

**Untersuchungen zur Synthese von neuen Phosphaalkinen
und ihrer Reaktion mit Cyclopentadienylcobalt-Chelatkomplexen
mit Phosphor-Seitenarm**

**Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades**

**Doktorin der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.**

genehmigte Dissertation
von

MSc Evelyne Kluser

geboren am 2.7.1981 in Seedorf UR, Schweiz

2011

Referent: Prof. Dr. H. Butenschön
Korreferent: Prof. Dr. H. Duddeck
Tag der Promotion: 29.04.2011

Meinen Eltern gewidmet.

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von Dezember 2007 bis März 2011 am Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Holger Butenschön durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Holger Butenschön danke ich herzlich für die freundliche Unterstützung und seine Geduld, die interessante Themenstellung, hilfreiche Diskussionen und die mir gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Helmut Duddeck danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes für Organische Chemie danke ich ganz herzlich für eine unvergessliche Promotionszeit. Herausheben möchte ich die Laborkollegen meiner Arbeitsgruppe: Dr. Bianka Muschalek, Dr. Ingmar Baumgardt, Dr. Stefanie Kohser, Dr. Osama Habib, Björn Kühn, Dr. Jingxiang Ma, Fernando Sotoca, Rebecca Ulc, Georg Werner, Dr. Ismail Abdelshafy Abdelhamid, Natascha Junker, Corinna Matlachowski, Nico Krauß, Georg Bender, Matthias Grote, Geanne Romero-Boston, Aaron Escrig und Irina Werner.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Monika Pfennig, die auch in schwierigen Zeiten immer ein offenes Ohr hatte.

Gedankt sei auch allen Studenten, die mich während ihres Praktikums in meiner Arbeit unterstützt haben.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitgliedern der spektroskopischen Abteilung für das Engagement und ihre Hilfe bedanken, insbesondere bei Dagmar Körtje und Monika Rettstadt, sowie bei Dr. Gerald Dräger, Dr. Edgar Hofer, Dr. Thomas Hackl, Dr. Jörg Fohrer, Michail Astratov, Rainer Nöthel, Christine Bartetzko und Roswitha Reichel.

Herrn Dr. Michael Wiebcke danke ich für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen, sowie Björn Kühn für die Aufarbeitung der Kristallstrukturdaten; Herrn Dr. Robert Lehmann danke ich für die Iod-Spurenanalyse.

Herrn Dr. Jan Foerstner und Herrn Dr. Johann Sejpka danke ich für die netten persönlichen Kontakte und ihre Hilfsbereitschaft.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die immer an mich geglaubt haben, und meinem Mann Eberhard für die unermüdliche Aufbauarbeit.

Kurzzusammenfassung

Untersuchungen zur Synthese von neuen Phosphaalkinen und ihrer Reaktion mit Cyclopentadienylcobalt-Chelatkomplexen mit Phosphor-Seitenarm

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von *para*-substituierten 2,6-Dimethylbenzoesäurechloriden dargestellt und mit Tris(trimethylsilyl)phosphaethin (**11**) umgesetzt. Die aufgrund von Literaturbeispielen erwarteten Aryl(trimethylsiloxy)methyliden(trimethylsilyl)phosphane wurden nur als Nebenprodukte beobachtet. Als Hauptprodukte wurden stattdessen vermutlich Benzoyl[bis(trimethylsilyl)]phosphan-Derivate sowie Acylsilane erhalten. Die Reaktion von Säurechloriden mit **11** zu Acylsilanen stellt einen neuen Zugang zu dieser Verbindungsklasse dar, als deren Nachteile die Empfindlichkeit und die Kosten von **11** zu nennen sind.

Im Gegensatz zu den Benzoesäurechloriden reagiert 2,5-Dimethylferrocencarbonsäurechlorid unter Mikrowellenbestrahlung in guter Ausbeute zu [Ferrocenyl(trimethylsiloxy)methyliden](trimethylsilyl)phosphan (**137**). An Kieselgel reagiert **137** unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan zu (2,5-Dimethyl)ferrocenylphosphaethin (**138**). Zur Untersuchung der sterischen Einflüsse auf die Bildung von Phosphaalkinen wurden auch 2,5-(Trimethylsilyl)ferrocencarbonsäurechlorid (**143**) und 2-(Trimethylsilyl)ferrocencarbonsäurechlorid (**147**) dargestellt und mit **11** umgesetzt. Während das sterisch stark gehinderte **143** nur sehr wenig Reaktivität zeigte, reagierte **147** direkt zum entsprechenden Phosphaalkin **148**. Bei **138** und **148** handelt es sich um die ersten Vertreter von Ferrocenylphosphaalkinen, wobei **148** als chirale Verbindung von besonderem Interesse ist.

Beim Versuch, {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethyl]- η^5 -cyclopentadienyl}-(η^2 -ethen)-rhodium(I) mit *tert*-Butylphosphaethin zu einem Trirhodium-Cluster umzusetzen, konnte NMR-spektroskopisch {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethyl]- η^5 -cyclopentadienyl}-(η^2 -*tert*-butylphosphaethin)rhodium(I) (**188**) nachgewiesen werden. **188** ist ein wichtiges Intermediat, um den Mechanismus der Bildung von Trimetall-Clustern zu untersuchen.

Phosphaalkine • Ferrocenylphosphaalkine • Cyclopentadienylcobalt-Komplexe • Silylketone • Cyclopentadienylrhodium-Komplexe

Abstract

Studies of Synthesis of New Phosphaalkynes and their Reaktion with Cyclopentadienylcobalt Complexes Bearing a Pendant Phosphane Tether

In this research project several *para*-substituted 2,6-dimethylbenzoylchlorides were prepared and reacted with tris(trimethylsilyl)phosphaethyne (**11**). According to literature examples, aryl(trimethylsiloxy)methylidene](trimethylsilyl)phosphanes were expected but only observed as by-products. The main products of the reaction were assumed to be benzoyl[bis(trimethylsilyl)]phosphane derivatives and acylsilanes. The formation of acylsilanes by reaction of benzoylchlorides with **11** represents a new access to this class of compounds, but suffers from the sensitivity and the high costs of **11**.

In contrast to benzoylchlorides, 2,5-Dimethylferrocenoyl chloride reacts to [ferrocenyl-(trimethylsiloxy)methylidene](trimethylsilyl)phosphane (**137**) under microwave irradiation in good yields. On silica gel, **137** loses hexamethyldisiloxane yielding (2,5-dimethyl)ferrocenylphosphaethyne (**138**). To examine steric effects on the formation of phosphaalkynes, 2,5-(trimethylsilyl)ferrocenoyl chloride (**143**) and 2-(trimethylsilyl)ferrocenoyl chloride (**147**) were also prepared and treated with **11**. Whereas the sterically crowded **143** showed only low reactivity, direct formation of the corresponding phosphaalkyne **148** was observed in the case of **147**. **138** and **148** were the first examples of ferrocenylphosphaethynes, from which especially the planar chiral compound **148** is of interest.

On attempt to form a trirhodium cluster by reaction of {[2-(di-*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethyl]- η^5 -cyclopentadienyl}-(η^2 -ethene)rhodium(I) with *tert*-butylphosphaethyne, the new rhodium complex {[2-(di-*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethyl]- η^5 -cyclopentadienyl}-(η^2 -*tert*-butylphosphaethyne)rhodium(I) (**188**) could be detected by NMR spectroscopy. **188** is an important intermediate supporting mechanistic studies of the formation of trimetallic clusters.

phosphaalkynes • ferrocenylphosphaalkynes • cyclopentadienylcobalt complexes • silylketones • cyclopentadienylrhodium complexes

Kurzzusammenfassung	V
Abstract	VI
Inhaltsverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis	XI
Tabellenverzeichnis	XI
Abkürzungsverzeichnis	XII

Inhaltsverzeichnis:

1.	Einleitung	1
2.	Aufgabenstellung	11
3.	Ergebnisse und Diskussion	12
3.1	Darstellung der Ausgangsverbindungen	12
3.1.1	Cyclopentadienylcobalt-Komplexe.....	12
3.1.2	Tris(trimethylsilyl)phosphan und <i>tert</i> -Butylphosphaethin.....	13
3.1.3	Darstellung der Tricobalt-Cluster 6 und 7	14
3.2	Ergänzung der analytischen Daten des Tetraschwefel-Clusters 7	15
3.2.1	Kristallstrukturanalyse.....	15
3.2.2	Cyclovoltammetrie.....	19
3.3	Zur Darstellung neuer Phosphaalkine	25
3.3.1	(4-Chlor-2,6-dimethylphenyl)phosphaethin (8a).....	25
3.3.2	(4-Brom-2,6-dimethylphenyl)phosphaethin (8b).....	25
3.3.3	10-Bromanthracen-9-phosphaethin (72).....	48
3.3.4	(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)phosphaethin (81).....	49
3.3.5	[4-(Trimethylsilyl)-2,6-dimethylphenyl]phosphaethin (9).....	54
3.3.6	[4-(Trifluoromethansulfonyl)-2,6-dimethylphenyl]phosphaethin (106).....	64
3.3.7	Alternative Syntheserouten zu [4-(Trimethylsilyl)-2,6-dimethylphenyl]- phosphaethin (9).....	68
3.3.8	Ferrocenylphosphaethine.....	71

3.4	Verschiedene Versuche zum Cobalt-Ethen-Komplex 25	85
3.4.1	Umsetzung von 25 mit Brombenzol.....	86
3.4.2	Umsetzung von 25 mit Propargylalkohol.....	85
3.4.3	Umsetzung des Cyclopentadienylcobalt-Vinyliden-Komplexes 163 mit Bis(trimethylsilyl)ethin.....	89
3.4.4	Zur Darstellung eines Cobalt-Komplexes mit schwefelhaltigem Seitenarm.....	91
3.5	Umsetzung des Cyclopentadienylrhodium-Chelatkomplexes 176 mit <i>tert</i>-Butylphosphaethin (5)	96
4.	Zusammenfassung und Ausblick	106
5.	Experimenteller Teil	111
5.1	Allgemeine Angaben	111
5.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift I zur Darstellung von Säurechloriden (AAV 1)	114
5.3	Darstellung von Cluster 7	114
5.3.1	$[\mu^3:\eta^1-(2,2\text{-Dimethylpropanidin})-(\mu^3\text{-phosphido})\text{tris}\{-\eta^5:\eta^1-[2\text{-}(\text{di-}t\text{-tert-butyl-}(\text{phosphanyl-}P)\text{ethyl})\text{cyclopentadienyl}]\}\text{tricobalt}(\text{Co-Co-Co})(\text{I})$ (6).....	114
5.3.2	$[\mu^3:\eta^1-(2,2\text{-Dimethylpropanidin})-(\mu^3\text{-thioxophosphido})\text{tris}\{-\eta^5:\eta^1-[2\text{-}(\text{di-}t\text{-tert-butylthioxophosphanyl-}P)\text{ethyl})\text{cyclopentadienyl}]\}\text{tricobalt}(\text{Co-Co-Co})(\text{I})$ (7).....	115
5.3.2.1	Kristallstrukturanalyse von 7	115
5.4	(4-Brom-2,6-dimethylphenyl)phosphaethin (8b)	116
5.4.1	4-Brom-2,6-dimethylanilin (34).....	116
5.4.2	4-Bromo-2,6-Dimethylbenzonnitril (35).....	116
5.4.3	4-Brom-2,6-dimethylbenzoesäure (36).....	117
5.4.4	4-Brom-2,6-dimethylbenzoesäurechlorid (37).....	118
5.4.5	(4-Brom-2,6-dimethyl)benzoyl[bis(trimethylsilyl)]phosphan (45, A).....	118
5.4.6	(4-Brom-2,6-dimethylphenyl)(trimethylsilyl)methanon (54, B).....	119

5.4.7	[(4-Brom-2,6-dimethylphenyl)(trimethylsiloxy)methyliden](trimethylsilyl)- phosphan (38 , Isomerengemisch).....	120
5.5	10-Bromanthracen-9-carbonsäurechlorid (71)	121
5.6	(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)phosphaethin (81)	121
5.6.1	3,5-Dimethylanisol (74).....	121
5.6.2	4-Brom-3,5-dimethylanisol (75).....	122
5.6.3	2,6-Dimethyl-4-methoxybenzoesäure (76).....	122
5.6.4	2,6-Dimethyl-4-methoxybenzoesäurechlorid (77).....	123
5.6.5	Reaktion von 77 mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (11).....	123
5.7	[2,6-Dimethyl 4-(trimethylsilyl)phenyl]phosphaethin (9)	125
5.7.1	4-Trimethylsilyl-2,6-dimethylbenzotrinitril (100).....	125
5.7.2	Hydrolyse von 100 in Schwefelsäure.....	125
5.7.3	1,4-Dibrom-2,6-dimethylbenzol (102).....	126
5.7.4	2,6-Dimethyl 4-(trimethylsilyl)brombenzol (103).....	127
5.7.5	2,6-Dimethyl-4-(trimethylsilyl)benzoesäure (101).....	127
5.7.6	2,6-Dimethyl-4-(trimethylsilyl)benzoesäurechlorid (99).....	128
5.7.7	Reaktion von 99 mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (11).....	128
5.8	[2,6-Dimethyl 4-(trifluormethansulfonyl)phenyl]phosphaethin (106)	129
5.8.1	Entschützung von 76 mit Pyridin Hydrochlorid.....	129
5.8.2	2,6-Dimethyl-4-(trifluormethansulfonyl)brombenzol (113).....	130
5.8.3	2,6-Dimethyl-4-(trifluormethansulfonyl)benzoesäure (107).....	130
5.8.4	2,6-Dimethyl-4-(trifluormethansulfonyl)benzoesäurechlorid (108).....	131
5.9	Alternative Syntheserouten zu [4-(Trimethylsilyl)-2,6-dimethyl- phenyl]phosphaethin (9)	132
5.9.1	Umsetzung von 103 mit PCl_3 und CHBr_3	132
5.9.2	Umsetzung von 103 mit DCM.....	132
5.10	(2,5-Dimethyl)ferrocenylphosphaethin (138)	133
5.10.1	2-Methylferrocencarbonsäure (128).....	133
5.10.2	2,5-Dimethylferrocencarbonsäure (129).....	134

5.10.3	2,5-Dimethylferrocencarbonsäurechlorid (134).....	134
5.10.4	Reaktion von 134 mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (11) bei 25 °C.....	135
5.10.5	Reaktion von 134 mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (11) unter Mikrowellenbestrahlung.....	136
5.11	2,5-Bis(trimethylsilyl)ferrocenylphosphaethin (144).....	137
5.11.1	2,5-Bis(trimethylsilyl)ferrocencarbonsäure (141).....	137
5.11.2	2,5-Bis(trimethylsilyl)ferrocencarbonsäurechlorid (143).....	138
5.11.3	Reaktion von 134 mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (11) unter Mikrowellenbestrahlung.....	138
5.12	2-(Trimethylsilyl)ferrocenylphosphaethin (148).....	139
5.12.1	2-(Trimethylsilyl)ferrocencarbonsäure (142).....	139
5.12.2	2-(Trimethylsilyl)ferrocencarbonsäurechlorid (147).....	140
5.12.3	Reaktion von 147 mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (11).....	140
5.13	Reaktionen an {[2-(Di-<i>tert</i>-butylphosphanyl-<i>P</i>)ethyl]-η^5- cyclopentadienyl}-(η^2-ethen)cobalt(I) (25).....	141
5.13.1	Reaktion von 25 mit Brombenzol.....	141
5.13.2	Reaktion von 25 mit Propargylalkohol.....	141
5.14	Reaktion von {[2-(Di-<i>tert</i>-butylphosphanyl-<i>P</i>)ethyl]-η^5-cyclopenta- dienyl}-[bis(trimethylsilyl)vinyliden]cobalt(I) (163) mit Bis(trimethylsilyl)ethin (161).....	142
5.15	{[2-(<i>tert</i>-Butylsulfanyl-<i>S</i>)ethyl]-η^5-cyclopentadienyl}chlor- cobalt(II) (167)	142
5.16	{[2-(Di-<i>tert</i>-butylphosphanyl-<i>P</i>)ethyl]-η^5-cyclopentadienyl}- (η^2-<i>tert</i>-butylphosphaethin)rhodium(I) (188)	143
6.	Literatur und Bemerkungen.....	144
	Lebenslauf.....	153

Abbildungsverzeichnis:

Abb. 1: Beispiele verschiedener Linkersysteme.....	3
Abb. 2: Möglichkeiten des geplanten Relais-Clusters zur Kopplung an Oberflächen.....	5
Abb. 3: ORTEP-Zeichnung von 7 im Kristall.....	16
Abb. 4: Cyclovoltammogramm von 7	22
Abb. 5: Cyclovoltammogramm von 26	24
Abb. 6: ¹ H-NMR-Spektrum von A	31
Abb. 7: Verschiedene Synthesewege zur Darstellung von Acylsilanen.....	39
Abb. 8: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von 45 und 54	41
Abb. 9: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von 54 unter Einbezug von 2,6-Lutidin.....	42
Abb. 10: Von SONG vorgeschlagener Mechanismus zur NHC-katalysierten Cyanosilylierung mit Bildung des hyperkoordinierten Intermediats 62	43
Abb. 11: Reaktion von 77 mit 11 , Signale der aromatischen H im ¹ H-NMR- Spektrum.....	52

Tabellenverzeichnis:

Tab. 1: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von 7	17
Tab. 2: Vergleich einiger relevanter Bindungslängen und Winkel von 7 , 26 und 27	18
Tab. 3: ¹ H-NMR-Daten von A und B (C ₆ D ₆ , δ in ppm).....	27
Tab. 4: ³¹ P-NMR-Daten von 17a-d (CDCl ₃ , 85% H ₃ PO ₄ als Referenz).....	29
Tab. 5: ³¹ P-NMR-Daten verschiedener Phosphaalkine und deren Vorstufen.....	32
Tab. 6: Experimentell gefundene ³¹ P-NMR-chemische Verschiebung von 25 , 6 , 193 und 176 ; erwartete Werte für 194 und 195	100

Abkürzungsverzeichnis:

α	Durchtrittsfaktor
A	Elektrodenoberfläche
Å	Ångström
Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
Äquiv.	Äquivalent
arom	aromatisch
Aufl.	Auflage
ber.	berechnet
br	breit
BTMSA	Bis(trimethylsilyl)ethin
Bu	Butyl
BuLi	Butyllithium
bzw.	beziehungsweise
C	Celsius
ca.	circa
cat.	katalytische Menge
CHN	Elementaranalyse
cm	Zentimeter
^{13}C -NMR	^{13}C Nuclear Magnetic Resonance
C_n	Oberflächenkonzentration von n
Cp	Cyclopentadienyl C_5H_5
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp'	[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]-cyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
d	Tag
δ	chemische Verschiebung
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett von Dublett (NMR-Spektroskopie)

DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
dppm	Diphenylphosphinmethan
E^0	Standardpotential
E_{pa}, E_{pc}	Anodisches / Kathodisches Potential
ΔE_p	Abstand der Spitzenpotentiale
E	Chalkogenatom
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Electron Spray Ion (Massenspektrometrie)
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
F	Faraday-Konstante
FcH	Ferrocen
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunde
Hrsg.	Herausgeber
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
¹ H-NMR	¹ H Nuclear Magnetic Resonance
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hz	Hertz
i_A, i_K	Anodischer / Kathodischer Strom
IR	Infrarot-Spektroskopie
ⁿ J	Kopplungskonstante (n = Anzahl der Bindungen zwischen den Kernen)
<i>j</i>	Stromdichte oder Ladungsfluss an der Elektrode
K	Kelvin
k^0	Standardgeschwindigkeitskonstante für den heterogenen Durchtritt
konz.	konzentriert
L	Ligand

LC	liquid chromatography
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LiHMDS	Lithiumbis(trimethylsilyl)amid
Lit.	Literatur
Li-TMP	Lithiumtetramethylpiperidid
M	molar [mol/l]
m	mittelstark (im IR-Spektrum)
m	Multipllett (NMR-Spektroskopie)
M	Metall
M	Masse
M ⁺	Molekülion (Massenspektrometrie)
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
MNT	Molekulare Nanotechnologie
MS	Massenspektrometrie
mV	Millivolt
μW	Mikrowellen
m/z	Masse / Ladungsverhältnis (Massenspektrometrie)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR-Spektroskopie)
v	Vorschubgeschwindigkeit (Cyclovoltammetrie)
n	Anzahl der übertragenen Elektronen
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effect
o-DPPFA	<i>ortho</i> -Diphenylphosphanylferrocencarbonsäure
OPE	Oligophenyleneethynlen
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
³¹ P-NMR	³¹ P Nuclear Magnetic Resonance
ppm	parts per million (NMR-Spektroskopie)

Py	Pyridin
q	Quartett(NMR-Spektroskopie)
<i>R</i>	universelle Gaskonstante
R	organischer Rest
R'	organischer Rest
s	stark (IR-Spektroskopie)
s	Singulett (NMR-Spektroskopie)
s.	siehe
S.	Seite
SAM	self-assembling monolayer
Schmp.	Schmelzpunkt
SiMe ₃	Trimethylsilyl
s. o.	siehe oben
<i>T</i>	Temperatur
t	Triplett (NMR-Spektroskopie)
Tab.	Tabelle
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBAPF ₆	Tetrabutylammonium Hexafluorphosphat
TBME	<i>tert</i> -Butylmethylether
Tf	Trifluormethansulfonyl
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylethylendiamin
TOF	time-of-flight
Tol	<i>p</i> -Tolyl
triphos	Bis(diphenylphosphinoethyl)phenylphosphin
TSAF	Tris(diethylamino)sulfonium Difluortrimethylsilicat
vgl.	vergleiche
w	schwach (IR-Spektroskopie)
W	Watt
wss.	wässrig
X	Halogenatom
z. B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit basiert auf der Idee, einen Tricobaltcluster, der 1996 von FOERSTNER aus einem Cyclopentadienyl-Cobaltkomplex und einem Phosphaalkin erhalten wurde, als Oberflächen-Relais-Molekül in der molekularen Elektronik zu verwenden. Damit werden gleich drei weitläufige Gebiete berührt und weiter erforscht: das äußerst aktuelle Thema der molekularen Elektronik, die Chemie ungewöhnlicher Phosphorverbindungen sowie die bereits in vielerlei Hinsicht als nützlich erkannten Cyclopentadienyl-Metallkomplexe.

Die Vorstellung, mikroskopisch und submikroskopisch kleine Maschinen bauen zu können, fasziniert und inspiriert schon seit langer Zeit Science-Fiction-Autoren, Zukunftsforscher und Wissenschaftler.¹ Während erstere sich hauptsächlich mit den gesellschaftlichen Folgen der Möglichkeit beschäftigen, Materialien und Maschinen bis auf atomares Niveau komplett kontrollieren und von Grund auf neu zusammenbauen zu können,¹ stehen Naturwissenschaftler vor der Herausforderung, überhaupt die Grundlagen einer solchen Technologie seriös zu erforschen.

Der Begriff „Nanotechnologie“ wurde 1974 von TANIGUCHI erstmals verwendet,² jedoch wird der Vortrag „There’s Plenty of Room at the Bottom“ über die Manipulation einzelner Atome von FEYNMAN aus dem Jahre 1959 als Grundstein der Nanotechnologie betrachtet.³

Eine gewisse Problematik besteht schon in der uneinheitlichen Definition des Begriffes „Nanotechnologie“. Prinzipiell gelten Strukturen von bis zu 100 nm Größe als „nano“, wodurch verschiedene Formen der Nanotechnologie mittlerweile in fast allen naturwissenschaftlichen Bereichen zum Tragen kommen.

TANIGUCHI versteht darunter: *„Nano-technology mainly consists of the processing of separation, consolidation, and deformation of materials by one atom or one molecule.“*²

Eine strengere Definition hat DREXLER in seinem 1986 erschienenen Buch „Engines of Creation“ vorgeschlagen: sie beschränkt sich auf die – bis auf atomare Ebene vollständig kontrollierte – Konstruktion komplexer Maschinen und Materialien. Heute wird Nanotechnologie, die dieser engen Definition entspricht, als „Molekulare Nanotechnologie“ (MNT) bezeichnet.⁴

Ein Spezialgebiet der Nanotechnologie ist die molekulare Elektronik. Auch die moderne Mikroelektronik ist mittlerweile in der Lage, Schaltkreise mit Strukturbreiten im Nanometer-Bereich herzustellen. Dies geschieht allerdings mit konventionellen Ansätzen, z. B. Lithografie (top-down-Ansatz), welche ihrer Natur gemäß in naher Zukunft an physikalische Grenzen stoßen wird, die eine weitere Miniaturisierung auf diesem Weg unmöglich machen.⁵

Im Gegenzug dazu versucht die molekulare Elektronik, Drähte und Schaltkreise von Grund auf neu zu „bauen“ (bottom-up-Ansatz). Statt der Metalle und Halbleiter der klassischen Mikroelektronik kommt hier vermehrt das Element Kohlenstoff zum Einsatz, und die hergestellten Bauteile sind in der Regel definierte Einzelmoleküle.

Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Herstellung molekularer Drähte (also kleinstmöglicher leitfähiger Strukturen) und Schalter (Strukturen, die durch einen Impuls von außen ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften reversibel ändern können).⁶

Aufgrund ihrer aromatischen Natur eignen sich als „Drähte“ insbesondere Benzolderivate, die über Alkineinheiten verbunden sind (Oligophenyleneethynylene, OPEs), während für Schalter oder Transistoren oftmals eine Lösung im metallorganischen Bereich gesucht wird, wo durch Oxidation und Reduktion von Übergangsmetallatomen ein einfaches „Ein- und Ausschalten“ gewünschter Eigenschaften erreicht werden kann.⁷

Zu berücksichtigen ist in solchen Strukturen insbesondere, dass bei einzelnen Molekülen quantenmechanische Effekte wie Einzelelektronentunneln und Coulomb-Blockade⁸ verstärkt zum Tragen kommen. Dies kann bei der Planung aufgrund nur bedingt vorhersehbarer Konsequenzen für das elektronische Bauteil ein Nachteil sein, bringt jedoch auch weitere nutzbare Komponenten mit sich, mit welchen sich die Forschung an sogenannten Quanten- oder Spincomputern beschäftigt.⁹

Ein weiteres Problem, welches bisher vergleichsweise wenig Aufmerksamkeit erhalten hat, ist die Befestigung von molekularelektronischen Bauteilen an Oberflächen. Üblicherweise werden hierzu Gold-, Silber- oder Kupferoberflächen verwendet, an welche die Drähte über Thiol-Gruppen gekoppelt werden. Diese Technik findet seit den 80er Jahren in den sogenannten selbstorganisierenden Schichten (self-assembly monolayer, SAM) Anwendung¹⁰ und wird als wichtiges Bindungsglied zwischen Metallen, Halbleitern und anorganischen Materialien auf der einen Seite

und organischen und biologischen Materialien auf der anderen Seite betrachtet. Einfache Schwefel-Gold-Bindungen sind jedoch nur bedingt stabil und auch 25 Jahre nach ihrer Entdeckung noch immer nicht in aller Vollständigkeit verstanden.¹¹ Eine unerwünschte Bewegung des angekoppelten Drahtes über die Oberfläche kann für Einzelmoleküle nicht ausgeschlossen werden. Daher ist es sinnvoll, für molekulare Drähte eine Mehrfachverankerung zu entwickeln, die eine erhöhte Stabilität der Kopplungsstelle Draht/Oberfläche und damit eine definierte Umgebung für molekulare Schaltungen gewährleistet.

Unterschiedliche Ansätze zur Lösung dieses Problems wurden seit Anfang dieses Jahrhunderts unternommen. Während zum Beispiel die Gruppe von YAMAMOTO sterisch anspruchsvolle Spacer-Gruppen verwendet hat, um eine Aggregation der SAM-Moleküle untereinander zu verhindern und damit eine gleichmäßigere Verteilung auf der Oberfläche zu erreichen,¹² hat die Gruppe von KEANA 2003 mehrere Adamantanbasierte tripodale Linker (z. B. **1**, Abb. 1a)) entwickelt, die ursprünglich als potenzielle Spitze für die Rasterkraftmikroskopie gedacht waren,¹³ eine Idee, die 2006 von FUKUI aufgegriffen wurde.¹⁴

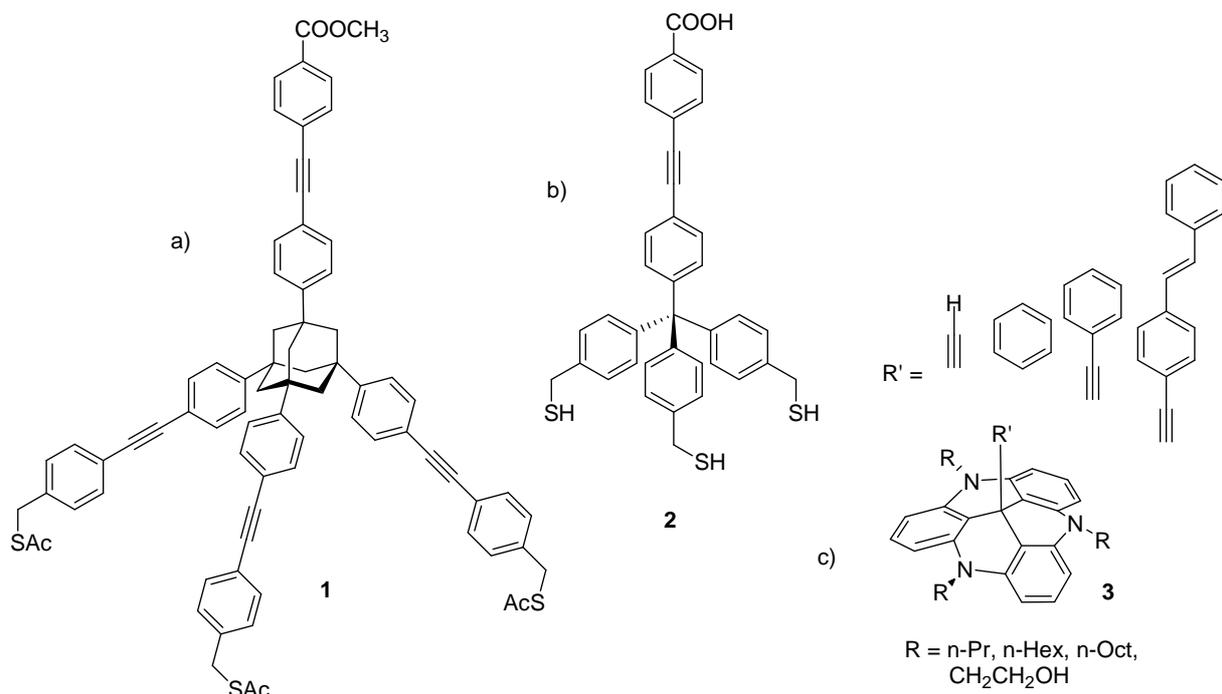
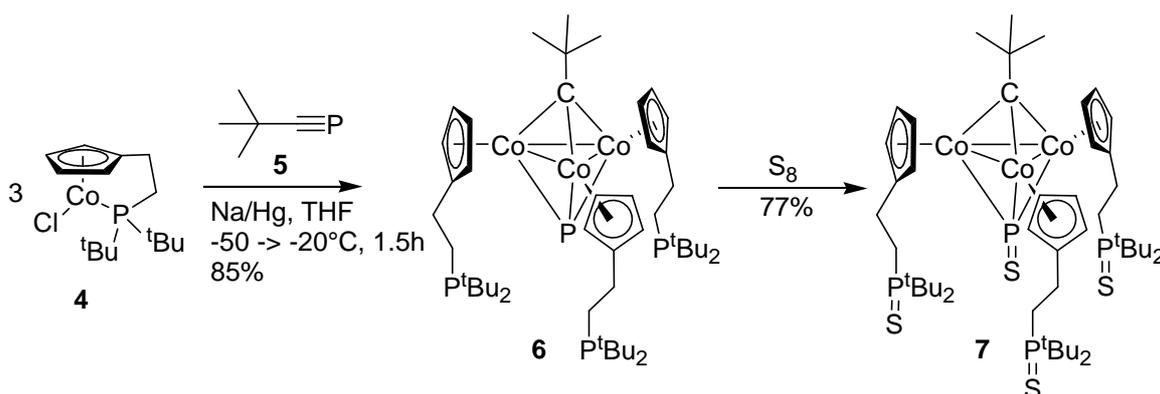


Abbildung 1: Beispiele verschiedener Linkersysteme: a) Adamantylbasiertes System von KEANA, b) einfaches System mit tetrasubstituiertem Kohlenstoff als Zentralatom von MIYAHARA, c) variabler Plattform-Ansatz von HERGES

Weitere Beispiele tripodaler Systeme auf Adamantan-Basis stammen aus den Gruppen von WHITESELL,¹⁵ KITAGAWA¹⁶ und KAWAI.¹⁷ Andere Gruppen setzen auf einfache tetrasubstituierte Kohlenstoff- oder Siliciumatome als Zentrum und – teilweise durch Spacer abgesetzte – Phenylmethanthiol-Gruppen als „Füße“ (**2**, Abb. 1b)).¹⁸ Eine Thiol-freie Lösung bietet HERGES mit einem „Plattform“-Ansatz, welcher auf Triaza-triangulenium-Ionen aufbaut (**3**, Abb. 1c)).¹⁹

Einen neuen Ansatz für die Entwicklung einer Mehrfachverankerung für molekulare Drähte liefert der zu Beginn erwähnte, von FOERSTNER gefundene Tricobalt-Cluster. Bei der Umsetzung von drei Äquivalenten des Cobalt-Komplexes **4** mit *tert*-Butylphosphaethin (**5**) entsteht der μ^3 -Carbin- μ^3 -phosphidotricobalt-Cluster **6**. Umsetzung mit elementarem Schwefel liefert den luftstabilen Komplex **7** mit vier P=S-Bindungen, von dem angenommen wird, dass er mit mindestens drei Schwefelatomen an Metalloberflächen binden kann.²⁰



Wenn nun mit dem Phosphaalkin-Molekül statt der *tert*-Butyl-Gruppe eine leitfähige Einheit mit entsprechenden funktionellen Gruppen in den Cluster eingeführt wird, erhielte man ein „Relais-Molekül“, das auf Oberflächen aufgebracht und anschließend mit unterschiedlichsten molekularen Bauteilen versehen werden könnte. Die Möglichkeit, entsprechende Substituenten sowohl vor als auch nach dem Aufbringen auf Oberflächen anzukoppeln, bringt eine hohe Variabilität mit sich und bietet eine gute Basis für weitere molekularelektronische Grundlagenforschung.

Im Vergleich zu den oben erwähnten Linkern zeigen sich zudem einige entscheidende Unterschiede. Die Ethylcyclopentadienyl-Einheiten bringen eine wesentlich höhere Flexibilität mit sich als beispielsweise die recht rigiden Strukturen von KEANA. Dies würde ein mögliches molekularelektronisches Bauteil attraktiv machen – eventuell

sogar in dem Sinne, dass es an mehr als eine Oberfläche zugleich andocken kann (Abb. 2). Zugleich sind die Ethyl-Spacer aber natürlich auch stärkere Isolatoren. Entscheidend für die Leitfähigkeit könnte daher sein, ob die Beweglichkeit der drei „Cp-Arme“ zulässt, dass die vierte, etwas zurückgesetzte und sterisch abgeschirmte zentrale P=S-Einheit ebenfalls an die Oberfläche koppeln kann. Gegenüber rein organischen Molekülen ist für Derivate von **7** natürlich auch interessant, ob durch Redox-Reaktionen an den Cobalt-Atomen neue Funktionalitäten erschlossen werden können, so dass die Cluster im Optimalfall nicht nur als Linker, sondern zugleich auch als funktionelles Bauteil im Sinne eines Schalters oder Transistors genutzt werden könnten.

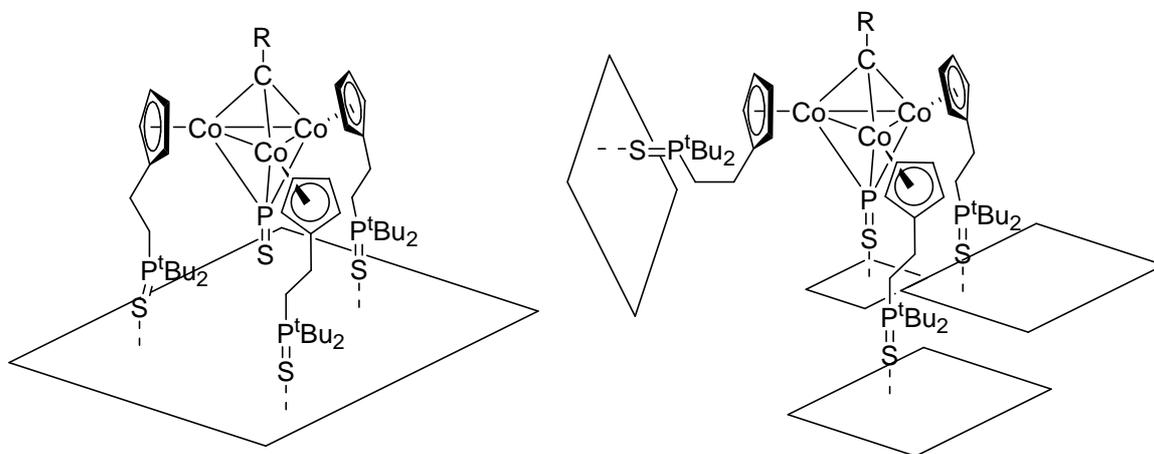
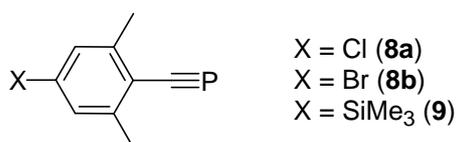


Abbildung 2: Möglichkeiten des geplanten Relais-Clusters zur Kopplung an Oberflächen

Zur Herstellung eines solchen „Relais-Clusters“ ist es erforderlich, neue, kopplungsfähige Phosphaalkine in der Art von **8a**, **8b** oder **9** zu entwickeln.

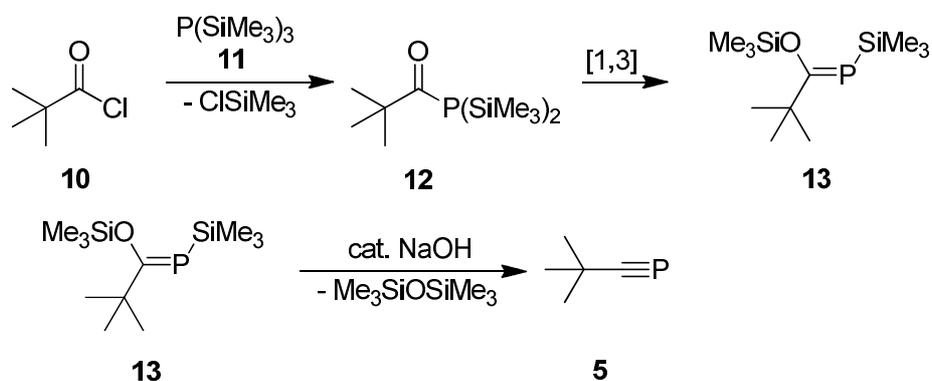


Bei Phosphaalkinen handelt es sich um Moleküle der generellen Formel R-C≡P. Die einfachste Struktur dieser Art ist Methylidinphosphan (oder Phosphaacetylen), H-C≡P. Hinweise auf diese Verbindung wurden von ALBERS bereits 1950 gefunden,²¹ jedoch konnte sie erst gut zehn Jahre später von GIER isoliert werden.²² Sie ist hoch reaktiv, pyrophor und kann rein nur bei Temperaturen von weniger als -124 °C gelagert werden. In Toluol-Lösung ist Methylidinphosphan bei -70 °C über längere Zeit

stabil, höhere Temperaturen führen in Lösung zur spontanen Bildung von weißem Phosphor (P₄).²³

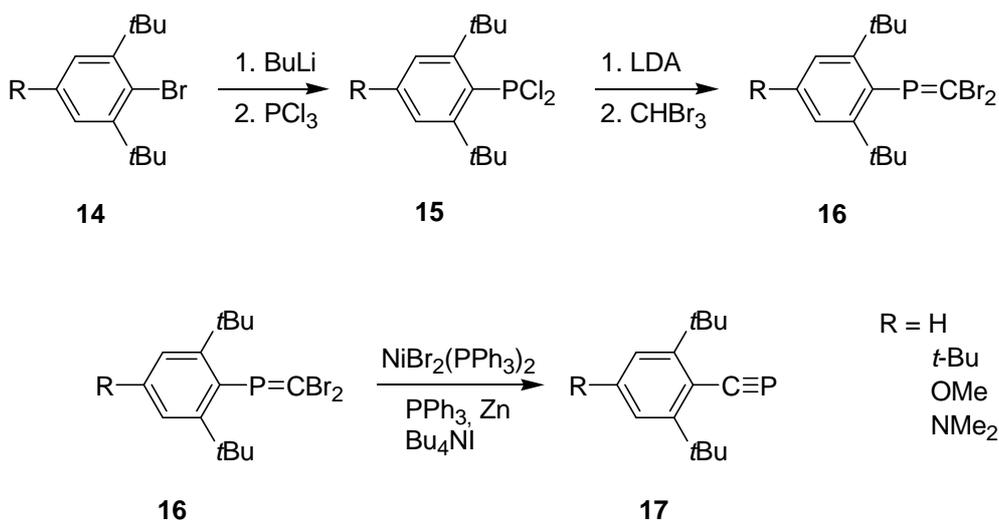
Um bei 25 °C handhabbare Phosphaalkine zu erhalten, muss die C≡P-Bindung mit Hilfe sterisch anspruchsvoller Reste kinetisch stabilisiert werden. Das erste derart stabilisierte Phosphaalkin wurde 1981 von BECKER in Form des *tert*-Butylphosphaethins (**5**) gefunden.²⁴

Die Synthese geht von käuflich erhältlichem Pivalinsäurechlorid (**10**) aus, welches mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) umgesetzt wird. Das Primärprodukt **12** lagert über eine [1,3]-Silylverschiebung zum Phosphaalken **13** um, basenkatalysierte Eliminierung von Hexamethyldisiloxan führt dann zum gewünschten Produkt **5**. Dieses Vorgehen lässt sich auch auf andere Säurechloride anwenden.



Seit der Entdeckung von **5** wurde die Palette bei 25 °C stabiler Phosphaalkine um eine Vielzahl weiterer Vertreter ergänzt. Nach den grundlegenden Arbeiten von BECKER wurde die Chemie der Phosphaalkine im Allgemeinen und vom relativ leicht zugänglichen **5** im Besonderen von REGITZ und BINGER ausführlich untersucht.²⁵

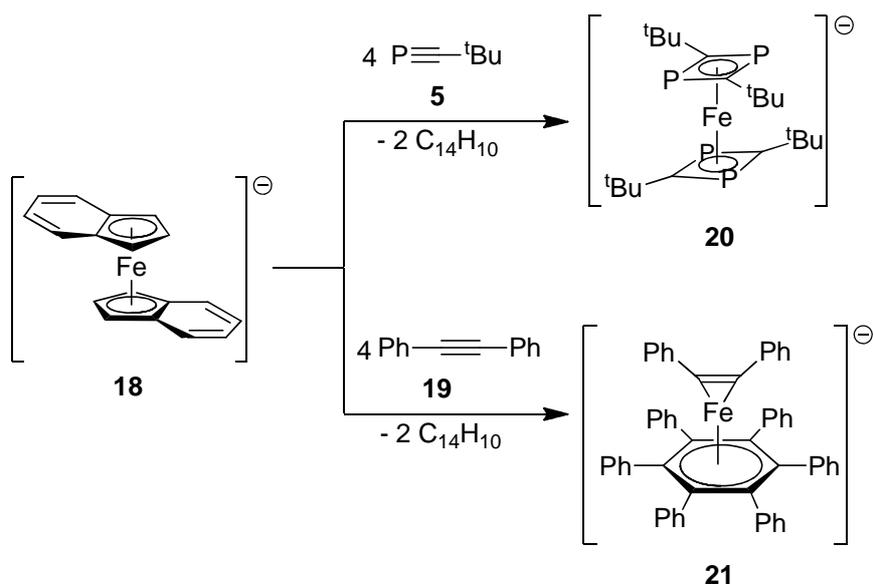
Eine größere Zahl weiterer Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von den Gruppen von NIXON²⁶ und YOSHIFUJI²⁷ veröffentlicht. Letzterer hat auch eine Reihe aromatischer Phosphaalkine (**17**) über eine alternative Syntheseroute hergestellt, deren entscheidender Schritt eine ungewöhnliche, Nickel-katalysierte 1,2-Umlagerung in Gegenwart von Zink ist. Das dafür notwendige 1-Aryl-2,2-dibromo-phosphaalken **16** wird ausgehend vom entsprechenden 1-Brom-2,6-di-*tert*-butylphenyl **14** über die Zwischenstufe **15** in mäßigen bis guten Ausbeuten erhalten.²⁸



Hervorzuheben ist die Erkenntnis, dass das chemische Verhalten der Phosphaalkine im Allgemeinen eher dem der Alkine ähnelt als dem der Nitrile. Nicht zuletzt zeigt sich dies dadurch, dass der vollständige Bruch einer Dreifachbindung auch aus der Alkin-Chemie bekannt ist, wo zu **6** analoge Biscarbin-Cluster erhalten werden können – allerdings unter weit drastischeren Reaktionsbedingungen.²⁹

Es liegt daher nahe, interessante Reaktionen von Alkinen auch mit Phosphaalkinen zu testen, und entsprechend ist eine Vielzahl von Cycloadditionen mit Phosphaalkinen bekannt. Dabei wurde in den meisten Fällen **5** verwendet, da die Synthese anderer Phosphaalkine sehr häufig einen Säurechlorid-Vorläufer erfordert, der über mehrere Synthesestufen hergestellt werden muss. Die durch Alkin-Phosphaalkin-Austausch synthetisierten phosphorhaltigen Substanzen haben die Palette an verfügbaren Organophosphorverbindungen wesentlich ergänzt.³⁰

Studien in der Gruppe von LAMMERTSMA haben allerdings kürzlich gezeigt, dass die Analogie Alkin – Phosphaalkin nicht in jedem Fall vollständig zutrifft. Bei der Umsetzung des ungewöhnlichen Eisen(–1)komplexes **18** mit dem Phosphaalkin **5** bzw. dem Alkin Diphenylethin (**19**) ergab sich mit **5** der 1,3-Diphosphacyclobutadien-Sandwichkomplex **20**, während mit **19** eine Cyclotrimerisierung zum Hexaphenylbenzol-Liganden beobachtet wurde (Komplex **21**). Die Ursache hierfür ist ein kombinierter Effekt von unterschiedlichen Bildungsenthalpien der entsprechenden Di- und Trimere und den Metall-Ligand-Bindungsenergien.³¹



Es sind eine ganze Reihe metallorganischer Komplexe bekannt, in denen Phosphaalkine als Liganden dienen. In diesen Metallkomplexen finden sich vielfältige Strukturen und Bindungsmodi, angefangen von „end-on“ und „side-on“ gebundenen, monomer auftretenden Phosphaalkinen bis hin zu ausgefallenen Multi-Metall-Multi-Phosphaalkin-Komplexbenmischen, bei denen die $\text{C}\equiv\text{P}$ -Dreifachbindungen ganz oder teilweise gebrochen wurden. Eine Vorhersage möglicher Komplex-Strukturen bei neuen metallorganischen Reaktionen mit Phosphaalkinen ist daher nicht einfach.³²

Bei einer Betrachtung der bisher bekannten Phosphaalkine fällt ausserdem auf, dass es sich bei den Verbindungen in aller Regel um ausgesprochen elektronenreiche Spezies handelt, mehrheitlich mit verzweigten Alkyl- und alkylierten Phenylsubstituenten. Informationen über Versuche, elektronenärmere Phosphaalkine zu erzeugen, wurden nicht gefunden.

Phosphaalkine wie **8a**, **8b** und **9** sollten sich prinzipiell über die entsprechenden Säurechloride nach der Synthese von BECKER herstellen lassen. Halogensubstituierte Arylphosphaalkine sind bisher nicht bekannt – die Auswirkungen des negativen induktiven und positiven mesomeren Effekts der Halogene auf die Stabilität der $\text{C}\equiv\text{P}$ -Bindung wären zu untersuchen.

Ebenfalls interessant ist die Frage, ob Kupplungsreaktionen, wie sie (nach der Umsetzung mit einem Cyclopentadienylphosphan-Cobalt-Chelatkomplex wie **4**) an Clustern analog zu **7** geplant sind, möglicherweise unter milden Bedingungen auch direkt am Phosphaalkin möglich sind.

Seit der Entdeckung des Ferrocens durch PAUSON und WILKINSON ist das Cyclopentadienyl-Anion (Cp) als Ligand in der metallorganischen Chemie nicht mehr wegzudenken.³³ Cyclopentadienylkomplexe gibt es heute von fast allen Metallen, von denen einige, wie zum Beispiel das titanhaltige PETASIS-Reagenz oder zirkonhaltige Polymerisationskatalysatoren, in der organischen Chemie große Bedeutung erlangt haben.³⁴ Bereits kurz nach der Entdeckung des Ferrocens wurde mit der Darstellung des Cobaltocens auch das Forschungsfeld der Cyclopentadienyl-Cobaltkomplexe eröffnet.³⁵ Einen hohen Bekanntheitsgrad erlangten diese Komplexe insbesondere durch die Arbeiten von VOLLHARDT Ende der 1970er, bei der Cp-Cobalt-katalysierte [2+2+2]-Cyclisierungen unter anderem für eine Reihe eleganter Steroid-Synthesen verwendet wurden.³⁶

Eine Möglichkeit, die Chemie der Cyclopentadienyl-Komplexe weiter auszuloten, ist die Derivatisierung des Cp-Rings. Nebst verhältnismäßig einfachen Substitutionen wie zum Beispiel einer fünffachen Methylierung (Cp*-Ligand), die über die Donorwirkung und den sterischen Anspruch der Alkylgruppen verändernd auf den entsprechenden Komplex einwirkt, lässt sich so auch ein riesiges Spektrum an Chelat-Liganden erzeugen.

Als ein frühes Beispiel eines solchen Cp-basierten, bidentalen Chelatkomplexes kann man das *ansa*-Ferrocen betrachten, welches 1977 von RYBINSKAYA gefunden wurde.³⁷ Eine allgemeine Übersicht zu den Arbeiten auf diesem Thema wurde 1994 von OKUDA verfasst;³⁸ und 2000 trug BUTENSCHÖN der wachsenden Zahl an Publikationen Rechnung, indem er eine Zusammenfassung mit Schwerpunkt auf Cyclopentadienyl-Metallkomplexen mit chelatisierenden phosphor-, arsen- oder schwefelhaltigen Alkylseitenketten erstellte.³⁹

Es ist schon lange bekannt, dass die Chemie der Chelat-komplexierten Metalle wesentlich verschieden sein kann von derjenigen von Komplexen mit den entsprechenden einzelnen Liganden. In einer wegweisenden Arbeit definierte SCHWARZENBACH 1952 daher erstmals den „Chelateffekt“ und zeigte, dass es sich hier um einen entropischen Effekt handelt: *„Der Chelateffekt ist also in der Tat unabhängig, oder doch weitgehend unabhängig, von der Haftfestigkeit der einzelnen Ligandgruppe. Dieses Merkmal hat der Chelateffekt deshalb, weil er ein Entropie-Effekt ist.“*⁴⁰

Im Falle der Cyclopentadienyl-Alkylphosphanliganden kommt außerdem zum Tragen, dass es sich um einen sogenannten „Hybridliganden“ handelt. Während der Cp-

Ring stark an das Metall bindet, ist das Phosphan „hemilabil“, d.h. die Koordination an das Metall ist reversibel. Die geringen Energieunterschiede, die bei diesen dynamischen Prozessen auftreten und die die Grundlage der Hemilabilität bilden, liegen oft in der Größenordnung von 50 kJ/mol.⁴¹

Die von FOERSTNER beschriebene, oben erwähnte Reaktion ist für die unterschiedliche Reaktionsweise von Chelatkomplexen gegenüber den Komplexen mit einzelnen Liganden ein gutes Beispiel: während die Umsetzung des Chelatkomplexes **4** mit **5** in hoher Ausbeute von bis zu 85% zum Tricobalt-Cluster **6** führt, wird bei der Umsetzung des nicht-chelatisierenden Analogons $[\{\text{Cp}^*\text{CoCl}\}_2]$ mit **5** unter ansonsten vergleichbaren Bedingungen ein entsprechender Tricobalt-Cluster nur bei sehr hohen Temperaturen und auch dann nur in Spuren erhalten.²⁰ Der hemilabile Phosphan-Ligand bleibt durch die Bindung an den Cp-Ring stets in der Nähe des Metallzentrums, ohne dabei dessen Reaktivität wesentlich zu mindern, und ermöglicht so die Stabilisierung von Übergangszuständen.⁴¹

Es bleibt zu untersuchen, ob die Reaktion von **4** mit anderen Phosphaalkinen ebenso glatt zu den entsprechenden Tricobalt-Clustern führt. Da eine große sterische Hinderung des reaktiven Zentrums zwingend zur Natur eines stabilisierten Phosphaalkins gehört, sind möglicherweise bereits kleine Veränderungen in den sterischen oder elektronischen Gegebenheiten des Moleküls ausreichend, um eine völlig andere Reaktionsweise zu bewirken.

2. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, neue Phosphaalkine zu synthetisieren, welche über einen kupplungsfähigen Substituenten verfügen. Zu diesem Zweck sollten die entsprechenden Säurechlorid-Vorläufer dargestellt und mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) zur Reaktion gebracht werden. Die Phosphaalkine sollten dann mit dem bekannten Cobalt-Komplex **25** umgesetzt werden, um Tricobalt-Cluster analog zu dem von FOERSTNER veröffentlichten Cluster **6** zu erhalten.

Nach Umsetzen der erhaltenen Cluster mit Schwefel sollten die daraus resultierenden Thioxophosphido-Cluster in Zusammenarbeit mit einer Arbeitsgruppe des Instituts für Festkörper-Physik auf ihre Eignung als tri- oder tetrapodales Linkersystem auf Gold untersucht werden. Parallel dazu sollten Versuche durchgeführt werden, an der kupplungsfähigen Einheit der Cluster Kreuzkupplungsreaktionen, z.B. SONOGASHIRA-Kupplungen, vorzunehmen.

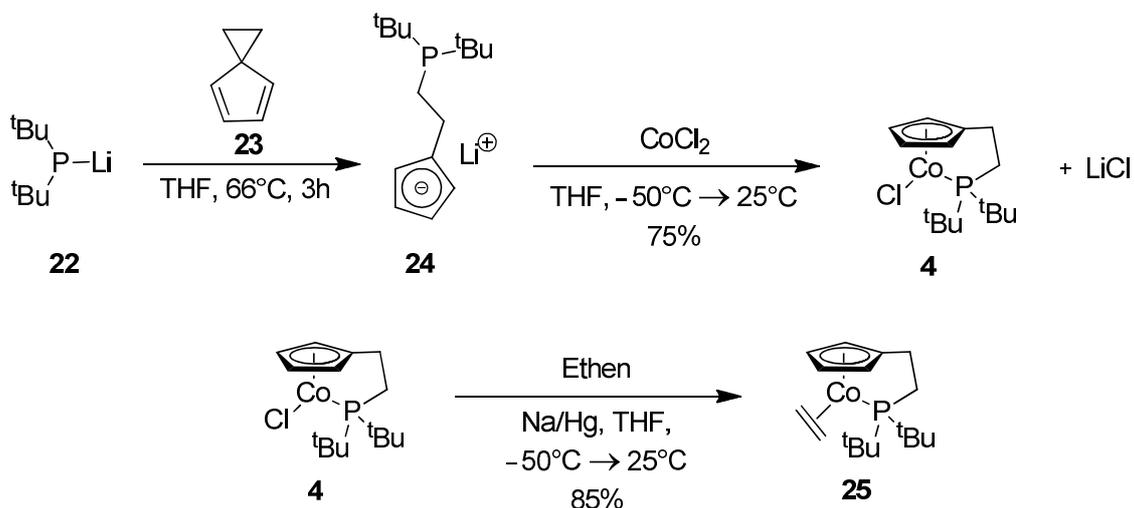
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

3.1.1 Cyclopentadienylcobalt-Komplexe

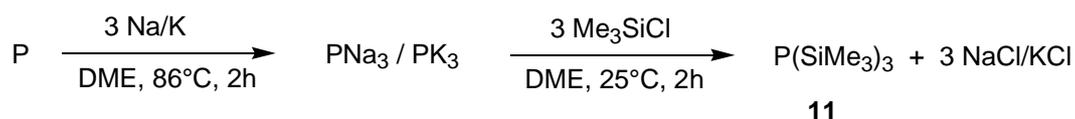
Die von FOERSTNER publizierte Synthese des Tricobalt-Clusters **6** kann sowohl mit dem Co(II)-Komplex **4** unter reduktiven Bedingungen (Na/Hg) als auch mit dem entsprechenden Co(I)-Ethen-Komplex (**25**) durchgeführt werden.⁴²

Die von KETTENBACH erstmals isolierte, luftempfindliche Verbindung **4** ist aus der Umsetzung von Lithium-di(*tert*-butyl)phosphid (**22**) mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**23**) zum entsprechenden Liganden **24** und anschließender Zugabe von Cobalt(II)chlorid nach einem verbesserten Protokoll von FOERSTNER leicht zugänglich.^{42, 43} Die Aufreinigung erfolgt mittels Umkristallisation in Diethylether; säulenchromatographische Aufreinigung führt zur Zersetzung des tief dunkelvioletten Produktes. **25** kann anschließend durch Reduktion von **4** mit Natriumamalgam in Ethen-gesättigter THF-Lösung als dunkel braunroter, ebenfalls luftempfindlicher Feststoff in hoher Reinheit erhalten werden.

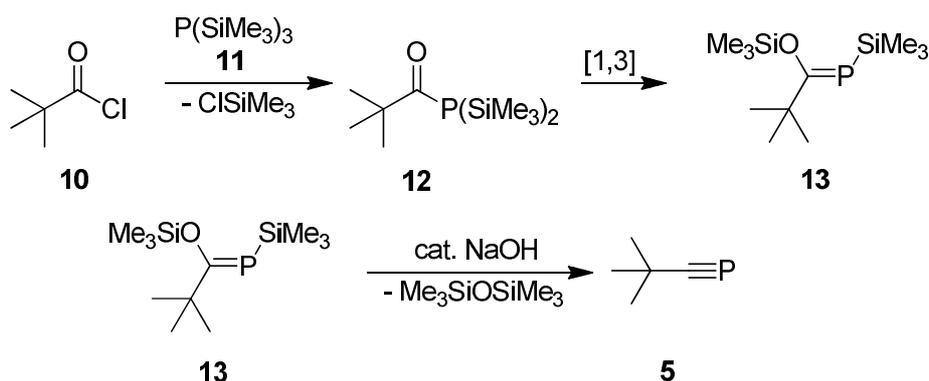


3.1.2 Tris(trimethylsilyl)phosphan und *tert*-Butylphosphaethin

Das äusserst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Reagenz Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**), welches für die Darstellung von Phosphaalkinen nach BECKER unumgänglich ist, kann käuflich erworben oder nach einer Methode von KARSCH dargestellt werden.⁴⁴ Bei der unter geeigneten Schutzgasbedingungen relativ problemlosen Reaktion von Natrium/Kalium-Phosphid mit Chlortrimethylsilan wird nach Beendigung der Umsetzung eine spezielle, schutzgasgeeignete Soxleth-Apparatur zur Isolierung des Produktes **11** verwendet. Der in dieser Arbeit verwendete Nachbau der Apparatur funktionierte, allerdings nicht optimal. Möglicherweise kann die Soxleth-Extraktion durch Abfritten in einer ausreichend grossen Schutzgasfritte und mehrmaliges Nachwaschen der Salzurückstände mit einem entsprechenden Lösungsmittel ersetzt werden.



tert-Butylphosphaethin (**5**), kann nach einer Vorschrift von REGITZ dargestellt werden.⁴⁵ Hierbei wird Pivaloylchlorid gelöst in Pentan zu einer Lösung von **11** in Pentan zugetropft und für vier Tage gerührt, um das Zwischenprodukt 2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyiden(trimethylsilyl)phosphan (**13**) zu erhalten.



