Halogentoluol).

Die Ausbeutebestimmung für das Kupplungsprodukt 4-Methylbiphenyl erfolgte $^{1}$H-NMR-spektroskopisch über die Integration der Peakflächen der Methylgruppenprotonen des Produktes, des eingesetzten Halogentoluols und der teilweise entstehenden Nebenprodukte (Homokopplung: 4,4'-Dimethylbiphenyl; Dehalogenierung: Toluol). Die eingesetzten Liganden finden sich in Abbildung 21, die Bezeichnung der Reste in Tabelle 30. Bei jeder durchgeführten Katalyse wurde stets eine Referenzreaktion ohne Ligand angesetzt. Als zusätzlicher Vergleich wurden auch die Eigenschaften des 3,5-Diphenyl-1,2-thiaphosphols (**27a**) und des 4-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-5*H*-[1,2,3]diazaphosphols (**16a**) untersucht.




**32a** **50a-c** **23c-e** **27a** **16a**

**Abbildung 21**. Eingesetzte Liganden, die Bezeichnung der Reste findet sich in Tab. 30.

**Tabelle 30**. Bezeichnung der Substituenten der eingesetzten Liganden.

| **50** | Ar | $R^1$ | **23** | $R^2$ | $R^3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| **a** | Ph | H | **c** | Me | COMe |
| **b** | $C_6H_4$-4-OMe | H | **d** | Ph | Ph |
| **c** | Ph | Br | **e** | $C_6H_4$-4-OMe | Ph |

Zunächst wurde die Umsetzung mit *p*-Bromtoluol untersucht. Dabei erwiesen sich die Thiaphosphirane **32a** und **50a,b** sowie das 1,2-Thiaphosphol **27a** bei dieser Modellreaktion als nahezu katalytisch inaktiv (Tab. 31). Die Aktivität dieser Katalysatorsysteme lag weit unter der des Referenzsystems mit reinem $Pd_2(dba)_3$. Es fand offenbar eine Inaktivierung des Katalysators statt. Mögliche Gründe sind in der mangelnden thermischen Stabilität der Thiaphospholophosphirane zu finden, zudem ist Schwefel bekanntermaßen oft ein Katalysatorgift. Eine Suzuki-Kupplung bei Raumtemperatur mit **50a,b** zeigte ebenfalls keine Umsetzung zum 4-Methylbiphenyl. Das an der Fluoren-Einheit in 2,7-Position bromsubstituierte Phosphiran **50c** verzeichnete dagegen hohe Ausbeuten an Kupplungsprodukt. Die Gründe für diese unerwartete Beobachtung sind unklar.

Für die Diazaphospholophosphirane **23c-e** ergab sich für die Umsätze der Suzuki-Kupplung eine nach der Donorfähigkeit der Phosphirane abgestufte Reihenfolge. Für das akzeptorsubstituierte Phosphiran **23c** ließ sich ein Umsatz von 38% beobachten, für das elektronenreichere Phosphiran **23e** dagegen ein Umsatz von 90%. Das ebenfalls elektronenreiche 4-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-5*H*-[1,2,3]diazaphosphol (**16a**) ist dagegen ein schwächerer Donor und führt nur zu einem Umsatz von 36%. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der Tatsache, dass die oxidative Addition als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Suzuki-Kupplung ein elektronenreiches Metallzentrum erfordert. Bei der Kupplung von Phenylboronsäure mit *p*-Chlortoluol erwiesen sich dagegen sämtliche untersuchten Phosphirane als inaktiv (Ausbeuten < 5%).

**Tabelle 31**. Ergebnisse der Suzuki-Kupplung mit 4-Bromtoluol, Ausbeute an Kupplungsprodukt in [%]; Reaktionsbedingungen: Schema 56.

| Ligand | Ausbeute [%] | Ligand | Ausbeute [%] |
|---|---|---|---|
| **27a** | 0 | **16a** | 36 |
| **32a** | 0 | **23c** | 38 |
| **50a** | 0 | **23d** | 59 |
| **50b** | 0 | **23e** | 90 |
| **50c** | 96 | Kein Ligand(Referenz) | 16 |

Für das Phosphiran **23d** wurde exemplarisch der Einfluss des Verhältnisses Ligand/Palladium-Katalysator sowie der Einfluss der Reaktionszeiten überprüft (Tab. 36).

Der Einsatz eines 1.5-fachen Überschuss anstelle des doppelten Überschusses an Ligand führte zu einem deutlich verbesserten Umsatz (Ausbeute an 4-Methylbiphenyl = 95%). Eine Verkürzung der Reaktionszeit auf 5 h ließ sich durch eine gleichzeitige Verringerung des Verhältnisses von Ligand/Pd auf den 1.2-fachen Überschuss gut kompensieren (Umsatz zwischen 65% und 73%). Die gleiche Reaktion mit einem Ligand/Pd-Verhältnis von 2.4 zu 1 ergab entsprechend eine verringerte Ausbeute an Kupplungsprodukt (49%). Diesen Einfluss des Phosphan-Pd-Verhältnisses konnten *Fu et al.* bei ihren Untersuchungen zur Suzuki-Kupplung ebenfalls beobachten. Für Tri-*tert*-butylphoshan als Ligand scheint ein Verhältnis zwischen 1 und 1.5 optimal zu sein.[119] *Fu* schloss daraus, dass der aktive Pd-Katalysator nur einen P(*t*-Bu)$_3$-Liganden enthält.

### 3.6.3 Untersuchung der katalytisch aktiven Spezies

Um weitere Erkenntnisse über die katalytisch aktive Spezies zu gewinnen, wurden $^{31}$P-NMR-Messungen einer Lösung der in der Suzuki-Kupplung eingesetzten Phosphirane zusammen mit $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ in Deuterochloroform durchgeführt. Für die Phosphirane **50a,c** ließ sich keine definierte Reaktion mit $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ feststellen, im $^{31}$P-NMR-Spektrum beobachtete man nach Zugabe des Palladiumkomplexes zahlreiche nicht identifizierbare Signale. Das Thiaphosphiran **32a** reagierte dagegen relativ schleppend mit $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$; innerhalb von 12 h im NMR-Röhrchen nahm die Signalintensität des Phosphirans langsam ab und ein neues Signal bei +92.5 ppm erschien. Anhand des $^1$H-NMR-Spektrums des Rückstandes konnte ebenfalls eine Zersetzungsreaktion festgestellt werden.

Das akzeptorsubstituierte Phosphiran **23c** verblieb über mehrere Tage in Gegenwart des Palladiumkomplexes ohne Anzeichen einer Degradation. Für die in der Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion katalytisch aktivsten Phosphirane **23d,e** konnte dagegen bei Raumtemperatur eine Reaktion zwischen Phosphiran und Palladium in Deuterochloroform festgestellt werden. Im $^{31}$P-NMR-Spektrum ließen sich neben Spuren des Eduktes (am Beispiel von **23e**, Signal bei -76.9 ppm) ein AB-Spinsystem mit einem ausgeprägten Dacheffekt beobachten (Abb. 22). Auffallend ist die Linienbreite der Signale, die auf dynamische Prozesse hindeutet. Führte man die obige Reaktion statt in Deuterochloroform in Acetonitril durch, so erhielt man innerhalb von 15 Minuten einen feinen, gelben Niederschlag. Dieser konnte durch Zentrifugieren von der Lösung abgetrennt werden. Beim Lösen des Niederschlags in Deuterochloroform erhielt man im $^{31}$P-NMR-Spektrum das analoge Signalmuster wie in Abbildung 22. $^{31}$P,$^{31}$P-Kopplungen über Palladiumzentren sind

bekannt, dabei sind $^{2}J^{trans}$(P,P)-Kopplungskonstanten für die geminale P-M-P-Kopplung vom Betrag her deutlich größer als die $^{2}J^{cis}$(P,P)-Kopplungskonstanten.[123] Der Niederschlag selbst ist über einen längeren Zeitraum lagerfähig, Lösungen des Phosphiran-Palladium-Komplexes zeigen dagegen nach kurzer Zeit Zersetzungsspuren.

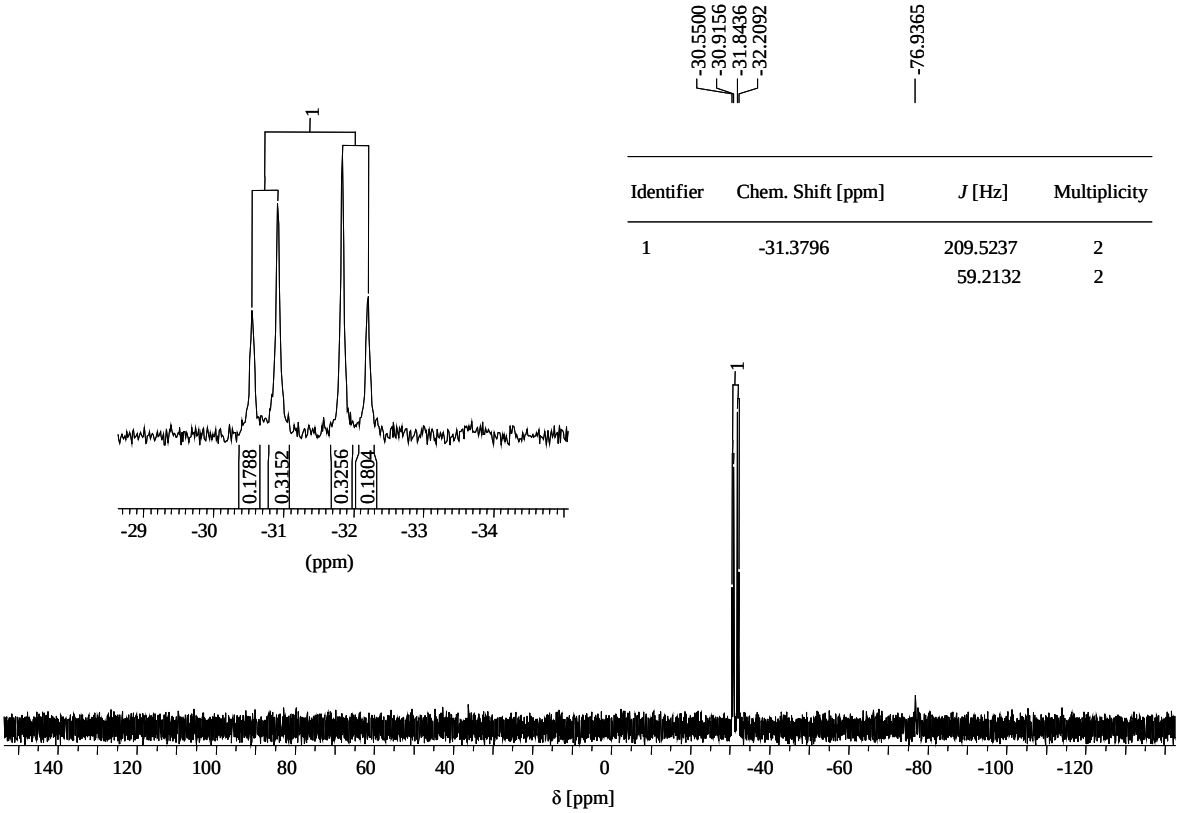



**Abbildung 22**. $^{31}$P-NMR-Spektrum des Produktes aus $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ und **23e** in $CDCl_3$.

Im $^{1}$H-NMR-Spektrum am Beispiel des Phosphirans **23e** (das am Phosphiranring gebundene Proton 5-H ist im Edukt bei 4.51 ppm, die $CH_3$-Gruppe bei 3.87 ppm zu finden) lassen sich zwei deutlich verbreiterte Signale bei 5.38 ppm (1 H) und 4.91 ppm (1 H) und ein ebenfalls verbreitertes Dublett (2 H) bei 3.48 ppm beobachten. Bei 3.88 ppm findet man für die $CH_3$-Gruppe ein Signal mit der Intensität von 9 H. Wie schon im $^{31}$P-NMR-Spektrum beobachtet, können dynamische Prozesse der Grund für diese Phänomen sein.

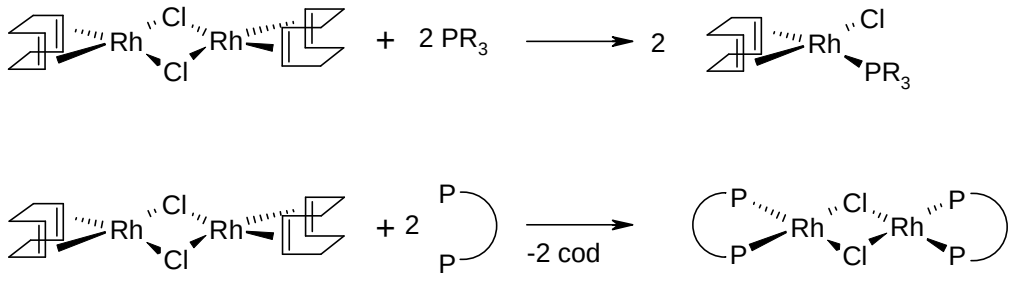
Ob bei der Komplexierung zum Palladium eine Ringöffnung des Phosphirans zum entsprechenden Palladacyclus auftritt, wie *F. Mathey* für Wolframpentacarbonyl-komplexierte Phosphirane beobachten konnte, lässt sich aufgrund des Misserfolgs, geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse züchten zu können, nicht ausschließen.[124] *F. Mathey* konnte zum Teil ebenfalls eine Linienverbreiterung durch intramolekulare Rotation feststellen.

Festzuhalten ist, dass die elektronenreichen Phosphirane **23d,e** definierte Wechselwirkungen zum Palladiumzentrum ausbilden, über die Struktur der vorliegenden Komplexe lassen sich aber leider keine Aussagen treffen.

## 3.7 Untersuchung der Phosphirane als Liganden in Rhodium(I)-Komplexen

### 3.7.1 Einleitung

In der Literatur wurde bisher von den Arbeitsgruppen um *Mathey* und *Grützmacher* über Rhodiumphosphiran-Komplexe berichtet (siehe auch Kap. 1.3.2). Es wurde daher exemplarisch die Koordinationsfähigkeit der in dieser Arbeit vorgestellten 1,2,3-Diazaphospholophosphirane **23** und 1,2-Thiaphospholophosphirane **50** mit $[Rh_2(\mu_2\text{-}Cl)_2(cod)_2]$ als Rhodiumprecursor untersucht. Für monodentate Phosphanliganden erhält man bei Einsatz von $[Rh_2(\mu_2\text{-}Cl)_2(cod)_2]$ im Regelfall Rhodium(I)-Komplexe der Konstitution [Rh(cod)Cl(Phosphan)] (Schema 57).[125] Teilweise können aus diesen Komplexen mit einem großen Überschuss des Phosphans in einer langsamen Reaktion auch Rhodium(I)-Komplexe des Wilkinson-Typs erhalten werden.[126] Bidentate Phosphane verdrängen dagegen das 1,5-Cyclooctadien und ergeben dimere Rhodium(I)-Komplexe der Struktur $[(Diphosphan)RhCl]_2$.[127]



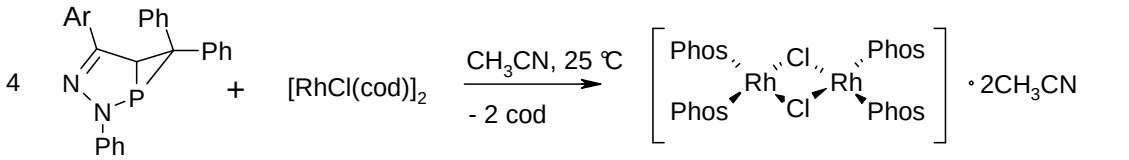

**Schema 57**. Reaktionen mono- und bidentater Phosphane mit $[Rh_2(\mu_2\text{-}Cl)_2(cod)_2]$.

*Grützmacher et al.* beobachtete nur für den *BABAR*-Phos-Ligand **36b** (R = $(CF_3)_2C_6H_3$) und nur in dem stark koordinierenden Lösungsmittel Acetonitril eine Reaktion mit $[Rh_2(\mu_2\text{-}Cl_2)(cod)_2]$.[66] Als Produkt konnte ein vierkerniger Cluster der Struktur [(Rh-*BABAR*-Phos)$_4(\mu_2\text{-}Cl)_4(CH_3CN)_2$] (**44**) isoliert werden.

In unserem Fall gingen nur die elektronenreichen 1,2,3-Diazaphospholophosphirane **23d,e** bei Raumtemperatur eine Reaktion mit $[Rh_2(\mu_2\text{-}Cl_2)(cod)_2]$ ein. Für die anderen Phosphirane konnte im $^{31}$P-NMR-Spektrum nur das unverändert vorliegende Signal des freien Phosphirans aufgezeichnet werden.

### 3.7.2 Synthese der Rhodium(I)phosphiran-Komplexe **95a,b**

Entsprechend zu den Beobachtungen der Arbeitsgruppe um *Grützmacher* wurde nur in dem stark koordinierenden Lösungsmittel Acetonitril für die Reaktion von **23d,e** mit $[Rh_2(\mu_2\text{-}Cl)_2(cod)_2]$ ein Niederschlag erhalten. Der zitronengelbe, feine Niederschlag konnte durch Zentrifugieren vom Lösungsmittel abgetrennt werden und über spektroskopische Methoden als $[Rh_2(Phosphiran)_2(\mu_2\text{-}Cl)_2]\cdot 2CH_3CN$ identifiziert werden (Schema 58). Löste man den Rückstand in chlorierten Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder für spektroskopische Zwecke in Deuterochloroform, so erhielt man orangerote Lösungen. Durch Zugabe von *n*-Pentan ließ sich im Fall **95a** aus der orangefarbenen Dichlormethanlösung der Acetonitril-freie Komplex $[Rh_2(\mathbf{23d})_2(\mu_2\text{-}Cl_2)]$ in Form roter Nadeln isolieren. Dessen chemische Verschiebung zeigt nahezu keine Veränderung im Vergleich zu **95a** ($\delta(^{31}P)$ = 0.1 ppm, $^1J_{P,Rh}$ = 248.2 Hz).




**23d,e** **95a,b**

Phos = **23d,e**

**Schema 58**. Synthese der $[Rh_2(Phosphiran)_2(\mu_2\text{-}Cl)_2]\cdot 2CH_3CN$ Komplexe **95a,b**.

**Tabelle 32**. Ausbeuten und $^{31}$P-NMR-Daten der Komplexe **95a,b**; die chemische Verschiebung ist in [ppm] angegeben, die $^1J_{P,Rh}$-Kopplungskonstante [Hz] in Klammern.

| **95** | Ar | Ausbeute [%] | $\delta(^{31}P)$ ($^1J_{P,Rh}$) |
|---|---|---|---|
| **a** | Ph | 96 | -0.1 (248.2) |
| **b** | *p*-MeO-Ph | 92 | -1.0 (248.2) |

Die Bildung der dimeren Rhodium(I)-Komplexspezies **95** unter Verdrängung des 1,5-Cyclooctadiens ist ungewöhnlich. Nur die Arbeitsgruppe um *J. Nixon* berichtete über eine ähnliche Reaktion.[128] Bei der Umsetzung von $[Rh_2(\mu_2\text{-}Cl)_2(cod)_2]$ mit dem ungewöhnlichen Phosphan-Liganden Cyclodifluorphosphazan ließ sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem erwarten Rhodium(I)-Komplex der Struktur $[RhCl(\eta^4\text{-}cod)(PF(NMe_2)_2)]$ und der dimeren Spezies $[RhCl(PF(NMe_2)_2)]_2$ detektieren. Dieses Gleichgewicht bestand unabhängig

vom Verhältnis der Einwaagen des Rhodiumkomplexes und des Cyclodifluorphosphazans. In unserem Fall wurde bei Variation der Einwaageverhältnisse stets der Rhodium(I)-Komplex der Struktur $[Rh_2(Phosphiran)_2(\mu_2\text{-}Cl)_2]\cdot 2CH_3CN$ gebildet. Am Beispiel von **95a** ergab sich die optimale Ausbeute von 96% für ein Molverhältnis Phosphiran zu Rhodiumprecursor von 2:1, bei einem Molverhältnis von 1:1 wurde dagegen eine Ausbeute von 36% bezogen auf die eingesetzte Rhodiumspezies beobachtet (Lösungsmittelvolumen und Einwaage Rhodium-precursor konstant).

Führte man die obige Reaktion in Tetrahydrofuran oder Deuterochloroform statt Acetonitril durch, so ließ sich für die Reaktionslösungen von **23d,e** und $[Rh_2(\mu_2\text{-}Cl)_2(cod)_2]$ ein Gleichgewicht mehrer Spezies in Lösung beobachten. Beispielsweise lagen im $^{31}$P-NMR-Spektrum für einen Ansatz mit **23e**, neben dem breiten Signal für das eingesetzte Phosphiran bei -76.3 ppm, ein intensitätsstarkes, in ein Dublett aufgespaltetes Signal bei -8.9 ppm mit einer Kopplungskonstante von 250.4 Hz, sowie bei -4.0 ppm und -15.4 ppm ein AB-Spinsystem mit einem Signalmuster eines Dublett von Dubletts mit Kopplungskonstanten von 232.3 Hz und 90.0 Hz vor. Im $^1$H-NMR-Spektrum ließen sich neben den Signalen für das eingesetzte $[Rh_2(\mu_2\text{-}Cl)_2(cod)_2]$ Anteile an freiem 1,5-Cyclooctadien detektieren. Auch bei Veränderung der Einwaagen an Rhodiumkomponente und Phosphiran kam es zu keiner vollständigen Reaktion, stets war Phosphiran und $[Rh_2(\mu_2\text{-}Cl)_2(cod)_2]$ vorhanden. Eine Zuordnung der obigen Signale zu bestimmten Spezies konnte nicht getroffen werden. Interessanterweise ließen sich diese Signale im $^{31}$P-NMR-Spektrum bei einer Probenentnahme kurz nach Start der Reaktion in dem Lösungsmittel Acetonitril ebenfalls beobachten.

### 3.7.2.1 Spektroskopische Charakterisierung der Rhodium(I)phosphiran-Komplexe **95**

Die Konstitution der Rhodium(I)phosphiran-Komplexe **95** konnte über folgende spektroskopische Ergebnisse als $[Rh_2(Phosphiran)_2(\mu_2\text{-}Cl)_2]\cdot 2CH_3CN$ identifiziert werden. Im $^{31}$P-NMR-Spektrum lässt sich jeweils ein Dublett im Bereich um 0 bis -1.0 ppm beobachten (Tab. 32). Die zugehörigen $^1J_{P,Rh}$-Kopplungskonstanten betragen in beiden Fällen 248.2 Hz. Diese liegen damit im für planar-quadratische chlorverbrückte Rhodiumkomplexe typischen Bereich zwischen 200 und 300 Hz.[76c] Einige literaturbekannte Beispiele sind in Tabelle 33 angegeben. Für Rhodium(I)-Komplexe der Struktur [Rh(cod)Cl(Phosphan)] findet man dagegen $^1J_{P,Rh}$-Kopplungskonstanten im Bereich zwischen 100 und 200 Hz.[125] Die Bildung

des von *Grützmacher* beschriebenen Clusters **44** lässt sich durch das Vorliegen eines einfachen Dublettsystems für **95** im $^{31}$P-NMR-Spektrum ausschließen.

**Tabelle 33**. Abhängigkeit der $^{1}J_{P,Rh}$-Kopplungskonstante für [RhCl(Phosphan)$_2$]$_2$-Komplexe von der Elektronegativität der Phosphanliganden.

| Ligand | $^{1}J_{P,Rh}$ [Hz] |
|---|---|
| $PPh_3$[129] | 195.8 |
| $P(C_6F_5)_3$[129] | 261.0 |
| $P(OMe)_3$[130] | 294.3 |

Die vollständige Verdrängung des 1,5-Cyclooctadiens konnte über die Auswertung der $^{1}$H-NMR- und $^{13}$C-NMR-Spektren nachgewiesen werden. Im Spektrum finden sich nur Signale des gebundenen Phosphirans und des Acetonitrils im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1. Im Acetonitril-freien Komplex sind erwartungsgemäß nur die Signale des gebundenen Phosphirans zu beobachten. Diese sind zu **95a** um Werte im Bereich kleiner als 0.1 ppm verschoben.

Im Vergleich zu den unkomplexierten $\lambda^3$-Phosphiranen **23d,e** sind die $^{31}$P-Kopplungen mit den Ringkohlenstoffatomen und dem Ringproton 5-H für die Komplexe **95** auf im NMR-Spektrum nicht mehr beobachtbare Werte nahe Null zurückgegangen (Tab. 34). Für den in Kapitel 1.2 vorgestellten *Tetrakis-BABAR*-Phos-Rhodium(I)-Komplex **43** der Arbeitsgruppe um *Grützmacher* ließen sich ebenfalls keine $^{31}$P-Kopplungen mit den Ringkohlenstoffatomen und dem Ringproton feststellen.[66]

**Tabelle 34**. Chemische Verschiebungen $\delta^{1}$H(5-H), $\delta^{13}$C(C-5, C-6) des unkomplexierten und W(CO)$_5$- bzw. Rh(I)-komplexierten Phosphirans (**23e**/**93c**/**95b**) in [ppm], jeweils gefolgt von der $J_{P,X}$-Kopplungskonstante [Hz] in Klammern.

| Verbindung | 5-H | C-5 | C-6 |
|---|---|---|---|
| **23e** | 4.51 (19.2) | 50.4 (37.3) | 32.5 (46.8) |
| **93c** | 4.89 (4.9) | 44.8 (10.2) | 36.4 (19.0) |
| **95b** | 3.17 (s) | 43.6 (s(br)) | 33.7 (s(br)) |

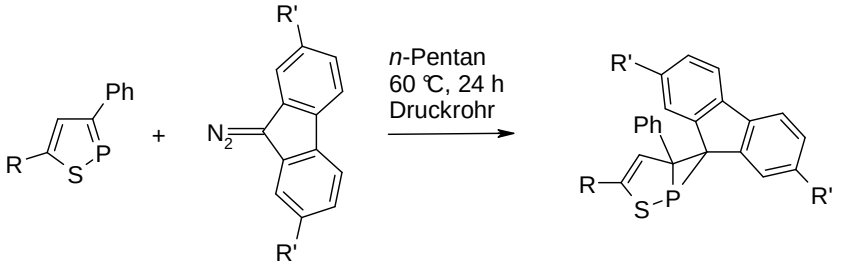
Im Vergleich zum freien Phosphiran tritt ein Hochfeldshift um ca. 1.3 ppm für die chemische Verschiebung des Ringprotons 5-H auf. Den Signalen C-5 und C-6 konnte keine Kopplungskonstante zugeteilt werden, da man jeweils leicht verbreiterte Singuletts erhielt. Über die Auswertung der MALDI-Spektren der Komplexe **95** wurden weitere Informationen zur Aufklärung der Konstitution der Rhodiumkomplexe erhalten, das mit Abstand größte Signal konnte als $[Rh(I)(Phosphiran)_2]^+$-Fragment identifiziert werden. Auch die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen mit dem Strukturvorschlag $[Rh_2(Phosphiran)_2(\mu_2\text{-}Cl)_2]\cdot 2CH_3CN$ überein.