Bei der Durchführung wurde hierbei festgestellt, dass die Reaktionsdauer von vier Tagen nicht ausreichend ist, auch nach acht Tagen war in manchen Ansätzen noch Pivaloylchlorid enthalten. Daher wurde dazu übergegangen, die Reaktion in Hexan durchzuführen und nach fünf bis acht Tagen Rühren bei Raumtemperatur den Ansatz für zwei Stunden zum Rückfluss zu erhitzen, um die Reaktion zu komplet-

tieren. Die in der Literatur vorgeschlagene Destillation des erhaltenen gelben Öls führte ausserdem nicht zur gewünschten Aufreinigung, so dass üblicherweise im nächsten Schritt direkt das erhaltene Rohprodukt eingesetzt wurde.

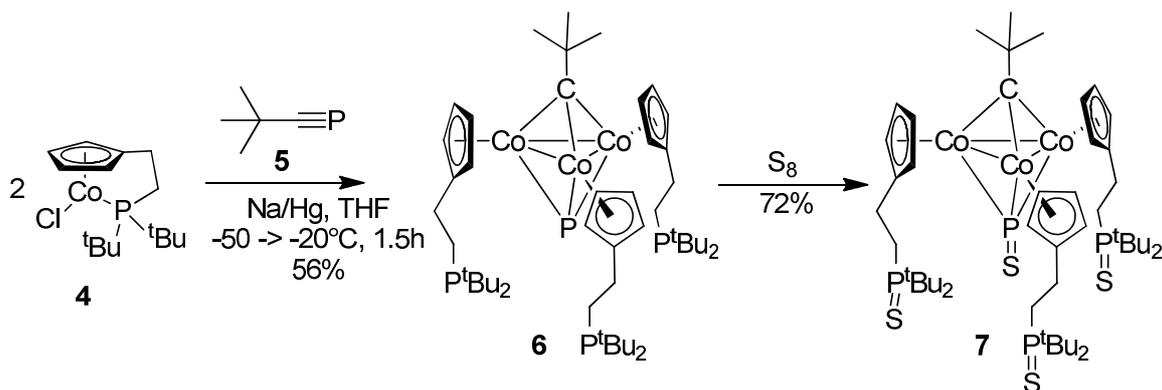
Verbindung **13** wurde anschließend auf heisses Natriumhydroxid getropft. Mittels Vakuum wurden die entstehenden Produkte Hexamethyldisiloxan und **5** sofort aus der Reaktionsumgebung entfernt und fraktioniert kondensiert. Auch hier ist zu sagen, dass trotz mehrmaliger Versuche die hohen Literatúrausbeuten von 93-96% nicht erreicht werden konnten. Ein Versuch, die relativ drastischen Bedingungen (180°C) zu umgehen und **13** durch Rühren mit wenigen Körnchen festen Natriumhydroxids bei Raumtemperatur zu reagieren, ähnlich wie von BECKER ursprünglich publiziert,²⁴ schlug vollständig fehl, in der Reaktionsmischung konnte bei Überprüfung durch ³¹P-NMR-Spektroskopie keinerlei gewünschtes Produkt **2** festgestellt werden.

Weitere Versuche wurden nicht unternommen, da die erhaltenen Mengen an **2** aus den bis dahin durchgeführten Synthesen trotz nicht immer befriedigender Ausbeuten für die weiteren Experimente ausreichend waren.

3.1.3 Darstellung der Tricobalt-Cluster **6** und **7**

Die Umsetzung von **4** mit **5** unter reduktiven Bedingungen nach der Vorschrift von FOERSTNER⁴² verlief problemlos.

Die besten Resultate wurden erzielt, wenn ein Reaktanden-Verhältnis von 2:1 statt des reaktionsstöchiometrisch notwendigen 3:1 gewählt wurde. Der Versuch, die oxidationsempfindliche Verbindung **6** zur Vermeidung von Produktverlusten ohne weitere Aufarbeitung rasch mit elementarem Schwefel zum luftstabilen **7** umzusetzen, war wenig erfolgreich. Im Gegenteil stellte sich heraus, dass es für eine höhere Ausbeute von Vorteil ist, **6** mittels Schutzgassäule zu isolieren, bevor es zu **7** umgesetzt wird.

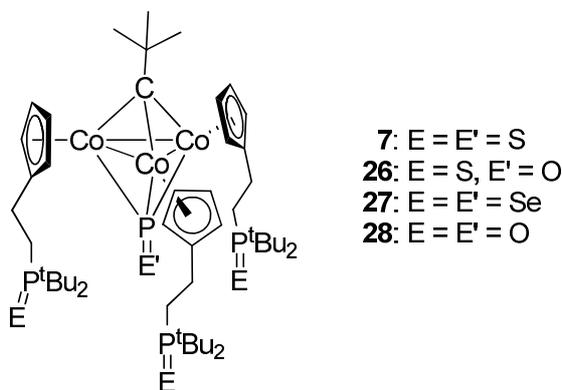


Trotzdem konnten die Literatur-Ausbeuten nicht ganz reproduziert werden. Rücksprache mit FOERSTNER ergab allerdings, dass die in dieser Arbeit erhaltene Ausbeute an **6** von 56% im üblichen Rahmen liegt, und die publizierte Ausbeute von 85% eine positive Ausnahme darstellte.⁴⁶ Insofern sind die erhaltenen Ausbeuten als gut zu bewerten.

3.2 Ergänzung der analytischen Daten des Tetraschwefel-Clusters **7**

3.2.1 Kristallstrukturanalyse

Cluster **7** wurde von FOERSTNER bereits umfassend charakterisiert. Eine Kristallstrukturanalyse konnte dort allerdings in Ermangelung geeigneter Kristalle nicht durchgeführt werden, die Struktur wurde daher in Analogie zum Trisulfido-Monoxo-Cluster **26** angenommen.⁴²



In der vorliegenden Arbeit konnten nun analysegeeignete Kristalle von **7** aus Diethylether bei -30°C gewonnen und somit die von FOERSTNER postulierte Struktur bestätigt werden.

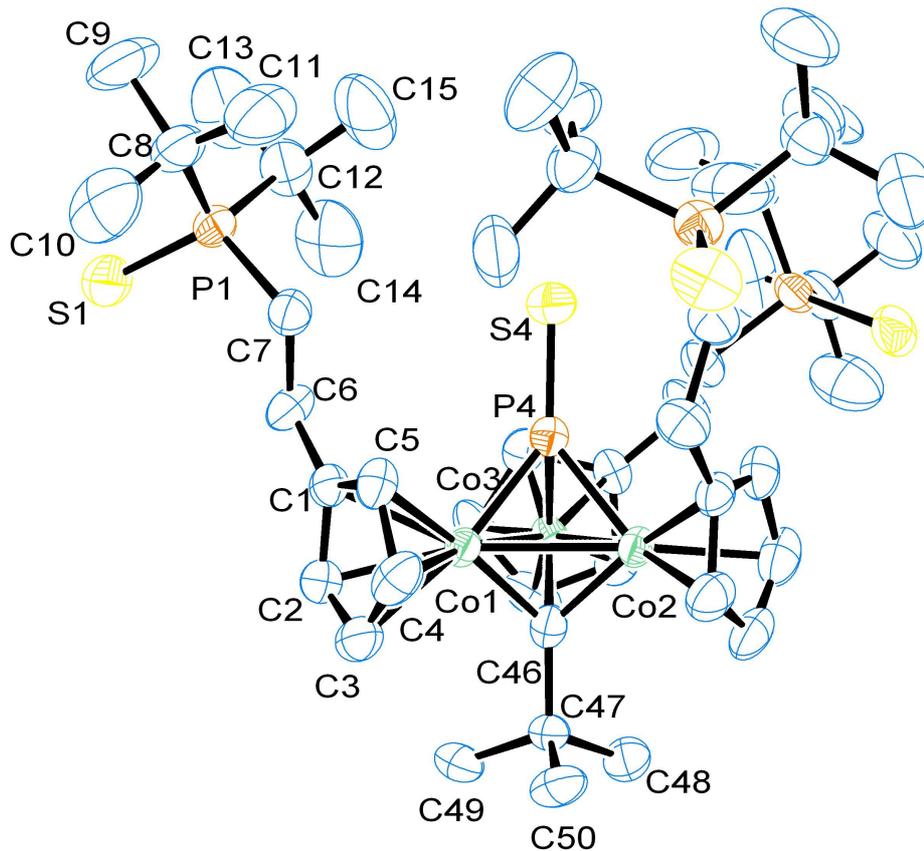


Abbildung 3: ORTEP-Zeichnung von **7** im Kristall. Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Vergleicht man **7** mit **26**, hat der Austausch des Sauerstoff- gegen ein weiteres Schwefelatom nur minime Auswirkungen auf Bindungslängen und -winkel (vgl. Tabelle 2).

Die Einflüsse des vierten Schwefelatoms zeigen sich erwartungsgemäß in der Bindung von P4 zu den Cobalt-Atomen. Diese sind merklich länger (2.102-2.117 Å statt 2.094-2.096 Å) und ausserdem in ihren Längen etwas weiter gestreut. Ebenfalls eine größere Varianz in drei ansonsten äquivalenten Bindungen ist in den Co-C46-Abständen zu finden (1.867-1.893 Å statt 1.885-1.890 Å), und in Ansätzen ist am Tricobalt-Grundgerüst eine Tendenz zu längeren Co-Co-Bindungen zu erkennen.

Atomabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
P4 – S4	1.9416(17)	Co1 – Co2 – Co3	60.36(2)
P4 – Co3	2.1019(15)	Co2 – Co3 – Co1	59.91(3)
P4 – Co2	2.1151(14)	Co3 – Co1 – Co2	59.73(3)
P4 – Co1	2.1171(13)	Co1 – P4 – Co2	71.43(4)
P4 – C46	2.778(4)	Co1 – P4 – Co3	72.06(4)
P1 – S4	4.984(2)	Co3 – P4 – Co2	71.58(5)
Co1 – Co2	2.4706(9)	Co1 – C46 – Co2	81.81(17)
Co2 – Co3	2.4661(11)	Co2 – C46 – Co3	81.96(16)
Co1 – Co3	2.4817(10)	Co3 – C46 – Co1	82.96(17)
Co1 – C46	1.880(4)	Co1 – P4 – S4	139.44(7)
Co2 – C46	1.893(4)	Co2 – P4 – S4	137.68(7)
Co3 – C46	1.867(4)	Co3 – P4 – S4	135.17(7)
P1 – S1	1.9597(18)	Co1 – C46 – C47	131.1(3)
		Co2 – C46 – C47	130.4(3)
		Co3 – C46 – C47	130.3(3)

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **7**

Bindungslängen [Å]	26	7	27
P1 – E1	1.965(2) (E = S)	1.9597(18) (E = S)	2.115 (E = Se)
P4 – E4	1.489(3) (E = O)	1.9416(17) (E = S)	2.174 (E = Se)
Co – P4	2.095*	2.1114*	2.164
Co – C46	1.887*	1.880*	1.918
Co – Co	2.4678*	2.4728*	2.460
P4 – C46	2.773(4)	2.778	2.809
Bindungswinkel [°]			
P4 – Co – C46	88.12	88.04*	88.78
Co – C46 – Co	81.7*	82.24*	81.33
Co – P4 – Co	72.15*	71.69*	71.48

Tabelle 2: Vergleich einiger relevanter Bindungslängen und Winkel von **7**, **26** und **27**; die in der Originalliteratur unterschiedlichen Nummerierungen wurden zum besseren Vergleich an die Nummerierung von **7** angeglichen, und bei den nicht ideal-C₃-symmetrischen Molekülen **7** und **26** wurden teilweise Durchschnittswerte (*) angegeben.

Unter der Annahme, dass die Chalkogenatome an P1 bis P3 kaum Einfluss auf die trigonal-bipyramidale Grundstruktur haben, kann der ebenfalls von FOERSTNER gefundene Tetraselenid-Cluster **27** zum Vergleich herangezogen werden. Die Beobachtung bezüglich der Co-P4-Bindung wird untermauert, da diese in **27** mit 2.164 Å nochmals deutlich länger ist. Interessanterweise ist in **27** auch die Co-C46-Bindung mit 1.918 Å signifikant länger, während sie sich bei **7** und **26** in einem ähnlichen Rahmen bewegt.

Die Tendenz zu längeren Co-Co-Bindungen kann hingegen nicht bestätigt werden, da diese Bindungen beim perfekt C₃-symmetrischen Tetraselenid-Cluster **27** mit 2.460 Å im Vergleich zu **7** sogar eher verkürzt sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Auswirkungen der Chalkogenatome sich hauptsächlich auf die Kantenlängen der Bipyramide beschränken, so dass diese entlang der (quasi-)C₃-Achse in der Folge O < S < Se gestreckt wird.

3.2.2 Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrie (oder cyclische Voltammetrie, CV) ist eine Messmethode, mit der Redox-Vorgänge und andere Elektronentransfer-Prozesse verfolgt werden können. Da diese Methode an anderen Stellen⁴⁷ ausführlich beschrieben wurde, soll hier nur ein kurzer Überblick gegeben werden.

In kurzer Form kann eine Messung folgendermassen beschrieben werden: die zu messende Verbindung wird zusammen mit einem Leitsalz (üblicherweise Bu_4NPF_6) in Dichlormethan oder Acetonitril gelöst. Mit Hilfe von in die Lösung getauchten Elektroden (Referenz-, Arbeits- und Gegenelektrode) wird ein Potential angelegt, welches im Verlauf des Experiments über einen vorgegebenen Bereich verändert wird. Der dabei fliessende Strom wird über einen Computer erfasst, und der Plot von Strom gegen Spannung ergibt eine charakteristische Kurve, aus der Informationen z. B. über Redoxverhalten und Leitfähigkeit der Substanz oder die Reversibilität des Prozesses erhalten werden können.⁴⁷

Als Beispiel sei hier ein einfacher Elektronentransfer (E-Mechanismus) diskutiert. Zur Vereinfachung werden nur Reduktionsvorgänge betrachtet. Das System wird dabei von zwei Parametern bestimmt: dem heterogenen Ladungstransfer und dem diffusionsbedingten Massentransport. Der heterogene Ladungstransfer wird durch die BUTLER-VOLMER-Gleichung beschrieben:

$$j_A(0,t) = \frac{i}{nFA} = C_A(0,t)k^0 e^{\left(-\alpha \frac{nF}{RT}(E-E^0)\right)} - C_B(0,t)k^0 e^{\left((1-\alpha) \frac{nF}{RT}(E-E^0)\right)}$$

k^0 = Standardgeschwindigkeitskonstante

α = Durchtrittsfaktor

E^0 = Standardpotential

A = Elektrodenoberfläche

F = Faraday-Konstante

j = Ladungsfluss an der Elektrode

C_A bzw. C_B = Oberflächenkonzentrationen

Somit hängt die messbare Stromdichte j von den Oberflächenkonzentrationen C_A und C_B der beteiligten Redox-Partner, dem aktuellen Elektrodenpotential E und der Geschwindigkeitskonstanten des heterogenen Durchtritts k^0 ab. Da C_A und C_B potentialabhängig sind, ergibt sich aufgrund des Konzentrationsunterschieds zur übrigen Lösung ein diffusionskontrollierter Massentransport.

Aus diesen Bedingungen ergeben sich drei unterscheidbare Fälle:

a) Reversibler Fall ($k^0 > 10^{-1}$ cm/s)

Die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstrfers ist so groß, dass sich an der Grenzfläche ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Die BUTLER-VOLMER-Gleichung vereinfacht sich zur NERNST-Gleichung. C_A und C_B hängen nur vom Elektrodenpotential ab, an den Phasengrenzflächen herrscht ein thermodynamisches Gleichgewicht. Der Strom wird ausschließlich diffusionskontrolliert.

b) Irreversibler Fall ($k^0 < 10^{-5}$ cm/s)

Der Ladungstransfer an der Elektrode ist extrem langsam, der Strom wird weitgehend durch die Geschwindigkeit der Ladungstransferreaktion kontrolliert. Die NERNST-Gleichung ist unter solchen Voraussetzungen nicht mehr anwendbar.

c) Quasireversibler Fall ($10^{-1} > k^0 > 10^{-5}$ cm/s)

Der Strom wird sowohl durch Ladungstransfer als auch durch den Massentransport bestimmt. Die Bedingungen der NERNST-Gleichung sind nur annäherungsweise bestimmt. Je nach dem, wie schnell der gewählte Spannungsbereich im Experiment durchlaufen wird (Vorschubgeschwindigkeit), können die beobachteten Elektrodenreaktionen durchtritts- oder diffusionskontrolliert sein.

Obwohl die quantitative Analyse eines Cyclovoltammogramms bei komplexeren elektrochemischen Reaktionen sehr anspruchsvoll ist, kann über das Halbstufenpotential ($E_{1/2}$) und die Abstände der Spitzenpotentiale (ΔE_p) bereits eine qualitative Aussage über die vermessene Substanz getroffen werden.

ΔE_p ist dabei definiert als:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$$

und ist ein Maß für die Reversibilität des Ladungstrfers. Für den reversiblen Fall (NERNST-Bedingungen, ergibt sich für ΔE_p ein Wert von 57 mV.

$E_{1/2}$ hängt ebenfalls mit den Spitzenpotentialen zusammen und ist definiert als:

$$E_{1/2} = E_{pa} - \Delta E_p/2 = (E_{pa} + E_{pc})/2$$

Oft entspricht $E_{1/2}$ dem thermodynamischen Redoxpotential des untersuchten Redoxpaares. Die Differenz der Halbstufenpotentiale:

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(2) - E_{1/2}(1)$$

in Prozessen mit mehr als einer Elektronenübertragung steht dabei in Relation zur Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Redox-Zentren und ermöglicht so eine qualitative Aussage zur Elektronendelokalisation innerhalb eines Moleküls.

Somit eignet sich diese Methode, eine erste Eignungsprüfung des Clusters **7** hinsichtlich der Verwendung in molekularelektronischen Bauteilen vorzunehmen.

In der Literatur sind nur wenige Cyclovoltammogramme von Tricobalt-Clustern zu finden,⁴⁸ wovon außerdem nur ein Beispiel exakt die für **7** charakteristische trigonal-bipyramidale Struktur aufweist,^{48a} so dass die hier erhaltenen Daten nur sehr bedingt vergleichbar sind. An ähnlicheren Strukturen wie den in der Einleitung erwähnten Biscarbin-Clustern oder den von **3** abgeleiteten Selenid- und Oxidderivaten **26** und **27** sind bisher keine cyclovoltametrischen Messungen durchgeführt worden.

Das von **7** in Acetonitril erhaltene Cyclovoltammogramm zeigt eine Besonderheit, die so in keinem der Literaturbeispiele beobachtet werden konnte. Man erhält eine Kurve, die für einen quasireversiblen Vorgang typisch ist. Allerdings weist sie nur ein Oxidations-Spitzenpotential bei 281 mV, jedoch drei Reduktionspeaks (bei 128, –124 und –442 mV) auf. Dabei können, je nach gewähltem Messbereich, aber unveränderter Scangeschwindigkeit (200 mV/s), entweder die beiden Reduktionspeaks bei 128 mV und –124 mV (Abb. 4a), oder aber der Peak bei –442 mV beobachtet werden (Abb. 4b), wobei die jeweils anderen Peaks nur andeutungsweise zu erkennen sind. Dies ist jedoch vermutlich auf apparative oder diffusionsbedingte Einschränkungen zurückzuführen, und es kann von effektiv drei Signalen ausgegangen werden (Abb. 4c). Diese weisen auf drei redox-aktive, elektronisch miteinander verbundene Zentren hin, bei denen es sich vermutlich um die Cobalt-Atome handelt.

Offenbar müssen die Cobalt-Atome im Ursprungszustand des Tricobalt-Clusters als quasi-unabhängige Zentren betrachtet werden, die simultan oxidiert werden. Im oxi-

dierten Cluster hingegen treten die Cobalt-Atome verstärkt in Wechselwirkung, so dass die Reduktionsprozesse nacheinander ablaufen

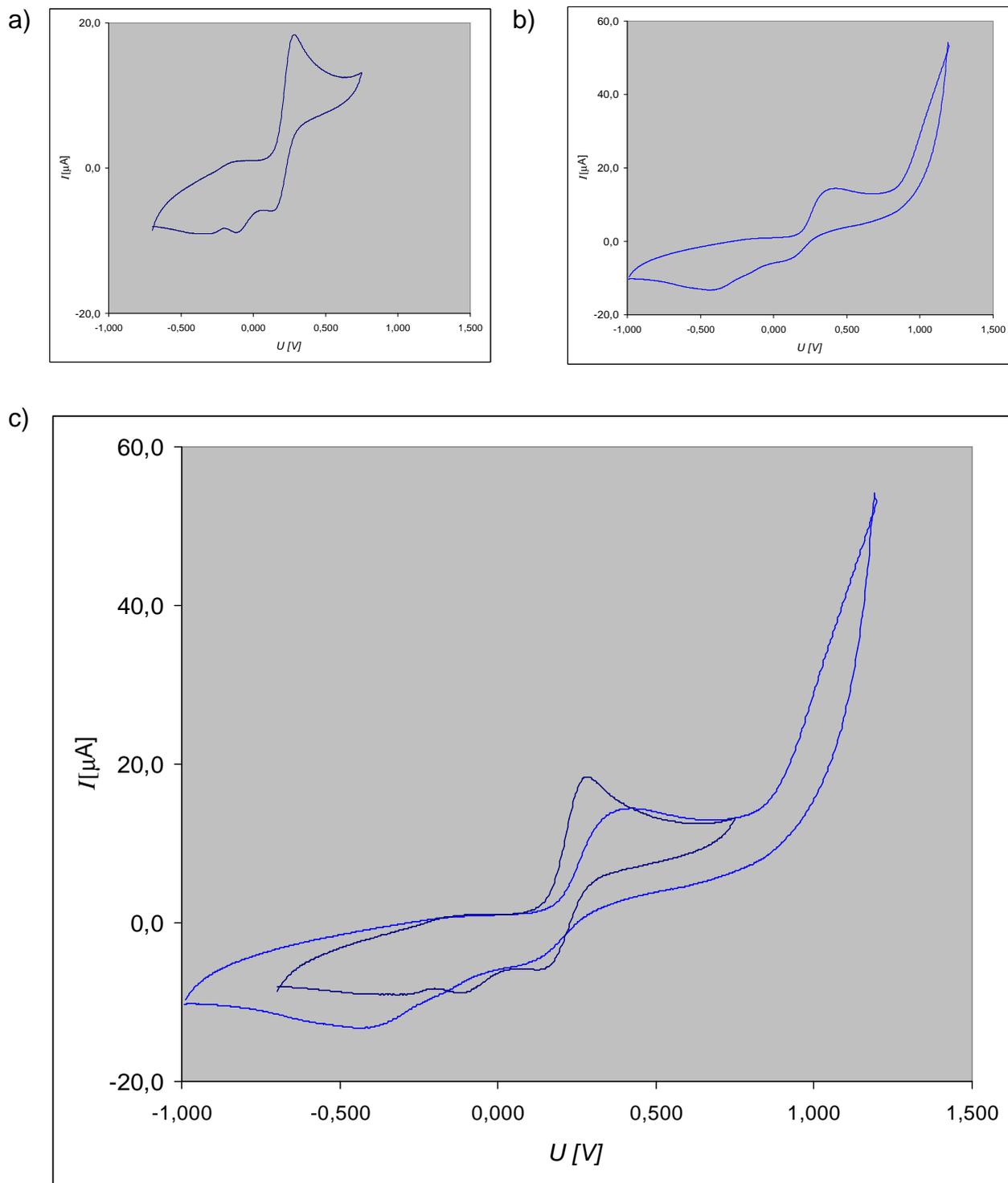


Abbildung 4: Cyclovoltammogramm von **7** [$v = 200\text{mV/s}$, $c(\text{TBAPF}_6) = 0.1 \text{ mol/L}$ in DCM , $c(\mathbf{7}) = 0.01 \text{ mmol/L}$, $T = 293 \text{ K}$, Messung gegen FcH/FcH^+]; a) Messbereich $-0,7$ bis $+0.8$ Volt; b) Messbereich $-1,0$ bis $+1,2$ Volt; c) kombiniert

ΔE_p beträgt für die drei Peaks 153 mV, 405 mV und 723 mV. Es kann somit gesagt werden, dass der erste Redoxvorgang vergleichsweise nahe an einen reversiblen Vorgang gemäss der NERNST'schen Gleichung herankommt und als quasi-reversibler Vorgang gelten kann, während der zweite und insbesondere der dritte Vorgang als eher irreversibel betrachtet werden müssen.

Die drei Halbstufenpotentiale von 249.5, 78.5 und -80.5 mV haben recht große Abstände (> 150 mV) und weisen daher auf eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen den Metallatomen hin.

Es ist bei der Interpretation eines solchen Cyclovoltammogramms zu beachten, dass es sich möglicherweise auch um einen oder mehrere Elektronentransferprozesse mit angekoppelten chemischen Reaktionen handeln könnte. In einem solchen Fall würden die hier getroffenen einfachen qualitativen Aussagen hinfällig.

Falls dies nicht zutrifft, lassen die erhaltenen Resultate jedoch insgesamt darauf schließen, dass eine der Grundvoraussetzungen für die geplante Anwendung von Derivaten von **7** als „Relais“-Molekül, nämlich hinreichende Leitfähigkeit, gegeben sein dürfte. In Anbetracht der einfachen Oxidation, aber dreifachen Reduktion wäre es sogar denkbar, dass das „Relais“ erst durch Oxidation seine Leitfähigkeit erhält und somit nicht nur als Verbindungsstück, sondern zugleich als molekularer Schalter fungieren könnte.

Da bei der vorliegenden Arbeit ein Potentiostat der neuesten Generation verwendet wurde, müsste außerdem durch die erneute Überprüfung der literaturbekannten Cluster verifiziert werden, ob die Beobachtung einer dreistufigen Reduktion (nach einstufiger Oxidation) tatsächlich einzigartig und spezifisch für **7** ist, oder durch mangelnde apparative Möglichkeiten in ähnlichen Fällen lediglich noch nicht entdeckt wurde.

In jedem Fall aber sollte das zu **7** sehr ähnliche Derivat **26** das selbe ungewöhnliche Redox-Verhalten aufweisen. Tatsächlich zeigt bei einer experimentellen Überprüfung dieser Annahme auch das Cyclovoltammogramm von **26** nur einen Oxidationspeak (423 mV), aber drei Reduktionspeaks (-255 , -333 und -700 mV), wobei die ersten beiden Reduktionspeaks relativ dicht beieinander liegen und – vergleichbar zu Abb. 4b – meist als ein breiter Peak erscheinen (Scangeschwindigkeit von 100 mV/s).

Insgesamt ist der Vorgang jedoch wenig reversibel, bereits das kleinste ΔE_p liegt mit 678 mV sehr weit weg vom optimalen Wert 57 mV. (Abb. 5).

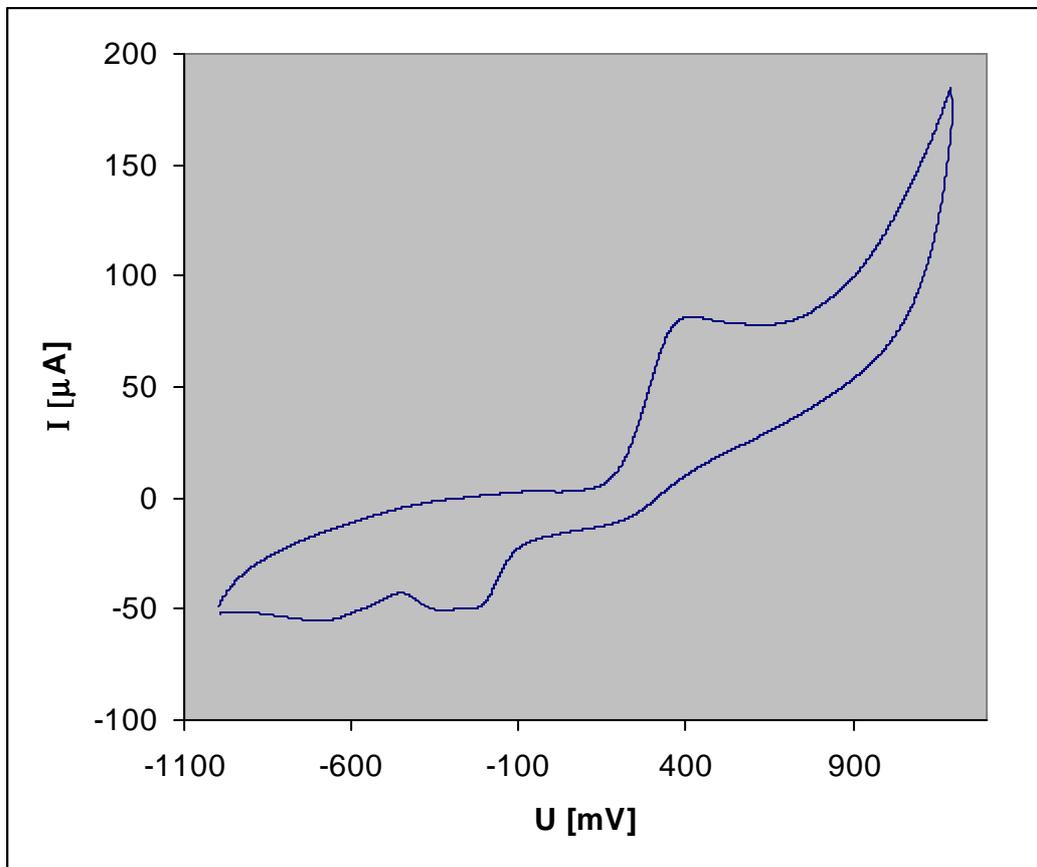


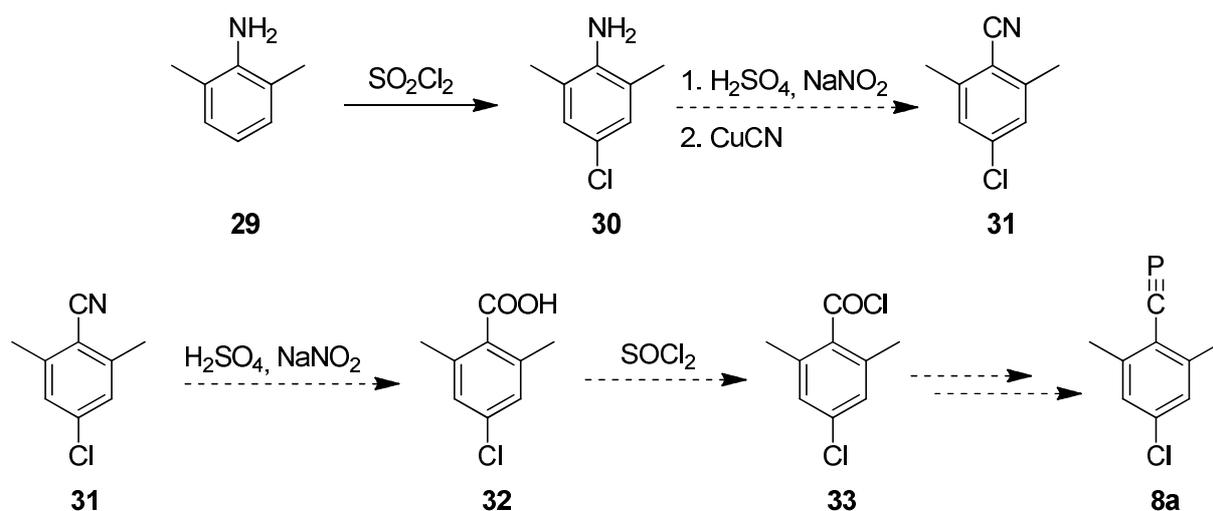
Abbildung 5: Cyclovoltammogramm von **26** [$v = 100\text{mV/s}$, $c(\text{TBAPF}_6) = 0.1\text{ mol/L}$ in DCM, $c(\mathbf{26}) = 0.01\text{ mmol/L}$, $T = 293\text{ K}$, Messung gegen FcH/FcH^+]

3.3 Zur Darstellung neuer Phosphaalkine

3.3.1 (4-Chlor-2,6-dimethylphenyl)phosphaethin (**8a**)

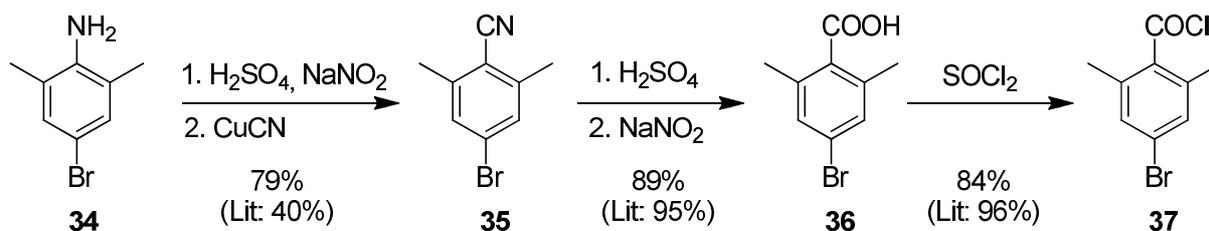
Die Synthese der Ausgangsverbindung für **8a**, 4-Brom-2,6-dimethylbenzoesäurechlorid (**33**), wurde von EFFENBERGER beschrieben.⁴⁹ Für das dabei verwendete 4-Chlor-2,6-dimethylbenzonitril (**31**) wird in einem ersten Schritt aus 2,6-Dimethylanilin nach einer Methode von HJEDS 4-Chlor-2,6-dimethylanilin (**30**) gewonnen, welches dann in einer SANDMEYER-Reaktion zum Nitril umgesetzt wird.⁵⁰

Da bereits die Darstellung von **30** nur mäßige Ausbeuten (38 %, Lit. 56 %⁵⁰) lieferte, die Literaturangaben für die Folgestufen auch bei jeweils lediglich etwa 60% liegen^{50, 51} und sich Chloride im Allgemeinen weniger gut für Kupplungsreaktionen eignen als Bromide, wurde der Fokus auf die Darstellung von **8b** gelegt und die Synthese von **8a** nicht weiter verfolgt.



3.3.2 (4-Brom-2,6-dimethylphenyl)phosphaethin (**8b**)

Die Ausgangsverbindung für eine Synthese von **8b** nach BECKER, 4-Brom-2,6-dimethylbenzoesäurechlorid (**37**), wurde nach einer Syntheseroute von FUSON hergestellt.⁵² Hierbei wird 4-Brom-2,6-dimethylanilin (**34**), dargestellt nach einer leicht abgewandelten Standardvorschrift,⁵³ in einer SANDMEYER-Reaktion zum Nitril **35** umgesetzt, anschließend zur Carbonsäure **36** hydrolysiert und mit Thionylchlorid zum gewünschten Säurechlorid umgesetzt.



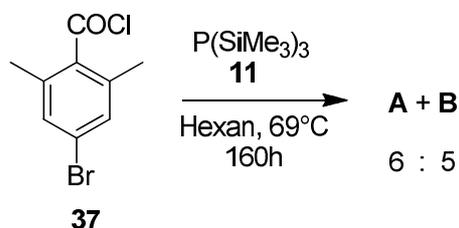
Im Gegensatz zur Literatur wurde für die SANDMEYER-Reaktion Schwefelsäure statt Salzsäure eingesetzt, um Arylchloride als Nebenprodukte zu verhindern, und anstelle von Benzol wurde für die Extraktion des Produktes das weniger giftige Toluol verwendet. Die Neutralisation der schwefelsauren Diazoniumsalz-Lösung mit festem Natriumcarbonat ist dabei für eine zufriedenstellende Ausbeute von zentraler Bedeutung. Die Ausbeute an **34** konnte mit 79% gegenüber der Literatur (40%) nahezu verdoppelt werden.⁵⁴

Die anschließende Hydrolyse erwies sich hingegen als problematisch. FUSON beschreibt, dass zweistündiges Erhitzen des Nitrils in 150 °C heisser 70-prozentiger Schwefelsäure, gefolgt von Verdünnung und Zugabe einer 10-prozentigen Natriumnitritlösung, zu einer nahezu quantitativen Ausbeute führt.⁵² Diese Beobachtung konnte in den durchgeführten Versuchen nicht bestätigt werden. Die Ausbeuten an **36** schwankten sehr stark, und sehr oft erfolgte die Hydrolyse trotz der drastischen Bedingungen nur unvollständig. Die von FUSON vorgeschlagene Alternative, **35** in 70-prozentiger Schwefelsäure für drei Stunden auf 170-180 °C zu erhitzen, führte zu keinem besseren Resultat, ebensowenig wie eine etwas mildere Variante von YATES und MANDRAPILIAS⁵⁵ und eine basische Hydrolyse nach einer Standard-Vorschrift.⁵⁶ Dies entspricht einer Beobachtung von HAERING, der davon berichtet, dass die Bedingungen für die Verseifung von 2,6-disubstituierten Benzonitrilen je nach Natur der Substituenten verschieden sind und jeweils exakt eingehalten werden müssen.⁵¹ Die besten Ergebnisse (bis zu 89% Ausbeute, ebenfalls schwankend) wurden in dieser Arbeit erzielt, wenn das Nitril etwa eine Stunde bei 100 °C gerührt, anschließend schrittweise auf die Reaktionstemperatur von 150 °C gebracht und nach der Methode von FUSON weiterverarbeitet wurde.

Die von FUSON vorgeschlagene Umkristallisation in Benzol war aufgrund der hohen Löslichkeit des Produkts ebenfalls nicht zielführend, bessere Resultate wurden in Methanol erzielt.

Die anschliessende Reaktion mit Thionylchlorid erfolgte hingegen in guten Ausbeuten (84%) und ohne weitere Probleme, alternativ lässt sich **36** auch mit Oxalylchlorid in Diethylether quantitativ (Ausbeute >98%) zu **37** umsetzen.

Die Reaktion von **37** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) wurde in einem ersten Ansatz gemäss den Angaben von Regitz für *tert*-Butylphosphaethin (**5**) in Pentan und in Hexan bei 25 °C getestet.⁴⁵ Auch nach 12 Tagen Reaktionsdauer waren allerdings kaum Reaktionsprodukte zu erkennen (¹H-NMR-Analyse). Erst durch Erhitzen zum Rückfluss in Hexan für insgesamt 160 Stunden konnte ein Umsatz von etwa 90% (¹H-NMR-Spektrum) erreicht werden. Es wurde ein gelbes Öl erhalten, und im ¹H-NMR-Spektrum (*d*₆-Benzol) sind deutlich zwei Hauptprodukte **A** und **B** im Verhältnis von etwa 6 : 5 zu erkennen, deren Signale jeweils dicht beieinander liegen.

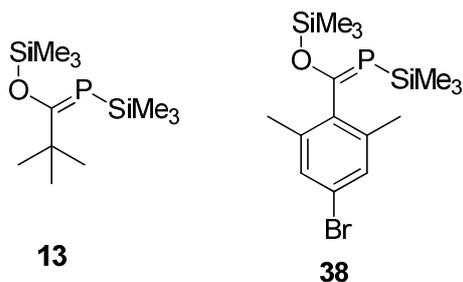


Die aromatischen Protonen und die Methylgruppen lassen sich einander über die Integrale leicht zuordnen, während in der Region von $\delta = 0.4$ bis -0.1 ppm (Trimethylsilylgruppen) sehr viele verschiedene Signale mit oftmals ähnlichen Integralen zu sehen sind, die aus diesem Grund vorerst nicht zugeordnet werden konnten.

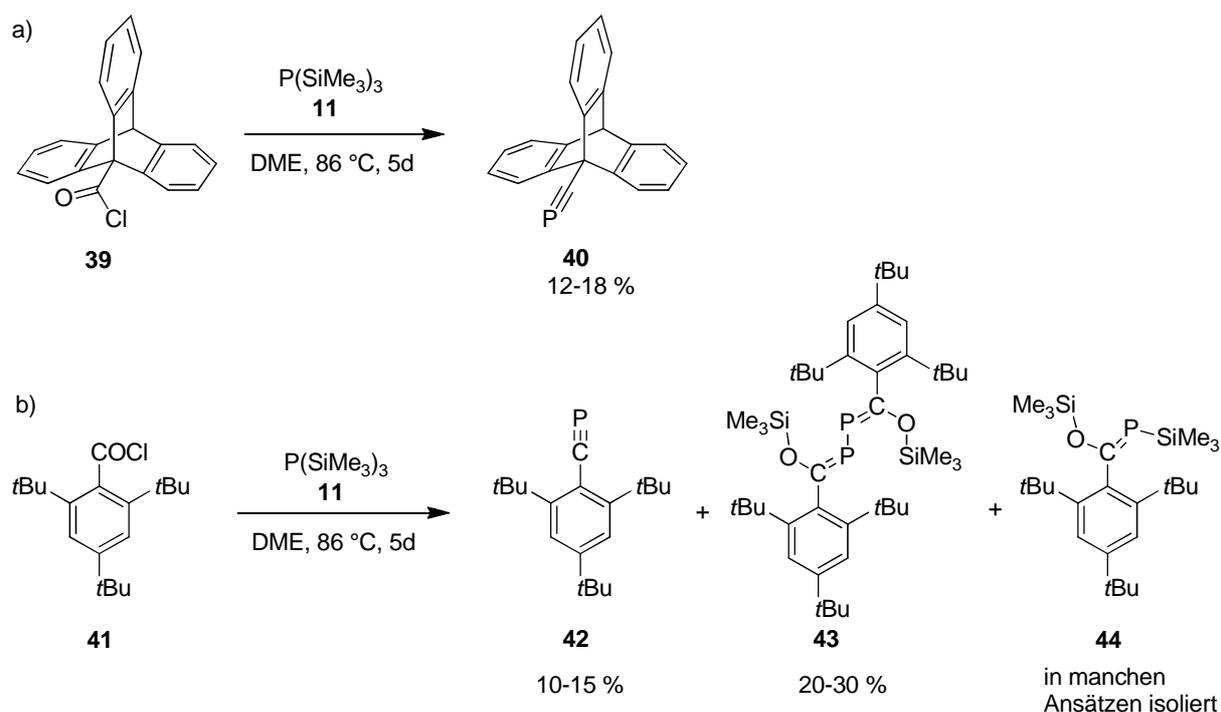
	δ (A)	δ (B)
Aromatische Protonen	6.94 (2H)	6.96 (2H)
Methylgruppen	2.12 (6H)	2.08 (6H)

Tabelle 3: ¹H-NMR-Daten von **A** und **B** (C₆D₆, δ in ppm)

Aufschlussreich ist das ³¹P-NMR-Spektrum der Mischung von **A** und **B**: als Hauptsignale sind hier zwei Peaks bei $\delta = -17.0$ und $\delta = -23.2$ ppm zu sehen. Dies entspricht in keiner Weise der Erwartung für das gewünschte Phosphaalken-Zwischenprodukt **38**. Mit $\delta = +120$ ppm weist das bekannte *tert*-Butyl-Phosphaalken **13** nämlich eine sehr viel höhere chemische Verschiebung auf, und aufgrund der elektronenziehenden Brom-Aryl-Gruppe wäre für **38** eine noch stärkere Verschiebung zu tiefem Feld zu erwarten.

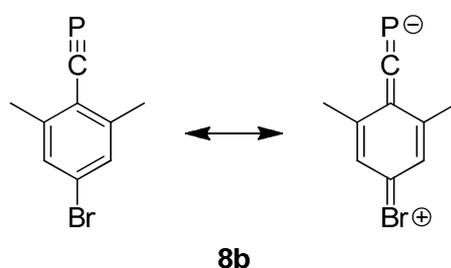


Eine mögliche Erklärung wurde bei MÄRKL und SEJPKA gefunden. Deren Versuche zur Darstellung von Phosphaalkinen wie 2-Triptycyl-1-phosphaethin (**40**)⁵⁷ und 2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1-phosphaethin (**42**)⁵⁸ aus den entsprechenden Säurechloridvorläufern **39** und **41** zeigten, dass sterisch sehr stark gehinderte Säurechloride bei Raumtemperatur nicht mehr mit **11** reagieren, bei Erhitzen in siedendem Dimethoxyethan (DME) nach mehreren Tagen dafür aber direkt zum Phosphaalkin reagieren.



Bei der Bildung von **42** kann das entsprechende Phosphaalkin **44** in manchen Ansätzen als Nebenprodukt isoliert, für den Triptycyl-Fall jedoch nicht nachgewiesen werden. Interessanterweise wird für die Reaktion von **41** mit **11** als Hauptprodukt die dimere Struktur **43** mit zwei Phosphaalken-Einheiten gefunden, deren Bildungsmechanismus allerdings nicht weiter erläutert wird.⁵⁸

Da die chemische Verschiebung von $\delta = -17.0$ und $\delta = -23.2$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum für ein Phosphan oder Phosphaalkin spricht und eine direkte Bildung von Phosphaalkinen aus den Säurechlorid-Vorläufern ohne Isolierung des Phosphaalken-Zwischenproduktes bereits früher beschrieben worden war, wurde angenommen, dass es sich bei **A** oder **B** mit grosser Wahrscheinlichkeit um das gewünschte Phosphaalkin **8b** handeln dürfte. Zwar wäre eine negative chemische Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals in diesem Fall etwas ungewöhnlich, da für Aromaten aufgrund der bisher bekannten Phosphaalkin-Derivate ein positiver Wert zu erwarten war.^{23, 25} Eine Erklärung ist aber durch den mesomeren Effekt des Bromsubstituenten gegeben, der eine Erhöhung der Elektronendichte auf dem Phosphor-Atom ermöglicht:



Dieser Effekt wurde auch von YOSHIFUJI beobachtet, der für die *para*-substituierten 2,6-Di-*tert*-butylphosphaalkine **17c** und **17d** leicht tiefere ^{31}P -NMR Werte gefunden hat als für das entsprechende unsubstituierte **17a** und das alkylsubstituierte **17b**.²⁸

	R	δ (ppm)
17a	H	37.2
17b	<i>t</i> -Bu	34.4
17c	OMe	32.4
17d	NMe ₂	32.1

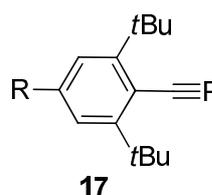


Tabelle 4: ^{31}P -NMR-Daten von **17a-d** (CDCl_3 , 85% H_3PO_4 als Referenz)

Ein Versuch, **A** und **B** mit Hilfe einer Schutzgassäule chromatographisch zu trennen, schlug fehl. Beide Produkte zersetzen sich an Kieselgel. Erste Versuche zur Trennung mittels Umkristallisation scheiterten ebenfalls.

Daher wurde in der Folge versucht, mittels Optimierung der Reaktionsbedingungen nur eines der beiden Produkte zu erhalten. Der Fokus wurde hier sehr bald auf **A** gelegt, da sich durch Spektren-Vergleich verschiedener Ansätze herausstellte, dass das Signal bei $\delta = -17.0$ ppm zu **A** gehört, während **B** kein Phosphoratom enthält.

Der Peak bei $\delta = -23.2$ ppm stammt vermutlich von einem silylhaltigen Nebenprodukt, da sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein entsprechend großer Peak bei $\delta = 0.25$ ppm findet, dessen Integral jedoch nicht mit den Integralen der Signale von **B** korreliert.

Siedendes DME ist dabei als Lösungsmittel THF und Hexan eindeutig vorzuziehen, da ein vollständiger Umsatz des Edukts in fünf Tagen erreicht werden kann, was für die anderen beiden Lösungsmittel nicht der Fall ist. Der Anteil an weiteren Nebenprodukten (gut zu erkennen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum an den Signalen der Methylgruppen) ist bei einer Reaktion in siedendem DME ebenfalls gering, allerdings wird eher Produkt **B** in leichtem Überschuss gegenüber **A** gebildet.

Schließlich stellte sich heraus, dass die Reaktion zu Gunsten von **A** verläuft, wenn keinerlei Lösungsmittel ausser dem Reagenz **11** verwendet wird. Eine Reihenuntersuchung zum Einfluss der Temperatur zeigte außerdem, dass der Umsatz unter diesen Bedingungen bei ca. 90°C markant ansteigt, allerdings auch die Anteile an weiteren Produkten nebst **A** und **B** stark zunehmen. Das Verhältnis von **A** und **B** blieb bei diesen Versuchen, gemessen an den Integralen der Signale der aromatischen Protonen, immer etwa bei 2 : 1, wobei eine tiefere Temperatur tendenziell einen noch etwas höheren Anteil an **A** ergab.

Unter optimierten Bedingungen konnte schliesslich mit einer Reaktion von **37** in **11** bei 25°C innerhalb von zwölf Tagen ein Gemisch mit einem erhöhten Anteil an **A** erhalten werden. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile wurde der ölige, gelb-orange Rückstand mit Pentan versetzt, und es setzte sich **A** als heller, gelblicher Feststoff ab.

An diesem Punkt stellte sich allerdings heraus, dass es sich bei **A** nicht um das Phosphaalkin **8b** handeln kann: das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt nebst den Singulettts bei $\delta = 6.94$ ppm (2H) und $\delta = 2.12$ ppm (6H) ein weiteres Singulett bei $\delta = 0.14$ ppm mit einem Integral von 18. Es müssen also zwei symmetrisch äquivalente SiMe_3 -Gruppen vorliegen. Eine erste Annahme, dass es sich hier um ein Addukt von Hexamethyldisiloxan und **8b** handeln könnte, wurde angesichts des IR-Spektrums verworfen: eine deutliche Bande bei 1680 cm^{-1} ist typisch für Arylketone und deutet darauf hin, dass die Carbonylgruppe der Ausgangsverbindung **37** erhalten geblieben ist. Eine weitere Bande zeigt die C-Br-Bindung (1030 cm^{-1}).

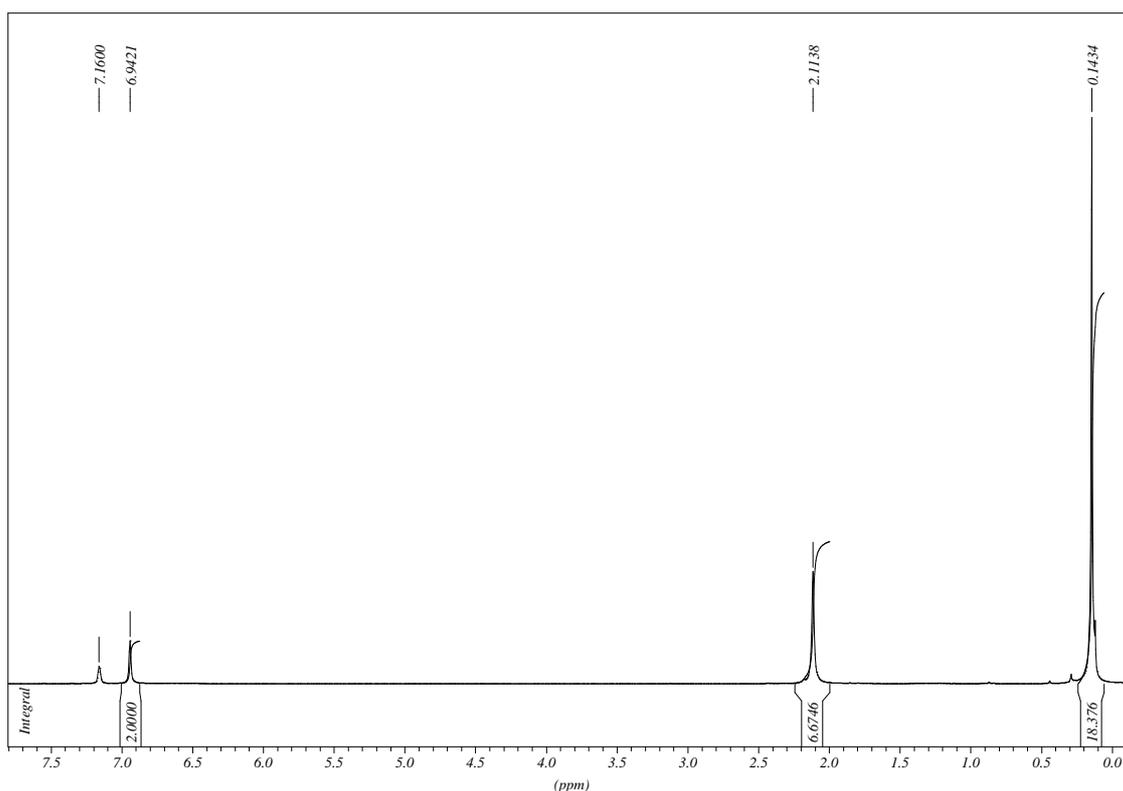
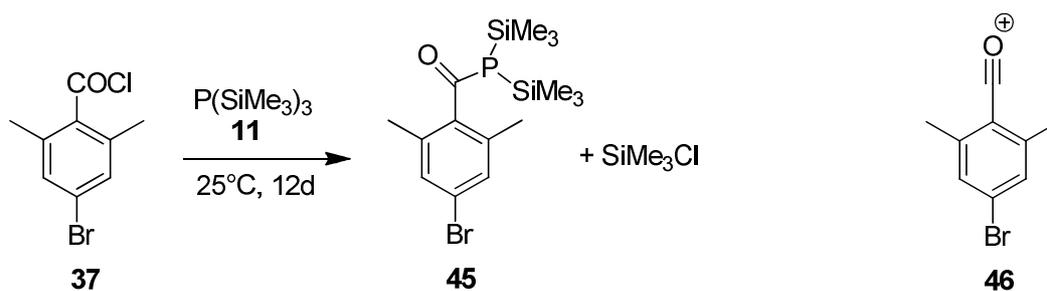


Abbildung 6: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **A**, geeicht auf C_6D_6 (7.16 ppm).

Somit kann als sinnvolle Struktur für **A** nur das Primäraddukt **45** angenommen werden, welches durch die Addition von **11** an **37** unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan gebildet wird.



Das EI-Massenspektrum zeigt als Basispeak einen (brombedingten) Doppelpeak bei $m/z = 211/213$ an. Dies entspricht einem Fragment **46**, welches aus **45** durch Abspaltung der $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe erhalten werden kann, und ist eine weitere Bestätigung dafür, dass die Carbonylgruppe erhalten geblieben ist. Die mildere ESI-Methode liefert ein Peak-Dublett bei $m/z = 411/413$, was einer Masse von $388/390 + \text{Na}^+$ und somit dem Molekulargewicht von **45** entspricht.

Obwohl also die Strukturaufklärung von **A** eigentlich nur den Schluss zulässt, dass es sich dabei um **45** handelt, ergeben sich zwei Probleme:

BECKER beschrieb bereits 1977, vor der Entdeckung des ersten stabilen Phosphaalkins **5**, dessen Vorläufer **12** und **13** (Tabelle 3).⁵⁹ Die Umlagerung der Carbonyl-Form **12** zur stabileren Phosphaalken-Form **13** findet bereits bei Temperaturen um 0 °C statt, und bei der Darstellung anderer Phosphaalkine konnte das jeweilige Carbonyl-Primärprodukt überhaupt nicht nachgewiesen oder nur spektroskopisch im Reaktionsverlauf gesehen werden.^{57, 58, 60}

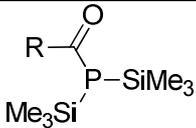
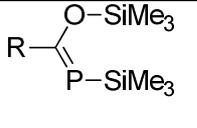
			$R-C\equiv P$
R = <i>tert</i> -Butyl	12 ⁵⁹ -107 ^a	13 ⁴⁴ +120.0 ^b (Z-Isomer)	5 ⁴⁵ -69.2 ^b
R = Triptycyl	Nicht nachweisbar	Nicht nachweisbar	40 ⁵⁷ -17,5 ^b
R = Phenyl	47 ⁶¹ -172.4 ^e	48 ⁶¹ + 135.2 ^e	49 ⁶² -32.0 ^d
R = 2,4,6-Trimethylphenyl	Keine Lit.-Angabe	50 ⁶³ +122.4 (Z-Isomer)	51 ²⁵ +2.5 ^b
R = 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl	Nicht nachweisbar	44 ⁵⁸ +165.1 ^c	42 ⁵⁸ +34.4 ^c

Tabelle 5: ³¹P-NMR-Daten verschiedener Phosphaalkine und deren Vorstufen (^a in DME-*d*10, ^b in C₆D₆, ^c in CDCl₃, ^d in CD₂Cl₂, ^e in DME mit C₆D₆-Kapillare; 85% H₃PO₄ als Referenz, Werte in ppm)

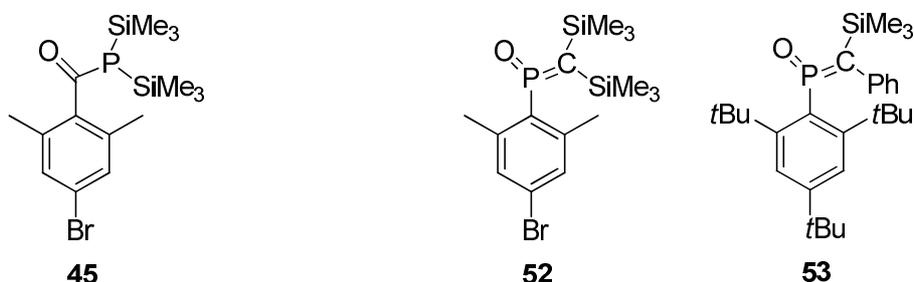
Somit würde **45** über eine höchst ungewöhnliche thermische Stabilität verfügen. Es ist zwar bekannt, dass Halogenatome in α -Position eine säurekatalysierte Keto-Enol-Tautomerisierung stören,⁶⁴ und über den aromatischen Ring dürfte der Einfluss des Bromatoms in ähnlicher Weise auf die Carbonyl-Gruppe von **45** wirken, allerdings ist zu bezweifeln, dass dieser Effekt tatsächlich eine Stabilisierung in dieser Größenordnung bewirken kann: **45** würde sich demnach in siedendem DME (86 °C) nicht nur bilden, sondern – im Gegensatz zu allen bisher bekannten Carbonyl-Primärprodukten von Säurechloriden und **11** – bei dieser Temperatur auch stabil sein.

Das zweite Problem ist das ¹H-NMR-Signal der Trimethylsilyl-Gruppen: typischerweise handelt es sich bei den Signalen von phosphorgebundenen Trimethylsilylgruppen um Dubletts mit einer ³J_{HP}-Kopplung von etwa 3.5 – 4.5 Hz. Dies trifft sowohl für das „freie“ **11** (4.4 Hz) zu, als auch für SiMe₃-Gruppen an Phospha-

alkenen wie **13** (3.8 Hz) und das acyl-gebundene $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ in **12** (4.4 Hz).⁵⁹ Für das zu **38** strukturell näher verwandte Phosphaalken **44** geben MÄRKL und SEJPKA keine ^1H -NMR-Daten an, jedoch ist im ^{13}C -NMR-Spektrum die $\text{P}-\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ -Kopplung von **44** mit 17.7 Hz sogar größer als diejenige von **13** (8.3 Hz).⁵⁸ Daher ist ein Fehlen jeglicher Kopplung – auch wenn ein Bromaryl-Substituent eine unterschiedliche elektronische Umgebung verursacht – kaum zu erklären.

Auch eine NMR-Messung bei tieferer Temperatur brachte hier keine Aufklärung, da die Substanz in dem gewählten Lösungsmittel Toluol- d_8 nicht stabil war.

Prinzipiell denkbar wäre Verbindung **52**, die über zwei symmetrisch äquivalente, jedoch nicht direkt an Phosphor gebundene Trimethylsilyl-Gruppen verfügt und deren Summenformel derjenigen von **45** entspricht.



Ähnliche Verbindungen sind literaturbekannt. Allerdings zeigt sich im Vergleich mit der von APPEL gefundenen Verbindung **53**,⁶⁵ dass es sich bei **A** nicht um **52** handeln kann, da solche Methylenoxophosphorane chemische Verschiebungen aufweisen, die für Phosphaalkene typisch sind (δ_{P} (**53**) = 153.7 ppm), während für **A** die chemische Verschiebung eines Phosphans oder Phosphaalkins beobachtet wird.

Da von der Verbindung (sie sei aufgrund der Bedenken hinsichtlich der vorgeschlagenen Struktur **45** im Folgenden wieder **A** genannt) auch keine Kristalle erhalten werden konnten, wurde versucht, auf chemischem Weg weitere Hinweise zur Klärung ihrer Struktur zu finden.

Zum einen stellte sich heraus, dass **A** nicht vollständig stabil ist: der isolierte Feststoff scheint sich bei längerer Lagerung auch unter Inertatmosphäre zu zersetzen oder umzulagern. Man erhält ein weiteres phosphorhaltiges Produkt **C**, dessen Struktur nicht vollständig aufgeklärt werden konnte. Das deutlichste Merkmal von **C** ist ein Singulett im ^{31}P -NMR bei $\delta = -9.8$ ppm. Die ^1H -NMR-Signale liegen für die reine Substanz bei $\delta = 6.93$ ppm (aromatische Protonen) und bei $\delta = 2.04$ ppm (Methylgruppen), dazu kommen ein breiter Peak bei $\delta = 11.57$ ppm mit

unterschiedlich großen Integralen in verschiedenen Ansätzen und ein Singulett im Trimethylsilyl-Bereich bei $\delta = 0.10$ ppm mit einem Integral von neun Einheiten. **C** enthält demnach nur noch eine SiMe_3 -Gruppe. In Gemischen mit **A** überlagern sich die Signale teilweise mit denen von **A** und bilden leicht verbreiterte Singuletts im aromatischen Bereich. Das Singulett der Methylgruppe ist dann in C_6D_6 zwischen $\delta = 2.05$ und 2.08 ppm zu finden, in Gemischen mit hohen Anteilen an **A** kann man die allmähliche Bildung von **C** lediglich an einer leichten Verschiebung des Methyl-Signals von **A** zum hohen Feld (von $\delta = 2.12$ bis zu ca. 2.10 ppm) erkennen, wodurch eine Unterscheidung der beiden Verbindungen hauptsächlich über die ^{31}P -NMR-Spektroskopie gelingt.

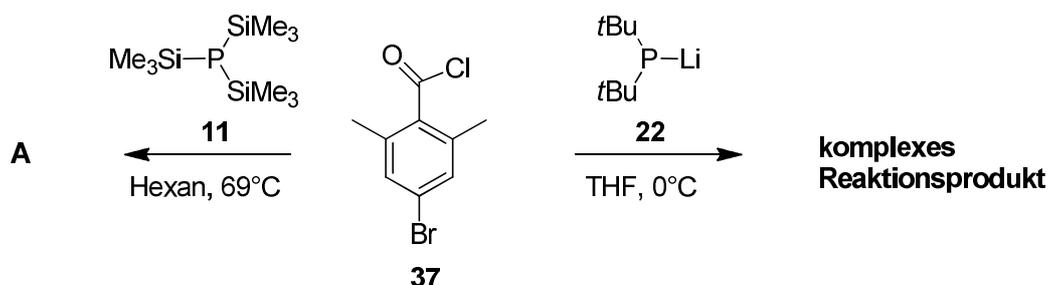
Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist nach wie vor ein Dublett im Carbonyl-Bereich zu erkennen, dessen große Kopplungskonstante für eine direkte C-P-Bindung spricht ($\delta = 211$ ppm, $J = 183.8$ Hz). Auch die restlichen ^{13}C -NMR-Signale sind denen von **A** sehr ähnlich, so dass die Vermutung naheliegt, dass es sich – trotz angemessener Vorkehrungen bei der Lagerung – um ein Hydrolyseprodukt handeln könnte. Dafür spricht auch die Hygroskopie von **A**: das gelbliche Pulver zieht an Luft bereits nach kurzer Zeit soviel Wasser, dass es eher einem Öl gleicht. Interessanterweise unterscheiden sich weder die ESI- noch die IR-Spektren von **A** und **C**, obwohl es sich gemäß den NMR-Spektren um zwei verschiedene, wenn auch ähnliche Verbindungen handeln muss. Für ein Hydrolyse- oder Oxidationsprodukt würde man im IR-Spektrum deutliche Banden erwarten, beispielsweise für P=O ($1300\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, s) oder P-O-H ($2700\text{-}2560\text{ cm}^{-1}$ für O-H).⁶⁶ Ebenso würde man im ESI-Spektrum statt des Peak-Dubletts bei $m/z = 411/413$ [$\text{M}_\text{A} + \text{Na}^+$] Peaks bei entsprechend höherer Massenzahl finden, was nicht der Fall ist.

Da die Probenvorbereitung der IR- und Masse-Spektren nicht vollständig unter Luftausschluss geschah, ist nicht auszuschließen, dass es sich bei den für **A** gemessenen Spektren bereits um die Signale des Hydrolyse-/Oxidationsprodukts **C** handelt. Dies würde zwar die Ähnlichkeit der Spektren von **A** und **C**, nicht aber das Fehlen von charakteristischen Signalen wie der P=O-Bande im IR erklären.

Auch Kristalle konnten von **C** bisher nicht gewonnen werden, und somit kann aus dem vermutlich aus Hydrolyse oder Oxidation von **A** hervorgegangenen Produkt **C** nicht auf die Struktur von **A** geschlossen werden.

Eine mögliche Beeinflussung der Kopplungskonstanten durch den Bromaryl-Substituenten, so dass für phosphorgebundene SiMe_3 -Gruppen im ^1H -NMR-

Spektrum nur ein Singulett zu sehen ist, müsste sich auch bei anderen phosphor- gebundenen Gruppen zeigen. Daher wurde versucht, LiP^tBu_2 (**22**), welches auch bei der Darstellung des Cobalt-Komplexes **4** verwendet wird, mit dem Säurechlorid **37** umzusetzen. **22** weist eine hohe strukturelle und sterische Ähnlichkeit zu **11** bzw. dem reaktiveren $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ auf, welches anstelle von **11** in manchen Reaktionen mit dem gleichen Ergebnis verwendet wird.²⁵



Offenbar reagiert jedoch **22** auf andere Weise als **11**: das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes von **22** mit **37** zeigt Signale, die typischerweise von terminalen Alkenen stammen, und ist im Übrigen sehr komplex. Ohne das Produkt näher charakterisiert zu haben, wird deutlich, dass eine Reihe von Umlagerungen und/oder Eliminierungen stattgefunden haben müssen. Obwohl in Analogie zu einem terminalen Alken ein terminales Bis(trimethylsilyl)alken zur Erklärung der fehlenden Kopplung der SiMe_3 -Gruppen in **A** herangezogen werden könnte, passt eine solche Struktur nicht zu den übrigen analytischen Daten von **A**. Im Übrigen wären zur Bildung einer Bis(trimethylsilyl)alkenyl-Gruppe komplexe Reaktionen an den Si-gebundenen, reaktionsträgen Methylgruppen erforderlich. In Anbetracht des äußerst klaren Spektrums von isoliertem **A** – im Gegensatz zu dem des Reaktionsproduktes von **22** mit **37** – kann demzufolge davon ausgegangen werden, dass sich die Reaktionen von **22** bzw. **11** mit **37** nicht vergleichen lassen. Das Produkt der Reaktion von **22** mit **37** wurde daher nicht weiter untersucht.

Noch immer unter der Annahme, dass es sich bei **A** um **45** handelt, lässt sich der [1,3]-Silyl-Shift, der in der Synthese von alkylsubstituierten Phosphaalkinen bereits bei sehr niedrigen Temperaturen zum Phosphaalken führt, möglicherweise mit geeigneten Katalysatoren initiieren. Der genaue Mechanismus dieser Umlagerung ist nicht bekannt, wenn allerdings der Bromsubstituent – wie oben erwähnt – eine säurekatalysierte Keto-Enol-Tautomerie in **45** verhindert, würde dies darauf hinweisen, dass der Silyl-Shift ebenfalls säurekatalysiert ist. Dies wiederum legt als Katalysator das lewis-saure Chlortrimethylsilan nahe, welches in der Reaktion entsteht und unter

den bis dahin gewählten Reaktionsbedingungen (leichter Argon-Strom) als flüchtige Verbindung aus der Reaktionsmischung kontinuierlich entfernt wurde.

Daher wurde das erhaltene Produkt **A**, sowohl in Diethylether als auch ohne Lösungsmittel, mit jeweils wenigen Tropfen wasserfreien Chlortrimethylsilans umgesetzt. Es stellte sich jedoch heraus, dass **A** offenbar inert gegenüber Chlortrimethylsilan ist, da im NMR-Spektrum in beiden Fällen lediglich **A** sowie nach etwas längerem Stehen im Probenröhrchen die Bildung des Hydrolyseproduktes **C** zu erkennen ist.

Da eine (Lewis-)säurekatalysierte Umlagerung zum Phosphaalken somit nicht gelang, wurde in der Folge ein geeigneter basischer Katalysator gesucht. Da im EI-Massenspektrum von **A** als Hauptsignal die Masse von Fragment **46** erhalten wird (s.o.), muss von einer recht labilen Bindung des Phosphors zur Carbonyl-Gruppe ausgegangen werden. Eine nucleophile Base würde somit vermutlich das Carbonyl-Kohlenstoffatom angreifen und zur Abspaltung der phosphorhaltigen Gruppe führen. In einem ersten Experiment wurde daher 2,6-Lutidin als nicht-nucleophile Base gewählt und der Reaktion von **37** mit **11** zugesetzt. Interessanterweise wurde hier als Hauptprodukt nicht **A**, sondern **B** erhalten. (Zur Strukturaufklärung von **B** siehe unten.) **A** wurde nur in kleinen Anteilen gebildet, zusammen mit einer Reihe von nicht abtrennbaren Nebenprodukten, deren Mengen für eine sinnvolle Strukturaufklärung nicht ausreichend waren.

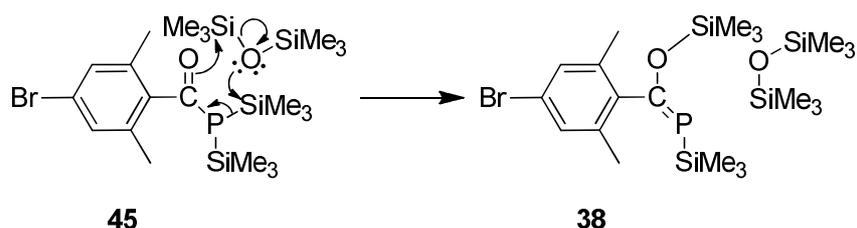
In einem zweiten Experiment wurde daher als Base Kalium-*tert*-butoxid gewählt, welches in katalytischer Menge direkt mit **A** in wenig THF umgesetzt wurde. Tatsächlich erhält man unter diesen Bedingungen ein neues Produkt **D**, welches im ^{31}P -NMR-Spektrum an einem Signal bei $\delta = -2.6$ ppm zu erkennen ist. **A** wurde dabei nicht vollständig umgesetzt, sondern lediglich etwa zu 35 %. Dies würde in Anbetracht der eingesetzten Mengen KO^tBu eher für eine stöchiometrische als eine katalytische Reaktion sprechen.

Das erhaltene Gemisch wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Die ^1H -NMR-Signale von **D** liegen im Vergleich zu **A** etwas ins tiefe Feld verschoben bei $\delta = 7.00$ ppm (2H) und 2.23 ppm (6H), zusätzlich findet sich ein Singulett bei $\delta = 0.28$ ppm, dessen Integral in etwa einer Trimethylsilylgruppe (9H) entspricht und welches somit zu **D** gehören könnte. Ausserdem finden sich bei $\delta = 3.56$ und 1.41 ppm zwei

Multipletts mit einem Integral von jeweils etwa 4.5 Einheiten, sowie eine ganze Reihe sich überlagernder Multipletts zwischen $\delta = 3.5$ und 4.1 ppm und zwischen $\delta = 1.7$ und 1.2 ppm.

Für **D** ist aufgrund des ^{31}P -NMR-Signals bei $\delta = -2.6$ ppm bereits auszuschließen, dass es sich um das erwartete Phosphaalken **38** handelt. Eine direkte Abspaltung von Hexamethyldisiloxan aus **38** ist denkbar, so dass das Signal bei $\delta = -2.6$ ppm zum Phosphaalkin **8b** gehören könnte, allerdings spricht das SiMe_3 -Signal im ^1H -NMR-Spektrum dagegen, ebenso wie die Multipletts bei $\delta = 3.56$ und 1.41 ppm. Es ist eher davon auszugehen, dass ein oder mehrere Äquivalente $^t\text{BuO}^-$ mit **A** zu einem neuen Produkt reagiert haben, welches zwei symmetrisch äquivalente aromatische Einheiten (4 aromatische H, 12 Methylgruppen-H), eine ^tBuO -Gruppe (Signal bei $\delta = 3.56$ ppm, 9H) sowie möglicherweise eine ^tBu -Gruppe (Signal bei $\delta = 1.41$ ppm, 9H) enthält. Das EI-Massenspektrum zeigt einen Basispeak bei $m/z = 71$, der vermutlich von *tert*-Butoxid stammt, und einen Peak (50%) mit $m/z = 57$, was der Masse einer *tert*-Butyl-Gruppe entspricht. Von den für Derivate von **37** charakteristischen brombedingten Doppelpeaks sind nur zwei zu sehen: $m/z = 241/243$ (50%) und $m/z = 256/258$ (9%), für die keine passenden, schlüssig erklärbaren Fragmente gefunden werden konnten. Oberhalb von $m/z = 256/258$ sind keine Peaks vorhanden. In Anbetracht dieser Datenlage wurde auf eine weitere Strukturaufklärung von **D** verzichtet, da die Komplexität des Produktes für eine Strukturaufklärung von **A** nicht hilfreich erschien und offenbar weder das Phosphaalken **38** noch das Phosphaalkin **8b** gebildet worden waren.

Ein weiterer möglicher Katalysator – Verbindung **45** vorausgesetzt – wäre das bei der Bildung der Phosphaalkine abgespaltene Hexamethyldisiloxan selbst. In einer cyclischen Umlagerung mit einem sechsgliedrigen Übergangszustand und der Affinität von Silicium zu Sauerstoff als Antriebskraft könnte sich das Phosphaalken (oder bedingt durch sterische Gründe direkt das Phosphaalkin^{57,58}) bilden.



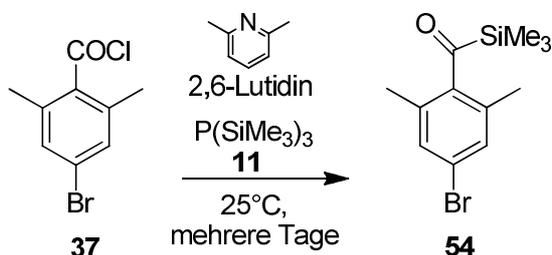
In einem entsprechenden Versuch wurde daher **37** mit **11** in Gegenwart eines Tropfens Hexamethyldisiloxan umgesetzt. Dieser Versuch wurde in siedendem DME unter Mikrowellenstrahlung (200 W) durchgeführt, da sich in den zwischenzeitlich durchgeführten Experimenten zur optimierten Darstellung von **45** bzw. **38** herausgestellt hatte, dass dies eine gute Alternative zu den bisher gewählten Reaktionsbedingungen ist.

Gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhält man allerdings erneut lediglich die Produkte **A** und **B** sowie Spuren von **C**.

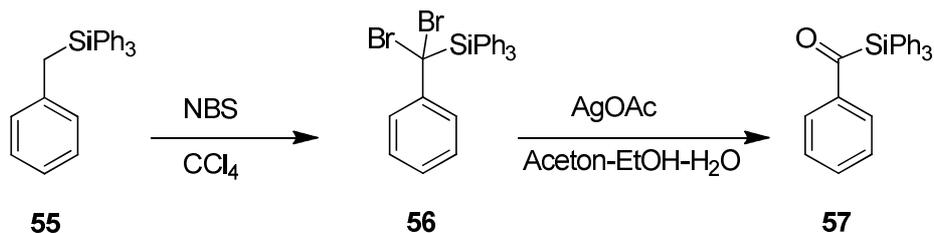
Produkt **A** wurde daraufhin mit einem Überschuss reinen Hexamethyldisiloxans umgesetzt. Die Löslichkeit von **A** in Hexamethyldisiloxan ist offenbar sehr gering, man erhielt eine Suspension. Nach Rühren über Nacht bei 25 °C stellte sich bei der Überprüfung durch NMR-Spektroskopie heraus, dass **A** in keiner Weise mit Hexamethyldisiloxan reagiert hatte. Infolgedessen wurde das Reaktionsgemisch auf 65 °C erhitzt, woraufhin sich **A** vollständig löste. Nach einiger Zeit fiel teilweise kristallines, aber nicht Röntgenstrukturanalyse-taugliches Material aus. Gemäss $^1\text{H-}$ und $^{31}\text{P-}$ NMR-Spektrum handelt es sich dabei um **C** sowie um ein zweites Produkt, welches kein Phosphor enthält – Hinweise auf **38** oder ein Phosphaalkin konnten nicht gefunden werden.

Auch auf diesem Weg gelang es somit nicht, die Natur von **A** vollständig aufzuklären.

Bei Produkt **B**, welches in den meisten Ansätzen als Nebenprodukt und bei der Reaktion von **37** mit **11** unter Zusatz von 2,6-Lutidin als Hauptprodukt erhalten werden konnte, handelt es sich vermutlich um das Acylsilan **54**.



Das erste Acylsilan wurde 1957 von BROOK in Form des Phenyl(triphenylsilyl)ketons **57** durch Oxidation von Triphenylsilyl- α,α -dibrombenzylsilan (**56**) mit Silberacetat synthetisiert.⁶⁷



Seither wurden verschiedene Acylsilane über eine Reihe unterschiedlicher Synthesewege hergestellt (Abb. 7).⁶⁸⁻⁷⁵

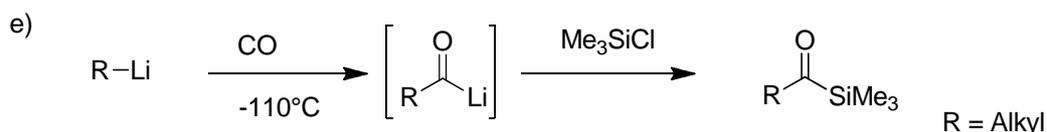
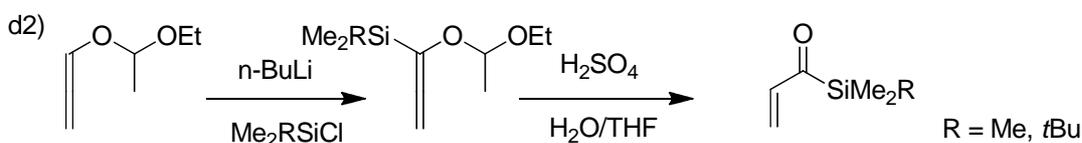
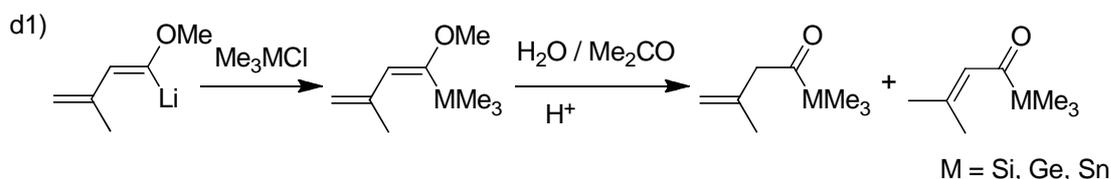
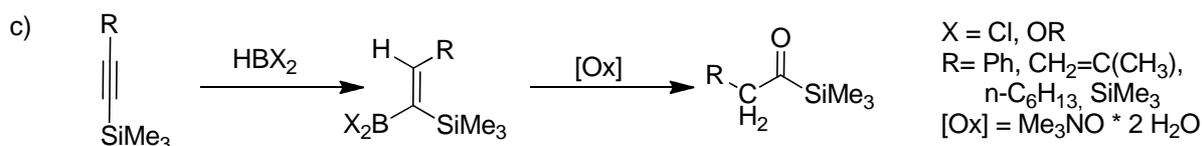
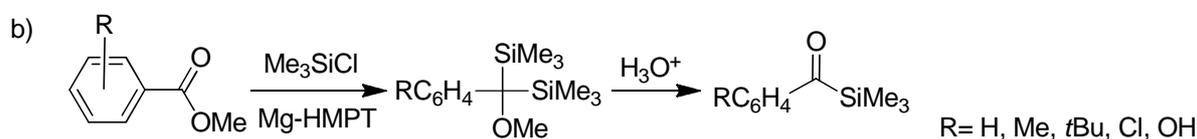
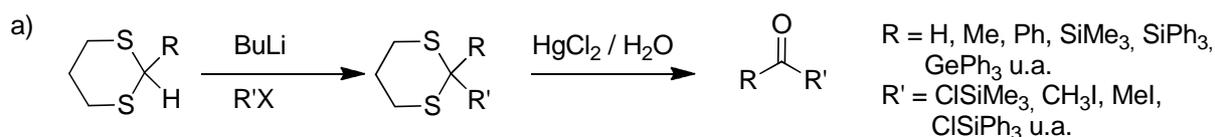


Abbildung 7: Verschiedene Synthesewege zur Darstellung von Acylsilanen: a) Silylierung eines Dithians als Acyl-Anion-Äquivalent, gefolgt von Hydrolyse;⁶⁸ b) reduktive Silylierung von Benzoaten;⁶⁹ c) Hydroborierung gefolgt von Oxidation;⁷⁰ d) Silylierung metallierter Enoether und Alkoxyallene;⁷¹ e) direkte Carbonylierung und Silylierung von Alkyl lithium;⁷²

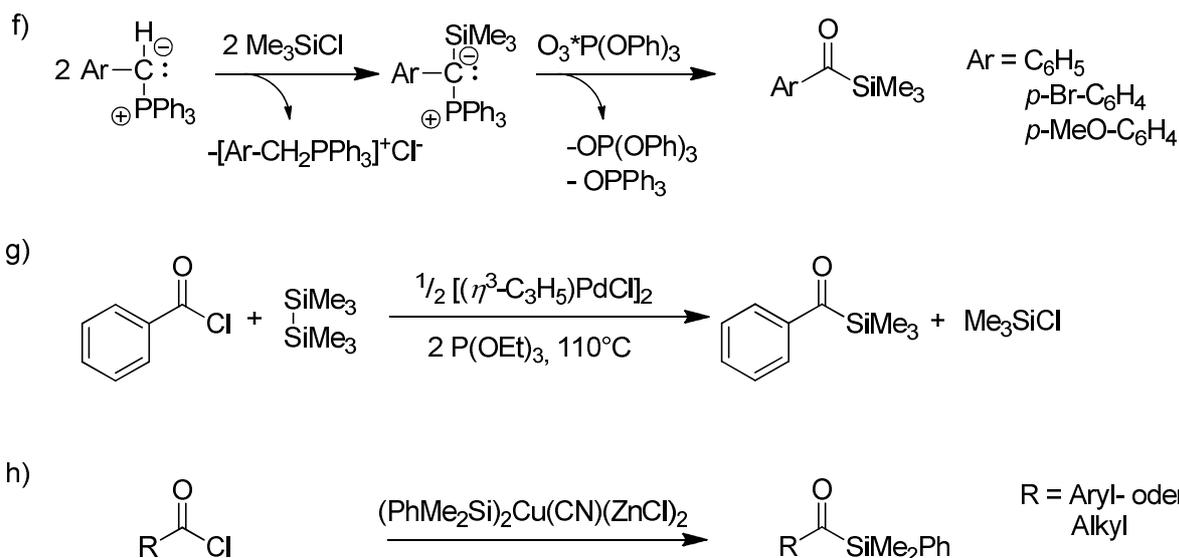


Abbildung 7, Fortsetzung: f) Oxidation von Phosphoniumyriden;⁷³ g) Palladiumkatalysierte Reaktion von Hexamethyldisilan und Benzoylchloriden;⁷⁴ h) Kupferkatalysierte Reaktion von Säurechloriden.⁷⁵

Auffälligstes Merkmal der Acylsilane ist ihre gelbe Farbe. Silylhaltige Verbindungen sind meistens farblos, da Silicium kaum an Resonanz-Hybridisierungen teilnimmt, wohingegen Acylsilane sogar dann farbig sind, wenn die entsprechenden Kohlenstoff-Analoga keine Farbe aufweisen.⁶⁷ Ausserdem sind Acylsilane sehr empfindlich gegenüber Basen,^{67, 69} Säuren⁷⁰ und teilweise auch gegenüber Luft.⁷³

Dies trifft in hohem Maße auch auf **54** zu: das gelbe Öl hydrolysiert an Luft innert kürzester Zeit zur massenspektroskopisch gut nachweisbaren Carbonsäure **36**, einem weissen Feststoff. Obwohl aufgrund dieser Empfindlichkeit weder Masse- noch IR-Spektrum von **54** gewonnen werden konnten, untermauern Beschaffenheit, Farbe und Hydrolyseprodukt der Verbindung die NMR-spektroskopischen Daten.

Der Mechanismus der Reaktion ist unklar. Man erwartet von **11** definitiv einen nucleophilen Angriff des freien Elektronenpaares des Phosphors am elektronenarmen Carbonylkohlenstoff, was zur gewünschten Verbindung **45** führen würde. Dies wird durch die Affinität der SiMe₃-Gruppe zum Sauerstoff der Carbonylgruppe zusätzlich unterstützt (Abb. 8a).

Eine mögliche Erklärung für die Bildung von **54** liegt im sterischen Anspruch von **11**. Die voluminösen SiMe₃-Gruppen von **11** behindern den nucleophilen Angriff des Phosphors am Carbonylkohlenstoff, so dass **11** als schlechtes Nucleophil angesehen werden muss (was auch an den generell langen Reaktionszeiten bei der Darstellung von Phosphaalkinen zu erkennen ist). Aus sterischer Sicht günstiger wäre ein Über-

gangszustand wie in Abb. 8b gezeigt, für den die ebenfalls hohe Affinität des Phosphors zum Sauerstoff Triebkraft ist.

Eine Verstärkung der P-O-Bindung würde die Elektronendichte auf dem Carbonylkohlenstoff erhöhen und in der Folge zu einer Umlagerung mit Bildung eines vierbindigen Kohlenstoffs führen. Abschließende Abspaltung von Chlor-bis(trimethylsilyl)phosphan (**58**), wofür ebenfalls die Größe der SiMe₃-Gruppen als treibende Kraft zu sehen ist, regeneriert die Carbonylfunktion und man erhält **54**.

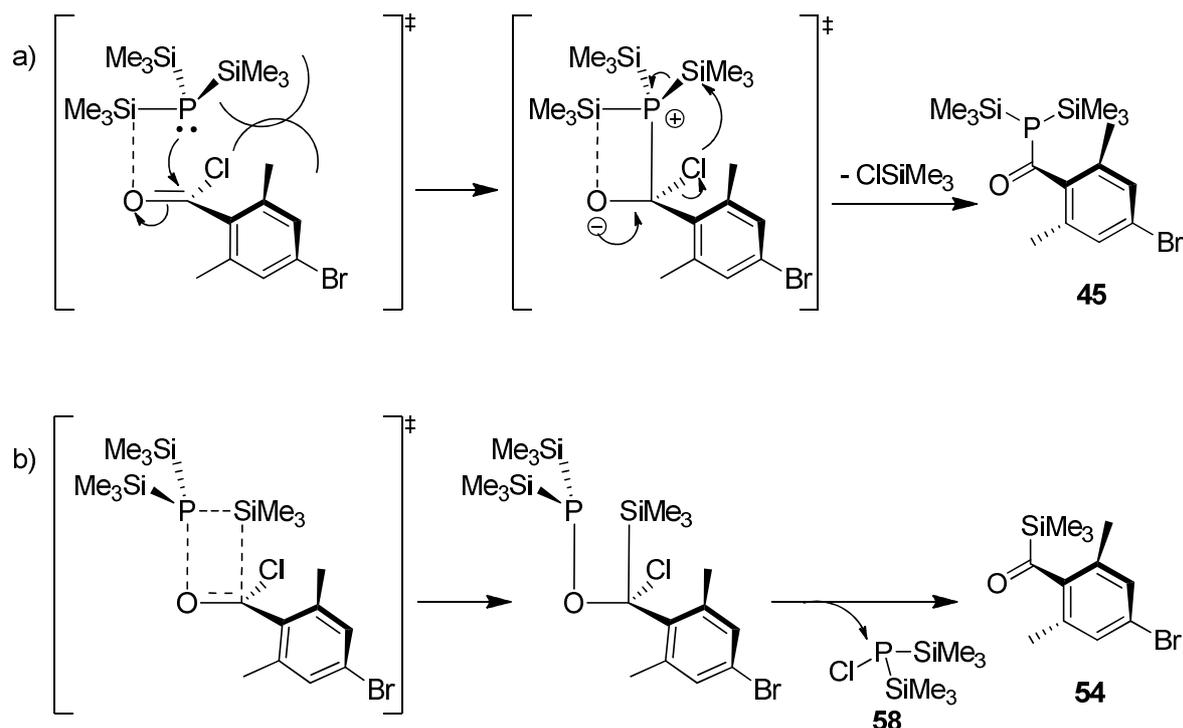


Abbildung 8: a) Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von **45**; b) Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von **54**

Problematisch an diesem Vorschlag ist, dass im Übergangszustand jeweils die positiv bzw. negativ polarisierten Atome (C und Si bzw. O und P) übereinander zu liegen kommen, was elektronisch ungünstig ist.

Auch die Rolle von 2,6-Lutidin als nicht-nucleophiler Base ist unklar. Die Reaktion läuft auch ohne dieses Additiv in begrenztem Maße ab, vermutlich weil **11** aufgrund seiner sterisch anspruchsvollen SiMe₃-Gruppen auch als eine wenig nucleophile Base angesehen werden muss. 2,6-Lutidin beschleunigt die Reaktion möglicherweise, indem es ein Lewis-Säure-Base-Addukt mit einer der SiMe₃-Gruppen bildet, so dass die Elektronendichte in **11** insgesamt und besonders auf einer der SiMe₃-Gruppen erhöht wird. Ein Vorschlag für einen entsprechenden Mechanismus (Abb. 9) umfasst einen Angriff des lewis-basischen 2,6-Lutidin an einer der schwach lewis-

sauren Trimethylsilylgruppen, woraufhin das dadurch aktivierte Silicium-Atom am elektrophilen Kohlenstoff des Säurechlorids angreift.

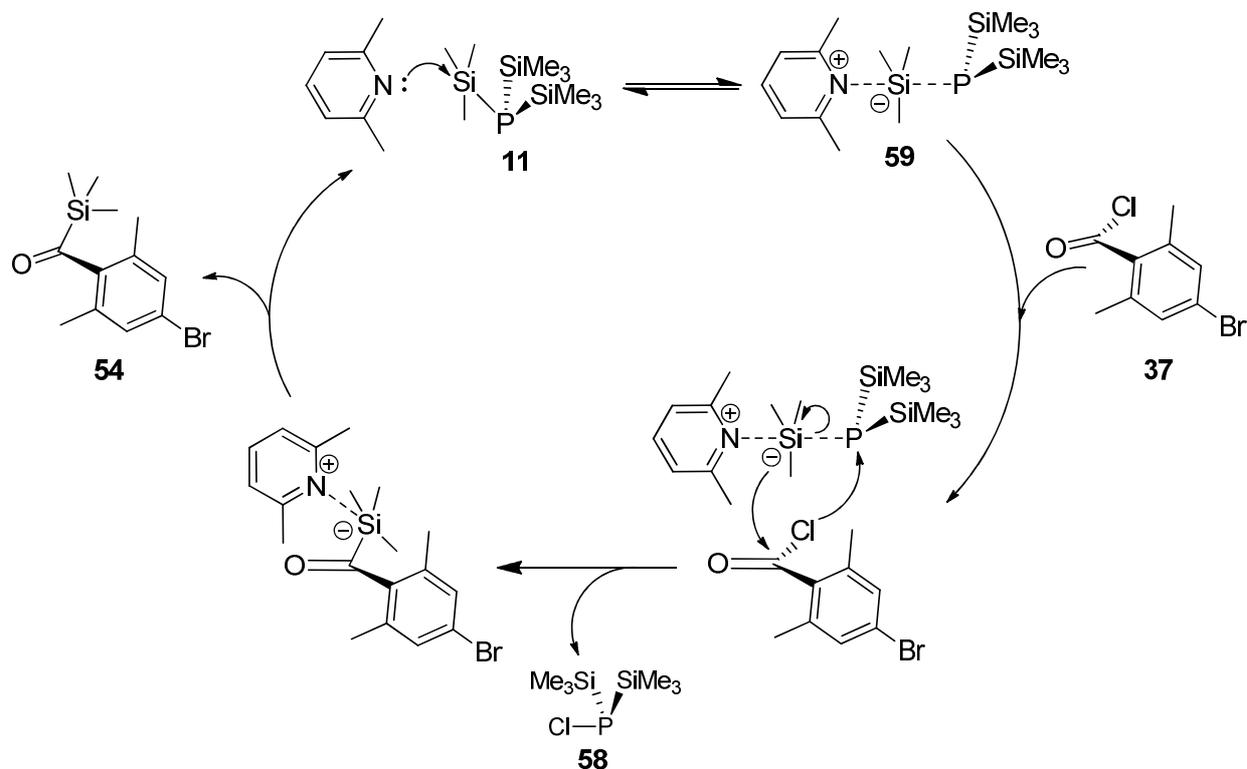


Abbildung 9: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von **54** unter Einbezug von 2,6-Lutidin

Aufgrund der hohen sterischen Überfrachtung beider Moleküle dürfte es sich bei dem Addukt **59** um eine ziemlich labile Spezies handeln.⁷⁶ Ähnliche Addukte wurden zur mechanistischen Erklärung von Cyanosilylierungen herangezogen, zum Beispiel bei SONG und Mitarbeitern (Abb. 10).⁷⁷ Als Lewis-Base dient dort ein *N*-heterocyclisches Carben (**60**), welches mit Trimethylsilylcyanid (**61**) zu einem hypervalenten Intermediat **62** reagiert. Mit einer Carbonylverbindung **63** reagiert **62** zum Komplex **64**, aus welchem unter Regeneration des Carbens das Produkt **65** freigesetzt wird. Allerdings erläutert FUCHTER in einem kritischen Review die geringe Wahrscheinlichkeit eines solchen Adduktes aufgrund elektronischer und sterischer Argumente.⁷⁸ Weitere mechanistische Untersuchungen sind daher angebracht, insbesondere die Umsetzung von **37** mit **11** in Gegenwart anderer Lewis-Basen, beispielsweise *N*-heterocyclischen Carbenen.

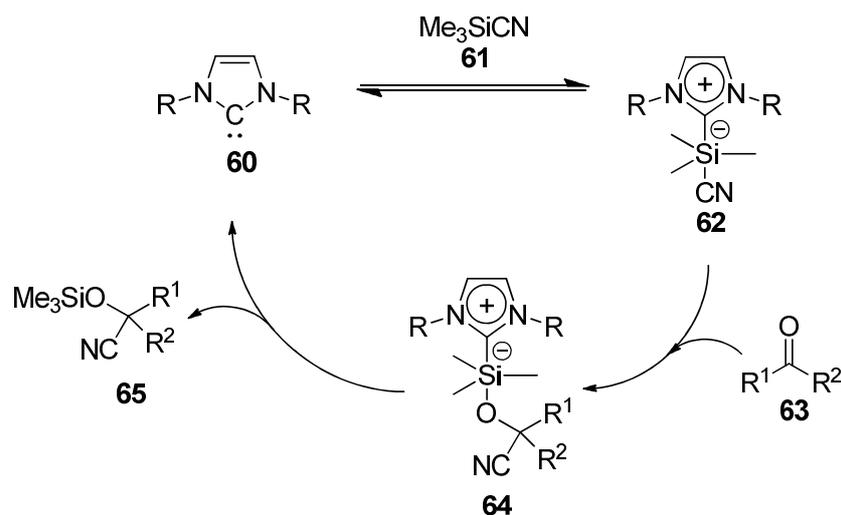


Abbildung 10: Von SONG vorgeschlagener Mechanismus zur NHC-katalysierten Cyanosilylierung mit Bildung des hyperkoordinierten Intermediats **62**

Es ist auch nicht auszuschließen, dass der Brom-Substituent an der Reaktion in einer nicht näher definierten Weise teilnimmt, da bei der Umsetzung von **37** mit **11** in Gegenwart von 2,6-Lutidin auch geringe Mengen eines debromierten Nebenproduktes gefunden werden konnten. Dieses wurde anhand des typischen Musters im ^1H -NMR-Spektrum (ein Triplett, ein Dublett mit einem Integralverhältnis von 1:2) identifiziert, aber aufgrund der geringen Mengen sowie des Fehlens eines SiMe_3 - oder eines Phosphor-Signals im ^1H - bzw. ^{31}P -NMR-Spektrum nicht weiter analysiert.

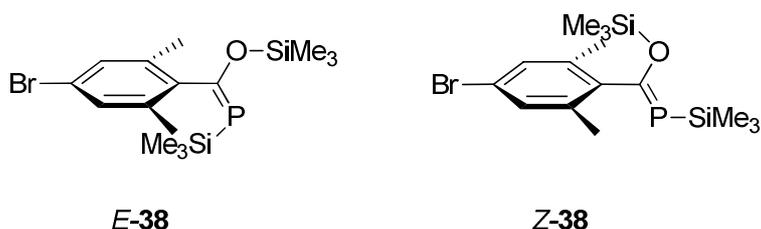
Das bei den vorgeschlagenen Mechanismen in Abb. 8 und 9 entstehende Nebenprodukt Chlorbis(trimethylsilyl)phosphan **58** ist nicht bekannt: obwohl Disilyl-Halogen-Verbindungen postuliert wurden,⁷⁹ liegen weder systematische Untersuchungen dieser Verbindungsklasse noch NMR-spektroskopische Daten einzelner Verbindungen vor. Aufgrund der entsprechenden *tert*-Butylverbindungen lässt sich jedoch abschätzen, dass möglicherweise das Signal bei $\delta = -23.2$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum von dieser Verbindung stammen könnte.

Obwohl das Integral-Verhältnis der ^{31}P -NMR-Signale bei $\delta = -17.0$ und bei -23.2 ppm nicht direkt mit demjenigen von **A** zu **B** (**54**) korreliert, ist in Ansätzen mit größeren Anteilen an **54** das Signal bei $\delta = -23.2$ ppm oftmals ebenfalls groß. Erklären lässt sich dies, da es sich bei **58** um eine vergleichsweise flüchtige Verbindung handeln dürfte: für einfache NMR-Proben wurden die Lösungsmittel ohne Erhitzen im Vakuum entfernt, so dass Anteile von **58** noch im gemessenen Gemisch vorhanden waren, wenn auch nicht in äquimolaren Mengen, wohingegen eine Vakuumdestillation von **54** das Nebenprodukt **58** vollständig entfernt.

Die vorliegende Reaktion stellt einen neuen, milden Zugang zu Acylsilanen dar, als dessen Nachteile allerdings die Empfindlichkeit und die hohen Kosten von **11** zu nennen sind.

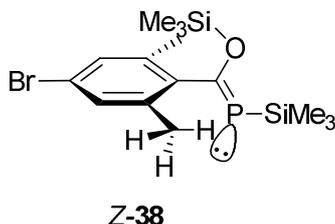
Da im Rahmen dieser Arbeit der Fokus auf der Darstellung von Phosphaalkinen lag, wurden die Reproduzierbarkeit der Reaktion und ihre Anwendungsbreite nicht weiter geprüft. Durch die Versuche zur Darstellung anderer Phosphaalkine (siehe folgende Kapitel), bei denen als Nebenprodukte ebenfalls Verbindungen mit hoher Ähnlichkeit zu **54** beobachtet werden konnten, ist aber davon auszugehen, dass die Methode zumindest für eine Reihe von aromatischen Säurechloriden angewendet werden kann. Eingehende mechanistische Untersuchungen zur Bildung von **54** sowie eine Optimierung der Reaktionsbedingungen unterblieben aus Zeitgründen.

Bei der oben geschilderten Untersuchung zur Darstellung von **A** bzw. **45** konnten in einigen Ansätzen ^{31}P -NMR-Signale bei $\delta = 128.7$ und 126.6 ppm beobachtet werden, welche dem *E*- und dem *Z*-Isomer des gesuchten Phosphaalkens **38** entsprechen könnten. Dazu passende Signale im ^1H -NMR finden sich bei $\delta = 7.05$ und 2.16 ppm, wobei das Methylgruppensignal als Dublett mit einer winzigen Kopplung von $J = 0.6$ Hz vorliegt, sowie bei $\delta = 7.02$ und 2.20 ppm, wobei das Methylgruppensignal als Multiplett mit ebenfalls sehr kleinen Kopplungen ($J = 0.6$ - 0.7 Hz) vorliegt. Über die Integralverhältnisse konnten die Signale bei $\delta = 7.05$ und 2.16 ppm dem Peak bei $\delta = 126.6$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum zugeordnet werden, entsprechend gehören die Signale bei $\delta = 7.02$ und 2.20 ppm zum Peak bei $\delta = 128.7$ ppm. Die Trimethylsilyl-Signale im ^1H -NMR-Spektrum konnten aufgrund der Signalhäufung im Bereich um $\delta = 0$ ppm nicht mit letzter Sicherheit zugeordnet werden, es scheint jedoch ein Dublett bei $\delta = -0.08$ ppm ($J = 4.5$ Hz) zu den Signalen bei $\delta = 7.05/2.16$ ppm zu gehören. In Anbetracht der elektronischen Situation ist es wahrscheinlich, dass diese Gruppe von den π -Elektronen des aromatischen Rings abgeschirmt wird und somit das *E*-Isomer *E*-**38** vorliegt.

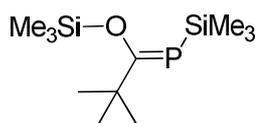


Die zugehörige OSiMe₃-Gruppe könnte, vergleichsweise stark entschirmt, bei $\delta = 0.42$ ppm liegen, wo sie sich möglicherweise mit dem PSiMe₃-Dublett des *Z*-Isomers **Z-38** überlagert (d, $\delta = 0.42$ ppm, 4.3 Hz). Da der sterische Anspruch der SiMe₃-Gruppe am Phosphor die Gruppe am Sauerstoff in Richtung des aromatischen Rings drängt, ist diese im *Z*-Isomer stärker abgeschirmt und im ¹H-NMR-Spektrum vermutlich einem Singulett bei $\delta = -0.17$ ppm zuzuordnen.

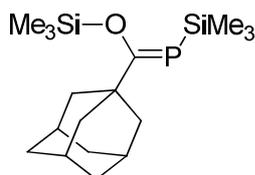
Einen weiteren Hinweis für die Zuordnung der Signale zum *E*- und *Z*-Isomer liefert die Multiplizität der Methylgruppen-Signale: beim *E*-Isomer liegt das freie Elektronenpaar des Phosphors entgegengesetzt zum aromatischen Ring und damit zu den Methylgruppen. Die Fern-Kopplung der Methyl-H zum Phosphor (⁵J_{HP}) ist ein entsprechend kleines Dublett. Für das *Z*-Isomer hingegen liegt das freie Elektronenpaar des Phosphors in Richtung der Methylgruppe, so dass eine schwache Wasserstoffbrücken-Bindung für eine zusätzliche (kleine) Kopplung sorgt: das aufgrund der kleinen Kopplungskonstanten nicht immer klar erkennbare Multipllett bei $\delta = 2.20$ ppm ist offenbar ein sich überlagerndes Dublett von Dublett mit Kopplungskonstanten von jeweils 0.7 Hz.



Sollten diese Annahmen zutreffen, wäre das ein Fall von bemerkenswert schwacher Stereoselektivität: während bei anderen Phosphaalkin-Vorläufern wie **13** oder dem entsprechenden Adamantyl-Phosphaalken **66** fast ausschließlich das *Z*-Isomer erhalten wird,²⁵ liegen für **38**, sofern es gebildet wird, beide Isomere in vergleichbarer Größenordnung vor. Das Verhältnis von *E*-**38** zu *Z*-**38** schwankt, in allen Fällen wird jedoch tendenziell mehr *E*-**38** gebildet.



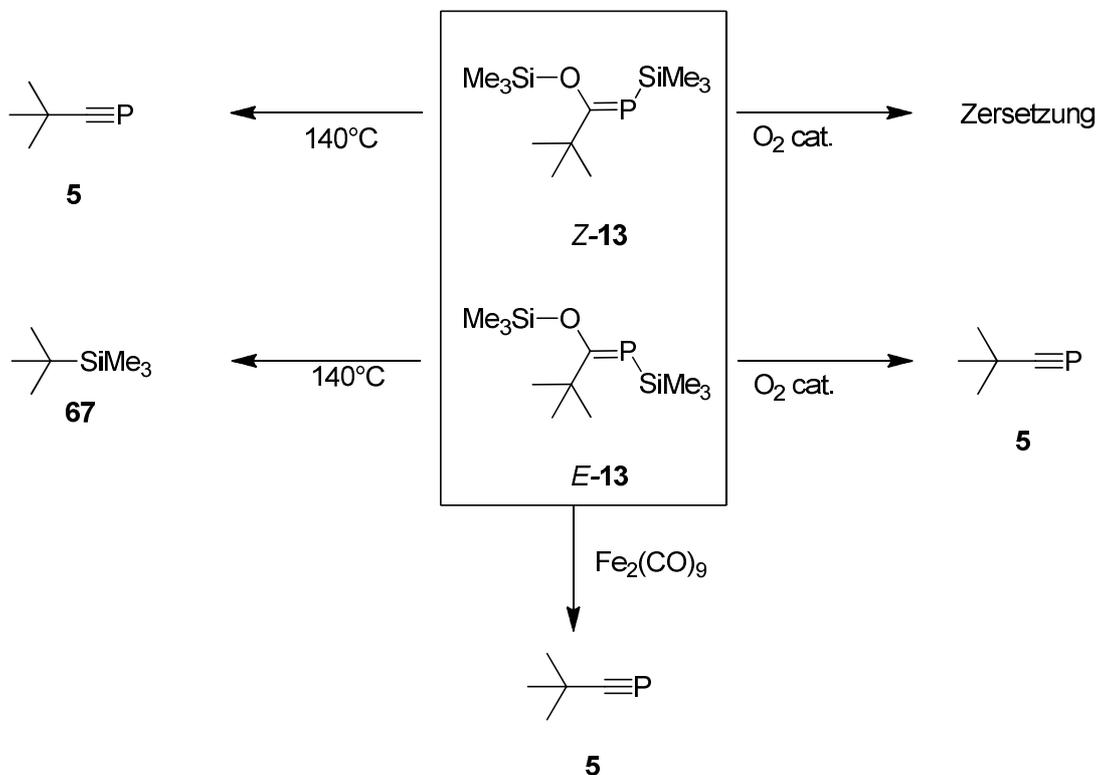
13 (Z-Isomer)



66 (Z-Isomer)

Das Vorliegen beider Isomere birgt möglicherweise Probleme bei der Umsetzung zum Phosphaalkin **8b**, da COWLEY von einer markant unterschiedlichen Reaktivität der beiden Stereoisomere von **13** berichtet.⁸⁰ Während das *Z*-Isomer *Z*-**13** unter

Einwirkung von Hitze (140°C) Hexamethyldisiloxan eliminiert, wird im Falle des *E*-Isomers *E*-13 unter gleichen Bedingungen die Bildung von *tert*-Butyl(trimethyl)silan (**67**) beobachtet. Eine Umsetzung von *E*-13 zu **5** gelingt hingegen in quantitativen Ausbeuten bei Anwesenheit geringer Mengen molekularen Sauerstoffs in der Reaktionslösung, Konditionen, unter denen sich *Z*-13 lediglich zersetzt.

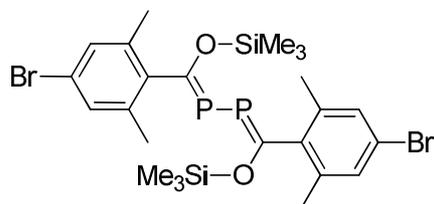


Beide Isomere reagieren allerdings mit einer stöchiometrischen Menge Fe₂(CO)₉, vermutlich über einen η^2 -Phosphaalken-Fe(CO)₄-Komplex, zum gewünschten Produkt **5**,⁷⁷ so dass idealerweise auch ein erhaltenes Gemisch von *E*-38 und *Z*-38 derart zum gewünschten Phosphaalkin **8b** umgesetzt werden kann.

COWLEY liefert ebenfalls eine mögliche Erklärung für die bevorzugte Bildung des *E*-Isomers: er stellte fest, dass selektiv *E*-13 erhalten werden kann, wenn Pivalinsäurechlorid (**10**) mit LiP^tBu₂ bei -78 °C umgesetzt wird.⁸⁰ Umsetzung bei 20 °C liefert ausschließlich *Z*-13, so dass es sich bei *E*-13 offenbar um das kinetische Reaktionsprodukt handelt.

Die Bildung von *E*-38 und *Z*-38 konnte hauptsächlich in Reaktionen beobachtet werden, in denen bei höheren Temperaturen (ca. 80-90 °C) gearbeitet wurde. Die im Vergleich zu *Z*-38 bevorzugte Bildung von *E*-38 würde in diesem Zusammenhang bedeuten, dass trotz der drastischen Bedingungen noch immer eine kinetische Reaktionskontrolle vorliegt.

Ausserdem konnte in einem Ansatz die Bildung von winzigen, annähernd quadratischen farblosen Kristallplättchen aus Pentan beobachtet werden. Die Qualität der Kristalle war für eine vollständige Strukturauflösung nicht ausreichend, es handelt sich jedoch aufgrund der erhaltenen Kristallstrukturdaten offenbar um das Analogon zu dem von SEJPKA beobachteten Produkt **43**,⁵⁸ das Dimer **68**.



68

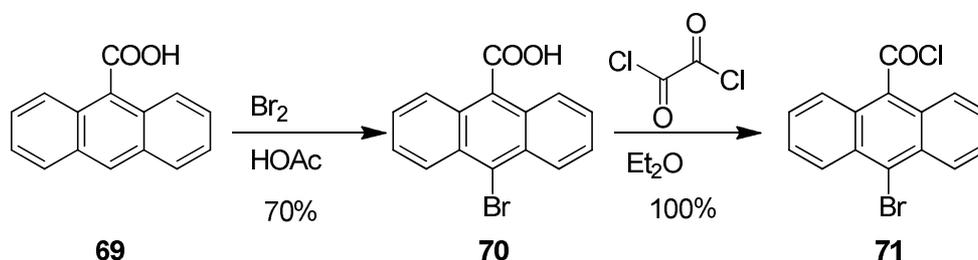
Aufgrund der geringen Menge konnte zur weiteren Analyse lediglich ein schwach konzentriertes ¹H-NMR- sowie ein ³¹P-NMR-Spektrum der Kristalle gemessen werden, womit aber zumindest nachgewiesen werden konnte, dass es sich bei **68** definitiv nicht um eines der beobachteten Hauptprodukte handelt. Die ¹H-NMR-Signale bei $\delta = 7.13$ ppm für die aromatischen H und bei $\delta = 2.21$ ppm für die Methylgruppen sowie ein Singulett bei $\delta = 0.11$ ppm für die beiden -OSiMe₃-Gruppen konnten nur in diesem einen Ansatz in geringer Menge beobachtet werden, ebenso wie das zugehörige Signal bei $\delta = 157.5$ ppm im ³¹P-NMR-Spektrum.

Zu den besprochenen und den folgenden Versuchen mit verschiedenen Säurechloriden ist allgemein anzumerken, dass bei der Reaktion mit **11** oft eine ganze Reihe von Produkten entsteht, die NMR-spektroskopisch sehr ähnliche, oft sogar überlagernde Werte aufweisen und aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit nur sehr begrenzt für Massenspektrometrie und IR-Analyse geeignet sind, so dass sich eine Strukturaufklärung und auch die Isolierung einzelner Substanzen als schwierig erweist. Zudem wurde festgestellt, dass die Reproduzierbarkeit der getesteten Reaktionen oft gering ist. Ein Faktor, der hier möglicherweise eine Rolle spielt, ist die Stärke des Argon-Stroms. Die Reaktion von **11** mit einem Säurechlorid wurde üblicherweise unter einem kontinuierlichen, schwachen Argon-Strom durchgeführt, um durch den Abtransport des entstehenden Chlortrimethylsilans das Gleichgewicht zu Gunsten der Reaktionsprodukte zu verschieben. Darauf dürften sowohl Form und Größe des Reaktionsgefäßes als auch die nur eingeschränkt regulierbare Durchflussgeschwindigkeit des Argons maßgeblichen Einfluss haben.

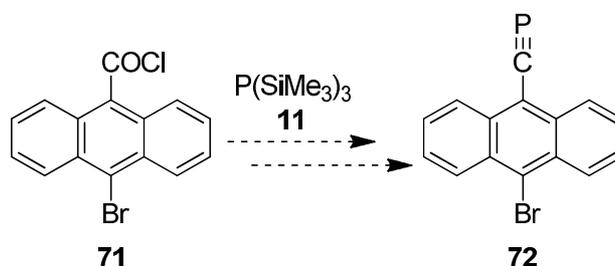
3.3.3 10-Bromanthracen-9-phosphaethin (**72**)

Da eine säulenchromatographische Trennung der Reaktionsprodukte von **37** und **11** nicht erreicht werden konnte und auch keine Umkristallisation gelang, wurde in Betracht gezogen, statt eines Benzol-Derivates Anthracen zu verwenden, da nach eigener Erfahrung Anthracen-Verbindungen sehr leicht kristallisieren.

Die Darstellung von 10-Bromanthracen-9-carbonsäurechlorid (**71**) ist in der Literatur beschrieben: Anthracen-9-carbonsäure (**69**) wird in Eisessig bromiert, und das Rohprodukt **70** durch Umkristallisation in Benzol und anschließend in Ethanol aufgereinigt. Umsetzung mit Thionylchlorid ergibt in quantitativer Ausbeute **71**.⁸¹



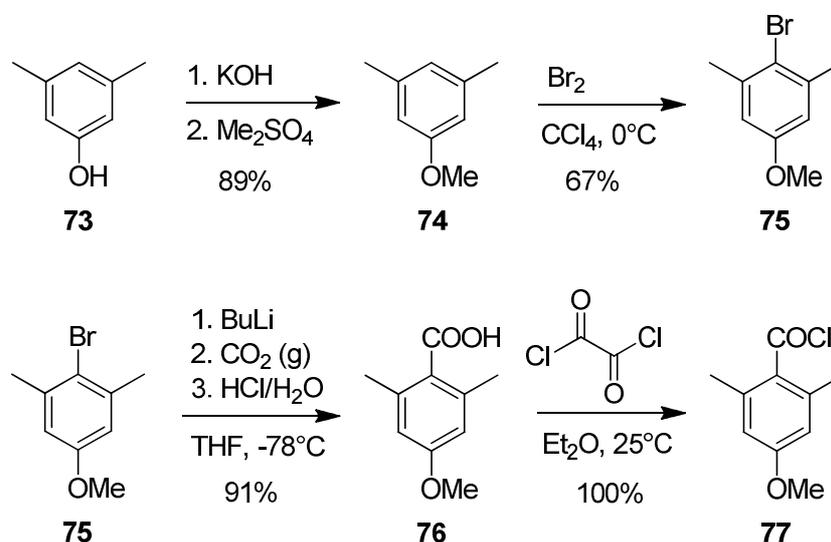
Bereits in der ersten Stufe der Reaktion wurde deutlich, dass der Versuch, mit Anthracen-Derivaten ein besseres Kristallisationsverhalten zu erreichen, nicht erfolgreich war. **70** konnte zwar in guter Ausbeute (70%) gewonnen werden, ist jedoch in organischen Lösungsmitteln nur ausgesprochen schwer löslich. **71** konnte durch Reaktion mit Oxalylchlorid in quantitativer Ausbeute (100%) erhalten werden, zeichnet sich jedoch ebenfalls durch nur mäßige Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln aus, so dass eine Trennung verschiedener Produkte einer Reaktion von **71** mit **11** mittels Umkristallisation oder Chromatographie vermutlich kaum gelingen würde.



Obwohl ein aus **71** generiertes Anthracenphosphaalkin **72** aufgrund seines ausgedehnten aromatischen Systems ein durchaus interessanter Vertreter seiner Klasse wäre, wurden daher an dieser Stelle die Versuche zur Generierung von **72** abgebrochen.

3.3.4 (4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)phosphaethin (81)

Da sich die Synthese von **8b** als problematisch herausstellte und vermutet wurde, dass dies der elektronenziehenden Wirkung des Bromsubstituenten geschuldet sein könnte, wurde parallel zu den Versuchen zur Darstellung von **8b** auch andere Benzoessäurechlorid-Derivate eingesetzt. 4-Methoxy-2,6-dimethylbenzoessäurechlorid (**77**) schien hierbei als leicht zugängliche Verbindung geeignet: der Methoxy-Substituent gilt als elektronenschiebend, (4-Methoxy-2,6-di-*tert*-butylphenyl)phosphaethin (**17c**) ist bereits bekannt (s. Abschnitt 3.3.2, S. 29),²⁸ und die entsprechende Carbonsäure **76** war bereits für die Darstellung von 4-(Trifluoromethylsulfonyl)-2,6-dimethylbenzoessäure synthetisiert worden (s. Abschnitt 3.3.6, S. 64).



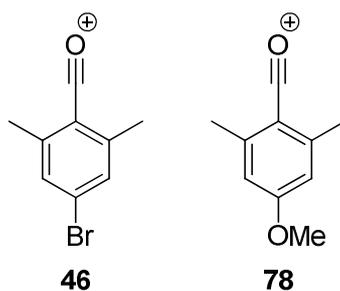
76 kann über Umsetzung von 1-Brom-4-methoxy-2,6-dimethylbenzol (**75**) mit Magnesium (GRIGNARD-Reaktion) und anschließender Reaktion mit festem oder gasförmigem CO₂ gewonnen werden, bessere Resultate werden jedoch durch Metallierung von **75** mit *n*-BuLi erzielt (91% gegenüber 53% Ausbeute). **75** ist käuflich erhältlich, kann jedoch auch über zwei Stufen leicht aus 3,5-Dimethylphenol (**73**) gewonnen werden: Umsetzung mit Dimethylsulfat liefert das Anisol **74**,⁸² welches dann selektiv an C-4 bromiert wird.⁵³ Umsetzung von **76** mit Oxalylchlorid liefert quantitativ das gewünschte Säurechlorid **77**. **77** wird in der Literatur an verschiedenen Stellen erwähnt,^{83, 55} wurde jedoch vollständig charakterisiert, da keine analytischen Daten reportiert werden.

Bei der Umsetzung von **77** mit **11** ohne weitere Lösungsmittel bei 25 °C werden innerhalb von acht Tagen, ganz ähnlich zur Reaktion von **37** mit **11**, gemäß ¹H-NMR

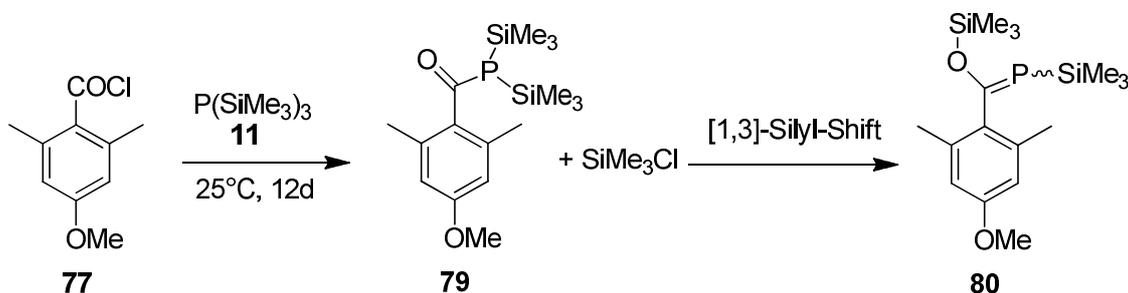
zwei Hauptprodukte in nahezu gleichen Anteilen erhalten. Die NMR-Spektren weisen dabei frappierende Ähnlichkeit zu denen von Gemischen mit **A** und **B** auf: das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt einen großen Peak bei $\delta = -17.8$ ppm nebst einigen wesentlich kleineren, vernachlässigbaren Signalen. Wie bei der Reaktion von **37** mit **11** erhält man somit ein phosphorhaltiges und ein phosphorloses Produkt. Aufgrund der nahezu gleichen Anteile der beiden Produkte gelingt eine sichere Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum, insbesondere im Trimethylsilyl-Bereich, nicht. Ebenso wie bei **A** nimmt bei längerem Stehen das Signal bei $\delta = -17.8$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum ab, stattdessen wird ein Signal bei $\delta = -7.7$ ppm größer, und im ^1H -NMR-Spektrum ist ein zunehmend größerer, breiter Peak zwischen 11 und 12 ppm zu sehen, womit hier eine sehr hohe Ähnlichkeit zu **C** gegeben ist.