Eine Röntgenstrukturanalyse konnte leider im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten werden. Durch Überschichten einer Dichlormethanlösung des Komplexes **95a** mit *n*-Pentan bei 0 °C war es zwar möglich, Einkristalle von **95a** in Form langer roter Nadeln zu erhalten. Diese trübten sich allerdings beim Entfernen aus der Mutterlauge innerhalb kürzester Zeit ein. Die mechanische Stabilität der Einkristalle war ebenfalls gering, daher war eine Vermessung der Kristalle in Silikonöl nicht möglich. Der Einsatz höhersiedender Lösungsmittel bei den Kristallisationsversuchen führte stets zu amorphen Niederschlägen, daher konnte die Struktur der Komplexe **95a,b** nicht durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.

# 4. Zusammenfassung / Summary

## 4.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Befähigung der 1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphirane **50** und der 1,2,3-Diazaphospholo[3,4-*a*]phosphirane **23** zur Komplexbildung mit einem Wolframpentacarbonyl-Fragment und die Folgeraktionen dieser Komplexe bei thermischer Belastung untersucht. Die 1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphirane **50** waren leicht durch Cyclopropanierung der 1,2-Thiaphosphole **27** mit 9-Diazofluoren **51** zugänglich (Schema 59).



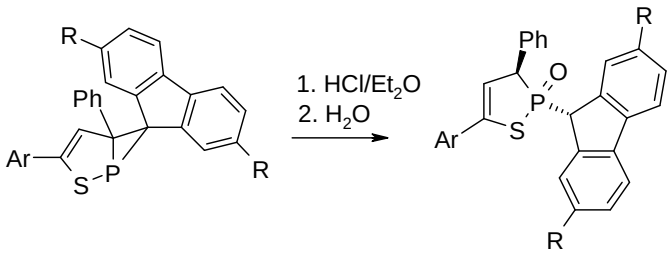

**27a,b** **51a,c** **50a-c**

| **50** | R | R’ | Ausbeute [%] |
|---|---|---|---|
| **a** | Ph | H | 83 |
| **b** | *p*-MeO-Ph | H | 76 |
| **c** | Ph | Br | 98 |

**Schema 59**. Synthese der 1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphirane **50a-c**.

Die 1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphirane **50** zeigen eine temperaturabhängige Dynamik im NMR-Experiment. Die Konfiguration von **50a** konnte mit einer Kristallstrukturanalyse bestimmt werden. Auffallend sind die vergleichbar großen P-C-Bindungslängen des Phosphiranringes, die diejenigen der bisher bekannten Phosphirane übertreffen.

Die 1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphirane **50** sind säurelabil. Die Produkte der Reaktion von **50** mit einer etherischen HCl-Lösung konnten über spektroskopische Methoden als Derivate des 2-(9*H*-Fluoren-9-yl)-3*H*-1,2-thiaphosphol-2-oxids **52** identifiziert werden (Schema 60). Die vorgeschlagene Struktur konnte durch eine Kristallstrukturanalyse von **52a** bestätigt werden.

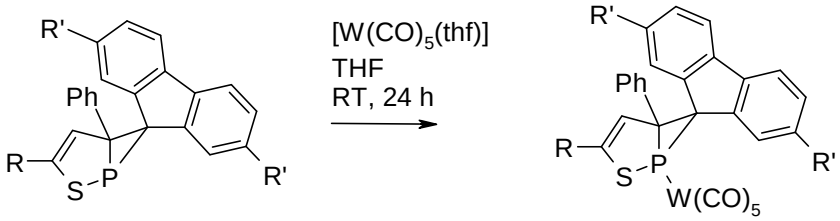



**50a-c** **52a-c**

| **52** | Ar | R | Ausbeute [%] |
|---|---|---|---|
| **a** | Ph | H | 70 |
| **b** | *p*-MeO-Ph | H | 76 |
| **c** | Ph | Br | 60 |

**Schema 60**. Saure Hydrolyse führt zu den 3*H*-1,2-Thiaphosphol-2-oxiden **52**.

Die Befähigung der bicyclischen Phosphirane **50** zur Komplexbildung mit einem Wolframpentacarbonyl-Fragment konnte erfolgreich demonstriert werden (Schema 61).



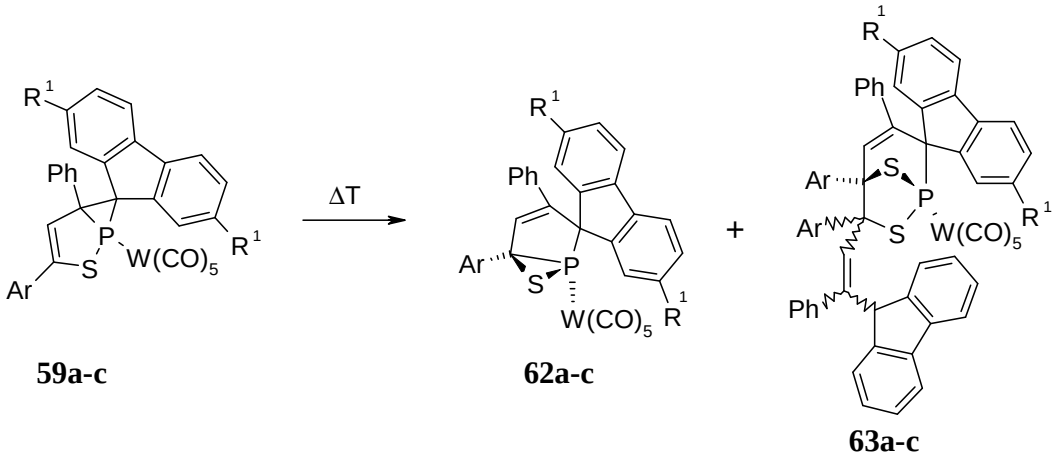

**50a-c** **59a-c**

| **50** | **59** | R | R' | Ausbeute [%] |
|---|---|---|---|---|
| **a** | **a** | Ph | H | 97 |
| **b** | **b** | *p*-MeO-Ph | H | 87 |
| **c** | **c** | Ph | Br | 83 |

**Schema 61**. Darstellung der $W(CO)_5$-Phosphiran-Komplexe **59a-c**.

Die Komplexe **59a-c** gehen im Temperaturbereich von 50-80 °C thermische Folgereaktionen ein, jedoch ist das Ergebnis signifikant verschieden von dem analogen 6,6-Diphenyl-[1,2]-thiaphospholophosphiran-Komplex, für den *T. Jikyo* die Bildung des tricyclischen Thieno[3,2-*a*]-isophosphindol-Derivats **47** beobachtete. Für die spiro-verbrückten 1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphiran-wolframpentacarbonyl-Komplexe **59** führte die thermische Isomerisierungsreaktion zu den Thiaphosphiranen **62** (Schema 62).

Als Nebenprodukt der Reaktion konnte das Dithiaphospholan **63** detektiert werden. Beim Stehenlassen einer Lösung von **59a,b** bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von vier Wochen wurde dagegen fast ausschließlich das Dithiaphospholan **63** gebildet. Die Struktur von **62a** und **63a** konnte durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt werden.



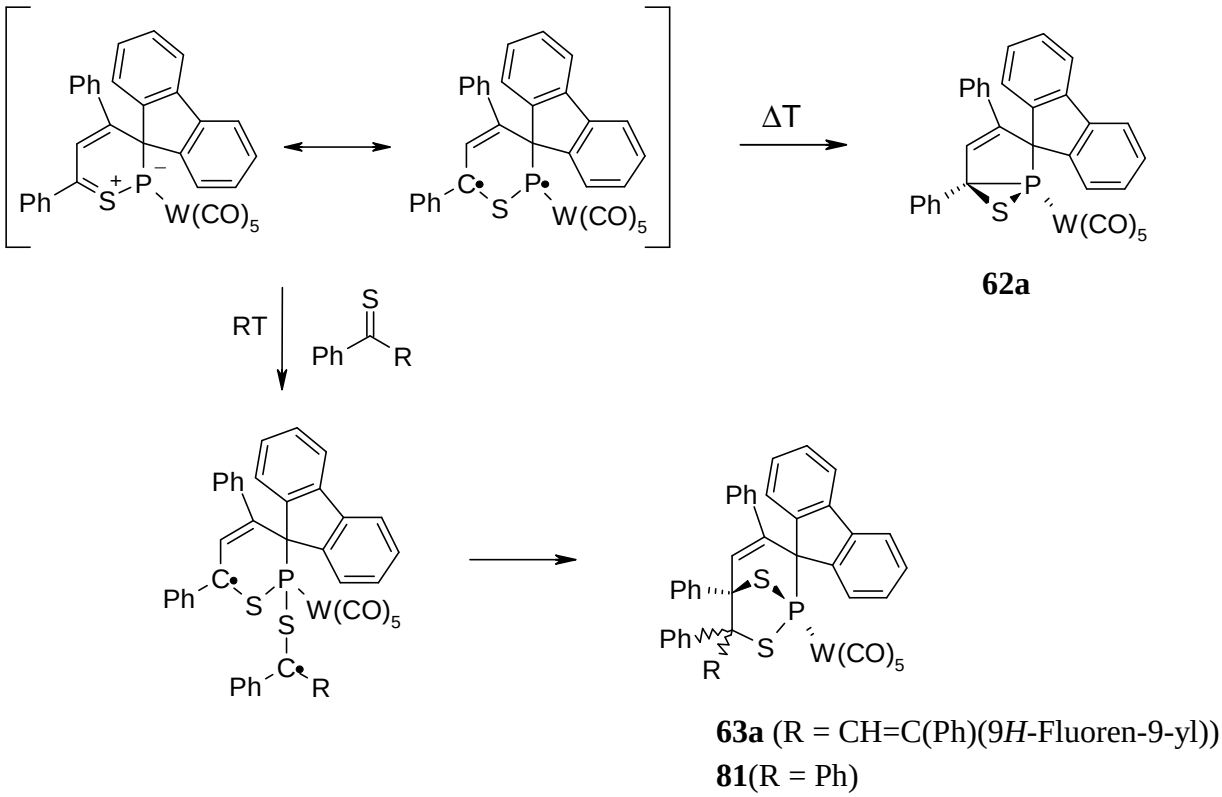

**59a-c** **62a-c** **63a-c**

| Edukt | $R^1$ | Ar | Ausbeute [%] **62** | Ausbeute [%] **63** |
|---|---|---|---|---|
| **59a** | H | Ph | 80 | 7 |
| **59b** | H | $C_6H_4$-4-OMe | 70 | 0[a], ca. 20[b] |
| **59c** | Br | Ph | [c] | [c] |

Reaktionsbedingungen: [a] 3 h, 80 °C; [b] 24 h, 50 °C (Ausbeute $^{31}$P-NMR-spektroskopisch bestimmt);
[c] vollständige Reinigung nicht möglich.

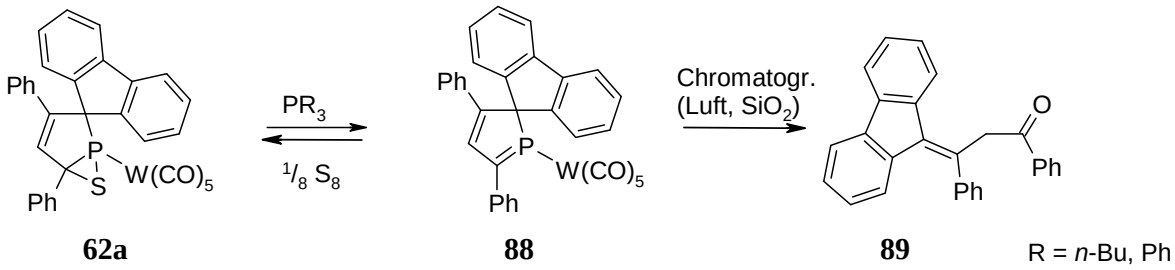
**Schema 62**. Als Hauptprodukte der Thermolyse der $W(CO)_5$-Komplexe **59a-c** ließen sich die Thiaphosphirane **62a-c** isolieren.

Für die Bildung des Dithiaphospholans **63** wird die Reaktion eines unter Verlust eines Pentacarbonylwolfram-Phosphorfragments gebildeten intermediären Thioketons **66** mit einer Einheit des Phosphiran-Komplexes **59** angenommen (Schema 63 am Beispiel für **59a**). Der postulierte Mechanismus über eine intermediär gebildete Thiocarbonylverbindung konnte durch die erfolgreiche Reaktion des Komplexes **59a** mit Thiobenzophenon als C=S-Komponente zum Dithiaphospholan-Derivat **81** plausibel gemacht werden. Interessanterweise reagierte auch das freie Phosphiran **50a** mit Thiobenzophenon zum entsprechenden Dithiaphospholan-Derivat **82**. Dieses konnte leicht mit einer $W(CO)_5$(thf)-Lösung zum Wolframpentacarbonyl-dithiaphospholan-Komplex **81** umgesetzt werden.



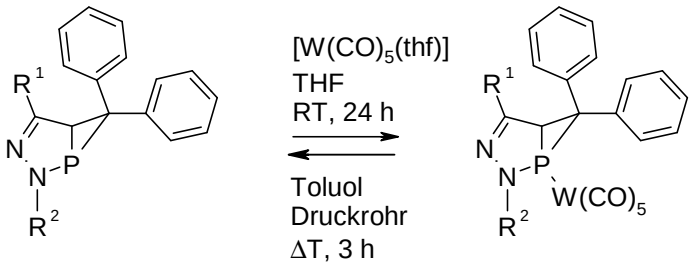

**Schema 63**. Postulierter Mechanismus für die Bildung von **62** und **63/81**.

Das Wolframpentacarbonyl-komplexierte Thiaphosphiran **62** konnte mit Triphenyl- oder Tri-*n*-butylphosphan desulfuriert werden, man erhielt dabei das 2-spiroanellierte 2*H*-Phosphol **88** (Schema 64). Die Desulfurierungsreaktion war reversibel, das 2*H*-Phosphol **88** ließ sich durch Zugabe des fünffachen Überschusses an elementarem Schwefel zur Reaktionslösung wieder in **62** umwandeln. Das 2*H*-Phosphol ist außerordentlich oxidationsempfindlich, nach Luftkontakt und einer darauf folgenden chromatographischen Aufreinigung wurde 3-(Fluoren-9-yliden)-1,3-diphenylpropan-1-on (**89**) als Zersetzungsprodukt isoliert.




**Schema 64**. Reversible Desulfurierung zum 2-spiroanellierten 2*H*-Phosphol **88** und dessen oxidative Spaltung.

Ferner wurden exemplarisch drei Vertreter der 1,2,3-Diazaphospholo[3,4-*a*]phosphirane **23** auf ihre Koordinationsfähigkeit hin untersucht. Das Phosphiran **23e** wurde von uns neu dargestellt, seine Konstitution konnte mit einer Kristallstrukturanalyse bestimmt werden. Die Darstellung der $W(CO)_5$-Diazaphospholophosphiran-Komplexe **93a-c** erfolgte analog der Darstellung der Thiaphospholophosphiran-Komplexe **59a-c** nach dem indirekten photochemischen Verfahren (Schema 65). Komplex **93b** konnte ebenfalls durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.




**23c-e** **93a-c**

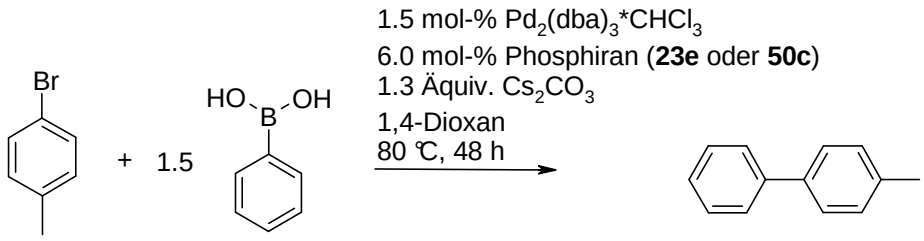
| **23** | **93** | $R^1$ | $R^2$ | Ausbeute [%] |
|---|---|---|---|---|
| **c** | **a** | Me | COMe | 76 |
| **d** | **b** | Ph | Ph | 63 |
| **e** | **c** | $C_6H_4$-4-OMe | Ph | 72 |

**Schema 65**. Darstellung der $W(CO)_5$-Phosphiran-Komplexe **93a-c**.

Bei thermischer Belastung (120-150 °C) der Komplexe **93** konnten die freien Phosphirane **23** zurückgewonnen werden. Erstaunlich ist die außerordentlich hohe thermische Widerstandsfähigkeit der Phosphirane **23c-e**.

Schließlich wurden die Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphirane **50** und **32a** sowie die 1,2,3-Diazaphospholophosphirane **23c-e** auf ihre Eignung als Liganden bei Palladium-katalysierten Suzuki-Kupplungsreaktion untersucht (Schema 66). Als Modellreaktion wurde die Kupplung von 4-Bromtoluol mit Benzolboronsäure gewählt. Dabei erwiesen sich die Thiaphosphirane **50a,b** und das 1,2-Thiaphosphol **27a** bei dieser Modellreaktion als nahezu katalytisch inaktiv. Die Aktivität dieser Katalysatorsysteme lag weit unter der des Referenzsystems mit reinem $Pd_2(dba)_3{\cdot}CHCl_3$. Es fand offenbar eine Inaktivierung des Katalysators statt. Das an der Fluoren-Einheit in 2,7-Position bromsubstituierte Phosphiran **50c** verzeichnete dagegen eine nahezu quantitative Umsetzung zum Kupplungsprodukt.

Für die Diazaphospholophosphirane **23c-e** ergab sich für die Umsätze der Suzuki-Kupplung eine nach der Donorfähigkeit der Phosphirane abgestufte Reihenfolge. Für das akzeptorsubstituierte Phosphiran **23c** ließ sich ein Umsatz von 38% beobachten, für das elektronenreiche Phosphiran **23e** dagegen ein Umsatz von 90%.



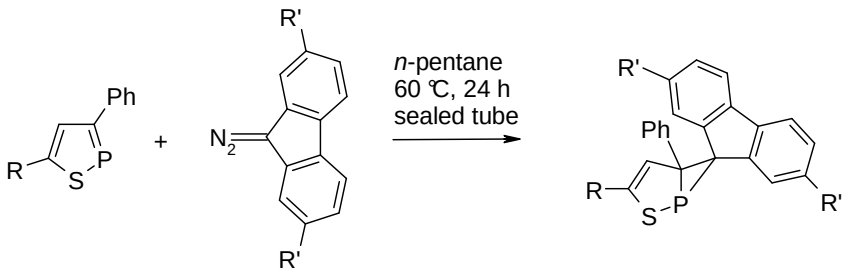

**Schema 66**. Suzuki-Kupplung zu 4-Methylbiphenyl mit **23e**: 90%, mit **50c** 96%.

Für die Kupplungsreaktion von 4-Bromtoluol sind die elektronenreichen 1,2,3-Diazaphospholo[3,4-*a*]phosphirane **23d,e** und das dibromsubstituierte Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphiran **50c** folglich brauchbare Liganden. Bei der Reaktion mit 4-Chlortoluol können dagegen für alle eingesetzten Phosphirane keine befriedigenden Umsätze beobachtet werden. $^{31}$P-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen für die Phosphirane **23d,e** Hinweise auf einen Palladium-Phosphiran-Komplex. Dessen Konstitution konnte aufgrund der mangelnden Stabilität nicht aufgeklärt werden. Andererseits konnte für die Phosphirane **23d,e** bei der Reaktion mit $[Rh_2(\mu_2\text{-}Cl)_2(cod)_2]$ ein Komplex der Zusammensetzung $[Rh_2(\mu_2\text{-}Cl)_2(Phosphiran)_4]\cdot 2CH_3CN$ (**95**) erhalten werden, dessen Konstitution durch NMR-spektroskopische und massenspektroskopische Methoden und eine Elementaranalyse bestätigt werden konnte.

## 4.1 Summary

Although a couple of bicyclic phosphiranes are well known, no application in homogeneous catalysis has been reported yet. On this account the 1,2-thiaphospholo[2,3-*a*]phosphiranes **50** and the 1,2,3-diazaphospholo[3,4-*a*]phosphiranes **23** were investigated. To this end, the tungsten-pentacarbonyl complexes of phosphiranes **23** and **50** were prepared to demonstrate their ability to complex transition metals.

The P=C double bond of the 1,2-thiaphospholes is an excellent acceptor for diazo dipoles and cyclopropanation of this bond occurs easily. In fact, thiaphospholes **27** react with 9-diazofluorenes **51** to give the 1,2-thiaphospholophosphiranes **50** in good yield (Scheme 67).



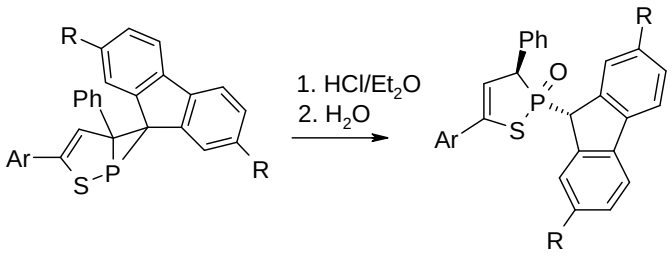

**27a,b** **51a,c** **50a-c**

| **50** | R | R’ | yield [%] |
|---|---|---|---|
| **a** | Ph | H | 83 |
| **b** | *p*-MeO-Ph | H | 76 |
| **c** | Ph | Br | 98 |

**Scheme 67**. Synthesis of 1,2-thiaphospholo[2,3-*a*]phosphiranes **50a-c**.

We observed a temperature-sensitive dynamic process for the 1,2-thiaphospholo[2,3-*a*]phosphiranes **50** in the NMR experiment. The constitution of **50a** was ascertained by X-ray structure analysis. The P-C bonds of the phosphirane ring are exceptionally long and exceed the values hitherto documented in the literature.

1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphiranes **50** are acid-labile. The products from hydrolysis by an ethereal HCl solution could be identified with spectroscopic methods as 2-(9*H*-fluoren-9-yl)-3*H*-1,2-thiaphosphol-2-oxides **52** (Scheme 68). The supposed structure was confirmed by an X-ray structure analysis of **52a**.

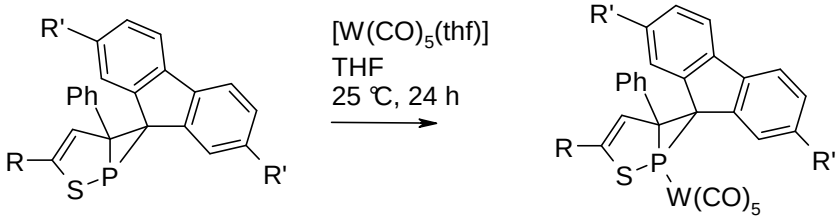



**50a-c** **52a-c**

| **52** | Ar | R | yield [%] |
|---|---|---|---|
| **a** | Ph | H | 70 |
| **b** | *p*-MeO-Ph | H | 76 |
| **c** | Ph | Br | 60 |

**Scheme 68**. Acid hydrolysis yields the 3*H*-1,2-thiaphosphole-2-oxides **52**.

The phosphiranes **50** readily form the pentacarbonyltungsten complexes **59** (Scheme 69).