Eine Separierung der Produkte gelang ebensowenig wie bei **A** oder **C**.

Das ESI-Massenspektrum zeigt als Basispeak ein Signal bei $m/z = 163.0684$, was dem Fragment **78** (und somit dem Methoxy-Analogen zu **46**) entsprechen dürfte.



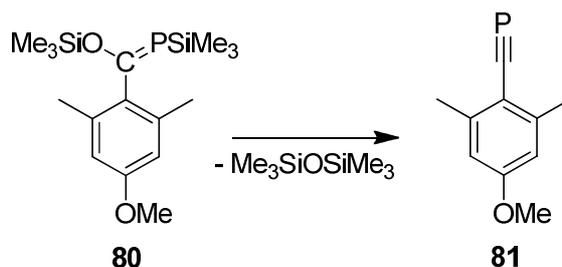
Die höchste in nennenswerter Menge detektierte Masse im ESI-Spektrum beträgt $m/z = 363.1101$ (35%), was der Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{PSi}_2+\text{Na}^+$ entspricht (berechnet: $m/z = 363.1341$), und somit in Analogie zu **45** bzw. **A** dem primären Produkt **79** (oder aber dem Umlagerungsprodukt **80**) zuzurechnen wäre.



Für eine Struktur **79** spricht, dass keine Fragmente beobachtet werden können, die durch Abspaltung einer SiMe_3 - oder OSiMe_3 -Gruppe entstehen. Für **80** würde man hingegen erwarten, Fragmente mit der Masse $m/z = 267$ ($\text{80}-\text{SiMe}_3$) oder $m/z = 251$ ($\text{80}-\text{OSiMe}_3$) bzw. deren Addukte mit H^+ oder Na^+ zu detektieren, was hier nicht der

Fall ist. Gegen **79** spricht wie bei **45** das Fehlen eines Dubletts für phosphor-gebundene Trimethylsilyl-Gruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Interessanterweise wird auch ein Peak bei $m/z = 179.0928$ detektiert, welcher der Masse des gesuchten Phosphaalkins **81** ($+ \text{H}^+$) entspricht, allerdings in nur kleiner Intensität ($<10\%$). Es ist dabei auch nicht klar, ob **81** bereits im Reaktionsgemisch vorhanden war oder erst unter den Bedingungen im Massenspektrometer entstanden ist.

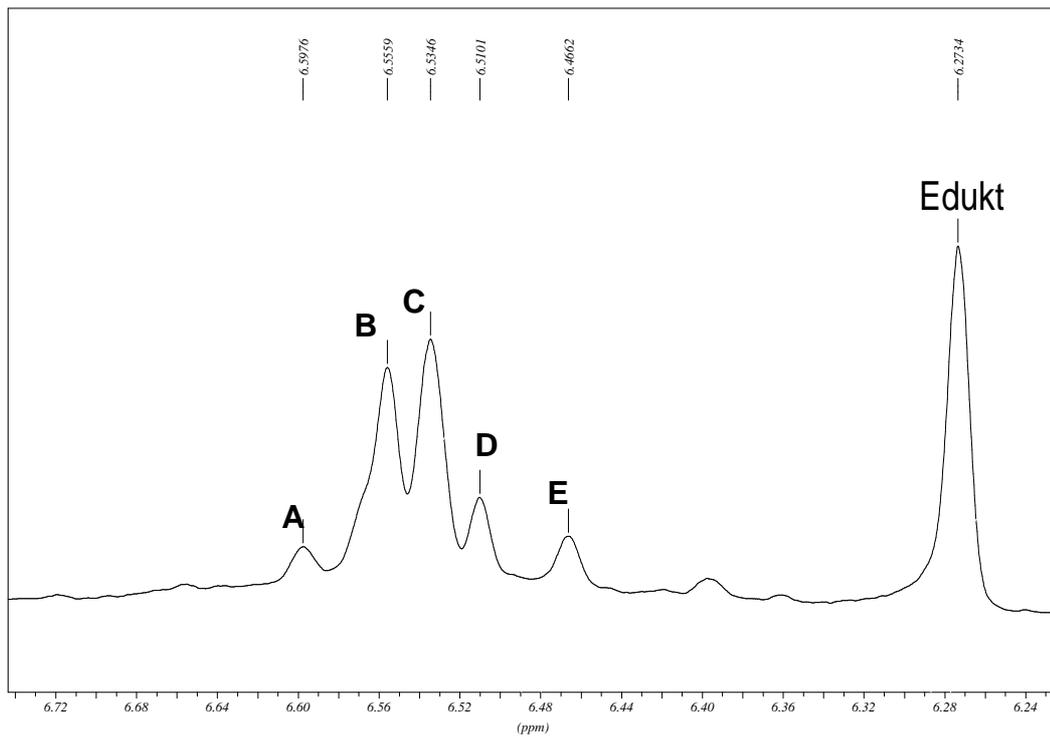


Da es sich bei den erhaltenen Hauptprodukten aber offenbar nicht um das gesuchte Phosphaalkin **81** handelt, das Phosphaalkin, falls überhaupt, nur in sehr kleinen Anteilen entsteht und zudem eine weitere Strukturaufklärung in Anbetracht der Schwierigkeiten bei **A** bzw. **C** als wenig aussichtsreich beurteilt wurde, wurden in der Folge die Versuchsbedingungen geändert, und **77** wurde unter Mikrowellenbestrahlung in siedendem DME mit **11** umgesetzt.

Nach 500 min Reaktionszeit bei 200 W in der Mikrowelle war ein Großteil (ca. 75%) des Edukts **77** umgesetzt worden, wobei $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch die Bildung eines Gemisches aus mindestens fünf Substanzen nachgewiesen wurde, davon zwei in etwas größeren Anteilen.

Längere Reaktionsdauer zur vollständigen Umsetzung von **77** führte jedoch zur Bildung eines einzigen Hauptproduktes (vgl. Abb. 11), welches zuvor nur in kleinen Anteilen gebildet worden war. Das Produkt enthält allerdings gemäß $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum keinen Phosphor. Dieses Phänomen war zuvor bereits in einigen Ansätzen mit **37** und **11** beobachtet worden: obwohl anfänglich *E*-**38** und *Z*-**38** in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionsmischungen in vergleichsweise hohen Anteilen detektiert wurden, konnte nach längerer Reaktionszeit zur Vervollständigung des Umsatzes fast nur noch **54** nachgewiesen werden.

a)



b)

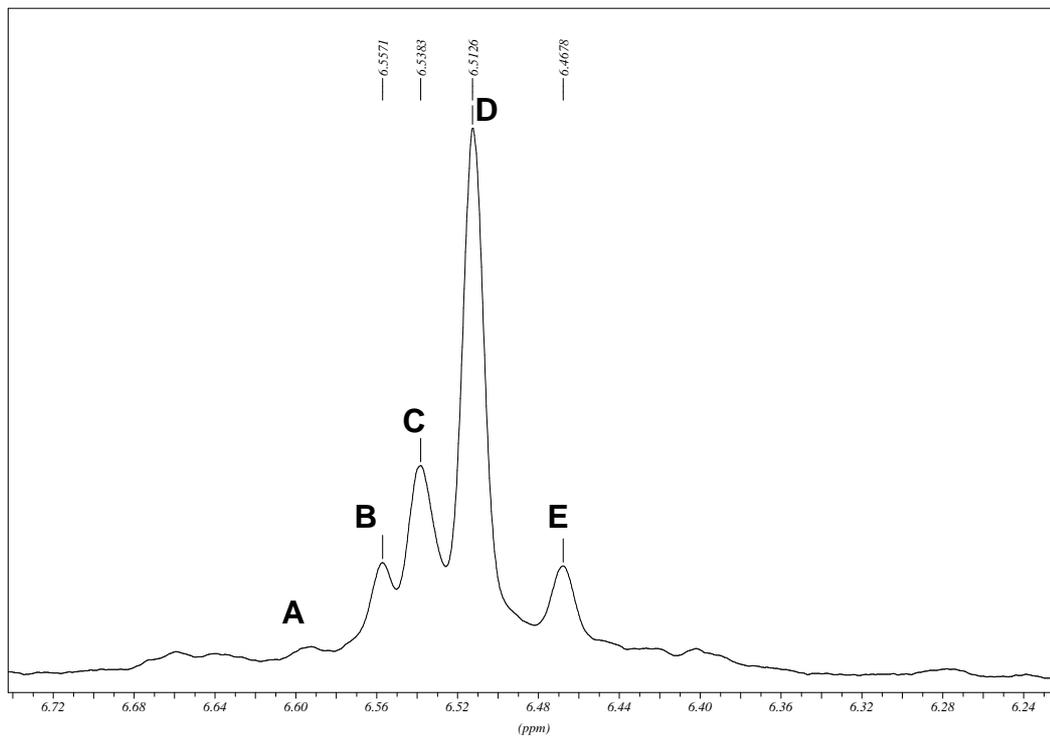
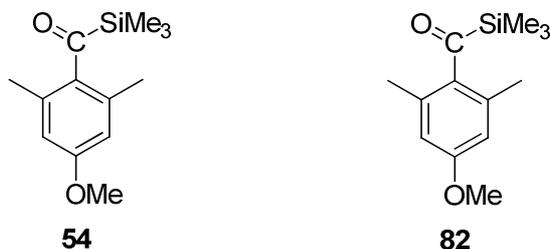


Abbildung 11: Reaktion von **77** mit **11**, Signale der aromatischen H im ^1H -NMR-Spektrum (geeicht auf C_6D_6 , $\delta = 7.16$ ppm): a) 75% Umsatz nach 500 min b) 100% Umsatz nach insgesamt 1500min Reaktionszeit

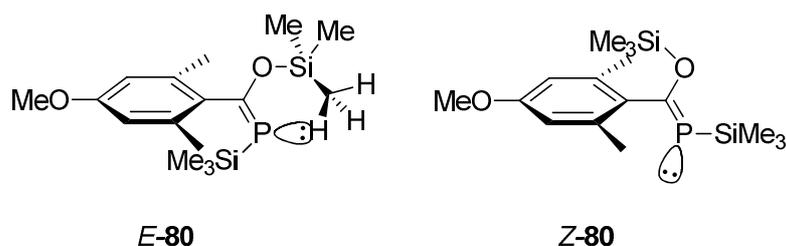
Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass es sich bei dem Hauptprodukt der Reaktion um das Methoxy-Analog zu **54**, das Acylsilan **82**, handelt.



Dazu passt, dass im Trimethylsilyl-Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ein Peak bei $\delta = 0.33$ ppm mit einem Integral von neun als größtes Signal zu sehen ist. Wie **54** ist auch **82** äusserst hydrolyseempfindlich, so dass weder IR- noch Massenspektren von **82** erhalten werden konnten.

Ein Vergleich der Integrale von $^1\text{H-NMR}$ -Spektrern bei 75% Umsatz und vollständigem Umsatz zeigt ausserdem, dass die zuerst entstandenen Hauptprodukte (Signale der aromatischen H bei $\delta = 6.55$ ppm und 6.53 ppm, vgl. Abb. 11) nicht nur in Relation zu **82**, sondern offenbar auch in absoluten Mengen abnehmen. Da keine neuen Signale auftauchen, muss davon ausgegangen werden, dass **82** aus den primär entstehenden Produkten gebildet wird. Dies stellt auch den postulierten Mechanismus zur Bildung von **54** in Frage (vgl. Abb. 8 und 9, S.41-42). Andererseits wird **54** beispielsweise auch dann gebildet, wenn *E-38* und *Z-38* überhaupt nicht beobachtet werden können (Reaktion bei 25 °C), so dass möglicherweise **54** und auch **82** über verschiedene Reaktionswege entstehen können.

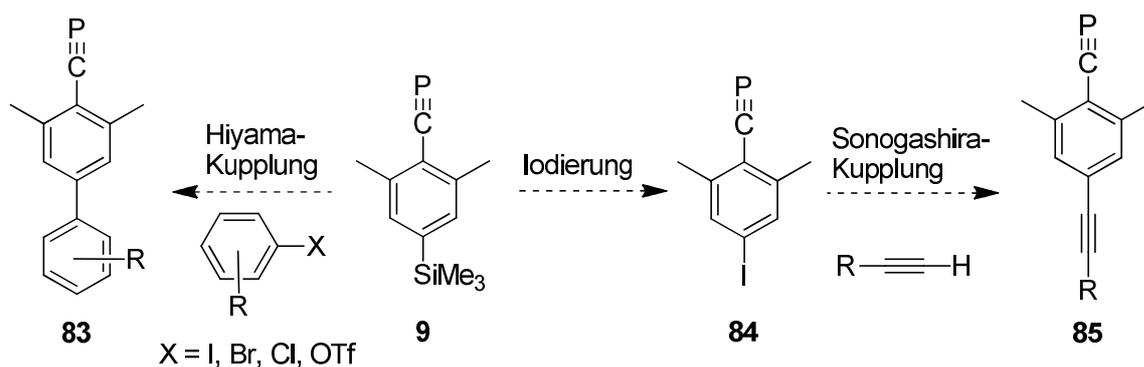
In Anbetracht der weitreichenden Ähnlichkeit der Reaktionsprodukte von **37** bzw. **77** mit **11** müssten sich unter den zuerst beobachteten Produkten (Abb. 11a) demzufolge auch die Umlagerungsprodukte *E-80* und *Z-80* befinden. Tatsächlich findet sich im Trimethylsilyl-Bereich ein Singulett mit $\delta = -0.07$ ppm, welches in Analogie zu **38** der OSiMe_3 -Gruppe des *Z*-Isomers von **80** zugeordnet werden kann. Das entsprechende Dublett der PSiMe_3 -Gruppe liegt bei $\delta = 0.48$ ppm, wobei die $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante mit 3.3 Hz ungewöhnlich klein ist. Für das *E*-Isomer findet sich ein Dublett bei $\delta = 0.03$ ppm mit $J = 4.3$ Hz. Interessanterweise scheint das dazugehörige Signal der OSiMe_3 -Gruppe bei $\delta = 0.46$ ppm als Dublett mit einer kleinen Kopplung von 1.1 Hz vorzuliegen, was sich durch eine Wasserstoffbrücke zwischen Trimethylsilyl-H und dem freien Elektronenpaar des Phosphors aber gut erklären lässt.



Wie für **38** gilt auch für **80**, dass es bisher nicht gelang, die Stereoisomere von den anderen Reaktionsprodukten oder voneinander zu trennen, und bis zum Abschluss dieser Arbeit konnten auch keine Reaktionsbedingungen gefunden werden, mit denen **80** verlässlich und als Hauptprodukt erhalten werden kann. Insgesamt scheint der Austausch des elektronenziehenden Bromsubstituenten in **37** zum elektronenschiebenden Methoxysubstituenten in **77** keinen Unterschied für die Reaktivität der Moleküle zu machen, entscheidend dürfte daher der in beiden Fällen vorhandene mesomere Effekt (+M) sein.

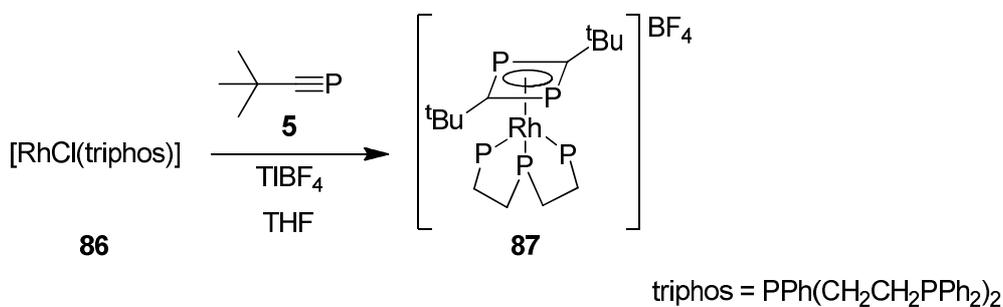
3.3.5 [4-(Trimethylsilyl)-2,6-dimethylphenyl]phosphaethin (**9**)

Idealer Kandidat zur weiteren Erforschung des Einflusses mesomerer Effekte auf die Bildung von aromatischen Phosphaalkinen ist [4-(Trimethylsilyl)-2,6-dimethylphenyl]phosphaethin (**9**), da dessen Arylsubstituent im Gegensatz zu **8b** und **81** nicht zur Mesomerie beiträgt. Während **81** nur zum Vergleich der Auswirkungen elektronenschiebender und -ziehender Gruppen synthetisiert werden sollte, verfügt **9** über einen kupplungsfähigen Substituenten und erfüllt somit die Anforderungen an einen Vorläufer der geplanten Cluster. Die Trimethylsilyl-Gruppe kann entweder direkt in palladium- oder nickeltakatalysierten Kreuzkupplungen mit Triflaten oder Halogeniden zur Synthese von Biarylen eingesetzt werden (HIYAMA-Kupplung),⁸⁴ oder aber in ein Aryliodid **84** überführt werden.⁸⁵ Letzteres wiederum ist ein geeignetes Substrat für eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung mit endständigen Alkinen (SONOGASHIRA-Kupplung), welche sich in der molekularen Elektronik für die Synthese von Drähten auf Oligophenylethylen-Basis bewährt hat.



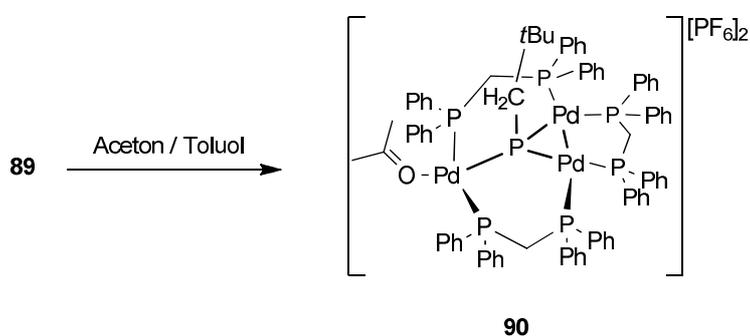
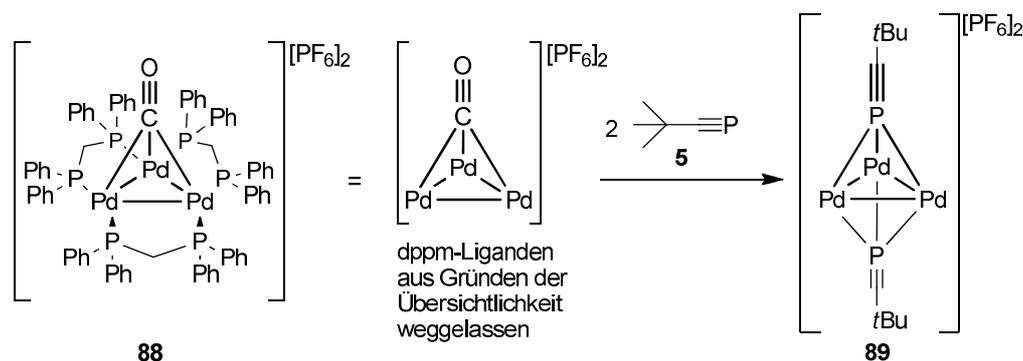
Für beide Fälle könnte die Reaktivität der C≡P-Einheit zu Problemen führen.

Bei der HIYAMA-Kupplung werden zur Aktivierung der wenig polarisierten C-Si-Bindung Fluorid-Ionen eingesetzt (beispielsweise in Form von Tris(diethylamino)sulfonium difluortrimethylsilicat (TASF) oder Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF)), über deren Reaktionsweise mit Phosphaalkinen wenig bekannt ist. Die wenigen literaturbekannten Beispiele, in denen sowohl fluoridhaltige Reagenzien als auch Phosphaalkine eingesetzt werden, ergeben zudem kein einheitliches Bild. POMBEIRO setzt bei der Reaktion eines Chloro-Rhodium-Komplexes **86** mit *tert*-Butylphosphaethin (**5**) $\text{Ti}(\text{BF}_4)$ zur Abstraktion des Chlorliganden ein. Eine Interaktion zwischen BF_4^- und dem Phosphaethin **5** oder dem Diphosphacyclobutadien-Liganden des resultierenden Komplexes **87** wurde nicht festgestellt.⁸⁶

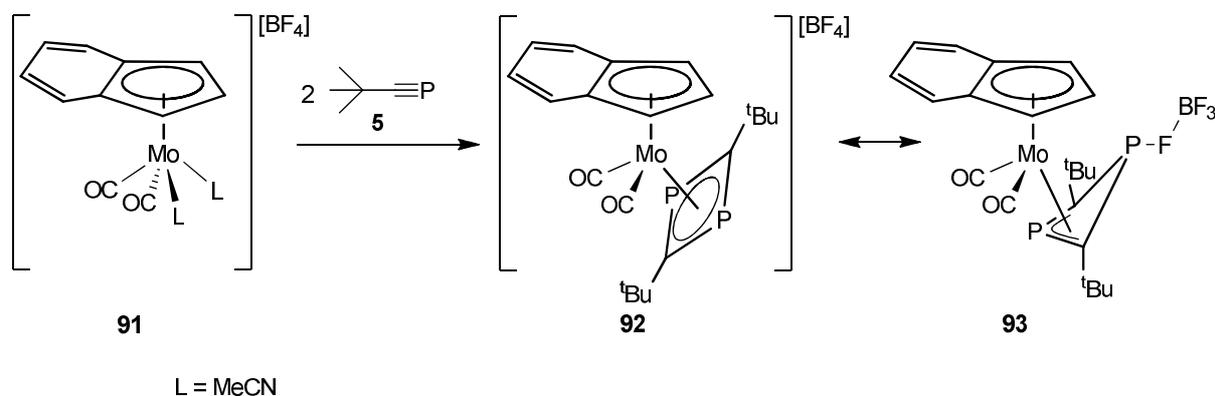


In einer von BURROWS gefundenen Reaktion eines Tripalladiumclusters **88** mit zwei Äquivalenten **5** bleiben die zwei PF_6^- -Gegenionen des Clusters ebenfalls unbeteiligt und fungieren im Produkt **89** lediglich als Gegenionen.⁸⁷ Die Struktur von **89** ist nicht vollständig geklärt, ausser der unten gezeigten werden noch andere Strukturen als möglich erachtet. Die Palladiumatome haben in **88** und **89** jeweils eine formale Oxidationsstufe von $2/3$. **89** reagiert in einem Aceton-Toluol-Gemisch zum Komplex **90**, welcher röntgendiffraktometrisch untersucht wurde. Die Herkunft der zusätzlichen

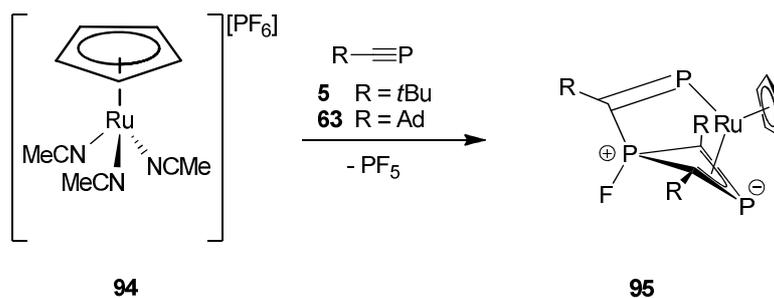
Wasserstoffatome in **90** ist nicht vollständig geklärt, als Quelle werden Spuren von Wasser im Aceton vermutet.



Im Gegensatz dazu fanden HITCHCOCK *et al.*, dass der Molybden-Indenyl-Komplex **91** mit einem Überschuss **5** zwar zum entsprechenden Diphosphacyclobutadien-Komplex **92** reagiert, jedoch in Folge einer P-F-Interaktion zum η^3 -gebundenen Komplex **93** umlagert.⁸⁸



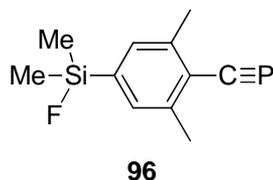
Der Ruthenium-Komplex **94** mit PF_6^- -Gegenion hingegen bildet mit drei Äquivalenten **5** oder Adamantylphosphaethin (**66**) den ungewöhnlichen Komplex **95**, wobei PF_5 abgespalten und ein Phosphoratom fluoriert wird.⁸⁹



Beispiele zur Reaktivität von Fluorid gegenüber Phosphaalkinen ohne Beteiligung eines Metallkomplexes wurden nicht gefunden. Bis auf das Beispiel von BURROWS⁸⁷ weisen jedoch alle oben gezeigten Reaktionen die Gemeinsamkeit auf, dass in einem ersten Schritt eine Dimerisierung zum Diphosphacyclobutadien stattfindet. Eine Reaktion mit Fluorid findet also – falls überhaupt – erst später und am koordinierten Diphosphacyclobutadien-Liganden statt. Somit ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass die Phosphaalkin-Gruppe unter den milden Bedingungen der HIYAMA-Kupplung nicht mit Fluorid reagiert.

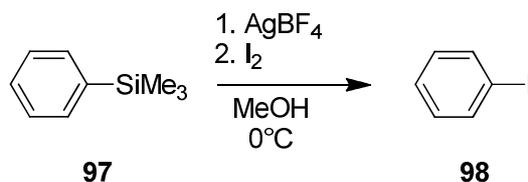
Die Beispiele zeigen ausserdem, dass die Gefahr einer Cyclodimerisierung des Phosphaalkins auch am Übergangsmetall-Katalysator der HIYAMA-Reaktion besteht – durch die Wahl von reaktionsfreudigen Substraten wie Aryliodiden sollte sich allerdings sicherstellen lassen, dass die oxidative Addition als erster Schritt der Kreuzkupplung bevorzugt abläuft und eine Komplexierung des Phosphaalkins verhindert wird.

Schwerer wiegt, dass es nur wenige Beispiele gibt, bei denen Trimethylsilyl-Substrate erfolgreich in Kreuzkupplungen eingesetzt wurden. Zumeist werden für HIYAMA-Reaktionen die aktiveren Fluoro- oder Alkoxy-Silane verwendet, so dass die Einführung eines Fluorosilan-Substituenten an geeigneter Stelle der Synthese in Betracht gezogen werden muss, um beispielsweise [4-(Fluordimethylsilyl)-2,6-dimethylphenyl]phosphaethin (**96**) zu erhalten.



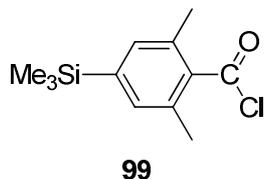
Auch für die Iodierung von **9** ist die Reaktivität des Phosphaethins ein entscheidender Faktor. Eine milde Methode zur Iodierung eines Aryltrimethylsilans unter Verwendung von Silbersalzen beschreibt WILSON, allerdings im protischen Lösungsmittel Methanol. Dabei wird elementares Iod mit dem lewissauren Ag^+ aktiviert. Nach der

heterolytischen Spaltung des Iods fällt AgI aus und entfernt so die verbleibenden Silberionen rasch aus der Lösung.^{85b}

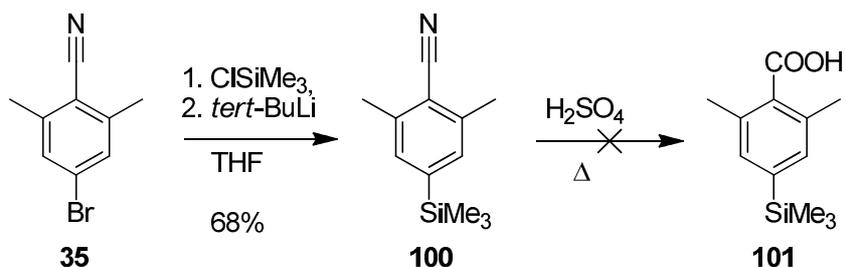


Zur Reaktivität von Phosphaalkinen mit elementarem Iod existiert bisher keine Literatur. Eine Reihe von Reaktionen, in denen Diphosphacyclobutadiene mit Methyljodid umgesetzt werden, legt allerdings nahe, dass die dabei entstehenden Iod-Ionen nicht mit Phosphor reagieren und daher vermutlich auch gegenüber Phosphaalkinen weitgehend inert sind. Hingegen beobachten SCHEER *et al.* die Oligomerisierung von *tert*-Butylphosphaethin (**5**) in Gegenwart des lewissauren CuI mit Cu(I) als der aktiven Spezies.⁹⁰ Obwohl Phosphaalkine bisher nicht in Gegenwart von Silberionen umgesetzt wurden, besteht daher eine relativ hohe Wahrscheinlichkeit, dass in Anwesenheit von Silber eine Oligomerisierung von **9** stattfindet. Allerdings sind die von WILSON beschriebenen Substitutionen von Trimethylsilan zu Iod üblicherweise innerhalb von einer Stunde komplett,^{85b} wohingegen die von SCHEER beschriebenen Oligomerisierungen nur langsam über mehrere Tage ablaufen.⁹⁰ Zudem wird Ag bei dem Verfahren von WILSON in Form von AgI kontinuierlich aus der Lösung entfernt, so dass die Darstellung von **84** unter diesen Bedingungen trotzdem gelingen könnte.

Um **9** nach dem Verfahren von BECKER²⁴ darzustellen, wird 4-(Trimethylsilyl)-2,6-dimethylbenzoesäurechlorid (**99**) benötigt, welches Grundlage eines Patents ist.⁹¹



In Analogie zum entsprechenden Brom-substituierten Benzoesäurechlorid **37** wurde in einem ersten Schritt versucht, **99** aus der Carbonsäure **101** und diese mittels Hydrolyse aus dem Nitril **100** zu gewinnen. Die Hydrolyseempfindlichkeit der Trimethylsilyl-Gruppe wurde als kritischer Punkt gesehen, da **100** jedoch aus dem für die Darstellung von **37** benötigten Nitril **35** leicht zugänglich ist, wurde dieser Ansatz trotzdem verfolgt.



Die bisher nicht literaturbekannte Verbindung **100** wurde in mäßiger bis guter Ausbeute nach einer leicht abgewandelten Vorschrift von SCHMALZ in einer einstufigen Reaktion erhalten⁹² und vollständig charakterisiert. Das Produkt fällt nach Extraktion als gelbes Öl an, welches säulenchromatographisch weiter aufgereinigt wird. Man erhält **100** entweder direkt als leicht gelblichen Feststoff, dessen Schmelzpunkt mit 77-78 °C leicht höher liegt als derjenige der Ausgangsverbindung **35** (71-72 °C), oder aber als gelbliches Öl, welches nach einiger Zeit in farblosen, länglichen Plättchen auskristallisiert.

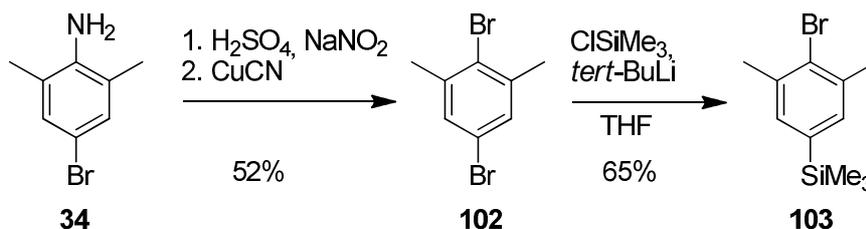
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist mit $\delta = 2.53$ ppm für die Methylgruppen und $\delta = 7.24$ ppm für die aromatischen H erwartungsgemäß eine hohe Ähnlichkeit zu dem von **35** auf ($\delta = 2.50$ und 7.30 ppm), mit dem zusätzlichen Signal der Trimethylsilylgruppe bei $\delta = 0.26$ ppm. Im $^{13}\text{C-NMR}$ liegt das Signal der Trimethylsilylgruppe bei $\delta = -1.3$ ppm. Der Kohlenstoff direkt am SiMe_3 -Substituenten erfährt Vergleich zum bromsubstituierten C in **35** eine Verschiebung um 3.1 ppm zum hohen Feld, von $\delta = 144.0$ ppm nach $\delta = 140.9$ ppm. Die übrigen Signale liegen sehr ähnlich zu denen von **35** bei 20.9 (**35**: 20.7), 113.7 (112.5), 117.6 (116.8), 127.4 (127.2) und 132.0 (130.7) ppm.

Im IR-Spektrum dominieren neben der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung bei $\tilde{\nu} = 2219 \text{ cm}^{-1}$ die Banden der SiMe_3 -Gruppe bei $\tilde{\nu} = 2949, 1245$ und 833 cm^{-1} . Der Basispeak im EI-Massenspektrum liegt bei $m/z = 188$, was der Masse von **100** abzüglich einer Methylgruppe [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] entspricht. Mit einer Intensität von 16% kann auch M^+ bei $m/z = 203$ detektiert werden, sowie bei $m/z = 73$ (33%) das SiMe_3 -Fragment.

Entsprechend der Vorschrift von FUSON zur Darstellung von **36** wurde **100** mit Schwefelsäure hydrolysiert⁵² – eine $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Rohprodukts zeigte allerdings, dass die Bedenken hinsichtlich der SiMe_3 -Gruppe berechtigt gewesen waren: man erhält im aromatischen Bereich des Spektrums zwei Signale im Integral-Verhältnis 2:1, ein sicherer Hinweis auf eine Desilylierung. Das Signal der Trimethylsilylgruppe ist verschwunden, die wenigen Signale im Bereich zwischen 0

und 0.15 ppm sind zu klein, um zum Hauptprodukt zu gehören. In Anbetracht dieses Resultats wurde das Produkt dieser Reaktion nicht weiter untersucht.

Stattdessen wurde **101** analog zur Methoxy-Benzoesäure **76** via Metallierung und Reaktion mit gasförmigem CO₂ dargestellt. Hierfür wurde erst das literaturbekannte 1,4-Dibrom-2,6-dimethylbenzol (**102**) in einer SANDMEYER-Reaktion vergleichbar zu **35** in 52% Ausbeute dargestellt⁵⁴ und nach dem Verfahren von SCHMALZ mit Chlortrimethylsilan und *tert*-Butyllithium umgesetzt.⁹²

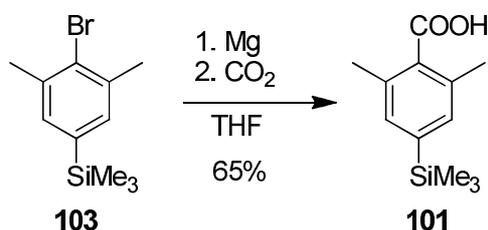


Als Produkt wurde ein gelboranges Öl erhalten, welches gemäß ¹H-NMR-Spektrum nebst 2,6-Dimethyl-4-(trimethylsilyl)bromobenzol (**103**) einen Anteil von ca. 17% Edukt **102** sowie ein weiteres Nebenprodukt in ca. 14% Anteil enthält. Es handelt sich bei diesem Nebenprodukt nicht um 2,6-Dimethyl-1,4-di(trimethylsilyl)benzol, welches aufgrund der Reaktionsparameter am ehesten zu erwarten war, sondern um eine SiMe₃-freie Verbindung, bei der offenbar eine Desymmetrisierung stattgefunden hat, denn es werden zwei Methylgruppen-Signale mit jeweils einem Integral von 3 gefunden. Die Verbindung wurde nicht weiter analysiert.

Das Gemisch kann durch Vakuumdestillation aufgereinigt werden. Das gewünschte Produkt **103** wird lediglich in einem japanischen Patent erwähnt⁹³ und wurde daher vollständig charakterisiert.

Die Einführung der SiMe₃-Gruppe kann anhand des Signals bei $\delta = 0.27$ ppm im ¹H-NMR-Spektrum bzw. $\delta = -1.0$ ppm im ¹³C-NMR-Spektrum verifiziert werden. Das IR-Spektrum bestätigt zudem mit einer Bande bei $\tilde{\nu} = 1025 \text{ cm}^{-1}$, dass nur das Bromatom an C-4 ausgetauscht wurde, während das Bromatom an C-1, geschützt durch die beiden Methylgruppen, noch vorhanden ist. Eine Bestätigung kann auch im EI-Massenspektrum gefunden werden. Basispeak ist ein Doppelpeak bei $m/z = 241 / 243$, was – kongruent zum oben besprochenen Massenspektrum von **100** – der Masse von **103** abzüglich einer Methylgruppe [$M^+ - \text{CH}_3$] entspricht. M^+ kann bei $m/z = 256 / 258$ (15%) ebenfalls detektiert werden, ebenso wie das SiMe₃-Fragment bei $m/z = 73$ (13%).

103 wurde anschließend in einer GRIGNARD-Reaktion mit Magnesiumspänen in THF umgesetzt.⁹⁴ Das GRIGNARD-Produkt wurde nicht isoliert; es wurde direkt gasförmiges CO₂ für ca. 30 min durch die auf 0 °C gekühlte Lösung geleitet.



Die Extraktion des Produktes gestaltete sich schwierig: obwohl die Carbonsäure deprotoniert in wässrig-basischem Medium löslich sein sollte, gelingt die Extraktion aus THF nur mit großen Mengen verdünnter Natronlauge. Vermutlich verhindern die apolaren Methyl- und der ebenfalls apolare Trimethylsilyl-Substituent eine gute Löslichkeit in Wasser. Im Gegenzug ist auch die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufgrund der Carboxyfunktion bescheiden. Das bisher nicht literaturbekannte Produkt ist selbst in Methanol, welches Emulgator-Eigenschaften aufweist, nur relativ schlecht löslich.

Entsprechend wurde die Identität von **101** massenspektroskopisch geklärt, da seine Löslichkeit in CDCl₃ und C₆D₆ sehr klein war. Der Basispeak im EI-Massenspektrum liegt bei $m/z = 207$, was analog zu den Spektren von **100** und **103** der Masse von **101** abzüglich einer Methylgruppe [$M^+ - \text{CH}_3$] entspricht. M^+ wird bei $m/z = 222$ (14%) detektiert. Das SiMe₃-Fragment ist mit 7% vergleichsweise klein.

Die gelungene Einführung der Carboxy-Funktion lässt sich im IR-Spektrum nachweisen: statt der C-Br-Bande des Edukts (bei $\tilde{\nu} = 1025 \text{ cm}^{-1}$) findet sich nun die starke Bande der Carbonyl-Absorption bei $\tilde{\nu} = 1689 \text{ cm}^{-1}$, einem typischen Wert für Arylcarbonsäuren. Dazu kommen die O-H-Valenzschwingung mit einer sehr breiten Bande um $\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ und die typischen Banden der Trimethylsilylgruppen bei $\tilde{\nu} = 2956, 1244$ und 831 cm^{-1} .

Die Umsetzung von **101** zum Carbonsäurechlorid **99** gelingt quantitativ durch die Umsetzung mit Oxalychlorid. **99** fällt als weisses Pulver an und wurde vollständig charakterisiert.

Um später nach der Umsetzung mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurden die NMR-Spektren von **99** in C₆D₆ aufgenommen: die aromatischen Protonen sind als Singulett bei $\delta = 7.02 \text{ ppm}$ zu finden, die

Methylgruppen bei $\delta = 2.17$ ppm und das Signal der SiMe₃-Gruppe bei $\delta = 0.16$ ppm. Es konnten keinerlei Anzeichen für eine Desilylierung gefunden werden.

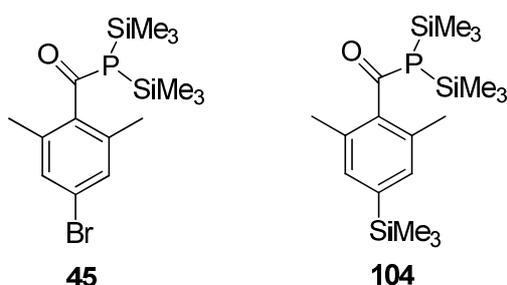
Im ¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆) liegt die SiMe₃-Gruppe bei $\delta = -1.3$ ppm, die Methylgruppe bei $\delta = 19.2$ ppm, die Signale des aromatischen Rings zwischen $\delta = 131.9$ und 143.6 ppm. Das Carbonyl-Kohlenstoffatom des Säurechlorids weist eine typische Verschiebung von $\delta = 170.6$ ppm auf.

Der Basispeak des EI-Massenspektrums liegt bei $m/z = 205$ und zeigt somit das Fragment [M⁺-Cl]. Das bei den Vorläufern jeweils als Basispeak beobachtete Fragment [M⁺-CH₃] taucht bei $m/z = 225$ (34%) ebenfalls auf. Der M⁺-Peak bei $m/z = 240$ ist sehr klein (<5%), das Trimethylsilyl-Signal bei $m/z = 73$ mit 27% hingegen wieder deutlich größer als bei **101**. Im IR-Spektrum hat sich die Carbonyl-Bande um 100 cm^{-1} zu $\tilde{\nu} = 1789\text{ cm}^{-1}$ verschoben, wie es für Aryl-Carbonsäurechloride zu erwarten ist.

Zur Darstellung des Phosphaalkins **9** wurde **99** mit **11** umgesetzt. In einem ersten Ansatz wurden dabei Bedingungen gewählt, die bei der Reaktion des Bromarylsäurechlorids **37** mit **11** zu Produkt **A** geführt hatten: lösungsmittelfrei bei Raumtemperatur (25°C). Nach acht Tagen wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Es stellte sich heraus, dass **99** nur zu einem kleinen Teil umgesetzt worden war. Daher wurde die vermessene Probe wieder zur Reaktionslösung gegeben, und diese (inklusive des NMR-Lösungsmittels C₆D₆) weitere vier Tage unter Rückfluss gekocht. Eine Umsatzkontrolle (¹H-NMR-Spektrum) ergab, dass unter diesen Bedingungen fast alles Edukt (98%) umgesetzt worden war. Allerdings zeigte das ¹H-NMR-Spektrum auch, dass eine Vielzahl unterschiedlicher Produkte entstanden sein muss.

Die Vielzahl der sich teilweise überlappenden Signale macht eine wechselseitige Zuordnung über die Integrale für die meisten Produkte unmöglich. Das Hauptprodukt weist Signale bei $\delta = 7.15$ und 2.33 ppm auf, im Trimethylsilyl-Bereich kommen mehrere Signale in Frage, einerseits für die SiMe₃-Gruppe am Aromaten, andererseits für Produkte analog zu **A** oder **B** (s. Abschnitt 3.3.2) und Phosphaalkene. Auffällig ist ein sehr großer Peak bei $\delta = 0.10$ ppm, dessen Integral auch gemessen am Hauptprodukt mit 70 Einheiten um ein Mehrfaches zu groß ist. Das ³¹P-NMR-Spektrum legt allerdings nahe, dass auch hier ein Produkt ähnlich zu **A** entstanden sein muss: ein

Signal bei $\delta = -17.49$ ppm, begleitet von Signalen bei $\delta = -23.94$ und -7.79 ppm, gleicht stark den Ergebnissen, die für Reaktionen von **37** mit **11** erhalten wurden. Sofern es sich bei **A** um das Primärprodukt **45** handelt, ist das Hauptprodukt der Reaktion von **99** mit **11** vermutlich **104**. Zu diesem gehört nebst den Signalen bei $\delta = 7.15$ und 2.33 ppm entsprechend auch ein Signal, welches mit dem großen Signal bei $\delta = 0.10$ ppm überlappt.



Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist zusätzlich zu den genannten Peaks weitere Signale bei $\delta = 89.02$ ppm sowie bei $\delta = 123.77$ und 121.30 ppm auf. Während das Signal bei $\delta = 89.02$ ppm nicht zugeordnet werden kann, erinnern die Signale bei $\delta = 123.77$ und 121.30 ppm stark an die Signale der Phosphaalkene *E*-**38** und *Z*-**38**. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass bei der Reaktion das *E*- und das *Z*-Isomer des Phosphaalkens **105** gebildet worden sind, wenn auch nur als Nebenprodukt.

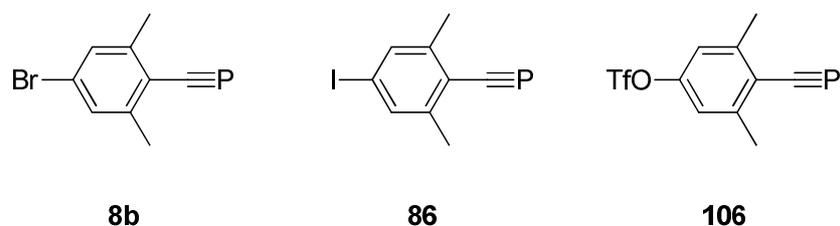


Die direkte Bildung des Phosphaalkins **9** kann hingegen ausgeschlossen werden. **9** weist von allen Phosphaalkinen, die in Abschnitt 2.3.1 - 2.3.5 besprochen wurden, die höchste Ähnlichkeit zu bereits bekannten Phosphaalkin-Verbindungen auf: das von REGITZ und ALLSPACH synthetisierte (2,4,6-Trimethylphenyl)phosphaethin (**51**) unterscheidet sich lediglich durch eine Methylgruppe von **9**, was auf die chemische Verschiebung des $\text{C}\equiv\text{P}$ -Substituenten im ^{31}P -NMR-Spektrum nur sehr wenig Einfluss haben dürfte. Somit wird für **9** ein sehr ähnlicher Wert zu dem von **51** im ^{31}P -NMR-Spektrum (bei $\delta = +2.5$ ppm) erwartet, welcher bei der vorliegenden Reaktion nicht beobachtet wird.

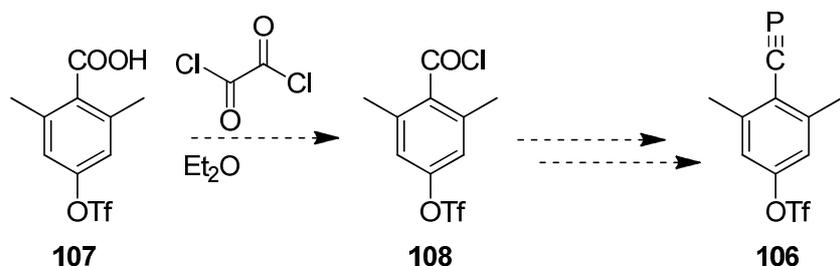
Auch hier gelang es nicht, **105** in größeren Anteilen zu erhalten oder zu isolieren, um weitere Versuche zur Generierung von **9** aus **105** anzustellen.

3.3.6 [4-(Trifluormethansulfonyl)-2,6-dimethylphenyl]phosphaethin (106)

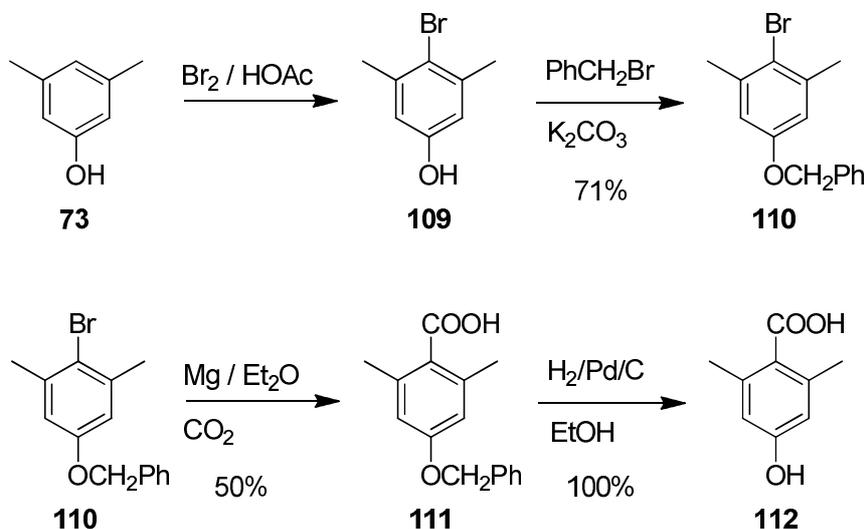
Nebst Arylhalogeniden eignen sich auch Trifluormethansulfonyl-substituierte Aromaten für Kreuzkupplungen.⁹⁵ Als Alternative zum Bromarylphosphaethin **8b** ist somit auch ein Aryltriflat **106** denkbar, welches ähnlich wie das in Abschnitt 3.3.5 besprochene Aryliodid **86** mit einem endständigen Alkin umgesetzt werden könnte.



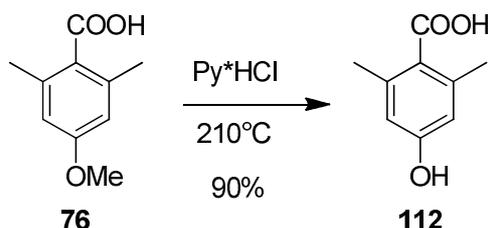
Ausgangsverbindung für das Phosphaethin **106** wäre demnach das Säurechlorid **108**, welches aus der entsprechenden Carbonsäure **107** generiert wird.



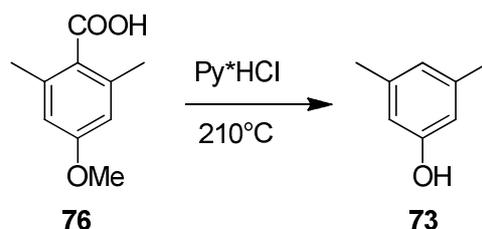
Diese wiederum müsste aus der Hydroxybenzoesäure **112** zugänglich sein. Für die Synthese von **112** konnten zwei Protokolle gefunden werden. THEA generiert aus kommerziell erhältlichem 3,5-Dimethylphenol (**73**) das 4-Bromphenol **109**, dessen Hydroxyfunktion anschließend benzylgeschützt wird (**110**). Über eine GRIGNARD-Reaktion wird aus **110** die entsprechende Carbonsäure **111** gebildet, und zu **112** entschützt.⁹⁶



BHATTACHARYA *et al.* gewinnen **112** aus der Methoxy-Benzooesäure **76** durch Erhitzen in wasserfreiem Pyridin-Hydrochlorid.⁹⁷



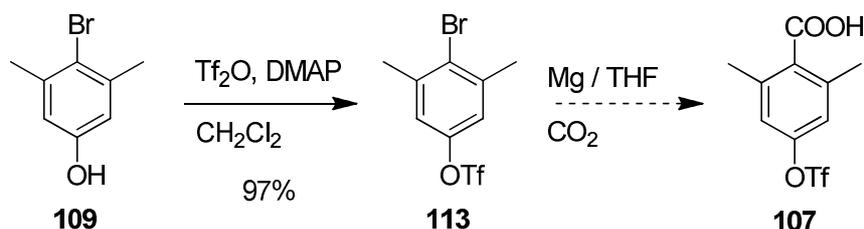
Die zweite Methode schien vielversprechend, da 3,5-Dimethylanisol (**74**) eine selektive Bromierung an C-4 zu **75** ermöglicht, während bei der Reaktion von **73** mit Brom eine Mischung von *ortho*- und *para*-substituierten Produkten zu erwarten ist. Die Synthese von **76** aus **73** wurde bereits in Abschnitt 3.3.4 beschrieben. Trotz wiederholter Versuche gelang es allerdings nicht, die beschriebene Entschützung von **76** zu **112** zu reproduzieren. Statt der angestrebten Hydroxybenzooesäure wurde lediglich das decarboxylierte Produkt **73** erhalten.



In der Folge wurde daher auf den Ansatz von THEA zurückgegriffen. Bromierung von **73** lieferte wie erwartet ein Gemisch von mono- und disubstituierten Arylbromiden. Die Ausbeute am gewünschten Produkt **109** betrug lediglich 14%.

Später konnte allerdings ein Protokoll zur selektiven Bromierung in *para*-Position gefunden werden: KAJIGAESHI und Mitarbeiter verwendeten Tetrabutylammonium Tribromid⁹⁸ als Bromierungsreagenz und erhielten **109** als einziges Produkt in sehr guten Ausbeuten (93%).⁹⁹ Diesem Protokoll folgend wurde **109** in 67% Ausbeute erhalten, Optimierungen wurden nicht durchgeführt.

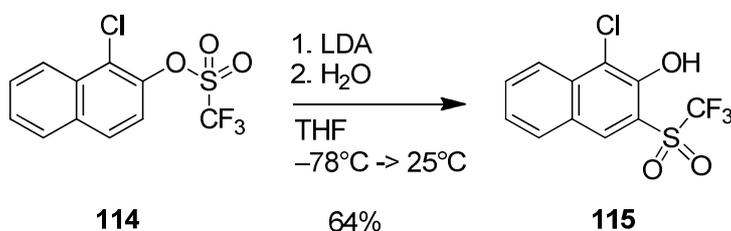
Da in dieser Arbeit nicht die Hydroxy-, sondern die Triflat-Funktion von Interesse war, wurde auf die Benzyl-Schützung von **109** verzichtet. Stattdessen wurde **109** direkt mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid zum Bromaryltriflat **113** umgesetzt.



113 wurde in sehr guter Ausbeute (98%) erhalten. Die Verbindung ist in einer Reihe von Patenten erwähnt,¹⁰⁰ und es wurde erwartet, dass sie sich ähnlich zu den entsprechenden Methoxy- bzw. Trimethylsilyl-substituierten Produkten **75** und **103** in einer GRIGNARD-Reaktion zur entsprechenden Carbonsäure umsetzen lässt. Versuche, **113** mit Magnesium zur Reaktion zu bringen, schlugen allerdings fehl. Erhitzen des Reaktionsgemisches in THF über mehr als 12 Stunden unter Rückflussbedingungen brachte ebenso wenig Erfolg wie Standardtechniken zur Aktivierung des Magnesiums (mechanische Aktivierung durch Rühren, Zugabe von Iod). Das Edukt wurde jeweils in quantitativen Mengen zurückgewonnen.

Daher wurde schließlich eine Metallierung mit *n*-Butyllithium ins Auge gefasst. Obwohl diese Methode zur Überführung von Bromarylen in die entsprechenden Carbonsäuren für andere Substrate wie **75** sehr gute Erfolge brachte, könnte sie für Aryltriflate problematisch sein, da möglicherweise eine anionische thia-Fries-Umlagerung als Konkurrenzreaktion stattfindet.

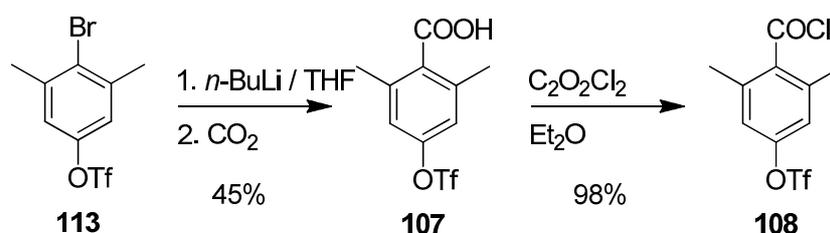
Dieser Effekt wurde von der Gruppe von LLOYD-JONES in 2002 beobachtet:¹⁰¹ Bei der Umsetzung von 1-Chlor-2-naphthalintriflat (**114**) mit einem *in situ* aus LDA und ZnCl₂ generierten Pyridyl-Zinkhalid beobachteten sie als Nebenprodukt das Umlagerungsprodukt **115**. Weitere Experimente zeigten, dass **115** auch unter einfacheren Bedingungen (LDA in THF, -78 °C → 25 °C) in guter Ausbeute erhältlich ist.



Die Umlagerung findet an verschiedenen Substraten mit LDA oder, in etwas schlechteren Ausbeuten, mit LiHMDS statt. Die Autoren berichten jedoch auch, dass andere Basen wie Li-TMP oder *n*-BuLi keinen Effekt zeigten. Eine Reaktion von **113** mit *n*-BuLi könnte somit in der gewünschten Weise ablaufen.

Das Zutropfen von *n*-BuLi zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von **113** in THF verursachte sofort eine intensive Rotfärbung der Lösung. Die Zugabe von festem CO₂ führte zur Entfärbung zu hellem Gelb. Wie bei der Trimethylsilyl-substituierten Verbindung **101** gestaltete sich die Aufarbeitung problematisch, da die Carbonsäure als Emulgator wirkt. Bei der Extraktion mit Wasser wurde die zu extrahierende organische Phase (THF) immer kleiner, und das anschließende Ansäuern der wässrigen

Phasen resultierte in lediglich 21% Ausbeute an **107** in Form eines gelben, langsam kristallisierenden Öls. Aus der restlichen organischen Phase konnte durch säulenchromatographische Aufreinigung weiteres Produkt erhalten werden, allerdings zusammen mit einem nicht näher charakterisierten Nebenprodukt. Die Gesamtausbeute an **107** ist mit etwa 45% nur mäßig, es ist jedoch zu vermuten, dass weitere Optimierungen möglich sind.



Der Erhalt von **107** wurde über ESI-Massenspektrometrie bestätigt ($M-H^+$ Peak bei $m/z = 296.9633$). Da die Verbindung lediglich in einem Patent Erwähnung¹⁰² findet, wurde sie vollständig charakterisiert.

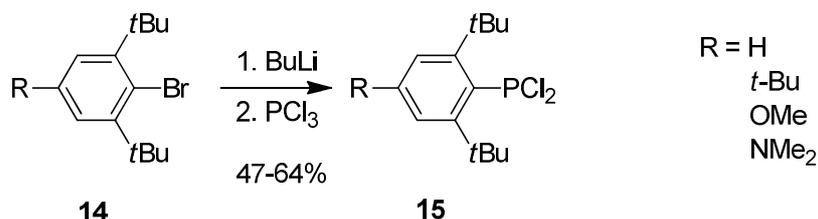
Aus **107** kann wiederum durch Umsetzung mit Oxalylchlorid das nicht literaturbekannte Säurechlorid **108** in sehr guter Ausbeute gewonnen werden. Obwohl die Verbindung ESI-massenspektroskopisch nicht nachgewiesen werden kann (es wird als Hydrolyseprodukt nur **107** detektiert), ist die chemische Verschiebung des Carbonyl-Kohlenstoffs im ¹³C-NMR mit $\delta = 169.3$ ppm verschieden von derjenigen der Carbonsäure **107** ($\delta = 172.8$ ppm). Ein eindeutiger Nachweis für **108** ist die Bande bei $\tilde{\nu} = 1789 \text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum.

Aus Zeitgründen und in Anbetracht der Schwierigkeiten bei der Umsetzung der in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten Säurechloride mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) wurde darauf verzichtet, weitergehende Versuche zur Reaktion von **108** mit **11** zu unternehmen. Sofern geeignetere Reaktionsbedingungen zur Synthese von Phosphaalkinen aus Arylsäurechloriden gefunden werden könnten, ist **108** jedoch ein in guten Ausbeuten zugängliches Substrat zur Darstellung kupplungsfähiger Phosphaalkine.

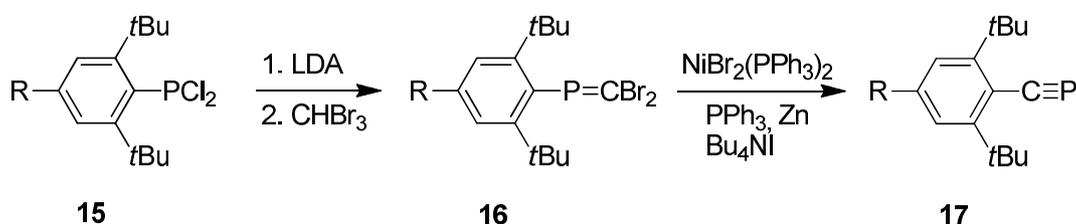
3.3.7 Alternative Syntheserouten zu [4-(Trimethylsilyl)-2,6-dimethylphenyl]-phosphaethin (**9**)

Gegen Ende dieser Arbeit zeichnete sich ab, dass die gewünschten Phosphaalkine offenbar nicht oder nur sehr schlecht über die Synthese-Route von BECKER zugänglich sind, obwohl ähnliche Derivate wie das (2,4,6-Trimethylphenyl)phosphaethin (**51**) über diesen Weg dargestellt worden sind.²⁵ Ähnliche Probleme wurden auch von anderen Gruppen geschildert.^{63,103,104} Daher wurden zwei andere, erst vor wenigen Jahren publizierte Syntheserouten in Betracht gezogen.

Bereits in der Einleitung erwähnt wurde die Synthese verschiedener (2,6-Di-*tert*-butylphenyl)phosphaethine, die 2004 von YOSHIFUJI veröffentlicht wurde (s. Kapitel 1, S. 6).²⁸ Die Arylphosphaalkine werden dabei in einer vierstufigen Reaktion aus dem entsprechenden Arylbromid **14** generiert. In einem ersten Schritt wird in Form von PCl_3 das Phosphoratom eingeführt, welches später Teil des Phosphaethins wird.



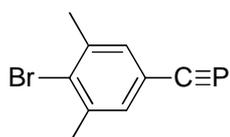
Die Ausbeuten für diese Reaktion werden je nach Substituent mit 47-64% angegeben. Das resultierende Dichlorphosphan **15** wird mit LDA und Bromoform zum Dibrommethylenephosphan **16** umgesetzt, aus welchem mit Hilfe einer Nickel-katalysierten 1,2-Umlagerung das Phosphaalkin **17** generiert wird.



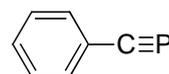
Die Ausbeuten für **16** werden nicht angegeben, für **17** liegen sie (ausgehend von **15**) zwischen 24 und 30%.²⁸

Von den bisher anvisierten kupplungsfähigen Phosphaalkinen sind das (Trimethylsilyl)arylphosphaethin **9** sowie das Triflat **106** geeignete Zielmoleküle für diese

Synthese. Ausgangsverbindung für das Bromarylphosphaethin **8b** wäre in einer YOSHIFUJI-Synthese 1,4-Dibrom-2,6-dimethylbenzol (**102**), welches mit Butyllithium an der sterisch weniger gehinderten Bromgruppe an C-4 reagieren würde. Das daraus entstehende Phosphaalkin **116** wäre voraussichtlich nicht stabil: Phenylphosphaethin (**49**), ohne stabilisierende Methylgruppen, hat bei 0 °C eine Halbwertszeit von lediglich 7 min.²³



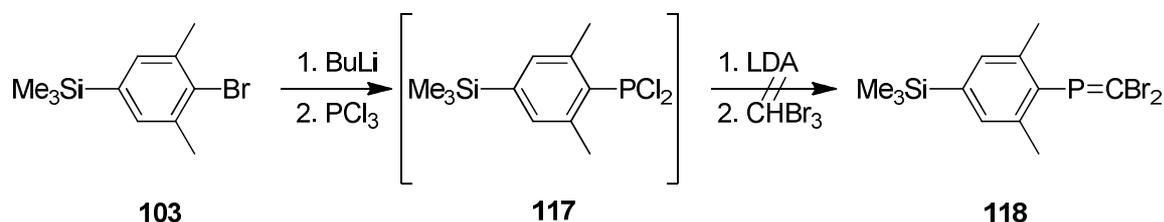
116



49

Prinzipiell geeignet wäre auch (2,6-Dimethyl-4-methoxyphenyl)phosphaethin (**81**), welches jedoch aufgrund des nicht für Kupplungsreaktionen geeigneten Substituenten weniger von Interesse ist.

Ein Versuch, 1-Brom-2,6-dimethyl-4-(trimethylsilyl)benzol (**103**) nach der von YOSHIFUJI beschriebenen Prozedur mit PCl_3 und im Anschluss mit CHBr_3 umzusetzen, scheiterte vollständig. Das erwartete Produkt **118** konnte NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Es wurde eine rote Lösung erhalten, die gemäß ^{31}P -NMR-Spektrum eine Reihe von Phosphanen (Signale zwischen $\delta = 20$ und 60 ppm) enthält, jedoch kein Phosphaalken, für das aufgrund der literaturbekannten Derivate ein Wert von ca. $\delta = 270$ ppm erwartet werden konnte. Auch handelt es sich bei keinem der erhaltenen Produkte um **117**, das analog zu den von YOSHIFUJI publizierten Daten einen Wert von ca. $\delta = 150$ -160 ppm aufweisen müsste.



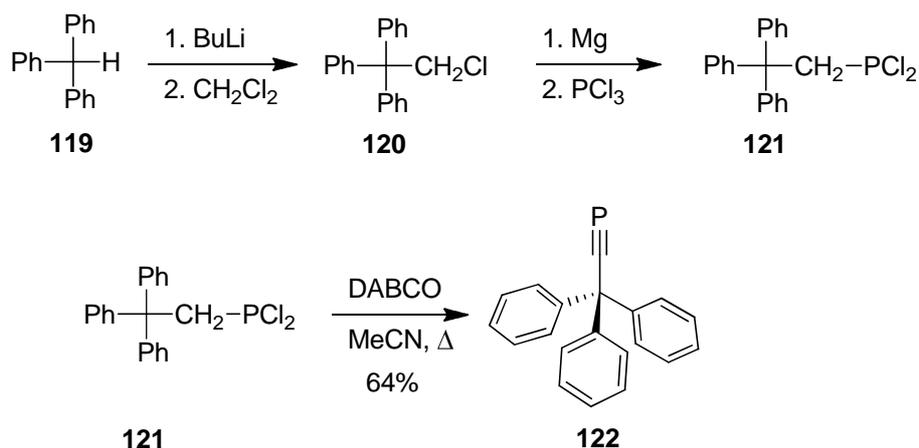
Eine genauere Analyse der Reaktionsprodukte wurde nicht vorgenommen, und in Anbetracht der mäßigen bis schlechten Gesamtausbeuten, die in der Literatur angegeben werden, wurde diese Syntheseroute nicht weiter verfolgt.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Phosphaalkinen wurde 2006 von GRÜTZMACHER bei der Synthese von Triphenylmethylphosphaethin (**122**) vorgestellt.¹⁰⁴ Auch hier stammt das Phosphoratom des $\text{C}\equiv\text{P}$ -Substituenten aus PCl_3 ,

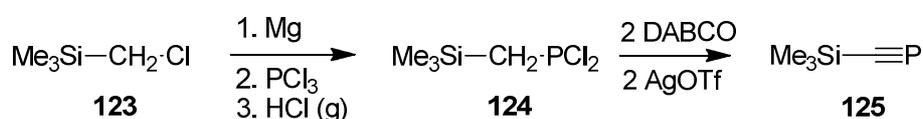
welches im Vergleich zu Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) deutlich kostengünstiger und weniger empfindlich ist. Eine katalytische Umlagerung wie bei YOSHIFUJI wird hingegen vermieden, das Kohlenstoffatom der C≡P-Gruppe stammt aus Dichlormethan und wird vor dem Phosphor in das Molekül eingeführt.

Die Synthese von **122** startet mit Triphenylmethan (**119**), welches mit *n*-BuLi deprotoniert und dann mit Dichlormethan zur Reaktion gebracht wird. Das resultierende 1-Chlor-(2,2,2-triphenyl)ethan (**120**) wird mit Magnesium zum GRIGNARD-Reagens umgesetzt, welches mit PCl₃ zum Dichlor-(2,2,2-triphenylethyl)-phosphan (**121**) reagiert.

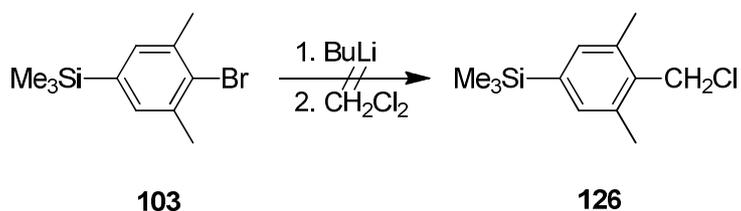
Entscheidender Schritt ist die anschließende Dehydrochlorierung, für welche eine Reihe von Basen und Reaktionsbedingungen getestet wurden. Die besten Resultate – ausschließlich das gesuchte Produkt **122** in einer Ausbeute von 64% – wurden erreicht, wenn **121** in heissem Acetonitril mit zehn Äquivalenten DABCO versetzt wurde.



Obwohl diese Syntheseroute keine besonders guten Ausbeuten aufweist, eignet sie sich aufgrund der billigen Ausgangsmaterialien und der einfachen Prozeduren für die Darstellung von Phosphaalkinen im Multigramm-Massstab. Eine Variation des Verfahrens wurde von MANSELL *et al.* für die Darstellung von Trimethylsilylphosphaethin (**125**) verwendet: Zugabe von Silbertriflat zum Dichlorphosphan **124** in Toluol unter Lichtausschluss ergibt **125** in ca. 29% Ausbeute als Lösung in Toluol.¹⁰⁵ Das ansonsten nur bedingt stabile **125**²³ ist dieser Form bei –78°C unbegrenzt lagerbar.



Aus den gleichen Gründen wie bei der YOSHIFUJI-Synthese sind auch für die Route nach GRÜTZMACHER die Phosphaalkine **9** und **106** als Zielmoleküle geeignet, während **8b** inkompatibel mit der Verwendung von *n*-BuLi ist. Für die Synthese von **9** müsste sich ebenfalls **103** als Ausgangsmaterial eignen: Metallierung und Umsetzung mit CH₂Cl₂ sollte im 2-Aryl-1-chlorethan **126** resultieren.

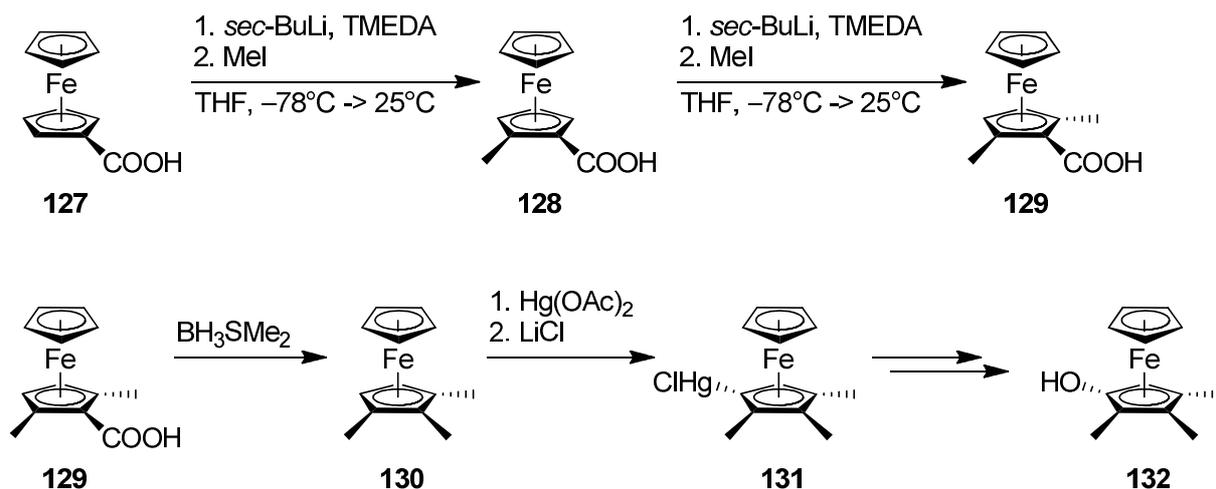


Trotz wiederholter Versuche gelang es jedoch nicht, **126** zu erhalten. Die Zugabe von Butyllithium zu einer THF-Lösung von **103** lässt optisch keine Reaktion erkennen. Langsames Zutropfen dieser farblosen Lösung zu eisgekühltem Dichlormethan resultierte in einer starken Rotfärbung, nach Beendigung der Zugabe und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man eine dunkelbraune, halb feste Masse, bei der es sich jedoch nicht um **126** handelt. Zwar entspricht der Basispeak im ESI-Massenspektrum bei $m/z = 197.0780$ dem Molekulargewicht von **126** abzüglich zweier Methylgruppen ($M-2\text{CH}_3+\text{H}^+$), das Signal lässt jedoch das typische Isotopenverteilungsmuster von Chlor vermissen. Ebenso fehlt im ¹H-NMR-Spektrum das erwartete zusätzliche Singulett für die CH₂-Gruppe.

Der Versuch, **126** zu generieren, war somit nicht erfolgreich. Weitere Versuche hierzu wurden nicht angestellt.

3.3.8 Ferrocenylphosphaethine

WERNER berichtete in seiner Arbeit zur Darstellung von Ferrocin auch über die Synthese von 2,5-Dimethylferrocencarbonsäure (**127**), welches als Zwischenstufe bei einer Synthese des dreifach methylsubstituierten Ferrocenols **132** erhalten worden war.¹⁰⁶

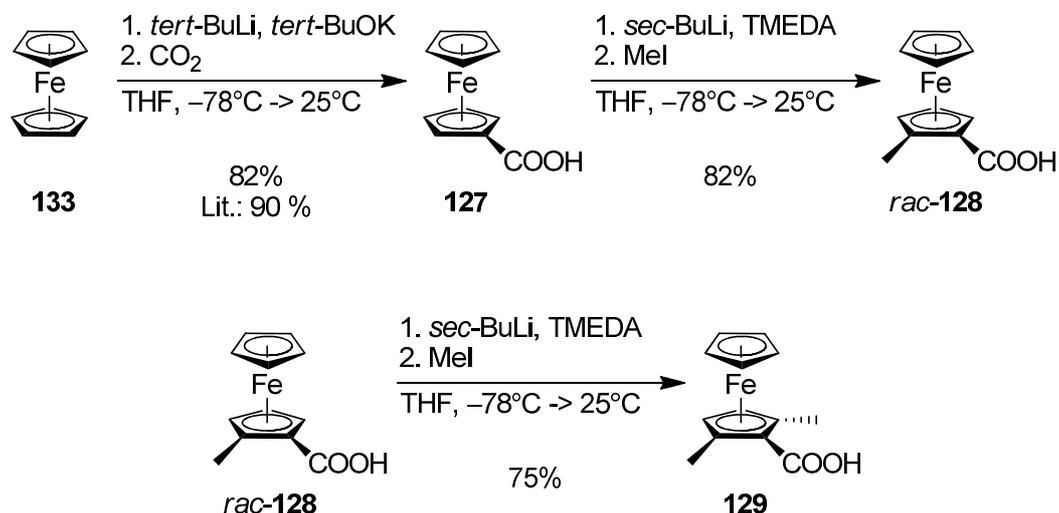


Ferrocen und seine Derivate haben seit ihrer Entdeckung in den 50er Jahren Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Als metallhaltige, aromatische Analoga zu Benzolderivaten wurden sie bereits vielfältig eingesetzt. Interessante Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich beispielsweise auch in der molekularen Elektronik, da die klassischen molekularen Drähte aus Alkin- und Aryleinheiten naturgemäß recht steife Moleküle sind. Werden hingegen einzelne aromatische Ringe durch eine Ferroceneinheit ersetzt, implementiert man in den Draht eine (weiterhin leitfähige) „Drehachse“ und erhält damit eine weit flexiblere Struktur.¹⁰⁷ Ein Ferrocen-Phosphaalkin wäre ein – bisher nicht bekannter – Baustein, um sowohl die Chemie der Phosphaalkine als auch die der Ferrocene weiter auszuloten.

Eine Ferrocenylphosphaalkin-Verbindung ist insofern nicht ganz unproblematisch, dass Di- und Trimerisierungen von Phosphaalkinen an reaktiven Eisenkomplexen bekannt sind^{31, 105, 108} und eine Polymerisation des Phosphaalkins an Ferrocen nicht ausgeschlossen werden kann. Allerdings ist Ferrocen im Gegensatz zu den oben genannten Eisenkomplexen vergleichsweise unreaktiv, und die Zielmoleküle würden

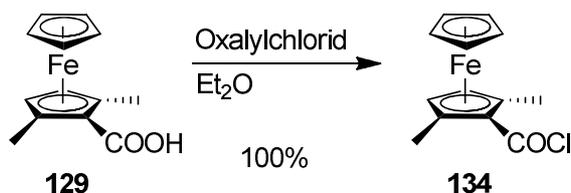
mit Ferrocenyl über eine voluminöse Gruppe am Phosphaethin verfügen, so dass eine Polymerisation aus sterischen Gründen gehindert wäre.

Die Ausgangsverbindung Ferrocencarbonsäure (**127**) ist käuflich erhältlich oder nach Literaturangaben durch Deprotonierung von Ferrocen (**133**) und Reaktion mit CO₂ leicht herstellbar.¹⁰⁹ In Anlehnung an eine Literaturvorschrift zur Darstellung von *ortho*-Diphenylphosphanylferrocencarbonsäure (*o*-DPPFA)¹⁰⁹ führt Deprotonierung mit *sec*-Butyllithium und Reaktion mit Methyljodid zum literaturbekannten Monomethyl-Produkt **128**,¹¹⁰ welches in einem zweiten Schritt unter denselben Reaktionsbedingungen zu **129** umgesetzt wird.



Versuche, **129** in einem einstufigen Prozess direkt aus **127** statt aus **128** zu erhalten, ergaben nur schlechte Ausbeuten. Die Trennung der Produkte von unumgesetztem Edukt erfolgte jeweils säulenchromatographisch und gestaltete sich schwierig. Meist waren mehrere Aufreinigungsschritte notwendig.

Die Umsetzung von **129** zum Säurechlorid **134** erfolgte glatt und in quantitativer Ausbeute durch Reaktion mit Oxalylchlorid.

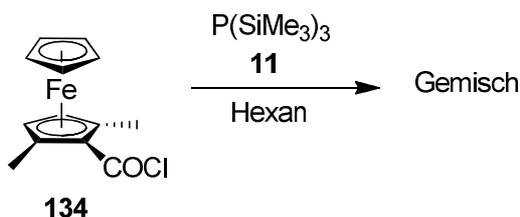


Im Gegensatz zum Feststoff **129** liegt die nicht literaturbekannte Verbindung **134** als tief dunkelrotes Öl vor, welches vollständig charakterisiert wurde. Die Signale im ¹H-NMR-Spektrum liegen im erwarteten Bereich bei $\delta = 2.26$ ppm für die Methylgruppen und $\delta = 4.17$ ppm (5H) und 4.37 ppm (2H) für die Cp-Protonen. Das ¹³C-NMR-

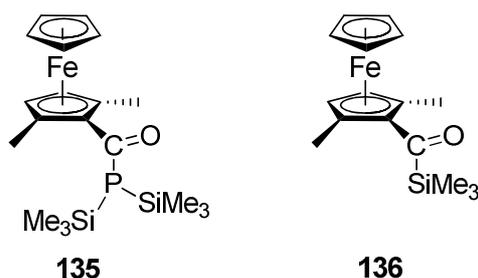
Spektrum zeigt ebenfalls keine Auffälligkeiten, das Signal des Carbonyl-Kohlenstoffatoms liegt bei $\delta = 170.2$ ppm. Im EI-Massenspektrum ist das Fragment bei $m/z = 120$ als Basispeak zu sehen, was der Masse von Cp-Fe entspricht und für eine Ferrocenverbindung naheliegend ist. Der M^+ -Peak bei $m/z = 276$ ist mit 23% ebenfalls relativ groß. Ein weiteres Fragment bei $m/z = 91$ (30%) stammt vom decarboxylierten Dimethylcyclopentadienyl-Liganden, die übrigen Peaks sind alle klein ($<12\%$) und lassen sich verschiedenen Zerfallsprodukten von **134** zuordnen.

134 ist hydrolyseempfindlich. Das rote Öl verfestigt sich, wenn es Raumluft ausgesetzt wird, innert weniger Minuten. Das IR-Spektrum, welches unter Nicht-Inertbedingungen gemessen wurde, untermauert die Beobachtung: obwohl die unter Luftabschluss gelagerte Verbindung gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine hohe Reinheit aufweist, ist die detektierte Carbonylbande bei $\tilde{\nu} = 1668\text{ cm}^{-1}$ für Carbonsäuren typisch, während die Bande für Säurechloride bei $\tilde{\nu} = 1746\text{ cm}^{-1}$ nur vergleichsweise schwach zu sehen ist.

Im Gegensatz zu den getesteten Benzoessäurechloriden reagiert **134** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) in Hexan bei Raumtemperatur: das Edukt wurde nach acht Tagen Rühren bei 25°C fast vollständig konsumiert. Nach dem Abziehen des Hexans wurde der verbliebene Rückstand in Diethylether aufgenommen und über Kieselgur abfiltriert. Im Reaktionsgefäß blieb ein graubrauner Rückstand, der nicht näher analysiert wurde, möglicherweise jedoch aus einem eisenhaltigen Salz besteht. Das nach Entfernen des Diethylethers erhaltene dunkelrote Öl, welches optisch nicht von **134** unterscheidbar ist, setzt sich aus einer ganzen Reihe phosphorhaltiger Produkte zusammen, deren Signale im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum alle zwischen $\delta = -20$ und $+15$ ppm liegen. Das Hauptprodukt (ca. 40 % Anteil gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) enthält nach der Intensität der Signale zu schließen vermutlich gar kein Phosphoratom. Dies erinnert stark an die Spektren, die von den Produktgemischen der Reaktion des Brombenzoessäurechlorids **37** mit **11** erhalten wurden.



Daraus und aus dem Verhältnis der Integrale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts lässt sich schließen, dass es sich bei einem der Produkte der Reaktion ($^{31}\text{P-NMR}$ -Signal bei $\delta = -15.7$ ppm) vermutlich um das Analogon zu dem in Abschnitt 3.3.2 besprochenen Produkt **A** ($^{31}\text{P-NMR}$ -Signal bei $\delta = -17.0$ ppm) handelt. Sofern für **A** die Vermutung zutrifft, es handele sich um das primäre Additionsprodukt **45**, würde in der vorliegenden Reaktion entsprechend **135** gebildet. Bei dem phosphorlosen Hauptprodukt handelt es sich wahrscheinlich korrespondierend zu **B** um das Acylsilan **136**.

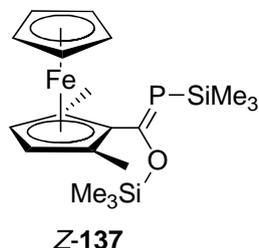


Ein Versuch, **135** durch säulenchromatographische Aufreinigung an desaktiviertem, entoxygeniertem Kieselgel zu isolieren, schlug fehl: keine der aufgefangenen Fraktionen enthielt mehr Phosphor.

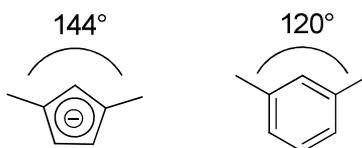
Da es zuvor nicht gelungen war, **A** vollständig zu identifizieren, und auch die Vermutung, es handele sich dabei um das primäre Additionsprodukt **45**, nicht verifiziert werden konnte, wurden auch keine weiteren Untersuchungen zu dem aus **134** und **11** in Hexan erhaltenen Gemisch angestellt. Ein Versuch, **134** in **11** ohne Lösungsmittel bei 25 °C umzusetzen, ergab die gleichen Ergebnisse.

Daraufhin wurde **134** mit **11** in DME unter Mikrowellenbestrahlung umgesetzt. Nach 8 h Reaktionszeit bei 200 W unter Rückflussbedingungen war in der Lösung kein **134** mehr vorhanden. Wiederum wurde ein dunkelrotes Öl erhalten, welches sich jedoch in seiner Zusammensetzung signifikant von dem in Hexan bei 25 °C erhaltenen Gemisch unterschied: gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde ein Hauptprodukt in über 70% Molanteil gebildet, welches im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum mit einem Signal bei $\delta = 140.9$ ppm die typische chemische Verschiebung eines Phosphaalkens aufweist. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind entsprechende Signale im Trimethylsilyl-Bereich zu finden: ein Dublett bei $\delta = 0.45$ ppm mit einer $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplung von 3.4 Hz entspricht der phosphor-gebundenen SiMe_3 -Gruppe, ein Singulett bei $\delta = -0.08$ ppm der sauerstoff-gebundenen. Wie bei den zuvor diskutierten Phenylphosphaalkenen **38**, **80** und **105** ist somit der Einfluss der π -Elektronen des aromatischen Rings deutlich

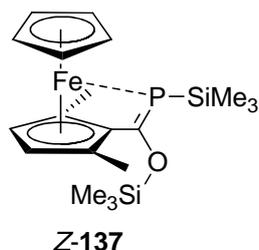
zu erkennen: die OSiMe₃-Gruppe wird vom aromatischen Ring abgeschirmt und erfährt eine Verschiebung zum hohen Feld. Gemäß den bereits bei **38** angeführten Argumenten handelt es sich bei dem erhaltenen Produkt demnach um das *Z*-Isomer des Ferrocenylphosphaalkens **137**.



In der Reihe der bis dahin in dieser Arbeit getesteten Säurechloride ist **134** somit das erste, dessen Reaktionsprodukt die vom *tert*-Butylphosphaalken **13** bekannte *Z*-Stereoselektivität aufweist. Zum einen könnten dafür sterische Gründe verantwortlich sein, da der von den Methylgruppen am Cyclopentadienyling aufgespannte Winkel größer ist als derjenige der Methylgruppen an Benzolderivaten, wodurch die Säurechloridfunktion in **134** leichter zugänglich ist als bei Benzolderivaten.



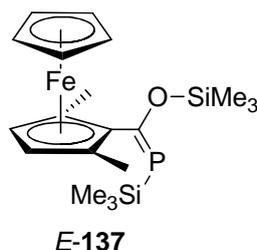
Zum anderen ist auch ein Einfluss des Eisenatoms denkbar, beispielsweise eine schwache Eisen-Phosphor-Interaktion.



Dies würde auch erklären, warum das Signal des Phosphoratoms im ³¹P-NMR-Spektrum von **137** im Vergleich zu denjenigen von anderen Phosphaalkenen wie **38**, **80** oder **105** unerwarteterweise zum tiefen Feld verschoben ist.

Aus den ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten der bisher bekannten Phosphaalkene lässt sich ablesen, dass im Allgemeinen eine Verschiebung zum tiefen Feld mit zunehmender sterischer Abschirmung zu erfolgen scheint. Für das sterisch weniger gehinderte Phosphaalken **137** mit seiner elektronenreichen Ferroceneinheit wären somit eigentlich kleinere chemische Verschiebungen zu erwarten – eine Interaktion

zwischen dem freien Elektronenpaar des Phosphors und Eisen könnte Elektronendichte vom Phosphor abziehen und somit die Tieffeldverschiebung bewirken. Nebst dem Signal des Hauptproduktes **Z-137** ist im ^{31}P -NMR-Spektrum ein weiterer Peak bei $\delta = 153.8$ ppm zu sehen, dessen Integral ca. 17% desjenigen von **Z-137** beträgt. Es ist anzunehmen, dass dieses Signal vom *E*-Isomeren von **137** stammt. Im Vergleich zu den Phenylphosphaalkenen **38**, **80** und **105** ist der Unterschied der chemischen Verschiebungen von *E*- und *Z*-Isomer deutlich größer. In Konsistenz mit den Daten von bekannten Phosphaalkinen⁴⁵ weist das *E*-Isomer eine etwas höhere chemische Verschiebung auf, aufgrund obiger Annahme zur Fe-P-Interaktion wäre für *E-137* allerdings im Vergleich zu *Z-137* eine Verschiebung zum hohen Feld zu erwarten, da das freie Elektronenpaar des Phosphors vom Eisenatom wegzeigt. Wie das Methoxyarylphosphaalken *E-80* weist *E-137* auch für die sauerstoffgebundene Trimethylsilyl-Gruppe eine kleine Kopplung von $J = 1.1$ Hz auf, bedingt durch eine Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar des Phosphoratoms.

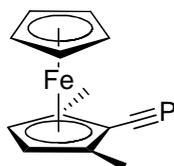


Da *E-137* nur als Nebenprodukt beobachtet, aber nicht isoliert werden konnte, konnten keine weitergehenden Untersuchungen wie NOE-Messungen durchgeführt werden.

Abgesehen von *E-137* und *Z-137* wurden keine phosphorhaltigen Produkte in nennenswerten Anteilen erhalten. Das EI-Massenspektrum des Rohproduktes bestätigt den Erhalt von **137**: Nebst dem Basispeak bei $m/z = 73$ (SiMe_3) findet sich der M^+ -Peak bei $m/z = 418$ (39%), Fragmente größer als $m/z = 418$ sind nicht zu finden. Dazu sind die Fragmente der Zerfallsprodukte $\text{M}^+ - \text{SiMe}_2\text{CH}_2$ und $\text{M}^+ - \text{OSiMe}_2\text{CH}_2$ bei $m/z = 346$ bzw. 330 zu sehen, sowie eine Reihe kleinerer, durch Zerfall von **137** gut nachvollziehbarer Fragmente.

Da in den Arbeiten von MÄRKL und SEJPKA aromatische Phosphaalkene säulenchromatographisch von den entsprechenden Phosphaalkinen getrennt werden konnten,⁵⁸ wurde versucht, einen kleinen Teil des erhaltenen Rohprodukts an Kieselgel unter

Schutzgasatmosphäre aufzureinigen. Es wurde jedoch nicht das gesuchte Phosphaalken erhalten. Stattdessen isolierte man eine Mischung von Acylsilan **136**, Dimethylferrocencarbonsäure **129** und einer neuen Verbindung, die keine Trimethylsilyl-Gruppen mehr enthält und im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal von $\delta = -95.3$ ppm aufweist. *E*-**137** oder *Z*-**137** konnten hingegen nicht mehr detektiert werden. **129** wurde vermutlich durch Hydrolyse von **136** gebildet, möglicherweise durch Spuren von Wasser am Kieselgel. Die starke Verschiebung zum hohen Feld der neuen Verbindung legte die Vermutung nahe, dass es sich dabei tatsächlich um das gesuchte Phosphaalkin **138** handeln könnte.



138

Die chemische Verschiebung des Phosphoratoms im ^{31}P -NMR-Spektrum von **138** läge signifikant tiefer als diejenige aller bis dahin bekannten Phosphaalkine, unter denen *tert*-Butylphosphaethin (**5**) bisher mit $\delta = -69.2$ ppm die stärkste Verschiebung zum hohen Feld aufweist.²⁵ Diese Beobachtung ist aufgrund des elektronenreichen Substituenten gut nachvollziehbar.

Das EI-Massenspektrum zeigt das Fragment mit der größten Masse bei $m/z = 274$. Dies entspricht der Masse von **138** (256 g/mol) plus H_2O . Die Vermutung ist nahe liegend, dass **138** während der Probenvorbereitung hydrolysierte. Bei $m/z = 256$ (M^+) ist nur ein sehr kleiner Peak ($< 3\%$) zu sehen. Der Basispeak bei $m/z = 213$ entspricht der Masse des Dimethylferrocenyl-Rests ($\text{M}^+ - \text{C}\equiv\text{P}$), dazu kommen ein Peak bei $m/z = 241$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$) und das Fe-Cp-Fragment bei $m/z = 121$. Das IR-Spektrum zeigt eine mittelstarke Bande bei 1619 cm^{-1} , welche von der $\text{C}\equiv\text{P}$ -Dreifachbindung stammen könnte.

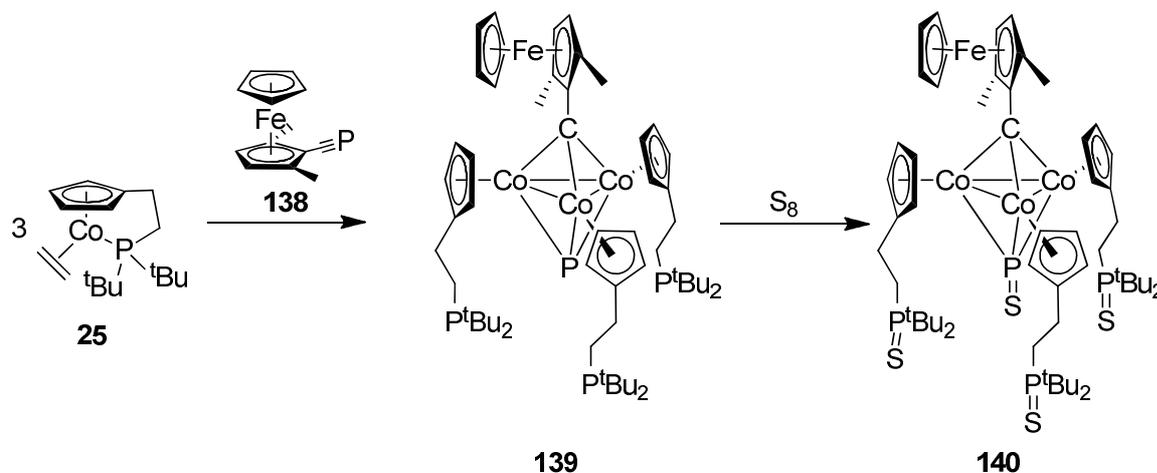
Um zu überprüfen, ob die Substanz hydrolyseempfindlich ist, wurde eine Probe für ca. 1 h Raumatmosphäre ausgesetzt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist allerdings nach wie vor nur der Peak bei -95.3 ppm zu sehen. Entweder handelt es sich somit bei der erhaltenen Substanz nicht um das Phosphaalkin **138**, oder es handelt sich bei **138** um eine nicht luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung, was jedoch in Widerspruch mit dem detektierten Fragment bei $m/z = 274$ stehen würde.

Einen weiteren Hinweis, dass tatsächlich **138** erhalten wurde, gibt der Versuch, **Z-137** destillativ aufzureinigen. Zwar gelang es nicht, **Z-137** in höherer Reinheit zu bekommen, es wurden im Gegenteil eher mehr Produkte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen. Unter den vermutlich aufgrund des Erhitzens gebildeten Produkten befinden sich jedoch auch kleine Mengen des säulenchromatographisch aus **137** erhaltenen Produkts. Die Bildung des Phosphaalkins aus dem **Z**-Isomer des entsprechenden Phosphaalkens unter Hitzeeinwirkung in Abwesenheit von Lösungsmittel ist auch für *tert*-Butylphosphaethin (**5**) beobachtet worden, so dass in Analogie auch **138** aus **Z-137** gebildet worden sein könnte.⁸⁰

Die Analyse des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums ist auch mit Unterstützung durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie (HMBC-Spektrum) wenig aussagekräftig. Da die erhaltene Fraktion nicht weiter aufgereinigt werden konnte, sind sehr viele kleine Signale zu beobachten, was eine Zuordnung erschwert. Aufgrund ihrer Multiplizität (Dublett infolge C-P-Kopplung) konnten jedoch für die meisten C-Atome von **138** Signale gefunden werden. Auffällig ist, dass zwar das direkt an die $\text{C}\equiv\text{P}$ -Gruppe gebundene Kohlenstoffatom ($\delta = 83.2$ ppm, $^2J_{\text{CP}} = 30.4$ Hz) und die CH_3 -Kohlenstoffatome ($\delta = 16.1$ ppm, $^2J_{\text{CP}} = 7.4$ Hz) die aufgrund von bisher bekannten Phosphaalkin-Verbindungen erwarteten Kopplungskonstanten aufweisen, die beiden anderen Kohlenstoffatome des substituierten Cp-Rings allerdings nur sehr kleine Kopplungen von weniger als 1.0 Hz aufweisen.

Das Signal des $\text{C}\equiv\text{P}$ -Kohlenstoffatoms wurde nicht gefunden. Es wird vermutet, dass es sich um ein sehr breites Dublett handelt, welches trotz langer Messzeit nicht aus dem Hintergrundrauschen heraustritt. Es kann daher nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob es sich bei der gefundenen Verbindung tatsächlich um **138** handelt, denn die Bildung von **138** wäre auch insofern überraschend, als die bisher bekannten Phosphaalkene meist unter basischen Bedingungen oder starker Hitzeeinwirkung Hexamethyldisiloxan eliminieren. Hinweise auf die Bildung von Phosphaalkinen an (saurem) Kieselgel konnten hingegen nicht gefunden werden. Nicht auszuschließen ist allerdings, dass das Phänomen in den von MÄRKL und SEJPKA⁵⁸ geschilderten Experimenten ebenfalls bereits aufgetreten ist. Nebst dem (Tri-*tert*-butylphenyl)-phosphaethin **51** wurde auch das entsprechende Phosphaalken **50** isoliert, konnte aber nicht rein erhalten werden – eine teilweise Eliminierung von Hexamethyldisiloxan an Kieselgel würde diesen Umstand möglicherweise erklären.

Ein indirekter Nachweis für den Erhalt von **138** wäre eine Reaktion mit dem Cobalt-Komplex **25** zum Cluster **139**.



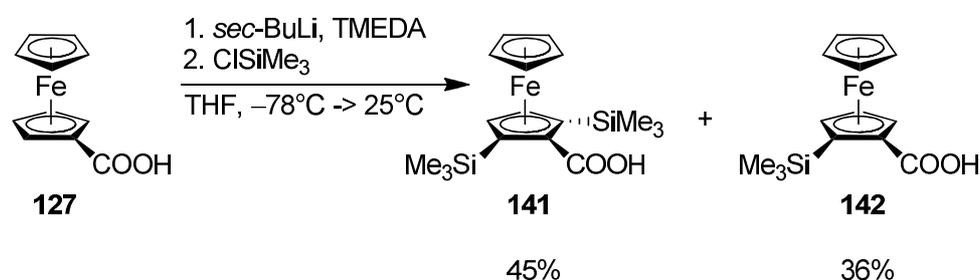
Da das mutmaßliche Phosphaalkin **138** nicht rein erhalten werden konnte, sondern auch nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einem Gemisch mit dem Silylketon **136** auftrat, wurde eine Mischung von **136** und **138** in etwas Diethylether gelöst und zu einem Überschuss von **25** über die Dauer von 30 min langsam zuge tropft. Dieses Vorgehen wurde gewählt, da eine Reaktion von **136** mit **25** wahr scheinlich ist und somit sichergestellt wurde, dass eine ausreichende Menge an **25** für eine Reaktion mit **138** verbleiben würde.

Das Reaktionsgemisch wurde nach einigen Stunden Rühren bei 25 °C über Kieselgel abfiltriert und mit Diethylether nachgespült. Man erhielt eine dunkelbraune Lösung, und auf dem Kieselgel blieb eine dicke Schicht unlöslichen Materials, bei dem es sich vermutlich um zersetztes **25** handelt.

Eine ^1H - und ^{31}P -NMR-Analyse zeigte allerdings, dass es sich bei dem Material in der Lösung hauptsächlich um unumgesetztes **25** handelte.

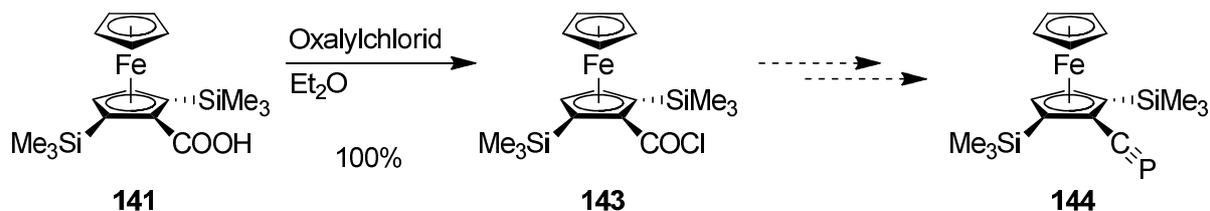
Ein Nachweis von **138** über eine Reaktion mit **25** gelang somit nicht. Es bleibt daher weiter abzuklären, ob es sich bei der neuen Verbindung tatsächlich um das Phosphaalkin **138** handelt. Sofern dies zutrifft, sind ebenfalls weitergehende Untersuchungen zur Reaktion von **138** mit **25** notwendig: möglicherweise findet diese – im Gegensatz zur Reaktion von **25** mit *tert*-Butylphosphaethin (**5**) – aus sterischen oder elektronischen Gründen nicht statt, was das Scheitern des obigen Nachweises erklären würde.

Um die Auswirkungen sterischer Hinderung nicht nur auf die Stabilität, sondern auch auf die Bildung von Phosphaalkinen weiter zu untersuchen, wurde mit Di(trimethylsilyl)ferrocencarbonsäurechlorid **143** ein sterisch stärker gehindertetes Ferrocensäurechlorid synthetisiert. Die Synthese des entsprechenden Carbonsäurevorläufers **141** gelingt ähnlich zu derjenigen von **129** durch Deprotonierung von Ferrocencarbonsäure (**127**) mit *sec*-BuLi/TMEDA und anschließender Zugabe von Chlortrimethylsilan. Es wurde zuerst versucht, **141** in einem zweistufigen Prozess via **142** darzustellen. Dabei wurde festgestellt, dass bereits durch die Umsetzung von **127** mit 2 Äquivalenten *sec*-BuLi/TMEDA und 1 Äquivalent Chlortrimethylsilan das disubstituierte Produkt **141** in größeren Anteilen (>10%) erhalten wurde. Entsprechende Mengen unreaktiertes Edukt konnten zurückgewonnen werden, eine Trennung von **127**, **141** und **142** gelang wie bei der Synthese von **129** säulenchromatographisch nur in mehreren Reinigungsschritten. Um ein solches Dreikomponentengemisch zu vermeiden, wurde in der Folge **127** mit den entsprechenden Mengen *sec*-BuLi und Chlortrimethylsilan direkt zu **142** umgesetzt, was in einem Gemisch aus **141** und **142**, ohne verbleibendes Edukt **127** resultierte. Die Ausbeuten an **141** waren dabei nur mässig (45%), Optimierungen bezüglich der Reaktionsbedingungen wurden allerdings nicht vorgenommen.



Während das mono-Trimethylsilyl-substituierte **142** literaturbekannt ist,¹¹¹ handelt es sich bei **141** um eine neue Verbindung, die vollständig charakterisiert wurde.

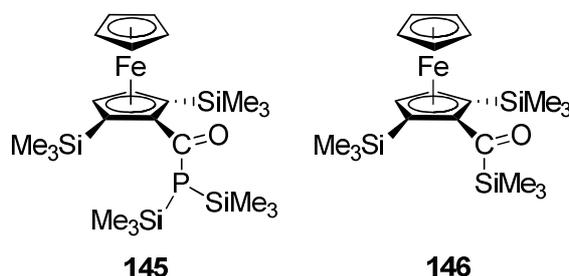
Umsetzung des roten Feststoffes **141** mit Oxalylchlorid liefert in quantitativer Ausbeute das ebenfalls nicht literaturbekannte Säurechlorid **143** als hellroten Feststoff.



Im ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆) verschiebt sich das Signal der Trimethylsilyl-Gruppen in **143** gegenüber von **141** zum 0.1 ppm zum tiefen Feld nach $\delta = 0.46$ ppm, die Signale der Cp-H bleiben fast unverändert bei $\delta = 4.37$ und 4.05 ppm. Genau wie **134** ist

143 hydrolyseempfindlich, und entsprechend wird im IR-Spektrum nebst der typischen C=O-Bande eines Säurechlorids ($\tilde{\nu} = 1736 \text{ cm}^{-1}$) auch die Bande der Carbonsäure bei $\tilde{\nu} = 1672 \text{ cm}^{-1}$ detektiert. Auch im ESI-Massenspektrum kann nur der $[M-H^+]$ -Peak der Carbonsäure gefunden werden.

Aufgrund der Erkenntnisse aus der Umsetzung des Dimethylderivates **134** mit **11** wurde **143** direkt unter Mikrowellenbestrahlung mit **11** in DME umgesetzt. Nach 8 h Reaktionszeit betrug allerdings der Umsatz (bestimmt über die Integrale des ^1H -NMR-Spektrums) nur ca. 15%. Weiteres Erhitzen unter Mikrowellenbestrahlung für jeweils 8 h erhöhte den Gesamtumsatz nur um wenige Prozent, Entfernen von etwa 2/3 der Lösungsmittelmenge führte dann zu einem leicht höheren Umsatz. Die Gesamtreaktionsdauer betrug am Ende über 150 Stunden, der Gesamtumsatz ca. 90%. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt eine Reihe von Peaks zwischen $\delta = -30$ und $+15$ ppm, darunter einen größeren bei -18.7 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum sind zwei Haupt- und viele Nebenprodukte zu finden, die nicht vollständig getrennt werden konnten. Es ist jedoch wie bei den Versuchen von **134** mit **11** in Hexan zu vermuten, dass es sich um Produkte handelt, die zu **A** und **B** ähnliche Strukturen aufweisen (vgl. Abschnitt 3.3.2). Ein Versuch, die verschiedenen Produkte säulenchromatographisch zu trennen, war nur teilweise erfolgreich. Isoliert wurde ein gelber Feststoff, bei dem es sich vermutlich um das Acylsilan **146** handelt, da die Verbindung keinen Phosphor, jedoch eine zusätzliche Trimethylsilylgruppe enthält und ebenso wie das Bromaryl-Silylketon **54** sehr leicht hydrolysiert, so dass im IR- und im Massen-Spektrum lediglich die Carbonsäure **141** detektiert werden kann.



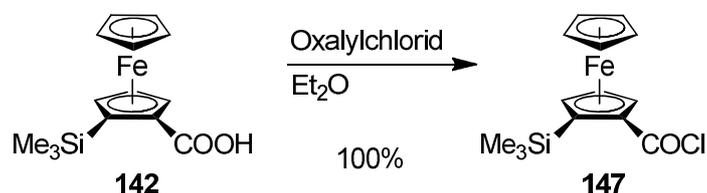
Bei einer weiteren Fraktion (oranger Feststoff) handelt es sich um ein Gemisch von zwei Substanzen, von denen eine phosphorhaltig ist. Der Peak bei $\delta = -17.8$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum erinnert an das entsprechende Signal von **A**, ebenso wie die Tendenz der Substanz, sich im Laufe einiger Stunden allmählich zu zersetzen bzw. umzulagern, so dass nach einiger Zeit als Hauptsignal im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = -8.7$ ppm auftritt. Es handelt sich demnach vermutlich um das

Analogon zu **A**, möglicherweise das Acyl[bis(trimethylsilyl)]phosphan **145**. Die typischen Hinweise auf Phosphaalkene (charakteristisches Dublett im Trimethylsilylbereich, ^{31}P -NMR-Signal zwischen $\delta = \text{ca. } 120$ und 160 ppm) konnten hingegen nicht gefunden werden. Eine bessere säulenchromatographische Trennung der Produkte gelang nicht.

In Anbetracht der sehr langen Reaktionszeit und der vielen dabei entstehenden Produkte wurde darauf verzichtet, weitere Versuche zur Reaktion von **143** mit **11** zu unternehmen. Es ist jedoch offensichtlich, dass die starke sterische Hinderung durch die Trimethylsilylgruppen von **143** einen großen Unterschied in der Reaktivität im Vergleich zu **134** verursacht.

An dieser Stelle eignet sich **142**, welches als Nebenprodukt bei der Synthese von **141** erhalten oder in guter Ausbeute (74%) als Hauptprodukt aus **127** hergestellt werden kann, um noch weitere Untersuchungen zum Einfluss sterischer Faktoren auf die Bildung von Phosphaalkinen durchzuführen.

Aus **142** ist durch Umsetzung mit Oxalylchlorid das nicht literaturbekannte Säurechlorid **147** zugänglich, welches vollständig charakterisiert wurde.

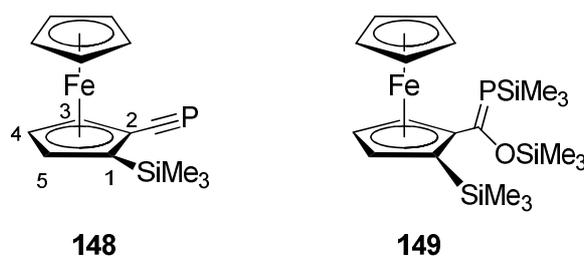


Im Gegensatz zu **134** und **143** ist der Zugang zur Säurechloridfunktion in **147** nur auf einer Seite sterisch gehindert, dort jedoch durch eine sehr voluminöse SiMe_3 -Gruppe. Ebenso wie **142** ist **147** chiral, wurde jedoch als Racemat dargestellt und verwendet. Eine Trennung der Enantiomeren müsste jedoch über eine Veresterung von **142**, beispielsweise mit Menthol, und anschließende Diastereomerentrennung leicht zu realisieren sein. Damit wäre prinzipiell ein Zugang zu einem planar-chiralen Phosphaalkin **148** möglich, welches neue Möglichkeiten zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Phosphaalkinen ermöglicht.

147 wurde mit **11** in siedendem DME über fünf Tage gerührt. Auf Mikrowellenbestrahlung wurde verzichtet, da dies bei der Umsetzung des disubstituierten **143** mit **11** wenig Wirkung gezeigt hatte. Der Umsatz nach fünf Tagen war vollständig und

das Reaktionsverhalten von **147** somit deutlich verschieden von dem des di-Trimethylsilylsubstituierten **143**.

Das ^1H -NMR-Rohspektrum zeigt, dass bei der Reaktion eine Reihe verschiedener Substanzen entstanden ist, darunter vermutlich drei Produkte in größeren Anteilen und viele weitere als Nebenprodukte. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist ebenfalls einige kleinere Peaks auf, jedoch lediglich ein Hauptsignal bei $\delta = -112.7$ ppm. Die ungewöhnlich starke Verschiebung zum hohen Feld deutet darauf hin, dass eine Verbindung ähnlich zu **138** und somit vermutlich das Phosphaalkin **148** entstanden ist. Dies erinnert stark an die direkte Bildung von Phosphaalkinen, wie sie von MÄRKL und SEJPKA beobachtet worden ist,^{57,58} und ist insofern überraschend, dass bei keinem der bisher in dieser Arbeit getesteten Säurechloride ein solches Verhalten festgestellt werden konnte. Anzeichen für das korrespondierende Phosphaalkin **149** können weder im ^1H - noch im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet werden.



Der Erhalt von **148** (301 g/mol) konnte allerdings durch ESI-Massenspektrometrie nicht bestätigt werden. Weder der $[\text{M}+\text{H}^+]$ -Peak noch der $[\text{M}+\text{Na}^+]$ -Peak können im Spektrum detektiert werden. Als einziges nennenswertes Signal ist ein Peak bei $m/z = 330$ zu finden, dem jedoch keine sinnvolle Struktur zugeordnet werden konnte. Es gelang, **148** säulenchromatographisch zu isolieren, wenn auch nicht in vollständig reiner Form. Das Phosphaalkin-Kohlenstoff kann NMR-spektroskopisch nicht detektiert werden, jedoch weist die C,P-Kopplung von C-2 ($J = 31.2$ Hz) einen Wert auf, wie er für 2J -Kopplungen in Phosphaalkinen typisch ist. Die Kopplungskonstanten werden wie bei **138** mit zunehmender Distanz rasch kleiner. Interessanterweise liegt C-4 als Singulett vor, wohingegen C-5 eine Kopplung von 1.8 Hz aufweist. Das IR-Spektrum weist eine etwas breitere Bande bei 1626 cm^{-1} auf, ähnlich zu demjenigen von **138** (Bande bei 1619 cm^{-1}).

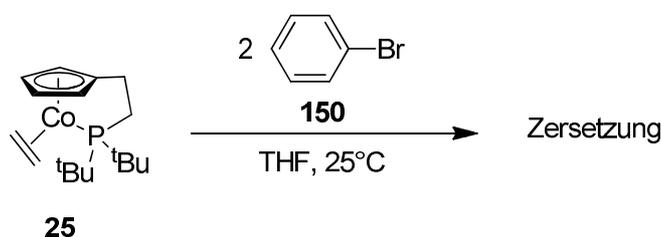
Da es auch hier nicht gelang, die Struktur vollständig aufzuklären, sind weitere Untersuchungen angebracht. Besonders hilfreich wäre eine Einkristallstruktur-Analyse, für die jedoch bis zum Ende dieser Arbeit keine geeigneten Kristalle gezüchtet werden konnten.

3.4 Versuche zum Cobalt-Ethen-Komplex **25**

3.4.1 Umsetzung von **25** mit Brombenzol

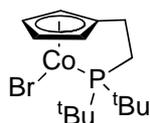
In der ursprünglich getroffenen Annahme, dass es sich bei der Verbindung **A** um das gesuchte Phosphaalkin **8b** handelt (siehe Abschnitt 3.3.2), wurde **25** auch mit Gemischen aus **A** und **B** versetzt. Obwohl sich im Nachhinein herausstellte, dass diese Annahme falsch war, warf die Farbveränderung der Reaktionsmischung von dunkelrot (**25**) zu violett (Farbe des Chlorcobalt(II)-Komplexes **4**) die Frage auf, ob **25** gegenüber Bromaryl-Verbindungen überhaupt stabil ist.

Zur Überprüfung wurde daher **25** mit zwei Äquivalenten Brombenzol (**150**) in THF unter Inertatmosphäre umgesetzt. Die Zersetzung von **25** kann an der Farbveränderung von dunkelrot zu schwarzbraun im Verlauf von mehreren Stunden abgelesen werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der schwarze Rückstand mit Diethylether versetzt. Die etherische Lösung wurde über Kieselgur abfiltriert, und man erhielt eine nur schwach gelbgrün gefärbte Lösung. Der allergrößte Teil des Rückstandes war unlöslich. Da **25** in Ether löslich ist, kann es sich bei diesem Feststoff nicht um **25** handeln.



Aus der Arbeit von KETTENBACH ist bekannt, dass in einem Massenspektrum von **25** auch der M^+ -Peak ($m/z = 324$) deutlich zu sehen ist.⁴³ So konnte durch eine massenspektrometrische Analyse gezeigt werden, dass Komplex **25** auch im ether-löslichen Teil nicht mehr vorliegt. Der Basispeak ist bei $m/z = 57$ zu sehen, was einer *tert*-Butylgruppe entspricht; weitere Peaks sind bei $m/z = 254$, 162 und 106 zu finden.

Als Folge einer oxidativen Addition von Brombenzol an Co(I) mit anschließender homolytischer Spaltung der Cobalt-Phenyl-Bindung ist die Bildung eines Brom-Cobalt(II)-Komplexes **151** und eines Phenylradikals denkbar. Im Massenspektrum liegen jedoch keine der für Bromverbindungen typischen Doppelpeaks vor.



151

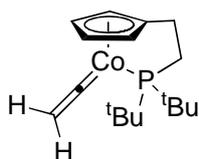
Angriff von Phenyl am Liganden würde das Fehlen von Fragmenten mit der Masse des freien Liganden (Masse des Anions 237 g/mol) oder Polymeren davon erklären. Allerdings konnten auch unter Berücksichtigung eines solchen radikalischen Angriffs den detektierten Fragmenten keine sinnvollen Strukturen zugeordnet werden.

Es ist jedoch als sicher anzusehen, dass **25** sich in Gegenwart von Bromarylen zersetzt. Damit stünde beim Einsatz des bromsubstituierten Phosphaalkins **8b** zur Bildung von Tricobaltclustern die Komplexierung der C≡P-Dreifachbindung in Konkurrenz zur Zersetzung von **25**. Im Falle der Reaktion von **25** mit *tert*-Butylphosphaethin (**5**) verläuft die Komplexierung sehr rasch und in guter Ausbeute, so dass möglicherweise auch die Reaktion von **25** mit **8b** im gewünschten Sinne verläuft. Andererseits ist in **8b** die C≡P-Funktion durch die Methylsubstituenten im Gegensatz zum Bromsubstituenten gut abgeschirmt, so dass aus kinetischen Gründen eine oxidative Addition bzw. eine nicht näher definierte Zersetzungsreaktion bevorzugt sein könnte.

Die Ansätze zur Entwicklung von halogenfreien, kupplungsfähigen Arylphosphaalkinen erhalten dadurch zusätzliches Gewicht.

3.4.2 Umsetzung von **25** mit Propargylalkohol

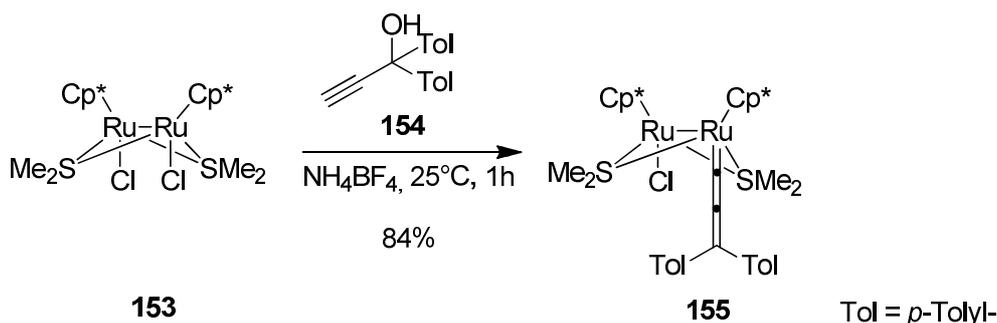
Im Zuge einer ausführlichen Untersuchung möglicher Reaktionen wurden **4** und **25** von KETTENBACH⁴³ und FOERSTNER⁴² mit einer Vielzahl unterschiedlicher Substrate umgesetzt, darunter Alkinen, Allenen, Diinen und gespannten Alkenen. Ebenso wurde der aus der Umsetzung von **4** mit Ethin unter reduktiven Bedingungen erhaltene Vinyliden-Cobalt-Komplex **152** umfangreichen Experimenten unterzogen, darunter Umsetzungen mit Schwefel, α,β-ungesättigten Carbonyl-Verbindungen, Propargylbromid oder stickstoffhaltigen Verbindungen.



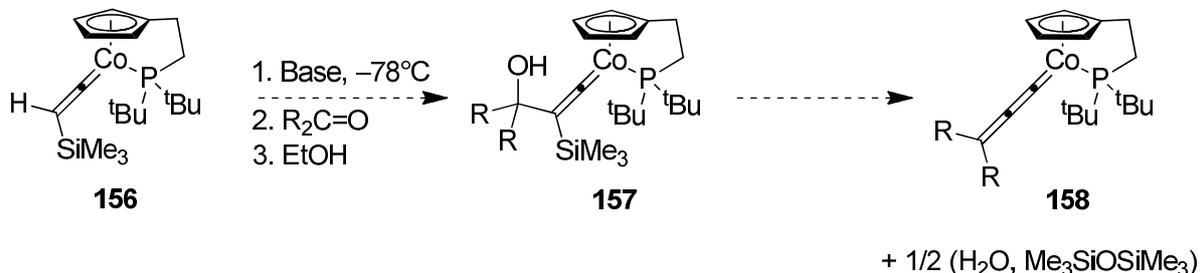
152

Die Ähnlichkeit von **25** zu Ruthenium-Verbindungen, wie sie als Haupt- und Zwischenprodukte in einem Übersichtsartikel von TROST beschrieben werden,¹¹² inspirierte zur Umsetzung von **25** mit Allyl- oder Propargylalkoholen. Reaktionen von **25** mit solchen Substraten wurden unseres Wissens bisher nicht getestet. Eine Literatur-Recherche zur Umsetzung von Cp- oder Cp*-Cobalt-Komplexen mit Allyl- oder Propargylalkoholen ergab, dass auf diesem Gebiet offenbar noch sehr wenig Forschung betrieben wurde.¹¹³

In den von Trost beschriebenen Reaktionen von Cp-Ruthenium-Komplexen mit Propargylalkoholen wird als Primärprodukt ein Allenylidenkomplex postuliert oder sogar isoliert, beispielsweise beim Biruthenium-Allenylidenkomplex **155** von HIDAI.¹¹⁴

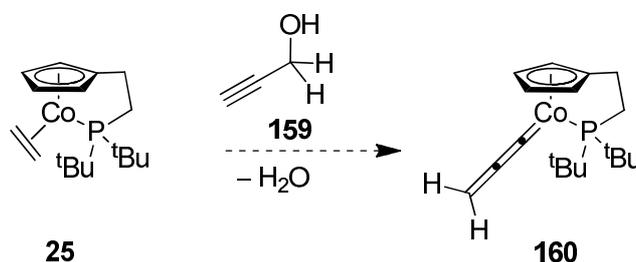


FOERSTNER beschreibt in seiner Dissertation ebenfalls einen Versuch zur Bildung eines Allenyliden-Komplexes **158**. Der Trimethylsilylvinyliden-Cobalt-Komplex **156** sollte mit Butyllithium, einem Keton und einem Alkohol umgesetzt und das Produkt **157** mittels Peterson-Olefinierung in den Allenylidenkomplex **158** überführt werden.⁴²



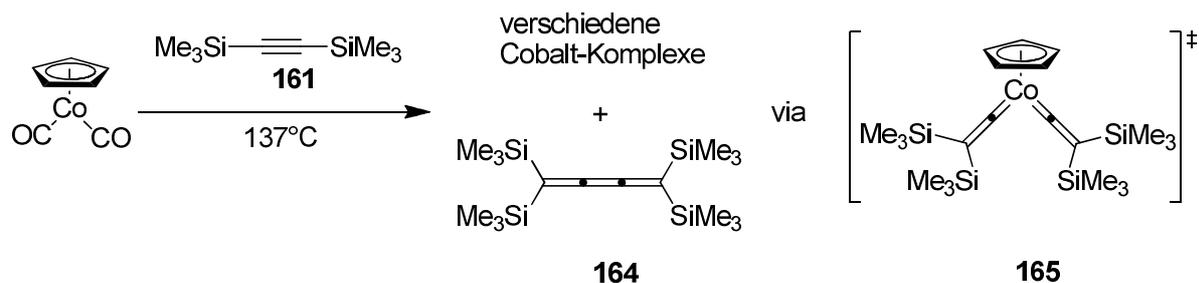
Hierbei konnte zwar das gewünschte Produkt nicht erhalten werden, allerdings weist die Rückgewinnung von fast quantitativen Mengen an Edukt **156** auf die außerordentliche Stabilität des Vinyliden-Komplexes sowohl gegenüber Basen als auch Alkoholen hin.