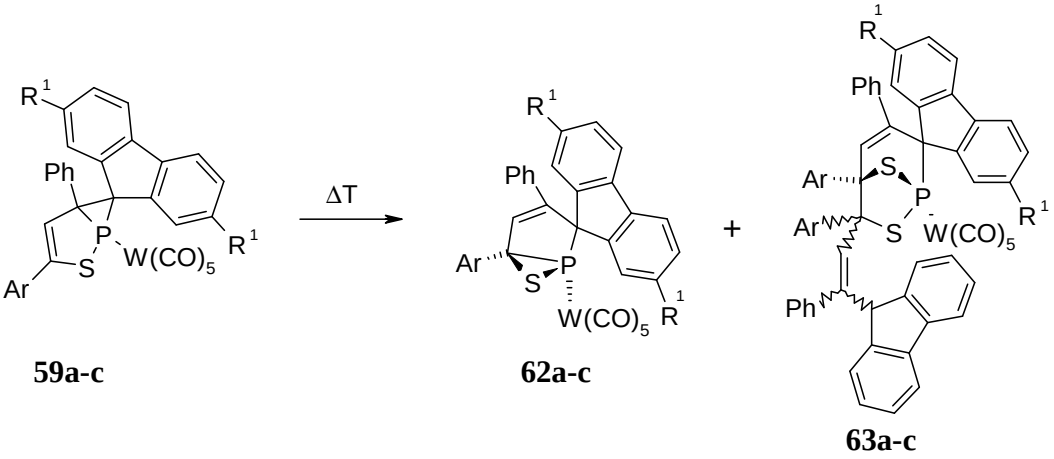

**50a-c** **59a-c**

| **50** | **59** | R | R' | yield [%] |
|---|---|---|---|---|
| **a** | **a** | Ph | H | 97 |
| **b** | **b** | *p*-MeO-Ph | H | 87 |
| **c** | **c** | Ph | Br | 83 |

**Scheme 69**. Synthesis of the $W(CO)_5$-phosphirane complexes **59a-c**.

These complexes undergo thermal rearrangement within a temperature range of 50-80 °C. The formed products differ significantly from the tricyclic thieno[3,2-*a*]-isophosphindole-derivative **47a** observed by *T. Jikyo* upon heating of the analogous 6,6-diphenyl-[1,2]-thiaphospholophosphirane complex **46a**. For the spiro-bridged 1,2-thiaphospholo[2,3-*a*]phosphirane-pentacarbonyltungsten complexes **59**, thermal impact leads to the thiaphosphirane complexes **62** (Scheme 70).

As a minor byproduct dithiaphospholane **63** was observed. Allowing a solution of **59a,b** to stand at ambient temperature for four weeks leads to the exclusive formation of dithiaphospholane **63a,b**. The constitution of **62a** and **63a** was clarified by X-ray structure analysis.




**59a-c** **62a-c** **63a-c**

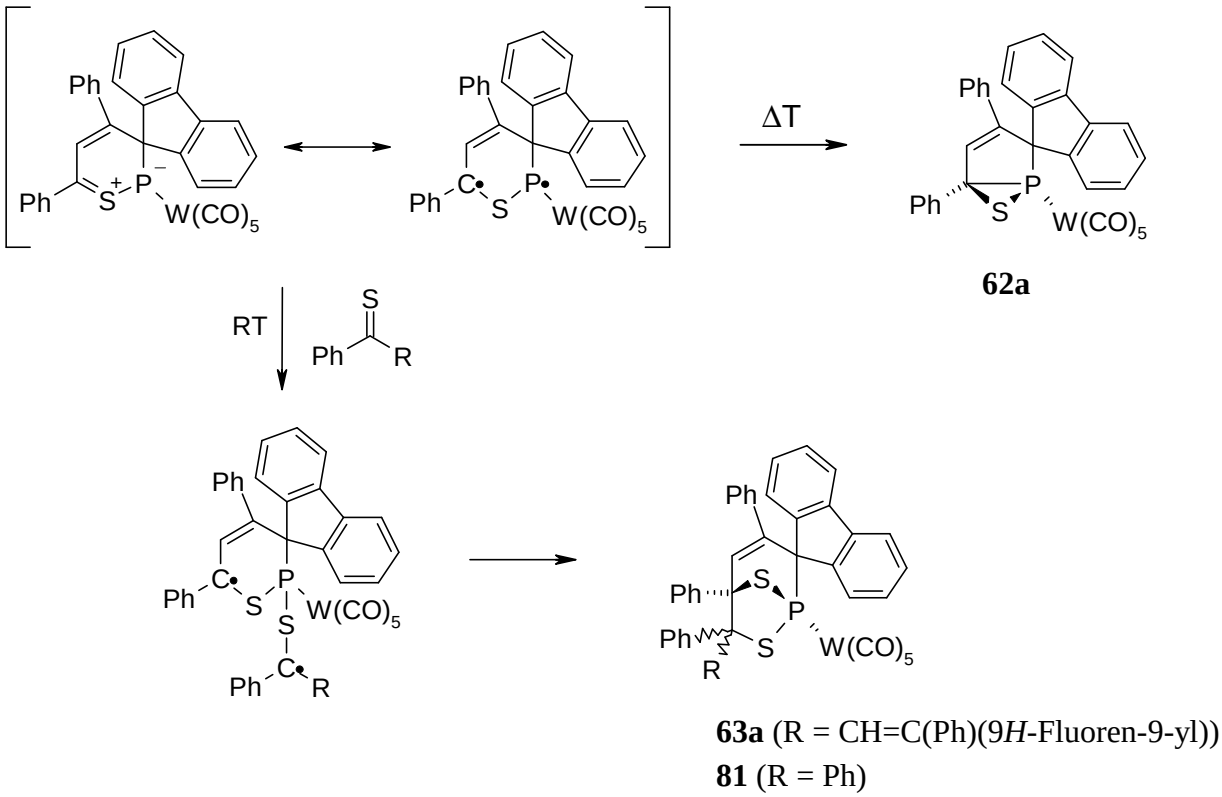
| Educt | $R^1$ | Ar | Yield [%] **62** | Yield [%] **63** |
|---|---|---|---|---|
| **59a** | H | Ph | 80 | 7 0[a], ca. |
| **59b** | H | $C_6H_4$-4-OMe | 70 | 20[b] |
| **59c** | Br | Ph | [c] | [c] |

Reaction conditions: [a] 3 h, 80 °C; [b] 24 h, 50 °C (yield quantified via $^{31}$P NMR spectroscopy); [c] purification was not possible.

**Scheme 70**. Thiaphosphiranes **62a-c** were isolated as the main product of the thermal isomerisation reaction.

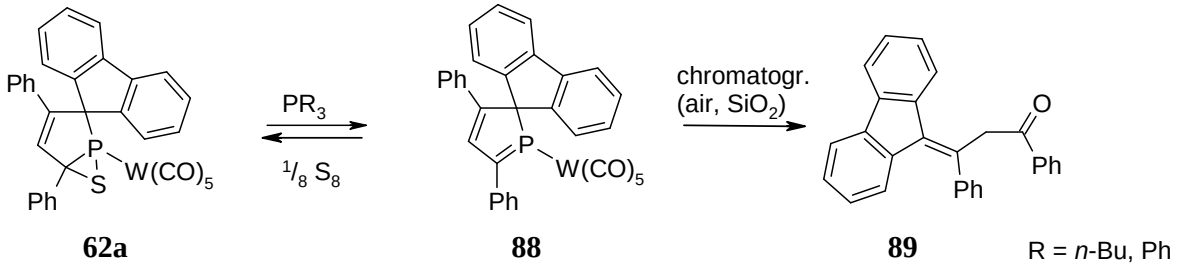
The formation of the dithiaphospholanes **63** can be described as a reaction of an intermediate thioketone **66**, formed by loss of a pentacarbonyltungsten-phosphorus fragment, with one molecule of phosphirane-complex **59** (Scheme 71 using the example of **59a**).

The postulated mechanism via an intermediate thioketone was supported by the successful reaction of thiobenzophenone (as the C=S component) with complex **59a**. Also the uncomplexed phosphirane **50a** readily reacts with thiobenzophenone. The obtained dithiaphospholane-derivative **82** is easily transferred into the corresponding pentacarbonyltungsten complex **81**.



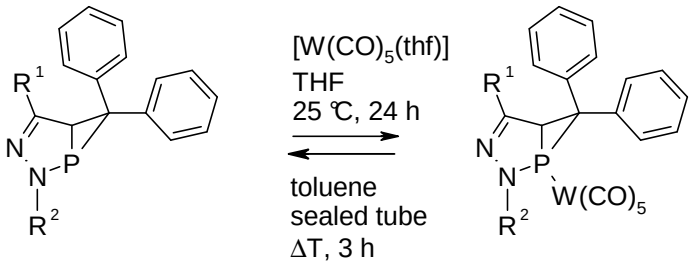

**Scheme 71**. Suggested mechanism yielding **62a** and **63/81**.

By adding triphenyl- or tri-*n*-butyl-phosphane to a solution of **62a**, the thiaphosphirane underwent a desulfurisation reaction yielding the 2-spiro-anellated 2*H*-phosphole **88** (Scheme 72). This reaction was reversible, with a fivefold excess of elemental sulphur thiaphosphirane **62a** was recovered. 2*H*-Phosphole **88** is exceptionally sensitive to oxygen, on contact with air and a following chromatographic purification step the known 3-(fluoren-9-ylidene)-1,3-diphenylpropan-1-one (**89**) was isolated.




**Scheme 72**. Reversible desulfurisation yielding the 2-spiro-anellated 2*H*-phosphole **88** and its oxidative cleavage.

Furthermore the coordination ability of three 1,2,3-diazaphospholo[3,4-*a*]phosphiranes **23** was studied. Phosphirane **23e** was synthesised for the first time, its constitution was confirmed by X-ray structure analysis. The $W(CO)_5$-diazaphospholophosphirane-complexes **93a-c** were readily formed, using the indirect photochemical method (Schema 73). The constitution of complex **93b** was also confirmed by X-ray structure analysis.




**23c-e** **93a-c**

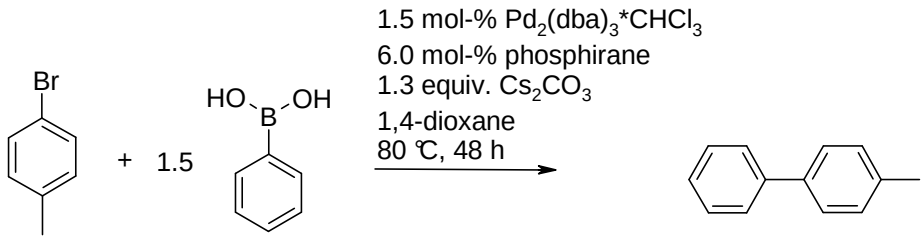
| **23** | **93** | $R^1$ | $R^2$ | Yield [%] |
|---|---|---|---|---|
| **c** | **a** | Me | COMe | 76 |
| **d** | **b** | Ph | Ph | 63 |
| **e** | **c** | $C_6H_4$-4-OMe | Ph | 72 |

**Scheme 73**. Synthesis of $W(CO)_5$-phosphirane complexes **93a-c**.

The tungstenpentacarbonyl complexes of the 1,2,3-diazaphospholo-phosphiranes **23c-e** undergo a decomplexation reaction when heated at 150 °C. In comparison to the 1,2-thiaphospholo-phosphiranes **50**, the skeletal structure of the diazaphospholo-phosphiranes **23c-e** seems to be much more stable.

First exploratory experiments were done towards the suitability of the heterophospholo-phosphiranes as ligands in transition metal catalyzed reactions. We chose the palladium-catalysed Suzuki cross-coupling reaction of 4-bromotoluene with phenylboronic acid (Scheme 74). Thiaphosphiranes **50a,b** and 1,2-thiaphosphole **27a** turned out to be catalytically inactive in this model reaction. Their activity was even lower than for the reference system with pure $Pd_2(dba)_3{\cdot}CHCl_3$. Therefore we assume a deactivation of the catalyst. In contrast to these results the dibromo derivative **50c** delivered the coupling product in high yields.

The diazaphospholophosphiranes **23c-e** showed a dependency of conversions on the donor strength of the phosphiranes. The acceptor-substituted phosphirane **23c** gave a yield of 38%, whereas the electron rich phosphirane **23e** delivered 90% of the coupling product under the same conditions.




**Scheme 74**. Phosphiranes **50c** and **23e** account for maximum yield in the Suzuki cross-coupling reaction shown.

Only with the electron-rich diazaphospholophosphiranes **23d,e** and thiaphospholophosphirane **50c** significant conversion was achieved. Thus **23d,e** and **50c** are suitable ligands for the coupling reaction of 4-bromotoluene, however coupling of 4-chlorotoluene failed with all employed phosphiranes. For the phosphiranes **23d,e** $^{31}$P NMR spectroscopic experiments gave hints to the existence of a phosphirane-palladium complex. Due to its low stability, the conformation of this complex could not be established. On the other hand, the product of the reaction of phosphiranes **23d,e** with $[Rh_2(\mu_2\text{-}Cl)_2(cod)_2]$ could be identified as $[Rh_2(\mu_2\text{-}Cl)_2(phosphirane)_4]\cdot 2CH_3CN$ (**95**) based on NMR-spectroscopy and mass-spectrometry and an elemental analysis.

# 5 Experimenteller Teil

## 5.1 Arbeitstechniken

Alle Synthesen wurden mit zuvor destillativ gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt. Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Umsetzungen mit feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen in absoluten Lösungsmitteln unter Schutzgasatmosphäre vorgenommen. Als Inertgas wurde Argon 4.6 der Firma MTI verwendet. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit Argon befüllt (Schlenk-Technik).
Absolute Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden[131] getrocknet: Tetrahydrofuran, Toluol und *n*-Pentan wurden mit Natrium / Benzophenon getrocknet, in einer Umlaufdestille destilliert und unter Argon über geeignetem Molsieb aufbewahrt. Schwefelkohlenstoff, Dichlormethan und Acetonitril wurden mit $P_2O_5$ / Sicapent getrocknet, destilliert und unter Argon aufbewahrt. Methanol wurde mit Magnesiumspänen zum Rückfluss erhitzt, Triethylamin über Calciumhydrid destilliert.
Kugelrohrdestillationen wurden mit einer Büchi GKR 50 Apparatur ausgeführt. Für Chromatographiezwecke kam Kieselgel 60 (Korngröße 0.063-0.2 mm) der Firma Merck zum Einsatz. Mengen bis 100 mg wurden durch präparative Dünnschichtchromatographie aufgereinigt. Die präparativen DC-Platten wurden im Arbeitskreis mit Kieselgel 60 $PF_{254}$ der Fa. Merck hergestellt.

## 5.2 Analysemethoden

Die hergestellten Verbindungen wurden mit folgenden Geräten charakterisiert:

Schmelzpunkte:
Schmelzpunktsbestimmungsapparatur Büchi B-540 (Heizrate 1 °C/min), alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Elementaranalyse:
Elementar Vario EL und Elementar Vario Micro Cube.

IR-Spektroskopie:

Bruker Vector 22 FT-IR Spektrophotometer, He-Ne-Laser (632.82 nm); Feststoffe wurden als Preßlinge in KBr vermessen. Für die Bandenintensitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, br = breit. Messbereich 450 bis 4000 $cm^{-1}$, Messtemperatur 300 K, Auswertesoftware Opus NT.

Massenspektrometrie:

MALDI-TOF: Bruker Daltonics REFLEX III (Matrix Dithranol)

CI: Finnigan MAT SSQ 7000

ESI: Micromass ZMD (Ameisensäure)

NMR-Spektroskopie:

$^{1}$H-NMR-Spektroskopie:

Bruker Avance 400 (400.13 MHz)

Bruker Avance 500 (500.14 MHz)

$^{13}$C-NMR-Spektroskopie:

Bruker Avance 400 (100.61 MHz)

Bruker Avance 500 (125.77 MHz)

$^{31}$P-NMR-Spektroskopie:

Bruker Avance 400 (161.98 MHz)

Die Spektren wurden im jeweils angegebenen Lösungsmittel aufgenommen. Die Aufnahme erfolgte, wenn nicht anders vermerkt, bei 300 K. Die Angaben zur chemischen Verschiebung beziehen sich auf die δ-Skala [ppm]. Für die $^{1}$H-NMR-Spektren diente in $CDCl_3$ das Lösungsmittelsignal als interner Standard ($CHCl_3$; δ = 7.260 ppm). Bei den $^{13}$C-NMR-Spektren wurde das Lösungsmittelsignal von $CDCl_3$ (δ = 77.00 ppm, Triplett) als Referenz verwendet. Die $^{13}$C-NMR-Spektren wurden $^{1}$H-breitbandentkoppelt aufgenommen, Kopplungen zu Heteroatomen sind angegeben. Die Kalibrierung der $^{31}$P-NMR-Spektren erfolgte durch Verwendung der Lockfrequenz.[76d]

Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt angegeben: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multiplett). Bei Kopplungen zu mehreren Kernen erfolgt die Angabe multiplikativ. Beispiel: dd (Dublett vom Dublett). Die Kopplungskonstanten sind in Hertz ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Zur eindeutigen Signalzuordnung wurden COSY-, HMBC-, TOCSY-, HSQC- und NOESY-Experimente herangezogen.

## 5.3 Ausgangsverbindungen

Nach Literaturangaben selbst hergestellt wurden:

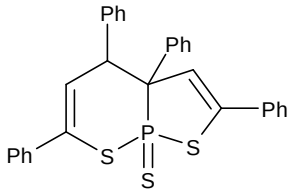
Benzylidenacetophenon[132]
Benzyliden-4-methoxyacetophenon[132]
Diphenyldiazomethan[133]
9-Diazofluoren[134]
9-Diazo-2,7-dibromfluoren[135]
3,5-Diphenyl-1,2-thiaphosphol[44,45]
3-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-1,2-thiaphosphol[44,45]
Thiobenzophenon[97]
*p*-Methoxyacetophenon-phenylhydrazon[136]
2,4,6,6-Tetraphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en[108]
1-(4-Methyl-6,6-diphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-yl)ethanon[77]

Alle weiteren Chemikalien wurden im Handel erworben oder waren in der Abteilung vorhanden. $[Rh_2(\mu_2\text{-}Cl)_2(cod)_2]$ wurde dankenswerterweise von der *BASF SE* zur Verfügung gestellt.
Für die Synthesen mit polymergebundenem $PPh_3$ wurde das von Fluka angebotene Produkt verwendet. Die im Katalog angegebene Spezifikation lautet: ca. 3 mmol $PPh_3$/g Harz.

## 5.4 1,2-Thiaphosphole

### 5.4.1 Synthese der 1-Phospha-2,9-dithiabicyclo[4.3.0]nona-3,7-dien-1-sulfide **28**

#### 5.4.1.1 3,5,6,8-Tetraphenyl-1-phospha-2,9-dithiabicyclo[4.3.0]nona-3,7-dien-1-sulfid (**28a**)

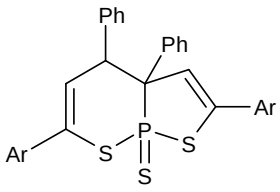



Zu einer Lösung von 39.0 g (0.182 mol) 1,3-Diphenylpropenon und 56.2 g (0.126 mol) $P_4S_{10}$ in 1000 ml Schwefelkohlenstoff werden bei leichtem Rückfluss (50-55 °C) 65.5 ml (0.247 mol) Triethylamin innerhalb von 15 min zugetropft und dann die Reaktionsmischung 2 h weiter erhitzt. Die Lösung wird vom unlöslichen Rückstand abgetrennt, im Anschluss das Lösungsmittel abdestilliert und der schwarze Rückstand mit Chloroform wieder in Lösung gebracht. Mittels Methanol wird der Bicyclus **28a** in Form farbloser Nadeln ausgefällt, abgesaugt und mit kaltem Methanol nachgewaschen. Man erhält 23.7 g (46.4 mmol, 51%) des Bicyclus **28a** in Form eines weißen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 156.8 °C (Zers.). Die Substanz ist literaturbekannt.[137] Die Durchführung wird hier aufgenommen, da eine höhere Ausbeute und eine Vereinfachung der Aufarbeitung als in der Literatur beschrieben erzielt werden konnte.

Spektroskopische Daten siehe Literatur.[137]

$C_{30}H_{23}PS_3$ (510.68 g/mol) ber.: C 70.56 %, H 4.54 %; gef.: C 70.83 %, H 4.60 %.

#### 5.4.1.2 3,8-Bis(4-methoxyphenyl)-5,6-diphenyl-1-phospha-2,9-dithiabicyclo[4.3.0]nona-3,7-dien-1-sulfid (**28b**)




Ar = 4-MeO-Ph

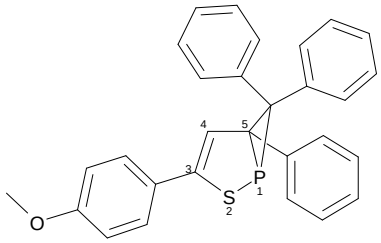
Die Darstellung erfolgt analog zu 5.4.1.1. Man erhält 36.8 g (64.6 mmol, 71%) des Bicyclus **28b** in Form eines weißen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 155.5 °C.

Spektroskopische Daten siehe Literatur.[137]

$C_{32}H_{27}O_2PS_3$ (570.74 g/mol) ber.: C 67.34 %, H 4.77 %; gef.: C 67.32 %, H 4.82 %.

### 5.4.2 Darstellung der 1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphirane **32b** und **50**

#### 5.4.2.1 3,5,6,6-Tetraphenyl-1-phospha-2-thiabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**32b**)




Eine Lösung von 0.600 g (2.10 mmol) Phosphol **27b** und 0.490 g (2.50 mmol) Diphenyldiazomethan in 18 ml Toluol wird bis zum Verschwinden der Rotfärbung (ca. 24 h) auf 70 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird anschließend am Vakuum abgezogen und der Rückstand zweimal mit *n*-Pentan gewaschen. Man erhält 0.898 mg (1.99 mmol, 94%) des Phosphirans **32b** in Form eines hellgelblichen Rückstandes mit einem Schmp. von 181 °C (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 3055 (w), 3024 (w), 2932 (w), 2834 (w), 1654 (w), 1603 (m), 1507 (s), 1491 (s), 1443 (s), 1295 (w), 1251 (s), 1176 (s), 1111 (w), 1075 (w), 1031 (m), 919 (w), 831 (m), 763 (m), 731 (w), 697 (s), 638 (w), 597 (w), 537 (w) $cm^{-1}$.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 3.75 (s, 3 H, $CH_3$), 6.45 (d, $^{3}J_{P,H}$ = 4.6 Hz, 1 H, 4-H), 6.72 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.7 Hz, 2 H, $H_{Ph}$), 6.78 (m, 2 H, $H_{Ph}$), 6.94 (m, 4 H, $H_{Ph}$), 7.09-7.29 (m, 9 H, $H_{Ph}$), 7.47 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 2 H, $H_{Ph}$).

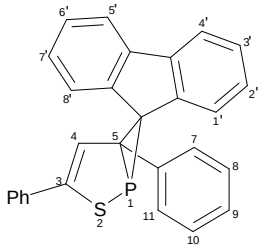
$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 42.2 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 49.0 Hz, C-5), 55.3 (s, $CH_3$) 72.8 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 41.0 Hz, C-6), 113.5, 125.4, 125.5, 126.5, 126.7, 127.4, 127.7, 127.8, 128.2, 128.3, 128.4, 129.0, 129.3, 129.6, 130.1, 130.7, 131.2, 131.7, 132.0, 133.6, 135.1, 137.6, 137.9, 141.6, 141.8, 143.4, 143.8, 158.5 (s, *p*-C an 3-Ph).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = -78.3 (s).

MS (CI, 100 eV): *m*/*z* (%) = 451 (100) $[MH]^+$, 450 (51) $[M]^+$, 285 (46) $[M\text{-}Ph_2]^+$.

$C_{29}H_{23}OPS$ (450.54 g/mol) ber.: C 77.31 %, H 5.15 %; gef.: C 77.37 %, H 5.44 %.

5.4.2.2 3',5'-Diphenyl-spiro[fluoren-9,6'-[1]phospha[2]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en] (**50a**)




2.06 g (8.10 mmol) 3,5-Diphenyl-1,2-thiaphosphol **27a** und 1.84 g (9.58 mmol) 9-Diazofluoren werden in 25 ml *n*-Pentan einen Tag in einem Schlenk-Druckrohr auf 60 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abgezogen. Der gelbe Rückstand wird durch Umfällen aus Chloroform/*n*-Pentan bei Raumtemperatur aufgereinigt und ergibt 2.81 g (6.72 mmol, 83%) **50a** in Form weißer Nadeln. Schmp.: 191.0 °C (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 3448 (m/br), 3052 (w), 2836 (w), 1605 (s), 1507 (s), 1443 (s), 1431 (m), 1297 (m), 1217 (s), 1176 (s), 1306 (m), 936 (w), 842 (w), 820 (m), 810 (s), 774 (m), 763 (m), 734 (s), 700 (s), 511 (w) $cm^{-1}$.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 6.00 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1 H, 1'-H), 6.54 (d, $^{3}J_{P,H}$ = 4.5 Hz, 1 H, 4-H), 6.88 (dt, $^{3}J_{H,H}$ = 1.0 and 7.6 Hz, 1 H, 2'-H), 7.25-7.27 (m, 3 H, 3'-H, 7'-H und 8'-H), 7.40 (m, 4 H, 6'-H und *m*- und *p*-H an 3-Ph), 7.62 (m, 2 H, *o*-H an 3-Ph), 7.84 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, 4'-H), 7.95 (d, $^{3}J_{H,H}$= 7.3 Hz, 1 H, 5'-H).

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz, 227 K): δ = 5.94 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1 H, 1'-H), 6.55 (d, $^{4}J_{P,H}$ = 2.7 Hz, 1 H, 4-H), 6.66 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1 H, 7-H), 6.90 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, 2'-H), 7.07 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1 H, 8-H), 7.25-7.27 (m, 4 H, 3'-H, 7'-H, 8'-H und 9-H), 7.42 (m, 5 H, 6'-H, 10-H und *m*- und *p*-H an 3-Ph), 7.62 (m, 2 H, *o*-H an 3-Ph), 7.86 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, 4'-H), 7.89 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, 11-H), 7.97 (d, $^{3}J_{H,H}$= 7.6 Hz, 1 H, 5'-H).

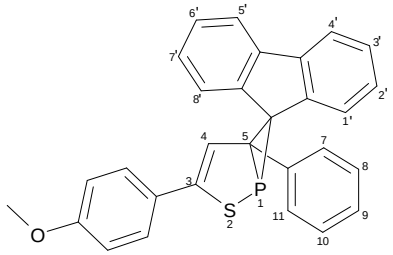
$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 34.4 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 49.8 Hz, C-5), 72.8 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 47.6 Hz, C-6), 119.6 (s, C-5'), 119.9 (s, C-4'), 122.8 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 11.7 Hz, C-8'), 124.3 (s, C-6'), 125.5 (s, C-2'), 125.9 (s, C-7'), 126.2 (s, C-3'), 126.8 (s, *o*-C an 3-Ph), 126.9 (s, C-1'), 127.9 (s, *m*-C an 3-Ph), 128.9 (s, *p*-C an 3-Ph), 129.2 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 3.7 Hz, C-4), 134.2 (d, $J_{P,C}$ = 4.4 Hz), 138.6 (d, $J_{P,C}$ = 9.5 Hz), 138.8 (d, $J_{P,C}$ = 2.9 Hz), 140.5, 141.2, 144.6 (d, $J_{P,C}$ = 16.1 Hz), 145.8.

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = -51.7 (s).

MS (CI, 100 eV): *m*/*z* (%) = 420 (15) $[MH]^+$, 419 (49) $[M]^+$, 387 (20) $[M-S]^+$, 255 (100) [M-Fluoren]$^+$.

$C_{28}H_{19}PS$ (418.50 g/mol) ber.: C 80.36 %, H 4.58 %; gef.: C 80.45 %, H 4.66 %.

5.4.2.3 3’-(4-Methoxyphenyl)-5’-phenyl-spiro[fluoren-9,6’-[1]phospha[2]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en] (**50b**)




Synthese und Aufarbeitung analog **50a**. Aus 2.30 g (8.10 mmol) 3-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-1,2-thiaphosphol **27b** und 1.84 g (9.58 mmol) 9-Diazofluoren erhält man nach Umfällung aus Dichlormethan/*n*-Pentan bei Raumtemperatur 2.76 g, (6.16 mmol, 76 %) **50b** in Form von gelben kristallinen Plättchen. Schmp.: 180.0 °C (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 3448 (m/br), 3052 (w), 2836 (w), 1605 (s), 1507 (s), 1443 (s), 1431 (m), 1297 (m), 1217 (s), 1176 (s), 1306 (m), 936 (w), 842 (w), 820 (m), 810 (s), 774 (m), 763 (m), 734 (s), 700 (s), 511 (w) $cm^{-1}$.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 3.85 (s, 3 H, C*H*$_3$), 6.00 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1 H, 1’-H), 6.41 (d, $^{3}J_{P,H}$ = 4.3 Hz, 1 H, 4-H), 6.88 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 1 H, 2’-H), 6.93 (d, $^{2}J_{P,H}$ = 8.8 Hz, 2 H, *m*-H an 3-Ph), 7.25-7.27 (m, 3 H, 3’-H, 7’-H und 8’-H), 7.40 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 1 H, 6’-H), 7.55 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 2 H, *o*-H an 3-Ph), 7.84 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, 4’-H), 7.93 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1 H, 5’-H).

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz, 227 K): δ = 3.86 (s, 3 H, C*H*$_3$), 5.95 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1 H, 1’-H), 6.43 (d, $^{4}J_{P,H}$ = 2.5 Hz, 1 H, 4-H), 6.65 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1 H, 7-H), 6.92 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1 H, 2’-H), 6.95 (d, $^{2}J_{P,H}$ = 8.7 Hz, 2 H, *o*-H an 3-Ph), 7.06 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1 H, 8-H), 7.20 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1 H, 8’-H), 7.25-7.27 (m, 3 H, 3’-H, 7’-H und 9-H), 7.43 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1 H, 6’-H), 7.45 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1 H, 10-H), 7.56 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.9 Hz, 2 H, *m*-H an 3-Ph), 7.86 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1 H, 4’-H), 7.89 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1 H, 11-H), 7.97 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1 H, 5’-H).

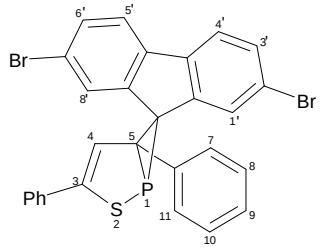
$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 34.8 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 49.0 Hz, C-5), 55.4 (s, $CH_3$), 72.9 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 48.3 Hz, C-6), 114.2, 119.5, 119.9, 122.8, 124.3, 125.4, 125.9, 126.1, 126.9, 127.4 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 3.7 Hz, C-4), 127.8, 128.3, 138.8, 140.5, 141.1, 144.6, 145.4, 160.3 (s, *p*-C an 3-Ph).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = -54.2 (s).

MS (CI, 100 eV): *m*/*z* (%) = 449 (21) $[MH]^+$, 448 (17) $[M]^+$, 285 (100) $[M\text{-Fluoren}]^+$.

$C_{29}H_{21}OPS$ (448.53 g/mol) ber.: C 77.66 %, H 4.72 %; gef.: C 77.40 %, H 4.74 %.

5.4.2.4 2,7-Dibrom-3',5'-diphenyl-spiro[fluoren-9,6'-[1]phospha[2]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en] (**50c**)




2.06 g (8.10 mmol) 3,5-Diphenyl-1,2-thiaphosphol **27a** und 3.35 g (9.58 mmol) 2,7-Dibrom-9-diazofluoren **51c** werden in 25 ml *n*-Pentan einen Tag in einem Schlenk-Druckrohr auf 70 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abgezogen. Der orange Rückstand wird in Dichlormethan suspendiert, der unlösliche Rückstand abfiltriert und das Filtrat am Hochvakuum bis zur Trockne eingeengt. Man erhält 4.57 g (7.94 mmol, 98%) **50c** in Form eines gelben Feststoffes. Schmp.: 188.6 °C (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 3426 (m/br), 3055 (w), 3022 (w), 2064 (w), 1595 (s), 1566 (m), 1490 (m), 1445 (s), 1396 (s), 1333 (w), 1259 (m), 1174 (w), 1070 (s), 1005 (m), 943 (w), 920 (m), 868 (w), 805 (vs), 759 (s), 696 (s), 558 (w), 505 (w) $cm^{-1}$.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 6.06 (d, $^{4}J_{H,H}$ = 1.8 Hz, 1 H, 1'-H), 6.51 (d, $^{3}J_{P,H}$ = 4.5 Hz, 1 H, 4-H), 7.26-7.45 (m, 5 H, H an 3-Ph), 7.52 (dd, $^{3}J_{H,H}$ = 8.2 Hz und = 1.6 Hz, 1 H, 3'-H), 7.63 (m, 3 H, 4'-H, 6'-H und 8'-H), 7.74 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 1 H, 5'-H).

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz, 227 K): δ = 5.95 (1 H, 1'-H), 6.50 (1 H, 4-H), 6.63 (1 H, 7-H), 7.13 (1 H, 8-H), 7.30-7.70 (m, 11 H, $H_{Ph}$ und $H_{Fluo}$), 7.75 (1 H, 4'-H), 7.86 (1 H, 5'-H); (deutliche Signalverbreiterung, daher keine sinnvollen Angaben über Signalaufspaltungen und Kopplungskonstanten möglich).

$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 34.0 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 50.5 Hz, C-5), 73.3 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 48.3 Hz, C-6), 112.0, 120.7, 121.0, 122.1, 125.9, 127.1, 127.6, 128.3, 128.6, 129.1, 129.4, 133.7, 136.7, 137.5, 138.9, 141.9, 146.5, 146.6.

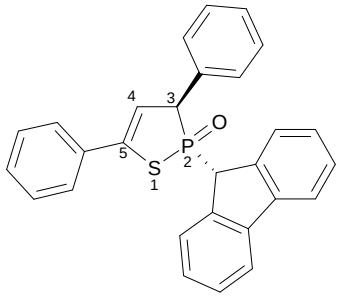
$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = -47.8 (s).

MS (CI, 100 eV): *m*/*z* (%) = 577 (3) $[MH]^+$, 576 (2) $[M]^+$, 255 (100) [M-Fluoren]$^+$.

$C_{28}H_{17}Br_2PS$ (576.29 g/mol) ber.: C 58.36 %, H 2.97 %; gef.: C 58.35 %, H 3.50 %.

### 5.4.3 Synthese der 3*H*-1,2-Thiaphosphol-2-oxide **52**

#### 5.4.3.1 2-(9'*H*-Fluoren-9'-yl)-3,5-diphenyl-3*H*-1,2-thiaphosphol-2-oxid (**52a**)




40.0 mg (95.2 µmol) des Thiaphospholophosphirans **50a** werden in 20 ml Dichlormethan gelöst. Nach 5 Minuten werden 2.08 ml einer 2-molaren etherischen HCl-Lösung zugegeben. Dabei tritt ein rascher Farbumschlag zu gelb ein. Die Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur rühren gelassen und anschließend das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen. Eine Umkristallisation aus einem Dichlormethan/*n*-Pentan-Gemisch ergibt 29.2 mg (66.9 µmol, 70%) **52a** in Form eines hellgelben Feststoffes. Schmp.: 229 °C (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 3058 (w), 3026 (m), 2961 (w), 2893 (w), 1947 (w), 1907 (w), 1875 (w), 1800 (w), 1749 (w), 1675 (w), 1598 (m), 1577 (w), 1490 (m), 1445 (s), 1337 (w), 1294 (w), 1258 (w), 1235 (w), 1202 (vs, P=O), 1158 (w), 1116 (m), 1076 (w), 1033 (m), 937 (w), 916 (m), 884 (w), 832 (w), 809 (m), 756 (s), 734 (s), 693 (s), 612 (m) $cm^{-1}$.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 3.40 (dd, $^{2}J_{P,H}$ = 6.3 Hz, $^{3}J_{H,H}$ = 3.3 Hz, 1 H, 3-H), 5.17 (d, $^{2}J_{P,H}$ = 25.5 Hz, 1 H, 9-$H_{Fluo}$), 5.73 (dd, $^{3}J_{P,H}$ = 34.9 Hz, $^{3}J_{H,H}$ = 3.3 Hz, 1 H, 4-H), 6.53 (dd, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 2.0 Hz, 2 H, *o*-H an 3-Ph), 7.14 (m, 3 H, *m*- und *p*-H an 3-Ph), 7.25 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1 H, 2-$H_{Fluo}$), 7.33 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1 H, 6-$H_{Fluo}$), 7.36 (m, 3 H, *m*- und *p*-H an 3-Ph), 7.41 (m, 2 H, *o*-H an 5-Ph), 7.45 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1 H, 3-$H_{Fluo}$), 7.55 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, 7-$H_{Fluo}$), 7.90 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, 4-$H_{Fluo}$), 7.94 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 2 H, 5-$H_{Fluo}$ und 8-$H_{Fluo}$), 8.01 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1 H, 1-$H_{Fluo}$).

$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 51.8 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 53.4 Hz, C-3), 53.0 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 55.6 Hz, $C_{Fluo}$-9), 120.0 (s, $C_{Fluo}$-5), 120.4 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 1.5 Hz, $C_{Fluo}$-4), 121.5 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 4.4 Hz, C-4), 126.6 (s, *o*-H an 5-Ph), 127.0 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 2.9 Hz, $C_{Fluo}$-1), 127.5 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 2.9 Hz, $C_{Fluo}$-2), 127.6 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 3.7 Hz, *m*-C an 3-Ph), 127.7 (d, $^{5}J_{P,C}$ = 2.9 Hz, $C_{Fluo}$-6), 128.2 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 3.7 Hz, $C_{Fluo}$-8), 128.4 (d, $^{5}J_{P,C}$ = 2.2 Hz, $C_{Fluo}$-3), 128.6 (m, *o*- und *m*-H an 3-Ph), 128.7 (s, *m*-H an 5-Ph), 128.7 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 2.9 Hz, $C_{Fluo}$-7), 129.2 (s, *p*-H an 5-Ph), 132.4 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 8.1 Hz, *ipso*-C an 3-Ph), 135.0 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 4.4 Hz, C-5), 137.2 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 4.4 Hz, $C_{Fluo}$-4a), 137.6 (d,

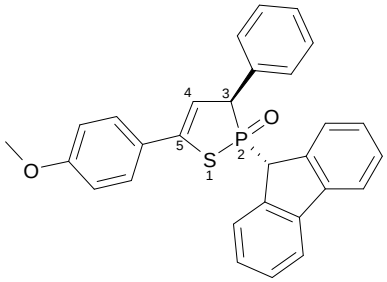
$^{3}J_{P,C}$ = 2.9 Hz, $C_{Fluo}$-4b), 138.8 (s, *ipso*-C an 5-Ph), 141.8 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 5.9 Hz, $C_{Fluo}$-8a oder $C_{Fluo}$-9a), 141.8 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 5.9 Hz, $C_{Fluo}$-8a oder $C_{Fluo}$-9a).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = 79.2 (s).

MS (CI, 100 eV): *m*/*z* (%) = 465 (21) $[MC_2H_5]^+$, 438 (31) $[MH]^+$, 437 (100) $[M]^+$, 271 (12) [M-9*H*-Fluoren-9-yl]$^+$, 165 (7) [9*H*-Fluoren-9-yl]$^+$.

$C_{28}H_{21}OPS$ (436.52 g/mol) ber.: C 77.04 %, H 4.85 %; gef.: C 77.18 %, H 4.73 %.

### 5.4.3.2 2-(9'*H*-Fluoren-9'-yl)-5-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-3*H*-1,2-thiaphosphol-2-oxid (**52b**)




Synthese und Aufarbeitung analog **52a**. Aus 0.500 g (1.11 mmol) 3-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-1,2-thiaphospholophoshiran (**50b**) erhält man nach der Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan 0.395 g (0.847 mmol, 76%) **52b** in Form eines hellgelben Feststoffes. Schmp.: 180.0 °C (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 3059 (w), 3031 (w), 2898 (w), 2836 (w), 1605 (s), 1508 (s), 1447 (m), 1300 (m), 1258 (s), 1205 (vs, P=O), 1179 (s), 1118 (w), 1027 (m), 942 (w), 920 (w), 833 (m), 808 (m), 767 (w), 739 (s), 656 (w), 608 (w), 519 (m), 428 (w) $cm^{-1}$.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 3.42 (dd, $^{3}J_{P,H}$ = 6.3 Hz, $^{2}J_{H,H}$ = 3.3 Hz, 1 H, 3-H), 5.16 (d, $^{2}J_{P,H}$ = 25.5 Hz, 1 H, 9-$H_{Fluo}$), 5.62 (dd, $^{3}J_{P,H}$ = 35.0 Hz, $^{3}J_{H,H}$ = 3.4 Hz, 1 H, 4-H), 6.53 (dd, $^{3}J_{H,H}$ = 5.4 Hz, 1.6 Hz, 2 H, *o*-H an 3-Ph), 6.89 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 2 H, *m*-H an 5-Ph), 7.14 (m, 3 H, *m*- und *p*-H an 3-Ph), 7.24 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1 H, 2-$H_{Fluo}$), 7.33 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1 H, 6-$H_{Fluo}$), 7.35 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 2 H, *o*-H an 5-Ph), 7.45 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1 H, 3-$H_{Fluo}$), 7.55 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 1 H, 7-$H_{Fluo}$), 7.89 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, 4-$H_{Fluo}$), 7.93 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 2 H, 5-$H_{Fluo}$ und 8-$H_{Fluo}$), 8.00 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 1 H, 1-$H_{Fluo}$).

$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 51.7 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 52.7 Hz, C-3), 52.9 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 55.6 Hz, $C_{Fluo}$-9), 55.4 (s, $CH_3$), 114.0 (s, *m*-C an 5-Ph), 119.7 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 3.7 Hz, C-4), 120.0 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 1.5 Hz, $C_{Fluo}$-5), 120.3 (s, $C_{Fluo}$-4), 127.0 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 2.9 Hz, $C_{Fluo}$-1), 127.4 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 2.2 Hz,

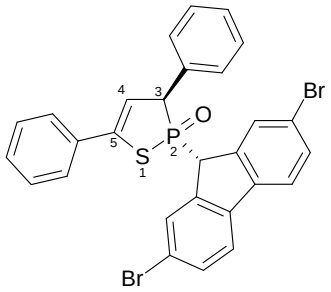
$C_{Fluo}$-2), 127.4 (s, *ipso*-C an 5-Ph), 127.5 (d, $J_{P,C}$ = 3.6 Hz, C an 3-Ph), 127.7 (d, $^5J_{P,C}$ = 2.9 Hz, $C_{Fluo}$-6), 127.9 (s, *o*-C an 5-Ph), 128.1 (d, $^3J_{P,C}$ = 2.9 Hz, $C_{Fluo}$-8), 128.3 (d, $^5J_{P,C}$ = 2.2 Hz, $C_{Fluo}$-3), 128.5 (m, C an 3-Ph), 128.6 (d, $^4J_{P,C}$ = 2.9 Hz, $C_{Fluo}$-7), 132.6 (d, $^2J_{P,C}$ = 8.1 Hz, *ipso*-C an 3-Ph), 137.2 (d, $^3J_{P,C}$ = 3.7 Hz, $C_{Fluo}$-4a oder $C_{Fluo}$-4b), 137.6 (d, $^3J_{P,C}$ = 4.4 Hz, $C_{Fluo}$-4a oder $C_{Fluo}$-4b), 138.2 (s, C-5), 141.7 (d, $^2J_{P,C}$ = 3.7 Hz, $C_{Fluo}$-8a oder $C_{Fluo}$-9a), 141.8 (d, $^2J_{P,C}$ = 3.7 Hz, $C_{Fluo}$-8a oder $C_{Fluo}$-9a), 160.3 (s, *p*-C an 5-Ph).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = 79.2 (s).

MS (CI, 100 eV): *m*/*z* (%) = 495 (22) $[MC_2H_5]^+$, 468 (31) $[MH]^+$, 467 (100) $[M]^+$, 301 (8) [M-9*H*-Fluoren-9-yl]$^+$, 165 (4) [9*H*-Fluoren-9-yl]$^+$.

$C_{29}H_{23}O_2PS$ (466.54 g/mol) ber.: C 74.66 %, H 4.97 %; keine korrekte CHN-Analyse erhalten.

### 5.4.3.3 2-(2′,7′-Dibrom-9’*H*-fluoren-9’-yl)-3,5-diphenyl-3*H*-1,2-thiaphosphol-2-oxid (**52c**)




Synthese und Aufarbeitung erfolgt analog **52a**. Aus 40.0 mg (69.4 µmol) des 1,2-Phosphiranderivats **50c** erhält man nach der Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan 24.8 mg, (41.6 µmol, 60%) **52c** in Form eines orange-gelblichen Niederschlags mit einem Schmp. von 222.0 °C (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 (w), 3025 (w), 2898 (w), 1595 (w), 1568 (w), 1489 (w), 1448 (s), 1394 (m), 1333 (w), 1261 (m), 1200 (vs, P=O), 1101 (w), 1062 (s, C-Br), 1029 (w), 1004 (w), 907 (m), 888 (m), 864 (m), 813 (s), 753 (s), 725 (s), 694 (s), 668 (w), 612 (w), 593 (w), 537 (m), 496 (m), 432 (m) cm$^{-1}$.

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 3.37 (dd, $^2J_{P,H}$ = 6.6 Hz, $^3J_{H,H}$ = 3.3 Hz, 1 H, 3-H), 5.12 (d, $^2J_{P,H}$ = 25.5 Hz, 1 H, 9-$H_{Fluo}$), 5.79 (dd, $^3J_{P,H}$ = 35.6 Hz, $^3J_{H,H}$ = 3.5 Hz, 1 H, 4-H), 6.62 (dd, $^3J_{H,H}$ = 5.4 Hz, 1.6 Hz, 2 H, *o*-H an 3-Ph), 7.22 (m, 3 H, *m*- und *p*-H an 3-Ph), 7.36 (m, 3 H, *m*- und *p*-H an 5-Ph), 7.43 (m, 2 H, *o*-H an 5-Ph), 7.57 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.3 Hz, 1 H, 3-$H_{Fluo}$),

7.69 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 1 H, 6-$H_{Fluo}$), 7.70 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1 H, 4-$H_{Fluo}$), 7.75 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.3 Hz, 1 H, 5-$H_{Fluo}$), 8.07 (s, 1 H, 8-$H_{Fluo}$), 8.14 (s, 1 H, 1-$H_{Fluo}$).

$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 52.0 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 54.2 Hz, C-3), 52.9 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 54.2 Hz, $C_{Fluo}$-9), 121.1 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 5.1 Hz, C-4), 121.3 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 1.5 Hz, $C_{Fluo}$-5), 121.6 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 1.5 Hz, $C_{Fluo}$-4), 121.7 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 2.9 Hz, $C_{Fluo}$-Br), 121.9 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 2.9 Hz, $C_{Fluo}$-Br), 126.7 (s, *o*-C an 5-Ph), 128.0 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 2.9 Hz, *m*- und *p*-C an 3-Ph), 128.4 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 5.1 Hz, *o*-C an 3-Ph), 128.8 (s, *m*-C an 5-Ph), 129.4 (s, *p*-C an 5-Ph), 130.0 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 2.9 Hz, $C_{Fluo}$-1), 130.8 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 2.2 Hz, $C_{Fluo}$-8), 131.7 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 8.1 Hz, *ipso*-C an 3-Ph), 131.8 (d, $^{5}J_{P,C}$ = 2.2 Hz, $C_{Fluo}$-3), 132.2 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 2.2 Hz, $C_{Fluo}$-6), 134.4, 139.0 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 4.4 Hz, $C_{Fluo}$-4a oder $C_{Fluo}$-4b), 139.3 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 2.2 Hz, $C_{Fluo}$-4a oder $C_{Fluo}$-4b), 139.4 (s, *ipso*-C an 5-Ph), 139.6 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 5.9 Hz, $C_{Fluo}$-8a oder $C_{Fluo}$-9a), 139.7 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 5.1 Hz, $C_{Fluo}$-8a oder $C_{Fluo}$-9a).

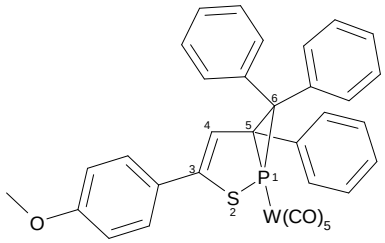
$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = 78.3 (s).

MS (CI, 100 eV): *m*/*z* (%) = 595 (100) $[MH]^+$, 325 (19) [Fluoren-9-ylH]$^+$, 271 (5) [M-Fluoren-9-yl]$^+$.

$C_{28}H_{19}Br_2OPS$ (594.31 g/mol) ber.: C 56.59 %, H 3.22 %; gef.: C 56.61 %, H 3.04 %.

## 5.4.4 Synthese der 1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphiran-*P*-pentacarbonylwolfram-Komplexe **46b** und **59**

### 5.4.4.1 3,5,6,6-Tetraphenyl-1-phospha-2-thiabicyclo[3.1.0]hex-3-en-*P*-pentacarbonyl-wolfram (**46b**)

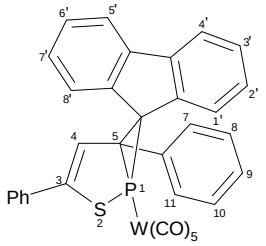



Eine Lösung von 0.500 g (1.40 mmol) Wolframhexacarbonyl in 100 ml Tetrahydrofuran wird in einer Photolyseapparatur platziert und 1 h unter Wasserkühlung mit einer Mitteldruck-Quecksilberdampflampe bestrahlt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von farblos zu gelb. Anschließend werden 0.200 g (0.440 mmol) des Phosphiran **32b** in 10 ml Tetrahydrofuran zugegeben und die Reaktionsmischung für einen Tag bei Raumtemperatur rühren gelassen. Eine $^{31}$P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt, dass bereits bei Raumtemperatur eine partielle Umlagerung zum Thienoisophosphindol **47b** stattfindet. Der Phosphiran-$W(CO)_5$-Komplex **46b** kann chromatographisch (Eluent: Toluol/*n*-Pentan 1/6) nicht vom Umlagerungsprodukt **47b** abgetrennt werden, da sich **46b** auf der Chromatographiesäule kontinuierlich zu **47b** umlagert. Es kann nur eine Fraktion mit einem maximalen Anteil an **46b** von 74% isoliert werden, daher ist nur eine Angabe der $^{1}$H-NMR- und $^{31}$P-NMR-Spektren zweckmäßig.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): $\delta$ = 3.73 (s, 3 H, $CH_3$), 6.09 (d, $^{3}J_{P,H}$ = 17.2 Hz, 1 H, 4-H), 6.48 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 2 H, *o*-H an 3-Ph), 6.67 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 2 H, *o*-H an Ph), 6.91 (m, 5 H, $H_{Ph}$), 7.49-7.60 (m, 10 H, $H_{Ph}$).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): $\delta$ = -57.5 ($^{1}J_{P,W}$ = 268.8 Hz).

5.4.4.2 3’,5’-Diphenyl-spiro[fluoren-9,6’-[1]phospha[2]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en]-*P*-pentacarbonylwolfram (**59a**)




Eine Lösung von 1.31 g (3.71 mmol) Wolframhexacarbonyl in 300 ml Tetrahydrofuran wird in einer Photolyseapparatur platziert und 1 h unter Wasserkühlung mit einer Mitteldruck-Quecksilberdampflampe bestrahlt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von farblos zu gelb. Die gelbe Lösung wird anschließend zu 1.37 g (3.27 mmol) des Phosphirans **50a** gegeben und die Reaktionsmischung einen Tag rühren gelassen. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt und der erhaltene braune Rückstand über Kieselgel mit Toluol/Cyclohexan (1:3) als Eluent chromatographisch aufgereinigt. Man erhält 2.35 g (3.17 mmol, 97%) **59a** in Form eines gelben Feststoffs. Schmp.: 185-188 °C (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 3060 (w), 2076 (s), 1995 (m), 1935 (vs), 1492 (w), 1445 (m), 1291 (w), 1030 (w), 801 (w), 773 (m), 754 (m), 736 (m), 690 (m), 592 (m), 571 (m) $cm^{-1}$.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 5.98 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1 H, 1’-H), 6.48 (d, $^{3}J_{P,H}$ = 16.9 Hz, 1 H, 4-H), 6.73 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, 7-H), 6.89 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 1 H, 2’-H), 7.15 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 1 H, 8-H), 7.25-7.45 (m, 8 H, H an $H_{Ph}$ und $H_{Fluo}$), 7.58 (m, 3 H, 10-H und *o*-H an 3-Ph), 7.84 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, 4’-H), 7.88 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1 H, 11-H), 7.95 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, 5’-H).