Daher wurde die Umsetzung von **25** mit Propargylalkohol in Analogie zu den Ruthenium-Komplexen als alternative Synthese-Route zu einem Allenylden-Cobalt-Komplex **160** getestet.



Für die geplante Umsetzung ist eine hinreichende Reaktivität des Ausgangskomplexes **25** gegenüber Alkinen, nicht aber gegenüber Alkoholen erforderlich. Dies dürfte jedoch gegeben sein, da YONG und BUTENSCHÖN durch **25** katalysierte [2+2+2]-Cyclotrimerisierungen in einem Wasser/Ethanol-Gemisch beschreiben.¹¹⁵ Trotzdem wurde in einer ersten Testreaktion **25** mit einem großen Überschuss Isopropanol in THF über Nacht gerührt, um die Stabilität von **25** gegenüber sekundären Alkoholen zu testen. Obwohl sich dabei offenbar ein kleiner Anteil an **25** zersetzt, so dass aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften von dabei entstandenen Co(II)-Verbindungen kein hochaufgelöstes NMR-Spektrum der Reaktionsmischung gewonnen werden konnte, scheint bei qualitativer Betrachtung der verbreiterten Signale hauptsächlich das Edukt enthalten zu sein. Das Zeretzungsprodukt rührt vermutlich von verbliebenen Spuren an Sauerstoff im Isopropanol her.

Daher wurde in der Folge **25** stöchiometrisch in trockenem THF über Nacht bei 25°C unter Argonatmosphäre mit 3-Butin-2-ol (**159**) umgesetzt. Es entstand eine dunkle, gelbbraune Lösung. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde der Rückstand in Diethylether aufgenommen und über eine mit Kieselgur beschichtete Fritte abfiltriert, dabei stellte sich heraus, dass die Ether-Löslichkeit des Rückstandes eher klein war. Man erhielt eine rötlich-braune Lösung. Da noch viel Feststoff auf der Fritte zurückgeblieben war, wurden in der Folge der Reaktionskolben und die mit Produkt belegte Fritte mit THF gespült, und man erhielt eine dunkle, grüngelbe Lösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben ein rotschwarzes Öl aus Diethylether und ein grünlich-brauner Feststoff aus THF. Von der Ether-Fraktion wurde ein ¹H-NMR-Spektrum gemessen: es sind darin lediglich Signale zu sehen, die für den dekomplexierten Cp'-Liganden (Signale der Cp'-H zwischen $\delta = 6.0$ und 6.5 ppm in Benzol) typisch sind. Im ³¹P-NMR-Spektrum ist ein Signal bei 57.7 ppm zu sehen, welches auf eine Oxidation des Cp'-Phosphoratoms hinweist. Der Feststoff aus THF ist

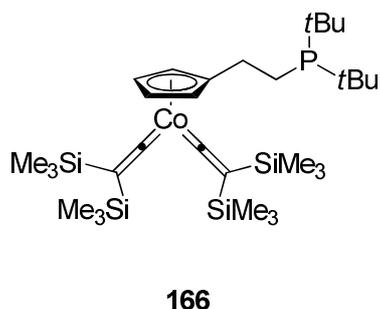


Gelänge es daher, aus **163** und einer weiteren Einheit BTMSA das Butatrien **164** zu erhalten, wäre dies eine wertvolle Untermauerung des von VOLLHARDT postulierten Mechanismus.

Da der Phosphanarm von **163** relativ labil ist, müsste eine Anlagerung eines zweiten Vinyliden-Liganden an das Metall einfach gelingen, entsprechend wurden die Bedingungen in einem ersten Versuch so einfach wie möglich gehalten: **163** wurde mit einem zehnfachen Überschuss an BTMSA ohne weiteres Lösungsmittel unter Rückflussbedingungen (137°C) für 24 h gerührt, unreaktiertes BTMSA im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen und über Kieselgur abfiltriert. Im Filtrat konnten jedoch ¹H-NMR-spektroskopisch keinerlei Anzeichen für die Bildung von **164** entdeckt werden.

In einem zweiten Versuch wurde daher, näher angelehnt an die von VOLLHARDT verwendete Prozedur, der Vinylidenkomplex in BTMSA gelöst und mit Hilfe einer Spritzenpumpe über mehrere Stunden zu einem hohen Überschuss an siedendem BTMSA zugegeben. Die begrenzte Löslichkeit von **163** in BTMSA stellte sich dabei als hinderlich heraus. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim ersten Experiment durch Extraktion mit Pentan. Auch hier konnte jedoch kein **164** beobachtet werden.

Hinweise auf Zwischenprodukte wie den Cp'Co-Bisvinyliden-Komplex **166** wurden ebenfalls nicht gefunden.

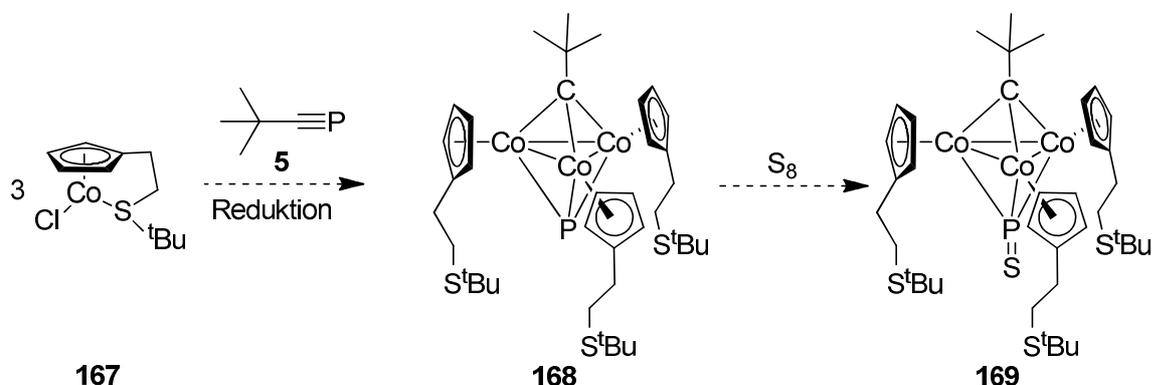


Die von VOLLHARDT formulierte Zwischenstufe kann somit zwar nicht ausgeschlossen, aber auch in keiner Weise bestätigt werden.

3.4.4 Zur Darstellung eines Cobalt-Komplexes mit schwefelhaltigem Seitenarm

Zum Aufbringen auf Gold- oder andere Metalloberflächen werden Tricobalt-Cluster wie die von FOERSTNER aus **4** und **5** erhaltene Verbindung **6** mit elementarem Schwefel umgesetzt. Die dabei entstehenden P=S-Bindungen übernehmen dann die Funktion sogenannter „Alligator-Clips“ (Krokodilklemmen), wie sie aus der klassischen Elektronik bekannt sind. In der molekularen Elektronik wurden in dieser Funktion verschiedene funktionelle Gruppen eingesetzt, darunter auch Thioether.¹¹⁷

Daher kam die Idee auf, anstelle des Cobalt-Komplexes **4** den korrespondierenden Schwefel-haltigen Komplex **167** darzustellen und diesen unter reduktiven Bedingungen zum Tricobalt-Cluster **168** umzusetzen.



167 bietet gegenüber den Cobalt-Komplexen **4** und **25** den Vorteil, dass das Ausgangsmaterial *tert*-Butylmercaptan (**170**) weniger empfindlich und weniger giftig ist als Di-*tert*-butylphosphin und zudem wesentlich günstiger erhältlich.

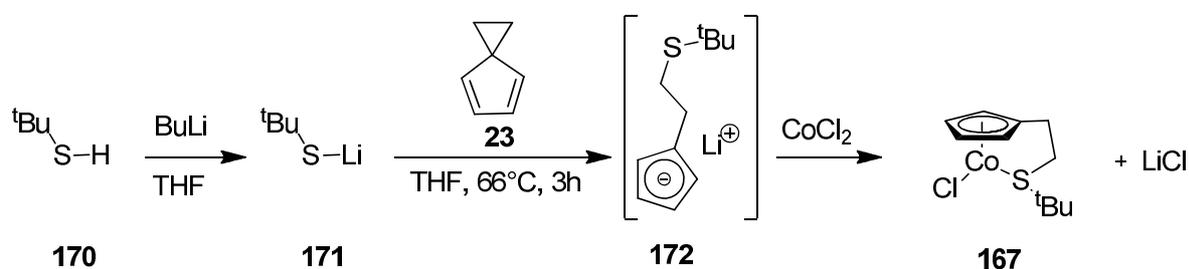
Auch der Cluster **168** wäre weniger oxidationsempfindlich. Obwohl mit dem Phosphaalkin ein weiteres Phosphoratom eingeführt wird, ist dieses durch die Cp'-Liganden abgeschirmt. Dies ist aus der Umsetzung des FOERSTNER-Clusters **6** mit Schwefel ersichtlich: Als Nebenprodukt wurde bei der säulenchromatographischen Aufreinigung der Trisulfido-Monoxo-Komplex **26** erhalten. Die Oxidation mit Schwefel war somit unvollständig und die Oxidation des zentralen Phosphoratoms geschah teilweise erst durch den Kontakt mit nicht von Sauerstoff befreitem Kieselgel. Trotzdem müsste auch der Cluster **169** durch Reaktion von **168** mit Schwefel gut erhältlich sein.

Zwei kritische Punkte bei der Synthese von **168** aus **167** sind die Reduktion von **167** und die Bildung der Tricobalt-Struktur. Für die Synthese von **6** aus **4** wird Natriumamalgam als Reduktionsmittel verwendet. Durch die Affinität von Schwefel zu

Quecksilber muss für die Synthese von **168** aus **167** auf ein anderes Reduktionsmittel zurückgegriffen werden. Denkbar ist beispielsweise Samariumdiodid.

Für die Bildung des Tricobalt-Clusters ist zudem der Seitenarm essentiell.⁴² Cyclopentadienylkomplexe ähnlich zu **25**, aber ohne Chelat-Ligand reagieren unter gleichen Bedingungen nur in Spuren zum Cluster. Durch den Wechsel von Phosphor zu Schwefel wird die Bindung des Seitenarms an Cobalt verändert, so dass die Bildung des Clusters **168** möglicherweise nicht so glatt abläuft wie diejenige des Clusters **6**. Gerade unter diesem Gesichtspunkt ist allerdings ein Vergleich der Reaktivität von **4** und **167** auch mechanistisch interessant.

Für die Darstellung von **167** wurde in einem ersten Versuch eine Syntheseroute analog zur Darstellung von **4** avisiert. *tert*-Butylmercaptan (**170**) wurde mit Butyllithium zu Lithium-*tert*-butylmercaptid (**171**) umgesetzt, welches mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**23**) zur Reaktion gebracht wurde. Wie bei der Synthese von **4** wurde der Ligand **172** nicht isoliert, sondern direkt mit Cobalt(II)chlorid versetzt.



Nach Abziehen des THF, Aufnahme des Rückstandes in Et₂O und Filtration über Kieselgur wurde eine dunkelgrüne Lösung erhalten. Entfernen des Lösungsmittel resultierte in einem tief dunkelgrünen bis schwarzen Feststoff von äusserst unangenehmem Geruch.

Massenspektroskopische Untersuchungen konnten allerdings nicht bestätigen, dass es sich bei dem erhaltenen Produkt um den gesuchten Komplex **167** handelt. Im EI-Massenspektrum ist ein Basispeak bei $m/z = 57$ zu sehen, was einer *tert*-Butylgruppe entspricht. Alle anderen Peaks sind nur klein (<20%), die Masse von **167** ($m/z = 275$) ist nicht sichtbar. Ein Fragment bei $m/z = 91$ (Tropyliumion, 18%) stammt vermutlich von Cp(CH₂)₂, ein weiteres bei $m/z = 126$ (14%) möglicherweise von Cp(CH₂)₂S. Der vollständige Ligand (Cp(CH₂)₂S(CH₃)₃+H⁺) wird bei $m/z = 182$ (11%) detektiert. Über

$m/z = 200$ finden sich lediglich zwei nennenswerte Fragmente bei $m/z = 249$ (7%) und $m/z = 305$ (<5%). Beide Signale stammen vermutlich von einem Dimer des Liganden, von dem eine bzw. zwei *tert*-Butylgruppen abgespalten wurden.

Da im EI-Massenspektrum somit nur Signale des Liganden zu sehen sind, die starke Färbung der Substanz aber auf das Vorhandensein von Cobalt schliessen lässt, wurde angenommen, dass das Cobalt in oligomerer Form vorliegt und das entsprechende Signal möglicherweise ausserhalb des Messbereichs des verwendeten EI-Massenspektrometers liegt.

Ein ESI-Massenspektrum bringt allerdings ebenso wenig Klarheit: auch bei dieser milderen Ionisierungsmethode fehlt der M^+ -Peak (oder $M+Na^+$, $M+H^+$) des erwarteten Produkts **167** vollständig. Nennenswerte Signale sind bei $m/z = 329$ sowie bei $m/z = 675$, 693 und 747 zu finden. $m/z = 329$ ist vermutlich auf das Natrium-Addukt eines Cp'-Dimeren zurückzuführen, von dem eine *tert*-Butylgruppe abgespalten wurde.

Das Fragment bei $m/z = 747$ entspricht am ehesten einem Tetrameren des Cp'-Liganden ($4 \times M_{Cp'-Anion} + Na^+$). Für das Signal bei $m/z = 675$ konnte keine sinnvolle Struktur gefunden werden. Nur das Signal bei $m/z = 693$ weist ein Isotopenmuster auf, welches auf die Anwesenheit eines Chloratoms deutet, konnte jedoch ebenfalls nicht sinnvoll zugeordnet werden.

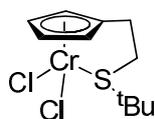
Aufgrund von Paramagnetismus konnte nur ein sehr schlecht aufgelöstes 1H -NMR-Spektrum der Verbindung erhalten werden. Eine Häufung von Signalen bei $\delta = 6.0 - 6.5$ ppm (in C_6D_6) deutet allerdings auf dekomplexierten Cp'-Liganden hin, während typischerweise zu komplexiertem Cp' gehörige Signale im Bereich um 5 ppm fehlen.

Im IR-Spektrum bestätigt sich diese Beobachtung: für komplexiertes Cp' wie in **4** oder **25** liegen die Banden der C-H-Absorption über 3000 cm^{-1} , wohingegen sie für die erhaltene Substanz bei $\tilde{\nu} = 2959-2892\text{ cm}^{-1}$ zu sehen sind. Auffällig ist eine breite Bande bei $\tilde{\nu} = 3406\text{ cm}^{-1}$: Absorptionen in diesem Bereich sind für O-H-Gruppen oder stickstoffhaltige Verbindungen (Amine, Imine, Imide) charakteristisch, allerdings ist aufgrund der Ausgangsverbindungen auszuschließen, dass es sich um ebensolche handelt.

Versuche, aus dem dunkelgrünen Feststoff Röntgenstruktur-taugliche Kristalle zu gewinnen, scheiterten. Längeres Aufbewahren in Diethylether bei -30°C zwecks Umkristallisation führte lediglich zu einer allmählichen Ablagerung eines schwarzen Feststoffes.

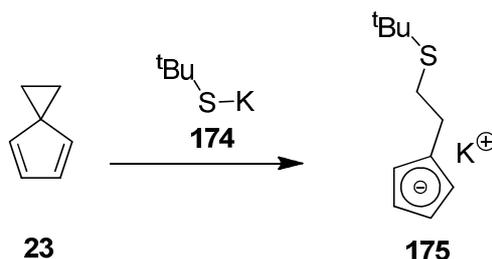
Obwohl die Identität des erhaltenen Feststoffes nicht geklärt werden konnte, lassen die analytischen Resultate insgesamt darauf schließen, dass es sich nicht um die Zielverbindung **167** handelt. Insbesondere die fehlenden M^+ -Peaks in den Massenspektren sind hierfür ein Indiz, da sowohl in den Massenspektren von **4** als auch von **25** der M^+ -Peak deutlich zu sehen ist.

In der Folge wurde daher versucht, **167** auf anderem Wege zu erhalten. JOLLY und Mitarbeiter synthetisierten eine Reihe von Cyclopentadienyl-Chrom-Komplexen mit donorsubstituiertem Seitenarm, unter anderem auch den Komplex **173**.¹¹⁸



173

Das Ligandsystem wird ähnlich zu der ursprünglich getesteten Variante aus der Spiroverbindung **23** generiert, allerdings mit dem Kalium-Mercaptid **174** statt des Lithium-Mercaptids **171**.



174 wurde durch Rühren von **170** mit Stückchen von Kalium in THF generiert. Es entstand eine Suspension, die mit Hilfe einer Spritze von verbliebenen Kaliumresten abgetrennt wurde. Zugabe von **23** resultierte in einer rötlichen Lösung über einem weissen Feststoff. Zu dieser Mischung wurde trockenes Cobalt(II)chlorid zugegeben. Auch hier verfärbte sich die Lösung zu einem dunklen Grün. Im Gegensatz zum ersten Versuch wies die Lösung allerdings einen Gelbstich auf.

Abgesehen von einem Farbunterschied (dunkel grüngelb gegenüber dunkelgrün) scheint das Produkt auch nicht die gleiche Stabilität aufzuweisen wie das der ersten Reaktion. Die grüne etherische Lösung verfärbt sich zunehmend braun, Abziehen des Lösungsmittels resultiert in einem übelriechenden braunen Feststoff.

Das ESI-Massenspektrum weist nur wenige Peaks auf: ein Signal bei $m/z = 273$ liegt sehr nahe bei der Masse des gesuchten Komplexes **167** (275 g/mol), allerdings ist kein Produkt ähnlich zu **167** vorstellbar, welches dieses um zwei Masseinheiten verringerte Fragment aufweisen könnte. Wie beim ersten Versuch wird ausserdem

ein Peak bei $m/z = 675$ detektiert, sowie ein weiterer bei $m/z = 691$, also um zwei Einheiten kleiner als das Signal bei $m/z = 693$ beim ersten Versuch. Das beim ersten Versuch im ESI-Spektrum enthaltene Signal bei $m/z = 329$ fehlt hier komplett. Ebenso fehlt bei allen Signalen die typische Isotopenverteilung, die auf Chlorverbindungen hinweisen würde.

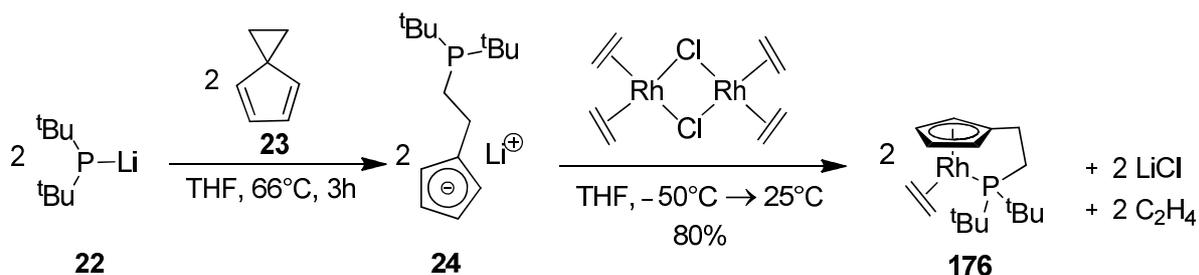
Aufgrund dieses Spektrenvergleichs ist anzunehmen, dass bei der Reaktion von **23** mit **174** zwar ein anderes Produkt entsteht als bei der Reaktion mit **171**, jedoch beide Produkte kein Chlor enthalten und somit nicht der gesuchten Verbindung **167** entsprechen.

Im Gegensatz zum ersten Versuch lässt sich bei dem aus der zweiten Reaktion erhaltenen Feststoff ein gut aufgelöstes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erstellen, auch wenn die Löslichkeit des Feststoffes in C_6D_6 nur klein ist. Dies deutet darauf hin, dass eine Co(I)-Verbindung erhalten wurde. Auch hier liegen allerdings die Signale des Cp'-Liganden zwischen 6.0 und 6.5 ppm – es hat demnach eine Zersetzung des Komplexes stattgefunden. Auch das IR-Spektrum bestätigt dies: es ist, bis auf das Fehlen der breiten Bande bei $\tilde{\nu} = 3406\text{ cm}^{-1}$, weitestgehend identisch zu demjenigen der ersten Verbindung. Möglicherweise hat hier in der Reaktionsmischung verbliebenes Kalium zu einer Reduktion der Co(II)-Spezies geführt, was die rasche Farbveränderung bei der Aufarbeitung und den Erhalt des gut aufgelösten NMR-Spektrums erklären würde.

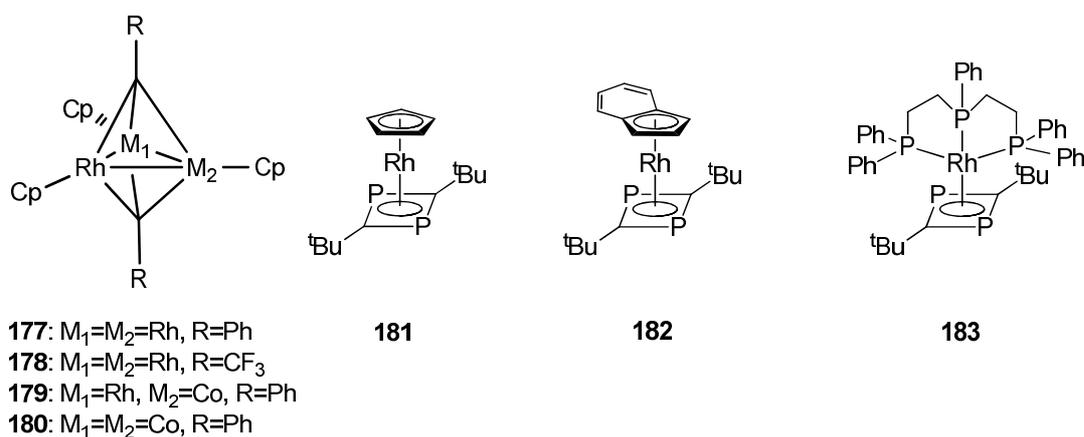
Aus Zeitgründen unterblieben weitere Versuche, **174** ohne Reste elementaren Kaliums zu erhalten und mit **23** umzusetzen. Die bis dahin erhaltenen Resultate legen allerdings die Vermutung nahe, dass die gesuchte Verbindung **167** nicht über die gleiche Stabilität wie **4** verfügt und somit nicht wie geplant eine einfacher handhabbare Alternative zu **4** darstellt.

3.5 Umsetzung des Cyclopentadienylrhodium-Chelatkomplexes **176** mit *tert*-Butylphosphaethin (**5**)

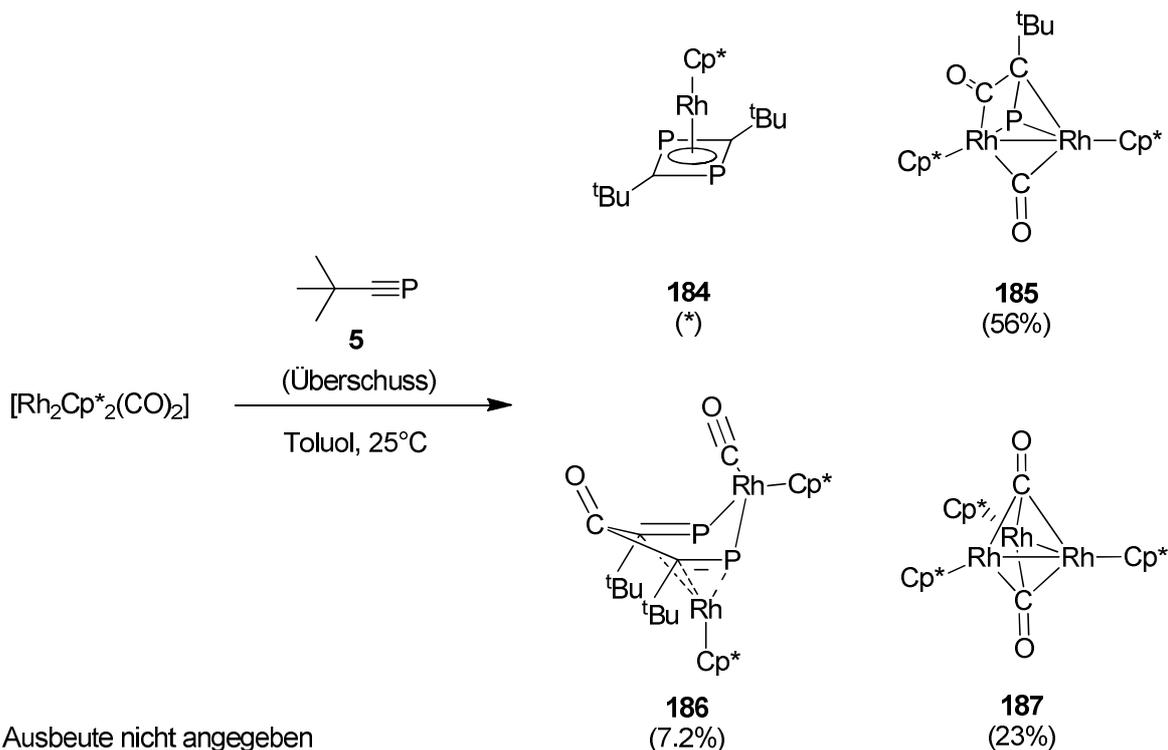
Analog zum Cobalt-Ethen-Komplex **25** wurde von KIRLEIS der entsprechende Rhodium-Ethen-Komplex **176** hergestellt. In der vorliegenden Arbeit wurde **176** nicht wie beschrieben als braunes Öl, sondern als gelbbrauner Feststoff in hoher Reinheit und guter Ausbeute (80%, Lit. 72%) erhalten.¹¹⁹



Es ist naheliegend zu vermuten, dass **176** in ähnlicher Art reagieren könnte wie **25**. Trirhodium-Cluster wie $\text{Rh}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-CPh})_2$ (**177**)¹²⁰ und $\text{Rh}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-CCF}_3)_2$ (**178**),¹²¹ sowie die von KAWAMURA synthetisierten Rhodium-Cobalt-Mischcluster $\text{CoRh}_2\text{Cp}_3(\mu_3\text{-CPh})_2$ (**179**) und $\text{Co}_2\text{RhCp}_3(\mu_3\text{-CPh})_2$ (**180**)¹²² sind bekannt. Ebenso wurde bereits eine Reihe von 1,3-Diphosphacyclobutadien-Rhodium-Komplexen wie zum Beispiel **181**,¹²³ **182**¹²⁴ und **183**⁸⁶ dargestellt.

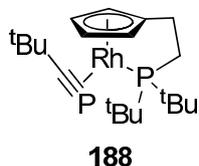


HITCHCOCK *et al.* haben bei der Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{Cp}^*(\text{CO})_2]$ mit einem Überschuss an *tert*-Butylphosphaethin mehrere Produkt-Komplexe isolieren können. Nebst dem Hauptprodukt **185**, welches eine Phosphaethin-Einheit integriert, finden sich als Nebenprodukte sowohl der Diphosphet-Komplex **184** als auch ein Phosphaalkin-freier $(\mu_3\text{-CO})_2$ -Trirhodium-Cluster **187** sowie ein bis dahin unbekannter bimetallischer Komplex **186** mit zwei Phosphaethin-Einheiten.¹²⁵



Aufgrund der Vielzahl möglicher Produkte ist daher die tatsächliche Reaktionsweise von **176** mit **5** sehr interessant und könnte zur Erhellung mechanistischer Fragen beitragen.

Bei der Umsetzung des Rhodium-Ethen-Komplexes **176** mit 0.8 Äquivalent *tert*-Butylphosphaethin (**5**) in THF bei Raumtemperatur stellte sich heraus, dass zumindest teilweise ein Ligandaustausch vom Ethen zum Phosphaethin am Rhodium stattfindet, so dass der Mono-Rhodium-Mono-Phosphaethin-Komplex **188** entsteht, welcher im Falle des Co-Komplexes nicht erhalten werden konnte.



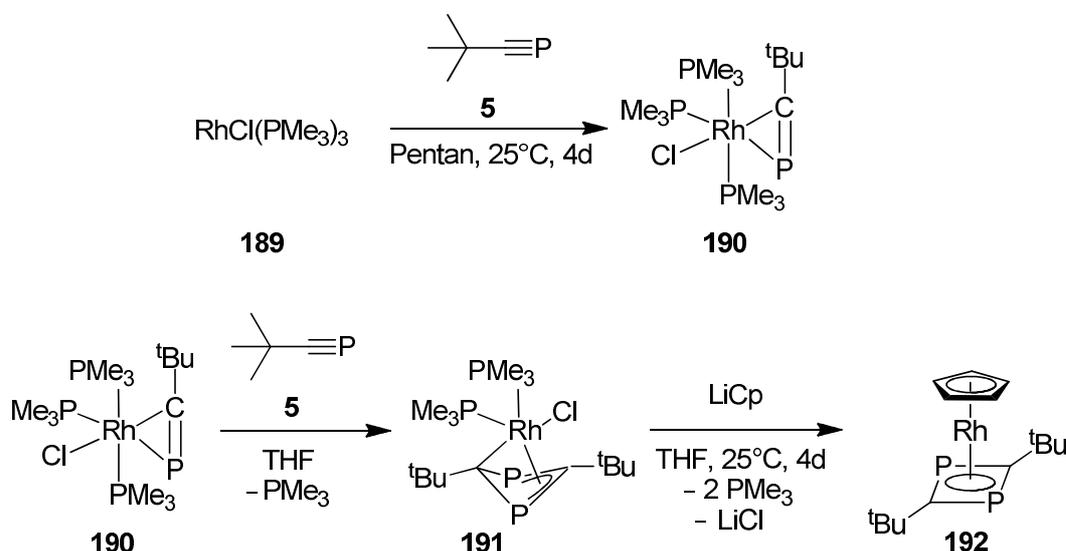
Der Nachweis der Verbindung über ^{31}P -NMR-Spektroskopie ist recht eindeutig: ein gegenüber dem Edukt **176** nur gering verschobenes Signal bei $\delta(\mathbf{188}) = 101.5 \text{ ppm}$ [$\delta(\mathbf{176}) = 99.3 \text{ ppm}$] und mit einer sehr ähnlichen ^{103}Rh - ^{31}P -Kopplung von $J_{\text{RhP}}(\mathbf{188}) = 210.3 \text{ Hz}$ [$J_{\text{RhP}}(\mathbf{176}) = 211.8 \text{ Hz}$] weist auf den nach wie vor an das Rhodium-Atom gebundenen Di-*tert*-butylphosphan-Seitenarm hin. Zusätzlich spaltet das Signal jedoch weiter zum Dublett von Dublett auf. Die zweite Kopplung beträgt hierbei nur

8.7 Hz und ist in einem weiteren Dublett von Dublett bei $\delta = -48.4$ ppm wiederzufinden, was auf eine P-P-Kopplung zwischen Di-*tert*-butylphosphan und komplexiertem *tert*-Butylphosphaethin hinweist. Das Phosphaethin **5** ($\delta = -69.2$ ppm) erfährt durch die Komplexbildung nur eine geringe Tieffeld-Verschiebung.

Der Komplex ist thermisch labil, da eine längere Erwärmung des Reaktionsgemisches auf 50 °C, ebenso wie allzu langes Rühren, offenbar zur Zersetzung der neu gebildeten Spezies führt.

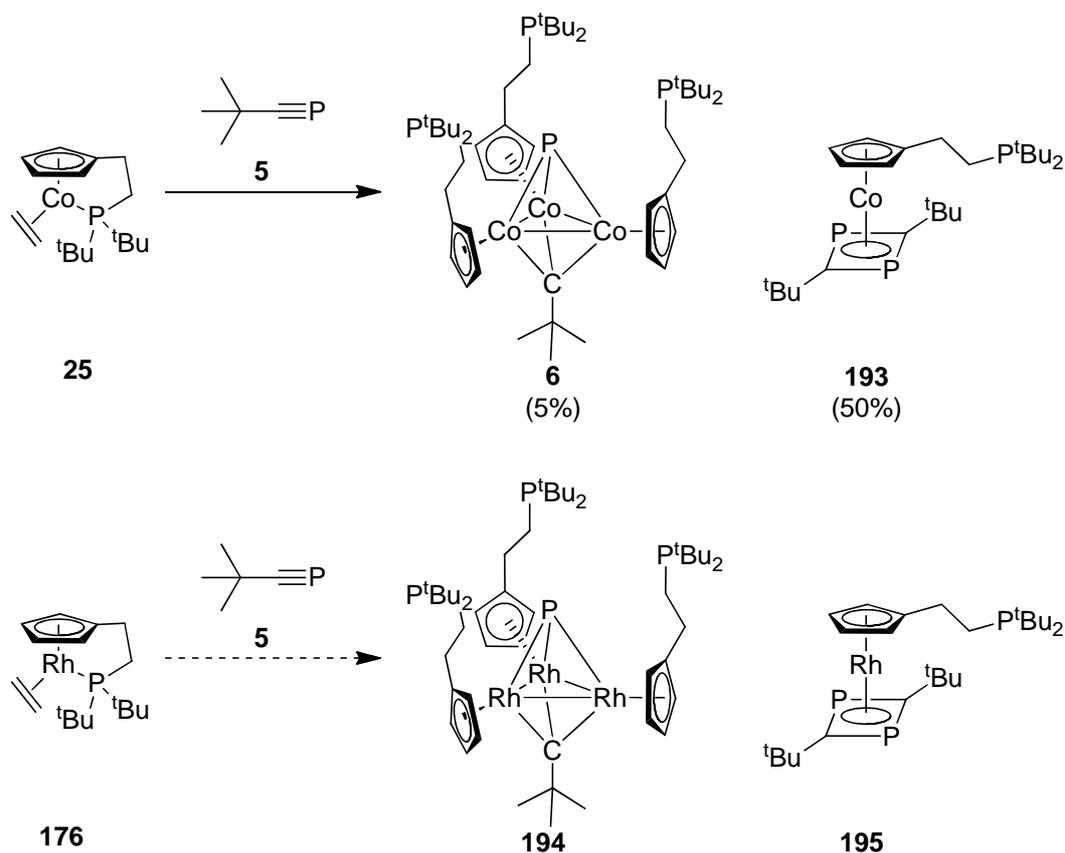
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird zudem die Desymmetrisierung des Moleküls deutlich: während für **176** die Cyclopentadienyl-H als zwei Multipletts (AA'BB'-System) erscheinen, werden für den Cp-Ring von **188** drei Multipletts bei $\delta = 5.69, 5.06$ und 4.88 ppm gefunden. Die Multiplizitäten und die Integrale konnten nicht genau bestimmt werden, da die Signale teilweise von denen Cp-haltiger Verunreinigungen überlagert werden und zudem leicht verbreitert sind. Ihre Zuordnung zu **188** ist jedoch mit Hilfe von 2D-NMR-Spektroskopie (HMBC-Spektrum) eindeutig. **188** scheint somit in einer definierten Konformation vorzuliegen, eine freie Drehung des Liganden findet nicht statt. Dazu passt, dass im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Multiplett bei $\delta = 5.69$ ppm im Vergleich mit den drei anderen Cp-H-Signalen stärker zum tiefen Feld verschoben ist: vermutlich ist eine schwache Wasserstoffbrückenbindung zum freien Elektronenpaar des Phosphaalkin-P hierfür verantwortlich.

In der Literatur konnte – in Form der von HAAS gefundenen Verbindung **190** – lediglich ein einziges weiteres Beispiel eines solchen Mono-Rhodium-Mono-Phosphaalkin-Komplexes gefunden werden.



Das Signal des Phosphaalkins im ^{31}P -NMR-Spektrum von **190** ist mit $\delta = -4.59$ ppm deutlich stärker zum tiefen Feld verschoben als in **188**. Mit einem Überschuss an $t\text{BuCP}$ reagiert **190** weiter zum Komplex **191**, Anbieten von Cyclopentadienyl-Liganden führt dann zum Diphosphet-Produkt **192**.¹²⁶

NMR-spektroskopisch wurden allerdings in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen weder Hinweise für die Bildung eines Trirhodium-Clusters noch für die Bildung eines Diphosphets gefunden. Da die Signale des Cobalt-Komplexes **25** und des entsprechenden Rhodium-Komplexes **176** im ^{31}P -NMR-Spektrum sehr ähnlich sind ($\delta = 95.1$ ppm für **25** und 99.3 ppm für **176**), sind auch für deren Derivate vergleichbare NMR-Werte zu erwarten.



Entsprechend erwartet man für das μ_3 -Phosphoratom eines Rhodium-Clusters **194** eine chemische Verschiebung um $\delta = \text{ca. } 200$ ppm, die aber auch dann nicht beobachtet wird, wenn **176** im Überschuss eingesetzt wird. Auch in einem weiter gefassten Messbereich (bis $\delta = 600$ ppm) konnten keine Signale gefunden werden. Es kann allerdings nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass das erwartete ^{31}P -

NMR-Signal nicht nur aufgrund von Rh-P-Kopplungen aufgespalten, sondern auch breit ist und daher im Rauschen des NMR-Spektrums untergeht. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits von FOERSTNER für den Tricobalt-Cluster **6** geschildert.⁴⁶

Ein Diphosphet-Komplex **195**, den man bei Umsetzung eines Überschusses an **5** mit **176** erwarten würde, entsteht ebenfalls nicht. Zum Vergleich wurde der Cobaltkomplex **193** mit Peaks von $\delta = 37.8$ ppm (1,3-Phosphacyclobutadien) und $\delta = 28.9$ ppm (unkomplexiertes Phosphan im Cp-Seitenarm) im ³¹P-NMR-Spektrum herangezogen.

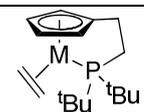
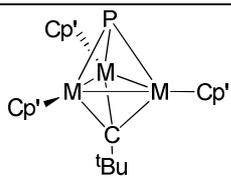
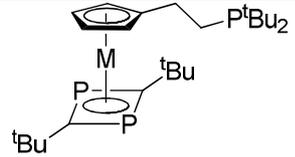
	M = Co (δ [ppm])	M = Rh (δ [ppm])
	25 (95.1)	176 (99.3, d)
	6 (Cp': 27.0, s, PCo ₃ : 189.9, br)	194 (Cp': ca. 30, s, PRh ₃ : ca. 200, q)
	193 (Cp': 28.9, s, (PC ^t Bu) ₂ : 37.8)	195 (Cp': ca. 30, s (PC ^t Bu) ₂ : ca. 45, d)

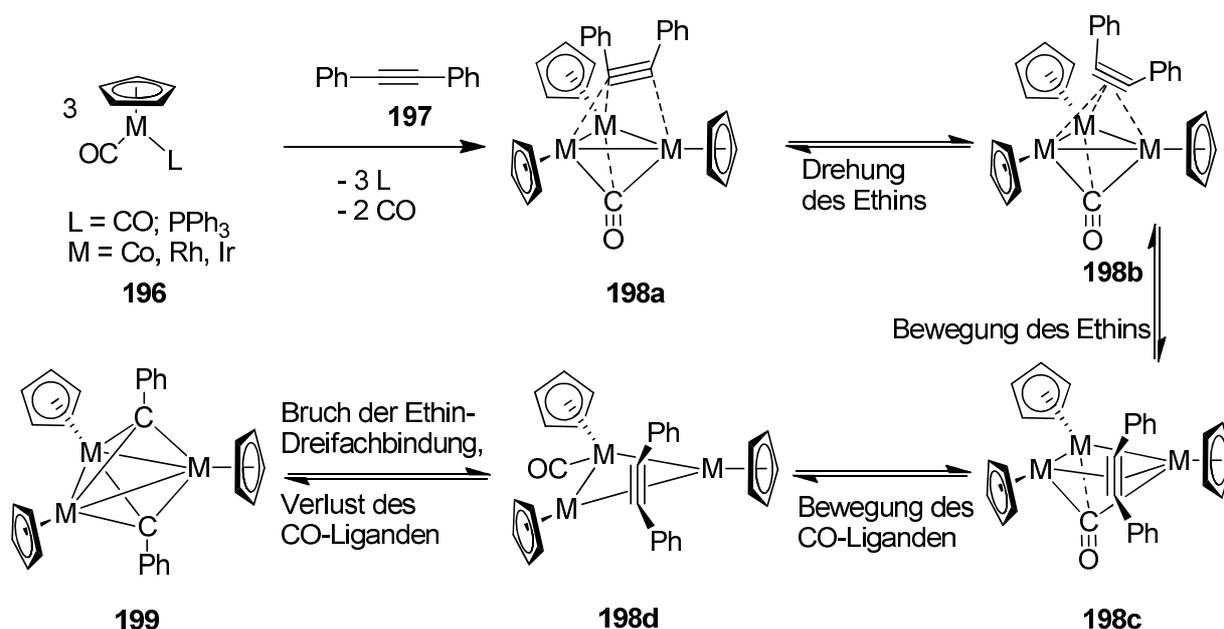
Tabelle 6: Experimentell gefundene ³¹P-NMR-chemische Verschiebung (C₆D₆, δ in ppm) von **25**, **6**, **193** und **176**; erwartete Werte für **194** und **195** (*kursiv*), Cp' = C₅H₄(CH₂CH₂P(^tBu)₂).

Aufgrund der Kopplung mit Rhodium müsste das entsprechende Signal der Phosphacyclobutadien-Phosphoratome in **195** als Dublett vorliegen. Im ³¹P-NMR-Spektrum werden im Bereich von $\delta = 30$ ppm mehrere Signale gefunden. Somit müssen Produkte mit unkomplexiertem Cp-Phosphanseitenarm entstanden sein, und Signale im Bereich um $\delta = 60$ ppm weisen ausserdem auf den oxidierten, freien Phosphanseitenarm hin. Im Bereich um 40 ppm ist jedoch nur ein kleines Singulett zu sehen. Ein Dublett findet sich bei $\delta = 78.6$ ppm ($J_{\text{RhP}} = 201.5$ Hz). Obwohl nicht auszuschließen ist, dass ein erwartetes Dublett für **195** diese chemische Verschiebung aufweist, ist mit $J_{\text{RhP}} = 201.5$ Hz die Kopplung zu groß für eine derartige Struktur. Der zum Vergleich herangezogene 1,3-Phosphacyclobutadien-Rhodium-Komplex **192** weist

beispielsweise lediglich eine Kopplung von $J_{\text{RhP}} = 31.5$ Hz (und eine Verschiebung von $\delta = 48.9$ ppm) auf.¹²⁶

Um die Bildung eines Trirhodium-Clusters zu forcieren, wurden in einem weiteren Versuch 0.5 Äquivalenten *tert*-Butylphosphaethin (**5**) zu einer 50°C warmen Lösung von **176** in THF über einen Zeitraum von mehreren Stunden mit Hilfe einer Spritzenpumpe zugegeben. Auch unter diesen Bedingungen konnte jedoch kein Cluster erhalten werden.

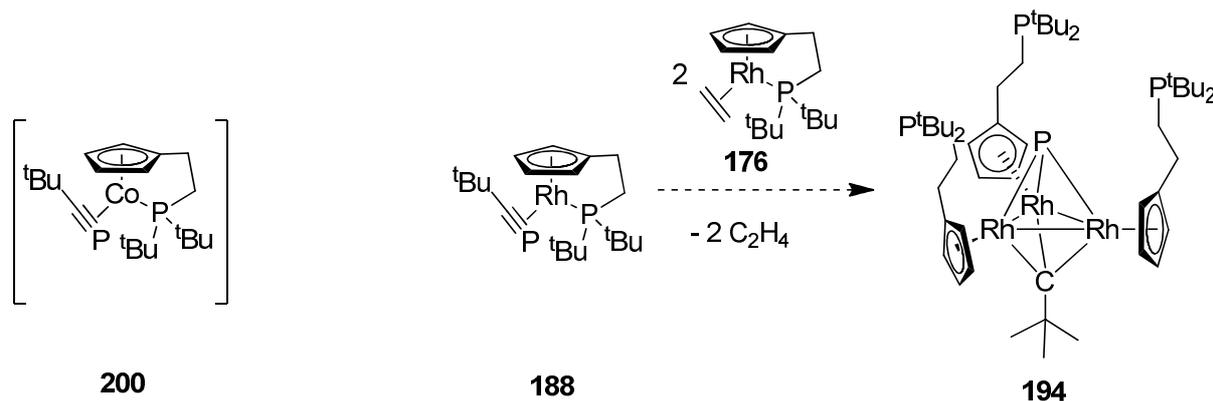
Einen Erklärungsansatz für das Ausbleiben eines Trimetall-Clusters bieten CLAUSS *et al.* mit mechanistischen Überlegungen zur Bildung von **199** aus $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (**196**) und Diphenylethin (**197**).¹²⁰ Basierend auf experimentellen Ergebnissen wird als erster Schritt die Bildung eines Metall-Trimers der Form $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\text{CO})_3$ postuliert. Eine Anlagerung von **197** erfolgt erst anschließend. Für die Weiterreaktion spielt in dem von den Autoren aufgrund von Berechnungen als wahrscheinlich angesehenen Mechanismus ein CO-Ligand eine wichtige Rolle: er stabilisiert das Metalltrimer als trigonale Pyramide, während das Ethin angelagert wird (**198a**), erleichtert Drehungen (**198b**), ermöglicht die Insertion von **197** in eine Metall-Metall-Bindung (**198c**) und stabilisiert auch das Schlüsselintermediat **198d**. Ein entsprechendes Intermediat ohne CO-Ligand wäre gemäß Berechnungen sehr energiereich und damit unwahrscheinlich. Erst ganz zum Schluss wird die Dreifachbindung unter Abspaltung des CO-Liganden gebrochen.



Dieser Hypothese folgend wäre die Bildung eines Trimetall-Clusters weniger abhängig vom eingesetzten Phosphaalkin, dafür aber umso mehr von den ursprünglich vorhandenen Liganden des Komplexes, insbesondere des Phosphan-Liganden, der bei **25** und **176** in Analogie zum CO-Liganden im Mechanismus von CLAUSS gesehen werden kann.

Dass der Phosphan-Seitenarm für die Bildung des Clusters essentiell ist, wurde bereits von FOERSTNER beschrieben: Zu **25** ähnliche Cyclopentadienylkomplexe, aber ohne Chelat-Ligand, reagieren unter gleichen Bedingungen nur in Spuren zum Cluster (vgl. Einleitung, S. 10). Durch die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wird deutlich, dass nicht nur der Chelat-Effekt an sich, sondern auch in hohem Maße die Bindungsstärke des Phosphan-Liganden entscheidend ist. KIRLEIS konstatierte für **176** eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff im Vergleich zu **25**.¹¹⁹ Möglicherweise ist demnach die Bindung des Phosphan-Seitenarms an das Metall im Rhodiumkomplex **176** stärker als im Cobaltkomplex **25**. Entsprechend scheint die vergleichsweise hohe Labilität des Seitenarms in **25** die Cluster-Bildung zu begünstigen, während bei der Reaktion von ^tBuCP mit **176** der unterstützende Effekt des Seitenarms für die Clusterbildung entfällt. Gleiches gilt dann je nach Angebot an Phosphaalkin für die Bildung eines Diphosphet-Komplexes.

Dies würde bedeuten, dass **25** und **176** trotz hoher struktureller und elektronischer Ähnlichkeit frappant unterschiedlich mit **5** reagieren: im Falle von **176** erfolgt lediglich ein Liganden-Austausch, die Position am Metallzentrum bleibt weitestgehend blockiert und die Bildung einer trimetallischen Struktur wird verhindert. Der entsprechende Cobalt-Cluster hingegen kann dargestellt werden, **25** trimerisiert in einem ersten Schritt (weswegen der entsprechende Mono-Cobalt-Mono-Phosphaethin-Komplex **200** auch nicht beobachtet werden könnte). Von zentraler Bedeutung für zukünftige mechanistische Untersuchungen ist daher der Nachweis von **200**, welcher diese Hypothese widerlegen könnte, oder aber die Isolierung von **188**, welches dann mit Zugabe von zwei Äquivalenten **176** möglicherweise zum Cluster **194** weiterreagieren könnte.



Da es sich bei dem Mono-Rhodium-Mono-*tert*-Butylphosphaethin-Komplex **188** um eine ungewöhnliche Verbindung handelt, wurden weitere Versuche zur vollständigen Umsetzung von **176** mit **5** zu **188** angestellt. Bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen stellte sich heraus, dass offenbar ein zur Komplexbildung befähigtes Lösungsmittel wie THF oder Diethylether zwingend erforderlich ist, da längeres Rühren in Hexan mindestens teilweise zur Zersetzung des Eduktes, auf jeden Fall aber nicht zum gewünschten Produkt führte. Als Nebenprodukt konnte aufgrund der typischen $^1\text{H-NMR}$ -Signale um $\delta = 6$ ppm lediglich der freie Cp'-Ligand identifiziert werden.

Auch ein Experiment mit einem Gemisch aus THF und Hexan im Verhältnis von ca. 3:1 (Hexan wurde zwecks besserer Dosierung geringer Mengen **5** als Träger-Lösungsmittel verwendet) ergab nur Spuren von **188**.

Die Reproduzierbarkeit der Reaktion ist nur bedingt gegeben. Faktoren für sehr unterschiedlich ausfallende Resultate werden bereits in kleinsten Änderungen der Konzentration von Lösungsmitteln und Reaktanden oder Variationen in der Stärke des Argonstroms (Abtransport von freiwerdendem Ethen) vermutet. In den meisten Fällen wurde wenig bis gar kein **188** erhalten, obwohl die Reaktionsbedingungen so weit möglich identisch zu erfolgreicher verlaufenden Versuchen gewählt wurden. Auch ein Versuch, die Auswirkungen von Konzentration und Temperatur zu testen, indem eine Lösung von **176** und **5** in THF auf verschiedene Kolben aufgeteilt und verschiedenen Reaktionsbedingungen unterworfen wurde, verlief erfolglos, da nur in einem der Ansätze überhaupt Spuren von **188** gefunden werden konnten.

Interessanterweise scheint dabei ausgerechnet die zugegebene Menge an Phosphaethin nicht entscheidend zu sein: sowohl in Ansätzen mit Überschuss an **5** als auch in solchen mit Unterschuss konnten nennenswerte Mengen an **188** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Es muss außerdem davon ausgegangen werden, dass **188**, obwohl es sehr langsam gebildet wird, in Lösung nur eine begrenzte Lebensdauer hat und entweder mit sich selbst oder noch in der Lösung vorhandenen weiteren Komponenten reagiert, da jeweils nach wenigen Tagen kein **188** mehr in den Proben festgestellt werden konnte.

Stattdessen beobachtet man – oftmals schon in den ersten Minuten nach Start der Reaktion – eine Trübung der Reaktionslösung bis hin zur Bildung eines braunen, pulverigen Niederschlags, der weder in Diethylether, THF noch *d*₆-Benzol löslich ist. Da Komplexe mit dem (Phosphanylethyl)cyclopentadienyl-Liganden, wie **6**, **176** oder **193**, im Allgemeinen über eine recht hohe Löslichkeit verfügen, ist anzunehmen, dass sich die Substanzen zersetzt haben und/oder polymere Produkte entstanden sind. Für zweiteres spricht, dass in den Reaktionslösungen kein freier Cp'-Ligand vorliegt, welcher bei Zersetzung von Komplexen wie **25** (beispielsweise an Kieselgel) üblicherweise beobachtet wird.

Zur Abklärung der Natur des ausgefallenen Feststoffes wurden ESI- und IR-Messungen durchgeführt. Hierbei wird deutlich, dass offenbar ein definiertes Produkt entsteht, da in unterschiedlichen Ansätzen jeweils nur ein großes Signal als Basispeak bei $m/z = 371$ zu sehen ist. Weitere nennenswerte Signale sind bei $m/z = 339$ (30%), 491 (10%), 575 (15%), 597 (12%) und 915 (20%) zu finden. Ein kleines Signal bei $m/z = 541$ (5%) deutet auf Vorhandensein kleiner, NMR-spektroskopisch nicht nachzuweisender Mengen des Diphosphet-Komplexes **195** hin ($M+H^+$). Es ist auch nicht auszuschließen, dass der Peak bei $m/z = 371$ lediglich das Oxid anzeigt, und der Peak bei $m/z = 339$ vom ursprünglich erhaltenen Produkt stammt (Differenz von 32 Masse-Einheiten, $2 \times ^{16}O$). Da das Molekulargewicht des Cp'-Ligand plus Rhodium bei 340 g/mol liegt, legt dies zusammen mit der relativen Unlöslichkeit die Vermutung nahe, dass – möglicherweise unter Eliminierung von H_2 – ein Oligomer aus Cp'- und Rhodiumeinheiten gebildet wurde. Ein Signal des freien Cp'-Ligands kann nicht beobachtet werden. Eine andere Möglichkeit ist eine Reaktion zwischen Cp'-Ligand und Phosphaethin, z.B. eine Diels-Alder-Cycloaddition, wie sie für Cyclopentadien und *tert*-Butylphosphaethin (**5**) bekannt ist.¹²⁷ Der Cp'-Ligand hat ein Molekulargewicht von 237 (Cp'⁻) bzw. 238 (Cp'H), das Phosphaalkin eines von 100, so dass der Peak bei $m/z = 339$ einem Fragment von Cp'H + *t*BuCP + H⁺ entspricht. Mit dem Vorhandensein zweier Phosphoratome in einem solchen Molekül und einer

damit verbundenen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff lässt sich auch der (Oxid-) Peak bei $m/z = 371$ schlüssig erklären.

Das IR-Spektrum zeigt Absorptionsbanden mit hoher Ähnlichkeit zu denen des Edukt-Komplexes **176**:¹¹⁹ die C-H-Schwingungen der CH₂-Gruppen des Seitenarms bei 2961 und 2901 cm⁻¹, die *tert*-Butylgruppen des Cp-Phosphanarms bei 1363 und 1017 cm⁻¹, und die C-H-Schwingung am Cp-Ring bei 798 cm⁻¹. Damit bestätigt sich die Annahme, dass das ausgefallene Material ein Reaktionsprodukt des Cp'-Liganden ist. Eine Bande bei $\tilde{\nu} = 1091$ cm⁻¹ könnte möglicherweise einem Phosphalken eines Diels-Alder-Produktes zuzuordnen sein (C=P-Schwingung),¹²⁸ eine scharfe Bande bei $\tilde{\nu} = 1260$ cm⁻¹ ist vermutlich auf ein Phosphanoxid (P=O-Schwingung) zurückzuführen.

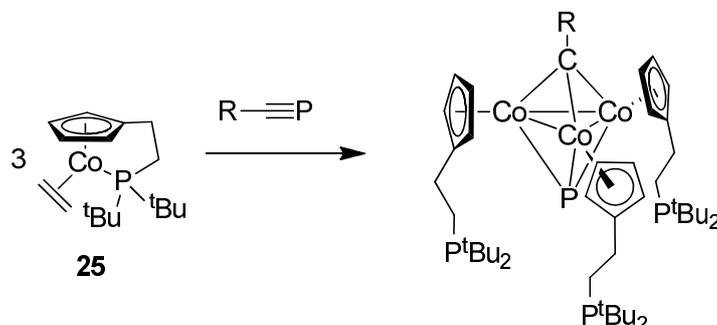
Es wird vermutet, dass der oben beschriebene Feststoff aus **188** entsteht und seine Bildung von der Konzentration an **188** in der Reaktionslösung abhängt. Obwohl keine weiterführenden kinetischen Untersuchungen angestellt wurden, würde diese Abhängigkeit erklären, warum auch in den erfolgreichsten Versuchen zur Darstellung von **188** nach anfänglich fast ausschließlicher Bildung des gewünschten Produkts (bis ca. 50% Umsatz von **176**) die Konzentration an **188** wieder abnahm.

Ein Versuch, **188** nach kürzerer Reaktionszeit unter Schutzatmosphäre säulenchromatographisch von unumgesetztem **176** abzutrennen, scheiterte.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Mono-Rhodium-Mono-Phosphaethin-Komplex **188** in einer Reihe von Versuchen sowohl in THF als auch in Diethylether beobachtet, aber nicht isoliert werden konnte. Es konnten keine Reaktionsbedingungen gefunden werden, unter denen **188** in verlässlicher Weise erhalten werden kann, und es wird vermutet, dass **188** in einer nicht näher definierten Weise oligomerisiert.

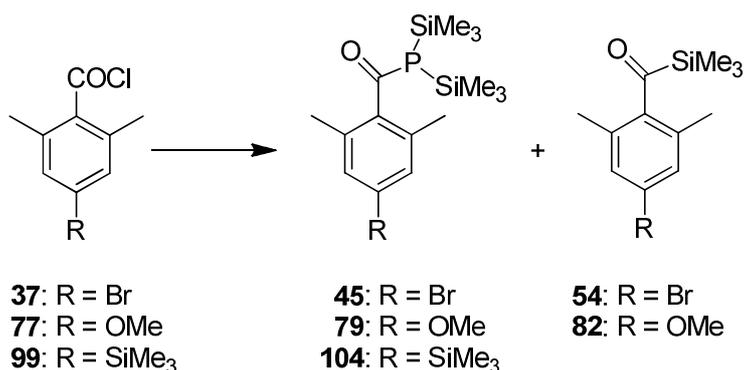
4. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Darstellung neuer aromatischer Phosphaalkine mit einem kreuzkupplungs-geeigneten Substituenten, welche mit dem Cobalt-Komplex **25** zu trigonal-bipyramidalen Tricobalt-Clustern umgesetzt werden sollten.



Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Säurechloriden mit gängigen Methoden synthetisiert und nach der Route von BECKER mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) umgesetzt.²⁴ Aus der Reaktion von 4-Brom-2,6-dimethylbenzoesäurechlorid (**37**) mit **11** unter milden Bedingungen wurden die neuen Verbindungen **A** und **B** erhalten, deren Strukturen nicht vollständig geklärt werden konnten. Es wird jedoch vermutet, dass es sich bei **A** um das Benzoyl[bis(trimethylsilyl)]phosphan **45** und bei **B** um das Acylsilan **54** handelt.

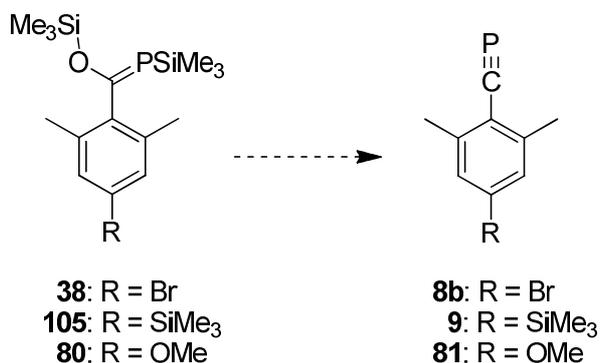
Die entsprechenden Analoga zu **A** und **B** konnten bei der Reaktion von **11** mit den Säurechloriden **77** und **99** beobachtet, aber nicht isoliert werden.



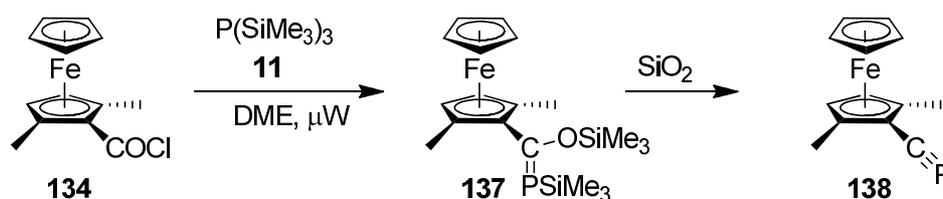
Diese Reaktion stellt einen neuen Zugang zu Acylsilanen dar, dessen Nachteile allerdings die noch geringe Reproduzierbarkeit der Reaktion sowie die Empfindlichkeit und die Kosten des verwendeten Reagenz **11** sind.