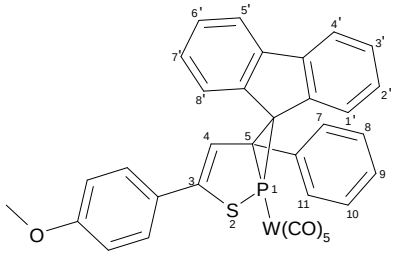
$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 35.2 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 30.0 Hz, C-5), 67.0 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 28.5 Hz, C-6), 120.0, 120.3, 124.7, 125.5, 126.5, 126.6, 126.8, 127.1, 128.4, 128.6 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 28.5 Hz, C-4), 129.1, 129.6, 130.1, 130.9, 133.1, 135.7, 139.9, 140.1, 141.4, 141.7, 146.7, 194.1 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 7.3 Hz, $CO_{eq}$), 197.0 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 41.7 Hz, $CO_{ax}$).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = -35.2 ($^{1}J_{P,W}$ = 277.8 Hz).

MS (CI, 100 eV): *m/z* (%) = 742 (4) $[MH]^+$, 714 (30) $[M\text{-}CO]^+$, 712 (74) $[M\text{-}S]^+$, 388 (100) $[MH\text{-}SW(CO)_5]^+$, 357 (77) $[MH\text{-}SPW(CO)_5]^+$.

$C_{33}H_{19}O_5PSW$ (742.40 g/mol) ber.: C 53.39 %, H 2.58 %; gef.: C 53.36 %, H 2.65 %.

5.4.4.3 3'-(4-Methoxyphenyl)-5'-phenyl-spiro[fluoren-9,6'-[1]phospha[2]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en]-*P*-pentacarbonylwolfram (**59b**)




Synthese und Aufarbeitung analog **59a**. Aus 1.31 g (3.71 mmol) Wolframhexacarbonyl und 1.46 g (3.27 mmol) des Phosphirans **50b** erhält man nach der Säulenchromatographie 2.20 g (2.85 mmol, 87%) **59b** in Form eines gelben Feststoffes. Schmp.: 148-150 °C (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 3060 (w), 2918 (w), 2849 (w), 2364 (w), 2078 (s), 2003 (m), 1937 (vs), 1601 (w), 1598 (m), 1462 (w), 1444 (m), 1365 (w), 1297 (w), 1259 (m), 1177 (m), 1032 (w), 834 (w), 815 (w), 773 (w), 766 (w), 733 (w), 702 (w), 591 (m), 571 (w) $cm^{-1}$.

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): $\delta$ = 3.86 (s, 3 H, $CH_3$), 6.00 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1 H, 1'-H), 6.35 (d, $^3J_{P,H}$ = 17.2 Hz, 1 H, 4-H), 6.72 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1 H, 7-H), 6.89 (t, $^3J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 1 H, 2'-H), 6.95 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 2 H, *m*-H an 3-Ph), 7.14 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1 H, 8-H), 7.15-7.29 (m, 2 H, 3'-H und 7'-H), 7.35 (m, 2 H, 8'-H und 9-H), 7.46 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1 H, 6'-H), 7.52 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 2 H, *o*-H an 3-Ph), 7.56 (t, $^3J_{H,H}$ = 6.7 Hz, 1 H, 10-H), 7.83 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, 4'-H), 7.88 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 1 H, 11-H), 7.95 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, 5'-H).

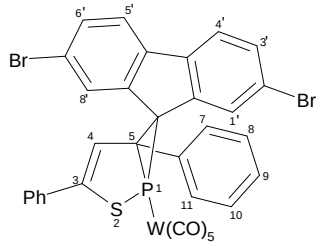
$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): $\delta$ = 35.4 (d, $^1J_{P,C}$ = 30.7 Hz, C-5), 55.4 (s, $CH_3$), 67.0 (d, $^1J_{P,C}$ = 28.5 Hz, C-6), 114.4, 120.1, 124.8, 125.5, 125.7, 126.5, 126.7, 126.9, 127.1, 128.0, 128.4, 128.5, 129.0, 130.1, 130.9, 135.9, 140.1, 141.6, 160.7, 194.2 (d, $^2J_{P,C}$ = 6.6 Hz, $CO_{eq}$), 197.3 (d, $^2J_{P,C}$ = 41.0 Hz, $CO_{ax}$).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): $\delta$ = -37.0 ($^1J_{P,W}$ = 275.6 Hz).

MS (CI, 100 eV): *m*/*z* (%) = 773 (1) $[MH]^+$, 744 (9) $[M\text{-}CO]^+$, 741 (33) $[M\text{-}CH_3O]^+$, 417 (34) $[M\text{-}CH_3O\text{-}W(CO)_5]^+$, 285 (100) $[Phosphol]^+$.

$C_{34}H_{21}O_6PSW$ (772.43 g/mol) ber.: C 52.87 %, H 2.74 %; gef.: C 52.39 %, H 2.93 %.

5.4.4.4 2,7-Dibrom-3',5'-diphenyl-spiro[fluoren-9,6'-[1]phospha[2]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en]-*P*-pentacarbonylwolfram (**59c**)




Synthese und Aufarbeitung analog **59a**. Aus 1.31 g (3.71 mmol) Wolframhexacarbonyl und 1.88 g (3.27 mmol) des Phosphirans **50c** erhält man nach der Säulenchromatographie 2.44 g (2.71 mmol, 83%) **59c** in Form eines gelben Feststoffes. Schmp.: 211 °C (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 3056 (w), 3025 (w), 2078 (s), 1997 (m), 1937 (vs, br), 1594 (w), 1597 (w), 1490 (w), 1446 (s), 1396 (m), 1334 (w), 1261 (w), 1161 (w), 1063 (m), 1005 (m), 923 (m), 884 (w), 812 (m) 767 (w), 757 (m), 731 (w), 700 (m), 592 (m), 569 (m) $cm^{-1}$.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 6.07 (d, $^{4}J_{H,H}$ = 1.0 Hz, 1 H, 1'-H), 6.47 (d, $^{3}J_{P,H}$ = 17.4 Hz, 1 H, 4-H), 6.71 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, 7-H), 7.19 (m, 1 H, 8-H), 7.41-7.50 (m, 5 H, 3'-H, 6'-H und $H_{Ph}$), 7.51 (s, 1 H, 8'-H), 7.59 (m, 4 H, $H_{Ph}$), 7.65 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1 H, 4'-H), 7.76 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 1 H, 5'-H), 7.87 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 1 H; 11-H).

$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 36.6 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 25.9 Hz, C-5), 67.4 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 27.8 Hz, C-6), 119.8, 121.2, 121.4, 125.3, 126.9, 128.3, 128.6, 129.0, 129.2, 129.3 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 6.5 Hz, C-4), 130.2, 132.7, 134.7, 138.0, 139.4, 141.4, 143.6, 144.8, 147.4, 193.0 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 7.3 Hz, $CO_{eq}$), 196.1 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 39.5 Hz, $CO_{ax}$).

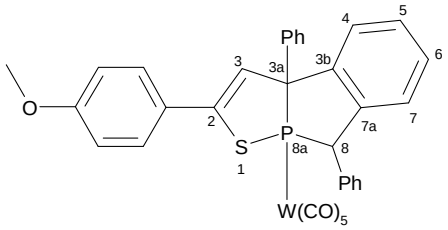
$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = -30.3 ($^{1}J_{P,W}$ = 280.2 Hz).

MS nicht möglich.

$C_{33}H_{17}Br_2O_5PSW$ (900.20 g/mol)·0.4 Toluol ber.: C 45.61 %, H 2.18 %; gef.: 45.58 %, H 2.41 %.

## 5.4.5 Thermolyse der 1,2-Thiaphospholo[2,3-*a*]phosphiran-*P*-pentacarbonylwolfram-Komplexe **46b** und **59**

### 5.4.5.1 2-(4-Methoxyphenyl)-3a,8-diphenyl-3a,8-dihydro-1-thia-8a-phospha-cyclopenta[*a*]inden-*P*-pentacarbonylwolfram (**47b**)




Eine Lösung von 0.500 g (1.40 mmol) Wolframhexacarbonyl in 100 ml Tetrahydrofuran wird in einer Photolyseapparatur platziert und 1 h unter Wasserkühlung mit einer Mitteldruck-Quecksilberdampflampe bestrahlt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von farblos zu gelb. Anschließend werden 0.200 g (0.440 mmol) des Phosphiran **32b** in 10 ml Tetrahydrofuran zugegeben und die Reaktionsmischung drei Tage bei Raumtemperatur rühren gelassen. Das Lösungsmittel wird anschließend abgezogen und der erhaltene violette Rückstand über Kieselgel mit Toluol/Cyclohexan (1:1) als Eluent chromatographisch aufgereinigt. Man erhält man 0.270 g (0.350 mmol, 80%) **47b** in Form eines leicht gräulichen Feststoffes. Schmp.: 189 °C (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 3024 (w), 2924 (w), 2853 (w), 2077 (s), 1939 (vs), 1604 (m), 1508 (m), 1495 (w), 1444 (m), 1297 (w), 1254 (w), 1176 (w), 1110 (w), 1076 (w), 1031 (m), 917 (w), 833 (w), 812 (w), 765 (w), 730 (w), 700 (m), 635 (w), 592 (m), 571 (m), 512 (w), 488 (w), 442 (w), 409 (w) $cm^{-1}$.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 3.86 (s, 3 H, $CH_3$), 5.29 (d, $^{2}J_{P,H}$ = 13.9 Hz, 1 H, 8-H), 6.20 (d, $^{3}J_{P,H}$ = 18.4 Hz, 1 H, 3-H), 6.94 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 2 H, *o*-H an 2-Ph), 7.28-7.60 (m, 14 H, $H_{Ph}$), 7.61 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 2 H, *m*-H an 2-Ph).

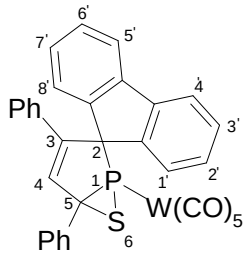
$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 55.4 (s, $CH_3$), 62.6 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 3.7 Hz, C-8), 75.2 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 11.0 Hz, C-3), 114.0, 126.6, 127.0, 127.5, 127.7, 128.2, 128.4, 129.0, 129.1, 129.3, 129.4, 130.5, 137.8, 138.0, 139.3, 141.1, 141.9, 142.8, 160.4 (s, *p*-C an 2-Ph), 194.3 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 6.6 Hz, $CO_{eq}$), 197.9 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 30.7 Hz, $CO_{ax}$).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = 124.6 ($^{1}J_{P,W}$ = 261.89 Hz).

MS (CI, 100 eV): *m*/*z* (%) = 775 (72) $[MH]^+$, 774 (59) $[M]^+$, 746 (12) $[M\text{-}CO]^+$, 451 (43) $[M\text{-}W(CO)_5]^+$, 419 (22) $[M\text{-}CH_3O\text{-}W(CO)_5]^+$, 388 (100) $[M\text{-}S\text{-}CH_3O\text{-}W(CO)_5]^+$.

$C_{34}H_{23}O_6PSW$ (774.451 g/mol)·0.15 Toluol ber.: C 52.30 %, H 3.10 %; gef.: C 52.27 %, H 3.24 %.

5.4.5.2 3',5'-Diphenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phospha[6]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en]-*P*-pentacarbonylwolfram (**62a**)




Eine Lösung von 1.25 g (1.68 mmol) des Wolframpentacarbonyl-Komplexes **59a** wird in 25 ml Toluol 48 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der braune Rückstand über Kieselgel mit Toluol/Cyclohexan (1:2) als Eluent chromatographisch aufgereinigt. Man erhält 1.00 g (1.34 mmol, 80%) **62a** in Form eines gelben Feststoffs. Schmp.: 140 °C (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 3029 (w), 2925 (w), 2363 (w), 2340 (w), 2078 (m), 1996 (m), 1948 (vs), 1596 (w), 1493 (w), 1444 (w), 1220 (w), 1157 (w), 1103 (w), 1076 (w), 1024 (w), 820 (w), 760 (w), 742 (m), 692 (w), 624 (w), 589 (m), 570 (m) $cm^{-1}$.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 6.66 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 2 H, *o*-H an 3-Ph), 6.94 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 2 H, *m*-H an 3-Ph), 7.04 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 1 H, *p*-H an 3-Ph), 7.17 (m, 1 H, 1'-H), 7.27 (m, 5 H, 2'-H, 8'-H, *p*- und *m*-H an 5-Ph), 7.46 (m, 4 H, 4-H, 3'-H, 6'-H und 7'-H), 7.70 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 2 H, *o*-H an 5-Ph), 7.84 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, 4'-H), 7.92 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 1 H, 5'-H). Durch ein H,P-HMBCGPND-Experiment Ermittlung der Kopplungskonstante für 4-H: d, $^{3}J_{P,H}$ = 17.4 Hz, 1 H.

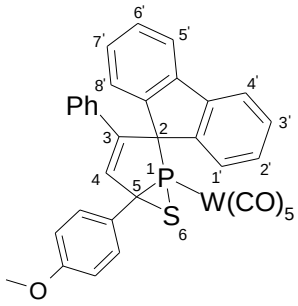
$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 59.9 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 5.5 Hz, C-5), 69.8 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 9.2 Hz, C-2), 120.6, 121.7, 124.4, 124.6, 125.3, 126.6, 127.2, 128.2, 128.3, 128.6, 128.9, 129.8, 134.5, 135.6, 140.0, 141.3, 142.7, 143.2, 144.0 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 7.3 Hz, C-4), 193.0 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 7.3 Hz, $CO_{eq}$), 196.1 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 41.0 Hz, $CO_{ax}$).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = -6.43 ($^{1}J_{P,W}$ = 291.6 Hz).

MS (CI, 100 eV): *m*/*z* (%) = 743 (24) $[MH]^+$, 742 (39) $[M]^+$, 741 (42) $[M-H]^+$, 713 (80) $[M-CO]^+$, 709 (100) $[M-S]^+$, 685 (10) $[M-2CO]^+$, 658 (17) $[M-3CO]^+$, 629 (7) $[M-4CO]^+$, 602 (13) $[M-5CO]^+$, 570 (10) $[M-S-5CO]^+$, 419 (12) $[M-W(CO)_5]^+$, 388 (13) $[M-S-W(CO)_5]^+$, 387 (54) $[M-HS-W(CO)_5]^+$.

$C_{33}H_{19}O_5PSW$ (742.40 g/mol) ber.: C 53.39 %, H 2.58 %; gef.: C 53.56 %, H 2.70 %.

5.4.5.3 5'-(4-Methoxyphenyl)-3'-phenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phospha[6]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en]-*P*-pentacarbonylwolfram (**62b**)




Eine Lösung von 94.0 mg (0.120 mmol) des Wolframpentacarbonyl-Komplexes **59b** wird in 10 ml Toluol 3 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der gelbe Rückstand über eine mit Kieselgel gefüllte kurze Glasfritte mit Toluol/Cyclohexan (3:1) als Eluent aufgereinigt. Man erhält 65.0 mg (84.0 μmol, 70%) **62b** in Form eines gelben Feststoffs. Schmp.: 158 °C (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 2964 (w), 2077 (m), 1945 (s), 1604 (w), 1508 (w), 1443 (w), 1260 (m), 1175 (w), 1097 (m), 1027 (w), 804 (m), 741 (w), 692 (w), 588 (w), 570 (w) $cm^{-1}$.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 3.85 (s, 3 H, $CH_3$), 6.65 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, 2 H, *o*-H an 3-Ph), 7.00 (m, 4 H, 1'-H, *m*- und *p*-H an 3-Ph), 7.03 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, 1 H, 2'-H), 7.42 (m, 2 H, 3'-H, 6'-H), 7.55 (m, 4 H, 7'-H, 8'-H und *m*-H an 5-Ph), 7.59 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 2 H, *o*-H an 5-Ph), 7.84 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, 4'-H), 7.92 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1 H, 5'-H).

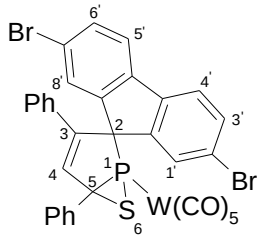
$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 55.5 (s, $CH_3$), 59.7 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 4.4 Hz, C-5), 69.9 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 14.6 Hz, C-2), 113.6 (d, $J_{P,C}$ = 2.9 Hz,), 114.3, 119.2 (d, $J_{P,C}$ = 1.5 Hz), 120.6, 121.8 (d, $J_{P,C}$ = 1.5 Hz), 123.2, 124.4 (d, $J_{P,C}$ = 2.2 Hz), 124.4 (d, $J_{P,C}$ = 2.2 Hz), 124.6 (d, $J_{P,C}$ = 2.2 Hz), 126.6 (d, $J_{P,C}$ = 2.2 Hz), 127.2, 127.4, 128.2, 128.3 (d, $J_{P,C}$ = 4.4 Hz), 128.6 (d, $J_{P,C}$ = 2.9 Hz), 128.9 (d, $J_{P,C}$ = 2.2 Hz), 129.0, 129.2, 129.8 (d, $J_{P,C}$ = 3.7 Hz), 130.2 (d, $J_{P,C}$ = 3.7 Hz), 140.0, 140.8, 142.8 (d, $J_{P,C}$ = 3.7 Hz), 144.0, 145.2 (d, $J_{P,C}$ = 2.2 Hz), 146.3 (d, $J_{P,C}$ = 2.2 Hz), 159.9 (s, *p*-C an 5-Ph), 193.1 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 8.0 Hz, $CO_{eq}$), 196.3 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 42.4 Hz, $CO_{ax}$).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = -6.21 ($^{1}J_{P,W}$ = 289.2 Hz).

MS (CI, 100 eV): *m*/*z* (%) = 773 (1) $[MH]^+$, 744 (8) $[M\text{-}CO]^+$, 741 (29) $[M\text{-}CH_3O]^+$, 417 (30) $[M\text{-}CH_3O\text{-}W(CO)_5]^+$, 285 (87) $[Phosphol]^+$.

$C_{34}H_{21}O_6PSW$ (742.40 g/mol) ber.: C 52.87 %, H 2.74 %; keine korrekte Elementaranalyse erhalten.

5.4.5.4 2,7-Dibrom-3',5'-diphenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phospha[6]thiabicyclo[3.1.0]hex[3]en]-*P*-pentacarbonylwolfram (**62c**)



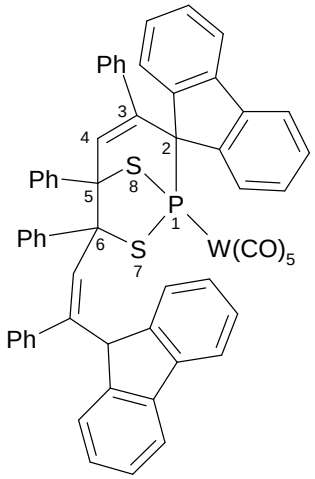

Eine Lösung von 0.110 g (0.120 mmol) des Wolframpentacarbonyl-Komplexes **59c** wird in 10 ml Toluol 8 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen. Da sich das Thiaphosphiran **62c** auf Kieselgel teilweise zersetzte, konnte **62c** trotz zahlreicher Versuche bisher nicht als Reinstoff isoliert werden. Infolgedessen war nur eine eingeschränkte Analytik möglich.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ =6.66 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, 2 H, *o*-H an 3-Ph), 7.00 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 2 H, *m*-H an 3-Ph), 7.10 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 1 H, *p*-H an 3-Ph), 7.17 (m, 1 H, $H_{Ph/Fluo}$), 7.40-7.70 (m, 11 H, $H_{Ph/Fluo}$).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = -6.92 ($^{1}J_{P,W}$ = 296.0 Hz).

## 5.4.6 Synthese der Dithiaphospholane **63a**, **81** und **82**

### 5.4.6.1 6'-[(*E*)-2-(9*H*-Fluoren-9-yl)-2-phenylvinyl]-3',5',6'-triphenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phospha[7,8]dithiabicyclo[3.2.1]oct[3]en]-*P*-pentacarbonylwolfram (**63a**)




Variante A:

**63a** wird als Nebenprodukt bei der Thermolyse des Wolframpentacarbonyl-Komplexes **59a** erhalten. Beim Vorgehen analog **62a** erhält man nach chromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit Toluol/Cyclohexan (1:2) als Eluent 0.133 g (0.118 mmol, 7%) **63a** in Form eines gelborangen Feststoffs. Schmp.: 230 °C (Zers.). Der Rückstand enthält zwei Isomere **A** und **B** im Verhältnis 7:1. Durch wiederholte chromatographische Aufreinigung kann das Isomerenverhältnis auf 10:1 angereichert werden.

Variante B:

Eine Lösung von 50.0 mg (67.3 μmol) des Wolframpentacarbonyl-Komplexes **59a** in 0.5 ml Deuterochloroform wird vier Wochen bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der braunschwarze Rückstand mittels präparativer Dünnschichtchromatographie über Kieselgel mit Toluol/Cyclohexan (1:2) als Eluent aufgereinigt. Man erhält 25.9 mg (45.8 μmol, 68% bezogen auf 2 Äquivalente **59a**) **63a** in Form eines gelben Feststoffs. Der Rückstand enthält die beiden Isomere **A** und **B** im Verhältnis 2.3:1.

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 3058 (w), 2924 (w), 2075 (s), 1991 (w), 1950 (vs), 1599 (w), 1492 (w), 1445 (m), 1261 (w), 1159 (w), 1102 (w), 1030 (w), 870 (w), 748 (w), 741 (s), 699 (s), 574 (w), 499 (w) $cm^{-1}$.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 5.07 (s, 1 H, 9'-$H_{Fluo}$), 6.58 (dd, $^{3}J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1.1 Hz, 1 H, *o*-H an 1-Ph), 6.76 (dd, $^{3}J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 1.4 Hz, 1 H, *o*-H an 2-Ph), 6.84 (m, 3 H, *m*- und *p*-H an 1-Ph), 6.96 (m, 4 H, *m*-H an 2-Ph, $H_{Ph}$), 7.04 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 1 H, *p*-H an 2-Ph), 7.17 (m, 3 H, 4-H, $H_{Ph}$ und $H_{Fluo}$), 7.27 (m, 2 H, $H_{Ph}$ und $H_{Fluo}$), 7.39-7.58 (m, 17 H, $H_{Ph}$ und $H_{Fluo}$), 7.62 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 1 H, $H_{Fluo}$), 7.70 (dd, $^{3}J_{H,H}$ = 6.7 Hz, 1.9 Hz, 1 H, $H_{Fluo}$), 7.77 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, $H_{Fluo}$), 8.28 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, $H_{Fluo}$), 8.32 (dd, $^{3}J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 2.5 Hz, 1 H, $H_{Fluo}$), 8.50 (m, 1 H, $H_{Fluo}$).

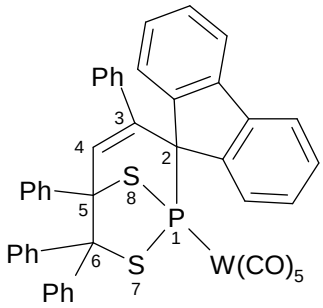
$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 51.6 (s, $C_{Fluo}$-9'), 60.6 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 3.7 Hz, C-2), 74.7 (d, $^{4}J_{P,C}$ = 2.2 Hz, C-5), 84.7 (d, $^{5}J_{P,C}$ = 2.9 Hz, C-6), 119.6, 120.8 (d, $J_{P,C}$ = 1.4 Hz), 125.5, 125.6, 126.4 (d, $J_{P,C}$ = 5.9 Hz), 126.8 (d, $J_{P,C}$ = 4.8 Hz), 126.8, 127.0 (d, $J_{P,C}$ = 2.9 Hz), 127.5, 127.5, 127.6, 127.6, 127.7, 127.8 (d, $J_{P,C}$ = 4.3 Hz), 127.9, 128.9, 129.0, 129.3 (d, $J_{P,C}$ = 2.9 Hz), 129.8 (d, $J_{P,C}$ = 3.7 Hz), 131.6, 133.9 (d, $J_{P,C}$ = 5.9 Hz), 136.6 (d, $J_{P,C}$ = 3.7 Hz), 140.8, 141.2, 141.6 (d, $J_{P,C}$ = 4.4 Hz), 141.7 (d, $J_{P,C}$ = 2.2 Hz), 142.0 (d, $J_{P,C}$ = 2.9 Hz), 142.5 (d, $J_{P,C}$ = 5.1 Hz), 143.1 (d, $J_{P,C}$ = 3.7 Hz), 143.5 (d, $J_{P,C}$ = 3.7 Hz), 144.5, 145.3, 147.5, 194.0 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 6.6 Hz, $CO_{eq}$), 197.0 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 32.9 Hz, $CO_{ax}$).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = 54.3 ($^{1}J_{P,W}$ = 273.2 Hz).

MS (ESI): *m*/*z* = 1169 $[M+K]^+$, 1153 $[M+Na]^+$, 1113 $[M+K-2CO]^+$, 1097 $[M+Na-2CO]^+$, 1029 $[M+K-5CO]^+$, 1013 $[M+Na-5CO]^+$, 845 $[M+K-W(CO)_5]^+$, 829 $[M+Na-W(CO)_5]^+$.