Die üblicherweise bei einer Reaktion von **11** mit einem Säurechlorid beobachteten Phosphaalkene konnten jeweils, wenn überhaupt, nur in kleinen Anteilen unter härteren Reaktionsbedingungen beobachtet werden. Eine Optimierung der Bedin-

gungen zugunsten der Bildung von Phosphaalkenen gelang nicht, die entsprechenden Phosphaalkine konnten ebenfalls nicht erhalten werden.



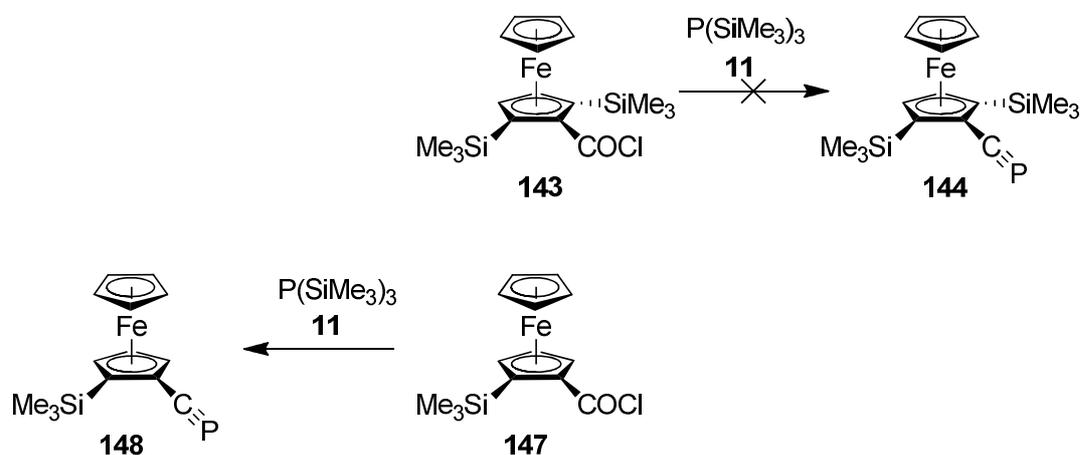
Die Arbeiten von WERNER¹⁰⁶ inspirierten zur Darstellung von Ferrocenylphosphaalkinen, um die Chemie von Phosphaalkinen und Ferrocenen weiter auszuloten. Im Gegensatz zu den Benzoyl-Derivaten reagiert 2,5-Dimethylferrocencarbonsäurechlorid (**134**) unter Mikrowellenbestrahlung in guter Ausbeute zum Phosphaalken **137**. Die Reaktion ist *Z*-stereoselektiv, das *E*-Isomer wird nur in Anteilen von weniger als 20% gebildet. Der Versuch, **137** säulenchromatographisch an Kieselgel aufzureinigen, scheiterte. Statt **137** wurde eine neue Verbindung erhalten, deren Änderung der chemischen Verschiebung zum hohen Feld vermuten lässt, dass es sich dabei um das Ferrocenylphosphaalkin **138** handelt.



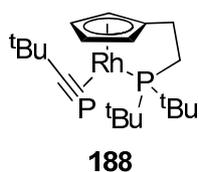
Sofern diese Vermutung zutrifft, handelt es sich bei **138** um den ersten Vertreter eines Ferrocenylphosphaalkins.

Versuche, auch das sterisch stärker gehinderte Di(trimethylsilyl)ferrocenylphosphaethin (**144**) zu erhalten, schlugen fehl. Hingegen konnte aus dem Mono(trimethylsilyl)-substituierten Ferrocensäurechlorid **147** durch fünftägiges Erhitzen in siedendem Dimethoxyethan direkt das Phosphaalkin **148** erhalten werden. Dies steht in Einklang mit Beobachtungen von MÄRKL und SEJPKA zu anderen, sterisch stark gehinderten Phosphaalkinen.^{57,58}

148 eröffnet einen einfachen Zugang zu einem chiralen Phosphaalkin, insbesondere, da eine Enantiomerentrennung auf der Carbonsäure-Vorstufe leicht gelingen sollte. Die reichhaltige Chemie von Phosphaalkinen kann somit um einen wichtigen Aspekt erweitert werden.



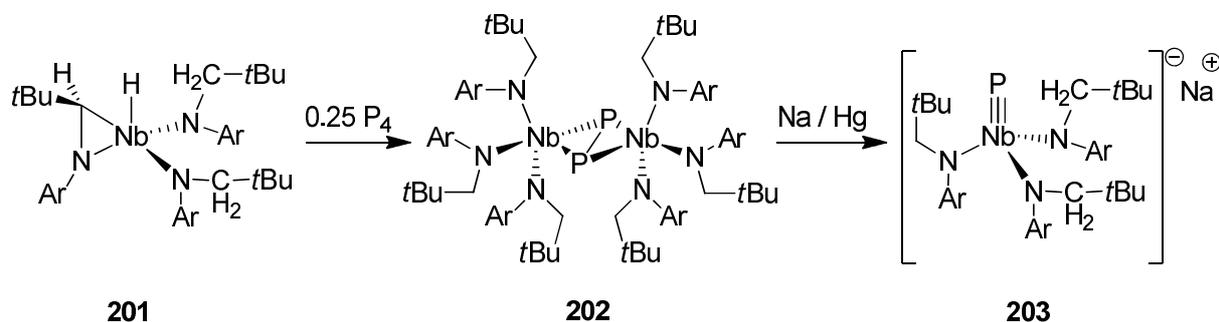
Ein Versuch, analog zu dem von FOERSTNER aus *tert*-Butylphosphaethin (**5**) und **25** synthetisierten Tricobalt-Cluster **6**⁴² einen entsprechenden Trirhodium-Cluster zu generieren, scheiterte. Es konnte jedoch NMR-spektroskopisch der Mono-*tert*-butylphosphaethin-Rhodium-Komplex **188** nachgewiesen werden.



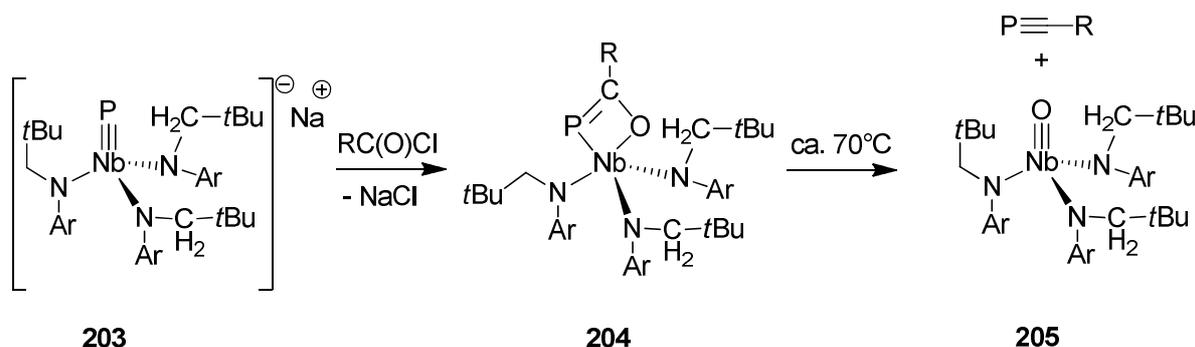
Die Verbindung ist instabil und polymerisiert rasch, so dass es nicht gelang, **188** zu isolieren oder in höheren Konzentrationen in Lösung zu erhalten. Da die entsprechende Cobalt-Verbindung für die Reaktion von **25** mit **5** postuliert, aber nicht nachgewiesen werden konnte, ist **188** eine aus mechanistischer Sicht interessante Verbindung.

Das Ziel der Arbeit, Phosphaalkine mit kreuzkupplungs-geeigneten Substituenten darzustellen, wurde nicht erreicht. Zwei alternative Synthesemethoden nach YOSHIFUJI²⁸ und nach GRUETZMACHER¹⁰⁴ wurden getestet, brachten jedoch ebenfalls keine Resultate. Eine weitere Synthesemethode für Phosphaalkine aus Säure-

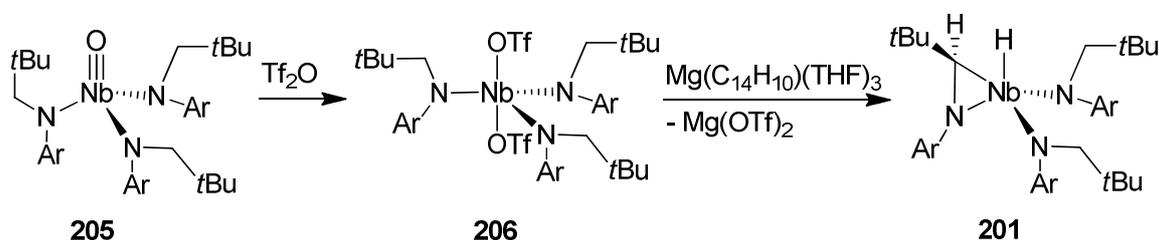
chloriden haben FIGUEROA und CUMMINS 2006 vorgestellt.¹²⁹ Sie generieren aus dem Niobaziridinhydrid **201** durch Umsetzung mit weißem Phosphor den μ -Diphosphorkomplex **202** und reduzieren diesen zum anionischen Komplex **203**.



Setzt man **203** mit einem Säurechlorid um, wird unter Freisetzung von Natriumchlorid ein O,P-Niobcyclobuten **204** gebildet, welches bei Erwärmung über eine [2+2]-Retro-Fragmentierung das entsprechende Phosphaalkin freisetzt.



Der stöchiometrisch entstehende Oxo-Komplex **205** kann oftmals in kristalliner Form abgetrennt und via den Bistriflatkomplex **206** und dessen Reduktion mit Magnesium-anthracen zum Niobaziridinhydrid **201** regeneriert werden.



Das Niob-System wird von den Autoren als Alternative vor allem für die Darstellung kleinerer Mengen an *tert*-Butylphosphaethin (**5**) vorgeschlagen, da damit die relativ aufwendige Synthese des empfindlichen Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) vermieden werden kann. Das Niobcyclobuten **204** kann isoliert und aufgrund seines hohen Ge-

wichts ideal zur Dosierung kleiner Mengen **5** verwendet werden: Erhitzen in Lösungsmittel führt zur quantitativen Freisetzung von **5**, welches unter Vakuum mitsamt dem Lösungsmittel direkt auf weitere Reaktanden überführt werden kann.

In dieser Arbeit wurde aufgrund der langwierigen Darstellung des Niob-Komplexes darauf verzichtet, die angestrebten Phosphaalkine auf diese Weise darzustellen. Möglicherweise kann hier jedoch zukünftig eine Zusammenarbeit mit der Gruppe von CUMMINS anvisiert werden. Auch wenn die Methode hauptsächlich für kleinere Mengen an Phosphaalkin anwendbar ist, könnten erste Versuche zur Darstellung der entsprechenden Tricobalt-Cluster unternommen werden. Ausserdem würden Informationen beispielsweise über die ^{31}P -chemische Verschiebung nützliche Hinweise auch für die Syntheseroute nach BECKER liefern. Da bei der Umsetzung von **37** mit **11** bei höheren Temperaturen auch eine große Anzahl an Nebenprodukten erhalten wurde, besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass auch kleine Mengen des Phosphaalkins **8b** entstanden sind. Mit den bekannten NMR-Daten könnte in zukünftigen Versuchen gezielt nach den Signalen des Phosphaalkins gesucht und die Synthese dahingehend optimiert werden.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Angaben

Alle Reaktionen mit luft- und hydrolyseempfindlichen Verbindungen wurden unter Verwendung der Standard-Schlenk-Technik mit Argon als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen wurden durch Ausheizen im Hochvakuum von Luft- und Feuchtigkeitsspuren befreit und anschließend unter Argon gesetzt. Die Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF), Diethylether (Et₂O), Dimethoxyethan (DME) und Toluol wurden über Natrium bis zur Blaufärbung des zugesetzten Benzophenons unter Rückfluss erhitzt und unter Stickstoff bzw. Argon (DME) abdestilliert. Hexan und Dichlormethan (DCM) wurden über Calciumhydrid getrocknet und unter Stickstoff abdestilliert. Pentan wurde entweder über Calciumhydrid getrocknet oder mit wenig Natrium für einige Stunden gerührt und anschließend jeweils unter Argon abdestilliert. *d*₆-Benzol wurde über Natrium unter Rückfluss erhitzt und unter Argon abdestilliert. *d*₁-Chloroform (CDCl₃), *tert*-Butylmethylether (TBME) und Petrolether (PE) wurden über CaCl₂ unter Rückfluss erhitzt und unter Argon (CDCl₃) bzw. Stickstoff (PE, TBME) abdestilliert. Die zur Säulenchromatographie verwendeten Lösungsmittelgemische wurden durch einen durchgeleiteten Argonstrom mit Argon gesättigt. Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Firma Grace Davison mit der durchschnittlichen Partikelgrösse von 40 µm als stationäre Phase verwendet, die Abmessungen der Säule (Höhe x Durchmesser in cm) sowie das Laufmittelgemisch sind jeweils angegeben. Das Kieselgel wurde für luft- und hydrolyseempfindliche Substanzen dreimal im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon gesetzt. Die Trennungen wurden nach der Methode der Flash-Säulenchromatographie durchgeführt.¹³⁰

Ausgangsverbindungen wurden, falls nicht anders beschrieben, entsprechend der angegebenen Literatur hergestellt oder käuflich erworben und wie erhalten eingesetzt.

Von literaturbekannten und kommerziell erhältlichen Verbindungen, soweit ihre Darstellung aufgrund abgeänderter SyntheseprozEDUREN im Folgenden aufgeführt ist, werden nur die Daten der ¹H-NMR-Spektroskopie genannt, um einen schnellen Vergleich zu ermöglichen.

Literaturbekannte Verbindungen mit unvollständigen analytischen Daten wurden soweit möglich vollständig charakterisiert und entsprechend aufgeführt.

¹H-NMR -Spektren wurden, soweit nicht anders beschrieben, bei 25 °C mit den Geräten AVS 200 (200.1 MHz), AVS 400 (400.1 MHz) und DPX 400 (400.1 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die gemessenen chemischen Verschiebungen δ beziehen sich auf die jeweiligen Signale unvollständig deuterierter Lösungsmittel als internem Standard ($\delta = 7.16$ ppm bei C₆D₆ und $\delta = 7.26$ ppm bei CDCl₃). In den ¹H-NMR Spektren wurden Signalmultiplizitäten wie folgt abgekürzt: Singulett = s, Dublett = d, Dublett von Dublett = dd, Triplet = t, Multiplett = m.

¹³C-NMR-Spektren wurden bei 25 °C mit dem Gerät DPX 400 (100.6 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Lösungsmittelsignale deuterierter Lösungsmittel wurden als interner Standard verwendet ($\delta = 108.06$ ppm bei C₆D₆ und $\delta = 77.16$ ppm bei CDCl₃). In vielen Fällen erfolgte die Zuordnung mit Hilfe von zweidimensionalen NMR-Spektren (HMQC, HSQC, HMBC). In den ¹³C-NMR Spektren wurden Signalmultiplizitäten wie folgt abgekürzt: Singulett = s, Dublett = d, Quartett = q, m = Multiplett.

³¹P-NMR-Spektren wurden, in der Regel ¹H-entkoppelt, mit 85%iger wässriger Phosphorsäure als externem Standard aufgenommen. Signalmultiplizitäten der Signale werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dublett, br = breit.

IR-Spektren wurden mit den FT-IR-Spektrometern 580 und 1170 der Firma Perkin-Elmer als Golden Gate ATR gemessen. Die Signale werden gemäß ihrer Intensität in stark (s), mittel (m), schwach (w) und breit (br) unterschieden.

Massenspektren (MS) wurden mit den Spektrometern MAT 112 und MAT 312 der Firma Finnigan aufgenommen. Die Untersuchungen erfolgten unter fraktionierter Verdampfung der Substanzen bei angegebenem Ionisierungspotenzial.¹³¹

LC-TOF-MS (ESI)-Spektren wurden mit einer Micromass LCT, ausgerüstet mit einer Lock Spray-Einheit, sowie mit einem Q-TOF premier LC-MS/MS mit einer Ionsabre-

APCI-Quelle (25 μA , 350 $^{\circ}\text{C}$) gemessen. Als Lösungsmittel für die Proben wurde Acetonitril benutzt.

Elementaranalysen (CHN) wurden mit einer CHN-Rapid der Firma Heraeus mit Acetanilid als Standard gemessen.

Schmelzpunkte (Schmp.) wurden mit mit einer Schmelzpunktapparatur der Serie IA9200 von Electrothermal oder einem MPA100 OptiMelt der Firma Stanford Research Systems bestimmt und sind nicht korrigiert.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden mit einem Potentiostat Reference600 der Firma GAMRY Instruments durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril mit 0.1 mol/L Tetrabutylammonium Hexafluorophosphat als Elektrolyt verwendet. Die Messungen wurden mit einer Ag/Ag^+ (AgNO_3) Referenzelektrode und Platin als Arbeits- und Gegenelektrode bei 25 $^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Alle erhaltenen Potentiale wurden auf das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (FcH/FcH^+) kalibriert ($E_0 = 0.35 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl).

Reaktionen unter Mikrowellenbestrahlung wurden in einem Gerät der Firma CEM, Typ DiscoverTM Labmate unter Stickstoff oder Argon im „open vessel“-Modus in einem 80 mL-Gefäß durchgeführt. Zur Einstellung der Reaktionsparameter und zur Überwachung wurde die Steuerungssoftware „ChemDriver“ verwendet. Die eingestellten Parameter (Temperatur, Wattzahl, Aufheizrate RAMP und Reaktionsdauer HOLD) sind jeweils angegeben. Die Temperaturmessung erfolgte über einen IR-Sensor.

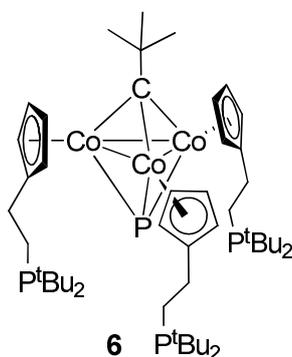
Die Nummerierung der Atome erfolgte willkürlich.

5.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift I zur Darstellung von Säurechloriden (AAV 1)¹³²

Zu einer Lösung des entsprechenden Säurechlorids in Et₂O wird ein leichter Überschuss (ca. 1.2 Äquiv.) Oxalylchlorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird mit wenigen Tropfen DMF als Katalysator versetzt und für ca. 1 h bei 25 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt kann anhand der Gasentwicklung verfolgt werden. Nach Beendigung der Gasentwicklung werden alle flüchtigen Bestandteile bei vermindertem Druck entfernt, und man erhält das Säurechlorid in quantitativer Ausbeute und im Allgemeinen sehr hoher Reinheit ohne weitere Aufreinigung.

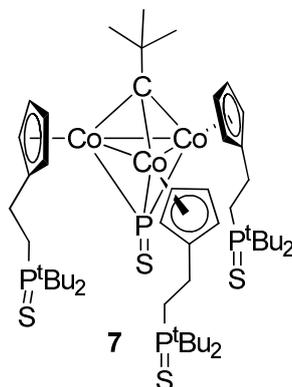
5.3 Darstellung von Cluster 7

5.3.1 [μ^3 : η^1 -(2,2-Dimethylpropanidin)-(μ^3 -phosphido)tris- $\{\eta^5$: η^1 -[2-(di-tert-butylphosphanyl-P)ethyl]cyclopentadienyl}tricobalt(Co-Co-Co)(I) (6)⁴²



Zu 469 mg (1.4 mmol) {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethyl]cyclopentadienyl}chlorcobalt(II) (4) in 50 mL THF wurden bei -50 °C 0.76 g (0.8 mmol, 0.53 Äquiv.) 5 zugegeben und dann 2 mL Natriumamalgam 1% (ca. 26 g, 11 mmol Na) zugetropft. Die Mischung wurde unter Rühren auf 25 °C erwärmt. Nach Entfernen des THF bei vermindertem Druck wurde der Rückstand in Et₂O aufgenommen, durch 3 cm Kieselgur filtriert und vom Et₂O befreit. Der rote Rückstand wurde säulenchromatographisch (22 x 4 cm, PE:Et₂O = 3:1) aufgereinigt. Es wurden 262 mg (56%) 6 als rotes, zähflüssiges Öl erhalten, welches ohne weitere Analytik im nächsten Schritt eingesetzt wurde.

5.3.2 [μ^3 : η^1 -(2,2-Dimethylpropanidin)-(μ^3 -thioxophosphido)tris- $\{\eta^5$: η^1 -[2-(di-tert-butylthioxophosphanyl-*P*)ethyl]cyclopentadienyl}tricobalt(Co-Co-Co)(I) (7)⁴²



262 mg (0.8 mmol) **6** wurden in 50 mL Et₂O und unter Rühren bei 25 °C mit ca. 75 mg (2.3 mmol, 2.9 Äquiv.) elementarem Schwefel versetzt. Nach Rühren über Nacht wurde die Lösung über 3 cm Kieselgur filtriert, die Fritte mit Et₂O nachgespült und der Et₂O vollständig entfernt und der Rückstand. 213 mg (72%; ausgehend von **4** über zwei Stufen 41%) **7** als dunkelrotes Öl, Identifizierung durch Spektrenvergleich (¹H- und ³¹P-NMR).⁴²

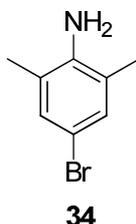
Röntgenstrukturtaugliche Kristalle konnten nach weiterer säulenchromatographischer Aufreinigung (25 x 3 cm, PE:TBME = 2:1) aus Et₂O als tiefdunkelrote Nadeln gewonnen werden. (Zers. ab 120°C)

5.3.2.1 Kristallstrukturanalyse von **7**

Summenformel C₅₀H₈₇Co₃P₄S₄, Molekulargewicht 1117.11, Kristallsystem unbekannt, Raumgruppe unbekannt, Gitterkonstanten $a = 11.050(4)$, $b = 21.164(10)$, $c = 24.716(11)$, $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 90$, $V = 5780(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 2368$, Absorptionskoeffizient $\mu = 1.137 \text{ mm}^{-1}$, STOE IPDS Diffraktometer, $T = 293 \text{ K}$, $MO_{K\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$, $\theta_{\min} = 2.08^\circ$, $\theta_{\max} = 26.13^\circ$, limitierende Indices $-13 \leq h \leq 13$, $-26 \leq k \leq 26$, $-30 \leq l \leq 30$, Reflexe gemessen/unabhängig 11411 / 7303, goodness-of-fit = 0.790, R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0363$, $wR_2 = 0.0562$, R-Indices (alle Daten): $R_1 = 0.0724$, $wR_2 = 0.0630$, minimale/maximale Restelektronendichte $-0.438 / 0.502 \text{ \AA}^3$, verwendete Software: ShelXS-97 (Strukturauflösung), ShelXL-97 (Strukturverfeinerung).

5.4 (4-Brom-2,6-dimethylphenyl)phosphaethin (8b)

5.4.1 4-Brom-2,6-dimethylanilin (34)⁵³



Zu 121.18 g (1.0 mol) 2,6-Dimethylanilin in 400 mL Chloroform wurden bei 0 °C 51.4 mL (159.82 g, 1.0 mol) Brom in 200 mL Chloroform über 4 h bei einer Innentemperatur von 0-5 °C zugetropft. Die Mischung wurde langsam auf 25 °C erwärmt, der entstandene Feststoff abfiltriert und aus ca. 1000 mL Wasser umkristallisiert.¹³³

Die nach mehreren Tagen erhaltenen blassrosa Kristallnadeln wurden in 400 mL Natronlauge 5M gelöst und über Nacht gerührt. Die entstehende organische Phase wurde abgetrennt und die wss. Phase mit 3 x 100 mL DCM nachgewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

153.83 g (76.9%) **34** als hellgelber Feststoff (Schmp. 53°C, Lit. 51-53°C¹³⁴).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.15 (s, 6H, -CH₃), 7.07 (s, 2H, CH_{arom}) ppm.

5.4.2 4-Bromo-2,6-Dimethylbenzonnitril (35)^{52, 54}



Herstellung des Cu-Katalysators für die SANDMEYER-Reaktion: Zu einer Lösung von 33.46 g (134 mmol) CuSO₄·5H₂O in 94 mL Wasser wurde eine Lösung von 8.40 g (66 mmol) Na₂SO₃ in 26 mL Wasser bei 25 °C langsam zugetropft. Zu der Lösung wurden 9.80 g (200 mmol) NaCN gegeben. Der Niederschlag wurde durch Dekantieren mit Wasser gewaschen, in 80 mL 4.5 M wss. NaCN-Lösung gelöst und mit 150 mL Toluol bedeckt.

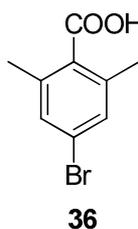
SANDMEYER-Reaktion: Zu einer Suspension von 20.00 g (100 mmol) **34** in 44 mL (ca. 300 mmol) halbkonz. Schwefelsäure wurden bei 0-5 °C 40 mL einer wss. 2.5 M Natriumnitrit-Lösung zugetropft. Anschließend wurde die Suspension durch spatel-

weise Zugabe von festem Na_2CO_3 neutralisiert und unter heftigem Rühren in die eisgekühlte Katalysator-Lösung eingetragen, bei 0 °C weitere 30 min gerührt und anschliessend über Nacht auf 25 °C erwärmt. Anschließend wurde die Mischung langsam auf 100 °C erhitzt und einige Minuten gerührt. Nach dem Abkühlen auf 25 °C wurde die Toluolphase mit Hilfe einer Spritze abgetrennt, und die wss. Phase wurde mit 5 x 50 mL Toluol extrahiert.

Nach Eindampfen der Toluolphasen wurden 16.58 g (78.9%) **35** als gelboranger Feststoff in ausreichender Reinheit erhalten. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (PE:DCM = 1:1) oder durch Wasserdampfdestillation aufgereinigt, farblose bis hellgelbe Nadeln (Schmp. 71-72 °C, Lit.: 71-72 °C⁵²).

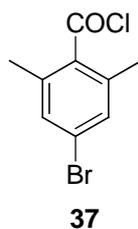
¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 2.50 (s, 6H, CH_3), 7.30 (s, 2H, CH_{arom}) ppm;
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 20.7 ($-\text{CH}_3$), 112.5 (C_{arom}), 116.8 (C_{arom}), 127.2 ($-\text{CN}$), 130.7 (CH_{arom}), 144.0 (C-Br) ppm.

5.4.3 4-Brom-2,6-dimethylbenzoesäure (**36**)⁵²



3.00 g (14 mmol) **35** wurden in 10 mL Schwefelsäure 70% während 1 h bei 100 °C gerührt. Dann wurde die Temperatur über die Dauer einer Stunde in Schritten auf 150 °C erhöht, und es wurde weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Die entstehende dunkelbraune Lösung wurde im Eisbad auf 25 °C abgekühlt und mit 19 mL Wasser versetzt. Anschließend wurde die Lösung erhitzt (Ölbad ca. 110-115 °C), und 20 mL einer 10%igen wss. Natriumnitrit-Lösung wurden langsam zugetropft. Die Lösung wurde weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt, abgekühlt und der entstandene Feststoff isoliert. Rohausbeute 2.91 g (13 mmol, 89%) **36** als oranger Feststoff. Umkristallisation in siedendem Methanol (ca. 2 mL/g), weiße Plättchen vom Schmp. 196 °C (Lit.: 197-198 °C⁵²).

5.4.4 4-Brom-2,6-dimethylbenzoesäurechlorid (**37**)⁵²

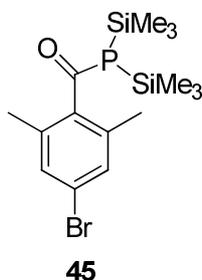


Variante 1: Zu 4.00 g (18 mmol) **36** wurden 3.05 mL (5.00 g, 42 mmol, 2.4 Äquiv.) frisch destilliertes Thionylchlorid gegeben und im Ölbad zum Rückfluss erhitzt, bis sich der Feststoff komplett gelöst hatte. Es wurde über Nacht auf 25 °C abgekühlt und anschließend das überschüssige Thionylchlorid bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum destilliert. 3.65 g (84%) **37** als gelbliches Öl, welches in farblosen Kristallen (Schmp. 54 °C, Lit. 56-57 °C⁵²) kristallisiert.

Variante 2: AAV 1, 2.11 g (9 mmol) **36**, 25 mL Et₂O, 1.03 mL (1.52 g, 12 mmol, 1.3 Äquiv.) Oxalylchlorid. 2.27 g (9 mmol, 100%) **37** als gelblicher Feststoff, (Schmp. 57 °C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.38 (s, 6H, -CH₃), 7.25 (s, 2H, CH_{arom}) ppm.

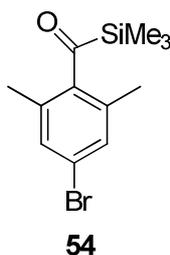
5.4.5 (4-Brom-2,6-dimethyl)benzoyl[bis(trimethylsilyl)]phosphan (**45, A**)



1.433 g (5.8 mmol) **37** wurden mit 2.0 mL (1.75 g, 7.0 mmol, 1.2 Äquiv.) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) versetzt und für 12 Tage bei 25 °C unter leichtem Ar-Strom gerührt. Die gelbe Lösung verfärbte sich rötlich und trübte sich schließlich. Alle flüchtigen Bestandteile wurden abgezogen, der Rückstand wurde mit 10 mL Pentan versetzt, kräftig gerührt und dann für einige Minuten stehen gelassen. Die Mischung wurde auf -78 °C eingekühlt, der rote Überstand abpipettiert, und der gelbe Rückstand wurde noch einmal mit 5 mL Pentan nachgewaschen, dann bei vermindertem Druck getrocknet. 0.533 g (1.4 mmol, 24%) **45** als gelbliches Pulver.¹³⁵
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.15 {s, 18H, P[Si(CH₃)₃]₂}, 2.12 (s, 6H, CCH₃), 6.94 (s, 2H, CH_{arom}) ppm. – ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 0.7 [Si(CH₃)₃], 19.2 (s, CCH₃),

123.8 (CBr), 131.0 (d, $^4J_{C,P} = 1.0$ Hz, CH_{arom}), 137.4 (d, $^3J_{C,P} = 39.3$ Hz, CCH₃), 139.7 (d, $^2J_{C,P} = 57.1$ Hz, CCO), 212.7 (d, $^1J_{C,P} = 185.0$ Hz, C=O) ppm. – ^{31}P -NMR (162 MHz, C₆D₆): $\delta = -17.0$ (s) ppm. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2965$ (w, C_{ar}-H), 1682 (m, C=O), 1575 (m, C_{ar}=C_{ar}), 1255 [s, Si(CH₃)₃], 1052 (s, C-Br), 850 [s, Si(CH₃)₃] cm⁻¹. – MS (70eV, 100 °C): *m/z* (%): 211/213 (78/89) {M⁺-P[Si(CH₃)₃]₂}, 183/185 (25/27) {M⁺-C(O)P[Si(CH₃)₃]₂}, 104 (51) [C₆H₂(CH₃)₂], 73 (100) [Si(CH₃)₃].

5.4.6 (4-Brom-2,6-dimethylphenyl)(trimethylsilyl)methanon (**54**, **B**)

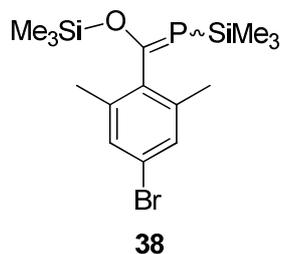


0.533 g (2.2 mmol) **37** wurden mit 1.18 mL (0.650 g, 2.6 mmol, 1.2 Äquiv.) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) versetzt, es wurde ein Tropfen 2,6-Lutidin zugefügt und für 20 Tage bei 25 °C gerührt. Man erhielt ein braunes Öl (100% Umsatz, Anteil an **54**: 47%, bestimmt über die Integrale des ^1H -NMR-Spektrums), welches durch Destillation (vorsichtiges Erwärmen mit Heißluftfön, 1 bar) aufgereinigt wurde. Aufgrund diverser entnommener NMR-Proben und die – bedingt durch die kleine Menge – schwierige Destillation wurde keine absolute Ausbeutebestimmung vorgenommen.

^1H -NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.27$ [s, 9H, Si(CH₃)₃], 2.08 (s, 6H, CCH₃), 6.96 (s, 2H, CH_{arom}) ppm. – ^{13}C -NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = -1.3$ [Si(CH₃)₃], 19.7 (CCH₃), 123.2 (CBr), 130.9 (CH_{arom}), 134.8 (CCH₃), 137.2 (CCO), 169.0 (C=O) ppm.

Im EI-Massenspektrum sowie im IR-Spektrum wird lediglich die Carbonsäure **36** detektiert (Hydrolyse bei Probenvorbereitung).

5.4.7 [(4-Brom-2,6-dimethylphenyl)(trimethylsiloxy)methyliden](trimethylsilyl)-phosphan (**38**, Isomerengemisch)

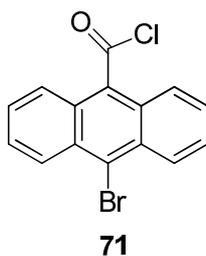


204 mg (0.8 mmol) **37** wurden mit 0.29 mL (249 mg, 1.0 mmol, 1.2 Äquiv.) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) für 22 h auf 100 °C erhitzt. Man erhielt ein gelbes Öl (80% Umsatz, davon Anteil an *E*-**38**: 21%, Anteil an *Z*-**38**: 15%, bestimmt über ¹H-NMR-Spektrum). Eine Isolierung der Verbindungen *E*-**38** und *Z*-**38** gelang nicht; längeres Rühren (vollständiger Umsatz) führte zum Abbau von *E*-**38** und *Z*-**38**.

E-**38**: ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, Signalzuordnungen mit Hilfe von 2D-NMR-Spektroskopie): δ = -0.08 [d, ³J_{PH} = 4.4 Hz, 9H, PSi(CH₃)₃], 0.42 [s, 9H, OSi(CH₃)₃], 2.16 (d, ⁵J_{PH} = 6H, -CH₃), 7.05 (s, 2H, CH_{arom}) ppm. – ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 0.3 [d, ²J_{CP} = 6.8 Hz, PSi(CH₃)₃], 2.2 [OSi(CH₃)₃], 19.7 (CCH₃), 121.5 (CBr), 130.5 (CH_{arom}), 136.3 (d, ³J_{CP} = 4.4 Hz, CCH₃), 144.4 (d, ²J_{CP} = 9.2 Hz, CCP) 216.3 (d, ¹J_{CP} = 55.5 Hz, C=P) ppm. – ³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆): δ = 126.6 ppm.

Z-**38**: ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, Signalzuordnungen mit Hilfe von 2D-NMR-Spektroskopie): δ = -0.18 [s, 9H, OSi(CH₃)₃], 0.42 [d, ³J_{PH} = 4.2 Hz, 9H, PSi(CH₃)₃], 2.20 (dd, ⁵J_{PH} = 0.7 Hz, J_{PH} = 0.7 Hz, 6H, CH₃), 7.01 (s, 2H, CH_{arom}) ppm. – ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 0.5 (OSi(CH₃)₃), 1.0 (d, ²J_{CP} = 5.2 Hz, PSi(CH₃)₃), 19.7 (CCH₃), 122.1 (d, ⁵J_{CP} = 2.0 Hz, CBr), 130.8 (CH_{arom}), 137.6 (d, ³J_{CP} = 6.6 Hz, CCH₃), 142.3 (d, ²J_{CP} = 22.8 Hz, CCP) 208.6 (d, ¹J_{CP} = 63.5 Hz, C=P), ppm. – ³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆): δ = 128.7 ppm.

5.5 10-Bromanthracen-9-carbonsäurechlorid (71)

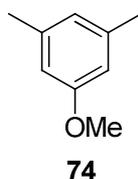


AAV 1, 100 mg (0.3 mmol) **70**,^{81a} 30 mL Et₂O, 0.04 mL (0.060 g, 0.5 mmol, 1.4 Äquiv.) Oxalylchlorid. 106 mg (0.3 mmol, 100%) **71** als gelber Feststoff (Schmp. 256°C, Lit. 258-259°C^{81a}).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.53-7.70 (m, 4H), 7.97-8.02 (m, 2H), 8.56-8.61 (m, 2H) ppm.^{81b}

5.6 (2,6-Dimethyl 4-methoxyphenyl)phosphaethin (81)

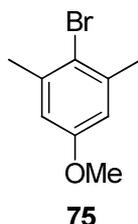
5.6.1 3,5-Dimethylanisol (74)⁸²



12.22 g (0.10 mol) 3,5-Dimethylphenol wurden in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer und Tropftrichter vorgelegt. Unter Rühren wurden rasch 70 mL einer 10%-igen KOH-Lösung (0.125 mol, 1.25 Äquiv.) zugegeben. Dann wurden unter Eiskühlung 9.48 mL (12.61 g, 0.10 mol, 1.0 Äquiv.) Dimethylsulfat so zugetropft, dass die Temperatur unter 15 °C blieb. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Gemisch auf 100 °C erhitzt, während 60 min bei dieser Temperatur gerührt und auf 25 °C abgekühlt. Man erhielt ein gelbes Öl auf der wss. Phase, welches abgetrennt wurde. Die wss. Phase wurde mit 3 x 50 mL TBME extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zusammen mit dem zuvor abgetrennten Öl mit 100 mL Natronlauge 1M und 100 mL Wasser gewaschen, über CaCl₂ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. 12.16 g (0.09 mol, 89%) **74** als gelbes Öl.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.33 (s, 6H, -CH₃), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 6.57 (s, 2H, CH_{arom}), 6.63 (s, 1H, CH_{arom}) ppm.¹³⁶

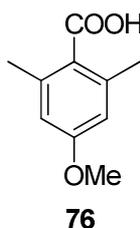
5.6.2 4-Brom-3,5-dimethylanisol (**75**)⁵³



11.87 g (87.2 mmol) **74** wurden in einem Zweihalskolben mit Innenthermometer und Tropftrichter in 60 mL CCl₄ vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurden 4.48 mL (13.93 g, 87.2 mmol, 1 Äquiv.) Brom in 10 mL CCl₄ via den Tropftrichter so zugetropft, dass die Temperatur nicht über 5 °C stieg. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Mischung langsam auf 25 °C erwärmt. Die Lösung wurde in einen Schütteltrichter überführt und mit verdünnter Natriumhydrogensulfid-Lösung (2 x 25 mL), 100 mL KOH (10%) und 100 mL Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Vakuumdestillation aufgereinigt. 12.57 g (58.4 mmol, 67%) **75** als farbloser Feststoff (Schmp. 24 °C, Lit. 24-25 °C¹³⁷)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.39 (s, 6H, -CH₃), 3.76 (s, 3H, OCH₃), 6.65 (s, 2H, CH_{arom}) ppm.⁸²

5.6.3 2,6-Dimethyl-4-methoxybenzoesäure (**76**)¹³⁸

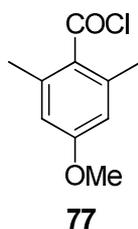


Zu 13.60 g (63 mmol) **75** in 200 mL THF wurden bei -78 °C 43.5 mL einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (70 mmol, 1.1 Äquiv.) langsam zugetropft, es wurde 1 h bei -78 °C gerührt und anschließend das Kältebad entfernt. Gasförmiges CO₂ wurde für ca. 10 min durch die Lösung geleitet, dabei erwärmte sich das Gemisch langsam. Als die Temperatur der Lösung 25 °C erreicht hatte, wurden vorsichtig 100 mL wss. KOH-Lösung (10%) zugegeben. In dem zweiphasigen System blieb auch etwas weisser Feststoff. Die Phasen wurden getrennt (der Feststoff verblieb in der wss. Phase), und die organische Phase wurde mit 4 x 50 mL wss. KOH-Lösung (10%) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit

verdünnter Salzsäure auf pH 4 angesäuert, woraufhin sich ein Öl auf dem Boden des Kolbens absetzte. Um alle öligen Bestandteile zu erhalten, wurde daraufhin die wss. Phase mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde entfernt. 10.33 g (91%) **76** als farbloser Feststoff (Schmp. 145 °C, Lit. 145°C⁹⁷).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.45 (s, 6H, -CH₃), 3.81 (s, 3H, OCH₃), 6.60 (s, 2H, CH_{arom}) ppm;⁹⁷ das COOH-Proton kann nicht detektiert werden.

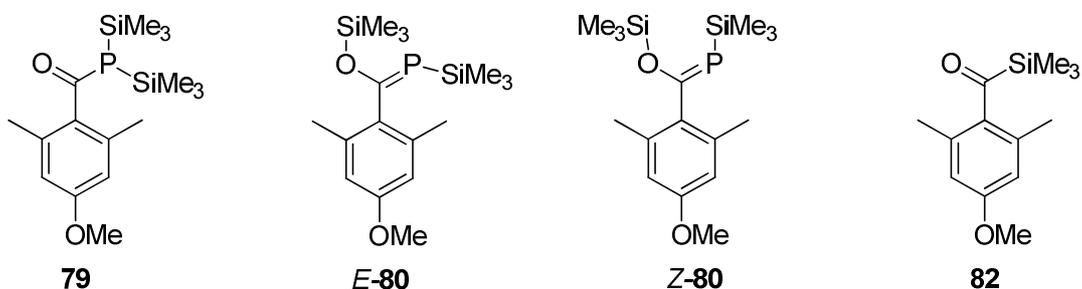
5.6.4 2,6-Dimethyl-4-methoxybenzoesäurechlorid (**77**)



Allgemeine Arbeitsvorschrift I, 924 mg (5.1 mmol) **76**, 30 mL Et₂O, 0.53 mL (781 mg, 6.2 mmol, 1.2 Äquiv.) Oxalylchlorid. 1019 mg (5.1 mmol, 100%) **77** als gelbes Öl.⁵⁵

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 2.13 (s, 6H, -CH₃), 3.16 (s, 3H, OCH₃), 6.28 (s, 2H, CH_{arom}) ppm. – ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 19.9 (CCH₃), 54.7 (OCH₃), 113.6 (COCH₃), 132.2 (CH_{arom}), 136.0 (CCH₃), 139.8 (CCOCl) 170.1 (COCl) ppm. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2943 (w, C_{ar}-H), 1783 (s, C=O), 1601 (s), 1320 (s, O-CH₃), 1145 (s, C-O-CH₃), 816 [s, C(O)-Cl] cm⁻¹. – MS (70eV, 100 °C): *m/z* (%): 198 (<5) [M⁺], 163 (100) [M⁺-Cl], 135 (17) [M⁺-COCl], 103 (<10) [M⁺-COCl, -HOCH₃], 91 (19).– CHN: (C₁₀H₁₁ClO₂): ber. C 60.46 H 5.58; gef. C 60.16 H 6.11.¹³⁹

5.6.5 Reaktion von **77** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**)



Variante 1: 199 mg (1.0 mmol) **77** wurden mit 300 mg (1.2 mmol, 1.2 Äquiv.) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) für 8 d bei 25 °C gerührt. Man erhielt ein Gemisch mehrerer Substanzen, die nicht getrennt werden konnten, als Hauptprodukt entstand gemäß ¹H-NMR-Spektrum vermutlich das Primärprodukt **79** (ca. 43 %).

Variante 2: 77 mg (0.4 mmol) **77** wurden in 5 mL DME suspendiert und mit 0.14 mL (117 mg, 0.5 mmol, 1.2 Äq) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) versetzt. Die Mischung wurde für 8 h unter Mikrowellenbestrahlung (100 °C, 200 W, 15 min RAMP, 500 min HOLD) auf 86 °C erhitzt. Man erhielt ein Gemisch mehrerer Substanzen als gelbes Öl (75% Umsatz, Nachweis über ¹H-NMR-Spektrum), darunter vermutlich **82** (ca. 50 %) sowie die Phosphaalkene *E*-**80** (ca. 13 %) und *Z*-**80** (ca. 27 %). Eine Trennung der Reaktionsprodukte gelang nicht, längeres Erhitzen (vollständiger Umsatz) ergab als Hauptprodukt **82**, welches jedoch ebenfalls nicht in reiner Form erhalten werden konnte.

79: ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 0.20 [s, 18H, PSi(CH₃)₂], 2.30 (s, 6H, CCH₃), 3.29 (s, 3H, OCH₃), 6.46 (s, 2H, CH_{arom}) ppm. – ³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆): δ = –17.1 ppm.

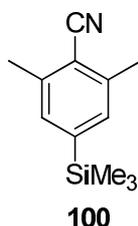
E-**80:** ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 0.03 [d, ³J_{PH} = 4.3 Hz, 9H, PSi(CH₃)₃], 0.46 [d, J_{PH} = 1.1 Hz, 9H, OSi(CH₃)₃], 2.34 (s, 6H, CCH₃), 3.43 (s, 3H, OCH₃), 6.53 (s, 2H, CH_{arom}) ppm. – ³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆): δ = 129.4 ppm.

Z-**80:** ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = –0.07 [s, 9H, OSi(CH₃)₃], 0.48 [d, ³J_{PH} = 3.3 Hz, 9H, PSi(CH₃)₃], 2.40 (s, 6H, CCH₃), 3.31 (s, 3H, OCH₃), 6.56 (s, 2H, CH_{arom}) ppm. – ³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆): δ = 124.1 ppm.

82: ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.33 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 2.37 (s, 6H, CCH₃), 3.28 (s, 3H, OCH₃), 6.51 (s, 2H, CH_{arom}) ppm. – ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = –0.1 [Si(CH₃)₃], 21.0 (CCH₃), 54.7 (OCH₃), 113.7 (CH_{arom}), 128.1 (CCH₃), 138.2 (CCO), 160.4 (COCH₃), 169.7 (C=O). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 (w, C_{ar}-H), 1602 (m, C=O), 1252 [m, Si(CH₃)₃], 1158 (m), 1015 (s), 836 (s) cm^{–1}. – Im EI-Massenspektrum wird lediglich die Carbonsäure **76** detektiert (Hydrolyse bei Probenvorbereitung), ebenso im HRMS (ESI, Acetonitril): ber. für C₁₃H₂₁O₂Si [M+H⁺] 237.1305; gef. 181.0865 [ber. für M₇₆–H⁺ 181.0863]

5.7 4-(Trimethylsilyl)-2,6-dimethylphenylphosphaethin (9)

5.7.1 4-Trimethylsilyl-2,6-dimethylbenzonitril (100)⁹²



Zu 0.525 g (2.5 mmol) 4-Brom-2,6-dimethylbenzonitril (**35**) in ca. 10 mL THF wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.32 mL (2.5 mmol) frisch destilliertes Trimethylsilylchlorid gegeben. Unter Rühren wurden langsam 2.4 mL (3.8 mmol, 1.5 Äquiv.) einer 1.6 M *tert*-Butyllithium-Lösung in Pentan zugetropft. Es wurde 4 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann langsam auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt.

Zur Aufarbeitung wurden 5 mL gesätt. wss. Ammoniumchlorid-Lösung und 15 mL Wasser zugegeben, und die wss. Lösung wurde mit 3 x 30 mL TBME ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesätt. wss. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das verbleibende gelbe Öl wurde säulenchromatographisch (20 x 3 cm, PE: TBME = 1:1) aufgereinigt. 0.346 g (1.7 mmol, 68%) **100** als leicht gelblicher Feststoff, Schmp. $77\text{--}78\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.26$ [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.53 (s, 6H, CCH_3), 7.24 (s, 2H, CH_{arom}) ppm. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.3$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 20.9 (CCH_3), 113.7 (C_{arom}), 117.6 (C_{arom}), 127.4 ($-\text{CN}$), 132.0 (CH_{arom}), 140.9 (C-Si) ppm. – IR (KBr): $\nu = 2949$ (w, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$), 2219 (m, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1575 (w, $\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}_{\text{ar}}$), 1379 (m), 1245 [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] cm^{-1} . – MS (70eV, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z (%): 203 (16) [M^+], 188 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 73 (33) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]. – CHN: ($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NSi}$): ber. C 70.88 H 8.43 N 6.89; gef. C 70.52 H 8.53 N 6.79.

5.7.2. Hydrolyse von **100** in Schwefelsäure⁵²

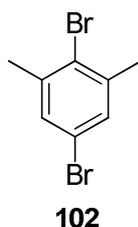
3.13 g (15.4 mmol) **100** wurden in 20 mL 70-prozentiger Schwefelsäure für 3 h bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann im $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ heißen Ölbad für weitere 3 h erhitzt. Nach Abkühlen auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 38 mL Wasser zugefügt, und das Gemisch wurde erneut erhitzt (Ölbadtemperatur: $115\text{ }^{\circ}\text{C}$). Zu der siedenden Lösung wurden langsam 22 mL zehnpromtente wss. NaNO_2 -Lösung getropft. Nach der Zugabe wurde das

Reaktionsgemisch für weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt, dann langsam abgekühlt. Unter Eiskühlung fiel ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert wurde.

Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes ergab, dass es sich dabei hauptsächlich um ein desilyliertes Produkt handelt, welches in der Folge verworfen wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.45$ (s, 6H, CCH_3), 7.05 (br s, 1H, CH_{arom}), 7.09 (br s, 2H, CH_{arom}) ppm.

5.7.3 1,4-Dibrom-2,6-dimethylbenzol (**102**)⁵⁴

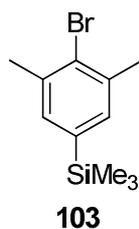


Herstellung des Cu-Katalysators für die SANDMEYER-Reaktion: Zu einer Lösung von 33.46 g (134 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 94 mL Wasser wurden 20.58 g (200 mmol) NaBr zugegeben und anschliessend eine Lösung von 8.40 g (66 mmol) Na_2SO_3 in 26 mL Wasser bei 25 °C langsam zugetropft. Zu der Lösung wurden 9.80 g (200 mmol) NaCN gegeben. Der Niederschlag wurde durch Dekantieren mit Wasser gewaschen, in 54 mL HBr (48%) gelöst und mit 150 mL Toluol bedeckt.

SANDMEYER-Reaktion: Zu einer Suspension von 20 g (100 mmol) 4-Brom-2,6-dimethylanilin (**34**) in 300 mmol halbkonz. HBr wurden bei 0-5 °C 40 mL einer wss. 2.5 M Natriumnitrit-Lösung zugetropft. Dann wurde die Suspension durch spatelweise Zugabe von festem Na_2CO_3 neutralisiert und unter heftigem Rühren in die eisgekühlte Katalysator-Lösung eingetragen, bei 0 °C weitere 30 min gerührt und anschliessend über Nacht auf 25 °C erwärmt. Anschliessend wurde die Mischung langsam auf 100 °C erhitzt und einige min gerührt. Nach dem Abkühlen auf 25 °C wurde die Toluolphase abpipettiert, und die wss. Phase wurde mit 3 x 50 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (30 x 5 cm, PE: TBME = 5:1) aufgereinigt. 13.77 g (52.2%) **102** als braunes Öl, identifiziert durch Spektrenvergleich ($^{13}\text{C-NMR}$).¹⁴⁰

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.38$ (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 7.22 (s, 2H, CH_{arom}) ppm.

5.7.4 2,6-Dimethyl-4-(trimethylsilyl)brombenzol (**103**)

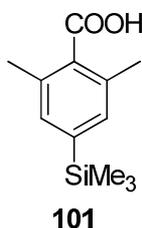


Zu 7.68 g (29 mmol) 1,4-Dibrom-2,6-dimethylbenzol (**102**) in 50 mL THF wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3.72 mL (3.16 g, 29 mmol, 1.0 Äquiv.) frisch destilliertes Chlortrimethylsilan gegeben. Danach wurden 21.8 mL (35 mmol, 1.2 Äquiv.) einer 1.6 M-Lösung *tert*-Butyllithium in Pentan während 20 min zugetropft. Die Mischung wurde langsam auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und mit 20 mL gesätt. wss. Ammoniumchlorid-Lösung gequenchet. Es wurden 50 mL Wasser ergänzt, die organische Phase wurde abgetrennt und die wss. Phase mit 4 x 20 mL TBME extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt.

7.21 g (96%) **103** als gelbes Öl. Destillation bei vermindertem Druck ergibt 4.87 g (65%) farblose Nadeln (Schmp. $50\text{ }^{\circ}\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.27$ [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.44 (s, 6H, CH_3), 7.20 (s, 2H, CH) ppm. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.0$ [3C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 24.0 (2C, CH_3), 129.0 (2C, C CH_3), 133.2 (2C, CH), 137.7 (CBr), 139.0 [$\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$] ppm. – IR: $\tilde{\nu} = 2953$ [m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1243 (m, C- CH_3), 1025 (C-Br), 827 [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] cm^{-1} . – MS (70eV, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z (%) = 256/258 (14/15) [M^+], 241/243 (100/96) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 73 (13) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] – CHN: ($\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{BrSi}$) ber. C 51.36 H 6.66, gef. C 51.42 H 6.60

5.7.5 2,6-Dimethyl-4-(trimethylsilyl)benzoesäure (**101**)⁹⁴

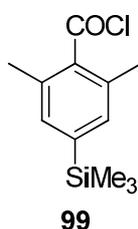


8.00 g (31 mmol) **103** in 200 mL THF wurden mit 0.76 g (31 mmol, 1.0 Äquiv.) Magnesium-Spänen für 4 h unter Rückfluss erhitzt, bis alles Magnesium sich aufgelöst hatte. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und für 30 min gasförmiges CO_2 durchgeleitet. Es wurden einige Stücke festes CO_2 zugegeben, und die Mischung wurde über Nacht auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die erhaltene Lösung wurde mit 3 x 50 mL NaOH-Lösung (10%) extrahiert, die vereinigten wss.

Phasen wurden mit 50 mL Salzsäure 1 M angesäuert, das ausfallende Produkt wurde abgenutscht, in Methanol gelöst und durch Zugabe von Wasser erneut ausgefällt. 4.5 g (65%) **101** als farbloses, kristallines Pulver (Schmp. 172-173 °C).

NMR-Spektren konnten aufgrund sehr schlechter Löslichkeit des Produktes nicht erhalten werden. – IR: $\tilde{\nu}$ = 2956 [m, Si(CH₃)₃], ca. 2900 (br, O-H-Brücken) 1689 (s, C=O), 1244 [m, Si(CH₃)₃], 831 [s, Si(CH₃)₃] cm⁻¹. – MS (70eV, 100 °C): *m/z* (%) = 222 (14) [M⁺], 207 (100) [M⁺-CH₃], 73 (6) [Si(CH₃)₃]. –CHN: (C₁₂H₁₈O₂Si) ber. C 64.82 H 8.16, gef. C 64.26 H 8.37.

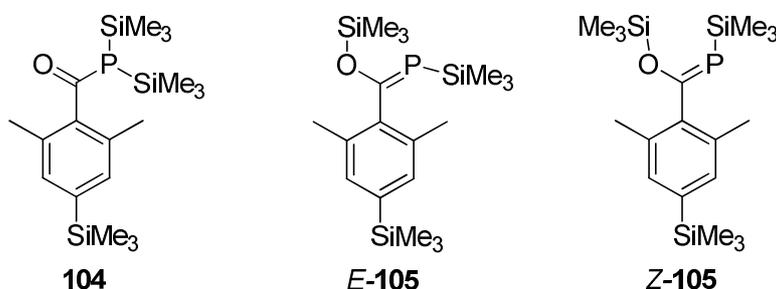
5.7.6 2,6-Dimethyl-4-(trimethylsilyl)benzoesäurechlorid (**99**)⁹¹



AAV 1, 253 mg (1.1 mmol) **101**, 10 mL Et₂O, 0.12 mL (173 mg, 1.4 mmol, 1.2 Äquiv.) Oxalylchlorid. 274 mg (1.1 mmol, 100%) **99** als weisser Feststoff (Schmp. 28-30 °C).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.16 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 2.17 (s, 6H, CH₃), 7.02 (s, 2H, H_{ar}) ppm. – ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = -1.8 [Si(CH₃)₃], 19.2 (CH₃), 131.9 (C_{ar}), 133.1 (CH), 139.9 (C_{ar}), 143.6 (C_{ar}), 170.6 (COCl) ppm. – IR: $\tilde{\nu}$ = 2956 [m, Si(CH₃)₃], 1789 (s, C=O), 1249 [m, Si(CH₃)₃], 833 [s, Si(CH₃)₃] cm⁻¹. – MS (70eV, 100 °C): *m/z* (%) = 225 (34) [M⁺-CH₃], 205 (100) [M⁺-Cl], 119 (13) [M⁺-COCl, -Si(CH₃)₂], 95 (12), 73 (27) [Si(CH₃)₃]. – CHN: (C₁₂H₁₇ClOSi) ber. C 59.85 H 7.12, gef. C 60.29 H 7.26.¹³⁹

5.7.7 Reaktion von **99** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**)



84 mg (0.4 mmol) **99** wurden mit 105 mg (0.4 mmol, 1.2 Äquiv.) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) für 8 d bei 25 °C gerührt. Da der Umsatz nur klein war (Umsatzkontrolle mit ¹H-NMR-Spektroskopie), wurde die Lösung daraufhin 4 d unter Rückfluss unter leichtem Argonstrom erhitzt. Man erhielt ein Gemisch mehrerer Substanzen,

die nicht getrennt werden konnten, darunter vermutlich das Primärprodukt **104** sowie in kleineren Anteilen die Phosphaalkene *E*-**105** und *Z*-**105**.

104: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.10$ {s, 18H, $\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ }, 0.16 [s, 9H, $\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$], 2.33 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 7.15 (s, 2H, CH_{arom}) ppm. – $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = -17.5$ ppm.

E-**105**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.04$ [d, $^3J_{\text{PH}} = 4.4$ Hz, 9H, $\text{PSi}(\text{CH}_3)_3$], 0.20 [s, 9H, $\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$], 0.45 [s, 9H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$], 2.44 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 7.19 (s, 2H, CH_{arom}) ppm. – $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 123.8$ ppm.

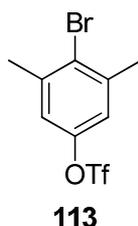
Z-**105**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.11$ [s, 9H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$], 0.19 [s, 9H, $\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$], 0.45 [d, $^3J_{\text{PH}} = 3.3$ Hz, 9H, $\text{PSi}(\text{CH}_3)_3$], 2.34 (s, 6H, CH_3), 7.21 (s, 2H, CH_{arom}) ppm. – $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 121.4$ ppm.

5.8 [2,6-Dimethyl 4-(trifluormethansulfonyl)phenyl]phosphaethin (106)

5.8.1 Entschützung von 76 mit Pyridin Hydrochlorid

500 mg (2.8 mmol) **76** wurden in 3.00 g (26 mmol, 9.4 Äquiv.) wasserfreiem Pyridin Hydrochlorid unter Argon-Atmosphäre auf 200 °C erhitzt, 5 h bei dieser Temperatur gerührt und langsam auf 25 °C abgekühlt. Das erkaltete, feste Reaktionsgemisch wurde in Wasser gelöst und mit 3 x 50mL TBME extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 mL 10%iger HCl-Lösung und 50 mL Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. 382 mg eines braunen, in farblosen Nadeln auskristallisierendes Öl, bei dem es sich um 3,5-Dimethylphenol (**73**, decarboxyliertes Produkt) handelte.

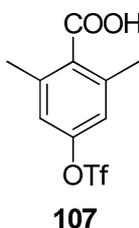
5.8.2 2,6-Dimethyl-4-(trifluormethansulfonyl)brombenzol (**113**)^{100, 141}



Zu 600 mg (3.0 mmol) 4-Brom-3,5-dimethylphenol (**109**)⁹⁹ in 20 mL DCM wurden bei 0 °C 1.17 g (9.6 mmol, 3.2 Äquiv.) 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) und 0.52 mL (884 mg, 3.1 mmol, 1.1 Äquiv.) Trifluoromethansulfonylsäureanhydrid (OTf₂) zugefügt und das Reaktionsgemisch 1 h bei 0 °C gerührt. Es wurden nochmal 0.12 g (1.0, 0.3 Äquiv.) DMAP und 0.05 mL OTf₂ zugefügt, dann wurde die Lösung langsam auf 25 °C erwärmt. Das Gemisch wurde in einen Schütteltrichter überführt und mit 2 x 20 mL HCl-Lösung 1N, 2 x 20 mL Wasser und mit 20 mL gesätt. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. 967 mg (2.9 mmol, 98 %) **113** als gelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.45 (s, 6H, CH₃), 7.01 (s, 2H, H_{ar}) ppm. – ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 24.2 (CH₃), 118.8 (q, ¹J_{CF} = 320.1 Hz, CF₃) 120.7 (CH), 127.2 (C_{ar}), 141.0 (C_{ar}), 147.8 (C_{ar}) ppm. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1422 (s, OTf), 1206 (s, OTf), 1138 (s, OTf), ≈1130 (s, C-Br), 1014 (m, OTf), 957 (m), 825 (s) cm⁻¹. – HRMS (ESI, Acetonitril): nicht sichtbar. – CHN: (C₉H₈BrF₃O₃S) ber. C 32.45 H 2.42, gef. C 32.30 H 2.49.

5.8.3 2,6-Dimethyl-4-(trifluormethansulfonyl)benzoesäure (**107**)¹⁰²



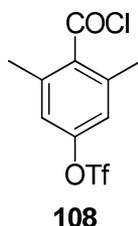
Zu 967 mg (2.9 mmol) **113** in ca. 40 mL THF wurden bei –78 °C 1.3 mL einer 2.5 M Lösung *n*-BuLi in Hexan (3.2 mmol, 1.1 Äquiv.) langsam zugetropft, es wurde für 5 min gerührt und dann einige Stücke Trockeneis zugegeben. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 25 °C wurden ca. 20 mL Wasser zugegeben, das Zweiphasengemisch wurde in einen Schütteltrichter überführt und die wss. Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde mit 2 x 20 mL Wasser extrahiert, dabei

verlor sie an Volumen. Die vereinigten wss. Phasen wurden mit 85%iger Phosphorsäure auf einen pH-Wert von ca. 2 angesäuert und anschließend mit 4 x 10 mL DCM ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. 180 mg (0.6 mmol, 21%) **107** als bräunliches Öl.

Aus der organischen Phase konnten säulenchromatographisch (15 x 1.7 cm, DCM:MeOH = 20:1) weitere 371 mg braunes Öl erhalten werden, welches gemäß ¹H-NMR-Spektroskopie zu etwa 60% aus **107** sowie einem weiteren, nicht näher charakterisierten Produkt besteht.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.47 (s, 6H, CH₃), 7.00 (s, 2H, H_{ar}) ppm. – ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 20.4 (CH₃), 118.8 (q, ¹J_{CF} = 320.6 Hz, CF₃), 120.6 (CH), 132.8 (CCH₃), 139.0 (CCOOH), 149.9 (COTf), 172.8 (COOH) ppm. – IR: $\tilde{\nu}$ = 2959 (w, C_{ar}-H), 1716 (m, C=O), 1416 (m, OTf), 1207 (s, OTf), 1131 (s, OTf), 1020 (m, OTf), 955 (m), 829 (m) cm⁻¹. – HRMS (ESI, Acetonitril): ber. für C₁₀H₈F₃O₅S [M–H⁺] 297.0050; gef. 297.0045. – CHN: (C₁₀H₉F₃O₅S) ber. C 40.27 H 3.04, gef. C 40.15 H 3.12.

5.8.4 2,6-Dimethyl-4-(trifluormethansulfonyl)benzoesäurechlorid (**108**)



Allgemeine Arbeitsvorschrift I, 180 mg (0.6 mmol) **107**, 12 mL Et₂O, 0.08 mL (115 mg, 1.9 mmol, 1.5 Äquiv.) Oxalylchlorid. 186 mg (0.6 mmol, 98%) **108** als oranges Öl.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 1.78 (s, 6H, CH₃), 6.39 (s, 2H, H_{ar}) ppm. – ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 18.8 (CH₃), 119.2 (q, ¹J_{CF} = 320.7 Hz, CF₃), 120.7 (CH), 136.3 (CCH₃), 138.9 (CCOCl), 149.9 (COTf), 169.3 (COCl) ppm. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1789 (m, C=O), 1423 (m, OTf), 1208 (s, OTf), 1138 (s, OTf), 1020 (w, OTf), 955 (m), 799 (s) cm⁻¹. – Im HRMS (ESI, Acetonitril) kann nur die Masse des Hydrolyseprodukts **107** detektiert werden. – CHN: (C₁₀H₉F₃O₅S) ber. C 37.93 H 2.55, gef. C 38.11 H 2.74.¹³⁹

5.9 Alternative Syntheserouten zu [4-(Trimethylsilyl)-2,6-dimethylphenyl]phosphaethin (9)

5.9.1 Umsetzung von 103 mit PCl_3 und CHBr_3 ²⁸

Zu 470 mg (1.8 mmol) **103** in 10 mL THF wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 1.31 mL einer 1.6 M Lösung *n*-BuLi in Hexan (2.1 mmol, 1.1 Äquiv.) langsam zugetropft. Es wurde für 5 min gerührt, dann wurden 0.48 mL (747 mg, 5.4 mmol) PCl_3 zugetropft. Die Lösung verfärbte sich dabei sofort tiefgelb und entfärbte sich danach wieder teilweise. Nach Erwärmen auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Lösung weiter auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und 90 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wurden alle flüchtigen Komponenten bei vermindertem Druck entfernt.

Die Rückstände wurden in ca. 10 mL THF aufgenommen und es wurden 0.18 mL (517 mg, 2.0 mmol) Bromoform zugegeben. Anschließend wurden 2.00 mL einer 2M Lösung LDA in THF (4.0 mmol) bei $-83\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zugetropft, es wurde noch 15 min bei $-83\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und dann auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach Verdünnen mit 10 mL Hexan wurde die Lösung mit jeweils 10 mL Wasser und gesätt. NaCl-Lösung extrahiert. Von der dunkelroten organischen Phase wurde das Lösungsmittel entfernt und eine ^1H - und ^{31}P -NMR-Analyse durchgeführt.

Es wurde ein Gemisch von phosphorhaltigen Substanzen (Signale zwischen $\delta = 20$ und 60 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum) erhalten, jedoch nicht das gesuchte Phosphaalken **118**.

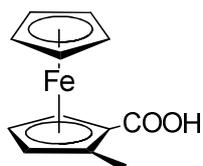
5.9.2 Umsetzung von 103 mit Dichlormethan¹⁰⁴

Zu 2.190 g (8.5 mmol) **103** in 30 mL THF wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 4.1 mL einer 2.5 M Lösung *n*-BuLi in Hexan (10.2 mmol, 1.2 Äquiv.) langsam zugetropft. Es wurde für 5 min gerührt und dann langsam auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Anschließend wurde diese Lösung portionsweise zu 20 mL auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühltem DCM getropft. Die DCM-Lösung verfärbte sich bei Kontakt mit der THF-Lösung sofort rot. Nach Beendigung der Zugabe wurde auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und die Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt.

Nachweise für das gesuchte Produkt 1-Chlormethyl-2,6-dimethyl-4-Trimethylsilylbenzol (**126**) konnten weder mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie noch mit ESI-Massenspektrometrie gefunden werden.

5.10 (2,5-Dimethyl)ferrocenylphosphaethin (**138**)

5.10.1 2-Methylferrocencarbonsäure (**128**)^{109,110}



128

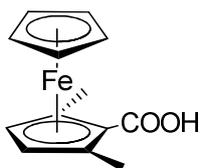
Zu 2.60 g (11.3 mmol) Ferrocencarbonsäure (**127**) in ca. 100 mL THF wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 21.7 mL (28.2 mmol, 2.5 Äquiv.) einer Lösung von *sec*-Butyllithium in Cyclohexan:Hexan 92:8 (1.3M) zugetropft, anschliessend 3.7 mL (41 mmol) TMEDA zugegeben und 2h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Lösung wurde mit 0.77 mL (12.4 mmol, 1.1 Äquiv.) Methyljodid versetzt und über Nacht auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt.

Die Mischung wurde mit 50 mL KOH-Lösung (10%) versetzt, die Phasen wurden getrennt, und die organische Phase wurde mit 3 x 50 mL KOH-Lösung (10%) extrahiert. Die vereinigten wss. Phasen wurden mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der Niederschlag wurde abgenutscht und getrocknet.

Chromatographie über Kieselgel (30 x 5 cm, DCM:MeOH = 10:1), 2.31 g (9.5 mmol, 83.7%) **128** als gelber Feststoff (Zers. ab ca. $100\text{ }^\circ\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 2.30 (s, 3H, CH_3), 4.18 (s, 5H, H_{Cp}), 4.31 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 2.6 Hz, 1H), 4.38 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 1.9 Hz, 1H), 4.79 (dd, $^3J_{\text{H,H}}$ = 1.6 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 2.6 Hz, 1H) ppm.

5.10.2 2,5-Dimethylferrocencarbonsäure (**129**)¹⁰⁹



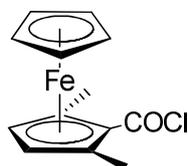
129

Zu 4.87 g (20.0 mmol) **128** in ca. 80 mL THF wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 33.8 mL (43.9 mmol, 2.2 Äquiv.) einer Lösung von *sec*-Butyllithium in Cyclohexan:Hexan 92:8 (1.3M) zugetropft, anschliessend 6.63 mL (5.10 g, 43.9 mmol, 2.2 Äquiv.) TMEDA zugegeben und 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Lösung wurde mit 1.37 mL (3.12 g, 21.9 mmol, 1.1 Äquiv.) Methyljodid versetzt und über Nacht auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die Mischung wurde mit 50 mL KOH-Lösung (10%) versetzt, die Phasen wurden getrennt, und die organische Phase wurde mit 4 x 50 mL KOH-Lösung (10%) extrahiert. Die vereinigten wss. Phasen wurden mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der Niederschlag wurde abgenutscht und getrocknet.

Chromatographie über Kieselgel (34 x 5 cm, DCM:MeOH = 10:1), 3.87 g (15.0 mmol, 75%) **129** als gelber Feststoff (Zers. ab ca. 105°C).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.56$ (s, 6H, CH_3), 4.11 (s, 5H, H_{Cp}), 4.25 (s, 2H, H_{CpCOOH}) ppm. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.5$ (2C, CH_3), 67.7 (C_{quat}), 71.4 (5C, Cp), 72.0 (2C, CH), 87.8 ($\underline{\text{C}}\text{COOH}$), 180.4 (COOH) ppm. – HRMS (ESI, Acetonitril): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FeO}_2$ [M-H^+] 257.0274; gef. 257.0265. – IR: $\tilde{\nu} = 2893$ (b, $\text{C}_{\text{ar-H}}$), 2589 (b, O-H-Brücken), 1671 (vs, C=O), 1435 (m), 1303 (m), 1257 (s), 1102 (m), 814 (m) cm^{-1} . – CHN: ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FeO}_2$) ber. C 60.50 H 5.47, gef. C 60.55 H 5.56.

5.10.3 2,5-Dimethylferrocencarbonsäurechlorid (**134**)



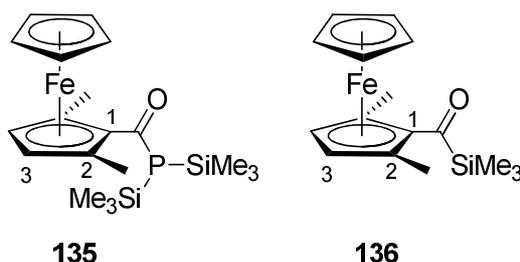
134

AAV 1, 2.00 g (8 mmol) **129**, 50 mL Et_2O , 0.80 mL (1.180 g, 9 mmol, 1.2 Äquiv.) Oxalylchlorid. 2.14 g (8 mmol, 100%) **134** als dunkelrotes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.26$ (s, 6H, CH_3), 4.17 (s, 5H, H_{Cp}), 4.37 (s, 2H, H_{CpCOOH}) ppm. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.9$ (CH_3), 72.0 (5C, Cp), 73.4

(2C, CH_{Cp}COOH), 73.7 (C_{quat}), 87.9 (C_{COCl}), 170.2 (COCl) ppm. – MS (70eV, 100 °C): *m/z* (%) = 276 (23) [M⁺], 241 (10) [M⁺–Cl], 213 (8) [M⁺–COCl], 120 (100) [CpFe], 105 (11) [Cp(CH₃)CO], 91 (30) [Cp(CH₃)₂], 56 (12) [Fe]. – IR: $\tilde{\nu}$ = 3100 (w, Cp-H), 2923 (m, Cp-CH₃), 1746 (COCl)¹⁴², 1434 (m), 1372 (m), 1303 (m), 1256 (m), 1102 (m), 813 (m) cm⁻¹. – CHN: (C₁₃H₁₃OCiFe) ber. C 56.46 H 4.74, gef. C 55.70 H 4.97.¹³⁹

5.10.4 Reaktion von **134** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) bei 25 °C



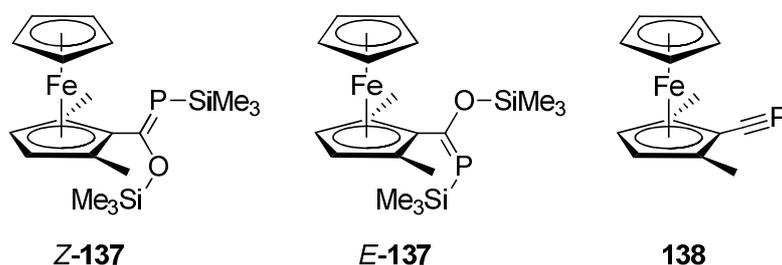
Variante 1: 288 mg (1.0 mmol) **134** in 10 mL Hexan wurden mit 390 mg (1.6 mmol, 1.5 Äquiv.) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) für 8 d bei 25 °C gerührt. Man erhielt ein Gemisch mehrerer Substanzen als rotes Öl, darunter als Hauptprodukt vermutlich das Silylketon **136**. Ein Versuch, das Gemisch an entoxygeniertem, desaktiviertem Kieselgel säulenchromatographisch zu trennen, führte zur Zersetzung der Produkte.

Variante 2: 308 mg (1.1 mmol) **134** wurden mit 560 mg (2.2 mmol, 2 Äquiv.) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) für 8 d bei 25 °C gerührt. Man erhielt ein Gemisch mehrerer Substanzen als rotes Öl, darunter vermutlich das Primärprodukt **135** sowie das Silylketon **136**.

135: ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.12 {s, 18H, P[Si(CH₃)₃]₂}, 2.29 (s, 6H, CH₃), 3.91 (s, 5H, H_{Cp}), 3.94 (s, 2H, H₃) ppm. – ³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆): δ = –15.7 ppm. – HRMS (ESI, Acetonitril): ber. für C₁₉H₃₁FeNaOPSi₂ [M+Na⁺] 441.0893; gef. 441.0819.

136: ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.24 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 2.44 (s, 6H, CH₃), 4.06 (s, 2H, H₃), 4.14 (s, 5H, H_{Cp}) ppm.

5.10.5 Reaktion von **134** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) unter Mikrowellenbestrahlung



403 mg (1.5 mmol) **134** und 0.51 mL (438 mg, 1.8 mmol, 1.2 Äquiv.) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) wurden in ca. 10 mL DME unter Mikrowellenbestrahlung unter Rückfluss gekocht (100 °C, 200 W, 15 min RAMP, 500 min HOLD). Man erhielt ein rotes Öl, als dessen Hauptprodukt (74%, Nachweis über $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) **Z-137** identifiziert wurde. Als Nebenprodukte wurden **E-137** und das Silylketon **136** erhalten. Ein Versuch, **Z-137** säulenchromatographisch (6 x 1 cm, DCM:MeOH = 20:1) aufzureinigen, ergab ein Gemisch, darunter als Hauptprodukt (ca. 70 mol%, Nachweis über $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) vermutlich das Phosphaalkin **138** und als Nebenprodukt das Silylketon **136**.

Z-137: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.08$ [s, 9H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$], 0.45 [d, $^3J_{\text{P,H}} = 3.4$ Hz, 9H, $\text{PSi}(\text{CH}_3)_3$], 3.85 (s, 2H, CH), 4.12 (s, 5H, Cp) ppm. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.7$ [s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$], 1.1 [d, $^2J_{\text{C,P}} = 8.1$ Hz, $\text{PSi}(\text{CH}_3)_3$], 14.0 (d, $J_{\text{C,P}} = 1.4$ Hz, 2 CH_3), 67.3 (d, $J_{\text{C,P}} = 1.6$ Hz, CH), 72.6 (d, $J_{\text{C,P}} = 4.4$ Hz, Cp), 83.6 (d, $J_{\text{C,P}} = 5.0$ Hz, CCH_3), 95.2 ($\text{CC}=\text{P}$)¹⁴³, 209.3 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 61.9$ Hz, $\text{C}=\text{P}$) ppm. – $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 140.9$ ppm. – IR (Gemisch): $\tilde{\nu} = 2957$ (w, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1670 (s, $\text{C}=\text{O}$, x), 1252 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1040 (br, s, $\text{C}=\text{P}$), 838 [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] cm^{-1} . – MS (70eV, 100 °C): m/z (%) = 418 (39) [M^+], 346 (58) [$\text{M}^+ - \text{SiC}_3\text{H}_8$], 345 (47) [$\text{M}^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 330 (69) [$\text{M}^+ - \text{OSiC}_3\text{H}_8$], 241 (51) [$\text{M}^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 - \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$], 213 (52) [$\text{M}^+ - \text{C}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]\text{PSi}(\text{CH}_3)_3$], 121 (65) [FeCp], 73 (100) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

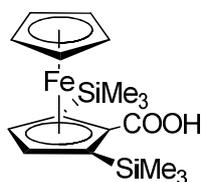
E-137: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.05$ [d, $^3J_{\text{P,H}} = 4.5$ Hz, 9H, $\text{PSi}(\text{CH}_3)_3$], 0.52 [d, $J_{\text{P,H}} = 1.1$ Hz, 9H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$], 1.97 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 3.96 (s, 2H, CH), 4.04 (s, 5H, Cp) ppm. – $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 153.8$ ppm.

138: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.12$ (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 3.83 (s, 5H, Cp), 3.89 (s, 2H, CH) ppm. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 16.1$ (d, $^4J_{\text{C,P}} = 7.4$ Hz, 2 CH_3), 71.6 (s, Cp), 72.2 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 0.8$ Hz, CH), 83.2 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 30.4$ Hz, $\text{CC}\equiv\text{P}$), 85.5 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 0.6$ Hz, C-CH_3) ppm, $\text{C}\equiv\text{P}$ nicht sichtbar. – $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = -95.2$ ppm.

– IR (Gemisch): $\tilde{\nu}$ = 2962 (w, Si(CH₃)₃, **136**), 1666 (w, C=O, **136**), 1619 (br, m, C≡P), 1376 (m), 1259 [m, Si(CH₃)₃, **136**], 1104 (m) 1020 (s), 800 [s, Si(CH₃)₃, **136**] cm⁻¹. – MS (70eV, 100 °C; Gemisch): m/z (%) = 274 (77) [M⁺+H₂O], 241 (48) [M⁺-CH₃], 213 (100) [M⁺-CP], 121 (48) [FeCp].

5.11 2,5-Bis(trimethylsilyl)ferrocenylphosphaethin (**144**)

5.11.1 2,5-Bis(trimethylsilyl)ferrocencarbonsäure (**141**)¹⁰⁹



141

Zu 1.509 g (6.6 mmol) Ferrocencarbonsäure (**127**) in ca. 30 mL THF wurden bei -78 °C 15.6 mL (20.3 mmol, 3.1 Äquiv.) einer Lösung von *sec*-Butyllithium in Cyclohexan:Hexan 92:8 (1.3M) zugetropft, anschliessend 3.07 mL (2.36 g, 20 mmol, 3 Äquiv.) TMEDA zugegeben und 2h bei -78 °C gerührt. Zu der Lösung wurden 1.68 mL (1.43 g, 13 mmol, 2 Äquiv.) frisch über CaH₂ destilliertes Chlortrimethylsilan zugetropft und über Nacht auf 25 °C erwärmt.

Die Mischung wurde mit ca. 30 mL Wasser versetzt und anschliessend mit HCl (1M) auf einen pH-Wert von 2-3 angesäuert. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige mit 2 x 20 mL DCM gewaschen, und das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen bei vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (30 x 4 cm, Gradient von DCM:MeOH = 100:1 zu DCM:MeOH 25:1) aufgereinigt. 1.100 g (2.9 mmol, 44.9%) **141** als oranger Feststoff (Schmp. 97 °C), 0.72 g (36.4%) 2-(Trimethylsilyl)ferrocencarbonsäure (**142**) als Nebenprodukt.¹⁴⁴

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.34 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 4.25 (s, 5H, Cp), 4.53 (s, 2H, CH), ppm. – ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.7 (3C, Si(CH₃)₃), 70.1 (5C, Cp), 78.4 (C₂COOH), 79.9 (2C, C₂ Si(CH₃)₃), 80.9 (2C, CH), 179.3 (COOH) ppm. – IR: $\tilde{\nu}$ = 2953 (w, Si(CH₃)₃), 1665 (s, Ar-COOH), 1441 (m, C=C), 1243 (m, Si(CH₃)₃), \approx 830 [s, Si(CH₃)₃] cm⁻¹. – MS (70eV, 100 °C): m/z (%) = 374 (100) [M⁺], 343 (99) [M⁺-C₂H₇], 221 (12) [M⁺-Cp -Si(CH₃)₄], 195 (15) [M⁺-Cp -FeSi(CH₃)₂], 171 (17) [FeCp(C₄H₂)],

121 (34) [FeCp], 73 (58) [Si(CH₃)₃], 57 (19) [FeH⁺]. – CHN: (C₁₇H₂₈FeO₂Si₂) ber. C 54.24 H 7.50, gef. C 54.16 H 7.39.

5.11.2 2,5-Bis(trimethylsilyl)ferrocencarbonsäurechlorid (**143**)

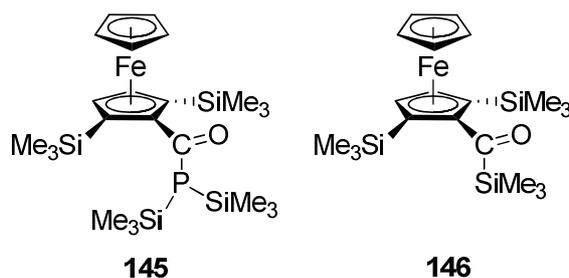


143

AAV 1, 500 mg (1.3 mmol) **141**, 50 mL Et₂O, 0.14 mL (200 mg, 1.6 mmol, 1.2 Äquiv.) Oxalylchlorid. 520 mg (1.3 mmol, 100%) **143** als roter Feststoff (Schmp. 70 °C).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.36 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 4.05 (s, 5H, Cp), 4.37 (s, 2H, CH) ppm. – ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 1.0 (6C, Si(CH₃)₃), 71.1 (5C, Cp), 81.0 (2C, C-Si(CH₃)₃), 82.4 (2C, CH), 86.5 (C-COCl), 171.5 (COCl) ppm. – IR: $\tilde{\nu}$ = 2925 [m, Si(CH₃)₃], 1736 (m, C=O), ¹⁴⁵ 1246 [m, Si(CH₃)₃], 822 [s, Si(CH₃)₃] cm⁻¹. – HRMS (ESI, Acetonitril): ber. für C₁₇H₂₅ClFeOSi₂ 392.0487; gef. 373.0751 [ber. für C₁₇H₂₅FeO₂Si₂⁻, Hydrolyseprodukt Carbonsäure, M₁₄₁-H⁺ 373.0748]. – CHN: (C₁₇H₂₅ClFeOSi₂) ber. C 51.97 H 6.41, gef. C 52.32 H 6.67.¹³⁹

5.11.3 Reaktion von **143** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) unter Mikrowellenbestrahlung



145

146

210 mg (0.5 mmol) **143** wurden mit 160 mg (0.6 mmol, 1.2 Äquiv.) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) in 5 mL DME in Zeitintervallen von ca. 8 h insgesamt 7 d unter Mikrowellenbestrahlung (100 °C, 200 W) unter Rückfluss gekocht. Man erhielt ein Gemisch mehrerer Substanzen, darunter vermutlich das Primärprodukt **145** und das Silylketon **146**. **146** konnte säulenchromatographisch (8 x 1 cm, PE, dann Toluol) isoliert, aber nicht rein erhalten werden: (48 mg, 21%).

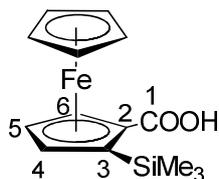
145: ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.25 {s, 18H, P[Si(CH₃)₃]₂}, 0.42 [s, 18H, C-Si(CH₃)₃], 4.25 (s, 2H, CH), 4.28 (s, 5H, Cp) ppm. – ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ =

0.9 [6C, Si(CH₃)₃], 1.2 [6C, Si(CH₃)₃], 70.3 (5C, Cp), 76.9 [2C, CSi(CH₃)₃], 81.2 (2C, CH), 98.0 (CCO) ppm, CO nicht sichtbar. – ³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆): δ = –18.7 ppm.

146: ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.34 [s, 9H, C(O)Si(CH₃)₃], 0.42 [s, 18H, CSi(CH₃)₃], 4.13 (s, 5H, Cp), 4.37 (s, 2H, CH) ppm. – ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 0.3 [3C, C(O)Si(CH₃)₃], 1.0 [6C, CSi(CH₃)₃], 70.1 (5C, Cp), 79.3 [2C, CSi(CH₃)₃], 80.6 (2C, CH) ppm, CCO und CO nicht sichtbar. – IR: Hydrolyseprodukt Carbonsäure – MS (70eV, 100 °C): *m/z* (%) = 446 (100) [M⁺+CH₃], 431 (88) [M⁺+H], 73 (78) [Si(CH₃)₃] – HRMS (ESI, Acetonitril): ber. für C₂₀H₃₄FeOSi₃ 430.1261; gef. 373.0742 [ber. für C₁₇H₂₅FeO₂Si₂[–], Hydrolyseprodukt Carbonsäure, M₁₄₁–H⁺ 373.0748].

5.12 2-(Trimethylsilyl)ferrocenylphosphaethin (148)

5.12.1 2-(Trimethylsilyl)ferrocencarbonsäure (142)¹⁰⁹



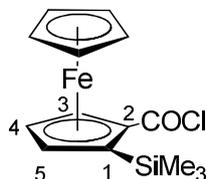
142

Zu 1.002 g (4.3 mmol) Ferrocencarbonsäure (**127**) in ca. 30 mL THF wurden bei –78 °C 7.0 mL (9.1 mmol, 2.1 Äquiv.) einer Lösung von *sec*-Butyllithium in Cyclohexan:Hexan 92:8 (1.3M) zugetropft, anschliessend 1.38 mL (1.17 g, 9 mmol, 2.1 Äquiv.) TMEDA zugegeben und 2h bei –78 °C gerührt. Zu der Lösung wurden 0.61 mL (0.52 g, 5 mmol, 1.1 Äquiv.) Chlortrimethylsilan zugetropft und über Nacht auf 25 °C erwärmt.

Die Mischung wurde mit wenig Wasser versetzt und anschliessend mit ca. 30 mL HCl (1M) auf einen pH-Wert von 2-3 angesäuert. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige mit 2 x 20 mL DCM gewaschen, und das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (25 x 4 cm, DCM:MeOH = 10:1) aufgereinigt. 0.96 g (3 mmol, 74.0%) **142** als oranger Feststoff (Zers. oberhalb 88 °C);¹¹¹ 0.16 g (10%) 2,5-Di(trimethylsilyl)-ferrocencarbonsäure (**141**) als Nebenprodukt, 0.04 g (4%) Edukt **127**.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.45$ (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 4.00 (s, 5H, Cp), 4.18 (m, 2H, H-4, H-5), 5.08 (m, 1H, H-6) ppm (Signal für COOH-Kohlenstoffatom wurde nicht detektiert).

5.12.2 2-(Trimethylsilyl)ferrocencarbonsäurechlorid (**147**)

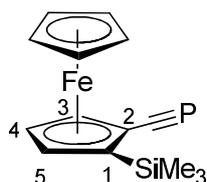


147

Allgemeine Arbeitsvorschrift I, 500 mg (1.7 mmol) **142**, 50 mL Et_2O , 0.17 mL (250 mg, 2.0 mmol, 1.2 Äquiv.) Oxalylchlorid. 525 mg (1.6 mmol, 99%) **147** als dunkelrotes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.32$ (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.96 (s, 5H, Cp), 4.18 (bs, 2H, CH), 4.93 (s, 1H, CH) ppm. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.1$ (12C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 71.0 (5C, Cp), 75.1 (C5), 76.3 (C1), 78.8 (C4), 79.9 (C2), 81.1 (C3), 170.3 (COCl) ppm. – IR: $\tilde{\nu} = 2955$ (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1741 (s, C=O), 1246 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 825 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 772 (s) cm^{-1} . – HRMS (ESI, Acetonitril): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ClFeOSi}$ 320.0087; gef. 301.0345 [ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{FeO}_2\text{Si}^-$, Hydrolyseprodukt Carbonsäure $\text{M}_{142}\text{-H}^+$ 301.0353] – CHN: ($\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ClFeOSi}$) ber. C 52.44 H 5.34, gef. C 52.68 H 5.55.¹³⁹

5.12.3 Reaktion von **147** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**)



148

318 mg (1.0 mmol) **147** wurden mit 300 mg (1.2 mmol, 1.2 Äquiv.) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**11**) in 5 mL DME während 5 d unter Rückfluss gekocht. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt wurden 346 mg eines Gemisches mehrerer Substanzen erhalten, darunter vermutlich das Phosphaalkin **148**. **148** konnte säulenchromatographisch (8 x 1.6 cm, Hexan: Et_2O = 20:1) isoliert, aber nicht ganz rein erhalten werden (56 mg, 19%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ = 0.42 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 3.95 (s, 5H, Cp), 4.18 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, 1H, H-4), 4.23 (m, 1H, H-5), 4.46 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, $^4J_{\text{H,P}} = 1.1$ Hz, 1H, H-3) ppm. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): δ = 1.4 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 70.5 (d, $J_{\text{C,P}} = 0.8$ Hz, Cp), 73.1 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 2.8$ Hz, C-1), 74.3 (s, C-4), 76.2 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 3.0$ Hz, C-3), 79.5 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 1.8$ Hz, C-5), 88.4 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 31.2$ Hz, C-2) ppm, $\text{C}\equiv\text{P}$ nicht sichtbar. – $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): δ = -112.7 ppm. – IR: $\tilde{\nu}$ = 2959 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1626 (m, $\text{C}\equiv\text{P}$), 1244 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1090 (m), 1015 (m), 814 [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] cm^{-1} .

5.13 Reaktionen an {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethyl]- η^5 -cyclopentadienyl} $(\eta^2$ -ethen)cobalt(I) (25)

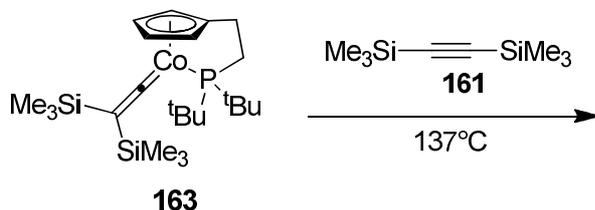
5.13.1 Reaktion von 25 mit Brombenzol

Zu 28 mg (0.1 mmol) **25** in 10 mL THF wurden 0.01 mL (14.9 mg (0.1 mmol, 1.1 Äquiv.) Brombenzol zugegeben und die Mischung für 12 h bei 25 °C unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Das THF wurde bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Et_2O aufgenommen und über Kieselgur abfiltriert. Der größte Teil der erhaltenen Substanz blieb als schwarzer Rückstand auf der Fritte, die Ether-Lösung war schwach gelbgrün gefärbt. Es konnten nur Zersetzungsprodukte beobachtet werden, **25** oder denkbare Reaktionsprodukte waren massenspektroskopisch nicht nachzuweisen.

5.13.2 Reaktion von 25 mit Propargylalkohol

64 mg (0.2 mmol) **25** und 0.014 mL (13.8 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv.) 3-Butin-2-ol in 20 mL THF wurden unter Schutzgasatmosphäre für 12 h bei 25 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Et_2O aufgenommen und über eine mit Kieselgur beschichtete P4-Fritte abfiltriert. Da auf der Fritte eine sichtbar große Menge an Substanz liegengeblieben war, wurde durch Spülen mit THF auch dieser Rückstand als THF-Lösung isoliert. Et_2O und THF wurden bei vermindertem Druck entfernt. Es konnten nur Zersetzungsprodukte beobachtet werden, **25** oder denkbare Reaktionsprodukte waren nicht nachzuweisen.

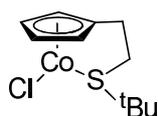
5.14 Reaktion von {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethyl]- η^5 -cyclopentadienyl}[bis(trimethylsilyl)vinylidene]cobalt(I) (**163**) mit Bis(trimethylsilyl)ethin (**161**)



Variante 1: 135 mg (0.3 mmol) **163**⁴² und 490 mg (2.9 mmol, 10 Äquiv.) **161** wurden in einem Schlenkgefäß mit Rückflusskühler erhitzt und für 24 h bei einer Ölbadtemperatur von 140 °C gerührt. Unreagiertes **161** wurde bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und über Kieselgur abfiltriert. Nach Entfernen des Pentans erhielt man einen dunklen, gelbbraunen Feststoff, der jedoch gemäß NMR-Spektroskopie kein Tetrakis(trimethylsilyl)butatrien (**164**) enthält.

Variante 2: 467 mg (1.0 mmol) **163** in 1.022 mg (6.0 mmol, 6 Äquiv.) **161** wurde mit Hilfe einer Spritzenpumpe über 20 h zu 5.112 g (30.0 mmol, 30 Äquiv.) siedendem **161** getropft. Aufgrund geringer Löslichkeit von **163** in **161** wurde im Anschluss daran in der Spritze verbleibendes **163** nochmal in ca. 2.5 mL **161** unter leichtem Erwärmen gelöst und über 72 h zu dem heißen Reaktionsgemisch zugetropft. Die Lösung wurde abgekühlt, überschüssiges **161** bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert. Die Pentanlösung wurde in ein neues Schlenkgefäß überführt und das Lösungsmittel entfernt. Es wurden 14 mg eines braungelben Feststoffes erhalten, der gemäß NMR-Spektroskopie kein Tetrakis(trimethylsilyl)butatrien (**164**) enthält.

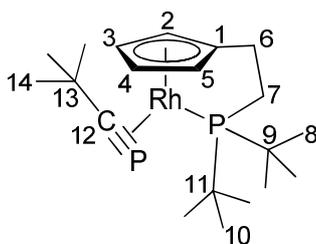
5.15 {[2-(*tert*-Butylsulfanyl-*S*)ethyl]- η^5 -cyclopentadienyl}chlorcobalt(II) (**167**)



Zu 1.13 mL (0.90g, 10 mmol) 2-Methyl-2-propanthiol (**170**) in 50 mL THF wurden unter Eiskühlung 6.3 mL einer 1.6 M Lösung *n*-BuLi (11 mmol, 1.1 Äquiv.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei 25 °C gerührt, dann wurden 0.92 g (10 mmol,

1.0 Äquiv.) Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**23**) zugetropft und die Lösung wurde 3 h unter Rückfluss gekocht. Im Anschluss wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1.43 g (11 mmol, 1.1 Äquiv.) trockenes CoCl_2 in Portionen zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde langsam auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, und die Lösung nahm eine sehr dunkle, grünschwärze Farbe an. Alle flüchtigen Bestandteile wurden bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand wurde in Et_2O aufgenommen und über eine mit Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittel wurden 2.08 g eines dunkelgrün-schwarzen Feststoffes erhalten, dessen Identität nicht vollständig geklärt werden konnte (vgl. Abschnitt 3.4.4).

5.16 {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethyl]- η^5 -cyclopentadienyl}-(\eta^2-*tert*-butylphosphaethin)rhodium(I) (**188**)



188

22 mg (0.06 mmol) {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethyl]- η^5 -cyclopentadienyl}-(η^2 -ethen)rhodium(I) **176**¹¹⁹ in 2.2 mL Et_2O wurden mit 0.60 mL einer 0.1 M Lösung *tert*-Butylphosphaethin (**5**) in THF (0.06 mmol, 1 Äquiv.) versetzt. Nach 16 h Rühren bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter einem leichten Argon-Strom konnte NMR-spektroskopisch **188** identifiziert werden. Eine Isolierung von **188** gelang jedoch nicht.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.00$ [d, $^2J_{\text{C,P}} = 12.7$ Hz, 9H, H-8] 1.11 [dd, $J_1 = 10.7$ Hz, $J_2 = 32.6$ Hz, 9H, H-14], 1.24 [d, $^2J_{\text{C,P}} = 12.7$ Hz, 9H, H-10], 1.61 (m, 2H, H-6), 1.96 (m, 2H, H-7), 4.88 (br, 2H, H-3 und H-4), 5.06 (br, 1H, H-2), 5.69 (br, 1H, H-5) ppm. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 27.3$ (m, C-6) 29.4 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 4.6$ Hz, C-8), 29.6 (dd, $J_1 = 15.7$ Hz, $J_2 = 14.1$ Hz, C-10), 30.7 (dd, $J_{\text{C,P}} = 12.9$ Hz, $^3J_{\text{C,P}} = 5.3$ Hz, C-14), 35.5 (m, C-9), 36.0 (m, C-11), 36.5 (m, C-13), 41.1 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 19.8$ Hz, C-7), 79.6 (t, $^1J_{\text{C,Rh}} = 3.6$ Hz, C-2), 82.9 (dd, $^5J_{\text{C,P}} = 4.3$ Hz, $^1J_{\text{C,Rh}} = 3.1$ Hz, C-5), 86.3 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 3.9$ Hz, C-3), 96.3 (dd, $J_{\text{C,P}} = 7.9$ Hz, $^1J_{\text{C,Rh}} = 1.8$ Hz, C-4), 218.1 (dd, $^1J_{\text{C,P}} = 62.3$ Hz, $^1J_{\text{C,Rh}} = 27.2$ Hz, C-12) ppm. – $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = -48.4$ (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 32.9$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 8.7$ Hz, C \equiv P), 101.5 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 210.3$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 8.7$ Hz) ppm.

6. Literatur und Bemerkungen

- 1 einige Beispiele: a) Disput zwischen K. Eric Drexler und Richard E. Smalley über sogenannte "molecular assemblers": R. Baum, *C&EN* **2003**, 81(48), 37-42; b) Literarische Verarbeitung des Themas selbstreproduzierender Nanomaterie: M. Crichton, "*Prey*", Harpercollins **1984**; c) kritischer Artikel zu künstlicher Intelligenz von Bill Joy, Mitgründer von Sun Microsystems: „*Why the future doesn't need us*“, wired magazine **2000**, 8.04, abzurufen unter <http://www.wired.com/wired/archive/8.04/joy.html> (22.3.2011); d) A. Grobe, C. Schneider, M. Rekić, V. Schetula, *Nanomedizin – Chancen und Risiken*, Friedrich-Ebert-Stiftung **2008**, abzurufen unter <http://library.fes.de/pdf-files/stabsabteilung/05709.pdf> (22.3.2011).
- 2 N. Taniguchi, "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'," Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering, **1974**.
- 3 R. P. Feynman, Vortrag vom 29.12.1959 anlässlich der Jahresversammlung der American Physical Society am California Institute of Technology, nachzulesen unter <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> (22.3.2011).
- 4 K. E. Drexler, *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Books **1986**.
- 5 siehe beispielsweise: a) M. Lundstrom, *Science* **2003**, 299, 210-211; b) L. B. Kish, *Physics Letters A* **2002**, 305, 144–149.
- 6 *Nano and Molecular Electronics Handbook*, Sergey Edward Lyshevski (Herausgeber), Crc Pr Inc, Boca Raton **2007**.
- 7 P. J. Low, *Dalton Trans.* **2005**, 2821-2824.
- 8 a) J. M. Thijssen, H. S. J. Van der Zant, *Phys. Status Solidi B* **2008**, 245, 1455-1470; b) C. Pasquier, U. Meirav, F. I. B. Williams, D. C. Glatli, *Phys. Rev. Lett* **1993**, 70, 69-72; c) K. Tsukagoshi, K. Nakazato, H. Ahmed, K. Gamo, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 3972-3975, d) J. Barnaś and I. Weymann, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20, 423202.
- 9 a) E. Knill, *Nature* **2010**, 463, 441-443; b) T. D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe, J. L. O'Brien, *Nature* **2010**, 464, 45-53.
- 10 R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4481–4483.
- 11 C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carrob and R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1805–1834.

- 12 M. Ito, T. X. Wei, P.-L. Chen, H. Akiyama, M. Matsumoto, K. Tamadab, Y. Yamamoto, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 478–483.
- 13 Q. Li, A. V. Rukavishnikov, P. A. Petukhov, T. O. Zaikova, C. Jin, and J. F. W. Keana, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4862-4869.
- 14 D. Takamatsu, Y. Yamakoshi, K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 1968-1970.
- 15 K. W. Kittredge, M. A. Minton, M. A. Fox, J. K. Whitesell, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 788-798.
- 16 T. Kitagawa, Y. Idomoto, H. Matsubara, D. Hobara, T. Kakiuchi, T. Okazaki, K. Komatsu, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1362-1369.
- 17 S. Katano, Y. Kim, H. Matsubara, T. Kitagawa, M. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2511-2515.
- 18 a) H. Jian, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5091-5103; b) L. Zhu, H. Tang, Y. Harima, K. Yamashita, Y. Asob, T. Otsubo, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2250–2254; c) T. Sakata, S. Maruyama, A. Ueda, H. Otsuka, Y. Miyahara, *Langmuir* **2007**, *23*, 2269-2272; d) L. Wei, H. Tiznado, G. Liu, K. Padmaja, J.S. Lindsey, F. Zaera, D. F. Bocian, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23963-23971.
- 19 B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 442-443.
- 20 J. Foerstner, F. Olbrich, H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1323-1325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1234-1237.
- 21 H. Albers, *Angew. Chem.* **1950**, *62*, 451.
- 22 T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1769-1770.
- 23 M. Regitz in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1990**, 58-89.
- 24 G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 16-19.
- 25 M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541-1565; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1484-1508.
- 26 siehe z.B. a) J.F. Nixon, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 319-328; b) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327-1362; c) J. F. Nixon, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1993**, *77*, 45-48.
- 27 siehe z.B. a) M. Yoshifuji, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 2011-2020; b) M. Yoshifuji, T. Niitsu, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1988**, *10*, 1733-1734.

- 28 K. Toyota, S. Kawazaki, M. Yoshifuji, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5065-5070.
- 29 a) J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, M. R. Thompson, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2768-2770; b) H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, K. Aoki, *Chem. Lett.* **1979**, 1041-1044; c) J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 570-572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 559-561.
- 30 Beispiele: a) W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1645-1652; b) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, B. Wibbeling, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2393-2396; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2307-2310; c) K. H. Dötz, A. Tiriliomis, K. Harms, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5577-97.
- 31 R. Wolf, N. Ghavtadze, K. Weber, E.-M. Schnöckelborg, B. de Bruin, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1453-1456.
- 32 P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1990**, 90-111.
- 33 a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039-1040; b) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125-2126.
- 34 a) W. Kaminski, *Catalysis Today* **2000**, 62, 23-34; b) S. W. Ewart; M. C. Baird in *Metallocene-Based Polyolefins*, Volume 1, John Wiley&Sons Ltd., Chichester **2000**, 119-141.
- 35 E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch.* **1953**, 8b, 1-2.
- 36 C. Aubert, O. Buisine, M. Petit, F. Slowinski, M. Malacria, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 1463-1470.
- 37 A. N. Nesmeyanov, M. V. Tolstaya, M. I. Rybinskaya, G. B. Shulpin, N. G. Bokii, A. S. Batsanov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 142, 89-93.
- 38 J. Okuda, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, 16, 185-205.
- 39 H. Butenschön, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1527-1564.
- 40 a) G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 2344-22359; b) A. E. Martell, R. D. Hancock, R.J. Motekaitis, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 133, 39-65.
- 41 P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 702-722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 680-699.
- 42 J. Foerstner, *Dissertation*, Universität Hannover **1996**.
- 43 R. T. Kettenbach, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum **1991**.

- 44 H. H. Karsch, F. Bienlein, T. Rupprich, F. Uhlig, E. Herrmann, M. Scheer in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* (W. A. Herrmann, Hrsg.), Vol. 3; Georg Thieme Verlag, **1996**, S. 58-60.
- 45 W. Rösch, T. Allspach, U. Bergsträsser, M. Regitz in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* (W. A. Herrmann, Hrsg.), Vol. 3; Georg Thieme Verlag, **1996**, S. 11-15; 42-43.
- 46 J. Foerstner, persönliche Mitteilung.
- 47 J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823-840; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 831-847.
- 48 a) R. L. Bedard, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5942-5948; b) M. P. Robben, P. H. Rieger, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 367-375; c) S. Onaka, H. Muto, Y. Katsukawa, S. Takagi, *J. of Organometallic Chem.* **1997**, 543, 241-243; d) M. Ebihara, M. Iiba, H. Matsuoka, T. Kawamura, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 35, 1236-1242.
- 49 F. Effenberger, G. Epple, J. K. Eberhard, U. Buehler, E. Sohn, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 1183-1194.
- 50 H. Hjeds, K. P. Hansen, B. Jerslev, *Acta Chem. Scand.* **1965**, 19, 2166-2174.
- 51 M. Häring, *Helv. Chim. Acta* **1960**, 43, 104-113.
- 52 R. C. Fuson, S. L. Scott, R. V. Lindsay, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 1679-1682.
- 53 *Organikum*, K. Schwetlick et. al (Autorenkollektiv), Barth Verlagsgesellschaft mbH, 19. Aufl. **1993**, S. 331.
- 54 H.T. Clarke, R.R. Read, *Organic Syntheses* **1941**, Coll. Vol. 1, 514-517.
- 55 K. Yates, G. Mandrapilias, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3892-3902.
- 56 *Organikum*, K. Schwetlick et. al (Autorenkollektiv), Barth Verlagsgesellschaft mbH, 19. Aufl. **1993**, S. 441.
- 57 G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 5507-5510.
- 58 G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 171-174.
- 59 G. Becker, *Z. anorg. allg. Chem.* **1977**, 430, 66-76.
- 60 J. Sejpka, persönliche Mitteilung vom 04.01.2011.
- 61 C. Müller, R. Bartsch, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, 141-148.
- 62 R. Appel, G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, 20, 197.

- 63 A. Mack, E. Pierron, T. Allspach, U. Bergsträsser, M. Regitz, *Synthesis* **1998**, 1305-1313.
- 64 K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, 4. Aufl. Weinheim **2005**, S. 922.
- 65 R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 157-158.
- 66 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **2002**.
- 67 Brook, A. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4373-4375.
- 68 a) A. G. Brook, J. M. Duff, P. F. Jones, N. R. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 431-434; b) E. J. Corey, D. Seebach, R. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 434-436.
- 69 a) I. Kuwajima, T. Abe, N. Minami, *Chem. Lett.* **1976**, 993-994; b) J.-P. Picard, R. Calas, J. Dunoguès, J. Duffaut, P. Lapoyade, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 420-424.
- 70 A. Hassner, J. A. Soderquist, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 131, C1-C4.
- 71 a) J. A. Soderquist, A. Hassner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1577-1583; b) H. J. Reich, M. J. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1119-1120.
- 72 D. Seyferth, R. M. Weinstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5534-5535.
- 73 A. Ricci, M. Fiorenza, A. Degl'Innocenti, G. Seconi, P. Dembech, K. Witzgall, H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1068-1069.
- 74 K. Yamamoto, A. Hayashi, S. Suzuki, J. Tsuji, *Organometallics* **1987**, 6, 974-979.
- 75 B. F. Bonini, M. Comes-Franchini, M. Fochi, G. Mazzanti, A. Ricci, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 567, 181-189.
- 76 D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 50-81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 46-76.
- 77 J. J. Song, F. Gallou, J. T. Reeves, Z. Tan, N. K. Yee, C. H. Senanayake, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 1273-1276.
- 78 M. J. Fuchter, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 12286-12294.
- 79 H. Westermann, M. Nieger, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 177, 11-12.
- 80 A. R. Barron, A. H. Cowley, S. W. Hall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 980-981.

- 81 a) G. Behla, *Chem. Ber.* **1887**, *20*, 701-708; b) S. M. A. Karim, R. Nomura, F. Sanda, S. Seki, M. Watanabe, T. Masuda, *Macromolecules* **2003**, *36*, 4786-4789.
- 82 *Organikum*, K. Schwetlick et. al (Autorenkollektiv), Barth Verlagsgesellschaft mbH, 19. Aufl. **1993**, S. 208.
- 83 unter anderem: a) I. Ugi, F. Beck, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1839-1850; b) M. L. Bender, M. C. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 30-36; c) F. Effenberger, A. O. Mueck, E. Bessey, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2086-2099.
- 84 a) Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 920-923; b) Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Synlett* **1991**, *12*, 845-853.
- 85 a) C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 43-57; b) S. R. Wilson, L. A. Jacob, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4833-4836; c) L. A. Jacob, B.-L. Chen, D. Stec, *Synthesis* **1991**, *12*, 611-614.
- 86 M. F. Meidine, A. J. L. Pombeiro, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3041-3045.
- 87 C. D. Andrews, A. D. Burrows, M. Green, J. M. Lynam, M. F. Mahon, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2859-2862.
- 88 P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, M. Green, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 153-158.
- 89 P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 478-480; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 463-465.
- 90 U. Vogel, J. F. Nixon, M. Scheer, *Chem. Commun.* **2007**, 5055-5057.
- 91 K. Itoh, M. Takahashi, T. Yoshida, K. Takita, *Eur. Pat. Appl.* **1988**, EP 278731 A2 19880817.
- 92 S. Goto, J. Velder, S. El Sheikh, Y. Sakamoto, M. Mitani, S. Elmas, A. Adler, A. Becker, J.-M. Neudörfl, J. Lex, H.-G. Schmalz, *Synlett* **2008**, *9*, 1361-1365.
- 93 Y. Ono, M. Kawashima, M. Uchida, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **2008**, JP 2008024653 A 20080207.
- 94 X. Qian, K. C. Russell, L. W. Boteju, V. J. Hruby, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 1033-1054.
- 95 S. Cacchi, E. Morera, G. Ortar, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2271-2274.
- 96 S. Thea, G. Cevasco, G. Guanti, N. Kashefi-Naini, A. Williams, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1867-1872.

- 97 K. K. Bhattacharya, P. Pal, K. Ghosh, P. K. Sen, *Indian J. Chem.* **1980**, *19B*, 191-194.
- 98 M. Finkelstein, S. A. Hart, W. M. Moore, S. D. Ross, L. Ebersson, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3548-3551.
- 99 S. Kajigaeshi, T. Kakinami, T. Okamoto, H. Nakamura, M. Fujikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 4187-4189.
- 100 a) T. Esaki, Y. Nishimura, Y. Isshiki, N. Okamoto, Y. Furuta, A. Mizutani, M. Ohta, W. W. Lai, T. Kotake, PCT Int. Appl. 2010, WO 2010126030 A1 20101104; b) P. Feibush, L. Anzalone, F. J. Villani, PCT Int. Appl. 2010, WO 2010062590 A2 20100603; c) C. Cai, W. He, PCT Int. Appl. 2006, WO 2006099060 A2 20060921; d) C. Cai, W. He, PCT Int. Appl. 2006, WO 2006098982 A1 20060921; e) H. J. Breslin, C. Cai; W. He, R. W. Kavash, U.S. Pat. Appl. Publ. 2005, US 20050203143 A1 20050915.
- 101 J. P. H. Charmant, A. M. Dyke, G. C. Lloyd-Jones, *Chem. Commun.* **2003**, 380-381.
- 102 R. Ramanathan, A. Ghosal, M. W. Miller, S. K. Chowdhury, K. B. Alton, U.S. Pat. Appl. Publ. **2006**, US 20060105964 A1 20060518.
- 103 J. R. Goerlich, C. Müller, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1993**, *85*, 193-205.
- 104 J. G. Cordaro, D. Stein, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14962-14971.
- 105 S. M. Mansell, M. Green, R. J. Kilby, M. Murray, C. A. Russell, *C. R. Chimie* **2010**, 1073-1081.
- 106 G. Werner, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- 107 I. Baumgardt, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1076-1087.
- 108 a) M. Dries, D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, U. Zenneck, M. Regitz, W. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, C35-C38; b) D. Hu, H. Schäufele, H. Pritzkow U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 929-931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 900-902.
- 109 B. Breit, D. Breuninger, *Synthesis* **2005**, *16*, 2782-2786.
- 110 K. Kamikawa, *Chem. Commun.* **2009**, *10*, 1201-1203.
- 111 C. Bolm, T. Kühn, *Isr. J. Chem.* **2002**, *41*, 263 – 269.
- 112 B.M. Trost, M.U. Frederiksen, M.T. Rudd, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6788-6825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6630-6666.

- 113 Zwei Artikel, in denen Mehrkomponenten-Reaktionen mit Cp-Cobalt-Komplexen, Propargylalkoholen und Diethylsulfid bzw. Benzylisocyanid erwähnt werden, sind: a) H. Werner, X.L. Liu, K. Peters, H.G. von Schnering, *Chemische Berichte* **1997**, *130*, 565-570; b) L.S. Liebeskind, C.F. Jewell Jr., *Journal of Organometallic Chemistry* **1985**, *285*, 305-319.
- 114 Y. Nishibayashi, I. Wakiji, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11019-11020.
- 115 L. Yong, H. Butenschön, *Chem. Commun.* **2002**, 2852-2853.
- 116 J.R. Fritch, K.P.C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2768-2770.
- 117 J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537-553.
- 118 A. Döhning, J. Göhre, P. W. Jolly, B. Kryger, J. Rust, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics* **2000**, *19*, 388-402.
- 119 K. Kirleis, *Dissertation*, Universität Hannover **2007**.
- 120 A. D. Clauss, J. R. Shapley, C. N. Wilker, R. Hoffmann, *Organometallics* **1984**, *3*, 619-623.
- 121 J. W. Bixler, A. M. Bond, R. S. Dickson, G. D. Fallon, R. J. Nesbit, H. Pateras, *Organometallics* **1987** *6*, 2508-2517.
- 122 M. Ebihara, M. Iiba, S. Higashi, N. Tsuzuki, T. Kawamura, T. Morioka, S. Ozawa, T. Yamabe, H. Masuda, *Polyhedron* **2003**, *22*, 3413-3422.
- 123 P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1986**, *10*, 737-738.
- 124 P. Binger, B. Biedenbach, R. Mynott, R. Benn, A. Ruffinowska, P. Betz, C. Krüger, *Dalton Trans.* **1990**, *6*, 1771-1777.
- 125 P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *Heteroatom Chem.* **1991**, *2*, 243-252.
- 126 J. Haas, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1990**, S. 93 f.
- 127 U. Annen, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1681-1684.
- 128 Zum Vergleich von IR-Daten für Phosphaalkene: A.-C. Gaumont, B. Pellerin, J.-L. Cabioch, X. Morise, M. Lesvier, P. Savignac, P. Guenot, J.-M. Denis, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6667-6675.
- 129 J. S. Figueroa, C. C. Cummins, *Dalton Trans.* **2006**, 2161-2168.
- 130 W.C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.
- 131 Aufgrund begrenzter Verfügbarkeit des Massenspektrometers infolge von Umbauarbeiten konnte von einigen Verbindungen keine EI-Massenspektren erhalten werden.

- 132 *Organikum*; K. Schwetlick et. al (Autorenkollektiv); Barth Verlagsgesellschaft mbH, 19. Aufl., **1993**, S. 439.
- 133 Die Umkristallisation des Hydrobromids ist gegenüber der des Produktes vorzuziehen, da sich die Abtrennung von unumgesetztem 2,6-Dimethylanilin im letzteren Fall als erheblich schwieriger erwiesen hat.
- 134 S. Kajigaeshi, *Technology Reports of the Yamaguchi University* **1988**, 4, 139-143.
- 135 Ein Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden.
- 136 A. Bugarin, *Organometallics* **2008**, 27, 4357-4369.
- 137 K. v. Auwers, *Liebigs Ann. Chem.* 1920, 421, 59-85.
- 138 D. Heckmann, *ChemBioChem* **2008**, 9, 1397-1407.
- 139 Vermutlich hydrolysierte das Produkt bereits bei der Probenvorbereitung teilweise zur Carbonsäure.
- 140 L. W. Jenneskens, F. J. J. de Kanter, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, 24, 308-311.
- 141 A. Huth, I. Beetz, I. Schumann, *Tetrahedron* **1989**, 45, 6679-6682.
- 142 Es ist davon auszugehen, dass die stark feuchtigkeitsempfindliche Substanz bereits während der Probenvorbereitung zu einem grossen Teil hydrolysierte, da im IR-Spektrum zusätzlich eine starke Bande bei 1668 cm^{-1} zu vorliegt, die für Arylcarbonsäuren typisch ist, während die typische Säurechlorid-Bande bei 1746 cm^{-1} nur vergleichsweise schwach zu sehen ist.
- 143 Crosspeak im HMBC-Spektrum, kein Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum zu sehen.
- 144 Es ist zu vermuten, dass die Ausbeute an gewünschtem Produkt durch die Zugabe einer größeren Menge Chlortrimethylsilan noch erheblich gesteigert werden kann.
- 145 Eine starke Bande bei 1672 cm^{-1} im gleichen Spektrum weist darauf hin, dass die Substanz stark feuchtigkeitsempfindlich ist und während der Probenvorbereitung teilweise zur Carbonsäure hydrolysierte.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name Evelyne Kluser
Geburtsdatum/-ort 2. Juli 1981 in Seedorf UR, Schweiz
Staatsangehörigkeit schweizerisch
Familienstand verheiratet

Schulbildung:

1994 – 2001 Gymnasium am Kollegium Karl Borromäus in Altdorf UR
Abschluss: Matura Typus B (Latein)

Studium:

2001 – 2002 Biochemie-Studium an der Universität Fribourg
Abschluss: 1. Vordiplom Biochemie

2002 – 2006 zweisprachiges Chemie-Studium (deutsch/französisch) an der
Universität Fribourg, Schweiz
10 / 2004: 2. Vordiplom Chemie
04 / 2006: Master of Science in Chemie;
Masterarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Albrecht mit dem
Thema: „New Palladium Complexes with Non-classical *N*-
Heterocyclic Carbene Ligands and their Catalytic Application“

2007 – 2011 Doktorarbeit an der Universität Hannover im Arbeitskreis von Prof.
Dr. H. Butenschön mit dem Thema: „Untersuchungen zur Synthese
von neuen Phosphaalkinen und ihrer Reaktion mit Cyclopentadien-
ylcobalt-Chelatkomplexen mit Phosphor-Seitenarm“

berufliche Tätigkeiten:

2006 – 2007 Merck & Cie KG, Altdorf,
bis 01 / 2007 : Praktikantin Bereich Produktion,
ab 02 / 2007 : Assistentin des Produktionsleiters

Publikationen:

M. Heckenroth, E. Kluser, A. Neels, M. Albrecht: Palladation of diimidazolium salts at the C4 position: access to remarkably electron-rich palladium(II) centers, *Dalton Trans.* **2008**, 6242-6249.

M. Heckenroth, E. Kluser, A. Neels, M. Albrecht: Neutral Ligands with Exceptional Donor Abilities for Palladium Catalyzed Alkene Hydrogenation, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6409 – 6412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6293-6296.

E. Kluser, A. Neels, M. Albrecht: Mild and rational synthesis of palladium complexes comprising C(4)-bound N-heterocyclic carbenes, *Chem. Commun.*, **2006**, 4495-4497.

Erklärung zur Dissertation

Hiermit erkläre ich, dass die Dissertation

Untersuchungen zur Synthese von neuen Phosphaalkinen und ihrer Reaktion mit Cyclopentadienylcobalt-Chelatkomplexen mit Phosphor-Seitenarm

selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogenen Institutionen vollständig angegeben wurden.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 24.03.2011