$C_{61}H_{39}O_5PS_2W$ (1130.94 g/mol) ber.: C 64.79 %, H 3.48 %; gef.: C 64.42 %, H 3.99 %.

5.4.6.2 3’,5’,6’,6’-Tetraphenyl-spiro[fluoren-9,2’-[1]phospha[7,8]dithiabicyclo[3.2.1]oct[3]en]-*P*-pentacarbonylwolfram (**81**)




Variante A

40.0 mg (54.0 μmol) **59a** und 21.3 mg (0.110 mmol) Thiobenzophenon werden in 10 ml Toluol 3 h bei Raumtemperatur rühren gelassen. Die tiefblaue Lösung ändert dabei ihre Farbe langsam zu einem intensivem violetten Farbton. Das Lösungsmittel wird anschließend abgezogen und der erhaltene violette Rückstand über eine präparative Kieselgelplatte mit Toluol/Cyclohexan (1:1) als Eluent chromatographisch aufgereinigt. Man erhält 47.0 mg (50.0 μmol, 93%) **81** in Form eines gelben amorphen Feststoffs. Schmp.: 233 °C (Zers.).

Variante B

Eine Lösung von 0.398 g (1.13 mmol) Wolframhexacarbonyl in 250 ml Tetrahydrofuran wird in einer Photolyseapparatur platziert und 1 h unter Wasserkühlung mit einer Mitteldruck-Quecksilberdampflampe bestrahlt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von farblos zu gelb. Die gelbe Lösung wird anschließend zu 0.620 g (1.01 mmol) **82** gegeben, dabei tritt ein rascher Farbwechsel zu Dunkelviolett ein. Zur vollständigen Komplexierung wird die Reaktionsmischung einen Tag rühren gelassen. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt und der erhaltene violette Rückstand über Kieselgel mit Toluol/Cyclohexan (1:1) als Eluent chromatographisch aufgereinigt. Man erhält 0.900 g (0.960 mmol, 95%) **81** in Form eines gelben Feststoffs. Schmp.: 233 °C (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 3056 (w), 2964 (w), 2073 (s), 1936 (vs), 1628 (w), 1596 (w), 1489 (m), 1444 (m), 1262 (m), 1189 (w), 1157 (w), 1103 (m), 1032 (m), 941 (w), 801 (w), 767 (w), 743 (m), 696 (m), 642 (w), 593 (w), 573 (m), 506 (w) $cm^{-1}$.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 5.99 (dd, $^{3}J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1.1 Hz, 2 H, *o*-H an 3-Ph), 6.72 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 2 H, *m*-H an 3-Ph), 6.86 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1 H, *p*-H an 3-Ph), 7.12 (m, 3 H, 4-H, *o*-H an 5-Ph), 7.20 (m, 2 H, 6'-$H_{Fluo}$, *p*-H an 5-Ph), 7.23-7.30 (m, 6 H, 7'-$H_{Fluo}$, *m*- und *p*-H an 6-Ph', *m*-H an 5-Ph), 7.41 (m, 4 H, 2'-$H_{Fluo}$, *m*- und *p*-H an 6-Ph), 7.54 (dt, $^{3}J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1.4 Hz, 1 H, 3'-$H_{Fluo}$), 7.59 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 2 H, *o*-H an 6-Ph'), 7.64 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, 5'-$H_{Fluo}$), 7.79 (m, 3 H, 4'-$H_{Fluo}$, *o*-H an 6-Ph), 7.88 (dd, $^{3}J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 2.7 Hz, 1 H, 8'-$H_{Fluo}$), 8.28 (dd, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 2.8 Hz, 1 H, 1'-$H_{Fluo}$).

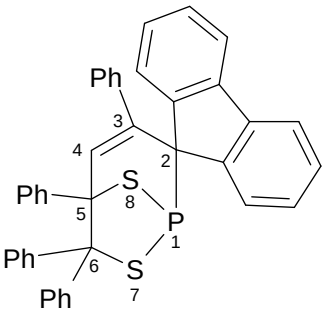
$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 59.2 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 2.9 Hz, C-2), 71.3 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 2.2 Hz, C-5), 89.9 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 2.9 Hz, C-6), 120.8, 125.3, 126.6, 126.9, 127.0, 127.1, 127.3, 127.4, 127.6, 127.8, 128.1, 128.2, 128.3, 128.4, 128.4, 128.7, 128.9, 129.0, 129.0, 129.4, 129.6, 129.7, 130.1, 131.0, 132.0, 132.4, 136.1 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 5.1 Hz, C-4), 137.6, 138.1, 139.4, 141.7, 141.9, 142.6, 142.9, 143.0, 143.2, 143.5, 194.0 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 6.6 Hz, $CO_{eq}$), 197.9 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 33.7 Hz, $CO_{ax}$).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = 52.3 ($^{1}J_{P,W}$ = 271.0 Hz).

MS (ESI): *m*/*z* = 979 $[M+K]^+$, 963 $[M+Na]^+$.

$C_{46}H_{29}O_5PS_2W$ (940.69 g/mol) ber.: C 58.73 %, H 3.11 %; gef.: C 58.50 %, H 3.13 %.

5.4.6.3 3',5',6',6'-Tetraphenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phospha[7,8]dithiabicyclo[3.2.1]oct[3]en] (**82**)




45.1 mg (0.110 mmol) **50a** und 42.6 mg (0.210 mmol) Thiobenzophenon werden in 10 ml Toluol 3 h bei Raumtemperatur rühren gelassen. Das Lösungsmittel wird anschließend abgezogen und der erhaltene grünliche Rückstand über Kieselgel mit Toluol/Cyclohexan (1:1) als Eluent chromatographisch aufgereinigt. Man erhält 63.0 mg (0.100 mmol, 93%) **82** in Form eines leicht gelblichen amorphen Feststoffs. **82** lässt sich durch Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan weiter reinigen. Schmp.: 150.7 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 3057 (m), 3027 (w), 1951 (w), 1807 (w), 1631 (w), 1596 (m), 1491 (s), 1442 (s), 1282 (w), 1190 (w), 1163 (w), 1109 (w), 1080 (w), 1035 (m), 1005 (w), 947 (w), 908 (w), 872 (w), 826 (w), 793 (w), 761 (m), 738 (s), 697 (s), 645 (w), 617 (w), 546 (w), 500 (m), 467 (w) $cm^{-1}$.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 6.11 (dd, $^{3}J_{H,H}$ = 8.3 Hz, 1.0 Hz, 2 H, *o*-H an 3-Ph), 6.76 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 2 H, *m*-H an 3-Ph), 6.88 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 1 H, *p*-H an 3-Ph), 7.12 (d, $^{4}J_{P,H}$ = 3.3 Hz, 1 H, 4-H), 7.14-7.29 (m, 10 H, 6'-H, 7'-$H_{Fluo}$ und $H_{Ph}$), 7.30 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1 H, 3'-$H_{Fluo}$), 7.40 (m, 4 H, 2'-$H_{Fluo}$, *m*- und *p*-H an 6-Ph), 7.51 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1 H, $H_{Ph}$), 7.54 (m, 2 H, *o*-H an 6-Ph'), 7.59 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, 5'-$H_{Fluo}$), 7.76 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1 H, 8'-$H_{Fluo}$), 7.85 (m, 3 H, 4'-$H_{Fluo}$, *o*-H an 6-Ph), 8.14 (dd, $^{3}J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 2.0 Hz, 1 H, 1'-$H_{Fluo}$).

$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 55.7 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 41.7 Hz, C-2), 68.9 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 3.7 Hz, C-5), 85.7 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 5.1 Hz, C-6), 120.3, 120.5, 125.3, 126.3, 126.7, 126.8, 126.9, 127.1, 127.2, 127.3, 127.5, 127.6, 127.7, 127.8, 127.9, 128.1, 128.2, 128.4, 128.9, 129.0, 129.6, 130.0, 131.3, 131.8, 132.0, 137.4, 139.6, 140.4, 141.0, 142.4, 142.5, 144.3, 144.5, 145.7, 147.3.

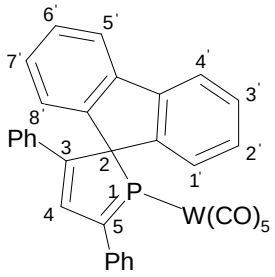
$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = 26.9 (s).

MS (CI, 100 eV): *m/z* (%) = 617 (<1) $[MH]^+$, 585 (<1) $[MH\text{-}S]^+$, 553 (<1) $[MH\text{-}PS]^+$, 521 (<1) $[MH\text{-}PS_2]^+$, 419 (6) $[MH\text{-}Ph_2CS]^+$, 199 (100) $[Ph_2CS]^+$.

$C_{46}H_{29}PS_2$ (616.79 g/mol) ber.: C 79.84 %, H 4.74 %; gef.: C 79.64 %, H 4.65 %.

### 5.4.7 Desulfurierung des 1,2-Thiaphosphosphiran-pentacarbonylwolfram-Komplexes **62a** und Reaktionen des erzeugten 2*H*-Phosphols **88**

#### 5.4.7.1 2'*H*-3',5'-Diphenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phosphacyclopenta[3,5]dien]-*P*-pentacarbonylwolfram (**88**)




0.140 ml (0.570 mmol) Tri-*n*-butylphosphan werden vorsichtig zu der gelblichen Lösung von 0.280 g (0.380 mmol) **62a** in 10 ml Toluol gegeben. Dabei tritt ein sofortiger Farbwechsel zu einem intensiven Orange auf. Aufgrund der großen Oxidationsempfindlichkeit des 2*H*-Phosphols ist das als Nebenprodukt entstehende Tri-*n*-butylphosphansulfid nicht abtrennbar, Schmelzpunkt und Ausbeute sind daher nicht bestimmbar. Nach $^{31}$P-NMR spektroskopischer Reaktionskontrolle verläuft die Umsetzung zum 2*H*-Phosphol quantitativ.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 6.84 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.3 Hz, 2 H, *o*-H an 3-Ph), 7.03 (m, 3 H, *m*- und *p*-H an 3-Ph), 7.18-7.24 (m, 4 H, 1'-$H_{Fluo}$, 2'-$H_{Fluo}$, 7'-$H_{Fluo}$, 8'-$H_{Fluo}$), 7.45 (m, 3 H, *m*- und *p*-H an 5-Ph), 7.49 (dt, $^{3}J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 1.2 Hz, 2 H, 3'-$H_{Fluo}$, 6'-$H_{Fluo}$), 7.77 (dd, $^{3}J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 2.14 Hz, 2 H, *o*-H an 5-Ph), 7.86 (m, 3 H, 4-H, 4'-$H_{Fluo}$ und 5'-$H_{Fluo}$).

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz, 227 K): δ = 6.82 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 2 H, *o*-H an 3-Ph), 7.04 (m, 3 H, *m*- und *p*-H an 3-Ph), 7.16 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 2 H, 7-H, 8'-$H_{Fluo}$), 7.19 (m, 1 H, 2'-$H_{Fluo}$ oder 7'-$H_{Fluo}$), 7.23 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1 H, 2'-$H_{Fluo}$ oder 7'-$H_{Fluo}$), 7.45 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 3 H, *m*- und *p*-H an 5-Ph), 7.51 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 2 H, 3'-$H_{Fluo}$, 6'-$H_{Fluo}$), 7.77 (dd, $^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1.4 Hz, 2 H, *o*-H an 5-Ph), 7.91 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 2 H, 4'-$H_{Fluo}$, 5'-$H_{Fluo}$), 7.96 (d, $^{3}J_{P,H}$ = 19.8 Hz, 1 H, 4-H).

$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): schnelle Zersetzung.

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = 233.6 ($^{1}J_{P,W}$ = 275.6 Hz).

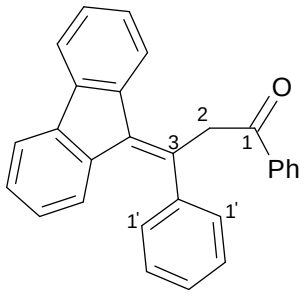
MS (CI, 100 eV): *m/z* (%) = 727 (8) $[MCH_5]^+$, 711 (13) $[MH]^+$, 710 (11) $[M]^+$, 219 (100) [M-Fluoren-$W(CO)_5$]$^+$.

$C_{33}H_{19}O_5PW$ (710.05 g/mol) ber.: C 55.80 %, H 2.70 %; keine CHN-Analyse möglich, da zu instabil.

### 5.4.7.2 Resulfurierung von 2'*H*-3',5'-Diphenyl-spiro[fluoren-9,2'-[1]phosphacyclopenta[3,5]dien]-*P*-pentacarbonylwolfram (**88**)

Das 2*H*-Phosphol **88** lässt sich durch Zugabe des fünffachen Überschusses mit 60.8 mg (1.90 mmol) an elementaren Schwefel zu obiger Reaktionslösung wieder resulfurieren. Bei Zugabe des Schwefels tritt sofort eine Änderung der Reaktionsfarbe von orange nach hellgelb ein. Der Reaktionsfortschritt wird mittels $^{31}$P-NMR-Spektroskopie beobachtet. Der erhaltene Thiaphosphiran-wolframpentacarbonyl-Komplex **62a** wurde nicht weiter aufgereinigt.
$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): $\delta$ = -6.43 ($^1J_{P,W}$ = 291.6 Hz).

### 5.4.7.3 3-(Fluoren-9-yliden)-1,3-diphenylpropan-1-on (**89**)




0.140 ml (0.570 mmol) Tri-*n*-butylphosphan werden zu der gelblichen Lösung von 0.280 g (0.380 mmol) **62** in 10 ml Dichlormethan gegeben. Dabei tritt ein sofortiger Farbwechsel zu einem intensiven Orange auf. Bei Luftkontakt der Reaktionslösung tritt innerhalb von ein bis zwei Minuten ein Verschwinden der orangen Färbung der Lösung ein. Das Lösungsmittel wird anschließend abgezogen und der erhaltene gelbe Rückstand über Kieselgel mit Toluol/Cyclohexan (1:1) als Eluent chromatographisch aufgereinigt. Man erhält zwei Fraktionen, die erste Fraktion ist nicht eindeutig identifiziert, sie enthält drei phosphorhaltige Signale bei -2.23 ($^1J_{P,W}$ = 271.0 Hz), -5.88 ($^1J_{P,W}$ = 232.3 Hz) und -9.25 (t, $^1J_{P,W}$ = 223.2 Hz).
Als zweite Fraktion erhält man 0.170 g (0.460 mmol, 80%) **89** in Form eines farblosen amorphen Feststoffs. Die Substanz ist literaturbekannt.[103]
Schmp.: 199 °C, (Lit.[103] 204-205 °C).
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3433 (s, br), 3052 (w), 2957 (w), 1687 (s, C=O), 1618 (w), 1594 (m), 1491 (w), 1446 (s), 1420 (m), 1322 (m), 1300 (m), 1262 (m), 1209 (s), 1025 (w), 980 (w), 962 (w), 804 (m), 780 (s), 729 (s), 696 (s), 606 (m), 568 (w) $cm^{-1}$.

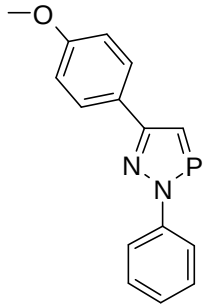
$^{1}$H-NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.84 (s, 2 H, C$H_2$), 6.23 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1 H, 8-$H_{Fluo}$), 6.86 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1 H, 7-$H_{Fluo}$), 7.17 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1 H, 2-$H_{Fluo}$), 7.20 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1 H, 6-$H_{Fluo}$), 7.33 (dt, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 0.6 Hz, 1 H, *p*-H an 3-Ph), 7.38 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 1 H, 6-$H_{Fluo}$), 7.40-7.52 (m, 5 H, *m*-H an 1-Ph und 3-Ph, 1-$H_{Fluo}$), 7.53 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1 H, 1'-H an 3-Ph) 7.60 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1 H, *p*-H an 1-Ph), 7.67 (m, 2 H, 5-$H_{Fluo}$ und 1'-H an 3-Ph), 7.75 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1 H, 4-$H_{Fluo}$), 8.04 (m, 2 H, *o*-H an 1-Ph).

$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 48.5 (s, $CH_2$), 119.1 (s, $C_{Fluo}$-5), 119.7 (s, $C_{Fluo}$-4), 120.3 (s, C-2 an 3-Ph), 124.1 (s, $C_{Fluo}$-1), 124.2 (s, C-1' an 3-Ph), 125.0 (s, $C_{Fluo}$-8), 126.6 (s, $C_{Fluo}$-7), 127.1 (s, $C_{Fluo}$-2), 127.4 (s, $C_{Fluo}$-6), 127.8 (s, $C_{Fluo}$-3), 127.9 (s, C-1' an 3-Ph), 128.1 (s, *o*-C an 1-Ph), 128.8 (s, *m*-C an 1-Ph), 129.1 (s, *p*-C an 3-Ph), 133.4 (s, *p*-C an 1-Ph), 136.4 (s, C=*C*-$CH_2$), 136.8 (s, C-2' an 3-Ph), 138.0 (s, $C_{Fluo}$-9a), 138.4 (s, *C*=C-$CH_2$), 138.5 (s, *ipso*-C an 1-Ph), 140.0 (s, $C_{Fluo}$-8a), 141.0 (s, $C_{Fluo}$-4a oder $C_{Fluo}$-4b), 144.1 (s, $C_{Fluo}$-4a oder $C_{Fluo}$-4b), 144.5 (s, *ipso*-C an 3-Ph), 195.5 (s, CO).

MS (CI, 100 eV): *m/z* (%) = 374 (30) $[MH]^+$, 373 (100) $[M]^+$, 105 (69) $[Benzoyl]^+$.

## 5.5 Synthese und Reaktionen der 1,2,3-Diazaphosphole

### 5.5.1 4-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-5*H*-[1,2,3]diazaphosphol (**16a**)




Zu 11.0 g (45.7 mmol) *p*-Methoxyacetophenon-phenylhydrazon in 100 ml Toluol werden 4.00 ml (45.7 mmol) $PCl_3$ vorsichtig zugegeben. Nach fünfminütigem Rühren bei Raumtemperatur wird 48 h unter Rückfluss erhitzt. Die leicht gelbliche Lösung wird mit 7.62 ml (55.0 mmol) Triethylamin versetzt und 2 h bei Raumtemperatur rühren gelassen. Der voluminöse Niederschlag an Triethylammoniumchlorid wird über eine Glasfritte abgesaugt. Das klare Filtrat wird 5 min mit 5 g Kieselgel gerührt und erneut abfiltriert. Nach 2 Tagen bei -30 °C im Kühlschrank fällt das Produkt als hellgelber amorpher Niederschlag aus. Eine weitere Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation bei $1.5 \cdot 10^{-4}$ mbar/160 °C (Manteltemperatur) ergibt 8.95 g (33.3 mmol, 73%) **16a** in Form eines weißen Feststoffes. Schmp.: 98.6 °C, Sdp. 256 °C.

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 3002 (w), 2961 (w), 2937 (w), 2838 (w), 1901 (w), 1654 (w), 1608 (s), 1592 (s), 1523 (s), 1507 (m), 1490 (s), 1453 (m), 1438 (s), 1418 (s), 1363 (m), 1334 (w), 1300 (m), 1287 (s), 1234 (s), 1176 (s), 1142 (m), 1114 (m), 1069 (w), 1054 (m), 1298 (s), 917 (w), 868 (m), 836 (s), 772 (s), 752 (s), 719 (m), 689 (s), 645 (m), 580 (m), 527 (m), 508 (m) $cm^{-1}$.

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 3.87 (s, 3 H, $CH_3$), 7.00 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 2 H, *m*-H an 4-Ph), 7.31 (m, 1 H, H an 2-Ph), 7.45 (m, 2 H, H an 2-Ph), 7.89 (m, 4 H, *o*-H an 4-Ph und H an 2-Ph), 8.18 (d, $^2J_{P,H}$ = 44.7 Hz, 1 H, 3-H).

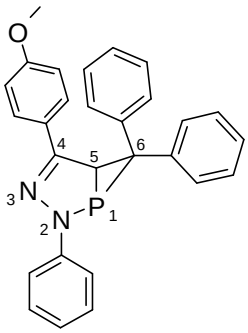
$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 55.3 (s, $CH_3$), 113.1, 113.6, 114.1, 119.9, 120.1, 126.8, 127.8, 129.2, 129.3, 134.2, 134.5 (d, $^2J_{P,C}$ = 8.8 Hz, C-5), 158.7 (d, $^1J_{P,C}$ = 36.6 Hz, C-4), 159.9.

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = 229.2 (s).

MS (CI, 100 eV): *m*/*z* (%) = 269 (100) $[MH]^+$, 268 (50) $[M]^+$.

$C_{15}H_{13}N_2OP$ (268.26 g/mol) ber.: C 67.16 %, H 4.88 %, N 10.44 %; gef.: C 67.13 %, H 5.13 %, N 10.17 %.

5.5.2 4-(4-Methoxyphenyl)-2,6,6-triphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**23e**)



2.66 g (9.91 mmol) 1,2,3-Diazaphosphol **16a** und 2.30 g (11.8 mmol) Diphenyldiazomethan in 90 ml Toluol werden zunächst 1.5 h auf 60 °C und anschließend einen Tag auf 75 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum auf ein Drittel eingeengt und das Phosphiran durch Zugabe von Methanol in Form eines amorphen gelben Feststoffes ausgefällt. Erneute Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan ergibt 3.42 g (7.93 mmol, 80%) **23e** in Form gelber rhombischer Kristalle. Schmp.: 89.7 °C (aus Dichlormethan/*n*-Pentan).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3024 (m), 2954 (m), 1594 (s), 1536 (w), 1512 (s), 1493 (s), 1443 (m), 1419 (w), 1365 (s), 1306 (s), 1257 (s), 1200 (m), 1176 (s), 1109 (w), 1092 (w), 1029 (m), 1011 (w), 957 (m), 863 (w), 837 (w), 792 (w), 761 (m), 751 (s), 699 (s), 609 (w), 600 (w), 557 (w), 526 (w), 509 (m) $cm^{-1}$.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 3.87 (s, 3 H, $CH_3$), 4.51 (d, $^{2}J_{P,H}$ = 19.2 Hz, 1 H, 5-H), 6.87 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 2 H, *o*-H an 6-Ph), 6.94 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 2 H, *m*-H an 4-Ph), 6.96 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 1 H, *p*-H an 2-Ph), 7.11 (m, 3 H, *m*- und *p*-H an 6-Ph'), 7.16 (m, 3 H, *p*-H an 6-Ph und *o*-H an 6-Ph'), 7.27 (m, 4 H, *m*-H an 6-Ph und *m*-H an 2-Ph), 7.44 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 2 H, *o*-H an 2-Ph), 7.84 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 2 H, *o*-H an 4-Ph).

$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 32.5 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 46.8 Hz, C-6), 50.4 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 37.3 Hz, C-5), 55.3 (s, $CH_3$), 114.0, 116.0, 121.7, 125.3, 125.6, 127.3, 127.5, 128.2, 128.5, 129.0, 132.1, 134.9, 137.9, 144.1 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 14.6 Hz, C-4), 145.1, 151.2, 160.3.

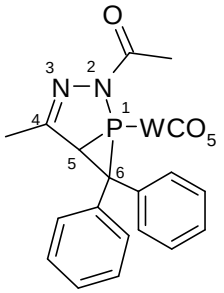
$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = -76.8 (s).

MS (CI, 100 eV): *m*/*z* (%) = 436 (29) $[MH]^+$, 435 (100) $[M]^+$.

$C_{28}H_{23}N_2OP \cdot CH_2Cl_2$ (519.42 g/mol) ber.: C 67.06 %, H 4.85 %, N 5.39 %; gef.: C 67.14 %, H 4.83 %, N 5.38 %.

### 5.5.3 Darstellung der Phosphiranpentacarbonylwolfram-Komplexe **93**

#### 5.5.3.1 1-(4-Methyl-6,6-diphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-yl)-ethanon-*P*-pentacarbonylwolfram (**93a**)




Eine Lösung von 0.640 g (1.83 mmol) Wolframhexacarbonyl in 200 ml Tetrahydrofuran wird in einer Photolyseapparatur platziert und 1 h unter Wasserkühlung mit einer Mitteldruck-Quecksilberdampflampe bestrahlt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich dabei von farblos zu gelb. Die gelbe Lösung wird anschließend zu 0.490 g (1.60 mmol) des Phosphirans **23c** gegeben und die Reaktionsmischung einen Tag rühren gelassen. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt und das erhaltene braune Öl über Kieselgel mit Toluol/Cyclohexan (1:1) als Eluent chromatographisch aufgereinigt. Man erhält 0.770 g (1.21 mmol, 76%) **93a** in Form eines gelben Feststoffs. Schmp.: 140.0 °C (braune Schmelze).

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 3019 (w), 2921 (w), 2081 (s), 1969 (s), 1969 (s/br), 1671 (m), 1609 (w), 1490 (w), 1447 (m), 1432 (w), 1387 (m), 1369 (w), 1337 (m), 1303 (w), 1281 (w), 1177 (w), 1080 (w), 1030 (w), 995 (w), 938 (w), 757 (m), 719 (w), 706 (m), 639 (m), 648 (w), 592 (m), 571 (s), 523 (m) $cm^{-1}$.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 2.01 (s, 3 H, $CH_3$ an CO), 2.25 (s, 3 H, $CH_3$ an C-4), 3.98 (d, $^{2}J_{P,H}$ = 6.3 Hz, 1 H, 5-H), 7.13-7.38 (m, 10 H, $H_{Ph}$).

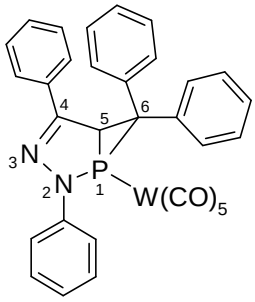
$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 19.4 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 2.2 Hz, $CH_3$ an C-4), 22.1 (s, $CH_3$ an CO), 43.2 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 21.2 Hz, C-6), 44.9 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 8.8 Hz, C-5), 128.0, 128.2, 128.5, 128.6, 128.9, 129.3, 130.7, 136.1, 137.3, 156.1 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 2.9 Hz, C-4), 173.9 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 7.3 Hz, $CH_3$-*CO*), 194.0 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 8.0 Hz, $CO_{eq}$), 197.1(d, $^{2}J_{P,C}$ = 43.9 Hz, $CO_{ax}$).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = -57.4 ($^{1}J_{P,W}$ = 296.0 Hz).

MS (CI, 100 eV): *m*/*z* (%) = 633 (100) $[MH]^+$, 604 (61) $[M\text{-}CO]^+$, 577 (10) $[M\text{-}2CO]^+$, 549 (4) $[M\text{-}3CO]^+$, 494 (5) $[M\text{-}5CO]^+$, 309 (53) $[M\text{-}W(CO)_5]^+$.

$C_{23}H_{17}N_2O_6PW$ (632.23 g/mol) ber.: C 43.70 %, H 2.71 %, N 4.43 %; gef.: C 43.89 %, H 2.81 %, N 4.37 %.

5.5.3.2 2,4,6,6-Tetraphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en-*P*-pentacarbonyl-wolfram (**93b**)




Synthese und Aufarbeitung analog **93a**. Aus 0.640 g (1.83 mmol) Wolframhexacarbonyl und 0.650 g (1.60 mmol) des Phosphirans **23d** erhält man nach der Säulenchromatographie und nachfolgender Umkristallisation aus Toluol 0.730 g (1.01 mmol, 63%) **93b** in Form von gelben kristallinen Plättchen. Schmp.: 195.0 °C (aus Toluol).

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 3027 (w), 2917 (w), 2849 (w), 2079 (s), 1995 (s), 1938 (vs/br), 1596 (s), 1540 (w), 1491 (s), 1445 (m), 1360 (m), 1306 (m), 1277 (w), 1091 (w), 1024 (w), 1011 (w), 957 (w), 894 (w), 863 (w), 805 (w), 756 (s), 693 (s), 639 (w), 592 (s), 568 (s), 527 (w), 504 (w), 438 (w) $cm^{-1}$.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 4.90 (d, $^{2}J_{P,H}$ = 3.5 Hz, 1 H, 5-H), 7.12 (m, 4 H, $H_{Ph}$), 7.14-7.52 (m, 14 H, $H_{Ph}$), 7.96 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2 H, $H_{Ph}$).

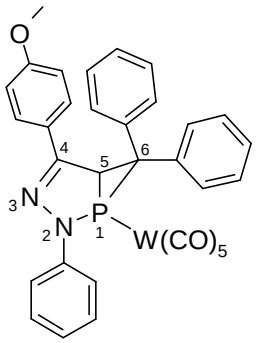
$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 36.3 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 19.0 Hz, C-6), 44.8 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 11.0 Hz, C-5), 122.0, 125.0, 126.6, 127.7, 127.9, 128.6, 128.7, 128.8, 129.0, 129.3, 129.3, 130.9, 133.8, 136.0, 138.6, 141.2, 150.9, 193.8 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 8.1 Hz, $CO_{eq}$), 196.5 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 40.3 Hz, $CO_{ax}$).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = -33.0 ($^{1}J_{P,W}$ = 287.0 Hz).

MS (CI, 100 eV): *m*/*z* (%) = 729 (23) $[MH]^+$, 728 (28) $[M]^+$, 405 (100) $[M\text{-}W(CO)_5]^+$.

$C_{32}H_{21}N_2O_5PW$ (728.36 g/mol) ber.: C 52.77 %, H 2.91 %, N 3.85 %; gef.: C 53.06 %, H 3.00 %, N 3.71 %.

5.5.3.3 4-(4-Methoxyphenyl)-2,6,6-triphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en-*P*-pentacarbonylwolfram (**93c**)




Synthese und Aufarbeitung analog **93a**. Aus 0.640 g (1.83 mmol) Wolframhexacarbonyl und 0.700 g (1.60 mmol) des Phosphirans **23e** erhält man nach der Säulenchromatographie 0.870 g (1.15 mmol, 72%) **93c** in Form eines gelben amorphen Feststoffes. Schmp.: 189.7 °C (aus Toluol/Cyclohexan).

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 3028 (w), 2839 (w), 2080 (s), 1996 (s), 1941 (vs/br), 1607 (s), 1596 (s), 1539 (w), 1513 (m), 1491 (s), 1446 (m), 1420 (w), 1361 (s), 1306 (m), 1279 (w), 1257 (s), 1176 (s), 1117 (w), 1088 (m), 1044 (w), 1025 (m), 1006 (m), 964 (w), 914 (w), 895 (w), 865 (w), 835 (m), 790 (w), 749 (m), 701 (s), 693 (s), 637 (w), 629 (m), 589 (s), 571 (s), 531 (w), 515 (m), 448 (w) $cm^{-1}$.

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 3.90 (s, 3 H, $CH_3$), 4.89 (d, $^{2}J_{P,H}$ = 4.9 Hz, 1 H, 5-H), 7.03 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 2 H, *m*-H an 4-Ph), 7.14 (m, 2 H, $H_{Ph}$), 7.28 (m, 3 H, $H_{Ph}$), 7.35 -7.42 (m, 8 H, $H_{Ph}$), 7.53 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 2 H, *o*-H an 2-Ph), 7.93 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.64 Hz, 2 H, *o*-H an 4-Ph).

$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 36.4 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 19.0 Hz, C-6), 44.8 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 10.2 Hz, C-5), 55.4 (s, $CH_3$), 114.2, 121.9, 124.7, 125.3, 126.5, 127.6, 127.9, 128.6, 129.0, 129.2, 130.8, 135.9, 137.9, 138.7, 141.3, 150.8, 160.7, 193.9 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 8.1 Hz, $CO_{eq}$), 196.5 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 40.0 Hz, $CO_{ax}$).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = -34.3 ($^{1}J_{P,W}$ = 287.0 Hz).

MS (CI, 100 eV): *m*/*z* (%) = 759 (9) $[MH]^+$, 758 (13) $[M]^+$, 435 (38) $[M\text{-}W(CO)_5]^+$.

$C_{33}H_{23}N_2O_6PW$ (758.38 g/mol) ber.: C 52.26 %, H 3.06 %, N 3.69 %; gef.: C 52.43 %, H 3.16 %, N 3.86 %.

### 5.5.4 Retroreaktion der Phosphiran-pentacarbonylwolfram-Komplexe **93**

#### 5.5.4.1 1-(4-Methyl-6,6-diphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-yl)-ethanon (**23c**)

In einem Druckrohr werden 82.2 mg (0.130 mmol) des Wolframpentacarbonyl-Komplexes **93a** in 10 ml Toluol 3 h auf 120 °C erhitzt. Die Lösung wird abfiltriert und das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen. Man erhält 37.0 mg (0.120 mmol, 92%) **23c** als hellgelben Rückstand mit einem Schmelzpunkt von 135 °C (Zers.).

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 2.01 (s, 3 H, $CH_3$ an CO), 2.20 (s, 3 H, $CH_3$ an C-4), 3.75 (d, $^{2}J_{P,H}$ = 20.2 Hz, 1 H, 5-H), 6.86 (m, 2 H, $H_{Ph}$), 7.13-7.38 (m, 8 H, $H_{Ph}$).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = -92.9 (s).

#### 5.5.4.2 2,4,6,6-Tetraphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**23d**)

In einem Druckrohr werden 94.7 mg (0.130 mmol) des Wolframpentacarbonyl-Komplexes **93b** in 10 ml Toluol 3 h auf 150 °C erhitzt. Die Lösung wird abfiltriert und das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen. Das erhaltene Öl wird über eine mit Kieselgel gefüllte Fritte (Eluent Cyclohexan/Toluol 1:1) aufgereinigt. Man erhält 38.2 mg (94.0 μmol, 72%) **23d** als hellgelben Rückstand mit einem Schmelzpunkt von 138 °C (Zers.).

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 4.57 (d, $^{2}J_{P,H}$= 19.5 Hz, 1 H, 5-H), 6.89 (m, 2 H, $H_{Ph}$), 6.98 (t, $^{3}J_{H,H}$= 7.3 Hz, 1 H, $H_{Ph}$), 7.10-7.46 (m, 14 H, $H_{Ph}$), 7.90 (dd, $^{3}J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1.4 Hz, 2 H, $H_{Ph}$).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = -75.9 (s).

### 5.5.4.3 4-(4-Methoxyphenyl)-2,6,6-triphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**23e**)

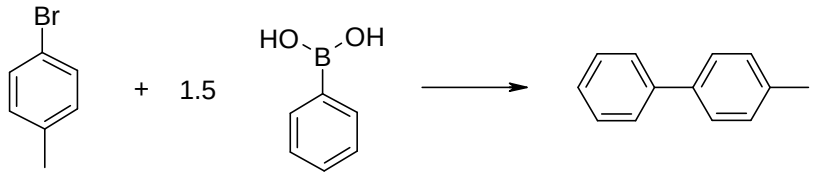
Synthese und Aufarbeitung analog **23d**. Aus 98.9 mg (0.130 mmol) des Wolframpentacarbonyl-Komplexes **93c** erhält man nach der Chromatographie 51.9 mg (0.100 mmol, 77%) **23e** in Form eines hellgelben Rückstandes. Schmp.: 151.5-153.0 °C (Zers.).

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): $\delta$ = 3.87 (s, 3 H, $CH_3$), 4.51 (d, $^{2}J_{P,H}$ = 19.2 Hz, 1 H, 5-H), 6.87 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 2 H, *o*-H an 6-Ph), 6.94 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 2 H, *m*-H an 4-Ph), 6.96 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 1 H, *p*-H an 2-Ph), 7.11 (m, 3 H, *m*- und *p*-H an 6-Ph'), 7.16 (m, 3 H, *p*-H an 6-Ph und *o*-H an 6-Ph'), 7.27 (m, 4 H, *m*-H an 6-Ph und *m*-H an 2-Ph), 7.44 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 2 H, *o*-H an 2-Ph), 7.84 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 2 H, *o*-H an 4-Ph).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): $\delta$ = -76.8 (s).

## 5.6 Katalyse

### 5.6.1 Suzuki-Kupplung von 4-Bromtoluol mit Benzolboronsäure




Allgemeine Durchführung: In einem Druck-Schlenkrohr werden 91.45 mg (0.750 mmol) Benzolboronsäure, 325.8 mg (1.00 mmol) $Cs_2CO_3$, 7.763 mg (7.50 µmol) $[Pd_2(dba)_3]\cdot CHCl_3$ und 30.0 µmol des jeweiligen Phosphirans (**23c-e**, **32a**, **50a-c**) vorgelegt und das Schlenkrohr im Anschluss dreimal mit Argon gespült. Unter Argon werden sodann 60.65 µl (0.500 mmol) 4-Bromtoluol und 1.5 ml 1,4-Dioxan zugegeben. Das Reaktionsgefäß wird zwei Minuten mit einem Argonstrom entgast. Anschließend wird das Druckrohr in einem Rührblock 48 h bei 80 °C erhitzt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension mit 0.5 ml Deuterochloroform versetzt und der unlösliche Rückstand abfiltriert. Aus der Filtratlösung wird ein 200 µL Aliquot entnommen und ein $^1$HNMR-Spektrum mit 128 Scans aufgenommen. Die relative Ausbeute an 4-Methylbiphenyl wird über die Integration der Peakflächen der Methylgruppenprotonen von 4-Bromtoluol (2.20 ppm), 4-Methylbiphenyl (2.30 ppm) und der Nebenprodukte Toluol (2.27 ppm) und 4,4'-Dimethylbiphenyl (2.29 ppm) bestimmt.

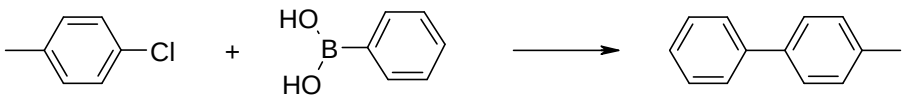
Bei jeder durchgeführten Katalyse wird stets eine Referenzreaktion ohne Ligand angesetzt. Die Einwaagen der Phosphirane und die zugehörigen Ausbeuten finden sich in Tabelle 35. Die Ergebnisse für die Phosphole **27a** und **16a** sind ebenfalls angegeben.

**Tabelle 35**. Einwaage und Ausbeuten der Suzuki-Kupplung.

| Ligand | Einwaage[a] [mg] | 4-Methylbiphenyl [%] | Toluol [%] | 4,4'-Dimethylbiphenyl [%] |
|---|---|---|---|---|
| **50a** | 12.55 | 0 | 0 | 0 |
| **50b** | 13.52 | 0 | 0 | 0 |
| **50c** | 17.30 | 96 | 1 | 2 |
| **32a** | 12.55 | 0 | 0 | 0 |
| **27a** | 7.61 | 0 | 0 | 0 |
| **23c** | 9.11 | 38 | 2 | 0 |
| **23d** | 12.13 | 59 | 2 | 0 |
| **23e** | 13.02 | 90 | 6 | 0 |
| **16a** | 8.06 | 36 | 5 | 0 |
| **Referenz** | 0 | 17 | 2 | 0 |

[a] 30.0 µmol, entsprechend der allgemeinen Vorschrift

### 5.6.2 Suzuki-Kupplung von 4-Chlortoluol mit Benzolboronsäure




Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog Kapitel 5.6.1. Es werden 59.2 µl (0.500 mmol) 4-Chlortoluol eingesetzt. Bei jeder durchgeführten Katalyse wird ebenfalls stets eine Referenzreaktion ohne Ligand angesetzt. Für alle Parallelversuche mit 4-Chlortoluol ergibt sich für die eingesetzten Phosphirane/Phosphole (analog Tabelle 35) ein maximaler Umsatz von 1.5%.

### 5.6.3 Einfluss des Verhältnis Ligand/Palladium sowie der Reaktionszeiten

Am Beispiel des Phosphirans **23d** wird der Einfluss des Molverhältnis Ligand/Palladium sowie der Reaktionszeiten auf die Ausbeute der in Kap. 5.6.1 aufgeführten Suzuki-Kupplung von 4-Bromtoluol mit Benzolboronsäure durch die in Tabelle 36 aufgeführten Variationen demonstriert.

**Tabelle 36**. Einfluss des Verhältnis Ligand/Palladium sowie der Reaktionszeiten am Beispiel **23d**.

| **23d** [mmol] | Einwaage [mg] | Anteil $Pd_2(dba)_3$[a] [mol-%] | Molverhältnis Ligand/Pd | Reaktionszeit [h] | 4-Methylbiphenyl [%] |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.023 | 9.23 | 1.5 | 1.5:1 | 48 | 95 |
| 0.060 | 24.26 | 1.5 | 2.4:1 | 5 | 49 |
| 0.030 | 12.13 | 1.5 | 1.2:1 | 5 | 65-73 |

[a] bezogen auf 4-Bromtoluol

Um weitere Informationen über die katalytisch aktive Spezies zu gewinnen, wurde die Umsetzung der elektronenreicheren Phosphirane **23d-e** mit dem Palladium-Precursor $[Pd_2(dba)_3]\cdot CHCl_3$ im Verhältnis der bei der Suzuki-Reaktion eingesetzten Stoffmengen in Deuterochloroform NMR-spektroskopisch untersucht.

Umsetzung 12.13 mg (30 µmol) **23d** und 7.763 mg (7.50 µmol) $[Pd_2(dba)_3]\cdot CHCl_3$:

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 3.10 (m, 2 H, 5-H), 4.94 (m, 1 H, $H_{Olefin(dba)}$), 5.43 (m, 1 H, $H_{Olefin(dba)}$), 6.33-7.85 (m, 56 H, $H_{Ph}$).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = -31.5 (d, $^2J_{P,P}$ = 60.3 Hz), -30.2 (d, $^2J_{P,P}$ = 60.3 Hz).

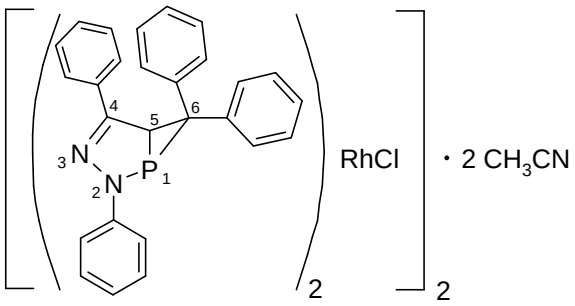
Umsetzung 13.02 mg (30 µmol) **23e** und 7.763 mg (7.50 µmol) $[Pd_2(dba)_3]\cdot CHCl_3$:

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 3.02 (m, 2 H, 5-H), 3.89 (s, 6 H, $CH_3$), 4.91 (m, 1 H, $H_{Olefin(dba)}$), 5.38 (m, 1 H, $H_{Olefin(dba)}$), 6.33-7.85 (m, 56 H, $H_{Ph}$).

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = -32.0 (d, $^2J_{P,P}$ = 59.2 Hz), -30.7 (d, $^2J_{P,P}$ = 59.2 Hz).

## 5.7 Rhodium(I)phosphiran-Komplexe 95

### 5.7.1 Bis(2,4,6,6-Tetraphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en)-rhodium(I)-chlorid (**95a**)




32.8 mg (81.1 µmol) des Phosphirans **23d** und 10.0 mg (20.3 µmol) $[Rh_2(\mu_2\text{-}Cl)_2(cod)_2]$ werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit 0.9 ml Acetonitril versetzt. Innerhalb von 30 Minuten bildet sich der Rhodiumphosphiran-Komplex **95a** in Form eines zitronengelben feinpulvrigen Niederschlags. Die Suspension wird einen Tag lang nachgerührt und der Niederschlag im Anschluss durch Zentrifugieren vom Lösungsmittel abgetrennt.

**95a** kann durch erneutes Suspendieren des Niederschlags in Acetonitril und nachfolgendes Zentrifugieren aufgereinigt werden. Man erhält 38.6 mg (19.5 µmol, 96%) **95a** in Form eines amorphen gelben Feststoffes. Schmp.: 212.0 °C (Zers.). Alternativ ist eine Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan möglich, man erhält in diesem Fall den Acetonitril-freien Komplex in Form von roten langen Nadeln.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3058 (m), 3027 (w), 2932 (w), 2077 (w), 1952 (w), 1633 (m/br), 1595 (s), 1539 (w), 1491 (s), 1445 (m), 1361 (m), 1278 (m), 1182 (w), 1094 (w), 1042 (m), 1026 (m), 958 (m), 894 (w), 863 (w), 801 (w), 758 (s), 692 (s), 640 (w), 598 (w), 583 (m), 531 (w), 511 (w), 475 (w) $cm^{-1}$.

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 2.00 (s, 6 H, $CH_3CN$), 3.22 (s, 4 H, 5-H), 6.46 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 8 H, $H_{Ph}$), 6.86 (m, 8 H, $H_{Ph}$), 7.03 (m, 12 H, $H_{Ph}$), 7.29-7.41 (m, 28 H, $H_{Ph}$), 7.42-7.60 (m, 24 H, $H_{Ph}$).

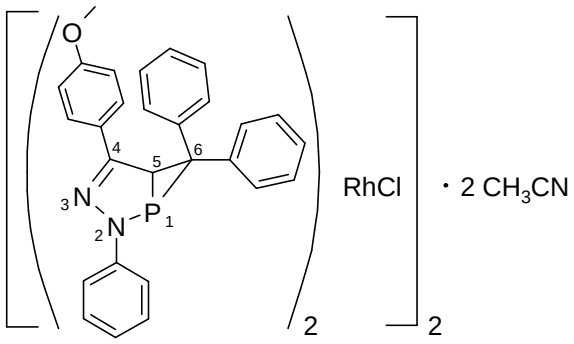
$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 1.9 (*C*$H_3$C=N), 33.3 (s/br, C-6), 43.6 (s/br, C-5), 119.2 ($CH_3$*C*=N), 119.9, 123.4, 125.4, 126.7, 127.1, 127.3, 127.4, 128.1, 128.2, 128.3, 129.1, 131.9, 133.7, 134.1, 141.9, 151.5.

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = -0.1 (d, $^1J_{P,Rh}$ = 248.2 Hz).

MS (MALDI): *m*/*z* = 1049 $[Rh_2Cl(Phoshiran)_2]^+$, 911 $[Rh(Phoshiran)_2]^+$.

$C_{112}H_{90}Cl_2N_{10}P_4Rh_2$ (1976.64 g/mol) ber.: C 68.06 %, H 4.59 %, N 7.09 %; gef.: C 67.80 %, H 4.64 %, N 6.83 %.

5.7.2 Bis(4-(4-Methoxyphenyl)-2,6,6-triphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en) rhodium(I)chlorid (**95b**)




Synthese und Aufarbeitung analog **95a**. Aus 35.6 mg (81.1 µmol) des Phosphirans **23e** und 10.0 mg (20.3 µmol) $[Rh_2(\mu_2\text{-}Cl)_2(cod)_2]$ erhält man nach dem Zentrifugieren 39.1 mg (18.7 µmol, 92%) **95b** in Form eines gelben Feststoffes. Schmp.: 211 °C (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\upsilon}$ = 3057 (w), 2932 (w), 2834 (w), 1608 (s), 1595 (s), 1541 (w), 1513 (s), 1492 (s), 1445 (m), 1420 (w), 1362 (s), 1306 (s), 1280 (m), 1254 (s), 1175 (s), 1093 (m), 1024 (s), 1006 (m), 959 (m), 896 (w), 866 (w), 833(m), 798 (w), 787 (w), 754 (s), 729 (w), 691 (s), 693 (s), 629 (w), 611 (w), 599 (w), 568 (w), 535 (w), 511 (m), 448 (w) $cm^{-1}$.

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 2.00 (s, 6 H, $CH_3CN$), 3.17 (s, 4 H, 5-H), 3.90 (s, 12 H, $CH_3$) 6.46 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 8 H, $H_{Ph}$), 6.88 (m, 16 H, $H_{Ph}$), 7.03 (m, 12 H, $H_{Ph}$), 7.35 (m, 12 H, $H_{Ph}$), 7.40 (t, $^3J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 4 H, $H_{Ph}$), 7.46 (m, 16 H, $H_{Ph}$), 7.57 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 8 H, $H_{Ph}$).

$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ = 1.9 ($CH_3$C=N), 33.6 (s/br, C-6), 43.6 (s/br, C-5), 113.7, 119.7 ($CH_3$*C*=N), 119.8, 123.1, 125.2, 125.3 126.9, 127.1, 127.2, 127.5, 128.1, 128.2, 129.0, 131.9, 134.4, 135.9, 142.1, 142.7, 151.3, 160.5.

$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$, 161.99 MHz): δ = -1.0 (d, $^1J_{P,Rh}$ = 248.2 Hz).

MS (MALDI): *m*/*z* = 1110 $[Rh_2Cl(Phoshiran)_2]^+$, 971 $[Rh(Phosphiran)_2]^+$.

$C_{116}H_{98}Cl_2N_{10}O_4P_4Rh_2$ (2096.76 g/mol) ber.: C 66.45 %, H 4.71 %, N 6.68 %; gef.: C 65.69 %, H 4.80 %, N 6.52 %.

## 5.8 Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erfolgte in allen Fällen an einem Imaging-Plate Diffraktometer IPDS der Firma Stoe. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit einer Full-matrix-Methode (Programm SHELX97).[138]

### 5.8.1 Kristallstrukturanalyse von **50a**

Einkristalle wurden durch Kristallisation aus $CHCl_3$/n-Pentan erhalten.

**Tabelle 37**. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **50a**.

| | | |
|---|---|---|
| Empirical formula | C28 H19 P S | |
| Formula weight | 418.46 | |
| Temperature | 193(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Monoclinic | |
| Space group | $P\ 2_1/n$ | |
| Unit cell dimensions | $a$ = 11.1464(11) Å | $\alpha$ = 90° |
| | $b$ = 9.7308(7) Å | $\beta$ = 101.290(12)° |
| | $c$ = 19.417(2) Å | $\gamma$ = 90° |
| Volume | 2065.3(3) Å$^3$ | |
| $Z$ | 4 | |
| Density (calculated) | 1.346 Mg/m$^3$ | |
| Absorption coefficient | 0.247 mm$^{-1}$ | |
| $F$(000) | 872 | |
| Crystal size | 0.46 x 0.19 x 0.08 mm$^3$ | |
| Theta range for data collection | 2.14 to 26.00° | |
| Index ranges | -13<=$h$<=13, -11<=$k$<=10, -23<=$l$<=23 | |
| Reflections collected | 15858 | |
| Independent reflections | 3865 [$R$(int) = 0.0574] | |
| Completeness to theta = 26.00° | 95.4 % | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on $F^2$ | |
| Data / restraints / parameters | 3865 / 0 / 347 | |
| Goodness-of-fit on $F^2$ | 0.855 | |

| | |
|---|---|
| Final *R* indices [*I*>2sigma(*I*)] | *R*1 = 0.0315, w*R*2 = 0.0639 |
| *R* indices (all data) | *R*1 = 0.0590, w*R*2 = 0.0698 |
| Largest diff. peak and hole | 0.197 and -0.209 e.Å$^{-3}$ |

### 5.8.2 Kristallstrukturanalyse von **52a**

Geeignete Einkristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan zu einer Lösung von **52a** in Dichlormethan bei 0 °C erhalten.

**Tabelle 38**. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **52a**.

| | | |
|---|---|---|
| Empirical formula | C28 H21 O P S | |
| Formula weight | 436.48 | |
| Temperature | 190(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | monoclinic | |
| Space group | *C*2/*c* | |
| Unit cell dimensions | *a* = 17.638(2) Å | $\alpha$ = 90° |
| | *b* = 21.645(3) Å | $\beta$ = 105.857(13)° |
| | *c* = 11.8739(14) Å | $\gamma$ = 90° |
| Volume | 4360.5(9) Å$^3$ | |
| *Z* | 8 | |
| Density (calculated) | 1.330 Mg/m$^3$ | |
| Absorption coefficient | 0.240 mm$^{-1}$ | |
| *F*(000) | 1824 | |
| Crystal size | 0.38 x 0.38 x 0.31 mm$^3$ | |
| Theta range for data collection | 2.08 to 24.71° | |
| Index ranges | 20<=*h*<=20, -25<=*k*<=25, -13<=*l*<=13 | |
| Reflections collected | 15178 | |
| Independent reflections | 3546 [*R*(int) = 0.1585] | |
| Completeness to theta = 24.71° | 95.2 % | |
| Absorption correction | None | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on $F^2$ | |
| Data / restraints / parameters | 3546 / 0 / 280 | |
| Goodness-of-fit on $F^2$ | 0.851 | |

| | |
|---|---|
| Final *R* indices [*I*>2sigma(*I*)] | *R*1 = 0.0569, w*R*2 = 0.1395 |
| *R* indices (all data) | *R*1 = 0.0971, w*R*2 = 0.1542 |
| Largest diff. peak and hole | 0.298 and -0.286 e.Å$^{-3}$ |

### 5.8.3 Kristallstrukturanalyse von **62a**

Einkristalle wurden durch langsames Eindampfen bei Raumtemperatur aus n-Pentan erhalten.

**Tabelle 39**. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **62a**.

| | | |
|---|---|---|
| Empirical formula | C33 H19 O5 P S W | |
| Formula weight | 742.36 | |
| Temperature | 193(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Tetragonal | |
| Space group | *I* 4$_1$/*a* | |
| Unit cell dimensions | *a* = 33.046(2) Å | *α* = 90° |
| | *b* = 33.046(2) Å | *β* = 90° |
| | *c* = 10.3660(6) Å | *γ* = 90° |
| Volume | 11320.1(12) Å$^3$ | |
| *Z* | 16 | |
| Density (calculated) | 1.742 Mg/m$^3$ | |
| Absorption coefficient | 4.254 mm$^{-1}$ | |
| *F*(000) | 5792 | |
| Crystal size | 0.58 x 0.31 x 0.19 mm$^3$ | |
| Theta range for data collection | 2.06 to 25.96° | |
| Index ranges | -40<=*h*<=40, -40<=*k*<=40, -11<=*l*<=11 | |
| Reflections collected | 54812 | |
| Independent reflections | 5316 [*R*(int) = 0.0817] | |
| Completeness to theta = 25.96° | 95.9 % | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on $F^2$ | |
| Data / restraints / parameters | 5316 / 0 / 370 | |
| Goodness-of-fit on $F^2$ | 1.065 | |
| Final *R* indices [*I*>2sigma(*I*)] | *R*1 = 0.0241, w*R*2 = 0.0563 | |
| *R* indices (all data) | *R*1 = 0.0326, w*R*2 = 0.0622 | |

| | |
|---|---|
| Largest diff. peak and hole | 0.750 and -0.448 e.Å$^{-3}$ |

### 5.8.4 Kristallstrukturanalyse von **63a**

Einkristalle wurden durch langsames Eindampfen bei Raumtemperatur aus Aceton erhalten.

**Tabelle 40**. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **63a**.

| | |
|---|---|
| Empirical formula | C61 H39 O5 P S2 W |
| Formula weight | 1130.86 |
| Temperature | 190(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | $P\ 2_1/c$ |
| Unit cell dimensions | $a$ = 12.8398(12) Å $\alpha$ = 90° |
| | $b$ = 18.3062(18) Å $\beta$ = 99.202(12)° |
| | $c$ = 20.531(2) Å $\gamma$ = 90° |
| Volume | 4763.7(8) Å$^3$ |
| $Z$ | 4 |
| Density (calculated) | 1.577 Mg/m$^3$ |
| Absorption coefficient | 2.600 mm$^{-1}$ |
| $F$(000) | 2264 |
| Crystal size | 0.38 x 0.27 x 0.15 mm$^3$ |
| Theta range for data collection | 2.01 to 25.88° |
| Index ranges | -14<=$h$<=14, 0<=$k$<=22, 0<=$l$<=25 |
| Reflections collected | 8694 |
| Independent reflections | 8694 [$R$(int) = 0.0000] |
| Completeness to theta = 25.88° | 94.0 % |
| Absorption correction | Numerical |
| Max. and min. transmission | 0.7115 and 0.5134 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on $F^2$ |
| Data / restraints / parameters | 8694 / 0 / 631 |
| Goodness-of-fit on $F^2$ | 0.893 |
| Final $R$ indices [$I$>2sigma($I$)] | $R$1 = 0.0376, w$R$2 = 0.0998 |
| $R$ indices (all data) | $R$1 = 0.0588, w$R$2 = 0.1032 |

| | |
|---|---|
| Largest diff. peak and hole | 0.836 and -0.937 e.Å$^{-3}$ |

### 5.8.5 Kristallstrukturanalyse von **23e**

Einkristalle wurden durch Kristallisation aus $CH_2Cl_2$/n-Pentan erhalten.

**Tabelle 41**. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **23e**.

| | |
|---|---|
| Empirical formula | C29 H25 Cl2 N2 O P |
| Formula weight | 519.38 |
| Temperature | 193(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | triclinic |
| Space group | *P* -1 |
| Unit cell dimensions | *a* = 10.6055(16) Å $\alpha$ = 63.898(15)° |
| | *b* = 11.2442(16) Å $\beta$ = 86.271(18)° |
| | *c* = 12.0606(17) Å $\gamma$ = 86.892(18)° |
| Volume | 1288.3(3) Å$^3$ |
| *Z* | 2 |
| Density (calculated) | 1.339 Mg/m$^3$ |
| Absorption coefficient | 0.339 mm$^{-1}$ |
| *F*(000) | 540 |
| Crystal size | 0.38 x 0.27 x 0.12 mm$^3$ |
| Theta range for data collection | 2.07 to 25.02° |
| Index ranges | -12<=*h*<=12, -13<=*k*<=13, -14<=*l*<=14 |
| Reflections collected | 14588 |
| Independent reflections | 4298 [*R*(int) = 0.0483] |
| Completeness to theta = 25.02° | 94.3 % |
| Absorption correction | None |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on $F^2$ |
| Data / restraints / parameters | 4298 / 0 / 322 |
| Goodness-of-fit on $F^2$ | 0.923 |
| Final *R* indices [*I*>2sigma(*I*)] | *R*1 = 0.0398, w*R*2 = 0.0905 |
| *R* indices (all data) | *R*1 = 0.0682, w*R*2 = 0.0978 |
| Largest diff. peak and hole | 0.516 and -0.385 e.Å$^{-3}$ |

### 5.8.6 Kristallstrukturanalyse von **93b**

Einkristalle wurden durch langsames Eindampfen bei Raumtemperatur aus Diethylether erhalten.

**Tabelle 42**. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **93b**.

| | | |
|---|---|---|
| Empirical formula | C32 H21 N2 O5 P W | |
| Formula weight | 728.33 | |
| Temperature | 193(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Monoclinic | |
| Space group | $P\ 2_1/n$ | |
| Unit cell dimensions | $a$ = 10.2133(12) Å | $\alpha$ = 90° |
| | $b$ = 12.0170(10) Å | $\beta$ = 96.389(15)° |
| | $c$ = 23.598(3) Å | $\gamma$ = 90° |
| Volume | 2878.3(5) Å$^3$ | |
| $Z$ | 4 | |
| Density (calculated) | 1.681 Mg/m$^3$ | |
| Absorption coefficient | 4.113 mm$^{-1}$ | |
| $F$(000) | 1424 | |
| Crystal size | 0.46 x 0.27 x 0.46 mm3 | |
| Theta range for data collection | 2.10 to 25.98° | |
| Index ranges | -12<=$h$<=12, -14<=$k$<=13, 0<=$l$<=29 | |
| Reflections collected | 10205 | |
| Independent reflections | 5429 [$R$(int) = 0.0264] | |
| Completeness to theta = 25.98° | 96.0 % | |
| Absorption correction | Numerical | |
| Max. and min. transmission | 0.5626 and 0.3320 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on $F^2$ | |
| Data / restraints / parameters | 5429 / 0 / 374 | |
| Goodness-of-fit on $F^2$ | 0.991 | |
| Final $R$ indices [$I$>2sigma($I$)] | $R$1 = 0.0230, w$R$2 = 0.0531 | |
| $R$ indices (all data) | $R$1 = 0.0309, w$R$2 = 0.0635 | |
| Largest diff. peak and hole | 0.707 and -1.152 e.Å$^{-3}$ | |

# 6. Literaturverzeichnis


[1] A. Wurtz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1859**, *110*, 125 – 128.

[2] S. Gabriel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 566 – 575.

[3] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 4. Auflage, **2003**, 145 – 164.

[4] R. I. Wagner, US *Pat.* 3 086 053 (**1963**); *Chem Abstr.* **1963**, *59*, 10124.

[5] R. I. Wagner, US *Pat.* 3 086 056 (**1963**); *Chem Abstr*. **1964**, *60*, 559 – 560.

[6] R. I. Wagner, L. V. D. Freeman, H. Goldwhite, D. G. Rowsell, *J. Am. Chem. Soc*. **1967**, *89*, 1102 – 1104.

[7] M. Baudler, F. Z. Saykowski, *Z. Naturforsch*. **1978**, *33B*, 1208 – 1213.

[8] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc*. **1982**, *104*, 4484 – 4485.

[9] O. Wagner, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem*. **1987**, *99*, 1328 – 1330; *Angew*. *Chem., Int. Ed. Engl*. **1987**, *26*, 1257 – 1259.

[10] F. Mathey, M.Regitz, in *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain*, Hrsg. F. Mathey, Elsevier Science, Amsterdam, **2001**, 17 – 55.

[11] T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc*. **1995**, *117*, 11914 – 11921.

[12] M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *Chem. Lett*. **1985**, 441 – 442.

[13] A. Maercker, W. Brieden, *Chem. Ber*. **1991**, *124*, 933 – 938.

[14] M. L. G. Borst, R. E. Bulo, C. W. Winkel, D. J. Gibney, A. W. Ehlers, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc*. **2005**, *127*, 5800 – 5801.

[15] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1984**, *3*, 456 – 461.

[16] S. G. van Assema, F. J. J. De Kanter, M. Schakel, K. Lammertsma, *Organometallics* **2006**, *25*, 5286 – 5291.

[17] B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1977**, 1453 – 1454.

[18] E. Niecke, D. A. Wildbredt, *Chem. Ber*. **1980**, *113*, 1549 – 1465.

[19] E. Niecke, M. Leuer, D. A. Wildbredt, W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1983**, 1171 – 1172.

[20] M. Yoshifuji, H. Yoshimura, K. Toyota, *Chem. Lett*. **1990**, 827 – 830.

[21] T. Oshikawa, M. Yamashita, *Synthesis* **1985**, 290 – 291.

[22] J. Svara, F. Mathey, *Organometallics* **1986**, *5*, 1159 – 1161.

[23] B. Deschamps, L. Ricard, F. Mathey, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2671 – 2676.

[24] H. Quast, M. Heuschmann, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 921 – 922; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*. **1978**, *17*, 867 – 868.

[25] T. J. Katz, C. R. Nicholson, C. A. Reilly, *J. Am. Chem. Soc*. **1966**, *88*, 3832 – 3842.

[26] G. Märkl, *Angew. Chem*. **1966**, *78*, 907 – 908; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*. **1966**, *5*, 846 – 847.

[27] A. F. Vasilev, L. V. Vilkov, N. P. Ignatova, N. N. Melnikov, V. V. Negrebechij, N. I. Svetsov-Shilovski, L. S. Chajkin, *J. Prakt. Chem*. **1972**, *314*, 806 – 814.

[28] A. Schmidpeter, in *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain*, Hrsg. F. Mathey, Elsevier Science, Amsterdam, **2001**, 363 – 461.

[29] L. Nyulászi, T. Veszprémi, J. Réffy, *J. Phys. Chem*. **1993**, *97*, 4011 – 4015.

[30] B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, *Phosphorus and Sulfur* **1986**, *26*, 203 – 251.

[31] J. Kerth, G. Maas, *Eur. J. Org. Chem*. **1999**, 2633 – 2643.

[32] C. Burkhart, *Diplomarbeit*, Universität Ulm, **2007**.

[33] B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, S. M. Sharipova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1981**, 1600 – 1602.

[34] B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, L. E. Galeeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim*. **1982**, 1196.

[35] B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, E. Y. Zabotina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1983**, *273*, 613 – 616.

[36] B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, R. T. Galiaskarova, A. Schmidpeter, *Chem. Ber*. **1987**, *120*, 597 – 599.

[37] B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, R. T. Galiaskarova, P. P. Chernov, I. A. Litvinov, V. A. Naumov, *Zh. Obsch. Khim*. **1987**, *57*, 1949 – 1955.

[38] B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, E. Y. Zabotina, *Zh. Obsch. Khim*. **1985**, *55*, 1471 – 1475.

[39] B. A. Arbuzov, A. F. Lisin, E. N. Dianova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim*. **1983**, 2395 – 2397.

[40] B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, E. Y. Zabotina, *Zh. Obshch. Khim*. **1987**, *57*, 1699 – 1702.

[41] B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, L. Z. Galeeva, L. A. Litvinov, Yu. T. Struchkovm, A. N. Chernov, A. V. Ilyasov, *Zh. Obshch. Khim*. **1985**, *55*, 3 – 11.

[42] B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, S. M. Sharipova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1981**, 1113 – 1116.

[43] G. Märkl, W. Hölzl, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4535 – 4538.

[44] S. Motoki, T. Sakai, I. Shinoda, T. Saito, T. Uchida, *Chem. Lett*. **1993**, 1563 – 1566.

[45] I. Shinoda, A. Takahashi, T. Saito, T. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **1994**, *67*, 2785 – 2794.

[46] J. Dietz, T. Schmidt, J. Renner, U. Bergsträßer, F. Tabellion, F. Preuss, P. Binger, H. Heydt, M. Regitz, *Eur. J. Org. Chem*. **2002**, 1644 – 1676.

[47] J. Dietz, J. Renner, U. Bergsträßer, P. Binger, M. Regitz, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 512 – 525.

[48] J. Kerth, T. Jikyo, G. Maas, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1894 – 1903.

[49] T. Jikyo, J. Schatz and G. Maas, *J. Phys. Org. Chem*. **2003**, *16*, 504 – 512.

[50] T. Jikyo, G. Maas, *Chem. Commun*. **2003**, 2794 – 2795.

[51] G. Märkl, H. J. Beckh, K. K. Mayer, M. L. Ziegler, T. Zahn, *Angew. Chem*. **1987**, *99*, 255 – 257; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*. **1987**, *26*, 236 – 238.

[52] G. Märkl, H. J. Beckh, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Angew. Chem*. **1987**, *99*, 1214 – 1216; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*. **1987**, *26*, 1134 – 1141.

[53] J. Liedtke, S. Loss, G. Alcaraz, V. Gramlich, H. Grützmacher, *Angew. Chem*. **1999**, *111*, 1724 – 1727; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*. **1999**, *38*, 1623 – 1626.

[54] C. D. Frohning, C. W. Kohlpainter, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Hrsg. B. Cornils und W. A. Herrmann, Vol. 1, VCH, Weinheim, **1996**, 29 – 187.

[55] H. Brunner, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Hrsg. B. Cornils und W. A. Herrmann, Vol. 1, VCH, Weinheim, **1996**, 201 – 216.

[56] R. Hoen, M. v. d. Berg, H. Bernsmann, A. J. Minnard, J. G. de Vries, B. L. Feringa, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1433 – 1436.

[57] B. Marciniec (Hrsg.), *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon Press, Oxford, **1992**.

[58] S. T. Nguyen, T.M. Trnka, in *Handbook of Metathesis*, Hrsg. R. H. Grubbs, Vol. 1, VCH, Weinheim, **2003**, 61 – 80.

[59] J. Liedtke, S. Loss, C. Widauer, H. Grützmacher, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 143 – 156.

[60] B. Breit, E. Fuchs, *Chem. Commun.* **2004**, 694 – 695.

[61] F. Mathey, M. Regitz, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Hrsg. A. R. Katritsky, C. W. Rees und E. F. V. Scriven, Vol. 1A (Hrsg. A. Padwa), Pergamon, Oxford, **1996**, 277 – 304.

[62] C. Laporte, G. Frison, H. Grützmacher, A. C. Hillier, W. Sommer, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 2202 – 2208.

[63] A. Marinetti, F. Mathey, L. Ricard, *Organometallics* **1993**, *12*, 1207 – 1212.

[64] A. Marinetti, F. Mathey, L. Ricard, *Synthesis* **1992**, 157 – 162.

[65] F. Mathey, in *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain*, Hrsg. F. Mathey, Elsevier Science, Amsterdam, **2001**, 753 – 772.

[66] J. Liedtke, H. Ruegger, S. Loss, H. Grützmacher, *Angew. Chem*. **2000**, *112*, 2596 – 2599; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*. **2000**, *39*, 2478 – 2481.

[67] A. Schmidpeter, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Hrsg. A. R. Katritsky, C. W. Rees und E. F. V. Scriven, Vol. 4, Pergamon, Oxford, **1996**, 771 – 818.

[68] R. K. Bansal, N. Gupta, N. Gupta, *Heteroatom Chem.* **2004**, *15*, 271 – 287.

[69] M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc*. **1987**, *109*, 5217 – 5227.

[70] O. J. Scherer, M. Regitz, in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Hrsg. M. Regitz, O. J. Scherer, Thieme, Stuttgart, **1990**, 1 – 4.

[71] F. Mathey, *Chem. Rev*. **1990**, *90*, 997 – 1025.

[72] M. Baudler, *Angew. Chem*. **1982**, *94*, 520 – 539; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*. **1982**, *21*, 492 – 512.

[73] E. Niecke, M. Leuer, M. Nieger, *Chem. Ber*. **1989**, *122*, 453 – 461.

[74] H. Schindlbauer, W. Prikoszvich, *Monatshefte Chem*. **1968**, *99*, 1792 – 1798.

[75] A. Chaudrey, M. J. P. Harger, P. Shuff, A. Thompson, *J. Chem. Soc, Chem. Commun*. **1995**, 83 – 84.

[76] a) S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Band 3, Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**, 127 ff; b) *ibid*, 100 ff. c) *ibid*, 164 – 166; d) *ibid*, 1.

[77] B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, Y. Y. Samitov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1979**, *244*, 1117 – 1121.

[78] F. Seel, K. Velleman, *Chem. Ber*. **1972**, *105*, 406 – 420.

[79] W. Strohmeier, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 873 – 881; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 730 – 737.

[80] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York, **2003**, 494 – 504.

[81] J. Geier, G. Frison, H. Grützmacher, *Angew. Chem*. **2003**, *115*, 4085 – 4087; *Angew. Chem, Int. Ed.* **2003**, *42*, 3955 – 3957.

[82] R. E. Bulo, F. Allaart, A. W. Ehlers, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc*. **2006**, *128*, 12169 – 12173.

[83] E. Niecke, D. Wildbredt, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1981**, 72 – 73.

[84] K. Toyota, H. Takahashi, K. Shimura, M. Yoshifuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 141 – 145.

[85] M. Caira, R. H. Neilson, W. H. Watson, P. Wisian-Neilson, Z. Xie, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1984**, 698 – 699.

[86] S. G. Ruf, J. Dietz, M. Regitz, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6259 – 6267.

[87] G. Märkl, W. Hölzl, *Tetrahedron Lett*. **1989**, *30*, 4501 – 4504.

[88] R. Sustmann, W. Sicking, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc*. **2003**, *125*, 14425 – 14434.

[89] P. Schwarz, G. Ohms, K. Krüger, G. Grossmann, V. Kaiser, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1998**, *141*, 27 – 43.

[90] J. Grobe, D. Le Van, J. Szameitat, *J. Organomet. Chem*. **1985**, *289*, 341 – 355.

[91] S. Sklenak, Y. Apeloig, Z. Rappoport, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 2269 – 2279.

[92] R. Sustmann, W. Sicking, R. Huisgen, *Chem. Eur. J*. **2003**, *9*, 2245 – 2255.

[93] M. Bode, M. Nieger, R. Streubel, *Organometallics* **2007**, *26*, 245 – 246.

[94] M. Bode, G. Schnakenburg, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **2008**, *27*, 2664 – 2667.

[95] M. J. M. Vlaar, P. Valkier, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, A. W. Ehlers, A. L. Spek, M. Lutz, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J*. **2001**, 7, 3551 – 3557.

[96] J. Breu, P. Höcht, U. Rohr, J. Schatz, J. Sauer, *Eur. J. Org. Chem*. **1998**, 2861 – 2873.

[97] J. W. Scheeren, P.-H.-J. Ooms, R. J. F. Nivard, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1973**, 149 – 151.

[98] G. Seitz, R. Mohr, W. Overheu, R. Allmann, M. Nagel, *Angew. Chem*. **1984**, *96*, 885 – 886; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*. **1984**, *23*, 890 – 891.

[99] R. E. Davis, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1767 – 1768.

[100] W. M. Abdou, E. M. A. Yakout, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 6411 – 6418.

[101] S. O. Grim, D. A. Wheatland, *Inorg. Chem*. **1969**, *8*, 1716 – 1719.

[102] G. T. Andreas, J. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. **1982**, 2353 – 2358.

[103] J. Curtze, R. Dach, K. H. Duchardt, F. Kröhnke, *Chem. Ber*. **1979**, *112*, 2197 – 2208.

[104] T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, R. Lourens, M. Vos, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc*. **1983**, *105*, 4026 – 4032.

[105] F. Zurmühlen, M. Regitz, *J. Organomet. Chem*. **1987**, *332*, C1.

[106] F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc*. **1981**, *103*, 4595 – 4597.

[107] R. Hussong, H. Heydt, M. Regitz, *Phosphorus and Sulfur* **1985**, *25*, 201 – 212.

[108] B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, E. Y. Zabotina, N. A. Chadaeva, *Zh. Obshch. Khim*. **1983**, *53*, 835 – 838.

[109] J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber, A. Schmidpeter, *Chem. Ber*. **1980**, *113*, 2278 – 2290.

[110] A. Bondi, *J. Phys. Chem*. **1964**, *68*, 441 – 451.

[111] B. A. Arbuzov, V. D. Cherepinskii-Malov, E. N. Dianova, A. I. Gusev, V. A. Sharapov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1978**, *243*, 358 – 361.

[112] J. Grobe, D. L. Van, W. Meyring, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Organomet. Chem*. **1988**, *340*, 142 – 151.

[113] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev*. **1995**, *95*, 2457 – 2484.

[114] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc*. **1978**, *100*, 3636 – 3638.

[115] M. Yamamura, I. Moritani, S. Murahashi, *J. Organomet. Chem*. **1975**, *91*, C39 – C42.

[116] E. Negishi, S. J. Baba, *J. Chem Soc., Chem. Commun*. **1976**, 596.

[117] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem*. **1972**, *37*, 2320.

[118] D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc*. **1998**, *120*, 9722 – 9723.

[119] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem*. **1998**, *110*, 3586 – 3587; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*. **1998**, *37*, 3387 – 3388.

[120] G. A. Grasa, A. C. Hillier, S. P. Nolan, *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 1077 – 1080.

[121] M. Frank, G. Maas, J. Schatz, *Eur. J. Org. Chem*. **2004**, 607 – 613.

[122] T. Brendgen, M. Frank, J. Schatz, *Eur. J. Org. Chem*. **2006**, 2378 – 2383.

[123] R. G. Goodfellow, *J. Chem. Soc, Chem. Commun*. **1968**, 114 – 115.

[124] D. Carmichael, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, F. Mathey, L. Ricard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. **1993**, 1811 – 1822.

[125] J. Tiburcio, S. Bernès, H. Torrens, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1549 – 1554.

[126] C. A. Ogle, T. C. Mastermann, J. L. Hubbard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1733 – 1734.

[127] K. A. Bunten, D. H. Farrai, A. J. Poë, A. Logh, *Organometallics* **2002**, *21*, 3344 – 3350.

[128] J. C. T. R. Burckett St. Laurent, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem*. **1983**, *249*, 243 – 253

[129] M. L. Clarke, D. Ellis, K. L. Mason, A. G. Orpen, P. G. Pringle, R. L. Wingad, D. A. Zaher, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2005**, 1294 – 1300.

[130] P. E. Garrou, G. E. Hartwell, *Inorg Chem*. **1976**, *15*, 646 – 650.

[131] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals,* 5. Auflage, Butterworth Heinemann, Burlington, **2003**.

[132] Autorenkollektiv, *Organikum*, 22. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 520 – 522.

[133] A. Schienberg, W. I. Awad, N. Latif, *J. Chem. Soc*. **1951**, 1368 – 1369.

[134] M. Querol, H. Stoekli-Evans, P. Belser, *Org. Lett*. **2002**, *4*, 1067 – 1070.

[135] S. F. Rak, S. C. Lapin, D. E. Falvey, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc*. **1987**, *109*, 5003 – 5008.

[136] G. Palla, G. Predieri, P. Domiano, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3649 – 3654.

[137] H. Tanaka, S. Kamentani, T. Saito, S. Motoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **1985**, *58*, 667 – 674.

[138] G. M. Sheldrick, *SHELX-97, Program for crystal structure determination from single crystal diffraction data*, Göttingen, **1997**.